

광전소자 응용을 위한 Ga가 첨가된 ZnO 박막의 광학적 및 전기적 특성 연구

길병우¹, 이성의¹, 이희철^{1,a}

¹ 한국산업기술대학교 신소재공학과

A Study on the Optical and Electrical Properties of Ga-doped ZnO Films for Opto-electronic Devices

Byung-Woo Gil¹, Seong-Eui Lee¹, and Hee-Chul Lee^{1,a}

Department of Advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University, Siheung 429-793, Korea

(Received January 24, 2011; Revised March 21, 2011; Accepted March 27, 2011)

Abstract: The Gallium-doped ZnO(GZO) film deposited at a temperature of 200°C and a pressure of 10 mtorr has an optical transmittance of 89.0% and a resistivity of 2.0 mΩ · cm because of its high crystallinity. Effect of Al₂O₃ oxide buffer layers on the optical and electrical properties of sputtered ZnO films were intensively investigated for developing the electrodes of opto-electronic devices which demanded high optical transmittance and low resistivity. The use of Al₂O₃ buffer layer could increase optical transmittance of GZO film to 90.7% at a wavelength of 550 nm by controlling optical spectrum. Resistivity of deposited GZO films were much dependent on the deposition condition of O₂/(Ar+O₂) flow rate ratio during the buffer layer deposition. It is considered that the Al₂O₃ buffer layer could increase the carrier concentration of the GZO films by doping effect of diffused Al atoms through the rough interface.

Keywords: Transparent electrode, Ga-doped ZnO film, Al₂O₃ buffer layer, RF-magnetron sputtering

1. 서 론

최근 투명 전도성 산화물 (transparent conducting oxide, TCO)은 평판형 플라즈마 디스플레이, 액정 디스플레이, 터치패널 센서 및 태양전지 등의 산업에서 투명전극으로 광범위하게 사용되어져 왔다 [1,2]. 특히, ITO (indium tin oxide) 박막은 낮은 전기적 저항과 가시광선 영역에서의 높은 광 투과율을 갖고 있어 광범위하게 활용되고 있다. 그러나 관련 산업의 급속한 성장으로 인해 인듐 자원의 고갈 및 수요에 대한 공급 부족으로 재료의 원가가 점차 증가하고 있으며, 수소 플라즈마에 대한 취성 문제 또한 제기 되어져

왔다 [3]. 따라서 이러한 문제들을 해결하기 위해 탄소나노튜브(CNT), 그래핀, 그리고 불순물 첨가형 SnO₂와 ZnO 등을 이용한 대체 투명 전극 물질에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다 [4]. 특히 갈륨이 불순물로 첨가된 ZnO(GZO) 박막은 ITO에 가까운 전기적 저항과 가시광 영역에서의 높은 투과율을 나타내는 것으로 보고되어져 왔다 [5,6]. 또한 GZO 박막의 주요 성분인 아연은 인듐에 비해 지구상에서 풍부한 물질이며, 재료 가격에 있어 ITO에 비해 상대적으로 저렴하기 때문에 대체 물질로써 각광 받고 있다 [7]. 하지만 GZO 박막은 두께 의존적 특성을 갖고 있어 낮은 두께에서 최적의 전기 및 광학적 특성 구현에 제한적이기 때문에 양산 적용에 어려움이 있다.

a. Corresponding author ; eechul@kpu.ac.kr

따라서 본 연구에서는 GZO 박막의 제한적 특성을 보완하여 전기적 및 광학적 특성 기구에 대한 해석과 최적화를 목표로 하였다. 우선 공정 온도 및 압력에 따른 GZO 박막 특성의 최적화를 도출하였으며, 광학적 및 전기적 특성 향상을 위해 Al_2O_3 버퍼층을 적용하고자 하였다. Al_2O_3 을 버퍼층으로써 고려한 이유는 높은 전기적 절연성을 가지며, 우수한 화학적 안정성을 가지고 있어서 터치패널 센서 및 태양전지 등의 투명 전극의 패턴 공정 시에 열화 되지 않을 것으로 예상되기 때문이다. 공정 적용에 있어 Al_2O_3 버퍼층의 두께는 전산모사에 의해서 결정하였으며, Al_2O_3 버퍼층의 증착 조건 중 $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar})$ 분압을 변화시키면서 이 위에 성장하는 GZO 박막의 광학적 및 전기적 특성을 심도있게 고찰하였다.

