

Reaction Gas 변화에 따라 스퍼터된 Ga Doped ZnO 박막의 특성

김종욱^{1,2,a}, 김홍배²

¹ (주)테스 공정개발 1팀

² 청주대학교 전자공학과

Properties of Sputtered Ga Doped ZnO Thin Film Under Various Reaction Gas Ratio

Jong-Wook Kim^{1,2,a} and Hong-Bae Kim²

¹ Research & Development, TES Co. Ltd., Yongin 449-825, Korea

² School of Electronics Engineering, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

(Received February 20, 2013; Revised March 24, 2013; Accepted March 24, 2013)

Abstract: We have studied structural, optical, and electrical properties of the Ga-doped ZnO (GZO) thin films being usable in transparent conducting oxides. The GZO thin films were deposited on the corning 1737 glass plate by the RF magnetron sputtering system. To find optimal properties of GZO for transparent conducting oxides, the Ar gas in sputtering process was varied as 40, 60, 80 and 100 sccm, respectively. As reaction gas decreased, the crystallinity of GZO thin film was increased, the optical bandgap of GZO thin film increased. The transmittance of the film was over 80% in the visible light range regardless of the changes in reaction gas. The measurement of Hall effect characterizes the whole thin film as n-type, and the electrical property was improved with decreasing reaction gas. The structural, optical, and electrical properties of the GZO thin films were affected by Ga dopant content in GZO thin film.

Keywords: Ga-doped ZnO, Transparent conducting oxide, RF magnetron sputtering, Reaction gas

1. 서론

평판 디스플레이, 태양전지, 터치스크린과 같은 다양한 광전 소자들에 대한 관심과 연구가 확산됨에 따라 이에 적합한 디스플레이 구성 요소인 투명 전도성 박막 (transparent conducting oxide, TCO)의 제조기

술 및 저가의 대체 재료의 개발이 요구된다 [1].

대표적인 투명 전도막으로 주석이 도핑된 인듐산화물 (indium tin oxide, ITO)이 주로 사용되고 있는데 ITO의 경우 광학적 특성과 전기적 특성이 우수하나 수소 플라즈마에 노출되면 환원에 의한 열화가 발생된다 [2]. 원료 물질인 In은 Zn나 Pb 생산의 부산물로 얻어져 공급량이 한정되어 있고, 수급량 부족에 의한 재료비 상승, 인듐의 독성, 저온 증착의 어려움, 수소 플라즈마 하에서의 열화와 인듐과 주석의 환원성 등의 문제점을 안고 있어 이를 대체하기 위한 TCO의 개발이 화두로 떠오르고 있다 [3]. 이러한

a. Corresponding author; jwkim02@hites.co.kr

ITO 단점을 보완할 수 있는 새로운 재료로 SnO₂나 ZnO:Ga (GZO)에 적절한 불순물을 첨가한 물질들에 대한 연구가 이루어지고 있다 [4].

그 중에 특히 GZO는 적외선 및 가시광선 영역에서의 투과성과 전기전도성이 우수하며 수소 플라즈마에 대한 내구성이 좋고, 원료가격이 비교적 낮은 점 등으로 볼 때 ITO를 대체하기 위한 재료로 적당하다고 여겨지고 있다 [5].

ZnO에 B, Al, Ga, In과 같은 III족 원소를 도핑 시키는 반지름의 차이로 인하여 ZnO 결정 내에 위치해 있는 Zn 자리에 불순물 원자들이 치환을 하는 과정에서 전자를 하나 더 배출하게 된다. 따라서 박막의 전기 전도도가 향상되며 환경에 안정적인 외인성 ZnO 박막을 제작할 수 있다 [6-8]. ZnO 박막 제작은 molecular beam epitaxy, RF magnetron sputtering, chemical vapor deposition, Sol-gel 그리고 pulsed laser deposition 등 매우 다양한 방법으로 이루어지고 있다 [9-13]. 이 방법들 가운데 RF magnetron sputtering은 현재 반도체 공정에서 가장 많이 쓰이는 방법 중의 하나로 장치가 간단하며, 높은 증착률과 넓은 면적의 막을 얻을 수 있는 장점이 있다.

