

GZO 타겟 결정성에 따른 박막의 전기적 광학적 특성

이규호¹, 김경환^{1,a}

¹ 가천대학교 전기전자공학과

A Study on Electrical, Optical Properties of GZO Thin Film with Target Crystalline

Kyu Ho Lee¹ and Kyung Hwan Kim^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering, Gacheon University, Seongnam 461-701, Korea

(Received January 4, 2012; Revised January 18, 2012; Accepted January 20, 2012)

Abstract: In this research, we prepared Ga doped zinc oxide(ZnO:Ga, GZO) targets each difference sintering temperature 700°C, 800°C, and doping rate 1 wt.%, 2 wt.%, 3 wt.%. The characteristics of thin film on glass substrates which deposited by facing target sputtering in pure Ar atmosphere are reported. Ga doped zinc oxide film is attracted material through low resistivity, high transmittance, etc. When prepared target powder's structure was investigated by scanning electron microscope, densification and coarsening by driving force was observed. For each ZnO:Ga films with a Ga₂O₃ content of 3 wt.% at input power of 45 W, the lowest resistivity of $9.967 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (700°C) and $9.846 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (800°C) was obtained. the carrier concentration and mobility were $4.09 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (700°C), $4.12 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (800°C) and $15.31 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (700°C), $12.51 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (800°C), respectively. And except 1 wt.% Ga doped ZnO thin film, average transmittance of these samples in the range 350 - 800 nm was over 80%.

Keywords: Ga doped zinc oxide, GZO, FTS, crystallinity, TCO

1. 서론

기존의 TCO (transparent conductive oxide)로써 사용되던 물질로써 ITO (indium tin oxide)는 우수한 전도성과 캐리어농도, 전자이동도로 인하여 애용되어 왔으나 스마트기기의 생산급증과 희귀금속인 인듐의 고갈로 인한 원가상승으로 인하여 이를 대체할 TCO 전극물질을 필요로 하고 있다. 또한 태양전지용 TCO의 경우 많은 양의 태양에너지를 흡수하기 위하여 LED (light-emitting diode)조명용 TCO와 달리 표면의 거칠기가 커야 한다는 것이 특징이지만 ITO의 경우 이러한 구조를 제작하기에는 많은 추가적인 식각

공정이나 화학적 처리가 필요하기 때문에 대량생산을 조건으로 하는 태양전지의 특성 상 단가 상승의 주범이 되고 있다 [1]. 때문에 ITO를 대체할 수 있는 물질에 대한 연구가 활발하다. 유력한 후보들 중에서 ZnO계 TCO는 넓은 밴드갭 (3.4 eV)과 ITO를 성공적으로 대체할 물질로써 주목받고 있다 [2]. 하지만 순수한 ZnO의 경우 높은 비저항과 낮은 캐리어농도로 인하여 이를 보상할 수 있는 알루미늄 [3], 인듐 [4], 갈륨 [5] 같은 도핑물질을 첨가하여야 한다. 알루미늄 (Al)은 낮은 비저항, 높은 전도성, 우수한 이동도로 인하여 많은 주목을 받아왔다. 하지만 몇몇 보고에서는 AZO (Al doped zinc oxide)박막의 성장 중에 높은 반응성에 의해서 급격한 산화현상이 일어날

가능성이 있음을 보여주고 있다 [6]. Ga의 경우 Zn와 원자반경이 비슷한 물질 [7]이기 때문에 다른 물질들에 비하여 반응성이 낮으며 산화현상에 대하여 좋은 내성을 가지고 있다. 거기다 GZO (Ga doped zinc oxide)는 열처리 온도, 도핑율, 가스유입량에 따라 우수한 성질을 가질 수 있는 것으로 연구되고 있다. 하지만 기존의 연구들의 경우 Ga이 도핑된 ZnO bulk 물질에 대한 소결온도에 따른 결정성의 변화가 제작된 박막의 특성에 어떠한 영향을 미치는지에 대해서는 보고된 바가 거의 없는 것으로 알려져 있다.

