

Si 첨가물이 ZnO의 전기적, 광학적 특성에 미치는 영향

김준식¹, 장건익^{1,a}

¹ 충북대학교 신소재공학과

The Effect of Electrical and Optical Characteristics on ZnO Thin Film with Si Dopant

Jun-Sik Kim¹ and Gun-Eik Jang^{1,a}

¹ Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received April 8, 2011; Revised May 13, 2011; Accepted May 19, 2011)

Abstract: ZnO is an n-type semiconductor with a wide band gap near 3.37 eV. It was known that ZnO films with a resistivity of the order of 10^{-4} Ω cm is not easy to obtain. 1, 3, and 5wt% Si element were added into ZnO in order to improve the electrical and optical characteristics. The Si-doped ZnO (SZO) was grown on a glass substrate by radio frequency (RF) magnetron sputtering at the temperature range from 100 to 500°C. X-ray diffraction (XRD) patterns of SZO film showed preferable crystal orientation of (002) plane. It was confirmed that the lowest resistivity of the SZO films was 2.44×10^{-3} Ω cm and SZO films were significantly influenced by the working temperature. The average transmittance of the films was over 80% in the visible ranges.

Keywords: SZO, Crystal orientation, Resistivity, Transmittance

1. 서 론

최근 태양광 산업과 평판 디스플레이 산업의 확대에 의하여 전기 전도성 및 투과율이 우수한 투명 전도막에 대한 연구가 광범위하게 진행되고 있다. 투명 전도성 산화물 박막은 가시광 영역에서의 높은 투과율과 전기 전도성을 동시에 가지기 때문에 LCD, PDP, OLED 등 다양한 표시소자의 핵심재료인 투명전극으로 사용되어지고 있다. 특히, 산화인듐에 산화주석을 도핑한 ITO (indium tin oxide)는 다른 투명 전도성 산화물과 비교해서 박막특성이 뛰어나기 때문에 투명 전극재료로써 가장 많이 사용되고 있다 [1,2].

그러나 ITO의 원료인 금속 In은 자원의 한계성 때

문에 다른 재료와 비교하여 고가이며 향후 수급불안에 따른 대폭적인 가격상승 및 수소 플라즈마에 노출시 열화되는 단점을 가지고 있기 때문에 이에 대체 가능한 불순물을 도핑한 ZnO계 TCO (transparent conductive oxide) 박막이 많이 연구되고 있다.

ZnO는 II-IV 화합물 반도체로 hexagonal wurtzite 구조이며 3.37 eV의 넓은 밴드갭 에너지를 가지는 직접형 반도체이다. 또한 산소공공과 침입형 아연으로 인한 구조적인 결함을 가지고 있어 전형적인 n형 반도체 특성을 나타낸다. 불순물이 도핑되지 않은 ZnO는 대기 중 시간의 경과에 따라 Zn과 O의 금속 환원 반응을 일으키는 문제점과 낮은 캐리어 농도로 인하여 큰 비저항 특성을 나타낸다. 이러한 문제점을

a. Corresponding author; gejang@chungbuk.ac.kr

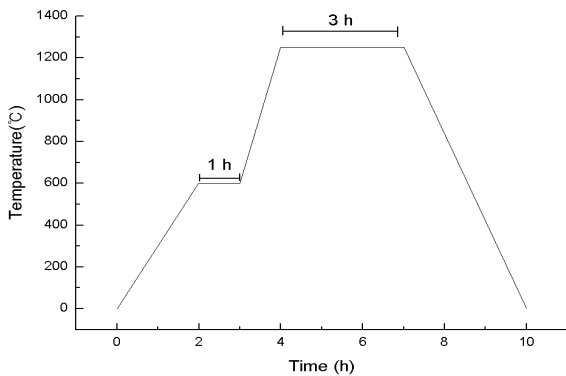


Fig. 1. Heat treatment condition of SZO target.

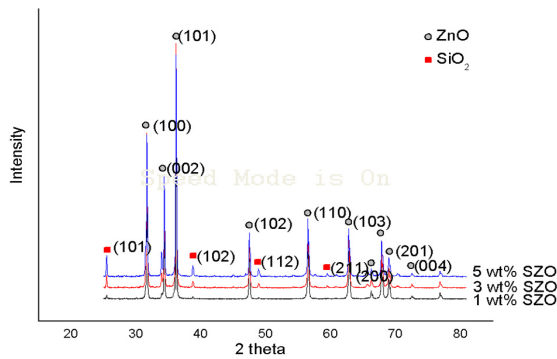


Fig. 2. XRD patterns of SZO target.

