



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0003838
(43) 공개일자 2014년01월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0224 (2006.01) H01B 1/02 (2006.01)
C04B 35/453 (2006.01) H01J 9/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0070840
(22) 출원일자 2012년06월29일
심사청구일자 2012년06월29일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 사림동 9 창원대학교
(72) 발명자
김원정
경상남도 창원시 성산구 대정로 131 덕산1차아파트 106동 1103호(대방동, 덕산1차아파트)
김다정
경상남도 김해시 가락로294번길 7-1
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김재욱

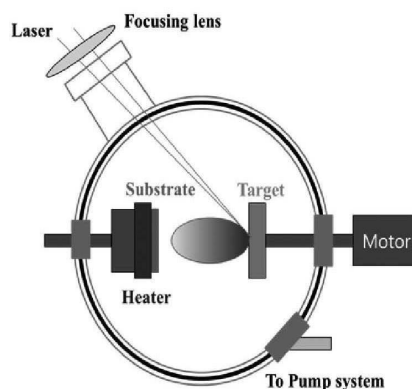
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 Ge를 첨가한 ZnO 박막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 Ge를 첨가한 ZnO 박막의 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 특히 더욱 상세하게는 Ge를 첨가한 ZnO 박막을 펄스레이저 증착법을 포함한 다양한 증착법을 이용하여 증착시킴으로써, 순수 ZnO에 비해 ZGO 박막의 경우에 낮은 비저항 값을 갖고, 나르개 농도를 증가시켜 전기적 특성을 향상시킬 수 있음은 물론 ZGO 박막의 경우 표면 거칠기가 고르고 관관할 뿐만 아니라, 대기 중에서도 안정하며, 투과도가 80% 이상을 나타내어 광학적으로 우수한 특성을 가진다. 또한 장치가 간단한 펄스레이저 증착법 이외에 다양한 증착법을 이용하여 증착함으로써, 증착 대상의 조성의 박막을 쉽게 증착할 수 있음은 물론 높은 산소 분압에서도 증착이 가능하고, 이미 증착된 박막에는 손상을 주지 않으면서도 비교적 낮은 온도에서 산화물 상을 형성하는 데에 필요한 에너지를 얻을 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도2



Deposition conditions	
Target	ZnO, Ge:ZnO(ZGO) 1mol %
Laser	KrF Eximer ($\lambda \sim 248$ nm)
Substrate	c-Al ₂ O ₃ (sapphire (0001))
Repetition frequency	5 Hz
Fluence	1 J/cm ² shot
Substrate-target distance	35 mm
Deposition temperatures	From 200 to 600°C
Deposition Time	200, 300 and 400 °C: 20 min 500 and 600 °C: 15 min
Gas pressures	100 mTorr

(72) 발명자

도달현

대구광역시 달서구 상원로 36 2층(상인동)

송태권

경상남도 창원시 성산구 동산로 115 대동아파트
102동 2104호

김명호

경상남도 창원시 성산구 대암로77번길 41(대방동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0030805

부처명 기초연구사업

연구사업명 선도 연구센터 지원사업

연구과제명 기능성 소재/물성 제어 기술

기 여 율 1/2

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.07 ~ 2012.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012-0004617

부처명 기초연구사업

연구사업명 일반연구자 지원사업

연구과제명 비평형 ZnOxS1-x 박막 및 나노구조를 포함한 저차원 및 다층 구조연구

기 여 율 1/2

주관기관 창원대학교 산학협력단

연구기간 2011.05.01 ~ 2014.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

Ge을 첨가한 ZnO 박막의 조성물은 $\text{Ge}_x\text{:Zn}_{1-x}\text{O}$ 로 나타내는 조성물을 주성분으로 함유하며, ZGO 박막인 것을 특징으로 하는 Ge을 첨가한 ZnO 박막의 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 Ge은 Si 또는 이외의 4족 원소로 대체할 수 있는 것을 특징으로 하는 Ge을 첨가한 ZnO 박막의 조성물.

