Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 16, No. 2 (2006) 59-65

Electrical and optical properties of Al and F doped ZnO transparent conducting film by sol-gel method

Seung-Yup Lee, Min-Jae Lee and Byung-Ok Park†

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received December 26, 2005)
(Accepted January 13, 2006)

Abstract Al-doped and F-doped ZnO (ZnO : Al & ZnO : F) thin films were coated onto glass substrate by sol-gel method. These films showed c-axis orientation in common, but different I(002)/[I(002) + I(101)] and FWHM (full width at half-maximum). In particular, the grain size of the ZnO : Al films decreased with the increase in the Al-doping concentration, while for the ZnO : F films the grain size increased up to F 3 at% and then decreased. For the electrical properties, Hall effect measurement was used. The resistivity of the ZnO : Al films and the ZnO : F films were, respectively, 2.9×10^{-2} Ωcm at Al 1 at% and 3.3×10^{-1} Ωcm at F 3 at%. Moreover, compared with ZnO : Al films, ZnO : F films have lower carrier concentration (ZnO : Al 4.8×10^{18} cm^{-3}, ZnO : F 3.9×10^{16} cm^{-3}) and higher mobility (ZnO : Al 45 cm^2/Vs, ZnO : F 495 cm^2/Vs). For average optical transmittances, ZnO : Al thin films have 86~90 % and ZnO : F films have 77~85 % comparatively low.

Key words Transparent conducting, ZnO thin film, Electrical, Optical, Sol-gel

Sol-gel법에 의한 Al과 F가 첨가된 ZnO 투명전도막의 전기 및 광학적 특성

이승엽, 이민재, 박병옥†

경북대학교 무기재료공학과, 대구, 702-701

(2005년 12월 26일 접수)
(2006년 1월 13일 심사완료)

요 약 Al이 첨가된 ZnO(ZnO : Al) 박막과 F이 첨가된 ZnO(ZnO : F) 박막을 sol-gel 법을 이용하여 glass 기판위에 코팅하였다. 공통적으로 (002)면의 c-축 배향성을 보였지만 I(002)/[I(002) + I(101)]와 FWHM(full width at half-maximum) 값은 차이를 보였다. 특히 입자크기에 있어서는 ZnO : Al 박막에서 첨가농도가 증가함에 따라 입자크기가 감소한 반면 ZnO : F 박막에서는 F 3 at%까지 입자크기가 증가하다가 그 이후로 다시 감소하는 경향을 보였다. 전기적 성질의 측정을 위해서 Hall effect measurement를 이용하였는데 ZnO : Al 박막의 경우 Al 1 at%에서 비저항이 2.9×10^{-2} Ωcm 이었고 ZnO : F에서는 F 3 at%에서 3.3×10^{-1} Ωcm의 값을 보였다. 또한 ZnO : F 박막은 ZnO : Al 박막에 비해서 캐리어 농도는 낮았지만(ZnO : Al 4.8×10^{18} cm^{-3}, ZnO : F 3.9×10^{16} cm^{-3}) 이동도에 있어서 상당히 큰 값(ZnO : Al 45 cm^2/Vs, ZnO : F 495 cm^2/Vs)을 보였다. 가시광선 영역에서의 평균 광투과도에 있어서는 ZnO : Al 박막에서 86~90 %의 값을 보였지만 ZnO : F에서는 77~85 %로 상대적으로 낮은 광투과도를 나타내었다.

1. 서 론

금속 산화물 반도체 박막은 우수한 전기 및 광학적 성질로 인해 상당한 관심을 끌고 있다. 그 중 산화 아연(ZnO)은 광전자 디바이스로의 응용에 적절한 금속 산화물 반도체 중의 하나이다. ZnO는 n-형의 넓은 밴드갭(3.2 eV)을 가지고 있으며 전기전도성은 intrinsic과 extrinsic 결함에 기인한다. 순수한 ZnO의 전기전도성은 침입형으로 고용되는 과량의 Zn 이온, 혹은 O 이온의 부족으로 생기는 산소공공에 의해 전도전자수가 증가하기 때문이다. 순수한 ZnO는 산화되기 쉽기 때문에 공기 중의 산소가 흡착하여 전도전자수를 감소시키는 경향이 있는데 extrinsic 결함에 의한 ZnO로 이러한 단점을 극복할 수 있다. Zn 이온과 치환을 목적으로 첨가하는 물질은 Al, In, Ga 등이 있다. 이것들은 ZnO 내부에서 Zn 금속 이온과 치환하여 전자를 하나 방출하여 전도전자수를 증가시키게 된다. 또한 O 이온과 치환시키기 위해서 F을 이용하기도 하는데 O보다 전자수가 하나 적은 F는 O와

†Corresponding author
Tel: +82-53-950-5634
Fax: +82-53-950-5645
E-mail: bopark@knu.ac.kr

치환되면 전자하나가 방출된다.

