

H₂O, O₃ 반응기체로 원자층 증착된 Al-doped ZnO 박막의 특성

김민이, 조영준, 장호식^a

충남대학교 에너지과학기술대학원 에너지과학기술학과

The Properties of Atomic Layer Deposited Al-Doped ZnO Films Using H₂O and O₃ As Oxidants

Min Yi Kim, Young Joon Cho, and Hyo Sik Chang^a

Department of Energy Science and Technology, Graduate School of Energy Science and Technology,
 Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received September 14, 2015; Revised September 18, 2015; Accepted September 24, 2015)

Abstract: We have investigated the properties of Al-doped ZnO (AZO) thin films as functions of atomic layer deposition (ALD) oxidants. AZO transparent conducting oxides (TCOs) layer was deposited by ALD with adding trimethylaluminum (TMA) and diethylzinc (DEZn). AZO films were deposited at low temperature with H₂O and O₃ as oxidants. Electrical, optical and structural properties of AZO thin films were investigated by 4-point probe, Hall effect measurement, UV-VIS, and AFM. Microstructure and atomic bonding states were investigated by HRXRD and XPS. The resistivity of AZO films grown using H₂O was lower than the films grown using H₂O and O₃, by approximately two orders of magnitude. The differences in oxygen vacancy peak intensity of AZO films were correlated to the optical and electrical properties.

Keywords: Al-doped ZnO (AZO), Atomic layer deposition (ALD), H₂O, O₃, Transparent conducting oxides (TCOs)

1. 서 론

투명 전도성 산화물 (transparent conducting oxides, TCOs)은 높은 전기 전도도와 광투과율을 가지는 전극재료로서 LED소자, 태양전지, 자외선 레이저 등 다양한 분야에서 투명전극 적용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. ZnO는 이 투명 전도성 산화물의 하나로, 3.37 eV의 넓은 밴드갭 에너지와 60 meV의 큰 엑시톤 결합 에너지를 갖는 n-type 반도체이다

[1-3]. 순수한 ZnO는 투명 전도성 산화물로 쓰기에 비교적 낮은 전기 전도도를 갖기 때문에 ZnO에 전자공여체(electron donor) 역할을 하는 III족 원소 Al, Ga, In과 Ti 등의 원소를 첨가하는 연구가 진행되고 있다 [4-9]. Al-doped ZnO (AZO)는 도핑된 Al³⁺의 영향으로 높은 캐리어 농도를 보이며 전기 전도도가 우수하다는 장점을 가지고 있다. 또한 높은 광투과율과 유연성을 바탕으로 플렉서블한 기판에의 적용도 가능하다. AZO는 저온 공정이 가능하며, 박막 증착에 있어서 안정적인 특성을 가지고 있어 산업적으로 공정 기반이 확보되어 있다. AZO 박막 증착의 방법은 화학기상증착법 (chemical vapor deposition, CVD), 마그네트론 스퍼터링법 (magnetron sputtering), 졸겔법 (sol-gel process), 펄스레이저 증착법 (pulsed laser

a. Corresponding author; hschang@cnu.ac.kr

deposition, PLD), 원자층 증착법 (atomic layer deposition, ALD) 등이 있다 [10-14]. 마그네트론 스퍼터링법은 일반적으로 AZO 박막 증착에 많이 쓰이고 있지만, 후속 열처리 공정이 필요하다는 단점이 있다. 반면, 원자층 증착법은 원자층 단위로 박막을 형성하는 방법으로, 저온에서 증착이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 이런 원자층 증착법을 이용하여 Si를 도핑한 투명 전도성 산화물에 대한 다양한 연구가 진행되고 있지만, 박막 증착 공정 과정에서의 반응기체에 의한 영향에 대해서는 많은 연구가 이루어지지 않고 있다. 특히 박막의 특성이 반응기체들의 비율 따라 다른 결과를 보일 수 있다는 연구도 아직까지 미미하다.

