

# ZnO:Al 투명도전막의 열처리에 따른 전기적 및 광학적 특성

## Electrical and optical properties of ZnO:Al transparent conductive films with thermal treatments

마 대 영\*, 박 기 철\*\*

Tae Young Ma\*, Ki Cheol Park\*\*

### Abstract

ZnO:Al films with about 500 nm thick were prepared by RF magnetron sputtering. The ZnO:Al films were annealed at 100 °C, 200 °C, 300 °C, and 400 °C for 10 h, respectively. The resistivity, carrier concentration, and mobility variation of ZnO:Al films with heat treatments were measured. The causes of the resistivity variation of ZnO:Al films with heat treatments were investigated by utilizing the results of x-ray diffraction and field emission scanning electron microscope. The energy band gap, Urbach energy, and refractive index were obtained from the transmittance of ZnO:Al films. The change in electrical properties of the ZnO:Al film was explained in relation to the optical properties.

### 요 약

고주파 마그네트론 스퍼터링으로 ~500 nm 두께의 ZnO:Al막을 증착하였다. 증착된 ZnO:Al막을 100 °C, 200 °C, 300 °C 및 400 °C에서 10시간 동안 열처리하였다. ZnO:Al막의 열처리에 따른 저항률, 캐리어 농도 및 이동도 변화를 측정하였다. XRD, FESEM 결과를 통해 열처리에 따른 ZnO:Al막의 저항률 변화 원인을 조사하였다. ZnO:Al막의 광 투과율을 측정 후 에너지 밴드 갭, Urbach 에너지 및 굴절률을 도출하였다. ZnO:Al막의 전기적 특성 변화를 광특성과 연관지어 설명하였다.

*Key words : ZnO:Al films, annealing, mobility, Urbach, transmittance*

### 1. 서론

디스플레이 및 태양전지 산업의 확장과 함께 투명도전막(transparent conductive film)에 대한 수요가 급증하고 있다. 투명도전막을 광전소자의 전극으로 사용하기 위해서는 낮은 저항률( $<10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ )과 가시광선 영역에서의 높은 투과율( $> 85\%$ )

을 충족하여야 한다. 종래에는 그에 상응하는 저항률 및 광 투과율을 갖는 인듐주석산화막(indium tin oxide film, ITO)이 투명도전막으로 사용되어 왔다 [1], [2].

최근 대형 액정 디스플레이 및 태양전지 패널 수요의 급격한 증가는 ITO의 과도한 소비를 촉발하였다. 이에 따른 인듐의 부족 사태는 ITO의 원가를

\* Dept. of Electrical Engineering & ERI, Gyeongsang National University

\*\* Dept. of Semiconductor Engineering & ERI, Gyeongsang National University

★ Corresponding author

E-mail : tyma@gnu.ac.kr, Tel : +82-55-772-1712

Manuscript received Mar. 20, 2020; revised Jun. 5, 2020; Accepted Jun. 9, 2020.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

상승시켜 ITO를 대체할 수 있는 물질 개발의 필요성을 제기하였다.

현재 ITO의 대체물질로는 매장량이 풍부하고 전기 및 광학특성이 널리 알려져 있으며 화학적으로 안정된 아연 산화막(ZnO) 계열의 투명도전막이 가장 활발하게 연구되고 있다[3], [4]. ZnO는 큰 에너지 밴드 갭( $\sim 3.3$  eV)에 의해 가시광선 투과율이 높으며, 비화학양론적 결합에 의해 비교적 낮은 저항률을 갖는다. 그러나 투명도전막으로 사용하기에는 진성 ZnO막의 저항률이 너무 높기 때문에 알루미늄(Al), 갈륨, 인듐 등 III족 원소를 도핑하여 ZnO막의 저항률을 낮추고 있다. 그 중에서 Al을 도핑한 ZnO:Al막이 저렴한 원료, 낮은 저항률 및 높은 광 투과율의 이유로 가장 널리 제품화되어 생산되고 있다.

투명도전막은 태양전지, 디스플레이, 발광 다이오드 등 장시간 열에 노출되는 환경에서 사용되는 경우가 많다. 이와 같은 투명도전막의 열 환경 노출은 막의 전기적 및 광학적 특성을 저하시킬 것으로 예상된다. 따라서 온도에 따른 투명도전막의 전기적 및 광학적 특성변화는 실용화 측면에서 반드시 연구되어야 한다.