청구항 3

Ge을 첨가한 ZnO 박막의 조성물의 제조방법에 있어서,

ZnO 및 $\text{Ge}_x\text{:Zn}_{1-x}\text{O}$ (ZGO, $x = 1 \text{ mol\%}$) 조성의 벌크 형태의 세라믹 타겟을 고상 반응법으로 제작하기 위하여 ZnO와 GeO_2 분말의 출발원료를 준비하는 단계와;

상기 준비된 출발 원료를 에탄올과 혼합시켜 섞어 지름 10 mm의 안정화 지르코니아 볼과 함께 6시간 동안 볼 밀링을 하여 분말을 혼합 및 분쇄하는 공정과, 상기 밀링 후 100 °C의 오븐에서 건조시키고, 건조된 분말을 800 °C에서 2시간 동안 하소하는 공정을 포함하는 세라믹 타겟용 분말을 제조하는 단계와;

상기 세라믹 타겟용 분말에 성형을 위한 결합체로서 Poly Vinyl Alcohol(PVA)를 첨가 혼합하고 150 체로 체가름하는 공정과, 상기 체가름된 분말을 일축 가압성형을 통하여 직경 1 inch, 두께 10 mm의 디스크 형태로 제작하는 공정을 포함하는 성형하는 단계와;

상기 성형된 시편은 알루미늄 판 위에 놓고 Zn이온의 휘발을 막기 위해 조성이 같은 분말로 장입하는 공정과, 타겟을 Box형 전기로에 넣고 5 °C/min의 승온 속도로 1200 °C의 소결 온도까지 올린 다음 4시간 유지한 후, 온도를 상온으로 서서히 떨어뜨려 세라믹 타겟을 제조하는 공정을 포함하는 소결하는 단계와;

10 mm X 10 mm 커팅이 되어있는 c- Al_2O_3 (sapphire(0001))기판에 초음파 세척기를 이용하여 에탄올과 아세톤을 1:1로 섞인 용매에서 15분간 세척한 후 증류수로 세척하고, 불활성 가스인 질소가스로 건조 후 기판 홀더에 실버 페이스트(silver-paste)를 도포 후 건조된 기판을 붙이고, 100 °C의 오븐에서 약 20분간 건조하여 기판을 준비하는 공정과, ZnO와 Ge을 1 mol% 첨가한 세라믹 타겟을 c- Al_2O_3 (sapphire(0001)) 기판위에 248 nm의 파장을 가지고 있는 Kr:F 엑시머 레이저를 이용하여 $1 \text{ J/cm}^2/\text{shot}$ 에너지 밀도에서 산소분압, 기판온도를 조절하여 증착을 하는 박막성장을 포함하는 박막을 성장시키는 단계; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 Ge을 첨가한 ZnO 박막의 조성물의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 세라믹 타겟용 분말을 제조하는 단계에서, 분말 입자의 균질성을 높이기 위하여 밀링, 건조, 하소 공정을 각각 두 번 반복한 후 다시 밀링, 건조하여 최종분말을 얻는 것을 포함함을 특징으로 하는 Ge을 첨가한 ZnO 박막의 조성물의 제조방법.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 박막 성장을 위해 기판을 준비하고 박막을 성장시키는 단계에서, 상기 c- Al_2O_3 (sapphire(0001))은 Si, galss와 같은 기판으로 대체 가능하며, 상기 기판위에 ZnO와 Ge을 첨가하여 산소분압이 1 대기압 이하에서 증착 온도를 변화시키며 박막을 성장시키는 것을 포함함을 특징으로 하는 Ge을 첨가한 ZnO 박막의 조성물의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 Ge을 첨가한 ZnO(이하, ZGO) 박막을 펄스레이저 증착법을 포함한 다양한 증착법을 이용하여 증착시킴으로써, 순수 ZnO에 비해 ZGO 박막의 경우에 낮은 비저항 값을 갖고, 나르개 농도를 증가시켜 전기적 특성을 향상시킬 수 있음은 물론 대기 중에서도 안정하며, 투과도가 80% 이상을 나타내어 광학적으로 우수한 특성을 가진다. 또한 장치가 간단한 펄스레이저 증착법을 포함한 여타의 다양한 증착법을 이용하여 증착함으로써, 증착 대상의 조성의 박막을 쉽게 증착할 수 있음은 물론 높은 산소 분압에서도 증착이 가능하고, 이미 증착된 박막에는 손상을 주지 않으면서도 비교적 낮은 온도에서 산화물 상을 형성하는 데에 필요한 에너지를 얻을 수 있는 Ge을 첨가한 ZnO 박막의 조성물과 그 제조 방법에 관한 기술이다.

