Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 22, No. 2, p. 137, February 2009.

논 문 22-2-8

# 원자층 증착법으로 제조된 Al-doped ZnO 투명전도막의 특성평가

# Characterization of Al-doped ZnO (AZO) Transparent Conductive Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition

정현준[1], 신웅철[2], 윤순길[1,a]
(Hyun-June Jung[1], Woong-Chul Shin[2], and Soon-Gil Yoon[1,a])

**Abstract**

AZO transparent conductive thin films were grown on $SiO_2$/Si and glass substrates using diethylzinc (DEZ) and trimethylaluminium (TMA) as the precursor and $H_2O$ as oxidant by atomic layer deposition. The structural, electrical, and optical properties of the AZO films were characterized as a function of film thickness at a deposition temperature of 150 °C. The AZO films with various thicknesses show well-crystallized phases and smooth surface morphologies. The 190-nm-thick AZO films grown on Corning 1737 glass substrates exhibit rms(root mean square) roughness of 8.8 nm, electrical resistivity of 1.5 x $10^{-3}$ Ω-cm, and an optical transmittance of 84 % at 600 nm wavelength. Atomic layer deposition technique for the transparent conductive oxide films is possible to apply for the deposition on flexible polymer substrates.

**Key Words** : AZO, Atomic layer deposition, Film thickness, Electrical resistivity, Transmittance

## 1. 서 론

현대는 정보화 사회로서 정보통신 및 디스플레이 산업의 중요성이 점점 더 커지고 있다[1]. 아울러 급속히 진행되고 있는 정보통신 및 디스플레이 산업의 속도를 맞추어 가기 위해서는 최첨단 정보기기들의 핵심부품인 트랜지스터의 성능과 집적도가 지금보다 1000배 이상 증가해야 할 것이다. 또 반도체 소자의 고집적화에 따라 박막 제조공정이 나노(Nano)급 이하로 미세화 되고 있으며 원자층(atomic layer)의 박막조절이 가능한 박막제조공정 개발이 요구되고 있다. 이에 따라 다양한 박막증착 기술이 개발되었다. 그 가운데 물리증착법과 화학증착법의 장점을 최대한 이용한 원자층 증착법(atomic layer deposition, 'ALD')이 있는데, ALD 법은 원자층 단위로 박막을 형성하는 첨단 나노박막증착 기술이며 뛰어난 균일도의 극박막을 증착하기 때문에 나노급 반도체제조의 필수적인 증착기술로 주목 받고 있다[2].

최근까지 디스플레이나 태양전지에 응용되기 위한 투명전도막으로 사용되고 있는 Indium tin oxide (ITO) 박막은 전기적 전도도와 기판과의 접착성, 화학적 안정성, 광투과율 등의 특성과 함께 우수한 전기, 광학적 거동을 보이고 있다[3]. 그러나 In이 고가의 재료이기 때문에[4] In을 대체하기 위한 투명전극의 재료로 Al 을 도핑한 ZnO 박막의 연구가 진행되고 있으며, AZO 박막은 화학기상증착법[5], ALD, reactive magnetron sputtering [6], 졸겔법(sol-gel technique)[7], pulsed laser deposition(PLD)[8] 등으로 연구되어져 왔다. 본 연구에서는 다양한 증착기술 중 하나인 ALD 방법을 이용하여 투명전도막의 응용을 위한 ZnO:Al 박막을 제조하여 증착된 박막의 두께에 따른 미세구조와 전기적 및 광학적 특성을 평가하였다.

1. 충남대학교 나노공학부
(대전시 유성구 궁동 220)
2. NCD Technology
a. Corresponding Author : sgyoon@cnu.ac.kr
접수일자 : 2008. 11. 24
1차 심사 : 2008. 12. 16
심사완료 : 2008. 12. 29

