

급속 열처리 방법에 의한 Al-doped Zinc Oxide (AZO) Films의 제조 및 특성 평가

김성진^{1,2,a}, 최 군², 최세영¹

¹ 연세대학교 신소재공학과

² 한국세라믹기술원 엔지니어링 세라믹센터

Preparation and Evaluation of the Properties of Al-doped Zinc Oxide (AZO) Films Deposition by Rapid Thermal Annealing

Sung-Jin Kim^{1,2,a}, Kyoong Choi², and Se-Young Choi¹

¹ Department of Advanced Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

² Ceramic Engineering Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea

(Received April 16, 2012; Revised June 15, 2012; Accepted June 15, 2012)

Abstract: In this study, transparent conducting Al-doped Zinc Oxide (AZO) films with a thickness of 150 nm were prepared on corning glass substrate by the RF magnetron sputtering with using a Al-doped zinc oxide (AZO), (Al₂O₃: 2 wt%) target at room temperature. This study investigated the effect of rapid thermal annealing temperature and oxygen ambient on structural, electrical and optical properties of Al-doped zinc oxide (AZO) thin films. The films were annealed at temperatures ranging from 400 to 700°C by using Rapid thermal equipment in oxygen ambient. The effect of RTA treatment on the structural properties were studied by x-ray diffraction and atomic force microscopy. It is observed that the Al-doped zinc oxide (AZO) thin film annealed at 500°C at 5 minute oxygen ambient gas reveals the strongest XRD emission intensity and narrowest full width at half maximum among the temperature studied. The enhanced UV emission from the film annealed at 500°C at 5 minute oxygen ambient gas is attributed to the improved crystalline quality of Al-doped zinc oxide (AZO) thin film due to the effective relaxation of residual compressive stress and achieving maximum grain size.

Keywords: Al-doped ZnO (AZO) thin films, Rapid thermal annealing, RF magnetron sputtering, XRD

1. 서론

차세대 디스플레이 산업시장에 소형, 경량 flexible 디스플레이 연구가 확산됨에 따라 이에 적합한 디스플레이 구성 요소인 투명전도막 (transparent conducting oxide, TCO)의 제조 기술 및 저가의 대체 재료의 개

발이 요구되고 있다. 투명전도막의 적용 범위에 따라 달라질 수 있으나, 유기 발광소재에 적용되는 투명전극과 태양전지의 적용되는 투명전극의 요건은 가시광선영역 550 nm 영역에서 투과율 85% 이상, 면 저항 50 Ω/sq 이하, 표면 거칠기 2 nm 이하의 조건이 요구되어 진다 [1,2].

현재 가장 널리 사용되고 있는 투명전도막의 재료

a. Corresponding author; dreamwiz@e-sbk.com

는 ITO (indium tin oxide)로써 광학적 성질과 전기적인 성질이 우수하지만 원료물질인 In 수급량에 부족에 의한 재료비의 상승, 저온 증착의 어려움, 수소 플라즈마 하에서의 열화와 인듐과 주석의 환원성의 문제점을 안고 있다 [3,4]. 이러한 ITO 단점을 극복할 수 있는 재료들은 SnO₂나 AZO (Al-doped ZnO), FTO (fluorine doped tin oxide) 등을 포함한 물질들이다.

특히 투명한 유리기관 위에 증착되는 Al이 도핑된 ZnO, (Al-doped zinc oxide) 박막은 높은 화학, 물리적 안정성과 85% 이상의 광투과율, 그리고 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 의 낮은 전기 비저항, 제조공정에서 열적 안정화로 인하여 액정 디스플레이, 플라즈마 디스플레이와 같은 유기 발광소자 및 태양광 발광소자의 투명 전극으로 개발이 될 수가 있어 많은 관심을 끌고 있다. 동시에 원료 가격이 비교적 낮은 것으로 판단이 되므로 ITO를 대체하기 위한 재료 중의 하나라고 판단이 되고 있다. Al-doped zinc oxide 박막의 제작은 MBE (molecular beam epitaxy), RF magnetron sputtering, chemical vapor deposition, 그리고 pulse laser deposition 등 다양한 방법으로 결정질 박막을 이루고 있다 [5-7]. 그러나 이러한 공정의 대부분은 결정상을 형성한 뒤, 대부분 열처리하는 공정으로 되어있고, 이에 대한 연구 결과에 대한 고찰이 많이 있다 [8].

일반적으로 비정질 상일 때 표면 조도가 낮아지는 것에 반하여 전기 전도도나 광 투과도는 결정질 일 때 더 양호한 특성을 나타내므로 비정질 상으로 박막을 만들고 이를 열처리하여 전기/광학적 특성을 향상시키는 기술이 보고되고 있다. 이 방법들 중 RTA는 단순 열처리와는 달리 flash annealing으로써 일반적인 열처리에 비하여 박막의 특성 향상의 효과가 더 큰 것으로 알려져 있다 [9].