2. 실험 방법

GZO 박막과 Al_2O_3 버퍼층은 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 붕소 실리케이트 유리 기판 (Boro33, Shott Co.)에 성막하였다. ZnO 기반의 Ga 도핑형 산화물 타겟(GZO, Ga=5.3 wt% 첨가)은 순도 99.99%, 4 인치를 사용하였으며, Al_2O_3 타겟은 순도 99.99%, 3 인치를 사용하였다. 증착 온도는 상온에서 350°C 까지 변화시키면서 증착하였으며, 타겟과 기판간의 거리는 7.5 cm로 고정하였다. Al_2O_3 버퍼층의 두께는 굴절률과 반사율을 기반으로 한 전산모사 (essential macleod, thin film center Inc.)를 통하여 최적의 광학적 투과도를 나타내는 두께로 결정하였다. Al_2O_3 버퍼층의 증착 과정 중에 $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar})$ 유량비를 0~30%로 변화시키면서 GZO/ Al_2O_3 박막의 광학적 및 전기적 특성 변화를 분석하였다. 표 1은 GZO 박막과 Al_2O_3 버퍼층의 자세한 증착 조건들이다.

Table 1. Deposition conditions of GZO and Al_2O_3 layers.

layers	GZO	Al_2O_3 buffer
thickness	200 nm	150 nm
temperature	0~350°C	Room Temp.
pressure(mtorr)	10~30 mtorr	10 mtorr
power	200 W	150 W
$\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar})$ ratio	Only Ar	0~30%

제조된 시편의 결정성 및 형상은 각각 X선 회절분석 (XRD, Rigaku Co.) 및 전계방출 주사전자현미경 (FE-SEM, Jeol Co.) 등을 이용하여 평가하였다. 광투과도는 광학분석측정계 (UV-visible spectrometer)를 사용하여 가시광선 영역을 중심으로 200~800 nm의 파장대역에서 측정하였으며, 전기적 비저항 및 성분요소들은 홀효과 측정계 및 4점 탐침 측정법 등을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 GZO 박막의 온도 및 압력에 따른 특성 변화

선행 실험으로 버퍼층을 갖지 않는 GZO 박막의 광학적 및 전기적 특성 기구 해석 및 최적화 조건을 도출하기 위해 온도 및 압력에 따른 GZO 박막의 특성을 분석하였다. GZO 박막의 두께는 모두 200 nm로 고정하였으며, 유리 기판은 초음파 세정장비를 통하여 acetone, ethyl alcohol, deionized water로 각각 15분씩 초음파 세정을 하였다. 우선 공정 압력을 30 mtorr로 고정하고 온도를 상온, 200°C, 및 350°C로 변화시키면서 증착하였다.

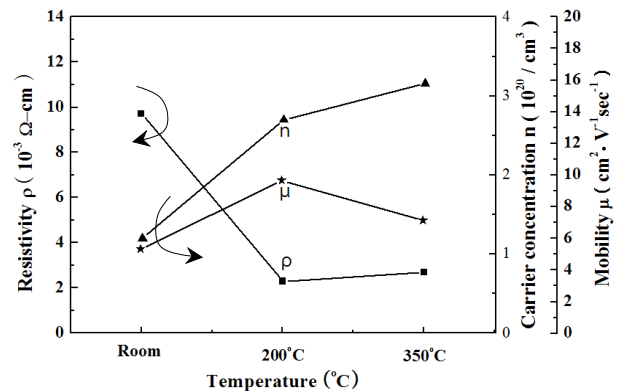


Fig. 1. Resistivity and its components of GZO films with substrate temperature.

그림 1은 위 기판온도들에서 증착한 GZO 박막들에 대하여 홀효과 측정계를 통하여 얻은 비저항과 비저항을 구성하는 성분인 캐리어 농도 및 이동을 정리한 결과이다. 증착한 시편 가운데 200°C에서 증착한 시편에서 2.0 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ 의 가장 낮은 비저항 특성을 나

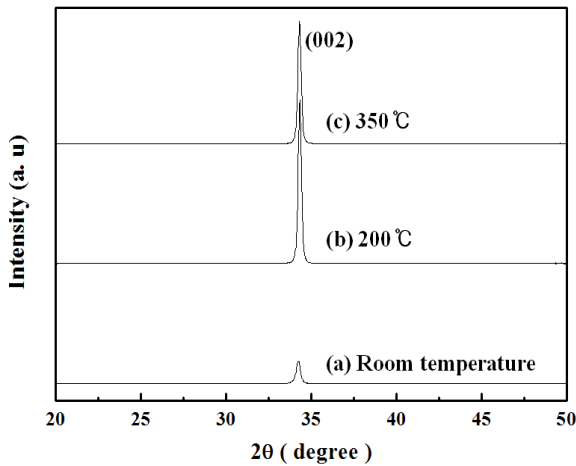


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ZnO films deposited at various substrate temperatures : (a) room temperature, (b) 200°C, and (c) 350°C.

