

Al이 도핑된 투명전극용 ZnO 박막의 수소 열처리에 관한 특성연구

오병윤, 정민창, 이웅, 명재민

연세대학교

Post-annealing of Al-doped ZnO films in hydrogen atmosphere

Byeong-Yun Oh, Min-Chang Jeong, Woong Lee, and Jae-Min Myoung

Yonsei University

Abstract

In an effort to improve the electrical properties of ZnO:Al transparent electrode films, post-annealing treatment in hydrogen atmosphere was attempted with varying annealing time at 573 K for compatibility with typical display device fabrication processes. It was observed that carrier concentrations and mobilities increased with longer annealing time with small changes in crystallinity. This resulted in substantial decrease in resistivity from 4.80×10^{-3} to 8.30×10^{-4} Ωcm due to increased carrier concentration. Such improvements in electrical properties are attributed to the passivation of the grain boundary surfaces. The optical properties of the films, which changed in accordance with the Burstein-Moss effect, were consistent with the observed changes in electrical properties.

Key Words : Al-doped ZnO (ZnO:Al), Transparent conductive oxide (TCO), Hydrogen annealing, Passivation, Co-sputtering.

1. 서 론

투명전극은 디스플레이, 태양전지, 유기발광 다이오드 등 광전자 소자의 구성에 있어서 필수적인 요소이다. 광전자 소자의 투명전극은 정보를 표시하기 위한 빛을 소자 외부로 방출시키거나, 태양광 등을 소자 내부로 입사시켜야 한다. 따라서 전극을 형성하는 박막은 90% 이상의 높은 광투과율과 10^{-4} Ωcm 수준의 낮은 전기 비저항을 가져야 한다. 동시에 제조 공정상에서 열에 의한 특성의 변화가 적어야 한다. 현재 우수한 전기적, 광학적 특성을 지닌 ITO (Indium tin oxide)가 투명 전도막의 소재로써 디스플레이 산업에서 널리 사용되고 있다. 그러나, ITO의 원료 물질인 In은 높은 원자재의 가격, 불안정한 수급, 수소 플라즈마에 노출시 열화로 인한 특성변화가 커다란 문제점으로 지적되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 대안으로써 ZnO 산화물 반도체를 이용한 투명전극 개발을 위한 연구가 진행되고 있으

며, ITO를 대체할 수 있는 가능성이 보고되고 있다 [1].

ZnO는 상온에서 3.37 eV의 넓은 밴드갭을 가진 직접 천이형 II-VI족 화합물 반도체로서 침입형 Zn (Zn interstitial) 원자와 산소공공 (oxygen vacancy)으로 인해 n형 거동을 보이며 불순물의 첨가에 의해 전기전도도의 조절이 가능한 환경친화적인 물질이다. 또한, 비교적 원자재의 수급이 원활하고 원가가 낮으며, 플라즈마 분위기에서의 내구성이 뛰어나고 박막증착율이 높기 때문에 투명전극용으로 적합하다. 특히, ZnO는 Al, Ga 등의 3족 원소를 도핑함으로써 낮은 비저항을 갖는 박막의 제조가 가능하며, 디스플레이 공정에 적합하고, 기판과의 접착성이 좋은 장점이 있다. 알루미늄(Al)이 도핑된 ZnO (ZnO:Al) 박막은 다양한 방법을 이용하여 성장되는데, 최근까지 PLD (pulsed laser deposition) [2], sputtering [3] 등의 진공

증착방법을 통한 연구결과가 보고되고 있다.

본 연구에서는 상온에서 유리(glass) 기판위에 rf 마그네트론 스퍼터링을 이용한 co-sputtering 방법으로 최적의 Al 도핑 농도 즉, 낮은 비저항을 갖는 ZnO:Al 박막을 성장시켰으며, 성장된 ZnO:Al 박막을 수소 분위기 하에서 열처리하여 전기적 특성을 분석하였다. 디스플레이 공정과의 호환성을 위해 열처리 온도 대신 열처리 시간을 공정변수로 설정하고 이에 따른 박막의 전기적, 광학적 특성변화를 연구하였다.

