

## Ga 첨가물이 ZnO의 전기적, 광학적 특성에 미치는 영향

김준식<sup>1</sup>, 장건익<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 충북대학교 신소재공학과

### Effect of Ga Dopants on Electrical and Optical Characteristics of ZnO Thin Films

Jun-Sik Kim<sup>1</sup> and Gun-Eik Jang<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Engineering, Chungbuk University, Cheongju 361-763, Korea

(Received July 16, 2010; Revised August 13, 2010; Accepted August 23, 2010)

**Abstract:** ZnO with the wide band gap near 3.37 eV is typically an n-type semiconductor in which deviation from stoichiometry is electrically active. It was known that the films with a resistivity of the order of  $10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$  is not easy to obtain. In order to improve electrical characteristic of ZnO, we added 1, 3, 5 wt% Ga element in ZnO. The Ga-doped ZnO (GZO) was grown on a glass substrate by radio frequency (RF) magnetron sputtering at the temperature range from 100 to 500°C. X-ray diffraction (XRD) patterns of GZO films showed preferable crystal orientation of (002) plane. The lowest resistivity of the GZO films was  $8.9 \times 10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$ . GZO films significantly influenced by the working temperature. The average transmittance of the films was over 80% in the visible ranges.

**Keywords:** GZO, Crystal orientation, Resistivity, Transmittance

#### 1. 서 론

컴퓨터와 각종 가전기기, 통신기기가 디지털 화 되고 급속히 고성능화됨에 따라 대 화면 및 휴대가 가능한 디스플레이의 구현이 절실히 요구되어지고 있다. 휴대 가능한 대면적의 flexible 디스플레이를 구현하기 위해서는 신문처럼 접거나 구부릴 수 있는 재질의 디스플레이 재료가 필요하다. 이를 위해서 디스플레이용 전극 재료는 투명하면서도 낮은 저항 값을 나타낼 뿐 아니라 소자를 휘거나 접었을 경우에도 기계적으로 안정 할 수 있도록 높은 강도를 나타내어야 한다. 또한 플라스틱 기판의 열팽창 계수와 유사한 열팽창 계수를 갖고 있어 기기가 과열되거나 고온인 경우에도 단락되거나 면 저항의 변화가 크지 않아야 한다 [1].

일반적으로 투명전극 (transparent conductive oxide, TCO)은 가시광선 영역(380~780 nm)에서 높은 광 투과율(80% 이상)과 높은 전기전도도(비저항 :  $1 \times 10^{-3}$   $\Omega\text{cm}$  이하)의 두 성질을 만족 시켜야 함은 물론 공정과정의 다양한 환경에도 우수한 특성을 가져야한다. 지금까지 개발된 TCO 재료 중에는 ITO (indium tin oxide)가 가장 투명하며 전기전도도도 뛰어나 현재 LCD (liquid crystal display)투명 전극으로는 유리 에 코팅 되어 이용되고 있다. 하지만 ITO와 liquid crystal 등과의 반응성으로 인하여 제품의 내구성을 떨어뜨리고 또한 유리 기판위에 코팅되는 ITO의 두께를 증가시키면 면저항이 낮아지지만 투과도도 함께 저하되는 문제가 지적되고 있다. 또한 원료로서 사용되는 indium의 매장량 한계에 따라 제조 단가가 점점 증가하고 있다. 따라서 다른 물질을 사용한 TCO 개발이 현재 중요한 이슈로 되고 있다. 국내외에서 투명

a. Corresponding author; gejang@chungbuk.ac.kr

전극을 Zn, Sn, In, Ti, Ce 등 다양한 산화물을 chemical vapor deposition (CVD), magnetron sputtering, reactive evaporation 등의 공정을 이용하는 연구가 진행되고 있으며 폴리아닐린 등 전도성 고분자를 이용하는 방법 등이 연구되고 있다 [2-6]. ZnO는 3.37 eV의 에너지 밴드갭을 갖는 전형적인 n-type 반도체 물질로 광전소자로 사용되기 위한 투명 전도 물질로 많은 장점을 가지고 있다. ZnO는 도핑이 용이하며 좁은 전도대역을 가지기 때문에 도핑 물질에 따라 전기 광학적 성질의 조절이 용이하다. 저 비용으로 제작 가능하며 높은 광 투과성과 전도성을 가지므로 실용적인 투명 전도막으로 유망하다.