따라서 본 연구에서는 현재 반도체 공정 중에서 가장 많이 쓰이는 RF magnetron sputtering을 이용하여 새로운 비정질 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막을 유리 기관에 제조한 뒤, rapid thermal annealing을 산소 분위기에서 400°C-700°C까지 열처리하여 Al을 도핑한 ZnO (Al-doped zinc oxide) 박막의 투과도, 표면 변화를 고찰하고, 동시에 이에 따른 전기적, 광학적인 특성의 변화를 살펴보고 이러한 변화의 원인을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 및 박막 분석

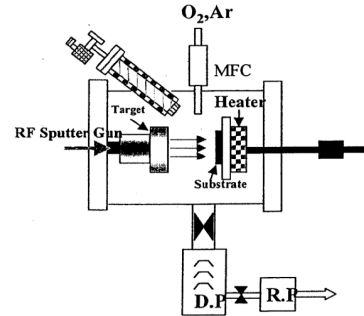


Fig. 1. RF magnetron sputtering system.

본 연구에서는 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 저온에서 성장을 하였다. 그리고 RTA (급속 열처리 방법)를 이용하여, 성장 후 산소 분위기에서 400°C에서 700°C까지 열처리를 5분 간 수행을 하여 비정질화된 샘플을 결정질화된 샘플로 제조하였다.

기관은 코닝 유리의 무알칼리 glass로 사용을 하였으며, 아세톤, 메탄올, 증류수 순서대로 각각 5분 씩 초음파 세척을 실시하였다. 타깃은 2인치 두께 0.25인치를 갖는 알루미늄 옥사이드가 2 Wt%가 도핑되어 있는 ZnO (순도 99.99%)을 사용하였다

그림 1은 본 연구에서 사용된 스퍼터링 장비의 도식도를 나타낸 것이다. 챔버 안의 초기 진공도는 잔류가스 안의 박막의 오염방지를 위하여 로터리 펌프와 터보 펌프를 사용하여 진공도를 1.5×10^{-6} Torr까지 배기하였다. 박막의 증착 시 반응되는 가스로 Ar 50 sccm을 사용하였으며, 성막이 진행되는 동안의 챔버 내의 압력은 버티플라이 조절을 통하여, 20 m Torr를 유지하도록 하였다. 타깃과 기관 사이의 거리는 7 cm이고 RF 파워는 100 W를 주어 실험을 진행하였다. 이때의 working pressure는 2.0×10^{-2} Torr으로 실험을 진행하였다. 그리고 증착된 박막을 RTA의 장비를 이용하여 고순도의 산소분위기 5 scfm을 불어주면서 온도 범위를 400°C에서 700°C로 설정을 하여 열처리를 하였다.

성장된 박막을 분석하기 위해서 Cu-K α 복사선 (파장 1.54 Å)을 사용하는 X선 회절 실험을 수행하였으며, 박막의 미세형상을 FE-SEM과 AFM을 사용하여 관찰하였다. 박막의 전기적인 특성은 Hall 측정 장비,

면 저항 측정 장비를 사용하였다. 박막의 흡수율은 PL 장비를 사용하여 파장영역 300-900 nm에서 측정하였다. 또한 가시광 영역의 광학 투과도는 UV-visible-NIR-spectrophotometer를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열처리 조건에 따른 상 분석과 특성

결정상과 상변화를 관찰을 하기 위해서 as-grown 시편과, RTA (rapid thermal annealing)을 산소분위기에서 400°C-700°C의 온도 별로 열처리하여 XRD 분석의 결과를 그림 2에서 나타내었다.

X-ray 분석의 결과 열처리 분위기에서 관계없이 비정질 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막이 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화되는 특성을 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화가 진행됨을 알 수가 있었다. 본 연구에서 사용한 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막의 타깃의 구성비는 $Al_2O_3 : ZnO$ 의 비율이 2:8로써 결정화가 진행됨에 따라 AZO (Al-doped zinc oxide) 상이 형성됨을 의미한다. 즉 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막에 발생한 피크는 34.3-4°에서 발생한 피크이고, 이것은 JCPDS (36-1451) 카드로 부터 (002) 피크임을 확인할 수 있었다.

열처리 온도가 증가함에 따라 비정질 상태인 AZO (Al-doped ZnO) 상이 결정화된 상태를 나타내, C축 성장과 더불어 결정성을 증가시키는 원인이 되고, Al이 도핑된 ZnO의 박막의 결정성을 성장시키는 원인이 된다. 동시에 열처리 온도 600°C까지는 Al 치환에 따른 Al_2O_3 상이 석출되지 않았다. 700 이상의 온도부터 미세한 Al_2O_3 상이 석출하여, 온도가 증가하면서 intensity의 값이 감소되는 것으로 판단되며, 이러한 원인이 박막의 물성에 영향을 미쳤으리라 판단이 된다.

이러한 원인에 대해서는 정확히 알 수는 없으나 Al이 Al_2O_3 상으로 변할 수 있는 상 변태온도는 640°C 이상의 온도이며 700°C에서 AZO (Al-doped ZnO) 상에서 Al이 Al_2O_3 상의 제 2 석출이 일어났고, 이러한 결과를 XRD에서 살펴볼 수 있다. 일반적으로 미세조직에서 제 2상의 석출은 용점의 1/2 이상의 온도 범위에서 발생을 하는데, 700°C의 RTA의 공정 온도와 산소 분위기의 조건이 연계되어 Al_2O_3 이 석출되어진 것으로 판단할 수 있다.

