라디오파 마그네트론 스퍼터링으로 성장한 질소와 알루미늄 도핑된 ZnO 박막의 특성

조신호*, 조선욱

신라대학교 공과대학 전자재료공학과

Properties of Nitrogen and Aluminum Codoped ZnO Thin Films Grown by Radio-frequency Magnetron Sputtering

Shinho Cho*, Seon-Woog Cho

Department of Electronic Materials Engineering, Silla University, Busan 617-736, Korea

(Received July 4, 2008 ; revised August 26, 2008 ; accepted August 28, 2008)

Abstract

Nitrogen and aluminum codoped ZnO (NAZO) thin films were grown on glass substrates with changing the nitrogen flow ratio by radio-frequency magnetron sputtering. The structural, optical, and electrical properties of the NAZO films were investigated. The surface morphologies and the structural properties of the thin films were analyzed by using the X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The NAZO thin film, deposited at nitrogen flow ratio of 0%, showed a strongly c-axis preferred orientation and the lowest resistivity of $3.2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$. The intensity of ZnO (002) diffraction peak was decreased gradually with increasing the nitrogen flow ratio. The optical properties of the films were measured by UV-VIS spectrophotometer and the optical transmittances for all the samples were found to be an average 90% in the visible range. Based on the transmittance value, the optical bandgap energy for the NAZO thin film deposited at nitrogen flow ratio of 0% was determined to be 3.46 eV. As for the electrical properties, the carrier concentration and the hall mobility were decreased, but the electrical resistivity was increased as the nitrogen flow ratio was increased.

Keywords: ZnO, RF magnetron sputtering, Nitrogen flow ratio

1. 서 론

최근 단파장 광전 소자와 고효율 고주파 전자 소자에 대한 수요 때문에 넓은 밴드갭 에너지를 갖는 반도체에 관심이 많다. 이 중에서, ZnO는 우수한 화학 및 역학적 안정성, 수소 플라즈마 내구성과 저가 제조의 장점 때문에 광전자 소자 개발 분야에 적합한 산화물 투명 전극으로 평가되고 있다¹⁾. 불순물이 도핑되지 않은 ZnO는 본질적으로 산소 빈자리(vacancy)와 아연 격자틈새(interstitial)와 같은 자체의 결함으로 말미암아 n형의 극성을 갖기 때문에, 반도체 소자로 응용하기 위해서는 도핑 운반자

의 농도와 전도성을 제어하는 것이 필요하다. 현재 p형 ZnO를 성장하기 위하여 아연 자리를 Li, Na, K와 같은 I족 원소로 대체하거나 혹은 산소 자리를 N, P, As와 같은 V족 원소로 대체하려는 시도가 행해지고 있다²⁾. 또한, 가시광 영역에서 높은 투과율을 갖는 전도도가 큰 ZnO 박막을 제조하기 위하여 Al, B, Ga, In과 같은 III족의 원소를 도핑하거나, 혹은 F와 같은 VII족의 원소를 도핑하고 있다³⁾. 특히, Al 도핑된 ZnO(AZO) 박막은 고온과 수소 플라즈마에 안정한 장점을 갖고 있어서 광전지 소자(photovoltaic device)와 평면 디스플레이의 투명 전극으로 각광을 받고 있다^{4,5)}.

ZnO 박막은 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition)⁶⁾, 유기금속화학기상증착법(metalorganic

*Corresponding author. E-mail : scho@silla.ac.kr

chemical vapor deposition)⁷⁾, 분자선 에피증착법(molecular beam epitaxy)⁸⁾, 라디오파 마그네트론 스퍼터링(radio-frequency magnetron sputtering) 증착법⁹⁾으로 성장되고 있으나, 본 연구에서는 박막 제조시 제어성, 안정성과 저온 증착이 가능한 스퍼터링 방법을 사용하여 질소와 알루미늄이 도핑된 ZnO 박막을 성장시켰다.

최근에 청색 발광 다이오드, 단파장 레이저 제조와 p형 ZnO 박막 개발에 대한 연구가 활발해지면서 비저항 값이 낮고 투과성이 양호한 ZnO 박막의 성장에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁰⁾. Prabakar 등¹¹⁾은 라디오파 스퍼터링 방법을 사용하여 rf 파워를 100-200 W로 변화시키면서 유리 기판 위에 AZO 박막을 성장시켜 그것의 광학적 특성을 조사하였다. 150 W의 rf 파워에서 광학 흡수단은 단파장으로 이동하였다가, 200 W에서는 다시 장파장 쪽으로 진행함을 보고하였다. Porter 등¹²⁾은 펄스 레이저 증착법을 사용하여 사파이어 기판 위에 질소와 텔루르를 동시 도핑한 ZnO 박막을 제조하여 전하 운반자의 수명을 단축시켰다. Zhang 등¹³⁾은 초음파 분무 열분해법(ultrasonic spray pyrolysis)을 사용하여 질소와 알루미늄이 동시 도핑된 ZnO 박막을 성장시켰다. 이 박막은 (101)면 방향으로 높은 배향성을 나타내었고, 최적의 조건에서 p형의 전도성을 나타냄을 보고하였다.