## 2. 실 험

### 2.1 실험장치

본 연구에서는 원자층 단위로 박막을 형성하는 ALD 방법(Lucida-D200, NCD Technology)을 사용하여 다양한 조건의 ZnO:Al 박막증착을 하였고, 실험조건을 표 1에 정리하였다. $SiO_2$/Si, Corning 1737 glass 기판을 사용하였으며, 박막 증착온도는 150 ℃에서 일정하게 유지하였다. 아울러 (ZnO 40cycles + Al 1cycle) × 5cycle, (ZnO 40cycles + Al 1cycle) × 12cycle ,(ZnO 40cycles + Al 1cycle) × 24cycle 로 박막의 두께를 조절하여 증착하였다. 이렇게 하여 얻어진 박막의 두께는 각각 35, 95, 그리고 190 nm 였다. 또한 diethylzinc(DEZ), trimethylaluminium(TMA), $H_2O$를 전구체와 반응가스로 사용하였고, DEZ pulse time은 0.3초, TMA와 $H_2O$의 pulse time은 0.1초를 유지하였다. 그림 1에 실험순서를 구체적으로 나타내었다.

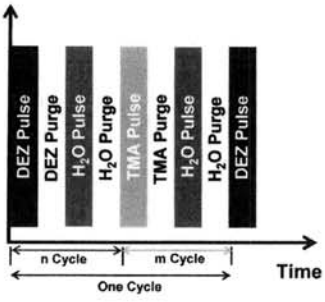


그림 1. 실험 순서.
Fig. 1. Experimental procedure.

표 1. AZO 박막을 위한 ALD 증착조건.
Table 1. Deposition conditions of the AZO thin films by ALD.

| ALD Parameters | Experimental conditions(AZO) |
|---|---|
| Substrate | $SiO_2$/Si, Corning 1737 glass |
| Substrate Temperature | 150 ℃ |
| Dep.Cycle | (ZnO 40cycle + Al 1cycle) + n cycle |
| DEZ pulse time | 0.3 s |
| TMA pulse time | 0.1 s |
| $H_2O$ pulse time | 0.1 s |
| purge time | 10 s |
| precursor temperature | 10 ℃ for TMA and DEZ |

### 2.2 박막 분석

위의 방법으로 제조된 ZnO:Al 박막은 다음과 같은 다양한 분석방법을 이용하여 박막의 특성을 확인하였다. ZnO:Al 박막의 결정구조는 X-ray diffractometer(XRD)를 이용하였으며, 표면형상 및 박막의 두께는 scanning electron microscope (SEM)을 이용하여 분석하였다. Atomic force microscope(AFM)와 4-point probe 를 이용하여 각각 증착된 박막의 표면거칠기와 면저항을 관찰하였다. 그리고 광투과도 측정은 UV-visible spectrophotometer 를 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

$SiO_2$/Si 기판과 Corning 1737 glass 기판위에 증착된 ZnO:Al 박막의 XRD 회절패턴을 그림 2에 나타내었다. 순수한 ZnO 박막의 경우에는 c 축 방향으로 결정이 성장한다고 보고되어 있다[9]. 그림 2(a)에서 보여준것 처럼 박막이 얇은 경우에는 박막의 결정성이 매우 약함을 나타내며 (b) 에서처럼 95 nm 정도일 때 전형적인 AZO를 나타내는 (002) 면의 회절강도가 크게 나타남을 알 수 있다. 그러나 박막의 두께가 더 증가하여 약 190 nm에서는

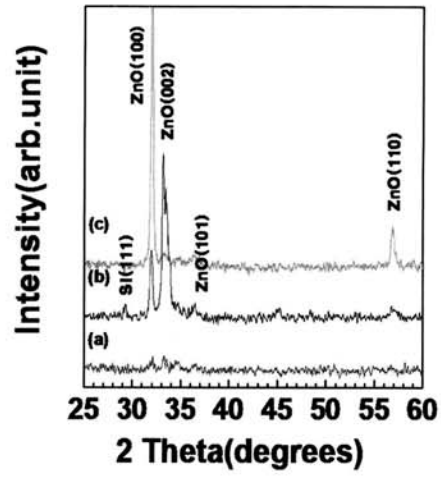


그림 2. $SiO_2$/Si 기판위에 증착된 Al-doped ZnO 박막의 두께에 따른 XRD 회절패턴. (a) 35 nm, (b) 95 nm, and (c) 190 nm thickness
Fig. 2. XRD diffraction patterns of Al-doped ZnO thin films with (a) 35, (b) 95, and 190 nm thickness deposited on $SiO_2$/Si substrates.

