

## Ga 첨가량이 (Zn,Mg)O 투명전극 막의 전기적, 결정학적 특성에 미치는 영향

서광종<sup>†</sup> · 와카하라 아키히로 · 요시다 아키라  
도요하시기술과학대학교 전기전자공학과

## Effect of Ga Addition on the Electrical and Structural Properties of (Zn,Mg)O Transparent Electrode Films

Kwang Jong Suh<sup>†</sup>, Akihiro Wakahara and Akira Yoshida

Department of Electrical and Electronics Engineering, Toyohashi University of Technology,  
Toyohashi 441-8580, Japan

(2005년 4월 22일 받음, 2005년 7월 18일 최종수정본 받음)

**Abstract** (Zn,Mg)O (ZMO) thin films doped with Ga (0~0.03 mol%) in the target source were prepared by pulsed laser deposition on c-plane sapphire substrates at 500°C, and the effect of Ga contents on the properties of the electrical, optical and crystal properties of the deposited films was investigated. From X-ray diffraction patterns, ZMO film doped with 0.02 mol% Ga showed crystal structure with c-axis preferred orientation, showing only the (0002) and (0004) diffraction peaks. In contrast, ZMO film doped with Ga=0.03 mol% showed a randomly oriented crystal structure. All the samples were highly transparent, showing the transmittance values of above 85% in the visible region. For all the Ga doped ZMO films, the value of energy band gap was found to be about 3.5 eV, regardless of their Ga contents. From the Hall measurements, the resistivity and the carrier density for the ZMO film doped with 0.01 mol% Ga were about  $5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  and  $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ , respectively.

**Key words** ZnMgO, Ga addition, electrical properties, transparent electrode film.

### 1. 서 론

산화아연은 ZnO로 표현되며 과잉의 아연 또는 산소 공공 (oxygen vacancy)이 도너 역할을 하는 비화학양론적 n형 산화물이다. ZnO는 약 3.37 eV의 넓은 밴드갭 및 상온에서 약 60 meV의 아주 큰 여기자 (exciton) 결합에너지를 가지며 가시영역에서는 높은 투과성과 굴절율을 보이는 물질이다.<sup>1-5)</sup> ZnO 화합물의 여기자 결합에너지는 GaN 화합물 반도체의 약 26 meV에 비해 매우 크다. 이러한 이유로 ZnO는 실온에서도 여기자에 의해 발광현상이 기대될 수 있고, 최근에는 이것에 관한 연구 보고가 있었다.<sup>6,7)</sup> 또한 다른 청색 발광재료에 비해 비교적 낮은 온도에서도 양질의 ZnO를 성장할 수 있는 장점이 있기 때문에 새로운 광전자소자의 개발에서 중요한 상업적인 장점을 가지고 있다.<sup>8,9)</sup> 이와 같은 여러 장점을 지니고 있는 ZnO는 반도체 레이저, 태양전지, 발광소자 등의 여러 광전자 소자에 응용이 기대되고 있으며 플라즈마 (plasma) 등 내환경성과 패터닝을 위한 식각 (etching)

특성이 우수하고 공정의 용이성 등으로 평판 디스플레이의 투명전극용으로도 크게 기대되고 있다.<sup>10)</sup> 최근 특히 주목받고 있는 연구내용으로 ZnO의 밴드 갭을 제어하여 새로운 광전자소자를 개발하였다는 보고가 있으며,<sup>11)</sup> 이와 관련하여 ZnO에 CdO 또는 MgO를 도핑 (doping)하여 밴드갭의 제어가 가능하다는 연구결과가 발표되기도 하였다.

ZnO의 밴드 갭을 더욱 크게 할 수 있다면 현재 태양전지에 활용되고 있는 ZnO 박막층을 대체하여 ZnO층에 의해 흡수되어 전하축적에 영향을 주지 못하는 영역의 에너지를 이용할 수 있게 되어 태양전지의 효율을 높일 수 있는 가능성이 있다. 아울러 ZnO계 이종접합 (hetero-junction) 구조를 가지는 소자를 제작할 수 있는 장점이 기대된다. 그러나 아직 MgO를 혼합하여 만든  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  (ZMO) 박막에 관한 연구는 초기단계이며 그 특성이 명확하게 밝혀져 있지 않다. 더욱이 ZMO에 3족 원소를 추가 도핑하여 캐리어 밀도의 향상을 통하여 특성 개선을 도모한 연구는 매우 초보적인 수준이라 여겨진다.