본 연구에서는 P와 As에 비해 낮은 받개(acceptor) 준위를 갖는 질소와 주개(donor)로 작용하는 III족 원소인 Al를 도핑함으로써 받개와 반응성 주개가 동시에 상호 작용하여 ZnO 박막의 구조, 광학 및 전기적 특성에 어떤 영향을 미치는 지를 조사하고자 한다. 이를 수행하기 위하여 rf 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 유리 기판 위에 질소와 알루미늄이 도핑된 ZnO 박막을 성장시켰다. 이때, 스퍼터링 가스로 사용하는 아르곤(Ar)과 질소(N₂)의 혼합 가스에서 질소의 유량비, N₂/(Ar+N₂)를 변수로 채택하였다. 질소 유량비를 각각 0%, 10%, 30%, 50%로 변화시키면서 성장된 NAZO 박막의 구조, 광학, 전기적 특성을 분석하였다. 질소 유량비가 증가함에 따라 성장된 박막의 결정 낱알의 크기는 서로 융해되면서 균일한 나노 크기의 분포를 보였다. 광학 투과율은 가시광 영역에서 평균 90% 이상을 나타내었으며, 이 결과를 이용하여 광학 밴드갭 에너지를 계산하였다.

2. 실험 방법

질소와 알루미늄 도핑된 ZnO 박막을 성장하기 위

하여 직경 2인치, 두께 1/4인치인 AZO(Al: 2 wt%, 순도: 99.99%) 타겟을 사용하였고, 라디오파 마그네트론 스퍼터링 방법으로 유리 기판(Corning 7059) 위에 NAZO 박막을 성장시켰다. 유리 기판은 시편 고정대의 크기에 맞게 두께 0.5 mm와 넓이 10 mm × 10 mm의 크기로 절단하였고, 아세톤, 메탄올, 증류수의 순서대로 각각 10분 동안 초음파 세척을 한 다음에, 질소 가스를 분비시켜 습기를 제거하고 스퍼터링 챔버에 장입하였다. 타겟과 기판 사이의 간격은 4 cm로 고정하였으며, 챔버의 초기 진공도는 터보 펌프를 사용하여 5×10^{-6} Torr 이하로 배기하였고, 스퍼터링 가스로는 Ar과 N₂의 혼합 가스를 적당한 비율로 공급하였다. 특히, 혼합 가스 중에서 질소의 유량비, N₂/(Ar+N₂)가 NAZO 박막의 구조, 전기, 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 총 압력을 3.2×10^{-2} Torr로 고정한 상태에서 질소의 유량비를 0%, 10%, 30%, 50%로 변화시켜 NAZO 박막을 각각 성장시켰다. 증착시 기판의 온도는 시편 고정대 뒤에 장착되어 있는 할로겐 램프를 사용하여 200°C로 유지하였고, 균일한 박막을 얻기 위하여 모터를 사용하여 시편 고정대를 20 rpm 속도로 회전시켰다. 타겟 표면의 이물질을 제거하기 위하여 20분 동안 예비 스퍼터링을 수행하였고, 그 후에 본 스퍼터링을 실시하였다.

성장된 박막의 결정 구조는 파장 0.154 nm를 갖는 Cu-K_α 복사선을 사용하여 x-선 회절법(x-ray diffraction: XRD)으로 조사하였으며, 박막의 미세 표면 상태는 주사전자 현미경(scanning electron microscope: SEM)을 사용하여 관찰하였다. 박막의 두께는 표면 측정기(Dektak 3030 Surface Profiler)를 사용하여 측정하였는데, 모든 시편의 두께는 약 300 nm이었다. NAZO 박막의 광학적 특성은 자외선-가시광 분광계(UV-VIS spectrophotometer)를 사용하여 파장 300-1000 nm 영역에서 광학 흡수율을 측정하였고, 이 측정 결과를 사용하여 광학 투과율, 흡수 계수, 밴드갭 에너지를 계산하였다. 박막의 전하 운반자 농도, 비저항, 홀 이동도는 van der Pauw 방법을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 질소 유량비 0%, 10%, 30%, 50%로 성장된 NAZO 박막에 대한 x선 회절 분석의 결과를 나타낸 것이다. 모든 NAZO 박막의 경우에 관측된 34.4°와 72.5°의 피크는 각각 ZnO (002)와 (004) 면에서 발생한 회절 패턴을 나타낸다. 이것은 NAZO 박막이 기판에 수직인 c-축을 따라 우선 배향됨을

Fig. 1. XRD patterns of NAZO thin films deposited at several nitrogen flow ratios.