타내었으며, 상온에서 증착한 시편의 경우는 비저항이 급격히 증가하였다. 200°C에서 증착한 경우 낮은 비저항을 나타내는 원인은 비저항의 구성 성분 중 이동도가 약 $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ 로 높기 때문이다. 또한, 350°C에서 증착한 경우는 $2.2 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 의 비교적 낮은 비저항을 나타내었는데, 이 경우 가장 높은 캐리어 농도를 나타내었다.

그림 2는 앞서 설명한 증착 온도에 따라 증착한 GZO 박막들의 XRD 회절 패턴을 나타낸다. 제조된 GZO 박막은 모든 온도 조건에서 기판에 수직인 c-축 우선 배향인 (002) 방향의 회절피크를 나타내었다. 이들 (002) 방향의 결정 피크 중 200°C에서 제조된 시편의 경우가 가장 높은 검출 강도를 나타내며, 상온에서 제조된 시편이 가장 낮은 검출 강도를 나타내었다. 이러한 온도에 따른 결정학적 배향성의 변화는 그림 1의 이동도의 경향과 잘 일치한다. 결정학적 배향성은 입자의 자유 에너지 (interfacial free energy) 와 관련된 것으로 유추할 수 있다 [7]. 스퍼터링 되어 기판에 도달한 입자는 기판 온도가 낮을 경우 박막 성장에 필요한 에너지 부족으로 낮은 결정성을 나타낸다. 반면 기판의 온도가 너무 높을 경우에는 과잉으로 에너지를 받은 입자는 안정된 자리를 찾지 못한 상태에서 지속적으로 스퍼터링된 원자들이 도달하게 됨으로써 결정화 및 층진율이 낮아진다 [8].

앞서 진행한 온도 변화 실험에서 광학적 및 전기적 특성 결과를 기반으로 최적화 온도를 200°C로 결정하

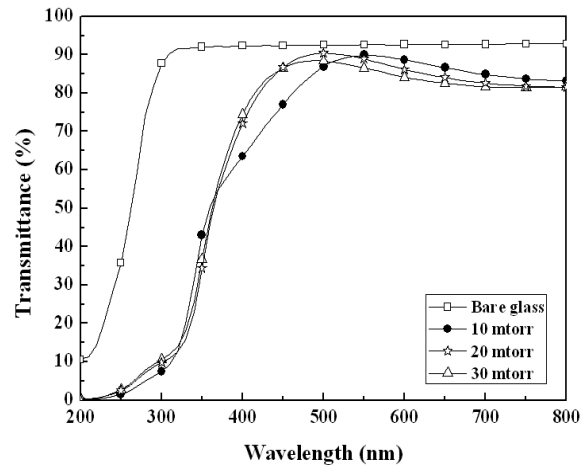


Fig. 3. Optical transmittance spectrum of the GZO films with working pressure.

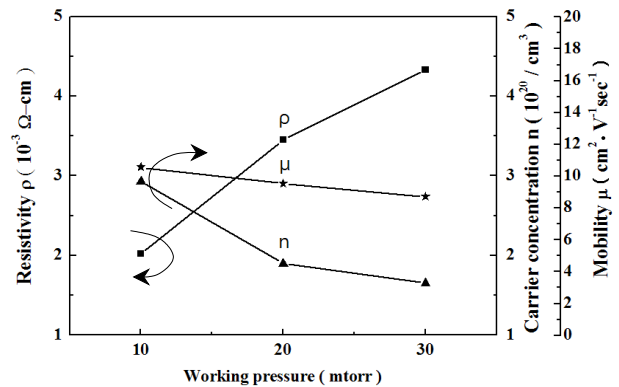


Fig. 4. Resistivity and its components of GZO films with working pressure.

였다. 공정 압력에 따른 최적화 조건을 도출하기 위해 200°C의 기판온도에서 공정 압력을 10~30 mtorr로 변화시키면서 GZO 박막을 증착하고 특성을 평가하였다.

