

Ga이 첨가된 ZnO-SnO₂막의 구조적 및 전기적 특성

박기철¹, 마대영^{2,a}

¹ 경상대학교 반도체공학과 및 공학연구원

² 경상대학교 전기공학과 및 공학연구원

Structural and Electrical Properties of Ga-doped ZnO-SnO₂ Films

Ki Cheol Park¹ and Tae Young Ma^{2,a}

¹ Department of Semiconductor Engineering and ERI, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

² Department of Electrical Engineering and ERI, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

(Received March 29, 2011; Revised June 24, 2011; Accepted July 4, 2011)

Abstract: Ga-doped ZnO-SnO₂ (ZSGO) films were deposited by rf magnetron sputtering and their structural and electrical properties were investigated. In order to fabricate the target for sputtering, the mixture of ZnO, SnO₂ (1:1 weight ratio) and Ga₂O₃ (3.0 wt%) powder was calcined at 800°C for 1 h. The substrate temperature was varied from room temperature to 300°C. The crystallographic properties and the surface morphologies of the films were studied by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The optical transmittances of the films were measured and the optical energy band gaps were obtained from the absorption coefficients. The resistivity variation with substrate temperature was measured. Auger electron spectroscopy was employed to find the atomic ratio of Zn, Sn, Ga and O in the film deposited at room temperature. ZSGO films exhibited the optical transmittance in the visible region of more than 80% and resistivity higher than 10 Ωcm.

Keywords: Ga-doped ZnO-SnO₂ films, Rf magnetron sputtering, Crystallographic properties, Surface morphologies, Transmittance

1. 서론

투명박막트랜지스터의 성능개선과 함께 투명집적회로의 실현이 기대되고 있다 [1,2]. 투명집적회로가 개발되기 위해서는 투명박막트랜지스터와 같은 능동소자뿐만 아니라 투명저항과 같은 수동소자의 개발도 요구된다. 투명박막의 경우 주로 전도성이 좋은 도전막의 개발에 연구가 집중되어 왔으나, 투명전자소자의 집적화를 위해서는 고저항 투명박막의 개발도 필

요하다 [3,4].

ZnO의 경우 공정조건을 변화시킴으로써 넓은 범위의 저항율을 얻을 수 있는 것으로 보고되어 있으나, c축 성장이 우수한 까닭에 표면의 거칠기가 크다는 단점을 가지고 있다 [5,6]. 최근에는 ZnO에 Sn, Ga 등을 혼합함으로써 표면이 평탄하고 이동도가 높은 비정질 산화물박막을 제조하였다는 연구결과들이 발표되고 있다 [7,8]. 따라서 비정질 투명박막을 사용하면 고이동도 투명박막트랜지스터뿐만 아니라 신뢰성 있는 고저항 박막을 만들 수 있다는 기대를 갖게 한다.

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

ZnO를 기반으로 하는 투명박막 중에서 ZnO-SnO₂막은 ZnO와 SnO₂의 장점을 갖추고 있는 막으로써 투명도전막, 센서 등의 소재로 연구되어 왔다 [9,10]. ZnO-SnO₂막은 주로 Rf magnetron sputtering으로 증착되며, 가시광선에서의 높은 투과율과 낮은 저항율을 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나 ZnO-SnO₂의 스퍼터링 조건을 조절하여 비정질 박막을 제조한다면 증착된 박막의 저항율을 높일 수 있을 것이다. 반도체막은 스퍼터링 조건과 첨가되는 불순물에 따라 표면형상, 에너지갭, 저항율 등이 크게 변한다. 따라서 ZnO-SnO₂막도 제조공정조절을 통하여 원하는 구조적 및 전기적 특성을 얻을 수 있을 것이다.

본 연구에서는 80% 이상의 투과율과 10³ Ωcm 이상의 저항율을 갖는 비정질 또는 나노 그레인 구조의 투명박막을 제조하고 기판온도 및 열처리에 따른 막의 구조적 및 전기적 특성 변화를 조사하였다. 비정질 상태로 증착된 ZnO-SnO₂막의 경우 열처리에 의해 다결정상태로 변하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 ZnO-SnO₂에 Ga를 불순물로 첨가하여 600°C의 열처리에서도 결정화가 억제된 고저항 투명막을 제조하였다. Ga를 첨가하여 증착한 ZnO-SnO₂막은 가시광 영역 투과율 80% 이상, 저항율 10⁶ Ωcm 이상의 고저항을 나타내었다.

