

# Nd:YAG-PLD법에 의해 제작된 ZnO:Al 박막의 구조적, 광학적, 전기적 특성

論 文

56-9-13

## Structural, Optical and Electrical Properties of Al Doped ZnO Thin Films Prepared by Nd:YAG-PLD Technology

魯 林 俊\* · 林 裁 星\*\* · 申 白 均† · 李 天\*\*\*

(Im-Jun No · Jae-Sung Lim · Paik-Kyun Shin · Cheon Lee)

**Abstract** - Aluminum doped zinc oxide (AZO) thin films were deposited on corning glass substrates using an Nd:YAG pulsed laser deposition technology. The AZO thin films were deposited with various growth conditions such as the substrate temperature and oxygen partial pressure. In this work, we used various measurement technologies in order to investigate the electrical, structural, and optical properties of the AZO thin films. Among the AZO thin films, the one prepared at the substrate temperature of 300 °C and oxygen partial pressure of 5 mTorr showed the best properties of an electrical resistivity of  $4.63 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , a carrier concentration of  $9.25 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , and a carrier mobility of  $31.33 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ . All the AZO thin films showed an high average optical transmittance over 90 % in visible region.

**Key Words** : Pulsed Laser Deposition, Aluminum Doped Zinc Oxide, Transparent Conductive Oxide

### 1. 서 론

투명 전도성 산화막(Transparent Conducting Oxide; TCO)으로 표준화된 ITO(Indium Tin Oxide)는 낮은 비저항과 가시광선 영역에서 높은 투과도를 가지는 우수한 전기-광학적 특성으로 평판디스플레이 소자, 태양전지 소자, 광센서 소자 등 광전자 소자에 널리 사용되고 있다. 그러나 Indium의 고가에 따른 생산단가의 증가와 전자 소자 공정시 수소플라즈마 노출에 대한 화학적 불안정으로 전기-광학적 특성이 저하된다는 결과로 현재 ITO를 대체할 재료개발 연구가 활발한 진행 중에 있다[1]. 그 중 ZnO(Zinc oxide)는 전기적 특성, 광학적 특성, 그리고 플라즈마에 대한 내구성이 우수하고, 가격이 비교적 저렴하여 새로운 TCO로서 주목받고 있다. ZnO는 넓은 밴드갭(3.4 eV), 무독성, 그리고 가시광선 영역에서의 높은 투과도 특성과 60 meV의 높은 여기자 결합 에너지를 가지는 육방정계 울자이트(hexagonal wurtzite) 결정구조를 가지는 II-VI족 화합물 반도체이다[2-3]. 통상적으로 ZnO 박막은  $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 의 전자 농도를 갖는 n-type 반도체 특성을 보이고, III족 금속원소인 Al, Ga 및 In 등의 불순물을 첨가하면 TCO로서 우수한 전기-광학적 특성과 안정성을 나타낸다[4-5]. ZnO 박막은 화학기상증착(Cheical Vapor Deposition;

CVD), 스퍼터링(Sputtering), 분자 빔 에피택시(Molecular Beam Epitaxy; MBE), 그리고 펄스레이저 증착 (pulsed laser deposition; PLD) 등 다양한 공정기술로 제작될 수 있다[6]. 본 연구에서는 PLD 공정기술을 이용하여 고품질의 ZnO:Al(AZO) 박막을 제작하였다. PLD 공정기술은 비교적 낮은 온도에서 증착이 가능하고 높은 증착속도를 가지며 양질의 결정성 박막의 형성이 가능하다. 또한 높은 산소분압에서 증착이 가능하고 산소분압을 쉽게 제어할 수 있다는 점도 공정상의 큰 장점이다. 본 논문에서는 Nd:YAG-PLD를 이용하여 AZO 박막을 제작하였고, 증착 조건변화에 따른 AZO 박막들의 구조적, 전기-광학적 특성을 연구하였으며, ITO를 대신할 투명 전도성 산화막으로서의 가능성을 제시하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 AZO 박막의 제작

