

RF Sputter 방법으로 제조한 ZnO:Ga 박막의 전기 및 광학적 특성

○ 최병호, 은경훈, 송진수
한국동력자원연구소

* 임호빈
한국과학기술원

ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF RF
SPUTTERED AND Ga-DOPED ZINC OXIDE THIN FILMS

○ Byung-Ho, Choi, Kyung-Hoon, Yoon, Jin-Soo, Song
Korea Institute of Energy and Resources.

* Ho-Bin, Im
Korea Advanced Institute of Science and Technology

Thin films of undoped and Ga-doped zinc oxide have been prepared by rf sputtering. The films deposited on substrates, which have a columnar structure with the c-axis perpendicular to the substrate surface, consist of very small crystal grains (500-1000 Å). Considering doping effects, the electrical resistivity of Ga-doped films decreased by an order of 10^3 compared to undoped films and the optical transmission was above 80% in the visible range and the optical band gap widened as the Ga content increased.

I. Introduction

투명성이 양호하고 전기저항이 낮은 ZnO는 최근 연구가 활발히 진행되어 태양전지, heat mirror, 광전자 소자 및 가스센서 등으로 폭넓게 응용되고 있다. 특히 기존의 indium tin oxide는 전기 및 광학적 특성은 우수하나 In 재료가 비싸다는 문제점을 내포하고 있었다. 이러한 고가의 In을 대체할 수 있는 값이싼 재료로서 ZnO에 많은 관심이 집중되었다.

ZnO는 direct band gap이며, optical band gap은 3.3 eV로 가시광 영역에서 투명성이 양호하다. 또한 제조방법 및 조건에 따라 비저항이 폭넓게 변화하므로 ($10^8 - 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), acoustic wave devices[1], varistor[2] 등으로도 연구되고 있다.

제조방법은 spray pyrolysis[3,4], evaporation[5], organometallic chemical vapor deposition[6] 및 sputtering[7-10] 법 등이 발표되었다.

ZnO는 hexagonal wurtzite 구조로서 제조시 nonstoichiometry (excess interstitial Zn or vacancy O) 하므로 이들 defect가 donor 역할을 하여 n형 반도체가 된다[11,12]. 그러나 최근 Minami 등의 연구결과[13]에

의하면 nonstoichiometry ZnO 박막은 고온에서 안정성이 없어, 실용면에서 문제점을 내포하고 있음을 발표하였다.

Dopant를 첨가하여 전기전도도를 증가시키는 방법은 III, IV 족의 금속 이온을 첨가하여 Zn 이온과 치환시키는 것으로 Al[14], In과 Sn[15]를 첨가하는 연구결과가 보고되었다.

본 실험에서는 Ga dopant를 첨가했을 때 rf sputtering 방법으로 제조한 ZnO 박막의 구조, 전기 및 광학적 특성변화에 관해 기술하였다.

특히 sputtering 시 주어지는 공정변수, 즉 sputtering rf power density, gas pressure, dopant 첨가량에 따른 전기적 특성 변화와 carrier concentration 증가에 따른 광학적 특성 변화를 고찰하였다.

2. Experimental

RF diode sputtering system으로 gallium이 doped된 ZnO 박막을 제조하였다. Sputtering에 사용된 target은 ZnO 분말(순도 99.999%)과 Ga₂O₃ 분말(순도 99.999%)를 혼합, 성형한 후 900°C에서 소성하여 냉각수가 흐를 수 있도록 제조된 stainless steel holder에 도전성 Ag epoxy를 도포하여 제조하였다. Doping effect를 관찰하기 위해 Ga₂O₃를 2, 5, 7.5, 10 및 15 wt% 첨가하여 성형, 소성하였으며 소성이 끝난 후 ZnO disc의 직경은 110-115 mm이었다. Sputter chamber 내의 진공도를 4×10^{-6} Torr까지 떨어뜨린 후 mass flow controller(Tylan RO-28)로 통제 고순도 Ar(순도 99.999%)를 주입하여 chamber 내의 Ar 압력을 조절하며 이때 압력은 pirani gauge로 읽을 수 있다. RF power는 13.56 MHz radio frequency이며, matching network로 조정하여 reflected power가 최소화 되도록 하였다.

Target 의 동일한 surface condition 을 얻기 위해 presputtering 을 최소한 10분간 행하였다.

