

Ga의 도핑농도에 따른 ZnO 박막의 특성

김형민¹, 마대영², 박기철^{1,a}

¹ 경상대학교 반도체공학과

² 경상대학교 전기공학과

Effects of Doping Concentration on the Properties of Ga-doped ZnO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

Hyoung min Kim¹, Dae Young Ma², and Ki Cheol Park^{1,a}

¹ Department of Semiconductor Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

² Department of Electrical Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received September 11, 2012; Revised November 15, 2012; Accepted November 21, 2012)

Abstract: We have investigated the structural, electrical and optical properties of Ga-doped ZnO (GZO) thin films prepared by RF magnetron sputtering with laboratory-made ZnO targets containing 1, 3, 5, 7 wt% of Ga₂O₃ powder as a doping source. The GZO thin films show the typical crystallographic orientation with c-axis regardless of Ga₂O₃ content in the targets. The 3,000 Å thick GZO thin films with the lowest resistivity of $7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ are obtained by using the GZO (Ga₂O₃ = 5 wt%) target. Optical transmittance of all films shows higher than 80% at the visible region. The optical energy band gap for GZO films increases as the carrier concentration (n_e) in the film increases.

Keywords: Transparent conducting oxide (TCO), Ga doped ZnO (GZO), Hall effect, Optical transmittance

1. 서 론

최근 디스플레이, 태양전지, 광전자 소자 등의 전극으로 이용되는 투명도전산화막 (transparent conductive oxide)의 사용이 증가하고 있다. 이들 투명도전산화막은 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 대의 낮은 비저항과 가시광 영역에서 90% 이상의 광투과도를 필요로 한다. 지금까지는 ITO(In₂O₃:Sn)가 투명도전산화막으로 널리 사용되어 왔으나 In의

높은 가격과 희소성으로 인해 최근에는 대체물질이 연구되고 있다. 특히 박막형 태양전지에서는 가격이 상대적으로 저렴한 ZnO계열의 투명도전성 산화막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1]. ZnO박막은 약 3.4 eV에 이르는 넓은 에너지 밴드갭과 비화학 양론적인 구조에 의해 높은 광투과도와 비교적 낮은 비저항을 가지는 것으로 알려져 있으나, 진성 ZnO 박막을 투명도전막으로 사용하기에는 그 비저항이 너무 높다는 단점이 있다. 따라서 III족 원소 (B, Al, Ga, In)를 도핑함으로써 ZnO박막의 비저항을 낮추려고 하는 연구가 지속적으로 이루어지고 있다 [2-6]. 이들 원소 중 Ga이 도핑된 ZnO박막은 Zn-O (1.97 Å)와 Ga-O (1.92 Å) 사이의 원자결합 길이가 비슷하여 증착된 막의 격자결함을 최소화할 수 있다는 장점을 가

a. Corresponding author; tfpkcc@gnu.ac.kr

Copyright ©2012 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

지고 있다 [7].

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 Ga이 도핑된 ZnO박막 (이하 GZO박막)을 제조하였다. ZnO박막 내의 Ga 도핑량은 스퍼터링용 타겟의 조성을 통하여 조절하였다. Ga₂O₃의 첨가량을 각각 1 wt%, 3 wt%, 5 wt% 및 7 wt%로 한 ZnO타겟을 제작하였다. Ga이 도핑된 ZnO박막을 충분한 예비실험을 거쳐 RF 전력을 200 W, 분위기압을 1mTorr, 그리고 기판온도를 300℃로 고정된 후 3,000 Å의 두께로 증착하였다. ZnO박막 내의 Ga의 도핑량에 따른 GZO박막의 구조적, 전기적 및 광학적 특성을 측정하고 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 타겟의 제조

