

## Process Optimization Approached by Design of Experiment Method for Ga-doped ZnO Thin Films

이 득 희\* · 김 상 식\*\* · 이 상 열†  
(Deuk-Hee Lee · Sangsig Kim · Sang Yeol Lee)

**Abstract** - Design of experiment (DOE) method is employed for a systematic and highly efficient optimization of Ga-doped ZnO thin films synthesized by pulsed laser deposition (PLD) process. We sequentially adopted fractional-factorial design (FD) and central composite design (CCD) of the DOE methods. In fractional-FD stage, significant factors to make conductive electrode are found to target-substrate (T-S) distance and oxygen partial pressure. Moreover, correlation among the process factors is elucidated using surface profile modeling. Electrical properties of the GZO films grown on a glass substrate had been optimized to find that the lowest electrical resistivity of about  $1.8 \cdot 10^{-4} \Omega \text{cm}$  which was acquired with the T-S distance and the oxygen pressure of 4 cm and 7 mTorr, respectively. During the DOE-fueled optimization process, the transparency of the GZO films is ensured higher than 85 %.

**Key Words** : DOE, Ga-doped, ZnO, PLD, TCO

### 1. 서 론

최근에 투명 산화물 전극에 관한 관심은 대면적 디스플레이, 광전소자, 가스 센서, 태양전지 등의 분야에서 중요한 기술로서 많이 인식되고 있다. [1-3] 현재는 전기 저항이 낮고 ( $< 5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ ) 가시광선 영역에서의 투과도가 높은 ( $> 80\%$ ) ITO 물질이 가장 많이 이용되고 있다. 하지만 In 물질의 고갈과 함께 가격의 상승 및 그에 따른 공급의 문제, 그리고 화학적 불안정성 등의 많은 문제점들로 인해 ITO를 대체할 수 있는 투명전극에 대한 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 상황이다.

ZnO는 II-VI족의 화합물 반도체로 광학, 화학, 그리고 전기 소자 등의 다양한 응용분야의 구조재료로 활용에 대한 연구가 이루어지고 있다. 특히 3족 물질 (Al, Ga 등)을 도핑한 ZnO 물질은 전기적 광학적으로 ITO와 아주 비슷한 특성을 보이고 있을 뿐만 아니라 대기 중의 수소에 아주 안정적인 특성을 보이며 값싼 재료로 ITO를 대체 할 수 있는 투명전극 물질로서 많은 관심을 받고 있다. [4-5] 현재 스퍼터링[6], 화학적 기상 증착법[7], 졸-겔[8] 그리고 펄스 레이저 증착법[9] 등을 이용하여 3족 물질이 도핑된 ZnO 박막의 성장 및 투명전극 응용에 관한 연구들이 보고 되어지고 있

다. 특히 펄스 레이저 증착법은 (PLD) 타겟 물질을 변경하여 쉽게 박막의 물질 구성을 변화시키기 쉽고 레이저에 의해 발생된 플라즈마를 이용하여 높은 에너지를 가지는 원자를 이용한 박막 성장 방법으로 낮은 온도에서 양질의 결정을 성장할 수 있다는 장점 때문에 많은 연구그룹에서 연구 되어지고 있다.

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법을 이용하여 Ga이 도핑된 ZnO (GZO) 박막을 성장하였으며 성장 변수들 간의 상호 관계를 규명해 주기 위하여 실험계획법을 이용하여 최소한의 실험 진행으로 뛰어난 전기적 성질을 갖는 GZO 박막 성장 방법에 대한 보고를 하였다.

### 2. 실험 방법

PLD 방법을 이용하여 GZO 박막을 성장함에 있어서 우리는 네 가지 변수를 중요변수로 생각하였다. 일반적으로 PLD 방법을 이용한 박막 성장 시 고려되어지는 네 가지 변수는 기판 온도, 공정 중 산소 압력, 타겟과 기판의 (T-S) 거리 그리고 레이저 에너지 밀도이다. 이 네 가지 변수는 모두 복잡하게 연결되어 있어 어느 하나도 독립적으로 생각할 수 없다. 그러므로 이 네 가지 변수를 기본으로 하여 박막의 특성을 전체적으로 알아내기 어려웠다. 이러한 문제점의 효과적인 해결 방법으로 우리는 실험계획법을 이용하였다. 실험계획법은 실험 과정에서 복잡하게 얽혀 있는 여러 가지 변수에 대한 관계를 최소의 시도로 알아낼 수 있는 아주 효과적인 통계를 이용하는 것이다. 실험계획법은 지금 현재도 여러 분야에서 아주 폭넓게 이용되고 있다. 그리고 실제로 많은 부분에 있어서 유용한 효과를 보임으로서 아주 매력적인 방법으로 알려져 있다. [10-11] 실험계획법을 이용

