투명 사파이어 기판위에 성장시킨 Ga-doped ZnO 박막의 전기적 · 광학적 특성

정윤근* · 정양희** · 강성준**

The electrical and optical properties of the Ga-doped ZnO thin films grown on transparent sapphire substrate

Yeun Gun Chung* · Yang Hee Joung** · Seong Jun Kang**

이 논문은 2011년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음

요 약

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 기판온도 변화에 따른 GZO 박막을 투명 사파이어 기판위에 제작하여, 박막의 전기적 · 광학적 특성 및 결정화 특성을 조사하였다. 전기적 특성을 조사한 결과, 기판온도 300 °C 에서 가장 낮은 $4.18 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 의 비저항을 나타내었고, 이때의 캐리어 농도는 $6.77 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 홀 이동도는 $22 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 를 나타내었다. 또한 이 조건에서 가장 큰 c-축 배향성을 얻을 수 있었고, 그 때의 반가폭은 0.34° 이었다. AFM 표면형상에서도 기판온도 300 °C 에서 가장 우수한 결정성을 확인하였다. 모든 GZO 박막은 기판온도와 무관하게 가시광 영역에서 80 % 정도의 투과율을 보였고, 광학적 밴드갭은 기판온도가 300 °C 까지 증가함에 따라 3.52 eV 로 증가하여 blue-shift 의 경향이 관찰되었으며, 벌크 ZnO 의 밴드갭인 3.3 eV 보다 높은 것을 확인하였다. 이는 기판온도 증가에 따른 캐리어 농도의 증가로 에너지 밴드갭이 확장된다는 Burstein-Moss 효과로 설명될 수 있다.

ABSTRACT

In this study, Ga-doped ZnO (GZO) thin films were fabricated on transparent sapphire substrate by RF magnetron sputtering method and then investigated the effect of various substrate temperature on the electrical, optical properties and characteristic of crystallization of the GZO thin films. The electrical property indicated that the lowest resistivity ($4.18 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$), the highest carrier concentration ($6.77 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$) and Hall mobility ($22 \text{cm}^2/\text{Vs}$) were obtained in the GZO thin film fabricated at 300 °C. And for this condition, the highest c-axis orientation and (002) diffraction peak which exhibits a FWHM of 0.34° were obtained. From the results of AFM measurements, it is known that the highest crystallinity is observed at 300 °C. The transmittance spectrum in the visible range was approximately 80 % regardless of substrate temperature. The optical band-gap showed the blue-shift as increasing the substrate temperature to 300 °C, and they are all larger than the band gap of bulk ZnO (3.3 eV). It can be explained by the Burstein-Moss effect.

키워드

투명 전도막, RF 마그네트론 스퍼터링, 투명 사파이어, GZO 박막, Hall 효과, 투과도

Key word

TCO, RF magnetron sputtering, Transparent Sapphire, GZO, Hall effect, Transmittance

* 정희원 : 전남대학교 건설 · 환경공학부(phycyg@chonnam.ac.kr)

접수일자 : 2013. 01. 24

** 정희원 : 전남대학교 전기 및 반도체 공학과

심사완료일자 : 2013. 02. 14

I. 서 론

전 세계적으로 지구온난화에 대한 관심이 급증하게 되어 환경문제가 시급한 과제로 떠오르면서 그린 에너지 산업이 점차 주목받고 있다. 그 중심에 태양전지와 발광다이오드가 있는데, 투명전도막은 이들에 공통적으로 사용되는 핵심 소재로, 그 원료물질에 대한 원천 소재기술뿐만 아니라 증착공정 및 장비개발, 실용화 기술의 중요성이 날로 더해가고 있다. 현재 사용되는 대부분의 투명 전도막의 소재는 금속 산화물로 구성된 n-type 반도체들이다. 대표적으로 우수한 전기적 ($1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$) · 광학적 (> 80 %, 가시광 영역) 특성을 가진 ITO (indium tin oxide) 에 대한 연구와 공정개발이 주로 이루어져 상용화 되어 왔지만, 희토류 금속인 인듐 (In) 의 희소성과 낮은 화학적 안정성의 문제 때문에 기존의 ITO 를 대체 하기위한 물질에 대한 연구가 시급한 실정이다[1-3].

