

RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 제작한 MIZO 박막의 특성에 미치는 기판 온도의 영향

전기석^{1,2)} · 지홍섭¹⁾ · 임상우²⁾ · 정채환^{1)*}

¹⁾한국생산기술연구원 광에너지융합그룹, 광주광역시, 61012

²⁾연세대학교 화공생명공학과, 서울특별시, 03722

Characteristics of the Mg and In co-doped ZnO Thin Films with Various Substrate Temperatures

Kiseok Jeon^{1,2)} · Hongsub Jee¹⁾ · Sangwoo Lim²⁾ · Chaehwan Jeong^{1)*}

¹⁾Solar Cell R&D Center, Applied Optics & Energy R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Gwangju 61012, Korea

²⁾Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, Korea

ABSTRACT: Mg and In co-doped ZnO (MIZO) thin films with transparent conducting characteristics were successfully prepared on glass substrates by RF magnetron sputtering technique. The Influence of different substrate temperature (from RT to 400°C) on the structural, morphological, electrical, and optical properties of MIZO thin films were investigated. The MIZO thin film prepared at the substrate temperature of 350°C showed the best electrical characteristics in terms of the carrier concentration ($4.24 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), charge carrier mobility ($5.01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$), and a minimum resistivity ($1.24 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$). The average transmission of MIZO thin films in the visible range was over 80% and the absorption edges of MIZO thin films were very sharp. The bandgap energy of MIZO thin films becomes wider from 3.44 eV to 3.6 eV as the substrate temperature increased from RT to 350°C. However, Band gap energy of MIZO thin film was narrow at substrate temperature of 400°C.

Key words: ZnO-based thin films, transparent conducting oxide (TCO), RF magnetron sputtering technique, Mg and In co-doping

Nomenclature

cm : centimeter (10^{-2} m)

nm : nanometer (10^{-9} m)

pm : picometer (10^{-12} m)

V : voltage

u : carrier mobility ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)

n : carrier density (cm^{-3})

ρ : resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)

subscript

MIZO : magnesium and indium co-doped zinc-oxide

TCO : transparent conducting oxide

ITO : indium tin oxide

1. 서론

Transparent conductive oxides (TCO)는 낮은 전기 비저항을 가지면서 높은 광 투과율을 보이는 독특한 특성을 가지고 있다. TCO는 이러한 특성 때문에 solar cell, flat panel display 등 다양한 광·전자 소자 분야에 응용되고 있다^{1,2)}. TCO 물질로써는 Indium tin oxide (ITO)가 널리 사용되고 있으나, In의 매장량이 많지 않아 가격이 고가이고, 수소 플라즈마 분위기에서 열적, 화학적으로 불안정한 특성을 나타내어 ITO를 대체할 수 있는 물질의 개발에 대한 필요성이 대두되고 있다³⁾. 현재 ITO를 대체할 가장 유망한 물질로 ZnO가 널리 알려져 있다. ZnO는 매장량이 풍부하여 가격이 저렴하고, 열복사에 대하여 높은 저항력을 가지고 있다⁴⁾. 하지만 순수한 ZnO는 $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 의 낮은 전송자와 $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항, 3.3 eV의 밴드갭을 가지고 있어 고성능 광소자 물질로는 부적합하다⁵⁾. 이러한 ZnO의 광학적, 전기적 특성의 단점을 개선하기 위해 Mg과 3족 원소(Al, Ga, In)를 도핑한 박막

*Corresponding author: chjeong@kitech.re.kr

Received November 21, 2016; Revised November 21, 2016;

