

# Mg와 ZnO 함량변화에 따른 MAZO, MIZO 박막의 특성비교

장준성<sup>1)</sup> · 김인영<sup>2)</sup> · 정채환<sup>3)</sup> · 문종하<sup>1)</sup> · 김진혁<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>신소재공학부, 전남대학교, 광주, 61186

<sup>2)</sup>정보통신공학부, 광주과학기술원, 광주, 61005

<sup>3)</sup>광응복합센터, 생산기술연구원, 광주, 61012

## Characteristic Comparison of MAZO and MIZO Thin Films with Mg and ZnO Variation

Jun Sung Jang<sup>1)</sup> · In Young Kim<sup>2)</sup> · Chae Hwan Jeong<sup>3)</sup> · Jong Ha Moon<sup>1)</sup> · Jin Hyeok Kim<sup>1)\*</sup>

<sup>1)</sup>Department of Materials science and Engineering and Optoelectronics Convergence Research Centre, Chonnam National University, 300, Yongbong-Dong, Buk-Gu, Gwangju 61186, South Korea

<sup>2)</sup>Gwangju Institute of Science and Technology, 123 Cheomdangwagi-ro, Buk-Gu, Gwangju 61005, South Korea

<sup>3)</sup>Solar city center, Korea Institute of Industrial Technology, Oryong-Dong, Buk-Gu, Gwangju, 61012, South Korea

**ABSTRACT:** ZnO is gathering great interest for large square optoelectrical devices of flat panel display (FHD) and solar cell as a transparent conductive oxide (TCO). Herewith, Mg and IIIA (Al, In) co-doped ZnO films were prepared on SLG substrate using RF magnetron sputtering system. The effect of variation of atomic weight % of Mg and ZnO have been investigated. The atomic weight % Al and In are of 3% and kept constant throughout. The numbers of samples were prepared according to their different contents, which are M<sub>3%</sub>AZO<sub>94%</sub>, M<sub>4%</sub>AZO<sub>93%</sub>-(MAZO) and M<sub>3%</sub>IZO<sub>94%</sub>, M<sub>4%</sub>IZO<sub>93%</sub>-(MIZO) respectively. A RF power of 225 W and working pressure of 6 m Torr was used for the deposition at 300°C. All of the two thin film show good uniformity in field emission scanning electron microscopy image. M<sub>3%</sub>AZO<sub>94%</sub> thin film shows overall better performance among the all. The film shows the best lowest resistivity, carrier concentration, mobility and Sheet resistance and is found to be are of  $8.16 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ ,  $4.372 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ ,  $17.5 \text{ cm}^2 / \text{vs}$  and  $8.9 \Omega / \text{sq}$  respectively. Also M<sub>3%</sub>AZO<sub>94%</sub> thin film shows the relatively high optical band gap energy of 3.7 eV with high transmittance more than 80% in visible region required for the better solar cell performance.

**Key words:** Transparent conduction oxide, RF magnetron sputter, Solar cell, ZnO, Quaternary compound

### 1. 서론

투명전극, 또는 투명전도성산화물(TCO: Transparent Conducting Oxide)은 LED, Solar cell, FPD (Flat panel display) 등 다양한 광전자 소자에 응용되고 있는 물질이다<sup>1-3)</sup>. 이 중 태양전지에 적용하기 위한 투명전극은 많은 빛을 흡수층으로 전달하기 위해 높은 투과율과 넓은 밴드갭 특성 및 효과적으로 전류를 퍼트리기 위한 낮은 비저항 특성이 요구된다.

현재 투명전극 물질로서 가장 많이 사용되고 있는 물질은 주석산화물(SnO<sub>2</sub>)에 인듐산화물(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 도핑하여 제조한 ITO로서 일반적으로 스퍼터링 공정을 통해 증착된 ITO는  $10^{-4} \Omega \text{cm}$  이하의 비저항 및 가시광선 영역에서 85%이상의 투과율 그리

고 3.5 eV이상의 넓은 밴드갭을 가지고 있어 고성능 소자에 적용하기에 매우 적합한 특성을 가지고 있다<sup>4)</sup>. 하지만 ITO는 희토류 금속인 In의 매장량의 한계로 인해 물질이 매우 고가이고, 자원이 한정되어 있다는 단점과 함께 기계적인 굽힘 등의 응력에 매우 취약하다<sup>5)</sup>. 그렇기 때문에 인듐 물질의 사용을 줄이고 이를 대체하기 위한 새로운 물질의 연구가 요구되면서 그에 대한 연구가 활발히 진행되어 오고 있다.

