



DC 마그네트론 스퍼팅법을 이용하여 증착한 Ga, Al, In 첨가 ZnO 박막의 특성

박상은, 박세훈, Lue jie, 송풍근*

부산대학교 재료공학부

Characterization of Ga, Al or In Doped ZnO Films Deposited by DC Magnetron Sputtering

Sang-eun Park, Se-hun Park, Lue jie, Pung-Keun Song*

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

(Received August 8, 2008 ; revised August 26, 2008 ; accepted August 28, 2008)

Abstract

Trivalent ions (Ga, Al, In) doped ZnO films were deposited by DC magnetron sputtering on non-alkali glass substrate at substrate temperature of 300°C. We used the different three types of high density (95%~) ceramic sintered disks (doped with Ga₂O₃; 6.65 wt%, Al₂O₃; 3.0 wt%, In₂O₃; 9.54 wt%). This study examined the effect of different dopants (Ga, Al, In) on the electrical, structural, and optical properties of the films. The lowest resistivity of $5.14 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ and the highest optical band gap of 3.74 eV were obtained by Ga doped ZnO (GZO) film. All the films had a preferred orientation along the (002) direction, indicating that the growth orientation has a c-axis perpendicular to the substrate surface. The average transmittance of the films was more than 85% in the visible range.

Keywords: TCO, AZO, GZO, ZIO, Magnetron sputtering, Zinc oxide, Ionic radius

1. 서 론

투명 전도성 산화물(TCO)은 디스플레이 소자와 같은 광전 소자의 투명 전극으로 널리 사용되고 있다. 지금까지 대부분의 TCO 박막에 대한 연구는 In₂O₃ 및 SnO₂를 matrix로 하는 재료에 집중적으로 연구되어져 왔다. ITO는 전기 전도성뿐만 아니라 가시광 투과율도 매우 우수하기 때문에 각종 디스플레이의 실용화 투명전극으로 가장 널리 사용되고 있다¹⁾. 그러나 ITO는 고가의 In을 원료 물질로 사용한다는 점과 수소플라즈마 분위기에서 In이나 Sn이 환원되어 전기적, 광학적 특성이 현저히 저하되므로 최근 ITO를 대체할 새로운 투명 전도성 산화물에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 그 중 ZnO

는 가격이 저렴하고, 수소플라즈마 분위기에서 화학적 안정성이 우수하며, 독성이 없는 친환경 재료이기 때문에 ITO를 대체할 수 있는 새로운 투명전극으로서 각광받고 있다. ZnO는 hexagonal wurtzite 구조를 가지고 있으며, 3.3 eV 정도의 밴드갭 에너지를 가지는 축퇴 반도체로서 화학양론적 조성을 만족할 경우 낮은 전기 전도성으로 인해 절연체에 가까운 성질을 나타내지만, 화학적 조성의 적절한 제어에 의한 산소공공의 생성을 통하여 전기 전도성을 향상시킬 수 있다. 그러나 이러한 ZnO 박막의 경우 높은 비저항과 불안정한 산소공공의 소멸에 의한 박막의 전기적 특성의 경시변화 때문에 Al²⁾, Ga³⁾, In⁴⁾ 등 III족 원소를 불순물로 첨가시켜 전도성을 향상시키는 연구가 보고되어 있다. 이러한 투명 전도 산화막은 일반적으로 magnetron sputtering⁵⁾, evaporation⁶⁾, sol-gel⁷⁾, chemical-vapor

