Ga의 도핑농도에 따른 ZnO 박막의 특성

김형민¹, 마대영², 박기철^{1,a}

¹ 경상대학교 반도체공학과

² 경상대학교 전기공학과

Effects of Doping Concentration on the Properties of Ga-doped ZnO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

Hyoung min Kim¹, Dae Young Ma², and Ki Cheol Park^{1,a}

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

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

(Received September 11, 2012; Revised November 15, 2012; Accepted November 21, 2012)

Abstract: We have investigated the structural, electrical and optical properties of Ga-doped ZnO (GZO) thin films prepared by RF magnetron sputtering with laboratory-made ZnO targets containing 1, 3, 5, 7 wt% of Ga₂O₃ powder as a doping source. The GZO thin films show the typical crystallographic orientation with c-axis regardless of Ga₂O₃ content in the targets. The 3,000 Å thick GZO thin films with the lowest resistivity of $7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ are obtained by using the GZO (Ga₂O₃ = 5 wt%) target. Optical transmittance of all films shows higher than 80% at the visible region. The optical energy band gap for GZO films increases as the carrier concentration (n_e) in the film increases.

Keywords: Transparent conducting oxide (TCO), Ga doped ZnO (GZO), Hall effect, Optical transmittance

1. 서 론

최근 디스플레이, 태양전지, 광전자 소자 등의 전극으로 이용되는 투명도전산화막 (transparent conductive oxide)의 사용이 증가하고 있다. 이들 투명도 전산화막은 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 대의 낮은 비저항과 가시광 영역에서 90% 이상의 광투과도를 필요로 한다. 지금까지는 ITO(In₂O₃:Sn)가 투명도전산화막으로 널리 사용되어 왔으나 In의

높은 가격과 희소성으로 인해 최근에는 대체물질이 연구되고 있다. 특히 박막형 태양전지에서는 가격이 상대적으로 저렴한 ZnO계열의 투명도전성 산화막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1]. ZnO박막은 약 3.4 eV에 이르는 넓은 에너지 밴드갭과 비화학 양론적인 구조에 의해 높은 광투과도와 비교적 낮은 비저항을 가지는 것으로 알려져 있으나, 진성 ZnO 박막을 투명도전막으로 사용하기에는 그 비저항이 너무 높다는 단점이 있다. 따라서 III족 원소 (B, Al, Ga, In)를 도핑함으로써 ZnO박막의 비저항을 낮추려고 하는 연구가 지속적으로 이루어지고 있다 [2-6]. 이들 원소 중 Ga이 도핑된 ZnO박막은 Zn-O (1.97 Å)와 Ga-O (1.92 Å) 사이의 원자결합 길이가 비슷하여 증착된 막의 격자결합을 최소화할 수 있다는 장점을 가

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

Copyright ©2012 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.

지고 있다 [7].

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 Ga이 도핑된 ZnO박막 (이하 GZO박막)을 제조하였다. ZnO박막 내의 Ga 도핑량은 스퍼터링용 타겟의 조성을 통하여 조절하였다. Ga_2O_3 의 첨가량을 각각 1 wt%, 3 wt%, 5 wt% 및 7 wt%로 한 ZnO타겟을 제작하였다. Ga이 도핑된 ZnO박막을 충분한 예비실험을 거쳐 RF 전력을 200 W, 분위기압을 1mTorr, 그리고 기판온도를 300℃로 고정한 후 3,000 Å의 두께로 증착하였다. ZnO박막 내의 Ga의 도핑량에 따른 GZO박막의 구조적, 전기적 및 광학적 특성을 측정하고 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 타겟의 제조

스퍼터링에 사용된 타겟은 그림 1과 같이 제작하였다. 순수한 ZnO (99.9%) 분말에 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%, 7 wt%의 무게비로 Ga_2O_3 (99.99%)를 혼합하여 총 무게가 130 g이 되게 한 다음 혼합된 분말과 지르코니아 볼 그리고 메틸알콜을 1:1:1의 무게비로 하여 습식볼밀 방식으로 72시간 동안 혼합하였다. 혼합된 분말을 3시간 동안 120℃에서 건조한 다음 500℃에서 4시간 동안 하소하였다. 하소된 분말에 PVA (10 wt%)를 5 wt% 무게비로 첨가하여 150 mesh될 때까지 분쇄하였다. 분쇄된 분말을 3 inch 몰드에 15톤의 압력을 가해 성형한 후 500℃에서 4시간, 1,000℃에서 4시간 동안 소결하여 타겟을 제작하였다 [8].