ZnO는 이러한 ITO와 같은 물질의 한계를 극복하기에 적합한 특성을 가진 물질로서 풍부한 자원 매장량과 함께 열적 화학적 환경에 안정성을 가지고 있으며 도핑을 통한 전기적, 광학적 특성의 제어가 가능하다는 장점을 가지고 있다.

Minami 연구팀은 ZnO에 Al을 2 wt% 만큼 첨가하여 비저항을  $2 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 로 크게 개선시켰고<sup>6)</sup>, B.H. choi 연구팀은 Ga을 5 wt% 첨가하여 밴드갭을 3.59 eV로 증가 시켰다<sup>7)</sup>.

우리 연구 그룹은 ZnO에 Mg을 도핑하여 제조한 MZO 박막의 광학적 밴드갭을 3.25~3.75eV까지 제어 하고, ZnO에 III족

\*Corresponding author: jinhyeok@jnu.ac.kr

Received September 1, 2015; Revised September 3, 2015;

Accepted September 4, 2015

원소를 도핑시켜 투명 전극의 전기적 특성을 얼마만큼 향상 시킨 연구 결과에 대해 보고했었다<sup>8)</sup>. S.W. Shin은 ZnO에 Mg를 도핑하여 넓은 범위의 밴드갭을 조절 한 연구 결과를 보였으나 비저항이 높은 단점을 나타냈다<sup>9)</sup>. 또한, P.J.M. Isherwood는 ZnO에 Al을 도핑하여 전기적 특성을 크게 향상 시킨 연구 결과를 보였었다<sup>9)</sup>.

우리 연구 그룹은 ZnO에 Mg를 도핑했을 때 발생하는 전기적 특성의 저하와 ZnO에 III족 원소를 도핑했을 때의 밴드갭 에너지 값의 한계를 극복하기 위해 ZnO에 Mg과 III족 원소를 이중 도핑하여 전기적 특성과 광학적 특성을 동시에 향상 시키는 사성분계 박막에 대한 연구를 진행해 오고 있다<sup>10)</sup>.

한편, 산화물계 TCO 박막을 제조하는 방법에는 PLD, Evaporation, MBE, CVD, sputtering 법이 있다. 이중 Sputtering 법은 저온 공정이 가능하고 장비의 가격이 낮은 편이며, 독성이 있는 물질로부터 안전하게 사용할 수 있다는 장점이 있어 많이 이용되고 있다<sup>11)</sup>.

이러한 점에 기인하여 이번 연구에서는 Sputtering 법을 통하여 ZnO에 Mg과 III족 원소인 Al과 In을 각각 이중 도핑하여 사성분계 TCO 박막을 제조하고 Mg의 도핑 농도에 따른 각각의 사성분계 박막의 특성을 비교 분석 하였다.

## 2. 실험 방법

RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 박막을 증착하기 위해 다음과 같은 방법으로 타겟을 제조하였다. 고순도의 ZnO (99.99%) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99.99%), MgO (99.99%) 파우더를 이용하여 Al이 3 at%와 Mg이 각각 3, 4 at% 도핑된 파우더, 그리고 In이 3 at%와 Mg이 역시 각각 3, 4 at% 가 포함된 파우더 4가지로 혼합 제조 하였다. 이후 용매인 에틸알코올과 함께 지르코니아볼을 날젠병에 넣고 48시간 동안 ball-milling 을 실시하여 파우더를 균일하게 만들었다. 그리고 건조기를 이용하여 72시간 동안 상압에서 건조를 한 이후 가압 성형하여, furnace에서 총 8시간동안 소결하여 타겟을 제조하였다. 기판은 유리 기판 (Microscope slides, 75 × 25 × 1 mm, Germany)을 이용하였으며, 증착 이전에 초음파 세척기를 이용하여 아세톤, 메탄올, 증류수 순서로 각각 10분씩 세척한 이후 건조 시켰다. 박막 증착 이전에 진공은 2 × 10<sup>-6</sup> Torr로 유지했으며, 박막 증착 시 공정 조건은 기판 온도를 300°C로 유지하고 가스 아르곤 유량을 40 sccm 압력을 1 mTorr로 설정 하여 10분 동안 증착하였다.