본 연구에서는 AZO 박막 증착에 반응기체 H₂O와 O₃을 다양한 비율로 사용하여 원자층 증착법으로 증착하였다. 반응기체 H₂O만 사용하여 증착한 박막과 H₂O와 O₃을 1:1, 2:1, 3:1 비율로 증착한 AZO 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성을 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1 박막 증착

AZO 박막은 Si wafer와 소다 석회 유리 (soda lime glass) 기판 위에 원자층 증착기를 사용하여 성장하였다. AZO 박막 증착 전, Si wafer는 RCA cleaning 공정을 통해 준비되었고, 소다 석회 유리 기판은 아세톤에서 10분 동안 초음파 세척을 진행하고 탈이온수 (deionized water)로 세척하였다. ZnO와 Al₂O₃ 전구체로 각각 diethylzinc [DEZn, Zn(C₂H₅)₂], trimethylaluminum [TMA, Al(CH₃)₃]이 사용되었다.

그림 1에 실험에서 적용한 AZO 증착 구조를 나타내었다. 반응기체는 H₂O만 사용하거나 H₂O와 O₃ gas를 1:1, 2:1, 3:1로 비율을 다르게 하여 사용하였다. 반응기체 H₂O만 사용한 박막은 (ZnO 19 cycle + Al₂O₃ 1 cycle) × 15 cycle로 증착되었다. H₂O와 O₃ gas를 함께 사용한 박막은 그림 2에 각 조건에서 어떻게 비율을 다르게 하였는지 설명하였다. ZnO의 H₂O를 이용한 A cycle, O₃ gas를 이용한 B cycle의 비율이 1:1, 2:1, 3:1로 이루어졌고, 전체 ZnO 증착 공정을 나타내는 C cycle은 각 비율에 따라 19, 13, 9 cycle로 진행되었다. Al₂O₃ 공정은 H₂O와 O₃ gas로 한 cycle씩 증착되었고, 전체 공정은 9 cycle로 고정하였다. 모든 박막의 DEZn과 TMA의 비율은 19:1 (5 at%)로 고정하

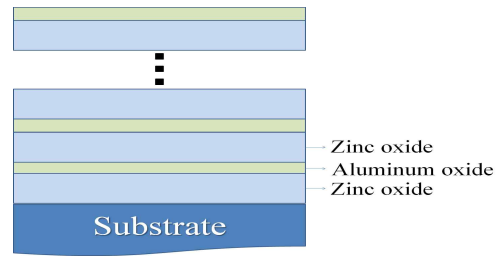


Fig. 1. Schematic structure of AZO thin films by ALD.

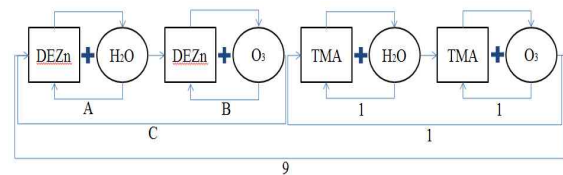


Fig. 2. Deposition process diagram of AZO thin films with H₂O and O₃ gas.

Table 1. Deposition conditions of AZO thin films by ALD.

ALD parameters	Experimental conditions
Substrate	Si wafer, Soda lime glass
Process temperature	200°C
DEZn pulse time	0.2 s
TMA pulse time	0.2 s
H ₂ O pulse time	0.2 s
O ₃ pulse time	6 s
N ₂ purge time	10 s
DEZn, TMA temperature	10°C

였다. 세부적인 실험 조건은 표 1에 정리하였다. DEZn과 TMA, H₂O canister의 온도는 10°C로 유지하였다. DEZn과 TMA pulse time은 0.2초로 하였고, H₂O와 O₃ gas pulse time은 각각 0.2초, 6초로 진행하였다. Purge gas는 고순도 질소를 사용하여 purge time을 10초로 실험하였다. 같은 박막 성장 조건에서 광투과율과 전기 전도도, 박막의 화학적 결합 상태 등의 특성을 비교하기 위해 모든 박막의 두께는 40 nm로 고정하였다.

