

RF 마그네트론 스퍼터링에 의한 Ga 와 Ge가 도핑된 ZnO 박막 특성의 온도효과

정일현^{1,a}

¹ 단국대학교 화학공학과

Effects of Substrate Temperature on Properties of (Ga,Ge)-Codoped ZnO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

Il-Hyun Jung^{1,a}

¹ Department of Chemical Engineering, Dankook University, Youngin 448-701, Korea

(Received April 18, 2011; Revised April 25, 2011; Accepted June 14, 2011)

Abstract: The ZnO thin films doped with Ga and Ge (GZO:Ge) were prepared on glass substrate using RF sputtering system. Structural, morphological and optical properties of the films deposited in different temperatures were studied. Proportion of the element of using target was 97 wt% ZnO, 2.5 wt% Ga and 0.5 wt% Ge with 99.99% highly purity. Structural properties of the samples deposited in different temperatures with 200 w RF power were investigated by field emission scanning electron microscopy, FE-SEM images and x-ray diffraction XRD analysis. Atomic force microscopy, AFM images were able to show the grain scales and surface roughness of each film rather clearly than SEM images. It was showed that increasing temperature have better surface smoothness by FE-SEM and AFM images. Transmittance study using UV-Vis spectrometer showed that all the samples have highly transparent in visible region (300~800 nm). In addition, it can be able to calculate bandgap energy from absorbance data obtained with transmittance. The hall resistivity, mobility, and optical band gap energy are influenced by the temperature.

Keywords: Ga doped ZnO, Ga, Ge doped ZnO, RF sputtering, Optical bandgap energy

1. 서 론

투명전극 박막 (transparent conducting oxide films, TCO films)은 가시광선 영역의 빛을 투과시켜 육안으로는 투명하게 보이는 동시에 전기전도성이 뛰어난 물질로써, 그 고유한 물리적, 전기적 특성들 때문에 태양전지 유리기판, 디스플레이 패널, 발광다이오드, 레이저 다이오드 등 압전재료 및 광전도체(photoconductor) 영역에서 광범위하게 사용되고 있다

[1,2].

이러한 관점의 물질 중 가장 많이 주목을 받고 있는 ZnO는 II-IV족 화합물 반도체로 육방정계 우르자이트(hexagonal wurtzite)의 결정구조를 가지며, 상온에서 3.37 eV의 넓은 밴드갭 에너지와 60 meV의 높은 여기자에너지(exiton binding energy)를 갖기 때문에 자외선영역에서의 특별한 발광특성을 나타낸다 [3,4]. Ga의 경우 궤도함수 [Ar]4s²4p¹로 같은 3 A족으로 산화에 대한 반응성은 낮고, 저항은 크며 같은 족 다른 원소들에 비해 첨가물을 더 많이 선호하는 편이다. 또한 Ga

a. Corresponding author; changam@dankook.ac.kr

는 Zn과 같은 주기에 속하여 Ga-O가 Zn-O와 비교하였을 때, 공유 결합 길이의 경우 조금 작은 정도로 비슷하기 때문에 Ga의 농도가 높다 하여도 ZnO의 구조적인 변성을 최소화시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다 [5,6].

Ge의 경우, 간접천이형 반도체로서 직접천이영역과 간접천이영역간의 에너지 차이가 0.12 eV로 비교적 작고, 또한 4족 원소로써 궤도함수[Ar]4s²4p²에 배치를 나타내며 Si와 비슷한 성질을 가지고 있어 ZnO와 함께 도핑하기에 가장 적합한 물질이다 [7,8].

