

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 제작된 Ga-doped ZnO 박막의 공정압력에 따른 전기적, 광학적 특성

정성진^a · 김덕규^{b*} · 김홍배^c

^a청주대학교 전자공학과, 청주 360-764

^b삼성LED 선행개발그룹, 용인 446-711

^c청주대학교 전자정보공학부, 청주 360-764

(2011년 10월 12일 받음, 2012년 1월 16일 수정, 2012년 1월 16일 확정)

투명전도산화막인 Ga-도핑된 ZnO (GZO) 박막을 RF 마그네트론 스퍼터링 증착법을 이용하여 증착하고 전기적, 광학적 특성을 연구하였다. 증착변수로 공정압력에 변수를 주었으며 공정 압력 변화에 따라 전기적 특성과 광학적 특성이 달라짐을 확인할 수 있었다. 모든 박막은 공정압력에 상관없이 c-축(002) 방향성을 나타냈다. 증착된 GZO 박막의 전기저항성은 $8.68 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm} \sim 2.18 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 이었고, 모든 가시광 영역에서 90% 이상의 평균 투과율을 보였다. 공정압력에 따라 상온에서 증착된 GZO 박막은 우수한 낮은 저항성과 높은 투과율을 나타내었고, 평판디스플레이와 태양전지의 투명전극으로 응용되기에 적합한 특성을 지닌 것을 확인할 수 있었다.

주제어 : Ga-도핑된 ZnO, RF 마그네트론 스퍼터링, 투명전도막, 공정압력

I. 서 론

투명 전도성 산화물(TCO, transparent conductive oxide) 박막은 평면 디스플레이 및 태양전지와 같은 다양한 분야에서 투명전극으로 이용될 수 있기에 많은 관심을 받고 있다 [1,2]. 투명 전도성 산화물은 가시광 영역에서 80% 이상의 투과율과 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 내외의 전기저항성이 필요하다 [3]. ITO 박막은 매우 낮은 저항성과 가시광 영역에서의 높은 투과율을 가지고 있기 때문에 투명전극으로 많이 사용되었다. 그러나, ITO는 높은 비용과 독성으로 인해 장기적으로 사용 시 환경적인 문제가 있기 때문에 그에 대한 대안으로 불순물이 도핑 된 ZnO 물질의 연구가 이루어지고 있다. 불순물이 도핑 된 ZnO는 그동안 단점으로 제시되었던 ITO의 단점을 보완할 수 있는 낮은 비용과 무독성, 그리고 높은 화학적 안정성을 갖추고 있다. ZnO의 불순물로는 3족 요소인 B, Al, Ga, 그리고 In 등 n-type으로 된 물질을 사용하였다 [4-6]. 대부분 Al이 도핑된 ZnO (AZO) 를 사용하였는데, Ga 도핑된 ZnO (GZO) 경우 Al과 비교하여 산화반응에 덜 민감하고, 산화에 의한 저항성이

크다는 장점이 있다 [7]. 이러한 이유로 GZO에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. GZO 막은 CVD [8], sol-gel [9], 열분해법 [10], RF 마그네트론 스퍼터링 [11], 펄스레이저증착 [12], 그리고 분자선 에피택시 [13]와 같은 장비로 증착을 할 수 있다. 그중 RF 마그네트론 스퍼터링은 저온공정이 가능하고, 넓은 범위에 우수한 증착을 할 수 있기 때문에, ZnO 기반의 TCO 막에 가장 적합한 기술 중 하나이다 [14]. 본 논문에서는 RF 마그네트론 스퍼터링방식으로 증착된 GZO막의 전기적, 광학적 특성에 중점을 두어 연구하였다.