(110) 면의 회절강도도 크게 나타남을 알 수 있다. 여기서 박막의 우선성장 방향성을 관찰하기 위하여 각 성장면에 대해서 texture coefficient TC(hkl)을 다음과 같은 Hariss method[10] 에 의한 식으로 구하여 평가할 수 있다.

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left[ \frac{1}{n} \sum_n \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1}$$

여기서 $I_o(hkl)$ 은 (hkl) 면의 표준강도이며, $I(hkl)$ 은 박막에서 측정된 강도이고 $n$ 은 회절피크들의 수이다. 위 식에 의해 계산된 TC 값이 1 이상으로 클 때에는 특정한 우선방향성을 가지고 성장한다 [11]. 95 nm 두께를 갖는 샘플의 경우에는 TC(hkl) 값이 (002) 면에서 1 보다 큰 값(1.9) 을 나타내어 (002) 우선방향성을 가지고 성장함을 알 수 있으며 그림 2(c) 에서 보여준 것처럼 190 nm 의 샘플은 (100) 과 (110) 면들이 모두 TC(hkl) 값이 각각 1.8 과 1.6 을 나타내어 특정방향보다는 무질서한 방향으로 성장이 이루어짐을 나타낸다. 이는 박막이 두꺼워짐에 따라 특정의 우선성장 방향성을 가지고 성장하기 보다는 마치 bulk 처럼 무질서한 성장방향을 가지고 성장함을 의미한다. 그림 3은 $SiO_2$/Si 기판 위에 증착된 AZO 박막의 두께에 따른 SEM 표면사진이다. SEM 표면사진을 통하여 박막의 두께가 증가함에 따라 표면형상이 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다. 그림 3의 (c)에서 보여주는 것처럼 박막의 두께가 190 nm 로 되면 결정립들이 마치 침상과 같은 길쭉한 모양으로 성장되었음을 보여준다. 이는 XRD에서 보여준 박막 성장의 우선방향성과도 관련이 됨을 나타낸다.

$SiO_2$/Si 기판위에 증착된 AZO 박막의 두께에 따른 표면거칠기는 그림 4에 2차원적으로 나타내었으며 그림 4(d) 에는 박막의 두께에 따른 rms (root mean square) roughness 를 도시하였다. 2차원적인 표면 미세구조로부터 ALD 에 의해 증착된 박막은 매우 미세하며 치밀한 구조를 보임을 알 수 있다. 그림 4(d) 의 rms roughness 로부터 박막의 두께가 증가함에 따라 표면 거칠기는 선형적으로 증가함을 알 수 있으며 190 nm 두께의 박막은 약 8.8 nm 의 rms roughness 을 나타냄을 알 수 있다.

그림 5에서는 $SiO_2$/Si 와 glass 기판위에 증착된 AZO 박막의 면저항과 비저항을 박막의 두께에 따라 측정한 결과를 보여준다. AZO 박막은 기판에

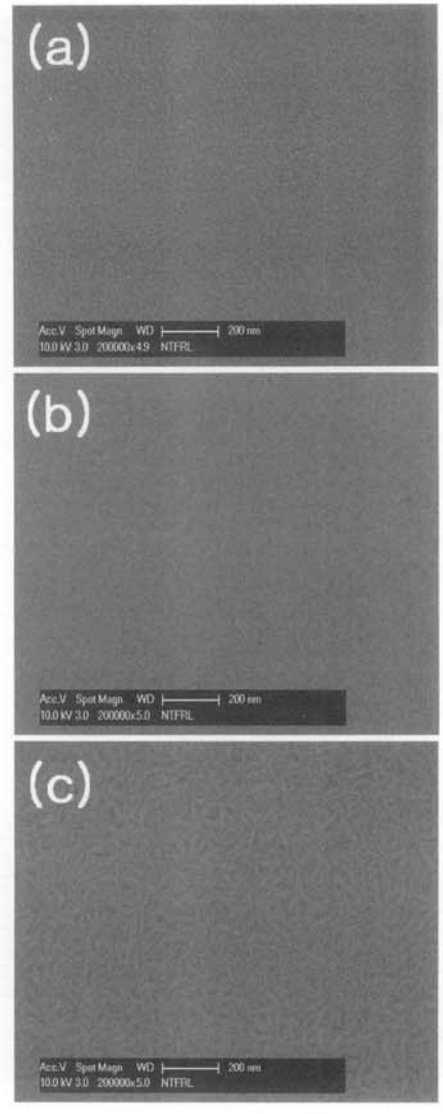


**그림 3.** $SiO_2$/Si 기판에 증착한 AZO 박막의 SEM 표면사진. (a) 35 nm, (b) 95 nm, (c) 190 nm.

**Fig. 3.** SEM surface images of AZO thin films with (a) 35 nm, (b) 95 nm, and (c) 190 nm thickness deposited on $SiO_2$/Si substrates.