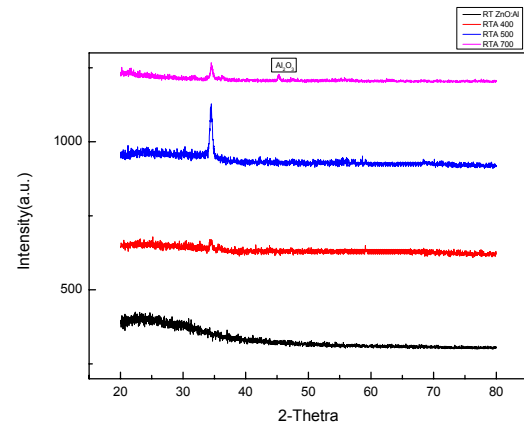


Fig. 2. XRD patterns of AZO (Al-doped zinc oxide) thin films rapid thermal annealed at 400°C-700°C O_2 gas RTA treatment.

RTA를 처리한 시편의 경우, AZO (Al-doped zinc oxide) 박막에 대한 XRD peak의 형태는 그들의 우선 방향인 (002) 방향을 따라 매우 높게 배향된 육방정구조 ($a=3.25 \text{ \AA}$, $c=5.207 \text{ \AA}$)를 갖는다는 사실을 알 수가 있다 [10-12]. 급속 열처리 온도가 증가함에 따라 AZO (Al-doped zinc oxide), (002)의 피크의 회절된 피크는 증가하며, 500°C에서 최대의 값을 나타내었다.

이것은 열처리 온도가 증가함에 따라 C-축 방향으로 결정성의 피크가 증가하는 결과와 함께, 결정성 향상을 위한 변수를 제공한다. 이는 결정 내에 Al^{3+} 이온 ($RAI=0.054 \text{ nm}$)이 Zn^{2+} 이온 ($RZn=0.072 \text{ nm}$)을 대체함으로써, 발생하는, 이온 반지름 차이와 도핑에 의한, 결정립계에서도 펀트들의 segregation으로 응력의 형성 때문이다. 이는 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막이 C축으로 우선 배향되었음을 나타낸다. AZO (Al-doped zinc oxide) 박막의 결정성 방향은 가장 낮은 값을 표면 자유에너지의 영향을 받는다. 이는 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막이 C축으로 우선 배향되었음을 나타낸다 [13,14]. 그러나 500°C 이상으로 열처리 온도가 증가를 하자 회절의 피크는 세기는 감소하는 경향을 보였다. 이것은 열처리 온도가 증가함에 따라 C-축 방향으로 결정성의 피크가 감소됨을 알 수가 있다. 결정성의 특성이 저하되는 원인으로서는 산소 원자의 역 확산의 영향으로 산소 등의 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막의 내부에 침투하거나, 표면의 흡착현상으로 결정성이 나빠진 것으로 사료되며, 박막의 결합이 많이 존재하기 때문인 것으로 사료된다 [15].

3.2 열처리 조건에 따른 AZO (Al-doped zinc oxide) thin film 미세구조 분석

그림 3~4까지는 서로 다른 온도에서 급속 열처리된 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막의 형상과 측면의 모습을 SEM으로, 측정된 결과를 나타내고 있다.

그림 3(a)는 급속 열처리를 하지 않은 시편이며, 그림 3(b~e)는 급속 열처리한 시편이다. 급속 열처리하지 않은 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막의 시편은 입자의 크기가 관찰이 되지 않는 비정질 형태로 구성되어 있었다. RTA 처리하지 않은 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막의 시편들은, 수나 노에서 20 nm의 작은 ZnO 입자들이 표면에 형성된 것으로 보인다. 입자의 크기가 너무 작아 X선 회절분석이 형성되지 않은 것으로 보인다. 열처리 온도가, 증가함에 따라 표면입자의 형상이 점차적으로 결정 성장함을 알 수가 있다. 열처리 온도가 증가함에 따라 작은 입자가 큰 입자로 성장을 하며 공극이 점차 줄어들음을 알 수가 있다. AZO (Al-doped zinc oxide) 박막의 표면의 cluster size가 점점 커지는 것으로 보인다. 400°C의 열처리한 경우는 비정질 상태에서 결정질 상태의 입자가 형성되는 형상을 보여주었고, 이는 XRD 상의 결과에서 볼 수가 있다. 특히 500°C에서는 공극이 거의 메워지고, 동시에 입자성장이 및 기판상의 원자들이 충분히 확산이 일어나서 균일한 박막이 형성되었음을 알 수가 있었다.

500°C에서 SEM 측정된 샘플의 경우, 입자사이의 최대가 약 45.2 nm 이었으며, 육방형구조의 기둥의 형태로 성장시켰으며, 박막의 성장은 1,500 Å을 설정하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 사이즈는 증가하였으며, 이는 소결의 온도의 열처리에 따라 작은 입자가 뭉쳐져, 큰 입자로 커지는 현상으로 설명될 수 있다. 이는 결정입자들이 중복되어 합쳐지는 경향을 보였다. 동시에 밀도의 값도 증가하는 것을 보였다 [16-18].

600°C 이상에서 열처리한 시편의 경우에 결정입자의 크기는 500°C에서 열처리한 SEM 측정된 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막의 결정 입자 크기보다 상대적으로 작아지고, 새로운 재 입자 결정 석출과 동시에 입자들의 공극을 메워지는 현상 및 일부 결함이 발생하는 것으로 나타났다.