2. 실험 방법

유리기판 위에 Ga이 첨가된 ZnO-SnO₂ (ZSGO)막을 증착하였다. Rf magnetron sputtering을 사용하여 ZSGO막을 증착하였으며, 이 때 작동압력은 1 mTorr, 전력은 150 W 그리고 산소와 아르곤의 비(O₂/Ar)는 10%로 하였다. ZnO분말(99.99%, Aldrich)과 SnO₂(99.99%, Aldrich)분말을 무게비 1:1로 섞은 후 800°C에서 1시간 동안 소성시켜 스퍼터링을 위한 타겟을 만들었다. 타겟 제작 시 무게비 1:1로 섞은 ZnO와 SnO₂의 혼합물에 3.0 wt%의 Ga를 첨가하였다. 기판온도는 상온에서 300°C까지 변화시켰다. XRD (x-ray diffraction)와 SEM (scanning electron microscopy)을 사용하여 막의 결정학 및 형태학적 특성을 조사하였다. X-선 원은 Cu-Kα (λ= 0.1542 nm)를 사용하였고 주사각은 20°에서 60°까지로 하였다. AES (auger electron spectroscopy)를 사용하여 막에 포함된 Zn, Sn, Ga 및 O의 원자비를 측정하였다. 광특성 조사를 위해 막의 투과율을 측정하였으며, 흡수계수를 사용하여 에너지갭을 구하였다. 또한

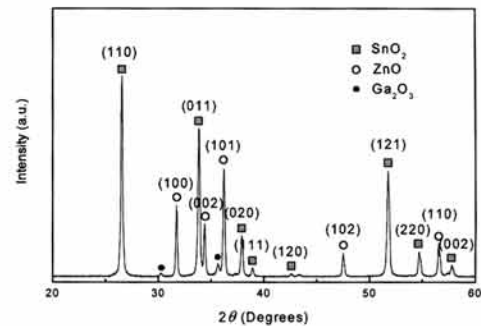


Fig. 1. XRD pattern of the sputtering target for ZSGO films.

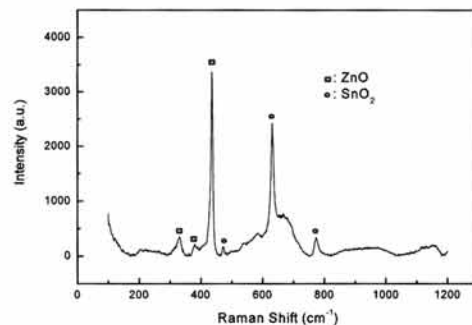


Fig. 2. Raman spectrum of the target.

high-resolution Raman spectrometer를 사용하여 타겟 및 ZSGO막의 Raman shift를 측정하였다. 저항율을 측정하기 위하여 ZSGO막 위에 인듐으로 두 개의 전극을 만들었다. 두 전극 사이에 10 V의 전압을 인가한 후 흐르는 전류를 측정하여 저항을 계산하였다. 실험에 사용된 막의 두께는 200 nm~300 nm 였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZSGO 타겟 분석

그림 1은 본 실험실에서 제조한 ZSGO 스퍼터링용 타겟의 XRD패턴을 나타낸 것이다. XRD 패턴으로 볼 때, 제조된 타겟은 ZnO와 SnO₂의 혼합물 형태인 것으로 생각된다. 그리고 미소하지만 Ga₂O₃에 의한 피크도 일부 관찰되었다. 그림 2는 타겟의 표면에서 측정된 Raman spectrum을 나타낸 것이다. 472, 632, 774 cm⁻¹

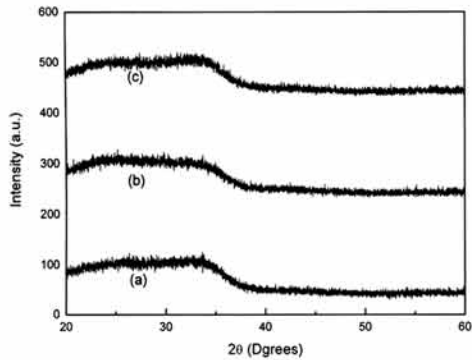


Fig. 3. XRD patterns of ZSGO films deposited at: (a) room temperature, (b) 200°C and (c) 300°C.

