

## 대향 타겟식 스퍼터링 방법에 의해 성막된 Ga-doped ZnO 박막의 전기 광학적 성질

최명규<sup>1</sup>, 배 강<sup>1,a</sup>, 서성보<sup>1</sup>, 김동영<sup>1</sup>, 김화민<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 대구가톨릭대학교 전자공학과

<sup>2</sup> 대구가톨릭대학교 에너지신소재공학과

### The Electrical and Optical Properties of Ga-doped ZnO Films Prepared by Using Facing Target Sputtering System

Myung Gyu Choi<sup>1</sup>, Kang Bae<sup>1,a</sup>, Sung-Bo Seo<sup>1</sup>, Dong-Young Kim<sup>1</sup>, and Hwa-Min Kim<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Electronics Engineering, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702, Korea

(Received March 19, 2013; Revised April 2, 2013; Accepted April 2, 2013)

**Abstract:**  $(\text{Ga}_2\text{O}_3)_x(\text{ZnO})_{100-x}$  (GZO) films were prepared at room temperature by using a facing target sputtering (FTS) system and their electrical resistivities were investigated as a function of the  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  content. The GZO film with an atomic ratio of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  of  $x = 7$  wt.%, shows the lowest resistivity of  $7.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ . The GZO films were also prepared at various substrate temperatures from room temperature to  $300^\circ\text{C}$ , and their electrical resistivity was found to be improved as the substrate temperature was increased. A very low resistivity of  $2.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  that is almost comparable with that of ITO film was obtained in the GZO films prepared at the substrate temperature of  $300^\circ\text{C}$  by using the FTS.

**Keywords:**  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , ZnO thin film, Facing target sputtering, Electrical and optical properties, Resistivity, Hall effect, Substrate temperature

#### 1. 서론

투명전도 (transparent conducting oxide, TCO) 박막은 터치 패널, 평판디스플레이, 그리고 태양전지와 같은 광전소자의 전극으로 널리 사용된다. 최근 불순물이 첨가된  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , 그리고 ZnO와 같은 산화물들이 TCO 물질로서 많이 사용되고 있다. 그러나 이

러한 물질들은 다양한 환경에서의 화학적 또는 열적 불안정성 때문에 그들의 응용에 있어서 많은 제약을 받는다 [1-5].

현재 가장 널리 사용되고 있는 TCO 박막은 스퍼터링 방법으로 성막된 인듐 주석 산화물 (indium tin oxide, ITO) 박막이지만, 향후 몇 년 내에 인듐의 고가 가격이 예상되고 있어 ITO의 가격은 계속 폭등할 것으로 여겨진다. 특히, a-Si 박막태양전지의 전극으로는 주로  $\text{SnO}_2:\text{F}$  또는 ITO 박막이 사용되고 있으나 수소 플라즈마에 의한 불안정성이나 높은 증착 온도 등이 문제점으로 부각되고 있다 [6]. 최근 이를 대체하기 위한 다양한 투명전도박막이 개발되고 있으며, 특히

a. Corresponding author; [baekg@cu.ac.kr](mailto:baekg@cu.ac.kr)

Copyright ©2013 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.

ZnO를 기반으로 하여 다양한 불순물이 도핑된 투명 전도박막들이 많은 관심을 받고 있는데, 이는 ZnO가 값이 싸고 매장량이 풍부하며, 대면적 코팅, 자외선 영역의 광 흡수, 수소 플라즈마에 대한 안정성이 매우 높으며, 저온성막이 가능하기 때문이다. 또한 다양한 소량의 금속 (In, Al, Ga, Si, Ti...) 첨가에 의해 ZnO 박막의 전기적 특성을 쉽게 향상시킬 수 있는 장점이 있기 때문에 관련 연구가 많이 이루어지고 있다 [7-12].