700°C 이상에서는 열처리 온도가 증가함에 따라 결정의 입자의 밀도가 증가하면서 50 nm의 선명한 육각형의 결정의 입자들이 형성되었다.

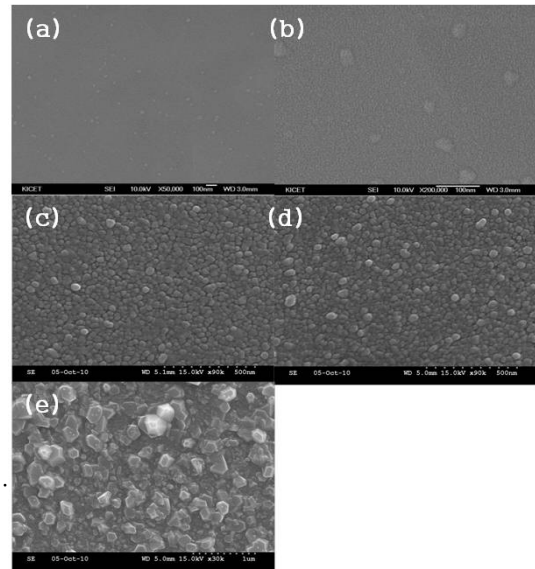


Fig. 3. Surface morpholog of AZO (Al-doped zinc oxide) thin film at (a) RT, (b) 400°C, (c) 500°C, (d) 600°C, and (e) 700°C.

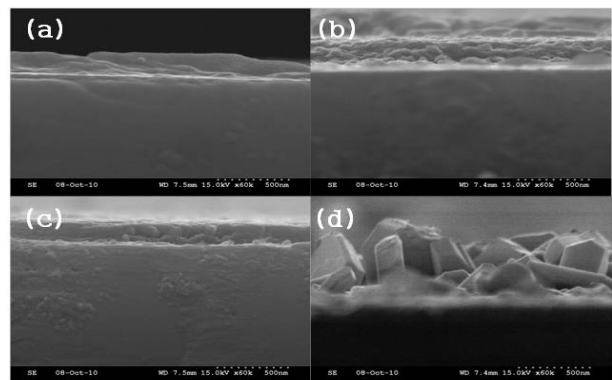


Fig. 4. Cross-section image of AZO (Al-doped zinc oxide) thin film at (a) RT, (b) 400°C, (c) 500°C, and (d) 700°C.

이와 같이 이미지에서 확인할 수 있듯이 RTA를 처리한 박막이 처리하지 않은 박막보다 입자성장이 되어서, 비교적 다결정 입자들이 성장되어 큰 박막이 형성되어진 것으로 판단된다. 결정립이 큰 박막은 미세한 조직의 박막보다 결정립이 차지하는 면적과 입계등과 존재하는 점 결함의 조직이 상대적으로 작기 때문에 우수한 전기적, 광학적 특성을 보일 것으로 판단이 된다.

3.3 열처리 조건에 따른 AZO (Al-doped zinc oxide thin film 전기적 특성

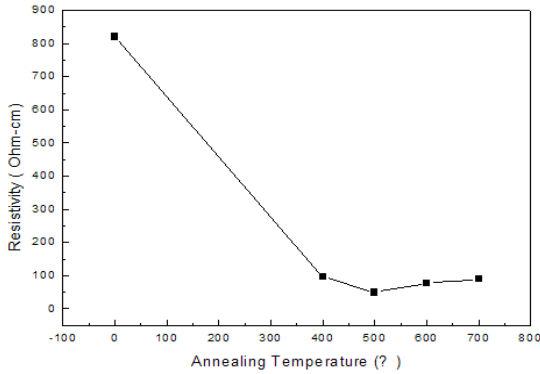


Fig. 5. Change of the resistance of the AZO (Al-doped zinc oxide) thin films with changing RTA heat treatment temperature In O₂ gas.

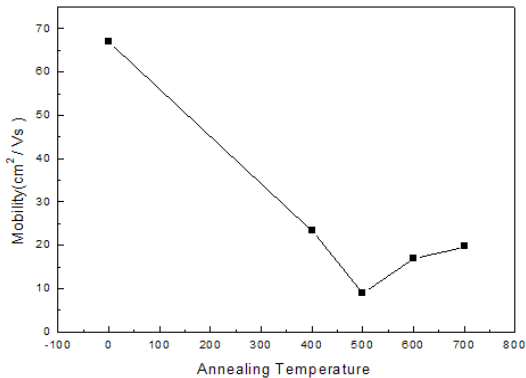


Fig. 6. Change of the mobility of the AZO (Al-doped zinc oxide) thin films with changing RTA heattreatment temperature In O₂ gas.

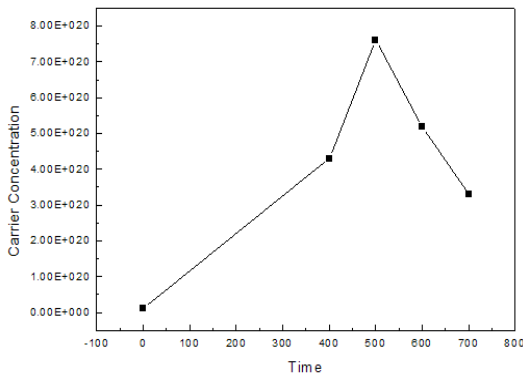
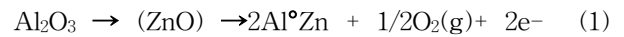


Fig. 7. Change of the carrier concentration in AZO (Al-doped zinc oxide) thin film deposited with changing RTA treatment temperature(°C) In O₂ gas.