본 연구는 RF magnetron sputtering을 이용하여 corning 1737 유리기판 위에 GZO 박막을 증착하고, X-선 회절분석기 (XRD), Hall 측정, 투과도, XPS를 이용하여 박막을 측정 분석하여 reaction gas에 따른 영향을 알아보았다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 RF magnetron sputtering 장비를 이용하여 GZO 박막을 증착하였다. 타겟으로는 ZnO:Ga (97:3 wt%)로 소결된 타겟을 사용하였고, 기판으로는 corning 1737 유리기판을 사용하였다. 유리기판의 크기는 3×3 cm였으며 아세톤, 메틸 그리고 증류수 순으로 초음파 세척 후 즉시 챔버 내부에 장착되었다. 증착 시 초기압력은 1.0×10⁻⁶ Torr 이하로 하였고, RF파워는 25 W, 공정 압력은 2.0×10⁻² Torr 이하로 유지시켰다. 공정 변수로는 reaction gas인 Ar gas를 40, 60, 80, 100 sccm으로 변화를 주어 실험을 진행하였다. 스퍼터링 타겟으로는 Ga이 도핑된 직경 3인치의 디스크 타입 ZnO 타겟을 사용하였으며, 각각의 변수에 대해 10 ~ 30 nm/min의 증착 속도로 약 150 nm를 형성하였다.

Table 1. Processing conditions of GZO films.

Substrate	Corning 1737
Target	3 inch GZO target
RF power(12.56 MHz)	25 W
Target-substrate Distance	55 mm
Base pressure	1.0 × 10 ⁻⁶ Torr
Working pressure	2.0 × 10 ⁻² Torr
Ar gas rate	40, 60, 80, 100 sccm
Deposition Thickness	40 sccm (148 nm)
	60 sccm (136 nm)
	80 sccm (163 nm)
	100 sccm (151 nm)

모든 GZO 박막은 상온에서 증착하였고, 표 1에 자세한 공정 조건이 나타나 있다.

증착된 시편의 두께를 확인하기 위하여 FE-SEM (WUPRA60/Carl Zeiss)을 이용하여 두께를 측정하였고, 투과도 측정을 위해 UV/Vis-NIR spectrophotometer (V-670/JASCO)을 이용하여 가시광선 영역에서의 분석을 실시하였다. XRD (SmartLab/RIGAKU) 장비를 통해 회절각에 대한 피크와 반치폭 (FWHM)을 확인하고, grain size를 확인하였다. 증착된 시편의 표면거칠기는 AFM (Dimension V/Veeco) 장비를 이용하여 측정하였다. 또한, Hall measurementsystem을 이용하여 캐리어 농도와 비저항, 그리고 이동도를 확인하였다. 마지막으로 시료 내에 존재하는 원소 성분은 XPS (MultiLab2000/THERMO VG SCIENTIFIC)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

유리기판 위에 증착된 GZO 박막의 결정성은 XRD (Ni filtered CuKα, λ=1.54056 Å)에 의해 분석되었다. 그림 1은 공정압력에 따른 GZO 막의 XRD 패턴을 보여준다. 모든 막은 2θ= 34.45°에서 c-축 방향성을 갖는 (002) 피크를 확인할 수 있었다. c-축 방향성은 Drift의 “survival of the fastest” 모델에 의해 이해될 수 있다 [14]. 이 모델에 따르면, 다양한 방향을 가진 핵생성은 증착 초기단계에 형성될 수 있고, 각각 핵은 성장하기 위해 경쟁하지만, 가장 빠른 성장 속도를 가진 핵만 생존할 수 있다. 또한, XRD 패턴에서 확인된 바와 같이 공정압력 변수에 큰 영향 없이 막이 결정화가 되었다는 것을 확인할 수 있었다.