배경기술

[0002] 현재 사용되고 있는 투명 전극(Transparent conductive oxide; TCO)은 디스플레이 장치의 투명 전도막과 태양전지(Solar cell)용 혹은 투명전자 소자 등에 사용되고 있다. 특히 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)는 디스플레이 분야에서 가장 널리 사용되고 있으며, 태양전지분야에서 $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO) 물질을 기반으로 많이 사용되고 있다.

[0003] 그러나 FTO는 ITO나 ZnO계에 비해 투과도와 전기 전도성이 떨어지며, 또한 태양전지 효율 면에서는 다소 불리하다는 문제점이 있다. ITO의 경우에는 $10^{-5}\Omega \cdot \text{cm}$ 대의 낮은 비저항 값과 가시광선영역(400-800nm)에서 80%이상의 높은 투과도를 갖고 있는 전기 및 광학적으로 우수한 특성을 가지는 재료이지만, ITO의 원료로서 사용되는 인듐(In)의 매장량은 한정되어 있고 가격 또한 매우 고가일 뿐만 아니라, 플라스마에 노출되는 경우 열화로 인한 특성 변화가 있다는 문제점이 있다.

[0004] 이러한 FTO나 ITO를 대체할 ZnO계 박막은 저가 제작이 가능하고 환원성 분위기에서 화학적 안정성이 우수하며 고온에서 열적 안정성 및 독성이 없는 원소로 구성되어 있기 때문에 새로운 투명전극으로서 각광받고 있다.

[0005] 그러나 ZnO계 박막의 경우 대기 중에 장시간 노출될 경우 산소의 영향으로 Zn와 O의 정량(stoichiometry)가 변하면서 전기적 성질이 변하고, n-형 반도체 특성을 가지게 되어 저항이 감소하는데 vacancy 등 결함을 포함하여 불완전한 결함을 가지는 만큼 불안정한 특성을 보이는 문제점이 있다.

[0006] 그러므로 순수 ZnO에 비해 ZGO 박막의 경우에 낮은 비저항 값을 갖고, 나르개 농도를 증가시켜 전기적 특성을 향상시킬 수 있음은 물론 대기 중에서도 안정하며, 투과도가 80% 이상을 나타내어 광학적으로 우수한 특성을 가진다. 또한 장치가 간단한 펄스레이저 증착법으로 Ge을 첨가한 ZnO 박막을 증착시킴으로써, 장치의 간단함과 증착의 용이성으로 인하여 증착 대상의 조성의 박막을 쉽게 증착할 수 있으며, 높은 산소 분압에서도 증착이 가능할 뿐만 아니라, 이미 증착된 박막에는 손상을 주지 않으면서도 비교적 낮은 온도에서 산화물 상을 형성하는 데에 필요한 에너지를 얻을 수 있고, ZnO의 전기적 특성을 향상시키는 방법으로 ZnO에 Al, Ga을 첨가하여 n-형 ZnO를 제작하거나, ZnO에 N, P, As을 첨가하여 p-형 ZnO를 제작하는 기술이 개발되어 있으나, 이러한 첨가물은 전자 1개 혹은 양공 1개를 발생시키는 반면 4족 원소인 Ge 혹은 Si는 2개의 나르개를 생성시킬 수 있다. 또한 나르개의 전도과정에서 산란을 발생시키는 불순물(impurity)의 농도가 4족을 첨가하면 3족 혹은 5족을 첨가했을 때 보다 절반 수준으로 감소시킬 수 있어 전도 특성의 향상을 기대할 수 있다. 본 발명은 4족 원소인 Ge을 첨가하여 전도 특성이 우수하면서도 광학적 특성을 동등한 수준으로 유지하는 Ge을 첨가한 ZnO 박막의 조성물과 그 제조 방법의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 이에 본 발명은 상기 문제점들을 해결하기 위하여 착상된 것으로서, 펄스레이저 증착법을 포함한 다양한 증착법을 이용하여 성장시킨 Ge을 첨가한 ZnO 박막을 증착시킴으로써, 순수 ZnO에 비해 ZGO 박막의 경우에 낮은 비저항 값을 갖고, 나르개 농도를 증가시켜 전기적 특성을 향상시킬 수 있는 Ge을 첨가한 ZnO 박막의 조성물과 그 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 ZGO 박막의 경우 표면 거칠기가 고르고 관관할 뿐만 아니라, 대기 중에서도 안정하며, 투과도가 80% 이상을 나타내어 광학적으로 우수한 특성을 가진 Ge을 첨가한 ZnO 박막의 조성물과 그 제조 방법