스퍼터링에 사용된 타겟은 그림 1과 같이 제작하였다. 순수한 ZnO (99.9%) 분말에 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%, 7 wt%의 무게비로 Ga₂O₃ (99.99%)를 혼합하여 총 무게가 130 g이 되게 한 다음 혼합된 분말과 지르코니아 볼 그리고 메틸알콜을 1:1:1의 무게비로 하여 습식볼밀 방식으로 72시간 동안 혼합하였다. 혼합된 분말을 3시간 동안 120℃에서 건조한 다음 500℃에서 4시간 동안 하소하였다. 하소된 분말에 PVA (10 wt%)를 5 wt% 무게비로 첨가하여 150 mesh될 때까지 분쇄하였다. 분쇄된 분말을 3 inch 몰드에 15톤의 압력을 가해 성형한 후 500℃에서 4시간, 1,000℃에서 4시간 동안 소결하여 타겟을 제작하였다 [8].

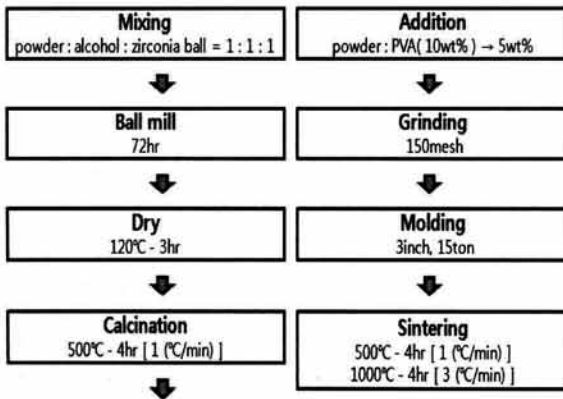


Fig. 1. Process flow chart for sputtering target fabrication.

2.2 GZO박막의 증착

디스플레이용 corning glass를 기판으로 사용하였으며 아세톤과 IPA, DI-water를 이용하여 초음파 세척하였다. RF 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 GZO박막의 증착조건은 표 1과 같다.

Table 1. Deposition conditions.

Deposition parameters	Deposition condition
Ga ₂ O ₃ content in a target	1, 3, 5, 7 wt%
Base pressure	5 × 10 ⁻⁶ Torr
Ambient gas	Only Ar (50 sccm)
RF power	200 W
Working pressure	1 × 10 ⁻³ Torr
Substrate temperature	300℃
Substrate-target distance	10 cm

2.3 GZO박막의 측정

증착된 GZO박막은 두께는 Alpha-step100 (Tencor Co.)을 이용해 측정하였다. X-선 회절 스펙트럼 분석기 (D8 Advance, Bruker AXS Co.)를 이용하여 박막의 결정성과 결정방향, 결정입자의 크기를 측정하였다. 이때 X-선의 회절각은 20~80°였으며, CuK_α (λ=1.5 Å)의 파장을 사용하였다. FE-SEM (XL30S FEG, Philips Co.) 사진을 이용하여 박막의 표면 상태를 분석하였으며, SPM (XE-100, PSIA Co.)을 사용하여 박막 표면의 평탄도를 조사하였다. 또한 EDS (XL30S FEG, Philips Co.) 측정을 위해 두께가 1.2 μm인 시편을 별도로 제작하였으며, EDS 측정 결과로 증착된 박막의 성분을 분석하였다. 박막의 비저항과 캐리어 농도 및 전자의 이동도를 측정하기 위해 Hall effect measurement system (HEM-2000, EGK Co.)을 사용하였다. 분광광도계 (AvaSpec-2048-TEC, Jin young Co.)를 사용하여 가시광영역의 광투과도를 측정하고 이로부터 박막의 광학적 밴드갭을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