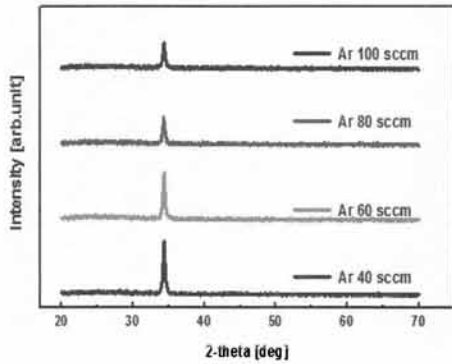


Fig. 1. XRD patterns of GZO thin films deposited on glass substrates with different reaction gas.

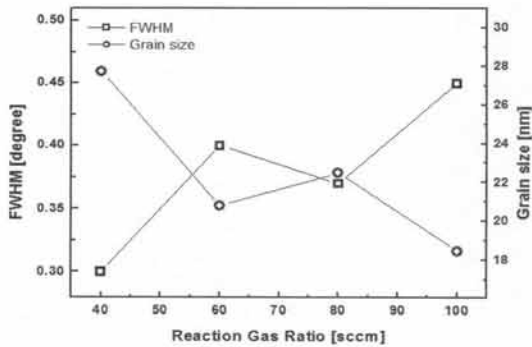


Fig. 2. Full width at half maximum (FWHM) of (002) diffraction peak and average grain size (D) of GZO films with different reaction gas ratio.

(002) 피크의 FWHM값은 40 sccm에서 100 sccm 로 reaction gas가 증가함에 따라 각각 0.301°, 0.408°, 0.370°, 0.452°으로 증가하는 경향을 확인할 수 있었다. 이결과는 reaction gas가 증가하면서 결정성이 저하되는 것을 나타낸다.

그림 2는 reaction gas 변화에 따른 FWHM과 결정립 크기를 나타낸 것이다. XRD의 FWHM과 박막의 결정립의 크기는 다음 Scherrer formula 식 (1)과 같은 관계를 가진다 [15].

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

λ : X-ray wavelength

θ : Diffraction angle

B : Full Width at Half Maximum

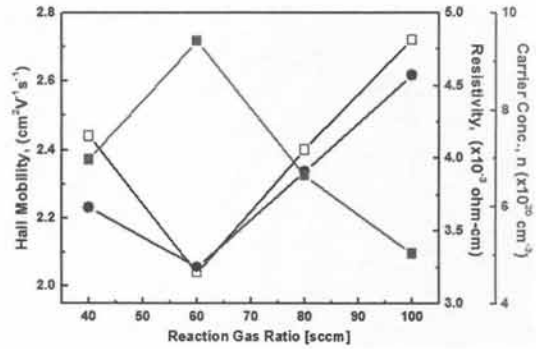


Fig. 3. Resistivities, Hall mobility and Carrier concentrations as a function of reaction gas ratio.

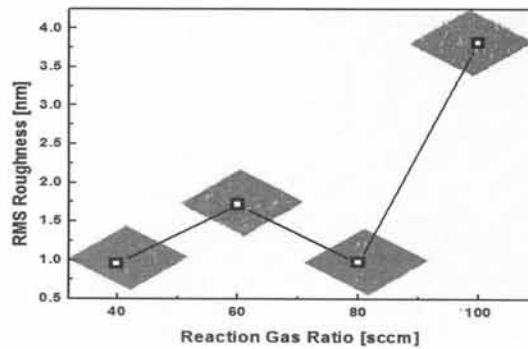


Fig. 4. RMS Roughness of GZO films deposited on glass substrates with different reaction gas ratio.

결정립의 크기는 27.72 nm ~ 18.48 nm로 reaction gas가 증가하면서 결정립 크기가 감소하였다. Reaction gas가 감소하면서 결정립 크기가 증가하고 있는데 이는 공정압력 감소에 따라 입자들의 운동에너지가 증가하여 결정립 크기가 향상된 것으로 판단된다.

