



DC 마그네트론 Co-sputtering 시스템을 이용하여 증착한 GAZO 박막의 전기적 및 구조적 특성

Luo Jie, 박세훈, 송풍근*

부산대학교 재료공학부

Electrical and Structural Properties of GAZO Films Deposited by DC Magnetron Co-sputtering System with Two Cathodes

Jie Luo, Se-hun Park, Pung-keun Song*

Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, 30 Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

(Received April 30, 2009 ; revised June 18, 2009 ; accepted June 30, 2009)

Abstract

Ga/Al doped ZnO (GAZO) thin films were prepared on non-alkali glass substrate by co-sputtering system using two DC cathodes equipped with AZO (Al_2O_3 :2.0 wt%) target and GZO (Ga_2O_3 :6.65 wt%) target. This study examined the influence of Al/Ga concentration and substrate temperature on the electrical, structural and optical properties of GAZO films. The lowest resistivity $1.95 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ was obtained at room temperature. With increasing substrate temperature, resistivity of GAZO film decreased to a minimum value of $7.47 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ at below 300°C . Furthermore, when 0.05% H_2 gas was introduced, resistivity of GAZO film decreased to $6.69 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$. All the films had a preferred orientation along the (002) direction, indicating that the deposited films have hexagonal wurtzite structure formed by the textured growth along the c-axis. The average transmittance of the films was more than 85% in the visible light range.

Keywords: Al doped ZnO, Ga doped ZnO, Ga/Al co-doped ZnO, Co-sputtering

1. 서 론

우수한 전기전도성 및 높은 가시광역 투과율을 가지는 투명 전도성 산화물(TCO, Transparent Conductive Oxide)은 태양 전지, OLED(Organic Light-emitting Diode), PDP(Plasma Display Panel) 등의 다양한 표시소자에서 투명 전극재료로 널리 사용되고 있다. TCO 재료는 크게 In_2O_3 , ZnO 및 SnO_2 를 base 재료로 대별할 수 있으며, 이들 재료에 다양한 도펀터를 첨가하여 전기적 및 광학적 특성을 개선하는 많은 연구가 진행되고 있다. 이들 중 ITO(Indium tin oxide)는 전기적 및 광학적 특성이 가장 우수하기 때문에 대표적 투명전도성 박막으로

가장 많이 사용되고 있다¹⁻³⁾. 그러나 ITO의 경우, 원재료인 In의 가격상승에 따른 공급불안 및 In의 독성에 대한 심각한 문제가 지적되고 있다. 따라서 최근에 ITO의 대체 재료로서 원재료가 풍부하여 가격이 저렴하며, 무독성이기 때문에 인체에 해롭지 않고, 수소플라즈마 분위기에서 화학적 안정성이 뛰어난 TCO 재료로서 ZnO에 대한 관심이 고조되고 있다. 특히, B, Al, Ga, In 등 III 족 원소를 불순물 도펀터로서 첨가한 ZnO 박막의 물성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다⁴⁾. Minami 등⁵⁾은 Al, Ga, 혹은 V 첨가에 의한 ZnO박막의 전기적 특성 및 결정성의 개선에 대하여 보고하고 있으며, Lin 등⁶⁾은 AZO 박막에 Sc를 첨가한 경우 박막의 비저항과 부식성이 모두 향상되었다고 보고하고 있다.

따라서 본 연구에서는 ZnO에 Al과 Ga을 동시에

*Corresponding author. E-mail : pksong@pusan.ac.kr

도펀터로서 첨가하기 위하여 2개의 캐소드를 사용하는 co-sputtering법을 이용하여 GAZO박막을 증착하였으며, 증착조건과 관련한 박막의 물성변화에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