그림 5는 AZO (Al-doped ZnO) 박막을 급속 열처리 하여 서로 다른 온도 별로 열처리한 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막의 전기적인 특성을 나타낸 결과이다.

일반적으로 비정질로 증착되어진, AZO (Al-doped zinc oxide) 박막은 대부분 측정범위 이상의 높은 저항 값을 나타내거나 시편의 전기적인 성질이 불안하여 신뢰성이 없는 결과들을 보여준다. 실온에서 증착된 박막을 RT-700°C까지 산소분위기로 열처리한 박막을 살펴보면, 열처리 공정온도가 500°C의 부분에서 비저항의 특성의 값이 가장 낮고, 이동도가 가장 낮게 나타나 가장 좋은 전기적인 특성을 나타낸다. 열처리 온도 500°C까지는 carrier concentration이 증가함에 따라 다음과 같은 반응에 의해서 Al 원자에 의해서 Al 원자가 Zn 자리로 치환되는 경향이 증가하여 carrier concentration의 농도의 증가가 비저항의 값의 감소로 이어지는 것으로 판단되어 진다 [19].



이는 열처리 공정을 통하여 결정화에 필요한 에너지를 제공함으로써, 원자들에게 충분히 확산이 되었으며, 도핑된 Al 원자들이 모두 침입 자리에서 치환 자리로 전이됨에 따라 활성화된 것과 격자의 운동이 활발하게 일어나 점 결함 등이 일어날 확률이 적으며, 박막의 균일하고 안정화된 표면을 형성을 하여 표면에 전자의 농도가 증가되었기 때문이라 사료되어 진다. 즉, 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 크기가 커지고, 캐리어 농도가 높아진 영향이다. 열처리 온도가 증가될수록, 반응이 촉진되며 이에 따라 더 많은 Al이 ZnO 격자 내부에 포함될 수 있으며 그에 수반되는 자유전자에 의해 캐리어의 농도가 증가하는 것으로 판단된다. 동시에 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막의 우선 배향되는 결정성의 향상으로 인해 전자의 이동도가 증가되었으리라 생각되어 진다. 동시에 500°C RTA에서 Al 원자의 Al 원자의 Zn 자리로의 치환이 더욱 활발하게 이루어진 것으로 판단이 되며, 열처리 시 낮은 승온 속도에 비하여 높은 승온 속도의 경우에 박막에 생기는 전위 (dislocation)의 양이 상대적으로 저기 때문으로 보고되고 있다. [20]. 그러나 500°C 이상의 온도에서, 열처리를 하였을 경우, 전기적인 특성이 나빠짐을 알 수 있었다. 이는 O₂ 분위기 상에서는 기존에 존재하는 oxygen vacancy가 채워지기 때문에 carrire concentration의 양이 줄어들기 때문이며 이러한 현상은 500°C 이상의 온도에서

두드러지게 나타난다. 즉 500°C 이상의 온도에 비저항 값이 증가하는 요인으로는 기본적으로 화학 양론적으로 맞지 않는 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막에 존재하는 oxygen vacancy들이 500°C 이후에 비교적 높은 열처리 온도에서 oxygen vacancy들에 산소들이 채워지며 화학 양론비가 맞아지는 구조로 변화하며 carrier concentration이 낮아지기 때문이다. 그러나 일반적으로 Al을 첨가한 ZnO에서 전기 이동도에서 지배적인 역할을 하는 것은 이온화된 불순물에 의한 산란 효과 때문이라고 보고되어 있다 [21]. 500°C 이상에서 열처리했을 경우, AZO (Al-doped zinc oxide) 박막의 경우, 결정립계에 segregation으로 일부가 석출되어 Al₂O₃ 또는 Al_xO_y으로 재성장할 하여, 전기 전도도 결함의 원인을 제공하여, 동시에 ZnO 박막의 전도도에 나쁜 영향을 미쳤다고 생각되며, 이러한 결과는 XRD 결과에서도 볼 수가 있다. 동시에 온도 상승의 요인이 결정성 저하를 일으켜, AZO (Al-doped zinc oxide) 전도막의 전기 전도 메카니즘의 중요한 요소인 점결함 (pointing defect)을 감소시켜 저항이 증가된 것으로 사료된다 [22].

3.4 열처리 조건에 따른 AZO (Al-doped zinc oxide) thin film의 표면조도 및 광학적인 특성

일반적으로, 투명전극의 조도는 투명전극의 상(phase)의 종류와 미세조직에 의해 크게 영향을 받으며, 광학적 특성에 영향을 미친다. 저온으로 증착한 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막은 표면의 거칠기가 값은 0.63 nm 정도로 매우 균일하고 평탄한 표면을 갖는다. 그렇지만 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막은 비정질 형태로 존재하기 때문에, 투과도 및 전기 전도도가 낮아 투명 전극용 기판으로 미흡한 실정이다. 실험의 결과, 표면 거칠기 역시 급속 열처리에 영향을 받고 있는 것으로 파악이 되었으며, 열처리 온도가 증가할수록 Rms의 값이 증가하는 것으로 판단되어진다. 이는 비정질 박막이 결정질 박막으로 성장하는 결과라고 할 수 있다. Lin *et al.*의 결과에 따르면, 후열처리의 증가에 따라서 작은 입자들이 뭉쳐지고, 입계가 이동하는 현상에 의해 표면의 거칠기가 증가하는 요인이 될 수 있다고 하였으며 [23], Fang *et al.* 연구 결과에서도 높은 온도에서 열처리 공정을 할 때 원자들에게 더 많은 에너지가 주어지며, 이로 인해 원자들이 확산을 하고 결정면에 빈 공간을 메워주는 역할을 하며, 이러한 입자 성장에 의해 grain의

재 결정성장에 의해 표면의 거칠기가 성장한다고 하였다 [24].