최근 3 족 원소 (Al, Ga, B) 를 도핑한 ZnO 계 투명 전도막이 대체물질로서 주목받고 있는데 아연 (Zn) 이 지구상에 풍부하여 가격이 저렴할 뿐 아니라, 낮은 증착온도 및 수소 플라즈마에 대한 내구성이 강해 디바이스 제작시 우수한 특성을 보장 받을 수 있다[4][5]. 특히, Ga (0.62 Å) 은 Zn (0.74 Å) 와 이온반경이 비슷하기 때문에 고농도의 Ga 을 불순물로 주입하는 경우에도 격자결함을 최소화시킬 수 있을 뿐만 아니라 Al 에 비해 산화에 덜 민감한 장점을 가지고 있어, Ga-doped ZnO 가 투명 전도막의 재료로 가장 각광받고 있다[6][7].

현재 투명 전도막에 대한 연구는 유리 기판을 이용한 사용한 것이 주류를 이루고 있다. 그러나, 최근 투명 사파이어 기판을 이용한 연구도 일부 보고되고 있으나 아직까지 상당히 미흡한 수준에 머물고 있다. 사파이어 기판은 비정질의 유리기판과는 달리 ZnO 와 같은 육방정계의 결정구조를 갖고 있어 박막 증착시 격자결합이 줄어들고 박막의 스트레스가 경감되는 장점이 있다.

따라서, 본 연구에서는 박막의 물성 조절이 쉽고 대면적 증착이 가능한 고주파 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 기판온도 변화에 따른 GZO 박막을 투명 사파이어 기판위에 증착하여 전기적 · 광학적 특성과 결정화 특성의 상관관계 등을 조사하였다.

II. 실험방법

GZO 박막은 고주파 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 투명 사파이어 기판에 증착하였다. 증착 타겟은 Ga 이 도핑된 2 인치 1/4 세라믹 타겟 (Ga_2O_3 : 5 wt %, ZnO : 95 wt %, Kojundo Chemical Company, 99.9%) 을 사용하였다. 실험에 사용된 기판은 $20 \times 20 \text{ mm}$ 크기의 투명 사파이어 기판을 사용하였고, 박막 성장의 기저면이 기판 오염으로 GZO 박막 성장에 영향을 미칠 수 있으므로 이물질들을 제거하기 위해 초음파 세척기를 이용하여 아세톤 (15분) / 알코올 (15분) / 증류수 (10분) / 증류수 (10분) 동안 세척하고 질소를 이용해 송풍 건조한 후 사용하였다. 스퍼터 챔버의 초기 진공은 로터리 펌프와 터보펌프를 이용하여 $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 이하로 배기 한 후, 원하는 기판온도를 설정하고, MFC (Mass Flow Controller) 로 Ar 가스와 O_2 가스를 97.5 % : 2.5 % 의 비율로 20 sccm 주입하였다. RF 파워를 60 W 로 인가한 후, 플라즈마를 발생시켜 공정압력을 1 mTorr 로 고정시키고, 증착 전 20 분 정도의 예비 스퍼터링을 수행하여 타겟 표면의 이물질을 제거한 후, 본 스퍼터링을 수행하였다. 박막증착은 다양한 기판온도 조건에서 투명 사파이어 기판위에 증착한 GZO 박막의 특성을 분석하기 위해 기판온도를 $100 \sim 400^\circ \text{C}$ 로 변화시켜가며 실험을 진행하였다.