을 제공하는데 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 장치가 간단한 펄스레이저 증착법을 포함한 다양한 증착법을 이용하여 증착함으로써, 증착 대상의 조성의 박막을 쉽게 증착할 수 있는 Ge를 첨가한 ZnO 박막의 조성물과 그 제조 방법을 제공하는데 있다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 높은 산소 분압에서도 증착이 가능하고, 이미 증착된 박막에는 손상을 주지 않으면서도 비교적 낮은 온도에서 산화물 상을 형성하는 데에 필요한 에너지를 얻을 수 있는 Ge를 첨가한 ZnO 박막의 조성물과 그 제조 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 Ge를 첨가한 ZnO 박막의 조성물은 $Ge_x:Zn_{1-x}O$ 로 나타내는 조성물을 주성분으로 함유하며, ZGO 박막인 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 본 발명에 있어서, 상기 Ge은 Si 또는 이외의 4족 원소로 대체할 수 있는 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 Ge를 첨가한 ZnO 박막의 조성물의 제조방법은 ZnO 및 $Ge_x:Zn_{1-x}O$ (ZGO, $x = 1 \text{ mol\%}$) 조성의 벌크 형태의 세라믹 타겟을 고상 반응법으로 제작하기 위하여 ZnO와 GeO_2 분말의 출발원료를 준비하는 단계와; 상기 준비된 출발 원료를 에탄올과 혼합시켜 섞어 지름 10 mm의 안정화 지르코니아 볼과 함께 6시간 동안 볼 밀링을 하여 분말을 혼합 및 분쇄하는 공정과, 상기 밀링 후 100 °C의 오븐에서 건조시키고, 건조된 분말을 800 °C 에서 2시간 동안 하소하는 공정을 포함하는 세라믹 타겟용 분말을 제조하는 단계와; 상기 세라믹 타겟용 분말에 성형을 위한 결합제로서 Poly Vinyl Alcohol(PVA)를 첨가 혼합하고 150 체로 체가름하는 공정과, 상기 체가름 된 분말은 일축 가압성형을 통하여 직경 1 inch, 두께 10 mm의 디스크 형태로 제작하는 공정을 포함하는 성형하는 단계와; 상기 성형된 시편은 알루미늄 판 위에 놓고 Zn이온의 휘발을 막기 위해 조성이 같은 분말로 장입하는 공정과, 타겟을 Box형 전기로에 넣고 5 °C/min의 승온 속도로 1200 °C의 소결 온도까지 올린 다음 4시간 유지한 후, 온도를 상온으로 서서히 떨어뜨려 세라믹 타겟을 제조하는 공정을 포함하는 소결하는 단계와; 10 mm X 10 mm 커팅이 되어있는 c- Al_2O_3 (sapphire(0001))기판에 초음파 세척기를 이용하여 에탄올과 아세톤을 1:1로 섞인 용매에서 15분간 세척한 후 증류수로 세척하고, 불활성 가스인 질소가스로 건조 후 기판 홀더에 실버 페이스트(silver-paste)를 도포 후 건조된 기판을 붙이고, 100 °C의 오븐에서 약 20분간 건조하여 기판을 준비하는 공정과, ZnO와 Ge을 1 mol% 첨가한 세라믹 타겟을 c- Al_2O_3 (sapphire(0001)) 기판위에 248 nm의 파장을 가지고 있는 Kr:F 엑시머 레이저를 이용하여 1 J/cm²/shot 에너지 밀도에서 산소분압, 기판온도를 조절하여 증착을 하는 박막성장을 포함하는 박막을 성장시키는 단계; 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 본 발명에 있어서, 상기 세라믹 타겟용 분말을 제조하는 단계에서, 분말 입자의 균질성을 높이기 위하여 밀링, 건조, 하소 공정을 각각 두 번 반복한 후 다시 밀링, 건조하여 최종분말을 얻는 것을 포함함을 특징으로 한다.