Table 1. Sputtering conditions of SZO films.

Material	SZO(1, 3, 5 wt%)
Substrate	slide glass
Base pressure(torr)	1.0×10^{-5}
Working pressure(torr)	2.8×10^{-2}
RF Power(W)	100
Gas flow	Ar ; 50 sccm
Substrate Temp(°C)	100~500

해결하기 위해 Al, Ga, B과 같은 3족 원소를 ZnO에 도핑하여 전기 광학적 성질을 향상시킬 수 있다. 또한 ITO에 비해 저비용으로 제작이 가능하며 높은 광투과성과 전도성을 가지므로 실용적인 투명전도막으

로 기대된다 [3-5].

본 연구에서는 기존 투명전극으로 사용되는 ITO의 경제적 문제해결을 위하여 대체 가능물질로 유망한 ZnO에 IV족 원소인 Si을 1, 3, 5 wt%의 비율로 첨가하여 타겟을 제작하고 첨가된 불순물 및 그 함량과 증착 온도 변화에 따른 박막의 특성을 비교 분석하였다. XRD를 통하여 결정성을 분석 하였으며 SEM을 이용하여 미세 구조 및 표면 거칠기, 광도계를 이용하여 투과율, 그리고 홀 효과 측정으로 전기 비저항, 홀 이동도, 캐리어 농도를 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1 타겟제작

ZnO에 Si⁴⁺첨가물에 따른 특성 변화를 알기 위하여 ZnO(순도 99.99%, 고순도 화학-일본), SiO₂(순도99.99%, 고순도 화학-일본)의 분말을 혼합하여 2" 타겟을 제조하였다. 먼저 ZnO : SiO₂의 분말을 각각 99:1, 97:3, 95:5 wt %로 칭량한 후 분말, ZrO₂ ball, 에탄올을 1:1:1의 비율로 넣고 혼합하였다. 볼밀은 120 rpm에서 24 h 동안 실시하였으며 볼밀 후 48 h 동안 건조시켰다. 혼합된 분말은 press 장비를 사용하여 500 Kgf의 힘으로 1차 press과정을 거치고 CIP (cold isostatic press) 장비를 사용하여 1,600 Kgf의 힘으로 2차 press한 후 1,250°C에서 3시간 소결시켰다. 그림 1은 열처리 과정을 나타낸 그림이다.

2.2 박막증착

본 실험에서는 RF magnetron sputtering 장비를 이용하여 ZnO 박막을 제작 하였다. 기판으로는 slide glass (paul marienfeld gmbh & Co, KG - Germany, 76×26×1 mm)를 사용하였다. 먼저 로타리 펌프로 1.0×10^{-2} torr까지 진공을 유지시킨 후 터보펌프로 초기 진공 1.0×10^{-5} torr 이하까지 진공 상태를 유지하였다. 플라즈마용 활성화 가스로는 Ar을 사용 하였으며 MFC (mass flow controler)로 가스 유입량을 50 sccm으로 유지시키며 작업 진공을 2.8×10^{-2} torr가 되도록 하였다. RF power는 100 W, 기판 온도는 100°C 에서 500°C로 변화 시켜 온도에 따른 전기적, 구조적, 광학적 특성을 분석하였다. 표 1은 SZO 박막의 증착 실험 조건을 나타낸 표이다.

