

Al-doped ZnO 박막의 기판 온도에 따른 전기적, 광학적 특성

論 文

56-10-13

The Effect of Different Substrate Temperature on the Electrical Properties of Al-doped ZnO Thin Films

金 俸 奭* · 金 應 權** · 李 揆 一*** · 吳 首 泳* · 宋 竣 泰†

(Bong-Seok Kim · Eung-Kwon Kim · Kyu-Il Lee · Su-Young Oh · Joon-Tae Song)

Abstract - In this paper, the effect of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of aluminium-doped zinc oxide (AZO) films were investigated. AZO thin films were prepared on glass substrate by pulsed DC magnetron sputtering technique. The properties of AZO were measured by using XRD, AFM, UV spectrophotometer, and hall effect measurement system. The resistivity of AZO films was improved under the condition of high substrate temperature. The resistivity decreased from $9.95 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ to $1.1 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ as a result of high substrate temperature and the average transmittances in visible range were above 80%.

Key Words : Al-doped ZnO, Substrate Temperature, TCO

1. 서 론

투명전도막은 FPD(flat panel display)를 위주로 그 활용 범위를 구축하여 현재 가장 널리 사용되고 있다. LCD (liquid crystal display), PDP (plasma display panel), 유기 EL (electroluminescence) 등의 각종 디스플레이와 소형 가전기기의 발달에 따라 정보표시소자에 대한 수요가 폭발적으로 증가하고 있다. 이러한 수요에 힘입어 다른 어느 때보다 투명전도막에 대한 개발은 활발하게 진행되고 있으며 이는 필연적으로 전기, 광학적 특성의 향상과 생산 비용의 절감을 목적으로 연구되고 있다. 투명전도막이 평판 디스플레이의 투명전극으로 사용되기 위해서는 가시광 영역에서의 광투과율은 80% 이상의 값을 가져야만 하고, 특히 빠른 스위칭 및 응답속도의 구현을 위해서는 가능한 전기비저항이 낮아야 한다. 투명 전도성 재료로써는 Au, Ag, Cu 등의 금속박막과 인듐산화물(In_2O_3), 주석 산화물(SnO_2) 및 산화아연(ZnO)계의 금속산화물 반도체 박막 재료를 들 수 있으나, 금속은 전기비저항과 광투과율이 반비례하는 경향이 있어 원하는 투과율과 비저항을 동시에 얻기 어려우며 외부 환경에 취약하기 때문에 사용이 제한되고 있다. 그 때문에 가시

광선 영역에서 투명하고 전기비저항이 낮은 전극물질로 불순물이 도핑된 ITO(tin-doped indium oxide), FTO (fluorine-doped tin oxide), AZO (Aluminium-doped zinc oxide), GZO (gallium-doped zinc oxide)들이 주로 연구되어 오고 있다. 현재 ITO가 광학적, 전기적 특성이 가장 우수하기 때문에 널리 사용되고 있지만 전세계의 In 생산량의 절반가량인 45 %가 평판 디스플레이의 투명전극용 재료로서 소모되고 있을 뿐 아니라, 반도체 및 광/전 재료로서의 InP의 급부상은 In 가격 불안정성에 대한 불안감을 고조시키고 있어 가격 경쟁력에서 뒤떨어질 뿐만 아니라 수소 플라즈마 분위기 속에 장시간 노출될 때 전도막의 표면에 In이나 Sn이 환원되어 나타남으로써 전기, 광학적 특성이 현저히 저하되는 문제가 있다. 이후 ITO와는 방향을 달리하여 센서용 재료로 널리 연구가 되어오던 ZnO 계의 산화막에 대한 연구가 1980년대 이후 대학을 중심으로 활발히 진행되어 ZnO에 Al, Ga, F 또는 희토류 원소의 첨가에 의한 투명전도막의 개발이 어느 정도의 성과를 내기 시작하여 현재 ITO에 필적하는 비저항을 얻은 연구결과가 최근 5-6년간에 걸쳐 발표되기 시작하였다. ZnO를 기지로 하는 투명전도막의 연구에서 얻어지고 있는 비저항 값은 아직 하강 곡선 상에 있어 향후 ITO를 대체할 고품위 투명전도막 재료로서 주목받기 시작하고 있으나 기계적, 화학적 특성이 취약하여 실질적인 상업화를 위해서는 아직 개발의 여지가 많이 남아있는 상태이다. ZnO (zinc oxide) 물질은 II-VI의 화합물 반도체로써 400 nm에서 700 nm 사이의 가시광 영역에서 80 % 이상의 우수한 투과성을 지녔고 동시에 증착시의 조건제어에 따라 비저항을 $10^8 \Omega\text{-cm}$ 에서 $10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 까지 크게 변화

