

## PES 기판에 성장시킨 GZO 박막의 전기적 및 광학적 특성에 미치는 공정압력의 영향

강성준 · 정양희\*

### Effects of Working Pressure on the Electrical and Optical Properties of GZO Thin Films Deposited on PES Substrate

Seong-Jun Kang · Yang-Hee Joung\*

Department of Electrical & Semiconductor Engineering, Chonnam National University, Yeosu 550-749, Korea

#### 요 약

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링 법으로 PES 기판 위에 공정압력을 5 에서 20 mTorr 로 변화시켜 가며 GZO (Ga-doped ZnO) 박막을 제작하여, 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다. XRD 측정을 통해 공정압력에 무관하게 모든 GZO 박막이 c 축으로 우선 성장함을 확인할 수 있었고, 5 mTorr 에서 제작한 GZO 박막이 반가폭  $0.44^\circ$  로 가장 우수한 결정성을 나타내었다. AFM 관찰 결과, 표면 거칠기 값은 공정압력 5 mTorr 제작한 박막에서 가장 낮은 값인 0.20 nm 를 나타내었다. 공정압력 5 mTorr 에서 증착한 GZO 박막의 재료평가지수는 6652 로 가장 우수한 값을 나타내었고 이때 비저항과 가시광 영역에서의 평균 투과도는 각각  $6.93 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  과 81.4 % 이었다. 공정압력이 증가함에 따라 캐리어 농도가 감소하고 이로 인해 에너지 밴드갭이 좁아지는 Burstein-Moss 효과도 관찰할 수 있었다.

#### ABSTRACT

In this study, the electrical and optical properties of GZO (Ga-doped ZnO) thin films prepared on PES substrates by RF magnetron sputtering method with various working pressures (5 to 20 mTorr) were investigated. All GZO thin films exhibited c-axis preferential growth regardless of working pressure, the GZO thin film deposited at 5 mTorr showed the most excellent crystallinity having  $0.44^\circ$  of FWHM. In AFM observations, surface roughness exhibited the lowest value of 0.20 nm in a thin film produced by the working pressure 5 mTorr. Figure of merits of GZO thin film deposited at 5 mTorr showed the highest value of 6652, in this case resistivity and average transmittance in the visible light region were  $6.93 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  and 81.4%, respectively. We could observed the Burstein-Moss effect that carrier concentration decrease with the increase of working pressure and thus the energy band gap is narrowed.

**키워드** : GZO 박막, 투명 전도막, PES 기판, 재료평가지수, Burstein-Moss 효과

**Key word** : GZO thin film, TCO, PES substrate, Figure of merit, Burstein-Moss effect

Received 12 March 2015, Revised 02 April 2015, Accepted 15 April 2015

\* Corresponding Author Yang-Hee Joung (E-mail: jyanghee@jnu.ac.kr, Tel: +82-61-659-7314)

Department of Electrical and Semiconductor Engineering, Chonnam National University, Yeosu 550-749, Korea

Open Access <http://dx.doi.org/10.6109/jkiice.2015.19.6.1393>

print ISSN: 2234-4772 online ISSN: 2288-4165

©This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.  
Copyright © The Korea Institute of Information and Communication Engineering.

## I. 서 론

몸에 착용하여 컴퓨팅 행위를 할 수 있는 모든 전자 기기를 의미하는 웨어러블 디바이스는 헬스케어 및 군사분야 등 응용범위가 점차 확장되면서 정보통신분야에서 가장 큰 관심을 받고 있다. 웨어러블 디바이스는 안경, 손목시계, 밴드 등의 형태로 만들어져 직접 착용하거나 옷이나 신발에 적용되고 있다. 그에 따라 웨어러블 디바이스에 적용되는 디스플레이는 얇고 가벼울 뿐만 아니라 아웃도어 활동시 생길 충격에도 깨지지 않고 야외 시인성도 우수해야 한다[1-3]. LCD (Liquid Crystal Display) 와 같은 유리 기판을 사용하는 기존의 디스플레이로는 이런 조건을 만족할 수 없으므로 투명 플라스틱 기판을 사용하는 OLED (Organic LED) 같은 플렉시블 디스플레이로의 전환이 필요하다. 이에 따라 투명 플라스틱 기판위에 양질의 투명 전도막을 증착하는 연구가 점점 그 중요성을 더해가고 있다.