대향 타겟 스퍼터 (facing target sputtering)법 [8]은 대형화에 유리하고 상대적으로 다른 스퍼터 법에 비해 기관에 주는 데미지가 거의 없기 때문에 bulk 물질 자체의 결정성의 변화에 따라 박막의 특성변화를 관측할 수 있을 것으로 보인다. 이번 실험에서는 갈륨이 1 wt.%, 2 wt.%, 3 wt.%가 도핑된 ZnO bulk를 결정성의 차이가 생기는 700℃, 800℃에서 소결시켜 서로의 결정성이 크게 다른 타겟으로 제작하여 이를 대향 타겟식 스퍼터링 시스템을 이용하여 전력 조건별로 박막을 증착시키고 증착된 박막들의 전기적 광학적 구조적 특성을 분석해 보았으며 이 데이터를 이용하여 태양전지용 박막으로 사용될 수 있는 우수한 특성을 가지는 박막에 대하여 고찰해 보았다.

2. 실험 방법

2.1 타겟의 제작

대향타겟 스퍼터링 기술을 이용하여 GZO 전도성 산화물 박막을 형성하기 위하여 Ga가 일정수준으로 도핑된 ZnO 타겟을 제작하였으며 제작공정에 대한 순서도를 그림 1에 나타내었다. 결정성이 ZnO 타겟은 Sigma aldrich사의 순도: 99.99%, 입자 크기 : 1 μm의 ZnO 분말과 같은 회사의 같은 입자 크기, 순도 : 99.99%, Ga₂O₃를 원료로 하여 제작하였다. 입자 크기가 소결에 적합한 크기이므로 원료 혼합을 목적으로 하여, 계산된 양의 Ga₂O₃ 분말과 ZnO 분말을 플라스틱 용기에 담아 용해에 영향을 미치지 않는 이소프로필 알코올을 넣어 24시간 동안 습식 불 밀링을 실시하였다. 이후 상압 퍼니스에서 600℃에서 2시간 동안 번아웃 공정을 실시하여 타겟에 남아있는 불순물 등을 제거하였다. 불순물이 제거된 GZO분말은 2 inch 크기의 디스크 (disk)형태의 타겟을 얻기 위하여 ZnO

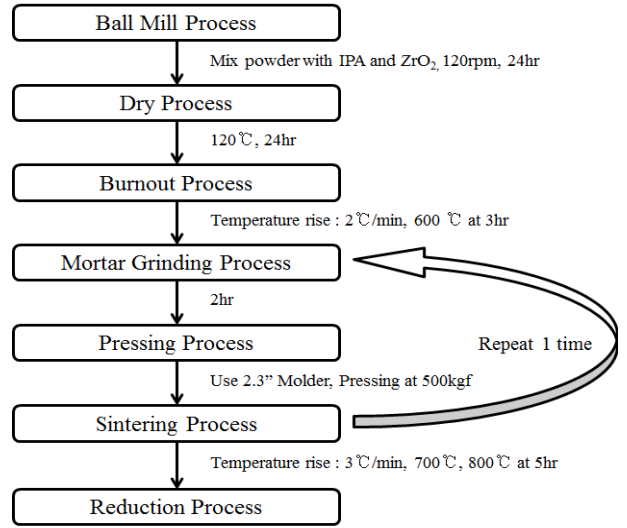


Fig. 1. Preparation process of Ga doped zinc oxide targets.

