

**DC 마그네트론 스퍼터링법으로 증착한 GZO 박막의
Ga 함량에 따른 전기적 및 광학적 특성**
**Electrical and optical properties in relation to Ga concentration
of GZO films deposited by DC magnetron sputtering**

이정철¹, 박상은¹, 이진호², 송풍근^{1*}
(1) 부산대학교, 재료공학과
(2) 삼성코닝, R&D 센터, 나노재료 Lab

초 록 : DC magnetron sputtering 법으로 다양한 Ga₂O₃ 함량비(2.27~ 10.81 wt%)를 가진 고밀도 GZO 소결타겟을 사용하여 GZO박막을 증착한 후 도핑농도에 따른 광학적 특성과 전기적 특성을 조사하였다. GZO(Ga₂O₃: 6.65 wt%)타겟을 사용하여 기판온도 300℃에서 증착한 GZO박막은 상대적으로 낮은 비저항(5.1×10⁻⁴ Ωcm)과 85% 이상의 높은 투과율을 보였다. 또한 타겟의 Ga₂O₃함량이 6.65 wt%일때 광학적 밴드갭 에너지는 3.61 eV로 비교적 큰 흡수계수의 변화를 보였으며 그 이상의 Ga₂O₃농도에서는 밴드갭 에너지가 감소하는 경향을 보였다.

1. 서 론

최근 ZnO를 이용한 투명전도성 산화물(TCO)을 태양전지의 투명전극으로 사용하기 위해 많은 연구 결과가 보고되고 있다.[1] 태양전지의 관련기술들은 관련 기술에 따라 각기 다른 특성을 요구하고 있다. 그중 일반적으로 TCO물질의 특성에 관하여 85% 이상의 높은 투과율과 10⁻⁴ Ωcm 대의 낮은 비저항 값을 가져야한다. 이렇듯 관련기술에 적합한 TCO의 성능향상과 함께 인듐가격의 상승에 따른 새로운 TCO 재료의 개발이 요구되어지고 있다. ZnO 박막에 Ga를 도핑한 GZO박막의 미세구조와 광학적 특성을 이해하는 것은 ZnO를 기반으로 하는 TCO 개발에 매우 중요하다. TCO 재료의 일차 특성인 전기 전도도와 이차 특성인 흡광계수가 서로 연관된 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다.[2] 높은 전도도를 나타내면서 광학적으로 투명한 재료를 얻기 위해서는 기초적인 물질의 구조와 특성간관계의 이해가 수반되어야 한다. 본 연구에서는 기판온도 300℃에서 GZO 타겟의 Ga₂O₃ 함량(2.27~ 10.81 wt%)에 따른 GZO 박막의 광학적, 구조적, 전기적 특성을 조사하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

기판온도 300℃에서 다양한 Ga₂O₃함량비를 가진 GZO 타겟을 사용하여 non alkali glass 위에 DC magnetron sputtering법을 사용하여 GZO박막을 증착 하였다. 기판은 에탄올-증류수-에탄올 순서로 세척한 다음 건조시켜 챔버 기판 홀더에 장착하였다. 직경 3인치 GZO타겟은 소결밀도 95% 이상의 고밀도 소결 타겟으로서 다양한 Ga₂O₃ 함량비(2.27, 4.49, 6.65, 8.76, 10.81 wt%)를 가진 타겟을 사용하였다. 증착전의 챔버 내 압력은 8.4×10⁻⁴ Pa 이하 까지 배기 하였다. 챔버내 압력은 챔버 내 유입 Ar 가스 유량이60 sccm 일때 0.45 Pa이며, 타겟과 기판사이의 거리는 50 mm로 고정하였다. DC 방전 전력은 80 W의 조건에서 증착 하였다. GZO박막의 결정구조와 표면형상 분석은 XRD (X'pert-PW-

3040, PHILIPS)를 사용하여 관찰하였으며, 전기적 특성은 Hall effect measurement (HMS- 3000, ECOPIA)를 이용하여 측정하였다. 그리고 GZO박막의 광학적 특성 분석을 위해 UV/VIS spectrometer (Biochrom ultrospec 330)를 사용하여 Ga 함량비에 따른 투과율의 변화를 흡수계수(Absorption coefficient: α)와 광학적 밴드갭 에너지를 계산하여 나타내었다.

