

공정압력이 GTZO 박막의 구조적, 전기적 및 광학적 특성에 미치는 영향

최병균* · 정양희** · 강성준***

Effect of Working Pressure on the Structural, Electrical, and Optical Properties of GTZO Thin Films

Byeong-Kyun Choi* · Yang-Hee Joung** · Seong-Jun Kang***

요약

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링 법으로 공정압력을 1에서 7mTorr로 변화시켜 가며 GTZO (Ga-Ti-Zn-O)박막을 제작하여, 구조적 특성과 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다. XRD측정을 통해 공정압력에 무관하게 모든 GTZO박막이 c-축으로 우선 성장함을 확인할 수 있었고, 1mTorr에서 제작한 GTZO 박막이 반가폭 0.38° 로 가장 우수한 결정성을 나타내었다. 가시광 영역(400~800nm)에서의 평균 투과도는 공정압력에 상관없이 80% 이상의 값을 나타내었고, 공정압력이 증가함에 따라 캐리어 농도가 감소하고 이로 인해 에너지 밴드갭이 좁아지는 Burstein-Moss 효과도 관찰할 수 있었다. 공정압력 1mTorr에서 증착한 GTZO박막의 재료 평가 지수는 $9.08 \times 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 로 가장 우수한 값을 나타내었고 이때 비저항과 가시광 영역에서의 평균 투과도는 각각 $5.12 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 과 80.64%이었다.

ABSTRACT

In this study, GTZO(Ga-Ti-Zn-O) thin films were deposited at various working pressures (1~7mTorr) by RF magnetron sputtering to examine the structural, electrical, and optical properties. All GTZO thin films exhibited c-axis preferential growth regardless of working pressure, the GTZO thin film deposited at 1mTorr showed the most excellent crystallinity having 0.38° of FWHM. The average transmittance in the visible light region (400~800nm) showed 80% or more regardless of the working pressure. 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. Figure of merits of GTZO thin film deposited at 1mTorr showed the highest value of $9.08 \times 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, in this case resistivity and average transmittance in the visible light region were $5.12 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and 80.64%, respectively.

키워드

GTZO Thin Film, Transparent Conductive Oxide, Optoelectronic Device, Resistivity, Transmittance
GTZO 박막, 투명 전도성 산화물, 광전자 소자, 비저항, 투과도

* 전남대학교 전기 및 반도체공학과
(iloveyou.choi@gmail.com)

** 전남대학교 전기 및 반도체공학과
(jyanghee@jnu.ac.kr)

*** 교신저자 : 전남대학교 전기 및 반도체공학과

• 접수일 : 2023. 11. 29

• 수정완료일 : 2024. 01. 05

• 게재확정일 : 2024. 02. 17

• Received : Nov. 29, 2023, Revised : Jan. 05, 2024, Accepted : Feb. 17, 2024

• Corresponding Author : Seong-Jun Kang

Dept. of Electrical and Semiconductor Engineering, Chonnam National University.

Email : ferroksj@jnu.ac.kr

I. 서론

최근 화석연료의 사용에 따른 환경 문제가 중요한 문제로 부각되면서 신재생 에너지에 대한 관심이 급증하면서 태양전지에 대한 연구도 각광을 받고 있다. 또한 4차 산업 혁명 시대를 맞이하여 각종 전자 장치 및 기기로부터 다양한 정보를 시각화하여 인간에게 전달하는 전자 디스플레이 산업의 중요성도 크게 증대되고 있다[1-4].

투명 전도성 산화물(Transparent Conductive Oxide)은 태양전지와 전자 디스플레이 소자들의 전극 소재로 사용되고 있는 핵심적인 소재로 이들 소자들의 특성에 매우 큰 영향을 미친다. 투명 전도성 산화물은 가시광 영역에서 80% 이상의 높은 광투과도 및 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 낮은 비저항을 가지고 있으며, 실제 응용에 따라 다양한 특성이 요구된다. 현재 가장 널리 이용되고 있는 투명 전도성 산화물로는 In의 함량이 95%인 ITO(Indium Tin Oxide)박막으로써 우수한 전기 전도성과 높은 광투과도(80~85%)를 나타내 광전자 소자 분야에 광범위하게 사용되어 왔다[5-6]. 하지만 In의 희소성과 그에 따른 가격 상승이라는 문제 때문에 저비용으로 우수한 특성을 나타낼 수 있는 다양한 투명 전도성 산화물이 연구되고 있다.

