

기판 온도에 따른 ZnO:Ga 박막의 특성

김정규^{1,2}, 박기철^{1,2,a}

¹ 경상대학교 반도체공학과

² 경상대학교 공학연구원

Study on the Properties of ZnO:Ga Thin Films with Substrate Temperatures

Jeong-Gyoo Kim^{1,2} and Ki-Cheol Park^{1,2,a}

¹ Department of semiconductor Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

² Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea

(Received October 26, 2017; Revised October 30, 2017; Accepted October 30, 2017)

Abstract: Ga-doped ZnO (GZO) films were deposited by an RF magnetron sputtering method on glass substrates using ZnO as a target containing 5 wt% Ga₂O₃ powder (for Ga doping). The structural, electrical, and optical properties of the GZO thin films were investigated as a function of the substrate temperatures. The deposition rate decreased with increasing substrate temperatures from room temperature to 350°C. The films showed typical orientation with the *c*-axis vertical to the glass substrates and the grain size increased up to a substrate temperature of 300°C but decreased beyond 350°C. The resistivity of GZO thin films deposited at the substrate temperature of 300°C was $7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, and it showed a dependence on the carrier concentration and mobility. The optical transmittances of the films with thickness of 3,000 Å were above 80% in the visible region, regardless of the substrate temperatures.

Keywords: Ga doped ZnO (GZO), RF magnetron sputtering method, Substrate temperature

1. 서 론

투명도전성 산화막은 디스플레이, 태양전지, 광전자소자 등 많은 응용분야에 적용되어 왔다. 이들 소자에 상업적으로 활용이 가능한 투명도전성 산화막들은 $10^{-4} \Omega\text{cm}$ 대의 낮은 비저항과 가시광 영역에서 90% 이상의 광 투과도의 특성을 가지는 것으로 알려져 있다. 이 중에서 Sn이 첨가된 ITO (In₂O₃:Sn)가 많이 사용되고 있으나 In의 희귀성에 따른 재료의 가격 급등으로 인해 대체물질에 대한 연구가 진행되고 있다. 대표적인 대체물질로는 ZnO를 들 수 있으며 ZnO는 ITO에 비해 원료물질이 풍부하고

가격이 저렴하며, 박막으로 제조되었을 때 고온에서 열적 안정성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다 [1].

또한 ZnO 박막은 비화학 양론적인 조성, 넓은 광학적 밴드갭과 우수한 광 투과도를 가지고 있다. 순수한 ZnO 박막은 산소 공극으로 인해 n형을 띠며 비교적 높은 전기 전도도를 가지나 III족 원소인 B, Al, Ga, In 등을 도핑함으로써 더 높은 전기 전도도를 가질 수 있는 것으로 보고되고 있다 [2-5]. 특히 이들 중에서 Ga이 도핑된 ZnO 박막은 Zn-O와 Ga-O의 결합 길이가 각각 1.97 Å 및 1.92 Å으로 비슷한 값을 가지고 있으며 격자 결합을 최소화할 수 있어서 더 우수한 전기적 특성을 가지는 것으로 보고되고 있다 [6].

투명도전성 산화막은 CVD (chemical vapor deposition), 졸-겔(Sol-Gel), RF (radio frequency) 마그네트론 스퍼터링법 등과 같은 여러 방법으로 증착되고 있다.

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

본 논문에서는 값싸고 우수한 전기, 광학적 특성을 갖는 투명도전성 산화막을 얻기 위해 Ga이 도핑된 ZnO 박막을 유리기판 위에 증착하였다. 일반적인 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 Ga doped ZnO (GZO) 박막을 증착하였고 증착 시 기판 온도에 대한 GZO 박막의 구조적, 전기적 및 광학적 특성을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 GZO 박막의 증착

타겟은 ZnO (99.9%)에 Ga₂O₃ (99.99%)를 5 wt%의 무게비로 첨가하여 총 무게가 130 g이 되게 한 다음 원료와 지르코니아 볼 그리고 메탄올을 1 : 1 : 1의 무게비로 한 다음 습식볼밀 방식으로 72시간 혼합한 다음 120°C에서 3시간 동안 건조시키고 500°C에서 4시간 동안 하소하였다. 하소된 분말은 PVA 용액(10 wt%)을 5 wt%의 무게비로 첨가하여 알루미나 유발을 이용해 150 mesh가 될 때까지 충분히 분쇄하였다. Ga 도핑에 대한 ZnO 박막의 실험에서 5 wt%의 무게비로 첨가한 경우 가장 적은 저항률을 보였다 [7]. 분쇄된 분말을 3 inch 몰드에 몰딩한 다음 15 ton의 압력으로 성형한 뒤 500°C에서 4시간 동안 PVA를 제거한 다음 1,000°C에서 4시간 소결하였다.

