

Characterization of Ga-doped ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering method

Young-Hoon Yun[†]

Dept. of New & Renewable Energy, College of Energy convergence, Dongshin University, Naju 58245, Korea

(Received April 5, 2021)

(Revised April 13, 2021)

(Accepted April 14, 2021)

Abstract Ga-doped ZnO thin films by RF magnetron sputtering process were synthesized according to the deposition conditions of O₂ and Ar atmosphere gases, and rapid heat treatment (RTA) was performed at 600°C in an N₂ atmosphere. The thickness of the deposited ZnO : Ga thin film was measured, the crystal phase was investigated by XRD pattern analysis, and the microstructure of the thin film was observed by FE-SEM and AFM images. The intensity of the (002) plane of the X-ray diffraction pattern showed a significant difference depending on the deposition conditions of the thin films formed by O₂ and Ar atmosphere gas types. In the case of a single thin film doped with Ga under O₂ conditions, a strong diffraction peak was observed. Under O₂ and Ar conditions, in the case of a multilayer thin film with Ga doping, only a peak on the (002) plane with a somewhat weak intensity was shown. In the FE-SEM image, it was observed that the grain size of the surface of the thin film slightly increased as the thickness increased. In the case of a multilayer thin film with Ga doping under O₂ and Ar atmosphere conditions, the specific resistance was $6.4 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$. In the case of a single thin film with Ga doping under O₂ atmosphere conditions, the resistance of the thin film decreased. The resistance decreased as the thickness of the Ga-doped ZnO thin film increased to 2 μm , showing relatively a low specific resistance of $1.0 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$.

Key words Ga-doped ZnO thin film, RF magnetron sputtering, Electrical resistance, Atmosphere gases

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 합성된 Ga-doped ZnO 박막의 특성평가

윤영훈[†]

동신대학교 에너지융합대학 신재생에너지전공, 나주, 58245

(2021년 4월 5일 접수)

(2021년 4월 13일 심사완료)

(2021년 4월 14일 게재확정)

요약 RF 마그네트론 스퍼터링 공정에 의해 Ga-doped ZnO 박막이 O₂ 및 Ar 분위기 하에서 증착 조건에 따라 합성되었으며, N₂ 분위기에서, 600°C에서 급속열처리(RTA)를 실시하였다. 증착된 ZnO : Ga 박막에 대해 두께를 측정하였고, XRD 패턴 분석에 의해 결정상을 조사하였으며, FE-SEM, AFM 이미지에 의해 박막의 미세구조를 관찰하였다. O₂ 및 Ar 분위기 기체 종류별로 형성된 박막들의 증착 조건에 따라 X-선 회절 패턴의 (002)면의 세기는 상당한 차이를 나타냈다. O₂ 조건에서는 Ga doping이 이루어진 단일 박막의 경우에는 강한 세기의 회절피크가 관찰되었다. O₂ 및 Ar 조건에서는 Ga doping이 이루어진 다층박막의 경우에는 다소 약한 세기의 (002) 면의 피크만을 나타내었다. FE-SEM image에서는 박막의 표면 입자의 크기는 두께가 증가함에 따라 입자크기가 다소 증가하는 것으로 관찰되었다. O₂ 및 Ar 분위기 조건 하에서, Ga doping이 이루어진 다층박막의 경우에는, 비저항은 $6.4 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ 을 나타냈고, O₂ 분위기 조건하에서, Ga doping이 이루어진 단일 박막의 경우에는 저항값이 감소하였고, Ga-doped ZnO 박막의 두께가 2 μm 로 증가하면서 저항이 감소하였으며, $1.0 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ 의 비교적 낮은 비저항 값을 나타내었다.

