

ZnO와 Al-doped ZnO 박막의 표면 형상과 전기·광학적 특성에 미치는 Wet Etching 시간의 영향

김민성^{1,a}

¹ 동명대학교 정보통신공학과

The Effect of Wet Etching Time on the Surface Roughness and Electrical and Optical Properties of ZnO, and Al-doped ZnO Films

Min-Sung Kim^{1,a}

¹ Department of Information & Communications Engineering, TongMyong University, Busan 608-711, Korea

(Received January 21, 2013; Revised January 23, 2013; Accepted February 4, 2013)

Abstract: We investigated the effect of etching time on the surface roughness, and electrical and optical properties of ZnO and 2 wt% Al-doped ZnO (AZO) films. The ZnO and AZO films were deposited on glass substrates by RF magnetron sputtering technique. The etching experiment was carried out using a solution of 5% HCl at room temperature. The surface roughness was characterized by Atomic Force Microscopy. The electrical property was measured by Hall measurement system and 4-point probe. The optical property was characterized by UV-vis spectroscopy. After the wet chemical etching, the surface textures were obtained on the surface of the ZnO and AZO films. With the increase of etching time, the surface roughness (RMS) of the films increased and the transmittance of the films was observed to decrease. For the AZO film, a low resistivity of $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ was achieved even after the etching.

Keywords: ZnO, Al-doped ZnO, Electrical & optical properties, Texture structure, Wet etching time

1. 서 론

투명 전도성 산화막 (transparent conducting oxide, TCO)은 우수한 전기적 특성과 가시광선 영역의 높은 투과율, 넓은 에너지 밴드갭을 갖고 있는 장점 때문에 다양한 평판 디스플레이 (flat panel display), 태양전지의 윈도우 층 (window layer), 스마

트 윈도우 (smart window), 각종 센서 등 광범위한 분야에 사용됨에 따라 많은 관심을 끌고 있다 [1-3]. 많은 재료들 중 현재는 낮은 비저항 ($<1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), 높은 일함수 ($>4.8 \text{ eV}$), 높은 투과율 ($>90\%$), 우수한 에칭 성능 등의 장점을 갖고 있는 ITO (Indium Tin Oxide) 박막이 가장 널리 이용되고 있다 [4]. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 ITO는 고온 공정 시 In과 Sn이 환원되는 열·화학적 불안정성을 갖고 있고, 화합물의 주 구성원소인 In과 Sn의 희귀성으로 인해 매우 고가의 물질로 소자 제작 시 생산 단가를 높이는 주요 원인으로 작용함에 따라 대량생산에 부적합한 것으로 평가 받고 있다 [5,6]. 위와 같은 이유로 최근 생산 단가를 낮추고, 열·화학적으로

a. Corresponding author; minsung@tu.ac.kr

안정성이 우수한 TCO 물질에 대한 연구 필요성이 대두됨에 따라 ITO를 대체할 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 예를 들면 최근에 T. Hitoshigi 그룹에서 발표한 Nb가 도핑된 TiO_2 의 경우, 5 at% 전후의 Nb 도핑된 TiO_2 박막의 저항률이 $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 대의 값을 보여 In이 전혀 사용되지 않은 TCO로서 큰 주목을 받기도 하였다 [7].

현재 ITO를 대체할 물질로 가장 각광받고 있는 것은 ZnO (zinc oxide)이다. ZnO 물질은 열·화학적으로 매우 우수한 안정성과 동시에 습식 에칭이 가능하며, 인체에 무해하고 매장량이 풍부하여 In에 비해 생산 단가가 매우 저렴하다는 장점을 갖고 있다. 또한 박막 제조 과정에서 III족 원소 (Al, Ga, B)를 도핑시킴으로써 비저항을 낮출 수 있고, 밴드갭을 조절할 수 있는 특성도 갖고 있어 최근 관련 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다 [6].