본 연구에서는 ZnO:Al막의 장시간 열처리에 따른 전기적 및 광학적 특성 변화를 조사하였다. ZnO:Al막의 특성변화를 설명하기 위해 구조적 및 화학적 특성을 측정하고 투명도전막이 장시간 정상 동작할 수 있는 온도의 범위를 밝혔다.

## II. 실험

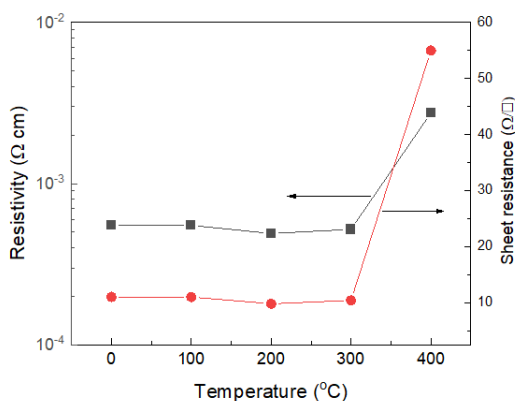


Fig. 1. Resistivity and sheet resistance variation of ZnO:Al films with annealing temperature.

그림 1. 열처리 온도에 따른 ZnO:Al막의 저항률 및 면저항 변화

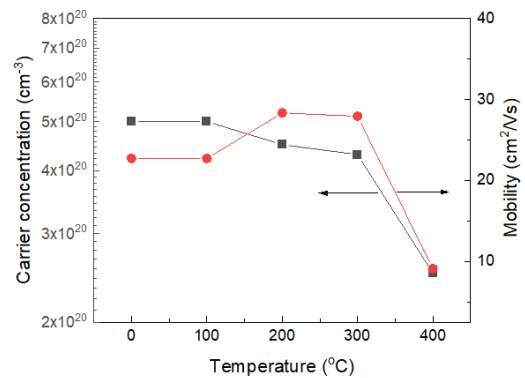


Fig. 2. Carrier concentration and mobility of ZnO:Al films as a function of annealing temperature.

그림 2. ZnO:Al막의 열처리온도에 따른 캐리어 농도 및 이동도

코닝 유리 위에 RF magnetron sputtering으로 500 nm 두께의 ZnO:Al막을 증착하였다. 이때 직경이 3 인치인 ZnO<sub>0.96</sub>:Al<sub>0.04</sub> 원형 세라믹 판을 타겟으로 사용하였으며, 작동압력 및 전력밀도는 각각 5.0 mtorr 및 4.39 W/cm<sup>2</sup>였다. 증착한 투명도전막을 100 °C, 200 °C, 300 °C 및 400 °C에서 10시간 열처리한 후 막의 구조적, 전기적 및 광학적 특성을 측정하고 열처리 전의 특성과 비교하였다. 4침법(4-point probe)으로 투명도전막의 열처리에 따른 저항률 및 면저항 변화를 측정하였으며, x-ray diffraction(XRD)으로 결정성 변화를 조사하였다. XRD를 위해 CuK $\alpha$  선( $\lambda = 1.542$  Å)을 회절각  $2\theta = 20^\circ \sim 60^\circ$ 에서  $0.01^\circ$  간격으로 주사하였다. Field emission scanning electron microscope(FESEM)로 표면형상을 관찰하였으며, energy dispersive x-ray spectroscopy(EDS)로 ZnO:Al막의 원소 성분을 분석하였다. 가시광선 영역에서의 광 투과율을 측정하고 에너지 밴드 갭을 구하였다. ZnO:Al막의 온도에 따른 전기적 특성변화를 광 특성 변화와 비교하여 분석하였다.

## III. 결과 및 고찰

일반적으로 ZnO막은 산소결핍에 의해 n형 반도체 특성을 갖는다. ZnO에 3가 원소인 Al을 첨가하면 Al이 2가 원소인 Zn의 빈자리를 채우면서 자유 전자 하나를 방출하게 된다. 따라서 ZnO:Al막은 ZnO막에 비해 매우 낮은 저항률을 갖는다. 그림 1에 열처리에 따른 ZnO:Al막의 저항률 및 면저항 변화를 나타내었다. 100 °C에서 10시간 열처리한 ZnO:Al막은 열처리 전과 동일한 저항률을 유지하