Fig. 1. Process flow chart for sputtering target fabrication.

2.2 GZO박막의 증착

디스플레이용 corning glass를 기판으로 사용하였으며 아세톤과 IPA, DI-water를 이용하여 초음파 세척하였다. RF 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 GZO박막의 증착조건은 표 1과 같다.

Table 1. Deposition conditions.

Deposition parameters	Deposition condition
Ga_2O_3 content in a target	1, 3, 5, 7 wt%
Base pressure	5×10^{-6} Torr
Ambient gas	Only Ar (50 sccm)
RF power	200 W
Working pressure	1×10^{-3} Torr
Substrate temperature	300℃
Substrate-target distance	10 cm

2.3 GZO박막의 측정

증착된 GZO박막은 두께는 Alpha-step100 (Tencor Co.)을 이용해 측정하였다. X-선 회절 스펙트럼 분석기 (D8 Advance, Bruker AXS Co.)를 이용하여 박막의 결정성과 결정방향, 결정입자의 크기를 측정하였다. 이때 X-선의 회절각은 20~80°였으며, CuK_{α} ($\lambda = 1.5$ Å)의 파장을 사용하였다. FE-SEM (XL30S FEG, Philips Co.) 사진을 이용하여 박막의 표면 상태를 분석하였으며, SPM (XE-100, PSIA Co.)을 사용하여 박막 표면의 평탄도를 조사하였다. 또한 EDS (XL30S FEG, Philips Co.) 측정을 위해 두께가 1.2 μ m인 시편을 별도로 제작하였으며, EDS 측정 결과로 증착된 박막의 성분을 분석하였다. 박막의 비저항과 캐리어 농도 및 전자의 이동도를 측정하기 위해 Hall effect measurement system (HEM-2000, EGK Co.)을 사용하였다. 분광광도계 (AvaSpec-2048-TEC, Jin young Co.)를 사용하여 가시광영역의 광투과도를 측정하고 이로부터 박막의 광학적 밴드갭을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 구조적 특성

그림 2는 Ga_2O_3 의 첨가량에 따른 ZnO박막의 X-선

Fig. 2. XRD patterns of GZO thin films with Ga_2O_3 content in a target ($P_{\text{RF}} = 200$ W, $P_{\text{W}} = 1$ mTorr, $T_{\text{S}} = 300^\circ\text{C}$).

회절 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다. RF 전력은 200 W, 분위기압은 1 mTorr 그리고 기판 온도는 300°C 로 고정하였으며 박막의 두께는 3,000 Å으로 하였다. X-선 회절 스펙트럼에서 Ga_2O_3 의 첨가량과는 무관하게 ZnO (002) 피크만 관찰되었으며, 이것으로부터 ZnO막이 기판에 수직으로 우수한 c-축 배향성을 갖고 성장하였음을 알 수 있었다. Ga_2O_3 의 첨가량이 5 wt%일 때 피크 강도가 가장 크게 나타났으며, 7 wt%에서는 피크 강도가 오히려 감소하였다.

다음의 Scherrer의 식 (1)

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

으로부터 GZO박막의 미세 결정립 크기를 구하였다. 여기서 t 는 결정입자의 크기를 나타내며, λ 는 X-선의 파장이며, θ 는 최대회절 피크의 회절각, 그리고 B 는 반치폭을 나타낸다. 그림 2와 식 (1)에서 구한 미세 결정립의 크기를 표 2에 나타내었다.

타겟 내의 Ga_2O_3 의 첨가량이 5 wt%까지 증가함에 따라 반치폭은 0.34° 에서 0.28° 까지 감소하고 미세 결정립의 크기는 24 nm에서 29 nm까지 증가하였다. 7 wt%의 첨가량에서는 오히려 반치폭은 0.32° 로 증가하고 미세결정립의 크기는 25 nm로 감소하였다. 이것은 Ga_2O_3 의 첨가량이 7 wt%로 증가하면, 과잉 도핑된 Ga이 ZnO막의 결정성을 약화시킨다는 것을 의미한다. Choi 등 [9]은 Ga_2O_3 의 첨가량이 5 wt%를 초과하면 입계에서 Ga segregation이 나타나며, 7.5 wt%를 첨가한 경우에 XRD 분석에서 이차상이 나타남을 보였다.