본 연구에서는 에피택셜 성장 (epitaxial growth)에 이

<sup>†</sup>E-Mail : kj.suh@samsung.com

용되고 있는 c면 사파이어 (sapphire) 기판을 사용하여, 펄스 레이저 증착법 (pulsed laser deposition; PLD)으로 ZMO 박막에 3족 원소인 Ga 원소를 첨가하여 첨가량에 따른 결정학적, 광학적 및 전기적 특성을 각각 조사하였다.

## 2. 실험 방법

Ga 원소가 첨가된 ZnMgO (ZMO) 박막을 증착하기 위하여 본 연구에서 이용한 펄스 레이저 증착 장치의 개략적인 모형을 Fig. 1에 나타내었다. 박막 증착을 위한 반응실 내의 진공은 터보 펌프와 로타리 (rotary) 펌프를 이용하여 초기진공 약  $1 \times 10^{-6}$  Torr를 유지하였다. Ga 첨가된 ZMO 박막의 증착에는 ArF 레이저 (파장 193 nm)를 이용하였으며 레이저 빔은 집속렌즈를 통해 증착용 챔버 내로 도입되었다. 균일한 조성의 막을 얻기 위해 증착 중에는 Ga이 첨가된 ZMO 원료 타겟 (target)을 회전시켰다. 타겟은 ZnO(순도: 99.999%)와 MgO(순도: 99.99%), Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(순도: 99.99%) 분말을 섞어 소결한 원형 디스크를 이용하였으며 박막조성의 변화를 위하여 타겟의 조성을 변화시켰으며 이때 Mg의 타겟내 조성은 0.02 mole% ( $\gamma_{Mg}=0.02$ 로 표시함)로 고정하였다. Mg의 타겟 조성을 0.02 mol%로 고정한 것은 예비 실험 결과 가장 우수한 결정특성을 나타내었기 때문이다. 또한 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 타겟 조성은 0~0.03 mol% ( $\gamma_{Ga}=0\sim 0.03$ )으로 변화시킨 후 특성변화를 조사하였다. 본 실험에서 박막 물질의 조성을 타겟 조성으로 나타낸 것은 박막 형성 후 박막 내 조성을 분석한 결과 4성분계의 여러 화합물질의 존재와 Ga 물질의 화학적 반응성에 미루어 박막내에서 균일하고, 정확한 조성을 얻기가 어려웠기 때문에 타겟 조성으로 정확히 표현하고자 하였다. 박막 성장 중의

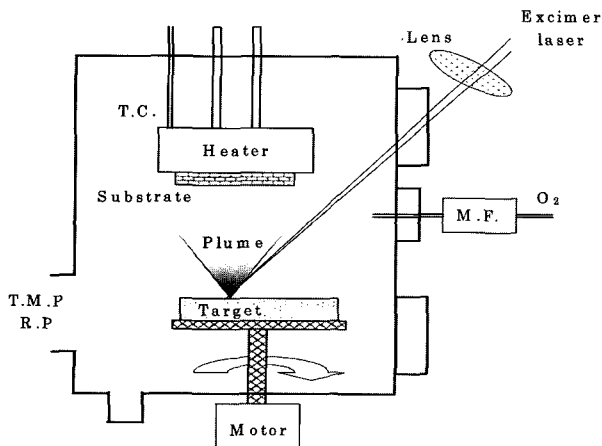


Fig. 1. PLD system for the growth of Ga-doped ZMO thin films.

Table 1. Deposition conditions of Ga-doped ZnMgO (ZMO) thin films grown by PLD.

광원	ArF 레이저(파장=193 [nm])
에너지	약 2 [J/cm <sup>2</sup> ]
반복 주기	10 [Hz]
타겟 (타겟 조성)	ZnO+MgO+Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 소결 디스크 타겟 Mg ( $\gamma_{Mg} = 0.02$ mol% 고정), Ga ( $\gamma_{Ga} = 0\sim 0.03$ mol%)
기판	c면 사파이어 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
타겟 기판간 거리	70 [mm]
기판 온도	500 [°C]
증착 압력	산소 분위기 $9 \times 10^{-5}$ [Torr]
성장 시간	120 [min]

기판 온도는 500°C로 유지하였고, 챔버 내에 약 1 sccm의 산소를 도입하였으며 증착시 압력은 약  $9 \times 10^{-5}$  Torr로 유지되도록 하였다.

