

Atomic Layer Deposition으로 증착된 Al-doped ZnO Film의 전기적, 구조적 및 광학적 특성 분석

임정수¹, 정광석¹, 신흥식¹, 윤호진¹, 양승동¹, 김유미¹, 이희덕¹, 이가원^{1,a}

¹ 충남대학교 전자전파정보통신공학과

Electrical, Structural and Optical Characteristic Analysis of Al-doped ZnO Film Deposited by Atomic Layer Deposition

Jung-soo Lim¹, Kwang-Seok Jeong¹, Hong-Sik Shin¹, Ho-jin Yun¹, Seung-Dong Yang¹,
Yu-Mi Kim¹, Hi-Deok Lee¹, and Ga-Won Lee^{1,a}

¹ Department of Electronics Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received February 22, 2011; Revised May 10, 2011; Accepted May 23, 2011)

Abstract: Al-doped ZnO film on glass substrate is deposited by ALD in low temperature, using 4-step process (DEZ-H₂O-TMA-H₂O). To find out the optimal film condition for TCO material, we fabricate Al-doped ZnO films by increasing Al doping concentration at 100°C, so that the Al-doped film of 5 at% shows the lowest resistivity ($1.057 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) and the largest grain size (38.047 nm). Afterwards, the electrical and physical characteristics in Al-doped films of 5 at% are also compared in accordance with increasing deposition temperature. All the films show the optical transmittance over 80% and the film deposited at 250°C demonstrates the superior resistivity ($1.237 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$).

Keywords: ZnO, Al films, TCO, Atomic layer deposition

1. 서론

투명 전도성 박막 (transparent conducting oxide, TCO)은 높은 전기전도도 및 높은 광투과율을 갖고 있어서 빛을 이용하는 광소자에 있어서 매우 중요한 역할을 하고 있다. 특히, 청색/자외선 LED 소자와 자외선 레이저, 태양전지, 유기발광다이오드 (OLED)등의 전극재료로써 주목을 받고 있다 [1-3]. 지금까지 널리 사용되어온 투명 전도막 재료는 ITO ($\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$)로, 높은 투과성과 뛰어난 전기적 특성을 갖는 우수한 것으로 알려져 있지만, 원료 물질인 인듐의 생산 단가가 높고, 플라즈마에 노출되는 경우 열화로 인하여 특성이 변

하며, 독성을 가지고 있다는 문제점을 가지고 있다 [4].

ZnO는 상온에서 3.37 eV의 넓은 밴드갭을 갖는 직접 전이형 II-VI족 화합물 반도체로써, 산소 빈자리 또는 격자 내 Zn 원자의 내부 격자 결함에 의하여 불순물이 첨가되지 않은 상태에서도 n형의 전도성을 나타내는 물질로 알려져 있다. 순수한 ZnO는 투명 전도성 박막으로 사용하기에 전기 전도도가 낮기 때문에 전기 전도도를 증가시키기 위해 여러 가지 불순물을 첨가시키는 방법을 사용하고 있으며, 대체로 III족 원소인 Al, Ga, In등의 불순물을 첨가하여 전기 전도도를 증가시키는 방법이 보고되고 있다 [5]. 본 논문에서는 ZnO의 전기적 전도도를 증가시키기 위해 Al을 불순물로 사용하여 Al-Doped ZnO (AZO)를 제작하

였다. AZO는 적외선과 가시광선 영역에서 높은 투과성과 전기 전도성을 가지면서, 플라즈마에 대한 내구성이 우수하고, 또한 낮은 온도에서 공정이 가능하며, 원재료의 가격이 비교적 저렴하다는 장점을 갖고 있어서 투명 전극재료 영역에서 ITO를 대체할 잠재력을 갖고 있다 [4]. AZO film을 증착하는 방법으로는 졸겔법 (Sol-Gel method), 펄스 레이저 증착법 (pulsed laser deposition), 유기금속화학기상증착법 (metalorganic chemical vapor deposition), 스퍼터링 (sputtering), 원자층 증착법 (atomic layer deposition) 등이 있다 [6-13]. 특히 ALD의 경우 얇고 균일한 박막을 얻을 수 있고 박막의 조성비를 자유롭게 제어할 수 있는 장점이 있으나, 저온에서 증착된 고품질 박막에 대한 연구는 아직까지 미미하다. 이에 본 논문에서는 ALD를 이용하여 증착온도를 100°C까지 낮춘 Al-doped ZnO의 특성 및 박막성장시의 온도 의존성에 대해 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

