

Al이 첨가된 Zinc Oxide 박막의 투명전도막으로서의 응용

논문
8-6-2

Application of Al-doped Zinc Oxide for Transparent Conductive Thin Film

정운조*, 정용근**, 유용택**

(Woon-Jo Jeong, Yong-Kun Jeong, Yong-Tek Yoo)

Abstract

We fabricated Zinc Oxide transparent conductive thin films with 2wt% of Al₂O₃ doping using rf magnetron sputtering. And we investigated electrical and optical characteristics of them which were made with conditions : rf power 60-300W, thickness of film 3000-11000Å. Resistivity, carrier concentration and Hall mobility were investigated for electrical characteristics. Transmittance and optical band gap were investigated with Spectrophotometer in the wavelength range between 200-900 nm.

As a result, ZnO thin film fabricated with rf power of 180W and thickness of 5000Å showed the best properties. At the best condition, the sample has resistivity of $1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ and transmittance of 95% in the visible range.

Key words(중요용어) : deposition rate(증착률), FWHM(최대 반치폭), grain boundary(결정입계), texture(섬유상 구조)

1. 서 론

최근, 활발하게 개발되고 있는 각종 평판 표시 소자나 박막 태양전지와 같은 소자의 구성에 있어서 투명 전극은 필수적인 요소이다. 이에 따라서 금속산화물계 박막의 투명 전도특성과 제조법이 최근 많은 관심을 얻고 있는데, 이러한 금속산화물계의 투명전도막은 Sn doped In₂O₃(ITO)계, SnO₂계 및 ZnO계등이 있다. 이들 재료의 응용성을 고려할 때 저항률 및 가공성에서는 ITO, 고온 산화성 분위기에 대한 내성 및 texture 구조에서는 SnO₂계, 환원성 분위기나 플라즈마에 대한 내성, 투광성 및 가격에서는 ZnO계가 유리하다고 보고 되어 있다.¹⁾

현재 ITO막은 $10^{-4} \Omega \text{cm}$ 의 낮은 저항률을 가질 뿐만 아니라 전기적, 광학적, 기계적 특성이 여러 가지 응용에 적합하여 일반적으로 사용되고 있으나, 인듐이 귀한 원소이기 때문에 비교적 비싼 재

료이다. 이에 반해 ZnO 투명전도막은 높은 가시광 투과율을 갖기 때문에 낮은 저항의 막이 용이하게 얻어질 수 있고, 우수한 자외선 및 적외선 차단특성이 있으며, 그 원료 물질이 값싼 재료로서 구성된다는 등의 특성이 있어서, 그 이점을 잘 활용하면 태양전지나 대면적 표시장치등의 투명전극용 또는 창용 재료로써 응용이 기대된다. 그러나, undoped ZnO 박막은 대기 중에 장시간 노출되었을 경우 쉽게 열화 되고, 고온 분위기에서의 안정성이 문제시된다. 최근에는 이러한 문제점을 해결하기 위해 Al, B, In, Sn, Si 등의 불순물 도핑에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁾⁻⁴⁾

투명전도막의 제조법으로는 스프레이법⁵⁾, CVD법⁶⁾, 진공증착법⁷⁾, 스퍼터링법⁸⁾ 등이 있는데, 본 논문에서는 rf planar magnetron sputtering에 의해 저 저항률이면서 고 가시광 투과율을 갖는 Al-doped Zinc Oxide 박막을 제조하여 rf power와 박막의 두께변화에 따른 전기적, 광학적 특성을 고찰하였다.