Ga 첨가된 ZMO 박막의 결정구조와 표면 상태는 X선 회절 분석 (X-ray diffractor; XRD) 및 원자 현미경 (atomic force microscopy; AFM)을 이용하여 조사하였다. 증착된 박막의 광학적 특성은 이중빔 스펙트로메타 (double beam spectrometer)를 이용하여 측정하였다. 또한 박막의 전기적 특성은 Keithley 224를 이용하였으며 Van der Pauw 방법에 의한 홀 측정(Hall measurement)으로 Ga 첨가량에 따른 캐리어 (carrier) 밀도를 조사하였다. Table 1에는 본 실험에서 적용한 Ga 도핑된 ZMO 박막의 증착조건을 요약하였다.

## 3. 결과 및 고찰

결정학적인 이론에 따르면 ZnO가 육방정계의 구조를 가지고 있는 것에 반해 MgO는 입방정계의 구조를 가지고 있으며, 결정화 공정 중에 Mg 또는 Ga의 조성이 커지면 결정구조에 변화가 일어날 가능성이 있다. 이종 (hetero) 접합 구조를 가지는 광전자소자에 응용하기 위해서는 결정구조의 변화 없이 밴드갭만 변화시킬 수 있어야 한다. 본 연구에서는 공정변수로서 ZMO 박막 내의 Ga의 타겟 조성을 0 mol%에서 0.03 mol%로 변화시켜 가면서 박막을 제작하였으며, 결정구조를 관찰하기 위하여 XRD 분석을 실시하였다.

Fig. 2에서는 Ga의 타겟 조성 변화에 따른 XRD 피크의 변화를 보여주고 있다. 측정 결과 Ga의 조성이 0.02 mol%까지는 ZMO(0002) 피크만이 주로 관찰되어 c축으로 우선 배향 (preferred orientation)된 결정구조를 나타낸다. 그러나 Ga 첨가량 0.03 mol%에서는 ZMO(1120) 피크가 관찰되어 우선 배향이 사라지는 경향을 보여준

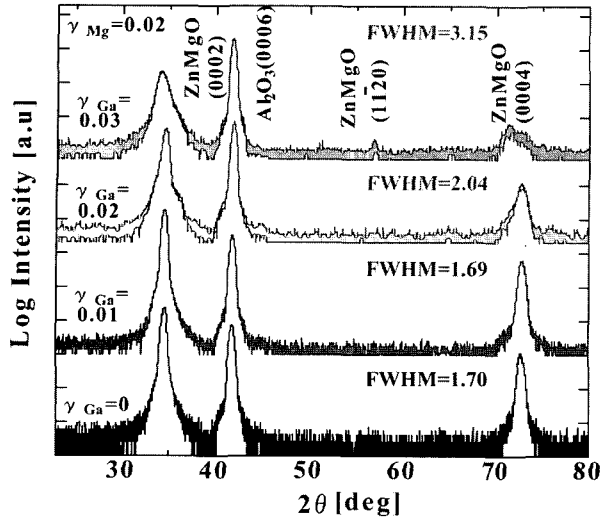


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Ga doped ZMO thin films with varying Ga contents.

다. 이러한 사실은 Ga를 0.02 mol% 까지 첨가하여도 ZMO의 결정구조가 육방정계를 유지한다는 것을 나타내고 있으며 0.03 mol% 첨가한 경우 결정성장시 c축 결정방위에 비해 a축과 b축 결정면에서의 성장속도가 커질 수 있음을 의미한다. 각각의 Ga 조성에 따른 증착 박막의 XRD 회절 피크로부터 얻어진 반치폭 (full width at half maximum; FWHM)은 Ga 조성이 0.01 mol%에서 0.03 mol%로 증가함에 따라 FWHM 값은 1.69°에서 3.15°로 크게 증가하여 결정성이 나빠지는 경향을 나타낸다. 이러한 결과에 대해 하나의 가능성 있는 원인으로서는 XRD 패턴에서 보여 주듯이 0.03 mol%의 높은 농도에서 ZnMgO(1120) 결정상의 생성에 기인하거나 또한 3족 원소인 Ga이 박막 증착 중에 2족 원소인 Zn 또는 Mg에 치환되는 과정에서 공공(vacancy) 및 전위(dislocation) 등의 결정 결함을 증가시키기 때문으로 사료된다.