2.2 박막 분석

위의 방법으로 증착된 AZO 박막의 전기적 특성을 분

석하였다. 면저항 측정을 위해 표면저항측정기 (4 point probe)를 사용하였고, Hall effect measurement를 통해 캐리어 농도, 전자 이동도, 비저항을 측정하였다. 박막 표면의 미세 구조와 표면 거칠기는 주사탐침현미경 (AFM)을 통해 분석하였다. 광학적 특성 분석은 분광 광도계 (UV-VIS)를 사용하여 가시광선 영역에서의 광투과율을 측정이 이루어졌다. AZO 박막의 구조적인 특성 분석은 고분해능 X-선 회절분석기 (HRXRD)를 이용하였다. 시료의 화학적인 결합 상태를 분석하기 위해 광전자분광기 (XPS)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

고분해능 X-선 회절분석기 (HRXRD)를 이용하여 다양한 반응기체의 비율로 증착한 AZO 박막의 결정구조를 분석하였다.

그림 3에서 반응기체 H₂O만 이용해서 증착한 박막은 31.7°, 34.4°, 36.2°에 상응한 (100), (002), (101) 방향의 회절강도가 뚜렷하게 관찰되었다. 반면, O₃ gas를 H₂O와 함께 반응기체로 사용한 박막은 그 비율에 크게 관계없이 (002), (101) 방향성이 매우 약한 것을 알 수 있다. 이러한 특성이 증착된 박막의 두께 차이에서 나타날 수 있다고 판단되어 박막의 두께를 엘립소미터와 X-선 반사율 측정법 (XRR)으로 확인하였다. 이를 통해 증착된 박막의 두께가 40 nm로 거의 동일하다는 것을 확인하였다. 반응기체 H₂O만 이용해서 증착한 박막은 (002) 우선 배향성을 가지고 성장하였고, 반응기체 O₃ gas를 H₂O와 함께 사용한 박막에서는 박막의 결정성이 매우 떨어지는 것을 알 수 있었다. 이는 반응기체 O₃ gas를 사용한 경우 박막이 우선 배향성을 가지고 성장하기보다 무질서한 구조로 성장했음을 의미한다. 반응기체 H₂O만 이용한 AZO 박막의 (002) 방향의 회절강도가 뚜렷하게 나타난 것을 통해 hexagonal 결정 성장이 이루어졌음을 알 수 있었고, 반응기체 O₃ gas가 AZO의 hexagonal 결정 성장에 영향을 주어 (002) 방향 우선 배향을 감소시키는 것을 알 수 있었다.

고분해능 X-선 회절분석기 측정 결과를 바탕으로 식 (1)에 나타난 Scherrer equation을 통하여 H₂O로 증착된 AZO 박막의 결정립의 크기를 계산하였다.

$$D = 0.89\lambda / (B \times \cos \theta_B) \quad (1)$$

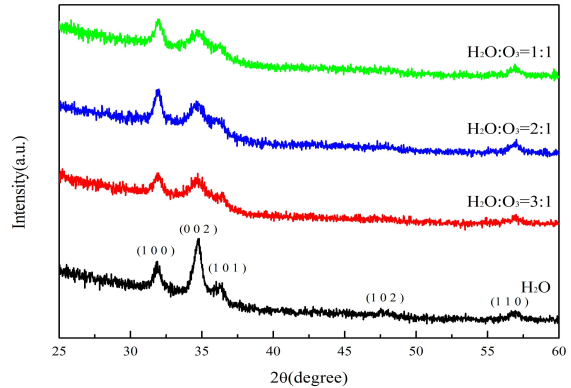


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of AZO films with H₂O and O₃ gas.