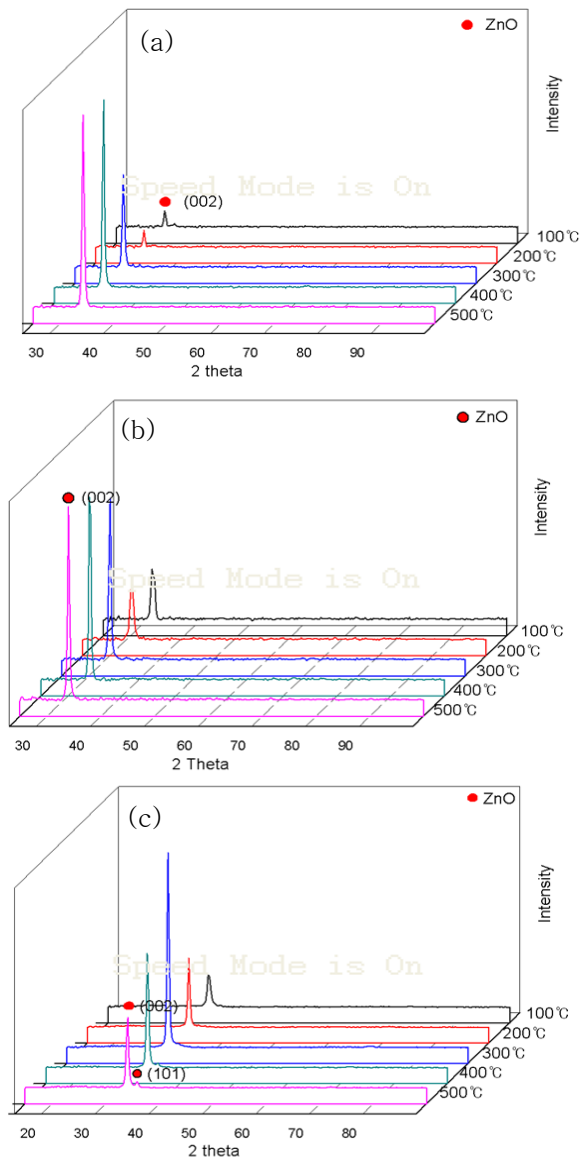


Fig. 3. XRD diffraction patterns of SZO films; (a) 1SZO (b) 3SZO (c) 5SZO.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD 분석 결과

SZO 박막의 결정성 및 온도증가에 따른 경향성을 확인하기 위하여 XRD 분석을 진행하였다.

그림 2는 ZnO에 SiO₂를 1, 3, 5 wt% 첨가한 타겟 (SZO)의 XRD 분석 결과이다. 분석 결과 34.36도에서

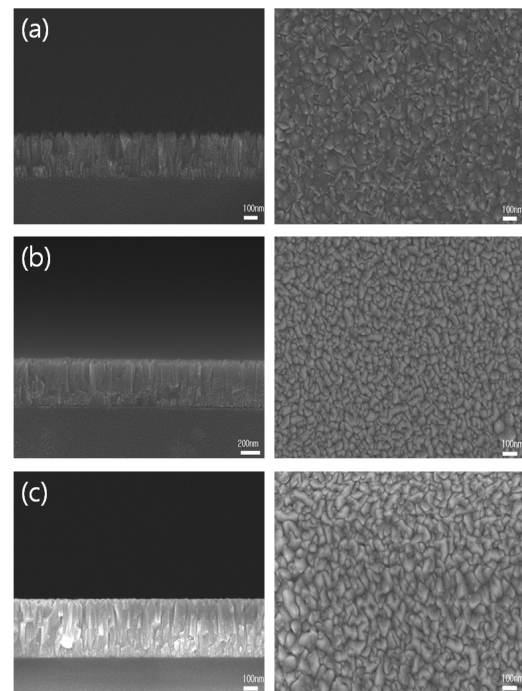


Fig. 4. SEM images of SZO films; (a) 1SZO (b) 3SZO (c) 5SZO.

ZnO(002) 주 피크를 관측 되었다. 1, 3, 5 SZO 모두 동일한 2θ에서 (002)피크가 나타났으며, SiO₂의 피크 또한 부분적으로 관측되며 SiO₂의 첨가량이 크게 증가함에 따라 SiO₂ (101), (102), (112) 등의 피크 강도도 증가함을 확인할 수 있었다. IV족 원소인 Si는 ZnO 결정 내의 Zn 자리에 Si가 치환되지 않고 SiO₂ 화합물 상태로 결정 내에서 별개로 성장함을 의미하며 분순물의 양이 일정량을 초과 시 ZnO의 성장을 방해함을 알 수 있었다.

