

## 솔-젤법에 의한 Al-doped ZnO 투명전도막의 제조 및 특성

현승민 · 홍 권 · 김병호

고려대학교 재료공학과

(1995년 8월 10일 접수)

### Preparation and Characterization of Al-doped ZnO Transparent Conducting Thin Film by Sol-Gel Processing

Seung Min Hyun, Kwon Hong and Byong Ho Kim

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Korea Univ.

(Received August 10, 1995)

#### 요 약

솔-젤 딥-코팅법으로 ZnO 및 Al-doped ZnO 박막을 제조하여 전기 및 광학적 성질을 조사하였다. Zinc acetate dihydrate를 출발물질로 사용하고 킬레이트제로 acetylaceton과 촉매로서 HCl을 첨가하여 안정한 ZnO 솔을 합성하였다. 또한 aluminum chloride를 ZnO 솔에 첨가하여 Al-doped ZnO 솔을 합성하였다. Aluminium 첨가량이 많을수록  $Zn^{2+}$ 와  $Al^{3+}$  이온반경차에 의해 박막내 압축응력의 증가로 ZnO 박막의 결정화도는 낮아졌다. 제조한 ZnO 및 Al-doped ZnO 박막의 두께범위는 2100~2350 Å이었으며, Van der Pauw법에 의해 측정된 ZnO 및 Al-doped ZnO 박막의 비저항값은 열처리온도(500~600°C)와 Al 몰%에 따라 0.78~1.65 Ωcm를 나타내었으며, 550°C에서 열처리한 박막을 진공( $5 \times 10^{-5}$  torr) 분위기의 400°C에서 30분간 후열처리하였을 때  $2.28 \times 10^{-2} \sim 2.74 \times 10^{-2}$  Ωcm의 비저항값을 나타내었다. 또한 ZnO 및 Al-doped ZnO 박막의 가시광선영역에서의 투과율은 91~97%의 값을 나타내었다.

#### ABSTRACT

ZnO and Al-doped ZnO thin films were prepared by sol-gel dip-coating method and electrical and optical properties of films were investigated. Using the zinc acetate dihydrate and acetylaceton (AcAc) as a chelating agent, stable ZnO sol was synthesized with HCl catalyst. Adding aluminium chloride to the ZnO sol, Al-doped ZnO sol could be also synthesized. As Al contents increase, the crystallinity of ZnO thin film was retarded by increased compressive stress in the film resulted from the difference of ionic radius between  $Zn^{2+}$  and  $Al^{3+}$ . The thickness of ZnO and Al-doped ZnO thin film was in the range of 2100~2350 Å. The resistivity of ZnO thin films was measured by Van der Pauw method. ZnO and Al-doped ZnO thin films with annealing temperature and Al content had the resistivity of 0.78~1.65 Ωcm and ZnO and Al-doped ZnO thin film post-annealed at 400°C in vacuum( $5 \times 10^{-5}$  torr) showed the resistivity of  $2.28 \times 10^{-2} \sim 2.74 \times 10^{-2}$  Ωcm. And the transmittance of ZnO and Al-doped ZnO thin film is in the range of 91~97% in visible range.

**Key words:** Sol-Gel process, Transparent conducting, ZnO thin films, Electrical and optical properties

#### 1. 서 론

투명전도막은 MIS(metal-insulator-semiconductor) 태양전지<sup>1)</sup>, heat mirror, LCD, IR 반사막 등의 평판표시 소자, 광전소자 및 가스센서 등에 유용성이 매우 크다. 현재 투명전도막은 ITO(Indium Tin Oxide) 박막이 널리 쓰이고 있으나, 저압의 수소 플라즈마를 이용하여 비정질 박막형태의 태양전지를 제조할 경우에는 플라즈마에 대

한 내화학적 안정성이 떨어지는 단점을 갖고 있다. 또한 ITO를 투명전도막으로 사용할 경우 고가의 indium원 때문에 생산 단가가 높고, 다량의 indium 산화물이 금속 indium으로 환원됨으로써 투과도가 떨어지며<sup>2,3)</sup>, 환원 상태에서 발생하는 산소에 의해 투명전극(ITO)과 비정질 실리콘 태양전지 기판 사이에 박리가 일어나기 때문에 전기적 특성 저하의 원인이 되고 있다. 따라서, 플라즈마 상태에서 화학적 안정성이 우수하고, 가격이 저렴한 ZnO

박막을 중심으로 한 투명전도막의 연구가 활발히 진행되고 있다.