ALD를 AZO film을 이용하여 glass위에 증착하는데 있어서 ZnO증착용 전구체는 DEZn (diethylzinc, $Zn(CH_2CH_3)_2$), 반응물질로는 H_2O 가 사용 되었으며, Al_2O_3 증착용 전구체는 TMA (trimethylaluminium, $Al(CH_3)_3$), 반응 물질로는 H_2O 가 사용되었다.

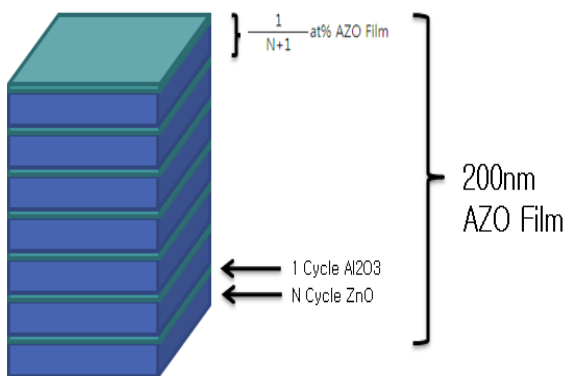


Fig. 1. Schematic diagram of the film stack used to make AZO films by ALD method.

그림 1은 본 실험에서 적용한 AZO의 증착 구조를 나타낸 모식도이다. 그림에서 보는 바와 같이 피지가

스는 N_2 를 이용하여 $DEZn \rightarrow N_2 \rightarrow H_2O \rightarrow N_2 \rightarrow TMA \rightarrow N_2 \rightarrow H_2O \rightarrow N_2$ 순으로 DEZn와 TMA의 비율이 99 : 1(1 at%), 49 : 1(2 at%), 24 : 1(4 at%), 19 : 1(5 at%), 9 : 1(10 at%)의 조건으로 2000 Å의 AZO film을 형성하였다. 이때 공급되는 DEZn, TMA, H_2O , N_2 의 양은 독립적인 MFC (mass flow controller)를 사용하여 조절했다. 기판은 두께가 0.5 mm이고 넓이가 10 mm×10 mm인 유리 기판을 사용하였고, 기판 표면의 유기물을 제거하기 위해 아세톤과 DI (deionized water)로 각각 30분 동안 초음파 세척을 진행하였다. 그 후 질소 가스로 물기를 제거하고 150°C의 oven에서 1시간 동안 잔여 물기를 제거하였다. 이렇게 증착된 AZO film의 전기적 특성은 hall effect장비 (ECOPIA社의 HMS-3,000)를 이용하여 carrier concentration, mobility, resistivity를 측정했다. 그리고 박막의 구조적 특성 분석을 위해 $\lambda=1.541874 \text{ \AA}$ 인 Cu $K\alpha_1$ 방사선을 이용하여 30°에서 60°의 범위에서 2θ step size는 0.025°로 XRD 분석을 수행하였다. 또한 박막 표면의 RMS roughness는 AFM을 사용해서 측정하였고, 광학적 특성분석은 UV-spectrophotometer를 이용하여 가시광선 영역(380 nm - 780 nm)에서 광 투과도를 측정했다.

3. 결과 및 고찰

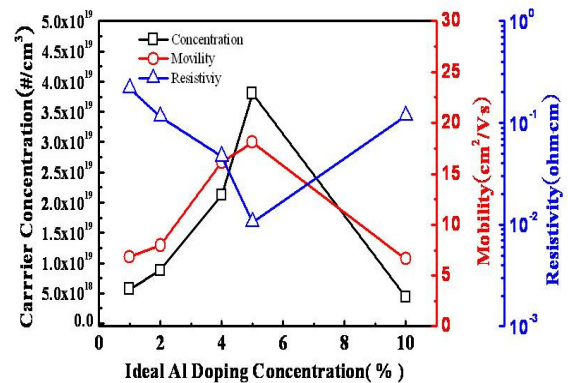


Fig. 2. The variation of carrier concentration, mobility and resistivity as a function of at% Al doping for AZO films deposited at 100°C.