GAZO박막의 증착조건을 표 1에 나타내었다. 기판으로는 non-alkali 유리(E2000)를 사용하였고 기판 세척은 이온교환수, 에탄올 순으로 각각 초음파 세척 후 건조하였다. 타겟으로는 Ga_2O_3 함량이 6.65 wt% 함유된 GZO 타겟과 Al_2O_3 함량이 2.0 wt% 함유된 AZO 고밀도 세라믹 소결체 디스크를 사용하였다. 증착 전 챔버내에 base pressure는 1.3×10^{-3} Pa이하까지 배기하였으며, 증착압력은 0.45 Pa, GZO 타겟 파워는 150 W 유지하고 AZO 타겟 파워를 0 W 부터 150 W까지 변화시켰으며, 기판온도는 실온부터 300°C까지의 조건하에서 실험을 수행하였다. 본 연구에서 사용한 co-sputtering 장치의 모식도를 그림 1에 나타내었으며, 그림에서와 같이 GZO 타겟과 AZO 타겟은 일정한 각도로 기판을 향하고

Table 1. Deposition conditions for Ga/Al doped ZnO films

| Deposition parameters | Process conditions |
|-----------------------|--|
| Target | GZO (Ga_2O_3 :6.65 wt%), AZO (Al_2O_3 :2.0 wt%) |
| Base pressure | $\sim 1.3 \times 10^{-3}$ Pa |
| Working pressure | 0.45 Pa |
| Power | GZO (150 W), AZO (0-150 W) |
| Substrate temperature | RT - 300°C |
| Sputtering gas | pure Ar |

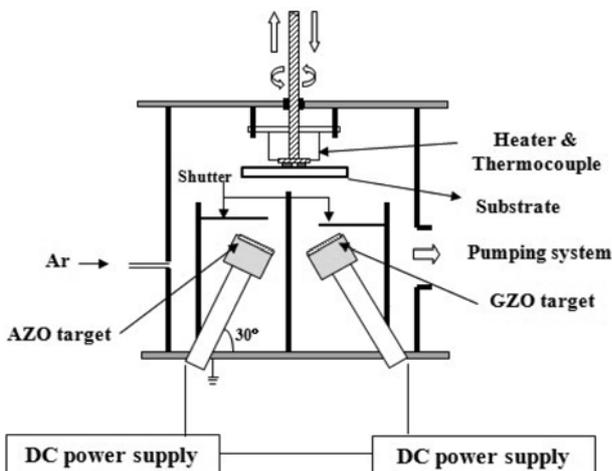


Fig. 1. Schematic diagram of magnetron co-sputtering system.

있는 두 개의 캐소드위에 각각 장착한 후, 각 캐소드의 power비를 조정함으로써 동시방전에 의해 GAZO 박막의 조성을 제어하였다. 타겟-기판 거리는 60 mm로 유지하였으며, 스퍼터링 가스는 순수한 Ar을 사용하였다.

모든 박막의 두께를 가능한 400 nm로 일정하게 유지하기 위하여, 두 개의 캐소드에 장착된 타겟을 사용하여 증착한 GZO 박막과 AZO 박막의 각각의 인가파워에 대한 증착속도를 계산한 후, 이를 근거로 증착시간을 변화시켜 산출하였으며, 증착된 박막의 두께는 spectral reflectometer(ST2000-DLX, K-MAC)를 이용하여 평가하였다. GZO 타겟 파워 150 W에 대한 박막의 증착속도는 82.8 nm/min였으며, AZO 타겟의 경우, 각각의 타겟 파워 50, 80, 100, 120, 150 W에 대한 AZO 박막의 증착속도(두께)는 각각 4.04 nm/min(18.5 nm), 7.64 nm/min(34.4 nm), 9.12 nm/min(40.3 nm), 10.89 nm/min(47.2 nm), 14.14 nm/min(60.1 nm)임을 확인하였다. 결과적으로 GAZO박막의 두께는 400 ± 6 nm인 것으로 나타났으며, AZO 타겟의 파워 50, 80, 100, 120, 150 W에 대한 AZO/GZO 박막의 두께 비율은 각각 18.5 nm/379.5 nm, 34.4 nm/372.6 nm, 40.3 nm/365.7 nm, 47.2 nm/358.8 nm, 60.1 nm/351.9 nm임을 확인할 수 있었다. GAZO 박막의 전기적 특성은 Hall effect measurements(HMS-3000)를 사용하여 측정하였으며, 박막의 미세구조 및 표면형상은 XRD, FESEM를 사용하여 관찰하였으며, 광학적 투과율은 UV-Vis spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Al 첨가량에 대한 GAZO 박막의 특성