증착된 MAZO 및 MIZO 박막의 결정 구조 및 성장 방향을 분석하기 위해 X-선 회절기(X-ray diffractometer: X'pert PRO, Philips, Eindhoven, Netherlands)를 이용했고, 박막의 투과도 및 밴드갭 측정을 위하여 UV-Vis spectroscopy (Cary 100, Varian, Mulgrave,

Australia)를 이용했다. 그리고, 박막의 전기적 특성은 Hall measurement를 이용하여 평가 하였고, 박막의 표면 및 단면 형상과 두께는 주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy)을 이용하여 분석 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Mg 도핑농도에 따른 MAZO 및 MIZO 박막의 결정학적 특성

Fig. 1은 Mg의 도핑 농도에 따른 MAZO와 MIZO 박막의 X-선 회절 패턴 분석 결과이다. 모든 박막에서 도핑의 종류와 농도에 관계없이 (002) 회절 방향의 피크가 나타났다( $2\theta = 34.38$ , 2002 JCPDS-international Center for diffraction data, Card No.: 89-1297). 이는 모든 사성분계 박막이 ZnO hexagonal wurzite 구조를 가지고 C-축 우선 성장 했음을 보여주는 결과이다. MAZO와 MIZO 박막의 (002) 피크는 Mg의 도핑 농도가 감소함에 따라 강도가 세졌고, MIZO 박막의 피크는 MAZO에 비해 좁은 각도로 이동이 일어났으며 Mg이 4 at% 도핑된 박막에서는 (103)의 보조 피크가 관찰되었다. Mg의 함량이 감소하면서 박막의 결정성이 향상 되었고, MIZO 박막은 MAZO 박막에 비해 반치폭이 넓고 보조피크가 나타나면서 결정성이 저하되는 결과를 보였다. Mg의 함량이 감소하면서 나타나는 피크 강도의 증가는 박막 내에서의 높은 Mg 함량은 이상과 불순물의 생성함으로써 결정성을 저하 시키게 되는 것을 의미한다. MIZO의 결정성의 저하는 In의 원자 반경이 Al의 원자 반경보다 크기 때문에 In이 Zn 원자에 치환될 때 압축 변형을 유발하면서 결정성을 저하시키는 원인으로 작용한다<sup>12)</sup>.

Fig. 2는 Debye-Scherrer formula를 통해 박막의 결정의 크기를 산정한 결과를 보여주는 것으로 아래와 같은 식을 이용했다.

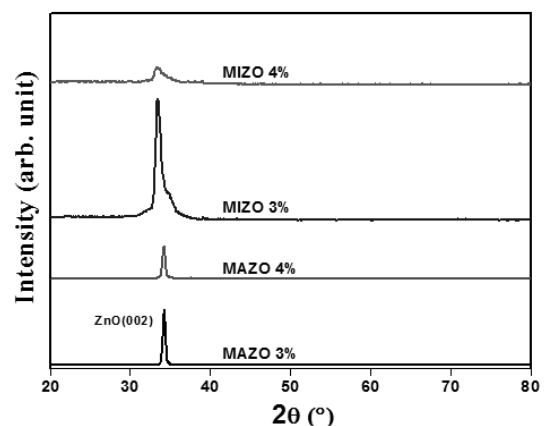
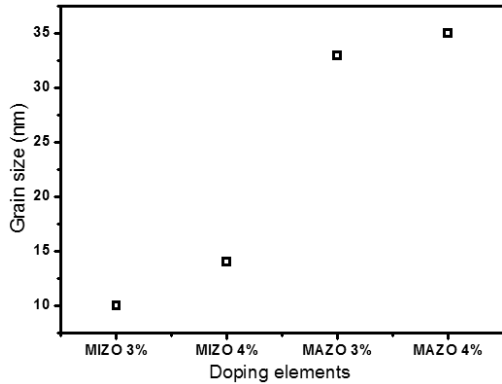


