
기판온도가 AZO 박막의 광학적 및 전기적 특성에 미치는 영향

정윤근*, 정양희**, 강성준**

Influence of substrate temperatures on optical and electrical properties of ZnO:Al thin films

Yeun Gun Chung*, Yang Hee Joung**, Seong Jun Kang**

이 논문은 2007 년도 전남대학교 학술연구비 후반기 사업 지원에 의하여 연구되었음.

요 약

PLD 법으로 3 wt.% Al 이 도핑된 ZnO 타겟을 이용하여 coming 1737 기판위에 200 mTorr 의 고정된 산소 분압에서 기판 온도 (100 ~ 250 °C) 에 따른 AZO 박막의 구조적, 광학적, 전기적 특성을 조사하였다. 모든 박막들은 c 축 배향되었으며, 오직 (002) 회절 피크만 관찰되었다. 250 °C 에서 제작한 AZO 박막에서 가장 우수한 (002) 배향성을 보였으며, 이 때의 반가폭 값은 0.44° 였다. 모든 박막이 가시광 영역에서 85 % 이상의 투과율을 보였으며, Burstein-Moss 효과가 관찰되었다. 전기적 특성은 250 °C 에서 제작한 박막에서 가장 우수한 캐리어 농도 ($3.48 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 와 비저항 ($1.65 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$) 값을 나타냈다.

ABSTRACT

The 3wt.% Al-doped zinc oxide (AZO) thin films were fabricated on Corning 1737 substrates at a fixed oxygen pressure of 200 mTorr with various substrate temperatures (100 ~ 250 °C) by using pulsed laser deposition in order to investigate the microstructure, optical, and electrical properties of AZO thin films. All thin films were shown to be c-axis oriented, exhibiting only a (002) diffraction peak. The AZO thin film, fabricated at 200 mTorr and 250 °C, showed the highest (002) orientation and the full width at half maximum (FWHM) of the (002) diffraction peak was 0.44°. The optical transmittance in the visible region was higher than 85 %. The Burstein-Moss effect, which shifts to a high photon energy, was observed. The electrical property indicated that the highest carrier concentration ($3.48 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) and the lowest resistivity ($1.65 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$) were obtained in the AZO thin film fabricated at 200 mTorr and 250 °C.

키워드

TCO, Al-doped ZnO, Pulsed laser deposition, Hall effect, Transmittance

I. 서 론

현대 사회가 점차 정보화 사회로 발전함에 LCD (Liquid Crystal Display), PDP (Plasma Display Panel),

OLED (Organic Light Emitting Diode) 와 같은 디스플레이 소자들의 중요성이 증대하고 있다. 이에 따라 각종 디스플레이 소자에 사용되는 투명 전도막에 대한 연구가 큰 관심을 끌고 있다.^[1-3] 투명 전도막은 가시광 영역

* 전남대학교 정보소재공학과

** 전남대학교 전기 및 반도체 공학과

에서의 높은 투과성과 낮은 비저항 값을 가져야 한다. 현재, 가시광 영역에서의 높은 투과성과 낮은 비저항 특성으로 인해서 ITO 박막이 투명 전도막으로서 널리 사용되고 있지만, In의 생산 단가가 높고 플라즈마에 대한 안정성이 낮다는 문제점을 가지고 있다.^[4-5] 따라서, 투명 전도막으로 이용될 수 있는 새로운 재료들에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다. 이들 재료들 중에서 ZnO 박막은 광학적 및 전기적 특성이 우수하며 저렴한 가격과 화학적/열적 안정성으로 인해 ITO 박막을 대체할 수 있는 차세대 재료로서 주목 받고 있다. ZnO 박막의 전기적 특성은 결정내의 침입형 Zn와 산소 공공에 의해서 영향을 받는다. 그러나, 시간이 지남에 따라 순수한 ZnO 박막은 산소 흡착으로 인해 전기적 전도성의 감소가 발생한다.^[6] 이러한 문제를 극복하기 위해서 ZnO에 III족 원소 도펀트 (Al, Ga, In) 들을 첨가하는 방법을 사용하고 있으며,^[7-8] 특히 이 중에서, Al이 도핑된 ZnO (AZO) 박막은 우수한 광학적 및 전기적 특성을 가지고 있어 유망한 투명 전도막 후보로 주목받고 있다.