그 중 ZnO박막계가 매우 유력한 후보 물질로 거론되고 있다. ZnO박막은 II-VI족 화합물 반도체로 hexagonal wurtzite 구조를 가지며 3.3 eV의 넓은 밴드갭 에너지를 가지는 직접형 반도체이다. 불순물이 도핑 되지 않은 ZnO는 낮은 캐리어 농도로 인하여 큰 비저항 특성을 보이지만 Al과 Ga같은 3족 원소를 도핑해 전기적 및 광학적 특성을 효과적으로 개선할 수 있다. 이 중에서도 Ga(0.62Å)은 이온 반경이 Zn(0.74Å)와 비슷하기 때문에 높은 농도의 Ga를 불순물로 주입하는 경우에도 격자결합을 최소화 시키며 높은 캐리어 밀도를 얻는게 용이하기 때문에 ITO박막의 대체 물질로서 주목받고 있다[7-8]. 3족 원소의 도핑에 비하여 Ti와 같은 4족 원소가 도핑된 ZnO박막(TZO)은 +2가의 Zn이온을 +4가의 Ti이온이 치환하여 2개의 여분의 전자를 제공하므로 캐리어 농도 증가에 더 유리하고 이에 따라 전도성을 좀 더 개선시킬 수 있다. 그러나, Ti원자는 ZnO결정구조의 격자사이 에 위치하기 때문에 Ti원자의 도핑 농도를 적절하

게 조절하여야만 캐리어 산란을 줄이고 c축 배향성을 증가시켜 박막의 전도성을 향상시킬 수 있다[9-10].

현재 투명 전도성 산화물 박막을 제작하기 위한 방법으로는 여러 가지가 있으나 이 중 스퍼터링 법은 대면적 증착이 가능하고, 공정변수 조절이 용이하여 박막의 미세구조를 쉽게 변화시킬 수 있는 장점을 가지고 있어 많은 연구에서 활용되고 있다.

본 연구에서는 ZnO에 3족 불순물을 첨가한 GZO박막과 4족 불순물을 첨가한 TZO박막의 장점을 융합한 Ti가 도핑된 GZO(GTZO) 박막을 고주파 마그네트론 스퍼터링 법으로 제작한 후, 공정압력 변화에 따른 박막의 구조적, 전기적 및 광학적 특성들을 체계적으로 조사하여 차세대 투명 전도성 산화물 박막으로서의 응용 가능성을 연구하였다.

II. 실험방법

고주파 마그네트론 스퍼터링 법을 이용하여 유리 기판(Corning Eagle 2000)위에 GTZO박막을 제작하였다. 유리 기판 표면에 있는 불순물을 제거하기 위해 초음파 세척기를 이용하여 아세톤/2-Propanol (10분)/1차 증류수(10분)/2차 증류수(10분)의 세척 과정을 거친 후, 질소 가스를 이용하여 건조하였다. 진공조는 로터리 펌프와 터보 펌프를 사용하여 챔버 안의 압력을 3×10^{-6} Torr 이하로 배기한 후, Mass Flow Controller(MFC)로 Ar 가스를 주입하여 원하는 공정 압력을 조절하였다. 증착 전 10분 정도의 예비 스퍼터링을 수행하여 타겟 표면의 이물질을 제거한 후, 본 스퍼터링을 수행하였다. 스퍼터링 타겟은 다음의 조성을 갖는 세라믹 타겟 GTZO(Ga_2O_3 : 3 wt %, TiO_2 : 1 wt % ZnO: 96 wt %)을 사용하였다. 상세한 실험 조건은 표 1에 나타내었다.