Fig. 1. X-Ray Diffraction Pattern of Mg and IIIA co-doped ZnO thin film with different Mg doping concentration

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \tag{1}$$

$\lambda$ 는 X-선의 파장(0.154056 nm),  $\theta$ 는 Bragg angle,  $k$ 는 고정된 상수로 0.9 그리고,  $B$ 는 반치폭 값이다. 결정의 크기는 Mg의 함량이 적어짐에 따라 MIZO 박막에서 10~14 nm 로 증가했고,



**Fig. 2.** Grain size of Mg and IIIA co-doped ZnO thin film with different Mg doping concentration

MAZO 박막에서 33~35 nm 로 증가 했다. 이는 결정성의 향상과 도 상응하는 부분으로 Mg의 도핑농도 감소를 통해 이상과 불순물을 생성을 감소시킴으로써 박막 성장을 촉진시키는 역할을 하였다<sup>13)</sup>.

**3.1 Mg 함량변화에 따른 MAZO, MIZO 박막의 표면**

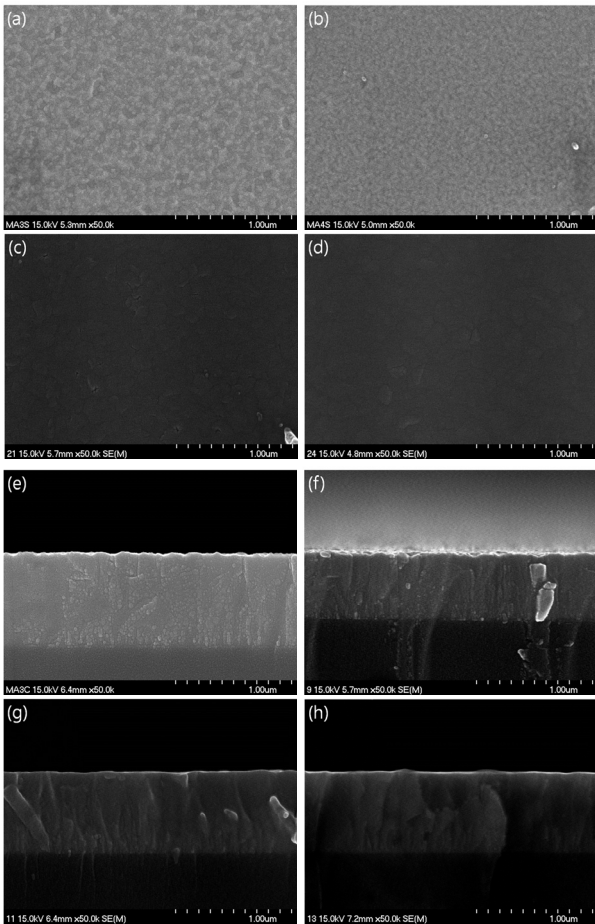
Fig. 3은 MAZO 박막과 MIZO박막의 Mg의 도핑 농도에 따른 표면(a~d) 및 단면(e~h) 사진이다. Mg의 도핑 농도에 관계없이 MAZO 박막에서는 표면이 상당히 거친 형상을 보인 반면 MIZO 박막은 매끄러운 표면 형상이 관찰되었다. 박막의 두께는 600~800 nm로 형성되었으며, 단면에서 모든 박막이 상당히 균일하며 밀집된 형상이 관찰되었다. MIZO 박막은 Mg의 도핑 농도가 변함에 따라 형상이 크게 달라지는 점이 관찰 되지 않았으나, MAZO 박막의 경우 Mg의 도핑농도가 증가함에 따라 결정의 크기가 조밀해 졌음을 확인할 수가 있었고, 이는 XRD 결과와도 상당히 일치하는 결과이다.

