

# 기판온도가 GZO 투명전도막의 재료평가지수에 미치는 영향

신현호\* · 정양희\*\* · 강성준\*\*\*

## Effects of Substrate Temperature on Figure of Merit of Transparent Conducting GZO Thin Films

Hyun-Ho Shin\* · Yang-Hee Joung\*\* · Seong-Jun Kang\*\*\*

### 요약

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 기판 온도에 따른 GZO( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ :5 wt %,  $\text{ZnO}$ :95 wt %) 박막을 유리 기판에 증착하여 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다. XRD측정을 통해 기판 온도에 무관하게 모든 GZO 박막이 c 축으로 우선 성장함을 확인할 수 있었고, 300°C 에서 증착한 GZO 박막이 반각폭 0.38° 로 가장 우수한 결정성을 나타내었다. 기판 온도가 150에서 300°C 로 증가함에 따라 GZO 박막의 비저항은 감소하는 경향을 보인 반면에 가시광 영역에서의 평균 투과도는 크게 영향을 받지 않는 것으로 조사되었다. 300°C 에서 증착한 GZO 박막의 재료 평가 지수가  $2.05 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  로 가장 우수한 값을 나타내었고, 이때 비저항과 가시광 영역에서의 평균 투과도는 각각  $3.72 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  과 87.71 % 이었다. 본 연구를 통해 GZO 박막이 매우 유망한 투명 전도막 재료라는 것을 알 수 있었다.

### ABSTRACT

We prepared GZO ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ :5 wt %,  $\text{ZnO}$ :95 wt %) thin film on glass substrate according to the substrate temperature using the pulsed laser deposition method and investigated electrical and optical properties of the thin film. Through the XRD measurements, their were confirmed that all GZO thin films grew preferentially in c-axis and the GZO thin film deposited at 300°C showed the best crystallinity with a FWHM of 0.38°. As the substrate temperature increased from 150 to 300°C, the resistivity of GZO thin film tend to decrease, while the average transmittance in the visible light region was not significantly affected. The figure of merit of the GZO thin film deposited at 300°C was  $2.05 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , which was the best value, the resistivity and the average transmittance in the visible light region were  $3.72 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  and 87.71 %, respectively. In this study, it was found that GZO thin film is very promising material for transparent conducting thin film.

### 키워드

GZO Thin film, Transparent Conducting Thin Film, Figure of Merit, Resistivity, Transmittance  
GZO 박막, 투명 전도막, 재료 평가 지수, 비저항, 투과도

\* SL 에너지 (shh7983@naver.com)  
\*\* 전남대학교 전기 및 반도체공학과  
(jyanghee@jnu.ac.kr)  
\*\* 교신저자 : 전남대학교 전기 및 반도체공학과  
• 접수일 : 2023. 08. 27  
• 수정완료일 : 2023. 09. 19  
• 게재확정일 : 2023. 10. 17

• Received : Aug. 27, 2023, Revised : Sep. 19, 2023, Accepted : Oct. 17, 2023  
• Corresponding Author : Seong-Jun Kang  
Dept. of Electrical and Semiconductor Engineering, Chonnam National University.  
Email : ferroksj@jnu.ac.kr

## I. 서론

투명 전도막은 태양전지, 평판디스플레이, 발광다이오드와 같은 광전소자의 수요가 증가함에 따라 그 중요성이 날로 커지고 있다[1-2]. 특히, 지구 온난화와 대기 오염 등의 환경 문제 때문에 화석연료에 대한 의존도를 낮추기 위해 신재생 에너지 개발에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있으며, 그 중 태양전지는 가장 빠른 성장을 보이는 분야이다. 결정질 벌크 실리콘을 사용하는 1세대 태양전지는 제조가 쉽고 상대적으로 변환효율은 높아 전체 태양전지 수요의 90% 이상을 차지하고 있지만 높은 가격 부담과 유연성이 없는 단점이 존재한다. 비정질 실리콘 박막을 이용하는 2세대 태양전지는 가격이 저렴하고 유연성을 확보할 수 있어서 큰 주목을 받고 있다[3-4]. 비정질 실리콘 박막 태양전지는 플라즈마를 이용한 PECVD(Plasma Enhancement CVD)법으로 제작하기 때문에 이에 적용되는 투명 전도막도 수소 플라즈마에 대한 화학적 안정성이 요구된다[5].