그림 2는 실온에서 GZO 타겟 파워를 150 W로 고정하고 AZO 타겟 파워를 0-150 W까지 변화시켜 증착한 GAZO 박막에 대하여 전기적 특성(비저항, 캐리어 밀도 및 홀 이동도)을 측정한 결과를 나타낸다. AZO 타겟이 장착된 캐소드의 파워가 증가함에 따라 GAZO 박막의 비저항은 대체적으로 감소함을 확인할 수 있었다. 특히 AZO 타겟의 파워를 80 W까지 증가시켰을 경우 GAZO 박막의 비저항은 현저하게 감소하였으며, 그 이후 120 W까지 파워 증가에 따른 비저항의 뚜렷한 증가는 관찰되지 않았다. 그러나 AZO 타겟의 파워를 150 W까지 증가시킨 경우 박막의 비저항은 오히려 다시 조금 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 GAZO 박막의 비저항의 현저한 감소는 Al 첨가에 따른 캐리어 밀

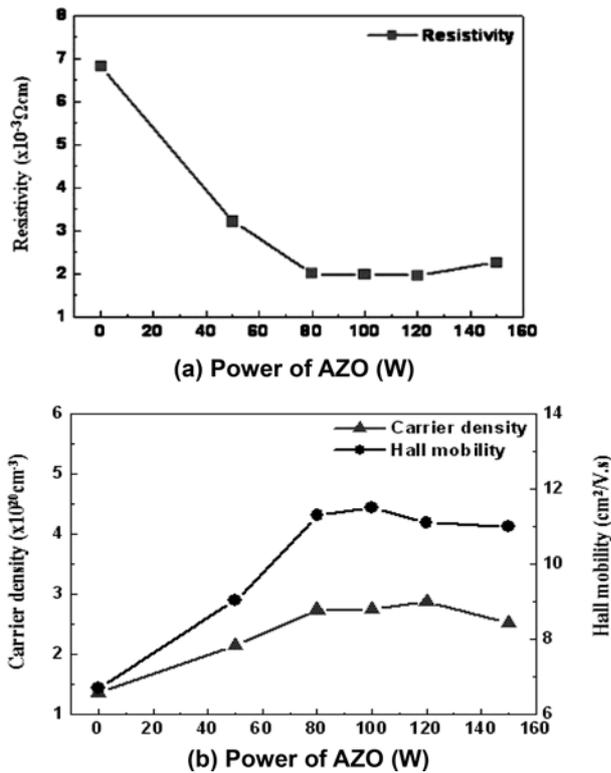


Fig. 2. (a) Resistivity, (b) carrier density and Hall mobility of GAZO co-sputtered films deposited under various AZO target powers at room temperature.

도 및 이동도의 큰 증가에 기인한다고 생각된다.

기판온도를 가열하지 않은 경우 AZO 타겟 파워 120 W에서 얻어진 박막의 최소 비저항은 $1.95 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 인 것으로 나타났다. 일반적으로 불순물을 도펀터로 첨가한 ZnO 박막에 있어서 전기적 특성을 지배하는 캐리어생성 기구로는 native defect인 산소공공 및 격자간 Zn^{+1} 이온, 그리고 치환고용된 불순물 이온으로부터 발생하는 잉여전자로 알려져 있다⁷⁾. 한편, Ga^{3+} , Al^{3+} 및 Zn^{2+} 의 이온반경은 각각 0.062 nm, 0.051 nm, 0.074 nm이기 때문에, Ga^{3+} 의 이온반경이 Zn^{2+} 의 이온반경에 근사한 값을 가짐을 알 수 있다. 따라서 Ga^{3+} 이온이 Al^{3+} 이온과 비교해 상대적으로 용이하게 Zn^{2+} 이온과 치환고용이 일어난다고 생각된다⁸⁾. 그러므로 co-sputtering 법을 사용하여 GAZO 박막을 증착한 경우, Ga^{3+} 과 Zn^{2+} 사이의 치환고용이 우선적으로 발생하며, 그 다음에 Al^{3+} 과 Zn^{2+} 사이의 치환고용이 일어나기 때문에 AZO 타겟의 파워가 80 W까지는 Al^{3+} 이온의 치환고용에 기인하여 캐리어밀도가 증가했다고 생각된다. 한편, AZO 타겟의 파워를 120 W보다 더 높게 인가한 경우 캐리어밀도 및 이동도가 약간 감소하는 경향을 보이며, 이 결과 박막의 비저항은 조금 증가함을 알 수 있다. 이것은 Al^{3+} 이온의 치환고용 한계를 의미하며, 결과적으로 중성불순물 산란중심