한편, 박막 Si 태양전지의 고효율화를 실현하기 위해 TCO층의 표면을 텍스처 구조로 거칠게 함으로써 태양광의 내부 산란을 유도하여 광흡수 효율을 높이는 light trapping 효과를 이용하는 방법이 주목을 받고 있다. 본 논문에서는 wet etching을 이용하여 ZnO와 Al-doped ZnO 박막의 표면에 텍스처 구조를 형성하였을 때, etching 시간이 텍스처 구조와 박막의 전기·광학적 특성에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험 방법

RF magnetron sputtering system을 이용하여 glass 기판에 ZnO 박막을 제조하였다. ZnO 박막의 증착에는 ZnO(약99.9%) 타겟을 이용하였으며 Base pressure는 7.0×10^{-7} Torr, 스퍼터링 압력은 50 mTorr에서 증착을 행하였다. 스퍼터링 가스로는 Ar을 사용하였으며 RF power는 150 W, 기판온도는 $100^\circ C$ 로 하였다. Al-doped ZnO 박막의 증착에는 2 wt% Al-doped ZnO 타겟을 사용하였고 7.0×10^{-7} Torr까지 진공상태로 한 후 Ar gas를 주입하여 10 mTorr 조건에서 스퍼터링을 행하였다. 기판온도는 $100^\circ C$, RF power는 100 W로 하였다. 표 1에 증착조건을 나타내었다. Etching 실험은 실온에서 HCl 5% 수용액을 이용하여 진행하였다. Etching 실험 전후 hall measurement system 및 4-point probe를 통해 전기적 특성을 분석하였고, UV-VIS spectroscopy를 통해 광학적 특성을, 표면 형상 변화를 관찰하기 위해 AFM을 사용하였다.

Table 1. Experimental conditions of ZnO & AZO thin films.

Parameter	Pure ZnO	Al doped ZnO
Target	ZnO	AZO 2 wt%
Substrate	Glass	Glass
Temperature ($^\circ C$)	$100^\circ C$	$100^\circ C$
Primary pressure(torr)	7×10^{-7} Torr	7×10^{-7} Torr
Sputtering pressure(torr)	50 mTorr	10 mTorr
RF-power	150 W	100 W
Deposition time	20~50 min	25 min
Pre sputtering	5 min	5 min

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 RF-power 150 W, 스퍼터링 압력 50 mTorr, 기판온도 $100^\circ C$ 조건에서 50분간 증착한 ZnO 박막의 etching 시간에 따른 표면형상 변화를 보여주는 AFM 이미지이고, 그림 1(b)는 etching 시간에 따른 표면 roughness의 변화를 나타내는 그래프이다.

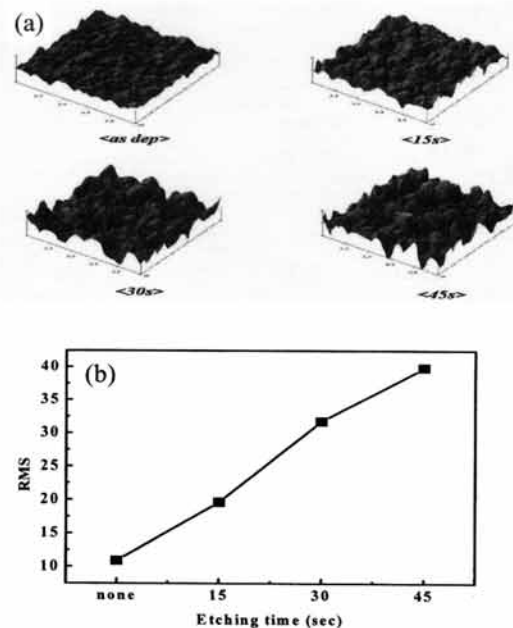


Fig. 1. Surface morphological properties of ZnO films on glass substrates with varying etching time: (a) AFM image, (b) RMS.