II. 실험방법

GZO 박막은 RF 마그네트로 스퍼터링 방식을 이용하여 증착하였다. 타겟으로는 ZnO : Ga (97 : 3 wt%)로 소결된 타겟을 사용하였고, 기판으로는 corning 1737 유리기판을 사용하였다. 유리기판의 크기는 3×3 cm였으며 아세톤, 메탄올, 증류수의 순서로 세정을 한 뒤 질소를 이용하여 건조시켰

* [전자우편] mnx44@cju.ac.kr

다. 증착시 초기압력은 1.0×10^{-6} Torr 이하로 하였고, RF 파워는 25 W, Ar gas는 50 sccm, 증착온도는 상온으로 고정하였다. 공정압력 변수로는 5.0×10^{-2} , 2.0×10^{-2} , 9.0×10^{-3} , 6.0×10^{-3} Torr로 변화를 주어 실험을 진행하였다. 박막의 두께는 200 nm에 맞추어 박막시편을 제작하였다. 증착된 시편의 두께를 확인하기 위하여 FE-SEM (WUPRA 60/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 measurement system을 이용하여 캐리어 농도와 비저항, 그리고 이동도를 확인하였다. Table 1에 GZO 증착 조건 및 조

Table 1. RF magnetron sputtering system deposition condition.

Substrate	Corning 1737
Target	3 inch GZO target
RF power (12.56 MHz)	25 W
Ar gas rate	50 sccm
Base Pressure	1.0×10^{-6} Torr
Working pressure	5.0×10^{-2} , 2.0×10^{-2} , 9.0×10^{-3} , 6.0×10^{-3} Torr
Deposition thickness	5.0×10^{-2} (216 nm), 2.0×10^{-2} (210 nm), 9.0×10^{-3} (196 nm), 6.0×10^{-3} (224 nm) Torr

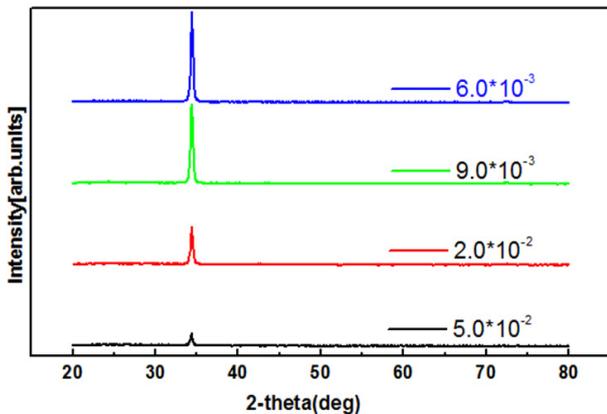


Figure 1. XRD patterns of GZO films deposited on glass substrates with different working pressure in the range of 20~80°.

건에 따른 박막의 두께를 나타내었다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1은 공정압력에 따른 GZO 막의 XRD 패턴을 보여준다. 모든 막은 $2\theta = 34.45^\circ$ 에서 c- 축 방향성을 갖는 (002) 피크를 확인할 수 있었다. c- 축 방향성은 Drift의 “survival of the fastest” 모델에 의해 이해될 수 있다 [15]. 이 모델에 따르면, 다양한 방향을 가진 핵생성은 증착 초기단계에 형성될 수 있고, 각각 핵은 성장하기 위해 경쟁하지만, 가장 빠른 성장속도를 가진 핵만 생존할 수 있다. 또한, XRD 패턴에서 확인된 바와 같이 공정압력 변수에 큰 영향 없이 막이 결정화가 되었다는 것을 확인할 수 있었다. 공정압력이 낮아지면서 (002) 피크 강도가 강해지고 반치폭도 작아짐을 확인 하였다. 이 결과는 공정압력이 낮아지면서 결정성이 향상됨을 의미하는데 그 이유는 낮은 압력에서 늘어난 자유행정 거리에 의해 안정적으로 스퍼터 입자들이 기판에 도달하여 박막을 형성하여 나타난 현상이다. 이러한 결정화는 캐리어 농도 및, 홀 이동에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 결정화에 영향을 미치는 몇 가지 결정학적 결함이 있는데, 이러한 결함은 결정립계, 전위, 결원 등에 Ga 원자와 같은 용질의 원자가 포함되어 있어서이다 [16]. 이러한 모든 결함은 입자계면의 산란과 트랩행동으로 인해 캐리어들이 비활성화 함으로써 분산을 유도하여 캐리어 농도를 감소시키기 때문이다. 반치폭은 6.0×10^{-3} Torr에서 0.32 nm로 가장 낮은 값을 보였고, 5.0×10^{-2} Torr에서 0.36 nm로 가장 높은 값을 보였다. Fig. 2는 공정 압력 변화에 따른