이러한 ZnO 박막은 여러 가지 방법으로 제조될 수 있다: pulsed-laser deposition[1], RF magnetron sputtering [2], chemical vapor deposition[3], spray pyrolysis[4], sol-gel process[5, 6]. Pulsed-laser deposition이나 RF magnetron sputtering 과 같은 물리적 증착법은 낮은 증착온도에서 양호한 전지적 광학적 성질을 가진 박막을 제조할 수 있지만 증착율이 낮고 장비가 고가라는 단점이 있다. 반면에 sol-gel process는 기술적 응용에 있어서 진공장비가 필요 없으므로 저비용으로 넓은 면적의 균일한 박막을 제조할 수 있다.

이 연구에서는, Al과 F를 extrinsic 결함으로 하는 ZnO 박막을 sol-gel 법으로 제조하여 박막의 미세구조와 전기적 광학적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 출발 물질로 ZnO의 공급원으로써 상온에서의 안전성 및 비용을 고려하여 zinc alkoxide 대신 염의 일종인 zinc acetate dihydrate($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)를 사용하였다. 그리고 dopant로 사용될 Al, F의 공급원으로는 aluminum chloride($AlCl_3$), ammonium fluoride(NH_4F) 를 사용하였다. zinc acetate dihydrate의 경우 알콜에 대한 용해도가 매우 낮은 단점이 있지만, 다른 염과 달리 코팅성이 우수하고 잔존하는 유기물을 열처리 과정에서 증발시킬 수 있으므로 불순물의 우려가 적다. 용매로는 기판과의 젖음성을 고려하고 건조과정에서 끓는점이 높아 증발이 천천히 일어나서 코팅성을 증가시킬 수 있는 2-methoxyethanol을 사용하였다. Sol의 농도는 0.75 M이며 zinc acetate dihydrate를 2-methoxyethanol을 용매로 하여 60°C에서 2시간 교반하여 제조하였다. 이때 zinc acetate dihydrate를 다량으로 녹일 수 있도록 하기 위해서 안정화제로 monoethanolamine($H_2NCH_2CH_2OH$; MEA)를 금속이온 농도의 1배(R_{MEA} = 1)하여 첨가하였다. 또한 제조된 순수한 ZnO sol에 dopant로서 aluminum chloride, ammonium fluoride를 첨가하여 대기 중에서 안정한 sol을 제조하였다. 제조된 sol은 수개월 동안 침전이 관찰되지 않았다.

박막을 코팅할 기판으로는 glass 기판을 사용하였는데 내열성이 우수하고, alkali 성분이 통상 0.07 % 이하로 작아 alkali 성분의 용출성이 작은 코닝 1737을 사용하였다. 기판을 2.5 cm×2.5 cm의 정사각형으로 절단한 다음 아세톤, 증류수, 에탄올 순으로 각각 5분간 초음파 세척을 하여 표면에 묻은 유기물과 이물질을 제거하여 사용하였다. Sol을 기판에 적하시켜 자체 제작한 스핀코터로 3000 rpm으로 30초간 회전시켜 코팅을 하였다. 스핀코터로 코팅된 막은 300°C에서 10분간 건조과정을 거쳤으며 sol 의 적하부터 건조까지의 공정은 6회 반복되었다. 그 후 600°C에서 30분 동안 열처리하여 Al과 F가 첨가된 ZnO 박막을 제조하였다.

박막의 결정구조는 X-ray diffractometer(XRD)를 이용하여 측정하였으며 타겟은 Cu이었고 출력은 30 kV 30 mA이었다. 박막의 미세구조는 scanning electron microscope(SEM)을 사용하여 관찰하였다. 박막의 전기적 특성은 1 T의 자장에서 Van der Pauw법을 이용한 Hall effect measurement system을 이용하여 측정하였고, UV-VIS-NIR spectrophotometer 을 사용하여 200~2000 nm 파장영역에 걸쳐 투과율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 건조 gel의 열분해 거동을 알아보기 위해 ZnO sol을 100°C에서 1주일간 건조하여 gel화시킨 후 유발에서 분쇄하여 얻은 gel 분말로 대기 중에서 10°C/min의 승온 속도로 측정한 TG-DTA 분석결과이다. 100°C 부근에서 gel 분말 내에 포함되어 있는 수분과 2-methoxyethanol(끓는점: 124°C)의 휘발로 생각되는 무게 감소가 나타났으며, 대략 300~400°C에서 Zn과 결합되어 있는 에톡시기 및 monoethanolamine(끓는점: 170°C)과 같은 잔류 유기물의 연소에 의한 발열피크가 무게 감소와 함께 나타났다. 또한 약 400°C 이상에서는 더 이상의 질량 감소를 보이지 않는 것으로 보아 그 이상의 온도에서는 모든 유기물이 제거되었음을 알 수 있었다.