분말을 직경 2.3인치의 몰드 (mold)에 넣어 유압 프레스기를 이용하여 500 kg/cm²의 힘으로 일축 가압 성형을 실시하였다. 제작된 2.3인치의 성형체는 소결공정전 PVA (polyvinyl acetate)의 안정화를 위해 6시간 동안 상온에서 건조하였고, 건조된 성형체는 직경 2.5인치의 비슷한 크기의 고순도 알루미늄 도가니에 넣어 상압 전기로에 넣었다. ZnO 용융 온도는 1,975℃로 매우 안정하지만 소결에 세심한 주의를 기울였고, 성형체는 상압 전기로에서 승온 속도 3℃/min로 700℃, 800℃의 온도에서 5시간 동안 1차 소결하여 2 inch (약 5 cm)의 ZnO:Ga 베이스 타겟을 제작하였다. 제작된 타겟은 잔류응력에 대한 안정화와 노듈 (nodule) 발생을 줄이기 위하여 재분쇄된 후 다시 성형하여 동일한 온도에서 2차 성형을 실시한 후 DC스퍼터 공정에 사용할 수 있는 알맞은 저항 특성이 되도록 진공 분위기 퍼니스에서 수소분위기로 약 5시간 동안의 환원 공정을 거쳐 완성되었다. 타겟은 Ga의 도핑율이 각각 1, 2, 3 wt%인 700℃, 800℃ 소결타겟을 각각 2개 씩 총 18개를 제작하였으며 제작된 타겟은 구리 백플레이트에 실버페이스트를 이용하여 부착시켰다.

2.2 박막의 증착

ZnO:Ga 박막을 성장시키기 위한 기관으로는 martenfield 글래스기관을 사용하였다. 기관의 세척은 표면의

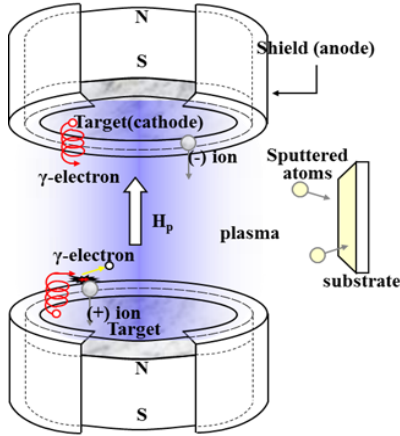


Fig. 2. Schematic of FTS system.

Table 1. Sputtering conditions of GZO thin films.

Deposition Parameter	Sputtering Conditions
Material of targets	ZnO:Ga(Ga ₂ O ₃ = 1, 2, 3 wt.%, 2 inch)
Substrate	Slide Glass
Base pressure(torr)	2×10^{-6} torr
Ar Gas flow	10 sccm
Working pressure(torr)	1 mtorr
Substrate temperature	Room temperature(R.T.)
Input DC power	45~70 W
Film thickness	100 nm

particle과 유기물을 제거하기 위해 30분씩 초음파 세척을 IPA, DI water 순으로 실시하였고, 질소 가스로 건조시켰다.

스퍼터링 타겟의 준비는 ZnO (99.999%) 분말에 Ga₂O₃ 분말 (99.995%)을 1 wt%, 2 wt%, 3 wt%를 혼합한 타겟으로 준비하고 이를 대향 타겟 스퍼터를 이용하여 45~70 W까지 전력 조건별로 증착을 실시하였다. 자세한 증착조건은 표 1에 나타내었다.

그림 2는 대향 타겟 스퍼터링 장치의 구조를 나타내고 있다. 만들어진 GZO 박막의 특성은 hall-effect measurement, AFM (atomic force microscope), XRD (x-ray diffractometer), FESEM (field emission scanning electron microscope), UV-VIS spectrometer로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

GZO타겟 결정성의 변화를 알아보기 위해서 혼합 분말의 소결온도와 도핑비율을 조건으로 하여 제작된 타겟은 스퍼터의 직경에 알맞은 형태로 깎아내었다. 깎아낸 분말들은 쪼개짐 및 깨짐 특성을 관찰하기 위해서 추가적인 분쇄과정을 거치지 않고, 주사 전자 현미경 (SEM)을 이용하여 각 샘플의 쪼개짐 및 깨짐 형태를 관찰하고 HR-XRD(High Resolution X-ray diffractometer)를 이용하여 결정성을 비교하였다. 그림 3에서 700°C에서 소결된 입자 (a)의 경우 둥그스름한 형태의 깨짐 (uneven fracture)을 관측하였으며 800°C의 경우 각 입자들이 120°의 접촉각을 가지는 벽개면 (cleavage plane)을 확인할 수 있었다. 800°C에서 소결된 타겟 입자는 700°C에서 소결된 타겟 입자의 경우와 달리 각 결정들이 성장하여 서로 이어진 것으로 볼 수 있다.