기판은 디스플레이용 corning glass를 사용하였으며, 아세톤, 메탄올, 증류수(DI-water)를 이용해 초음파 세척하였다. 박막 증착은 고주파 마그네트론 스퍼터 장비(Ultech, SPS-S050)를 이용하여 증착하였으며 증착조건은 표 1과 같다.

Table 1. Deposition conditions.

Deposition parameters	Deposition condition
Ga ₂ O ₃ content in a target	5 wt%
Base pressure	5 × 10 ⁻⁶ torr
RF power	200 W
Working pressure	1 × 10 ⁻³ torr
Substrate temperature	Room temperature ~350°C
Ambient gas	Only Ar (50 sccm)
Substrate-target distance	10 cm

2.2 GZO 박막의 측정

GZO 박막의 두께는 Alpha-step100 (Tencor Co.)을 이용해 측정하였다. 막의 증착 조건에 따른 결정성, 결정 구조, 결정성 방향, 결정 입자의 크기 등을 구하기 위해 X-선 회절 분석기(D8 Advance, Bruker AXS Co.)을 사용하여 회절 패턴을 구하였다. 이때의 회절각 2θ를 20~80°까지 변화를 주면서 분석하였다. EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, 7231, Oxford, England)를 사용하여 GZO 박막의 성분을 분석하였다. 또한 FE (Field Emission)-SEM (XL30S FEG, Philips Co.)을 이용하여 GZO 박막의 미세결정립의 크기, 결정 입계 등을 관찰하였다. 그리고 GZO 박막의 전기적 특성을 구하기 위해 Hall 효과 측정시스템(HEM-2000, EGK Co.)을 이용하여 캐리어 농도, 전자의 이동도, 박막의 비저항을 측정하였다. GZO 박막의 가시광 파장에 대한 광 투과도는 분광광도계(AvaSpec-2048-TEC, Jin young Co.)로 측정하였고 광 투과도를 이용하여 흡수 계수 α와 광학적 밴드갭을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기판 온도에 따른 증착률

그림 1은 Ga₂O₃의 첨가량이 5 wt%인 타겟을 사용하여 기판 온도 변화에 따른 막의 증착률을 구한 것이

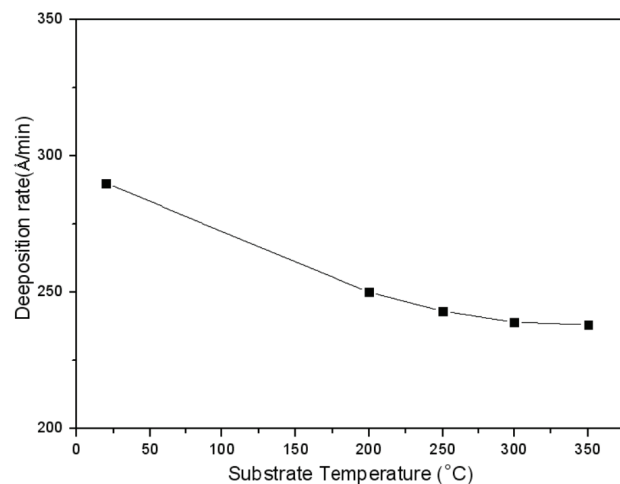


Fig. 1. Deposition rate of GZO (5 wt%) thin films with different substrate temperatures (RF power: 200 W, working pressure: 1 mTorr).

다. 기판 온도가 상승함에 따라 증착률이 감소하다가 300°C 이상에서는 증착률이 약 260 Å/min으로 포화됨을 알 수 있다. 이는 300°C 이상에서는 기판 온도가 상승함에 따라 기판 표면에 흡착된 원자들의 이동도의 증가로 GZO 박막의 수직 성장보다는 측면 성장이 우세해지며 기판 표면으로부터 열적으로 탈착되는 원자의 수와 타겟으로부터 스퍼터링된 원자의 수의 비율이 비슷해지기 때문으로 판단된다 [8].

