



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 44, No. 6, 2011.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2011.44.6.250>

코스퍼터링법을 이용한 GaN LED 투명접촉전극용 NiO-AZO 박막의 제조 및 물성평가

박희우, 방준호, Kwun Nam Hui, 송풍근*

부산대학교 재료공학부

Fabrication and Characteristics of NiO-AZO Thin Films Deposited by Co-sputtering System for GaN LED Transparent Contact Electrode

Hee-woo Park, Joon-Ho Bang, Kwun-Nam Hui, Pung-Keun Song*

Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received November 17, 2011 ; revised November 29, 2011 ; accepted December 30, 2011)

Abstract

NiO-AZO films were deposited on glass substrate by DC and RF magnetron co-sputtering system in pure O₂ gas without substrate heating during deposition. In order to control the chemical composition of the film, NiO target was supplied with constant RF power of 150 W and AZO target (doped with 2.98 at% aluminum) with DC power varied between 40 W to 80 W. Deposited NiO-AZO films were evaluated by structural and chemical analysis. With introducing AZO, XRD and XPS data reveal that NiO were supplied with more oxygen. these results could be strongly affected by the higher bond enthalpy of NiO compared to ZnO, which makes it possible for NiO to obtain excessive oxygen from ZnO.

Keywords: NiO, AZO, Co-sputtering, Bond enthalpy, P-type conductivity

1. 서 론

오늘날 생산되는 전기의 22%는 조명분야에 사용되어지고 있으며 이러한 조명분야에 사용되는 에너지 효율이 낮은 기존의 발광원을 대체하면 큰 에너지 절약이 가능하다. 여러 발광원 중에서도 LED 발광원의 개선이 시급한 상태이다. LED 중에서도 GaN LED가 많이 사용되어지고 있으며 GaN LED의 경우 기존의 금/니켈 투명접촉전극의 특성 개선이 필요한 실정이다. GaN LED의 발광효율을 향상시키기 위한 투명접촉전극의 핵심부품으로 NiO가 적용되고 있다. 기존의 p형 GaN 반도체의 투명접촉전극 금/니켈을 550도의 고온산화 분위기로 열처리하는 과정에서 니켈이 높은 산소친화도로 인해 NiO를 형성한다. NiO 박막은 격자 내의 결함인 Ni²⁺

이온공공 또는 침입형 산소원자들로 인해 정공(hole)을 발생시키는 전기전도기구를 가진 p형 반도체 후보군이다¹⁾. NiO는 p형 투명 전극재료²⁾, 일렉트로크로믹 디스플레이 소자³⁾ 및 화학센서⁴⁾ 등으로 광범위하게 사용되고 있다. GaN LED의 발광효율을 향상시키기 위한 연구 중 투과율과 열적안정성이 낮은 기존의 투명접촉전극 재료인 금을 Aluminum doped Zinc Oxide (AZO)로 대체한 AZO/NiO_x 이층박막에 관한 연구가 진행되었다⁵⁾. AZO는 우수한 광학적 특성과 전기적 특성을 요구하는 기존의 LCD, PDP, OLED 등 디스플레이 분야에 광범위하게 사용되는 Indium Tin Oxide (ITO)의 대체재료이다⁶⁻⁸⁾. GaN LED의 발광효율을 높이기 위해 NiO_x 위에 AZO를 증착한 이층박막에 관한 연구는 진행되었지만 NiO에 AZO와 같이 전기전도성이 좋은 물질을 첨가하여 일어나는 현상에 대한 구체적인 연구는 이루어지지 않고 있다.

*Corresponding author. E-mail : pksong@pusan.ac.kr

따라서 본 연구에서는 발광효율이 높은 AZO/NiO_x 이중박막의 내부 메커니즘 규명, 공정 간소화 및 발광효율을 향상시키기 위한 요구에 따라 NiO와 AZO를 코스퍼터링법으로 혼합증착하였으며, NiO-AZO 박막의 구조적, 화학적 결합 특성을 평가하였다. 이러한 결과 자료들은 GaN LED 투명접촉전극의 성능 향상과 소자의 발광효율을 높일 수 있는 소재 개발에 대한 중요한 정보를 제공할 것으로 기대된다.