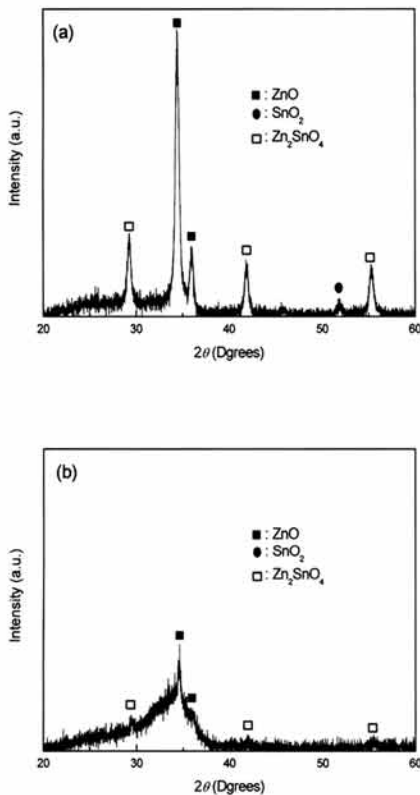


Fig. 4. XRD patterns of (a) ZnO-SnO₂ and (b) ZSGO film. Both films were annealed at 600°C for 30 min.

에서 관측된 피크는 tetragonal rutile 구조의 SnO₂에서 나타나는 vibrational mode에 의한 Raman shift이고 [11], 330, 380, 435 cm⁻¹의 피크는 wurtzite 구조인

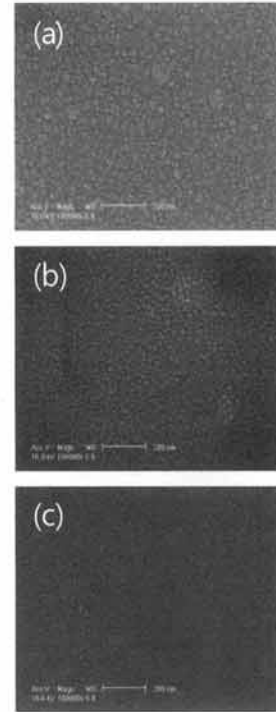


Fig. 5. SEM micrographs of ZSGO films deposited at: (a) room temperature, (b) 200°C and (c) 300°C.

ZnO의 phonon mode에 의한 것이다 [12]. 타 깃이 ZnO와 SnO₂의 혼합물 형태인 것을 Raman spectrum에 의해 재확인하였다. Ga₂O₃에 의한 것으로 보이는 뚜렷한 피크는 확인하기가 어려웠다.

3.2 ZSGO막의 특성

그림 3은 ZSGO막의 XRD패턴을 나타낸 것이다. 기판온도를 300°C까지 높였으나 결정성을 보여주는 피크는 나타나지 않았다. 따라서 증착된 ZSGO막은 비정질 또는 나노크기의 그레인을 갖는 다결정막인 것으로 추측된다. 일반적으로 열처리한 비정질막은 결정성장에 의해 다결정 상태로 변한다. 투명막이 집적공정에 사용될 경우, 추가공정에 의해 투명막이 고온에 노출될 수가 있다. 유리기판을 사용할 경우에 최대 공정온도가 600°C를 넘지 않을 것으로 예상하고 ZSGO막을 600°C에서 열처리한 후 XRD측정으로 결정성의 변화를 확인하였다 (그림 4). 결정성장에 미치는 Ga의 영향을 관찰하기 위하여, Ga를 첨가하지 않은 ZnO-SnO₂막의 열처리 후 XRD 결과를 그림 4에 함께 나타내었다. 열처리한 막에서는 ZnO과 Zn₂SnO₄에