Accepted November 23, 2016

을 제조한다. Mg을 ZnO에 도핑할 경우 ZnO의 결정구조가 변하지 않고도 Mg의 도핑 농도에 따라 밴드갭 에너지를 3.3 eV에서 3.87 eV까지 조절하는 것이 가능하다⁶⁾. 하지만 Mg을 ZnO에 도핑할 경우 매우 높은 비저항을 갖게 되는 단점을 가지고 있다⁷⁾. 반면에 3족 원소를 ZnO에 도핑할 경우 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 전기 비저항을 보이며 전기적인 특성이 개선된다⁸⁾. 3족 원소를 ZnO에 도핑하는 연구는 다양하게 연구되고 있으며, ITO에서 고성능을 보였던 Indium에 대하여 소량의 Indium 도핑만으로도 고효율을 낼 수 있는 여러 가지 방법(스프레이 열분해법⁹⁾, 스퍼터링 방법¹⁰⁾, 졸겔법¹¹⁾, 전기도금법¹²⁾, PLD (pulsed laser deposition)¹³⁾이 연구되고 있다. 최근 밴드갭 조절이 가능하면서, $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 전기적 특성을 갖는 TCO 물질을 개발하기 위하여 Mg와 3족 원소를 동시에 도핑한 MGZO (Mg and Ga co-doped ZnO), MAZO (Mg and Al co-doped ZnO)에 대한 연구가 이루어지고 있으나 MIZO (Mg and In co-doped ZnO)에 대해서는 많은 연구가 진행되지 않고 있다^{14,15)}.

본 연구는 기존의 ZnO의 전기적 광학적 특성을 개선하기 위해 Mg와 In을 동시에 도핑함으로써 넓은 밴드갭(3.7 eV 이상)과 뛰어난 전기적 특성($10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하)을 가지는 TCO 박막을 제작하고자 기판 온도에 따른 MIZO 박막의 특성 평가에 대하여 보고 하겠다.

2. 실험방법

유리기판(Soda-lime Glass, 15×15×1 mm)위에 Mg 와 In이 동시에 도핑된 ZnO 박막을 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 제작하였다. 유리기판은 박막 증착전에 아세톤, 에탈론, 증류수에서 각각 5분간 초음파 세척기를 이용하여 세척한 후 건조하였다. 박막증착에는 Mg 5 at%와 In 3 at%가 동시에 도핑된 MIZO 타겟을 이용하였으며, 분말고상 소결법을 이용하여 제작하였다. ZnO (99.99%, 고순도코리아), MgO (99.99%, 고순도코리아), Ga₂O₃ (99.99%, 고순도코리아)파우더를 조성에 맞게 혼합, 볼 밀링(24시간)한 이후 건조하여 가압 성형 하고, 퍼니스를 이용하여 1100°C에서 4시간 동안 소결하여 제조하였다. 박막 증착시 아르곤 분위기(40 sccm)에서 RF-power를 175 W로 고정하였으며 공정압력 6 mTorr에서 기판온도에 따른 박막의 특성 연구를 위해 기판온도를 RT, 150°C, 200°C, 250°C, 300°C, 350°C, 400°C로 변화시켰다.

박막의 구조적 특성을 분석하기 위해 X-선 회절분석기(X-ray Diffraction, X'pert PRO, Philips, Eindhoven, Netherlands)를 이용하여 분석하였고, 박막의 표면 형상과 두께에 대한 분석을 위하여 전자주사현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, JSM-6710F, JEOL, Japan)을 이용하였다. 그리고 투과율과 밴드갭에 대한 분석을 위하여 UV-visible spectroscopy (Cary 100, Varian, Mulgrave, Australia)를 이용하였고, 박막의

전기적 특성을 분석하기 위해 Hall measurement (M/N #7707_LVWR, Lake Shore Cryotronics Inc., USA)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기판 온도에 따른 MIZO 박막의 구조적 특성

Fig. 1에서는 다양한 기판 온도에 따른 MIZO 박막의 XRD 회절 패턴(a)와 MIZO 박막의 (002)회절 피크의 위치(b)이다. 모든 실험 샘플에서 hexagonal wurtzite 구조의 (002)회절 방향 피크가 관찰되었다 [$2\theta = 34.38^\circ$, JCPDS card No. : 89-1297 (ZnO)]. 스퍼터링 방법에 의해서 성장한 ZnO 박막은 일반적으로 c-축 성장을 하게 된다. 결정내에서 (002)방향이 가장 낮은 표면 자유 에너지를 가짐으로써 wurtzite 구조의 c-축으로 우선 성장을 하게 되는 것이다¹⁶⁾. 또한 모든 MIZO 박막에서 36.2° 에서 (101) 회절 방향 피크, 47.2° 에서 (102) 회절 방향 피크가 관찰되었으며, ZnO 회절 피크 외에 MgO, In₂O₃, In₂ZnO₄와 같은 이상들은 관찰되지 않았다[JCPDS Card No. : 45-0946 (MgO), 06-0416 (In₂O₃), 20-1442 (In₂ZnO₄)]