2. 실험방법

NiO-AZO 박막은 NiO 타겟과 알루미늄을 2.98 at% 고용한 AZO 타겟을 사용하여, 일정한 NiO RF 파워 150 W와 AZO DC 파워 40~80 W로 코스퍼터링법을 사용하여 non-alkali glass 기판 위에 증착하였다. 모든 NiO-AZO 박막의 두께는 150 nm가 되도록 시편을 제조하였고 기판과 각 타겟의 간격은 약 60 mm로 유지하였다. 1×10⁻⁵ Torr로 배기한 후 알곤 가스를 주입하고 5분간 예비 스퍼터링을 실시하였

다. 스퍼터링 가스는 산소 가스를 사용하였고 7.5×10⁻³ Torr로 증착압력을 유지하였다. NiO와 AZO를 각각 단독으로 기판의 동일한 면에 증착하여 증착 속도에 대한 데이터로부터 알루미늄 함량을 유추하였다.

본 연구에서는 코스퍼터링법을 통해 증착된 NiO-AZO 박막의 알루미늄 함량에 따른 박막의 미세구조 특성과 화학적 결합 특성을 비교하였다. NiO-AZO 박막의 두께는 α-step (Dektak3, VEECO)을 이용하여 확인하였으며, 박막의 미세구조는 XRD (Bruker AXS D8 Discover)를 통해 분석하였으며, 화학적 결합 특성은 x-ray photoelectron spectroscopy (VG scientific Ltd)을 이용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 박막의 조성 제어

그림 1은 8×8 cm² 유리기판 위에 NiO를 RF 150 W로 증착하고 AZO를 DC 40 W, 80 W로 증착하여 각각 동일한 위치와 시간 동안 단독 증착을 수행한 후 두께비를 산출하여 알루미늄의 함량(at%)을 계산한 분포도이다. 그림 1의 (a)는 AZO에 DC 40 W를 인가했을 때 나타나는 알루미늄 함량 분포도이

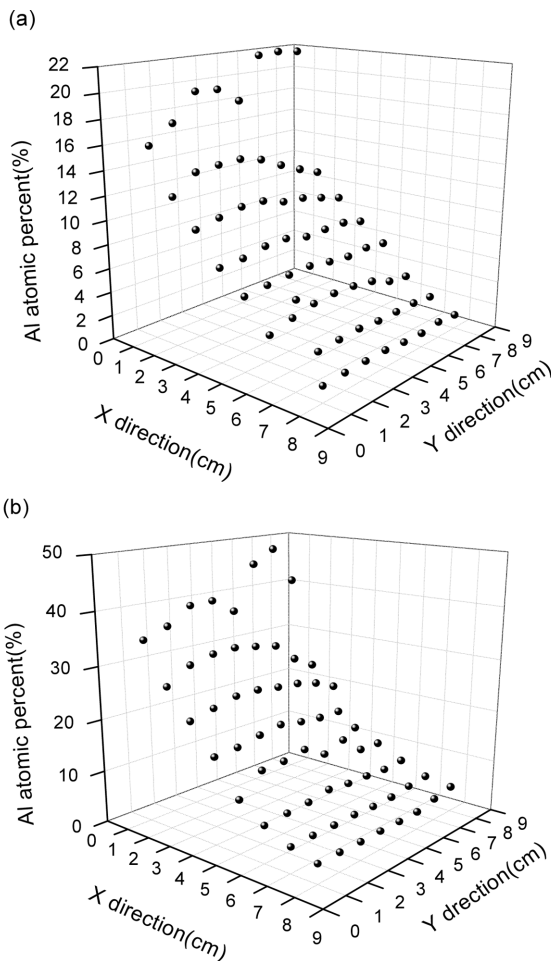


Fig. 1. Atomic percent variations of the aluminum deposited in the substrate.