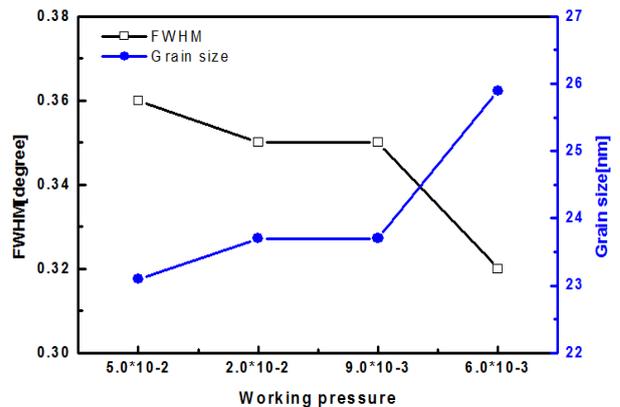


Figure 2. Full width at half maximum (FWHM) of (002) diffraction peak and average grain size (D) of GZO films with different working pressure.

FWHM과 결정립 크기를 나타낸 것이다. 결정립 크기는 다음의 Scherrer식을 이용하여 구하였다.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos\theta}$$

여기에서, λ 는 X-선의 파장, θ 는 회절각 그리고 B는 반치폭을 나타낸다. 계산된 결정립의 크기는 23.1~25.9 nm 크기를 보이고 있다. 공정압력이 감소하면서, 결정립 크기가 증가하고 있는데 이는 공정압력 감소에 따라 입자들의 운동에너지를 증가하여 결정립 크기가 향상된 것으로 판단된다.

Fig. 3은 막의 전기적 특성을 확인하기 위해서 van der Pauw법칙을 이용하여 Hall 측정을 실시하였다. van der Pauw법칙은 균일한 샘플의 저항율을 측정하기 위하여 얇은 판형의 샘플을 판의 네 모퉁이에 매우 작게 오믹 컨택을 하고 자계안에서 샘플을 측정하여 저항성과, 캐리어 농도,

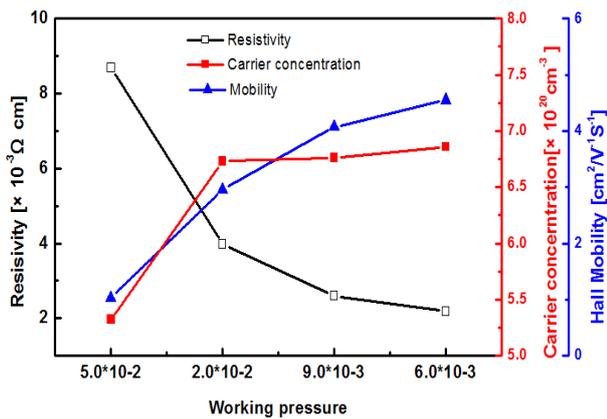


Figure 3. Resistivities, Hall mobility and Carrier concentrations as a function of working pressure.

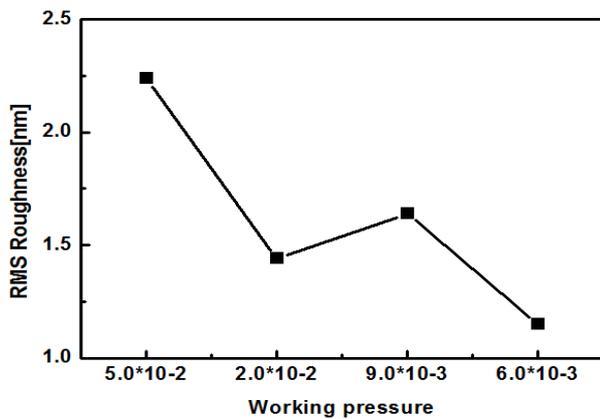


Figure 4. AFM roughness of GZO films deposited on glass substrates with different working pressure.