\* 정 회 원 : 한국과학기술연구원 에너지재료연구단 학연  
고려대학교 전기전자컴퓨터공학과 박사과정

\*\* 정 회 원 : 고려대학교 전기전자전파공학부 교수

† 교신저자, 정회원 : 한국과학기술연구원 에너지재료연구단  
책임연구원

E-mail : lsy@kist.re.kr

접수일자 : 2009년 9월 7일

최종완료 : 2009년 9월 17일

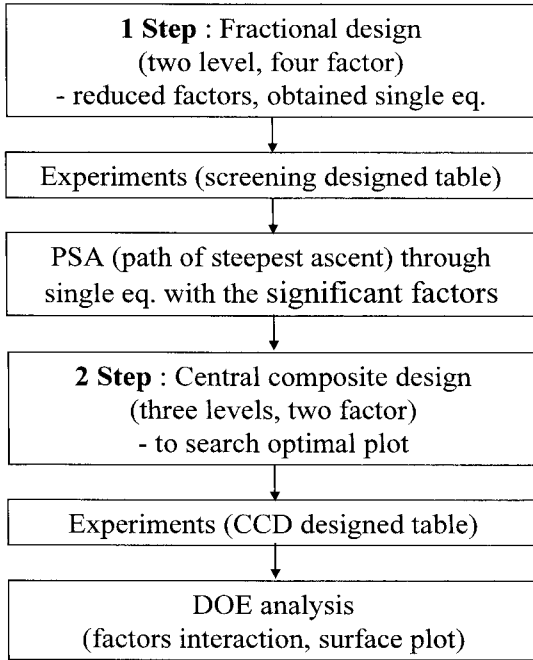


그림 1 GZO 박막 성장을 위한 PLD 공정의 최적화된 실험 설계

Fig. 1 Design optimization of PLD-processed for GZO thin films growth.

한 공정설계 최적화는 실제적인 실험 없이 최적 공정을 예측할 수 있다. 실험계획법에서 파생된 방법들을 알아보면 특정 변수를 찾아내는 fractional-factorial design (FD)방법 그리고 변수들 간의 관계를 알아내는 Central Composite Design (CCD) [12]들이 있고 그림 1에 이 방법들에 관한 공정도를 나타내었다.

효과적인 실험계획법의 효율성을 검증하기 위해 각각 다른 공정 조건에서 PLD 방법을 이용하여 GZO 박막을 성장하였다. GZO 박막의 성장은 3 wt.% Ga이 도핑된 ZnO 타겟이 이용되었으며 레이저는 Nd: YAG laser (third-harmonic 355 nm Quantel Brilliant Q-switched Nd: Yttrium Aluminum Garnet laser)를 사용하였다. 기판으로는 유리기판이 사용되었으며 아세톤 메탄올, 탈 이온수를 이용하여 초음파 세척을 하여 준비하였다. 레이저의 주기는 5 Hz로 고정시켰다. 성장 중 챔버의 압력은  $3.0 \times 10^{-2}$  mTorr로 고정하였으며, 박막의 균일한 증착을 위해 타겟을 5 rpm의 속도로 회전시켜 주었다. GZO 박막의 성장은 10분간 이루어졌다. 전기적 특성 측정은 van der Pauw 방법을 이용한 Hall 측정을 하였고 이 때 자장은 1.03 T를 사용하여 주었다.

### 3. 실험 결과

우선 fractional-FD 방법을 적용하기 위하여 임의로 변수와 변수의 범위를 설정하여 실험 횟수를 1/2로 줄였고 이것을 기본으로 하여 fractional-FD 방법을 수행하였다.

표 1 fractional-FD방법 적용을 위한 PLD 공정 조건 표준. Table 1 The factors and levels of PLD process condition for fractional-FD.