투명 전도막으로 가장 광범위하게 사용되어온 ITO(In-Sn-O)는 고가의 인듐 사용, 수소 플라즈마에 대한 화학적 안정성이 떨어진다는 문제점 때문에 이를 대체할 새로운 재료를 개발하는 것이 시급한 실정이다. 최근에 Al, Ga과 같은 3족 원소가 도핑된 ZnO는 ITO를 대체할 물질로 많은 주목을 받고 있다[6-8]. 특히, Ga이 도핑된 GZO(Ga-Zn-O) 박막은 Ga-O 결합길이가 Zn-O 결합길이와 유사하여 결정구조 내부의 결함을 줄일 수 있고 수소 플라즈마에 대한 화학적 안정성이 뛰어나 실리콘 박막 태양전지에 응용할 수 있는 유망한 재료로 평가받고 있다[9].

GZO 박막을 제작하는 방법으로는 Sol-gel법[10], 스퍼터링(Sputtering)법[11], 화학 기상 증착(Chemical Vapor Deposition)법[12], 펄스 레이저 증착(Pulse Laser Deposition)법[13] 등 다양한 증착 방법이 사용되고 있다. 이 중 펄스 레이저 증착법은 증착속도가 빠르고 저온 공정이 가능하며 높은 산소분압에서도 고품질의 박막을 제작할 수 있는 매우 유용한 방법이다. 펄스 레이저 증착법으로 산화막을 제작하는 데는 산소 분압과 기판 온도의 영향이 매우 중요하다. 특히, 기판 온도는 기판 표면에 도달한 입자들이 적합한 위치로 이동하는데 필요한 에너지를 제공하기 때문에

박막의 특성을 결정짓는 중요한 요소이다,

본 연구에서는 유리 기판위에 GZO 박막을 펄스 레이저 증착법으로 제작하였다. 그 후 기판 온도에 따른 GZO 박막의 전기적 및 광학적 특성들을 조사하고 이를 바탕으로 재료 평가 지수를 구해 투명 전도막으로서의 응용 가능성을 연구하였다.

## II. 실험방법

펄스 레이저 증착법으로 GZO 박막을 유리 기판(Corning 1737)위에 증착하였다. 박막 성장의 기저면이 기판 오염으로 GZO 박막 성장에 영향을 미칠 수 있으므로 이물질들을 제거하기 위해 초음파 세척기를 이용하여 아세톤(15분)/알코올(15분)/증류수(10분)/증류수(15분) 동안 세척하고 질소 가스로 건조하였다. 펄스 레이저 시스템에서 챔버 내의 초기 진공을  $5 \times 10^{-6}$  Torr 까지 형성하였으며, 타겟( $\text{ZnO}:\text{Ga}_2\text{O}_3 = 95\text{wt}\%:5\text{wt}\%$ )의 지름은 1인치이고 순도는 99.99%이다. 레이저 원으로는 248nm 파장을 갖는 KrF excimer 레이저(Lamda Physics, Compex 205)를 사용하였으며 5Hz 의 반복 주기로 타겟에 조사하였다. 상세한 실험 조건을 표1에 나타내었다.

표 1. GZO 박막의 증착조건  
Table 1. Deposition conditions for the GZO thin films

Deposition Parameters	Conditions
Oxygen Pressure	200 m Torr
Laser Energy Density	2 mJ/cm <sup>2</sup>
Substrate Temperature	150-300 °C
Distance of Target-Substrate	60 mm

GZO 박막의 구조적 특성을 분석하기 위해 X-ray Diffractometer(XRD, Philips, PW 3020)를 이용하였고, 박막의 표면 상태는 Atomic Force Microscope (AFM, Digital Instrument, Nanoscope Multimode IVa)를 사용하였다. 투과도 특성은 UV-vis spectrometer(Varian, Cary-500) 을 이용하여 측정하였다. 또, van der Pauw법을 이용한 Hall effect measurement(Accent, HL5500PC)를 실시하여 GZO 박막의 전기적 특성을 조사하였다.

### III. 결과 및 논의

그림 1은 기판 온도를 변화시켜 가며 측정한 GZO 박막의 투과도 곡선을 나타낸 것이다. 그림 1에서 보듯이, 기판온도가 150에서 300°C로 증가함에 따라 투과도 곡선이 단파장 영역으로 이동하는 청색 편이(blue-shift)현상이 관찰되었다. 가시광(400~800 nm) 영역에서의 평균 투과도는 기판 온도에 따라 큰 차이를 보이지 않았으며 모두 85% 이상의 우수한 값을 나타내었다.