그림 2는 Ga₂O₃의 첨가량에 따른 ZnO박막의 X-선

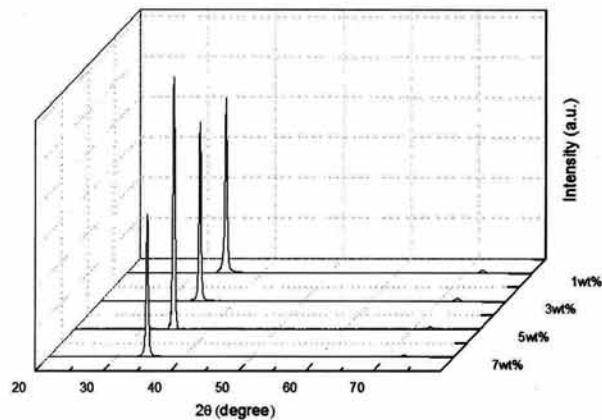


Fig. 2. XRD patterns of GZO thin films with Ga_2O_3 content in a target ($P_{\text{RF}}=200\text{ W}$, $P_{\text{W}}=1\text{ mTorr}$, $T_{\text{S}}=300^\circ\text{C}$).

회절 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다. RF 전력은 200 W, 분위기압은 1 mTorr 그리고 기판 온도는 300°C 로 고정하였으며 박막의 두께는 3,000 Å으로 하였다. X-선 회절 스펙트럼에서 Ga_2O_3 의 첨가량과는 무관하게 ZnO (002) 피크만 관찰되었으며, 이것으로부터 ZnO막이 기판에 수직으로 우수한 c-축 배향성을 갖고 성장하였음을 알 수 있었다. Ga_2O_3 의 첨가량이 5 wt%일 때 피크 강도가 가장 크게 나타났으며, 7 wt%에서는 피크 강도가 오히려 감소하였다.

다음의 Scherrer의 식 (1)

$$t = 0.9\lambda(\cos\theta \cdot B) \quad (1)$$

으로부터 GZO박막의 미세 결정립 크기를 구하였다. 여기서 t 는 결정입자의 크기를 나타내며, λ 는 X-선의 파장이며, θ 는 최대회절 피크의 회절각, 그리고 B 는 반치폭을 나타낸다. 그림 2와 식 (1)에서 구한 미세 결정립의 크기를 표 2에 나타내었다.

타겟 내의 Ga_2O_3 의 첨가량이 5 wt%까지 증가함에 따라 반치폭은 0.34° 에서 0.28° 까지 감소하고 미세 결정립의 크기는 24 nm에서 29 nm까지 증가하였다. 7 wt%의 첨가량에서는 오히려 반치폭은 0.32° 로 증가하고 미세 결정립의 크기는 25 nm로 감소하였다. 이것은 Ga_2O_3 의 첨가량이 7 wt%로 증가하면, 과잉 도핑된 Ga이 ZnO막의 결정성을 약화시킨다는 것을 의미한다. Choi 등 [9]은 Ga_2O_3 의 첨가량이 5 wt%를 초과하면 입계에서 Ga segregation이 나타나며, 7.5 wt%를 첨가한 경우에 XRD 분석에서 이차상이 나타남을 보였다.

Table 2. XRD analysis of GZO thin films with Ga_2O_3 content in a target ($P_{\text{RF}}=200\text{ W}$, $P_{\text{W}}=1\text{ mTorr}$, $T_{\text{S}}=300^\circ\text{C}$).

	Theta($^\circ$)	2theta($^\circ$)	FWHM	Grain size(nm)
1 wt%	17.29	34.58	0.34	24
3 wt%	17.30	34.61	0.30	27
5 wt%	17.31	34.63	0.28	29
7 wt%	17.29	34.58	0.32	25