그림 3은 증착온도를 달리하며 IV족 원소인 Si를 1, 3, 5 wt% 첨가한 ZnO 박막의 XRD 분석 결과이다. 1, 3 wt%의 Si를 첨가한 ZnO의 경우 증착 온도 증가에 따라 ZnO (002) 피크의 강도가 증가함을 확인할 수 있었다. 5 wt%의 Si를 첨가한 ZnO의 경우 증착온도 증가에 따라 (002) 피크는 증가하다가 300°C 이후에는 다시 감소하는 경향을 나타내는데 이는 온도 증가에 따라 첨가된 SiO₂가 ZnO의 성장을 방해하기 때문으로 사료된다 [6]. 이러한 분석은 타겟 XRD 분석결과에서 알 수 있는 바와 같이 SiO₂의 피크는 관찰되지 않았지만 온도증가에 따라 고용의 한계

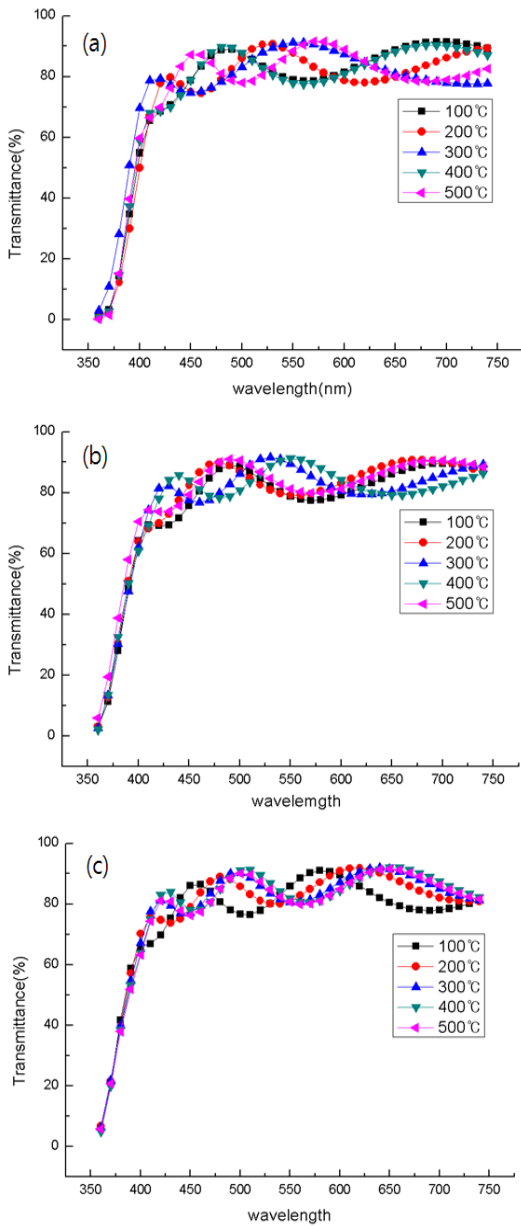


Fig. 5. Transmittances of SZO films; (a) 1SZO (b) 3SZO (c) 5SZO.

치를 초월 시 SiO₂가 결정화됨으로써 ZnO의 성장을 방해하며 독자적으로 SiO₂의 결정화가 일어났으리라 판단된다. 1SZO의 경우 34.19°, 3SZO는 34.11°. 5SZO는 33.95°값을 나타내었다. 5SZO의 경우 온도 증가에 따라 (002) 피크 외에 (101)피크가 관측되었는데 이는 첨가된 SiO₂의 영향으로(002)면 성장이 방해되었다고 판단된다.

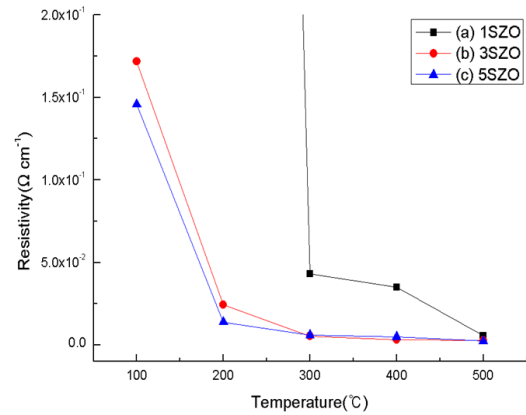


Fig. 6. Resistivities of SZO films; (a) 1SZO (b) 3SZO (c) 5SZO.