Ga 도핑된 ZMO 박막의 표면 상태를 관찰하기 위해 AFM 측정을 실시하였다. AFM 분석 결과 Ga 조성을 0.01 mol%에서 0.03 mol%까지 첨가량을 증가시킬 경우 Ga이 첨가된 ZMO 박막의 RMS (root mean square) 값은 약 14.9 nm에서 3.49 nm로 크게 감소하여 박막 표

면 거칠기의 개선을 가져온다. 일반적으로 박막 형성시 표면형상은 증착시 기판온도, 증착속도, 증착압력 및 물질의 활성화 정도 등에 크게 좌우 된다. 본 실험에서는 기판온도와 증착압력을 일정하게 고정하여 (Table 1 참조) 이들 요소에 의한 박막의 표면형상에는 거의 영향을 미치지 않은 것으로 판단된다. 따라서, Ga 첨가량을 증가시킨 경우 반응성이 큰 Ga 물질이 증착 중 박막표면에서 산소와의 활발한 반응에 의해 결정화된 Ga(ZMO) 화합물의 형성을 촉진하여 표면형상이 개선된 것으로 판단된다. Ga 첨가된 ZMO 박막에서 Ga 조성에 따른 AFM 표면 형상과 RMS 값의 변화를 Fig. 3에서 보여주고 있다.

Ga 첨가에 따른 ZMO 박막의 광학적 특성을 조사하기 위해 광 투과도 특성을 실온에서 측정하였다. Fig. 4에는 ZMO 박막에 첨가된 Ga 조성에 따라 광 투과도의 변화를 보여주고 있다. Ga의 조성에 관계없이 증착된 박막은 가시광 영역 (400~800 nm)에서 85% 정도의 비교적 양호한 광 투과특성을 보이고 있으며 박막의 두께가 약 150 nm 정도로 얇아서 간섭현상은 나타나지 않았다. 광흡수단의 경우는 Ga 조성에 관계없이 약 320 nm의 거의 일정한 파장(에너지)을 나타내었다. 이러한 결과는 Ga 도핑된 ZMO 박막의 경우 Ga 조성 (0~0.03 mol%)에 관계없이 증착된 박막의 에너지 밴드 갭의 크기에는 거의 영향을 미치지 않고 있는 사실을 설명하고

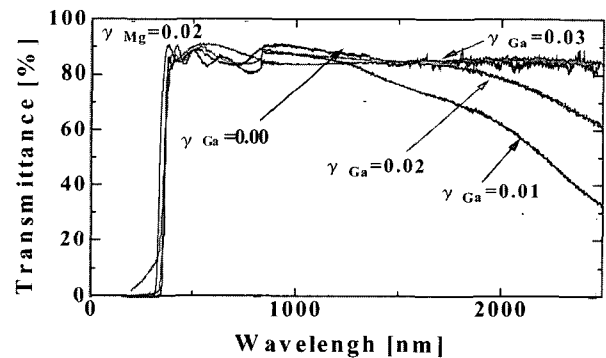


Fig. 4. Optical transmittances of ZMO thin films doped with Ga contents of 0.01, 0.02 and 0.03 mol%.

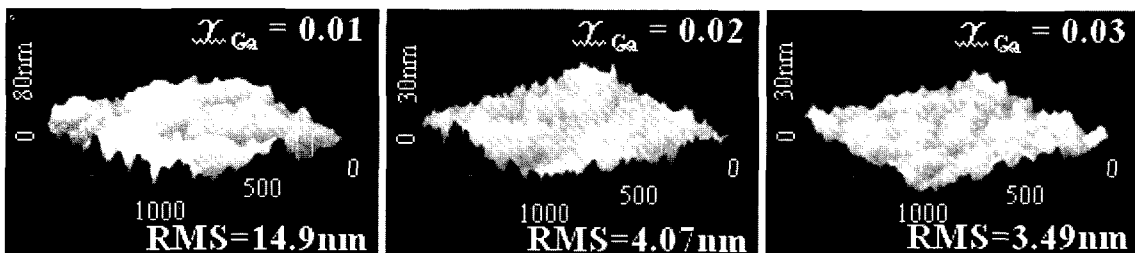


Fig. 3. AFM surface images and RMS values for the Ga-doped ZMO films.