2. 실험

* : 전남대학교 공대 전기공학과

** : 전남대학교 공대 전자공학과

접수일자 : 1995년 4월 21일

심사완료 : 1995년 6월 5일

ZnO 박막은 3000 Gauss의 자계하에서 rf planar magnetron sputtering 에 의해 제작됐고, 사용된 타겟은 99.9%의 순도를 갖는 ZnO 분말에 2wt%의 Al₂O₃ (99.99%) 분말을 첨가하여 혼합한 다음 하소, 분쇄의 과정을 거쳐 전기로에서 소결하였다. 최적 스퍼터 조건을 결정하는 중요 요소에는 rf power, 가스압, 기판온도 등이 있는데, Minami 등⁹⁾의 보고에 의하면 10⁻⁴ Ω·cm의 낮은 저항률이 실온 근처의 기판온도에서 달성되고 있다. 그래서 기판온도는 실온 근처(약 25 °C)로 하였으며, rf power와 두께를 변화시켜 투명 전도막으로서 가장 적합한 최적조건을 갖도록 하였다. 기판은 slide glass를 사용했으며, 기판과 타겟사이의 거리는 약 5 cm 로 하여 평행하게 배치하였다. 이때 원하지 않는 조건에서 스퍼터 되는 것을 방지하기 위해 기판과 타겟사이에 셔터를 설치하였으며, 스퍼터링을 행하면서 동시에 대략적인 증착물을 관측하기 위해 기판과 거의 같은 위치에 두께 측정용 센서를 설치하였다. (STM-100/MF, Sycon). 막의 두께는 surface profile measuring system (DEKTAK3, USA)을 사용하여 측정하였으며, 전기저항률, Hall 이동도와 캐리어 농도는 4-point probe system (SR1000, Chang Min Tech.) 및 Hall effect measurement system (Keithley System 300) 으로 측정하였다. 제작된 박막의 구조적인 특성은 X선 회절상 (D/MAX-1200, Rigaku Co.)으로 고찰하였으며, 광학적 투과도는 파장영역 200nm-900nm 에서 UV/VIS Spectrophotometer (U-3501, Hitachi)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 전기 및 광학적 특성

투명 전도막에서 가장 중요한 인자는 저항률과 광 투과율인데, 그림 1에는 rf power에 따른 증착률을 나타냈고, 그림 2에 rf power에 따른 저항률과 캐리어 농도 및 이동도의 변화를 나타냈다. 이때, 막의 두께는 5000 Å 이었고 스퍼터링은 1.0 × 10⁻² Torr 압력으로 실온에서 행해졌다.

그림 2에서 rf power가 180 W 까지는 저항률이 계속해서 감소해서 약 1 × 10⁻⁴ Ω·cm 까지 도달했으나, 그 이상의 power 에서는 다소 증가하는 양상을 보이고 있다. 180 W 의 power 에서 캐리어 농도와 홀 이동도는 각각 6.27 × 10²⁰ cm⁻³ 과 22.04 cm²/V·s 이었다. 전반적으로 캐리어 농도와 홀 이동도가 증가할수록 저항률은 감소하는 추세를

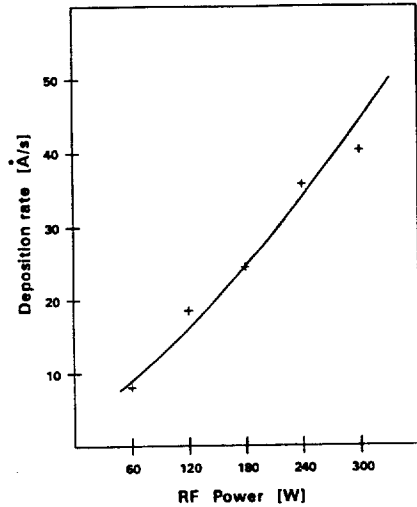


그림 1. RF power에 대한 증착율 의존성

Fig. 1. Dependence of deposition rate on rf power.

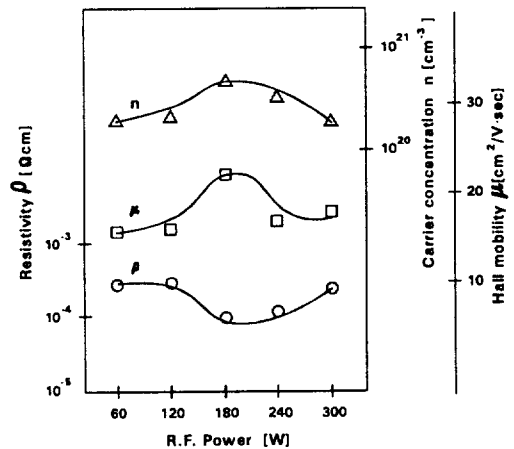


그림 2. ZnO 박막의 저항률, 캐리어 농도 및 홀 이동도의 rf power에 대한 의존성

Fig. 2.. Dependence of resistivity, carrier concentration and Hall mobility of ZnO thin film on rf power.