D가 결정립의 크기를 나타내고, λ 는 x-ray 파장이며, B는 반가폭, θ_B 는 Bragg's angle이다. 반응기체 H₂O만 이용해서 증착한 박막의 결정립 크기는 15.2 nm 정도임을 확인하였다.

주사탐침현미경 (AFM)을 통해 확인한 AZO 박막의 표면 거칠기는 그림 4에 나타내었다. 표면의 미세 구조 분석을 통해 원자층 증착법으로 박막이 매우 균일하게 증착되었음을 확인할 수 있었다. 또한 반응기체 H₂O만 사용한 박막에서 비교적 표면이 거친 것을 관찰할 수 있었다.

그림 5에는 주사탐침현미경 분석 결과로 계산된 반응기체에 따른 박막의 RMS (root mean square) roughness를 나타내었다. 반응기체 O₃ gas 비율이 증가함에 따라 RMS값은 작아지는 변화를 보였다. 이는 표면의 결정성이 표면 거칠기에 영향을 미친 것으로 보인다.

그림 6은 유리 기판 위에 증착된 AZO 박막의 전기적 특성을 나타내었다. 반응기체 H₂O를 사용한 박막에서는 $2.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항 값을 보인 반면, O₃ gas 비율이 증가함에 따라 비저항 값이 $2.7 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 높아졌다. 이것은 O₃ gas의 비율이 높아질수록 전자 이동도가 떨어지는 것에서 기인한다고 볼 수 있다.

유리 기판 위에 증착된 AZO 박막의 투과율을 분광 광도계 (UV-VIS)를 통해 측정하였다. 그림 7에서 40 nm 두께의 박막이 증착된 각각의 시료는 평균 88% 이상의 광투과율의 특성을 보였다. 특히, 반응기체 H₂O만 사용한 박막에서는 91.9%의 높은 투과율을 보였다.

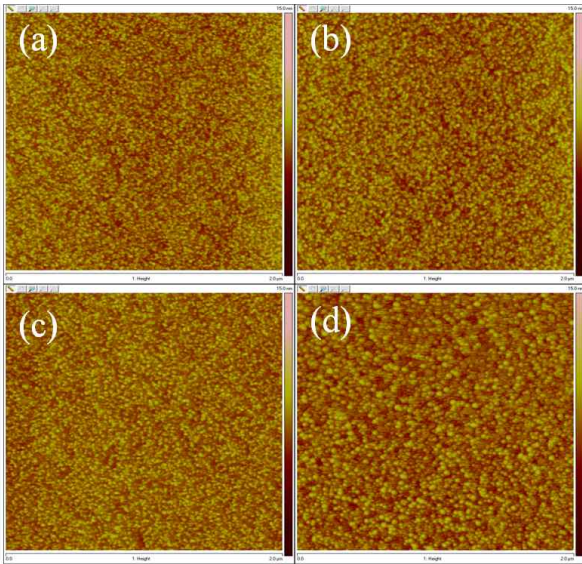


Fig. 4. AFM images of AZO films with (a) H₂O : O₃ = 1:1, (b) H₂O : O₃ = 2:1, (c) H₂O : O₃ = 3:1, and (d) H₂O.

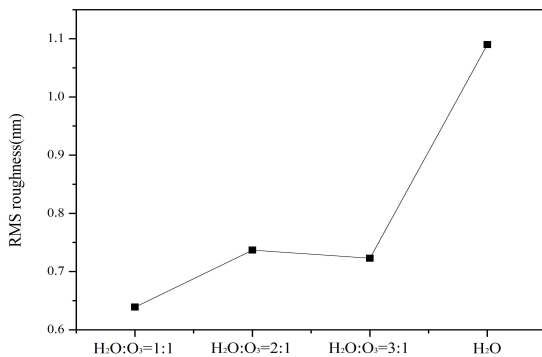


Fig. 5. RMS surface roughness of AZO films deposited on Si wafer.