였으나, 200 °C 및 300 °C에서 열처리한 후에는 저항률이 미소하게 감소하였다. 그러나 열처리 온도를 400 °C로 증가시키기에 따라 저항률이 급격하게 증가하였다. 그림 2는 ZnO:Al막의 캐리어 농도 및 이동도를 나타낸 것이다. 100 °C에서 열처리한 ZnO:Al막의 캐리어 농도 및 이동도는 열처리에 의한 차이를 보이지 않았으나, 열처리 온도를 200 °C 및 300 °C로 높임에 따라 캐리어 농도는 감소하고 이동도는 증가하였다. 열처리 온도 400 °C에서는 캐리어 농도 및 이동도가 동시에 급격한 감소를 나타내었다. ZnO:Al막을 열처리함에 따라 공기 중의 산소가 보충되며 이것에 의한 화학양론적결합의 증가에 의해 캐리어 농도가 감소한다. 그리고 이동도의 증가는 열처리에 의한 그레인(grain)의 결함 감소가 원인인 것으로 생각된다. 열처리 온도가 400 °C로 증가하면 ZnO:Al막과 유리 기판의 열팽창계수 차이로 인해 막의 결함이 오히려 증가하여 이동도를 감소시키는 것으로 보인다. FESEM 사진에서 설명하겠지만, 이동도에 영향을 미치는 그레인의 증가가 400 °C의 열처리에서는 확인되지 않는다. 본 실험의 결과로 볼 때, 300 °C까지는 ZnO:Al막을 투명도전막으로 장시간 사용해도 무방한 것으로 판단된다.

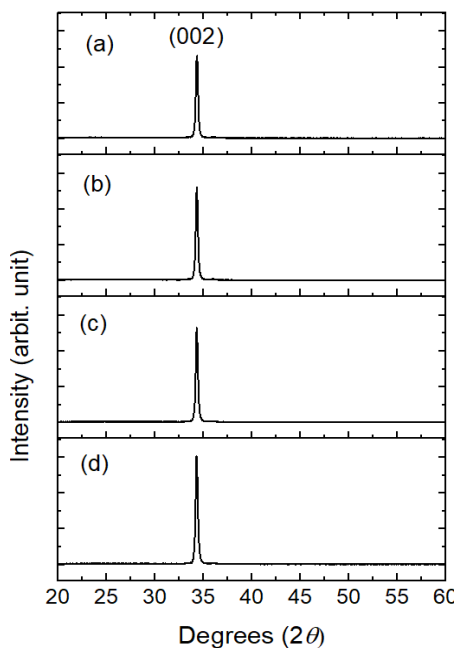


Fig. 3. XRD patterns of ZnO:Al films annealed at: (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C, and (d) 400 °C.  
그림 3. 열처리한 ZnO:Al막의 XRD 패턴: (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C, and (d) 400 °C

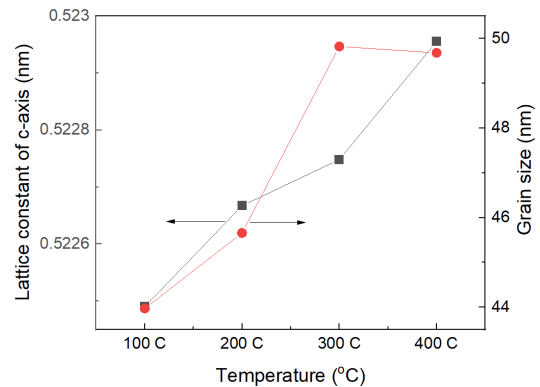


Fig. 4. Lattice constant of c-axis and grain size of ZnO:Al films as a function of annealing temperature.  
그림 4. ZnO:Al막의 열처리 온도에 따른 c축 격자상수 및 그레인 크기

그림 3에 ZnO:Al막의 열처리에 따른 XRD 패턴을 나타내었다. 열처리하지 않은 막과 100 °C에서 열처리한 막은 전기적, 구조적 및 광학적 특성에서 차이를 나타내지 않아 그림 3부터는 열처리하지 않은 막의 특성은 표시하지 않았다. 본 실험에서 증착한 ZnO:Al막은 육방정계 구조 (002) 방향으로 강한 성장성을 나타내었다. 그림 3으로부터 c축 격자상수 및 그레인 크기를 구해 그림 4에 나타내었다. 열처리에 의해 c축 격자상수 및 그레인 크기가 증가하였다. 열처리에 의한 그레인 영역의 증가가 전자 이동도 향상에 기여하는 것으로 판단된다. 열처리 과정에서 주입된 산소에 의해 ZnO:Al막의 격자가 팽창한다. 400 °C 열처리처럼 과도한 격자팽창은 막의 결함을 증가시키며 이것이 이동도 감소를 유발하는 것으로 보인다.