본 연구에서는 ZnO를 기반으로 하여 Ga이 도핑된  $(\text{Ga}_2\text{O}_3)_x(\text{ZnO})_{100-x}$  (GZO) 투명 전도 박막들을 대향 타겟식 스퍼터 공정에 의해서 제작하였으며, 이들 박막들의 전기적 특성과 광학적 특성 그리고 구조적 특성들이 조사하였다. 특히, 기판온도가 GZO 박막들의 전기적 특성에 미치는 영향을 GZO 박막의 구조적 변화와 연계하여 조사함으로써 투명전도성 GZO 박막의 최적 공정 조건을 제시하고, GZO 박막이 기존의 ITO 박막을 대체할 수 있는 가능성을 제시하고자 한다.

## 2. 실험 방법

그림 1은 본 연구를 위해 직접 제작한 대향 타겟식 스퍼터링 시스템 (facing target sputtering system, FTS)을 나타낸 것이다. 그림 1(b)와 1(c)에서와 같이 3인치 원형 타겟 두 개를 수평방향으로 대향시키고, 타겟의 뒷면에는 3,000 gauss의 영구자석을 장착하였다. 기판 홀더는 그림 1(d)에서 보는 바와 같이 대향 타겟 사이의 수직 방향에 설치하였다. 다양한 공정 특성을 조사하기 위해 타겟과 타겟 (T-T) 그리고 타겟과 기판 (T-S) 사이의 거리를 자유롭게 변화시킬 수 있도록 설계하였으며, T-T와 T-S에 대한 정의를 그림 1(d)에 나타내었다. 다양한 공정을 통해서 본 장치의 최적 증착 조건은 T-T와 T-S가 각각 120 mm와 90 mm인 경우로 확인되었으며, 모든 GZO 박막들은 이 최적 조건에서 제작되었다.

박막을 증착하는 동안 진공 챔버 내부는 dry 펌프와 turbo molecular 펌프를 사용하여  $10^{-7}$  Torr의 진공까지 유지할 수 있도록 고안되었다. 플라즈마용 활성화 가스는 Ar을 그리고 반응용 가스로는 산소 또는 질소를 미세유량 자동조절 밸브 (mass flow-controller, MFC)를 사용하여 gas의 양을 0~200 sccm까지 조절이 가능하도록 하였다. 그리고 기판의 온도를 조절할 수 있도록 카본 히터를 기판 뒤에 부착하였다. 전원공

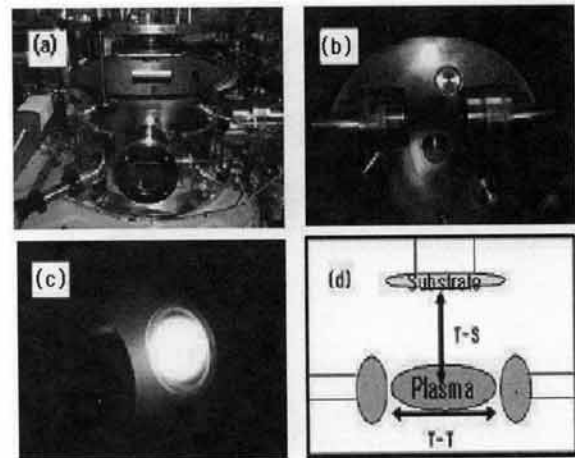


Fig. 1. A diagram of (a) FTS apparatus, (b) the faced two cathodes with a circular type, (c) the plasma formed between the faced two targets and (d) a diagram of the definition for T-T and T-S.

급 장치로는 pulsed DC를 사용하여 bipolar, unipolar, DC 모두 사용할 수 있도록 설계하였다.