본 연구에서는 기존 투명전극 물질로 많은 연구가 되어온 ZnO에 III족 원소인 Ga를 1, 3, 5 wt% 비율로 첨가하여 Ga 함량과 증착 온도 변화에 따른 박막의 특성을 비교 분석하고자 하였다. XRD (x-ray diffraction)를 통하여 결정성을 분석하였으며 SEM (scanning electron microscope)을 이용하여 미세 구조 및 표면 거칠기를, 광도계를 이용하여 transmittance를, 그리고 hall effect measurement 측정으로 electrical resistivity, hall mobility, carrier concentration을 비교 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1 타겟제작

ZnO에 1, 3, 5 wt% Ga<sup>3+</sup> 첨가물에 따른 특성 변화를 조사하기 위하여 ZnO(순도 99.99%, 고순도 화학-일본), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(순도 99.99%, 고순도 화학-일본)의 분말을 혼합하여 2" 타겟을 제조하였다. 먼저 ZnO:Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 각각 99:1, 97:3, 95:5 wt%로 칭량한 후 분말, ZrO<sub>2</sub> ball, 에탄올을 1:1:1의 비율로 넣고 혼합하였다. 볼밀은 120 rpm에서 24 h 동안 실시하였으며 볼밀 후 48 h 동안 건조시켰다. 혼합된 분말은 press 장비를 사용하여 500 Kgf의 힘으로 1차 press과정을 거치고 CIP (cold isostatic press) 장비를 사용하여 1600 Kgf의 힘으로 2차 press 한 후 1250°C에서 3시간 소결시켰다. 아래 그림 1은 타겟 제작 열처리 과정을 나타낸 그림이다.

### 2.2 박막증착

본 실험에서는 RF (radio frequency) magnetron

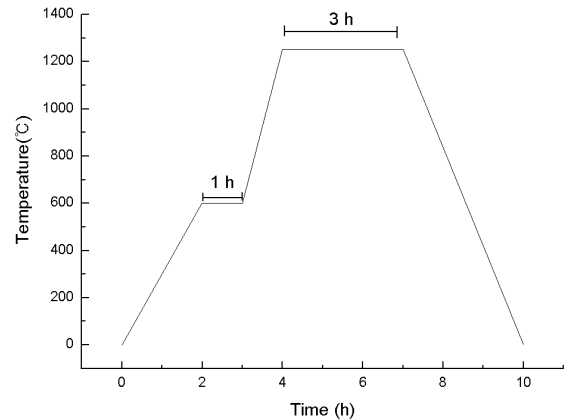


Fig. 1. Heat treatment condition of GZO target.

Table 1. Sputtering conditions of GZO films.

Material	GZO(1, 3, 5 wt%)
Substrate	Slide glass
Base pressure (torr)	$1.0 \times 10^{-5}$
Working pressure (torr)	$2.8 \times 10^{-2}$
RF power (W)	100
Gas flow	Ar ; 50 sccm
Substrate temp. (°C)	100~500

sputtering 장비를 이용하여 ZnO 박막을 제작 하였다. 기판으로는 slide glass (Paul Marienfeld GmbH & Co, KG - Germany, 76×26×1 mm)를 사용하였다. 먼저 로타리 펌프로  $1.0 \times 10^{-2}$  torr 까지 진공을 유지 시킨 후 터보펌프로 초기 진공  $1.0 \times 10^{-5}$  torr 이하까지 진공 상태를 유지하였다. 플라즈마용 활성화 가스로는 Ar을 사용하였으며 MFC (mass flow controller)로 가스 유입량을 50 sccm으로 유지 시키며 작업 진공을  $2.8 \times 10^{-2}$  torr가 되도록 하였다. RF power는 100 W, 기판 온도는 100°C 에서 500°C로 변화 시켜 온도에 따른 전기적, 구조적, 광학적 특성을 분석하였다. 표 1은 GZO 박막의 증착 실험 조건을 나타낸 표이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 XRD 분석 결과