이미 Ga가 도핑된 ZnO박막에 대한 연구는 많은 부분 진척 되었으나 Ge와 Ga가 함께 도핑되어 이의 장점을 이용한 ZnO 박막에 대한 연구가 없어 본 논문에서는 Ge와 Ga이 각각 2.5 wt% 및 0.5 wt%가 포함된 ZnO 타겟으로 RF 스퍼터링 시스템 (sputtering system)을 이용하여 유리기판 위에 박막을 증착시키고, FE-SEM, XRD, AFM, 투과도 측정 및 음극성 발광 분석을 통해 일정한 200 W의 동력에서 온도 변화에 따른 박막의 특성들을 연구하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 박막 증착

Ga와 Ge가 함께 도핑된 ZnO (GZO:Ge) 박막이 유리기판 위에 RF 스퍼터링을 이용하여 증착하였다. 실험에 사용된 타겟은 지름이 4 in, 두께가 0.125 in이고, 각각 99.99%의 높은 순도를 갖는 97 wt% ZnO, 2.5 wt % Ga 그리고 0.5 wt % Ge로 구성되어 있다. 증착이 시작되기 전 실험에 사용되는 유리 기판은 불순물을 제거하기 위하여 아세톤(acetone)과 메타놀(methanol)을 사용하여 10 분 동안 두 번에 걸쳐 초음파 세척을 하였고, 각 단계가 완료된 유리 기판은 여러 번 각각 증류수를 이용하여 세척하였다.

실험에서 우선적으로 반응기 내 압력을 10⁻⁵ Torr이하의 높은 진공으로 유지시키고, 작동 기체로 사용되는 Ar을 MFC를 이용하여 40 sccm으로 일정하게 흘려주었다. 유리기판과 타겟과의 거리는 60 mm로 유지시켰다. 박막 증착에 사용되는 RF 출력 조건은 200으로 고정하였고, 반응기내 온도를 150℃에서 300℃까지 50℃씩 차이를 두어 증착하였다.

2.2 특성분석

생성된 박막의 구조적인 특성은 표면방출주사현미경 (field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, HITACHI S-4,300)과 고분해능 x-ray 회절 분석기 (high resolution x-ray diffraction, HDXRD, Bruker D8 DISCOVER)를, 박막의 조도 및 형태적 특성은 원자현미경 (atomic force microscopy, AFM, Seiko Instrument, SPA-400)을 이용하여 측정하였다. 광학적 특성 분석에서 투과도 및 흡광도는 UV-Vis spectrometer(Varian, Cary 500Scan)를 이용하여 각각 300~800 nm영역대의 특성 결과를 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

그림 1은 x-ray 회절(XRD)분석 결과 증착 된 박막의 구조적 특성 및 성장 방향을 보이고 있다. 여기서 일반적으로 ZnO에서 나타나는 이미지인 육방정계 우르자이트 구조를 확인할 수 있으며, 강한 (0002) 피크와 상대적으로 약한 (0004)피크가 모든 시료에서 뚜렷한 정점을 표시하였다. 만약 (0002) 피크가 관찰 되었다면 얻어진 박막은 다(多) 결정질이 만들어져 기질에 수직으로 c-축이 선택적 배향으로 결정립이 구성되었다 [9].

모든 박막의 성장이 수직으로 향하고 기판 온도가 증가함에 따라서 (0004)피크가 더 뚜렷하게 나타나는 경향을 보이는데 이들 피크의 세기는 기판온도의 증가에 따라 증가하고, 즉 모든 온도에서 Ga,Ge가 도핑된 ZnO박막의 경우 (0002) 피크가 우위를 지배하며 온도가 증가함에 따라 (0004) 배향 피크가 크게 나타난다. 따라서 온도 증가에 따라 증가됨을 알 수 있었다. 이는 분명히 온도 증가가 결정립들에 대한 선택적 배향이 완전한 원인이 된다는 것을 말하고 있다. 단위 시간당 증착에 참여하는 입자들이 많은 에너지를 갖고 결정화 과정의 초기 핵화 과정에서는 다소 많은 에너지가 필요하나 성장과정 즉 결정이 자라는 동안 다른 핵이 생기는 속도보다 성장이 빨라 핵이 생기기전 결정화가 끝나 큰 결정이 생겨 결정립 크기가 커지는 양상을 보이는 한편 수직성장이 더 크게 발생하여 결정립 크기가 두꺼워지는 경향을 보인다고 볼 수 있다.