있다. 광학특성 측정을 통해 얻어진 Ga 첨가된 ZMO 박막의 투과율을 이용해서 광학적 밴드갭을 추정하였다. 이중빔 스펙트로메터를 이용하여 박막시료의 투과율, 반사율을 측정하였으며 이들 값들로부터 흡수계수  $\alpha$ 를 정할 수 있다.<sup>12)</sup> 직접 반도체의 경우 에너지 밴드 갭 ( $E_g$ )은 광 흡수계수의 제곱 그래프에서 얻어진 근사값인  $\alpha^2 = (h\nu - E_g)$  관계식으로 정하였으며 Ga 조성에 관계없이 약 3.5 eV를 나타내어 상온에서 ZnO 박막의 에너지 밴드 갭인 약 3.3 eV에 비해 다소 증가하였다. 또한 Ga 조성이 0.03 mol%에서 0.01 mol%로 작아질수록 에너지가 낮은 약 1300 nm 이상의 장파장에서 광 투과율이 크게 작아지는 경향을 나타내었다. 이러한 현상에 대해 Ga 조성의 증가에 따라 박막 결정 내에서 결정구조와 캐리어 밀도와 관련이 있을 것으로 보고 홀 측정에 의한 캐리어 밀도를 조사하였다.

Fig. 5는 Ga 첨가량에 따른 전기 저항율과 캐리어 밀도를 조사한 그래프이다. ZMO 박막에서 Ga 첨가량이 0.03 mol%에서 0.01 mol%로 감소할수록 전기 저항율은 약  $2 \times 10^{-2}$ 에서  $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 저항율이 크게 감소한다. Ga 도핑량 0.01 mol%에서 캐리어 밀도는 약  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 의 최대 값을 나타내고 있다.

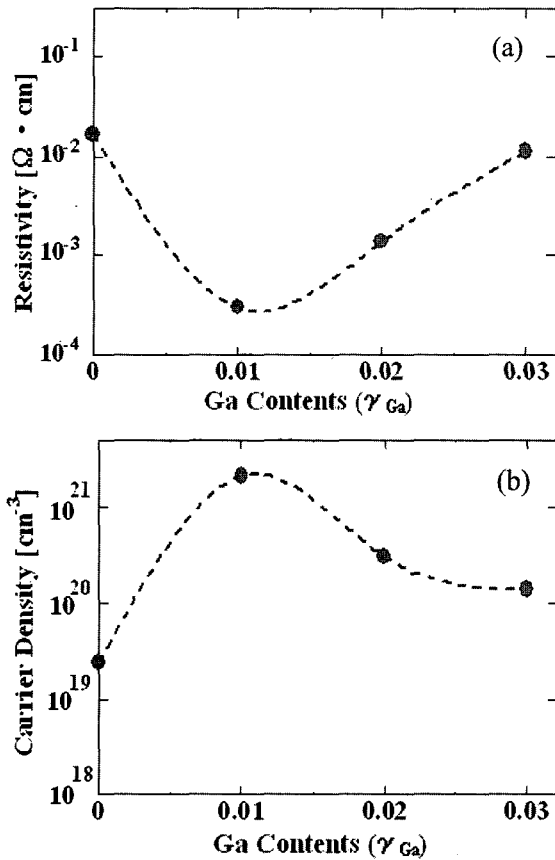


Fig. 5. Resistivities and carrier densities of Ga doped ZMO films at various Ga contents.