ZnO는 wurtzite 결정구조를 가지며, 자체 결함이 있는 비화학양론적 구조를 가진다<sup>4)</sup>. 에너지 금지대폭(band gap)이 3.2 eV인 II-VI족 n-type 화합물 반도체로서 c축 방향으로의 압전성이 뛰어나며<sup>5)</sup>, 다양한 범위의 비저항을 갖는 재료로서 사파이어 기판상에 ZnO 박막을 성장시켜 SAW filter등의 압전재료로 사용되기도 하고, 반도체를 이용한 가스센서나 박막형 가변저항, 광학적 성질을 이용한 IR 반사막등으로 응용이 기대되는 재료이다. ZnO 박막 제조방법으로는 CVD<sup>6)</sup>, spray pyrolysis<sup>7)</sup> ion beam-assisted deposition<sup>8)</sup>, RF magnetron sputtering<sup>9)</sup>, DC sputtering<sup>10)</sup>, sol-gel법<sup>11)</sup> 등이 있다.

본 연구에서는 넓은 면적의 기판위에 코팅이 가능하며, 진공의 유지가 필요 없으므로 장치가 간단하고 유지비용이 적게 들며, 원료물질이 액상에서 혼합되므로 고순도의 균질한 코팅막을 얻을 수 있고, 박막의 조성을 쉽게 조절할 수 있는 솔-겔법을 이용하여 ZnO 박막과 Al-doped ZnO 박막을 제조한 후 전기적, 광학적 특성을 조사하여 투명전도막으로서의 사용가능성을 평가하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 코팅용 ZnO 슬의 합성 및 특성 조사

상온에서 zinc acetate dihydrate( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ )를 에탄올에 용해하여 대기중에서 안정한 코팅용 ZnO 슬을 합성하기 위하여 킬레이트제로 AcAc(acetylaceton)를 1몰 첨가하여 1시간 동안 교반하였다. 이 용액에 에탄올과 염산의 혼합용액을 첨가하여 장시간 안정한 ZnO 슬을 합성하였다. 또한 anhydrous aluminium chloride ( $AlCl_3$ )를 ZnO 슬에 각각 1, 2, 3 mol% 첨가한 후 2시간 교반하여 대기중에서 안정한 Al-doped ZnO 슬을 제조하였다.

제조된 코팅용 슬의 Al mol%에 따른 유동학적 거동을 살펴보기 위하여 점도를 측정(Brookfield Viscometer, Model LVDT-II<sup>+</sup>)하였으며, 박막의 유기물 탈리 및 열처리 온도를 결정하기 위하여 합성한 슬을 140~150°C에서 1주일간 건조하여 절화시킨 후 유발에서 분쇄하여 얻은 젤 분말로 대기중에서 승온 속도 10°C/min.로 800°C까지 TG-DTA(Rigaku, Model No.881H) 분석을 하였다.