GZO 박막을 제작하기 위한 스퍼터용 타겟은 일본 고순도사의 4N(99.99%)분말을 사용하여  $(\text{Ga}_2\text{O}_3)_x(\text{ZnO})_{100-x}$ , ( $x = 3, 5, 7, 9$  wt.%)의 다양한 성분을 갖도록 혼합하였으며, 이 혼합된 분말들 상에서 습기를 제거하기 위하여 진공 오븐을 사용하여  $150^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 열처리한 후 볼밀 (ball mill)에 의해 2시간 동안 혼합한 후  $600^\circ\text{C}$ 에서 60분 동안 다시 열처리하였다. 열처리된 혼합분말은 다시 핸드밀과 볼밀 방법으로 24시간 동안 교반 및 분쇄 작업을 반복하고,  $1,200 \text{ kg} \cdot \text{weight}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 두께 5 mm 지름 3인치의 원형 디스크 형태로 압착한 후에  $250^\circ\text{C}$ 와  $500^\circ\text{C}$ 에서 각각 1시간 씩 소결 과정을 거쳐 고형화하였다. 기판으로는 유리 (soda lime glass)를 사용하였으며, 박리, 핀홀 등의 현상과 막의 부착성 저하의 요인이 되는 불순물을 제거하기 위하여 알코올 증류수에 의한 열 세척과 초음파 세척을 반복하였다. 세척한 기판은 마주하고 있는 두 타겟과 수직인 방향에 있는 기판 홀더에 장착하였다. 이 때 T-S와 T-T는 각각 90 mm와 120 mm를 유지하였으며, 타겟 표면의 불순물과 산화층을 제거하기 위하여 매 증착 시 40 sccm의 Ar 가스를 유입하여 10분 동안 pre 스퍼터링을 실시하였다. 챔버 내의 초기 진공도는  $10^{-5}$  Torr이었으며, 활성화 가스로는 Ar 가스를 유입시켜 진공도를  $2 \times 10^{-3}$  Torr로 일정하게 유지하면

서 증착을 시작하였다. 모든 박막들은 순수한 Ar 분위기에서 100 nm~500 nm 범위의 두께를 갖도록 제작하였다. 이 때 기판 온도는 상온에서 300℃까지 변화를 주었으며, 인가된 고주파 전력은 pulsed DC bipolar 100 W이다.

증착된 박막들에 대한 전기적 특성으로는 Lonesta-EP 장치 (Mitsubishi Chemical Co.)를 사용해 4-point probe 법에 의한 면저항 (sheet resistance)을 박막 두께와 기판 온도 도핑량의 함수로 측정하였으며, Van der paw 방법을 이용한 Hall effect 측정으로부터 GZO 박막의 이동도와 캐리어 농도를 분석하였다.

광학적 특성으로는 UV-VIS. Spectrophotometer (Shimadzu, Japan)를 사용해 250~1,000 nm 파장 범위에서 광투과도를 측정하고, 이로부터 광학적 밴드갭 (optical band gap)을 계산하였다. 그리고 박막들의 결정성과 표면 미세구조 분석으로는 각각 XRD (X-ray diffraction, Rikagu, Japan)에 의한 회절 패턴과 AFM (atomic forced microscope, Digital Instrument Co.) 이미지와 SEM (scanning electromicroscopy, Hitachi, Japan) 이미지를 관측하였다. 성장된 GZO 박막들의 두께 측정은  $\alpha$ -step (VEECO Co.)을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 상온에서 제작된 다양한 성분비를 갖는  $(\text{Ga}_2\text{O}_3)_x(\text{ZnO})_{100-x}$  박막들의 면저항을 박막의 두께 함수로 나타낸 것이다. 일반적으로 두 접촉사이에 놓인 박막의 저항은 식 (1)과 같이 주어진다.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S} \quad (1)$$

여기서 S는 기하학적 인자로 막의 단면적, l은 길이,  $\rho$ 는 저항률 (비저항)이다.

$$R = \frac{\rho}{t} \cdot \frac{l}{b} \quad (2)$$

만약  $l = b$ 이면 식 (3)으로 주어진다.

$$R = \frac{\rho}{t} = R_s \quad (3)$$

여기서,  $R_s$ 를 면저항이라 부르고, 단위는  $\Omega/\square$ 로 나

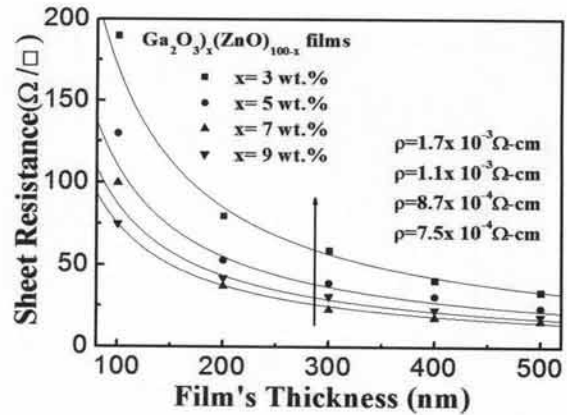


Fig. 2. Sheet resistance as a function of film's thickness for GZO films with difference  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  content prepared at room temperature.