3.2 미세구조 분석

SZO film의 미세 구조를 분석하기 위하여 SEM 분석을 하였다. 단면으로 두께 및 성장 상태, 미세 구조를 분석하였으며 표면의 입자 크기 및 표면 거칠기를 분석하였다. 그림 4는 온도가 300°C일 때 Si가 1, 3, 5 wt% 첨가된 ZnO의 단면, 표면의 SEM 분석 결과이다. 단면은 4만 배율, 표면은 5만 배율로 측정하였으며 대략 300 nm 정도의 두께를 확인하였다. 단면 측정 결과 결정성장도 수직 방향으로 이루어짐을 확인할 수 있었다. 1SZO의 표면 SEM 분석 결과 100°C의 온도에서 증착한 박막의 경우 입자 사이지는 100 nm 정도의 크기였지만 온도 증가에 따라 500°C에서는 300 nm 이상의 크기를 나타냈다. 3SZO와 5SZO의 경우도 마찬가지로 100°C에서는 대략 100 nm 정도의 입자 크기는 500°C에서는 대략 300 nm 이상의 크기를 확인할 수 있었다.

3.3 투과율 분석

그림 5는 온도 증가에 따라 Si가 1, 3, 5 wt% 첨가된 ZnO film의 가시광선 영역에서 파장에 따른 투과율을 나타낸 그래프이다.

1SZO의 경우를 보면 100°C에서 증착한 박막은 650 nm에서 85% 이상, 200°C에서는 550 nm에서 85% 이상의 투과율을 보였다. 온도 증가에 따라 점차 높은 투과율을 나타낸 파장영역이 단파장 영역으로 변화됨을 알 수 있다.

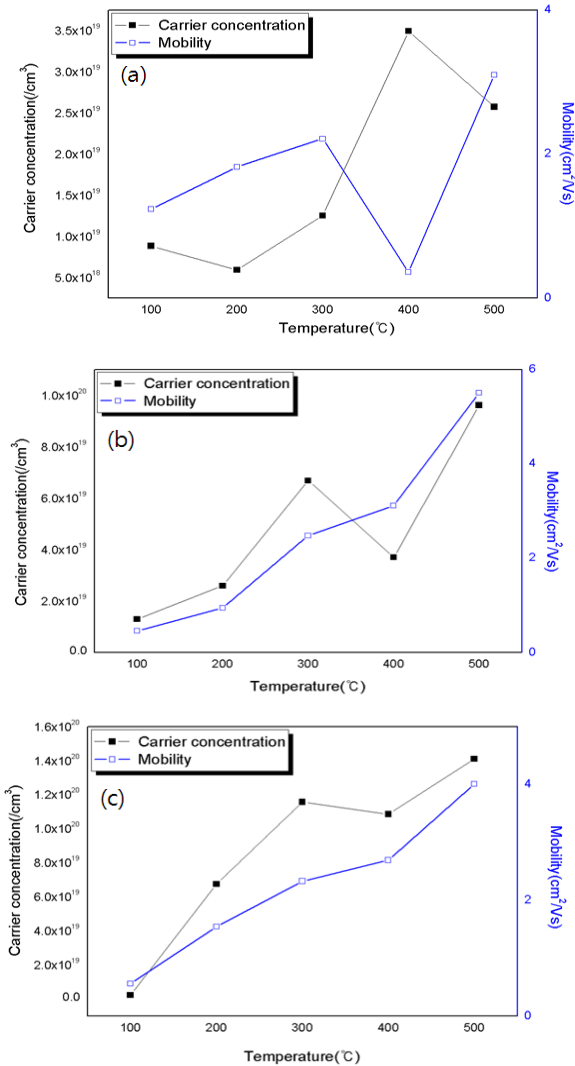


Fig. 7. Hall mobility and carrier concentration of GZO films; (a) 1SZO (b) 3SZO (c) 5SZO.

3, 5SZO의 경우도 마찬가지로 온도 증가에 따라 높은 투과율을 나타내는 투과파장이 점차 단파장 영역으로 변하는 것을 볼 수 있다. 이는 온도 증가에 따라 광학적 밴드갭이 넓어지기 때문이라 판단된다. 평균 80% 정도의 투과율을 나타냈으며 TCO로써 적용 가능한 투과율로 판단된다.