AZO 박막을 LCD와 같은 디스플레이 소자의 투명 전도막으로 응용하기 위해서는 증착온도가 250 °C 정도로 제한 되어야 한다.^[9] AZO 박막의 제작 방법으로는 sol-gel 법^[10], sputtering 법^[11], chemical vapor deposition 법^[12], pulsed laser deposition 법^[13] 등이 사용되고 있다. 이 중에서 PLD 법은 레이저 원으로부터 생성된 플럼 (plume) 내의 높은 에너지를 갖는 어블레이트 된 입자 (ablated particle) 들의 생성으로 인해 낮은 온도에서도 고품질 박막 제작이 가능한 장점을 가지고 있어, 현재 많은 연구가 진행되고 있다

본 연구에서는 AZO 박막을 coming 1737 기판 위에 200 mTorr의 고정된 산소 분압에서 3 wt%의 Al이 도핑된 ZnO 박막을 펄스 레이저 법을 이용하여 제작하였다. AZO 박막 증착시 100 °C에서 250 °C로 기판 온도를 변화시켰고 이에 따른 박막의 구조적 특성과 광학적 및 전기적 특성을 조사하여 투명 전도막으로의 응용 가능성을 연구하였다.

II. 실험방법

펄스 레이저 법을 사용하여 coming 1737 기판에 AZO 박막을 증착하였다. 펄스 레이저 시스템에서 챔버 안의

초기 진공은 5×10^6 Torr 까지 형성하였으며, AZO 타겟 (97 wt.% ZnO + 3 wt.% Al₂O₃)은 지름 1인치, 두께 1/8 인치를 갖는 타겟을 사용하였다. 레이저 원으로는 248 nm 파장을 갖는 KrF 엑시머 레이저 (Lamda Physics, Compex 205)를 사용하였으며, 레이저 에너지 밀도는 2.0 J/cm² 이었다. 레이저가 타겟의 새로운 면에 조사되도록 하기 위하여 타겟을 회전시켰다. 타겟과 기판간의 거리는 70 mm로 유지하였다. 본 실험에서는 고정된 200 mTorr 산소 분압에서 기판 온도를 100 °C에서 250 °C까지 변화시켜가며 AZO 박막을 제작하였다.

AZO 박막의 결정성 및 우선 배향성을 조사하기 위해 X-ray Diffractometer (XRD, Philips, PW 3020)를 이용하였고, Scanning Electron Microscope (SEM, Hitach S-4200)으로 박막의 표면 상태를 조사하였다. AZO 박막의 광학적 특성은 UV-vis spectrometer (Varian, Cary-500)을 사용하여 조사하였다. 전기적 특성은 Van der Pauw 법을 이용한 Hall effect measurement (Accent, HL5500PC)로 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1 (a)는 100 °C에서 250 °C까지의 기판 온도 변화에 따라 제작된 AZO 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

모든 박막들은 결정 성장이 기판과 수직인 방향으로 성장했음을 의미하는 (002) 피크만이 관찰되었고 금속 성분의 Zn나 Al 특성 피크는 관찰되지 않았다. 100 °C에서 제작한 AZO 박막은 상대적으로 낮은 (002) 회절 피크를 나타내었으나, 250 °C까지 기판온도가 상승함에 따라 (002) 회절 피크는 증가하였다. AZO 박막의 반가폭 (FWHM) 값은 그림 1 (b)에 나타낸 것처럼 0.50°에서 0.44°로 감소하였다. 반가폭의 감소는 박막의 결정성의 증가를 의미한다. 100 °C에서 250 °C까지 기판 온도가 상승함에 따라, AZO 박막 결정성이 증가한 원인은 충분한 열에너지의 공급으로 인한 adatom들의 이동도 증가에 따른 것으로 생각된다.

결정립의 크기는 Scherrer의 식을 이용하여 계산하였다.^[14]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