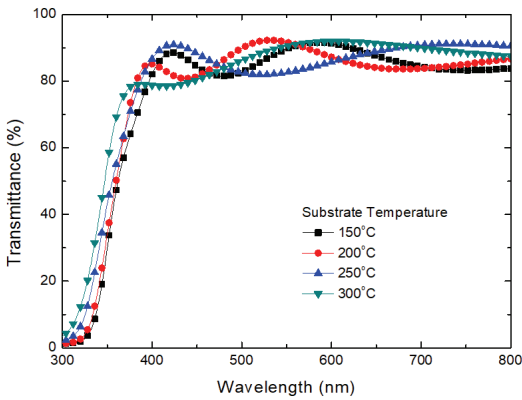


그림 1. 기판 온도에 따른 GZO 박막의 투과도  
Fig. 1 Optical transmission spectra of the GZO thin films with various substrate temperature

재료 평가 지수(FOM)는 투명 전도막의 성능을 나타내는 매우 유용한 도구로서 식(1)과 같이 표현된다 [14].

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

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

그림 2에 기판 온도에 따른 비저항과 가시광(400~800 nm)영역에서의 평균 투과도 및 재료 평가 지수를 나타내었다. 기판 온도가 150에서 300°C로 증가함에 따라 비저항은  $6.44 \times 10^{-4}$ 에서  $3.72 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 기판 온도 증가에 따라 도핑 효과에 따른 캐리어 농도 증가와 박막의 결정성

향상에 의한 것으로 보인다. 기판 온도에 따른 가시광 영역에서의 평균 투과도는 각각 86.09%, 86.04%, 87.55%, 87.71%로 조사되었다. 재료 평가 지수는 기판 온도에 따라 증가하는 추세를 나타내었으며, 기판 온도 300°C에서  $2.05 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 로 가장 우수한 값을 나타내었다.

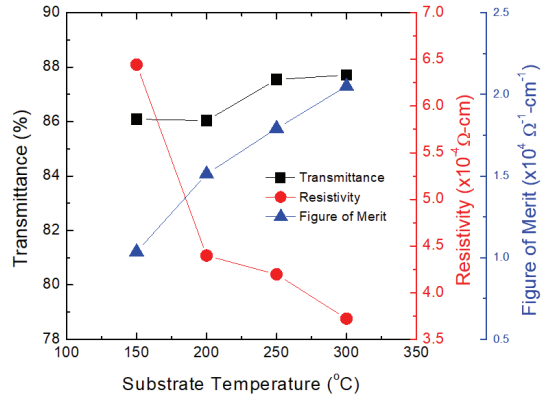


그림 2. 기판 온도에 따른 GZO 박막의 재료 평가 지수와 비저항 및 평균 투과도  
Fig. 2 Figure of merit, resistivity, and average transmittance of the GZO thin films with various substrate temperature

그림 3은 AFM으로 관찰한 기판온도 변화에 따른 GZO 박막의 표면 형상을 나타낸 것이다.

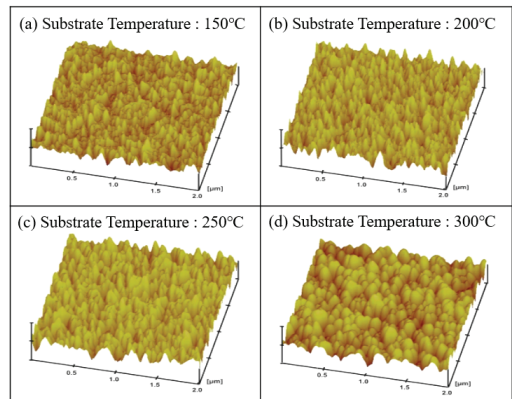


그림 3. 기판 온도에 따른 GZO 박막의 AFM 이미지  
Fig. 3 The AFM surface images of the GZO thin films with various substrate temperature

기판 온도가 150에서 300°C 까지 증가함에 따라 GZO 박막의 표면 결정크기가 증가하는 경향을 보이고 있다. 300°C에서는 결정크기가 비교적 고르게 형성됨을 관찰할 수 있고, 이때의 표면 거칠기는 11.59 nm 이었다. 이는 기판 온도가 증가함에 따라 충분한 확산이 일어나서 균일한 박막이 형성되었기 때문이다.

그림 4는 기판 온도 변화에 따른 GZO 박막의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다.