GTZO박막의 결정성과 우선 배향성은 X-ray Diffractometer(XRD, Philips, X'Pert PRO MRD)를 사용하여 2θ 가 $30^\circ \sim 50^\circ$ 범위에서 측정하였고, 박막의 3차원 표면 상태는 Atomic Force Microscope(AFM, PSIA, XE100)를 이용하였다. 광학적 특성은 UV-vis spectrometer(Varian, Cary-500)를 이용하여 300~800 nm 파장 범위에서 측정하였다. 또, 전기적 특성은 van der Pauw법을 이용한 Hall effect measurement

(Accent, HL5500PC) 로 비저항, 이동도, 캐리어 농도를 측정하였다.

표 1. GITZO 박막의 증착 조건
Table 1. Deposition conditions for the GTZO thin films

Deposition Conditions	GTZO thin film
Base Pressure	$\sim 3 \times 10^{-6}$ Torr
Working Pressure	1, 3, 5, 7 mTorr
Substrate Temperature	400°C
RF Power	100W

III. 결과 및 논의

그림 1은 공정압력에 대한 GTZO박막의 XRD패턴을 나타낸 것이다.

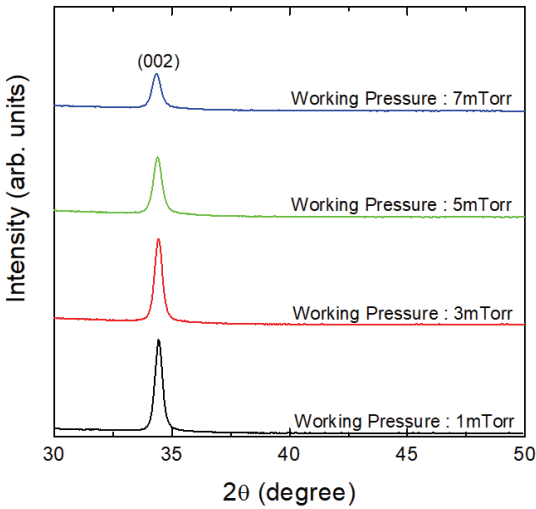


그림 1. 공정압력에 따른 GTZO박막의 XRD 패턴
Fig. 1 XRD patterns of GTZO thin films with various working pressure

모든 GTZO박막에서 기판 표면과 수직인 방향인 c-축 우선 배향성을 나타내는 (002) 피크만이 관찰되었다. 그림에서 보듯이, 공정압력이 1에서 7mTorr로 증가함에 따라 XRD 회절 피크의 크기는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 낮은 공정압력에서 박막의 결

정립들의 크기가 더 커진다는 보고와 일치하는 결과이다[11].

그림 2는 공정압력에 따른 GTZO박막의 (002) 피크의 2θ 위치와 반가폭(FWHM) 및 결정립 크기를 나타낸 것이다.

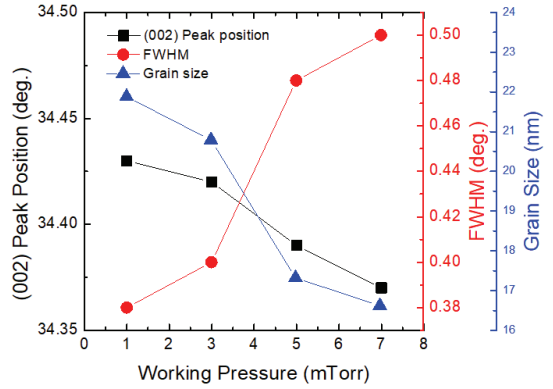


그림 2. 공정압력에 따른 GTZO박막의 반가폭 및 (002) 피크 위치와 결정립 크기

Fig. 2 FWHM, (002) peak position, and grain size of the GTZO thin films with various working pressure