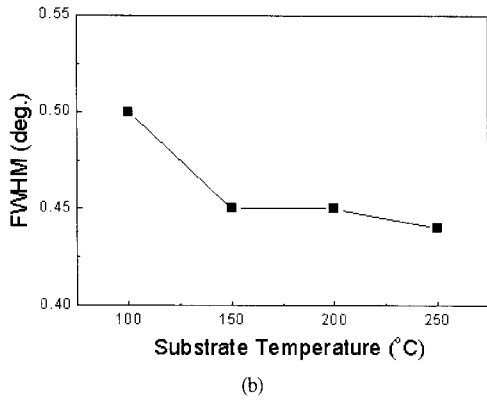
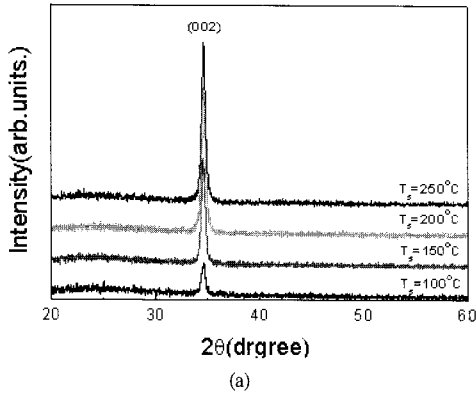


그림 1. 200 mTorr 의 산소 분압에서 기판 온도에 따라 증착한 AZO 박막의 XRD 패턴
Fig 1. (a) XRD patterns and (b) FWHM values for AZO thin films fabricated at a fixed oxygen pressure of 200 mTorr with various substrate temperatures

여기서, D 는 결정립의 크기이며, λ 는 x 선의 파장, β 는 반가폭 값, θ 는 (002) 피크의 Bragg 각이다.

식 (1) 을 이용해서 계산한 결정립의 크기는 기판 온도가 100 °C 에서 250 °C 로 증가함에 따라 16.5 nm 에서 18.8 nm 로 증가하였다.

기판 온도는 AZO 박막의 표면 형상에 영향을 미친다. 그림 2 는 고정된 200 mTorr 의 산소 분압에서 기판 온도에 따라 증착한 AZO 박막의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 기판 온도가 100 °C 에서 250 °C 로 증가할수록 결정립들 간의 경계가 명확해지고, Scherrer 의 식을 이용해서 예측한 결과대로 결정립들의 크기도 또한 커지는 것을 확인할 수 있다.

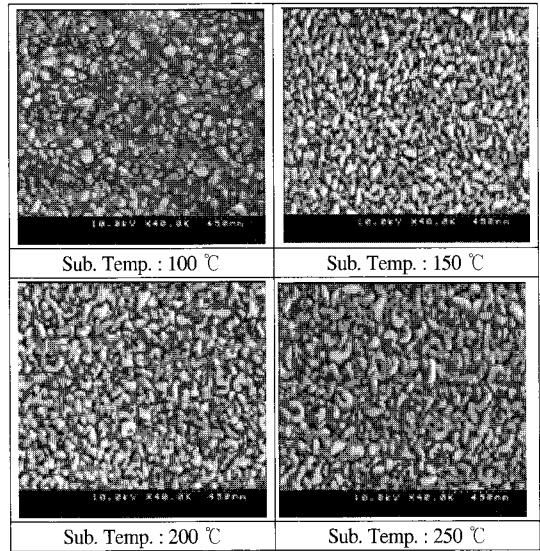


그림 2. 200 mTorr 의 산소 분압에서 기판 온도에 따라 증착한 AZO 박막의 SEM 사진
Fig. 2. SEM images for AZO thin films fabricated at a fixed oxygen pressure of 200 mTorr with various substrate temperatures

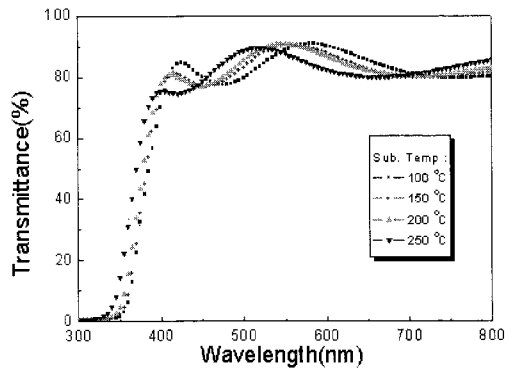


그림 3. 200 mTorr 의 산소 분압에서 기판 온도에 따라 증착한 AZO 박막의 광학 투과도 스펙트럼
Fig 3. The transmittance spectra for AZO thin films fabricated at a fixed oxygen pressure of 200 mTorr with various substrate temperatures

그림 3 은 기판 온도를 100 °C 에서 250 °C 까지 변화시켜 가며 제작한 AZO 박막의 투과도 곡선을 나타낸 것이다. 그림 3 에서 AZO 박막의 투과도 곡선이 파장에 따라 진동하는 것을 볼 수 있는데 이는 두 계면 (공기-박막, 박막-기판) 사이의 간섭 현상 때문이다.^[15] 모든 AZO 박

막들은 가파른 흡수단을 가지며 가시광 영역에서 약 85 % 이상의 투과율을 나타내었다 기판온도가 100 °C 에서 250 °C 까지 상승함에 따라서 흡수단 (absorption edge) 이 단파장대로 이동되는 것이 관찰되었다. 이러한 청색 편이 (blue-shift) 는 캐리어 농도의 증가와 관련이 있으며, 에너지 밴드갭이 넓어진다는 것을 의미한다.