시편 제작에 사용된 기판/코닝 글라스를 Acetone, Ethanol, Decorex, DI-water 순서로 각각 10분씩 초음파 세척기로 세정하고, N<sub>2</sub> 가스를 사용하여 건조시킨 후 저항가열 히터로 온도를 제어할 수 있는 기판 홀더에 고정시켰다. 그림 1에 PLD 장비의 개략도를 나타내었다. 본 공정에서 레이저 소스로는 3.5 ns의 레이저 빔폭과 10 Hz의 반복률을 갖는 Quantel BrillantB Q-switched 4<sup>th</sup> harmonic Nd:YAG laser ( $\lambda=266 \text{ nm}$ )를 사용하였다. 박막의 손상을 피하고 양질의 박막을 얻기 위해 가능한 낮은 에너지 밀도의 공정 조건을 만들었고 1 J/cm<sup>2</sup> 조건에서 가장 우수한 특성이 관찰되었다. 박막 제작시 조건의 일관성을 위해 모든 샘플에 1 J/cm<sup>2</sup>의 동일한 에너지 밀도를 적용하였다. 챔버 내의 타겟 홀더에는 순도 99.99 %의 AZO 타겟(Zn : 98 wt.%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 2 wt.%)을

† 교신저자, 正 會 員 : 仁 荷 大 學 教 電 子 電 氣 工 學 部 助 教 授 · 工 博

E-mail : shinsensor@inha.ac.kr

\* 正 會 員 : 仁 荷 大 學 教 電 氣 工 學 科 碩 士 課 程

\*\* 正 會 員 : 仁 荷 大 學 教 電 氣 工 學 科 博 士 課 程

\*\*\* 正 會 員 : 仁 荷 大 學 教 電 子 電 氣 工 學 部 教 授 · 工 博

接受日字 : 2007年 5月 14日

最終完了 : 2007年 7月 11日

설치하였고, 레이저 빔이 연속적으로 타겟의 새로운 면을 조사할 수 있도록 6 rpm의 속도로 회전시켰다. 타겟과 기판사이의 거리는 25 mm로 유지하였으며 포커싱 렌즈를 통과한 레이저빔이 타겟과 45°의 입사각을 이루도록 장착하였다. 초기 진공도  $5 \times 10^{-6}$  Torr로 유지하고 저항가열 히터를 이용하여 기판온도를 100 °C부터 400 °C 까지 변화시켜 AZO 박막을 증착시켰다. 또한 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 산소량을 1 mTorr에서 50 mTorr까지 변화시켜 챔버의 산소분압을 제어하였다. 박막의 두께는 특성 분석시 일관성을 위해 약 650-700 nm로 조절하였다.

### 2.2 AZO 박막의 측정

AZO 박막의 두께는  $\alpha$ -step을 사용하여 측정하였고, 표면 형태와 거칠기는 AFM(Atomic Force Microscopy)을 사용하여 측정하였으며, 성장방향과 결정구조는 XRD(X-Ray Diffraction)를 사용하여 측정하였다. 광학적 특성을 관찰하기 위해 UV/Visible Spectroscopy를 사용하여 200-800 nm의 가시광선 파장범위에서 투과도 특성을 측정하였다. 비저항, 캐리어 농도, 그리고 홀 이동도는 Van der Pauw법을 적용한 Hall effect measurement system(ECOPIA HMS-3000)을 사용하여 실온에서 측정하였다.