모든 MIZO 박막에서 (002)방향의 XRD 피크가 Pure ZnO 박막과 비교하여 왼쪽으로 이동되어진 것이 관찰되었다. Zn²⁺의 이온 반경은 $\sim 88 \text{ pm}$, Mg²⁺의 이온 반경은 $\sim 86 \text{ pm}$ 이며, In³⁺의 이온 반경은 $\sim 94 \text{ pm}$ 이다. ZnO 결정내에서 Zn²⁺ 이온의 자리에 Mg²⁺ 이온과 In³⁺ 이온이 치환되어 들어가며 결정격자에 변형이 나타나게 되어 XRD의 회절 피크가 이동되어진 것이다^{17,18,19)}.

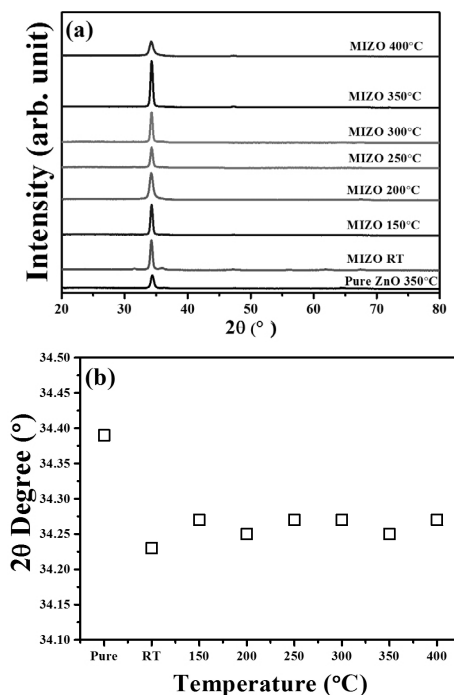


Fig. 1. (a) XRD patterns and (b) 2θ value of (0002) planes of the pure ZnO and MIZO thin films with various substrate temperature

