

Sol-gel process에 의한 투명 전도성 $Zn_xCd_{1-x}O$ 박막의 제조

최영석, 조성민
성균관대학교 화학공학과

Transparent conducting $Zn_xCd_{1-x}O$ thin films prepared by the sol-gel process

Young-Suk Choi, Sung-Min Cho
Dept. of Chem. Eng., Sung Kyun Kwan University

1. 서론

Energy bandgap이 큰 투명한 산화물 반도체는 최근 liquid crystal display, solar cell, heat mirror 등의 사용에 있어서 급격한 증가 추세를 보이고 있다. TCO(transparent conducting oxide) 박막은 sputtering[1], CVD[2], reactive evaporation[3], spray pyrolysis[4], sol-gel process[5] solution growth technique[6] 등과 같은 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 특히 sol-gel process는 공정이 단순하고 비용이 저렴하며 조성 control이 용이하다는 장점을 지니고 있다. ZnO와 CdO 박막은 zinc와 cadmium이 excess로 존재하는 nonstoichiometry 때문에 n-type 반도체 특성을 지닌다. Sol-gel process로 제조된 ZnO 박막은 매우 안정한 전기적, 광학적 특성을 지닌 것으로 보고되어 있다. 반면에 CdO 박막은 ZnO 박막보다는 energy bandgap이 낮고 광학적 투명성도 다소 떨어지는 것으로 보고되고 있다. 그러나 약 2.4 eV의 energy bandgap을 갖는 CdO 박막은 태양 전지의 window material로써 사용이 가능하다. 순수한 ZnO와 CdO 박막은 많은 연구 단체들에 의해 보고되었으나 ZnO와 CdO의 화합물 반도체, 즉 $Zn_xCd_{1-x}O$ 박막은 아직 연구된 바 없다.

본 연구에서는 구성물 (ZnO, CdO)들이 서로 다른 조성을 갖는 $Zn_xCd_{1-x}O$ 박막을 제조하였다. 그리고 불순물 도핑 효과에 따른 박막의 구조적, 광학적, 전기적 특성을 조사하였으며 도핑 농도와 deposition 이후의 annealing 분위기와 조건을 변화시키므로써 박막의 전기적, 광학적 특성을 세밀히 검토하였다.

2. 실험

Anhydrous ethanol에 6wt% zinc acetate dehydrate ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)와 적당한 wt% cadmium acetate dehydrate ($Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)를 용해시켜 해당된 Cd/Zn at.%를 갖는 $Zn_xCd_{1-x}O$ precursor 용액을 제조하였다. 높은 n-type 불순물 doping을 위해 $AlCl_3$ 를 사용하였으며 doping 농도는 0.5에서 3.0 Al/Zn at.%까지 변화시켰다. 적당량의 90 wt% aqueous ethanol solution과 5 wt% lactic acid를 precursor 용액에 첨가함으로써 acetate 1몰당 5몰의 deionized water가 가수 분해되도록 하였다. 반응도중에 발생하는 현탁 현상과 침전물에 대해서는 고농도 lactic acid를 추가로 첨가하여 완전히 제거하였으며 가수 분해를 촉진시키기 위하여 용액의 온도를 80°C로 10시간 유지하였다. 이러한 방법으로 $Zn_xCd_{1-x}O$ 박막의 deposition에 앞서 다양한 Cd/Zn과 Al/Zn at.%를 갖는 안정한 용액을 제조하였다. 순수한 CdO 박막 제조를 위한 precursor 용액은 다른 $Zn_xCd_{1-x}O$ 박막 제조를 위한 precursor 용액에 비해 더 빠르게 가수 분해되었다. 이후 박막 coating 공정 및

분석 방법은 이전에 발표된 논문[7]과 동일하다.