그림 3은 막의 전기적 특성을 확인하기 위해서 van der pauw법칙을 이용하여 Hall 측정을 실시하였다. Van der pauw 법칙은 균일한 샘플의 저항율을 측정하기 위하여 얇은 판형의 샘플을 판의 네 모퉁이에 매우 작게 오믹 콘택을 하고 자계 안에서 샘플을 측정하여 저항성과, 캐리어 농도, 이동성을 확인할 수 있다. 측정 결과, Hall 측정을 통하여 전기적 특성이 reaction gas에 따라 상당한 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다. Reaction gas가 감소함에 따라 막의 비저항은 $4.57 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 $3.66 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 감소하였고, 가장 낮은 비저항은 $3.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 reaction gas 40 sccm에서 확인되었다. 또한 reaction gas가 감소

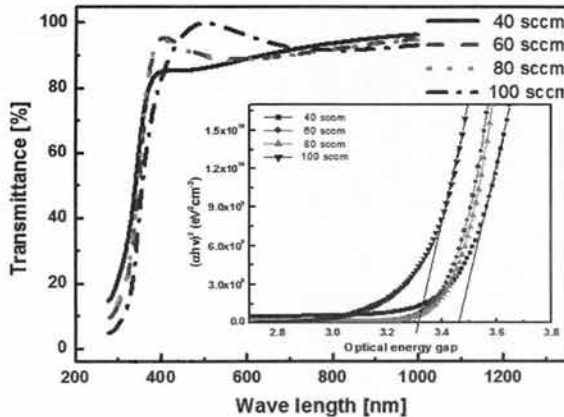


Fig. 5. Optical transmission spectra of GZO films deposited with different reaction gas (Insert: Optical energy bandgap).

함에 따라 이동도와 캐리어 농도는 증가하는 경향성을 보였다.

Reaction gas가 40 sccm인 박막에서 각각 $2.72 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, $6.98 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 을 나타내었다. Hall 측정을 통해 캐리어 농도보다 이동도가 GZO 박막의 비저항 특성에 더 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다. 이동도 증가에 의한 GZO 박막의 비저항 감소는 결정립 크기에 의한 것으로 판단된다. 결정립 크기가 증가하면 결정립계가 감소하게 되고 이로 인해 표면적 감소로 인한 산소의 흡착이 감소하여 이동도가 증가하여 비저항이 감소하게 된다 [16]. 따라서 reaction gas가 감소하면서, 결정립 크기가 향상되고 이에 따라 이동도가 증가하여 GZO 박막의 비저항이 감소하였다.

그림 4는 GZO 박막의 표면 형상 변화를 알아보기 위해 나타낸 AFM 사진이다. 박막의 표면 형상을 통해서 결정립들이 조밀하게 성장한 것을 확인할 수 있다. RF 파워에 따라 표면 거칠기는 최소 0.95 nm에서 최고 3.81 nm의 값을 보였으나 일정한 경향성은 보이지 않았다. reaction gas ratio가 40 sccm과 80 sccm에서 표면이 부드러웠으며, 100 sccm에서 거친 표면을 갖는 것으로 나타났다. 전기적 특성에서도 언급하였듯이 표면 거칠기가 감소하면 표면적도 감소하여 결과적으로 이동도가 증가하면서 전기적 특성이 향상 된다. 이 결과를 통해 표면 거칠기, 결정립 크기, 전기적 특성 간의 상호 관련성을 확인할 수 있었다.

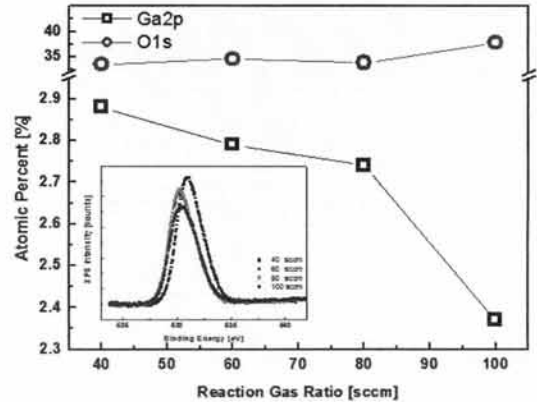


Fig. 6. Atomic percent of GZO films deposited with different reaction gas (Insert : XPS spectra of O1s).