그림 3은 공정 압력의 변화에 따라 광학적 투과율을 측정된 결과이다. 550 nm 파장을 기준으로 투과율을 평가할 때 공정 압력이 낮아질수록 투과율이 증가하였으며, 10 mtorr에서 증착한 GZO 박막은 89.0%의 가장 높은 광학적 투과율을 나타내었다.

높은 압력에서의 낮은 광학적 투과율은 GZO 박막의 낮은 결정성 및 결정립계에 의한 광학적 산란과 관계가 있는 것으로 판단된다. 높은 공정 압력에서 낮은 결정성 및 작은 결정립을 갖는 것은 증착 과정

중에 스퍼터된 입자가 주변의 기체와 많이 충돌하여 기관에 도달하였을 때 표면 이동을 위한 에너지가 충분하지 않아 결정학적 배향 및 결정립의 성장이 저하되었기 때문이다.

그림 4는 공정 압력에 따른 GZO 박막의 비저항 및 성분 요소들의 변화를 나타낸 그림이다. 공정 압력이 낮을수록 낮은 비저항 값을 가졌는데 주요 원인은 높은 캐리어 이동도보다는 높은 캐리어 농도 때문인 것을 알 수 있다. 낮은 압력에서 높은 캐리어 농도를 갖는 이유는 GZO 박막의 증착 과정 중에 챔버의 압력이 낮은 경우 산소 결핍에 의해서 산소 공공과 이에 따른 전자 캐리어 형성이 용이해지기 때문인 것으로 판단된다.

따라서, 지금까지의 버퍼층이 없는 GZO 박막의 온도 및 압력의 최적화 실험을 통하여 200°C의 기관 온도 및 10 mtorr의 공정 압력에서 89.0%의 투과율 및 2.0 mΩ·cm의 비저항을 얻을 수 있었다.

3.2 Al₂O₃ 버퍼층의 광학적 최적 두께 전산모사

Al₂O₃ 버퍼층을 GZO 박막에 적용하기에 앞서서 최적의 광학적 특성을 도출하기 위해서 광학 프로그램인 essential macleod simulator를 이용하여 전산모사를 실시하였다. GZO 박막의 두께를 200 nm로 고정하고 Al₂O₃ 버퍼층의 두께는 50~300 nm의 넓은 범위에서 50 nm 두께 단위로 세분하여 변화시키면서 각 경우에 대한 GZO/Al₂O₃/Glass 구조의 광학적 투과율을 전산모사 하도록 설계하였다.

그림 5는 400~700 nm의 가시광선 대역에서 Al₂O₃ 버퍼층의 광학적 두께에 따른 GZO/Al₂O₃/Glass 구조의 광학적 투과도의 변화를 전산모사한 결과를 정리한 그림이다. Al₂O₃ 버퍼층의 광학적 두께가 150 nm일 경우 550 nm 파장 기준으로 가장 높은 광학적 투과도를 나타내었다. 이는 150 nm의 Al₂O₃ 버퍼층 두께를 적용한 경우가 광학적 반사율 및 투과율을 고려하였을 때 다른 굴절률을 갖는 박막층들 간의 광학적인 정합이 가장 잘 이루어지는 조건이기 때문인 것으로 사료된다.

3.3 Al₂O₃ 버퍼층 공정중 O₂/(O₂+Ar) 분압에 따른 GZO/Al₂O₃ 적층 박막의 광학적 및 전기적 특성

3.2절에서 얻은 Al₂O₃ 버퍼층의 최적화 광학적 두께인 150 nm로 박막을 증착한 후에 그 위에 GZO 박

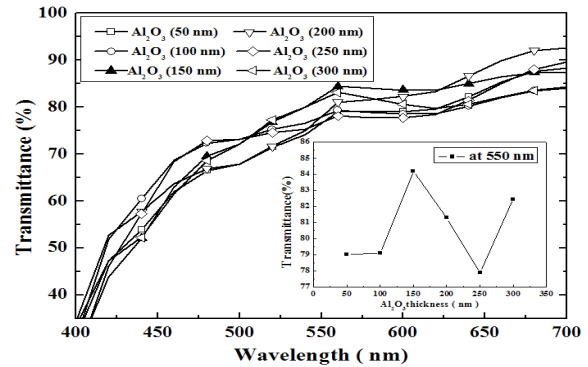


Fig. 5. Simulated optical transmittance of GZO/Al₂O₃/Glass structure depending on the thickness of Al₂O₃ buffer layer.