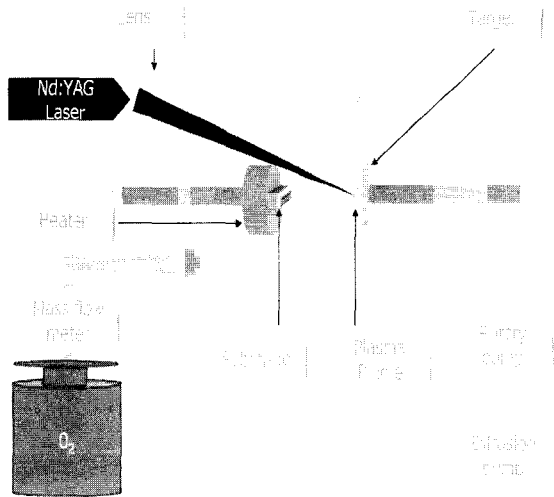


그림 1 Nd:YAG 펄스레이저 증착시스템의 개략도  
 Fig. 1 A schematic diagram of the Nd:YAG pulsed laser deposition system

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 AZO 박막의 구조적 특성

그림 2에 5 mTorr의 산소 분위기압에서 기판온도를 100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C로 각각 변화시켜 제작된 AZO 박막의 XRD 패턴과 반폭치(Full Width Half Maximum,

FWHM)을 나타내었다. PLD법으로 제작된 AZO 박막의 우수한  $c$ -축 배향성을 확인할 수 있었다. 공정 변수가 각각 다른 AZO 박막간의 배향성과 결정성의 정확한 비교는 통상적인 ZnO의 회절각  $2\theta=34.45^\circ$  (002) 피크와 FWHM을 조사하여 수행하였다. AZO 박막의 배향성을 조사한 결과, 기판온도가 증가할수록 강한 (002) 피크를 나타내었다. 이것은 기판온도의 박막성장애 대한 2가지 영향으로 생각할 수 있다. 첫째는 기판온도의 증가는 표면에서 아연과 산소가 각각 1:1의 비율로 결합하기에 필요한 에너지를 열에너지의 형태로 충분히 제공하며, 따라서 형성하는 ZnO 박막의 조성은 고온에서 조성비가 잘 맞게 되고, 둘째로 기판온도를 증가시킬 경우 열에너지의 공급으로 인해 주위의 산소와 반응을 촉진시키게 되어 증착 속도가 증가하게 된다[7]. 또한 기판온도의 증가에 따라 회절각이 증가하였고( $2\theta=33.59^\circ, 33.73^\circ, 34.13^\circ, 34.41^\circ$ ), (002) 피크에 대한  $2\theta$ 의 FWHM가 감소하는 것도 확인할 수 있었다. 이것은 성장된 AZO 박막이 기판면과 수직방향인  $c$ -축 방향성을 나타내며 육방정계 울자이트(hexagonal wurtzite) 결정구조를 나타낸다. (002) 피크의  $2\theta$  값은 온도가 증가함에 따라 표준 ZnO결정( $2\theta=34.45^\circ$ )에 근접한다는 사실도 확인하였다. 또한 FWHM는 특정방향의 결정성에 대해 반비례하므로 아래 그림에서와 같이 100 °C~300 °C까지 온도의 증가에 따라 결정성이 증가되지만 300 °C~400 °C사이에서의 결정성은 다시 약간 감소한다는 사실도 확인하였다. 이러한 결과는 산소분자와 결합하는 아연 분자의 양이 증가하더라도 휘발되는 아연분자가 많아지게 되므로 결정성이 감소하는 것으로 생각할 수 있다. 결과적으로 300 °C의 온도가 AZO 박막 성장의 최적 기판온도임을 확인하였다.