전기 저항율과 캐리어 밀도를 측정된 결과로부터 Fig. 4에서 확인된 광 투과율은 전기 전도율이 증가 (전기 저항율이 감소)하고 캐리어 밀도가 증가할 경우 단파장에서는 Ga 도핑된 ZMO 박막의 투과율은 거의 일정한 값을 보여주고 있다. 그러나 광 에너지가 낮은 장파장에서는 Ga 첨가량이 0.01 mol%로 감소한 경우 전기전도도가 증가하고 광 투과율은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 결과는 전기전도도가 좋은 금속의 경우 장파장에서 반사율이 증가 (광 투과율이 감소)하는 결과와 잘 일치하고 있다.<sup>13)</sup>

본 연구에서 Ga 첨가된 ZMO 박막의 캐리어 source는 치환된 Ga 원소로 생각된다. Ga 원소의 첨가량이 증가함에 따라 ZMO 박막 결정의 Zn과 Mg 원자 자리에 Ga 원소가 치환되는 과정에서 2가지 현상을 생각할 수 있다. 하나는 Ga이 타 원소 (Zn, Mg) 자리에 치환될 때 공공이나 전위 등의 결정결함이 발생하여 (Fig. 2의 XRD 결과 고찰에서 설명) 캐리어의 수를 감소시키거나 또는 Ga이 타 원소 자리에 정확히 치환되기 보다는 오히려 Ga 원소가 산소, Zn, Mg 등과 결합하여 새로운 Ga계 화합물을 형성함으로써 캐리어가 오히려 약간 감소하는 결과를 가져온 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

투명전극용으로 응용을 위해 펄스레이저 증착법을 이용하여  $500^\circ\text{C}$ 의 기판 온도에서 Ga 도핑된 에피텍셜 ZMO 박막을 성장할 수 있었다. ZMO 박막에 Ga 첨가량이 0.02 mol%까지는 박막의 결정구조가 육방정계를 가지며 c축으로 우선 배향된 구조를 나타내었다. Ga 조성이 0.03 mol%로 증가한 경우 ZMO(1120) 회절피크가 나타나 c축 우선 배향이 사라지는 경향을 보여주었다. 증착된 박막의 반치폭 (FWHM)은 Ga 조성이 0.01 mol%에서 0.03 mol%로 증가함에 따라  $1.69^\circ$ 에서  $3.15^\circ$ 로 크게 증가하여 결정성이 나빠지는 경향을 나타내었다. Ga의 조성에 관계없이 ZMO 박막은 가시광 영역에서 약 85% 정도의 광 투과도를 나타낸다. 그러나 1000 nm 이상의 장파장에서는 Ga 도핑량이 0.03 mol%에서 0.01 mol%로 작아질수록 광 투과율은 크게 감소하는 경향을 보여준다. Ga 도핑량 0.01 mol%에서 전기 저항율은  $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 가장 작고, 캐리어 밀도는 약  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 의 최대값을 나타낸다.

#### 참 고 문 헌

1. D. G. Thomas, J. Phys. Chem. Solids, **15**, 86 (1960).
2. Y. S. Park, C. W. Litton, T. C. Collins and D. C. Reynolds, Phys. Rev., **143**, 512 (1966).
3. Z. K. Tang, P. Yu, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A.

- Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Solid State Commun.*, **103**, 459 (1997).
4. Y. Chen, D. M. Bangnail, H. Koh, K. Park, K. Hiraga, Z. Zhu and T. Yao, *J. Appl. Phys.*, **84**, 3912 (1998).
  5. D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell and W. C. Harsch, *Phys. Rev., B* **60**, 753 (1999).
  6. D. M. Bagnail, Y. F. Chen, Z. Zhu, T. Yao, S. Koyama, M. Y. Shen and T. Goto, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2230 (1997).
  7. J. J. Suh, *J. Microelectronic & Packaging Soc.*, **12**(1), 73 (2005).
  8. W. I. Park, S. An, G. Yi and H. M. Jang, *J. Mater. Res.*, **16**, 1358 (2001).
  9. V. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers and I. W. Boyd, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2963 (1994).
  10. T. Omata, N. Ueda, K. Ueda and U. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 1077 (1994).
  11. A. Ohtomo, M. Kawasaki and T. Koida, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2466 (1998).
  12. R. Katouda, *Semiconductor Evaluation Technology, Sangyotosyo* p. 168 (1989).
  13. D. Jiles, *Introduction to the Electronic Properties of Materials*, Chapman & Hall Publishing, p. 13 (1995).