Target 과 substrate 간격은 5 Cm 로 정하였으며, 사용된 substrate 는 Corning 7059 이며, substrate 는 가열하지 않았다.

ZnO 박막의 구조적 특성은 x-ray diffraction, scanning electron microscopy 와 Auger electron spectroscopy 로 분석하였다.

전기적 저항 및 Hall mobility 는 van der Pauw 법으로 상온에서 측정하였다. 이때 가해진 magnetic field 는 Ag + 20 wt% In paste 를 사용하여 ohmic contacts 을 얻었으며, 가해진 magnetic field 는 5 K Gauss 이었다. 박막의 두께는 surface roughness detector (Alpha step 200) 를 이용하였다. 박막의 투과율은 UV-visible spectrophotometer (Varian Super Scan) 를 이용하여 300-500 mm 파장 범위에서 측정하였다.

3. Results and Discussion

3.1 Structural properties

RF sputtering 법으로 제조한 undoped and Ga-doped ZnO 박막을 scanning electron microscopy 로 통핵 관찰한 결과 Fig 1 과 같았다. Fig 1 를 보면 undoped 나 Ga-doped ZnO 박막은 평활도가 되어나고, 아주 미세한 입자 (500-1000 Å 정도) 로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

Fig 2 는 undoped and Ga-doped ZnO 박막의 X-ray diffraction pattern 를 측정하고 그림이다. Fig 2 를 보면 $2\theta \sim 33.5 \pm 0.5$ 부근에서 하나의 강한 피크가 나타났다. 이것은 undoped 나 Ga-doped ZnO 모두 유틸 기판에 수직 방향으로 hexagonal 구조로 다결정화 되었음을 알았다. 또한 $2\theta \sim 33.5^\circ$ 부근 이외는 거의 미약한 피크만 관찰 되었으므로 Ga_2O_3 를 15 wt% 까지 첨가 하더라도 compound 등의 다른 phase 를 형성하지 않으며 비교적 ZnO 에 Ga 이 soluble 한 것으로 추정된다.

3.2 Electrical properties

Fig 3 는 rf power density 를 0.42에서 2.1 W/Cm² 변화시켰을 때 deposition rate 와 resistivity 를 측정하고 그림이다. Fig 3 에 의하면 deposition rate 는 34-200 Å/min 이며 rf power density 가 증가할수록 linear 하게 증가하였다. rf power density 변화에 따른 비저항의 의존성은 rf power density 가 0.84 W/Cm² 부근에서 ZnO 박막의 비저항이 가장 낮았다.

rf power density 가 0.84 W/Cm² 보다 작아질수록

비저항은 증가 하였으며, 그 이유는 rf power density 가 작아지면 deposition rate 는 급격히 감소하여 sputtered ZnO 박막이 얇기 때문에 (1300-1400 Å), surface scattering 에 의한 mobility 감소 때문인 것으로 추정된다. 실제적으로 mobility 를 측정해 본 결과 0.84 W/Cm² 에서 제조한 박막의 mobility 는 6-8 Cm²/V·s 인 반면, 0.42 W/Cm² 에서 제조한 박막의 mobility 는 2 Cm²/V·s 로 감소하는 것을 볼 수 있었다.

rf power density 가 0.84 W/Cm² 이상으로 증가 할 때는 sputtering 시 발생하는 ion bombardment 등에 의해 박막에 defect 가 증가하여 전기적 특성을 저해하는 것으로 여겨진다.

Fig 4 는 dopant Ga_2O_3 양에 따라 ZnO 박막의 전기적 특성, 즉 비저항, carrier concentration 및 mobility 를 측정하고 그림이다. Undoped ZnO 박막의 비저항은 $2-8 \times 10^{-1}$ ohm·cm, carrier concentration 은 $7-8 \times 10^{17}$ Cm⁻³, Hall mobility 는 11-48 Cm²/V·s 이었으나, Ga-doped 되므로 Hall mobility 는 6-8 Cm²/V·s 로 감소하나 carrier concentration 은 $10^3 - 10^4$ order 증가하여 비저항은 $6-10 \times 10^{-4}$ ohm·cm 로 낮아졌다.

ZnO 에서 effective mass of electron, m^* 를 0.318m 로 가정하면 [16] 상온에서 effect density of states in conduction band, N_c 는 4.5×10^{18} Cm⁻³ 이 된다. 그러므로 Ga-doped 박막의 carrier concentration 은 모두 10^{20} Cm⁻³ 이상 이므로 degenerate semiconductors 라 할 수 있다.