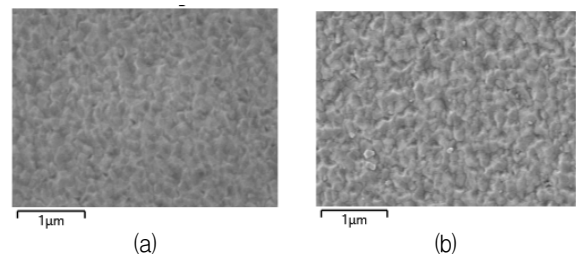


Fig. 5. FESEM images of ZnO:Al film annealed at: (a) room temperature, and (b) 400 °C.  
그림 5. (a) 상온 및 (b) 400 °C에서 열처리한 ZnO:Al막의 FESEM 사진

그림 5는 열처리 전 및 400 °C에서 열처리한 ZnO:Al막의 FESEM 사진이다. 그레인 영역의 시각적인 변화는 관찰되지 않았으나, 400 °C 열처리한 막의

입계(grain boundary)에서 균열의 흔적이 발견되었다. 이 균열은 400 °C에서 열처리한 ZnO:Al막의 급격한 이동도 감소와 관련이 있는 것으로 보인다. ZnO:Al막의 원소 성분을 분석하기 위하여 EDS를 시행하였다. 열처리하지 않은 ZnO:Al막의 EDS 결과를 그림 6에 나타내었다. 본 실험에서 증착한 ZnO:Al막에는 Al이 약 1.7% 함유되어 있으며, 열처리에 의한 산소 함유량의 변화는 EDS로 관찰할 수 없었다.

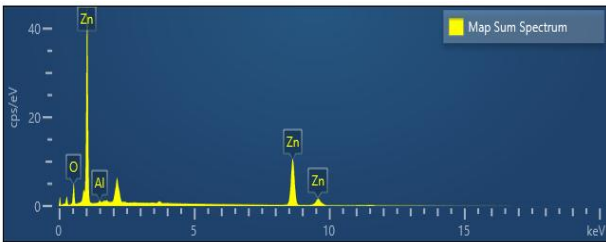


Fig. 6. EDS spectrum of as-deposited ZnO:Al film.  
그림 6. 열처리하지 않은 ZnO:Al막의 EDS 스펙트럼

광 투과율 측정을 통해 ZnO:Al막의 광 특성을 분석하였다. 그림 7은 ZnO:Al막의 광 투과율을 나타낸 것이다. ZnO:Al막은 가시광선 영역에서 80% 이상의 투과율을 나타내었다. 열처리온도 300 °C까지는 광 투과율에 뚜렷한 변화가 없으나, 400 °C에서 열처리한 막은 투과율 증가 지점이 장파장으로 이동하는 것을 알 수 있다. 이것은 열처리에 의해 ZnO:Al막의 에너지 밴드 갭( $E_g$ )이 감소함을 의미한다. 직접 천이 반도체는 광흡수 계수( $\alpha$ )와 광 에너지( $h\nu$ ) 사이에 아래의 관계를 갖는다[5].

$$(\alpha h\nu)^2 = h\nu - E_g \quad (1)$$

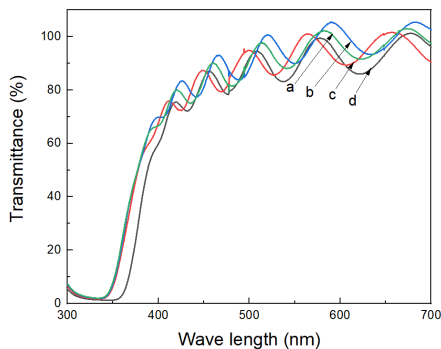


Fig. 7. Transmittance of ZnO:Al films annealed at: (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C, and (d) 400 °C.  
그림 7. (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C 및 (b) 400 °C에서 열처리한 ZnO:Al막의 광투과율

따라서  $(\alpha h\nu)^2$ 와  $h\nu$ 의 그래프를 통해서  $E_g$ 를 구할 수 있다. 그림 8에 ZnO:Al막의  $E_g$ 를 나타내었다. 100 °C에서 열처리한 ZnO:Al막의  $E_g$ 는 3.430 eV로 열처리 전과 차이가 없었다.