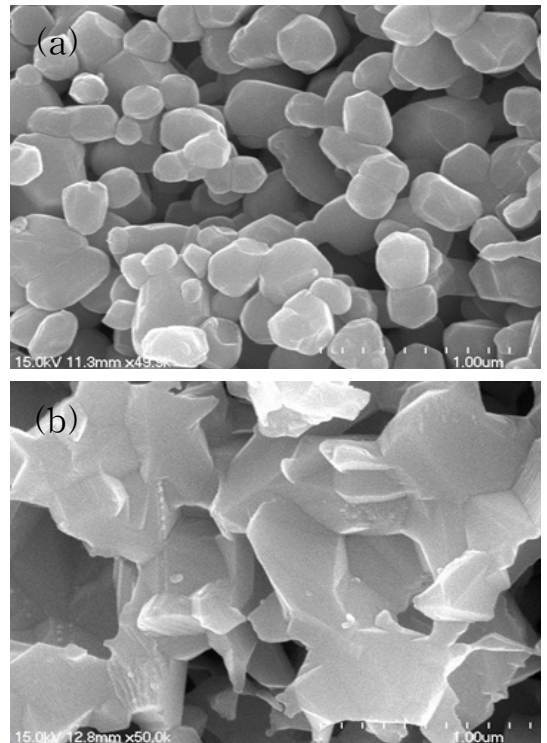


Fig. 3. SEM micrograph of Ga doped ZnO target's powder: (a) sintered at 700°C (b) sintered at 800°C.

또한 HR-XRD를 통하여 GZO타겟 입자의 결정성을 평가한 결과 그림 4 처럼 800°C에서 소결된 입자

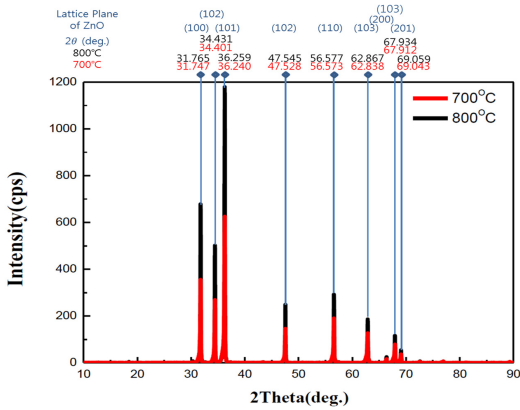


Fig. 4. HR-XRD image of Ga doped ZnO target's powder: main peak(ZnO-Hexagonal).

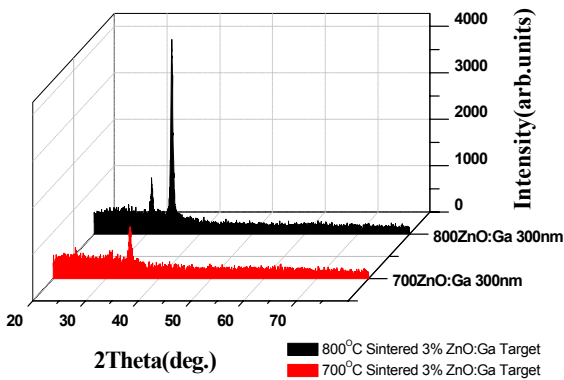


Fig. 5. XRD image of GZO thin film (thickness : 300 nm).

의 intensity가 훨씬 강하게 나타났으며 이는 물질 내의 드라이빙 포스에 의한 결정의 성장과 치밀화가 발생한 것으로 볼 수 있다.