**3.3 Mg 함량변화에 따른 MAZO, MIZO 박막의 전기적 특성**

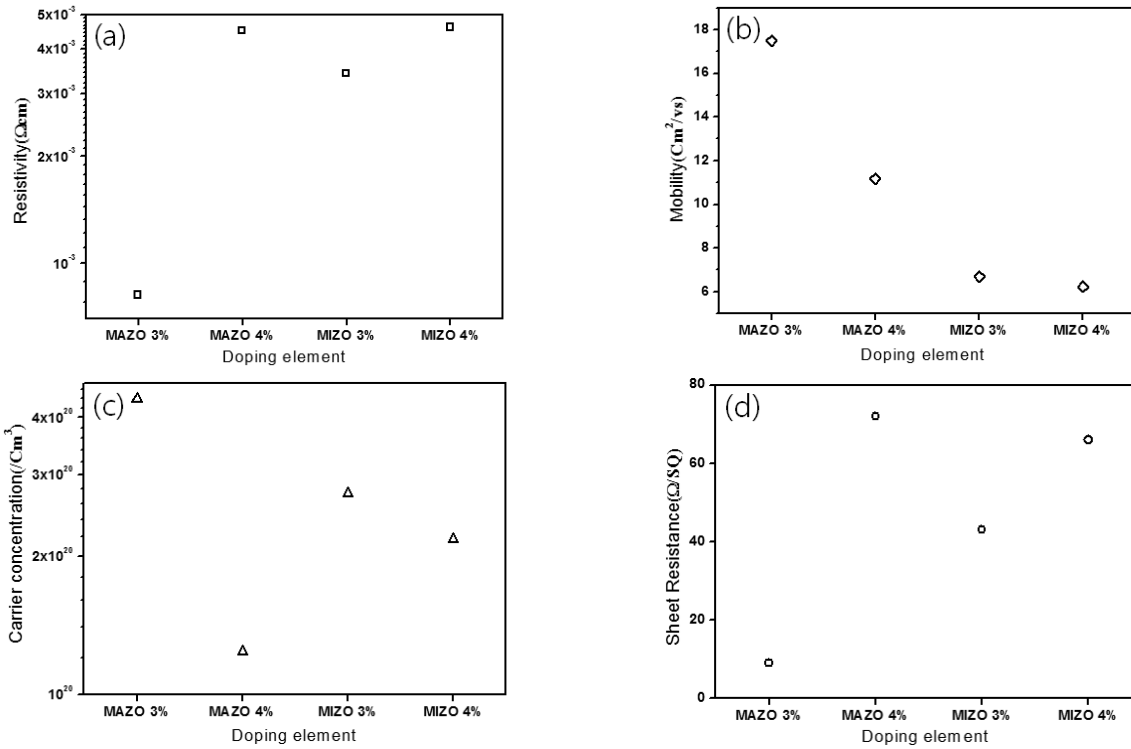
Fig. 4는 Mg의 도핑 농도에 따른 MAZO와 MIZO 박막의 비저항(a), 이동도(b), 캐리어 농도(c) 그리고, 면저항(d)을 Hall measurement를 이용하여 측정한 결과이다. MIZO 박막과 Mg이 4at% 도핑된 MAZO 박막이 상대적으로 높은 비저항과 낮은 캐리어 농도와 낮은 이동도를 보인 반면에 Mg이 3at% 도핑된 MAZO 박막에서  $8.16 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 비저항 값과  $4.32 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 의 캐리어 농도,  $17.5 \text{ cm}^2/\text{vs}$ 의 이동도 값, 그리고  $8.9 \Omega/\text{sq}$ 의 면저항 값을 보이며 가장 좋은 전기적 특성을 나타냈다. Mg의 도핑 농도가 낮아짐에 따라 MAZO 및 MIZO 두 종류의 박막의 비저항이 낮아지고, 캐리어 농도와 이동도가 향상 되면서 전기적 특성이 개선되었는데 MAZO의 경우 이 경향성이 크게 나타났다. Mg의 도핑농도가 감소하면서 MAZO 박막의 비저항이 크게 향상 되었는데, 이는 Mg이 ZnO 내부로 도핑 되었을 때, 전자의 유효질량의 증가하면서 아래와 같은 식에 의해 이동도가 감소한 것에 기인하는 것으로  $e$ 는 electron charge를  $\tau$ 는 relaxation time을 나타낸다<sup>12)</sup>.

