

마그네트론 스퍼터링법으로 제작된 GZO 투명전도막의 전기적 및 광학적 특성

(Electrical and Optical Properties of the GZO Transparent Conducting Layer Prepared by Magnetron Sputtering Technique)

노임준* · 김성현 · 신백균 · 이경일 · 김선민 · 조진우**

(Im-Jun No · Sung-Hyun Kim · Paik-Kyun Shin · Kyung-Il Lee · Sun-Min Kim · Jin-Woo Cho)

요 약

본 논문에서는 rf 마그네트론 스퍼터링 기술을 이용하여 코닝 글라스 기판 위에 갈륨이 도핑된 산화아연(GZO)을 투명 전도막으로 제작하여 그 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다. GZO 박막의 제작은 Zn : 97[wt%], Ga₂O₃ : 3[wt%]의 GZO 세라믹 타겟을 이용하였으며, 기판온도 및 산소압력과 같은 증착조건을 변화시키며 증착하였다. 본 연구에서 제작된 GZO 박막중 기판온도 200[°C], Ar 50[sccm], O₂ 5[sccm], rf power 80[W] 및 증착압력 5[mtorr]의 조건에서 제작된 박막에서 가시광 영역에서 90[%] 이상의 높은 가시광 투과율, 2.536×10^{-4} [$\Omega \cdot \text{cm}$]의 비저항, 7.746×10^{20} [cm^{-3}]의 캐리어 농도 및 31.77[$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$]의 캐리어 이동도로 가장 좋은 전기적 특성이 관찰되었다.

Abstract

Transparent conducting gallium-doped zinc oxide (GZO) thin films which were deposited on Corning glass substrate using an Gun-type rf magnetron sputtering deposition technology. The GZO thin films were fabricated with an GZO ceramic target (Zn : 97[wt%], Ga₂O₃ : 3[wt%]). The GZO thin films were deposited by varying the growth conditions such as the substrate temperature, oxygen pressure. Among the GZO thin films fabricated in this study, the one formed at conditions of the substrate temperature of 200[°C], Ar flow rate of 50[sccm], O₂ flow rate of 5[sccm], rf power of 80[W] and working pressure of 5[mtorr] showed the best properties of an electrical resistivity of 2.536×10^{-4} [$\Omega \cdot \text{cm}$], a carrier concentration of 7.746×10^{20} [cm^{-3}], and a carrier mobility of 31.77[$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$], which indicates that it could be used as a transparent electrode for thin film transistor and flat panel display applications.

Key Words : ZnO, TCO, GZO, Sputtering

* 주저자 : 인하대학교 전기공학과 박사과정
** 교신저자 : 전자부품연구원 그린에너지센터 · 센터장
Tel : 032-860-7402, Fax : , E-mail : baron@keti.re.kr
접수일자 : 2009년 12월 30일, 1차심사 : 2010년 1월 4일, 심사완료 : 2010년 1월 18일