그림 4 (a) 는 투과도 곡선을 이용하여 계산한 AZO 박막의 $(\alpha h\nu)^2$ 대 $h\nu$ 의 그래프를 나타낸 것이다.

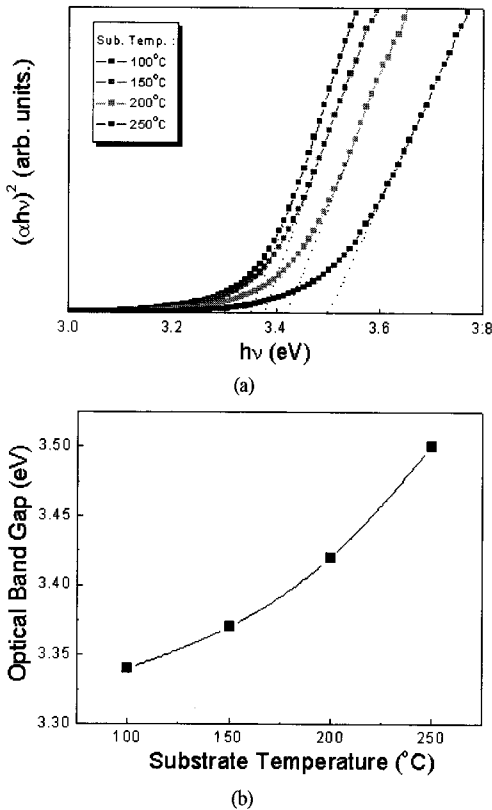


그림 4. 200 mTorr 의 산소 분압에서 기판 온도에 따라 증착한 AZO 박막의 $(\alpha h\nu)^2$ 대 $h\nu$ 의 관계 (a) 와 광학 밴드 갭 (b)
 Fig. 4. (a) The spectra of $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ and (b) the optical band gap of AZO thin films fabricated at a fixed oxygen pressure of 200 mTorr with various substrate temperatures

직접형 반도체인 AZO 박막은 흡수계수 (α) 와 광자 에너지 $(h\nu)$ 에 대한 다음 식 (2) 와 같은 관계를 갖는다.[16]

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^{0.5} \quad (2)$$

여기서, C는 직접 천이에 대한 상수이며, a는 광학 흡수계수이다. 흡수계수 α 는 투과율 (T) 과 박막의 두께 (d) 를 이용한 식 (3) 를 통해 구할 수 있다.[16]

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (3)$$

광학 에너지 밴드 갭 (E_g) 은 각각의 그래프에서 접선의 기울기를 그려, ' $(\alpha h\nu)^2 = 0$ ' 이 되는 지점의 수치로 정한다. 그림 4 (b) 에서 보듯이, 에너지 밴드 갭은 100 °C 에서 250 °C 까지 기판 온도가 상승함에 따라, 3.35 eV 에서 3.59 eV 증가하였다. 이는 기판 온도가 상승할수록 Al 도핑 효과와 캐리어 농도의 증가에 기인한 것으로 Burstein-Moss 효과로 설명될 수 있다.[17]

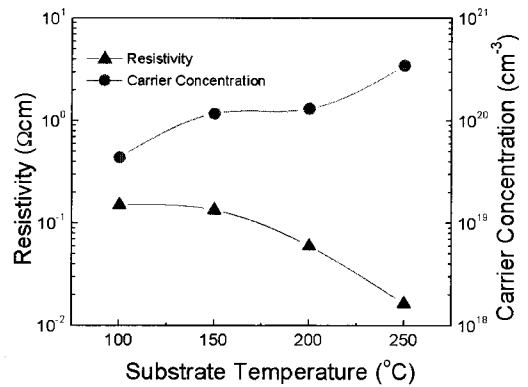


그림 5. 200 mTorr 의 산소 분압에서 기판 온도에 따라 증착한 AZO 박막의 캐리어 농도와 비저항
 Fig. 5. The carrier concentration (●), resistivity (▲) for AZO thin films fabricated at a fixed oxygen pressure of 200 mTorr with various substrate temperatures