Table 2. XRD analysis of GZO thin films with Ga_2O_3 content in a target ($P_{\text{RF}} = 200$ W, $P_{\text{W}} = 1$ mTorr, $T_{\text{S}} = 300^\circ\text{C}$).

	Theta($^\circ$)	2theta($^\circ$)	FWHM	Grain size(nm)
1 wt%	17.29	34.58	0.34	24
3 wt%	17.30	34.61	0.30	27
5 wt%	17.31	34.63	0.28	29
7 wt%	17.29	34.58	0.32	25

Fig. 3. FE-SEM images of GZO thin films with Ga_2O_3 content in a target ($P_{\text{RF}} = 200$ W, $P_{\text{W}} = 1$ mTorr, $T_{\text{S}} = 300^\circ\text{C}$). (a) 1 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, (d) 7 wt%.

그림 2에서의 7 wt% 첨가한 시편의 경우 결정립의 크기가 감소하는 것도 이에 의한 결과로 판단된다. Ga_2O_3 의 적정 도핑량을 약 5 wt%를 초과하면 도핑된 Ga는 Zn자리를 대체하지 못하고 입계에 segregation 되는 것으로 판단된다.

그림 3은 그림 1과 같은 조건으로 제조된 GZO박막들의 FE-SEM 표면사진들을 나타낸 것으로 이 사진들만으로는 결정입자 크기의 증가를 관찰하기는 어려웠다.

그림 4는 GZO박막의 SPM 이미지들을 나타낸 것이다. Ga_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 막의 거칠기가 64 Å, 34 Å, 20 Å으로 감소하였으나 7 wt%에 이르러서는 막의 거칠기가 45 Å으로 다시 증가하였다.

표 3은 타겟 내의 Ga_2O_3 의 첨가량을 1, 3, 5, 7 wt%로 증가시켜가면서 제조한 GZO막들의 EDS 스펙트럼을 분석한 결과이다. GZO막의 증착 시 RF 출력은 200 W, 분위기압은 1mTorr 및 기판 온도는 300°C 이었다.

Fig. 4. SPM images of GZO thin films with Ga_2O_3 content in a target ($P_{\text{RF}}=200$ W, $P_{\text{W}}=1$ mTorr, $T_{\text{S}}=300^\circ\text{C}$). (a) 1 wt%, (b) 3 wt%, (c) 5 wt%, (d) 7 wt%.

Table 3. EDS analysis of GZO thin films with Ga_2O_3 content in a target ($P_{\text{RF}}=200$ W, $P_{\text{W}}=1$ mTorr, $T_{\text{S}}=300^\circ\text{C}$).

	Ga_2O_3 content in a target	Weight(%)	Atomic(%)
GaK	3 wt%	2.90	1.96
	5 wt%	5.02	3.32
	7 wt%	7.98	5.34

EDS에 의한 산소측정의 정량적인 부정확성 때문에 ZnO의 화학 양론적인 조성은 신뢰할 수 없어서 타겟 내의 Ga_2O_3 의 첨가량에 따른 증착된 박막 내의 Ga원자 무게비 (wt%)와 원자비 (at%)의 결과를 정리한 것이다. Ga_2O_3 를 1 wt% 첨가한 경우 너무 낮게 측정되었으며 7 wt%에서는 더 높게 나타났다.

3.2 전기적 특성

그림 5는 RF전력을 200 W, 분위기압을 1 mTorr, 기판 온도를 300°C , GZO박막 두께를 3,000 Å로 유지하고, Ga_2O_3 의 첨가량에 따른 Hall effect 측정 결과를 나타낸 것이다.