1. 서 론

투명 전도성 산화막(Transparent Conducting Oxide; TCO)으로 표준화된 ITO(Indium Tin Oxide)는 낮은 비저항과 가시광선 영역에서 높은 투과도를 가지는 우수한 전기-광학적 특성으로 평판디스플레이 소자, 태양전지 소자, 광센서 소자 등 광전자 소자에 널리 사용되고 있다. 그러나 인듐의 고가에 따른 생산단가의 증가와 전자 소자 공정 시 수소 플라즈마 노출에 대한 화학적 불안정으로 전기-광학적 특성이 저하되는 단점들로 인해 현재 ITO를 대체할 재료개발 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 그 중 ZnO(Zinc oxide)는 전기적 특성, 광학적 특성 및 플라즈마에 대한 내구성이 우수하고, 가격이 비교적 저렴하여 새로운 TCO로서 주목받고 있다. ZnO는 넓은 밴드갭(3.4[eV]), 무독성, 그리고 가시광선 영역에서의 높은 광학적 투과도 특성과 60[meV]의 높은 여기자 결합 에너지를 가지는 육방정계 울자이트(hexagonal wurtzite) 결정구조를 가지는 II-VI족 화합물 반도체이다[2-3]. 통상적으로 ZnO 박막은 $\sim 10^{21}[\text{cm}^{-3}]$ 의 전자 농도를 갖는 n-type 반도체 특성을 보이고, III족 금속원소인 Al, Ga 및 In 등의 불순물을 첨가하면 TCO로서 우수한 전기-광학적 특성과 안정성을 나타낸다[4-5]. ZnO 박막은 화학 기상증착(Cheical Vapor Deposition; CVD), 스퍼터링(Sputtering), 분자선 에피택시(Molecular Beam Epitaxy; MBE), 및 펄스레이저 증착 (pulsed laser deposition; PLD) 등 다양한 공정기술로 제작될 수 있다[6]. 본 연구에서는 Gun-type rf 마그네트론 스퍼터링 공정기술을 이용하여 GZO TCO 박막을 증착하였다. 스퍼터링 공정기술은 물리적 기상증착 기술로서 막 두께가 균일하고 대면적화가 가능하며 증착시 증착물의 조성을 바꿀 수 있는 장점들을 가지고 있어, 표준반도체 공정 및 평판디스플레이 호환공정으로 자리 잡고 있으며, 최근 주목받고 있는 평판디스플레이 호환 공정에서는 저온 공정이 대두되고 있다. 본 논문에서는 상기 공정기술로 GZO 박막을 제작하였고, 증착 조건변화에 따른 GZO 박막들의 구조적, 전기-광학적 특성을 연구하였으며, Sputtering 기술을 이용하되, 저온공정을 통해 우수한 특성을 갖는 투명 전도막의 가

능성을 제시하였고 이는 차후 ITO를 대신할 투명 전도성 산화막으로 응용이 가능함을 확인하였다.

2. 본 론

2.1 실 험

2.1.1 GZO 박막의 제작

시편 제작에 사용된 기판인 코닝 글라스를 Acetone, Ethanol, Decorex, DI-water 순서로 각각 10분씩 초음파 세척기로 세정초음파와 N_2 가스를 사용하여 1차 건조시킨 후 70[$^{\circ}\text{C}$] 오븐에서 30분 동안 2차 건조하였다. 본 연구에서는 Gun-type rf 마그네트론 스퍼터링 기술을 이용하였다. 세척을 마친 기판은 스퍼터의 로드락 챔버를 이용하여 메인 챔버의 기판홀더에 장착되었다. 챔버각각의 타겟 홀더에는 순도 99.99[%]의 GZO 타겟(Zn : 97[wt.%], Ga_2O_3 : 3[wt.%])을 설치하였고, 초기 공정 압력은 $2 \times 10^{-6}[\text{torr}]$ 의 고진공을 유지하였다. 공정중 기판과 타겟의 거리는 62~110[mm]까지 거리를 바꿔가며 두 간격차에 의한 특성을 연구하였다. Power는 80[W]로 고정하였으며, 모든 GZO 박막의 두께는 200[nm]로 하였다. 샘플은 Type-A와 Type-B로 나누어 제작하였다. Type-A는 Ar 50[sccm]에서 기판 온도를 변화시켜 제작하였고 Type-B는 Ar 50[sccm]과 O_2 5[sccm]에서 기판 온도를 변화시켜 제작하였다.