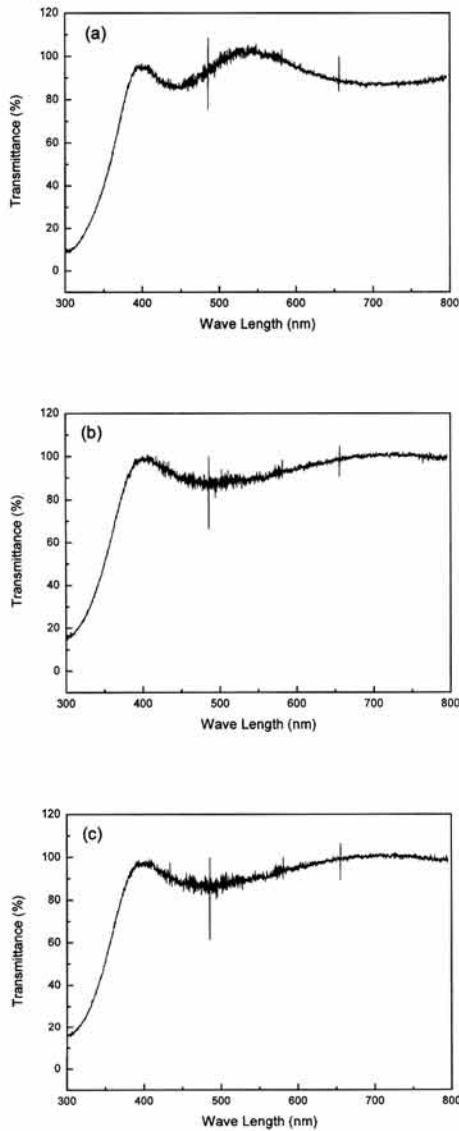


Fig. 6. Optical transmittance of ZSGO films deposited at: (a) room temperature, (b) 200°C and (c) 300°C.

의한 피크가 관측되었다. 그림 4(b)를 보면, 첨가된 Ga이 ZnO-SnO₂막의 결정성장을 방해함을 알 수 있다. 열처리한 막의 XRD 피크로 볼 때, ZSGO막은 나노크기의 그래인을 갖는 ZnO와 비정질상태의 Zn₂SnO₄가 섞여있는 상태로 추측된다. ZSGO막의 표면형상을 관찰하기 위하여 SEM 측정을 하였다. 그림 5는 ZSGO막의 SEM 사진이다. 기판온도에 관계없이 20 nm이하의 작은 그래인 모양이 나타났다.

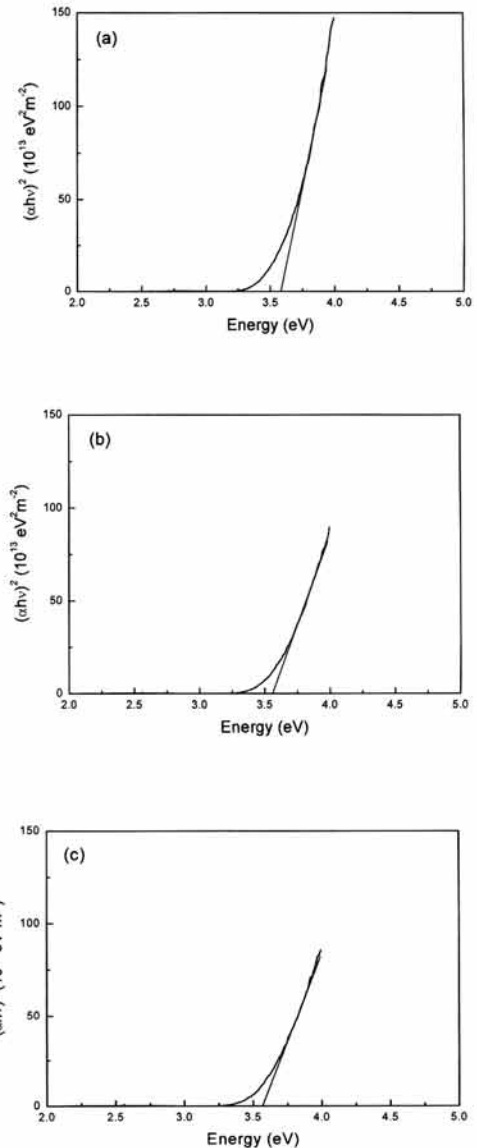


Fig. 7. $(\alpha h\nu)^2$ versus $(h\nu)$ plot of ZSGO films deposited at: (a) room temperature, (b) 200°C and (c) 300°C.

그러나 XRD 결과와 비교해 볼 때, 이 그래인들은 더 작은 그래인들의 모임일 것으로 판단된다.

그림 6은 ZSGO막의 광 투과도를 나타낸 것이다. ZSGO막은 가시광선영역에서 80%이상의 투과도를 가졌다. 직접 천이를 하는 반도체는 빛의 파장(ν)과 광 흡수율(α) 사이에 아래의 관계를 갖는다 [13].