3.1. Al이 첨가된 ZnO 박막

Fig. 2는 Al을 1~3 at% 첨가한 ZnO 박막의 XRD 회절

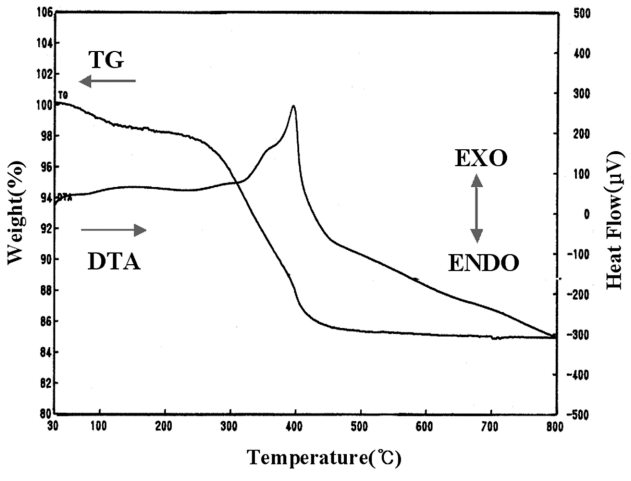

Fig. 1. TG-DTA curves of the dried ZnO gel.

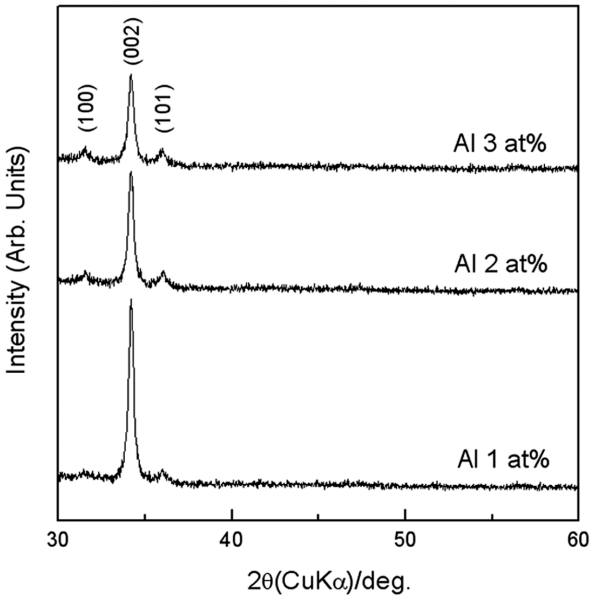

Fig. 2. XRD patterns of ZnO : Al thin films with several Al contents.

패턴이다. 각각의 박막은 300°C에서 건조되었고 600°C에서 열처리되었다. 세 경우 모두 (002)면의 피크의 강도가 크게 나타나고 있지만 (101)면의 피크에 대한 상대적인 강도는 다르게 나타나고 있다. 즉, Al의 첨가농도가 증가할수록 I(002)/[I(002) + I(101)] (이하 α)의 값은 감소하고 있는데, 이것은 각각의 경우에 모두 c-축 배향성을 나타내고 있지만 Al의 농도증가에 따라 그 배향정도가 감소하고 있다는 것을 알려주고 있다. Al 첨가농도 증가에 따른 c-축 배향성의 감소뿐만 아니라 입자크기 (l)도 감소하였는데 이것은 다음과 같은 scherrer식에 의해 계산될 수 있었다.

Table 1
The intensity ratio (α) and grain size (l) calculated from Fig. 2

Al doping concentration	1 at%	2 at%	3 at%
α = I(002)/[I(002) + I(101)]	0.93	0.89	0.86
l (Å)	246	234	220

$$l = \frac{0.94\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

이 식에서 λ는 X선의 파장(1.54 Å), B는 회절피크의 FWHM(full-width at half maximum), θ는 회절각을 나타내고 있다. 이것과 관련된 결과가 Table 1에 나타나 있다. Al이 첨가되면 Zn과 치환이 일어나게 되는데 이때 이온반경 차이에 의해 스트레스가 발생하게 되고, 또한 입계면에 Al이 편석(segregation)되어 ZnO의 결정성을 방해하는 것으로 추측된다[6].