본 연구에서 제조된 GZO 박막은 다양한 장비를 사용하여 각각의 특성을 면밀히 분석하였다. GZO 박막의 결정성과 우선 배향성은 박막 X-선 회절분석기 (X-ray diffractometer : Philips, PW 3020) 를 사용하여 2θ 가 $20^\circ \sim 60^\circ$ 범위에서 측정하였고, Atomic Force Microscope (VG, Microlab 310F, AFM) 로 박막의 3 차원 표면형상을 조사 하였다. 전기적 특성은 van der Pauw 법을 이용한 hall effect measurement (Accent, HL 5500PC) 로 비저항, 캐리어 농도 및 홀 이동도를 측정하였다. 광학적 특성인 광 투과율과 밴드갭 에너지는 UV / VIS spectro-phometer (Carry-500, Varian, Mulgrave, Australia) 를 이용하여 상온에서 가시광 영역의 투과도 스펙트럼을 측정하여 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 기판온도 변화에 따른 GZO 박막의 전기적 특성을 분석하기 위해 van der Pauw 법으로 Hall 효과를 측정하여 박막의 비저항, 캐리어 농도 및 홀 이동도를 나타낸 것이다.

그림 1. 다양한 기판온도에 따른 GZO 박막의 비저항, 이동도, 및 캐리어 농도

Fig. 1 Resistivity, mobility and carrier concentration of the GZO thin films with substrate temperatures

기판온도가 100°C에서 300°C까지 증가함에 따라 비저항 특성이 향상되는 것을 볼 수 있다. 기판온도 300°C에서 가장 낮은 비저항 값 $4.18 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 를 나타내었으며, 이는 기판에 공급된 열 에너지로 인해 박막의 결정화가 촉진되고 결정립에서의 결함이 감소되었기 때문이다. 또한 기판온도가 증가함에 따라 Ga^{3+} 이온들이 Zn^{2+} 자리에 효과적으로 치환하여 더 많은 도너를 제공함으로써 캐리어 농도도 증가하는 경향을 보이며, 기판온도 300°C에서 $6.77 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 의 캐리어 농도를 나타내었다. 홀 이동도 역시 기판온도 300°C에서 $22 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 가장 높은 값을 보이는데, 이는 그림 5의 AFM 결과에서 보듯이 기판온도가 증가함에 따라 결정성이 향상되어 결정립 산란이 줄어들었기 때문이라고 생각된다. 그러나 300°C 이상의 기판온도에서 다시 비저항이 증가하는 경향을 볼 수 있는데, 이는 과도한 열 에너지 공급으로 인한 Zn의 휘발이 발생하여 박막의 화학

양론적 비율이 증가하여 박막의 비저항이 감소하는 것으로 판단된다.

그림 2는 기판온도 변화에 따른 GZO 박막의 광 투과율을 나타낸 것이다.

그림 2. 기판온도에 따른 GZO 박막의 광 투과율

Fig. 2 Transmittance of the GZO thin films with substrate temperatures

증착된 GZO 박막은 기판온도에 상관없이 가시광 영역에서 평균 80%의 광 투과율을 보였다. 또한 기판온도가 100°C에서 300°C까지 증가함에 따라 흡수단이 단파장 영역으로 이동 (blue-shift) 하는 것이 관찰되었다. 이는 기판 온도가 증가함에 따라 자유전자가 증가되고 전도대역에서 축적된 전자로 인하여 페르미 에너지가 증가되어 에너지 대역이 확장되었기 때문이다 [8].

그림 3은 기판온도에 따른 GZO 박막의 광 투과율을 이용하여 계산한 GZO 박막의 광학적 밴드갭을 나타낸 것이다. 기판 온도가 100°C에서 300°C까지 증가함에 따라 광학적 밴드갭은 3.35eV에서 3.52eV로 증가하여 ZnO가 갖는 3.3eV보다 높은 광학적 밴드갭이 관찰되었다. 기판온도 증가에 따라 박막의 결정성이 증가하면 전도대역에 축적되는 자유전자의 수가 증가하여 페르미 에너지가 증가하고 에너지 대역이 확장되는데 이는 Burstein-Moss 효과로 설명될 수 있다 [9].