[0015] 상기 본 발명에 있어서, 상기 박막 성장을 위해 기판을 준비하고 박막을 성장시키는 단계에서, 상기 c- Al_2O_3 (sapphire(0001))은 Si, galss와 같은 기판으로 대체 가능하며, 상기 기판위에 ZnO와 Ge을 첨가하여 산소 분압이 1 대기압 이하에서 증착온도를 변화시키며 박막을 성장시키는 것을 포함함을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 Ge을 첨가한 ZnO 박막의 조성물과 그 제조 방법은 다음과 같은 효과를 가진다.

[0017] 첫째, 본 발명은 펄스레이저 증착법을 포함한 다양한 증착법을 이용하여 성장시킨 Ge을 첨가한 ZnO 박막을 증착 시킴으로써, 순수 ZnO에 비해 ZGO 박막의 경우에 낮은 비저항 값을 갖고, 나르게 농도를 증가시켜 전기적 특성을 향상시킬 수 있다.

[0018] 둘째, 본 발명은 ZGO 박막의 경우 표면 거칠기가 고르고 관관할 뿐만 아니라, 대기 중에서도 안정하며, 투과도가 80% 이상을 나타내어 광학적으로 우수한 특성을 가진다.

[0019] 셋째, 본 발명은 장치가 간단한 펄스레이저 증착법을 포함한 다양한 증착법을 이용하여 증착함으로써, 증착 대

상의 조성의 박막을 쉽게 증착할 수 있다.

[0020] 넷째, 본 발명은 높은 산소 분압에서도 증착이 가능하고, 이미 증착된 박막에는 손상을 주지 않으면서도 비교적 낮은 온도에서 산화물 상을 형성하는 데에 필요한 에너지를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 Ge를 첨가한 ZnO 벌크 세라믹 타겟을 제작하는 과정을 나타낸 도면.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 세라믹 타겟을 성장시키는 시스템 및 조건을 나타낸 도면.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 ZnO 벌크 세라믹 타겟과 GZO 박막의 XRD 패턴을 나타낸 도면.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 ZnO 벌크 세라믹 타겟과 GZO 박막의 전기적 특성을 그래프의 형태로 나타낸 도면.

도 5(a) 내지 5(b)는 본 발명의 일실시예에 따른 ZnO 벌크 세라믹 타겟과 GZO 박막의 투과도를 나타낸 도면.

도 6(a) 내지 6(b)은 본 발명의 일실시예에 따른 ZnO 벌크 세라믹 타겟과 GZO 박막의 증착 온도에 따른 광학적 밴드갭을 나타낸 도면.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 ZnO 벌크 세라믹 타겟과 GZO 박막의 BM effect와 BGN 원리를 이용하여 계산한 값을 그래프 나타낸 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하 첨부된 도면과 함께 본 발명의 바람직한 실시 예를 살펴보면 다음과 같은데, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기술 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이며, 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있으므로, 그 정의는 본 발명인 Ge를 첨가한 ZnO 박막의 조성물과 그 제조 방법을 설명하는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0023] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 Ge를 첨가한 ZnO 박막의 조성물과 그 제조 방법에 대하여 설명하면 다음과 같다.

실시예 1

[0024] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 Ge를 첨가한 ZnO 벌크 세라믹 타겟을 제작하는 과정을 나타낸 도면이고, 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 세라믹 타겟을 성장시키는 시스템 및 조건을 나타낸 도면이다.

[0025] 도 1에 도시한 바와 같이, 첫째로는, 출발원료를 준비하는 과정으로서, ZnO 및 $\text{Ge}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (ZGO, $x = 1 \text{ mol\%}$) 조성의 벌크 형태의 세라믹 타겟을 고상 반응법으로 제작하기 위하여 출발원료로서 ZnO와 GeO_2 분말을 사용하였다. 여기서, $x = 1 \text{ mol\%}$ 은 예시에 불과하며, 다양하게 변화를 줄 수 있는 것이다.

[0026] 둘째로는, 세라믹 타겟용 분말을 제조하는 과정으로서, 출발 원료를 에탄올과 혼합시켜 섞어 지름 10 mm의 안정화 지르코니아 볼과 함께 6시간 동안 볼 밀링을 하여 분말을 혼합 및 분쇄하였다. 밀링 후 100 °C의 오븐에서 건조시키고, 건조된 분말을 800 °C 에서 2시간 동안 하소하였다. 분말 입자의 균질성을 높이기 위하여 밀링, 건조, 하소 공정을 각각 두 번 반복한 후 다시 밀링, 건조하여 최종분말을 얻었다.