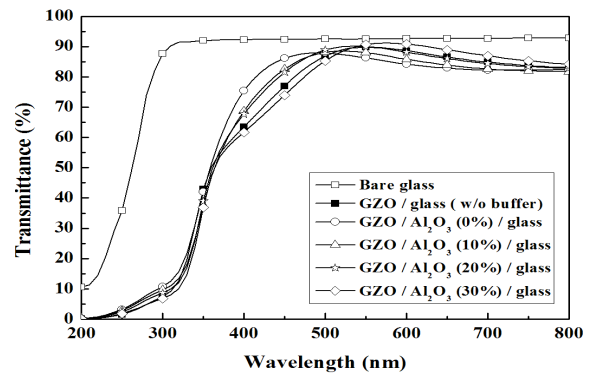


Fig. 6. Optical transmittance spectrum of GZO films on Al₂O₃ buffer layers deposited under various O₂/(O₂+Ar) ratios.

막의 최적 조건인 200°C의 기관 온도 및 10 mtorr의 공정 압력에서 증착한 200 nm의 GZO 박막을 증착하였다. Al₂O₃ 버퍼층의 영향을 살피기 위해서 버퍼층 증착 과정 중 O₂/(O₂+Ar)의 산소 분압 비율을 변수로 하여 제조한 GZO/Al₂O₃ 적층 박막들의 광학적 및 전기적 특성을 측정 평가하였다. Al₂O₃ 버퍼층의 O₂/(O₂+Ar) 산소 분압 비율은 0~30% 범위에서 10% 간격으로 변화시켰다.

그림 6은 Al₂O₃의 증착 과정 중 챔버 내의 O₂/(O₂+Ar) 분압 비율에 따른 GZO/Al₂O₃의 광학적 투과율을 나타낸 그림이다. 20%의 O₂/(O₂+Ar) 분압 비율에서 증착한 Al₂O₃ 버퍼층을 적용한 경우 버퍼층을 전혀 사용하지 않은 경우에 비해 550 nm 파장 기준으로 광학적 투과율이 1.7% 증가하여 90.7%의 매우 높은 투과율을 나타내었다. 또한 버퍼층이 없을 경우에는 가시광 대역에서 단파장 영역에서 낮은 광투과

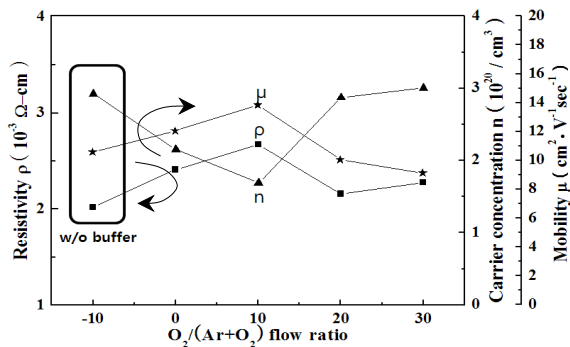


Fig. 7. Resistivity and its components of GZO films using Al₂O₃ buffer layers deposited with various O₂/(O₂+Ar) ratios.

도를 보였지만, Al₂O₃ 버퍼층을 적용한 경우는 가시광 전체 대역에서 골고루 높은 투과도를 나타내는 것으로 나타났다.

그림 7은 Al₂O₃ 버퍼층의 O₂/(O₂+Ar) 산소 분압 비율에 따라 그 위에 증착한 GZO 박막의 전기적 비저항 및 성분 요소들의 변화를 나타낸 그림이다. 20%의 산소 분압을 가지고 증착한 Al₂O₃ 버퍼층을 적용한 경우가 2.1 mΩ·cm의 가장 낮은 비저항을 가졌는데 버퍼층을 적용하지 않은 경우의 2.0 mΩ·cm와 비교하여 큰 변화가 없었다. 20%의 산소 분압에서 버퍼층을 증착한 시편은 10% 산소 분압 시편에 비해 캐리어 이동도는 감소하나 캐리어 농도가 크게 증가하여 낮은 비저항을 가질 수 있었다.