Fig. 3은 Al이 첨가된 ZnO의 표면과 단면의 SEM사진이다. Fig. 1에서 scherrer식을 이용한 계산에 의해서 알 수 있었듯이 Al의 첨가농도가 증가함에 따라 입자크기가 감소하고 있다. 그러나 단순히 입자크기의 증가만

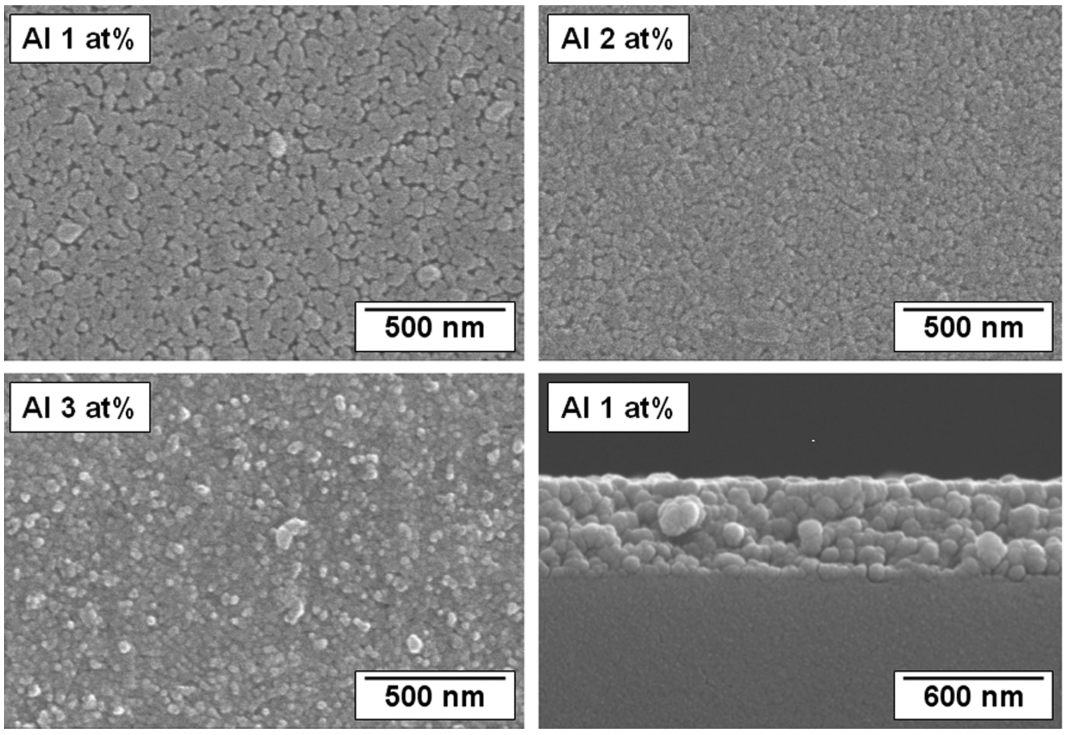

Fig. 3. Cross section and surface morphologies of ZnO : Al thin films.

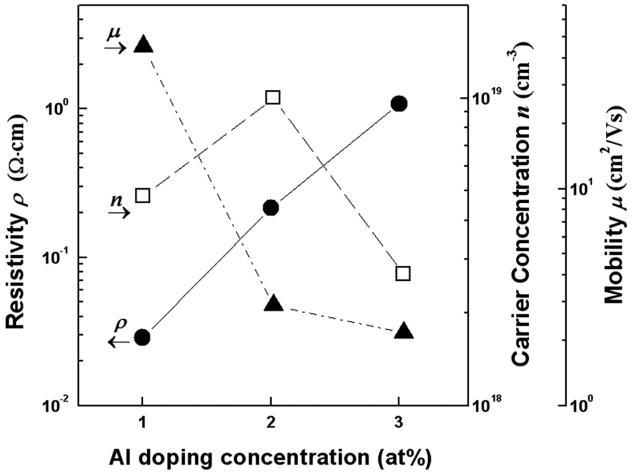

Fig. 4. Resistivity, carrier concentration, and mobility of ZnO : Al thin films with several Al contents.

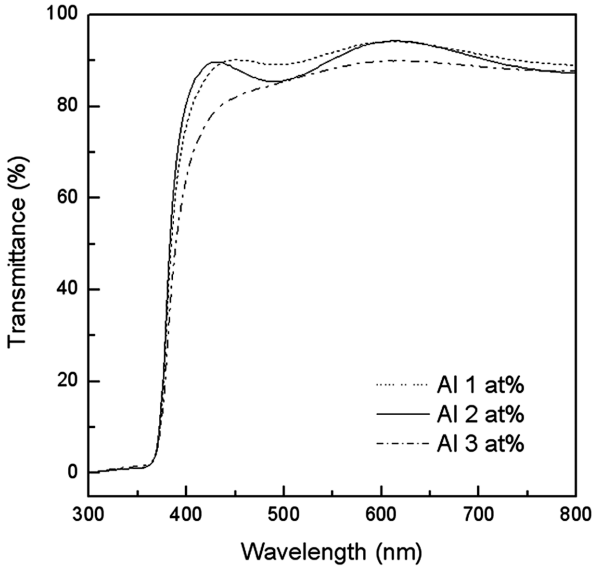

Fig. 5. Optical transmittance of ZnO : Al thin films.