그림 5은 표 1에서의 조건으로 제작된 GZO 박막의 구조적 특성을 알아보기 위한 XRD 분석 결과이다. 100 nm급의 박막을 제작하여 XRD 패턴을 측정할 경우 너무 낮은 피크 수치에 의해 제대로 된 박막의 구조적구성을 알아보기가 힘들기 때문에 각 소결온도 조건에 따라 300 nm의 두께를 가지는 XRD 측정용 GZO 박막을 별도로 제작하였다. 제작된 박막의 XRD 패턴은 그림에 보이는 바와 같이 700°C에서도 소결된 타겟을 이용하여 제작된 박막의 경우 34.56°에서 ZnO [002] 피크가 관측되었으며 800°C에서 소결된 타겟을

Table 2. Structural parameters for the GZO samples (thickness: 300 nm) obtained from AFM, XRD measurement.

Sintered temperature (°C)	rms Surface roughness (nm)	XRD (002) FWHM (deg.)
700	8.16	2.38
800	13.48	1.87
Commercial	6.21	1.13

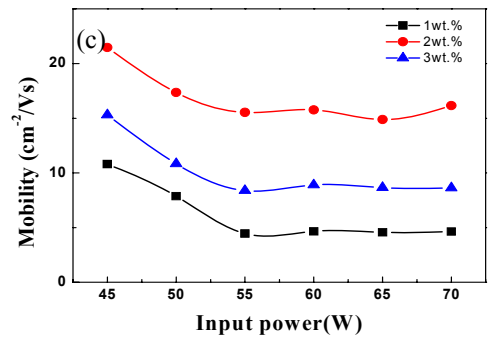
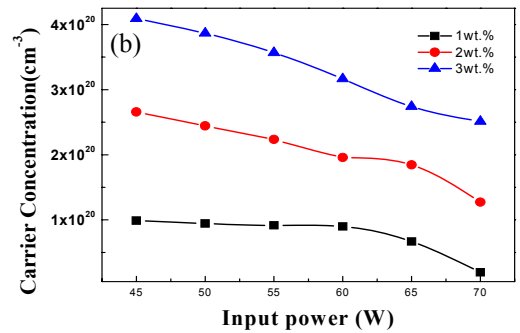
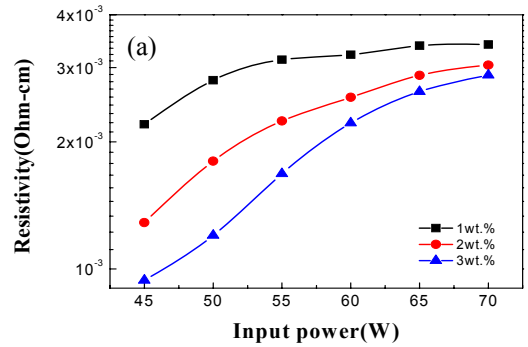


Fig. 6. Electrical properties of GZO thin films deposited by target which was sintered in 700°C.