그림 2는 형성된 AZO film을 hall effect 장비를 이용하여 측정한 carrier concentration, mobility, resisti

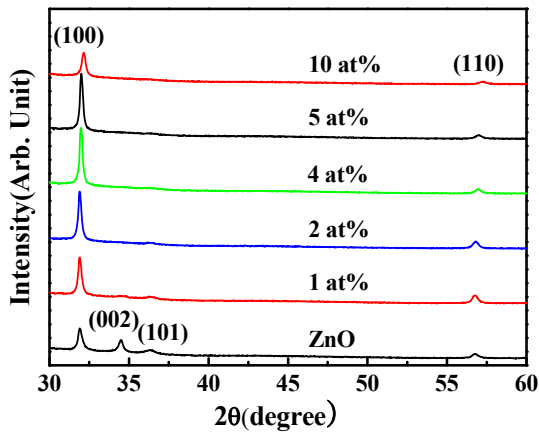


Fig. 3. XRD patterns as a function of at% Al doping for AZO films deposited at 100°C.

vity의 결과를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 1 at%의 Al 도핑된 film에서 5 at%의 Al 도핑된 film까지는 carrier concentration, mobility, resistivity가 좋아지는 경향을 보였으며, 10 at%의 Al 도핑된 film의 경우 carrier concentration, mobility, resistivity가 나빠지는 특성을 볼 수 있다. 결과적으로, 100°C에서 증착된 AZO film의 경우 5 at%에서 carrier concentration은 $3.8 \times 10^{19} \text{ #/cm}^{-3}$, mobility는 $18.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이고, resistivity는 $1.06 \times 10^{-2} \text{ }\Omega\cdot\text{cm}$ 로서 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

위의 결과의 원인을 찾기 위해서 XRD 분석을 수행했다. 그림 3은 100°C에서 만들어진 AZO film의 Al 도핑 농도별 XRD 특성이다. Al 도핑되지 않은 ZnO의 경우 (100), (002), (101), (110) 방향의 peak가 관찰되었다. Al doping 농도가 증가함에 따라서 (100) peak의 각도가 1 at%에서 10 at%로 증가하는 동안 31.91° 에서 32.16° 로 peak의 각도가 커지는 것을 확인할 수 있었으며, (002), (101) 방향의 peak가 사라지고 (100) 방향의 peak와 (110) 방향의 peak가 관찰되었다. 도핑농도가 증가함에 따라 (100) peak의 크기가 증가한 이유는 원자반경이 더 작은 Al^{3+} 가 Zn^{2+} 자리에 대치되면서 d-value가 작아지기 때문이다. 즉, 그림 4와 같이 d-value에서 계산되어진 격자 상수 a가 도핑농도가 증가함에 따라 선형적으로 감소한다는 사실로부터 설명될 수 있다 [14]. 또한 (110) 방향의 특성은 작게 나타나는 반면 (100) 방향의 특성은 5 at%에서 가장 크게 나타났으며 10 at%에서는 다시 작아지는 특성을 보였으며, 이러한 결과는 Parag Banerjee

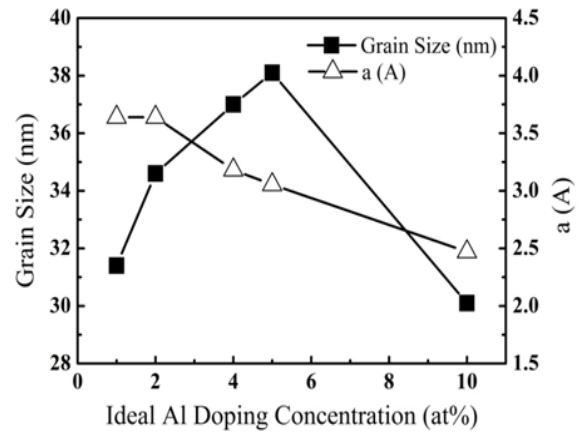


Fig. 4. The variation of grain size and lattice constant a as a function of at% Al doping for AZO films deposited at 100°C.