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

deposition (CVD)⁸⁾ 등 다양한 방법으로 제작되어 진다. 그 중 DC 마그네트론 스퍼터링법은 기판과의 높은 부착력과 대면적에 대하여 균일한 증착이 가능하기 때문에 TCO막의 생산 라인에서는 가장 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 첨가물(Ga, Al, In)이 다른 ZnO 박막을 DC 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 동일한 성막조건에서 증착시켰으며 이들 첨가물이 박막의 전기적, 구조적, 광학적 특성에 어떠한 영향을 주는지를 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험의 증착조건은 표 1에 나타내었다. 본 연구를 위한 예비 실험단계에서, 불순물의 함량을 각각 변화시켜 제작한 세 종류의 타겟인 AZO (Al₂O₃: 1.0, 2.0, 3.0 wt%), GZO (Ga₂O₃: 2.27, 4.49, 6.65, 8.76 wt%) 및 ZIO (In₂O₃: 3.33, 6.5, 9.54, 12.44, 15.22 wt%)를 사용하여 박막을 증착한 후 각 박막들의 전기적 특성을 조사한 결과, AZO 타겟의 경우 Al₂O₃ 함량이 3.0 wt%에서, GZO 타겟의 경우 Ga₂O₃ 함량이 6.65 wt%에서, 그리고 ZIO 타겟의 경우 In₂O₃ 함량이 9.54 wt%에서 상대적으로 전기적 특성이 우수한 박막을 얻을 수 있었다. 그러므로 본 연구에서는 Al₂O₃ 함량이 3.0 wt% 함유된 AZO 타겟, Ga₂O₃ 함량이 6.65 wt% 함유된 GZO 타겟 그리고 In₂O₃ 함량이 9.54 wt% 함유된 ZIO 고밀도 소결체 타겟을 각각 사용하였다. 기판으로는 non-alkali glass 기판을 사용하였으며, 이때 기판세척은 이온교환수, 에탄올 순으로 각각 초음파 세척기를 사용하여 세척 후 건조하였다. 증착 전 챔버 내의 초기 진공은 1×10⁻³ Pa 이하로 배기 하였으며, 작업진공은 0.8 Pa, 기판온도는 300°C, DC power는 80 W에서 증착하였다. 증착조건은 각 타겟의 기초실험을 통하여 최적의 조건을 정했으며, 모든 박막의 두께는 약 200 nm로 증착하였다. 박막의 두께는 Surface

Table 1. Deposition condition of GZO, AZO and ZIO films

Deposition parameters	Condition
Target	GZO, AZO, ZIO (Ga ₂ O ₃ : 6.65 wt%, Al ₂ O ₃ : 3.0 wt%, In ₂ O ₃ : 9.54 wt%)
DC power	80 W
Base pressure	~1×10 ⁻³ Pa
Working pressure	0.8 Pa
Sputtering gas	Ar (60 sccm)
Substrate temperature	300°C

profiler(Dektak³, Veeco)를 이용하여 평가하였고, 박막의 전기적 특성(resistivity, carrier density, Hall mobility)은 Hall effect measurements(HMS-3000, ECOPIA)를 사용하여 측정하였으며, 박막의 미세구조 및 표면형상은 XRD(X'pert-PW-3040, PHILIPS) 및 AFM(XEI-100)를 사용하여 평가하였다. 또한 광학적 특성은 UV-Vis(Biochrom ultrospec 330)을 사용하여 투과도 및 band gap 에너지를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기적 특성

그림 1(a), (b)는 불순물의 첨가량이 다른 세 종류의 타겟, 즉 Al₂O₃ 함량이 3.0 wt% 함유된 AZO 타겟, Ga₂O₃ 함량이 6.65 wt% 함유된 GZO 타겟 그리고 In₂O₃ 함량이 9.54 wt% 함유된 ZIO 타겟을 사용하여 기판온도 300°C에서 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 증착한 두께 약 200 nm의 박막에 대하여 전기적 특성(비저항, 캐리어 밀도, 홀 이동도)을 측정된 결과를 나타낸다. 동일한 성막조건에서 증착한 이들 박막 중, AZO 박막의 경우 비저항은