이 다소 증가했다고 생각된다⁹⁾.

3.2 기판온도에 따른 GAZO 박막의 특성

그림 3는 GZO와 AZO 타겟 파워를 각각 150 W와 120 W로 고정하고, 기판온도 100°C, 200°C 및 300°C에서 증착한 GAZO 박막의 전기적 특성을 나타낸다. 기판온도가 증가함에 따라 박막의 비저항은 감소하는 경향을 보이며, 특히 기판온도 300°C에서는 비저항이 현저히 감소하여 최저값인 $7.45 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 를 나타내었으며, 이것은 캐리어 밀도 및 이동도의 증가에 의한 것이라고 생각된다. 또한 캐리어밀도 및 이동도의 증가는 기판온도의 증가에 따라 기판에 도달한 스퍼터원자들의 표면확산이 촉진되어 박막의 결정성 및 치환고용 효율이 증가했기 때문이라고 생각된다¹⁰⁾.

그림 4(a)는 GZO와 AZO 타겟 파워를 각각 150 W와 120 W로 고정된 후, 다양한 기판온도에서 증착한 GAZO 박막의 XRD 측정결과를 나타낸다. XRD 패턴의 결과, 모든 박막들은 (002) 면의 우선 배향을 하며, 기판온도의 증가에 따라 회절 피크 강도는 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 ZnO (002)면의 표면 자유 에너지가 가장 낮기 때문에 박막의 표면에너지를 최소화하기 위하여 기판온도의

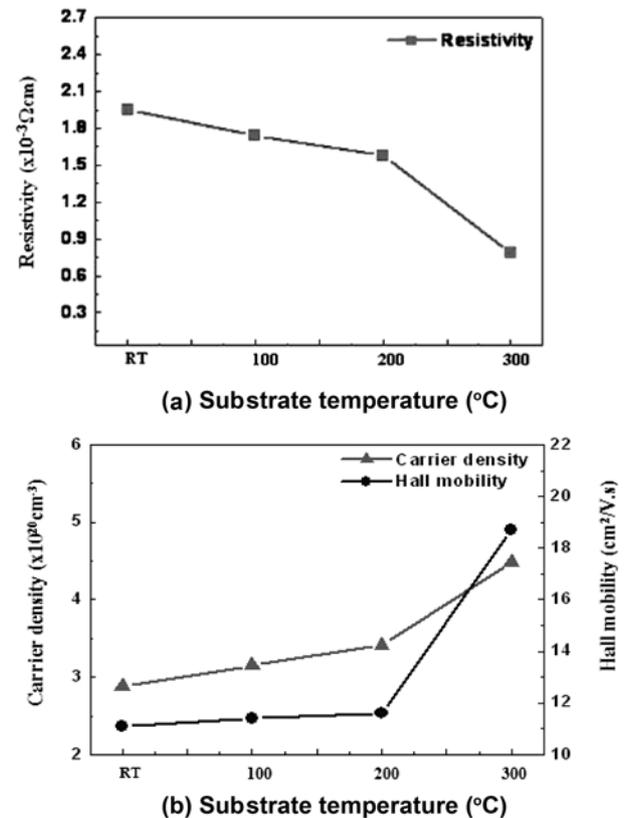


Fig. 3. (a) Resistivity, (b) carrier density and Hall mobility of GAZO films deposited at different substrate temperatures in pure Ar ambient.