등에 의해 연구된 내용과 같음을 알 수 있다 [15]. 그리고 이상의 XRD 측정결과를 바탕으로 아래 Scherrer의 공식을 이용하여 결정립 크기가 계산되었다.

$$D = \frac{0.89\lambda}{(B \times \cos\theta_B)} \tag{1}$$

여기서 D는 결정립 크기, λ 는 x-ray 파장으로 본 실험에서는 $\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$ 인 Cu $K\alpha_1$ 방사선을 사용하였다. 여기서, B는 반각폭, θ_B 는 Bragg's angle이다.

그림 4에서 보는 것과 같이 Al의 농도가 증가함에 따라 결정크기가 증가하였고, 특히 5 at%의 Al이 도핑된 박막에서 38.047 nm로 가장 큰 값을 보였다. 하지만, 10 at%의 Al이 도핑된 박막에서는 29.223 nm로 다시 작아지는 특성이 관찰되었다.

그림 5는 AFM을 이용하여 $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}^2$ 의 넓이로 측정된 RMS roughness 측정 결과이다. 1 at%의 Al이 도핑된 AZO film의 RMS는 34.2 Å이었으며, 5 at%의 Al이 도핑된 AZO film의 RMS는 15.19 Å으로 크기가 감소했다. 그러나 10 at%의 Al이 도핑된 AZO film의 경우 16.16 Å으로 크기가 다시 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 film의 전도도를 감소시킬 수 있는 국부적으로 높은 Al 농도에 의해 생성된 비정질 절연 물질 (Al_2O_3)이 존재하는 영역 때문으로 설명될 수 있다 [14]. 그리고 5 at%의 Al이 도핑된 AZO film에서 XRD peak 및 grain size가 가장 컸으며, RMS

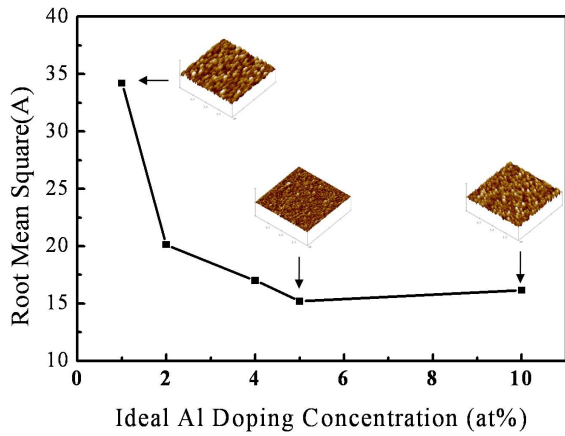


Fig. 5. AMF images as a function of at% Al doping for AZO films deposited at 100°C.

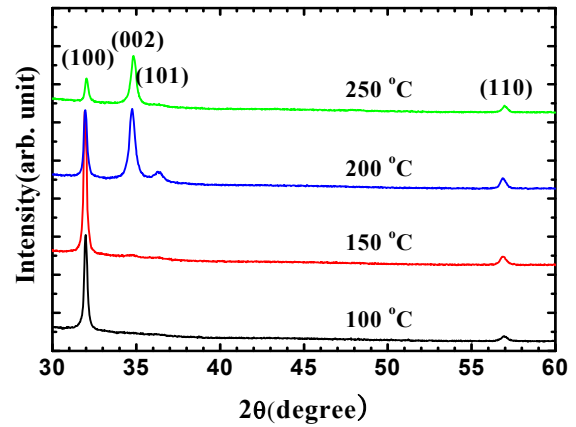


Fig. 7. XRD patterns as a function of deposition temperature for 5 at% AZO film.