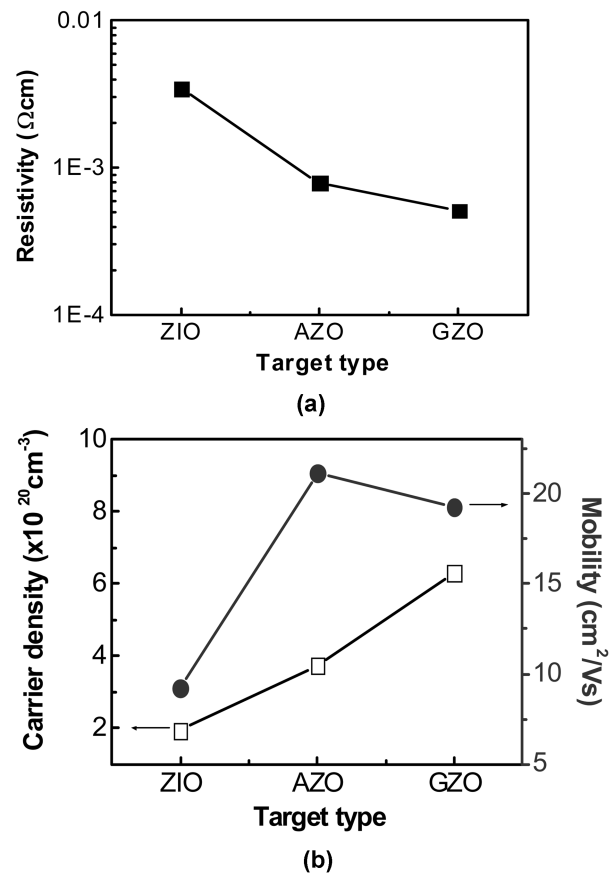


Fig. 1. (a) resistivity and (b) carrier density and Hall mobility of ZIO, AZO and GZO films deposited at substrate temperature of 300°C.

Table 2. Comparison of ionic radius for host atom and impurity atoms

Ions	Ionic radius
Zn ²⁺	0.074 nm
Ga ³⁺	0.062 nm
Al ³⁺	0.051 nm
In ³⁺	0.081 nm

7.89×10⁻⁴ Ωcm, 캐리어 밀도는 3.74×10²⁰ cm⁻³, 홀 이동도는 21.17 cm²/Vs이었으며, GZO 박막의 경우 비저항은 5.14×10⁻⁴ Ωcm, 캐리어 밀도는 6.31×10²⁰ cm⁻³, 홀 이동도는 19.30 cm²/Vs인 것으로 나타났다. 그리고 ZIO 박막의 경우 비저항은 3.49×10⁻³ Ωcm 이고, 캐리어 밀도 및 홀이동도는 각각 1.94×10²⁰ cm⁻³ 및 9.22 cm²/Vs이었다. 이상의 결과로부터 ZIO 박막의 경우 AZO 박막 및 GZO 박막에 비하여 캐리어 밀도 및 홀이동도가 매우 낮기 때문에 상대적으로 가장 높은 비저항을 나타내는 것을 알 수 있었다. 한편, GZO 박막의 홀이동도는 AZO 박막에 비하여 다소 낮지만 캐리어 농도가 매우 높기 때문에 상대적으로 낮은 비저항 값을 가진다고 생각된다. 이들 박막들의 캐리어 생성기구는 불순물인 dopant와 native defect인 산소공공에 의해 지배된다고 생각된다. 따라서 모든 박막은 Zn²⁺ 대신 불순물로서 첨가된 III족 원소인 Ga³⁺, Al³⁺, In³⁺의 치환고용에 의하여 캐리어 생성은 우선적으로 지배된다고 생각된다. 그러므로 이들 불순물 원자들의 이온반경을 조사한 결과를 표 2에 나타내었으며, Zn²⁺, Ga³⁺, Al³⁺, In³⁺의 이온반경은 각각 0.074 nm, 0.062 nm, 0.051 nm 및 0.081 nm임을 알 수 있다. Zn²⁺의 사이트에 치환고용하기 위해서는 우선 이온반경이 Zn²⁺보다 작은 이온들이 에너지 관점에서 유리하기 때문에 용이하다고 생각되어진다. 따라서 Zn²⁺보다 이온반경이 큰 In³⁺와 비교하여 이온반경이 작은 Al³⁺와 Ga³⁺의 경우 상대적으로 치환고용이 용이하게 일어나기 때문에 캐리어 밀도가 높다고 생각되어진다. 한편, Al³⁺와 Ga³⁺의 이온반경을 비교해 보면, Ga³⁺의 이온반경이 Al³⁺와 비교하여 상대적으로 Zn²⁺의 이온반경에 근사한 값을 가지기 때문에 상대적으로 가장 높은 캐리어 밀도를 나타낸다고 생각된다⁹⁾.

