

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 GZO 박막의 Ar 유량에 따른 특성

김덕규 

원광대학교 전기공학과

Properties of ZnO:Ga Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering with Ar Gas Flows

Deok Kyu Kim

Department of Electrical Engineering, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea

(Received September 21, 2020; Revised October 11, 2020; Accepted October 13, 2020)

Abstract: In this study, ZnO:Ga thin films were fabricated on a glass substrate using various Ar flows by an RF magnetron sputter system at room temperature. The dependencies of Ar flow on different properties were investigated. An appropriate control over the Ar flow led to the formation of a high-quality thin film. The ZnO:Ga films were formed as a hexagonal wurtzite structure with high (002) preferential orientation. The films exhibited a typical columnar microstructure and a smooth top face. The average transmittance was 85~89% within the visible area. By decreasing the Ar flow, the sheet resistance was decreased due to an increase in the grain size and a decrease in the root mean square roughness. The lowest sheet resistance of 86 Ω/\square was obtained at room temperature for the 40 sccm Ar flow.

Keywords: ZnO:Ga, RF magnetron sputtering, Ar gas flow, Grain size, RMS roughness

1. 서론

IT 산업이 빠르게 발전하면서, 투명 전도 산화물 (transparent conductive oxide, TCO)에 대한 관심이 커져가고 있다. TCO는 태양전지, 발광 다이오드, 그리고 유기 발광 다이오드와 같은 광전자 소자에 있어서 필수불가결한 부분이다 [1-3]. 일반적으로 TCO 물질로는 ITO (indium tin oxide)가 널리 사용되고 있으며, 낮은 저항과 가시광선 영역에서 높은 투과도를 가지고 있다. 그러나 In의 독성과 높은 원가로 인해, 새로운 TCO 재료에 대한 요구가 늘어나고 있다. ITO

를 대체하기 위한 물질로 불순물이 도핑된 ZnO 물질의 연구가 활발히 이루어지고 있다. ZnO의 불순물로는 3족 요소인 Al, Ga, 그리고 In 등 n-type 도펀트 물질을 사용하고 있다 [4,5]. 그중에서도 Ga 도핑된 ZnO (GZO) 경우 Al과 비교하여 산화에 의한 저항성이 크다는 장점으로 GZO에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [6,7]. GZO 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 [8], pulsed laser deposition [9], 그리고 atomic laser deposition [10]와 같은 장비로 증착을 할 수 있다. 여러 방법 중 RF 마그네트론 스퍼터링은 저온 공정 및 대면적에 우수한 박막을 증착할 수 있어 다양한 공정 파라미터를 이용하여 많이 연구되고 있다 [11-13]. 하지만 여러 공정 파라미터 중 Ar 가스 유량에 대한 연구는 미미한 상황이다.

본 논문에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 Ar 가스 유량 변화에 따라 GZO 막을 증착하

✉ Deok Kyu Kim; dkkim17@wku.ac.kr

Copyright ©2020 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.

고 구조적·전기적 그리고 광학적 특성 변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

GZO 박막은 ZnO:Ga (97:3 wt%) 타깃을 이용하여 RF 마그네트로 스퍼터링 방법으로 증착하였다. 기판으로는 corning 1737 유리기판을 사용하였으며, 아세톤, 메탄올, 증류수의 순서로 세정을 한 뒤 질소를 이용하여 건조시켰다. GZO 박막 증착을 위해 챔버의 base 압력은 2.0×10^{-6} Torr로 했으며 Ar gas를 유입하여 공정 압력을 8.0×10^{-3} Torr로 세팅하였다. 실험 인자 인 Ar 가스 유량은 40, 60, 80 sccm로 변화하였다. 공정 온도는 상온에서 진행하였고 박막의 두께는 200 nm에 맞추어 박막시편을 제작하였다. GZO 증착 조건을 표 1에 나타내었다.

GZO 박막의 구조적 특성은 XRD (D/MAX III A)를 통해 결정성을 확인하였다. 시편의 표면 거칠기는 AFM (PUCOTECH) 장비를 이용하여 측정하였다. 또한, 4 point probe (CMT-SR2000N)을 이용하여 면저항을 측정하였다. 투과도 측정을 위해 UV/VIS/NIR spectrophotometer (UV-2401PC)을 이용하여 가시광선 영역에서의 분석을 실시하였다.

Table 1. Sputtering conditions of GZO thin films.