투명 전도성 산화물에서는 일반적으로 80% 이상의 투과율을 요구하는데, 이번 연구에서 증착한 박막은 모두 비교적 높은 투과율을 보이며 투명 전극으로 활용이 가능하다는 것을 확인하였다.

광흡수계수와 투과율 관계를 이용하여 밴드갭 에너지를 구하는 Tauc plot 방법을 식 (2)에 나타내었다. 이 Tauc plot 방법을 이용하여 계산한 AZO 박막의 밴드갭 에너지를 그림 8에 도시하였다.

$$\alpha(h\nu) = C(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

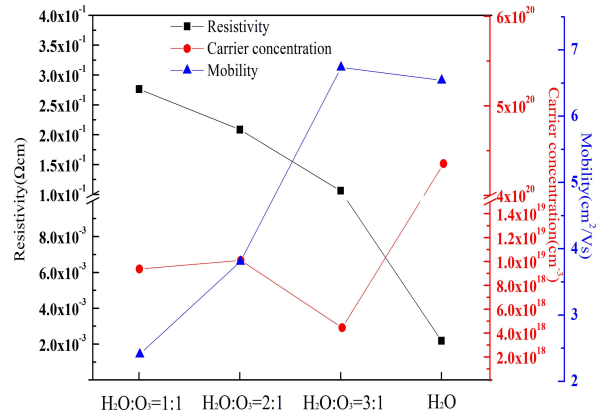


Fig. 6. The variation of carrier concentration, mobility and resistivity of atomic layer deposited AZO films.

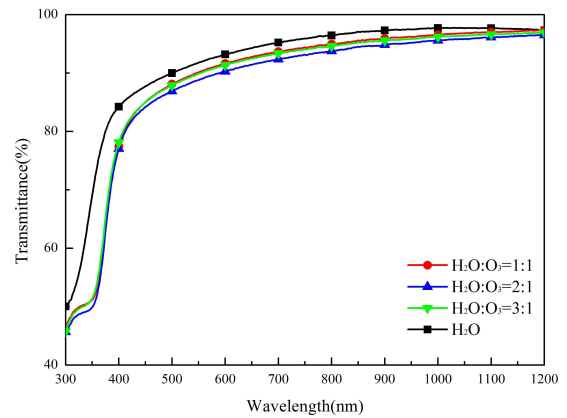


Fig. 7. Optical transmittance spectrum of AZO films with H₂O and O₃ gas.

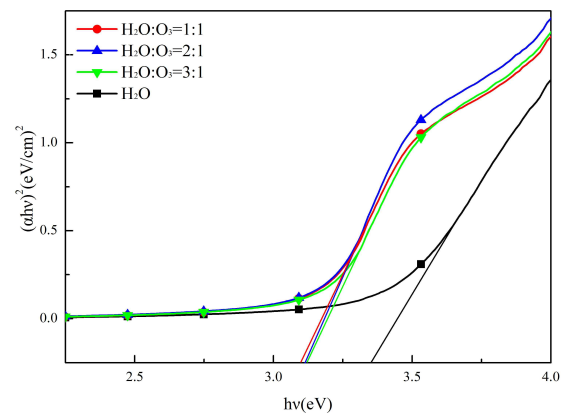


Fig. 8. Band gap energies of AZO thin films with H₂O, H₂O : O₃ = 1:1, H₂O : O₃ = 2:1 and H₂O : O₃ = 3:1.