$$\mu_{m^*} = e\tau/m \tag{2}$$

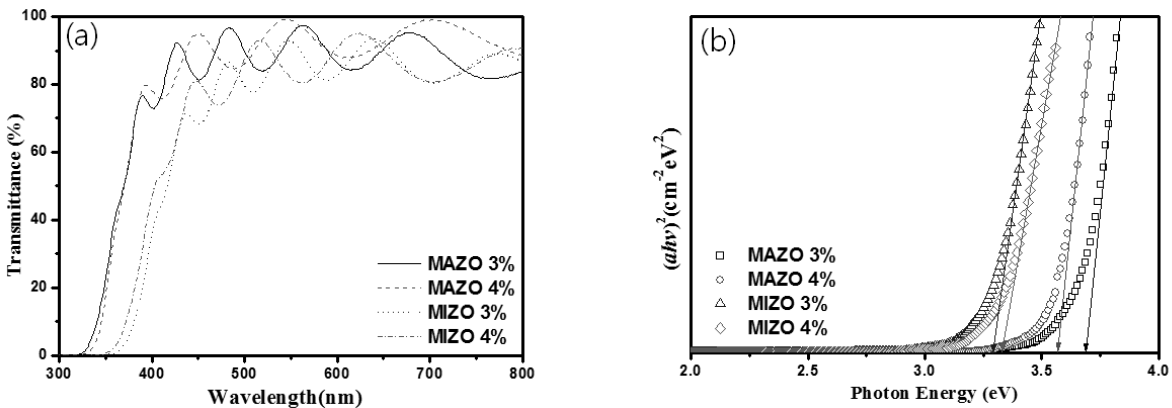
Mg이 3at% 도핑된 박막의 경우 Mg의 도핑 함량이 감소하면서 이동도가 증가 했다. 또한 Mg이 3at% 도핑된 박막은 이상이 존재 하지 않고 보다 우수한 결정성을 보임으로써, 결정성이 저하되면서 조밀한 결정과 결정립에서 발생하는 전자의 트래핑 현상을 방지하여 캐리어의 농도가 증가하였다.



**Fig. 3.** Surface image (a~d), cross-sectional image (e~h) of Mg and IIIA co-doped ZnO thin film with different Mg doping concentration



**Fig. 4.** (a) Resistivity, (b) Mobility, (c) Carrier concentration, (d) Sheet resistance of Mg and IIIA co-doped ZnO thin film with different Mg doping concentration



**Fig. 5.** (a) Transmittance, (b) optical band gap of Mg and IIIA co-doped ZnO thin film with different Mg doping concentration

**3.2 Mg 함량변화에 따른 MAZO, MIZO 박막의 광학적 특성**

UV-Vis spectroscopy를 통해 측정된 MAZO와 MIZO 박막의 투과율 분석 결과(a)와 Tauc plot을 통해 측정된 밴드갭 값(b)을 Fig. 5에 나타내었다. 투과율은 MAZO의 박막에서 평균적으로 88%를 나타내었고, MIZO 박막의 경우는 82%의 상대적으로 낮은 결과를 보였다. 모든 박막의 흡수단은 곧게 형성되었으며, MAZO의 박막에서 Mg이 3 at%이 도핑된 박막은 325 nm, Mg이 4 at % 도핑된 박막에서는 330 nm의 흡수단이 형성되었고, MIZO 박막의 경우 Mg이 3, 4 at% 도핑된 박막에서 각각 360, 350 nm의 흡수단이 형성 되었다. Tauc plot을 통해 MAZO와 MIZO 박막의 밴드갭 에너지를 측정된 결과 MAZO 박막에