3.2 구조적 특성 및 표면 형상

그림 2(a)는 GZO, AZO 및 ZIO 타겟을 사용하여 증착한 박막들에 대한 X-선 회절 측정 결과를 나타낸다. X-선 회절 패턴의 결과 모든 박막들은 (002)면의 우선배향을 하고 있음이 관찰되었다. 이러한

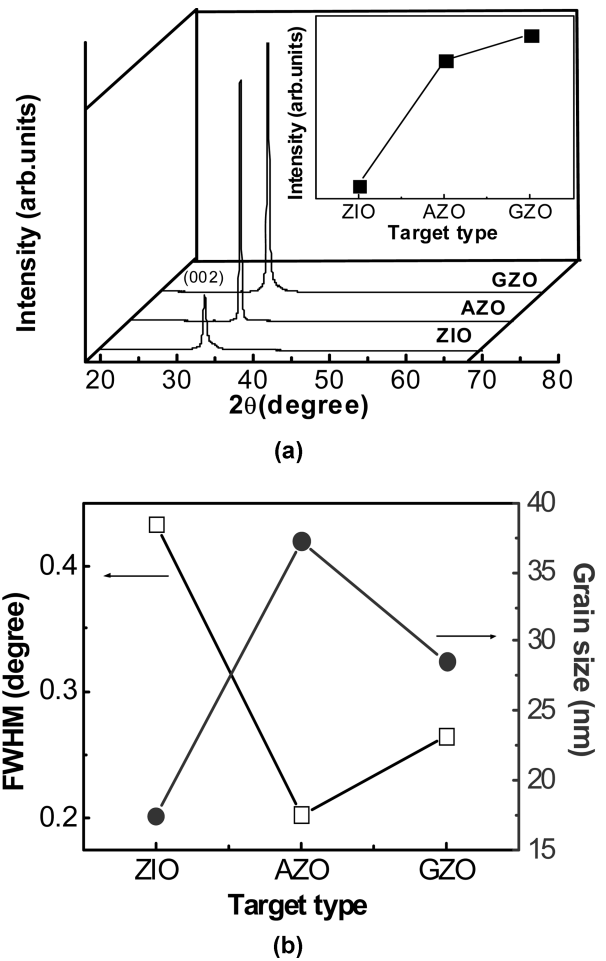


Fig. 2. (a) XRD patterns, (b) FWHM and grain size of the ZIO, AZO and GZO films deposited at substrate temperature of 300°C.

결과는 일반적으로 주상구조를 가지며 성장하는 스퍼터링법을 이용하여 증착한 박막에서 뚜렷이 나타나는 현상으로 이는 (002) 방향의 면이 다른 방향의 면보다 표면 자유 에너지가 낮아 육방정계구조를 갖는 ZnO를 기초로 하는 박막에서 (002) 방향의 면이 우선적으로 성장했다고 생각된다. 참고로 ZnO의 (002), (110), (101)면의 표면 자유 에너지의 값은 0.0099, 0.0123, 0.0209 eV/nm이며 (002)면이 가장 낮은 표면 에너지를 갖기 때문에 결정성장에 필요한 에너지의 관점에서 보다 유리함을 알 수 있다¹⁰⁾. 그림 2(b)는 박막의 (002)면의 FWHM 및 결정립의 크기를 나타냈다. 그 결과 주 피크인 (002)면의 세기는 GZO 박막이 상대적으로 큰 값을 나타냈으나 AZO 박막이 낮은 FWHM 값과 가장 큰 결정립의 크기를 나타내기 때문에 세 가지 박막 중 AZO 박막이 다른 박막에 비해 높은 홀 이동도를 보였다고 생각되며, 그림 1의 결과에서 확인할 수 있다. 그러나 그림 1의 결과에서 GZO 박막의 비저항이 홀이동도가 높은 AZO 박막과 비교하여 낮은