Ga_2O_3 의 첨가량이 15 wt% 까지 증가하면 carrier concentration 은 $6-20 \times 10^{20}$ Cm⁻³ 까지 증가하는 반면 Hall mobility 는 0.6-5 Cm²/V·s 까지 감소하여 비저항은 오히려 증가하였다. 다결정 박막의 Hall mobility 는 입계면의 scattering 과 이온화된 dopant 에 의한 scattering 등에 의해 지배 되지만 2wt% 이상 Ga-doped ZnO 은 degenerate semiconductors 이므로 입계면의 scattering 은 무시할 수 있으며, Ga dopant 에 의한 scattering 때문인 것으로 추정된다. ZnO 내의

Ga 의 solubility 는 정확히 알 수 없으나 Fig 2 의 X-ray 분석 결과, Ga_2O_3 이 15 wt% 까지 첨가한 박막에서 compound phase 를 찾아볼 수 없었으며, 또한 Zn 과 가전차 수는 같고 이온 크기, electronegativity 가 비슷한 Cd 의 CdO- Ga_2O_3 [17] 와 Ga 대신 Al 인 ZnO- Al_2O_3 [18] phase diagram 를 분석한 결과 Cd 와 Ga 는 CdGa₂O₄ spinel phase, Zn 와 Al 는 50 mole % 에서 ZnO·Al₂O₃ compound 를 형성하므로 15 wt%까지는 Ga 이 ZnO 박막내에 비교적 soluble 할 것으로 예상

된다. 그러나 Ga 이 Zn 과 치환되어 donor 로 작용하여 free electron 을 상온에서 제공하지만[19], Ga 이 증가하므로 interstitial sites 에 위치하거나, 입계면에 cluster of segregated atoms 로 석출될 확률이 증가하여 scattering 을 유발하므로 Hall mobility 를 떨어뜨리는 것으로 여겨진다.

3.3 Optical properties

Fig 5 는 두께가 2600-3200Å 범위의 undoped ZnO 와 Ga-doped ZnO 박막 시료에 대한 투과율을 측정 한 것이다.

ZnO 박막은 가시광 영역에서 투과율이 80% 이상이었다. 또한 Ga 이 doping 됨에 따라 absorption edge 가 짧은 파장쪽으로 이동하여 optical band gap 이 증가하였다. Absorption edge 에서 transition 확률이 일정하다는 가정하에서

$$\alpha \propto (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad \text{----- (1)}$$

이 된다[20]. 식(1)을 이용하여 입사광 에너지 $h\nu$ 에 대한 absorption coefficient α 를 plotting 해 본 결과 undoped ZnO 의 optical band gap 은 3.28 eV 임을 알았다. Table 1 은 Ga 이 doping 된 ZnO 의 optical band gap 과 shift 를 측정 한 자료를 나타낸 것이다.

Table 1. carrier concentration vs optical band gap shift of Ga-doped zinc oxide thin films with reference of undoped films

Sample Nr.	carrier concentration (cm ⁻³)	optical band gap (eV)	optical band gap shift (eV)
Z 0	8 x 10 ¹⁷	3.28	reference
Z 2	2 x 10 ²⁰	3.37	0.09
Z 5	8 x 10 ²⁰	3.59	0.31
Z 7.5	6 x 10 ²⁰	3.43	0.15
Z 10	1 x 10 ²¹	3.43	0.15
Z 15	2 x 10 ²¹	3.69	0.41

Table 1에 의하면 optical band gap shift 는 carrier concentration 의존성을 나타냈다. 이러한 의존성은 Burstein-Moss 이론 [21,22] 에 의하면

$$\Delta E_{BM} \approx \left(\frac{h^2}{8m^*}\right) \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} n^{\frac{1}{3}} \quad \text{----- (2)}$$