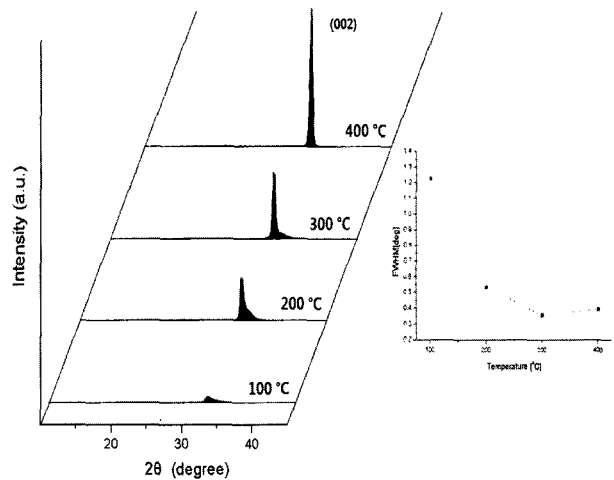


그림 2 5 mTorr의 산소분위기압에서 100 °C에서 400 °C 까지 기판온도의 변화에 따라 성장된 AZO 박막의 XRD 패턴과 기판온도의 변화에 따른 FWHM 곡선.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the AZO thin films grown at different substrate temperatures between 100 °C and 400 °C with oxygen partial pressure of 5 mTorr. The inset shows the FWHM as a function of substrate temperature.

그림 3은 300 °C의 기판온도에서 1 mTorr에서 50 mTorr 까지 산소분압의 변화에 따라 성장된 AZO 박막의 XRD 패턴과 산소분압에 따라 변화하는 FWHM의 변화 곡선을 나타내었다. 박막의 XRD 패턴은 산소분압에 의해 다양한 (002) 피크가 관찰되었다. 또한 산소압의 변화에 따라 회절각의 변화( $2\theta=34.018^\circ, 34.364^\circ, 34.187^\circ, 34.377^\circ$ )가 관찰되었다. 여기서 우리는 (002) 피크의 회절각이 온도의 변화에 의해서는 순차적으로 변하지만 산소분압에 의해서는 큰 변화를 보이지 않다는 것을 확인하였다. (002) 피크에 대한  $2\theta$ 의 FWHM은 다양한 변화를 보였다. FWHM 을 통해 5 mTorr의 산소분압에서 300 °C의 기판온도로 성장된 AZO 박막의 결정성이 가장 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

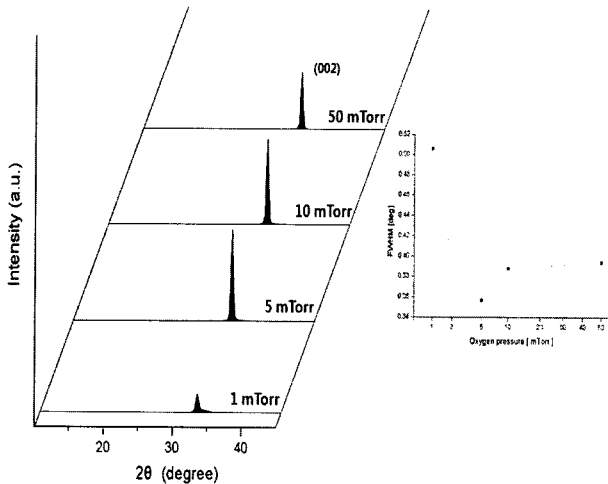


그림 3 300 °C의 기판온도에서 1 mTorr에서 50 mTorr 까지 산소분압의 변화에 따라 성장된 AZO 박막의 XRD 패턴과 산소압에 따른 FWHM의 변화곡선.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the AZO thin films grown at different oxygen partial pressure between 1 mTorr and 50 mTorr with substrate temperature of 300 °C, respectively. The inset shows the FWHM as a function of oxygen partial pressure.

AFM 측정을 통해 AZO 박막의 표면형태와 표면거칠기를 관찰하였다. 그림 4는 5 mTorr의 산소분압에서 기판온도의 변화에 따른 3D-AFM 이미지이다. 이미지 안에 기판온도에 따라 변화되는 표면거칠기를 나타내었다. 여기서 주목할 부분은 AZO 박막의 표면거칠기가 온도에 따라 변하였고 그중 300 °C에서 1.129 nm의 우수한 표면거칠기를 확인하였다. 또한 그림 2에서 FWHM의 값과 결정크기와의 관련이 있는 것을 확인할 수 있었다. RMS 값이 증가하면 전기-광학적 특성의 열화를 보인다[8]. 그러나 본 연구에서는 RMS 값과 AZO 박막의 특성은 이러한 이론과 약간의 차이를 확인하였다. 그림 5는 300 °C의 기판온도에서 산소분압의 변화에 따라 성장시킨 AZO 박막의 3D-AFM 이미지이다. 산소분압 1~10 mTorr에서 성장된 AZO 박막의 표면거칠기는 큰 변화를 보이지 않았지만, 50 mTorr에서 확연히 증가한 것을 관찰할 수