이동성을 확인 할 수 있다. 측정결과, Hall 측정을 통하여 전기적 특성이 공정압력에 따라 상당한 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다. 공정압력이 감소함에 따라 막의 비저항은 $8.68 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 $2.18 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 감소하였고, 가장 낮은 비저항은 6.0×10^{-3} Torr에서 확인되었다. 또한, 공정압력이 감소함에 따라 이동도와 캐리어 농도는 증가하였고 가장 낮은 비저항을 보인 6.0×10^{-3} Torr에서 각각 $4.55 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, $6.86 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 을 나타내었다. 비저항의 감소는 캐리어 농도와 이동도의 증가에 의한 것으로 판단된다. 특히, 2.0×10^{-2} Torr 이하에서는 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 [17]. 따라서, 공정압력이 감소하면서, 결정립 크기가 향상되고 이에 따라 이동도가 증가하여 GZO 박막의 비저항이 감소하였다. 증착온도 300°C 에서 증착된 GZO에서의 비저항은 $3.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 보였는데 상온에서 증착한 본 실험 데이터는 한 오더 정도 낮은 값을 보이고 있다. 우리의 실험 결과는 증착온도를 올림으로 비저항값을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다 [18].

Fig. 4는 공정 압력에 따른 GZO 박막의 AFM 이미지를 통해서 거칠기를 확인하였다. 거칠기는 공정압력이 감소함에 따라 2.24 nm에서 1.15 nm 감소하였으며, 6.0×10^{-3} Torr에서 가장 낮은 표면거칠기를 나타내었다. XRD 결과와 종합해 볼 때, 공정압력이 감소하면서 결정립 크기가 증

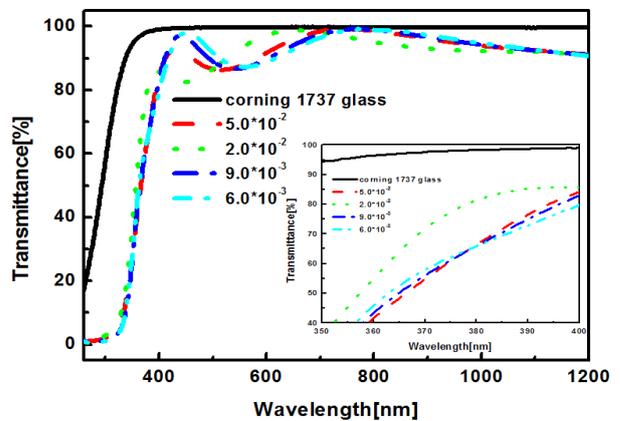


Figure 5. Optical transmission spectra of GZO films deposited with different working pressure.

가한 반면 표면 거칠기는 감소한 것으로 판단된다. 전기적 특성에서도 언급하였듯이 표면 거칠기가 감소하면 표면적도 감소하여 결과적으로 이동도가 증가하면서 전기적 특성이 향상 된다. 이 결과를 통해 표면 거칠기, 결정립 크기, 전기적 특성간의 상호 관련성을 확인할 수 있었다.

Fig. 5은 공정압력에 따른 GZO 박막의 투과율과 밴드갭을 나타낸 그림이다. 400~800 nm의 가시광선 영역에서 모든 샘플이 90% 이상의 평균투과율을 나타내었고, 9.0×10^{-3} Torr에서 93.35%로 가장 높은 투과율을 보이고 있다. 또한, 380 nm 부근에서 급격한 흡수 곡선이 모든 샘플에서 보이고 있다. 380 nm 부근에서의 흡수곡선은 광학적 밴드갭과 관련이 있으며 공정압력에 따라 조금씩 달라지기는 하지만 일정한 경향성은 보이지 않았다.