2.1.2 GZO 박막의 분석

AZO 박막의 두께는 FE-SEM을 사용하여 측정하였고, 표면형태와 거칠기는 AFM(Atomic Force Microscopy)을 사용하여 측정하였으며, 성장방향과 결정구조는 XRD(X-Ray Diffraction)를 사용하여 측정하였다. 광학적 특성을 관찰하기 위해 UV/Visible Spectroscopy를 사용하여 200~800[nm]의 가시광선 파장범위에서 투과도 특성을 측정하였다. 전기적 특성을 관찰하기 위해 면저항 측정 장치를 이용하여 면저항, 전기 전도도, 저항을 측정하였고, 비저항, 캐리어 농도, 그리고 홀 이동도는 Van der Pauw법을 적용한 Hall effect measurement system(ECOPIA HMS-3000)을

사용하여 실온에서 측정하였다. 또한, 박막의 일함수를 Kelvin probe microscopy를 이용하여 측정하였다.

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 GZO 박막의 구조적 특성

그림 1은 Type-A 샘플에 관한 XRD 분석 결과로서 기판 온도는 23[°C], 100[°C], 200[°C], 300[°C]로 각각 변화시켜 제작된 GZO 박막의 XRD 패턴과 반폭치(Full Width Half Maximum, FWHM)을 나타내었다. XRD 패턴을 통해 알 수 있듯이 제작된 GZO 박막의 우수한 c-축 배향성을 확인할 수 있었다. 또한 공정 변수가 각기 다른 GZO 박막간의 배향성과 결정성의 정확한 비교는 통상적인 ZnO의 회절각 $2\theta = 34.45^\circ$ (002) 피크와 FWHM을 조사하여 수행하였다. GZO 박막의 배향성을 조사한 결과, 기판 온도 100[°C]에서 강한 (002) 피크를 나타내었으며 온도가 증가할수록 차츰 감소하는 것을 확인하였다. 이것은 기판 온도의 박막 성장에 대한 2가지 영향으로 생각할 수 있다. 첫째는 기판 온도의 증가는 표면에서 아연과 산소가 각각 1 : 1의 비율로 결합하기 위해 필요한 에너지를 열에너지의 형태로 충분히 제공하여 ZnO 박막이 고온에서 조성비가 잘 맞게 되고, 둘째로 기판 온도를 증가시킬 경우 열에너지의 공급으로 인해 주위의 산소와 반응을 촉진시키게 되어 증착 속도가 증가하게 된다[7]. 하지만 100[°C] 이후부터 피크의 감소는 과잉 열에너지로 인한 아연과 산소의 결합비율 불균형과 지나친 산소와의 반응으로 보인다. 또한 온도에 대한 반폭치를 나타낸 그래프를 통해 반폭치가 100[°C]까지 증가한 후 그 이후부터 차츰 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 반폭치가 특정방향의 결정크기에 대해 반비례하므로 100[°C] 이후부터 결정성이 증가된다는 사실을 알 수 있다.

그림 2는 Type-B의 샘플의 XRD에 관한 분석 결과로서 기판 온도를 23[°C], 100[°C], 200[°C], 300[°C]로 각각 변화시켜 제작된 XRD 패턴과 반폭치를 나타내었다. 기판 온도 변화에 따라 다양한 피크가 관찰되었다. Type-A와 마찬가지로 100[°C] 온도에서 가장 높은 피크가 관찰되었다. 또한 (002) 피크에 대한 2θ 의 반폭치 값은 다양한 변화를 보였다. 특히 200[°C]에서 가장

큰 결정성을 갖는 것을 확인할 수 있다. 결과적으로 본 연구에서 200[°C]의 기판 온도가 가장 최적의 온도인 것을 알 수 있다.