있었다. 이것은 산소분압이 AZO 박막의 성장에 있어서 얼마나 중요한 변수인지를 설명한다. 산소분압 5 mTorr 일때 표면거칠기가 가장 우수한 것을 확인할 수 있었다.

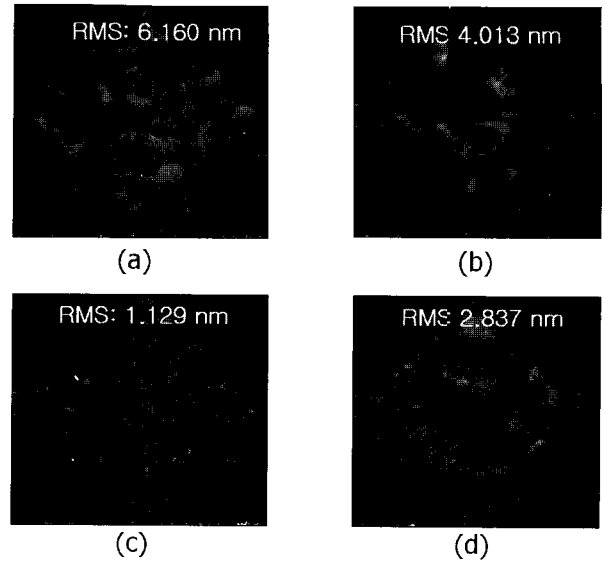


그림 4 5 mTorr의 분위기 산소분압에서 기판온도의 변화에 따른 AZO 박막의 AFM 이미지; (a) 100 °C (b) 200 °C (c) 300 °C (d) 400 °C

Fig. 4 AFM images of the AZO thin films as a function of substrate temperature with oxygen partial pressure of 5 mTorr; a) 100 °C (b) 200 °C (c) 300 °C (d) 400 °C

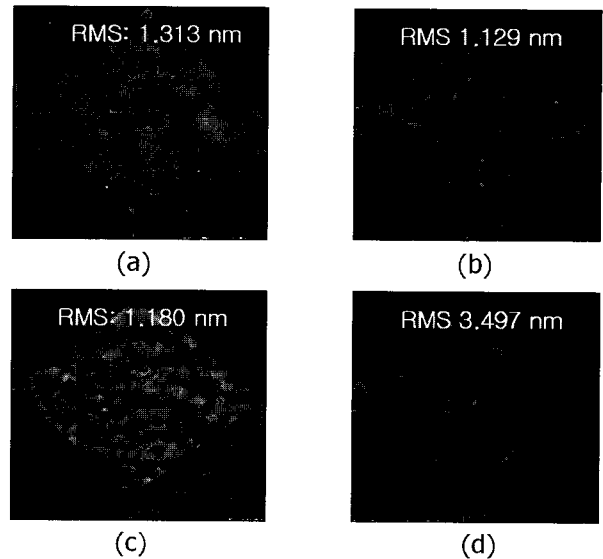
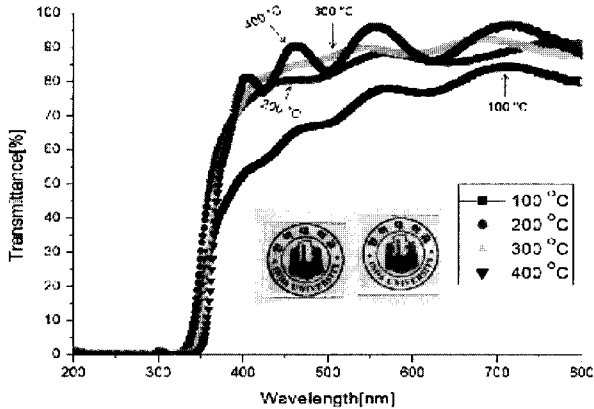