그림 3. 기판온도에 따른 GZO 박막의 광학적 밴드 갭
Fig. 3 Optical band-gap of the GZO thin films with substrate temperatures

그림 4는 기판온도를 100℃에서 400℃까지 변화시켜가며 제작한 GZO 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 GZO 박막은 기판에 수직으로 c-축 성장 하였으며 모두 34° 부근에서 (002) 방향을 주방향으로 하여 성장한 것을 볼 수 있다. 그림 4에서 100℃의 증착조건에서는 상대적으로 낮은 결정성을 보이는데, 이는 박막이 결정화 되는데 필요한 에너지가 충분하지 않기 때문인 것으로 생각된다.

그림 4. 기판온도에 따른 GZO 박막의 XRD 패턴
Fig. 4 The XRD patterns of the GZO thin films with substrate temperatures

증착된 박막들은 100℃에서 300℃까지 기판온도가 증가함에 따라 결정성이 향상되어 (002) 피크의 크기가 증가하고, 반가폭의 값은 0.55°에서 0.34°로 줄어드는 경향을 나타내고 있다. 이는 기판으로부터 에너지 공급이 증가되면서 결정내의 원자들이 자신의 위치로 이동할 수 있는 확산 에너지가 증가되었기 때문이다. 기판온도 300℃에서 증착된 GZO 박막에서 가장 높은 결정 성장을 보였으나 400℃ 결정성이 저하되는 것을 확인할 수 있는데, 이는 높은 온도에서 상대적으로 휘발성이 높은 아연이 타겟으로부터 스퍼터링되어 기판에 충돌되는 입자와 충돌하여 산소와 아연의 화학 양론적인 조성 비율이 증가하였거나 박막과 가판의 열팽창계수 차이로 인한 결정성의 저하 때문이라고 사료된다.

그림 5는 기판온도를 100℃에서 400℃로 변화시켜가며 제작한 GZO 박막의 AFM 사진을 나타낸 것이다. 그림 5에서 보듯이 낮은 기판온도에서는 작은 결정립들이 산발적으로 형성되어 있으나, 기판온도가 증가함에 따라 결정립들이 상호결합해서 큰 결정으로 성장해가는 것을 볼 수 있다.

결정립의 크기는 Scherrer의 식을 이용하여 계산하였다[10].

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

여기서, D 는 결정립의 크기이며, λ 는 x 선의 파장, β 는 반가폭 값, θ 는 (002) 피크의 Bragg 각이다. 결정립의 크기는 기판 온도가 100℃에서 300℃로 증가함에 따라 15.03nm에서 24.34nm로 커졌다. 기판온도 400℃에서는 과도한 열 에너지의 공급으로 인한 Zn의 휘발로 결정성이 악화되고 그에인 크기도 20.70 nm로 감소하였다.

또한 그레인 크기가 증가함에 따라 박막의 표면에 높낮이 차이가 발생하여 표면 거칠기는 증가하게 된다. 기판온도 300℃에서 가장 큰 표면 거칠기 값 15.41 nm를 나타내었다.

그림 5. 기판온도에 따른 GZO 박막의 AFM 이미지
Fig. 5 AFM images for the AZO thin films fabricated with substrate temperature

IV. 결 론

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 투명 사파이어 기판위에 기판온도에 따른 GZO 박막을 제작하여 전기적 · 광학적 특성을 조사하였다. Van der Pauw 법을 이용하여 측정한 GZO 박막의 전기적 특성은 기판온도 300 °C 에서 가장 낮은 비저항 $4.18 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$, 가장 높은 캐리어 농도 $6.77 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 및 $22 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 홀 이동도를 나타내었고, 이때 가장 우수한 (002) 배향성 및 표면 형상을 보였다. 이로부터 우수한 결정성은 전기적 특성과 밀접한 연관이 있음을 확인할 수 있었다. GZO 박막의 광학적 특성은 기판온도에 상관없이 가시광 영역에서 80 % 정도의 광 투과율을 나타내었으며 기판온도에 증가에 따라 흡수단이 단파장대로 이동하는 blue-shift 가 관찰되었다. 또한 캐리어농도

의 증가에 따라 광학적 밴드갭의 변화 ($3.33\text{eV} \sim 3.52 \text{eV}$)를 확인하였는데, 이는 Burstein-Moss효과로 설명될 수 있다.