ITO (Indium tin oxide) 박막은 우수한 전기 전도성과 가시광 영역에서의 높은 투과도 때문에 디스플레이에 가장 널리 사용되는 투명 전도막이다[4,5]. 하지만 ITO 박막을 플렉시블 디스플레이에 적용하는데는 문제점이 있다. 디스플레이에 응용 가능한 우수한 전기적 및 광학적 특성을 갖는 ITO 박막을 얻기 위해서는 300°C 이상의 고온에서 증착공정이 이루어져야 한다[6]. 플렉시블 디스플레이의 경우 열에 민감한 플라스틱 기판을 사용하므로 될 수 있는 한 저온에서 증착이 가능해야 한다. 최근에 ITO 의 이러한 단점을 극복하기 위해 ZnO 계 투명 전도막 재료가 연구되고 있다. 순수한 ZnO 는 II-VI 족 화합물 반도체로서 Hexagonal wurtzite 구조를 가지며 3.3 eV 의 넓은 에너지 밴드갭을 가지는 n 형 반도체이다[7]. 불순물이 도핑되지 않은 ZnO 는 낮은 캐리어 농도로 인해 전기 전도성이 떨어지나, Ga 과 Al 같은 III 족 원소의 도핑을 통해서 전기적 특성을 효과적으로 향상시킬 수 있어 낮은 온도에서도 증착을 가능하게 한다. 이 중에서도 Ga (0.62 Å) 은 이온반경이 Al (0.54 Å) 에 비해 Zn (0.74 Å) 와 더 유사하고, Ga-O (1.92 Å) 의 공유결합 길이가 Zn-O (1.97 Å) 와 비슷해 ZnO 의 결정구조에 큰 변형을 일으키지 않고 도핑이 되는 장점을 가지고 있어 투명 플라스틱 기판에 사용되는 투명 전도막의 재료로 각광받고 있다[8,9].

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링 법으로

Ga 도핑된 ZnO 박막을 투명 플라스틱 기판인 PES (Polyethersulfone) 위에 증착하여, 공정 압력 변화에 따른 구조적 특성과 광학적 및 전기적 특성 변화를 조사하였다.

## II. 실험방법

고주파 마그네트론 스퍼터링 법을 이용하여 PES 기판에 GZO 박막을 증착시켰다. PES 기판 표면에 있는 불순물을 제거하기 위해 초음파 세척기를 이용하여 2-Propanol (10분) / 증류수 (10분) 의 과정을 2 회 반복하였고 질소 가스를 이용하여 건조하였다. 진공조는 로터리 펌프와 터보 펌프를 사용하여 챔버안의 압력을  $2 \times 10^{-6}$  Torr 이하로 배기한 후, MFC (Mass Flow Controller) 로 Ar 가스와 O<sub>2</sub> 가스를 주입하여 원하는 공정압력을 조절하였다. 증착 전 20분 정도의 예비 스퍼터링을 수행하여 타겟 표면의 이물질을 제거한 후, 본 스퍼터링을 수행하였다. 스퍼터링 타겟은 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이 도핑된 2 인치 1/4 세라믹 타겟 (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 5 wt %, ZnO : 95 wt %) 을 사용하였다. RF 파워 70 W, 기판온도 200°C 에서 공정압력을 5 에서 20 mTorr 로 변화시키면서 GZO 박막을 제작하였다.

GZO 박막의 구조적 특성은 X 선 회절분석기 (Philips, PW3020) 기를 이용하여 조사하였고, 박막의 표면형상은 AFM (VG, Microlab 310F) 사용하여 측정하였다. 전기적 특성은 Hall 효과 측정기 (Accent, HL5500PC)를 이용하여 조사하였고, 광학적 특성은 UV-Vis Spectrometer (Varian, Cary-500)를 이용하여 300~800 nm 파장 범위에서 측정하였다.