[†]Corresponding author
E-mail: yunh2@dzu.ac.kr

1. 서 론

투명 전도성 산화물(TCO, transparent conductive oxide) 박막은 디스플레이, 센서, 신틸레이터 및 태양전지 등의 광전소자 분야에서 투명전극과 핵심 소재로 이용될 수 있어서 다양한 분야에서 응용되고 있다[1,2]. 이들 광전소자에 상업적으로 활용이 가능한 투명도전성 산화막들은 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 내외의 낮은 비저항과 가시광 영역에서 80% 이상의 광 투과도의 특성을 나타낸다. TCO 소재 중에서 ITO($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$)는 낮은 전기저항과 가시광 영역에서의 높은 투과율을 가지고 있어서 투명전극으로 많이 사용되었으나, In 재료의 가격 급등으로 인해 대체 물질에 대한 연구가 이루어져 왔다. 대표적인 대체물질로는 ZnO를 들 수 있으며 ZnO는 ITO에 비해 원료물질이 풍부하고 가격이 저렴하며, 박막으로 제조되었을 때 고온에서 열적 안정성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 순수한 ZnO는 불안정하고 저항이 높은 편이나, 도핑에 의해 특성이 개선될 수 있으며, 특히, 전기적 특성이 크게 개선되는 것으로 알려져 있다[3-5].

ZnO 박막은 비화학 양론적인 조성, 넓은 광학적 밴드갭과 우수한 광 투과도를 가지고 있다. 순수한 ZnO 박막은 산소 공극으로 인해 n형을 띠며 III족 원소인 B, Al, Ga, In 등을 도핑함으로써 더 높은 전기 전도도를 가질 수 있는 것으로 보고되고 있다[6-9]. 특히 이들 중에서 Ga이 도핑된 ZnO 박막은 Zn-O와 Ga-O의 결합 길이가 각각 1.97 Å 및 1.92 Å로 비슷한 값을 가지고 있으며 격자 결함을 최소화할 수 있어서 더 우수한 전기적 특성을 가지는 것으로 보고되고 있다[10].

Al이 도핑된 ZnO(AZO)의 경우에 비하여 Ga 도핑된 ZnO(GZO)은 산화반응에 덜 민감하고, 산화에 의한 저항성이 크다는 장점이 있다. GZO 막은 CVD[11], sol-gel [12], 열분해법[13], RF 마그네트론 스퍼터링[14], 펄스레이저증착[15] 장비로 증착이 가능하다. 그중 RF 마그네트론 스퍼터링은 저온공정이 가능하고, 넓은 범위에 우수한 증착을 할 수 있기 때문에, ZnO 기반의 TCO 막에 가장 적합한 기술로 알려져 있다[16]. 한편, ZnO 박막은 분위기 가스에 따라 c-축 방향 배향성이 변화되며, 산소

분위기 하에서, 산소 공공 감소에 따른 결함감소로 c-축 방향 성장이 용이해지는 것으로 보고되고 있다[17,18].

본 논문에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 방식으로 Ga-doped ZnO(GZO) 박막을 유리기판 위에 증착하였다. 합성된 박막 시편들에 대해서, 분위기 기체 종류 및 증착 조건에 따른 GZO 박막의 결정상의 XRD 회절패턴 분석과 FE-SEM, AFM 미세구조 관찰 및 전기저항을 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1. Ga-doped ZnO 박막의 증착

본 실험에서는, Ga-doped ZnO(GZO) 박막을 성장시키기 위해서 RF magnetron sputtering 장치를 사용하였다. 스퍼터 타겟은 ZnO(99.9%)에 Ga_2O_3 (99.99%)를 5 wt%로 구성된 타겟을 사용하여 박막을 증착하였다. 증착기판은 coming glass를 사용하였으며, 아세톤, 메탄올, DI-water를 이용하여 초음파 세척하였다. 기판을 챔버에 넣은 후 챔버 내에 초기 진공을 4.0×10^{-6} Torr를 유지한 후, 증착 압력은 1×10^{-3} Torr로 유지하였다. 플라즈마 소스로 초고순도 Ar(99.999%)과 O_2 (99.999%)를 사용하였으며, RF 파워, 공정 압력, 산소와 아르곤 공정 분압 비는 각 실험 조건에 맞게 조정하여 GZO 박막을 제조하였다. ZnO : Ga 박막의 Ga 불순물 이온이 Zn 이온 자리로 치환되게 하는 추가적인 열처리가 필요하며, 기판에 도달한 물질들의 이동도를 높이기 위해 박막 성장 동안 기판의 온도를 250°C 로 가열하였다. 따라서 본 실험에서는 박막의 결정성과 미세구조의 변화없이 광학적 특성과 전기적 특성을 향상시키기 위해 N_2 분위기에서 3분간 급속열처리(RTA: Rapid Thermal Annealing)를 실시하였다. RTA는 600°C 에서 실시하였다. Ga doped-ZnO 박막의 두께는 각각 500 nm와 1 μm 에 맞추어 박막시편을 제작하였다. Ga doping된 ZnO 박막의 제조 조건 및 증착 두께에 따라 제조한 GZO 박막들의 종류를 Fig. 1에 나타내었다.