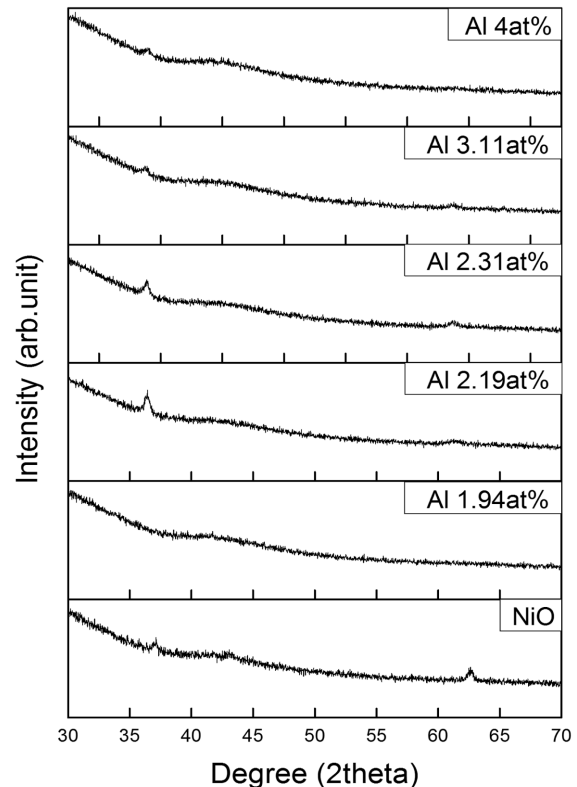


Fig. 2. XRD patterns of NiO and NiO-AZO films in different aluminum at%.

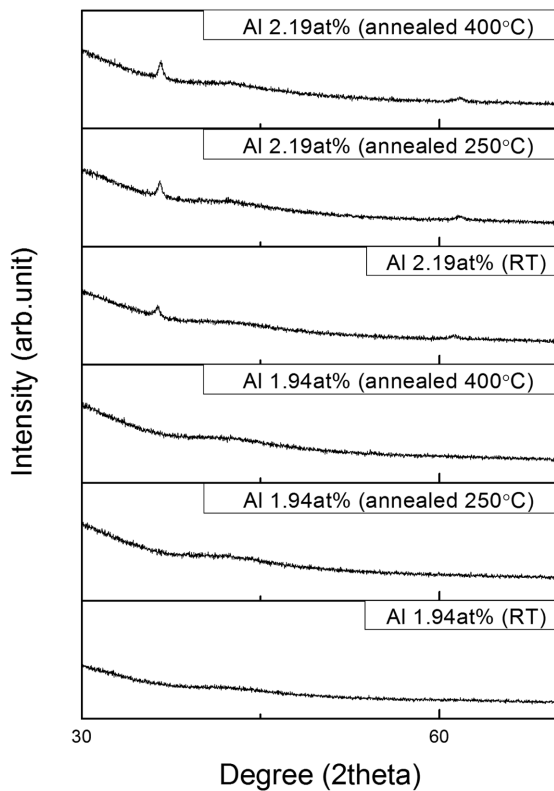


Fig. 3. XRD patterns of 250, 400 °C heat treated 1.94 and 2.19 at% NiO-AZO films.