## III. 결과 및 논의

그림 1에 공정압력에 따른 GZO 박막의 X 선 회절분석 결과를 나타내었다. 모든 박막들이 공정압력에 무관하게 (002) 피크만이 관찰되었고, 이는 결정립들이 c 축으로 우선 배향되었음을 의미하는 것이다. 반가폭 값은 GZO 박막의 결정성을 나타내는 중요한 척도이다. 그림 1에서 보듯이, 공정압력이 5 에서 20 mTorr 로 변화함에 따라 반가폭 값은 0.44 에서 0.50° 로 증가하였

다. 이는 공정압력이 증가할수록 스퍼터된 입자들이 보다 많은 산란과정을 거치며 에너지를 잃게 되고 이것이 박막의 결정성을 악화시키기 때문이다. 이로부터 공정압력이 5 mTorr 일 때 가장 우수한 결정성을 나타냄을 알 수 있다.

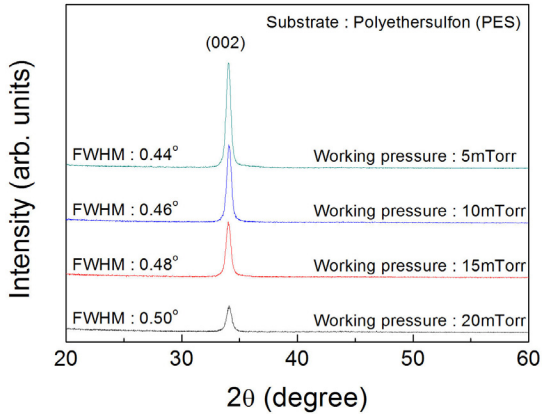


그림 1. 공정압력에 따른 GZO 박막의 X 선 회절 분석 패턴  
 Fig. 1 The XRD Patterns of GZO films deposited at different working pressures

그림 2 는 공정압력에 따른 GZO 박막의 표면 형상을 AFM 으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

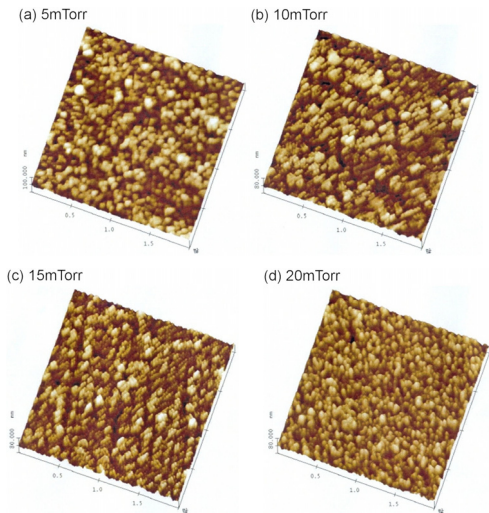


그림 2. 공정압력에 따른 GZO 박막의 AFM 사진  
 Fig. 2 The AFM images of GZO films with various working pressure

공정압력이 5 에서 20 mTorr 로 증가함에 따라, 표면 거칠기 (RMS) 는 0.20 에서 4.66 nm 로 커져 박막의 표면이 점점 거칠어짐을 확인할 수 있었다.

그림 3 은 공정압력을 5 에서 20 mTorr 로 변화시켜 가며 제작한 GZO 박막의 전기적 특성을 나타낸 것이다. 공정압력이 5 에서 20 mTorr 로 증가함에 따라 캐리어 농도는  $7.04 \times 10^{20}$  에서  $2.06 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  로 이동도는 12.70 에서  $5.75 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  로 감소하였다. 이에 따라 비저항 값은  $6.93 \times 10^{-4}$  에서  $5.27 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  로 증가하였다. 이와 같이 공정압력이 증가함에 따라 전기적 특성이 저하되는 원인은 그림 1 과 2 에서 보듯이 반가폭과 표면 거칠기 값이 증가하여 결정성이 악화되고 캐리어 산란이 많아짐에 기인한 것으로 생각된다.