로 표시된다. 식(2)에 의하면 optical band gap shift ΔE_{BM} 는 carrier concentration n 의 2/3 승에 비례함을 알 수 있다. 그러나 carrier concentration 과 optical band gap shift 를 plotting 한 Fig 6에 의하면 carrier concentration 이 증가할 수록 opt-

ical band gap shift 가 linear 하게 증가하지만, ΔE_{BM} 과는 차이가 있었다. 이러한 차이는 Roth 등 [6] 과 O.Caporaletti[11] 가 MOCVD 법, rf sputtering 방법으로 제조한 ZnO 박막에 대한 측정 결과에 의하면, $n \approx 3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 부근에서 donor level 이 conduction band 로 진입하기 때문에 band gap narrowing 이 발생된다고 보고 하였다. Roth 등에 의한 실험은 carrier concentration 이 $1.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 이하에서 행한 실험인 반면, Ga 를 doping 한 본 실험에서는 carrier concentration 이 $1 \times 10^{20} \sim 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 범위에서도 band gap narrowing 현상을 관찰할 수 있었으며 이러한 현상은 Ga 이 heavily doping 되므로 electron-electron 과 electron-Ga 이온의 interaction' 에 의해 valance 와 conduction band energy 를 이동 시키므로 optical band gap 의 변화를 유발하는 것으로 추정 된다.

IV. 결 론

ZnO 분말에 Ga₂O₃ 분말을 혼합, 성형 및 소결하여 ZnO + Ga₂O₃ sputtering target 를 제작하여 rf sputtering 방법으로 Ga-doped ZnO 박막을 제조하였다. 이 sputtering 방법으로 만든 박막의 구조적 특성 규명 및 rf power density, Ar gas pressure 및 Ga dopant content 등의 공정변수에 대한 전기 및 광학적 특성 변화에 관한 실험을 행하였으며 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- undoped 나 Ga-doped ZnO 박막의 표면은 SEM 으로 관찰한 결과 입자의 크기가 500-1000 Å 정도로 아주 미세 하였다.
- rf sputtering 방법으로 제조한 ZnO 박막은 X-ray 분석결과, undoped 나 Ga-doped 박막, 모두 유리 기판에 수직 방향으로 hexagonal 구조로 다결정화 되었음을 알았다.
- rf sputtering법에 의한 Ga-doped ZnO 박막 제조 시 가하는 rf power density 는 0.84 W/cm² 일때 가장 낮은 비저항의 Ga-doped ZnO 박막을 얻었다.
- 2-15 wt% Ga₂O₃ 이 doping 된 ZnO 박막은 degenerate 되었으며, 비저항은 Ga₂O₃ 이 5 wt% doping 될때, $6 \times 10^{-4} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 로 가장 낮았다. 그러나 Ga₂O₃ 이 5 wt% 이상 doping 될때 carrier concentration 은 증가하나 mobility 는 감소하여, 그 결과 비저항은 증가 하였다. mobility 가 감소하는 이유는 Ga 원자가 증가할 수록 ZnO lattice 의 disorder 와 입계면에 석출

되는 cluster 등에 의한 scattering 때문인 것으로 추정된다.

5. Undoped 나 Ga-doped ZnO 박막은 가시광 영역에서 투과율이 80% 이상 이었다. 또한 undoped ZnO 의 optical band gap 를 측정 한 결과 3.28 eV 이었으며, Ga-doped 박막은 undoped 박막에 비해 absorption edge 가 짧은 파장쪽으로 이동하여 optical band gap 이 증가 하였다.
6. Ga-doped ZnO 의 carrier concentration (1×10^{20} - 2×10^{21} cm^{-3}) 증가에 따른 optical band gap shift 는 linear 하게 증가 하였다. 그러나 Ga 이 heavily doped 되므로 electron-electron, electron-Ga 이온의 interaction 등에 의한 band gap narrowing 현상이 나타났다.

참 고 문 헌

1. C.R.Aita, R.J.Lad and T.C.Tisone, J.Appl. Phys. 51(12) (1980) 6405
2. E.Olsson, L.K.L.Falk, G.L.Dunlop and R.Osterlund, J.Mater.Sci.20 (1985) 4091
3. D.Cossement and J.M.Streydio, J.Cry.Growth, 72 (1985) 57
4. S.Major and K.L.Chopra, Solar Ener. Mater. 17 (1988) 319
5. D.E.Brodie et, al 14th IEEE Photovoltaic Spec. Cof. San Diego, California, (1980) 468
6. A.P.Roth, J.B.Webb and D.F.Williams, Solid Stat. Commun. 39 (1981) 1269
7. J.B.Webb, D.F.Williams and M.Buchanan, Appl. Phys. Lett. 39(8) (1981) 640
8. S.Takata, T.Minami and H.Nanto, Thin Solid Films 135 (1986) 183
9. L.Vasanelli, A.Valentini and A.Losacco, Solar Ener.Mater. 16 (1987) 91
10. K.Tominaga, K.Kuroda and O.Tada, Jpn.J.Appl. Phys. 27(7) (1988) 1176
11. O.Caporaletti, Solar Ener. Mater. 7 (1982) 65
12. K.ITO and T.Nakazawa, Jpn.J.Appl.Phys. 22 (1983) L245
13. T.Minami, H.Nanto, S.Shooji and S.Takata, Thin Solid Films, 111 (1984) 167
14. T.Minami, H.Nanto and S.Takata, Jpn.J.Appl. Phys. 23 (1984) L280
15. C.X.Qiu and I.Shih, Solar Ener. Mater. 13