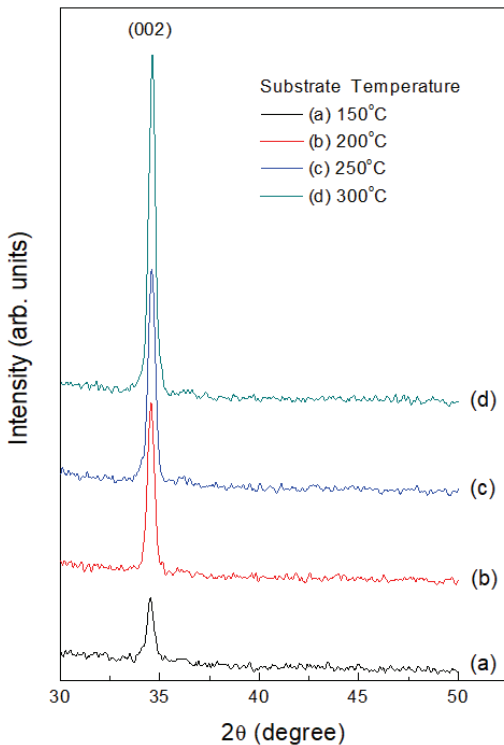


그림 4. 기판 온도에 따른 GZO 박막의 XRD 패턴  
Fig. 4 XRD patterns of GZO thin films with various substrate temperature

X-선 회절 패턴 결과 모든 GZO 박막에서는 (002) 피크만이 관찰되었고, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 관련된 피크는 관찰되지 않았다. 이는 육방정계 구조 내에서 (002) 면이 다른 면보다 상대적으로 낮은 표면에너지가 가지기 때문이다. 그림 3에서 보듯이, 기판 온도가 150에서 300°C까지 증가함에 따라 (002) 피크의 크기가 증가하여, 300°C에서 가장 큰 회절 피크를 나타내었다.

그림 5는 기판 온도에 따른 GZO 박막의 반가폭 (FWHM), (002) 피크의 2θ 값과 결정립 크기를 나타낸 것이다.

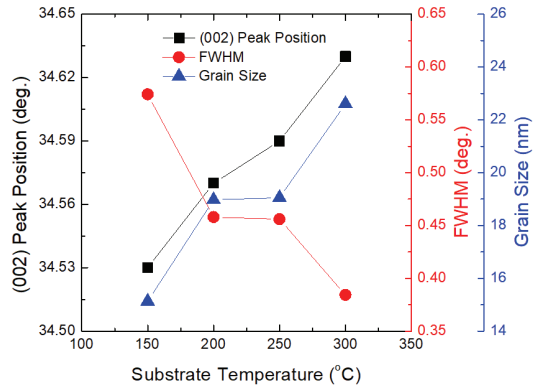


그림 5. 기판 온도에 따른 GZO 박막의 반가폭 및 (002) 피크 위치와 결정립 크기  
Fig. 5 FWHM, (002) peak position, and grain size of the GZO thin films with various substrate temperature

기판 온도가 150에서 300°C 까지 증가함에 따라 반가폭 값은 0.57에서 0.38로 감소하였고, 이는 기판 온도가 증가함에 따라 결정성이 향상되었기 때문이다. 기판 온도에 따른 (002) 피크의 2θ 값은 34.53에서 34.63°로 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 피크의 이동은 기판과 박막사이의 열팽창 계수의 차이와 도핑에 따른 미세 응력 때문인 것으로 알려져 있다. 결정립 크기는 Scherrer 방정식[15]을 이용하여 계산하였다.

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \dots (2)$$

여기서, D는 결정립의 크기, λ는 X-ray의 파장, β는 FWHM 값, θ는 (002) 피크의 Bragg 각이다. 기판온도가 증가함에 따라 결정립의 크기는 15.13에서 22.61nm로 증가하는 것을 알 수 있었다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 펄스 레이저 증착법으로 기판 온도를 150에서 300°C로 변화시켜가며 GZO(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:5 wt

%, ZnO:95 wt %) 박막을 제작하여, 광학적 및 전기적 특성을 조사하였다. 기판 온도가 150에서 300°C로 증가함에 따라 비저항은  $6.44 \times 10^{-4}$ 에서  $3.72 \times 10^{-4}$  Ω·cm로 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 기판 온도 증가에 따라 도핑 효과에 따른 캐리어 농도 증가와 박막의 결정성 향상에 의한 것으로 보인다. 기판 온도에 따른 가시광 영역에서의 평균 투과도는 각각 86.09%, 86.04%, 87.55%, 87.71%로 조사되었다. 재료 평가 지수는 기판 온도에 따라 증가하는 추세를 나타내었으며, 기판 온도 300°C에서  $2.05 \times 10^4$  Ω<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>로 가장 우수한 값을 나타내었다. XRD측정을 통해 기판 온도에 무관하게 모든 GZO 박막이 c축으로 우선 성장함을 확인할 수 있었고, 300°C에서 증착한 GZO 박막이 반가폭 0.38°로 가장 우수한 결정성을 나타내었다. AFM으로 박막의 표면을 관찰한 결과, 300°C에서 증착한 GZO 박막의 결정크기가 비교적 고르게 형성됨을 관찰할 수 있고, 이때의 표면 거칠기는 11.59 nm이었다.