나타내며, 질소 유량비가 점점 증가함에 따라 (002)면 회절 피크의 세기는 현저히 감소하였으나, 피크의 위치는 이동하지 않았다. 그러나 (004)면에서의 회절 피크는 상대적으로 매우 작아서 주변 신호와 구별할 수 없었다. 이것은 질소 유량비가 증가함에 따라 c-축 방향으로 결정성이 감소함을 의미한다. 이 결과는 산소 유량비가 증가함에 따라 (002)면 회절 피크의 세기가 감소하는 결과와 유사한 경향을 보였다¹⁴⁾. 질소 유량비 0%로 성장된 시편의 경우에, (002)면 회절 피크의 세기는 질소 유량비 50%로 증착된 경우와 비교하여 15배 증가하였으며, 이때 회절 피크의 반치폭 크기는 0.31° 이었다.

Fig. 2는 서로 다른 질소 유량비 변화에 따른 NAZO 박막의 표면 형태에 대한 SEM 측정 결과를 나타낸 것이다. NAZO 박막의 표면 형태는 질소 유량비에 따라 상당한 차이를 보이고 있다. 질소 유량비 0%로 증착된 박막의 경우에, 평균 크기 35 nm의 육면체 형태를 갖는 입자들과 10 nm의 직경을 갖는 미세한 입자들이 서로 혼재되어 분포하

Fig. 2. SEM surface images of NAZO thin films deposited at several nitrogen flow ratios with (a) 0%, (b) 10%, (c) 30%, and (d) 50%.

Fig. 3. Absorbance for the NAZO thin films grown at various nitrogen flow ratios. The inset shows the transmittance spectra as a function of wavelength.

고 있음을 알 수 있다. 질소 유량비가 점점 증가함에 따라 입자는 약 25 nm의 일정한 크기를 갖고 서로 용해되어 덩어리를 형성하였다. 질소 유량비 50%로 성장된 박막의 경우에 입자의 형태는 육면체의 모서리들이 모두 깎여 구형으로 변화했고 큰 덩어리를 형성하였다. 이것은 XRD 데이터에서 나타나는 질소 유량비가 증가함에 따라 c-축 방향의 배향성이 감소하는 사실을 입증한다.

Fig. 3은 자외선-가시광 분광계를 사용하여 서로 다른 질소 유량비로 성장된 NAZO 박막에서 측정된 광학 흡수율(absorbance) 스펙트럼을 나타낸 것이다. 질소 유량비 0%로 성장된 NAZO 박막의 경우에 엑시톤 피크는 378 nm에서 관측되었고, 질소 유량비가 증가함에 따라 엑시톤 피크의 파장은 높은 파장 쪽으로 적색 이동(redshift)하였다. 본 연구에서 측정된 흡수율 A 와 투과율 $T(\%)$ 는 $A = -\log[T(\%)/100]$ 의 관계를 갖기 때문에, 투과율 $T(\%)$ 는 $T(\%) = 10^{-2A}$ 으로 계산된다. 따라서 서로 다른 질소 유량비로 성장된 NAZO 박막의 광학 투과율 스펙트럼을 파장의 함수로 Fig. 3의 삽입 그림에 나타내었다. 질소 유량비 10%, 30%, 50%로 성장된 박막의 경우에도 큰 차이없이 파장 영역 450-1000 nm에서 NAZO 박막의 평균 투과율은 90% 이상이었다. 이때, 투과율 스펙트럼에서 관측되는 진동은 박막과 기판에서 반사되는 입사 빛의 간섭 현상에 의해 발생하는 간섭 무늬이다.

Fig. 4는 서로 다른 질소 유량비로 성장된 NAZO 박막에서 광자(photon) 에너지 $h\nu$ 를 x 축, $(\alpha h\nu)^2$ 의

Fig. 4. Optical bandgap energy for the NAZO thin films grown at various nitrogen flow ratios.

값을 y 축으로 선택하여 실험 데이터를 나타낸 것이다. Tauc 모델¹⁵⁾에 의하면, 높은 흡수 영역에서 광학 밴드갭 에너지 E_g 는,

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (1)$$

으로 구할 수 있다. 여기서 A 는 반도체 물질과 관련되는 상수이며, $h\nu$ 는 입사 광자의 에너지, α 는 흡수 계수를 의미한다. 직접 전이를 하는 ZnO 박막의 경우에 지수 $n = 1/2$ 이 밴드 흡수단 영역에서 잘 맞추는 곡선으로 알려져 있으므로 이 값을 선택하였다. Fig. 4에서 광학 밴드갭 에너지 E_g 값은 급격히 증가하는 흡수단 영역의 데이터 값을 가장 잘 맞추는 선을 광자 에너지 $h\nu$ 를 나타내는 x 축으로 그어서 x 축과 만나는 점으로 결정하였다. 질소 유량비 0%로 성장된 박막의 경우에 밴드갭 에너지는 3.46 eV이었다. 질소 유량비가 각각 10%, 30%, 50%로 증가함에 따라 밴드갭 에너지는 각각 3.27, 3.25, 3.24 eV으로 감소하였다.