Classification	Unit	Value
Target		ZnO:Ga (97:3)
Substrate		Glass (corning 1737)
Basse pressure	Torr	2.0×10^{-6}
RF power	W	25
Ar flow	sccm	40, 60, 80
Working pressure	Torr	2×10^{-3}
Deposition temperature		RT
Film thickness	nm	200

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ar 가스 유량에 따라 증착한 GZO 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. Ar 가스 유량에 상관없이 모든 GZO 박막에서 2θ 가 34.4° 부근에서 강한 단일 피크를 보이고 있는데, 이는 GZO 박막이 c-축인

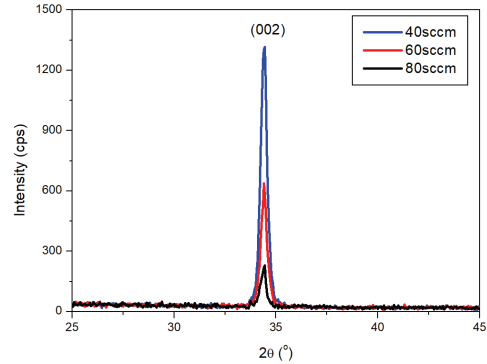


Fig. 1. XRD patterns of GZO thin films with various Ar flows.

(002) 방향의 우선 배향성을 갖고 성장함을 보여주고 있다. Ar 가스 유량 변화에 따라 피크 강도와 반치폭 (full width at half maximum, FWHM)이 크게 영향받는 것을 확인할 수 있었다. Ar 가스 유량이 80 sccm에서 40 sccm으로 감소할 때, 피크강도는 230에서 1,315로 약 5.7배 정도 강해지는 경향을 보이고 있다. 또한, 반치폭은 Ar 가스 유량이 감소하면서 0.68° 에서 0.37° 로 감소함을 나타내고 있다. 이 결과들을 통해 Ar 가스 유량이 감소하면서 GZO 박막의 결정성이 향상되었음을 확인할 수 있었다. 낮은 Ar 가스 유량에서 GZO 박막의 결정성 향상은 GZO 표면에서 원소입자들의 에너지가 증가함에 의한 것으로 판단된다 [14]. 40 sccm의 Ar 가스 유량에서 가장 좋은 결정성을 보임을 알 수 있었다. 각 Ar 가스 유량에 따른 결정립 크기는 아래의 Scherrer 식을 이용하여 계산되었다 [15].

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta} \quad (1)$$

여기에서 λ 는 X-ray 파장(1.5406 \AA), B는 (002) 피크의 반치폭, 그리고 θ 는 bragg 회절각을 나타낸다. Ar 가스 유량이 80 sccm에서 40 sccm으로 감소하면서, 결정립 크기는 12 nm에서 24 nm로 증가하였다. XRD 결과를 통해, GZO 박막의 미세구조가 Ar 가스 유량에 영향 받음을 알 수 있었다.

그림 2는 Ar 가스 유량에 따라 증착한 GZO 박막의 AFM 3D 이미지를 나타내고 있다. AFM 3D 이미지 스케일은 $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ 이다. 모든 GZO 박막의 표면 형상은 연속적이며 치밀한 hill-like 표면 구조이고 RMS 표면 거칠기가 2 nm보다 낮은 smooth한 표면을 보이고 있다. Ar 가스 유량이 80 sccm에서 40 sccm으로

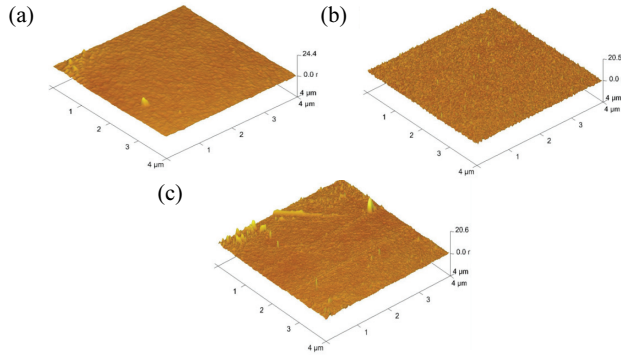


Fig. 2. AFM 3D images of GZO thin films with various Ar flows (a) 40 sccm, (b) 60 sccm, and (c) 80 sccm.

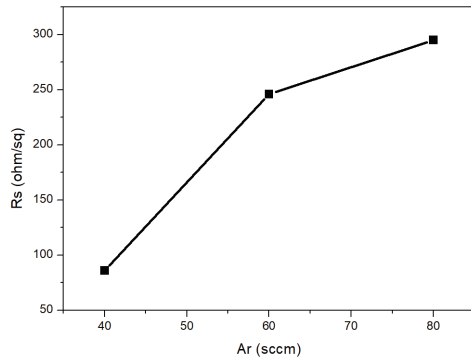


Fig. 3. Sheet resistance of GZO thin films with various Ar flows.