2. 실험

ZnO:Al 박막은 지름이 4"의 고순도 (5N) ZnO 타겟과 도핑소스로서 Al 타겟을 사용하는 rf 마그네트론 co-sputtering 방법으로 성장하였다. 기판은 유리를 사용하였고 표준 세척법 (TEC-acetone-methanol-deionized water)을 이용하여 세척하였다. 스퍼터링에 앞서 반응용기의 진공도를 7×10^{-6} Torr로 유지하였고 박막 증착 개시 이전에 타겟을 10분간 예비 스퍼터링하여 타겟에 붙어있는 오염 물질을 제거하였다. 분위기 가스는 Ar을 사용하였다. ZnO rf 전력을 165 W, Al rf 전력을 90 W로 각각 인가하여 알루미늄이 도핑된 박막을 증착시켰다. EDS를 통해 측정된 ZnO:Al 박막의 알루미늄 도핑농도는 ~2.85% 였으며 박막의 두께는 모두 0.45 μm 로 일정하였다. 증착된 ZnO:Al 박막의 전기적 특성 개선을 위해 300 $^{\circ}\text{C}$, 수소 분위기하에서 열처리 시간을 변화하여 열처리를 실시하였다.

XRD (X-Ray diffraction)를 통해 박막의 결정학적 특성을 고찰하였고, AFM (Atomic Force Microscope)을 통하여 박막의 표면형상을 관찰하였다. 상온에서 Van der pauw Hall 방법으로 ZnO:Al 박막의 비저항을 측정하였고, Spectrophotometer를 이용하여 광투과도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 수소 분위기하에서 열처리 온도를 300 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 열처리 시간을 변화시키는데 따른 ZnO:Al 박막의 결정학적 특성변화를 나타내고 있다. ZnO:Al 박막은 c축 배향성을 지니고 있으며 열처리 시간이 증가하여도 제 2상의 석출 등

과 같은 결정구조의 변화가 없음을 알 수 있다. 또한 ZnO (002) peak의 FWHM (Full width at half maximum)은 열처리 시간과 무관하게 모두 약 0.27 $^{\circ}$ 로 균일하였다. 이러한 결과는 수소 분위기에서의 열처리가 ZnO:Al 박막의 결정학적 특성에 큰 영향을 주지 않음을 의미한다. 열처리 시간이 증가함에 따라 ZnO (002) peak의 위치가 높은 회절각 쪽으로 (34.32 $^{\circ}$ 에서 34.36 $^{\circ}$ 로) 다소 이동함을 볼 수 있다. 이들 회절각으로부터 산출된 박막내의 평면 2축 잔류응력은 각각 -1.42 GPa와 -0.91 GPa로서 저온에서의 장시간 열처리가 박막내의 잔류응력 해소에도 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 이러한 결정학적 분석결과들은 열처리에 따른 전기적 광학적 특성 개선이 결정구조의 변화에 의한 것이 아님을 의미한다.

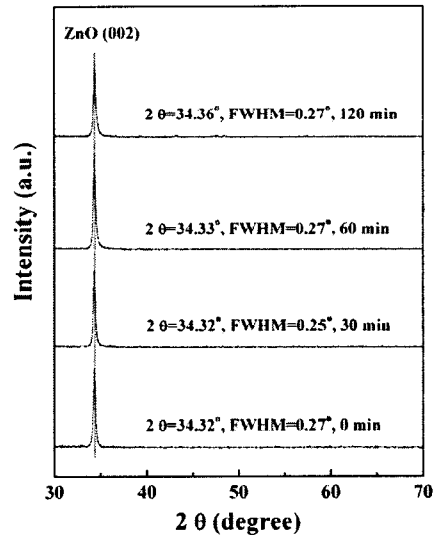


그림 1. 수소 분위기하에서 열처리 시간에 따른 ZnO:Al 박막의 XRD 회절패턴 특성변화

그림 2는 수소 열처리에 따른 ZnO:Al 박막의 표면형상 변화를 보여주는 AFM 영상이다. 열처리 시간이 증가함에 따라 표면기복이 심해지는 것을 볼 수 있으며 이에 따른 RMS 표면거칠기는 1.94에서 2.70 nm로 증가하고 있다. 열처리 시간이 60분을 초과하는 경우 박막의 표면형상은 더 이상의 변화가 없으며 표면거칠기값에도 변화가 없음이 관찰되었다. 현재 디스플레이에 적용되는 ITO 박막의 경우 RMS 표면거칠기가 3.5에서 4.0 nm

수준이며, 본 실험에서 얻어진 박막의 거칠기는 ITO 보다 낮은 수준이다. 수소 열처리에 따른 박막의 표면형상 변화의 정도가 작기 때문에 이들이 박막의 전기적 특성과 광학적 특성에 큰 영향을 주지 않을 것으로 예상된다.