3.4 전기적 특성 분석

그림 6은 SZO 박막의 비저항을 나타낸 그래프이다. 온도 증가 및 Si 첨가량이 증가할수록 비저항은

감소하는 경향을 나타냈다. 1SZO는 100°C에서 213.3 Ωcm의 비저항 값을 보였으며 상대적으로 고온인 500°C에서는 ~10⁻² Ωcm 정도의 비저항 값을 보였다. 3SZO의 경우에도 온도증가에 따라 비저항 값은 점차 낮게 측정 되었으며 500°C에서 최소값 2.8×10⁻³ Ωcm이었다. 최저 비저항 값은 5SZO를 500°C에서 증착한 박막으로 2.44×10⁻³ Ωcm 이었다. 그림 7은 SZO 박막의 이동도 및 캐리어 농도분석 결과로 온도 증가 및 Si 첨가량 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다. 하지만 일정 온도 이상에서 이동도 및 캐리어 농도는 다시 감소하는 경향을 나타내는데 이는 일정 온도 이상에서 Zn 이온, 불순물, 산소 공공이 한계치 이상 많아져 박막 내 전자 중성을 맞추기 위하여 박막 내에 Zn 공공이 생성되어 전기 전자 수를 감소시키고 전자 이동을 막는 trap center로 작용하여 이동도를 감소시키기 때문이라고 판단된다 [7]. 최대 캐리어 농도는 5SZO에서 1.412×10²⁰/cm³, 최대 이동도는 3SZO에서 5.508 cm²/Vs를 보였다.

4. 결론

본 연구에서는 ZnO에 IV족 원소인 Si(1, 3, 5 wt%)을 첨가한 SZO 타겟을 제조하고 RF magnetron 장비를 활용하여 박막을 증착한 후 온도 및 첨가물의 함량에 따른 전기적, 구조적, 광학적 특성을 비교, 분석 하였다. XRD를 이용하여 SZO 박막의 결정성을 분석한 결과 모든 박막에서 ZnO (002) 주피크를 관측하였으며 온도 증가에 따라 (002) 피크의 세기가 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타냈다. 500°C의 온도에서 첨가물이 많은 경우(3, 5 wt%) 첨가물에 의한 격자 변형이 일어나 (101)피크도 관측 할 수 있었다. SEM을 이용하여 미세 구조 및 두께를 분석한 결과 SZO 박막은 대략 300 nm의 두께로 증착 되었으며 수직 성장한 모습을 확인할 수 있었다. 온도 증가에 따라 입자 크기가 점차 증가함을 확인하였다. SZO 박막의 투과율 분석 결과 모든 박막은 가시광선 영역에서 80% 이상의 투과율을 나타냈으며 온도, 첨가된 불순물 함량에 의한 투과율 상승 혹은 저하는 관측되지 않았다. SZO 박막의 비저항, 홀 이동도, 캐리어 농도를 분석한 결과 첨가된 불순물의 함량이 많을수록, 증착 온도가 높을수록 비저항 값은 작게 나타났다. 가장 낮은 비저항 값은 5SZO에서 2.44×10⁻³ Ωcm 값을 나타냈다. 온도가 증가할수록 홀 이동도, 캐리어

농도는 증가하다가 일정 온도 이상에서 감소하는 경향을 나타냈다. 캐리어 농도는 $1,412 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, 최대 이동도는 $5,508 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 보였다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] M. Miyazaki, K. Sato, A. Mitsui, and H. Ishimura, *J. Non-Crystal. Solids.*, **218**, 323 (1997).
- [2] T. Minami, *Thin Solid Films*, **516**, 5822 (2008).
- [3] Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, L. P. Zhu, J. R. Wang, and B. H. Zhao, *Mater. Lett.*, **61**, 2460 (2007).
- [4] B. D. Ahn, S. H. Oh, C. H. Lee, G. H. Kim, H. J. Kim, and S. Y. Lee, *J. Crystal Growth*, **309**, 128 (2007).
- [5] J. H. Park, J. M. Shin, S. Y. Cha, J. W. Park, and S. E. Jeong, *J. Korean. Phys. Soc.*, **49**, 584 (2006).
- [6] W. J. Cho, S. J. Kang, and Y. S. Yoon, *J. Kor. Inst. Electron. Eng.*, **47**, 6 (2010).
- [7] J. F. Chang and M. H. Hon, *Thin Solid Films*, **386**, 79 (2001).