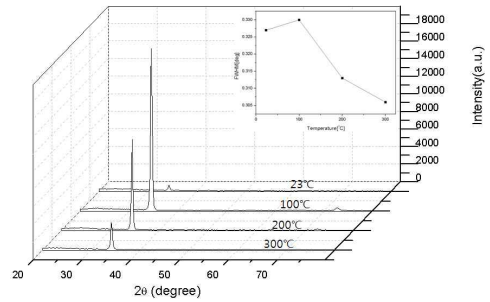


그림 1. Type-A의 기판 온도의 변화에 따라 성장된 GZO 박막의 XRD 패턴과 기판 온도의 변화에 따른 FWHM 곡선

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the GZO thin films grown at different substrate temperatures of Type-A and the FWHM as a function of substrate temperature

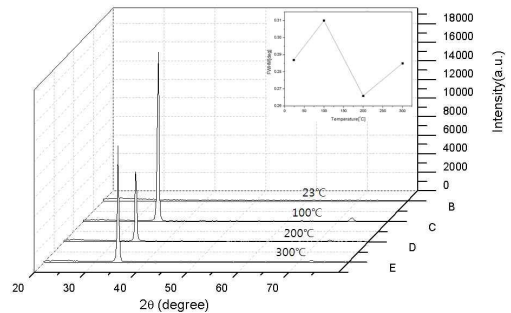


그림 2. Type-B의 기판 온도의 변화에 따라 성장된 GZO 박막의 XRD 패턴과 기판 온도의 변화에 따른 FWHM 곡선

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the GZO thin films grown at different substrate temperatures of Type-B and the FWHM as a function of substrate temperature

2.2.2 GZO 박막의 광학적 특성

그림 3은 GZO 박막의 광학특성을 나타낸 것으로 가시광선 파장범위에서 투과율을 측정하였다. 기판 온도 변화에 따른 대부분의 GZO 박막은 평균 90[%] 이상의 높은 가시광 투과율을 보였다. 이는 향후 투명 반도체 소자를 제작함에 있어서 굉장히 좋은 이점으로 작용할 것이다.

2.2.3 GZO 박막의 전기적 특성

GZO 박막의 비저항, 캐리어 농도 및 홀 이동도와 같은 전기적 성질을 Van der Pauw 법을 적용한 Hall Effect Measurement System을 사용하여 실온에서 측정하였다. 아래 그림 4 (a)는 Type-B의 기판과 타겟 사이 간격변화에 의해 증착된 박막의 전기적 특성을 나타내었고 그림 4 (b)는 Type-B의 챔버내 공정압력 변화에 의한 박막의 전기적 특성이다.

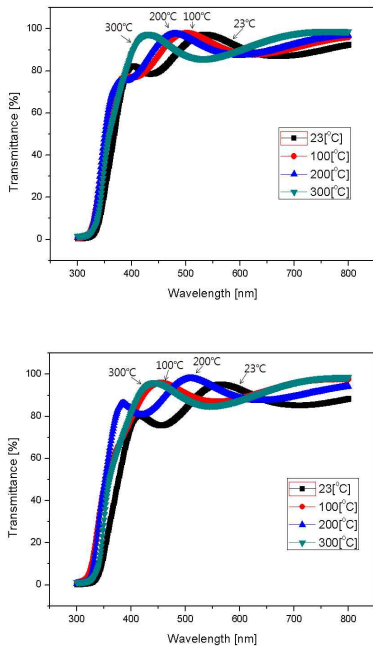


그림 3. Ga : ZnO 박막의 가시광 영역에서의 광투과율 : Type-A(위), Type-B(아래)
 Fig. 3. Optical transmittance in visible region of the Ga : ZnO thin films : Type-A(Top), Type-B(bottom)

2.2.3 GZO 박막의 전기적 특성

그림 4 (a)를 통해 기판과 타겟 사이의 거리 62[mm]일 때 가장 좋은 특성을 보이는 것을 알 수 있었다. 기판과 타겟 간격이 가까워짐에 따라 플라즈마 밀도가 높아져 양질의 박막이 증착된 결과로 판단된다. 그림 4 (b)에서 공정압력이 5[mtorr]였을 때 가장 낮은 비저항 특성을 보이는 것을 확인할 수 있다. 그림 5 (a)는 Type-A의 기판온도변화에 따른 전기적 특성을 나타내었다. 그림 5 (b)는 Type-B의 기판온도변

화에 따른 전기적 특성변화를 나타내었다. 그림을 통해 Type-A와 Type-B 모두 비저항이 200[°C]까지 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 비저항의 감소는 결정 크기에 의한 결정입계 산란(Grain Boundary Scattering)의 영향으로 생각된다. 그러나 200[°C] 이후부터 다시 증가하는 경향성을 보였다.