### 2.2. 박막의 제조 및 특성조사

Slide 유리(독일 MARIENFELD社 SUPERIOR micro

slides, 조성 :  $SiO_2$  67.53 wt%,  $Al_2O_3$  5.24 wt%,  $Fe_2O_3$  0.20 wt%,  $CaO$  3.81 wt%,  $MgO$  0.84 wt%,  $Na_2O$  10.99 wt%,  $K_2O$  5.72 wt%,  $B_2O_3$  5.66 wt%)를  $2.5 \times 3.5 \times 0.1$  cm 크기로 절단하고 모서리를 800 mesh의 sand paper로 연마한 후 증류수 및 알코올로 세척하여 코팅용 기판으로 사용하였다. 합성한 ZnO 슬에 기판을 30초간 dipping한 후 12 cm/min의 속도로 인상시켜 110°C에서 10분간 건조한 후 200°C/min의 승온속도로 가열하여 최종열처리 온도인 500, 550, 600°C에서 15분간 유지하는 과정을 14회 반복한 후 최종 15회 코팅 후에는 최종열처리 온도에서 30분간 유지하여 ZnO 박막을 제조하였다. 또한 Al-doped ZnO 박막 제조시에는 Al이 첨가됨에 따라 500°C 이상에서 열처리 과정을 반복하면 표면이 불균질하게 되므로 110°C에서 10분간 건조한 후 중간 열처리온도인 480°C에서 15분간 열처리하는 과정을 14회 반복한 후 최종열처리 온도인 500, 550, 600°C에서 30분간 열처리하여 Al-doped ZnO 박막을 제조하였다. 대기중에서 열처리를 마친 ZnO 및 Al-doped ZnO 박막을 고진공( $5 \times 10^{-5}$  Torr) 분위기의 400°C에서 30분간 후열처리한 ZnO 및 Al-doped ZnO 박막도 제조하였다.

박막에서의 결정화도 및 형성된 상을 알아보기 위하여 유리 기판위에 15회 코팅된 ZnO 및 Al-doped ZnO 박막의 XRD( $CuK\alpha$ , 30 kV, 15 mA, scan speed 4°/min, Rigaku, Model No. D/Max-2A) 분석을 하였으며, 박막의 두께는 물은 황산(물 : 황산 = 10 : 1)으로 에칭한 후,  $\alpha$ -step(Tencor Model No. 200)을 이용하여 측정하였다.

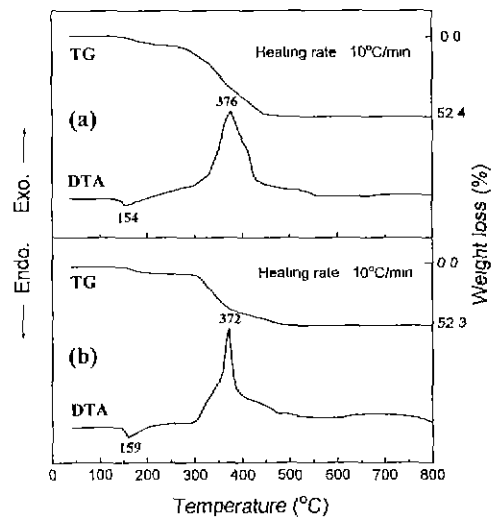


Fig. 1. TG/DTA curves of (a) ZnO, and (b) 3 mol% Al-doped ZnO gel powder.

ZnO 박막 및 Al-doped ZnO 박막의 비저항은 Van der Pauw(Keithley Model No. 485 autorange picoammeter)법으로 측정하였다. 또한 UV/VIS/NIR Spectrophotometer(Perkin-Elmer, Lambda 9)를 사용하여 가시광선 영역에서의 분광 투과율을 측정한 후, 한국공업규격(KS L2514-1987)에 의해 가시광선 영역에서의 투과율을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 솔 및 젤 분말의 특성

제조된 코팅용 ZnO 솔과 Al-doped ZnO 솔의 점도 차이는 거의 없었으며, 다소의 shear thinning 현상을

보였지만, 전체적으로는 Newtonian 거동을 나타내었다. 각 솔의 점도는 약 1.7 cP이었으며, 딥-코팅에 적합한 점도범위를 나타내었다.