3.2 기판 온도에 따른 MIZO 박막의 표면 변화

Fig. 2는 다양한 기판 온도에 따른 MIZO 박막의 FE-SEM 이미지들이다. 표면 FE-SEM 이미지에서 RT를 제외하고는 기판 온

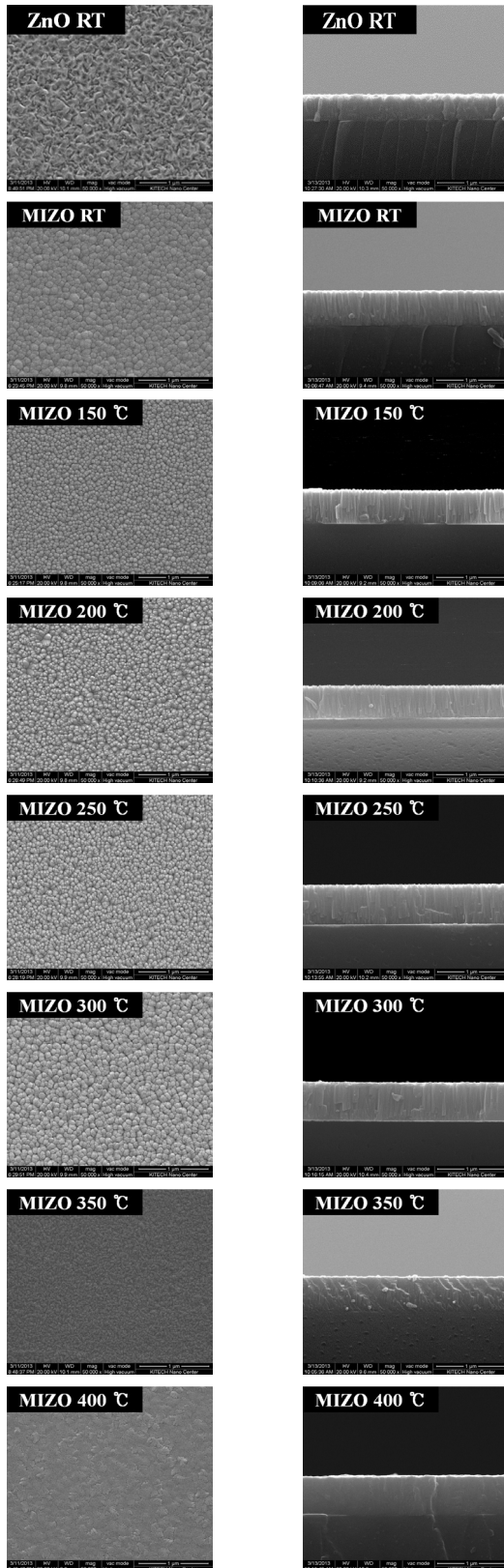


Fig. 2. FE-SEM images with various substrate temperature

도가 300도까지 증가하면서 입자의 크기가 증가하였다. 350도 부터는 온도가 증가할수록 표면의 입자가 뚜렷한 형태를 나타내 지 않기 시작하였다. 기판의 온도가 올라갈수록 스퍼터링된 입자들이 성장하기에 충분한 에너지를 갖게 되어 입자들의 성장속도가 빨라지게 되고 입자들이 크기가 증가하게 되는 것이다²⁰.

한편, 단면 FE-SEM 이미지에서 모든 박막에서의 기판과 박막의 경계가 깨끗하였으며, 단일층으로 성장된 것을 관찰할 수 있었다. 모든 단면 FE-SEM 이미지에서 void가 없이 치밀하게 박막이 성장한 것을 확인할 수 있었다. Pure ZnO 박막(360 nm)을 제외한 모든 MIZO 박막은 500 ± 50 nm의 두께를 보였다.

3.3 기판 온도에 따른 MIZO 박막의 광학적 특성

Fig. 3은 다양한 기판 온도에 따른 MIZO 박막의 가시광 영역(300 ~ 800 nm)에서의 투과율(a)과 광밴드갭 에너지(b)를 나타 낸 것이다. 모든 MIZO 박막이 400 ~ 800 nm 영역에서 880 % 이상의 높은 광투과율을 보여주었다. 모든 MIZO 박막이 350 nm 근처에서 매우 곧은 흡수단이 관찰되었으며 Pure ZnO 박막보다 흡수단이 왼쪽으로 이동된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 특성은 박막이 매우 균일하고 ZnO 결정 구조를 유지하고 있다는 것을 의미한다. 모든 MIZO 박막은 3.44 eV 이상의 광밴드갭 에너지를 보였으며, 350°C에서 3.6 eV로 가장 넓은 광밴드갭 에너지 특성을 보였다. 기존 보고된 문헌에 의하면 박막의 두께가 두꺼워질수록 Quantum size effect에 의해 광밴드갭 에너지는 감소한다고 하였다²¹. Pure ZnO와 비교하여 MIZO 박막들이 1.5 배 정도 두꺼움에도 불구하고 밴드갭 에너지가 증가하였다는 것은 Mg^{2+} 이온과 In^{3+} 이온이 성공적으로 치환되었다는 것을 말 해주며, 위에서 언급하였던 XRD 회절피크가 이동과도 일치하는 결과이다.

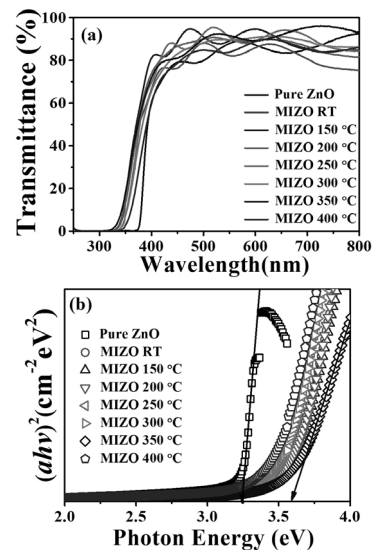


Fig. 3. The variation of (a) transmittance and (b) optical band gap energy for MIZO thin films with various substrate temperature

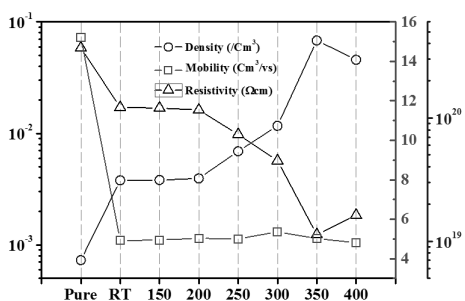


Fig. 4. Carrier Density, Hall mobility and Resistivity with various substrate temperature