† 교신저자, 正會員 : 成均館大學 電子電氣工學科 正教授 · 工博
E-mail : jtsong@ece.skku.ac.kr

* 學生會員 : 成均館大學 電子電氣工學科 碩士課程

** 正會員 : 成均館大學 電子電氣工學科 研究教授

*** 正會員 : 成均館大學 電子電氣工學科 博士課程

接受日字 : 2007年 5月 30日

最終完了 : 2007年 8月 10日

시킬 수 있다. 또한 인체에 무해하고 상대적으로 저가의 원소들로 이루어져 있는 등 다양한 장점으로 인하여 기존의 물질을 대체하기 위한 투명전도막의 재료로 가장 큰 관심을 끌어들였다. 투명전도막으로 응용하기 위해서는 ZnO 박막을 성장시킬 때 일반적으로 산소 결핍 분위기에서 성장시키며 기판온도의 조절에 따라 전도도를 향상시키는 것이 가능하다. 본 연구에서는 화학적 안정성과 비저항 향상을 목적으로 ZnO에 Al을 1.0 at% 도핑한 타겟을 이용하였다 [1]. 펄스 DC스퍼터링법을 이용하여 200 nm 두께의 박막을 형성하였으나 기판온도에 의한 전기, 광학적 특성의 영향을 알아보기 위하여 상온에서 500°C 까지 기판온도를 달리하여 증착하였다.

2. 실험방법

실험에 앞서 20×20 mm 크기의 corning 7059 glass 기판을 준비하였다. 기판의 세척을 위해 DI water, acetone, isopropyl alcohol, DI water 순서로 각각 10분간 초음파 세척을 실시한 후 N₂ 가스로 통풍건조하여 실험에 필요한 기판을 준비하였다. 박막의 증착은 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 Al을 1.0 at% 첨가한 직경 2인치의 ZnO 타겟을 이용하였으며 Ar가스 20 sccm만을 주입하였다. 약 200 nm 두께의 AZO 박막을 상온에서 500°C까지 기판온도 조건에 변화를 주며 glass 기판위에 제조하였다. AZO 박막의 구체적인 증착 조건을 표 1에 나타내었다. 기판온도를 달리하여 제조한 박막의 c축 배향성과 결정학적 특성을 알아보기 위하여 20-80° 구간에서 X선 회절 실험을 행하였고 AZO의 표면 거칠기를 관찰하기 위하여 AFM 실험을 실시하였다. 또한 성장된 박막의 투과도를 측정하기 위하여 먼저 bare 기판을 이용하여 기준 투과율을 설정한 후 제조된 시편으로 실험을 실시하여 AZO박막의 투과율을 측정하였다.

표 1 AZO 박막의 스퍼터링 조건

Table 1 Deposition condition of AZO thin film

Parameter	Value
Target	Al 1.0 at% doped ZnO
Power mode	Power : 200 W Frequency : 30 kHz
Base pressure	6×10 ⁻⁶ torr
Working pressure	6×10 ⁻² torr
Ar gas flow rate	20 sccm
Substrate distance	60 mm
Substrate temperature	25, 200, 300, 400, 500°C