합성한 ZnO 및 Al-doped ZnO 젤 분말의 TG-DTA 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)의 ZnO 젤분말의 경우, 154°C 부근에서 젤 분말내에 포함되어 있는 수분 및 과잉 알코올의 증발에 의한 흡열 피크가 나타났으며, 376°C 부근에서는 Zn과 결합되어 있는 에톡시기 및 acetylaceton과 같은 잔류 유기물의 연소에 의한 발열 피크가 무게감소와 함께 나타났다. 또한 약 480°C 이상에서는 더 이상의 질량 감소를 보이지 않는 것으로 보아 그 이전의 온도에서 모든 유기물이 제거되었음을 알 수 있었다. 또한 Fig. 1(b)의 3 mol% Al-doped ZnO 젤 분

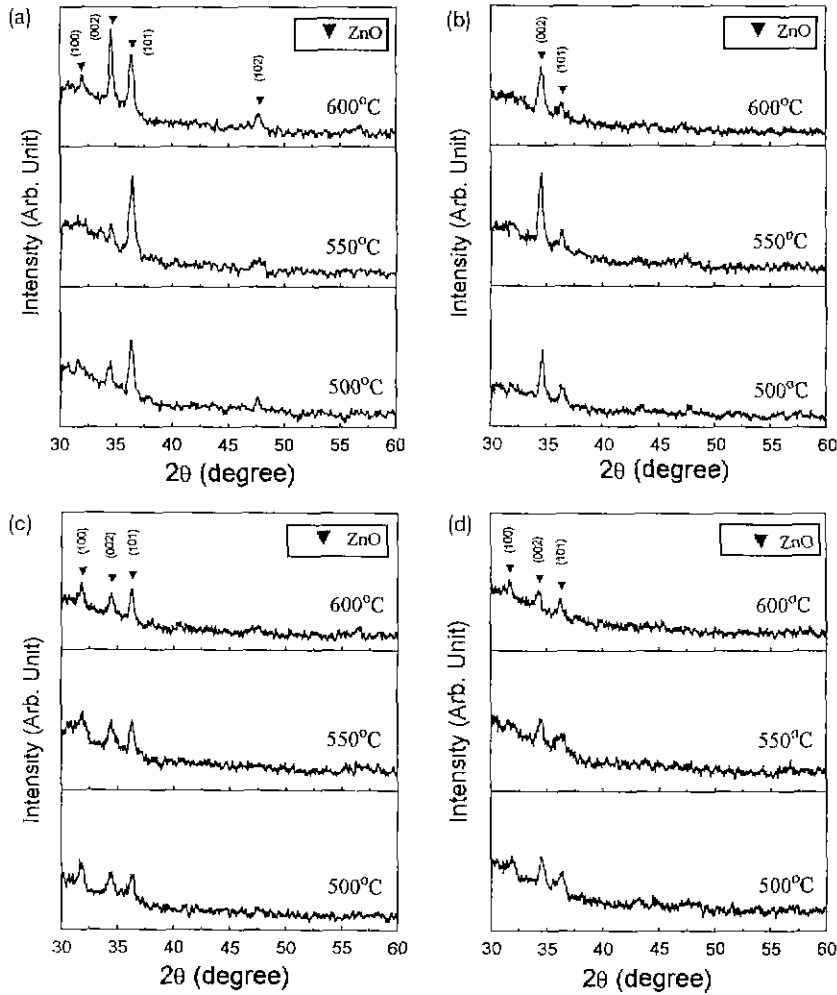


Fig. 2. XRD patterns of ZnO thin films annealed at various temperatures; (a) ZnO, (b) 1 mol% Al-doped, (c) 2 mol% Al-doped, and (d) 3 mol% Al-doped ZnO thin films.

말의 TG-DTA 결과도 ZnO 펠 분말과 유사한 거동을 보였으며, 또한 최종질량감소 온도 역시 약 480°C이었다. 따라서 열처리 온도 중간열처리온도는 박막내 잔류유기물을 충분히 제거할 수 있는 480°C로 결정하였다.