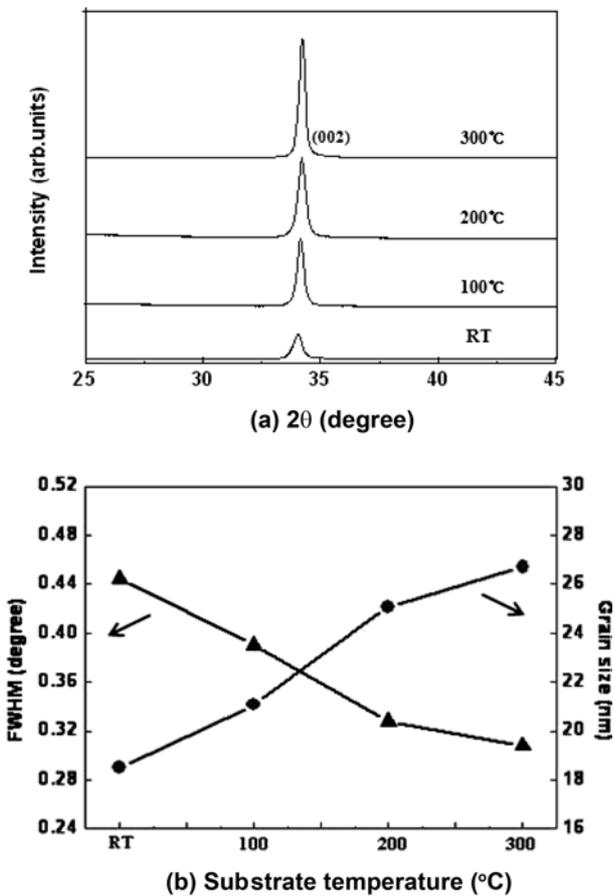


Fig. 4. (a) XRD patterns, (b) FWHM and grain size of GAZO co-sputtered films deposited at different temperatures in pure Ar ambient.

증가에 따라 c축으로 우선적으로 성장하였다고 생각된다. 그림 4(b)는 박막의 FWHM 및 결정립의 크기를 나타낸다. 결정립의 크기는 Scherrer¹¹⁾ 식을 사용하여 산출하였다. 기판온도의 증가와 함께 GAZO 박막의 FWHM값은 감소하며 결정립의 크기는 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 기판온도의 증가에 따른 GAZO 박막의 결정성이 증가하는 것은 기판에 입사하는 스퍼터원자들의 표면확산이 촉진되었기 때문이라고 생각된다¹²⁾.

기판온도에 따른 박막의 결정성을 확인하기 위하여 FESEM을 이용하여 관찰한 GAZO박막의 단면 사진을 그림 5에 나타낸다. 사진에서 보는바와 같이 GAZO 박막은 c축 방향으로 성장하는 전형적인 스퍼터박막의 주상구조임을 확인할 수 있다¹³⁾. FESEM 이미지를 통해 모든 박막을 기판에 수직으로 주상성장하며 온도가 증가함에 따라 주상성장이 더 좋아지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 XRD 측정 결과와 잘 일치함을 확인할 수 있다.