IV. 요약 및 결론

본 실험은 공정압력 변화에 따른 상온에서 RF 마그네트론 스퍼터링으로 증착한 GZO 박막의 특성을 관찰하였다. 실험결과 공정압력에 따라 증착된 GZO 박막의 투과율은 공정압력에 상관없이 90% 이상의 높은 값을 나타냄을 확인하였다. 6.0×10^{-3} Torr 에서 이동도 $4.55 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 캐리어 농도 $6.86 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 비저항 $2.18 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 를 얻었으며 투명전극 특성으로 사용되기에 적합함을 확인할 수 있었다. 우수한 전기적 특성을 얻기 위해서는 10^{-3} Torr 대의 공정압력이 필요함을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] H. Kobayashi, T. Ishida, Y. Nakato, and H. Tsubomura, *J. Appl. Phys.* **69**, 1736 (1991).
- [2] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, and K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 394 (1986).
- [3] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish. *Semiconducting Transparent Thin Films* (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1995).
- [4] M. Hiramatsu, K. Imaeda, N. Horio, and T. Goto. *J. Vac. Sci. Technol. A* **16**, 669 (1998).
- [5] M. Chen, Z. L. Pei, C. Sun, J. Gong, R. F. Huang, and L. S. Wen. *Mat. Sci. Eng. B* **85**, 212 (2001).
- [6] T. Miyazaki, K. Sato, A. Mitsui, and H. Nishimura. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L781 (1985).
- [7] H. J. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, H. Wenisch, T. Yao, D. C. Look, J. Hu, and R. G. Gordon, *J. Appl. Phys.* **72**, 5381 (1992).
- [8] J. Hu and R. G. Gordon. *J. Appl. Phys.* **72**, 5381 (1992).
- [9] K. Y. Cheong, N. Muti, and S. R. Ramanan. *Thin Solid Films* **410**, 142-146 (2002).
- [10] K. T. Ramakrishna Reddy, H. Gopaldaswamy, P. J. Reddy, and R. W. Miles. *J. Crystal Growth* **210**, 516 (2000).
- [11] E. Fortunato, V. Assuncao, A. Goncalves, A. Marques, H. Aguas, L. Pereira, I. Ferreira, P. Vilarinho, and R. Martins. *Thin Solid Films* **451-452**, 443-447 (2004).
- [12] G. A. Hirata, J. McKittrick, T. Cheeks, J. M. Siqueiros, J. A. Diaz, O. Contreras, and O. A. Lopez *Thin Solid Films* **288**, 29 (1996).
- [13] H. Kato, M. Sano, K. Miyamoto, and T. Yao. *J. Crystal Growth.* **237-239**, 538 (2002).
- [14] J. H. Lee, D. J. Lee, D. G. Lim, and K. J. Yang. *Thin Solid Films* **515**, 6094 (2007).
- [15] A. Van der Drift. *Philips Res. Rep.* **22**, 267 (1967).
- [16] S. Kim, W. I. Lee, E. H. Lee, S. K. Hwang, and C. Lee. *J Mater Sci.* **42**, 4845 (2007)
- [17] Y. Igasaki and H. Kanma, *Appl. Surf. Sci.* **508**, 169 (2001)
- [18] S. K. Kim, W. I. Lee, E. H. Lee, S. K. Hwang, and C. M. Lee, *J. Mat. Sci.* **42**, 4845 (2007)

Electrical and Optical Properties of Ga-doped ZnO Thin Films Deposited at Different Process Pressures by RF Magnetron Sputtering

Seong-Jin Jeong^a, Deok-Kyu Kim^{b*}, and Hong-Bae Kim^c

^a*Electronic Engineering of Cheongju University, Cheongju 360-764*

^b*Advanced Development Group, Samsung LED Co. Ltd., Yongin 446-711*

^c*School of Electronic and Information Engineering, Cheongju University, Cheongju 360-764*

(Received October 12, 2011, Revised January 16, 2012, Accepted January 16, 2012)

Ga-doped ZnO (GZO) thin films for application as transparent conducting oxide film were deposited on the glass substrate by using rf-magnetron sputtering system. The effects of working pressure on electrical and optical characteristics of GZO films were investigated. Regardless of the working pressure, all films were oriented along with the c-axis, perpendicular to the substrate. The electrical resistivity was about $8.68 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm} \sim 2.18 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ and the average transmittance of all films including substrates was over 90% in the visible range. The good transparents and conducting properties were obtained due to control the working pressure. The obtained results have acceptable for application as transparent conductive electrodes in LCDs and solar cells.

Keywords : Ga-doped ZnO, RF magnetron sputtering, Transparent conducting oxide, Process pressure

* [E-mail] mnx44@cju.ac.kr