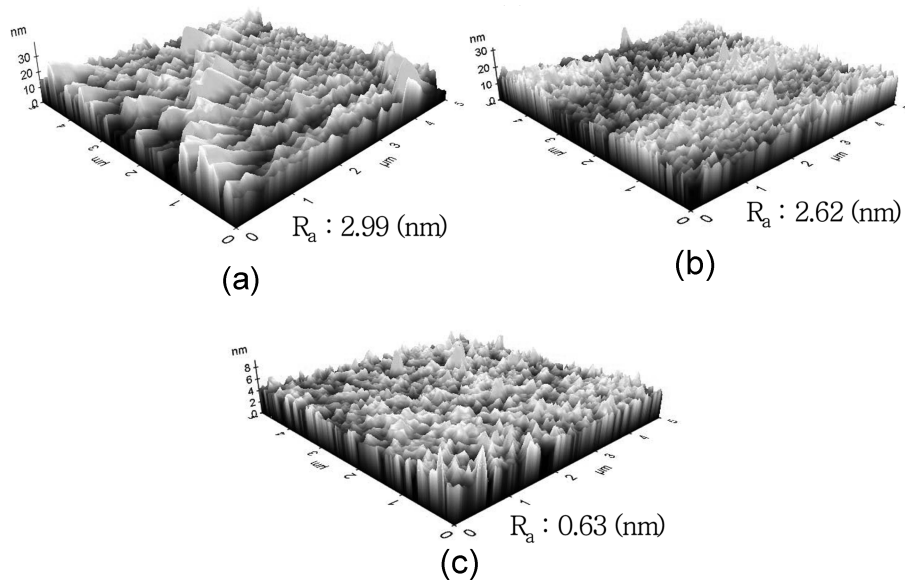


Fig. 3. AFM images of the (a) IZO, (b) AZO and (c) GZO films deposited at 300°C.

이유는 이들 박막의 비저항은 홀이동도보다 캐리어 농도에 더욱 의존함을 알 수 있다. 한편, ZIO 박막의 경우 상대적으로 결정립의 크기가 가장 낮은 것은 표 2에서 알 수 있듯이 Zn^{2+} 의 이온반경과 비교하여 이온반경이 큰 In^{3+} 는 격자 부정합이 크기 때문이라고 생각된다.

그림 3은 박막의 표면형상을 AFM을 이용하여 관찰한 사진이다. 박막의 평균조도는(R_a)는 각각 (a) ZIO 박막 2.99 nm, (b) AZO 박막 2.62 nm, (c) GZO 박막 0.63 nm로 나타났으며, GZO 박막의 평균조도가 상대적으로 낮은 것으로 나타났다. 이는 첨가물이 치환고용 됨으로서 성장 중인 박막 표면에서의 Zn 원자의 확산을 촉진시켰기 때문이라 생각되며, GZO 박막의 경우 전기적 특성에서 다른 박막에 비해 상대적으로 높은 캐리어 농도를 나타내므로 치환고용의 한계가 가장 높다고 할 수 있다. 이로 인해 표면조도가 가장 낮은 것으로 생각된다¹¹⁾.

3.3 광학적 특성

그림 4(a)는 UV-Vis을 사용하여 측정한 박막의 투과율을 나타낸다. 모든 박막은 가시광선 영역에서 80% 이상의 투과도를 나타내었으며, ZnO를 matrix로 한 TCO 박막의 경우 투과율은 이들 불순물에 따른 큰 변화는 관찰할 수 없었다. 그림 4(b)에 투과 스펙트럼을 이용하여 $(\alpha h\nu)^2$ 대 photon energy의 관계로 부터 계산한 박막의 band gap 에너지의 변화를 나타내었다. GZO 박막의 경우 band gap 에너지가 가장 큰 것으로 나타났으며, 이것은 치환고용 한계가 상대적으로 높은 GZO 박막의 높은 캐리어