거칠기가 증가하게 되면 박막내부로 입사하는 빛을 산란 (scattering)시켜 광학적 특성을 나쁘게 하는 요인으로 작용한다. 하지만 모든 샘플의 거칠기 값이 10 nm 이하로 디스플레이 소자에 응용 가능한 수준이다.

그림 5는 reaction gas에 따른 GZO 박막의 투과도 곡선을 나타낸 것이다. UV-VIS 분광광도계를 사용하여 300 ~ 1,000 nm 파장 영역에서 광학적 투과율을 측정한 것이다. 모든 박막은 가시광 영역에서 약 80% 이상의 투과도를 보이며, 청색영역이 적색영역에서보다 더 좋은 투과율을 나타내었다. 녹색파장 (550 nm)을 기준으로 했을 때 100 sccm에서 가장 낮은 투과율을 보이고 있는데, 이는 앞서 언급한 바와 같이 100 sccm에서 가장 거친 표면을 가지고 있어서 빛의 산란을 일으켜 투과도가 저하된 것으로 판단된다.

직접 천이형 반도체인 GZO는 식 (2)에 나타낸 것과 같이 흡수 계수 α 를 이용하여 에너지 밴드 갭을 구할 수 있다 [17].

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

여기서, A는 상수이며 $h\nu$ 는 광자에너지 (eV)이다. 또, 흡수 계수 α 는 투과율 (T)과 박막이 두께 (d)를 이용한 식 (3)을 통해 구할 수 있다.

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (3)$$

그림 5 안에 삽입되어 있는 그래프는 reaction gas에 따른 흡수 계수 $(\alpha h\nu)^2$ 대 광자 에너지 ($h\nu$)의 그

래프를 나타낸 것이다. 각각의 그래프에서 접선의 기울기를 그어, $(ah\nu)^2 = 0$ 이 되는 지점의 수치가 에너지 밴드 갭 (E_g) 값이 된다. 그림에서 보듯이 reaction gas가 감소함에 따라 에너지 밴드 갭은 3.31 eV에서 3.47 eV로 넓어지는 것을 확인할 수 있었다. GZO 박막이 reaction gas가 감소함에 따른 광학적 밴드갭의 증가는 Burstein-Moss 효과에 의한 것으로 설명될 수 있다 [18]. Burstein-Moss의 효과에 따르면, 전도대 내에 페르미 준위의 증가는 전하농도의 증가와 함께 밴드갭 에너지의 확장을 초래한다. 전하 농도의 증가 원인을 알아보기 위해 XPS 를 이용하여 GZO 박막에 존재하는 Ga 도펀트의 양을 확인하였다. 그림 6에 삽입되어 있는 그래프는 reaction gas ratio에 의해 실험된 Ga doped ZnO의 O1s spectra 분석을 나타낸다. 일반적으로 O1s peak은 Gaussian fitting을 통해 2개 또는 3개가 중첩되어 있는 것을 확인할 수 있는데, 이번 실험에 의한 O1s 및 Zn2p peak은 1개의 peak가 지배적으로 구성되어 있어 원소의 비율로 분석을 하였다. 그림 6은 reaction gas에 따른 Ga 및 O의 양을 나타낸다. Reaction gas가 감소하면서 Ga의 양이 증가함을 보이고 있다. 따라서 reaction gas에 따른 전하농도의 증가는 Ga 도펀트의 양에 의한 것으로 판단된다. 또한, RF 파워에 따른 결정성의 저하도 Ga 도펀트에 의한 것으로 판단된다. Ga 도펀트는 Zn 원자 보다 원자 반경이 작아 Zn 원자 자리로 치환하였을 경우 결정성의 변형을 가져오기 때문이다. 따라서 Ga 도펀트의 양이 GZO 박막의 구조적, 광학적, 전기적 특성에 영향을 미친 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 RF magnetron sputtering을 이용하여 reaction gas에 따른 GZO 박막을 제작 후 특성을 조사하였다. 실험 결과 공정압력에 따라 증착된 GZO 박막의 투과율은 reaction gas에 상관없이 90% 이상의 높은 값을 나타냄을 확인하였다. 6.0×10^{-3} Torr에서 이동도 $2.72 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 캐리어 농도 $6.98 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 비저항 $3.25 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 를 얻었으며 투명전극 특성으로 사용되기에 적합함을 확인할 수 있었다. Reaction gas가 감소함에 따라 결정성은 향상되었으며, 광학적인 밴드갭은 증가하였고 전기비저항은 감소함을 보였다. 또한, GZO 박막 내의 Ga 도펀트의 양도 증가함을 보이고 있고 Ga 도펀트의 양이 GZO 박막의 결정