그림에서 보듯이, 공정압력이 1에서 7mTorr로 증가함에 따라 (002) 피크의 위치는 34.43°에서 34.37°로 감소하였다. 이는 Ga^{3+} (이온반경 : 0.62Å)과 Ti^{4+} (이온반경 : 0.68Å) 이온이 Zn^{2+} (이온반경 : 0.72Å) 이온을 충분히 치환하여 격자 상수가 감소하였음을 의미하는 것이다. 반가폭은 공정압력이 증가함에 따라 0.38°에서 0.50°로 커지는 추세를 나타내었다. 반가폭이 작으면 결정립들의 크기가 증가하고 이는 박막의 점결함이나 결정 격자의 응력을 감소시킨다. GTZO박막의 결정립 크기는 식(1)에 나타난 Scherrer의 방정식[12]을 이용해서 나타낼 수 있다.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \dots (1)$$

여기서, D는 결정립 크기, λ는 X-선 파장 (λ = 1.5406 nm), β는 (002) 피크의 반가폭 값, θ는 (002) 피크의 Bragg 각이다. 식(1)에서 보듯이, 반가폭 값과 결정립 크기는 반비례 관계에 있다. GTZO박막의 결정

립 크기는 공정압력이 1에서 7mTorr 로 증가함에 따라 21.9에서 16.6nm로 작아지는 경향을 보였다. 낮은 공정압력(1mTorr)에서는 타겟 표면으로부터 스퍼터된 이온화 입자들의 평균자유행정이 길어지므로 산란이 감소한다. 따라서, 이온화된 입자들의 에너지 손실이 최소화되어 박막 성장시 결정립들의 크기가 증가하게 된다. GTZO박막의 결정립 크기가 커지면, 결정립계 산란이 줄어들어 이동도가 증가하고 비저항이 감소하는 등 전기적 특성이 향상된다.

그림 3에 공정압력 변화에 대한 GTZO박막의 AFM 표면 형상을 나타내었다.

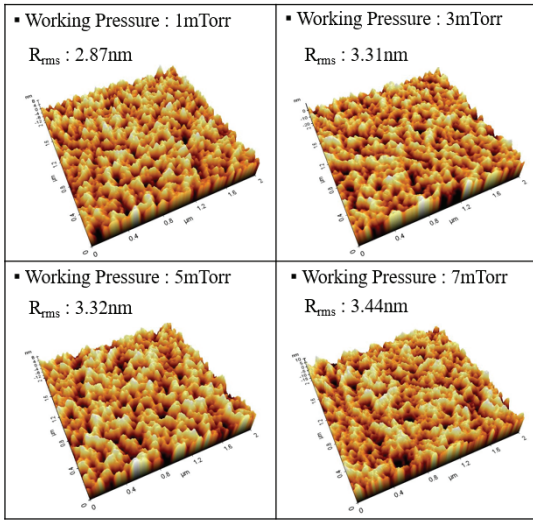


그림 3. 공정압력에 따른 GTZO박막의 AFM표면 형상
Fig. 3 The AFM surface images of the GTZO thin films with various working pressure

그림에서 보듯이, 공정압력이 1에서 7mTorr 로 증가함에 따라 GTZO박막의 표면 거칠기 값은 2.87에서 3.44nm로 커지는 추세를 나타내었다. 공정압력이 7mTorr와 같이 높은 경우, Ar 플라즈마 산란에 의해 스퍼터된 이온화 입자들의 에너지 및 수가 감소하고 흡착 원자(adatom)들의 표면 확산에 충분한 에너지를 가지지 못하므로 불균일한 결정 성장이 발생하고 이 때문에 표면 거칠기 값이 증가하게 된다. 결론적으로 낮은 공정압력(1mTorr)에서 증착한 GTZO박막이 작은 표면 거칠기를 갖는 매끄러운 표면형상을 나타냄을 알 수 있었다.

그림 4는 공정압력에 따른 GTZO박막의 비저항, 이동도, 캐리어 농도를 나타낸 것이다.