그림 6은 기판온도에 따라 증착한 GAZO 박막의

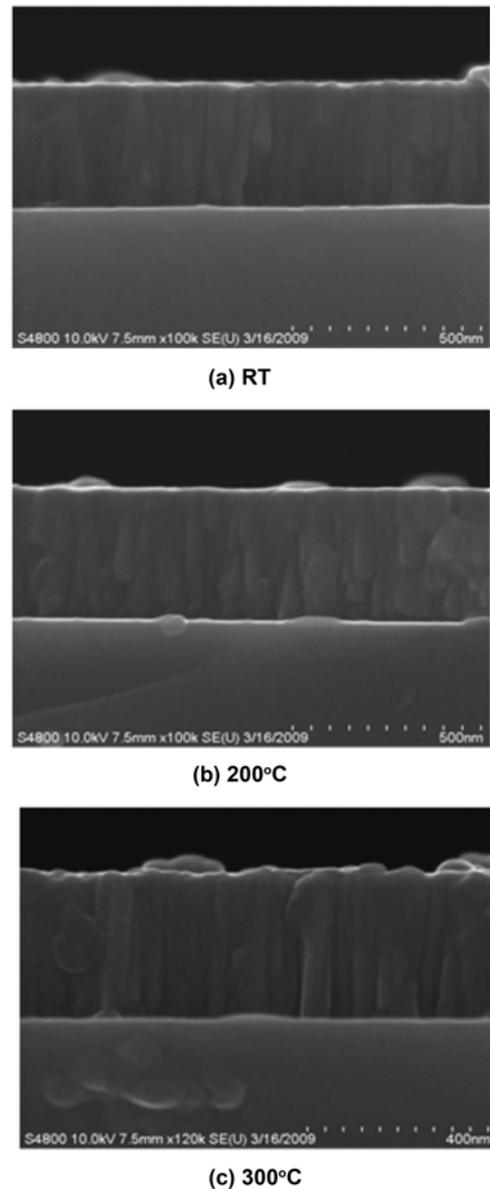


Fig. 5. FESEM images (cross-sectional morphology) of GAZO co-sputtered films deposited as a function of AZO target power at (a) room temperature, (b) 200°C, (c) 300°C in pure Ar ambient.

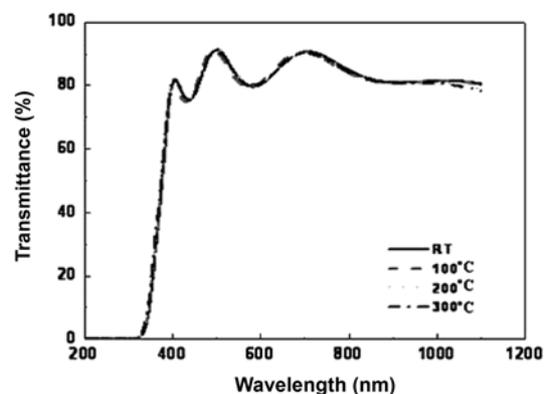


Fig. 6. The transmittance of GAZO co-sputtered films deposited at different temperatures in pure Ar ambient.

공기에 대한 상대적인 투과율을 나타낸다. 모든 박막은 가시광 영역인 500 nm에서 투과율은 약 90%인 것으로 나타났다. 하지만 기판온도의 변화에 따른 박막의 투과율의 현저한 차이는 관찰할 수 없었다.

3.3 증착 시 수소 도입량에 따른 GAZO 박막의 특성변화

기판온도(300°C)와 타겟 파워(GZO:150 W, AZO:120 W)에서 수소 가스를 0.03~0.10%까지 도입하여 증착한 GAZO 박막에 대하여 비저항의 변화는 그림 7(a)에 캐리어밀도 및 이동도의 변화는 그림 7(b)에 각각 나타낸다. 비저항은 수소 도입량 0.05%까지 캐리어밀도와 이동도의 증가에 의하여 감소함을 보이지만, 그 이상 첨가한 경우 비저항은 캐리어 밀도와 이동도의 감소에 기인하여 크게 증가함을 확인할 수 있었다. 결과적으로 수소 도입량 0.05%에서 상대적으로 가장 낮은 비저항 값인 $6.69 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 를 얻을 수 있었다. 수소 도입량 0.05%까지 캐리어 밀도의 증가는 캐리어생성기구의 하나인 산소 공공의 증가에 의한 것이라고 생각되며, 그 이상 첨가한 경우 캐리어밀도의 감소는 과잉의 수소첨가에 따른 입계의 결함준위의 생성에 의해 캐리어인 자

유전자가 trap되었기 때문이라고 생각된다. 한편, 이동도의 변화와 박막의 결정성과의 관계를 조사하기 위하여 XRD 측정을 행하였으며 그 결과를 그림 8에 나타낸다.