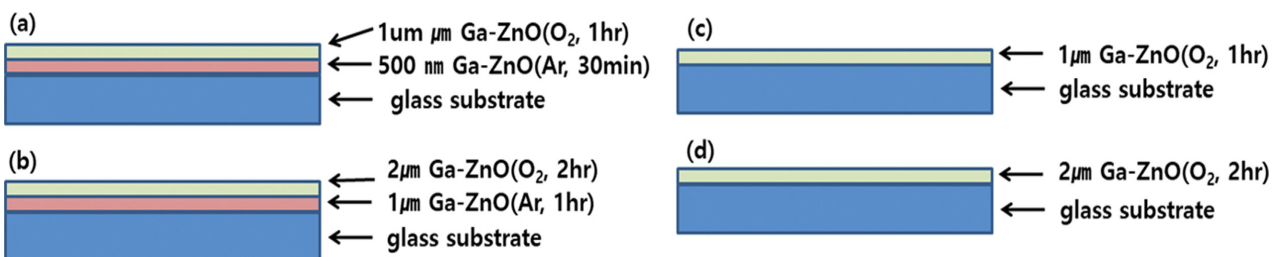


Fig. 1. Structures and fabrication conditions of Ga-doped-ZnO thin films. (a) 1 μm GZO(O_2)/500 nm GZO(Ar), (b) 2 μm GZO(O_2)/1 μm GZO(Ar), (c) 1 μm GZO(O_2), (d) 2 μm GZO(O_2).

2.2. Ga-doped ZnO 박막의 특성평가

GZO 박막의 증착 조건에 따른 결정성 및 결정 구조 등을 조사하기 위해 X-ray diffractometer(X-Pert Pro, PHILLIPS)를 사용하여 회절 패턴을 구하였다. 이때의 회절각 2θ를 20~60°까지 변화를 주면서 분석하였다. 그리고 표면 분석은 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, HITACHI S-4800, Japan)를 통해 관찰하였으며, 박막 표면 미세구조는 AFM(Nanoscope IIIa, Digital Instrument, USA)을 활용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 각각의 박막 시편에 대해 두께와 박막의 구성 및 분위기 기체의 제조 조건에 따라 RF 마그네트론 스퍼터링으로 증착한 Ga-doped ZnO 박막들의 특성을 조사하였다.

Figure 2는 Ga doping된 ZnO 박막의 제조 조건 및 증착 두께에 따라 제조한 GZO 박막의 결정상을 조사하기 위한 X-선 회절 패턴을 나타내었다. O₂ 및 Ar 분위기 기체 종류별로 형성된 박막들의 증착 조건에 따라 회절 패턴의 (002)면의 세기는 상당한 차이를 나타냈으

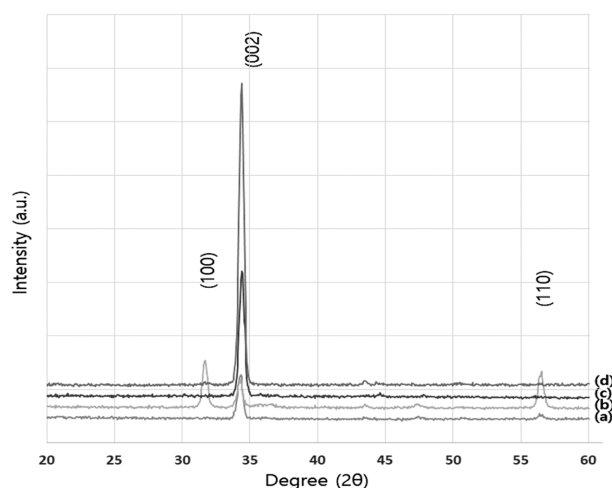


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Ga-doped ZnO thin films. (a) 1 μm GZO(O₂)/500 nm GZO(Ar), (b) 2 μm GZO(O₂)/1 μm GZO(Ar), (c) 1 μm GZO(O₂), (d) 2 μm GZO(O₂).