그림 2는 FE-SEM을 이용하여 200 W의 일정한 동력으로 반응기 내 온도를 150℃에서 300℃까지 50℃씩 차이를 두어 증착하여 박막의 형성 양상을 관찰한 결과이다. 관찰 결과 온도가 증가할수록 샘플의 표면에 증착된

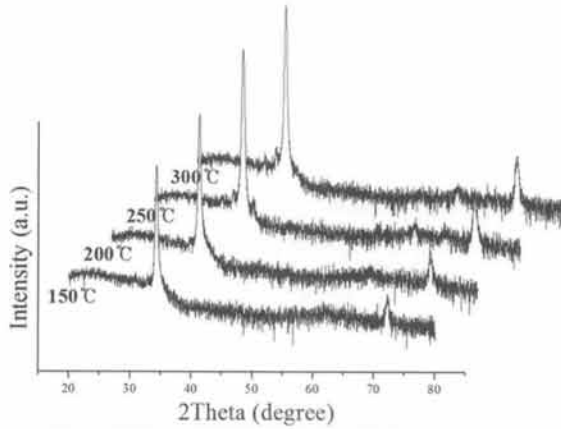


Fig. 1. XRD patterns of all deposited films.

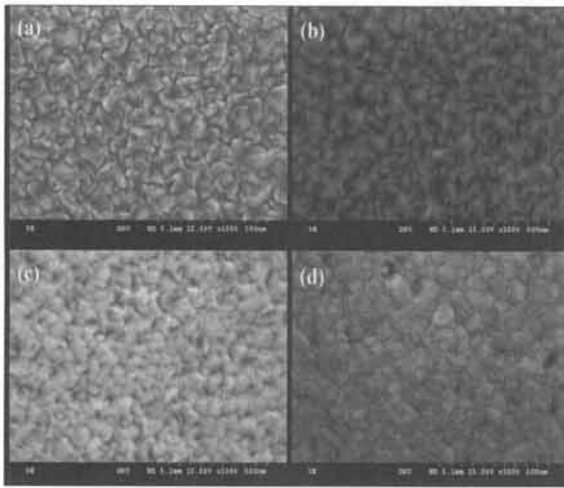


Fig. 2. FE-SEM images of each films deposited in (a) 150°C, (b) 200°C, (c) 250°C, and (d) 300°C.

박막의 입자 크기가 현저히 커지는 것을 확인할 수 있다. 마찬가지로 결정화 과정에서 크게 두 가지의 과정 즉 핵화와 성장이다. 이 중 핵화는 결정화를 시작하게 만드는 핵이 생기는 과정이다. 그런데 핵이 생기는 과정 보다 성장 속도가 빠르면 핵화에 의한 핵이 많이 생기기전에 결정화가 끝나므로 큰 결정들이 생기는 것을 볼 수 있다. 또한 입자의 조밀도는 온도가 높을수록 높았고, 그로 인해 박막의 조도는 더 낮아져 보다 매끄러운 표면특성을 가지고 있다.

3.2 형태학적 특성

각 샘플의 결정립 크기와 박막의 조도 및 형태적 특성은

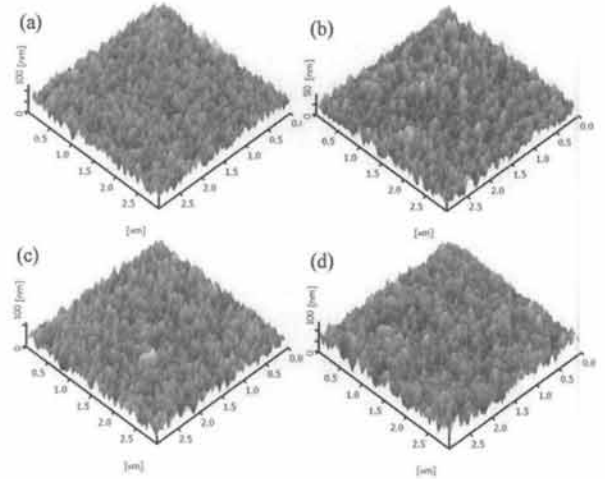


Fig. 3. 3 D AFM images of each films deposited in (a)150°C, (b)200°C, (c) 250°C, and (d) 300°C.

그림 3의 3차원 AFM 이미지를 통해 FE-SEM 보다 더욱 분명하게 확인이 가능하였다.