(1986) 75

16. E.Ziegler, A.Heinrich, H.Oppermann and G.Stover, Phys.Stat.Sol. (a) 66 (1984) 635
17. R.S.Roth, J.R.Dennis and H.F.McMurdie, "Phase Diagrams for ceramists" (Amer. Cer. Soc) vol 3 (1975) p 109
18. R.S.Roth, J.R.Dennis and H.F.McMurdie, ibid, vol 1 (1964) p 119
19. J.O.Barnes, D.J.Leary and A.G.Jordan, J.Electrochem.Soc. 127 (1980) 1636
20. Y.Ohhata, F.Shinoki and S.Yoshida. Thin Solid Films 59 (1979) 255
21. E.Burstein. Phys.Rev. 93 (1954) 632
22. T.S.Moss, Proc.Phys.Soc.London Ser. B67 (1964) 775

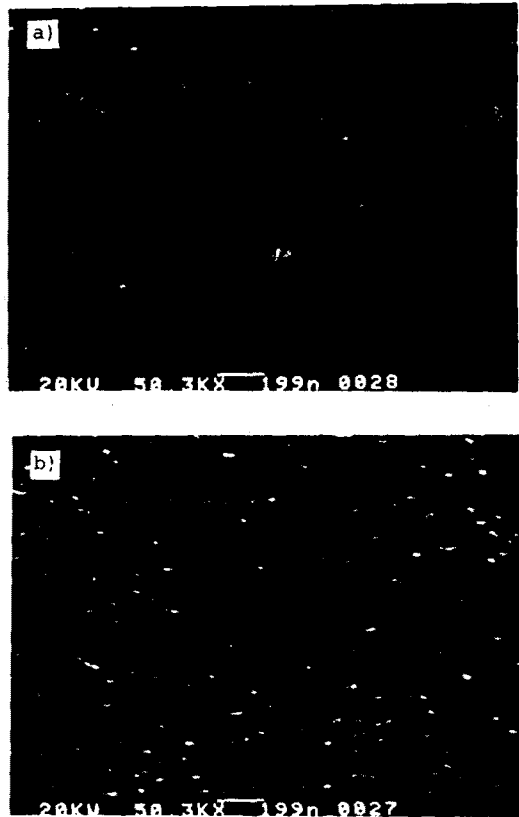


Fig. 1. Scanning electron micrographs of (a) undoped and (b) 7.5 wt% Ga-doped zinc oxide films with the thickness of about 3,000 Å prepared at rf power density of 0.84 w/cm^2 and Ar gas pressure of 5 mTorr

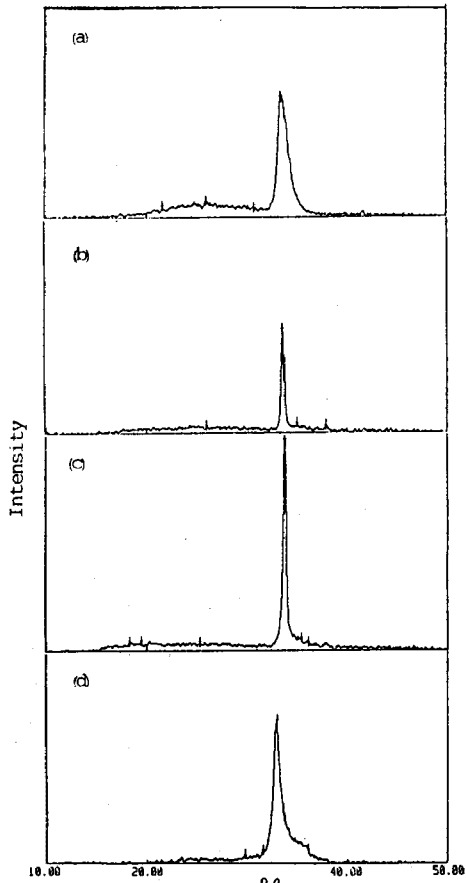


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of (a) undoped, (b) 5 wt%, (c) 7.5 wt%, and (d) 15 wt% Ga-doped zinc oxide films with the thickness of 2,800-3,200 Å prepared at rf power density of 0.84 W/cm² and Ar gas pressure of 5 mTorr