며, Fig. 1의 조건에서 (c), (d) 박막 시편의 경우, O₂ 분위기 조건 하에서, Ga doping이 이루어진 단일 박막의 경우에는 강한 세기의 (002)면의 X-선 회절피크가 관찰되었으며, 증착 두께와 시간이 증가하면서, 결정성이 점차 향상되면서 기판에 수직으로 c-축 배향성을 가지고 성장함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 산소 분위기 하에

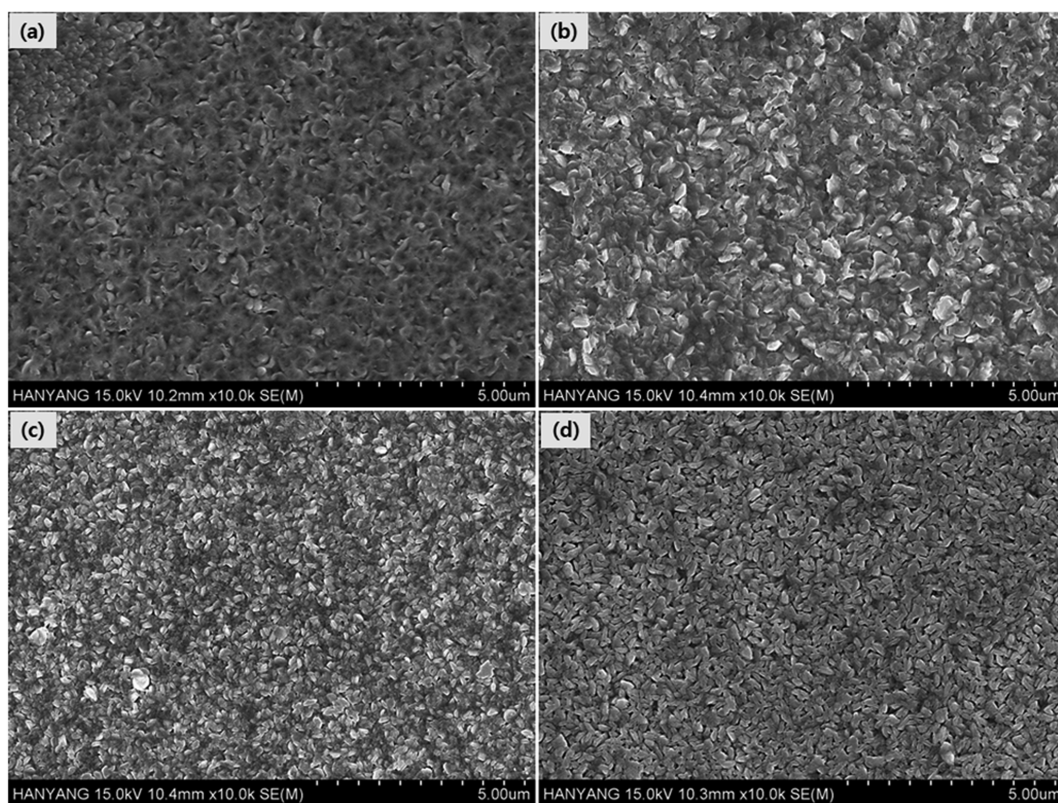


Fig. 3. FE-SEM images of Ga doped-ZnO thin films. (a) 1 μm GZO(O₂)/500 nm GZO(Ar), (b) 2 μm GZO(O₂)/1 μm GZO(Ar), (c) 1 μm GZO(O₂), (d) 2 μm GZO(O₂).