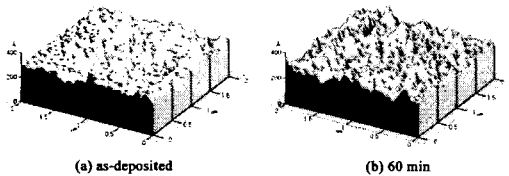


그림 2. 수소 열처리에 따른 ZnO:Al 박막의 표면형상 변화

그림 3은 열처리 시간에 따른 ZnO:Al 박막의 전기적 특성변화를 보여주고 있다. 열처리 시간을 60분까지 증가시키는 경우 박막의 전기적 특성이 향상되나 60분을 초과하는 열처리 시간은 추가적 특성향상을 수반하지 않음을 알 수 있다. 성장직후의 박막의 전기 비저항과 전하의 농도는 각각 $4.80 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 과 $2.11 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 으로 각각 측정되었으며, 수소 열처리 시간이 60분 일 경우 전기 비저항이 $8.30 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 로 낮아졌고, 전하의 농도가 $8.86 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 으로 증가하였다. 전하농도의 증가와 더불어 전하이동도의 증가도 측정되었으나 그 증가폭은 크지 않다. 소재의 결정학적 특성이 유사한 경우 전기 비저항에 영향을 주는 인자는 전하의 농도와 이동도인데 본 연구의 경우 이동도의 변화폭이 크지 않으므로 개선된 전기적 특성은 주로 전하의 농도 증가에 의한 것임을 알 수 있다. 이와 같은 전하농도의 증가 요인으로서 수소열처리에 따른 부동태화가 제안된다. ZnO의 결정립계에는 음전하를 가진 산소공들이 위치하며 이들은 결정립계 인근에 고갈층을 형성함으로써 전하농도의 감소와 이동을 방해하는 원인으로 작용한다. 수소 분위기에서 열처리를 하게 되면 이러한 산소공들이 제거됨과 동시에 결정립계 표면에 수소가 보호막을 형성함으로써 전하농도와 이동도 증가를 가져온다. 알루미늄의 농도는 위에서 언급되었듯이 일정한 값을 가지므로 전하농도 증가와는 관계가 없으며, 전기적 특성의 향상은 수소 열처리의 의한 영향이라고 볼 수 있다. 수

소 열처리한 박막을 대기중에 40일간 방치후 전기적 특성을 재측정한 결과 변함이 없음을 확인하였으며 이는 수소처리가 결정립계 표면을 안정화 하였음을 의미한다.

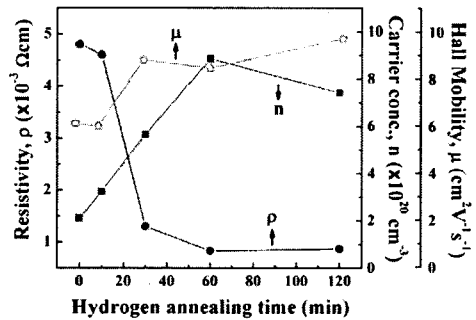


그림 3. 수소열처리 시간에 따른 전기적 특성변화

수소열처리에 따른 박막의 광학적 특성을 그림 4에 도시하였다. 투명전극에 있어서 가시광 투과율은 매우 중요하며, 본 연구에서 열처리된 ZnO:Al 박막은 가시광선 영역에서 유리기관 대비 평균 90% 이상의 높은 투과율을 보이고 있다. ZnO:Al 박막은 자외선 영역의 빛을 모두 흡수하는데 수소 열처리 시간이 증가함에 따라 그 흡수단이 짧은 파장대로 이동하고 있음을 볼 수 있다. 흡수단으로부터 산출된 성장직후의 ZnO:Al 박막의 광학적 밴드갭은 3.54 eV이며 수소열처리 후 3.70 eV까지 증가하였다. 이러한 수소 열처리에 따른 광학적 밴드갭의 증가는 Burstein-Moss 효과에 의한 것으로 설명될 수 있다. Burstein-Moss의 효과에 따르면, 전도대내에 페르미 준위의 증가는 전하농도의 증가와 함께 밴드갭 에너지의 확장을 초래한다. 이때 밴드갭의 변화는 아래 식과 같이 쓰여질 수 있다.