그림 5 는 기판 온도에 따른 AZO 박막의 캐리어 농도와 비저항 값을 나타낸 것이다. ZnO 박막은 산소 공공과 침입형 Zn 으로 인한 비화학량론적인 특성으로 n 형 전도성을 나타내므로 전도성은 전자 농도와 관련이 있다. ZnO 박막에 Al 과 같은 3족 원소를 도핑하면, 3 족 도펀트들이 Zn²⁺ 이온 자리를 대체하거나 침입형 자리에 위치하여 전자농도를 증가시켜 순수한 ZnO 박막보다 더 큰 전기 전도성을 얻을 수 있다. 그림 5 에서 보듯이, 기

판 온도가 100 °C 에서 250 °C 까지 증가함에 따라, 캐리어 농도 값은 $4.39 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 에서 $3.48 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 으로 증가하였으며, 비저항 값은 $0.15 \text{ } \Omega\text{cm}$ 에서 $1.65 \times 10^{-2} \text{ } \Omega\text{cm}$ 로 감소하였다.

이러한 전도성의 향상은 기판 온도 상승에 따른 캐리어 농도 증가와 박막의 결정성 증대와 밀접한 연관이 있다. AZO 박막의 결정성의 증대는 결정립계에서 산란되는 전자들의 수를 감소시켜 전도성의 향상을 이끈다.^[18]

IV. 결론

본 연구에서는 PLD 방법으로 coming 1737 기판위에 기판 온도에 따른 AZO 박막을 제작하여 구조적, 광학적, 전기적 특성을 조사하였다. XRD 결과를 통해, 250 °C 에서 제작한 AZO 박막에서 가장 우수한 (002) 배향성을 보였으며, 이때의 반가폭 값은 0.44° 이었다. 모든 AZO 박막에서 약 85 % 이상의 투과도를 보였으며, 온도가 증가할수록 Burstein-Moss 효과에 의해 에너지 밴드 갭이 넓어지는 것을 확인할 수 있었다. 전기적 특성을 조사한 결과, 250 °C 에서 제작한 AZO 박막에서 가장 우수한 캐리어 농도 ($3.48 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 와 비저항 ($1.65 \times 10^{-2} \text{ } \Omega\text{cm}$) 값을 나타내었다

본 연구에서는 PLD 법으로 제작한 AZO 박막의 우수한 광학적 및 전기적 특성을 나타냄을 알 수 있었다. 이를 통해, AZO 박막이 투명 전도막으로 매우 유용하게 사용될 수 있으며, 디스플레이에 적용 가능할 것이다.

참고문헌

- [1] H. D. Ko, W. P. Tai, K. C. Kim, S. H. Kim, S. J. Suh, Y. S. Kim, "Growth of Al-doped ZnO thin films by pulsed DC magnetron sputtering", J. Cryst. growth, 277, pp. 352-358, (2005).
- [2] Xin Chen, Wenjie Guan, Guojia Fang, X.Z. Zhao "Influence of substrate temperature and post-treatment on the properties of ZnO:Al thin films prepared by pulsed laser deposition", Appl. Surf. Sci. 252, pp. 1561-1567, (2005).
- [3] Z. Y. Ning, S. H. Cheng, S. B. Ge, Y. Chao, Z. Q. Gang, Y. X. Zhang, Z. G. Liu, "Preparation and characterization of ZnO:Al films by pulsed laser deposition", thin solid films, 307, pp. 50-53, (1997).
- [4] Shou-Yi Kuo, Wei-Chun Chen, Fang-I Lai, Chin-Pao Cheng, Hao-Chung Kuo, Shing-Chung Wang, Wen-Feng Hsieh, "Effects of Doping Concentration and Annealing Temperature on Properties of Highly-oriented Al-doped ZnO films", J. Cryst. Growth, 287, pp. 78-84, (2006).
- [5] Y. M. Chung, C. S. Moon, W. S. Junga and J. G. Han, "The low temperature synthesis of Al doped ZnO films on glass and polymer using pulsed co-magnetron sputtering: H2 effect", thin solid films, 515, pp.567-570, (2006).
- [6] K. H. Kim, K. C. Park, D. Y. Ma, "Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering", J. Appl. Phys, 81, pp. 7764-7772, (1997).
- [7] F. K. Shan, G. X. Liu, W. J. Lee, B. C. Shin, "Structural, Optical and Electrical Properties of Transparent Conductive In2O3-Doped ZnO Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition", J. Korean. Phys. Soc, 50, pp. 626-631, (2007).
- [8] E. G. Fu, D. M. Zhuang, G. Zhang, W. F. Yang, M. Zhao, "Substrate temperature dependence of the properties of ZAO thin films deposited by magnetron sputtering", Appl. Surf. Sci, 217, pp.88-94, (2003).
- [9] M. Chena, Z. L. Pei, X. Wang, C. 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, 19, Issue 3, pp. 963-970, (2001).
- [10] G. Srinivasan, R.T. Rajendra Kumar, J. Kumar, "Influence of Al dopant on microstructure and optical properties of ZnO thin films prepared by sol - gel spin coating method", optical materials, 30, pp. 314-317, (2007).
- [11] A. I. Ali, C. H. Kim, J. H. Cho and Bog G. Kim, "Growth and Characterization of ZnO:Al Thin Film Using RF Sputtering for Transparent Conducting Oxide", J. Korean. Phys. Soc. 49, s652, (2006).