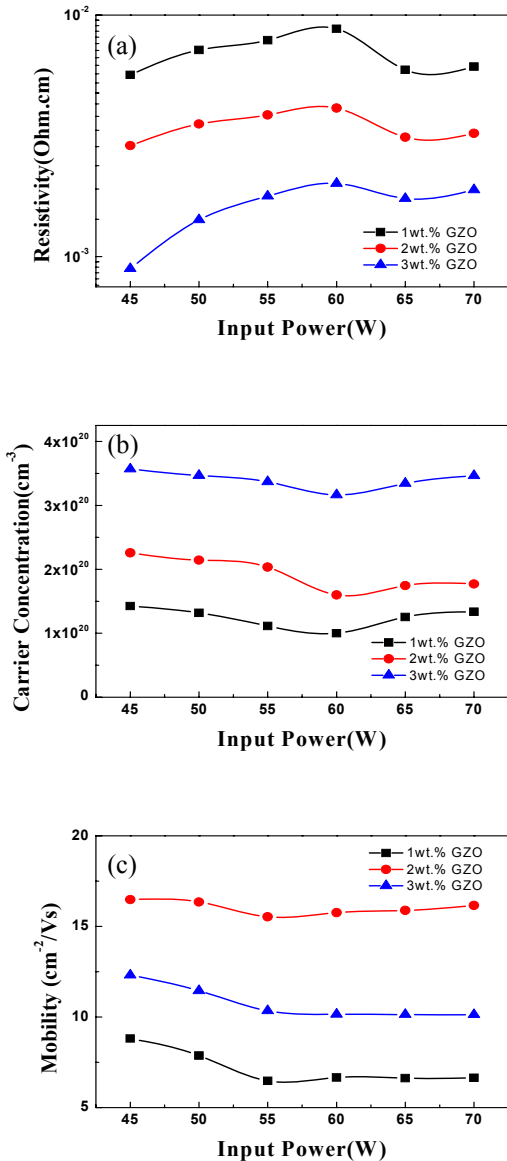


Fig. 7. Electrical properties of GZO thin films deposited by target which was sintered in 800 °C.

이용한 박막의 경우 34.8°에서 ZnO[002] 피크가 관측된 것 이외에도 30.94°에서 ZnO[100] 피크가 관측되었다. 이는 증착된 박막의 결정성에 스퍼터 타겟 bulk 자체의 결정성이 연관될 수 있음을 유추할 수 있었다.

표 2는 제작된 300 nm GZO 박막에 대한 표면 거칠기를 비교한 것이다. 그 결과 800 °C에서 소결된 박

막의 거칠기는 700 °C 조건보다 거친 것을 볼 수 있으며 또한 일반적인 GZO 박막보다도 거친 표면을 얻을 수 있었다.

그림 6과 그림 7은 소결온도 조건에 따라 제작된 타겟을 대향타겟 스퍼터를 이용하여 투입전력에 따라 각각 두께 100 nm를 증착한 후 홀효과 측정기를 이용하여 그 전기적 특성을 측정된 것이다. 그림에서와 같이 투입전력이 증가함에 따라 모든 샘플의 비저항은 모두 증가하는 형태를 보여주었다. 이는 스퍼터 입자들이 가지는 물리 에너지 (kinetic energy) 증가로 인한 격자구조의 변화로 볼 수 있다. 높은 물리 에너지를 가지고 기판에 입사되는 입자들은 기판에 증착된 물질에 파고드는 침입형 결함을 발생시키거나 증착된 물질을 재 스퍼터링하여 표면의 결정성을 떨어뜨리게 된다. 이러한 현상은 입사에너지가 약 30 eV 이상일 때부터 발생하게 되는데 일반적인 마그네트론 스퍼터의 경우 50 eV 이상의 높은 에너지를 가지는 입자가 입사되기 때문에 이러한 결정성의 변화는 피할 수 없게 되어 현재 기판 데미지를 줄이기 위한 방법으로서 전원소스에 DC바이어스를 추가하거나 기판 측에 자계바이어스를 추가하는 방식으로 물리 에너지를 줄이는 연구들이 진행 중이다. 대향타겟식 스퍼터링 방식의 경우 플라즈마가 마주보는 타겟 사이에 한정되어 기판에 충돌하는 입자의 에너지가 다른 방식에 비하여 적은 편이지만 기판측으로 입사하는 작은 수치의 자속가 존재하고 있어 10~20 eV 정도의 물리 에너지가 기판에 입사되며 유기 물질이나 단결정 물질기판의 경우 에너지의 증가에 따라 기판 특성이 변화하는 것이 보고되어 있다 [9,10].

증착된 박막들은 도핑비율의 증가에 따라 일정한 규칙성을 가진 형태의 전기적 특성을 보여주고 있으며 3%의 Ga이 도핑된 샘플들이 45 W에서 가장 낮은 비저항 값인 $9.967 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (700 °C), $9.846 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (800 °C)을 나타내었으며 비저항 값은 Ga 도핑비율에 반 비례하였음을 볼 수 있었다.