그림 2는 증착 온도에 따라 Ga이 1, 3, 5 wt% 첨가된 ZnO 박막의 XRD 분석 결과이다. 온도 증가에 따라 ZnO (002) 주피크의 강도가 점차 증가하는 경향

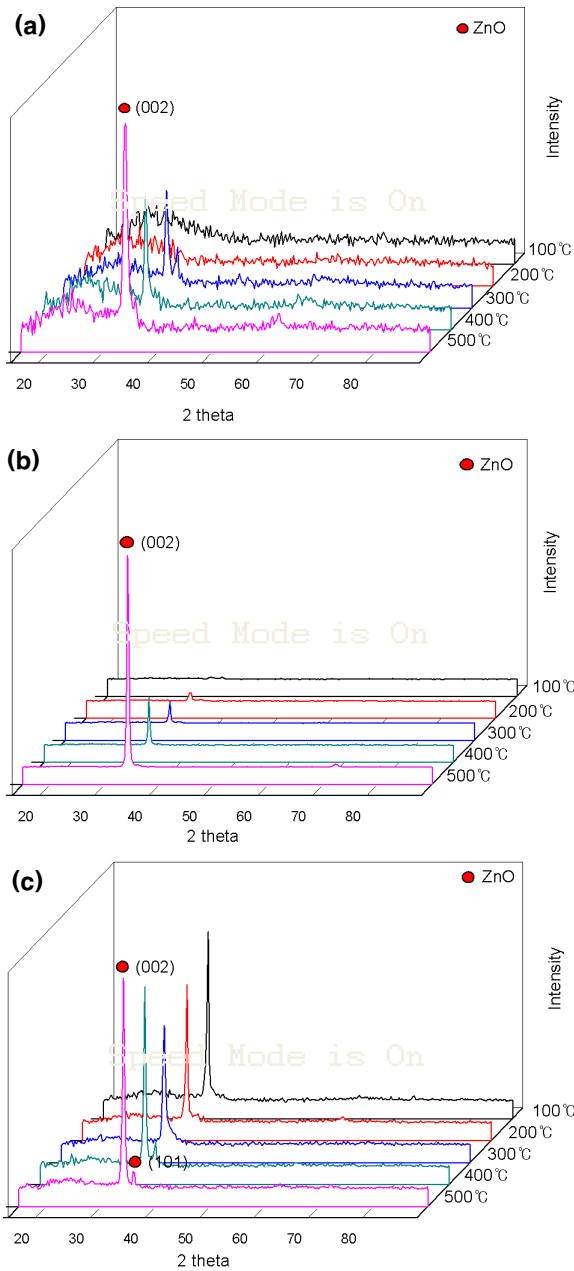


Fig. 2. XRD diffraction patterns of GZO films; (a) 1GZO, (b) 3GZO and (c) 5GZO.