3. 결과 및 토론

3.1 구조적 성질

본 실험을 통하여 얻어진 모든 $Zn_xCd_{1-x}O$ 박막의 표면은 crack이 없고 조밀하며 매우 smooth하였다. X-ray 회절 분석 결과 sol-gel법으로 성장시킨 ZnO 박막은 hexagonal wurtzite 구조를 갖는 polycrystalline이었다. 실험을 통하여 계산된 격자 상수는 $a=3.251\text{\AA}$, $c=5.225\text{\AA}$, 평균 grain size는 약 50nm이었다. 순수한 CdO 박막의 경우 Fig.1에 나타난바와 같이 X-ray 회절 형태에서 ZnO와 달리 (111), (200), (220), (331)방향의 강한 peak을 갖는 rock-salt구조를 가졌으며 실험을 통하여 계산된 격자 상수는 $a=4.696\text{\AA}$ 이고 평균 grain size는 48nm이었다. 또한 $Zn_xCd_{1-x}O$ 박막의 polycrystalline 구조는 ZnO wurtzite와 CdO rock-salt crystallite grain의 단순한 혼합물임을 알수있었다. 그리고 80 at.% Cd/Zn의 XRD 특성 peak을 살펴보면 ZnO peak에 비해 CdO의 peak이 상대적으로 높게 측정됨을 알수있는데 이는 CdO의 결정체가 ZnO의 결정체보다 더 큰 체적을 갖기 때문이다. Fig.2는 Al을 도핑한 경우 substrate 표면에 수직인 (002)방향의 우선적인 배향을 보이고있다. 그러나 CdO 박막의 경우는 Al의 낮은 용해도때문에 Al doping에 대해 거의 영향을 받지않는 것으로 나타났다.

3.2 광학적 성질

Annealing한 ZnO 박막은 매우 투명하고 가시광 영역에서 약 90%의 투과율을 나타내었다. Fig.3에서 보여지는 바와 같이 $Zn_xCd_{1-x}O$ 박막에서 Cd의 함량이 증가함에 따라 가시광 영역에서의 투과율은 감소하였고 absorption edge는 더 긴 파장쪽으로 shift하였다. 또한 Al-doped $Zn_xCd_{1-x}O$ ($Zn_xCd_{1-x}O:Al$) 박막은 doping하지않은 $Zn_xCd_{1-x}O$ 박막에 비해 더 우수한 투명성을 보였고 carrier 농도의 증가에 따른 유효 energy bandgap의 증가로 인하여 더 짧은 파장쪽으로 absorption edge가 shift하였다. optical absorption 측정으로부터 박막의 energy bandgap을 계산하였는데 이는 Fig.4에 나타내었다. 순수한 ZnO와 CdO의 energy bandgap는 각각 3.2, 2.4 eV이었고 Al doping에 거의 영향을 받지않았으나 40 at.% Cd/Zn의 경우는 약 0.3 eV 증가하였다.

3.3 전기적 성질

Fig.5에 나타난바와 같이 700-800nm의 두께를 갖는 $Zn_xCd_{1-x}O$ 박막은 hydrogen 분위기에서 annealing 온도에 따라 resistivity의 변화가 심하였다. Cd/Zn의 비율이 0.4 이상인 박막에 대해서는 200°C까지 온도가 증가함에 따라 resistivity는 현저히 감소하였고 250°C부터는 증가하는 경향을 보였다. 그러나 순수한 CdO의 경우 hydrogen분위기의 250°C 이하에서는 그다지 영향을 받지않으나 250°C 이상에서는 수소에 의한 박막의 환원때문에 resistivity가 급격히 증가하였다. 본 실험에서 제조한 모든 sample들은 비록 최저 resistivity를 갖는 조건들이 상이하나 약 $(3-8)\times 10^{-3}\Omega\text{cm}$ 범위의 값을 나타내었다. Fig.6은 각각 다른 annealing분위기에서 Cd/Zn at.%의 함수로써 resistivity변화를 나타내고 있다. air분위기에서 annealing한 $Zn_xCd_{1-x}O$ 박막은 vacuum분위기에서 annealing하였을때 약 100배 가량 resistivity가 감소하였고 재차 hydrogen분위기에서 annealing하였을때는 약 10배 가량 더 감소하였다. 순수한 ZnO와 CdO 박막에 대한 Al doping농도에 따른 resistivity의 변화는 Fig.7에 나타내었다. Al doping한