하지만 캐리어농도와 모빌리티의 변화의 경우 많은 차이를 보이고 있는데 700 °C조건의 박막의 경우 투입전류의 증가에 따라 명확한 형태의 캐리어농도 감소가 그래프에서 보여지고 있는 반면에 800 °C조건의 샘플의 경우 투입전류의 증가에 따라 캐리어농도의 감소나 전자 이동도의 감소가 나타나지 않은 것을 볼 수 있다. 이는 800 °C 샘플군이 결정성이 강하기 때문에 스퍼터 입자의 물리 에너지의 증가에 따른 격자 내 격자손상에 대해 강한 내성을 가지고 있는 것으로 볼 수 있다. 전자이동도의 경우 Ga의 도핑율이 2%인 경우 가장 우수한 수치

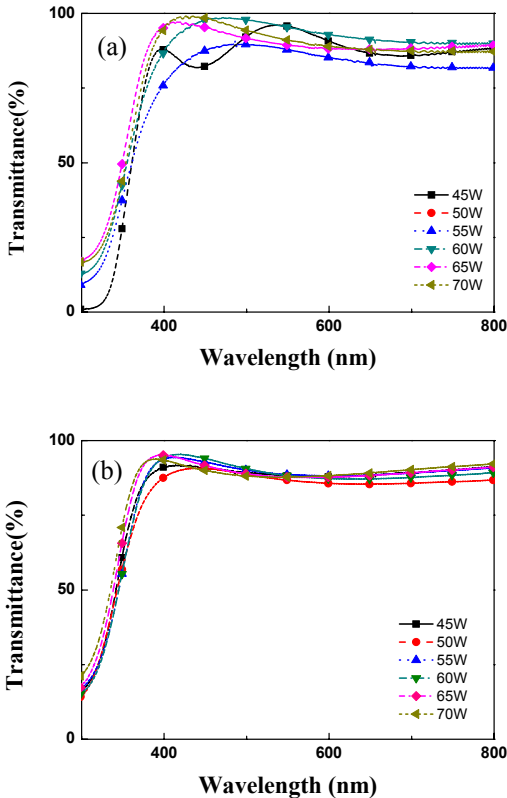


Fig. 8. Transmittance Dependence of ZnO:Ga thin films prepared at different sintering temperature: (a) 700°C, (b) 800°C.

인 $21.48 \text{ cm}^{-2}/\text{V} \cdot \text{s}$ (700°C), $16.48 \text{ cm}^{-2}/\text{V} \cdot \text{s}$ (800°C)을 보여주고 있다.

그림 8은 투입전력에 따른 투명도의 변화를 나타내고 있다. 모든 샘플들은 80% 이상의 우수한 투과도를 보여주고 있으나 700°C 조건의 샘플들의 경우 투입전력이 증가함에 따라 빛을 투과시키는 대결에서의 패턴이 단파장 영역대로 시프트해 들어오는 것이 관측되었고 800°C 조건들의 샘플들은 투입전력이 증가에 무관한 투과도를 나타내고 있었다. 이는 Moss-Burstein effect에 의해서 인데 GZO 같이 10^{20} cm^{-3} 이상으로 높은 캐리어농도 특성을 보이는 물질들은 캐리어 수의 변화가 전도대를 관통하는 페르미 에너지를 변형시키기 때문이다 [11]. 이는 700°C 조건 샘플에서는 분자구조 내의 캐리어를 담당하는 산소공공이 투입전력의 상승에 따라 분자구조에 손상을 입어 결정이 작아진 것을 의미하지만 800°C의 경우 강한 결정성을 띄고 있기 때문에

분자구조가 스퍼터 입자의 물리 에너지의 증가에 따른 손상을 상대적으로 적게 입었다는 것을 예측할 수 있으며 전기적 특성에서 캐리어농도가 변하지 않았던 것과 관계된다.