Ga_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 GZO박막의 캐리어농도는 증가하다가 5 wt%에서 $3.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 의 최댓값을 나타내었다. 이는 Ga의 도핑농도가 증가함에 따라 Zn원자가 Ga원자로 치환이 되는 양이 증가하면서 유효 캐리어밀도가 증가하기 때문으로 판단된다. 7 wt%에서는 $2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 으로 감소하였다. Ga_2O_3 를

Fig. 5. Resistivity, carrier concentration, and mobility of GZO thin films with Ga_2O_3 content in a target ($P_{\text{RF}}=200$ W, $P_{\text{W}}=1$ mTorr, $T_{\text{S}}=300^\circ\text{C}$).

첨가한 ZnO타겟을 사용하여 증착한 GZO박막의 경우, 적정농도를 초과하여 도핑된 Ga원자는 결정 입계면으로 segregation되는 것으로 알려져 있다.

또한 segregation된 Ga원자는 활성화되지 못한 도펀트로 남아 캐리어 농도에 기여하지 못하는 것으로 판단된다 [9]. 이동도 또한 Ga_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 증가하다가 5 wt%에서 최댓값 $27.9 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 을 나타냈으며, 7 wt%에서 $20.9 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 감소하였다. 그림 2와 그림 4에서 5 wt%까지의 Ga_2O_3 의 첨가는 입자크기를 증가시키며 표면의 거칠기는 감소하는 것으로 나타났다. 이에 따라 이동도는 증가하는 경향을 나타내는데 다만 7 wt%에서의 결정입자 크기의 감소와 거칠기의 증가 그리고 입계에서의 Ga segregation에 의한 grain boundary scattering의 증가가 이동도의 감소와 비저항의 증가를 가져온 것으로 판단된다 [10]. 그림 5에서 비저항의 변화는 이동도의 변화보다는 막내의 캐리어 밀도의 변화에 크게 영향을 받을 수 있다. 비저항은 유효 캐리어밀도의 증가와 전자의 이동도의 증가로 인해 Ga_2O_3 의 첨가량이 5 wt%일 때 $7.0 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ 로 가장 낮은 값을 나타내었다. 이는 ZnO박막 내에 적정량이 Ga원자가 도핑됨으로써 캐리어 밀도가 높아지고 전자의 이동도도 높아졌음을 의미한다.

3.3 광학적 특성

그림 6은 Ga_2O_3 의 첨가량에 따른 ZnO박막의 투과도를 분광광도계로 측정한 결과이다. GZO박막은 Ga_2O_3 의

Fig. 6. Dependence of transmittance of GZO thin films on different Ga_2O_3 content ($P_{\text{RF}} = 200$ W, $P_{\text{W}} = 1$ mTorr, $T_{\text{S}} = 300^\circ\text{C}$).

첨가량과는 무관하게 가시광 영역에서 80% 이상의 투과도를 나타내었다. 특히 첨가량이 5 wt%에서는 85% 이상의 높은 투과도를 나타내었는데, 이와 같은 높은 투과도는 결정입자 크기의 증가에 따라 결정입계면의 산란이 감소하기 때문이라고 추측된다 [11]. 이것은 X-선 회절 스펙트럼의 분석 결과와 FE-SEM 이미지의 결과와도 일치하는 것이다. 또한 그림 6에서 5 wt%의 Ga_2O_3 가 첨가된 타겟으로 제조된 GZO 박막의 흡수단이 다른 첨가량을 가진 타겟으로 제조된 GZO 박막에 비해 흡수단이 단파장 영역에 위치해 있음을 알 수 있다. 이는 막 내의 캐리어밀도의 증가가 흡수단을 단파장 영역으로 이동시킨다는 Burstein - Moss shift 효과와 일치함을 알 수 있다 [10-12]. 이는 그림 5의 Hall effect 결과에서의 캐리어 농도의 변화와 잘 일치하고 있다.

그림 6에서 광학적 흡수계수 α 는 아래의 식 (2)로부터 구해진다.

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

이 식에서 I 는 투과광의 강도를, I_0 는 입사광의 강도를, t 는 박막의 두께를 나타낸다. 직접 천이형 반도체의 경우 흡수계수 α 와 광학적 에너지 밴드갭은 아래 식 (3)의 관계를 갖는다.

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

Fig. 7. Dependence of optical bandgap of GZO thin films on Ga_2O_3 content ($P_{\text{RF}} = 200$ W, $P_{\text{W}} = 1$ mTorr, $T_{\text{S}} = 300^\circ\text{C}$).