보이는 것은 아니었는데, 2 at%의 박막에서는 1 at%의 박막에서 보다 입자의 밀도가 증가하여 더욱 치밀해진 표면을 볼 수 있다. 3 at%의 박막에서는 평탄한 막이라기보다는 입자들이 표면위로 분산되어 돌출된 모습을 관찰할 수 있었다. 단면사진으로부터 박막의 두께가 약 460 nm 정도라는 것을 알 수 있었으며 ZnO 박막에서 쉽게 관찰할 수 있는[6, 7] 주상구조(columnar structure)는 볼 수 없었다.

박막의 비저항(resistivity), 캐리어의 농도(carrier concentration), 이동도(mobility)가 Fig. 4에 나타나 있다. 비저항은 Al 1 at% ZnO 박막에서 2.9×10^{-2} Ωcm의 값을 가지고 있지만 Al의 첨가농도가 증가함에 따라 비저항도 같이 증가하였다. 이러한 비저항(ρ)은 재료의 캐리어 농도(n), 이동도(μ)와 다음과 같은 관계를 가지고 있다.

$$\rho = \frac{1}{ne\mu} \tag{2}$$

Al 1 at% 박막에서 이동도는 45 cm^2/Vs로 높은 값을 보였는데 이것은 Fig. 2의 X선 회절패턴에서 보았듯이 비교적 높은 c-축 배향성과 큰 입자크기(grain size)로 인해 전자의 이동이 용이해졌을 것으로 생각된다. 즉, c-축으로의 배향으로 박막은 더욱 규칙적인 구조를 가지게 되고 큰 입자크기는 입계면(grain boundary)의 면적감소를 가져와 전자이동을 방해하는 요인이 감소했을 것으로 여겨진다. Al의 첨가농도가 증가함에 따라 Table 1에서 보듯이 c-축 배향성과 입자크기는 감소하고 있는데 그와 더불어 박막의 이동도 또한 감소하고 있다.

박막의 캐리어 농도는 Al 2 at%에서 1 at%보다 큰 값을 보였지만 3 at%로 증가하면서 오히려 1 at%에서의 캐리어 농도보다 더 감소하였다. 캐리어, 즉 전도전자를 생성시키는 Al과 Zn의 치환과정은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$Al_2O_3 \xrightarrow{2ZnO} 2Al_{zn}^{\bullet} + 2e' + 2O_o^X + \frac{1}{2}O_2(g) \tag{3}$$

하나의 Al원자당 하나의 전도전자가 생성되는데 2 at%까지는 Al의 첨가로 위의 식에서처럼 전도전자가 증가되었으나 3 at%부터는 과량의 Al이 비전도성의 Al_2O_3 클러스터(cluster) 형태로 입계면에 편석(segregation)되어 박막내의 결함으로 작용할 뿐만 아니라 전도전자의 트랩(trap)으로 작용하고 있을 것으로 추측된다[8, 9].

Fig. 5는 Al의 첨가량에 따른 ZnO 박막의 광투과도를 보여주고 있다. Al 첨가농도가 1~2 at%에서는 가시광선 영역(400~800 nm)에서의 평균 광투과도가 약 90 %였으나 3 at%에서는 86 %로 감소하였다. Fig. 3에서의 SEM 사진에서 나타난 바와 같이 Al 3 at% ZnO 박막의 경우에는 표면에 돌출된 입자들 때문에 표면산란이 심하게 일어났을 것으로 생각되는데 이것이 3 at%에서의 광투과도감소의 한 원인이 될 수 있을 것이다.

3.2. F이 첨가된 ZnO 박막

F는 일반적인 금속원소의 치환이 아닌 산소와의 치환을 위한 첨가물질이다. 특히 F는 산소와 이온반경이 거의 흡사(O의 이온반경: 1.38 Å, F의 이온반경: 1.31 Å)하고 O^{2-}가 F^-로 치환되면서 F는 전도전자의 수를 증가시켜 전도도에 기여하는 것으로 알려져 있다.