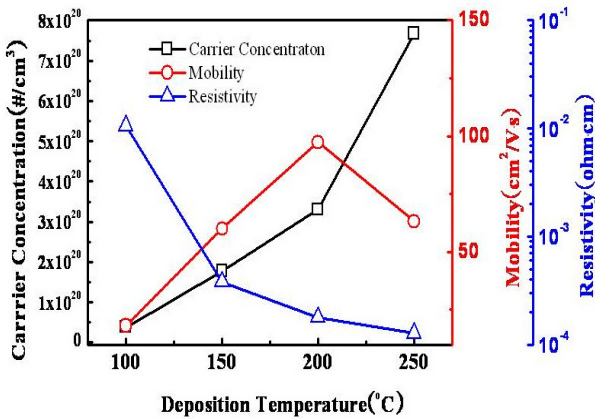


Fig. 6. The variation of carrier concentration, mobility and resistivity as a function of deposition temperature for 5 at% AZO film.

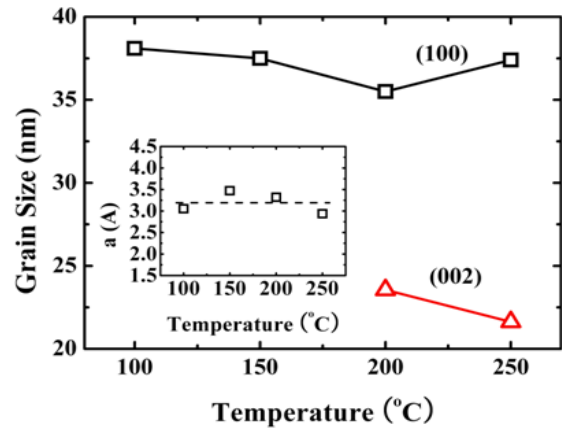


Fig. 8. The variation of grain size and lattice constant *a* (inset) as a function of deposition temperature for 5 at% AZO film.

roughness가 가장 작았다. 이러한 결과들은 열진동과 불순물, 결함에 따라 저항이 달라지는 전기 전도도에 관한 Matthiessen의 법칙과 일치한다. 더 매끄러운 표면에 결정화된 film은 더 적은 carrier scattering과 더 높은 mobility를 만들게 되고 이로 인해 conductivity가 향상되게 된다.

그림 6은 5 at%의 AZO film을 100°C에서 250°C까지 50°C씩 온도를 증가시키면서 전기적 특성을 확인하였다. 온도가 증가함에 따라서 carrier concentration은 증가하였으며, resistivity는 감소하는 경향성을 보였다. 하지만 mobility는 200°C에서 97.43 cm²/V·s로 가장 높은 값을 가졌으며, 200°C 이상으로 온도가 증가

함에 따라 mobility가 감소하는 경향을 보였다.

그림 7은 AZO 5 at%의 증착온도별 XRD 특성을 보여주고 있다. 온도가 증가함에 따라 (100) 방향의 peak의 강도가 증가하였으며, 150°C에서 가장 선호되는 peak이 관찰되었다. 그리고 (100) 방향의 peak의 크기는 증착 온도가 100°C부터 250°C까지 증가 할 때 31.99° 에서 32.04° 까지 거의 변하지 않았다. 이는 그림 8에 삽입된 그림과 같이, 증착온도에 따른 격자상수 *a*가 선형적으로 감소하지 않고 거의 일정하다는 것을 의미하며, 이 사실로 부터 온도가 증가함에 따라 Al³⁺가 Zn²⁺ 자리를 대체하는 것이 아니라 다른 원인에 의해서 AZO film의 결정성이 개선되었다는

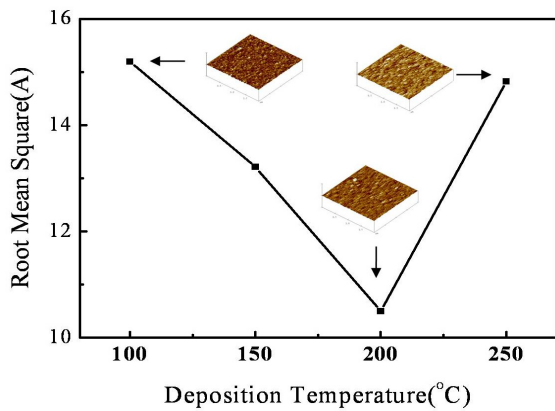


Fig. 9. AMF images as a function of deposition temperature for 5 at% AZO film.