타낸다. 이 면저항은 유사한 조건에서 증착된 같은 물질의 막을 비교하는데 유용하게 사용되는데 막의 두께와 면저항을 알면, 저항률은 식 (4)와 같이 주어진다.

$$\rho = dR_s \quad (4)$$

또한, 박막의 면저항  $R_s$ 는 박막의 두께에 반비례하며, 비저항과의 관계식은 식 (5)와 같이 주어진다.

$$\rho = R_s/t \quad (5)$$

여기서,  $R_s$ 과  $t$ 는 각각 박막의 면저항과 두께이고,  $\rho$ 는 박막의 비저항을 나타낸다. 따라서 그림 2에서 보듯이 GZO 박막의 면저항은 두께가 증가할수록 현저하게 감소한다. 모든 두께에 대해서  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 의 도핑량이 증가할수록 면저항이 감소하여,  $x = 7$  wt.%일 때 가장 큰 면저항을 나타낸다. 이러한 결과는 ZnO에  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 를 첨가하면 입계에  $\text{Ga}^{3+}$ 이온으로 도핑되어 도너로 기여하므로 ZnO 입자 내의 도너의 상태 밀도를 증가시켜 전기적 특성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.

반면,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 의 도핑농도가 7 wt.% 이상일 경우에는 면저항이 다시 증가한다. 이는 과도핑된 Ga 원자들이 ZnO 격자 내에서 불완전한 원자 결합에 의해 트랩준위를 형성하게 되며 이것이 GZO 박막의 이동도에 영향을 주게 된다. 따라서  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  함량이 7 wt.% 이상일 때 이동도 감소는 트랩준위의 생성과

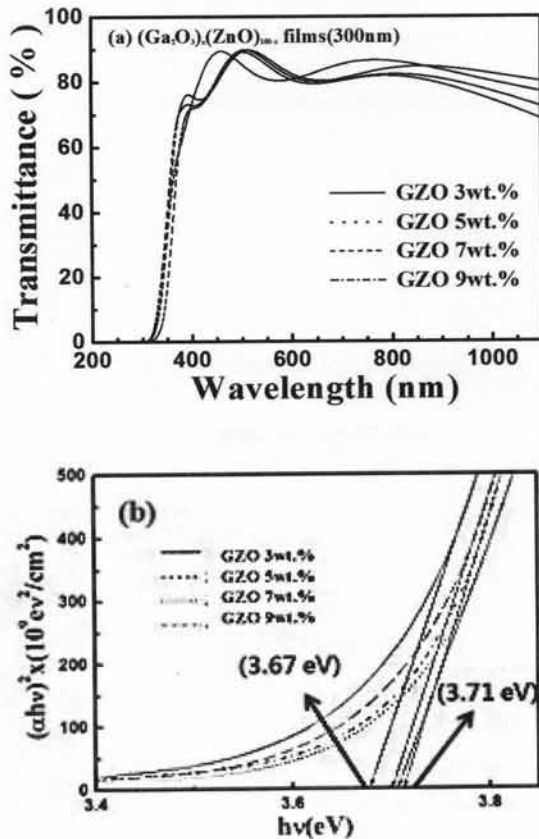


Fig. 3. (a) Optical transmission spectra and for 300-nm-thick GZO films with various Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content prepare at room temperature by using FTS system and (b) a plot of (αhν)<sup>2</sup> vs. hν, calculated from the optical transmittance spectra.

중성 불순물의 산란 중심의 증가에 기인한 것이라 여겨진다 [13].