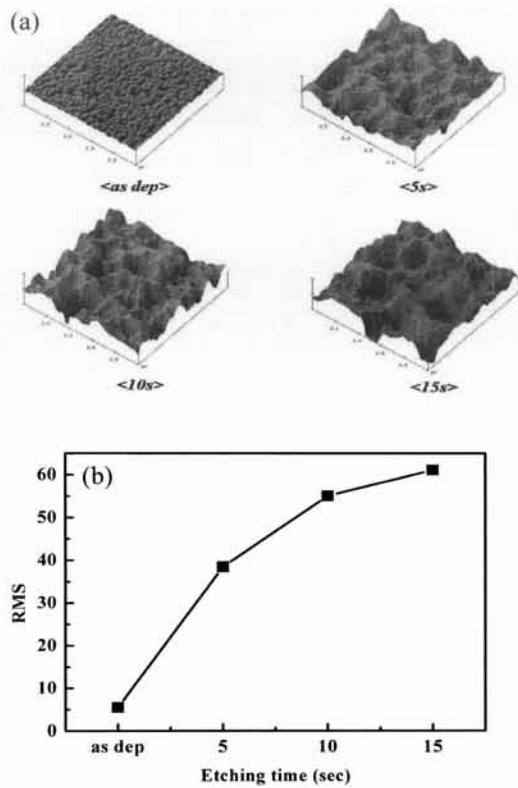


Fig. 2. Surface morphological properties of ZnO films on glass substrates with varying etching time: (a) AFM image, (b) RMS.

그림 2(a)는 RF-power 100 W, 스퍼터링 압력 10 mTorr, 기판온도 100°C의 증착조건에서 25분간 증착한 AZO 박막의 etching 시간에 따른 표면 형상 변화를 보여주는 AFM 이미지이고, 그림 2(b)는 etching 시간에 따른 표면 roughness를 나타내는 RMS 변화를 보여주는 그래프이다. 그림 1과 그림 2에서 볼 수 있듯이 두 박막 모두 etching 시간이 증가하면서 표면이 피라미드 형상을 보이며 texturing structure가 형성되었고, etching 시간이 증가함에 따라 RMS값이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

그림 3(a)는 RF-power 150 W, 스퍼터링 압력 50 mTorr, 기판온도 100°C의 증착조건에서 50분간 증착한 ZnO 박막의 etching 시간에 따른 박막의 두께 변화 및 비저항의 변화를 보여주는 그래프이며, 그림 3(b)는 RF-power 100 W, 스퍼터링 압력 10 mTorr, 기판온도 100°C의 조건에서 25분간 증착한 AZO 박막

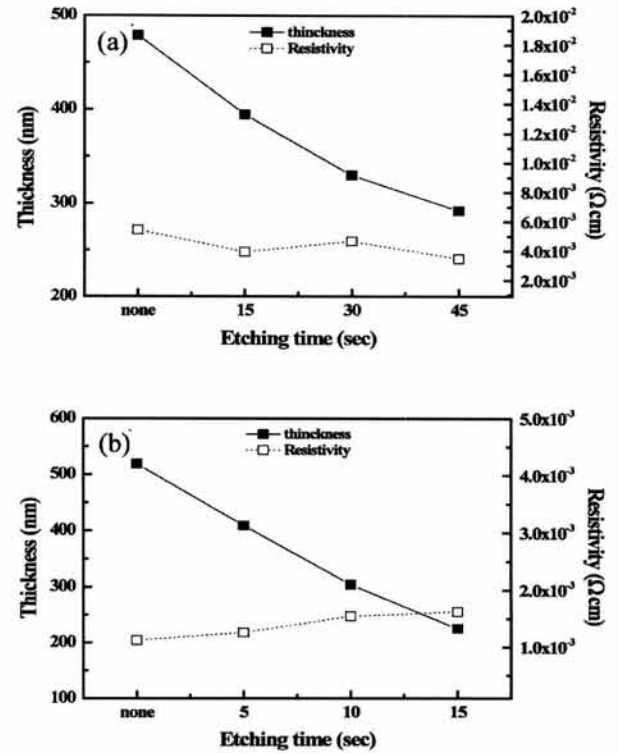


Fig. 3. Electrical properties of thin films on glass substrates with varying etching time: (a) ZnO, (b) AZO.

의 etching 시간에 따른 두께 변화 및 비저항의 변화를 보여주는 그래프이다.

그림 3의 그래프에서 확인할 수 있듯이 ZnO의 경우 etching 시간이 증가함에 따라 박막의 두께가 478 nm에서 292 nm로 감소하였고, 비저항은 $5.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 $3.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 약간 감소하는 경향을 보였으나 평균적으로 $4.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항 값을 보였다. 또한 AZO의 경우 etching 시간이 증가함에 따라 박막의 두께가 519 nm에서 225 nm로 감소하였고, 비저항은 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항 값을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

그림 4(a)는 RF-power 150 W, 스퍼터링 압력 50 mTorr, 기판온도 100°C의 조건에서 50분간 증착한 ZnO 박막의 etching 시간에 따른 투과율 변화를 보여주는 그래프이며, 그림 4(b)는 RF-power 100 W, 스퍼터링 압력 10 mTorr, 기판온도 100°C의 조건에서 25분간 증착한 AZO 박막의 etching 시간에 따른 투과율 변화를 보여주는 그래프이다.