실험의 결과, 급속 열처리 500°C의 온도에서는 산소분위기로 열처리한 시편의 rms값은 0.98 nm로 비교적 낮은 rms를 가졌으나, 그 이상의 온도에서는 rms의 값이 증가하여 전자소자에 적용할 수 없는 수치에 이른 것으로 판단되어진다. 이는 스퍼터링 법에 의해 성장된 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막의 표면의 깨진 결합 (broken bond)나 미만족 결합이나 (dangling bond) 등의 불완전한 결합을 가지게 되는데, 산소분위기에서 후열 처리된 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막의 표면의 산소흡착으로 인하여 깨진 결합이나 미만족 결합이 줄어들며, 결정입자가 매우 균일하게 재결정을 이루어 비교적 평탄한 조도를 얻게되는 것으로 판단이 된다. 표면 조도가 불량한 경우에는 불량 화소가 나타날 가능성이 높고 표면 조도가 높을 경우, Rms가 크면 노광에 대한 난반사가 심해 etching에 문제점이 발생할 수가 있으며, 동시에 인가전력의 집중에 의해 표면에 흑점현상이 발생할 수가 있다 [25]. 따라서 표면 거칠기가 증대를 하면, 박막의 내부로 입사하는 빛을 산란을 증대시켜 (scattering) 가시광선의 광학적 특성을 나쁘게 하는 요인으로 작용을 한다 이와 같이 치밀한 입자와 Rms의 조절은 터치패널이나 OLED 소자의 제작 시 중요한 역할을 한다고 판단할 수 있다. 실험의 결과 500°C에서 산소분위기에서 5분간 급속 열처리한 샘플이 소자 제작 시 이러한 문제점이 발생치 않으므로, 좋은 소자의 가능성을 보인다. 일반적으로, ZnO 박막은 전자를 주 캐리어원으로 사용하는 n형 반도체의 성질을 가지고 있다. 2%의 적은 양의 Al을 도핑을 하는 경우, Al은 박막에서 Al³⁺으로 이온화되고 Zn²⁺를 대체한다.

따라서 하나의 전자가 더 생기게 되어, 캐리어 농도는 증가하게 된다. 동시에 Al 도핑에 의한 전기 전도도 향상은 Al:ZnO 격자 내의 O²⁻공공, Al 또는 Zn의 침입형 원자, Zn 이온 위치에 의한 Al의 치환 등의 영향으로 이루어지는데 후열처리 공정 조건에 따라, 박막의 격자 내부에서 입자성장 및 원자의 운동이 활발하게 일어나 박막의 물성에 영향을 미친다 [19].

그림 10는 산소분위기 후열처리 공정에 따른 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막의 투과율을 UV-spectroscopymeter를 이용하여, 300-900 nm 영역에서 측정하였고, 550 nm를 기준으로 하여 광 투과율 측정 결과를 보여주는 데이터 결과이다.

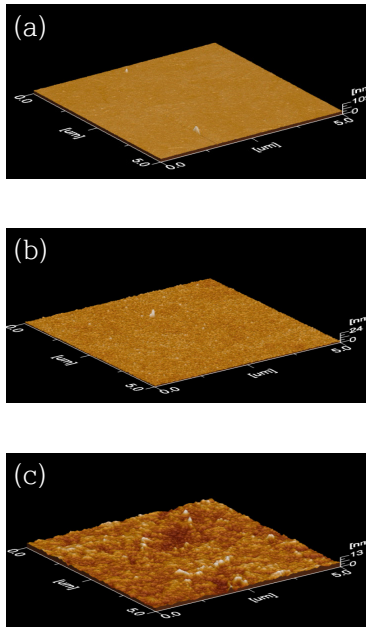


Fig. 8. (a) AFM images of before RTA, (b) AFM images of RTA 500°C oxygen gas annealed AZO (Al-doped zinc oxide) thin film, (c) AFM images of RTA 700°C O₂ annealed AZO (Al-doped zinc oxide) glass films.

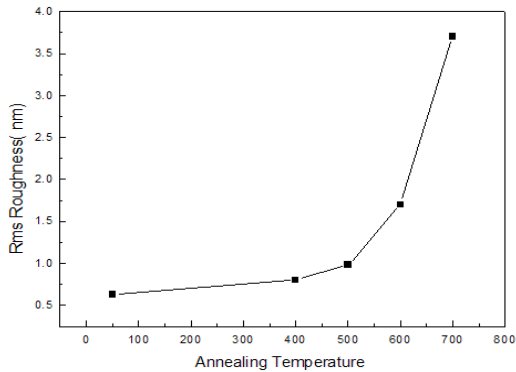


Fig. 9. Changing the root mean surface morphology according to annealing temperature.