그림에 나타난 것과 같이 결정립 크기와 그에 따른 박막의 조도는 온도가 증가함에 따라서 증가하는 것으로 관찰된다. 동일한 온도와 시간에서 박막이 증착될 때 온도가 증가할수록 시간대비 증착에 참여하는 원자들이 증가하게 되고, 또한 높은 온도로 더 많은 분자 간 결합에너지가 유입되어 더 큰 결정립 크기가 형성하여 표면이 전체적으로 거칠어짐을 확인할 수 있었다.

GGZO박막의 표면형태의 AFM 영상은 도핑된 Ga, Ge 불순물 원자의 농도에 의존하고 이 농도는 결국 온도에 좌우되며 결정화 과정에서 핵이 생기려면 한 곳에서 충돌하는 분자들이 튀어나가지 못하고 모여 있어야 하고 반면 이를 유지하기 위하여 온도가 낮아 분자들이 가지는 운동에너지가 작아야 한다. 이렇게 되기 위해서는 온도를 낮추어 분자들이 가지는 운동 에너지를 작게 해야만 한다. 그렇기 때문에 핵화(nucleation)는 온도가 낮아짐으로 인해 쉽게 일어나게 되는 것이다.

핵이 생기게 되면 핵이 아닌 부분과의 상 경계(phase boundary)가 생기게 된다. 이 표면은 기존에는 없는 표면으로 핵이 생기기 위해선 이 표면이 가지는 에너지를 극복해야 한다. 만약에 이 표면 에너지가 크면 클수록 더욱 더 에너지를 제어해야 한다. 따라서 동일한 온도와 시간에서 박막이 증착될 때 기판 온도가 증가할수록 시간대비 증착에 참여하는 원자들이 증가하여 증착이 촉진되고 분자들의 핵화를

위하여서는 반대로 에너지를 낮추어야 하는 모순이 있다 따라서 결정화를 위하여서는 적절한 에너지가 필요하다.

3.3 광학적 분석

그림 4는 각 박막의 투과도를 나타낸 그래프이다. 그림에서 나타나는 것과 같이 모든 박막은 근 자외선 영역인 200~380 nm에서 나타나지 않다가 약 500 nm 부터 800 nm까지의 가시광선 영역에서는 평균적으로 80% 이상 높은 투과성을 보여주었다. 상대적으로 낮은 온도에서 증착된 박막의 경우 투과성이 보다 낮은 파장영역, 370 nm에서 일찍 발견되며, 높은 온도에서는 늦게, 약 500 nm 시작하고 500 nm 이상에서는 모든 온도에서 전 영역대에서 보다 고른 분포를 보였다.

UV-ViS spectrometer 분석을 통해 얻어진 흡광도 자료를 이용한 계산으로 광자에너지($h\nu$)와 $(\alpha h\nu)^2$ 의 상호그래프로 각 박막의 밴드갭 에너지를 구할 수 있고, 이는 그림 5로 나타내었다. 최소자승에 의한 근사로 얻어낸 결과에 따르면 150°C에서 3.37 eV, 200°C에서 3.33eV, 250°C에서 3.27 eV 그리고 300°C에서 3.22 eV의 밴드갭 에너지 값이 얻어졌다. 박막의 밴드갭 에너지변화는 평균 결정 입자 크기, 내부응력(internal stress), 그리고 캐리어 농도에 좌우된다 [10-12]. Lin [12] and Marotti [13]는 입자 크기가 광학적 특성에 영향을 미치고 특히 더 작은 입자가 더 높은 에너지 갭을 갖는다고 발표하였다. 그림 2에서와 같이 밴드갭은 온도가 상승함에 따라 평균 결정 크기 변화와 비례하고 있다. 또한 Zn는 $[Ar]4s^23d^{10}$ 궤도 함수를 갖는 전이금속이다. 이는 S 궤도(orbital)와 d 궤도의 전이가 온도가 상승함에 따라 높은 에너지에 의하여 $(n+1)S$ 궤도 함수들은 항상 nd 궤도 함수들 이전에 이동의 시작은 침투효과로 설명할 수 있다. 즉 4 S 궤도의 경우 핵 근처로 침투해 들어가는 정도가 매우 과하여 불순물 금속인 Ga궤도 $[Ar]4s^24p^1$, Ge궤도 $[Ar]4s^24p^2$ 의 p 궤도가 과도한 에너지 때문에 이를 수용하는 어려움으로 응력은 증가되고 따라서 전자의 이동에 혼란이 일어나 캐리어 농도가 높은 경우에도 온도가 기준 이상 상승하면 밴드갭의 크기는 감소되는 것으로 생각된다 [2]. 이로 미루어 보아 온도는 표면적으로 발생하는 물리적인 변화와 함께 투과도 및 밴드갭 에너지와 같은 광학적 결과에도 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다.