3. 결과 및 고찰

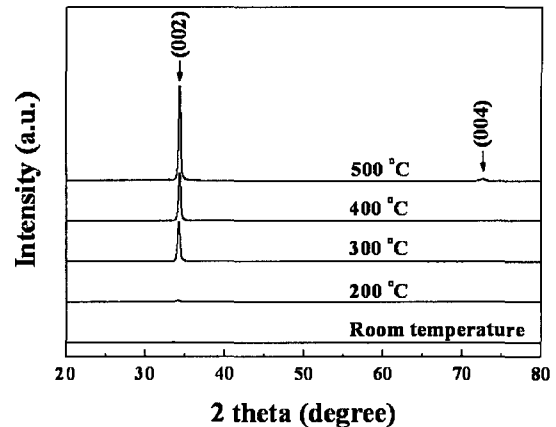


그림 1 기판온도를 달리하여 제조한 AZO 박막의 XRD 패턴
Fig. 1 XRD patterns of AZO thin films deposited at various substrate temperatures

표 2 XRD 결과로부터 계산되어진 결정 크기와 응력

Table 2 Crystalline size and stress calculated from XRD results

Substrate temperature (°C)	2θ	FWHM	Crystallite size (nm)	Stress (GPa)
200	34.00	0.5092	16.327	-5.6040
300	34.20	0.3171	26.232	-2.9982
400	34.30	0.3076	27.049	-1.7068
500	34.30	0.2798	29.737	-1.7068

기판온도에 따라 성장시킨 AZO박막의 결정성을 분석하기 위하여 XRD 분석을 행하였고, 그 결과를 그림 1에 나타내었다. 실험 결과 도펀트로 첨가한 Al 원소의 피크는 발견되지 않았으며 ZnO의 수직 성장에 따른 (002) 피크만 관찰되었다. 이러한 결과는 Al 원자가 독립적인 상으로 존재하지 않고 ZnO 격자에 치환되어 혼합상으로 존재하기 때문인 것으로 판단된다[2]. 기판온도가 높을수록 (002) 피크의 강도는 크고 반가폭(FWHM : full width at half maximum)은 작게 나타났는데 이러한 결과는 기판 온도가 높음에 따라 원자의 운동이 활발하여 기판에 수직한 결정의 배향성이 향상되었음을 의미한다[3]. 표 2에는 기판온도를 달리하여 제조된 AZO박막으로 XRD 실험을 실시하여 그 결과로부터 결정의 크기와 격자 응력의 크기를 계산하여 나타내었다[4]. 상온에서 증착시킨 박막은 피크의 크기가 작아 피크의 각도와 FWHM 값이 정확하지 않아 계산에서 제외시켰다. 계산 결과에서 기판온도가 높을수록 결정의 크기는 증가하고 응력의 크기는 감소하였다. 응력의 크기에서 마이너스(-)는 압축응력이 발생하였음을 의미한다. 이러한 결과는 상온에서는 증착을 진행하면서 온도가 증가함에 따라 표면 이동도가 증가하여 원자들이 안정한 격자 위치로 이동할 수 있어 결정성이 향상되었기 때문인 것으로 판단된다[5].

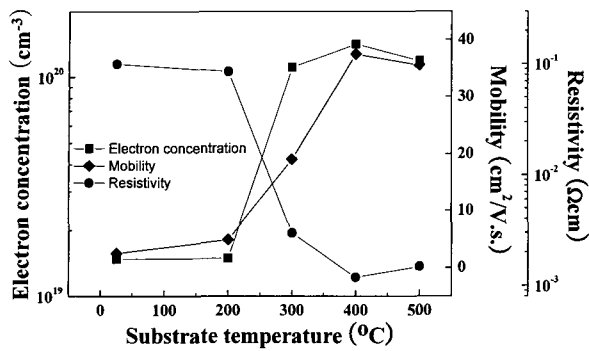


그림 2 기판온도를 달리하여 성장시킨 AZO 박막의 홀효과 측정 결과

Fig. 2 The results of Hall effect measurement of AZO thin film

투명전도막에서 전기적 특성은 박막의 광투과도와 함께 그림 2는 기판온도를 달리하여 성장시킨 AZO 박막의 홀효과 측정 결과를 나타낸 것이다. 투명전도막의 비저항값은 기판온도가 25 °C일 때 $9.95 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ 로 가장 높은값을 보였다. 하지만 기판온도가 높을수록 AZO 박막의 전기적 특성은 점차 향상되어 400 °C의 기판온도에서 $1.18 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 까지 감소하였다. 이러한 결과는 기판온도를 높임에 따라 발생한 열에너지로 인하여 Zn^{2+} 자리에 Al 이온의 치환이 활발하게 이루어졌기 때문인 것으로 판단된다[6].