을 보였으나 Ga의 함량이 증가함에 따라 더 많은 Ga가 Zn 자리를 치환하여 ZnO의 성장을 방해함으로써 (002) 피크가 증가하다 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 5GZO의 경우 (002) 피크 외에 (101) 피크도 일부 확인할 수 있었다. 이는 Ga의 함량이 늘어남에 따라  $Zn^{2+}$ 와  $Ga^{3+}$ 의 이온반경 차이로 인한 응력 형성

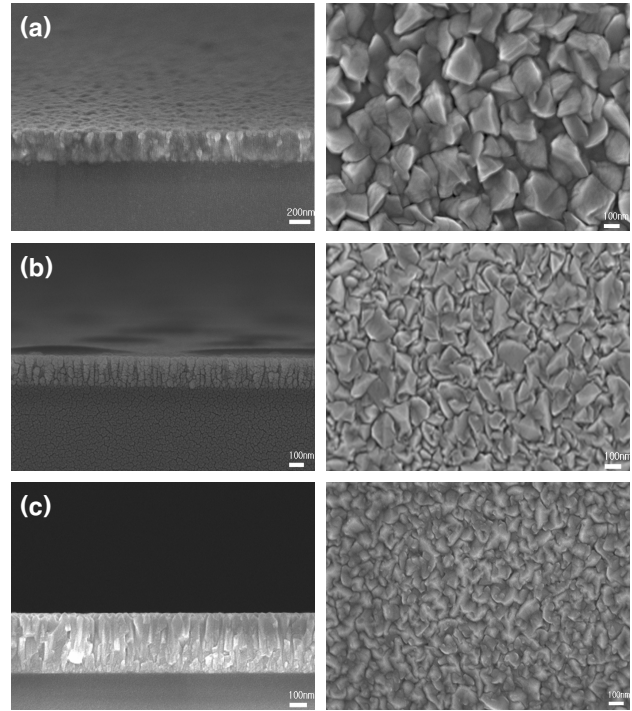


Fig. 3. SEM images of GZO films; (a) 1GZO, (b) 3GZO and (c) 5GZO.

으로 결정성이 저하되어 ZnO의 (002) 우선 성장을 방해하였기 때문으로 사료된다. 또한 GZO 타겟 XRD 분석 결과와 비슷하게 (002) 주피크가 이동함을 확인할 수 있었다. 1GZO의 경우 100, 200°C는 (002) 주피크가 확연히 구분되지 않았지만 300°C에서 (002) 주피크는 33.97°, 400°C에서 34.00°, 500°C에서는 34.05°로 미세하게 변함을 확인할 수 있었다. 3GZO의 경우 온도 증가에 따라서 34.09°, 34.06°, 34.12°, 34.26°, 34.23°로 변화됨을 확인할 수 있었다. 5GZO 마찬가지로 34.16°, 34.20°, 34.23°, 34.23°로 2θ 값이 증가하는 경향을 확인하였다. 이는 Zn 자리에 Ga가 치환되었기 때문으로 판단된다.

### 3.2 미세구조 분석

그림 3은 GZO 박막의 단면 및 표면 사진으로써 1, 3, 5GZO 모든 박막은 대략 300 nm의 두께로 증착되었으며 결정이 수직 방향으로 성장함을 확인할 수 있었다. 또한 온도 증가에 따라 표면의 입자 크기가 1GZO의 경우 100°C에서는 대략 100 nm 정도의 크기지만 500°C에서는 400 nm 이상으로 커짐을 확인할 수