고 AZO 타겟에 가장 가까운 왼쪽 면은 알루미늄 함량이 21.92 at%이며 중간은 7.69 at% 그리고 NiO 타겟에 가장 가까운 오른쪽 면은 1.17 at%의 함량을 나타낸다. 그림 1의 (b)는 AZO에 DC 80 W를 인가했을 때 알루미늄 함량을 나타내는 분포도이며 AZO에 DC 40 W를 인가한 알루미늄 함량 분포도에 비해 두 배 이상의 수치를 나타낸다. AZO에 가장 가까운 왼쪽 면이 47.93 at%의 알루미늄 함량을 나타냈고 알루미늄 함량은 AZO 타겟의 파워에 비례하여 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 구조적 특성

그림 2는 NiO 박막과 NiO-AZO 박막의 다양한 알루미늄 함량에 따른 XRD 패턴을 나타낸다. NiO 박막은 (111), (200), (220)의 다배향성을 가지는 면심입방정구조(FCC)로 성장했음을 관찰할 수 있다. 한편 NiO-AZO 박막은 1.94 at%인 경우 NiO 피크가 나타나지 않지만 그 이상의 함량에서는 (111)면이 우선적으로 성장하는 것을 확인할 수 있다. NiO (111)면은 산소의 최밀충진면을 의미하며 이는 NiO의 ZnO보다 높은 결합엔탈피로 인해 AZO로부터 NiO로 산소가 과잉으로 공급되는 과정에서 나타나는 것으로 생각되어진다. 하지만 알루미늄 함량이

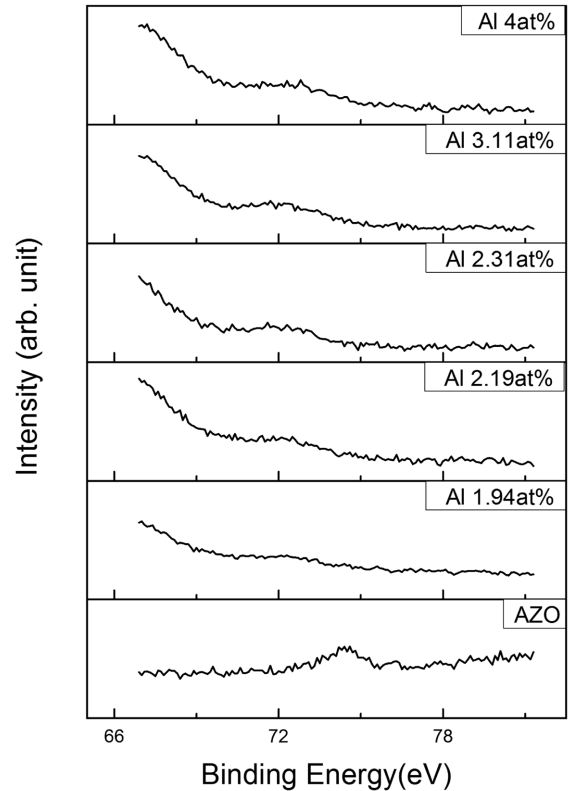


Fig. 4. XPS spectra of Al_{2p_{3/2}}(Al₂O₃) for AZO and NiO-AZO films in different aluminum at%.

2.19 at% 이상 첨가되는 경우 피크의 강도는 점차 감소하였다. 이러한 피크 강도의 감소는 NiO (cubic 구조)와 AZO (hexagonal 구조)의 결정구조 차이에 기인하는 것으로 생각된다. 알루미늄 함량이 1.94 at%인 경우 피크가 나타나지 않는 것은 산소공급보다 결정구조 차이에 의한 영향이 크기 때문에 나타나지 않는 것을 생각된다.

그림 3은 NiO 피크가 나타나지 않은 알루미늄 함량이 1.94 at%인 박막과 피크가 나타나기 시작한 알루미늄 함량이 2.19 at%인 박막을 NiO의 결정화 온도인 250 °C 부터 400 °C까지 열처리한 후 측정된 XRD 패턴이다. 1.94 at%의 알루미늄이 함유되었을 때 그림 1에서는 NiO와 AZO의 두께 단차가 거의 존재하지 않으며 열처리를 한 후에 미세구조의 변화를 관찰되지 않는 것은 NiO의 cubic 구조와 AZO의 hexagonal 구조가 동시에 결정화되는 과정에서 발생하는 격자왜곡으로 사료된다. 하지만 2.19 at% 알루미늄을 함유한 박막은 NiO 결정화 온도에서 약간의 결정화를 보이며 400 °C에서는 큰 변화가 관찰되지 않았다. 알루미늄 함량이 2.19 at%일 경우 박막에 AZO가 NiO보다 많이 함유되게 되는데 열처리로 인해 발생하는 추가적인 운동에너지는 NiO가 주위의 AZO로부터 산소공급 받는 것을 촉진시