사실을 알 수 있었다. 일반적으로, ZnO film들의 ALD 공정은 낮은 공정 온도에서 열적인 활성화 에너지가 상대적으로 낮고 과도한 H₂O의 purge가 충족되지 못하기 때문에 낮은 온도에서 불완전하게 진행될 수 있다. 이는 지나친 OH나 carbon과 같은 결합들이 생성되는 원인이 되며, 이로부터 열악한 전기적인 특성이 야기될 수 있다 [16]. 결과적으로, 증착온도가 증가함에 따라 결정성이 개선된 이유는 OH나 carbon과 같은 결합이 감소하여 상대적으로 Zn와 Al의 농도가 증가되어 결정성이 개선된 것으로 설명될 수 있다.

그림 8은 식(1)을 이용하여 계산된 5 at%의 Al이 도핑된 AZO film의 증착 온도에 따른 방향별 결정의 크기를 보여주고 있다. (100)방향의 경우 100°C에서 온도가 증가할수록 그 크기가 작아지다가 200°C에서 가장 작은 35.562 nm이고 250°C에서는 결정의 크기가 더 커진다. (002) 방향의 경우 200°C에서 나타나는데 그 크기는 23.552 nm이고 250°C에서는 그보다 작은 21.623 nm이다.

그림 9는 AFM을 이용하여 2×2 μm²의 넓이로 측정된 RMS roughness 측정 결과이다. 100°C에서 5 at%의 Al이 도핑된 AZO film의 RMS는 15.19 Å이었으며, 200°C에서 5 at%의 Al이 도핑된 AZO film의 rms는 10.5 Å으로 크기가 감소했다. 그러나 250°C에서 5 at%의 Al이 도핑된 AZO film은 14.82 Å으로 크기가 다시 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 J. W. Elam 등에 의해 발표된 연구결과와 같음을 알 수 있다 [12].

기판 온도 변화에 따른 비저항 특성을 살펴보면 증착 공정 온도가 200°C까지 증가함에 따라 mobility가

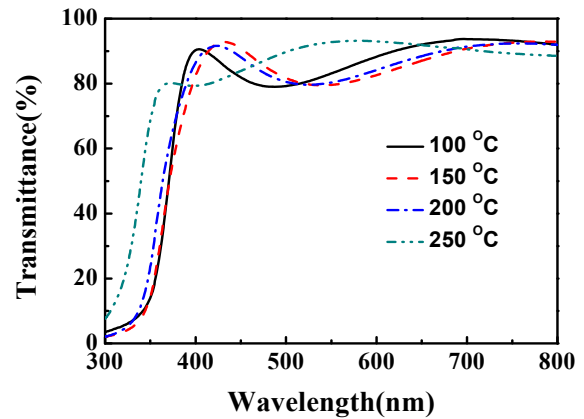


Fig. 10. Transmittance as a function of deposition temperature for 5 at% AZO film.

증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 증착 공정간 기판에서 공급된 열에너지로 AZO film의 결정화가 촉진되고 입자의 경계면에서의 결합이 감소하여 AZO film의 안정도가 높아졌기 때문이다. 그러나 그림 6과 그림 7의 결과로부터 기판의 증착 온도가 200°C와 250°C로 온도가 증가함에 따라, mobility와 결정성이 감소하였다. 이를 통해서 250°C 이상일 때 AZO film과 기판의 열팽창 계수 차이로 발생한 스트레인으로 인해 AZO film의 결정성이 저하되었음을 Hyungduk Ko 등에 의해 연구된 내용과 같음을 알 수 있다 [17].

그림 10은 5 at%로 증착된 AZO film의 transmittance를 측정한 결과이다. 그림에서 보는 것과 같이 온도가 증가하여도 광 투과도는 가시광선 영역에서 평균 86% 특성을 보이며, 이는 일반적으로 80% 이상의 광 투과도를 요구하는 TCO로 이용이 가능함을 알 수 있다.