본 연구를 통해 GZO 박막이 우수한 전기적 및 광학적 특성을 지니고 있어 비정질 실리콘 박막형 태양 전지나 전자 디스플레이의 투명 전도막으로서 매우 유망한 재료가 될 수 있을 것으로 사료된다.

## References

- [1] H. Das, R. Das, P. Nandi, S. Biring, and S. Maity, "Influence of Ga-doped transparent conducting ZnO thin film for efficiency enhancement in organic light-emitting diode applications," *Appl. Phys. A : Mater. Sci. Process.*, vol. 127, issue 4, Apr. 2021, pp. 1-7.
- [2] W. Liu, W. Hsieh, S. Chen, and C. Huang, "Improvement of CIGS solar cells with high performance transparent conducting Ti-doped GaZnO thin films," *Sol. Energy*, vol. 174, Sept. 2018, pp. 83-96.
- [3] N. Yan, C. Zhao, S. You, Y. Zhang, and W. Li, "Recent progress of thin-film photovoltaics for indoor application," *Chin. Chem. Lett.*, vol. 31, issue 3, Mar. 2020, pp. 643-653.
- [4] Y. Joung and S. Kang, "Characteristics of ITZO thin films according to substrate types for thin film solar cells," *J. of the Korea Institute of Electronic Communication Sciences*, vol. 16, no. 6, Dec. 2021, pp. 1095- 1100.
- [5] C. Wronski, B. Roedern, and A. Kołodziej, "Thin-film Si:H-based solar cells," *Vacuum*, vol. 82, issue 10, June 2008, pp. 1145-1150.
- [6] C. Lee, J. Kang, and H. Kim, "Electrical resistivity and transmittance properties of Al and Ga-codoped ZnO thin films," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 56, no. 2, Feb. 2010, pp. 576-579.
- [7] Z. Li, Z. Chen, W. Huang, S. Chang, and X. Ma, "The transparence comparison of Ga- and Al-doped ZnO thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, issue 20, Aug. 2011, pp. 8486-8489.
- [8] Y. Chung, Y. Joung, and S. Kang, "Electrical and optical properties of ITO thin films with various thicknesses of SiO<sub>2</sub> buffer layer for capacitive touch screen panel," *J. of the Korea Institute of Electronic Communication Sciences*, vol. 17, no. 6, Dec. 2022, pp. 1069- 1074.
- [9] Y. Zou, H. Yang, H. Wang, D. Lou, C. Tu, and Y. Zhang, "Microstructure, optical and photo-luminescence properties of Ga-doped ZnO films prepared by pulsed laser deposition," *Physica B : Condens. Matter*, vol. 414, no. 1, Apr. 2013, pp. 7-11.
- [10] Z. Ng, K. Chan, C. Low, S. Kamaruddin, and M. Sahdan, "Al and Ga doped ZnO films prepared by a sol - gel spin coating technique," *Ceram. Int.*, vol. 41, July 2015, pp. S254-S258.
- [11] H. Mahdhi, S. Alaya, J. Gauffier, K. Djessas, and Z. Ayadi, "Influence of thickness on the structural, optical and electrical properties of Ga-doped ZnO thin films deposited by sputtering magnetron," *J. Alloys Compd.*, vol. 695, no. 25, Feb. 2017, pp. 697-703.
- [12] H. An, H. Ahn, and J. Park, "High-quality, conductive, and transparent Ga-doped ZnO films grown by atmospheric-pressure chemical-vapor deposition," *Ceram. Int.*, vol. 41, issue 2, Mar. 2015, pp. 2253-2259.
- [13] J. Bruncko, P. Šutta, M.e Netrvalová, M.

Michalka, and A. Vincze, "Pulsed laser deposition of Ga doped ZnO films - Influence of deposition temperature and laser pulse frequency on structural, optical and electrical properties," *Vacuum*, vol. 159, Jan. 2019, pp. 134-140.

- [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.
- [15] Y. Auyoong, P. Yap, X. Huang, and S. Hamid, "Optimization of reaction parameters in hydrothermal synthesis: a strategy towards the formation of CuS hexagonal plates," *Chem. Cent. J.*, vol. 7, Dec. 2013, pp. 1-12.



**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

저자 소개



**신현호 (Hyun-Ho Shin)**

2005년 명지대학교 전자공학과 졸업(공학사)

2007년 인하대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사)

현재 SL 에너지 차장

※ 관심분야 : 기능성 재료 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