Fig. 5는 질소 유량비를 변화시키면서 증착한 NAZO 박막의 전하 운반자의 농도, 홀 이동도, 비저항 값을 나타낸 것이다. 질소 유량비 0%로 성장된 박막의 경우에 전하 운반자의 농도는 $1.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 홀 이동도는 $14.4 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$, 비저항 값은 $3.2 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 이었다. 질소 유량비가 증가함에 따라 전하 운반자의 농도와 홀 이동도의 값은 감소하였으나, 비저항 값은 점점 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 질소의 양이 증가함에 따라 NAZO 박막의 전기 전도도의 값은 감소하고 결정 입자의 크기가 수십 나노미터의 일정한 크기로 융해되어 감

Fig. 5. Carrier concentration, hall mobility, and electrical resistivity of NAZO thin films as a function of nitrogen flow ratio.

을 알 수 있었다. 이 결과는 질소 유량비가 증가함에 따라 더 많은 질소가 박막에 유입되어 결정 내에 존재하는 산소 빈자리가 질소로 대체되어 그 수가 감소하기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

라디오파 마그네트론 스퍼터링 방법으로 질소 유량비를 각각 0%, 10%, 30%, 50%로 변화시키면서 유리 기판 위에 질소와 알루미늄이 도핑된 ZnO 박막을 성장시켜 그것의 구조, 광학, 전기적 특성을 조사하였다. 질소 유량비를 0%에서 50%로 증가시키기에 따라 (002)면 회절 피크의 상대적인 세기가 감소하면서 c -축 배향성이 감소하였고, 나노 크기의 분포를 갖는 결정 입자들이 성장됨을 관측할 수 있었다. NAZO 박막의 광학 흡수율 스펙트럼 측정을 통하여 질소 유량비가 증가함에 따라 엑시톤 피크의 파장은 적색 이동을 하였고, 질소 유량비에 관계없이 성장된 모든 시편은 파장 영역 450-1000 nm에서 90% 이상의 평균 투과율을 나타내었다. 광학 흡수 계수와 투과율을 계산하여 NAZO 박막의 광학 밴드갭 에너지를 계산하였으며, 질소 유량비가 증가함에 따라 광학 밴드갭 에너지, 전하 운반자의 농도와 홀 이동도는 감소하였으나, 비저항 값은 증가하였다.

참고문헌

1. M. L. Tu, Y. K. Su, C. Y. Ma, J. Appl. Phys.,

- 100 (2006) 0537051.
2. H. S. Kang, B. D. Ahn, J. H. Kim, G. H. Kim, S. H. Lim, H. W. Chang, S. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006) 2021081.
3. A. V. Singh, R. M. Mehra, A. Yoshida, A. Wakahara, *J. Appl. Phys.*, **95** (2004) 3640.
4. 박이섭, 이승호, 송풍근, *한국표면공학회지*, **40** (2007) 107.
5. 이성훈, 신민근, 변응선, 김도근, 전상조, 구본흔, *한국표면공학회지*, **39** (2006) 250.
6. S. Cho, *J. Korean Phys. Soc.*, **49** (2006) 985.
7. S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, W. J. Fan, H. S. Kwok, X. H. Zhang, S. J. Chua, *J. Appl. Phys.*, **98** (2005) 0135051.
8. D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, G. Cantwell, *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002) 1830.
9. 황동현, 손영국, 조신희, *전기전자재료학회논문지*, **20** (2007) 318.
10. Y. J. Zeng, Z. Z. Ye, J. G. Lu, L. P. Zhu, D. Y. Li, B. H. Zhao, J. Y. Huang, *Appl. Surf. Sci.*, **249** (2005) 203.
11. K. Prabakar, C. Kim, C. Lee, *Cryst. Res. Technol.*, **40** (2005) 1150.
12. H. L. Porter, J. F. Muth, J. Narayan, J. V. Foreman, H. O. Everitt, *J. Appl. Phys.*, **100** (2006) 1231021.
13. C. Zhang, X. Li, J. Bian, W. Yu, X. Gao, *Solid State Comm.*, **132** (2004) 75.
14. 손영국, 황동현, 조신희, *한국진공학회지*, **16** (2007) 267.
15. F. Yakuphanoglu, M. Sekerci, O. F. Ozturk, *Opt. Comm.*, **239** (2004) 275.