3.2 구조적 특성

그림 2는 기판 온도를 변화시켜 제조한 GZO 박막의 구조적 특성을 조사하기 위한 X-선 회절 패턴을 보인 것이다. 이때 박막의 두께는 3,000 Å으로 고정하였다. 회절 패턴의 분석 결과 (002)면으로의 피크가 관찰되어 기판에 수직으로 c-축배향성을 가지고 성장함을 알 수 있었다. 기판 온도가 상승함에 따라 (002)면에 대한 피크가 증가하다가 350°C에 이르러서는 오히려 감소하였다. 이는 기판 온도가 300°C까지 상승함에 따라 박막의 결정성이 향상되다가 350°C에서는 오히려 감소하는 것으로 판단된다 [8,9]. X-선 회절 패턴의 반치폭 (FWHM)으로부터 식 (1)의 Scherrer의 식을 이용하여 결정 입자의 크기를 구하였다.

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

λ 는 X-선의 파장, t 는 결정 입자의 크기, θ 는 최대 회절 피크의 강도, B 는 반치폭을 나타낸다. X-선 회절 패턴의 반치폭으로부터 계산된 미세결정립의 크기는

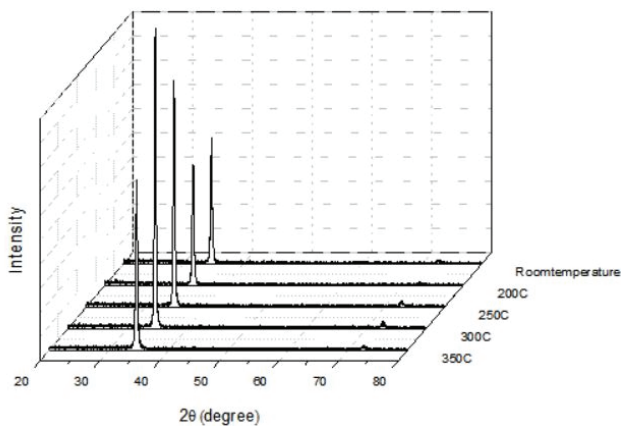


Fig. 2. XRD patterns of GZO thin films varying substrate temperatures.

표 2에 보이며 기판 온도가 상승함에 따라 결정립의 크기는 증가하다가 350°C에서 약간 감소하였다. 이는 300°C보다 낮은 온도에서는 원자들의 표면 확산이 우세하다가 350°C에서는 체적 확산이 증가하여 작은 결정들이 합쳐지고 더욱 큰 결정으로 재결합되어 주상구조로의 결정성(c-축 배향성)을 잃기 때문으로 알려져 있다 [8]. 그림 3은 GZO 박막의 FE-SEM 이미지로써 박막의 표면 상태를 보여주고 있다. 이 이미지에서는 기판 온도에 따른 박막의 표면 입자의 크기는 크게 변

Table 2. XRD analysis of GZO thin films varying substrate temperatures.

S. temp	Theta (°)	2Theta (°)	FWHM	Grain size (nm)
Room	17.38	34.76	0.34	23.83
200°C	17.37	34.74	0.34	23.83
250°C	17.33	34.67	0.30	27.00
300°C	17.29	34.59	0.28	28.93
350°C	17.30	34.61	0.32	25.31

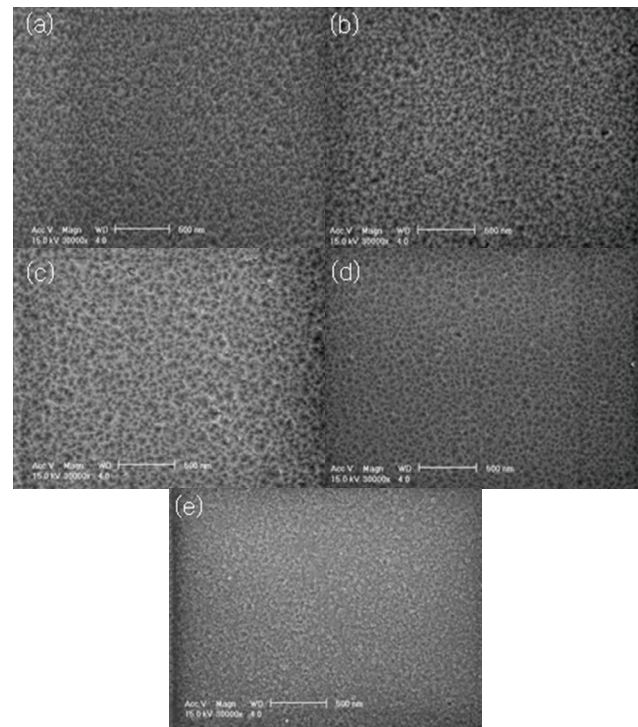


Fig. 3. FE-SEM images of GZO thin films with different substrate temperatures (a) room temperature, (b) 200°C, (c) 250°C, (d) 300°C, and (e) 350°C.