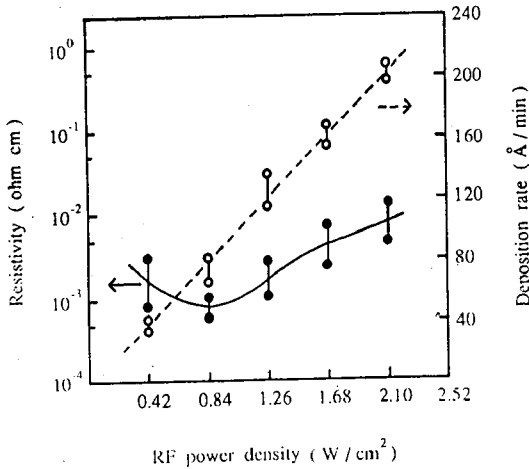


Fig. 3 Dependence of resistivity and deposition rate of 5 wt% Ga-doped zinc oxide thin films prepared at Ar gas pressure of 5 mTorr on applied rf sputtering power density

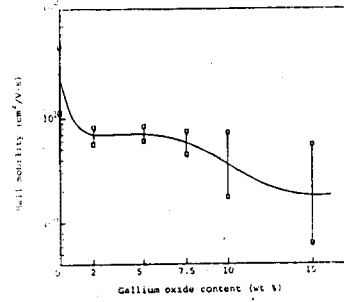
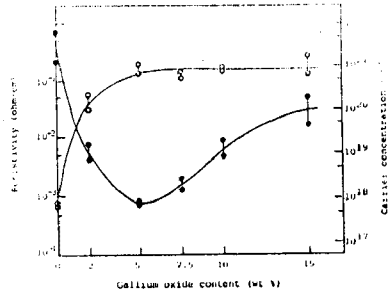


Fig. 4 Dependence of (a) resistivity and carrier concentration and (b) Hall mobility of sputtered zinc oxide prepared at rf power density of 0.84 W/cm² and Ar gas pressure of 5 mTorr on Ga oxide content in the target

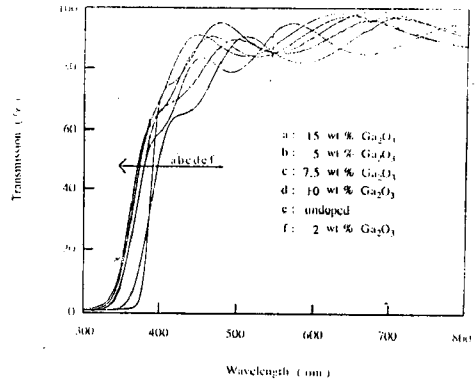


Fig. 5 The optical transmission spectra of undoped and Ga-doped zinc oxide thin films prepared at rf power density of 0.84 W/cm² and Ar gas pressure of 5 mTorr

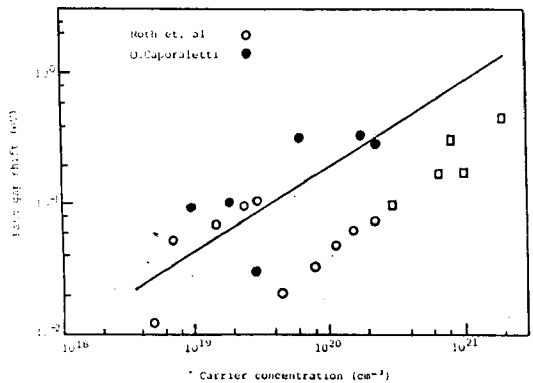


Fig. 6 Optical band gap shift, vs carrier concentration. The straight line, $\Delta E_{\text{BM}} = \frac{h^2}{8\pi^2 m^*} n^{2/3}$, is given by the Burstein-Moss Model. Circles are data of undoped and rectangle is of Ga-doped zinc oxide thin films