그림 5 300 °C의 기판온도에서 산소분압의 변화에 따른 AZO 박막의 AFM 이미지; (a) 1 mTorr (b) 5 mTorr (c) 10 mTorr (d) 50 mTorr

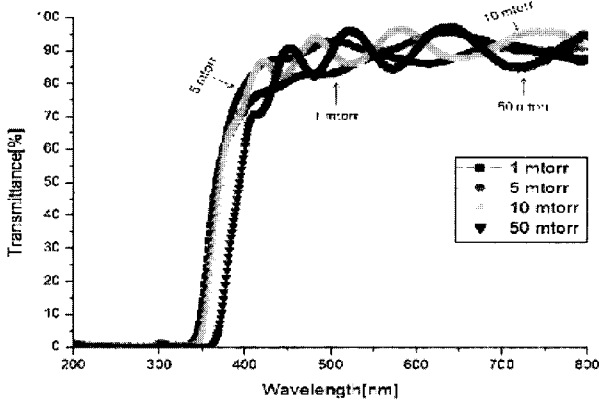
Fig. 5 AFM images of the AZO thin films as a function of oxygen partial pressure with substrate temperature of 300 °C; (a) 1 mTorr (b) 5 mTorr (c) 10 mTorr (d) 50 mTorr

### 3.2 AZO 박막의 광학적 특성

그림 6은 AZO 박막의 광학 특성을 나타낸 것으로 가시광선 파장범위에서 투과율을 측정하였다. 기판온도 100 °C에서 성장된 AZO 박막을 제외하고 대부분 평균 90 % 이상의 높은 투과율을 보였다. 이 실험을 통하여 기판온도와 산소분압의 증가에 따라 투과도가 높아진다는 것을 확인하였다.



( a )



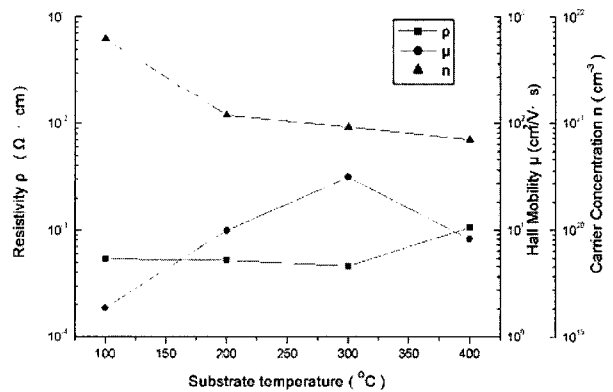
( b )

그림 6 AZO 박막의 가시광 영역에서의 광학적 투과율; (a) 5 mTorr의 분위기 산소분압에서 기판온도의 변화 (b) 300 °C의 기판온도에서 산소분압의 변화; (a)에 삽입된 사진은 코닝 글라스 기판위에 AZO 박막(왼쪽)과 코닝 글라스 기판 (오른쪽).