- [12] A. Martin, J.P. Espinos, A. Justo, J. P. Holgado, F. Yubero, A.R. Gonzalez-Elipe, "Preparation of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films by ECR plasma enhanced CVD", *Surface&coatings technology*, 151-152, pp. 289-293, (2002).
- [13] Z.-Y. Ning, S.H. Cheng, S.B. Ge, y. Chao, Z.Q. Gang, Y.X. Zhang, Z.G. Liu, "Preparation and characterization of ZnO:Al films by pulsed laser deposition", *thin solid films*, 307, pp.50-53 (1997).
- [14] Wei Li, Yun Sun, Yaxin Wang, HongKun Cai, Fangfang Liu, Qing He, "Effects of substrate temperature on the properties of facing-target sputtered Al-doped ZnO films", *Solar Energy Materials & Solar cells*, 91, pp.659-663 (2007)
- [15] J. H. Park, H. H. Pak, C. R. Cho, "Deposition-Temperature Effects on AZO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering and Their Physical Properties", *J. Korean. Phys. Soc.* 49, s584, (2006).
- [16] R.K. Shukla, Anchal Srivastava, Atul Srivastava, K.C. Dubey, "Growth of transparent conducting nanocrystalline Al doped ZnO thin films by pulsed laser deposition", *J. Cryst. Growth*, 294, pp.427-431, (2006).
- [17] F. K. Shan, B. I. Kim, G. X. Liu, Z. F. Liu, J. Y. Sohn, W. J. Lee, B. C. Shin, and Y. S. Yu, "Blueshift of near band edge emission in Mg doped ZnO thin films and aging", *J. Appl. phys*, 95, pp. 4772, (2004).
- [18] Z .Q. Xu, H. Deng, Y. Li, Q. H. Guo, Y. R. Li, "Characteristics of Al-doped c-axis orientation ZnO thin films prepared by the sol - gel method", *Materials Research Bulletin*, 41, pp.354-358, (2006).

저자소개

정윤근 (Yeun-Gun Chung)



1983년 2월 중앙대 물리학과 졸업 (이학사)

1985년 2월 중앙대 물리학과 졸업 (이학석사)

1988년 8월 중앙대 물리학과 졸업 (이학박사)

현재 전남대학교 정보소재공학과 교수

※관심분야: 반도체 특성 분석 및 simulation

정양희 (Ynag-Hee Joung)



1983년 2월 단국대 응용물리학과 졸업(공학사)

1985년 8월 인하대 응용물리학과 졸업(공학석사)

1993년 8월 인하대 전자재료공학과 졸업(공학박사)

1988-1995년 LG반도체 선임연구원

현재 전남대학교 전기 및 반도체 공학과 교수

※관심분야: VLSI 공정 및 반도체물성

강성준 (Seong-Jun Kang)



1989년 2월 인하대 응용물리학과 졸업(공학사)

1994년 8월 인하대 전자재료공학과 졸업(공학석사)

1999년 2월 인하대 전자재료공학과 졸업(공학박사)

현재 전남대학교 전기 및 반도체 공학과 부교수

※관심분야: 반도체 공정 및 재료, 강유전체 박막, 광소자