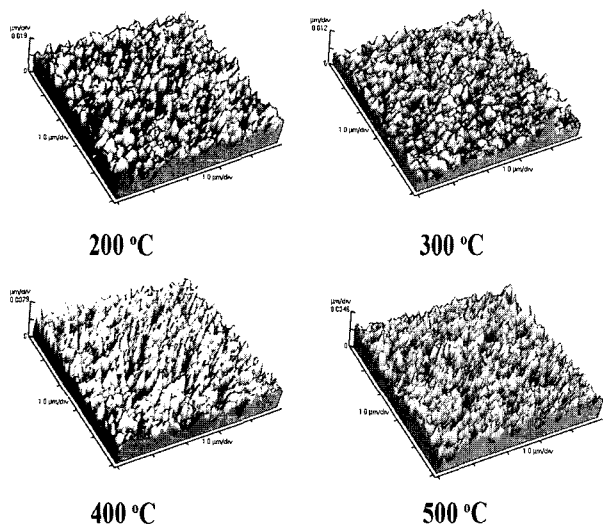


그림 3 기판온도를 달리하여 성장시킨 AZO 박막의 AFM 실험결과

Fig. 3 AFM images of AZO thin films deposited at various substrate temperatures

표 3 AFM 실험으로부터 측정된 표면거칠기

Table 3 Surface roughness measured from AFM

Substrate temperature (°C)	200	300	400	500
Root mean square roughness (nm)	5.085	2.215	2.064	1.053

박막을 성장시킬 때 기판온도는 AZO박막의 표면 거칠기와 미세구조의 향상에 큰 영향을 미친다. 그림 3은 기판온도를 달리하여 제작한 AZO 박막의 AFM 이미지를 나타내고 표면거칠기를 표 3에 나타내었다. AFM 결과에서 확인할 수 있듯이 200 °C에서 RMS 표면거칠기는 5.085 nm로 거칠게 나타났지만 기판의 온도가 높을수록 표면이 평탄화되는 형상을 보였고 거칠기는 1.053 nm까지 감소하였다. 이러한 결과는 주입된 열에너지로 인하여 원자의 활발한 표면 이동을 통한 에너지 전달 작용에서 기인한 것으로 판단된다[7].

그림 4에 기판온도에 따른 광투과도의 결과를 나타냈다. 투과도에서 약간의 차이는 보였지만 가시광 영역에서 평균 80 % 이상을 보여 투명전도막으로 양호한 광학특성을 보였다. 하지만 기판온도에 따라 광투과 특성은 크게 변하지 않는 것으로 판단된다.