Factors	Level 1	Level 2
Gas pressure (mTorr)	20	40
Substrate temperature (°C)	200	400
T-S distance (cm)	4.5	5.5
Energy density (J/cm <sup>2</sup> )	1.39	1.54

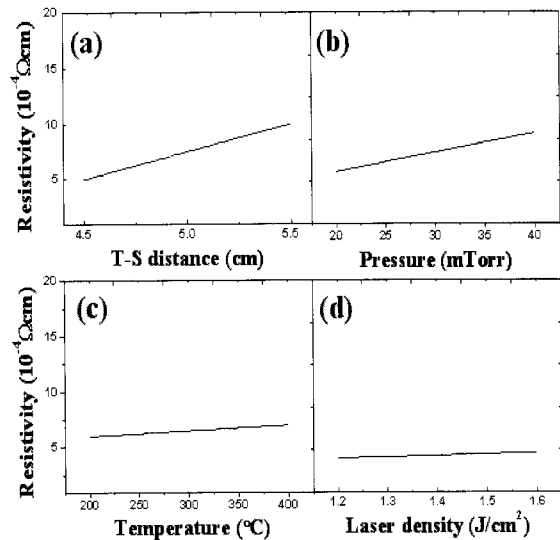


그림 2 fractional-FD방법 적용을 위한 실험조건별 비저항 측정 (a) T-S 거리, (b) 공정 압력, (c) 성장 온도, 그리고 (d) 레이저 밀도.

Fig. 2 Main parameters plots of resistivity for fractional-FD (a) T-S distance, (b) process pressure, (c) growth temperature, and (d) laser density.

fractional-FD 방법을 이용한 실험의 횟수는  $TC^2 = K^{n-1}$ 로 정의의 할 수 있다. 여기에서  $TC^2$ 은 실험의 횟수이고 K는 범위의 횟수, 그리고 n은 변수의 개수이다. 각각의 변수에 대한 범위를 표 1에 나타내었다. 실험의 진행을 통한 스크린 과정에 있어서 두 가지의 중요변수가 T-S 거리와 산소 분압이라는 것을 확인하였다.

그림 2에 기판과 타겟의 거리, 산소 분압, 기판 온도 및 레이저 에너지 밀도에 따른 저항의 변화를 실험결과에 비하여 그린 그림을 나타내었다. 각 곡선의 끝은 각각의 변수의 변화에 일치한다. 그리고 곡선의 기울기는 실험계획법 처리 과정의 후속 과정인 CCD 과정을 진행함에 있어서 중요한 역할을 하게 된다. 그림 2의 (a)와 (b)에서 보는 바와 같이 GZO 박막의 저항의 변화는 특히 T-S 거리와 공정 중의 산소 분압에 따라 많은 변화를 보이고 있다. 그래서 이 두 가지 변수를 다음 공정에 있어서의 가장 중요한 변수로 선택하였다. 반면에 그림 2의 (c)와 (d)에서 보는 바와 같이 기판 온도와 레이저 에너지 밀도는 GZO 박막의 저항 변화의 폭이 상대적으로 적기 때문에 충분히 무시할 수 있었다. 결과적으로 우리는 PLD 공정상에서 중요한 변수들에 의한 박

표 2 성장 온도 (300 °C)와 레이저 밀도 (1.46 J/cm<sup>2</sup>)가 고정된 조건에서 CCD 설계를 위한 PLD 공정 조건 표준.

Table 2 The factors and levels of PLD process condition for CCD with fixed temperature (300 °C) and laser density (1.46 J/cm<sup>2</sup>).

Factors	Level 1	Level 2	Level 3
Gas pressure (mTorr)	4	7	10
T-S distance (cm)	3.5	4	4.5