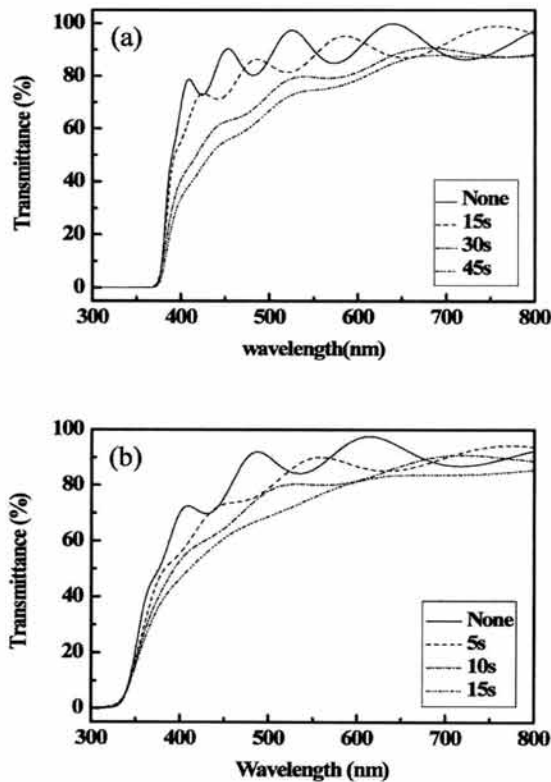


Fig. 4. Optical properties of thin films on glass substrates with etching time: (a) ZnO, (b) AZO.

그래프에서 확인할 수 있듯이 etching 시간이 증가함에 따라 두 박막 모두 투과율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 표면의 texture structure로 인해 박막을 통과하는 빛이 산란되어 확산 투과 성분이 증가되고, 직진 투과 성분이 감소함에 따라 이와 같은 현상이 발생하는 것이다.

4. 결론

ZnO와 Al-doped ZnO 박막의 표면형상과 박막의 전기·광학적 특성에 미치는 wet etching시간의 영향을 살펴보았다.

ZnO 박막과 AZO 박막 모두 etching 시간이 증가하면서 표면에서 texturing structure가 형성되었고, RMS 값은 증가하는 경향을 보였다. 또한, ZnO의 경우 etching 시간이 증가함에 따라 비저항은 약간 감소하는 경향을 보였으나 평균적으로 $4.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항 값을 보였다. AZO의 경우에는 etching 시간의 증가와 더불어 비저항은 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항 값을 보였다. 두 박막 모두 etching 시간이 증가함에 따라 투과율은 감소하였다. 이는 표면의 texture structure로 인해 박막을 통과하는 빛이 산란되어 확산 투과 성분이 증가되고, 직진 투과 성분이 감소함에 따라 이와 같은 현상이 발생하는 것으로 추론된다.

감사의 글

이 논문은 2011학년도 동명대학교 교내학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- [1] C. G. Granqvist, and A. Hultaker, *Thin Solid Films*, 411, 1 (2002).
- [2] K. A. Sierros, N. J. Morris, S. N. Kukureka, and D. R. Cairns, *Wear*, 267, 625 (2009).
- [3] L. Raniero, I. Ferreira, A. Pimentel, A. Goncalves, P. Canhola, E. Fortunato, and R. Martins, *Thin Solid Films*, 511, 295 (2006).
- [4] T. Minami, *Thin Solid films*, 516, 5822 (2008).
- [5] M. F. A. M. Hest, M. S. Dabney, J. D. Perkins, and D. S. Ginley, *Thin Solid Films*, 496, 70 (2006).
- [6] M. Nisha, S. Anusha, A. Antony, R. Manoj, and M. K. Jayaraj, *Appl. Surf. Sci.*, 252, 1430 (2005).
- [7] T. Hitosugi, A. Ueda, S. Nakao, N. Yamada, Y. Furubayashi, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 212106 (2007).