관계없이 박막두께의 증가에 따라 감소함을 알 수 있다. 비저항의 박막두께 의존성은 박막의 두께가 감소때문이다. 비저항이 기판에 영향을 받지 않기 위해서는 일정 두께 이상이 되어야 함을 보여준다.

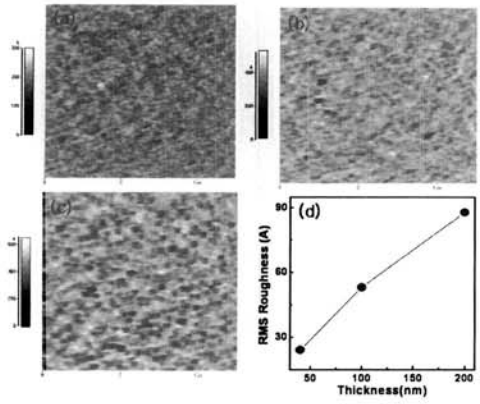


그림 4. 150 ℃에서 증착한 AZO 박막의 두께에 따른 AFM 사진. (a) 35 nm, (b) 95 nm, (c) 190 nm. (d) $SiO_2$ 기판에 위에 증착된 ZnO:Al 박막의 rms 표면 거칠기.

Fig. 4. AFM image of (a) 35 nm, (b) 95 nm, (c) 190 nm, (d) surface roughness(rms) of ZnO:Al thin films deposited on $SiO_2$/Si substrate.

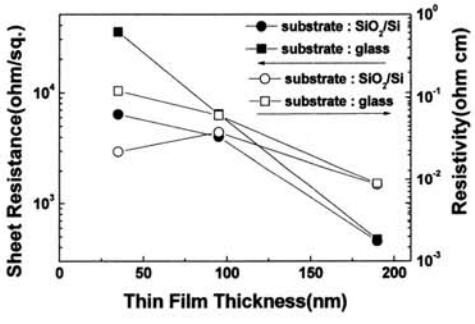


그림 5. $SiO_2$/Si 와 glass 기판위에 증착된 AZO 박막의 두께에 따른 면저항과 비저항의 변화.

Fig. 5. Variations in sheet resistance and resistivity of the AZO thin films deposited on $SiO_2$/Si and glass substrates as a function of film thickness.

glass 기판위에 증착된 190 nm 두께의 AZO 박막은 약 1.5 x $10^{-3}$ Ω-cm 의 비저항을 나타내어 이들은 일반적으로 sputtering 법에 의해서 얻어진 결과와 유사한 값을 나타내었다. 그림 6에서는 UV-spectrophotometer 를 이용하여 측정한 glass

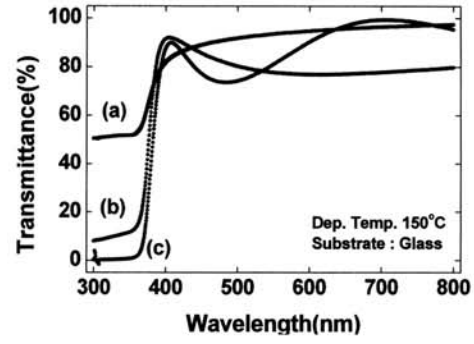


그림 6. AZO 박막의 두께에 따른 투과율. (a) 35 nm, (b) 95 nm, (c) 190 nm.

Fig. 6. Transmittance of AZO thin films with (a) 35 nm, (b) 95 nm, (c) 190 nm thickness.