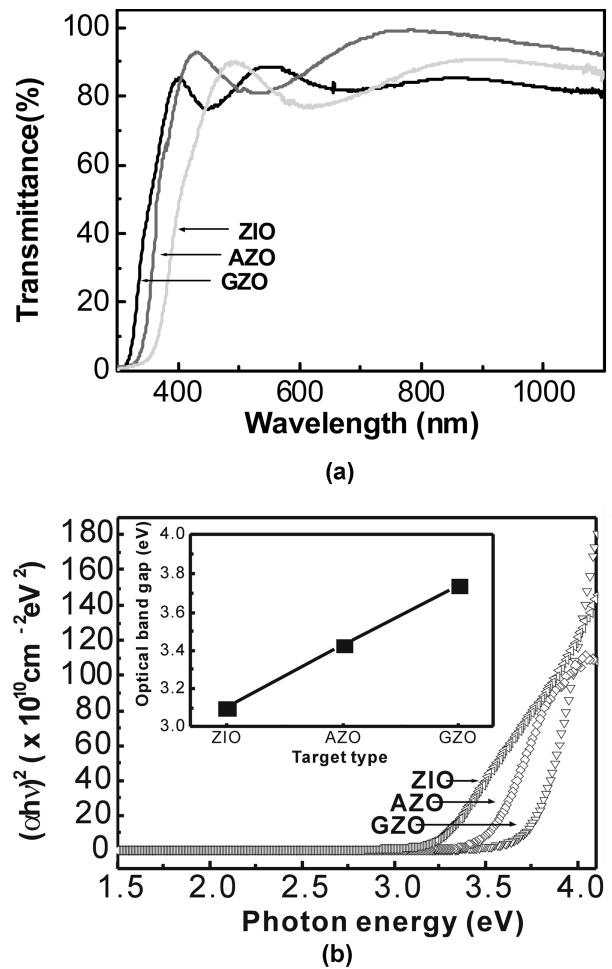


Fig. 4. (a) optical transmittance spectra and (b) $(\alpha h\nu)^2$ vs photon energy plots of the ZIO, AZO and GZO films deposited at 300°C.

밀도에 기인한다고 생각된다. 이와 같은 실험 결과는 Burstein-Moss 효과로 설명할 수 있다¹²⁾.

4. 결 론

불순물의 농도가 다른 GZO, AZO 및 ZIO의 세 종류의 타겟과 DC 마그네트론 스퍼터를 사용하여 non-alkali glass 기판위에 박막을 증착한 후 이들 박막들의 전기적, 광학적 특성 및 미세구조를 조사하였다. Hall 효과 측정 결과, ZIO 박막의 경우 낮은 캐리어밀도 및 홀이동도에 의하여 가장 높은 비저항을 나타내었다. GZO 박막의 경우 AZO 박막과 비교하여 이동도는 조금 낮았지만 높은 캐리어 밀도에 기인하여 가장 낮은 비저항 값을 나타내었다. 이러한 결과는 제1 근사법에 의한 이온반경의 관점에서 Ga의 치환고용 한계가 가장 높기 때문이라고 생각된다. XRD 측정 결과 AZO 박막과 GZO 박막은 비교적 높은 우선 배향성과 큰 결정립을 나타내었지만, ZIO 박막의 경우 상대적으로 낮은 우선배향성과 작은 결정립을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이것은 Zn^{2+} 의 이온반경과 비교하여 상대적으로 차이가 큰 In^{3+} 의 경우 격자 부정합에 의하여 결정 성장이 억제되었기 때문이라고 생각된다. AFM 측정결과 전기적, 구조적 특성이 뛰어난 GZO 박막의 표면조도가 가장 낮게 나타났으며, 이는 디바이스(OLED, Solar cell 등) 제작 시 이로운 점으로 작용할 것으로 예상되며, 추후 OLED 제작 실험을 진행할 계획이다.

후 기

본 연구는 부산대학교 학술연구비(연구 정착비)의

지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. W. Moon, D. W. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 40 (2007) 117.
2. J. F. Chang, M. H. Hon, Thin Solid Films, 386 (2001) 79.
3. X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, C. Cheng, H. Ma, Appl. Surf. Sci., 245 (2005) 310.
4. N. Ito, Y. Sato, P. K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, Y. Shigesato, Thin Solid Films, 496 (2006) 99.
5. H. D. Ko, W. P. Tai, K. C. Kim, S. H. Kim, S. J. Suh, Y. S. Kim, J. Crystal Growth, 277 (2005) 352.
6. J. Ma, F. Ji, D. H. Zhang, H. L. Ma, S. Y. Li, Thin Solid Films, 357 (1999) 98.
7. K. Y. Cheong, N. Muti, S. R. Ramanan, Thin Solid Films, 410 (2002) 142.
8. A. Martin, J. P. Espinos, A. Justo, J. P. Holgado, F. Yubero, A. R. Gonzalez-Elipse, Surf. Coat. Tech., 151-152 (2002) 289.
9. K. C. Park, D. Y. Ma, K. H. Kim, Thin Solid Films, 305 (1997) 201.
10. N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, T. Ito, J. Crystal Growth, 130 (1993) 269.
11. Z. B. Fang, Y. S. Tan, H. X. Gong, C. M. Zhen, Z. W. He, Y. Y. Wang, Mater. Lett., 59 (2005) 2611.
12. J. Mass, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, Mater. Sci. Eng., B103 (2003) 9.