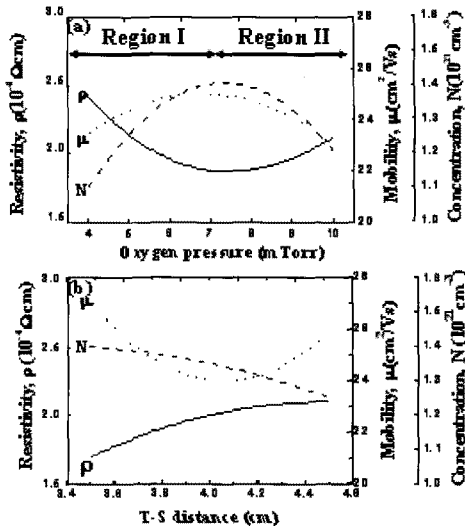


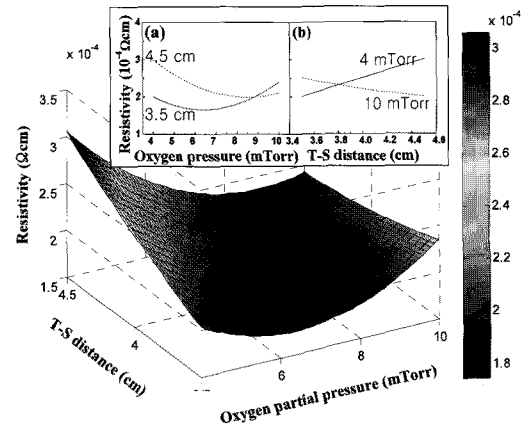
그림 3 CCD 설계에 의한 (a) 산소 분압, (b) T-S 거리에 따른 GZO 박막의 비저항, 전하 이동도, 전하 농도의 변화.

Fig. 3 Resistivity, mobility and concentration profiles of GZO thin films as a (a) oxygen pressure, and (b) T-S distance by CCD design.

막의 저항을 예측할 수 있는 공식을 얻을 수 있었다. CCD 방법을 위한 새로운 중간값을 Path of Steepest Ascent (PSA) 방법을 이용하여 설정하였다. [13] 가장 낮은 저항을 가지는 GZO 박막 성장 조건을 위한 새로운 중간값은 산소 분압 7 mTorr, 그리고 T-S 거리 4 cm 이다.

두 번째 과정으로 CCD 방법은 각각의 변수들의 관계를 통하여 최적의 조건을 찾아내는 것이다. 그리고 이 과정은 fractional-FD 방법을 이용한 response surface 방법을 이용하였다. 표 2에 CCD 방법을 위한 각각의 변수들의 변화 범위를 나타내었다.[14]

CCD 방법을 이용하여 산소 분압과 T-S 거리에 따른 박막의 저항, 전하 이동도, 전하 농도 등의 영향을 확인하였다. 그림 3(a)에서 T-S 거리를 4 cm로 고정시켜 놓고 산소 분압을 7 mTorr 로 놓았을 때 저항이 최적의 값을 보이고 있는 것을 알 수 있다. 그림 3(a)의 I 구역에서 산소 결핍에 의한 환원 작용이 일어나기 때문에 구조적인 불균형이 일어나게 되고 이러한 이유 때문에 저항의 감소가 일어나면서 전하 이동도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 저항의 II구역에서 보면 산소의 분압에 비례하는 것으로 나오는



Fixed temperature (300 °C) and density of laser (1.4 J/cm<sup>2</sup>)

그림 4 기판 온도와 레이저 밀도가 고정된 조건에서 T-S거리와 산소 분압에 따른 GZO 박막 비저항의 표면 모델링. (inset) (a) T-S 거리가 3.5 와 4.5 cm (b) 산소 분압 4 와 10 mTorr의 고정된 조건에서의 공정 압력과 T-S 거리에 따른 비저항의 변화.

Fig. 4 Surface modeling of GZO thin films resistivity depending on T-S distance and oxygen pressure with fixed substrate temperature and energy density of laser. The insets show plots of resistivity as a pressure and T-S distance (a) with fixed T-S distances of both 3.5 and 4.5 cm, and (b) with fixed oxygen pressures of both 4 and 10 mTorr, respectively.

데 이러한 이유는 GZO 박막 내에 있는 산소 결함들이 감소하면서 저항이 증가하는 것으로 설명할 수 있다.[15] 그림 3(b)는 T-S 거리에 비례하는 저항의 변화를 보여주고 있고 이 때 산소 분압은 7 mTorr를 유지시켜 주었다. 이러한 결과는 상대적으로 짧은 T-S 거리에서 레이저의 조사로 인해 타겟에서 발생된 입자들은 충분한 운동에너지를 가지게 되고 그에 따른 ZnO 박막 내 Ga이 치환형 격자로 확산하기에 충분한 에너지를 가지기 때문으로 추정된다. 또한 이러한 이유로 낮은 저항을 가지고 있는 더욱 두꺼운 박막을 성장 하는데 많은 이점이 있다. 이러한 경향들은 그래핀 사이즈가 커져가면서 이온불순물 산란의 감소에 영향을 주는 것으로 보고된 바 있다.[16]