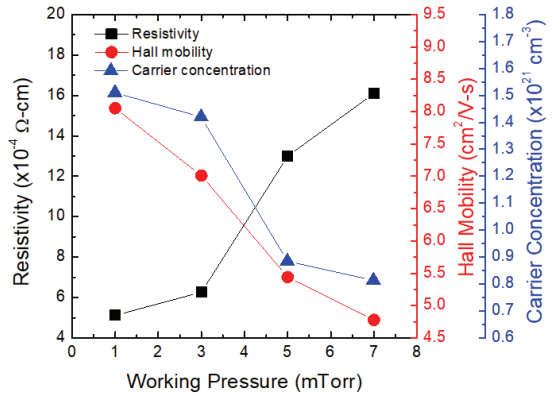


그림 4. 공정압력에 따른 GTZO박막의 비저항, 이동도 및 캐리어 농도
Fig. 4 Resistivity, mobility, and carrier concentration of the GTZO thin films with various working pressure

그림 4에서 보듯이, 비저항은 공정압력이 1에서 7mTorr 로 변화함에 따라 5.12×10^{-4} 에서 $1.61 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 증가한 반면 이동도와 캐리어 농도는 각각 8.05에서 4.78 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로, 1.51×10^{21} 에서 $8.14 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 으로 감소하였다. 이동도와 캐리어 농도의 증가는 결정립 크기의 증가와 평탄하고 치밀한 박막의 미세구조 등 복합적인 원인에 의한 것으로 보인다. 낮은 공정압력의 경우, Ga이나 Ti 도펀트 원자들의 스퍼터링 에너지가 증가하고 이에 따라 이들 도펀트들이 Zn^{2+} 들을 치환하기가 용이하여 캐리어 농도가 증가하고 뿐만아니라 흡착 원자들의 표면 확산도 증가한다. 따라서 낮은 공정압력에서 증착한 GTZO박막의 경우, 결정립 경계와 공공들에 의한 캐리어 산란이 줄어들어 전기적 특성이 향상된다고 사료된다.

그림 5는 공정압력 변화에 따른 GTZO박막의 투과도 곡선을 나타낸 것이다. 공정압력이 1에서 7mTorr 로 증가함에 따라 투과도 곡선이 장파장 쪽으로 이동한 것이 관찰되었다. 이는 그림 4의 전기적 특성 결과에서 보듯이, 캐리어 농도가 공정압력이 증가할수록 감소하고 이것이 에너지 밴드갭을 줄이는 Burstein-Moss 효과[13]로 설명할 수 있다. GTZO박막의 가시광(400~800 nm) 영역에서의 평균 투과도는 공정압력에 따라 큰 차이를 보이지 않았으며 모두 80% 이

상의 우수한 값을 나타내었다.

$$FOM = -\frac{1}{\rho \ln T_r} \quad \dots (2)$$

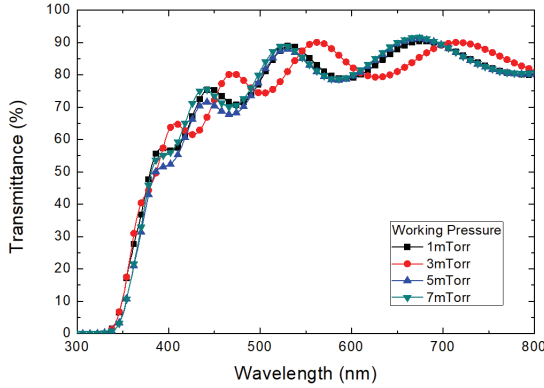


그림 5. 공정압력에 따른 GTZO박막의 투과도 곡선
Fig. 5 Optical transmission spectra of the GTZO thin films with various working pressure

그림 6은 공정압력에 따른 GTZO박막의 가시광 영역에서의 평균 투과도와 재료 평가 지수(FOM)를 나타낸 것이다.