서, 산소 공공 결합 감소에 의해서 c-축 배향성의 향상되는 것으로 보고되고 있다[17,18]. Figure 1의 조건의 (a), (b) 박막 시편의 경우, O₂ 및 Ar 조건 하에서, Ga doping이 이루어진 다층박막의 경우에는 c-축으로의 성장이 충분히 이루어지지 못해, 다소 약한 세기의 (002)면의 피크만을 나타내었다(Fig. 2(c), (d)). 단일 박막인, Fig. 1(c), (d)의 경우의 박막 시편에 비해, O₂ 및 Ar 분위기 조건 하에서 증착된 다층 박막인 경우, 결정들이 합쳐지고 더욱 큰 결정으로 재결합되어 주상구조로의 결정성(c-축 배향성)을 잃기 때문으로 알려져 있다[1]. GZO 박막의 c-축 방향성은 다양한 방향을 가진 핵의 생성이 증착 초기 단계에 이루어질 수 있고, 각각의 핵들이 성장하는 과정에서, 가장 빠른 성장속도를 가진 핵만 존재하게 되는 것으로 해석되고 있다[5].

Figure 3는 증착 조건에 따라 형성된 ZnO 박막의 증착조건, Ga doping 조건 및 두께에 따라 제조한 GZO 박막의 FE-SEM 표면 형상을 나타내고 있다. FE-SEM image에서 기판 온도에 따른 박막의 표면 입자의 크기는 비슷하였으며, 박막의 두께가 증가함에 따라 입자크기가 다소 증가하는 것으로 관찰되었다. Figure 1(b)의 GZO 박막의 경우에는 입자크기가 다소 증가하는 경향을 나타냈으며, (c), (d)의 GZO 박막의 경우에는 시편의 경우, 입자크기가 다소 감소하는 경향을 나타냈다.

GZO 박막의 FE-SEM 표면 미세구조에서 O₂ 및 Ar 분위기 조건에서 Ga doping이 이루어진 다층 박막의 경우에 결정입자 크기가 상대적으로 작은 것으로 관찰되었다.

Figure 4는 박막의 제조조건과 두께에 따라 제조한

GZO 박막의 AFM 이미지를 통해서 거칠기를 확인하였다. 박막 표면의 거칠기는 O₂ 및 Ar의 분위기 기체 종류별로 형성된 박막들의 증착 조건에 따라 다소 차이를 나타내었다. 박막의 두께 증가에 따라 증착시간이 증가하면서 거칠기가 다소 감소하는 경향을 나타내었다. O₂ 분위기 하에서, Ga doping이 이루어진 GZO 단일 박막의 경우에서 비교적 거칠기 값이 낮은 경향을 나타냈으며, 이러한 경향은 FE-SEM 이미지 결과와 같이 입자크기가 다소 작은 경향과 일치하는 결과를 나타냈다. GZO 박막은 증착 조건 및 박막 구조에 따라 박막의 거칠기는 유사한 경향을 나타내었고, ZnO 박막에 Ga 성분이 도핑됨에 따라 치밀도가 다소 증가하는 것으로 관찰되었다. 그리고 GZO 박막의 두께가 증가함에 따라 입자가 커지는 경향을 나타내었다. GZO 박막의 Ar 분위기 조건에서 증착된, 중간층 박막이 없는 경우에는 입자크기는 상대적으로 작았으나, 치밀도가 낮은 것으로 관찰되었다. Figure 4에서 각각의 박막의 거칠기는 27 nm, 23 nm, 16 nm, 21 nm 수준으로 비교적 거친 경향을 나타냈다.

Figure 1의 조건의 (a) 및 (b) 박막 시편의 경우, O₂ 및 Ar 분위기 조건에서 Ga doping이 이루어진 다층박막의 경우에는 비저항은 $6.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타냈고, 박막의 결정립 크기가 감소하면서 표면 거칠기는 다소 감소한 것으로 나타났다. O₂ 분위기 조건 하에서, Ga doping이 이루어진 단일 박막의 경우에는 1 μm GZO 단일박막의 경우에 비해 다층박막에서 저항값이 감소하였고, Ga-doped ZnO 박막의 두께가 2 μm 로 증가하면서 저항이 감소하였으며, $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항 값