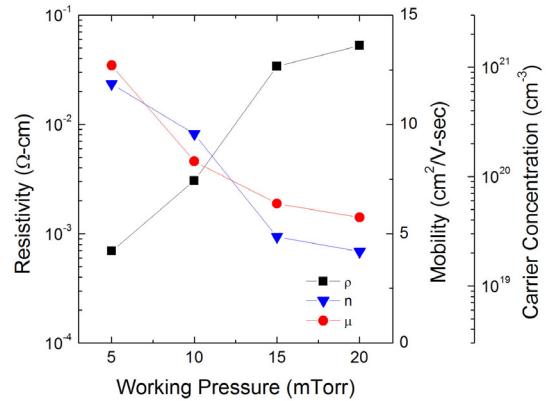


그림 3. 공정압력에 따른 GZO 박막의 전기적 특성  
 Fig. 3 The electrical properties of GZO films deposited at different working pressures

그림 4 는 공정압력의 변화에 따른 GZO 박막의 투과도 곡선을 나타낸 것이다. 박막 두께에 의한 간섭 현상 때문에 투과도 곡선이 파장에 따라 진동하는 것을 볼 수 있다. 공정압력에 따른 비저항 및 가시광 (400~800 nm) 영역에서의 평균 투과도와 재료평가지수를 표 1 에 나타내었다. 식 (1) 에 나타낸 재료평가지수 (Figure of Merit) 는 투명 전도막의 성능을 나타내는 매우 유용한 도구이다[10].

$$FOM = -1/\rho \ln T_r \quad (1)$$

여기서,  $\rho$  와  $T_r$  은 각각 비저항과 가시광 영역에서의

평균 투과도이다. 표 1 에서 보듯이 공정압력이 증가할 수록 재료평가지수가 감소함을 볼 수 있다.

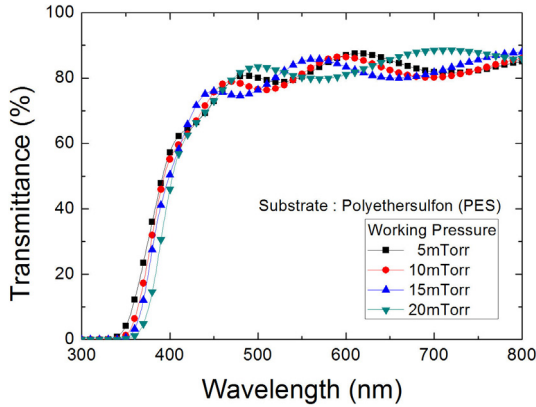


그림 4. 공정압력에 따른 GZO 박막의 투과도 곡선  
**Fig. 4** The optical transmittance spectra of GZO films with various working pressure

표 1. 공정압력에 따른 비저항, 가시광 영역에서의 평균투과도, 재료평가지수  
**Table. 1** Resistivities, average transmittances, and the FOM's of GZO thin films deposited under different working pressures

Parameter	Resistivity ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	Average transmittance (%)	FOM ( $1/\Omega\cdot\text{cm}$ )
5 mTorr	$6.93 \times 10^{-4}$	81.4	6652
10 mTorr	$3.06 \times 10^{-3}$	79.6	1432
15 mTorr	$3.40 \times 10^{-2}$	80.1	133
20 mTorr	$5.27 \times 10^{-2}$	81.3	92

또한, 그림 4 에서 보듯이 모든 GZO 박막은 370 nm 부근에서 흡수선이 발생하는 것을 볼 수 있다. 370 nm 부근의 흡수선에서 공정압력이 5에서 20 mTorr 로 증가함에 따라 흡수선이 장파장 영역으로 이동하는 적색 편이 (red-shift) 현상이 관찰되었다.

직접 천이형 반도체에서는 흡수 계수 ( $\alpha$ ) 를 이용하여 에너지 밴드갭 ( $E_g$ ) 을 구할 수 있다[11].

$$\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2)$$

여기서,  $h$  는 플랑크 상수이고  $\nu$  는 광자의 진동수이다.