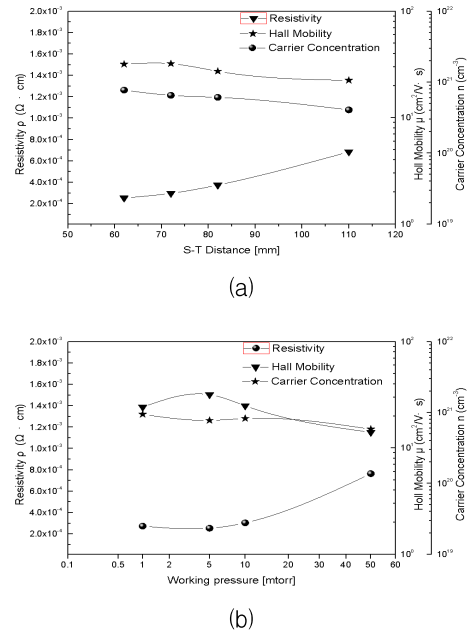


그림 4. Type-B의 전기적 특성 (a) 기판과 타겟 사이 간격변화에 의한 전기적 특성 (b) 공정압력 변화에 따른 전기적 특성
 Fig. 4. Electrical properties of Type-B (a) Electrical properties by distance control of between substrate and target (b) Electrical properties by control of working pressure

그 이유는 기판온도의 증가와 함께 세척 후에도 기판 표면에 남아있던 불순물의 증가와 이온화된 불순물과의 산란 때문으로 생각된다[8-9]. Type-A의 경우 가장 우수한 전기적 특성을 보이는 GZO 박막의 경우 (비저항 : $3.194 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$, 캐리어 농도 : $8.011 \times 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$, 홀 이동도 : $24.4 [\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$)을 확인할 수 있었다. Type-A에 비해 Type-B의 전기적 특성이 조금 더 우수한 것을 확인할 수 있다. 이는 GZO 박막의 산소공공의 변화 때문으로 판단된다. 산소분위기 가스의 주

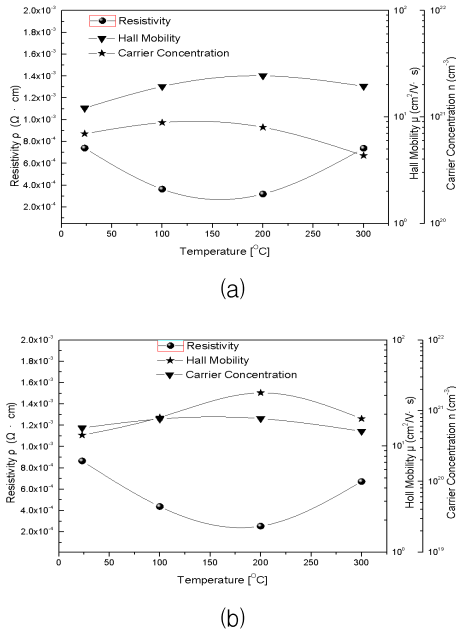


그림 5. 기판 온도변화에 따른 전기적 특성
(a) Type-A의 전기적 특성
(b) Type-B의 전기적 특성

Fig. 5. Electrical properties as a function of the substrate temperature
(a) Electrical properties of Type-A
(b) Electrical properties of Type-B