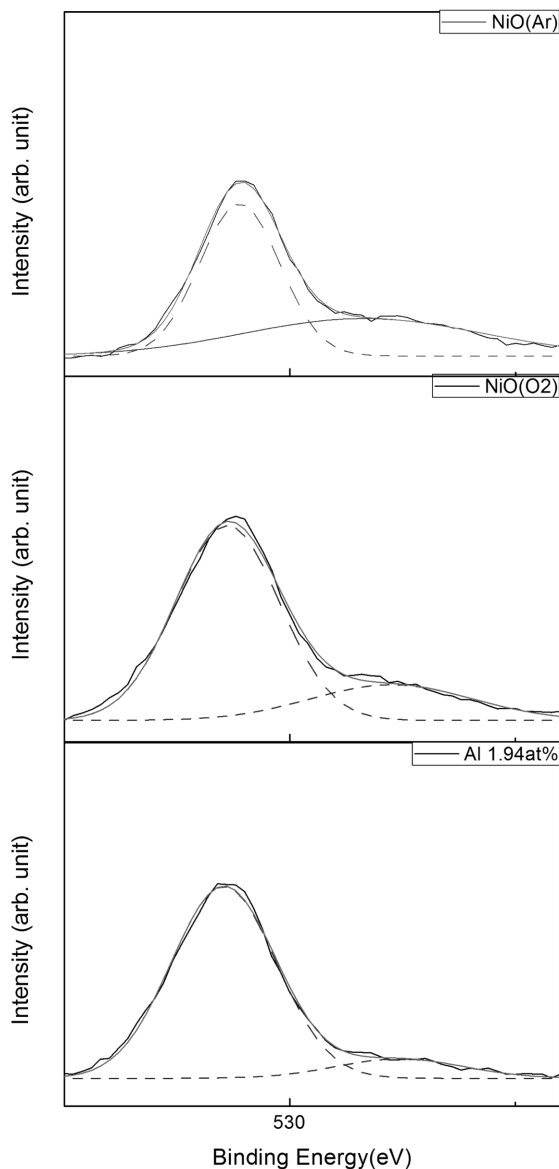


Fig. 5. Deconvolution of O1s(NiO) and O1s(Ni₂O₃) spectra for NiO deposited in Ar atmosphere, NiO deposited in oxygen atmosphere and 1.94 at% NiO-AZO thin films.

켜 결정화가 진행된 것으로 사료된다.

3.3 화학적 결합 특성

그림 4는 알루미늄과 산소의 결합상태를 나타내는 XPS 데이터이다. AZO 단일막의 경우 Al₂O₃의 결합에너지와 일치하는 결합에너지 피크가 74.6 eV에서 나타난다. 이는 알루미늄이 AZO의 ZnO모재에 존재하는 아연원자와의 치환고용과정에서 발생하는 결합상태이다. 하지만 혼합 박막들에서는 알루미늄과 산소의 결합이 관찰되지 않으며 알루미늄이 치환고용되면서 전자 캐리어를 발생시키지 않는다는 것을 확인할 수 있다.