[0027] 셋째로는, 성형하는 과정으로서, 최종분말에 성형을 위한 결합체로서 Poly Vinyl Alcohol(PVA)를 첨가 혼합하고 150 체로 체가름 하였다. 체가름 된 분말은 일축 가압성형을 통하여 직경 1 inch, 두께 10 mm의 디스크 형태로 제작하였다.

[0028] 넷째로는, 소결하는 과정으로서, 제작된 시편은 알루미늄 판 위에 놓고 Zn이온의 휘발을 막기 위해 조성이 같은 분말로 장입하였다. 타겟을 Box형 전기로에 넣고 5 °C/min의 승온 속도로 1200 °C의 소결 온도까지 올린 다음 4 시간 유지한 후, 온도를 상온으로 서서히 떨어뜨려 세라믹 타겟을 제조하였다.

[0029] 도 2에 도시한 바와 같이, 다섯째로는, 박막 성장을 위해 기판을 준비하고 박막을 성장시키는 과정으로서, 먼저, 기판준비 과정은 박막을 제조하기 위한 기판으로는 c- Al_2O_3 (sapphire(0001))을 사용하였으며, 10 mm X 10

mm 정도로 자른 후 유기물을 제거하기 위하여 초음파 세척기를 이용하여 에탄올과 아세톤을 1:1의 비율로 섞인 용매에서 약 15분간 세척한 후 증류수로 세척하고 즉시, 불활성 가스인 질소가스로 건조 후 기판 홀더에 열전도율이 높은 실버 페이스트(silver-paste)를 이용하여 건조된 기판을 붙이고 기판과 홀더의 접촉력을 높이기 위해서 100 °C의 오븐에서 약 20분간 건조 후 사용하였다. 다음으로, 박막성장 과정은 ZnO와 Ge을 1 mol% 첨가한 세라믹 타겟을 c-Al₂O₃(sapphire(0001)) 기판위에 248 nm의 파장을 가지고 있는 Kr:F 엑시머 레이저를 이용하여 1 J/cm² /shot 에너지 밀도에서 증착을 하였으며 산소분압 100 mTorr에서 기판온도를 조절하여 증착을 하여 성장시키는 것이다. 여기서, 박막을 성장시키는 증착법으로는 펄스레이저 증착법 이외에도 다양한 증착방법으로 박막의 성장이 가능한 것이다. 또한 상기 c-Al₂O₃(sapphire(0001))은 Si, galss 및 다양한 기판으로 대체 가능한 것이다. 상기 산소분압의 경우도 예시에 불과하며, 다양하게 변화시킬 수 있는 것이다.