비정질 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막을 550 nm의 가시광선에 대한 투과율을 측정하여 그림 10에 각각 도시하였다. 실험 결과 열처리한 모든 시편이 80% 이상의 광 투과율 결과를 가시광선 영역 ($\lambda=550\text{ nm}$)에서 보여주고 있다.

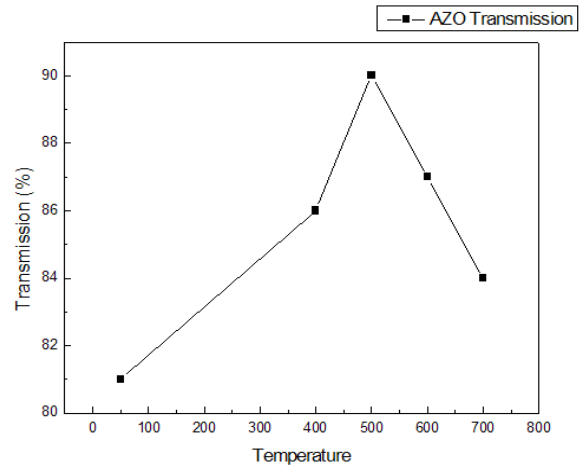


Fig. 10. Optical transmittance at 550 nm with respect of glass substrate with changing RTA heat treatment time (min) at various temperature In O₂ ambient gas.

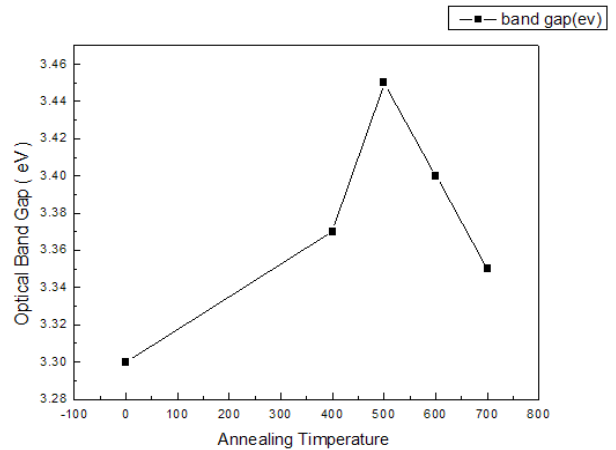


Fig. 11. Variation of the optical band gap as the carrier concentration changed.

대략적으로 500°C 5분을 전후로 하여 최댓값인 90% 안팎의 값을 나타내다가 그 이상 열처리를 하게 되면 광투과율이 감소하는 경향을 나타내었다.

500°C에서 산소분위기에서 5분 간 급속 열처리한 샘플이 최댓값인 투과율 88%의 이상의 값을 나타내다가 그 이상의 열처리를 하게 되면 광투과율이 감소하는 경향을 나타내었다.

열처리 온도에 따른 optical band gap의 변화량을 그림 11에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 optical band gap은 500°C에서 최대를 나타내다가 그

이후는 감소를 하였다.

이러한 optical band gap은 Burstein-Moss shift로 설명이 가능하다. Burstein-Moss shift effect 이론에 따르면 자유전자의 농도가 증가함에 따라 광학적 에너지 갭은 증가하게 된다 [26].

열처리 온도에 따른 carrier concentration의 변화는 박막 내의 Al 원자의 역할 측면에서 살펴볼 수 있다. 즉 온도가 증가함에 따라서 Al 원자가 Zn 원자 자리에 더 잘 치환하여 substitutional site로 자리 잡으면서 박막이 형성되어 Al 원자에서 내어놓는 donor 전자가 이러한 Burstein-Moss shift에 영향을 준 것으로 생각되어 진다.

또한 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막 구성하는 결정립 자체가 산소결함 (oxygen deficiency)이 많은 구조이기 때문에 앞에서 설명한 것과 같이 고 산소분위기에서 열처리함으로써, 표면의 활성화를 일으키고 급속 열처리를 통해서 줌으로써, 보다 빨리 박막의 oxygen vacancy, Zn interstitial, 그리고 Zn vacancy 등의 산소공공을 줄임으로써, 화학 양론적인 조성의 구조가 바뀔에 따라 결함에 의한 광흡수도 줄어들기 때문이라 생각된다 [27]. 동시에 조밀하고 입자가 큰 박막 결정립이 성장되었기 때문에, 미세 결정립을 보다 결정립계가 차지하는 면적이 작기 때문에, 투과하는 빛에 대한 간섭이 줄어들어 우수한 광학적인 특성을 보일 수 있다 [28].

이러한 결과는 앞서 보인 AFM, XRD의 결과와도 일치한다. 빛이 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막을 투과할 때, 박막의 표면의 거칠기가 감소하면, 빛이 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막의 투과 시 빛의 산란이 일어나는 요인이 줄어들어서, 투과율이 증가하게 된다. 또한 AZO (Al-doped zinc oxide)의 C-축 결정성의 배향이 좋아지면 결정구조의 산란이 감소하여 투과율이 증가되는 것으로 판단이 된다. 그러나 500°C 이상의 온도에서 열처리를 하면, AZO (Al-doped zinc oxide) 박막에서 용해되어 있던 Al원자들이 Al₂O₃ 입자를 형성하면서 성장하기 때문에 광 투과도와 전기 전도도는 감소하게 된다.