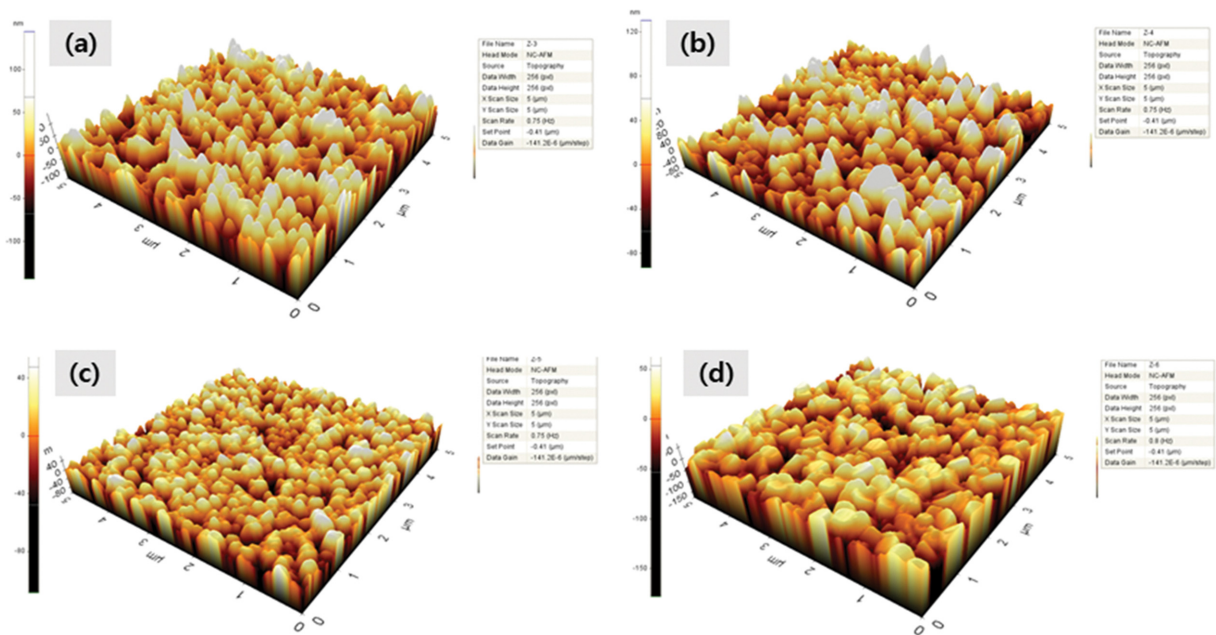


Fig. 4. AFM images of doped-ZnO thin films. (a) 1 μm GZO(O₂)/500 nm GZO(Ar), (b) 2 μm GZO(O₂)/1 μm GZO(Ar), (c) 1 μm GZO(O₂), (d) 2 μm GZO(O₂).

을 나타내었다. Ga-doped ZnO 박막들은 분위기 가스의 종류 및 증착조건에 따라 c-축 배향성 차이에 따른 (002) 면의 peak 세기의 차이를 나타냈으며, GZO 박막들의 제조 조건에 따른 구성에 따른 미세구조에서의 입자크기와 거칠기의 차이가 관찰되었고, 비저항 값의 차이를 나타내었다.

4. 결 론

Ga doping된 ZnO 및 GZO 투명전도성 박막 시편들이 RF 마그네트론 스퍼터링법을 통해 증착되었다. 증착된 박막의 X-선 회절 패턴을 분석한 결과 박막의 제조 조건과 O₂ 및 Ar 분위기 기체 종류별로 형성된 박막들의 증착 조건에 따라 회절 패턴의 (002)면의 세기는 상당한 차이를 나타냈으며, O₂ 조건 하에서 형성된 Ga doping이 이루어진 박막은 강한 세기의 회절피크가 관찰되었다. 증착 조건에 따라 Ga-doped ZnO 박막의 Ga doping 조건, 두께에 따라 제조한 박막의 FE-SEM 표면 형상에서 기판 온도에 따른 박막의 표면 입자의 크기는 유사하였으며, 두께가 증가함에 따라 입자크기가 다소 증가하는 것이 관찰되었다. O₂ 및 Ar 조건 하에서, Ga doping이 이루어진 다층박막의 경우에는, 비저항은 $6.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내었다. 결정립 크기가 감소하면서, 표면 거칠기는 다소 감소한 것으로 나타났다. O₂ 조건에서는 Ga doping이 이루어진 단일 박막의 경우에는 1 μm GZO만 증착된 단일박막의 경우에 비해 다층박막의 경우는 저항값이 감소하였고, GZO 박막의 두께가 2 μm 로 증가하면서 저항이 감소하였으며, $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 상대적으로 낮은 비저항 값을 나타내었다.