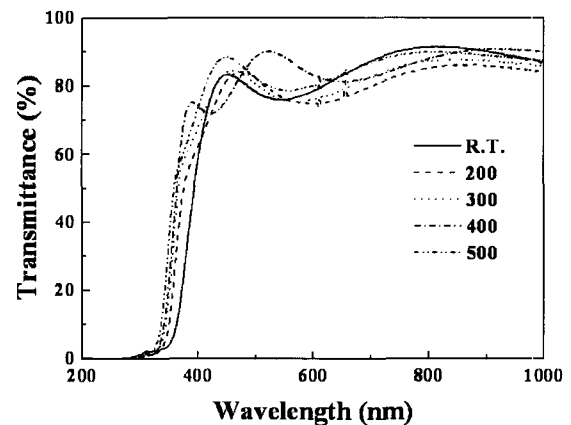


그림 4 기판온도에 따른 AZO 박막의 광투과특성

Fig. 4 Optical transmittance of AZO thin films

4. 결 론

본 논문에서는 AZO 박막 성장시 기판온도에 따른 전기적, 광학적 특성에 대하여 연구하였다. 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 corning 7059 glass 위에 AZO 박막을 성장시켰으며 기타 증착조건은 동일하게 유지하고 기판온도를 25 °C에서 500 °C까지 달리하여 제작하였다. 제작된 시편에서 전체적으로 광투과도는 80% 이상으로 투명전도막으로 양호한 결과를 보였으며 기판온도가 높을수록 박막의 결정성은 향상되었다. 또한 전기적 특성은 기판온도에 따라 점차 향상되어 400 °C에서 $1.1 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 가장 우수한 값을 보였다. 실험으로부터 기판온도에 따른 전기, 광학적 특성 변화와 투명전도막으로의 응용가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발(R-2005-7-147)의 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

- [1] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. Braz Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins, "Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films", Vacuum 64, 281-285, 2002.
- [2] H.T. Cao, Z.L. Pei, J. Gong, C. Sun, R.F. Huang, L.S. Wen, "Transparent conductive Al and Mn doped ZnO thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering", Surface and Coatings Technology 184, 84-92, 2004.
- [3] W. Li, Y. Sun, Y. Wang, H. Cai, F. Liu, Q. He, "Effects of substrate temperature on the properties of facing-target sputtered Al-doped ZnO films", Solar Energy Materials & Solar Cells, V.91, 659-663, 2007.
- [4] J. Mass, P. Bhattacharya, R.S. Katiyar, "Effect of high substrate temperature on Al-doped ZnO thin films grown by pulsed laser deposition", Materials Science and Engineering B103, 9-15, 2003.
- [5] J. B. Lee, H. J. Lee, S. H. Seo, J. S. Park, "Deposition of ZnO thin films by RF magnetron sputtering and Cu-doping effects", KIEE, v. 49 no.12, 654-664, 2000.
- [6] X. Z. Qiang, D. Hong, L. Yan, C. Hang, "Al-doped effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-oriented ZnO:Al thin films", Materials Science in Semiconductor Processing, v.9 no.1, 132-135, 2006.
- [7] I. W. Kim, S. J. Doh, C. C. Kim, H. J. Jung, J. Tashiro, M. Yoshimoto, "Effect of evaporation on surface morphology of epitaxial ZnO films during postdeposition annealing", Applied Surface Science, 241, 179-182, 2005.

저 자 소 개



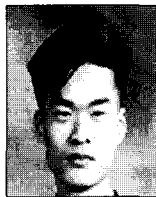
김 봉 석 (金 倬 奭)

1980년 8월 28일생. 2006년 성균관대 신소재공학과 졸업. 2006년~현재 동 대학원 전기전자공학과 석사과정
 Tel : 031-290-7163
 Fax : 031-290-7688
 E-mail : mosaic99@skku.edu



김 응 권 (金 應 權)

1972년 12월 25일생. 2006년 성균관대학교 대학원 전기전자공학과 졸업(공학). 2006년~현재 성균관대학교 연구교수
 Tel : 031-290-7163
 Fax : 031-290-7688
 E-mail : jeslo@ece.skku.ac.kr



이 규 일 (李 揆 一)

1976년 10월 3일생. 2002년 성균관대학교 대학원 전기전자공학과 졸업. 2002년~현재 동 대학원 박사과정
 Tel : 031-290-7163
 Fax : 031-290-7688
 E-mail : wjleeki@emp.com



오 수 영 (吳 首 泳)

1979년 5월 1일생. 2006년 수원대학교 신소재공학과 졸업. 2006년~현재 성균관대학교 대학원 석사과정
 Tel : 031-290-7163
 Fax : 031-290-7688
 E-mail : dhgfj@skku.edu



송 준 태 (宋 竣 泰)

1953년 3월 14일생. 1981년 연세대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학). 1981년~현재 성균관대학교 전기전자공학과 정교수
 Tel : 031-290-7163
 Fax : 031-290-7688
 E-mail : jtsong@ece.skku.ac.kr