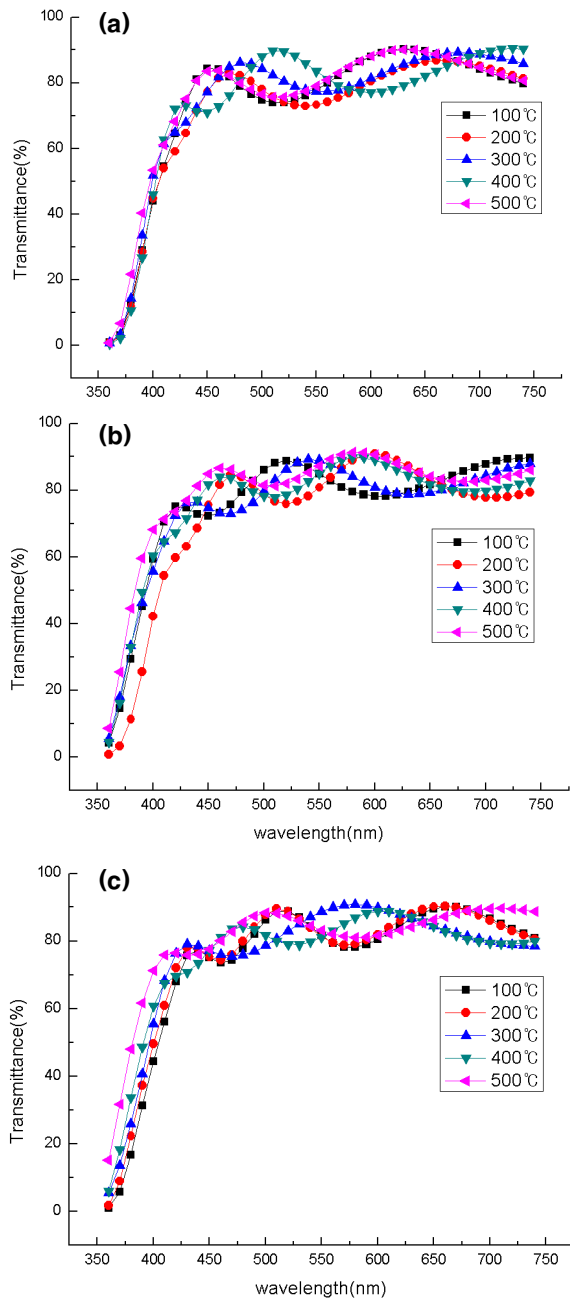


Fig. 4. Transmittances of GZO films; (a) 1GZO, (b) 3GZO and (c) 5GZO.

있었다. 3GZO의 경우도 100°C에서는 50~100 nm 정도에서 500°C에서는 거의 400 nm 이상으로 성장했음을 확인 할 수 있었다. 5GZO에서도 작은 크기는 50 nm 정도에서 500°C에서는 400 nm 이상으로 성장했음을 확인 하였다.

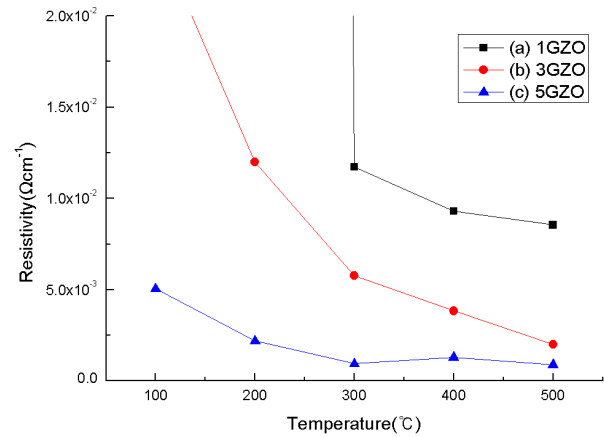


Fig. 5. Resistivities of GZO films; (a) 1GZO, (b) 3GZO and (c) 5GZO.

### 3.3 투과율 분석

그림 4는 GZO film의 가시광 영역에서 파장에 따른 투과율을 나타낸 그래프이다. 모든 박막은 평균 80% 정도의 투과율을 나타내었다. 1GZO의 투과율 분석 결과에서 보면 100°C의 경우 470 nm 정도에서 85% 이상의 반사율을 200°C의 경우 85% 이상의 반사율 구간이 450 nm 근처로 변화하였으며 온도가 증가할수록 점점 단 파장대로 변화함을 확인 할 수 있었다. 3, 5GZO의 경우에서도 마찬가지로 100°C에서는 550 nm 정도에서 85% 이상의 반사율을 나타냈지만 온도 증가에 따라 투과 파장이 점차 변화함을 확인할 수 있었다. 기존 연구에서는 증착 온도에 따라 Ga doping 효과가 증가하여 광학적 밴드갭이 넓어지는 Burstein-Moss 효과라 칭하고 있다.