4. 결론

n-type의 Al (2 wt%)로 도핑된 ZnO 박막을 RF-magnetron sputtering법으로 유리 기판에 성장을 시켜 투명전극 기판의 적용성을 검토하였다. Glass 위에

Albino 박막을 증착을 시키고, RTA로 400°C, 500°C, 600°C, 700°C에서 각각 5분 간 산소분위기에서 열처리를 실시하여 투명 전극으로써의 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막의 전기적 특징, 광학적 특징, 구조적 특성을 관찰하였다.

급속 열처리된 AZO (Al-doped zinc oxide) 박막을 XRD 분석의 결과 500°C 열처리된 박막은 광 투과도 실험에서 가시광선 영역의 85% 이상의 광 투과도를 보였고, 전기적 실험의 결과 $1.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 우수한 비저항을 나타내었다. 동시에 평탄한 조도를 나타냄으로써, 태양전지 및 전자소자에 적용할 수 있는 가능성을 나타내었다.

REFERENCES

- [1] K. Zhang, F. Zhu, C. H. A. Huan, and A. T. S. Wee, *J. Appl. Phys.*, **86**, 74 (1999).
- [2] R. B. H. Tahar, T. Ban, and Y. Takahashi, *J. Appl. Phys.*, **83**, 2631 (1998).
- [3] D. K. Hwang, *J. KIEEME*, **15**, 35 (2002).
- [4] V. Bhosle, J. T. Prater, F. Yang, D. Burk, S. R. Forrest, and J. Narayan, *J. Appl. Phys.*, **102**, 023501 (2007).
- [5] J. F. Chang and M. H. Hon, *Thin Solid Films*, **386**, 79 (2001).
- [6] J. P. Wiff, Y. Kinemuchi, and K. Wateri, *Mater. Lett.*, **63**, 2470 (2009).
- [7] K. Y. Cheong, N. Muti, and S. R. Ramanan, *Thin Solid Films*, **10**, 142 (2002).
- [8] S. H. Cho, *Journal of the Korean Vacuum Society*, **18** (2009).
- [9] K. Daoudi, S. Sandu, V. S. Teodorescu, C. Ghica, B. Canut, M. G. Blanchin, J. A. Roger, M. Oueslati, and B. Bessais, *Cryst. Eng.*, **5**, 187 (2002).
- [10] W. Water and S. Y. Chu, *Mater. Lett.*, **55**, 67 (2002).
- [11] T. Shimomura, D. Kim, and M. Nakayma, *J. Lumin.*, **112**, 191 (2005).
- [12] Y. H. Kim and S. I. Kim, *Journal of the Korean Vacuum Society*, **18** (2009).
- [13] N. Savargaonkar, B. C. Kahanra, M. Pruski, and T. S. King, *J. Catal.*, **162**, 277 (1996).
- [14] N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, and T. Ito, *J. Cryst. Growth*, **130**, 269 (1993).
- [15] C. Guillen and J. Herrero, *Surf. Coat. Tech.*, **201**, 309 (2006).
- [16] S. Takada, *J. Appl. Phys.*, **73**, 4739 (1993).

- [17] Y. Lin, J. Xie, H. Wang, Y. Li, C. Chaves, S. Lee, S. R. Foltyn, S. A. Crooker, A. K. Burrell, T. M. McCleskey, and Q. X. Jia, *Thin Solid Films*, **101**, 492 (2005).
- [18] K. M. Kim, E. M. Jin, and C. B. Park, *J. KIEEME*, **19**, 10 (2006).
- [19] X. Z. Qiang, D. Hong, L. Yan, and C. Hang, *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, **9**, 132 (2006).
- [20] K. Ellmer, R. Mientus, *Thin Solid Films*, **516**, 215 (2008).
- [21] K. Ito and T. Nakazawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **124**, 215 (1983).
- [22] K. K. Kim, H. Tampo, J. O. Song, T. Y. Seong, S. J. Park, J. M. Lee, S. W. Kim, S. Fujita, and S. Niki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 4776 (2005).
- [23] Y. Lin, J. Xie, H. Wang, Y. Li, C. Chavez, S. Lee, S. R. Foltyn, S. A. Crooker, A. K. Burrell, T. M. McCleskey, and Q. X. Jia, *Thin Solid Films*, **101**, 492 (2005).
- [24] Z. Fang, Y. Wang, D. Xu, Y. Tan, and X. Liu, *Opt. Mater.*, **26**, 239 (2004).
- [25] Y. H. Jung, E. S. Lee, B. Munir, R. A. Wibowo, and K. H. Kim, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **38**, 150 (2005).
- [26] L. Y. Chen, W. H. Chen, J. J. Wang, F. C. NanHong, and Y. K. Su. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5628 (2004).
- [27] B. Y. Oh, M. C. Jeong, D. S. Kim, W. Lee, and J. M. Myoung, *J. Cryst. Growth*, **281**, 475 (2005).
- [28] Z. Y. Ning, S. H. cheng, S. B. Ge, Y. Chan, Z. Q. Gang, Y. X Zhang, and Z. G. Liu, *Thin Solid Films*, **307**, 50 (1997).