- [0030] 세라믹 타겟과 박막의 구조 및 격자상수를 확인하기 위하여 X-선 회절 분석기(X-ray diffraction, MiniflexII, Rigaku와 Bruker, D8 DISCOVER with GADDS)를 이용하여 측정하였고, 표면관찰 및 두께 측정을 위해 전계방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope: FE-SEM, Tescan, MIRA II LMH)을 이용하여 박막의 결정립의 평균 크기 및 표면과 단면의 상태와 두께를 관찰하였으며, 자기장의 크기와 방향을 측정하기 위하여 로렌츠(Lorentz) 법칙을 이용하여 이동도와 표면의 나르개의 농도를 구하여 전기적 특성을 분석을 하였다.
- [0031] 또한 광학적 밴드갭(E_g^{op})에너지를 구하기 위하여 UV-IR spectroscopy (Aglient 8453) 장치를 이용하여 200~800 nm 범위내로 투과도를 측정하였으며, 광 발광(photoluminescence, PL)을 측정하여 광학적 특성을 분석을 하였다.
- [0032] 또한 나르개 농도와 광학적 밴드갭을 구하여 BM effect와 BGN 원리를 이용하여 전기적 및 광학적 측정 및 원리를 분석을 하였다.
- [0033] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 ZnO 벌크 세라믹 타겟과 GZO 박막의 XRD 패턴의 결과를 보여주고 있다.
- [0034] XRD 분석결과 ZnO 벌크 세라믹 타겟은 증착 온도가 증가함에 따라 c축 방향 (0001) 으로 성장하였고, ZnO의 (0002)와 (0004) 피크의 세기가 증가하였는데, 이것은 ZnO의 결정성이 향상된 것으로Ge 과잉에 따른 불순물 상인 Zn₂GeO₄가 관찰되었다. 반면 펄스레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition; PLD)으로 성장시킨 GZO 박막의 경우 온도가 높아질수록 ZnO (0002)와 (0004) 피크가 형성되며, Ge을 첨가한 경우에는 결정성이 점차 감소하였으며, 고온에서는 c축 성장이 아닌 다결정으로 성장하였고, 불순물 상은 관찰되지 않았다. 이는 Ge 첨가로 인해 ZnO 구조변화가 상의 변화에는 영향을 주지 않았다.
- [0035] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 ZnO 벌크 세라믹 타겟과 GZO 박막의 전기적 특성을 그래프의 결과를 보여주고 있다.
- [0036] ZnO 벌크 세라믹 타겟은 증착 온도가 증가함에 따라 나르개 농도가 점점 감소하는 경향을 나타냈지만, 비저항 값은 기존에 보고된 ZnO 박막에서는 최대 10¹⁹/cm³ 값을 가지는 것을 확인하였다. 펄스레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition; PLD)으로 성장시킨 GZO 박막의 경우 비저항은 나르개 농도와 이동도의 반비례 특성을 나타내며, ZnO 박막에 비해서 나르개 농도가 10배 정도 증가하였고, 비저항 값 또한 감소하였으며, 순수 ZnO에 비해 ZGO 박막의 경우 전반적으로 나르개 농도 및 비저항 값이 향상되는 경향을 보였다. 이는 Ge이 Zn이온 자리에 치환 및 침입이 이루어지면서 전자가 Zn⁺²에 비해 Ge⁺⁴ 전하 상태를 가지기 때문에 더 많은 자유 전자를 형성하였다고 판단된다.
- [0037] 도 5(a) 내지 5(b)는 본 발명의 일실시예에 따른 ZnO 벌크 세라믹 타겟과 GZO 박막의 투과도를 보여주고 있다.
- [0038] ZnO 벌크 세라믹 타겟은 증착 온도에 따른 변화에서는 500 °C와 600 °C 샘플을 제외하고는 평균 80% 정도의 값을 보였다. 펄스레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition; PLD)으로 성장시킨 GZO 박막의 흡수단의 위치는 380 nm (대략 3. 27eV) 정도였으며, 이는 ZGO 박막에서는 증착 온도가 증가함에 따라 흡수단이 장파장(red shift)되는 것을 확인 할 수가 있었다.
- [0039] 도 6(a) 내지 6(b)은 본 발명의 일실시예에 따른 ZnO 벌크 세라믹 타겟과 GZO 박막의 증착 온도에 따른 광학적 밴드갭을 보여주고 있다.

[0040] 상기 도 5(a) 내지 5(b)에서 보여주는 투과도에서, 흡수단의 위치가 증착 온도에 따라 증착된 박막에 따라 다르게 나타나는 것을 확인 할 수가 있는데, 이는 다음과 같은 식을 따른다:

$$(\alpha h\nu)^n \sim (h\nu - E_g^{op})$$

[0041]

[0042] I_R 는 입사광의 세기, 시료를 통과한 투과광의 세기는 I_T , 흡수계수는 a , 마지막으로 d 는 샘플의 두께이다. 이는 흡수단의 위치가 광학적 밴드갭(E_g^{op})과 밀접한 관계를 이루고 있는 것으로 판단된다.

[0043] 도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 ZnO 벌크 세라믹 타겟과 GZO 박막의 BM effect와 BGN 원리를 이용하여 계산한 값을 그래프로 보여주고 있다.