3.2. 박막의 특성

3.2.1. XRD 분석 및 박막의 두께

유리 기판위에 0.3M의 ZnO 솔을 딥-코팅법에 의해 15회 코팅된 박막을 열처리 온도(500~600°C)와 doping 된 Al mol%에 따라 XRD 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 500°C에서 열처리한 ZnO 박막은 36.4° 부근의 (101) 결정면이 주로 발달해 있고 31.93°의 (100), 34.57°의 (002) 결정면도 성장해 있는 다결정임을 알 수 있었고, 열처리 온도가 증가함에 따라 (002) 결정면이 크게 성장하고 있음을 알 수 있다. Al이 1 mol% 첨가된 ZnO 박막의 XRD 결과를 보면 열처리 온도에 상관없이 (002) 결정면이 크게 성장해 있었고, ZnO 박막과 비교 해 볼 때 전체적인 피크 강도는 큰 변화가 없는것을 알 수 있다. 2 mol%, 3 mol% Al-doped ZnO 박막의 XRD 결과를 보면 ZnO 박막에 비해 피크 강도가 현저히 작아진 것을 볼 수 있고, 이 현상은 Al 이온과 Zn 이온이 치환될 때 Al 이온과 Zn 이온의 반경 차이( $Al^{3+} : 0.5 \text{ \AA}$ ,  $Zn^{2+} : 0.71 \text{ \AA}$ )에 의해 응력이 발생하여 ZnO의 결정화를 방해<sup>13)</sup>하였기 때문이라고 생각된다.

유리 기판위에 15회 코팅한 ZnO 박막의 두께는 약 2100~2300 Å의 낮은 값을 나타내었는데, 이는 코팅용 ZnO 솔의 점도가 1.7 cP로 매우 낮았기 때문으로 생각된다. Al이 1 mol% 첨가된 ZnO 박막의 두께는 2200~2300 Å이었으며, 2 mol% Al-doped ZnO 박막의 두께는 약 2300 Å의 균일한 값을 가지고 있었다. 또한 3 mol% Al-doped ZnO 박막의 두께 역시 2200~2350 Å의 비슷한 값을 나타내었다. Al 첨가량이 증가해도 박막의 두께가 변화하지 않고 비슷한 값을 나타내는 것은 Al의 첨가량이 매우 적었고, ZnO 솔의 점도와 Al-doped ZnO 솔의 점도가 거의 같았기 때문이라고 생각된다.

3.2.2. 박막의 전기적 특성

열처리 온도(500~600°C)와 Al mol%(0~3 mol%)에 따라 15회 코팅된 ZnO 박막의 전기적 성질(비저항값)을 Van der Pauw법에 의해 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다. ZnO 박막의 비저항값은 1.23~1.32 Ωcm, 1 mol% Al-doped ZnO 박막의 비저항값은 0.78~1.38 Ωcm, 2 mol% Al-doped ZnO 박막은 1.32~1.65 Ωcm, 3 mol% Al-doped ZnO 박막은 1.17~1.60 Ωcm의 비저항값을 나타내었다. 일반적으로 스피터링법으로 제조한

Table 1. Resistivity of ZnO Thin Films Annealed at Various Temperatures

Al content (mol %)	Resistivity (Ω·cm)	Annealing Temp. (°C)		
		500	550	600
0	1.23	1.28	1.32	
1	1.14	0.78	1.38	
2	1.65	1.42	1.32	
3	1.17	1.26	1.60	

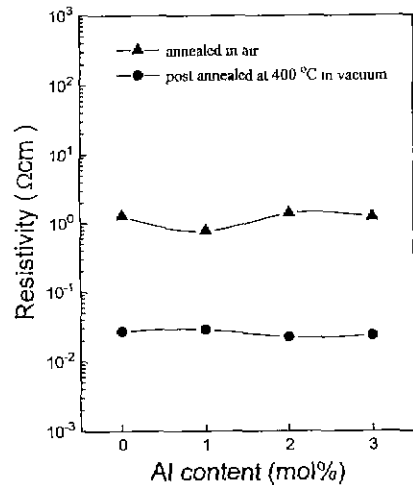


Fig. 3. Resistivity of ZnO thin films annealed at 550°C with various Al content.