Fig. 6은 F를 1~4 at% 첨가한 ZnO 박막의 XRD 회절패턴이다. (002)면의 c-축 배향성이 나타나고 있다는 점에서 Al이 첨가된 ZnO 박막의 경우(Fig. 2)와 유사하

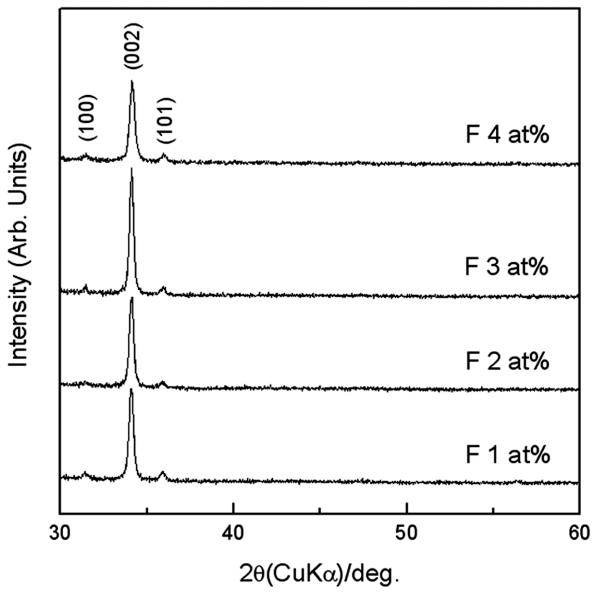

Fig. 6. XRD patterns of ZnO : F thin films with several F contents.

Table 2
The intensity ratio (α) and grain size (*l*) calculated from Fig. 6

F doipng concentration	1 at%	2 at%	3 at%	4 at%
α = I(002)/[I(002) + I(101)]	0.91	0.93	0.94	0.92
l (Å)	268	302	353	262

였다. 그러나 Table 2에서 볼 수 있듯이 α값과 scherrer식에 의한 입자크기에 있어서는 차이를 보였다. ZnO : Al 박막의 경우 Al 농도 증가에 따라 α값은 감소하는 경향을 보이는 반면, F이 첨가된 ZnO(이하 ZnO : F) 박막은 3 at%까지는 F 농도가 증가함에 따라 α값이 증가하였으나 그 이후는 감소하였다. 입자크기에 있어서도 α값에서와 같이 F 3 at%에서 최대값을 가졌으며 ZnO : F 박막의 입자가 전반적으로 ZnO : Al 박막의 입자보다 더 큰 것을 알 수 있었다. Sanchez-Juarez[10] 등은 spray pyrolysis법에 의한 ZnO : F 박막을 분석하여 XRD 회절 패턴과 FWHM 계산값을 얻었고 F/Zn의 비가 0.2~1.0