서 Mg이 3 at% 도핑된 박막이 3.75 eV, Mg이 4 at% 도핑된 박막에서 3.58 eV의 값을 보였으며, MIZO 박막에서는 Mg이 3, 4 at% 도핑된 박막에서 각각 3.3, 3.32 eV의 값을 나타냈다. 이 결과는 Moss-Burstein effect와도 상응하는 결과이다. 아래의 방정식은 Moss-Burstein effect를 설명해주는 것으로 캐리어의 농도의 증가는 전도대의 페르미 레벨 준위를 상승시켜 밴드갭 에너지를 증가시키는 데 기여하게 된다<sup>10)</sup>.

$$\Delta E_g = \left(\frac{h^2}{8m^*}\right) \frac{3n^{\frac{2}{3}}}{\pi} \tag{3}$$

$m^*$ 는 전도대에서의 전자의 유효질량을 나타내는 것으로 가장 높은 캐리어 농도 결과값을 보인 Mg이 3 at% 도핑된 MAZO 박막에서 가장 넓은 밴드갭 에너지 결과값을 나타냈다.

#### 4. 결론

RF magnetron sputter system을 이용하여 Mg와 III족 원소인 Al과 In을 각각 이중 도핑한 사성분계 박막을 Mg의 함량에 따라 제조한 이후, 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성을 평가하였다. 제조된 MAZO와 MIZO 박막은 Mg의 함량이 감소함에 따라 결정성과 전기적, 광학적 특성이 향상되었다. Mg이 3 at% 도핑된 MAZO 박막에서 가장 향상된 특성을 보였으며 전기적 특성은  $8.16 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 의 비저항,  $4.32 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 의 캐리어 농도,  $17.5 \text{ cm}^2/\text{vs}$ 의 이동도와 함께 광학적 특성인 3.75 eV의 밴드갭 결과를 나타내었다.

#### References

1. Se Il Kim, "Crystallization and electrical properties of ITO:Ce thin films for flat panel display applications", *Thin Solid Films*, Vol. 517, pp. 4061-4064, 2009.
2. Fushan Li, "Improving efficiency of organic light-emitting diodes fabricated utilizing AZO/Ag/AZO multilayer electrode", *Vacuum*, Vol. 86, pp 1895-1897, 2012.
3. U. Dagkaldiran, "Amorphous silicon solar cells made with SnO<sub>2</sub>:F TCO films deposited by atmospheric CVD", *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol*, Vol. 159-160, pp. 6-9, 2009.
4. Kyong Chan Heo, "Effect of an additional magnetic field in ITO thin film deposition by magnetron sputtering", *Ceram Int*, Vol. 41, pp. 617-621, 2015.
5. Jaehyeong Lee, "Characteristics of Al-doped ZnO films annealed at various temperatures for InGaZnO-based thin-film transistor", *Thin Solid Films*, Vol. 587, pp. 94-99, 2015.
6. Byung-Ho Choi, "Properties of Transparent Conducting Zinc Oxide Films Prepared by RF Sputtering", *Korean J. Mater. Res*, Vol. 2, No. 5, 1992.
7. Seung Wook Shin, "Development of transparent conductive Mg and Ga co-doped ZnO thin films: Effect of Mg concentration", *Surf Coat Technol*, Vol. 231, pp 364-369, 2013.
8. P.J.M. Isherwood, "High quality aluminium doped zinc oxide target synthesis from nanoparticulate powder and characterization of sputtered thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 566, pp. 108-114.
9. In Young Kim, "Comparative study of quaternary Mg and Group III element co-doped ZnO thin films with transparent conductive characteristics", *Thin Solid Films*, Vol. 570, pp. 321-325.
10. Thi Tran Anh Tuan, "Temperature dependence of electrical characteristics of n-In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>N/p-Si hetero-junctions made totally by RF magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 589, pp. 182-187, 2015.
11. D.J. Cohen, "Transparent conducting Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O:(Al,In) thin films", *J Appl Phys*, Vol. 96, pp. 459-467, 2004
12. Jun Min-Chul, "Effects of Annealing Temperature on Properties of Al-Doped ZnO Thin Films prepared by Sol-Gel Dip-Coating", *J Electr Eng Technol*, Vol.8, No. 1, pp.163-167, 2013.