4. 결론

본 논문에서 ALD (atomic layer deposition)를 이용하여 1 at%, 2 at%, 4 at%, 5 at%, 10 at%로 2,000 Å의 AZO film을 증착하고, 이에 대한 비저항을 측정해본 결과 5 at%의 AZO film에서 비저항 값이 1.06×10⁻² Ω·cm로 가장 좋은 결과를 얻었다. 이는 5 at%의 Al 도핑 농도에서 AZO의 grain 크기가 다른 것에 비해 컸으며, RMS roughness가 작아졌다는 사실로부터 결정성의 개선으로 설명될 수 있다. 또한 5 at%의

AZO film을 100°C에서 250°C까지 온도를 50°C 차이를 두고 증착한 결과 250°C에서 비저항 값이 $1.273 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었으나, mobility가 200°C에 비해 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이는 기관의 열팽창계수와 박막의 열팽창계수의 차이로 인해서 발생된 결정성 감소 때문으로 설명될 수 있다.

본 실험을 종합해본 결과 5 at%에서 증착된 AZO film은 150°C 이상의 공정 온도에서 TCO로 사용할 수 있는 광 투과도 80% 이상인 86%와 비저항 값 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 값으로부터, AZO는 ITO를 대체할 만한 잠재적 조건을 충족한다는 결론을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(No. 2010-0028160) 및 지식경제부와 한국산업기술재단의 전략기술 인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

REFERENCES

- [1] J. N. Duenow, T. A. Gessert, D. M. Wood, T. M. Barnes, M. Young, B. To, and T. J. Coutts, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A25**, 955 (2007).
- [2] T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**, 280 (1984).
- [3] F. K. Shan, G. X. Liu, W. J. Lee, and B. C. Shin, *J. Appl. Phys.*, **101**, 053106 (2007).
- [4] Y. G. Son, D. H. Hwang, and S. H. Cho, *J. Korean Vacuum Society*, **16**, 235 (2007).
- [5] A. El Manouni, F. J. Manjon, M. Perales, M. Mollar, B. Mari, M. C. Lopez, and J. R. Ramos Barrado, *Superlattices Microstruct.*, **42**, 134 (2007).
- [6] T. J. Couus, D. L. Young, X. Li, W. P. Mulligan, and X. Wu, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A18**, 2646 (2000).
- [7] S. Bandyopadhyay, G. K. Paul, and S. K. Sen, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, **71**, 103 (2002).
- [8] Y. Liu and J. Lian, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 3727 (2007).
- [9] W. Z. Xu, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, L. P. Zhu, B. H. Zhao, L. Jiang, J. G. Lu, H. P. He, and S. B. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 173506 (2006).
- [10] I. S. Kim, S. H. Jeong, S. S. Kim, and B. T. Lee, *Semicon. Sci. Technol.*, **19**, 29 (2004).
- [11] J. W. Elam and S. M. George, *Chem. Mater.*, **15**, 1020 (2003).
- [12] J. W. Elam, D. Routkevitch, and S. M. George, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 339 (2003).
- [13] J. W. Elam, Z. A. Sechrist, and S. M. George, *Thin Solid Films*, **414**, 43 (2002).
- [14] N. P. Dasgupta, S. Neubert, W. Y. Lee, O. Trejo, J. R. Lee, and F. B. Prinz, *Chem. Mater.*, **22**, 4769 (2010).
- [15] P. Banerjee, W. J. Lee, K. R. Bea, S. B. Lee, and G. W. Rubloff, *J. Appl. Phys.*, **108**, 043504 (2010).
- [16] S. M. Kwon, S. H. Bang, S. J. Lee, S. Y. Jeon, W. H. Jeong, H. C. Kim, S. C. Gong, H. J. Chang, H. H. Park, and H. T. Jeon, *Semicond. Sci. Technol.*, **24**, 035015 (2009).
- [17] H. D. Ko, W. P. Tai, K. C. Kim, and S. H. Kim, *J. Cryst. Growth*, **227**, 352 (2005).