2.2 Ga 함량 증가에 따른 전기적 특성

Ga₂O₃함량이 다른 GZO(Ga₂O₃: 2.27~10.81 wt%)타겟을 사용하여 기판온도 300℃에서 증착한 GZO박막의 전기적 특성을 그림1.에 나타내었다. Ga₂O₃ 함유량이 6.65 wt%까지는 비저항이 감소하였으나 그 이상의 Ga₂O₃ 함유량에서는 비저항은 다시 증가하였다. 결과적으로 Ga₂O₃ 함량이 6.65 wt%인 타겟을 사용하여 증착한 박막의 경우 상대적으로 낮은 비저항 5.1×10⁻⁴ Ωcm이 얻어졌다. 이때의 캐리어농도 및 이동도는 각각 6.31× 10²⁰/cm³ 및 19.3 cm²/Vs인 결과로부터, 비저항의 감소는 캐리어농도 및 홀이동도의 증가에 기인한 것으로 사료된다. 또한 캐리어밀도 증가는 Ga₂O₃함량이 증가함에 따라 Zn사이트에 대한 Ga³⁺이온의 치환 고용이 증가하였기 때문이라고 생각한다. 한편 상대적으로 낮은 결정성을 가진 GZO박막의 과도핑된 Ga 원자들은 ZnO 격자 내에서 불완전한 원자 결합에 의해 트랩준위를 형성하게 되며 이것이 GZO 박막의 이동도에 영향을 주게 된다.[3] 따라서 Ga₂O₃함량이 8.76wt%이상에서의 이동도 감소는 트랩준위의 생성 및 중성불순물 산란중심의 증가에 기인한다고 사료되어진다.

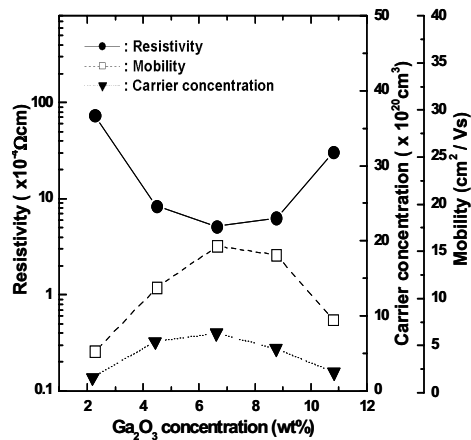


그림1. 다양한 Ga₂O₃ 함량비를 가지는 GZO 타겟을 사용하여 증착한 GZO 박막의 전기적 특성

2.3 Ga 함량의 최적화와 구조적 특성 변화

다양한 Ga₂O₃ 함량비에 따른 GZO 박막의 구조적 특성 변화를 조사하기 위하여 기판온도 300℃에서 증착한 GZO박막의 XRD 패턴을 그림2.에 나타내었다. GZO타겟의 Ga₂O₃ 함량비가 증가할수록 XRD 피크 강도가 상대적으로 증가하였으며, Ga₂O₃ 함량이 6.65 wt%에서 최대값을 나타내었다. Ga₂O₃ 함량이 증가함에 따라 XRD 회절피크는 고각으로 이동하였으며, 8.76 wt%에서는 다시 저각으로 이동함이 확인되었으며, 이것은 압축응력의 증가에 기인한다고 사료된다.[4] XRD 분석결과를 바탕으로 다음의 2원 응력 측정방법을 적용하여 GZO박막의 압축응력을 계산하였다. Ga₂O₃함량이 6.65 wt%일때 1.39 GPa로서 상대적인 최소값을 나타냈으며 그이상의 농도에서는 증가하는 경향을 나타내었다.

$$\sigma = 453.6 \times \left[\frac{c - c_0}{c_0} \right] (Pa) \dots \dots \dots (1)$$

여기서 c는 측정된 XRD 데이터의 c축 격자상수이며, c₀는 bulk ZnO의 c축 격자상수(c=0.519 nm)를 나타낸다. Ga₂O₃의 함유량이 6.65 wt%인 타겟을 사용하여 증착한 GZO박막의 격자변형을 알아보기 위해 Cohen방법을 이용하여 c축 격자상수를 계산한 결과 0.521 nm로 나타났다. Ga₂O₃ 함유량이 8.76 wt%이상인 경우, 박막의 회절각이 저각으로 이동하는 것은 Ga³⁺이온이 Zn²⁺자리에 치환되기 보다는 격자간 틈새자리에 들어감으로 인해 압축응력이 증가했기 때문이라고 생각된다.