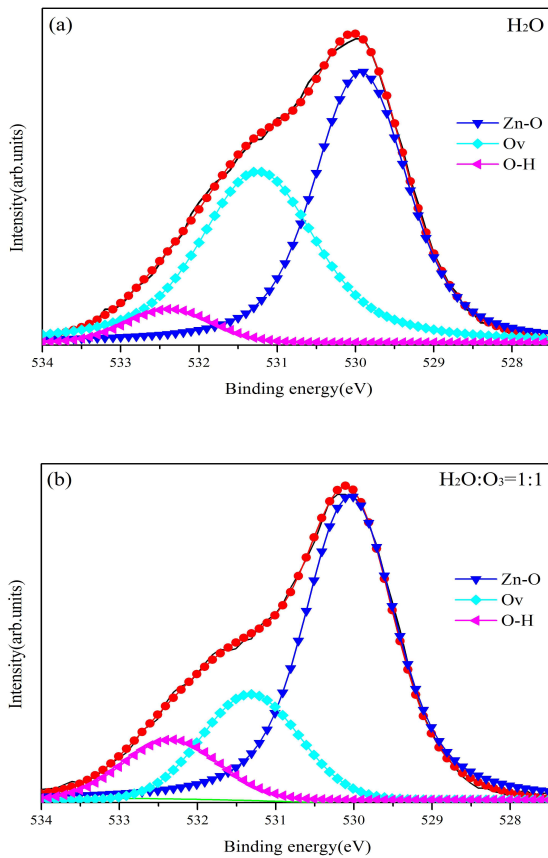


Fig. 9. The O1s XPS peaks of AZO films with (a) H₂O and (b) H₂O : O₃ gas = 1:1.

α 는 광흡수계수, $h\nu$ 는 입사되는 빛의 photon energy이며, C 는 상수, E_g 가 광학적 밴드갭 에너지를 나타낸다.

반응기체 H₂O로 증착한 박막의 경우, 순수한 ZnO의 밴드갭 에너지 3.37 eV보다 더 높은 3.42 eV의 밴드갭 에너지를 보이는 것을 확인하였다. 반면 O₃ gas와 H₂O를 함께 사용한 박막의 경우에는 1:1, 2:1, 3:1의 비율에서 각각 3.16, 3.17, 3.19 eV의 밴드갭 에너지를 보였다. 또한, 단파장에서의 광투과율이 낮아지며, 밴드갭 에너지가 감소하는 경향이 있음을 확인하였다.

그림 9에는 광전자분광기 (XPS)를 이용해 박막의 화학적 결합 상태를 분석하였다. 반응기체 H₂O만 사용한 박막과 H₂O와 O₃ gas를 함께 사용한 박막을 비교하면, O1s peak에서 결합 에너지 차이를 볼 수 있었다. O1s peak는 세 가지의 peak로 이루어져 있다. 이것

은 O-H 결합, 산소공공 (oxygen vacancy, Ov), Zn-O 결합으로 각각 529.9, 531.3, 532.4 eV의 peak 값을 가지는 것을 확인하였다. 산소공공의 peak값이 O₃ gas를 반응기체로 함께 사용한 박막에서 더 낮게 나타났고, O-H 결합은 더 높은 값을 보였다. 상대적으로 낮은 비저항 값을 보인 H₂O만 사용한 박막에서는 산소공공이 증가하면서 격자 결합에 의한 캐리어 농도가 높아져 전기 전도도가 향상되었음을 알 수 있었다.