알 수 있는데, 이는 ZnO 박막의 전기전도가 산소 결핍에 의한 캐리어 발생과 불순물 도핑에 의한 캐리어 발생의 두 가지 모두를 포함한다고 생각되어진다.¹⁾ 180W 이상의 rf power 에서 캐리어 농도와 홀 이동도가 모두 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 power가 높아질수록 Al 이나 파인 Zn이

결정 입계에 trap 되는 경향이 높아지기 때문이라 생각된다. 이들 박막에 대한 광 투과율을 그림 3에 나타냈는데, 전반적으로 평균 약 90% 이상의 광 투과율을 나타내고 있다. 이로부터 광 투과율은 rf power의 조건에 크게 좌우되지 않음을 알았다. 또한, 그림 3에서 ZnO 박막은 자외선 영역과 근 적외선 영역에서 뛰어난 차단효과를 가지고 있음을 알 수 있다.

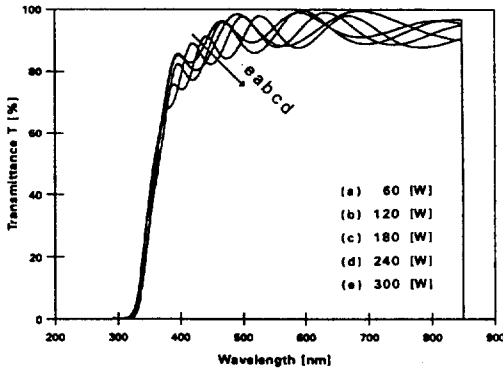


그림 3. ZnO 박막의 rf power에 대한 광 투과율
Fig. 3. Dependence of optical transmittance of ZnO thin film on rf power.

한편, 박막의 두께와 광 투과율 및 저항률은 밀접한 관계를 갖기 때문에 180W의 rf power에서 그 두께를 3,000Å - 11,000 Å 으로 변화시켜 측정된 저항률 그리고 캐리어 농도와 이동을 그림 4에 나타내었고, 광 투과율은 그림 5에 나타내었다. 그림 4에서 알 수 있는 바와 같이 막의 두께가 7,000Å 이하에서는 두께가 증가할수록 그 저항률은 감소하는데, 이러한 저항률의 감소는 두께의 증가에 따른 Hall 이동도와 캐리어 농도의 증가에 기인한다고 생각되며, 7,000Å 이상의 막 두께에서는 이동도와 캐리어 농도가 약간 감소함에 따라 저항률 값이 다소 증가하는 양상을 보이고 있는데, 이는 그 전기전도도가 캐리어 농도와 이동도에 모두 의존한다는 것을 다시 확인한다. H.Nanto 등의¹⁰⁾ 보고에 의하면 ZnO 박막의 저항률은 캐리어 농도 보다는 홀 이동도에 의해 지배된다고 하였는데, 본 실험의 결과는 그와는 달리 ZnO 박막의 저항률이 그 둘다에 모두 지배된다는 것을 알 수 있었다. 그림 5에서 ZnO의 가시광 영역에서 투과율은 막두께의 증가에 따라 감소하고 있는데, 이러한 투과율의 감소는 박막의 두께가 증가할수록 광흡수

량이 증가하고 또한 막 표면에서의 산란과 반사에 그 원인이 있다고 생각된다.