그림 5 는 공정압력에 따른 GZO 박막의 흡수계수 ( $\alpha$   $h\nu$ )<sup>2</sup> 대 광자에너지 ( $h\nu$ ) 의 그래프를 나타낸 것이다. 각각의 그래프에서 접선의 기울기를 그어 ( $\alpha h\nu$ )<sup>2</sup> = 0 되는 지점의 수치가 에너지 밴드갭이 된다. 공정압력이 5 에서 20 mTorr 로 증가함에 따라 에너지 밴드갭은 3.50 에서 3.30 eV 로 감소하였다. 이는 캐리어 농도에 따라 에너지 밴드갭이 변하는 식 (3)에 나타난 Burstein-Moss 효과[12]로 설명될 수 있다.

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{8m^*} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} n_e^{2/3} \quad (3)$$

여기서  $E_g$  는 에너지 밴드갭이며,  $m^*$  는 전자의 평균 질량이고,  $n_e$  은 캐리어 농도이다. 식 (3) 에 따르면 캐리어 농도에 비례해 에너지 밴드갭이 넓어지게 된다. 이는 그림 3 에 나타낸 캐리어 농도의 추세와 일치하는 것이다.

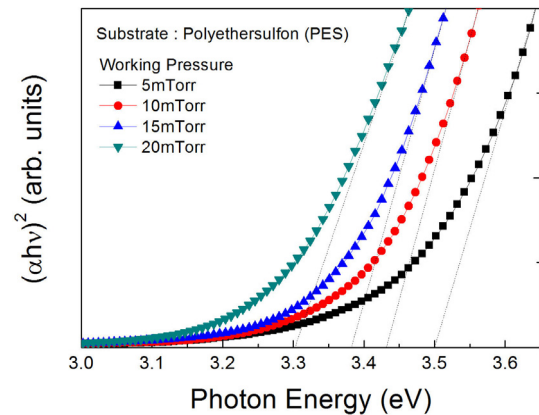


그림 5. 공정압력에 따른 GZO 박막의 ( $\alpha h\nu$ )<sup>2</sup> vs 광자에너지 ( $h\nu$ ) 의 그래프  
**Fig. 5** Plot of ( $\alpha h\nu$ )<sup>2</sup> vs  $h\nu$  of GZO films with various working pressure

#### IV. 결 론

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링 법으로 공정압력을 5 에서 20 mTorr 로 변화시켜가며 PES 플라스틱 기판 위에 GZO ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$  : 5 wt %,  $\text{ZnO}$  : 95 wt %) 박막을 제작하여, 구조적 특성과 광학적 및 전기적

특성을 조사하였다. X 선 회절 분석을 통해 공정압력에 무관하게 모든 GZO 박막이 c 축으로 우선 성장함을 확인할 수 있었고, 5 mTorr 에서 증착한 GZO 박막이 반가폭 0.44° 로 가장 우수한 결정성을 나타내었다. AFM 으로 박막의 표면을 관찰한 결과, 공정압력이 5 에서 20 mTorr 로 증가함에 따라 표면 거칠기 값은 0.20 에서 4.66 nm 로 커졌다. Hall 측정 결과, 공정압력이 5 에서 20 mTorr 로 증가함에 따라 캐리어 농도는  $7.04 \times 10^{20}$  에서  $2.06 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  로 이동도는 12.70 에서  $5.75 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  로 감소하였다. 이에 따라 비저항 값은  $6.93 \times 10^{-4}$  에서  $5.27 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  로 증가하였다. 비저항 및 가시광 (400~800 nm) 영역에서의 평균 투과도를 이용해서 구한 재료평가지수는 공정압력 5 mTorr 에서 증착한 GZO 박막에서 6652 로 가장 우수한 값을 나타내었다. 또한 공정압력이 증가함에 따라 캐리어 농도가 감소하고 이로 인해 에너지 밴드갭이 좁아지는 Burstein - Moss 효과도 관찰할 수 있었다.

본 연구를 통해 투명 플라스틱 기판에 성장시킨 GZO 박막이 우수한 전기적 및 광학적 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이로부터 GZO 박막이 플렉시블 디스플레이의 투명 전도막으로서 매우 유망한 재료가 될 것으로 기대된다.