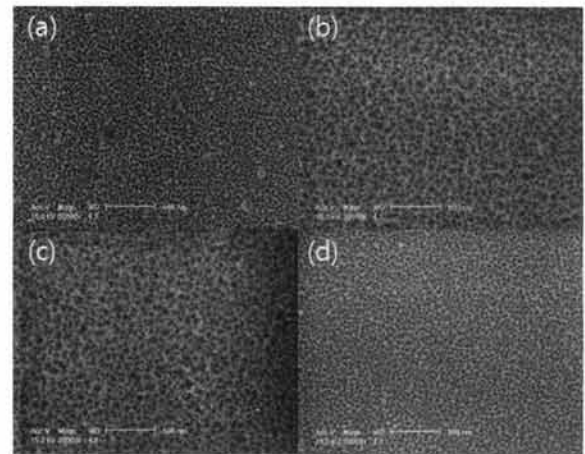


Fig. 3. FE-SEM images of GZO thin films with Ga_2O_3 content in a target ($P_{\text{RF}}=200\text{ W}$, $P_{\text{W}}=1\text{ mTorr}$, $T_{\text{S}}=300^\circ\text{C}$). (a) 1 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, (d) 7 wt%.

그림 2에서의 7 wt% 첨가한 시편의 경우 결정립의 크기가 감소하는 것도 이에 의한 결과로 판단된다. Ga_2O_3 의 적정 도핑량을 약 5 wt%를 초과하면 도핑된 Ga는 Zn자리를 대체하지 못하고 입계에 segregation 되는 것으로 판단된다.

그림 3은 그림 1과 같은 조건으로 제조된 GZO박막들의 FE-SEM 표면사진들을 나타낸 것으로 이 사진들만으로는 결정입자 크기의 증가를 관찰하기는 어려웠다.

그림 4는 GZO박막의 SPM 이미지들을 나타낸 것이다. Ga_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 막의 거칠기가 64 Å, 34 Å, 20 Å으로 감소하였으나 7 wt%에 이르러서는 막의 거칠기가 45 Å으로 다시 증가하였다.

표 3은 타겟 내의 Ga_2O_3 의 첨가량을 1, 3, 5, 7 wt%로 증가시켜가면서 제조한 GZO막들의 EDS 스펙트럼을 분석한 결과이다. GZO막의 증착 시 RF 출력은 200 W, 분위기압은 1mTorr 및 기판 온도는 300°C 이었다.

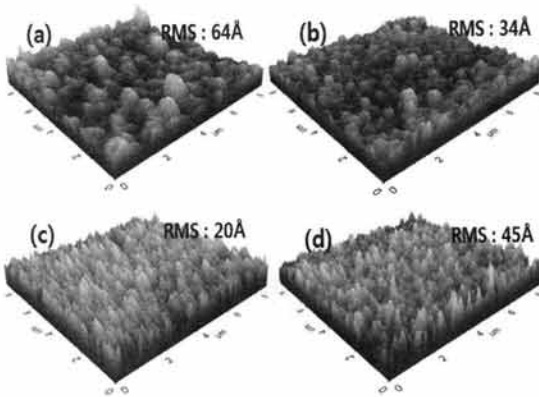


Fig. 4. SPM images of GZO thin films with Ga₂O₃ content in a target (P_{RF}= 200 W, P_W= 1 mTorr, T_S= 300°C). (a) 1 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, (d) 7 wt%.

Table 3. EDS analysis of GZO thin films with Ga₂O₃ content in a target (P_{RF}= 200 W, P_W= 1 mTorr, T_S= 300°C).

	Ga ₂ O ₃ content in a target	Weight(%)	Atomic(%)
GaK	3 wt%	2.90	1.96
	5 wt%	5.02	3.32
	7 wt%	7.98	5.34

EDS에 의한 산소측정의 정량적인 부정확성 때문에 ZnO의 화학 양론적인 조성은 신뢰할 수 없어서 타겟 내의 Ga₂O₃의 첨가량에 따른 증착된 박막 내의 Ga원자 무게비 (wt%)와 원자비 (at%)의 결과를 정리한 것이다. Ga₂O₃를 1 wt% 첨가한 경우 너무 낮게 측정되었으며 7 wt%에서는 더 높게 나타났다.

3.2 전기적 특성

그림 5는 RF전력을 200 W, 분위기압을 1 mTorr, 기판 온도를 300°C, GZO박막 두께를 3,000 Å으로 유지하고, Ga₂O₃의 첨가량에 따른 Hall effect 측정 결과를 나타낸 것이다.