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

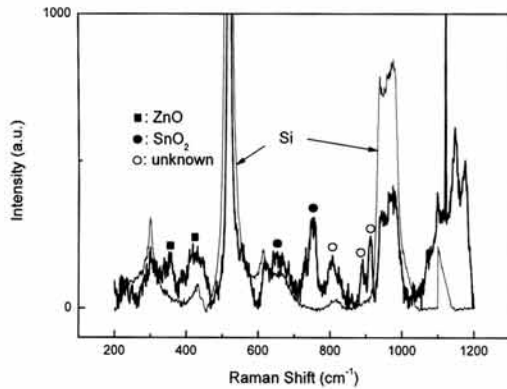


Fig. 8. Raman spectra of Si substrate and ZSGO film.

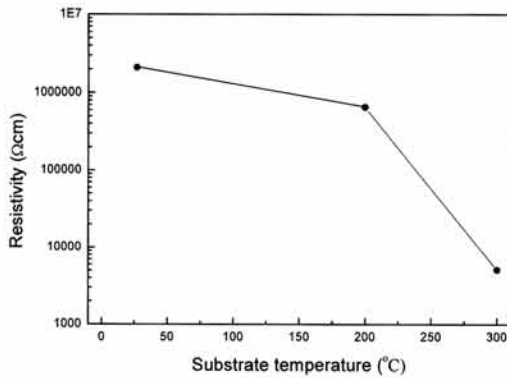


Fig. 9. Resistivity variation of ZSGO films with substrate temperature.

여기서 A 는 비례상수, h 는 Planck 상수 그리고 E_g 는 에너지갭이다. 따라서 $(ahv)^2$ 과 hv 사이의 관계 그래프를 통하여 ZSGO막의 에너지갭을 구할 수 있다.

그림 7에 기판온도 별로 광에너지($h\nu$)에 따른 ZSGO막의 광흡수율(ahv^2)변화를 나타내었다. 그림 7에서 직선과 x축이 만나는 점을 에너지갭으로 결정하였다. 상온에서 증착한 막은 약 3.575 eV의 에너지갭을 보였으나, 기판온도를 200°C 및 300°C로 높임에 따라 에너지갭은 3.560 eV로 미량 감소하였다.

본 연구에서 증착한 ZSGO막의 에너지갭은 ZnO (3.3 eV)와 SnO₂ (3.6 eV)의 중간값을 나타내었다. 증착된 ZSGO막의 성분을 조사하기 위하여 Raman spectroscopy 측정을 하였다. 실리콘기판 위에 1 μm의 두께를 갖는 ZSGO막을 상온에서 증착하여 Raman spectroscopy 측정을 위한 별도의 샘플을 준비하였다.

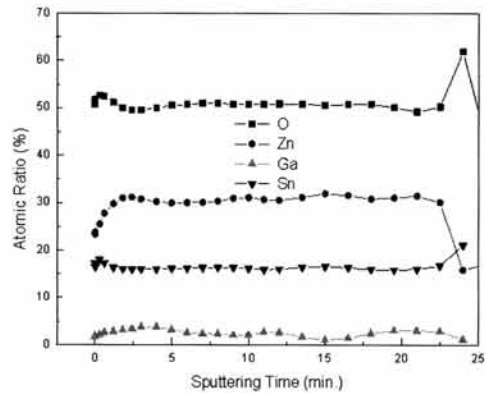


Fig. 10. AES depth profile of ZSGO film deposited at room temperature.

그림 8은 ZSGO막의 Raman spectrum이다. ZSGO 막과 기판의 Raman 피크를 구별하기 위하여, 기판으로 사용한 Si의 Raman spectrum을 함께 도시하였다. 그림 8과 타겟의 Raman spectrum인 그림 2를 비교한 결과, ZnO와 SnO₂에 의한 피크와 새로운 3개의 피크가 발견됨을 알 수 있었다. 미지의 피크들은 Zn₂SnO₄에 의한 피크로 추정된다.