Burstein-Moss effect에 따르면 자유전자의 농도가 증가함에 따라 광학적 에너지 갭이 증가하게 된다 [15]. 본 실험 결과에서도 캐리어 농도가 높은 반응기체 H₂O만 사용한 박막에서 밴드갭 에너지가 상승하였고, O₃ gas를 반응기체로 함께 사용한 박막에서 더 낮게 나타났다. 이를 통해 박막 증착에 사용한 반응기체 H₂O와 O₃ gas의 비율에 따라 화학적 결합 상태가 달라지면서 산소 공공에 의해 구조적으로 증착이 다르게 되는 것을 알 수 있었고, 전기적으로도 다른 박막의 특성이 나타나는 것을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 원자층 증착법을 이용하여 반응기체 H₂O와 O₃ gas의 비율을 바꾸어서 40 nm의 AZO 박막을 증착하고, 그 특성을 비교하였다. 반응기체 H₂O를 사용하여 증착하였을 경우, 박막의 (002) 결정 성장이 발달하였고, 밴드갭 에너지는 3.42 eV의 높은 값을 보였다. 또한, 전기 전도도 역시 매우 뛰어나 투명 전도성 산화물로 활용할 수 있음을 확인하였다. 반면, 반응기체 H₂O, O₃ gas를 함께 사용하여 증착한 경우에는 박막의 결정 구조를 확인하기 어려웠고, 단파장 영역에서의 광투과율이 낮아지며 밴드갭 에너지가 감소했다. 또한 전기 전도도가 H₂O 반응기체만 사용하였던 경우보다 비교적 낮은 특성을 나타내었다. 이를 통해 박막 증착 과정에서 반응기체에 따라 결합 에너지가 달라지면서 결정 결합들이 발생하고, 그 결합들이 박막의 구조적, 전기적, 화학적 특성에 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2013년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20133030011280)

REFERENCES

- [1] J. S. Lim, K. S. Jeong, H. S. Shin, H. J. Yun, S. D. Yang, Y. M. Kim, H. D. Lee, and G. W. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **24**, 491 (2011).
- [2] S. K. Kim, C. S. Hwang, S. H. Ko Park, and S. J. Yun, *Thin Solid Films*, **478**, 103 (2005).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.10.015>]
- [3] B. K. Yu, J. J. Han, and O. S. Song, *J. Met. Mater.*, **48**, 1109 (2010).
- [4] D. J. Lee, H. M. Kim, J. Y. Kwon, H. J. Choi, S. H. Kim, and K. B. Kim, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 448 (2011).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201001342>]
- [5] Y. L. Lee, T. H. Huang, C. L. Ho, and M. C. Wu, *ECS J. Solid State Science and Technology*, **2**, 182 (2013).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/2.043309jss>]
- [6] D. J. Lee, K. J. Kim, S. H. Kim, J. Y. Kwon, J. Xu, and K. B. Kim, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 4761 (2013).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/c3tc30469h>]
- [7] Y. J. Choi and H. H. Park, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 98 (2014). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/C3TC31478B>]
- [8] J. C. Lee, N. G. Subramaniam, J. W. Lee, J. C. Lee, and T. W. Kang, *Phys. Status Solidi A*, **210**, 2638 (2013).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201330042>]
- [9] Z. Wan, W. S. Kwack, W. J. Lee, S. I. Jang, H. R. Kim, J. W. Kim, K. W. Jung, W. J. Min, K. S. Yu, S. H. Park, E. Y. Yun, J. H. Kim, and S. H. Kwon, *Materials Research Bulletin*, **57**, 23 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.04.070>]
- [10] M. N. Islam, T. B. Ghosh, K. L. Chopra, and H. N. Acharya, *Thin Solid Films*, **280**, 20 (1996).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090\(95\)08239-5](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6090(95)08239-5)]
- [11] M. Chen, X. Wang, Y. H. Yu, Z. L. Pei, X. D. Bai, C. Sun, R. F. Huang, and L. S. Wen, *Applied Surface Science*, **158**, 134 (2000). [DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332\(99\)00601-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-4332(99)00601-7)]
- [12] Y. Y. Chen, J. C. Hsu, C. Y. Lee, and P. W. Wang, *J Mater Sci.*, **48**, 1225 (2013).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-012-6863-7>]
- [13] H. W. Park, K. B. Chung, J. S. Park, S. Ji, K. Song, H. Lim, and M. H. Jang, *Ceramics International*, **41**, 1641 (2015).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.09.102>]
- [14] H. J. Jung, W. C. Shin, and S. G. Yoon, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **22**, 137 (2009).
- [15] S. J. Kim, K. Choi, and S. Y. Choi, *J. Photonic Science and Technology*, **2**, 29 (2012).