그림 6은 온도에 따른 저항, 이동도와 이동 농도와의 관계를 표시한 것이다. 그림에서 250°C에서 저항은 적고 이동도와 캐리어 농도가 높은 값을 나타내고 있다. 다시 말

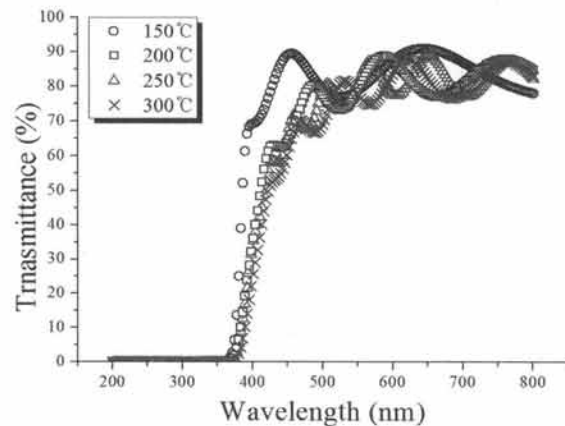


Fig. 4. Optical transmittance spectra of all the deposited films.

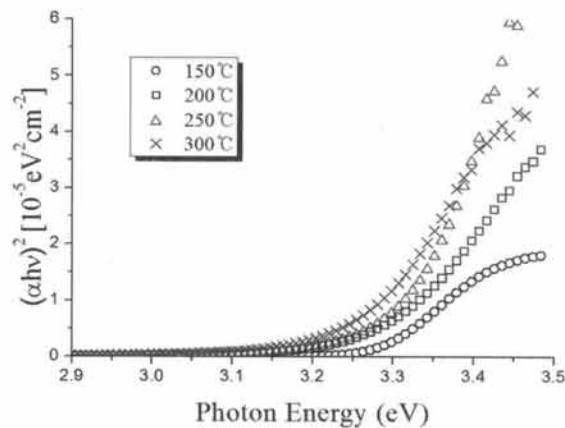


Fig. 5. $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ (photon energy) plots of all the deposited samples.

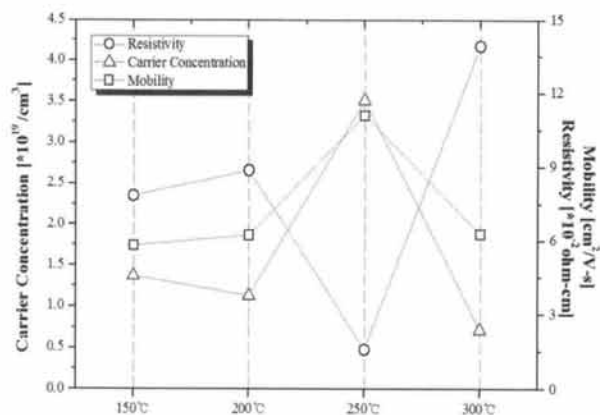


Fig. 6. Electrical properties including resistivity (○), carrier concentration (△) and mobility (□) of all the deposited samples.