변수들의 상호 관계를 좀 더 정확하게 알아보기 위하여 surface modeling 방법을 사용하였다. 그림 4에 CCD 방법으로 얻게 된 산소 분압과 T-S 거리에 의존한 박막 저항의 surface profile값을 나타내었다. 최적의 조건은 산소 분압이 7 mTorr이고 T-S 거리가 4 cm 인 것을 확인할 수 있었다. 이 때 기판의 온도와 레이저의 조사 밀도는 고정시켜 놓았다. 그림 4의 내부그림에서 (a)는 T-S 거리를 각각 4.5 cm와 3.5 cm 로 고정시켜 놓았을 경우의 산소 분압에 따른 저항의 관계이고 (b)는 산소 분압을 4 mTorr와 10 mTorr로 고정시켜 놓았을 경우의 T-S 거리에 따른 저항의 관계를 나타내었다. 그림 4의 (a)에서는 T-S 거리가 가까워지고 산소 분압이 낮아지면서 저항이 감소하는 것을 보여 주고 있다. 그리고 이 때 타겟에 레이저를 조사하였을 때 발생하는

플러의 형태가 산소 분압에 많은 영향을 받게 된다. 즉, 높은 산소 분압에서 플러는 상대적으로 높은 밀도를 가지고 형성되게 된다. 그러므로 낮은 산소분압과는 틀리게 짧은 T-S 거리에서는 높은 산소 분압에서 충돌에 의한 결함이 발생될 수 있으므로 상대적으로 높은 저항을 가지게 될 것이다.[17] 낮은 산소 분압을 가지고 있는 영역에서는 입자들의 상호 충돌로 야기되는 운동에너지의 감소로 인한 상기한 저항 감소의 영향이 확실하게 확인된다. 그러므로 GZO 박막은 짧은 T-S 거리에서 고품위 박막을 형성하게 됨을 확인할 수 있었다. 그림 4의 (b)에서 보는 바와 같이 GZO 박막의 저항과 T-S 거리의 상관관계를 확인해 보면 산소분압이 4 mTorr에서 10 mTorr로 변하면서 플러의 밀도가 증가하며 이러한 이유로 산소 분압과 박막의 저항은 반비례하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 결과적으로 우리는 이러한 결과들을 바탕으로 낮은 저항을 가지고 있는 GZO 박막을 형성하는 공정 조건을 찾아갈 수 있었다. 또한 모든 서로 다른 공정 조건에서 성장 된 GZO 박막들은 가시광영역에서 최소 85 % 정도의 투과율을 보였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 PLD 방법을 이용하여 유리 기판 위에 GZO 박막을 성장하였다. GZO 박막의 전기적 특성은  $1.8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 비저항을 가지는 것을 Hall 측정용 통하여 확인할 수 있었다. 실험계획법을 이용하여 공정을 최적화시키기 위하여 각각의 공정 변수들 간의 관계를 설정하여 주었다. 실험의 결과를 통해 PLD 방법으로 GZO 박막을 성장시킬 경우 산소 분압과 T-S 거리가 박막의 TCO로의 응용에 대한 품위를 결정하는 가장 민감한 변수임을 확인할 수 있었다. 가장 낮은 저항값이 나온 공정조건은 T-S 거리 4 cm, 산소분압은 7 mTorr 인 것을 확인하였다. 이 때 GZO 박막의 투과도는 TCO로서 사용가능한 85 % 이상이 나오는 것을 확인하였다. 반복적인 실험을 통하여 실험계획법으로 설정한 데이터 값을 통한 결과가 안정적으로 나오는 것을 확인하였다. 이러한 결과들을 바탕으로 실용적인 박막 제조 공정에 있어서 실험계획법이 안정적인 공정 조건을 얻는 새로운 시도임을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2009년도 한국과학기술연구원의 핵심역량심화 연구사업의 지원을 받아 이루어진 논문입니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] R. F. Service, "Organic LEDs Look Forward to a Bright, White Future," *Science* 310, 1763, (2005)
- [2] T. Minami, "New *n*-Type Transparent Conducting Oxides," *MRS Bull.* 25, 38, (2000)
- [3] D. S. Ginley and C. Bright, "Epitaxial Transparent Conducting Oxide Films by PLD," *MRS Bull.* 25, 15, (2000)
- [4] A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, Y. Yoneyama and M. Okuda, "Micro-Textured Milky ZnO:Ga Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition Using Second-Harmonic-Generation of Nd:YAG Laser," *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* 38, L71, (1999)
- [5] R. G. Gordon, "Criteria for Choosing Transparent Conductors," *MRS Bull.* 52, 15, (2000)
- [6] J. Owen, M. S. Son, K-H. Yoo, B. D. Ahn, and S. Y. Lee, "Organic photovoltaic devices with Ga-doped ZnO electrode," *Appl. Phys. Lett.* 90, 033512, (2007)
- [7] L. Raniero, I. Ferreira, A. Pimentel, A. Goncalves, P. Canhola, E. Fortunato, and R. Martins, "Role of hydrogen plasma on electrical and optical properties of ZGO, ITO and IZO transparent and conductive coatings," *Thin Solid Films* 511, 295, (2006)
- [8] S. Fujihara, A. Suzuki, and T. Kimura, "Ga-Doping Effects on Electrical and Luminescent Properties of ZnO:(La,Eu)OF Red Phosphor Thin Films," *J. Appl. Phys.* 94, 2411, (2003)
- [9] A. Segura, J. A. Sans, D. Errandonea, D. Martinez-Garcia, and V. Fages, "High conductivity of Ga-doped rock-salt ZnO under pressure: Hint on deep-ultraviolet-transparent conducting oxides," *Appl. Phys. Lett* 88, 011910, (2006)
- [10] S. J. Hong, and G. S. May, "Neural network-based real-time malfunction diagnosis of reactive ion etching using in situ metrology data," *IEEE transaction on Semiconductor Manufacturing* 17, 408, (2004)
- [11] J. H. Kim, B. D. Ahn, C. H. Lee, K. A. Jeon, H. S. Kang, and S. Y. Lee, "Effect of rapid thermal annealing on electrical and optical properties of Ga doped ZnO thin films prepared at room temperature," *J. Appl. Phys.* 100, 113515, (2006)
- [12] L. P. Ooijkaas, E. C. Wilkinson, J. Tramper, and R. M. Buitelaar, "Medium optimization for spore production of *Coniothyrium minitans* using statistically-based experimental designs," *Biotechnol. Bioeng.* 64, 92, (1999)
- [13] T. Lauinger, Jens Moschner, Armin G. Aberle, and Rudolf Hezel, "Optimization and characterization of remote plasma-enhanced chemical vapor deposition silicon nitride for the passivation of p-type crystalline silicon surfaces," *J. Vac. Sci. Technol. A* 16, 530, (1998)
- [14] D. C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, Wiley, NewYork (2005)
- [15] J. Haverkamp, R. M. Mayo, M. A. Bourham, J. Narayan, C. Jin, and G. Duscher, "Plasma plume characteristics and properties of pulsed laser deposited diamond-like carbon films," *J. Appl. Phys.* 93, 3627, (2003)
- [16] E. Fortunato, V. Assuncao, A. Goncalves, A.