### ACKNOWLEDGMENTS

This study was financially supported by Chonnam National University, 2013.

### REFERENCES

- [ 1 ] C. Sekine, Y. Tsubata, T. Yamada, M. Kitano and S. Doi, "Recent Progress of High Performance Polymer OLED and OPV Materials for Organic Printed Electronics," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15, pp. 034203, 2014.
- [ 2 ] A. Lay, Ekuakille and S. C. Mukhopadhyay, *Wearable and Autonomous Biomedical Devices and Systems for Smart Environment*, Berlin, Germany : Springer, 2010.
- [ 3 ] M. Twyman, J. Mullenbach, C. Shultz, J. E. Colgate and A. M. Piper, "Designing Wearable Haptic Information Displays for People with Vision Impairments," Northwestern University, Stanford: CA, TEI 2015 January 15-19, 2015.
- [ 4 ] H. H. Yu, S. J. Hwang, M. C. Tseng and C. C. Tseng, "The Effect of ITO Films Thickness on the Properties of Flexible Organic Light Emitting Diode," *Optics Communications*, vol. 259, pp. 187-193, 2006.
- [ 5 ] B. Yaglioglu, Y.J. Huang, H.Y. Yeom and D.C. Paine, "A Study of Amorphous and Crystalline Phases in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10wt.% ZnO Thin Films Deposited by DC Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 496, pp. 89, 2006.
- [ 6 ] S. Y. Sohn, H. M. Kim, S. H. Park and J. J. Kim, "Effects of Sn-doping on the Transparent Conducting Characteristics of Indium - Zinc - Oxide Thin Films," *Sae Mulli*, vol. 51, pp. 397-403, 2005.
- [ 7 ] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang, C. Cheng and H. Ma, "Effects of Sputtering Power on the Properties of ZnO:Ga Films Deposited by R. F. Magnetron Sputtering at Low Temperature," *J. Crystal Growth*, vol. 274, pp. 474-479, 2005.
- [ 8 ] W. J. Cho, Y. H. Joung and S. J. Kang, "Effects of Ga Doping Concentrations, Substrate Temperatures and Working Pressures on the Electrical and Optical Properties of ZnO Thin Films," *J. Mater. Sci. : Mater. Electron*, vol. 25, pp. 3901-3906, 2014.
- [ 9 ] J. H. Kim and S. M. Koo, "Effect of Epitaxial Growth on Electrical Properties of Ga-doped ZnO Thin Films," *Ceramics International*, vol. 41, pp. 37-42, 2015.
- [ 10 ] J. K. Kim, J. M. Lee, J. W. Lim, J. H. Kim, and S. J. Yun, "High-Performance Transparent Conducting Ga-doped ZnO Films Deposited by RF Magnetron Sputter Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 49, pp. 04DP09, 2010.
- [ 11 ] A. S. Pugalenth, R. Balasundaraprabhu, V. Gunasekaran, N. Muthukumarasamy, S. Prasanna and S. Jayakumar, "Effect of Thickness on the Structural, Optical and Electrical Properties of RF Magnetron Sputtered GZO Thin Films," vol. 29, pp. 176-182, 2015.
- [ 12 ] H. H. Shin, J. H. Joung, and S. J. Kang, "Influence of the Substrate Temperature on the Optical and Electrical Properties of Ga-doped ZnO Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*, vol. 20, pp. 704-708, 2009.



**강성준(Jun-Seong Kang)**

1994년 8월 인하대 전자재료공학과 졸업(공학석사)  
1999년 2월 인하대 전자재료공학과 졸업(공학박사)  
2000년 ~ 현재 전남대학교 전기 및 반도체공학과 교수  
※관심분야: II-VI 화합물 반도체, 기능성 박막, 반도체 공정 및 재료



**정양희(Yang-Hee Joung)**

1985년 8월 인하대 응용물리학과 졸업(공학석사)  
1993년 8월 인하대 전자재료공학과 졸업(공학박사)  
1988 ~ 1995년 LG반도체 선임연구원  
1995 ~ 현재 전남대학교 전기 및 반도체공학과 교수  
※관심분야: VLSI 공정 및 반도체 물성