입은 증착된 박막내의 산소공공을 증가시켜 자유전자 수의 증가로 인한 낮은 비저항의 결과를 나타낸다. 또한 그림을 통해 비저항의 감소 및 증가에 따라 홀 이동도와 캐리어 농도의 변화를 확인할 수 있다. Type-B의 경우 가장 우수한 전기적 특성을 보이는 GZO 박막의 경우(비저항 : $2.536 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$, 캐리어 농도 : $7.746 \times 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$, 홀 이동도 : $31.77 [\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$)인 것을 확인할 수 있다. 그림 6은 Type-A와 Type-B의 온도 변화에 따라 성장된 AZO 박막의 일함수를 Kelvin probe를 이용하여 측정한 결과를 나타내었다. 이는 기존 상업용 TCO인 ITO의 일함수 4.9~5.2[eV]와 유사한 일함수 값을 갖는 것을 알 수 있다.

3. 결론

본 연구에서는 Gun-type rf 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 GZO 박막을 200[nm]의 두께로 Type-A

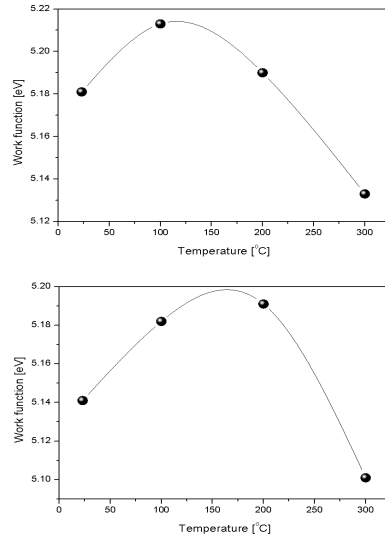


그림 6. Type-A(위)와 Type-B(아래) 온도변화에 따른 일함수의 변화
Fig. 6. Variation of the work function : (Top) as a function of sample type-A, (bottom) as a function of sample type-B

와 Type-B로 나누어 온도변화에 따라 증착시켜 구조적, 전기적, 광학적 특성들을 조사하였다. XRD 분석 결과, (002)방향의 우세한 c-축 배향성을 갖는 육방정계 울자이트(hexagonal wurtzite) 결정구조를 나타내었다. 또한 반폭치를 통해 200[°C]의 기판온도에서 가장 큰 결정크기를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다. UV/Visible Spectroscopy를 통해 가시광선 파장범위에서 측정된 투과율이 평균 90[%] 이상을 나타냄으로써 투명 전도막으로서 이용함에 충분하다는 것을 확인하였다. 또한 Type-B의 기판온도 변화에 따라 증착된 GZO 박막의 경우 200[°C]에서 (비저항 : $2.536 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$, 캐리어 농도 : $7.746 \times 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$, 홀 이동도 : $31.77 [\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}]$)의 대단히 우수한 전기적 특성을 확인할 수 있었다. GZO 박막의 일함수 측정결과 ITO와 유사한 일함수 값을 갖는 것으로 확인되었다. 본 연구를 통해 스퍼터링 기술을 이용한 GZO 박막이 기존 투명전도막 시장의 대부분을 차지하고 있는 ITO를 대체할 수 있는 TCO로서 충분한 가능성이 있는 것을 확인하였고, 향후 저온 공정이 요구되는 평판디스플레이 공정이나 센서등의 응용 가능성이 충분한 것으로 판단된다.