Ga₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 GZO박막의 캐리어농도는 증가하다가 5 wt%에서 3.2×10²⁰ cm⁻³의 최댓값을 나타내었다. 이는 Ga의 도핑농도가 증가함에 따라 Zn원자가 Ga원자로 치환이 되는 양이 증가하면서 유효 캐리어밀도가 증가하기 때문으로 판단된다. 7 wt%에서는 2.0×10²⁰ cm⁻³으로 감소하였다. Ga₂O₃를

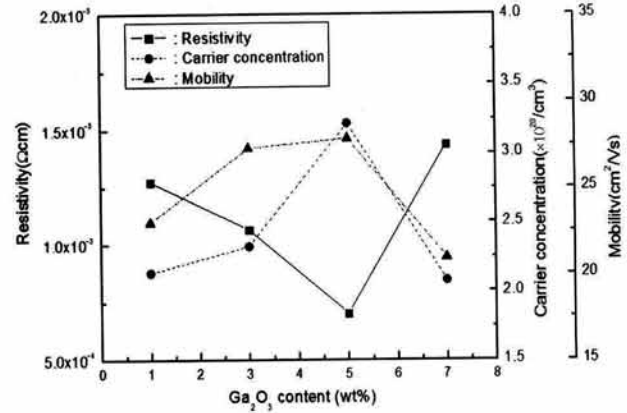


Fig. 5. Resistivity, carrier concentration, and mobility of GZO thin films with Ga₂O₃ content in a target (P_{RF}= 200 W, P_W= 1 mTorr, T_S= 300°C).

첨가한 ZnO타겟을 사용하여 증착한 GZO박막의 경우, 적정농도를 초과하여 도핑된 Ga원자는 결정 입계 면으로 segregation되는 것으로 알려져 있다.

또한 segregation된 Ga원자는 활성화되지 못한 도펀트로 남아 캐리어 농도에 기여하지 못하는 것으로 판단된다 [9]. 이동도 또한 Ga₂O₃의 첨가량이 증가함에 따라 증가하다가 5 wt%에서 최댓값 27.9 cm²/V·s을 나타냈으며, 7 wt%에서 20.9 cm²/V·s로 감소하였다. 그림 2와 그림 4에서 5 wt%까지의 Ga₂O₃의 첨가는 입자크기를 증가시키며 표면의 거칠기는 감소하는 것으로 나타났다. 이에 따라 이동도는 증가하는 경향을 나타내는데 다만 7 wt%에서의 결정입자 크기의 감소와 거칠기의 증가 그리고 입계에서의 Ga segregation에 의한 grain boundary scattering의 증가가 이동도의 감소와 비저항의 증가를 가져온 것으로 판단된다 [10]. 그림 5에서 비저항의 변화는 이동도의 변화보다는 막내의 캐리어 밀도의 변화에 크게 영향을 받음을 알 수 있다. 비저항은 유효 캐리어밀도의 증가와 전자의 이동도의 증가로 인해 Ga₂O₃의 첨가량이 5 wt%일 때 7.0 × 10⁻⁴ Ω·cm로 가장 낮은 값을 나타내었다. 이는 ZnO박막 내에 적정량이 Ga원자가 도핑됨으로써 캐리어 밀도가 높아지고 전자의 이동도도 높아졌음을 의미한다.