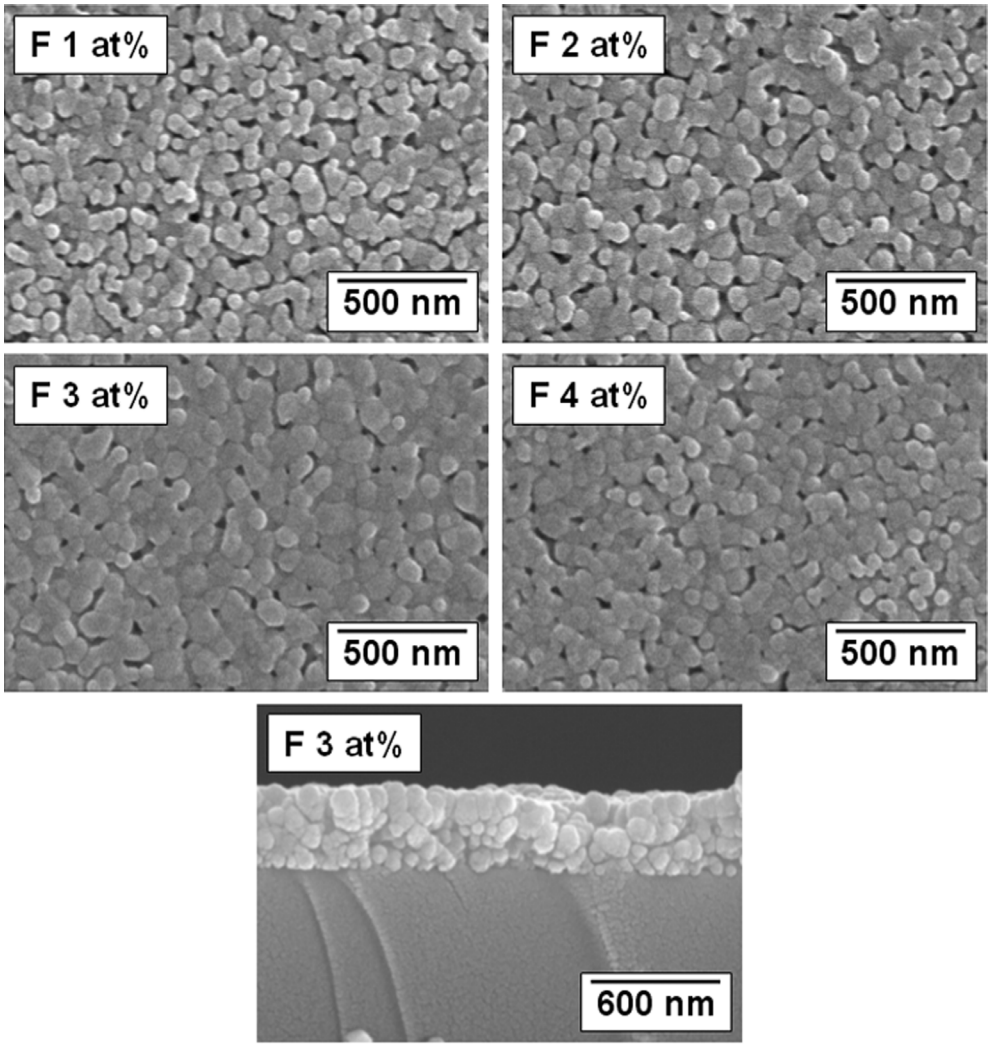

Fig. 7. SEM images of ZnO : Al thin films with several F contents.

의 범위에서 우리와 비슷한 결과를 보고하였다. 그러나 F의 첨가량에 있어서는 상당한 차이를 보였는데 이것은 F의 휘발성과 관련하여 spray pyrolysis법과 sol-gel법의 제조방법의 차이 때문으로 추측된다.

Fig. 7은 ZnO : F 박막의 F 첨가량에 따른 SEM 사진이다. Fig. 3의 ZnO : Al의 경우보다 대체적으로 입자가 큰 것을 알 수 있으며 pore가 관찰되고 있다. Table 2에서 보았듯이 F 농도가 증가하면서 입자크기는 증가하다가 4 at%에서 감소하고 있다. 단면사진에서 관찰된 박막의 두께는 410 nm 였으며 코팅(coating)된 박막의 두께가 얇을 때는 구형의 입자모양을 가지지만 두께가 두꺼워지면서 주상의 입자가 고르게 분포하고 있다.

Fig. 8은 ZnO : F 박막의 비저항, 캐리어 농도, 이동도를 나타내는 Hall effect measurement 결과이다. 비저항은 F가 3 at%가 될 때까지 감소하여 3.3×10^{-1} Ωcm가 되었으나 4 at%에서 다시 증가하였다. 이동도는 1 at%에서 2 at%로 증가하면서 급격히 증가하여 3 at%에서 495 cm^2/Vs 의 값을 가졌다. 첨가물질을 달리하는 ZnO의 다른 경우와 비교하였을 때[11-13] 이러한 높은 이동도는 상당히 특이한 결과로서 앞으로 좀 더 연구되어야 할 것이라고 생각된다. ZnO : F의 캐리어 농도는 F 1~2 at%에서 큰 차이를 보이지 않다가 3 at%에서 3.9×10^{16} cm^{-3}의 값을 보인 후 감소하였다.

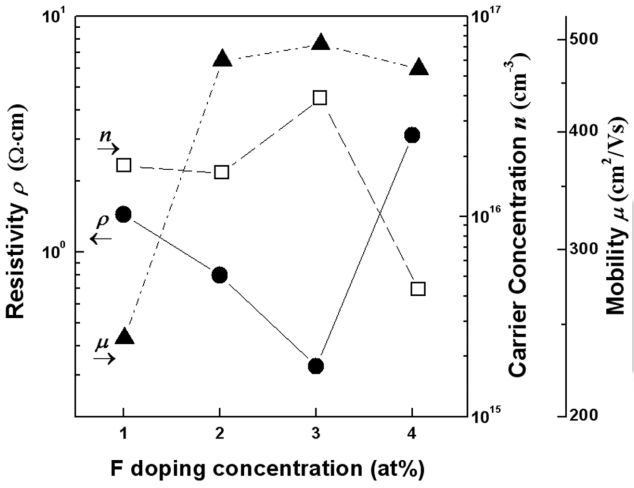

Fig. 8. Resistivity, carrier concentration, and mobility of ZnO : Al thin films with several F contents.

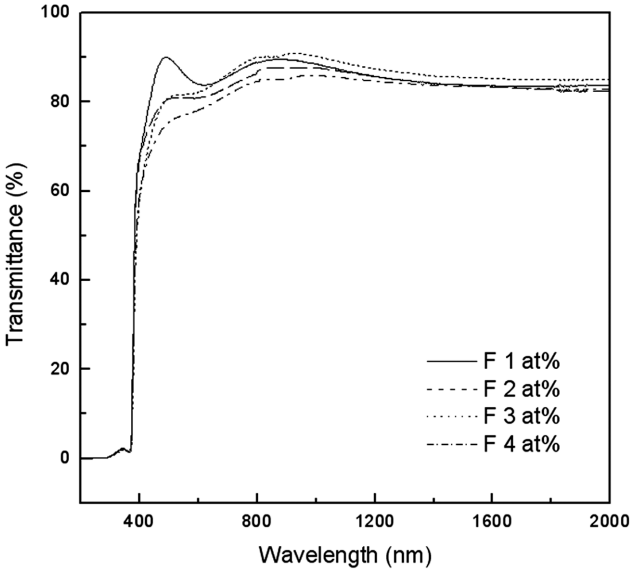

Fig. 9. Optical transmittance of ZnO : F thin films.