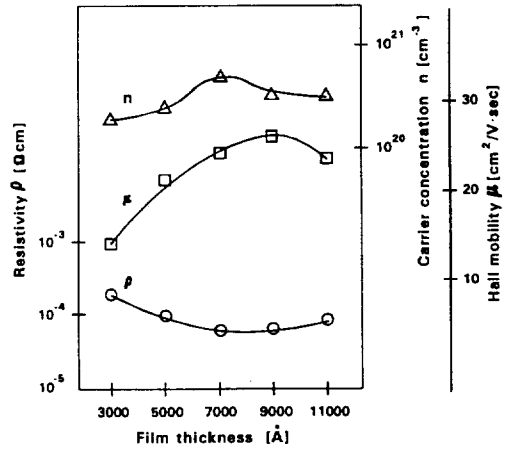


그림 4. ZnO 박막의 저항률, 캐리어 농도 및 홀 이동도의 막 두께에 대한 의존성
Fig. 4. Dependence of resistivity, carrier concentration and Hall mobility of ZnO thin film on thickness.

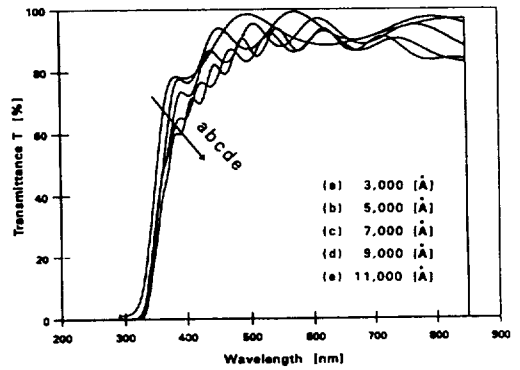


그림 5. ZnO 박막의 막 두께에 따른 광 투과율
Fig. 5. Dependence of optical transmittance of ZnO thin film on thickness.

그림 6에는 투과율 곡선으로부터 외삽법으로 산출된 광학적 밴드갭을 막 두께에 따라서 나타내고 있는데, 밴드갭은 그림 3에서도 알 수 있듯이 rf power 에는 의존하지 않고 단지 막 두께에 크게 의존하고 있다는 것을 알 수 있었다. Bulk 상태의 ZnO의 밴드갭은 약 3.2-3.3eV로 알려져 있는데¹¹⁾, 그림 6(b)에서 보듯이 제작된 ZnO 박막의 밴드갭

은 그 두께가 두꺼워 질수록 bulk 상태 ZnO의 밴드갭에 접근하고 있다는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 제작된 Al-doped ZnO 투명전도막은 180W의 rf power와 5,000Å의 두께에서 $1.0 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 전기 전도도와 95% 이상의 높은 가시광 투과율을 달성할 수 있었다.

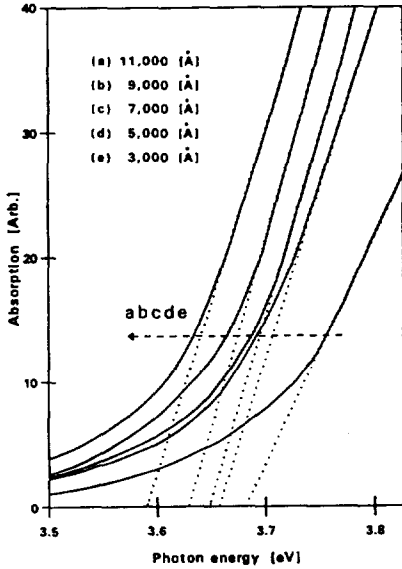


그림 6. ZnO 박막의 두께에 대한 광학적 밴드갭
Fig. 6. Dependence of optical band gap of ZnO thin film on thickness.

2) X선 회절 분석

그림 7은 제작된 ZnO 박막의 두께 5,000Å에서 rf power를 60W-300W 까지 변화시킨 경우의 XRD 분석 결과를 나타냈는데, 전반적으로 $2\theta=34^\circ$ 에서 강한 (002)면 배향성을 나타내고, rf power가 높을수록 그 peak 강도는 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 rf power가 너무 높으면 스퍼터된 원자들이 미처 제 위치를 찾기전에 막이 형성되기 때문에, 결정 입계에 이들 원자들이 트랩되어서 그 peak 강도가 감소되는 거라고 생각한다. 표 1에 그림 7의 박막들에 대한 FWHM(Full Width at Half Maximum)과 grain 크기를 나타냈는데 180W rf power에서 FWHM은 최소가 되고 grain 크기는 약 300Å 로서 최대가 되고 있다. 이로부터 c축 방향으로 잘 성장된 막일수록 그 전기전도도가 향상됨을 알 수 있었다.