3.3 광학적 특성

그림 6은 Ga₂O₃의 첨가량에 따른 ZnO박막의 투과도를 분광광도계로 측정된 결과이다. GZO박막은 Ga₂O₃의

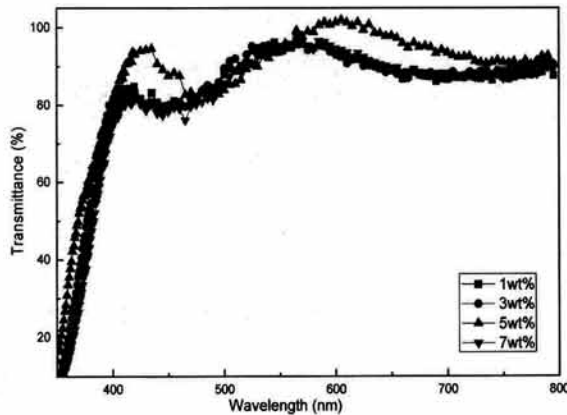


Fig. 6. Dependence of transmittance of GZO thin films on different Ga_2O_3 content ($P_{\text{RF}}=200$ W, $P_{\text{W}}=1$ mTorr, $T_{\text{S}}=300^\circ\text{C}$).

첨가량은 무관하게 가시광 영역에서 80% 이상의 투과도를 나타내었다. 특히 첨가량이 5 wt%에서는 85% 이상의 높은 투과도를 나타내었는데, 이와 같은 높은 투과도는 결정입자 크기의 증가에 따라 결정입계면의 산란이 감소하기 때문이라고 추측된다 [11]. 이것은 X-선 회절 스펙트럼의 분석 결과와 FE-SEM 이미지의 결과와도 일치하는 것이다. 또한 그림 6에서 5 wt%의 Ga_2O_3 가 첨가된 타겟으로 제조된 GZO 박막의 흡수단이 다른 첨가량을 가진 타겟으로 제조된 GZO 박막에 비해 흡수단이 단파장 영역에 위치해 있음을 알 수 있다. 이는 막 내의 캐리어밀도의 증가가 흡수단을 단파장 영역으로 이동시킨다는 Burstein - Moss shift 효과와 일치함을 알 수 있다 [10-12]. 이는 그림 5의 Hall effect 결과에서의 캐리어 농도의 변화와 잘 일치하고 있다.

그림 6에서 광학적 흡수계수 α 는 아래의 식 (2)로부터 구해진다.

$$I = I_0 e^{-\alpha t} \quad (2)$$

이 식에서 I 는 투과광의 강도를, I_0 는 입사광의 강도를, t 는 박막의 두께를 나타낸다. 직접 천이형 반도체의 경우 흡수계수 α 와 광학적 에너지 밴드갭은 아래 식 (3)의 관계를 갖는다.

$$\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

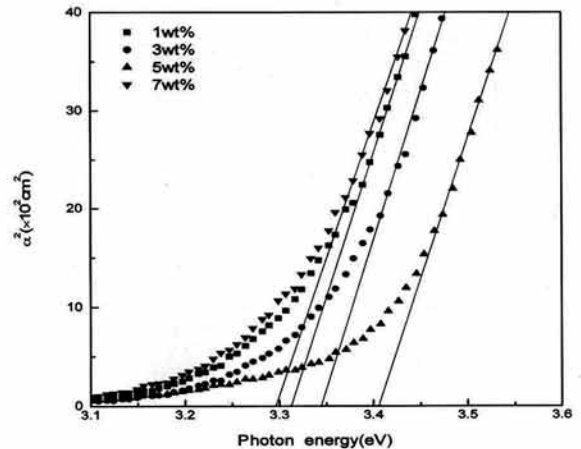


Fig. 7. Dependence of optical bandgap of GZO thin films on Ga_2O_3 content ($P_{\text{RF}}=200$ W, $P_{\text{W}}=1$ mTorr, $T_{\text{S}}=300^\circ\text{C}$).