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} n_c^{2/3}, \quad (1)$$

여기서 h 는 플랑크 상수, m^* 는 전도대내에서 전자의 유효질량 그리고 n_c 는 전하의 농도이다 [4]. 그림 5는 전하의 농도에 따라 ZnO:Al 박막의 광학적 밴드갭 에너지 변화를 보여주고 있다. 전하농도의 지수를 미지수로 가정하고 ZnO:Al 박막에서 측정된 밴드갭의 변화 값과 전하의 농도값을 식 (1)에

대입하여 얻은 결과는 0.655로서, 본 연구의 ZnO:Al 박막의 광학적 밴드갭의 변화가 Burstein-Moss 효과를 잘 따르고 있음을, 즉, ZnO:Al 박막의 밴드갭 에너지와 관련된 광학적 특성이 박막의 전기적 특성과 상호연관되어 있음을 알 수 있다. 이상의 결과들은 ZnO:Al 박막의 전기적, 광학적 특성을 비교적 낮은 온도에서 수소 분위기하에서 시간을 조절하여 열처리함으로써 향상시킬 수 있음을 의미한다.

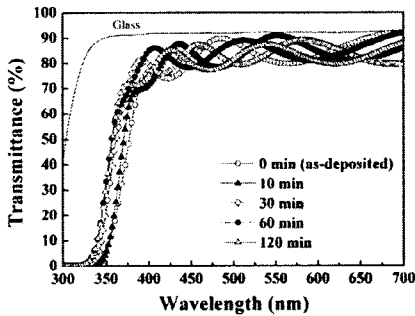


그림 4. 수소열처리에 따른 박막의 광학적 특성 변화

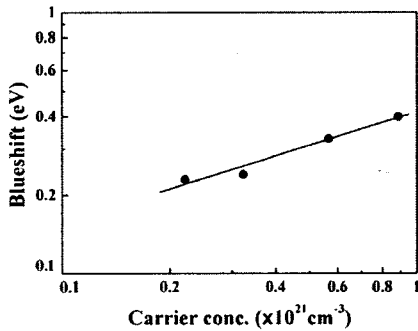


그림 5. 전하의 농도에 따른 광학적 밴드갭 에너지의 변화

4. 결론

상온에서 유리기판 위에 ZnO:Al의 박막을 rf 마그네트론 co-sputtering 방법으로 성장시켰다. 투명전극으로의 응용을 위해 전기적 특성과 광학적 특성을 향상시킬 목적으로 공정온도를 낮게 설정하고 수소 분위기하에서 시간을 조절하여 열처리하였다. ZnO:Al 투명전극 박막의 결정성과 표면형상은 열처리 시간의 영향을 거의 받지 않았다. 박

막의 전기적 특성은 열처리 시간이 증가함에 따라 향상되었으나 열처리 시간이 일정시간 이상 증가하는 경우 추가적 향상은 관찰되지 않았다. 열처리 시간이 60분인 경우 ZnO:Al 박막의 전기 비저항이 $8.30 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 으로 가장 낮은 값을 보였다. 이와 같은 수소열처리에 따른 박막의 비저항의 감소는 주로 전하농도의 증가에 기인한 것으로 해석되었으며, 전하농도의 증가의 원인으로서는 수소열처리에 따른 결정립계에서의 음으로 대전된 산소종의 제거와 부동태화가 제안되었다. 열처리에 따른 박막의 광학적 특성 변화는 Burstein-Moss를 잘 따르고 있는 것으로 나타났으며, 이는 관찰된 전기적 특성의 개선과 광학적 특성의 변화가 연관되어 있음을 의미한다. 본 연구에서 사용한 방법에 의한 수소 열처리는 디스플레이 소자를 위한 ZnO:Al 투명전극 박막의 전기적 특성 개선에 비교적 용이하게 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 제안된다.

참고 문헌

- [1] M. Chen, Z. L. Pei, X. Wang, C. Sun, and L. S. Wen, "Structural, electrical, and optical properties of transparent conductive oxide ZnO:Al films prepared by dc magnetron reactive sputtering", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 19, No. 3, p. 963, 2001.
- [2] Z. Y. Ning, S. H. Cheng, S. B. Ge, Y. Chao, Z. Q. Gang, Y. X. Zhang, and Z. G. Liu, "Preparation and characterization of ZnO:Al films by pulsed laser deposition", Thin Solid Films, Vol. 307, p. 50, 1997.
- [3] Y. Zhou, P. J. Kelly, A. Postill, O. Abu-Zeid, and A. A. Alnajjar, "The characteristics of aluminium-doped zinc oxide films prepared by pulsed magnetron sputtering from powder targets", Thin solid films, Vol. 447-448, p.33, 2004.
- [4] K. H. Kim, K. C. Park, and D. Y. Ma, "Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering" J. Appl. Phys., Vol. 81, No. 12, p. 7764, 1997.