또한 표면의 거칠기가 증가할수록 빛의 산란이 많아지게 되기 때문에 800°C 조건의 박막이 700°C 조건의 박막보다 투명도가 감소하게 되는 것을 볼 수 있다. 광산란이 우수한 박막은 태양전지의 효율을 증가시킬 수 있는 요소 중에 하나이기 때문에 800°C 조건의 박막은 태양전지에 적용하기에 우수한 특성을 보여주고 있다 [12].

4. 결론

본 실험에서는 Ga를 도핑한 n형 ZnO 박막을 대향 타겟식 스퍼터를 사용하여 성장하였다. 공정 조건은 Ga_2O_3 함량이 1~3 wt%인 섞인 ZnO 타겟을 만들고 이를 700°C, 800°C의 소결조건으로 나누어 제작한 후 유리기판 위에 전력조건을 변화시키면서 증착시켰다. 모든 박막들은 85% 이상의 우수한 투과도를 보이고 있으며 45 W에서 제작된 박막이 가장 우수한 비저항 값인 $9.967 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (700°C), $9.846 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (800°C)을 나타내었다. 또한 전체적으로 도핑농도에 반비례한 비저항과 도핑농도에 비례한 캐리어농도를 보여주었다. 성장된 ZnO:Ga 박막 중 800°C에서 소결된 타겟을 사용해 증착한 박막은 강한 결정성을 보여주었으나, 700°C에서 소결된 타겟을 사용하여 증착한 박막은 상대적으로 매우 약한 결정성을 보이는 박막이 형성됨을 볼 수 있었다. 또한 제작된 타겟으로 제작된 박막의 전기적 특성을 보면 700°C 조건 샘플의 경우 투입전력이 증가함에 따라 캐리어농도와 전자이동도에 대한 감소가 관찰되었지만 결정성이 향상된 800°C에서 소결된 타겟을 이용한 샘플의 경우 전력조건 변화에 대하여 캐리어농도나 전자이동도에 대한 변화가 매우 적었음을 볼 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제와 (No. 200914010100060) 2012년도 가천대학교 교내연구비 지원에 의한 결과입니다.

REFERENCES

- [1] R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, and Y. Takahashi, *J. Appl. Phys.*, **83**, 2631 (1998).
- [2] F. Cooray, K. Kushiya, A. Fujimaki, I. Sugiyama, T. Miura, D. Okumura, M. Sato, M. Ohshita, and O. Yamase, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **49**, 291 (1997).
- [3] G. L. Harding, B. Window, and E. C. Horrigan, *Sol. Energy Mater.*, **22**, 69 (1991).
- [4] A. Suzuki, T. Matsushita, N. Wada, Y. Sakamoto, and M. Okuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L56 (1996).
- [5] B. M. Ataev, A. M. Bagamadova, A. M. Djabrailov, V. V. Mamedov, and R. A. Rabadanov, *Thin Solid Films*, **260**, 19 (1995).
- [6] V. Assuncao, E. Fortunato, A. Marques, H. Aguas, I. Ferreira, M. E. V. Costa, and R. Martins, *Thin Solid Films*, **427**, 401 (2003).
- [7] K. Yim, H. W. Kim, and C. Lee, *J. Mater. Sci. Technol.*, **23**, 108 (2007).
- [8] N. Matsushita, K. Noma, S. Nakagawa, and M. Naoe, *Int. Conference on Ferrites*, **6**, 428 (1992).
- [9] Housei Akazawa, *Applied Physics Express*, **2**, 081601 (2009).
- [10] H. Lei, K. Ichikawa, M. H. Wang, Y. Hoshi, T. Uchida, and Y. Sawada, *IEICE Transactions on Electronics*, **E91.C**, 1658 (2010).
- [11] T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. London, Sect.*, **B67**, 775 (1954).
- [12] J. Krč, M. Zeman, A. Čampa, F. Smole and M. Topič, *MRS Symp. Proc.*, **910**, 0910-A25-01 (2006).