이 식에서 h 는 Planck 상수이며 ν 는 입사광자의 주파수이다. 이 식으로부터 α^2 과 $h\nu$ 관계 그래프를 그려 외삽법으로 광학적 에너지 밴드갭을 결정할 수 있다. 이 관계를 그림 7에 나타내었다. $\alpha^2=0$ 인 광에너지가 광학적 에너지밴드갭 (E_g)과 같으므로 직선으로 외삽하여 E_g 를 구하였다. Ga_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 광학적 에너지밴드갭은 3.41 eV까지 증가하였지만 첨가량이 7 wt%에서는 오히려 3.30 eV로 다시 감소하였다. 도핑되지 않은 순수한 ZnO 박막에 비해 광학적 밴드갭은 5 wt%의 경우 가장 크게 확장되었다. Park 등 [13]과 Choi 등 [9]이 구한 도핑되지 않은 순수한 ZnO 박막의 광학적 에너지 밴드갭은 각각 3.27 eV 및 3.25 eV였다.

4. 결론

RF전력 200 W, 작업진공 1 mTorr 및 기판온도 300°C 에서 Ga_2O_3 의 첨가량을 달리한 ZnO타겟을 사용하여 GZO박막을 RF 마그네트론 스퍼터링하였다. 막의 두께는 3,000 Å로 유지하였다.

GZO박막은 도핑 농도와 관계없이 (002)면으로 c-축 배향성을 나타내며 기판에 수직 성장하였다. 첨가량이 5 wt%일 때 결정립의 크기는 가장 크게 나타났으며 거칠기는 가장 낮게 나타났다. 이 때 전자의 이동도가 $27.9 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 가장 낮았으며 캐리어 농도는 $3.2 \times 10^{20}/\text{cm}^2$ 으로 가장 크고, 이에 따라 비저항도

$7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 낮은 값을 얻었다. 캐리어 농도는 Ga 첨가량이 증가함에 따라 증가하다가 7 wt%에서 감소하였다. 이 GZO박막의 광투과도는 Ga 첨가량에 관계없이 가시광 영역에서 80% 이상의 투과도를 나타내었다. 5 wt%의 Ga_2O_3 를 첨가한 타겟으로 증착한 GZO박막은 투명도전막으로서의 사용이 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2012년 경상대학교 학술진흥지원사업연구비 (RPP-2012-000)와 2010년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원 (No. 2010-0007697)을 받아 수행된 기초연구임.

REFERENCES

- [1] J. C. Lee, S. H. Ahn, J. H. Yun, J. S. Song, and K. H. Yoon, *J. Kor. Vacuum Society*, 9, 31 (1996).
- [2] T. Minami, T. Miyata, and T. Yamamoto. *J. Vac. Sci. Technol.*, A17, 1822 (1999).
- [3] J. P. Kim, J. S. Bae, T. E. Hong, M. S. Won, J. H. Yoon, B. S. Lee, and H. J. Lee, *Thin Solid Films*, 518, 6179 (2010).
- [4] R. Cebulla, R. Wendt, and K. Ellmer, *J. Appl. Phys.*, 83, 1087 (1998).
- [5] K. Tominaga, H. Manabe, N. Umezu, I. Mori, and T. Ushiro, *J. Vac. Sci. Technol.*, A15, 1074 (1997).
- [6] K. U. Sim, S. W. Shin, A. V. Moholkar, J. H. Yun, J. H. Moon, and J. H. Kim, *Current Appl. Phys.*, 10, 463 (2010).
- [7] H. J. Ko, Y. E. Chen, S. K. Hong, H. Wensch, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, 77, 3761 (2000).
- [8] H. G. Lee, *Master Thesis*, p. 3-5, Gyeongsang National University, Jinju (1996).
- [9] B. H. Choi and H. B. Im, *Thin Solid Films*, 193, 712 (1990).
- [10] J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.*, 46, 5247 (1975).
- [11] C. E. Kim, P. Moon and S. Kim, J. M. Myoung, and H. W. Jang, *Thin Solid Films*, 518, 6304 (2010).
- [12] B. E. Sernelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granquist, *Phys. Rev.*, B37, 10244 (1988).
- [13] K. C. Park, D. Y. Ma, and K. H. Kim, *Thin Solid Films*, 305, 201 (1997).