References

- [1] J.G. Kim and K.C. Park, "Study on the properties of ZnO:Ga thin films with substrate temperatures", J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng. 30 (2017) 794.
- [2] W.J. Cho, S.J. Kang and Y.S. Yoon, "Effects of the substrate temperature and the thin film thickness on the properties of the Ga-doped ZnO thin film", J. Inst. Electron. Eng. Korea 47 (2010) 6.
- [3] P. Marwoto, F.S. Sugianto and D. Aryanto, "Effects of argon pressure on the properties of ZnO:Ga thin films deposited by DC magnetron sputtering", AIP Conference Proceedings 030016 (2016) 1719.
- [4] H.M. Kim, D.Y. Ma and K.C. Park, "Effects of doping concentration on the properties of Ga-doped ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering", J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng. 25 (2012) 984.
- [5] S.J. Jeong, D.K. Kim and H.B. Kim, "Electrical and optical properties of Ga-doped ZnO thin films deposited at different process pressures by RF magnetron sputtering", J. Korean Vac. Soc. 21 (2012) 17.
- [6] T. Minami, T. Miyata and T. Yamamoto, "Stability of transparent conducting oxide films for use at high temperatures", J. Vac. Sci. Technol., A 17 (1999) 1822.
- [7] R. Cebulla, R. Wendt and K. Ellmer, "Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties", J. Appl. Phys. 83 (1998) 1087.
- [8] K. Tominaga, H. Manabe, N. Umezu, I. Mori, T. Ushiro and I. Nakabayashi, "Amorphous transparent conductive oxide films of In₂O₃-ZnO with additional Al₂O₃ impurities", J. Vac. Sci. Technol. 15 (1997) 1074.
- [9] K.U. Sim, S.W. Shin, A.V. Moholkar, J.H. Yun, J.H. Moon and J.H. Kim, "Effects of dopant (Al, Ga, and In) on the characteristics of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering system", Curr. Appl. Phys. 10 (2010) S463.
- [10] H.J. Ko, Y.F. Chen, S.K. Hong, H. Wensch, T. Yao and D.C. Look, Ga-doped ZnO films grown on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy", Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 3761.
- [11] J. Hu and R.G. Gordon, "Atmospheric pressure chemical vapor deposition of gallium doped zinc oxide thin films from diethyl zinc, water, and triethyl gallium", J. Appl. Phys. 72 (1992) 5381.
- [12] K.Y. Cheong, N. Muti and S.R. Ramanan, "Electrical and optical studies of ZnO:Ga thin films fabricated via the sol-gel technique", Thin Solid Films 410 (2002) 142.
- [13] K.T. Ramakrishna Reddy, H. Gopalaswamy, P.J. Reddy and R.W. Miles, "Effect of gallium incorporation on the physical properties of ZnO films grown by spray pyrolysis", J. Crystal Growth 210 (2000) 516.
- [14] E. Fortunato, V. Assuncao, A. Goncalves, A. Marques, H. Aguas, L. Pereira, I. Ferreira, P. Vilarinho and R. Martins, "High quality conductive gallium-doped zinc oxide films deposited at room temperature", Thin Solid Films 451-452 (2004) 443.
- [15] G.A. Hirata, J. McKittrick, T. Cheeks, J.M. Siqueiros, J.A. Diaz, O. Contreras and O.A. Lopez, "Synthesis and optoelectronic characterization of gallium doped zinc oxide transparent electrodes", Thin Solid Films 288 (1996) 29.
- [16] J.H. Lee, D.J. Lee, D.G. Lim and K.J. Yang, "Structural, electrical and optical properties of ZnO:Al films deposited on flexible organic substrates for solar cell applications", Thin Solid Films 515 (2007) 6094.
- [17] J.H. Heo, Y.L. Lee and K.M. Lee, "Electrical and structural characteristics of AZO thin films deposited by reactive sputtering", J. Semi. & Disp. Equip. Tech. 8 (2009) 33.
- [18] K.H. Yoon, J.W. Choi and D.H. Lee, "Characteristics of ZnO thin films deposited onto Al/Si substrates by r.f. magnetron sputtering", Thin Solid Films 302 (1997) 116.