한편, 그림 2에 나타낸 실선 (solid line)들은 앞에서 제시한 비저항 관련 식  $\rho = R_s/ts$ 을 사용하여 임의의 비저항을 변화시키면서 면저항에 대한 실험 결과들과 fitting하여 나타낸 면저항의 두께 의존도를 나타낸 이론값들이다. 이 때 결정된 비저항 (resistivity) 값들을 그림에 나타내었다. x= 7 wt.%에서 최저 비저항은  $7.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 로 계산되었다.

그림 3(a)는 상온에서 제작된 두께 300 nm를 가지는 GZO 박막들의 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분에 따른 광 투과도의 변화를 나타낸 것이다. 각 박막들은 두께가 같기 때문에 가시광 영역에서 Bragg 반사에 의한 광투과율의 최대와 최소에 의한 진동피크들이 거의 비슷한 것

을 보여주며, 가시광 영역에서 평균 투과율이 약 83% 이상의 매우 우수한 광 투과 특성을 보여주고 있다. 광 투과도 스펙트럼의 흡수단 (absorption edge) 영역에서의 광 투과율 (T)는 식 (6)과 같이 주어진다.

$$T = A \exp(-\alpha t) \tag{6}$$

여기서, A, α 그리고 t는 각각 상수, 흡수계수, 그리고, 박막의 두께를 나타낸다. A는 흡수단에서는 거의 1이기 때문에 박막의 두께를 알면, 식 (6)을 이용하여 α를 구할 수 있다. 그리고 직접천이에 대한 α와 입사광의 에너지 hν 사이의 관계식 (7)로부터 각 박막들의 광학적 밴드갭 (optical band gap), E<sub>opt</sub>를 구할 수 있다

$$(\alpha h\nu)^2 = A'(h\nu - E_{opt}) \tag{7}$$

그림 3(b)에서 보여주는 (αhν)<sup>2</sup> 대 hν의 그래프 (Tauc plot)에 나타나는 직선 부분을 연장하여 hν축과 교차하는 점으로부터 광학적 밴드갭을 구할 수 있다 [14]. GZO 박막의 광학적 밴드갭은 그림 3(b)에서 보는 바와 같이 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 도핑량이 증가함에 따라 3.67 eV에서 3.71 eV로 약간씩 증가하는 것으로 나타나는데 이는, 캐리어 농도가 증가하기 때문인 것으로 설명될 수 있으며, Burnstine Moss 효과로 알려져 있다. 광학적 밴드갭의 증가치 ΔE<sub>opt</sub>는 식 (8)과 같이 주어진다.

$$\Delta E_{opt} = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} N^{\frac{2}{3}} \tag{8}$$

여기서, ħ는 Planck 상수이고, m\*는 전자의 유효 질량 (effective mass)이다. 식 (4)로부터, 캐리어 농도, N이 증가함에 따라 광학적 밴드갭이 커짐을 알 수 있다. Ga의 도핑량 증가에 따른 캐리어 농도 증가는 그림 4에서 확인할 수 있다.

그림 4는 상온에서 제작된 300 nm 두께의 GZO 박막들에 대해서 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 도핑량의 함수로 나타낸 캐리어 농도와 홀 이동도의 변화이다. Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도가 7 wt.% 일 때 도핑량이 증가함에 따라 캐리어농도와 이동도가 함께 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 앞에서 설명한 도핑량 증가에 따른 광학적 밴드갭의 증가가 캐리어농도 증가로서 설명된 Burnstine Moss 효과

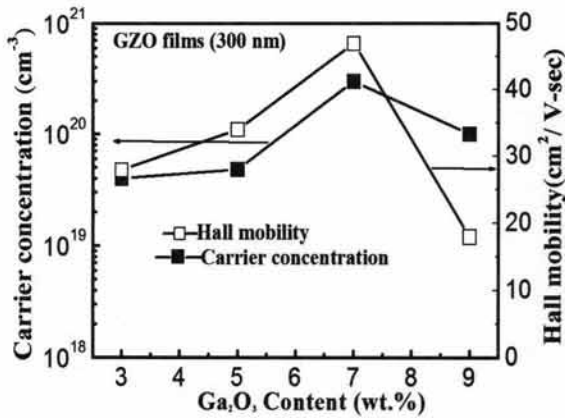


Fig. 4. carrier concentration and Hall mobility as a function of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content for 300-nm-thick GZO films at prepared at rom temperature.