감소하면서, RMS 표면 거칠기는 1.96 nm에서 1.56 nm로 감소하였고 결정립 크기는 증가함을 보이고 있다. XRD와 AFM 결과에 의하면, 이 현상은 낮은 Ar 가스 유량으로 인해 입자들의 높은 운동에너지로 인해 결정 성장이 원활하게 이루어져 GZO 결정사이즈가 증가하여 표면 거칠기가 감소한 것으로 판단된다 [14]. Ar 가스 유량이 GZO 박막의 표면 형상에 영향이 있음을 확인할 수 있었다.

그림 3은 Ar 가스 유량에 따라 증착한 GZO 박막의 면저항(sheet resistance, R_s) 특성을 보이고 있다. 면저항은 Ar 가스 유량에 따라 크게 영향을 받음을 알 수 있었다. Ar 가스 유량이 80 sccm에서 40 sccm으로 낮아짐에 따라, GZO 박막의 면저항은 295 Ω/\square 에서 86 Ω/\square 로 줄어들었다. 이 면저항은 다른 연구자들의 연구 결과(50~300 Ω/\square)와 유사한 결과를 보이고 있다 [16,17]. Ar 가스 유량에 따른 전기적 특성의 변화는 XRD와 AFM 결과와 일치하는 경향을 보이고 있다. 특히, 결정립 크기 증가와 표면거칠기 감소가 GZO 박막의 전기적 특성에 영향을 준 것으로 판단된

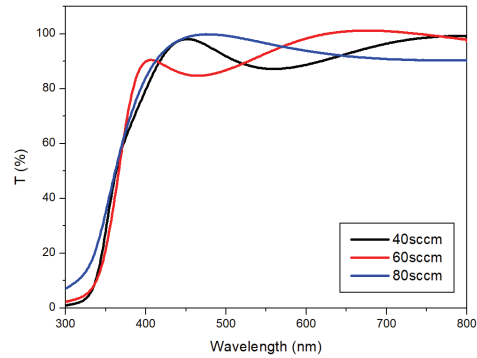


Fig. 4. Transmittance spectra of GZO thin films with various Ar flows.

다. Igasaki는 결정립 크기가 증가하면 결정립계가 감소하게 되고 이로 인해 표면적이 감소하게 되면서 불순물의 흡착이 감소하여 면저항이 감소한다고 보고하였다 [18]. 또한, RMS 표면 거칠기의 감소 역시 표면적 감소를 유도하기 때문에 면저항이 감소하게 된다. 결과적으로, 낮은 Ar 가스 유량은 결정립 크기 증가와 표면 거칠기 감소를 유도하고 이로 인해 줄어든 표면에 흡착되는 불순물의 양이 감소하여 GZO 박막의 면저항이 감소한 것으로 판단된다. 40 sccm의 Ar 가스 유량에서 가장 낮은 면저항을 보임을 알 수 있었다. 따라서 GZO 박막의 전기적 특성이 Ar 가스 유량에 상당히 영향을 받음을 알 수 있었다. GZO 박막의 면저항을 줄이기 위해 In을 추가하거나 TiO_2 버퍼층을 삽입하는 등 많은 연구가 진행되고 있다 [19,20].

그림 4는 Ar 가스 유량에 따라 증착한 GZO 박막의 광학적 특성을 나타내고 있다. 가시광 영역(400~800 nm)에서 GZO 박막의 평균 투과도(average transmittance, T_a)는 85~89%의 양호한 특성을 보였으며 일정한 경향성을 보이지는 않았다. 또한, 375 nm 부근에서 급격한 광흡수 현상이 나타남을 보이고 있지만 Ar 가스 유량 감소에 따라 일정한 경향성은 보이고 있지 않다. 85% 이상의 투과도를 갖는 GZO 박막은 광전자 소자에 응용하기에 충분한 것으로 판단된다.

그림 5는 Ar 가스 유량에 따라 증착한 GZO 박막의 성능 지수(figure of merit, FOM)를 보이고 있다. 성능 지수는 아래의 Haacke 식을 이용하여 계산되었다 [21].

$$\Phi = \frac{T_a^{10}}{R_s} \quad (2)$$

여기에서 T_a 는 가시광선 영역에서 평균 투과도이고

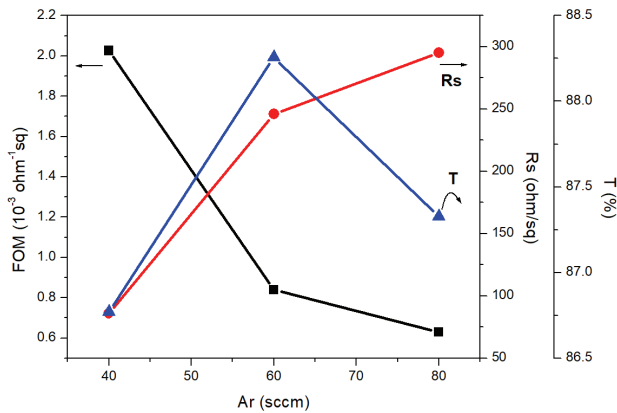


Fig. 5. FOM of GZO thin films with various Ar flows.