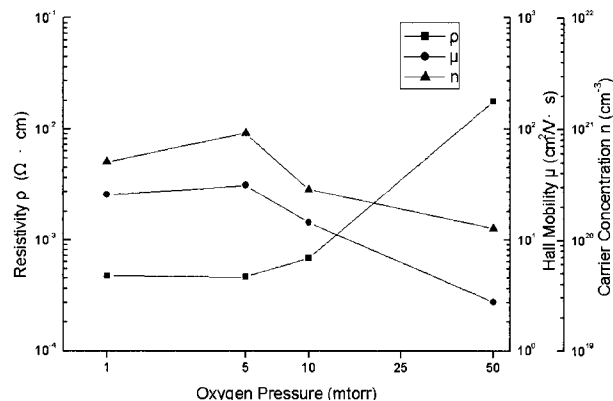
Fig. 6 Optical transmittance in visible region of the AZO thin films; (a) as a function of the substrate temperature with oxygen partial pressure of 5 mTorr (b) as a function of the oxygen partial pressure with substrate temperature of 300 °C; The inset in (a) shows a photograph of the AZO film grown on Corning glass substrate (left) and that of the Corning glass substrate (right).

### 3.3 AZO 박막의 전기적 특성

AZO 박막의 비저항, 캐리어 농도 및 홀 이동도와 같은 전기적 성질을 Van der Pauw 법을 적용한 Hall Effect Measurement System을 사용하여 실온에서 측정하였다. 그림 7에 각각의 조건변화에 의해 성장된 AZO 박막의 비저항, 캐리어 농도 및 홀 이동도를 나타내었다. 그림 7 (a)는 5 mTorr 산소분압에서 기판온도의 변화에 의해 성장된 AZO 박막의 전기적 특성을 나타낸다. AZO 박막의 비저항은 100 °C에서 300 °C까지 감소를 보여주고, 비저항의 감소는 결정 크기에 의한 결정입계산란(Grain Boundary Scattering)의 영향으로 생각된다. 그러나 300 °C에서 400 °C로 온도가 증가할 때 비저항은 다시 증가한다. 그 이유는 기판온도의 증가와 함께 세척후에도 기판 표면에 남아있던 불순물의 증가와 이온화된 불순물과의 산란 때문으로 생각된다[9-10]. 그림 7 (b)는 300 °C의 기판온도에서 산소분압의 변화에 의해 성장된 AZO 박막의 전기적 특성을 나타내었다. 비저항은 1 mTorr에서 5 mTorr까지 약간 감소하다가 5 mTorr 이후로 계속 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 AZO 박막의 산소공공의 변화 때문으로 생각된다. 산소분압의 감소는 박막내의 산소공공을 증가시켜 자유전자수의 증가로 인한 낮은 비저항을 나타내고, 산소분압의 증가는 산소공공을 감소시켜 자유전자수가 감소로 인한 높은 비저항을 나타낸다[10]. 비저항의 증가에 따라 홀 이동도와 캐리어 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.



( a )



( b )

그림 7 홀 이동도, 비저항, 캐리어 농도의 변화; (a) 5 mTorr의 산소분압에서 기판온도의 변화 (b) 300 °C의 기판온도에서 산소분압의 변화

Fig. 7 Variation of the carrier concentration, resistivity, and hall mobility; (a) as function of the substrate temperature with oxygen partial pressure of 5 mTorr; (b) as function of oxygen partial pressure with substrate temperature and oxygen partial pressure.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 Nd:YAG-PLD법을 이용하여 AZO 박막을 성장시켰고, 성장시 기판온도와 산소분압의 변화에 따른 AZO 박막의 구조적, 전기-광학적 특성들을 조사하였다. XRD 측정 결과 (002) 피크가 뚜렷하였고, c-축 배향성을 가진 육방정계 울자이트(hexagonal wurtzite) 결정구조를 나타냈다. 또한 300°C의 기판온도와 5 mTorr의 산소분압에서 가장 우수한 전기적 특성(비저항:  $4.633 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , 캐리어 농도:  $9.252 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 홀 이동도:  $31.33 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ )과 광학적 특성(가시광선 파장범위에서 90 % 이상의 투과도)을 나타내었다. 이 연구를 통해서 Nd:YAG-PLD 기술을 이용해 증착된 AZO 박막은 기존의 ITO를 대체할 수 있는 TCO로서 사용될 수 있음을 확인하였고, 전자소자로의 활용가능성이 충분히 있을 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

이 논문은 인하대학교의 교내연구비 지원에 의해서 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

[1] 김봉석, 김용권, 김용성, "Al Doped ZnO 박막의 열처리 에 따른 태양 전지용 투명전도막 특성", Journal of the Korean Ceramic Society, 9호, 제 43권, pp. 532-536, 2006. 9.