Marques, H. Aguas, L. Pereira, I. Ferreira, P. Vilarinho, and R. Martins, "High quality conductive gallium-doped zinc oxide films deposited at room temperature," Thin Solid Films 451, 443, (2004)

[17] P. R. Willmott, and J. R. Huber, "Pulsed laser vaporization and deposition," Rev. Mod. Phys. 72, 315, (2000)

## 저 자 소 개



### 이 득 희 (李 得 熙)

2007년 금오공과대학교 재료공학과 학사  
2009년 금오공과대학교 정보나노소재공학과 석사  
2009년~현재 고려대학교 전기전자컴퓨터공학과 대학원 박사 과정 및 한국과학기술연구원 학연과정



### 김 상 식

1996년 Colombia University 공학박사 (반도체 물리)  
1996년~1998년 University of Illinois at Urbana-Champaign (UIUC) 박사후 연구원  
1998년~1999년 University of Illinois at Urbana-Champaign (UIUC) 전문연구원  
1999년~현재 고려대학교 공과대학 전기전자전파공학부 교수



### 이 상 렬 (李 相 烈)

1986년 연세대학교 전기공학과 학사  
1990년 뉴욕주립대 dept. of ECE 석사  
1992년 뉴욕주립대 dept. of ECE 박사  
1993년~1995년 한국전자통신연구원 선임연구원  
1995년~2007년 연세대학교 전기전자공학과 교수  
2002년~2003년 Los Alamos 연구소 초빙연구원  
2007년~현재 한국과학기술연구원 책임연구원