References

- [1] 김봉석, 김응권, 김용성, "Al Doped ZnO 박막의 열처리에 따른 태양 전지용 투명전도막 특성", Journal of the Korean Ceramic Society, 9호, 제 43권, pp. 532-536, 2006.
- [2] Simon L. King., J.G.E. Gardeniers., "Pulsed-laser deposited ZnO for device applications.", Applied surface science, vol. 96-98, pp.811-818, 1996.
- [3] Y.L. Liu., Y.C. Liu., "Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO films grown by cathodic electro-deposition on Si substrates", Applied physics B, vol. 322, no. 1, pp. 31-36(6), 2000.
- [4] Xuhu.Yu., et al., "Thickness dependence of properties of ZnO:Ga films deposited by rf magnetron sputtering", Appl.Surf.sci, vol. 245, pp. 310-315, 2005.
- [5] R.J.Hong., et al., "Studies on ZnO:Al thin films deposited by in-line reactive mid-frequency magnetron sputtering", Appl.Surf.Sci, vol. 207, pp. 341-350, 2003.
- [6] Zhai. Jiwei, Zhang Liangying., "The dielectric properties and optical propagation loss of c-axis oriented ZnO thin films deposited by sol gel process," Ceramics international, vol. 26, no. 8, pp. 883-885(3), 2000.
- [7] 김영진, 권오준, "고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 ZnO박막의 기판에 따른 효과", 센서학회지, 제 5권, 제 6호, PP. 66-73, 1996.
- [8] T.Minami., H.Sato., K.Chashi., T. Tomofuji and S. Takata., "Conduction mechanism of highly conductive and transparent zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering", J. Crystal. Growth, vol. 117, pp 370-374, 1992.
- [9] Sang-Moo PARK., Tomoaki Ikegami., Kenji Ebihara., Paik-Kyun Shin., "Structure and properties of transparent conductive doped ZnO films by pulsed laser deposition", applied surface science, vol. 253, pp. 1522-1527, 2006.

◆ 저자소개 ◆



노임준(魯林俊)

1979년 1월 3일생. 2006년 명지대학교 전기공학과 졸업. 2008년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2008년~현재 동 대학원 전기공학과 박사과정.
Tel : (032)860-7393
Fax : (032)863-5822
E-mail : oknhij@hotmail.com



김성현(金成鉉)

1974년 9월 25일생. 1997년 서울시립대학교 제어계측공학과 졸업. 2000년 동 대학원 제어계측공학과 졸업(석사). 2000~2002년 미래로시스템. 2002년~현재 전자부품연구원 선임연구원.
Tel : (031)789-7462
Fax : (031)789-7469
E-mail : shkim@keti.re.kr



신백균(申白均)

1966년 12월 6일생. 1990년 인하대학교 전기공학과 졸업. 1992년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 2000년 Univ. Erlangen-Nuernberg(독일) 대학원 전기공학과 졸업(박사). 2004년~현재 인하대학교 전기공학부 조교수/부교수. 2008년~현재 인하대학교 IT공과대학 부학장. 2008년~2009년 한국조명·전기설비학회 평의원.
Tel : (032)860-7393
Fax : (032)863-5822
E-mail : shinsensor@inha.ac.kr



이경일(李庚一)

1972년 7월 13일생. 1995년 서울대학교 물리학과 졸업. 1997년 서울대학교 물리학과 대학원 졸업(석사). 1997년~현재 전자부품연구원 근무. 책임연구원.
Tel : (031)311-7721
Fax : (031)789-7469
E-mail : leeki@keti.re.kr



김선민(金善敏)

1973년 5월 8일생. 1996년 서울대학교 화학공학과 학사. 1999년 서울대학교 대학원 화학공학과 석사. 2006년 University of Maryland. College park Ph'D 2006~2009년 삼성전자 근무. 2009년~현재 전자부품연구원 근무. 선임연구원.
Tel : (031)311-7721
Fax : (031)789-7469
E-mail : leeki@keti.re.kr

Tel : (031)311-7721
Fax : (031)789-7469
E-mail : leeki@keti.re.kr



조진우(趙鎭佑)

1968년 10월 30일생. 1993년 성균관대학교 재료공학과 졸업. 1995년 성균관대학교 재료공학과 대학원 졸업(석사). 2007년 고려대학교 신소재공학과 대학원 졸업(박사). 1997~1998년 LG금속 중앙연구소 근무. 1999년~현재 전자부품연구원 근무. 센터장.
Tel : (031)311-7721
Fax : (031)789-7469
E-mail : leeki@keti.re.kr

Tel : (031)311-7721
Fax : (031)789-7469
E-mail : leeki@keti.re.kr