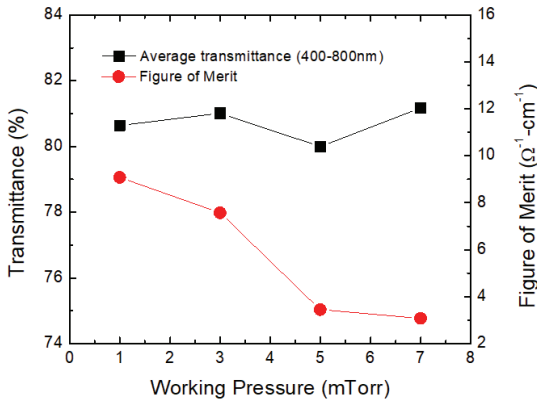


그림 6. 공정압력에 따른 GTZO박막의 재료 평가 지수와 평균 투과도
Fig. 6 Average transmittance and figure of merit of the GTZO thin films with various working pressure

식(2)로 표현되는 재료 평가 지수는 투명 전도성 산화물의 전기적 및 광학적 특성과 밀접하게 연관되어 있어, 그 품질을 나타내는 매우 유용한 도구이다[14].

여기서, ρ 와 T_r 은 각각 GTZO박막의 비저항과 가시광 영역에서의 평균 투과도이다. 비저항은 그림 4에서 나타낸 바와 같고 가시광 영역에서의 평균 투과도는 공정압력이 1, 3, 5, 7mTorr로 증가함에 따라 각각 80.64%, 81.01%, 80.00%, 81.17% 이었다. 공정압력이 증가할수록 재료 평가 지수가 감소하는 것을 볼 수 있었고, 1mTorr의 낮은 공정압력에서 증착한 GTZO박막의 재료 평가 지수가 $9.08 \times 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 으로 가장 우수한 값을 나타내었다.

IV. 결론

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링 법으로 공정압력을 1에서 7mTorr로 변화시켜가며 GTZO ($\text{Ga}_2\text{O}_3:3 \text{ wt } \%, \text{TiO}_2:1 \text{ wt } \%, \text{ZnO}:96 \text{ wt } \%$)박막을 제작하여, 구조적 특성과 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다. XRD 측정을 통해, 공정압력과 무관하게 모든 GTZO박막에서 c-축 우선 배향성을 나타내는 (002) 피크만이 관찰됨을 확인할 수 있었고 1mTorr에서 증착한 GTZO박막의 반각이 0.38° 로 가장 우수한 결정성을 나타내었다. AFM으로 박막의 표면을 관찰한 결과, 공정압력이 증가함에 따라 표면 거칠기 값은 2.87에서 3.44nm로 커졌다. Hall 측정 결과, 공정압력이 1에서 7mTorr로 증가함에 따라 캐리어 농도는 1.51×10^{21} 에서 $8.14 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 로 이동도는 8.05에서 $4.78 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 로 감소하였다. 반면에 비저항 값은 5.12×10^{-4} 에서 $1.61 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 증가하였다. 광학적 특성 측정 결과, 가시광 영역(400~800 nm)에서의 평균 투과도는 공정압력에 상관없이 80% 이상의 값을 나타내었다. 또한 공정압력이 증가함에 따라 캐리어 농도가 감소하고 이로 인해 에너지 밴드갭이 좁아지는 Burstein - Moss 효과도 관찰할 수 있었다. 비저항 및 가시광 영역에서의 평균 투과도를 이용해서 구한 재료 평가 지수는 공정압력 1mTorr에서 증착한 GTZO박막에서 $9.08 \times 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 로 가장 우수한 값을 나타내었다.

본 연구를 통해 GTZO박막이 우수한 전기적 및 광

학적 특성을 지니고 있어 태양전지와 전자 디스플레이 소자 등의 광전자 소자에서 ITO박막을 대체할 때 우수한 투명한 투명 전도성 산화물 박막임을 확인할 수 있었다.