그림 8에는 180W rf power에서 그 막 두께를 3,000Å-11,000Å으로 변화시킨 경우의 XRD 패턴

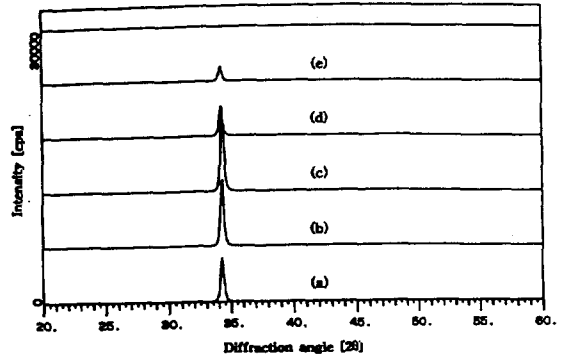


그림 7. ZnO 박막의 rf power에 대한 XRD 패턴
Fig. 7. XRD patterns of ZnO thin film for varying rf power ; (a) 60 W, (b) 120 W, (c) 180 W, (d) 240 W, (e) 300 W.

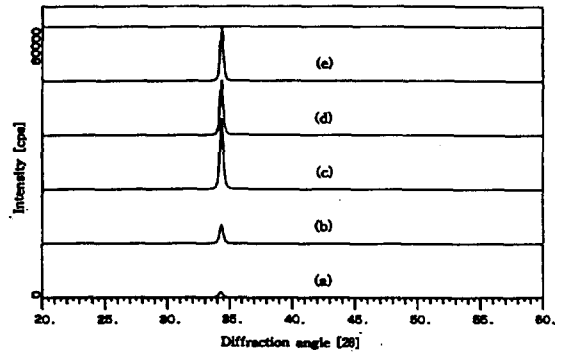


그림 8. ZnO 박막의 두께에 대한 XRD 패턴
Fig. 8. XRD patterns of ZnO thin film for varying film thickness ; (a) 3000 Å, (b) 5000 Å, (c) 7000 Å, (d) 9000 Å, (e) 11000 Å.

을 나타내고 있는데, 박막의 두께가 5,000Å 이상일 때 그 peak 강도가 강하게 나타남을 알 수 있었다. 표 1에는 이들 박막들의 FWHM과 grain 크기를 나타냈는데, 5,000Å 이상의 막 두께에서는 FWHM과 grain 크기가 거의 일정하게 되는 양상을 보이고 있다. 이로부터 ZnO 박막의 두께는 약 5,000Å 정도이면 양호한 결정성을 나타내며, 앞서의 결과들과 비교해 볼 때 ZnO의 전기전도성은 캐리어 농도와 이동도 뿐만이 아니라 그 결정성에도 의존하게 된다는 것을 알 수 있었다.

표 1. RF Power와 두께에 대한 최대 반치폭과 grain 크기

Table 1. Dependence of FWHM and grain size on rf power & film thickness.

		FWHM	Grain Size [Å]
RF Power	60W	0.378	255.167
	120W	0.382	265.500
	180W	0.341	297.523
	240W	0.380	266.801
	300W	0.381	283.641
Film Thickness	3,000 Å	0.444	243.395
	5,000 Å	0.385	263.432
	7,000 Å	0.341	297.423
	9,000 Å	0.340	298.298
	11,000 Å	0.338	285.364