그림 8(a)는 수소도입량에 따른 GAZO 박막의 XRD 패턴을 나타내었으며, 수소도입량 0.05%까지 회절 피크 강도가 증가하였다. 그러나 그 이상 수소를 도입한 경우 회절피크 강도는 다소 감소함을 확인할 수 있었다. 또한 그림 8(b)에 GAZO박막의 FWHM과 Scherrer 법을 이용하여 산출한 결정립크기를 나타낸다. 수소도입량의 증가에 따라 FWHM은 감소한 후 다시 증가함을 보이며, 수소도입량 0.05%에서 최소값을 나타내었다. 결정립크기도 같은 경향을 보이며 수소도입량 0.05%에서 최대값인 32.5 nm인 것으로 나타났다. 0.05%보다 더 많은 수소를 도입한 경우, 박막의 결정성이 감소하는 것은 과잉으로 첨가된 수소는 격자간 혹은 입계에 흡착되어 결정립의 성장을 억제하였기 때문이라고 생각된다. 그러므로 0.05%보다 더 많은 수소를 첨가한 경우의 캐리어 이동도 감소는 박막 결정성의 감소

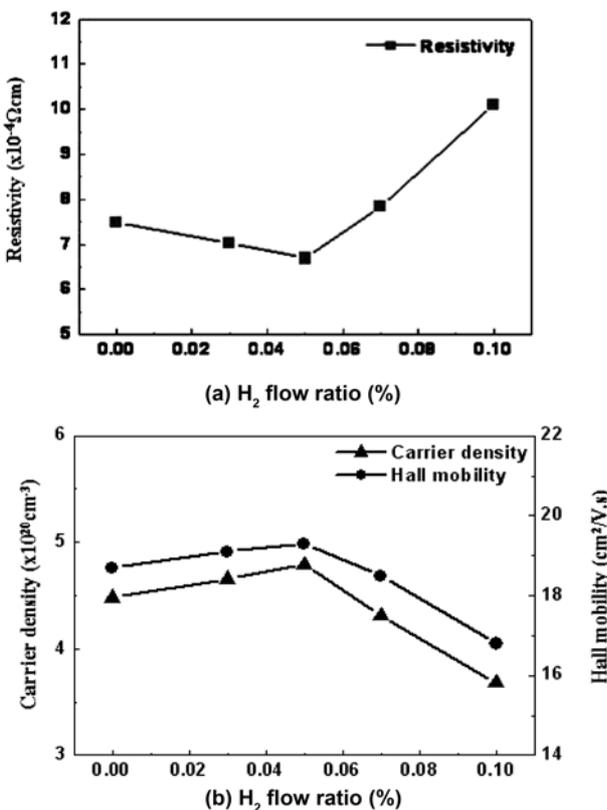


Fig. 7. Electrical properties of GAZO co-sputtered films deposited at various H₂ flow ratios. (a) resistivity, (b) carrier density and Hall mobility.