### 3.4 전기적 특성 분석

그림 5는 온도, 첨가된 Ga의 함량에 따른 비저항 값을 그래프로 나타낸 것이다. Ga 함량이 증가 할수록 동일 온도에서의 전기저항은 더 낮게 나왔으며 온도가 증가 할수록 비저항 또한 낮게 나타났다. 1, 3GZO의 경우 낮은 온도 (200°C 이하)에서는 비저항 값이 수~수십 Ωcm로 높게 나왔으며 300°C 이상의 온도에서 작업을 진행했을 시  $10^{-2}$  Ωcm~ $10^{-3}$  Ωcm 이하의 값을 확인 할 수 있었다. 최소 저항 값은 5GZO film으로  $8.9 \times 10^{-4}$  Ωcm 값을 보였다.

그림 6은 hall 분석 결과로 모든 박막은 온도 증가에

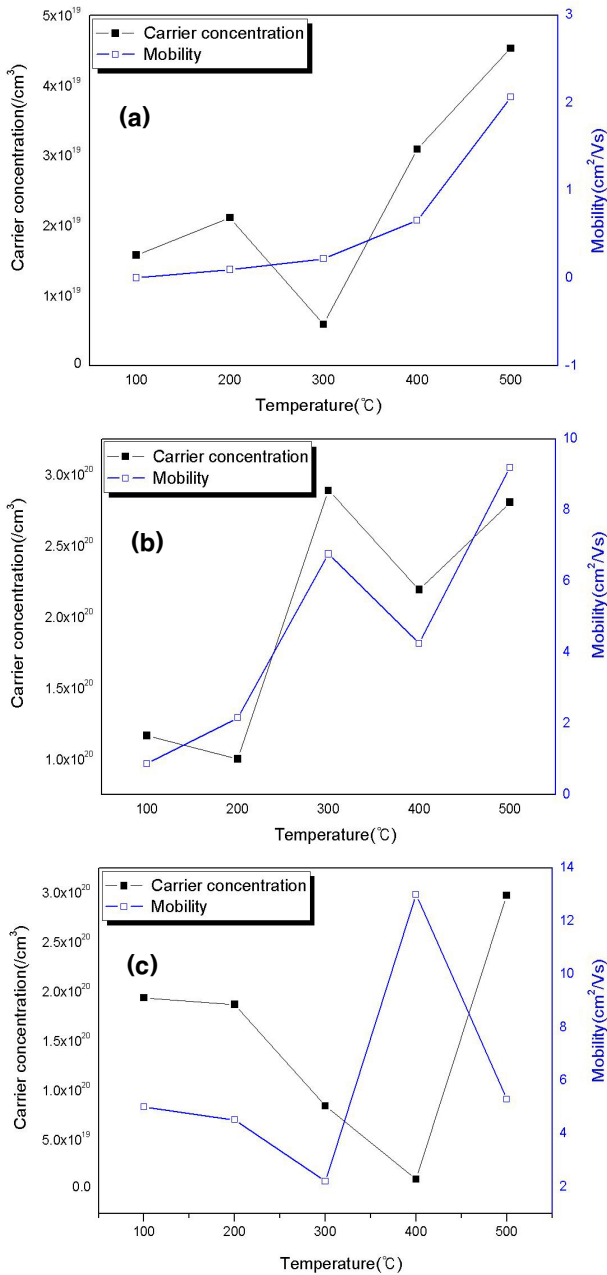


Fig. 6. Hall mobility and carrier concentration of GZO films: (a) 1GZO, (b) 3GZO and (c) 5GZO.