Fig. 9는 ZnO : F 박막의 광투과도 측정 결과이다. F의 첨가농도 증가에 따라 가시광선(400~800 nm)영역에서의 평균 광투과도는 85, 81, 82, 77 %였다. 광투과도가 86~90 %인 ZnO : Al 박막에 비하면 상대적으로 낮은 값이다.

4. 결 론

ZnO : Al과 ZnO : F 투명전도 sol-gel법을 이용하여 glass 기판위에 코팅하였고 각각의 미세구조와 전기 및 광학적 특성을 측정하였다. 두 경우 모두 (002)면의 c-축 배향성을 보이고 있지만, ZnO : Al 박막에서 첨가농도가 증가함에 따라 입자크기가 감소한 반면 ZnO : F 박막에서는 F 3 at%까지 입자크기가 증가하다가 그 이후로 다시 감소하는 경향을 보였다. ZnO : Al 박막의 경우 Al 1 at%에서 비저항이 2.9×10^{-2} Ωcm이었고 ZnO : F에서는 F 3 at%에서 3.3×10^{-1} Ωcm의 값을 보였다. 또한 ZnO : F 박막은 ZnO : Al 박막에 비해서 캐리어 농도는 2 order 정도 낮았지만 이동도에 있어서 상당히 큰 값(ZnO : Al 45 cm^2/Vs, ZnO : F 495 cm^2/Vs)을 보였다. 가시광선 영역에서의 평균 광투과도에 있어서는 ZnO : Al 박막에서 86~90 %의 값을 보였지만 ZnO : F에서는 77~85 %로 상대적으로 낮은 광투과도를 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2005년도 경북대학교의 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

[1] E.S. Shim, H.S. Kang, J.S. Kang, J.H. Kim and S.Y. Lee, “Effect of the variation of film thickness on the structural and optical properties of ZnO thin films deposited on sapphire substrate using PLD”, Appl. Surf. Sci. 186 (2002) 474.

[2] P. Nunes, D. Costa, E. Fortunato and R. Martins, "Performances presented by zinc oxide thin films deposited by r.f. magnetron sputtering", Vacuum 64 (2002) 293.
[3] Y. Kashiwaba, F. Katahira, K. Haga, T. Sekiguchi and H. Watanabe, "Hetero-epitaxial growth of ZnO thin films by atmospheric pressure CVD method", J. Cryst. Growth 221 (2000) 431.
[4] F. Paraguay D., W. Estrada L., D.R. Acosta N., E. Andrade and M. Miki-Yoshida, "Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis", Thin Solid Films 350 (1999) 192.
[5] J.H. Lee, K.H. Ko and B.O. Park, "Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method", J. Cryst. Growth 247 (2003) 119.
[6] J.H. Lee and B.O. Park, "Transparent conducting ZnO:Al ,In and Sn thin films deposited by the sol-gel method", Thin Solid Films 426 (2003) 94.
[7] F. Chaabouni, M. Abaab and B. Rezig, "Effect of the substrate temperature on the properties of ZnO films grown by RF magnetron sputtering", Mater. Sci. Eng. B 109 (2004) 236.
[8] H. Kim, A. Piqué, J.S. Horwitz, H. Murata, Z.H. Kafafi and C.M. Gilmore, "Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices", Thin Solid Films 377 (2000) 798.
[9] J. Hu and R.G. Gordon, "Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition", J. Appl. Phys. 71 (1992) 880.
[10] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver and A. Ortiz, "Properties of fluorine-doped ZnO deposited onto glass by spray pyrolysis", Sol. Energy Mater. Solar Cells 52 (1998) 301.
[11] S. Shirakataa, T. Sakemib, K. Awaic and T. Yamamotoc, "Electrical and optical properties of large area Ga-doped ZnO thin films prepared by reactive plasma deposition", Superlattices Microstruct, Available online 19 September 2005.
[12] X. Chen, W. Guan, G. Fang and 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 (2005) 1561.
[13] G.K. Paul, S. Bandyopadhyay. S.K. Sen and S. Sen, "Structural, optical and electrical studies on sol-gel deposited Zr doped ZnO films", Mater. Chem. Phys. 79 (2003) 71.

KCI