3.4 기판 온도에 따른 MIZO 박막의 전기적 특성

Fig. 4는 다양한 기판 온도에 따른 MIZO 박막의 전기적 특성 [(캐리어 밀도(n), 캐리어 이동도(u), 비저항(ρ)]을 나타낸 것이다. Pure ZnO 박막과 비교하여 모든 MIZO 박막에서 캐리어 밀도가 증가하고 캐리어 이동도가 감소하며, 비저항이 감소하는 경향성을 보였다. MIZO 박막의 기판 온도가 RT ~ 350°C까지 증가함에 캐리어 이동도에는 큰 변화가 없으나 캐리어 밀도가 증가하는 경향성을 보였다. 기판 온도 350°C에서 증착된 MIZO 박막에서 가장 뛰어난 전기적 특성을 보였다(캐리어 밀도: $4.24 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 캐리어 이동도: $5.01 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, 비저항: $1.24 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) 기판 온도가 증가함에 따라 캐리어 밀도가 증가하여 전기적 특성이 향상되는 이유는 결정성이 증가하고 입자의 크기가 증가하였기 때문이다. 기판 온도가 증가함에 따라 표면에서 핵생장이 일어날 수 있는 충분한 에너지를 제공하기 때문에 결정이 크기가 커지며 결정성이 향상된다. 결과적으로 개선된 결정성과 큰 결정 크기는 박막 내에서 전자의 농도를 증가시키게 되고, 박막의 전기적 특성 향상에 기여하게 된다. 결정성이 증가할수록 결정성을 갖는 결정입자의 비율이 비정질의 결정 구조를 갖는 결정입계에서의 상대적 비율이 증가하게 되고, 결정성을 갖는 영역이 증가하게 된다. 이는 ZnO 박막 내부에서 In^{3+} 이온이 Zn^{2+} 과 치환되는 비율이 높아진다는 것을 의미하고, Zn^{2+} 이온의 자리를 차지한 In^{3+} 이온은 여분의 전자를 자유전자로 내놓기 때문에 캐리어 밀도가 증가하게 되는 것이다²²⁾.

4. 결론

본 연구에서는 스퍼터링 방법을 이용하여 Mg과 In이 동시에 평된 MIZO 박막을 제조하였다. 광학적 측면과 전기적인 측면에서 MIZO 박막은 pure ZnO 박막과 비교하여 뛰어난 성능을 보임을 확인하였다. 광학적 특성은 가시광 영역에서 80% 이상의 투과율을 보이며, 3.6 eV까지 광밴드갭 에너지가 넓어졌다. 또한 전기적 특성은 비저항이 $1.24 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 감소하는 것을 확인하였다. MIZO 박막은 높은 광투과율을 유지하면서 밴드갭 조절이 가능하고, 개선된 비저항 특성을 보여 새로운 TCO 물질

로써 경쟁력이 있는 것으로 판단된다.

Acknowledgements

본 연구는 2016년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원(No.20143020010860)과 또한 한국생산기술연구원 기관고유사업(E0160065, E0160038)을 통해 수행한 연구 과제입니다.