Al-doped ZnO 박막의 경우 후열처리 온도가 증가함에 따라 grain boundary에 존재하는 Al의 산화로 grain boundary의 effective impedance의 증가로 비저항이 증가<sup>13)</sup>하는데 본 연구에서도 열처리 온도증가에 따른 다소의 비저항 증가는 나타났으나, Al이 1~3 mol%와 같이 소량 첨가시에는 실험오차범위에서 거의 비슷한 값을 나타냈고, Al 첨가에 따른 영향은 거의 나타나지 않았다.

550°C에서 열처리한 ZnO 박막과 Al-doped ZnO 박막을 진공에서 30분간 후열처리( $5 \times 10^{-5}$  Torr, 400°C)하여 비저항값을 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 고진공에서 후열처리한 박막은  $2.28 \times 10^{-2} \sim 2.74 \times 10^{-2} \text{ Ωcm}$ 의 비저항값을 나타내었다. 진공에서 후열처리한 박막의 비저항값은 대기중에서 열처리한 박막의 비저항값(0.78~1.42 Ωcm)과 비교할 때 매우 낮은 측정치를 나타내었는데 이는 Fig. 4에 나타나듯이 대기중에서 열처리한

박막의 전하반송자 농도( $5.52 \times 10^{18} \sim 1.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ )보다 고진공하에서 후열처리한 박막의 전하반송자 농도( $1.18 \times 10^{20} \sim 5.089 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )가 크기 때문이다. 진공에서 후열처리하게 되면 박막의 표면에 존재하는 산소가 진공중에서의 열처리에 이탈되어 산소 공공이 발생하였거나 잉여의 아연이 존재하게 되어 전하반송자 농도가 증가되고 비저항값이 감소<sup>7)</sup>한 것으로 생각된다. 또한 Al 첨가량이 증가할수록 전하반송자 농도는 증가하였지만 Al이 이온 결합으로 존재하기 때문에<sup>10)</sup> 이동도가 떨어져

비저항값이 거의 비슷한 값을 나타낸 것으로 생각된다.

### 3.2.3. 투과율 및 미세구조

열처리 온도와 Al 첨가량에 따라 유리 기판위에 15회 코팅된 ZnO 및 Al-doped ZnO 박막을 UV/VIS/NIR spectrophotometer를 사용하여 가시광선(380~780 nm) 영역에서의 분광 투과율을 측정된 후 평균 투과율을 계산하였으며 투과율이 가장 우수하게 나타난 550°C에서 열처리한 박막의 분광투과율을 Fig. 5에 나타내었다. ZnO 박막의 열처리 온도에 따른 양면 코팅유리의 투과율은 500°C에서 열처리 했을 때는 82%의 투과율을 나타내었고, 550°C일 때는 83%, 600°C일 때는 78%의 투과율을 나타내었다. 이를 한 면이 코팅된 박막의 투과율로 환

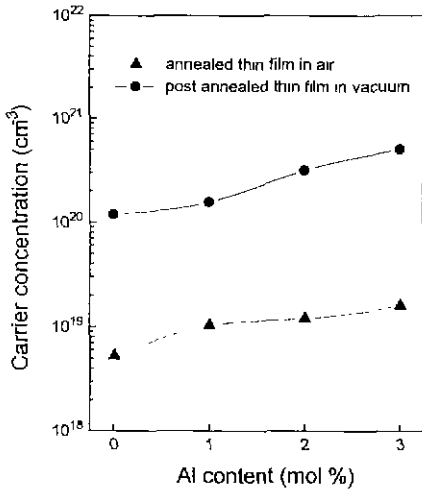


Fig. 4. Carrier concentration of ZnO thin film with Al mol% annealed at 550°C

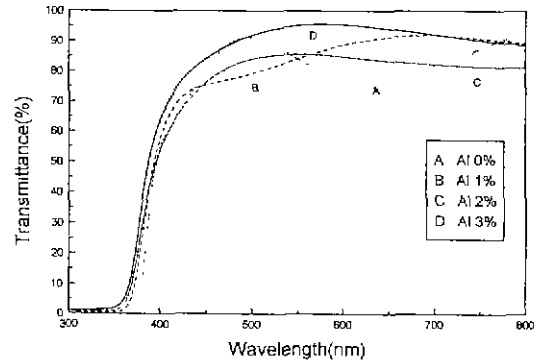


Fig. 5. Transmittance spectra of ZnO and Al-doped ZnO thin film annealed at 550°C.