본 연구에서 연구한 투명 사파이어 기판위에 증착된 GZO 박막은 기존 유리 기판에 증착한 박막의 특성보다 우수한 특성을 보여 태양전지와 발광다이오드 등에 적용될 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

- [1] S. Y. Kim, J. M. Seo, H. W. Jang, J. S. Bang, W. Lee, T. Y. Lee, J. M. Myoung, "Effect of H₂ ambient annealing in fully 002-textured ZnO:Ga thin films grown on glass substrates using RF magnetron

- co-sputter deposition", *Applied Surface Science*, vol. 255, pp. 4616-4622, 2009.
- [2] H. Makino, N. Yamamoto, A. Miyake, T. Yamada, Y. Hirashima, H. Iwaoka, T. Itoh, H. Hokari, H. Aoki, T. Yamamoto, "Influence of thermal annealing on electrical and optical properties of Ga-doped ZnO thin films", *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 1386-1389, 2009.
- [3] J. H. Kim, B. D. Ahn, C. H. Kim, K. A. Jeon, H. S. Kang, S. Y. Lee, "Heat generation properties of Ga doped ZnO thin films prepared by rf-magnetron sputtering for transparent heaters", *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 1330-1333, 2008.
- [4] J. C. Bernede, Y. Berredjem, L. Cattin, M. Morsli, "Improvement of organic solar cell performances using a zinc oxide anode coated by an ultrathin metallic layer", *Appl. Phys. Lett.*, 92, 083304, 2007.
- [5] J. Owen, M. S. Son, K. H. Yoo, B. D. Ahn, S. Y. Lee, "Organic photovoltaic devices with Ga-doped ZnO electrode", *Appl. Phys. Lett.*, 90, 033512, 2007.
- [6] Q. B. Ma, Z. Z. Ye, H. P. He, J. R. Wang, L. P. Zhu, B. H. Zhao, "Preparation and characterization of transparent conductive ZnO : Ga films by DC reactive magnetron sputtering", *Materials Characterization*, vol. 59, pp. 124-128, 2008.
- [7] J. G. Lu, X. Bie, L. Gong, L. Lin, B. H. Zhao, Z. Z. Ye "Transparent conductive ZnO : Ga films prepared by DC reactive magnetron sputtering at low temperature", *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 289-293, 2009.
- [8] Z. Z. Ye, Q. B. Ma, H. P. He, J. R. Wang, L. P. Zhu, B. H. Zhao, "Substrate temperature dependance of the properties of Ga-doped ZnO films deposited by DC reactive magnetron sputtering", *Vacuum*, vol. 82, pp. 9-14, 2008.
- [9] Burstein E, "Anomalous Optical Absorption Limit in InSb", *Phys. Rev.*, 93, pp. 632, 1954.
- [10] J. L. Chung, J. C. Chen, C. J. Tseng, "The influence of titanium on the properties of zinc oxide films deposited by radio frequency magnetron sputtering", *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 2615-2620, 2008.

저자소개

정 윤근(Yeun-Gun Chung)

1983년 2월 중앙대 물리학과 졸업
(이학사)

1985년 2월 중앙대 물리학과 졸업
(이학석사)

1988년 8월 중앙대 물리학과 졸업(이학박사)

현재 전남대학교 건설·환경 공학부 교수

※관심분야: 반도체 특성 분석 및 simulation

정양희(Yang-Hee Joung)

1983년 2월 단국대 응용물리학과
졸업(공학사)

1985년 8월 인하대 응용물리학과
졸업(공학석사)

1993년 8월 인하대 전자재료공학과 졸업(공학박사)

1995-현재 전남대학교 전기 및 반도체 공학과 교수

※관심분야: VLSI 공정 및 반도체 물성

강성준(Seong-Jun Kang)

1989년 2월 인하대 응용물리학과
졸업(공학사)

1994년 8월 인하대 전자재료공학과
졸업(공학석사)

1999년 2월 인하대 전자재료공학과 졸업(공학박사)

현재 전남대학교 전기 및 반도체 공학과 교수

※관심분야: 기능성 박막, 반도체 공정 및 재료