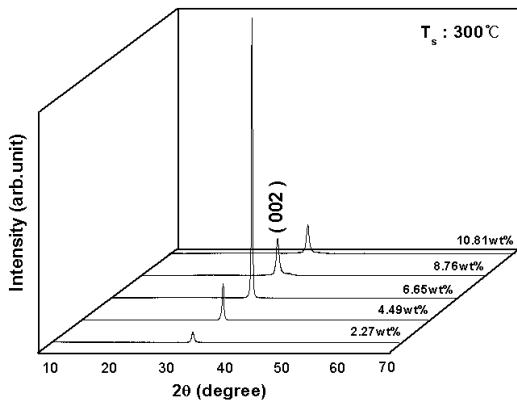


그림2. 기판온도 300℃에서 증착한 GZO 박막의 Ga₂O₃ 함량비에 따른 XRD 패턴

2.4 캐리어밀도의 증가에 따른 흡수계수 변화

캐리어밀도 증가에 따른 광학적 흡수계수의 변화를 그림 3.에 나타내었다. GZO 박막의 광학적 밴드갭 에너지(E_g)는 광학 흡수계수와 투과율의 관계식(2)을 이용하여 계산하였다. 급격 증가하는 흡수단영역의 연장선상에 있는 x축(hν)과 만나는 점의 값을 E_g로 나타내었다.[5]

$$\alpha h\nu = A (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \dots \dots \dots (2)$$

여기서 hν는 입사광자의 에너지, E_g는 광학적 밴드갭 에너지를 나타낸다. Ga₂O₃: 6.65 wt%의 경우, 박막의 흡수단 영역은 단파장 영역으로 비교적 큰 폭으로 이동(blue shift)하였으므로 E_g는 3.65 eV로서 최대값으로 나타났다. 그러나 그 이상의 Ga₂O₃ 함량에서는 감소하는 경향을 보였다. 이 결과는 캐리어밀도가 증가함에 따라 페르미 준위가 전도대로 이동함으로 광학적 밴드갭이 증가하는 Burstein Moss 효과에 의해 설명되어진다.

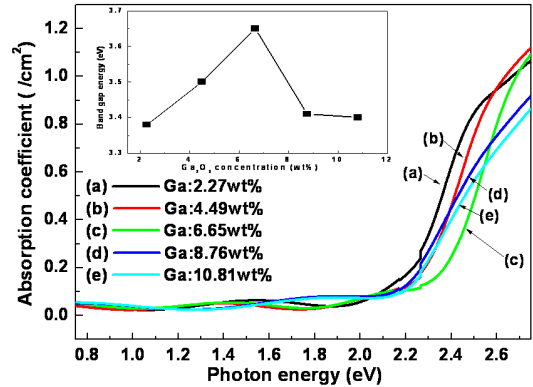


그림3. 캐리어 밀도 증가에 따른 GZO박막의 광흡수계수

3. 결 론

기판온도 300℃에서 다양한 Ga₂O₃ 함량비 (2.27~10.81 wt%)를 가진 GZO타겟을 사용하여 박막을 증착하였다. Ga₂O₃: 6.65 wt% 타겟의 경우, 박막은 85%이상의 광투과율과 상대적으로 낮은 비저항(5.1 × 10⁻⁴ Ωcm)값을 나타내었다. 이러한 비저항의 감소는 캐리어 밀도의 증가에 의한 것이며, 그 결과 E_g는 3.65 eV로 최대값을 나타냈다. 한편 캐리어밀도의 증가에 따라 GZO박막의 광학적 E_g는 증가하였으며, 이것은 Burstein Moss 효과에 의해 설명되어진다.

감 사 의 글

본 연구는 National Core Research Center의 사업 MOST /KOSEF (R15-2006-022-01001-0)과 삼성코닝(주)의 지원으로 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

- [1] F. Dimroth and S. Kurtz, "High-efficiency multi-junction solar cells", MRS Bulletin, 32, 230 (2007)
- [2] G. J. Exarhous and X.-D.Zhou, "Discovery based design of transparent conducting oxide films", Thin Solid Films, 515, 7025, (2007)
- [3] B. G. Choi, "Electrical, optical and structure properties of transparent and conducting ZnO thin films doped with Al and F by RF magnetron sputter", Journal of the European Ceramic Society, 25, 2161, (2005)
- [4] Z. B. Fang, "Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films", Applied Surface Science, 241, 303-308, (2005)
- [5] M. L. Cui "Effects of annealing temperature on the structure and photoluminescence properties of ZnO films", Vacuum, 81, 899-903, (2007)