그림 5는 알곤 가스를 이용하여 증착한 NiO, 산소 가스를 이용하여 증착한 NiO 그리고 1.94 at% 알루미늄이 함유된 NiO-AZO 박막의 산소와 니켈의 결합상태를 나타내는 XPS 데이터이다. 모든 박막들은 결합에너지 529.5 eV, 531.1 eV에서 각각 NiO와 Ni₂O₃ 결합에너지와 일치하는 결합에너지 피크가 관찰되었다. 알곤에서 Ni₂O₃ 피크가 가장 크게 관찰되었으며 이는 스퍼터링 과정에서 발생하는 산소의 re-sputter로 인해 상대적으로 산소와 결합된 니켈이 줄어드는 과정에서 나타나는 것으로 사료된다. 산소를 이용하여 스퍼터링한 NiO는 산소와 결합되는 니켈이 상대적으로 많아지기 때문에 더 낮은 Ni₂O₃ 피크 강도를 보였으며 NiO-AZO 박막은 더욱 낮은 Ni₂O₃ 피크 강도를 보임으로서 산소공급이 기존의 스퍼터링법으로 증착한 막에 비하여 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

코스퍼터링법을 사용하여 유리기판 위에 NiO-AZO 박막을 증착하여 알루미늄 함량에 따른 구조적, 화학적 결합 특성을 분석한 본 연구를 정리하면 다음과 같다.

- 1) NiO-AZO 박막 속의 알루미늄 함량은 AZO 타겟의 파워에 비례하여 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- 2) XRD 분석 결과 NiO-AZO 혼합 박막은 산소 최밀충진면 (111)이 우선성장하는 패턴을 보임으로서 ZnO보다 더 높은 결합엔탈피를 가진 NiO가 산소공급을 많이 받았다는 것을 확인할 수 있었다.
- 3) 알루미늄이 2.19 at% 함유된 NiO-AZO 박막은 열처리했을 경우 추가적인 운동에너지를 받아서 결합엔탈피 차이로 인한 산소공급이 촉진되는 것을 XRD 결과를 통해 확인할 수 있었다.
- 4) XPS 데이터를 통해 알루미늄과 산소가 결합되지 않은 것을 확인할 수 있었고 알루미늄이 치환고용되어 전자 캐리어를 발생하지 않는다는 것을 확인할 수 있었다. 산소와 니켈의 경우 1.94 at% 알루미늄이 함유된 NiO-AZO 박막에서 가장 낮은 Ni₂O₃ 피크가 관찰되었고 이는 막 속에 과잉의 산소공급을 통한 산소와 결합하지 않은 니켈금속의 양이 감소했기 때문이라고 생각된다.

이상 분석결과로부터 NiO의 ZnO보다 높은 결합엔탈피로 인하여 AZO로부터 NiO로 과잉의 산소공급이 진행되는 과정에서 p형 전기전도성이 향상될

것으로 기대되며 본 연구에서 언급한 결합엔탈피의 개념은 고품질의 p형 반도체를 제작하는 새로운 방법으로 응용되어질 것으로 예상된다.

후 기

본 연구는 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. J. A. Dirksen, K. Duval, T. A. Ring, *Sens Actuators B Chem.* 80 (2001) 106.
2. I. M. Chan, T. Y. Hsu, F. C. Hong, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1899.
3. M. Kitao, K. Izawa, K. Urabe, T. Komatsu, S. Kuwano, S. Yam, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 6656
4. J. Y. Park, J. W. Bae, S. W. Hwang, K. D. Kim, Y. A. Cho, J. S. Jeon, D. S. Choi, K. Y. Yeom, *J. Korean Vacuum Soc.* 8 (1999) 507.
5. C. J. Tun, J. K. Sheu, B. J. Pong, M. L. Lee, M. Y. Lee, C. K. Hsieh, C. C. Hu, G. C. Chi, *IEEE Photon. Technol. Lett.* 18 (2006) 1041
6. S. H. Cho, J. H. Park, S. C. Lee, W. S. Cho, J. H. Lee, H. H. Yon, P. K. Song, *J. Phys. Chem. Solids* 69 (2008) 1334.
7. H. R. Kim, D. H. Kim, S. H. Lee, G. H. Lee, J. Kor. Inst. Surf. Eng. 42 (2009) 128.
8. S. E. Park, S. H. Park, L. Jie, P. G. Song, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* 41 (2008) 142.