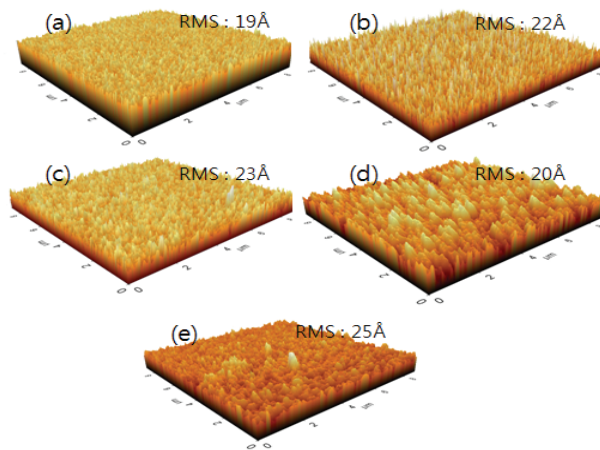


Fig. 4. SPM images of GZO thin films with different substrate temperatures (a) room temperature, (b) 200°C, (c) 250°C, (d) 300°C, and (e) 350°C.

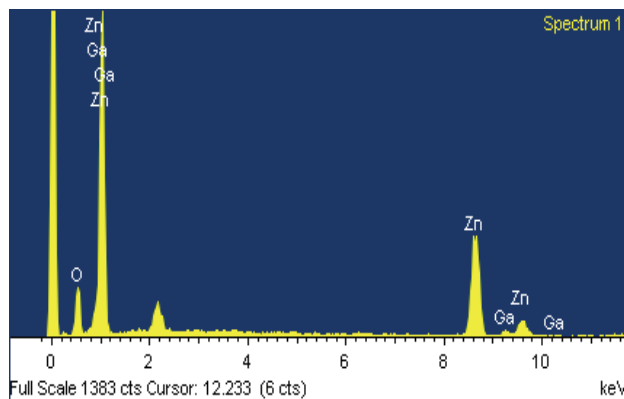


Fig. 5. EDS spectra of GZO thin films at the substrate temperature of 300°C.

하지 않는 것으로 관찰되었다. FE-SEM에서 측정한 동일한 GZO 박막의 표면을 SPM (scanning probe microscope)으로 분석하였다. 그림 4는 GZO 박막의 SPM 영상을 보이는데 GZO 박막은 기판 온도가 변화되어도 비슷한 막의 거칠기를 나타내었고 결정 입자의 크기는 기판 온도가 상승함에 따라 약간 증가함을 알 수 있으며 350°C에서는 다시 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 XRD 결과와 일치함을 알 수 있다. 그림 5는 기판 온도 300°C의 GZO 박막의 EDS 패턴이며 이를 사용하여 구한 GZO 박막 내의 Ga의 도핑량의 무게비 및 원자비를 표 3에 보인다. Ga의 무게비는 5.05 wt%였으며, 원자비는 3.32 at%이다.

Table 3. Atomic weight of Ga in GZO thin films at the substrate temperature of 300°C.

Elements	Weight (wt%)	Atomic (at%)
Ga K	5.05	3.32

3.3 전기적 특성

그림 6은 기판 온도에 따른 GZO 박막의 Hall 효과를 측정하여 전자의 이동도, 캐리어 밀도 및 박막의 비저항의 변화를 나타낸 것이다. 측정 결과, 기판 온도가 상승함에 따라 전자의 이동도는 증가하다가 350°C에서는 감소하였다. 이는 미세결정립의 크기가 커짐에 따라 grain boundary scattering이 감소하고 이에 따라 전자의 이동도가 증가했으나 350°C에서는 미세결정립의 크기가 작아짐에 따라 grain boundary scattering이 증가하여 전자의 이동도가 감소된 것으로 판단된다 [10]. 또한 캐리어 밀도는 기판 온도가 300°C에서 가장 큰 값을 나타내었다. 이는 300°C에서 원자의 이동이 가장 활발하여 Ga 원자가 Zn 원자로 치환되면서 캐리어 밀도가 증가된 것으로 생각된다 [11]. 350°C에 이르러서는 캐리어 밀도가 감소하는 것은 Ga 원자의 재증발에 의한 것으로 판단되며 이 결과로 인해 기판 온도가 300°C일 때 $7.0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 가장 낮은 비저항 값을 나타내었다.