따라, 첨가된 Ga의 양이 증가 할수록 hall mobility 및 carrier concentration이 증가하는 경향을 나타냈다. 1GZO의 경우 500°C에서 증착한 박막을 제외하고 모든 박막은 1 cm<sup>2</sup>/Vs 이하의 mobility를 보였다. 또한 온도가 증가함에 따라 점차적으로 증가하는 경향을 보였으며 carrier concentration은 대략 ~10<sup>19</sup> /cm<sup>3</sup> 정

도로 온도 증가에 따라 증가하다가 300°C에서 감소하고 다시 증가하였다. 3GZO의 경우 mobility는 100°C에서는 1 cm<sup>2</sup>/Vs이하의 값을 나타냈지만 온도가 증가함에 따라 9.209 cm<sup>2</sup>/Vs까지 증가하였으며 carrier concentration은 10<sup>19</sup> /cm<sup>3</sup>~10<sup>20</sup> /cm<sup>3</sup> 정도로 온도 증가에 따라 차츰 증가하였다. 가장 높은 mobility와 carrier concentration값을 보인 5GZO의 경우 특별한 경향성을 보이지는 않았지만 5 cm<sup>2</sup>/Vs에서 13.01 cm<sup>2</sup>/Vs로 mobility값은 증가하였고 carrier concentration 값 또한 거의 ~10<sup>20</sup> /cm<sup>3</sup>정도를 나타냈다. 온도 증가에 따라 지속적으로 증가하지 않고 일정 온도에서 감소하였다가 다시 증가하는 구간이 관측되었는데 이는 일정 온도 이상에서 Zn 이온, 불순물, 산소 공공이 한계치 이상 많아져 박막 내 전자 중성을 맞추기 위하여 박막 내에 Zn 공공이 생성되어 전기 전자 수를 감소시키고 전자 이동을 막는 trap center로 작용하여 이동도를 감소시키기 때문일 것이라 판단된다. 비저항이 가장 낮게 분석된 5GZO의 경우 carrier concentration이 GZO film 중 2.974×10<sup>20</sup> /cm<sup>3</sup>으로 가장 높게 나타났다. Mobility의 경우 또한 5GZO 일 때 13.01 cm<sup>2</sup>/Vs로 가장 높게 분석되었다.

#### 4. 결론

GZO박막을 SEM을 이용하여 미세 구조 및 두께를 분석한 결과 대략 300 nm의 두께로 증착 되었으며 수직 성장한 모습을 확인 할 수 있었다. 또한 온도 증가에 따라 입자 사이즈는 점차 증가하였다. GZO 박막의 투과율은 모든 박막에서 가시광선 영역에서 80% 이상의 투과율을 나타냈으며 온도 및 첨가물 함량에 의한 현저한 투과율 상승이나 저하는 관측되지 않았다. Hall mobility, carrier concentration을 분석한 결과 첨가된 불순물의 함량이 많을수록, 증착 온도가 높을수록 비저항 값은 작게 나타났다. 가장 낮은 비저항 값은 5GZO에서 8.9×10<sup>-4</sup> Ωcm, 5SZO에서 2.44×10<sup>-3</sup> Ωcm 값을 나타냈다. 온도가 증가 할수록 hall mobility, carrier concentration는 증가하다가 일정 온도 이상에서 감소하는 경향을 나타냈다. GZO에서 최대 carrier 농도는 2.974 × 10<sup>20</sup> /cm<sup>3</sup>, 가장 높은 유동도는 13.01 cm<sup>2</sup>/Vs를 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2009년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

**REFERENCES**

- [1] A. Miyake, T. Yamada, H. Makino, N. Yamamoto, and T. Yamamoto, *Thin Solid Films* **517**, 3130 (2009).
- [2] H. Sato, T. Minami, and S. Takata, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 2975 (1993).
- [3] X. Wang, L. Zhi, and K. Mllen, *Nano Lett.* **8**, 323 (2008).
- [4] T. Minami, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S35 (2005).
- [5] Y. Morinaga, K. Sakuragi, N. Fujimura, and T. Ito, *J. Cryst. Growth* **174**, 691 (1994).
- [6] M. Hiramatsu, K. Imaeda, N. Horio, and M. Nawata, *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 669 (1998).