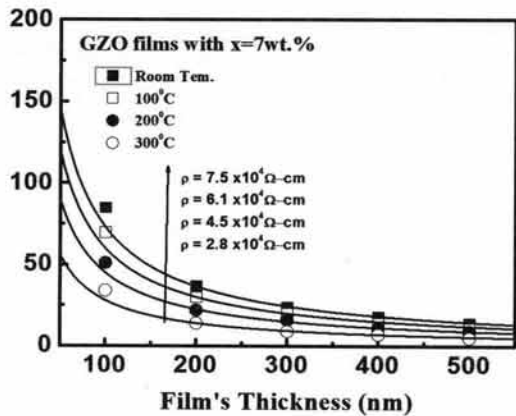
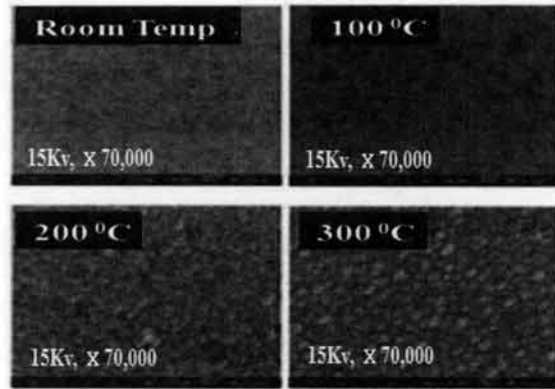


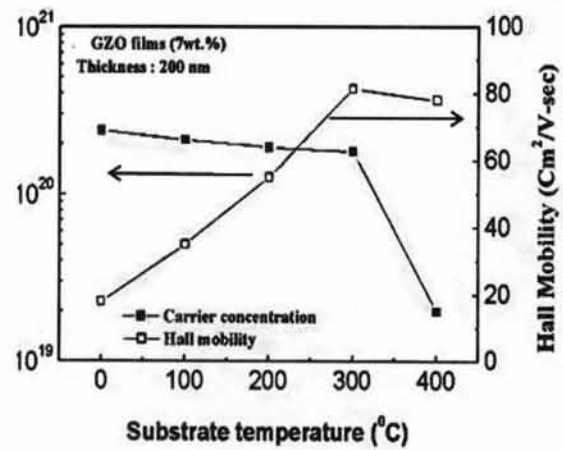
Fig. 5. Sheet resistance as a function of substrate temperature for GZO film with x= 7 wt.% prepared at various substrate temperature.

와 일치하는 것을 보여 준다. 그러나 9 wt.%의 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 농도에서는 캐리어 농도가 거의 변하지 않음에도 불구하고 광학적 밴드갭이 증가한 것은 Burnstine Moss 효과로 설명하기는 다소 무리가 있지만 단순히 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 wide band gap 특성에 의한 것일 수도 있다. 다만 홀 이동도가 크게 감소한 것으로 보아 GZO 박막의 구조적 변화, 즉 박막의 결정화 정도에서의 현저한 차이가 예상된다.

한편, 본 연구에서는 GZO 박막의 전기적 특성을 향상시키기 위하여 전기전도성이 가장 우수한 (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(ZnO)<sub>100-x</sub> (x = 7) 타겟을 선택하여 기판온도를 달리하여 박막을 제작



(a)



(b)

Fig. 6. (a) SEM imagies and (b) carrier concentration and Hall mobility as a function of substrate temperature for GZO films prepared at various substrate temperature.