하면 250°C에서 이동도 11.5 [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$], 저항 약 0.5 [10^{-2} ohm-cm), 캐리어 농도가 약 3.4 [$10^{19}/\text{cm}^3$]으로 가장 최적의 값을 얻을 수 있었다. 낮은 온도에서 큰 변화가 없다가 온도가 증가하면서 박막의 조밀도가 증가하고 이러한 변화는 산소 결핍을 초래하여 높은 온도에서 저항이 증가하는 현상이 나타난다. 그러나 300°C에서는 캐리어농도와 이동도(mobility)가 급격히 감소하였다. 캐리어농도는 에너지의 증가에 따라 증가한다. 그러므로 Ga와 Ge는 Ga^+ 이온 그리고 Ge^+ 이온이 되어 자유전자로써 250°C에서 최대값을 갖는다. 그러나 도핑온도가 더욱 증가하면 Ga는 자유전자로서의 역할에 제약을 받아 캐리어 농도는 감소하게 된다. 즉 Ga, Ge 원자는 틈새인자(interstitial)로써 존재하거나 전자주개(donor)로써의 역할을 수행하게 된다. 따라서 다수의 많은 Ga, Ge가 300°C 이상의 온도에서는 작은 원자 결정체 경계에서 결정을 방해하는 역할을 수행하게 된다 [14].

4. 결론

본 연구를 통해 Ga와 Ge가 첨가된 타겟으로 RF 스퍼터링 시스템을 이용하여 동일한 출력으로 유지되는 반응기 내에서 각기 다른 온도에 의해 형성된 박막이 갖는 다양한 특성들에 대해서 확인해볼 수 있었다. FE-SEM과 AFM분석결과를 통해 온도가 증착시 박막의 표면 구성에 있어서 결정립 크기에 지대한 영향을 미치는 것을 확인하였고, XRD분석을 통해서 박막 성장의 뚜렷한 방향성을 알 수 있었다. 광학적으로 가시광선 영역에서 평균적으로 80% 이상의 높은 투과도가 나타났으나 조건에 따라서 고른 정도는 다르게 나타났다. 온도의 변화는 밴드갭 에너지와 밀접한 연관을 가지며 온도가 낮을수록 밴드갭 에너지는 큰 값을 갖는다. 250°C에서 이동도 11.5 [$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$], 저항 약 0.5 [10^{-2} ohm-cm), 캐리어 농도가 약 3.4 [$10^{19}/\text{cm}^3$]으로 가장 최적의 값을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 2011년도 단국대학교 대학 연구비의 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- [1] Y. Chen, D. M. Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, and Z. Zhu, and T. Yao, *J. Appl. Phys.*, 84, 3912 (1988).
- [2] Y. R. Cho and I. H. Jung. *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 20, 617 (2009).
- [3] I. H. Jung, M. S. Chae, and U. A. Lee, *Journal of the Semiconductor & Display Thechnology*, 9, 2 (2010).
- [4] I. H. Jung and M. S. Chae, *Journal of the Semiconductor & Display Thechnology*, 9, 3 (2010).
- [5] W. J. Cho, S. J. Kang, and Y. S. Yoon, *Journal of Semiconductor Technology and Science*, 47, 6 (2010).
- [6] S. W. Shin, K. U. Sim, J. H. Moon, and J. H. Kim, *Current Applied Physics*, 10, 274 (2010).
- [7] D. H. Fan, Z. Y. Ning, and M. F. Jiang, *Appl. Surf. Sci.*, 245, 414 (2005).
- [8] M. Jiang, Z. Wang, and Z. Ning, *Thin Solid Films*, 517, 6717 (2009).
- [9] I. H. Jung, M. S. Chae, and U. A. Lee, *Journal of the Semiconductor & Display Thechnology*, 9 (2010).
- [10] M. Suche, S. Christoulakis, T. Kitsopoulous, and G. Kiriakidis, *Thin Solid Films*, 515, 6562 (2007).
- [11] R. E. Marotti, P. Giorgi, G. Mauchado, and E. A. Dalchiale, *Sol. En. Mat. Sol. Cells*, 90, 2356 (2006).
- [12] H. Phe, F. Zhuge, Z. Z. Ye, L. P. Zhu, F. Z. Wang, B. H. Zhao, and J. Y. Huang, *J. Appl. Phys.*, 99, 023503 (2006).
- [13] S. S. Lin and J. L. Huang, *Surf. Coat. Technol.*, 185, 222 (2004).
- [14] O. Kluth, G. Schope, J. Hupkes, C. Agashe, J. Muller, and B. Rech, *Thin Solid Films*, 442, 80 (2003).