4. 결 론

2wt%의 Al₂O₃가 첨가된 Zinc Oxide 타겟을 rf power 60W, 120W, 180W, 240W, 300W로 변화시켜 실온에서 스퍼터링 하였고, 또한 막 두께를 3000Å, 5000Å, 7000Å, 9000Å, 11000Å 으로 변화시켜 Al-doped ZnO 박막을 제작하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 제작된 ZnO 박막의 저항률은 rf power 180W에서 최소값 $1 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 에 도달하였으나 그 이상의 power에서는 결정 입계에 트랩 등의 현상으로 인해 오히려 상승하였다.
- 2) rf power에 대한 가시광 영역에서의 투과율은 180W와 240W에서 가장 높은 95% 이상이 달성되고 있으나, 전반적으로 모든 rf power에서 90% 이상의 뛰어난 광 투과율을 보이고 있다.
- 3) 박막의 두께가 증가할수록 가시광 영역에서 투과율은 감소하고 있으며, 그 저항률은 계속해서 감소하다가 7000Å 이상의 막 두께에서는 다소 증가하고 있다.
- 4) XRD 분석으로부터 제작된 ZnO 박막의 전기 전도도는 그 결정성이 향상될수록 커지게 됨을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 본 실험에서 제작된 ZnO 박막은 기존의 ITO 박막에 비해 저항률이나 광 투과율 면에서 양호하며, 가격 면에서도 상대적으로 값싼 재료라는 잇점이 있어서, 향후 그 안정성이나

재현성, 열화에 대한 장기적인 연구가 뒷받침된다면 그 상용화도 가능할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 南内嗣, "ZnO系透明導電膜", 응용물리, 제 61권 12호, PP.1255-1258, 1992.
2. S.Ghosh, A. Sarkar, S. Chaudhuri and A.K.Pal, "Grain boundary scattering in aluminum-doped ZnO films", Thin Solid Films, Vol.205, pp.64-68, 1991.
3. A.Sarkar, S.Ghosh, S.Chaudhuri and A.k.Pal, "Studies on electron transport properties and the burstein-moss shift in indium-doped ZnO films", Thin Solid Films, Vol.204, pp. 255-264, 1993.
4. Yasuhiro Igasaki and Hiromi Saito, "The effects of Zinc diffusion on the Electrical and optical Properties of ZnO:Al Films Prepared by r.f. reactive sputtering", Thin Solid Films, Vol.199, pp.223-230, 1991.
5. S.Major, A.Banerjee and K.L.Chopra, "Highly transparent and conducting indium-doped zinc oxide films by spray pyrolysis", Thin Solid Film, Vol.108, pp.333-335, 1993.
6. MLabeau, P.Rey, J.L.Deschanvres, J.C.Joubert and G. Delabouglise, "Thin films of high-resistivity zinc oxide produced by a modified CVD method", Thin Solid Films, Vol.213, pp.94-98, 1992.
7. C.A.Pan and T. P. Ma, "High-quality transparent conductive indium oxide films prepared by thermal evaporation", Appl. phys. Lett., Vol.37, No.2, pp.163-165, 1980.
8. K.Ito and T. Nakazawa, "Transparent and highly conductive films of ZnO prepared by rf Sprttering", Jpn. J. of Appl. Phys., Vol.22, No.4, PPL245-247, 1983.
9. T. Minami, Hirotoishi Sato, Hidehito Nanto, "Group III impurity doped zinc oxide thin films prepared by rf magnetron sputtering", Jpn. J. of Appl. Phys., Vol.24, No.10, pp. L781-L78, 1985.

10. H.Nanto, T.Minami, S.Shooji, and S. Takata,
"Electrical and optical properties of zinc oxide
thin films prepared by rf magnetron sputtering
for transparent electrode applications", J.

Appl. Phys., Vol.55, pp.1029-1034, 1984.

11. F.C.M.Van De Pol,F.R.Blom, and Th.J.A.
Popma, "R.F.planar magnetron sputtered
ZnO films. I. structural properties", Thin
Sold Films, Vol. 204, pp.349-364, 1991.

저자소개



정운조

1964년 3월 25일생. 1987년 전남대학교
전기공학과 졸업(공학사). 1989년 전남
대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사).
현재 전남대학교 대학원 전기공학과 박
사과정.



유용택

1933년 8월 19일생. 1957년 전남대 물리
학과 졸업. 1977년 동국대 대학원 전자
공학과 졸업(석사). 1981년 전북대 대학
원 전자공학과 졸업(박사). 현재 전남대
공대 전자공학과 교수.



정용근

1966년 10월 2일생. 1993년 조선대학교
전자공학과 졸업(학사). 1995년 전남대
학교 대학원 전자공학과 석사과정 재학
중.