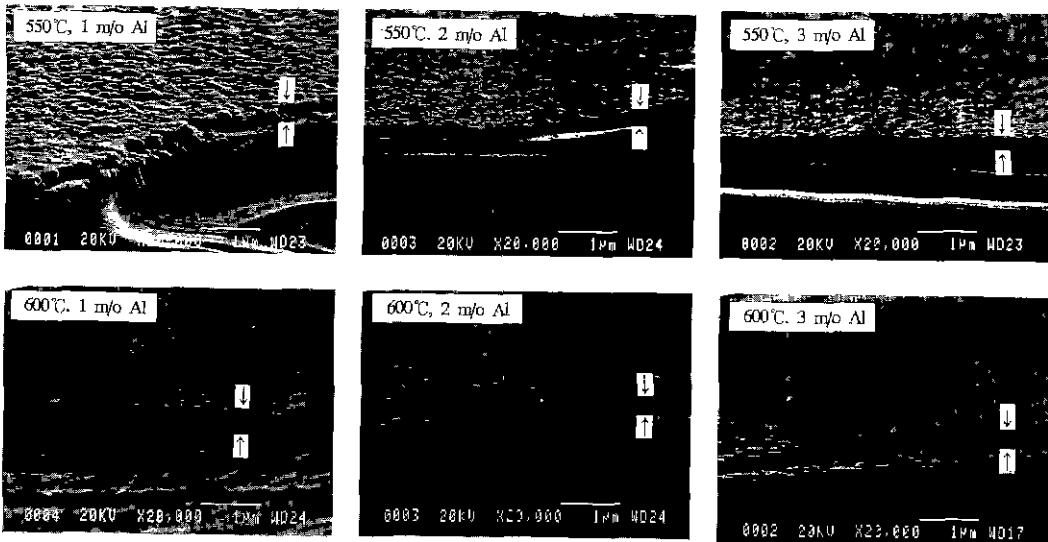


Fig. 6. SEM micrographs of Al-doped ZnO thin films annealed at 550°C and 600°C.

산하면 88~91%의 높은 투과율을 나타내었다. 또한 Al이 첨가된 ZnO 박막을 양면 코팅한 유리의 투과율도 첨가량에 따라 84~94%를 나타내었으며, 단면코팅된 박막의 투과율로 환산할 경우 550°C에서 열처리한 Al이 3 mol% 첨가된 ZnO 박막은 97%의 높은 투과율을 나타내었다. Al의 첨가량이 증가함에 따라 투과율이 다소 높게 나타나는 이유는 Fig. 3의 XRD 결과에 보듯이 Al의 첨가량이 증가될수록 ZnO 박막의 결정성이 떨어져 결정에 의한 빛의 산란효과가 감소되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 6은 Al이 첨가된 ZnO 박막의 열처리 온도 및 mol%에 따른 미세구조이다. 박막의 두께는  $\alpha$ -step으로 측정된 값인 약 2200~2350 Å 정도로 거의 유사한 것을 알 수 있었으며, 550°C보다는 600°C에서 열처리한 박막이 더 치밀함을 관찰할 수 있었다. 또한 600°C로 열처리한 Al-doped ZnO 박막의 표면은 같은 온도에서 열처리한 ZnO 박막의 표면과 비교할 때 매우 균질하였다.

#### 4. 결 론

솔-젤법으로 제조한 ZnO 박막 및 Al-doped ZnO 박막의 전기적, 광학적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 출발물질로 zinc acetate dihydrate 및 aluminium chloride를 사용하였고 용매로는 에탄올을 사용하여 대기중에서 안정한 ZnO 및 Al-doped ZnO 솔을 제조할 수 있었으며 dipping법에 의해 두께가 2100~2350 Å인 ZnO 및 Al-doped ZnO 박막을 제조할 수 있었다.