그림 8은 다른 산소 분압을 가지고 증착한 Al₂O₃ 버퍼층들 위에 형성한 GZO 박막의 주사 전자현미경 사진이다. 산소 분압이 증가할수록 GZO/Al₂O₃ 박막의 표면 조도가 증가하는 것을 볼 수 있으며, GZO와 Al₂O₃ 사이의 계면 면적 또한 크게 증가하리라 추측된다. 따라서 높은 산소 분압에서 증착한 Al₂O₃ 박막과 GZO 박막 계면 사이에서는 Al₂O₃ 박막의 Al 원자 성분이 GZO 박막에 영향을 미치면서 GZO 박막의 캐리어 농도를 증가시켰을 것으로 판단된다. 높은 산소 분압의 Al₂O₃ 버퍼층에 증착한 GZO 박막의 낮은 이동도는 증가된 계면 및 표면 조도에 의한 전기적 산란의 결과이다.

4. 결론

버퍼층을 적용하지 않은 GZO 박막은 평균 자유행

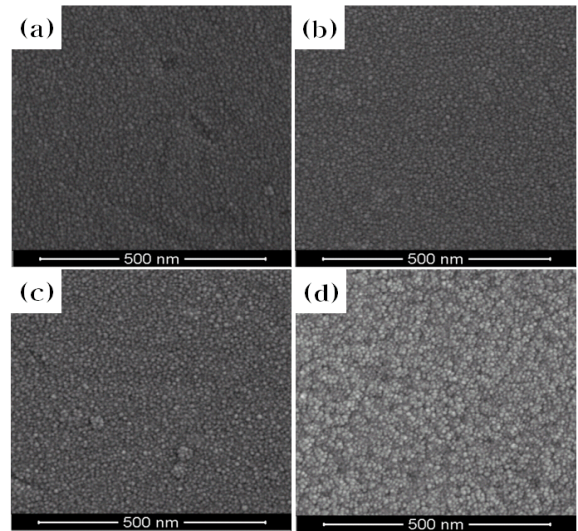


Fig. 8. SEM images of the GZO films on Al₂O₃ buffer layers deposited under oxygen ratios of (a) 0%, (b) 10%, (c) 20%, and (d) 30%.

로와 박막 성장 기구에 영향을 받아 10 mtorr의 낮은 압력과 200℃의 온도에서 성장할 경우 2.0 mΩ·cm의 비저항 및 89.0%의 광학적 투과도를 나타내었다. 결과적으로 높은 결정성 및 적절한 산소 공공에 의해 높은 광학적 투과도 및 낮은 비저항을 나타내는 것을 알 수 있었다. 따라서 우수한 광학적 정합 및 높은 결정성을 얻기 위하여 전산모사를 통하여 얻은 광학적 두께인 150 nm를 갖는 Al₂O₃ 버퍼층을 GZO 박막에 적용하였다. O₂/(O₂+Ar) 산소 분압의 변화에 따라 증착된 Al₂O₃ 버퍼층 위에 형성한 GZO 박막은 20%의 산소분압에서 증착한 Al₂O₃ 버퍼층을 적용할 경우 90.7%의 향상된 광학적 투과율과 2.1 mΩ·cm의 비저항을 나타내었다. Al₂O₃ 버퍼층을 적용할 경우 GZO 박막의 낮은 비저항은 주로 높은 캐리어 농도에 의해서 얻을 수 있었다. 결과적으로 Al₂O₃ 버퍼층을 활용한 GZO 박막은 버퍼층을 적용하지 않은 경우에 비하여 큰 비저항 변화 없이 1.7%만큼 증가된 투과율을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 산업원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] Y. H. Jung, E. S. Lee, B. Munir. R. A, Wibowo, and K. H. Kim, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, **38**, 150 (2005).
- [2] C. Y. and C. H., *Sol. Energ. Mat. Sol. C*, **92**, 530 (2008).
- [3] J. Y. Tseng, Y. T. Chen, M. Y. Yang, C. Y. Yang, P. C. Li, W. C. Yu, Y. F Hsu, and S. F. Wang, *Thin Solid Films*, **517**, 6310 (2009).
- [4] G. Goncalves, E. Elangovan, P. Barquinha, L. Pereira, R. Martins, and E. Fortunato, *Thin Solid Film*, **515**, 8562 (2007).
- [5] J. H. Kim, B. D. Ahn, C. H. Kim, K. A. Jeon, H. S. Kang, and S. Y. Lee, *Thin Solids Film*, **516**, 1330 (2008).
- [6] W. T. Yen, Y. C. Lin, P. C. Yao, J. H. Ke, and Y. L. Chen, *Thin Solid films*, **518**, 3882 (2010).
- [7] J. S. Kim and G. E. Jang, *J. KIEEME*, **23**, 685 (2010).
- [8] B. K. Kim and N. H. Choi, *J. Korea Ceramic Society*, **34**, 1227 (1997).