References

1. D.S. Ginley, C. Bright, "Transparent Conducting Oxides", MRS Bulletin, Vol.25, pp.15-18, 2000.
2. I. Hamberg, C. G. Granqvist, "Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows", Appl. Phys. Vol.60, pp.R123-R159, 1986.
3. Z.C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist, "Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films", J. Appl. Phys. Vol.64, pp.5117-5131, 1988.
4. J. Steinhauser, S. Faÿ, N. Oliveira, E. Vallat-Sauvain, C. Ballif, "Transition between grain boundary and intragrain scattering transport mechanisms in boron-doped zinc oxide thin films" Appl. Phys. Lett., Vol.90, pp.142107~142107-3, 2007.
5. K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, "Transparent conductors - A status review", Thin Solid Films, Vol.102, pp.1-46, 1983.
6. K.T. Ramakrishna Reddy, P. Prathap, N. Revathi, A.S.N. Reddy, R. W. Miles, "Mg-composition induced effects on the physical behavior of sprayed $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ films", Thin solid Films, Vol.518, pp.1275-1278, 2009.
7. X. Zhang, H. Ma, Q. Wang, J. Ma, F. Zong, H. Xiao, F. Ji and S. Hou, "Structural and optical properties of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films deposited by magnetron sputtering", Physica. B, Condensed matter., Vol.364, pp.157-161, 2005.
8. F. Maldonado, A. Steshans, "Al-doped ZnO: Electronic, electrical and structural properties", J. Phy. Chem. Solids, Vol.71, pp.784-787, 2010.
9. J. Wienke, A.S. Boojij, "ZnO:In deposition by spray pyrolysis - Influence of the growth conditions on the electrical and optical properties Original", Thin solid Films, Vol.516, pp.4508-4512, 2008.
10. D. H. Kim, N. G. Cho, H. G. Kim, W. Y. Cho., "Structural and Electrical Properties of Indium Doped ZnO Thin Films Fabricated by RF Magnetron Sputtering", J. Electrochem. Soc., Vol.154, pp.H939-H943, 2007.
11. E. J. Luna-Arredondo, A. Maldonado, R. Asomoza, D.R. Acosta, M.A. Meléndez-Lira, M. de la L. Olvera, "Indium-doped ZnO thin films deposited by the sol-gel technique", Thin solid Films, Vol.490, pp.132-136, 2005.
12. G. Machado, D. N. Guerra, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado,

- R.E. Marotti, E.A. Dalchiele, "Indium doped zinc oxide thin films obtained by electrodeposition", *Thin solid Films*, Vol. 490, pp.124-131, 2005.
13. P. Y. Kim, J. Y. Lee, H. Y. Lee, "Structure and Properties of IZO Transparent Conducting Thin Films Deposited by PLD Method", *J. KOREAN PHYS. SOC.*, Vol.53, pp.207-211, 2008.
 14. I. Y. Kim, K. V. Gurav, S. W. Shin, K. S. Jeon, P. S. Patil, J. H. Moon, D. S. Lee, J. H. Kim, "Characteristics Of Quaternary Flexible Mg and Ga Co-Doped ZnO Thin Films Fabricated Using Rf Magnetron Sputtering", *Sci. Adv. Mater.* Vol.8, pp.610-617, 2016.
 15. K. S. Jeon, M. P. Surawanshi, I. Y. Kim, J. S. Jang, J. H. Yun, J. H. Moon, J. H. Kim, "Transparent Conductive and Wide Band Gap Characteristics of Quaternary Mg and Al Co-doped ZnO Thin Films Prepared by Radio Frequency Sputtering Method", *Sci. Adv. Mater.* Vol.8, pp.669-674, 2016.
 16. Y. K. Hyun, J. W. Choi, D. H. Lee, "Characteristics of ZnO films deposited onto Al/Si substrates by r.f. magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Vol.302, pp.116-121, 1997.
 17. R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta. Crystallogr A.*, Vol.32, pp.751-767, 1976.
 18. D.Y. Ku, I.H. Kim, I. Lee, K.S. Lee, T.S. Lee, J.-h. Jeong, B. Cheong, Y.-J. Baik, W.M. Kim, "Structural and electrical properties of sputtered indium-zinc oxide thin films", *Thin Solid Films*, Vol.515, pp.1364-1369, 2006.
 19. X. Si, Y. Liu, X. Wu, W. Lei, J. Lin, T. Gao, L. Zheng, "Al-Mg co-doping effect on optical and magnetic properties of ZnO nanopowders", *Phys. Lett. A*, Vol.379, pp.1445-1448, 2015.
 20. Y. K. Moon, S. H. Kim, J. W. Park, "The influence of substrate temperature on the properties of aluminum-doped zinc oxide thin films deposited by DC magnetron sputtering", *J Mater Sci: Mater Electron*, Vol.17, pp.973-977, 2006.
 21. S. A. Vanalakar, S. S. Mail, M. P. Suranashi, P. S. Patil, "QUANTUM SIZE EFFECT IN CHEMOSYNTHESIZED NANOSTRUCTURED CdS THIN FILMS.", *Digest J. Nanomater. Biostruct.*, Vol.5, pp.805-810, 2010.
 22. K. H. Ri, Y. Wang, W. L. Zhou, J. X. Gao, X. J. Wang, "The structural properties of Al doped ZnO films depending on the thickness and their effect on the electrical properties", *J. Yu, Appl. Surf. Sci.*, Vol.258, pp.1283-1289, 2011.