성, 광학적 밴드갭, 전기비저항에 영향을 미친 것으로 판단된다. 따라서 GZO 박막 제작에 있어서 reaction gas가 중요한 증착인자임을 확인하였다. 향후 박막 공정의 개선과 후 열처리에 따른 박막의 특성 변화 등의 세밀한 연구를 통해 디스플레이 산업이나 태양전지 등의 분야에 GZO가 매우 유용하게 사용될 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] Z. Y. Wang, L. Z. Hu, J. Zhao, J. Sun, and Z. J. Wang, *Vacuum*, 78, 53 (2005).
- [2] T. Minami, Nanto, and S. Takata, *J. Jap.*, 23(5), L280 (1984).
- [3] G. Frank, E. Kauer, H. Kostlin, and F. J. Schmitte, *Solar Energy Materials*, 8, 387 (1983).
- [4] B. K. Choi, D. H. Chang, Y. S. Yoon, and S. J. Kang, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 17, 1011 (2006).
- [5] C. J. Tun, J. K. Sheu, B. J. Pong, M. L. Lee, C. K. Hsieh, C. C. Hu, and G. C. Chi, *IEEE Photon Technol. Lett.*, 18, 274 (2006).
- [6] S. Y. Kuo, W. C. Chen, and F. I. Lai, *J. Cryst. Growth*, 287, 78 (2006).
- [7] S. Zafar, C. S. Ferekides, and D. L. Morel, *J. Vac. Sci. Technol.*, A13, 2177 (1995).
- [8] T. D. Kang, H. S. Lee, W. I. Park, and G. C. Yi, *J. Korean Pyhs. Soc.*, 44, 129 (2004).
- [9] M. S. Wang, E. J. Kim, J. S. Chung, E. W. Shin, S. H. Hahn, K. E. Lee, and C. H. Park, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 203, 2418 (2006).
- [10] K. H. Kim, K. C. Park, and D. Y. Ma, *J. Appl. Phys.*, 81, 7764 (1997).
- [11] Y. Zhang, G. Du, and B. Liu, *J. Cryst. Growth*, 262, 456 (2004).
- [12] D. H. Kong, W. C. Choi, Y. C. Shin, J. H. Park, and T. G. Kim, *J. Korean. Phys. Soc.*, 48, 1214 (2006).
- [13] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, M. Y. Shen, Z. Zhu, T. Goto, and T. Yao, *J. Cryst. Growth*, 184/185, 605 (1998).
- [14] A. Van der Drift, *Philips Res. Rep.*, 22, 267 (1967).
- [15] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffractions*, (Addison-Wesley, Reading, MA, 1978) p. 102.
- [16] S. Kim, W. I. Lee, E. H. Lee, S. K. Hwang, and C. Lee, *J Mater Sci.*, 42, 4845 (2007).
- [17] B. E. Semelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist, *Phys. Rev. B*, 37, 10244 (1988).
- [18] I. Yasuhiro and S. Hiromi, *Thin Solid Films*, 199, 223 (1991).