References

- [1] T. Boucherka, M. Touati, A. Berbadj, and N. Brihi, "Al³⁺ doping induced changes of structural, morphology, photoluminescence, optical and electrical properties of SnO₂ thin films as alternative TCO for optoelectronic applications," *Ceram. Int.*, vol. 49, issue 4, Feb. 2023, pp. 5728-5737.
- [2] S. Shinde, P. Shinde, C. Bhosale, and K. Rajpure, "Optoelectronic properties of sprayed transparent and conducting indium doped zinc oxide thin films," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 41, no. 10, May 2008, pp. 105109-105125.
- [3] H. Chang, S. Liu, Y. Wu, L. Huang, Y. Hung, L. Chang, C. Wu, C. Chen, and C. Wu, "Ga-doped TiZnO transparent conductive oxide used as an alternative anode in blue, green, and red phosphorescent OLEDs," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, Aug. 2016, pp. 19618-19624.
- [4] S. Kang and Y. Joung, "Dependence of electrical and optical properties on substrate temperatures of AZO thin films," *J. of the Korea Institute of Electronic Communication Sciences*, vol. 18, no. 6, Dec. 2023, pp. 1067-1072.
- [5] D. Norton, Y. Heo, M. Ivill, K. Ip, S. Pearton, M. Chisholm, and T. Steiner, "ZnO: growth, doping & processing," *Mater. Today*, vol. 7, issue 6, June 2004, pp. 34-40.
- [6] W. S. Liu, S. Y. Wu, C. H. Tseng, and C. Y. Hung, "Quality Improvement of High Performance Transparent Conductive Ti-Doped GaZnO Thin Film," *Thin Solid Films*, vol. 570, May 2014, pp. 568-573.
- [7] H. Shin, Y. Joung, and S. Kang, "Effects of substrate temperature on figure of merit of transparent conducting GZO thin films," *J. of the Korea Institute of Electronic Communication Sciences*, vol. 18, no. 5, Oct. 2023, pp. 797-802.
- [8] W. Liu, W. Chen, S. Wu, and K. Hsueh, "Improved Crystal Quality of Transparent Conductive Ga-doped ZnO Films by Magnesium Doping Through Radio-Frequency Magnetron Sputtering Preparation," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, issue 2, Feb. 2014, pp. 473-480.
- [9] J. Chung, J. Chen, and C. Tseng, "The Influence of Titanium on the Properties of Zinc Oxide Films Deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, issue 9, Feb. 2008, pp. 2615-2620.
- [10] J. Liu, S. Ma, X. Huang, L. Ma, F. Li, F. Yang, Q. Zhao, and X. Zhang, "Effect of Ti-doped concentration on the microstructures and optical properties of ZnO thin films," *Superlattice. Microst.*, vol. 52, no. 4, Oct. 2012, pp. 765-773.
- [11] T. Tohsophon, N. Wattanasupinyo, B. Silskulsuk, and N. Sirikulrat, "Effect of aluminum and indium co-doping on zinc oxide films prepared by dc magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, vol. 520, issue 2, Nov. 2011, pp. 726-729.
- [12] S. Kang, Y. Joung, H. Shin, and Y. Yoon, "Effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition," *J. Mater. Sci.: Mater. electron.*, vol. 19, Nov. 2007, pp. 1073-1078.
- [13] L. Gao, Y. Zhang, J. Zhang, and K. Xu, "Boron doped ZnO thin films fabricated by RF-magnetron sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, Nov. 2011, pp. 2498-2502.
- [14] J. Kim, J. Lee, J. Lim, J. Kim, and S. Yun, "High-performance transparent conducting Ga-doped ZnO films deposited by RF magnetron sputter deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 49, Apr. 2010, pp. 04DP09-1-04DP09-4.

저자 소개



최병균 (Byeong-Kyun Choi)

2004년 영동대학교 전자공학과 졸업(공학사)

2006년 인하대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사)

2012년-현재 전남대학교 대학원 전기 및 반도체공학과 (박사과정)

※ 관심분야 : LED, 광학재료 및 공정



정양희 (Yang-Hee Joung)

1983년 단국대학교 응용물리학과 졸업(공학사)

1985년 인하대학교 대학원 응용물리학과 졸업(공학석사)

1993년 인하대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(공학박사)

현재 전남대학교 전기 및 반도체공학과 교수

※ 관심분야 : 반도체 공정 및 물성



강성준 (Seong-Jun Kang)

1989년 인하대학교 응용물리학과 졸업(공학사)

1994년 인하대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(공학석사)

1999년 인하대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(공학박사)

현재 전남대학교 전기 및 반도체공학과 교수

※ 관심분야 : 기능성 박막, 반도체 공정 및 재료