이 식에서 h 는 Planck 상수이며 ν 는 입사광자의 주파수이다. 이 식으로부터 α^2 과 $h\nu$ 관계 그래프를 그려 외삽법으로 광학적 에너지 밴드갭을 결정할 수 있다. 이 관계를 그림 7에 나타내었다. $\alpha^2 = 0$ 인 광에너지가 광학적 에너지밴드갭 (E_g)과 같으므로 직선으로 외삽하여 E_g 를 구하였다. Ga_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 광학적 에너지밴드갭은 3.41 eV까지 증가하였지만 첨가량이 7 wt%에서는 오히려 3.30 eV로 다시 감소하였다. 도핑되지 않은 순수한 ZnO 박막에 비해 광학적 밴드갭은 5 wt%의 경우 가장 크게 확장되었다. Park 등 [13]과 Choi 등 [9]이 구한 도핑되지 않은 순수한 ZnO 박막의 광학적 에너지 밴드갭은 각각 3.27 eV 및 3.25 eV 였다.

4. 결 론

RF전력 200 W, 작업진공 1 mTorr 및 기판온도 300°C 에서 Ga_2O_3 의 첨가량을 달리한 ZnO타겟을 사용하여 GZO박막을 RF 마그네트론 스퍼터링하였다. 막의 두께는 3,000 Å로 유지하였다.

GZO박막은 도핑 농도와 관계없이 (002)면으로 c-축 배향성을 나타내며 기판에 수직 성장하였다. 첨가량이 5 wt%일 때 결정립의 크기는 가장 크게 나타났으며 거칠기는 가장 낮게 나타났다. 이 때 전자의 이동도가 $27.9 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 가장 낮았으며 캐리어 농도는 $3.2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 으로 가장 크고, 이에 따라 비저항도

$7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 낮은 값을 얻었다. 캐리어 농도는 Ga 첨가량이 증가함에 따라 증가하다가 7 wt%에서 감소하였다. 이 GZO박막의 광투과도는 Ga 첨가량에 관계없이 가시광 영역에서 80% 이상의 투과도를 나타내었다. 5 wt%의 Ga_2O_3 를 첨가한 타겟으로 증착한 GZO박막은 투명도전막으로서의 사용이 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2012년 경상대학교 학술진흥지원사업연구비 (RPP-2012-000)와 2010년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원 (No. 2010-0007697)을 받아 수행된 기초연구임.

REFERENCES

- [1] J. C. Lee, S. H. Ahn, J. H. Yun, J. S. Song, and K. H. Yoon, *J. Kor. Vacuum Society*, **9**, 31 (1996).
- [2] T. Minami, T. Miyata, and T. Yamamoto, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A17**, 1822 (1999).
- [3] J. P. Kim, J. S. Bae, T. E. Hong, M. S. Won, J. H. Yoon, B. S. Lee, and H. J. Lee, *Thin Solid Films*, **518**, 6179 (2010).
- [4] R. Cebulla, R. Wendt, and K. Ellmer, *J. Appl. Phys.*, **83**, 1087 (1998).
- [5] K. Tominaga, H. Manabe, N. Umezu, I. Mori, and T. Ushiro, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A15**, 1074 (1997).
- [6] K. U. Sim, S. W. Shin, A. V. Moholkar, J. H. Yun, J. H. Moon, and J. H. Kim, *Current Appl. Phys.*, **10**, 463 (2010).
- [7] H. J. Ko, Y. E. Chen, S. K. Hong, H. Wensch, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 3761 (2000).
- [8] H. G. Lee, *Master Thesis*, p. 3-5, Gyeongsang National University, Jinju (1996).
- [9] B. H. Choi and H. B. Im, *Thin Solid Films*, **193**, 712 (1990).
- [10] J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.*, **46**, 5247 (1975).
- [11] C. E. Kim, P. Moon and S. Kim, J. M. Myoung, and H. W. Jang, *Thin Solid Films*, **518**, 6304 (2010).
- [12] B. E. Sernelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granquist, *Phys. Rev.*, **B37**, 10244 (1988).
- [13] K. C. Park, D. Y. Ma, and K. H. Kim, *Thin Solid Films*, **305**, 201 (1997).