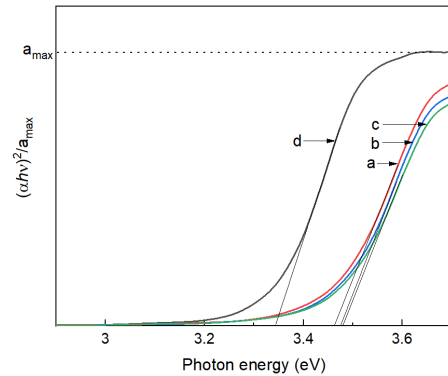


Fig. 8. Energy-band-gap of ZnO:Al films annealed at: (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C, and (d) 400 °C.  
그림 8. (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C 및 (b) 400 °C에서 열처리한 ZnO:Al막의 에너지 밴드 갭

열처리온도를 200 °C, 300 °C 및 400 °C로 증가시키며 따라  $E_g$ 는 각각 3.427, 3.410 및 3.310 eV로 감소하였다. 이 결과는 전자농도의 증가에 의해 에너지 밴드 갭이 증가한다는 blue-shift 이론으로 설명할 수 있다. 전자농도의 증가에 의해 페르미 레벨이 전도대로 이동하는 축퇴상태(degeneracy)가 되면 전도대의 가장자리를 채운 전자에 의해 반도체의 에너지 밴드 갭이 실질적으로 증가하게 된다. Blue-shift에 의한 에너지 밴드 갭 증가는 아래 식으로 표현된다[6].

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} n^{\frac{2}{3}} \quad (2)$$

여기서  $h$ 는 플랑크 상수,  $m^*$ 는 전자의 유효질량 그리고  $n$ 은 전자농도이다. ZnO:Al막의 열처리에 의한  $E_g$  감소는 산소보충에 의해 발생하는 캐리어 농도의 감소 때문이다.

에너지밴드갭 가장자리 아래에는 상태밀도가 높은 Urbach 영역이 존재한다. Urbach 영역에서 광 흡수계수( $\alpha$ )는 광 에너지( $h\nu$ )에 지수로 비례한다[7].

$$\alpha \propto \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (3)$$

여기서  $E_U$ 는 Urbach 에너지이다.  $E_U$ 의 크기는

Urbach 영역의 상태밀도와 연관이 있으며, 박막에 결함이 많을수록  $E_U$ 가 증가한다. 그림 9에  $\ln(\alpha)$ 와  $h\nu$ 의 관계를 나타내었다. 그림 9에서 구한  $E_U$ 는 약 250 mV였으며, 열처리온도의 증가에 따라 미소한 감소를 나타내었다. Urbach 에너지 감소는 박막의 결함 감소를 뜻한다. 열처리에 의해 ZnO:Al막의 그레인 영역에서는 결함이 감소하는 것으로 보인다. 열처리에 의한 그레인의 결함 감소는 전자의 이동도를 증가시킨다. 그러나 400 °C에서의 열처리는 계면상태를 악화시켜 그레인 특성의 향상에도 불구하고 전자 이동도의 하락을 가져온다. 그림 10은 Swanepoel 방법[8]으로 구한 ZnO:Al막의 굴절률이다. ZnO:Al막의 굴절률은 1.6~1.8로 열처리에 의한 변화는 나타나지 않았다.

IV. 결론

ZnO:Al막의 장시간 열처리에 따른 전기적 및 광학적 특성 변화를 조사하였다. 열처리에 의해 저항률이 미소하게 감소하였으나 열처리 온도 400 °C에서는 저항률이 급격하게 증가하였다. ZnO:Al막은 (002) 방향으로 강한 성장성을 나타내었다. 열처리에 의해 c축 격자상수 및 그레인이 증가하였다. 100 °C에서 열처리한 ZnO:Al막의  $E_g$ 는 3.430 eV로 열처리 전과 차이가 없었다. 그러나 열처리 온도 200 °C 이상에서는 전자농도의 감소에 의해  $E_g$ 가 감소하였다. 열처리에 의해 Urbach 에너지 역시 미소한 감소를 나타내었다. 이 결과는 열처리에 의해

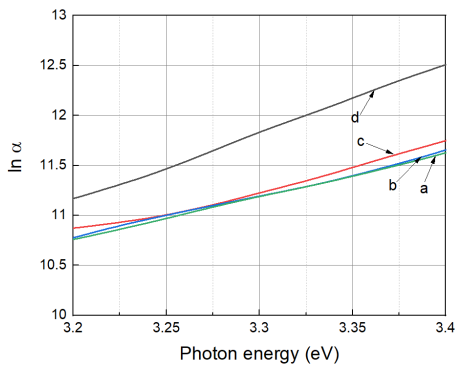


Fig. 9.  $\ln \alpha$  dependence on photon energy of ZnO:Al films annealed at: (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C, and (d) 400 °C.