기판 위에 증착된 AZO 박막의 광투과도를 나타낸 것이다. 35 nm 두께와 95 nm, 190 nm 두께로 증착된 AZO 박막은 80 % 이상의 높은 광투과도를 보였다. 95 nm와 190 nm 두께의 박막에서는 약 10 %정도의 광투과도가 감소하는 경향을 보이는데 190 nm 두께의 박막은 400 nm ~ 500 nm 의 파장 대역에서 95 nm 두께의 박막과 같이 광투과도가 감소하다가 500 nm의 파장대역에서 점차 증가하여 700 nm의 파장대역에 이르기까지 높은 광투과도를 보였다. 이러한 현상은 박막이 두꺼워짐에 따라 박막의 거칠기가 크게 증가하여 파장에 따른 transmittance 가 영향을 받으며 또한 박막의 두께에 따른 결함들의 증가에 기인될 수 있다.

## 4. 결 론

원자층 증착법을 이용하여 $SiO_2$/Si 기판과 glass 기판 위에 AZO 박막을 증착하였다. 증착 온도는 150 ℃로 고정하였으며, 박막의 두께는 35 nm, 95 nm, 190 nm로 달리하여 특성평가를 수행하였다. AZO 박막은 (002) 우선방향을 가지고 성장하였으며 두께가 190 nm 일 경우에는 (002)에서 (110)으로 성장방향이 변함을 알 수 있다. 모든 박막은 매우 치밀하고 smooth 한 표면 미세구조를 보이며 박막의 두께가 190 nm 일 경우에 glass 위에 증착한 박막의 비저항은 약 1.5 x $10^{-3}$ Ω-cm 를 나타내었다. 190 nm 두께의 AZO 박막의 transmittance 는 파장에 따라 큰 변화를 보이는 것은 박막의 거칠기 및 결함들에 의해 영향을 받음을 알 수 있다.

## 감사의 글

본 연구는 2008년도 BK21 지원사업의 지원으로 인해 수행되었습니다.

## 참고 문헌

[1] B. S. Kim, E. K. Kim, and Y. S. Kim, "Properties of TCO fabricated with annealing temperature of Al doped ZnO film for solar cell application", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 43, No. 9, p. 532, 2006.

[2] 김양도, "신기술 동향 : 원자층증착 기술의 특성 및 전망", 공학교육, 12권, 3호, p. 51, 2005.

[3] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, "Electrical, optical and structural properties of indium tin oxide thin films for organic light-emitting devices", Jour. Appl. Phys., Vol. 86, No. 11, p. 6451, 1999.

[4] H. Kim, C. M. Gilmore, J. S. Horwitz, A. Pique, H. Murata, G. P. Kushto, R. Schlaf, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, "Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide thin films for organic light-emitting devices", Appl. Phys. Lett., Vol. 76, No. 3, p. 259, 2000.

[5] T. E. Park, D. C. Kim, B. H. Kong, and H. K. Cho, "Structural and optical properties of ZnO thin films grown by RF magnetron sputtering on Si substrates", J. Korean Phys. Soc., Vol. 45, No. 96, p. S697, 2004.

[6] 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.

[7] K. Tominaga, M. Kataoka, H. Manabe, T. Ueda, and I. Mori, "Transparent ZnO:Al films prepared by co-sputtering of ZnO:Al with either a Zn or an Al target", Thin Solid Films, Vol. 290-291, p. 84, 1996.

[8] A. V. Singh, R. M. Mehra, N. Buthrath, A. Wakahara, and A. Yoshida, "Highly conductive and transparent aluminum-doped zinc oxide thin films prepared by pulsed laser deposition in oxygen ambient", J. Appl. Phys., Vol. 90, No. 11, p. 5661, 2001.

[9] X. H. Li, A. P. Huang, M. K. Zhu, S. L. Xu, J. Chen, H. Wanh, B. Wang, and H. Yan, "Influence of substrate temperature on the orientation and optical properties of sputtered ZnO films", Matter. Lett., Vol. 57, No. 30, p. 4655, 2003.

[10] C. S. Barett and T. B. Massalski, "Structure of Metals", Pergamon, Oxford, p. 205, 1980.

[11] S. G. Yoon, J. D. Park, J. H. Choi, and H. G. Kim, "Preparation, properties, and characterization of thin ferroelectric films of lead titanate", J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 9, No. 2, p. 281, 1991.