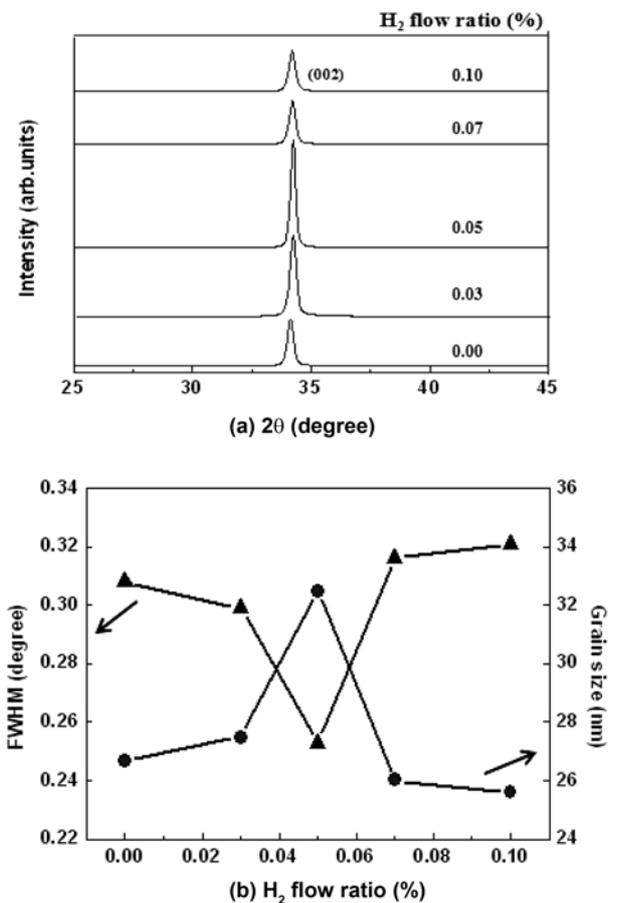


Fig. 8. (a) XRD, (b) FWHM and grain size of GAZO co-sputtered films deposited at various H₂ flow ratios.

에 의한 입계 산란중심이 증가했기 때문이라고 생각된다¹⁴⁾.

4. 결 론

GZO 및 AZO 타겟을 두 개의 캐소드에 장착한 후 DC 마그네트론 co-sputter 시스템을 사용하여 유리 기판위에 GAZO 박막을 증착한 결과, 박막중의 Al의 양이 증가함에 따라 GAZO 박막의 비저항은 캐리어밀도와 이동도의 증가에 기인하여 감소함을 확인할 수 있었다. 또한 기판온도가 증가함에 따라 박막의 비저항은 결정성의 증가에 기인하여 감소하는 경향을 보였으며, 특히 기판온도 300°C에서는 비저항이 현저히 감소하여 최저값인 $7.45 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 를 나타내었다. 한편 캐리어생성기구중 하나인 산소공공을 증가시키기 위하여 증착 중 소량의 수소를 도입한 결과 수소첨가량 0.05%까지 GAZO박막의 비저항은 약간 감소하는 경향을 보이며 최소값인 $6.69 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 를 나타내었다. 그러나 그 이상 과잉의 수소를 첨가한 경우 박막의 비저항은 결정성의 감소에 기인하여 크게 증가함을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 부산대학교 학술 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. H. Kim, M. R. Park, G. H. Lee, Surf. Coat. Technol., 201 (2006) 927.

2. S. H. Cho, J. H. Park, S. C. Lee, W. S. Cho, J. H. Lee, H. H. Yon, P. K. Song, J. Phys. Chem. of Solids, 69 (2008) 1334.
 3. Y. R. Park, D. G. Jung, Y. S. Kim, Jap. J. Appl. Phys., 47 (2008) 516.
 4. T. Minami, T. Miyata, Thin Solid Films, 517 (2008) 1474.
 5. S. Suzuki, T. Miyata, M. Ishii, T. Minami, Thin Solid Films, 434 (2003) 14.
 6. J. C. Lin, K. C. Peng, H. L. Liao, S. L. Lee, Thin Solid Films, 516 (2008) 5349.
 7. W. F. Liu, G. T. Du, Y. F. Sun, Y. B. Xu, T. P. Yang, X. S. Wang, Y. C. Chang, F. B. Qiu, Thin Solid Films, 515 (2007) 3057.
 8. S. E. Park, S. H. Park, J. Luo, P. K. Song, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 41 (2008) 142.
 9. J. H. Bae, H. K. Kim, Thin Solid Films, 516 (2008) 7866.
 10. S. Y. Kim, J. M. Seo, H. W. Jang, J. S. Bang, W. O. Lee, T. Y. Lee, J. M. Myoung, Appl. Surf. Sci., 255 (2009) 4616.
 11. H. P. Klug, L. E. Alexander, X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1974.
 12. V. Gupta, A. Mansingh, J. Appl. Phys., 60 (1996) 1063.
 13. J. T. Chen, J. Wang, R. F. Zhuo, D. Yan, J. J. Feng, F. Zhang, P. X. Yan, Appl. Surf. Sci., 255 (2009) 3959.
 14. D. G. Kim, S. H. Lee, G. H. Lee, S. C. Kwon, Thin Solid Films, 515 (2007) 6949.