하였다. 이들 박막들의 면저항을 두께의 함수로 조사하여 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 그리고 그림 1과 같은 방법으로 실험값과의 fitting으로부터 계산된 기판온도 별 비저항 값들 또한 그림 5에 나타내었다. 기판 온도가 증가할수록 비저항이 현저하게 감소한다. 이러한 결과는 SEM을 측정된 결과 온도가 높아짐에 따라 GZO박막의 결정립 (grain)의 크기가 가장 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 300°C의 기판에서 성장된 GZO 박막의 비저항은  $2.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 로서, 이는 기존의 가장 많이 사용되고 있는 ITO 또는 IZO와 거의 비슷한 수준이다. 또한 Hall 효과 측정 결과, 기판의 온도에 따른 박막들의 캐리어 농도와 이동도의 결과 (그림 5(b))에서 확인할 수 있듯이 기판의 온

도가 300°C인 박막에서 가장 높은 캐리어 농도 ( $1.79 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )와 이동도 ( $81.5 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ )를 갖는 것으로 확인되었다.

그림 6(a)는 기판온도를 달리하여 제작된 300 nm의 두께를 갖는 GZO 박막들의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 기판온도가 증가할수록 결정립이 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 크기 또한 증가하는 것을 볼 수 있다.

한편, 그림 6(b)는 기판온도를 달리하여 제작된 300 nm의 두께를 갖는 GZO 박막들에 대하여 캐리어 농도와 Hall 이동도의 변화를 기판 온도의 함수로 나타낸 것이다. 이와 같이 최적의 기판 온도 (300°C)에서 제작된 GZO 박막은 결정성이 향상되면서 이동도를 상승시켜 면저항이 감소하는데 기여함을 확인할 수 있다 [14,15].

#### 4. 결론

본 연구는 대향 타겟식 스퍼터링 방법을 사용하여  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 가 도핑된 ZnO(GZO) 박막의 전기적, 구조적 및 광학적 특성을 분석하였다.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  농도가 7 wt%일 때 가장 우수한 전기 전도성을 나타내었으며, 광투과도 또한 가시광 영역에서 평균 83% 이상의 우수한 광학적 특성을 가지는 걸로 확인되었다. 특히, 박막 증착 시 기판 온도가 증가함에 따라 비저항이 크게 개선되는 것을 확인하였으며, 300°C의 기판 온도에서 제작된 박막에서  $2.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 가장 우수한 비저항을 얻을 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 대구가톨릭대학교 교내 연구비로 수행된 연구 결과임.

#### REFERENCES

- [1] K. L. Chopra and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, 102, 1 (1983).
- [2] S. Takada, T. Minami, and H. Nanto, *Thin Solid Films*, 135, 183 (1986).
- [3] Z. L. Pei, C. Sun, M. H. Tan, J. Q. Xiao, R. F. Huang, and L. S. Wen, *J. Appl. Phys.*, 907, 3432 (2001).
- [4] K. Tabuchi, W. W. Wenas, A. Yamada, and K. Kakahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 132, 3764 (1993).
- [5] I. An, Y. Lu, C. R. Wronski, and R. W. Collins, *Appl. Phys. Lett.*, 64, 3317 (1994).
- [6] U. Lamp and J. Muller, *Sens. Actuators*, 18, 269 (1989).
- [7] W. H. G. Horsthuis, *Thin Solid Films*, 147, 185 (1989).
- [8] S. Honda, A. TsuJimoto, M. Watamori, and K. Oura, *J. Vac. Sci. Technol.*, 133, 1100 (1995).
- [9] I. Hamberg and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, 60, R123 (1986).
- [10] L. Cminami, H. Nanto, and S. Takada, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23, 1280 (1984).
- [11] J. M. Park, J. S. Hong, J. J. Kim, S. H. Park, H. M. Kim, and J. S. Ahn, *J. Korean Phys. Soc.*, 48, 1530 (2006).
- [12] J. M. Park, J. J. Kim, H. M. Kim, J. H. Kim, S. W. Ryu, S. H. Park, and J. S. Ahn, *J. Korean Phys. Soc.*, 48, 1624 (2006).
- [13] B. G. Choi, *J. Epn. Cer. Soc.*, 25, 2161 (2005).
- [14] C. A. Hubber, T. E. Hubber, M. Sadoqi, L. A. Lubin, S. Manalis, and C. B. Prater, *Science*, 263, 800 (1994).
- [15] J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.*, 46, 5247 (1975).