R_s 는 면저항이다. 성능 지수를 통해 투명전극의 종합적인 특성을 예상할 수 있다. Ar 가스 유량 감소에 따라 GZO 박막의 성능 지수는 증가함을 보이고 있는데 이는 GZO 박막의 투명전극 성능이 향상됨을 나타낸다. Ar 가스 유량 40 sccm에서 $2.02 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \square$ 의 높은 성능 지수를 보였다. 평균 투과도는 60 sccm의 샘플이 좋았으나 면저항의 영향으로 40 sccm의 샘플에서 가장 좋은 특성이 나타난 것으로 판단된다.

4. 결론

GZO 박막이 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착되었고 Ar 가스 유량에 의한 구조적·전기적 그리고 광학적 특성이 연구되었다. 모든 GZO 박막은 (002) 방향의 우선배향을 보였다. Ar 가스 유량이 낮아지면서 결정성과 면저항 특성은 향상되었으나, 투과도 특성은 일정한 경향성을 보이지 않았다. 면저항 특성의 향상은 결정립 크기 증가와 RMS 거칠기 감소에 의한 불순물 흡착의 감소에 의한 것으로 판단된다.

ORCID

Deok Kyu Kim

<https://orcid.org/0000-0002-1410-4148>

감사의 글

이 논문은 2019학년도 원광대학교의 교비지원에 의해 수행됨.

REFERENCES

- [1] W. Li, L. Tang, J. Du, F. Xue, Z. Luo, and S. Liu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **200**, 109942 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109942>]
- [2] A. J. Mughal, S. Oh, A. Myzaferi, S. Nakamura, J. S. Speck, and S. P. DenBaars, *Electron. Lett.*, **52**, 304 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1049/el.2015.3982>]
- [3] R. H. Hrong, Y. Y. Zeng, W. K. Wang, C. L. Tsai, Y. K. Fu, and W. H. Kuo, *Optics Express*, **25**, 32206 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.25.032206>]
- [4] Q. Nian, D. Look, K. Leedy, and G. J. Cheng, *Appl. Phys. A*, **124**, 633 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2032-4>]
- [5] Y. Hou, Z. Mei, A. Tang, H. Liang, and X. Du, *Phys. Status Solidi A*, **215**, 1800037 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.201800037>]
- [6] J. Hu and R. G. Gordon, *J. Appl. Phys.*, **72**, 5381 (1992). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.351977>]
- [7] J. J. Berry, D. S. Ginley, and P. E. Burrows, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 193304 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2917565>]
- [8] H. Makino and H. Shimizu, *Appl. Surf. Sci.*, **439**, 839 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.107>]
- [9] H. W. Shin and J. Y. Son, *J. Electron. Mater.*, **47**, 4610 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6326-2>]
- [10] M. Nasr, R. Viter, C. Eid, R. Habchi, P. Miele, and M. Bechelany, *Surf. Coat. Technol.*, **343**, 24 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.060>]
- [11] L. H. Wong and Y. S. Lai, *Appl. Phys. A*, **124**, 462 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1883-z>]
- [12] M. Mickan, U. Helmersson, and D. Horwat, *Surf. Coat. Technol.*, **347**, 245 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.089>]
- [13] J. H. Kim and I. H. Yer, *Ceram. Int.*, **42**, 3304 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.122>]
- [14] D. Song, A. G. Aberle, and J. Xia, *Appl. Surf. Sci.*, **195**, 291 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00611-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00611-6)]
- [15] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction* (Addison-Wesley Reading, MA, 1978) p. 102.
- [16] H. Mahdhi, S. Alaya, J. L. Gauffier, K. Djessas, and Z. B. Ayadi, *J. Alloys Compd.*, **695**, 697 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.117>]
- [17] F. Chaabouni, B. Khalfallah, and M. Abaab, *Thin Solid Films*, **617**, 95 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.047>]
- [18] Y. Igasaki and H. Saito, *Thin Solid Films*, **199**, 223 (1991). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90004-H](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90004-H)]
- [19] D. P. Pham, H. T. Nguyen, B. T. Phan, V. D. Hoang, S. Maenosono, and C. V. Tran, *Thin Solid Films*, **583**, 201 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.03.068>]
- [20] D. Kim, *Ceram. Int.*, **40**, 1457 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.029>]
- [21] G. Haacke, *J. Appl. Phys.*, **47**, 4086 (1976). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.323240>]