[2] Simon L. King., J.G.E. Gardeniers., "Pulsed-laser deposited ZnO for device applications.", Applied surface science, vol. 96-98, pp. 811-818, April 1996.

[3] Y.L. Liu., Y.C. Liu., "Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO films grown by cathodic electrodeposition on Si substrates", Applied physics B, vol. 322, no. 1, pp. 31-36(6), September 2000.

[4] Xuhu.Yu., et al., "Thickness dependence of properties of ZnO:Ga films deposited by rf magnetron sputtering", Appl.Surf.sci, vol. 245, pp. 310-315, May 2005.

[5] R.J.Hong., et al., "Studies on ZnO:Al thin films deposited by in-line reactive mid-frequency magnetron sputtering", Appl.Surf.Sci, vol. 207, pp. 341-350, February 2003.

[6] Zhai Jiwei, Zhang Liangying., "The dielectric properties and optical propagation loss of c-axis oriented ZnO thin films deposited by sol gel process," Ceramics international, vol. 26, no. 8, pp. 883-885(3), September 2000.

[7] 김영진, 권오준, "고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 ZnO박막의 기판에 따른 효과", 센서학회지, 제 5권, 제 6호, pp. 66-73, 1996. 9.

[8] S.Y.MYONG., et al., "Extremely Transparent and Conductive ZnO:Al Thin Films Prepared by Photo-Assisted Metalorganic Chemical Vapor Deposition (photo-MOCVD) Using AlCl<sub>3</sub>(6H<sub>2</sub>O) as New Doping Material", Jpn. J.Appl.Phys, vol. 36, no. 8B, pp. L1078-L1081, June 1997.

[9] T.Minami., H.Sato., K.Ohashi., T. Tomofuji and S. Takata., "Conduction mechanism of highly conductive and transparent zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering", J. Crystal. Growth, vol. 117, pp 370-374, February 1992.

[10] Sang-Moo PARK., Tomoaki Ikegami., Kenji Ebihara., Paik-Kyun Shin., "Structure and properties of transparent conductive doped ZnO films by pulsed laser deposition", applied surface science, vol. 253, pp. 1522-1527, April 2006.

저 자 소 개



**노 임 준(魯 林 俊)**

1979년 1월 3일생. 2006년 명지대학교 전기공학과 졸업(학사). 2006년~현재 인하대학교 전기공학과 석사과정  
Tel) 032-860-7393, Fax) 032-863-5822  
E-mail : oknhij@hotmail.com



**신 백 군(申 白 均)**

1967년 1월 16일생. 1990년 인하대학교 전기공학과 졸업(공학사). 1992년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2000년 Erlangen-Nuernberg 대학교(독일) 대학원 전기공학과 졸업(박사). 2004년~현재 인하대학교 전자전기공학부 조교수  
Tel) 032-860-7393, Fax) 032-863-5822  
E-mail : shinsensor@inha.ac.kr



**임 재 성(林 裁 星)**

1976년 7월 11일생. 2003년 강원대학교 신소재공학과 졸업(학사). 2005년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2005년~현재 동 대학원 전기공학과 박사과정  
Tel) 032-860-7393, Fax) 032-863-5822  
E-mail : mr\_jslim@hanmail.net



**이 천(李 天)**

1960년 6월 11일생. 1982년 한양대 전기공학과 졸업. 1985년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1992년 일본 오사카대 전기공학과 (박사). 1994년~현재 인하대학교 전자전기공학부 교수  
Tel) 032-860-7400, Fax) 032-863-5822  
E-mail : chnlee@inha.ac.kr