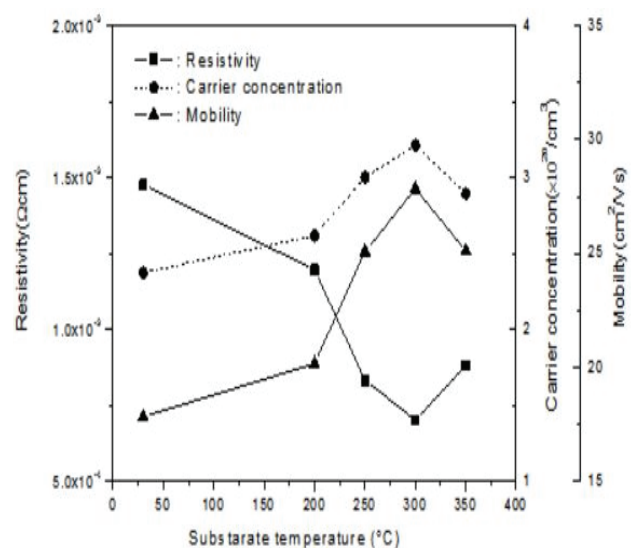


Fig. 6. Resistivity, carrier concentration, mobility of GZO thin films with different substrate temperatures.

3.4 광학적 특성

그림 7은 분광광도계를 이용하여 기판 온도 변화에 따른 GZO 박막의 광 투과도를 나타낸 것이다. 기판 온도의 변화와는 무관하게 가시광 영역인 400~800 nm 영역에서 80% 이상의 투과도를 나타내었다. 아래의 식 (2)와 (3)으로부터 광학적 밴드갭을 구하여 그림 8에 나타내었다.

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

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

위의 식 (2)에서 투과된 I_t 는 투과된 광원의 강도, I_0 는 입사된 광원의 강도, α 는 흡수 계수이며, t 는 GZO 박막의 두께이다. 또한 직접 천이형 반도체에서는 광 흡수 계수와 에너지 밴드갭과의 관계식은 식 (3)과 같다. 식 (3)에서 h 는 Planck 상수를 ν 는 진동수를 E_g 는 에너지 밴드갭을 의미한다. α^2 이 포톤에너지에 선형적이므로 $\alpha^2 = 0$ 로 외삽하면 광학적 밴드갭을 구할 수 있다 [12]. 그림 8은 α^2 과 $h\nu$ 의 관계를 그린 그래프이다. $\alpha^2 = 0$ 에서 교점은 포톤에너지 즉 광학적 에너지 밴드갭을 나타낸다. 기판 온도가 상승함에 따라 광학적 에너지 밴드갭은 커지며 기판 온도 300°C에서 3.42 eV로 가장 큰 밴드갭을 나타내다가 기판 온도 350°C에서는 감소하였다. 이는 blue shift 효과로 인한 것이며 캐리어 밀도가 가장 높은 300°C에서 가장 높은 밴드갭을 나타내고 있다 [13].

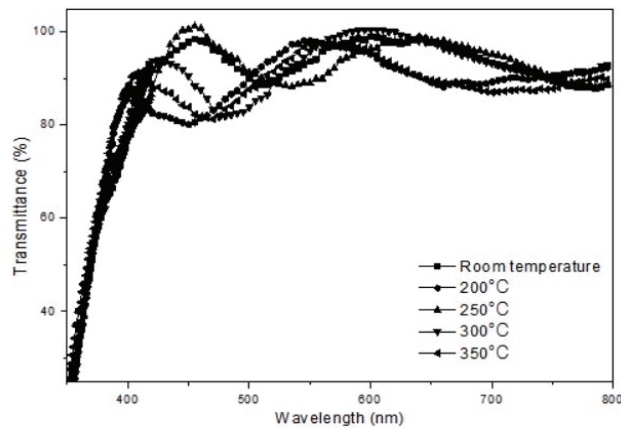


Fig. 7. Transmittance of GZO thin films with different substrate temperatures.