ZnO박막에 대해서 얻어진 최소 resistivity는 $8 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 이었으며 doping농도가 증가함에 따라 resistivity가 감소하다가 0.5%이상의 농도에서는 다시 증가하는 경향을 보였다. 이는 ZnO결정에 대한 Al의 제한된 용해도 때문인데 용해도 이상으로 초과된 Al 원자들은 interstitial position을 차지함으로써 결정 구조의 뒤틀림을 일으킨다. 반면에 CdO박막의 resistivity는 doping농도가 증가함에 따라 처음부터 증가하는데 이는 CdO결정에 대한 Al의 용해도가 매우 낮음을 의미한다.

4. 결론

$\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 와 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}:\text{Al}$ 박막을 sol-gel process에 의해 제조하였다. 박막은 모두 n-type 전도성을 보였고 polycrystalline구조를 나타내었다. $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 박막의 resistivity는 annealing 분위기와 조건에 크게 영향을 받았다. vacuum 혹은 hydrogen 분위기의 고온에서 annealing한 이후의 resistivity는 air분위기에서 annealing한 박막에 비해 약 10-100배 감소하였다. 또한 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 박막에 Al dopant를 도입함으로써 resistivity를 10배 가량 더 감소시킬 수 있었다. 최적 doping 농도를 갖는 0.5 at.% ZnO:Al 박막은 가장 낮은 $8 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 의 resistivity를 나타내었다. 그리고 $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ 박막의 광학적 투과율은 530-900nm의 spectral 영역에서 평균 80% 이상이었다.

5. 참고 문헌

- 1) P. S. Nayar and A. Catalano, *Appl. Phys. Lett.*, 39 (1981) 105.
- 2) J. Hu and R. G. Gordon, *J. Appl. Phys.*, 71 (1992) 880.
- 3) P. Petrou, R. Singh and D. E. Brodie, *Appl. Phys. Lett.*, 35 (1979) 930.
- 4) W. S. Lau and S. J. Fonash, *J. Electron. Mater.*, 16 (1978) 141.
- 5) W. Tang and D. C. Cameron, *Thin Solid Films*, 238 (1994) 83.
- 6) A. J. Varkey and A. F. Fort, *Thin Solid Films*, 239 (1994) 211.
- 7) Y.-S. Choi, C.-G. Lee and S. M. Cho, *Submitted to Thin Solid Films*, 1996

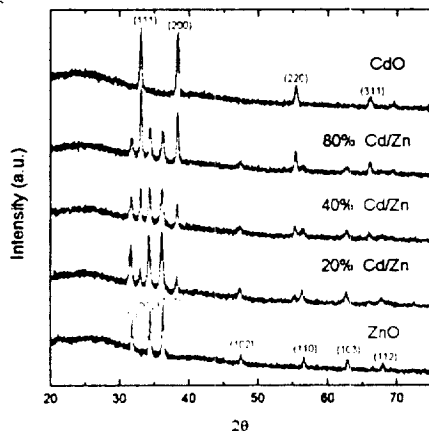


Fig.1. X-ray diffractograms for the $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ films with various Cd/Zn atomic percentages.