ZSGO막의 기판온도에 따른 저항을 변화를 그림 9에 나타내었다. 상온에서 증착한 막은 10⁶ Ωcm 이상의 높은 저항을 보였으나 기판온도를 300°C로 가열함에 따라 저항은 5.1×10³ Ωcm으로 낮아졌다. 박막의 저항은 박막에 존재하는 전자의 농도와 이동도에 반비례하며, 전자의 농도는 에너지갭의 크기에 지수적으로 비례한다. 기판온도 300°C에서 증착한 ZSGO막은 상온에서 증착한 막에 비해 에너지갭이 0.015 eV 감소한다. 따라서 ZSGO막의 기판온도에 따른 저항을 감소는 ZSGO막의 에너지갭 감소에 기인하는 것으로 사료된다. Rf magnetron sputtering으로 ZnO를 증착할 경우, 기판온도의 증가에 의해 증착되는 박막의 그래인이 증가하는 것으로 보고되어 있다 [14]. 그래인의 증가는 전자의 이동도를 높이며 이것이 저항을 감소의 또 다른 원인이 된다. 그러나 본 논문의 XRD 및 SEM 결과에서는 그래인의 증가를 확인할 수 없었다.

그림 10은 ZSGO막의 AES depth profile이다. Zn와 Sn의 원자비는 Zn:Sn= 1.8:1.0이었으며, 약 2.5%의 Ga이 포함된 것으로 측정되었다. Zn와 Ga의 원자무게는 비슷하다. 따라서 ZSGO막의 원자 구성비는 타겟의 구성비와 유사한 것으로 볼 수 있다.

4. 결 론

유리기판 위에 Ga이 첨가된 ZnO-SnO₂ (ZSGO)막을 Rf magnetron sputtering을 사용하여 증착하였다. 기판온도를 300°C까지 높였으나 증착된 ZSGO막은 비정질 또는 나노크기의 그래인을 갖는 다결정막인 것으로 나타났다. 600°C에서 열처리한 후 XRD를 측정한 결과 ZnO과 Zn₂SnO₄에 의한 피크가 관측되었으며, 첨가된 Ga이 ZnO-SnO₂막의 결정성장을 방해함을 알 수 있었다. 열처리한 막의 XRD피크로 볼 때, ZSGO막은 나노크기의 그래인을 갖는 ZnO와 비정질상태의 Zn₂SnO₄가 섞여있는 상태로 추측된다. ZSGO막은 가시광선영역에서 80%이상의 투과도를 가졌으며, 약 3.575 eV의 에너지갭을 보였다. 기판온도를 높임에 따라 에너지갭은 3.560 eV로 감소하였다. Raman spectroscopy 측정 결과, ZnO와 SnO₂에 의한 피크와 Zn₂SnO₄로 추정되는 3개의 피크가 관측되었다. 상온에서 증착한 막은 10⁶ Ωcm 이상의 높은 저항율을 보였으나 기판온도의 증가에 따라 5.1×10³ Ωcm으로 낮아졌다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2010-0007697).

REFERENCES

- [1] D. C. Paine, B. Yaglioglu, Z. Beiley, and S. Lee, *Thin Solid Films*, 516, 5894 (2008).
- [2] Y. Cho, J. Shin, S. M. Bobade, Y. Kim, and D. Choi, *Thin Solid Films*, 517, 4115 (2009).
- [3] Y. Tsai, N. Wang, and C. Tsai, *Thin Solid Films*, 518, 4955 (2010).
- [4] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, C. Cheng, and H. Ma, *Appl. Surf. Sci.*, 245, 310 (2005).
- [5] X. B. Wang, C. Song, K. W. Geng, F. Zeng, and F. Pan, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 6905 (2007).
- [6] Z. Zhaochun, H. Baibiao, Y. Yongqin, and C. Deliang, *Mater. Sci. Eng.*, B86, 109 (2001).
- [7] R. L. Hoffman, *Solid-State Electron.*, 50, 784 (2006).
- [8] P. Gorrn, F. Ghaffari, T. Riedl, and W. Kowalsky, *Solid-State Electron.*, 53, 329 (2009).
- [9] T. Minami, H. Sonohara, S. Takata, and H. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 33, L1693 (1994).
- [10] S. Dutta and A. Dodabalapur, *Sensor. Actuat.*, B143, 50 (2009).
- [11] M. Batzill and U. Diebold, *Surf. Sci.*, 79, 147 (2005).
- [12] R. A. Asmar, J. P. Atanas, M. Ajaka, Y. Zaatar, G. Ferblantier, J. L. Sauvajol, J. Jabbour, S. Juillaget, and A. Foucaran, *J. Cryst. Growth*, 279, 394 (2005).
- [13] E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann, and G. Stover, *Phys. Status Solidi.*, A66, 635 (1981).
- [14] Z. Zhang, C. Bao, W. Yao, S. Ma, L. Zhang, and S. Hou, *Superlattice. Microst.*, 49, 644 (2011).