그림 9. (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C 및 (b) 400 °C에서 열처리한 ZnO:Al막의 광 에너지에 따른 광 흡수율 변화

그레인 영역의 결함이 감소한다는 것을 의미한다. ZnO:Al막의 굴절률은 1.6~1.8로 열처리에 의한 변화는 나타나지 않았다. 본 연구의 결과로 볼 때, 300 °C까지는 ZnO:Al막의 전기적 및 광학적 특성 변화없이 장시간 투명도전막으로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

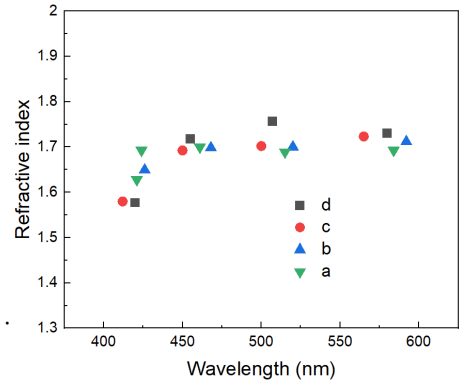


Fig. 10. Refractive indices of ZnO:Al films annealed at: (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C, and (d) 400 °C.

그림 10. (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C 및 (b) 400 °C에서 열처리한 ZnO:Al막의 광 굴절률

References

[1] Minh Trung Dang, Guillaume Wantz, Lionel Hirsch, James D. Wuest, "Recycling indium tin oxide (ITO) anodes for use in organic light-emitting diodes (OLEDs)," *Thin Solid Films*, vol. 63830, pp. 236-243, 2017. DOI: 10.1016/j.tsf.2017.07.045

[2] Masayuki Okuya, Nobuyuki Ito, Katsuyuki Shiozaki, "ITO thin films prepared by a microwave heating," *Thin Solid Films*, Vol.515, pp.8656-8659, 2007. DOI: 10.1016/j.tsf.2007.03.148

[3] H. Zhu, E. Bunte, J. Hüpkes, S. M. Huang, "Sputtering of ZnO:Al films from dual tube targets with tilted magnetrons," *Thin Solid Films*, vol.519, pp.2366-2370, 2011. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.10.072

[4] H. Zhu, J. Hüpkes, E. Bunte, A. Gerber, S. M. Huang, "Influence of working pressure on ZnO:Al films from tube targets for silicon thin film solar cells," *Thin Solid Films*, vol.518, pp.4997-5002, 2010. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.02.065

[5] E. Ziegler A. Heinrich H. Oppermann G. Stöver, "Electrical properties and non stoichiometry in

ZnO single crystals," *Phys. Status Solidi A*, vol.66, pp.635, 1981. DOI: 10.1002/pssa.2210660228

[6] E. Burstein, "Anomalous Optical Absorption Limit in InSb," *Phys. Rev.* vol.93, pp.632-635, 1954. DOI: 10.1103/PhysRev.93.632

[7] R Grigorovici, "Amorphous semiconducting thin films," *Thin Solid Films*, vol.9, pp.1-23, 1972. DOI: 10.1016/0040-6090(72)90327-6

[8] R. Swanepoel, "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon," *J. Phys. E: Sci. Instrum.* vol.16, pp.1214-1222, 1983. DOI: 10.1088/0022-3735/16/12/023

---

## BIOGRAPHY

---

### Tae-young Ma (Member)



1980 : BS degree in Electronic Engineering, Kyungpook National University.

1985 : PhD degree in Electronic Engineering, Kyungpook National University.

1987~present : Professor, Gyeongsang National University

### Ki-Cheol Park (Member)



1982 : BS degree in Electronic Engineering, Kyungpook National University.

1988 : PhD degree in Electronic Engineering, Kyungpook National University.

1989~present : Professor, Gyeongsang National University