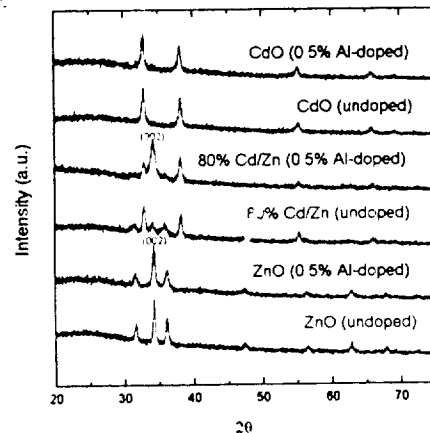


Fig.2. X-ray diffractograms for the undoped and aluminium-doped $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ films

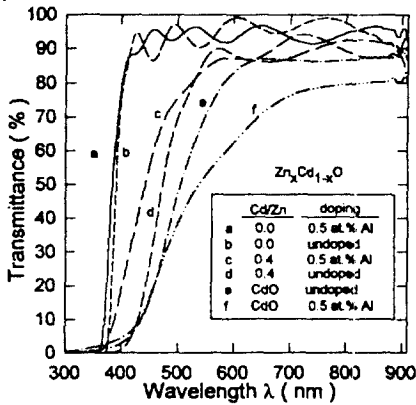


Fig.3. The optical transmittance for the $Zn_xCd_{1-x}O$ and $Zn_xCd_{1-x}O:Al$ films.

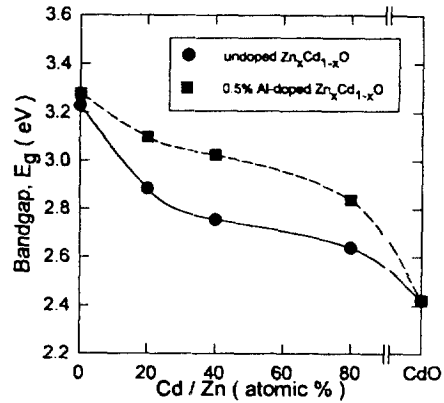


Fig.4. The energy bandgap obtained from the absorption spectra for the undoped and 0.5% aluminium-doped $Zn_xCd_{1-x}O$ films with various Cd/Zn atomic percentages.

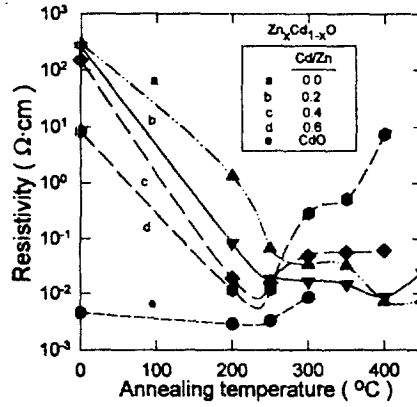


Fig.5. Resistivity dependence on annealing temperature for the $Zn_xCd_{1-x}O$ films annealed under hydrogen environment.

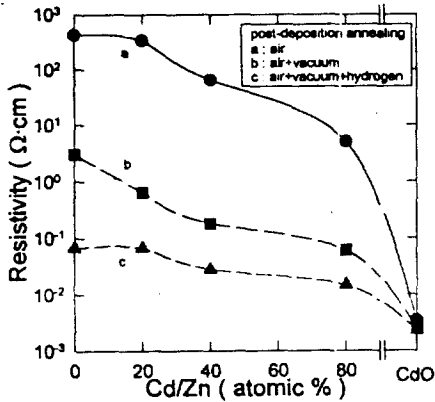


Fig.6. Resistivity dependence on Cd/Zn atomic percentage for the $Zn_xCd_{1-x}O$ films.

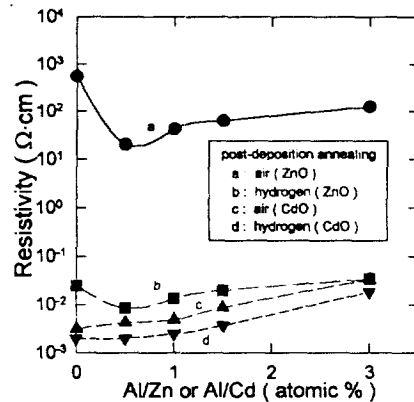


Fig.7. Resistivity dependence on aluminium concentration for the ZnO and CdO films annealed under different environment.