2. XRD 분석결과 Al 첨가량이 증가할수록 Al과 Zn의 이온 반경차에 의해 박막의 결정화도가 크게 감소하였다.

3. 550°C로 열처리한 1 mol% Al-doped ZnO 박막은 0.78  $\Omega\text{cm}$ 의 비저항값을 나타내었고, 550°C에서 열처리 후, 진공( $5 \times 10^{-3}$  Torr) 분위기에서 400°C에서 30분간 후 열처리한 박막은 전하반송자 농도의 증가에 따라  $2.28 \times 10^{-3}$   $\Omega\text{cm}$ 의 낮은 비저항값을 나타내었다.

4. ZnO 및 Al-doped ZnO 박막의 가시광선 영역에서의 단면 투과율은 91~97%의 높은 값을 나타내었으며, Al의 첨가량이 증가할수록 ZnO 박막의 가시광선 영역에서의 투과율은 증가하였다. 특히 열처리온도가 550°C인 3 mol% Al-doped ZnO 박막은 97%의 우수한 투과율을 나타내었다.

#### REFERENCES

1. P. Petrou, R. Singh and D.E. Brodie, "The Use of

ZnO in Transparent Type MIS Solar Cells," *Appl. Phys. Lett.*, **35**(12), 930-931 (1979).

2. R. Banerjee, S. Ray, N. Basu, A.K. Batabyal and A.K. Barua, "Degradation of Tin-Doped Indium-Oxide Film in Hydrogen and Argon Plasma," *J Appl. Phys.*, **62**(3), 912-916 (1987)

3. O. Kuboi, "Degradation of ITO Film in Glow-Discharge Plasma," *Jpn J Appl. Phys.*, **20**(11), L783-L786 (1981)

4. Per Kofstad, "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides," published by Wiley-Interscience.

5. Frans C.M. and Van De Pol, "Thin-Film ZnO Property and Applications," *Ceram. Bull.*, **69**, 1959-1965 (1990).

6. A.P. Roth and D.F. Williams, "Semiconducting Zinc Oxide Films Prepared by Metal Organic Chemical Vapor Deposition from Diethyl Zinc," *J. Electrochem. Soc.*, **128**(12), 2684-2686 (1981).

7. M.N. Islam, M.O. Hakim, and H. Rah, "The Effect of Deposition Variables on Spray-Deposited ZnO Thin Film Prepared from  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ," *J. Mater. Sci.*, **22**, 1379-1383 (1987).

8. D.H. Zhang and D.E. Brodie, "Effect of Annealing ZnO Films Prepared by Ion-Beam-Assisted Reactive Deposition," *Thin Solid Films*, **238**, 95-100 (1994).

9. 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.*, **55**(4), 1029-1034 (1984).

10. K. Tominaga, T. Yuasa, M. Kume and O. Tada, "Influence of Energetic Oxygen Bombardment on Conductive ZnO Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**(8), 944-949 (1985)

11. Y. Ohya, H. Saiki, and Y. Takahashi, "Preparation of Transparent, Electrically Conducting ZnO Film from Zinc Acetate and Alkoxide," *J. Mat. Sci.*, **29**, 4099-4103 (1994).

12. J. Nishino, O. Ohshio, and K. Kamata, "Preparation of Aluminum-doped Zinc Oxide Films by a Normal-Pressure CVD Method," *J. Am Ceram. Soc.*, **75**(12), 3469-3472 (1992).

13. B.A. Tuttle, D.C. McIntyre, C.H. Seager, T.J. Garino, and W.L. Warren, "Materials Characterization of Non-destructive Readout Nonvolatile Memory Devices," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **310**, 71-78 (1993).

14. O. Caporaletti, "Electrical and Optical Properties of Bias Sputtered ZnO Thin Films," *Solar Energy Materials*, **7**, 65-73 (1982).