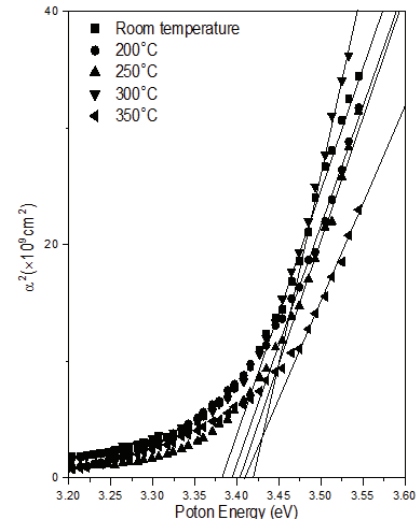


Fig. 8. Optical bandgap of GZO thin films with different substrate temperatures.

4. 결론

우수한 전기적 특성과 높은 광 투과도를 가지는 투명 도전성 산화막을 증착하기 위하여 ZnO 분말에 Ga_2O_3 분말을 5 wt%로 첨가하여 제조한 타겟을 사용하여 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 GZO 박막을 증착하였다. 증착 조건은 RF 전력은 200 W, 분위기압은 1 mtorr이며 막의 두께를 3,000 Å로 유지하고 기판 온도는 상온에서 350°C까지 변화를 주었다. 증착된 박막의 X-선 회절 패턴을 분석한 결과 기판 온도와 무관하게 (002) 면으로 c -축배향성을 가지며 수직 성장하였다. 기판 온도가 300°C에서 증착된 박막은 $7.0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 로 가장 낮은 비저항을 나타내었고 가시광 영역인 400~800 nm의 파장에서 80% 이상의 광 투과도를 나타내었다. 광 투과도를 이용하여 구한 광학적 밴드갭은 기판 온도가 증가함에 따라 증가하였으며 기판 온도 300°C에서 최대로 3.42 eV이었고, 기판 온도 350°C에서는 3.41 eV로 감소하였다. 이는 기판 온도의 변화에 대한 캐리어 농도 변화와 일치하였다. 기판 온도가 300°C일 때 GZO 박막은 가장 우수한 전기·광학적 특성을 나타내고 있는데 투명도전성 산화막으로써 많은 분야에서의 응용이 기대된다.

감사의 글

본 연구는 경상대학교 발전기금재단의 지원에 의한 것임.

REFERENCES

- [1] M. Sahal, B. Hartiti, A. Ridah, M. Mollar, and B. Marí, *Microelectron. J.*, **39**, 1425 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2008.06.085>]
- [2] T. Minami, T. Miyata, and T. Yamamoto. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **17**, 1822 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.581897>]
- [3] R. Cebulla, R. Wendt, and K. Ellmer, *J. Appl. Phys.*, **83**, 1087 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.366798>]
- [4] K. Tominaga, H. Manabe, N. Umezue, I. Mori, T. Ushiro, and I. Nakabayashi, *J. Vac. Sci. Technol., A*, **15**, 1074 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.580432>]
- [5] K. U. Sim, S. W. Shin, A. V. Moholkar, J. H. Yun, J. H. Moon, and J. H. Kim, *Curr. Appl. Phys.*, **10**, S463 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.02.028>]
- [6] H. J. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, H. Wensch, T. Yao, and D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3761 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1331089>]
- [7] H. M. Kim, D. Y. Ma, and K. C. Park, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **25**, 984 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2012.25.12.984>]
- [8] K. C. Park, H. K. Lee, D. Y. Ma, and G. H. Kim, *Ungyong Mulli*, **9**, 450 (1996).
- [9] J. A. Thornton. *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, 666 (1974). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.1312732>]
- [11] J. K. Sheu, K. W. Shu, M. L. Lee, C. J. Tun, and G. C. Chi, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, H521 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2721760>]
- [12] K. C. Park, D. Y. Ma, and K. H. Kim, *Thin Solid Films*, **305**, 201 (1997). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00215-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00215-0)]
- [13] C. E. Kim, P. Moon, S. Kim, J. M. Myoung, H. W. Jang, J. Bang, and I. Yun, *Thin Solid Films*, **518**, 6304 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.042>]