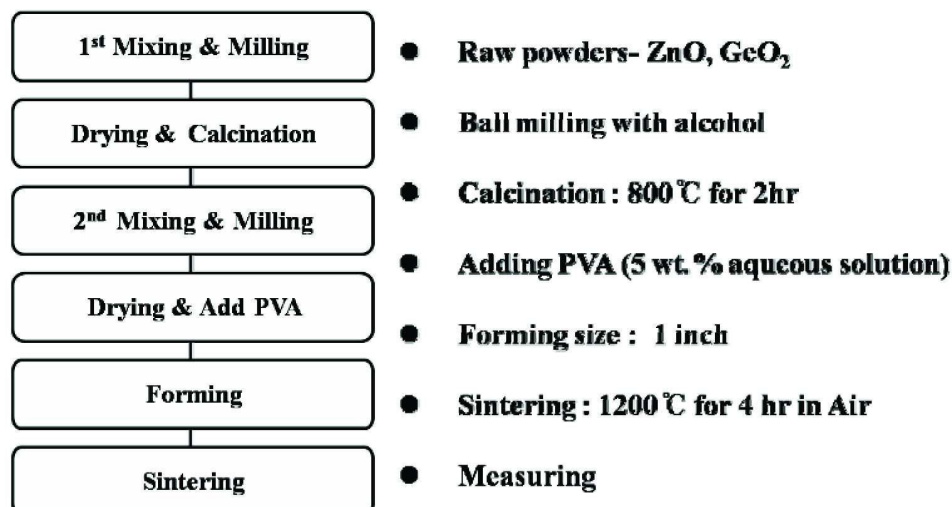
[0044] 펄스레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition; PLD)으로 성장시킨 GZO 박막의 경우 나르개 농도와 밴드갭 값은 각각 홀 측정과 UV 측정을 통해서 얻어진 값으로 계산하였다. 이것은 부스타인-모스 효과(Burstein- Moss effect, BM effect)에 의해서 나르개 농도가 증가함에 따라 밴드갭이 증가하는 경향을 보이고 있다. BM effect의 경우, Ge 원자가 치환이나 침입형(interstitial) 자리에 위치함으로써 주개 준위에 위치하는 전자는 다수 나르개로 작용하여, 나르개 농도 증가가 밴드갭 확장에 영향을 주게 되는 것이다. 전자들 간에 작용하는 상호 작용에 의한 전도대의 이동, 전자와 홀(hole)의 작용에 의한 가전자대의 이동, 전자 불순물(electron impurity, ei)에 의한 전도대의 이동 마지막으로 양공 불순물(hole impurity)에 의한 가전자대의 이동으로 나타내 지는 것이다.

[0045] 상기와 같은 Ge을 첨가한 ZnO 박막들의 응용범위는 매우 다양하여 모니터, 휴대폰용 액정, 태양전지는 물론 각종 디스플레이용 투명전극, 청색 및 자외선 발광 소자들의 부품에 이르기까지 다양한 분야에서 우리의 생활과 밀접하게 관련되어 있다.

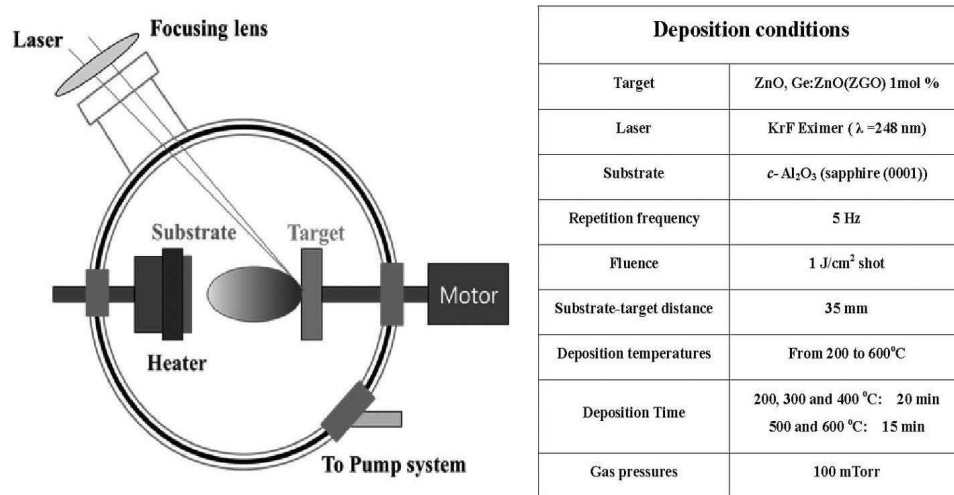
[0046] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하므로 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되는 것은 아니다.

도면

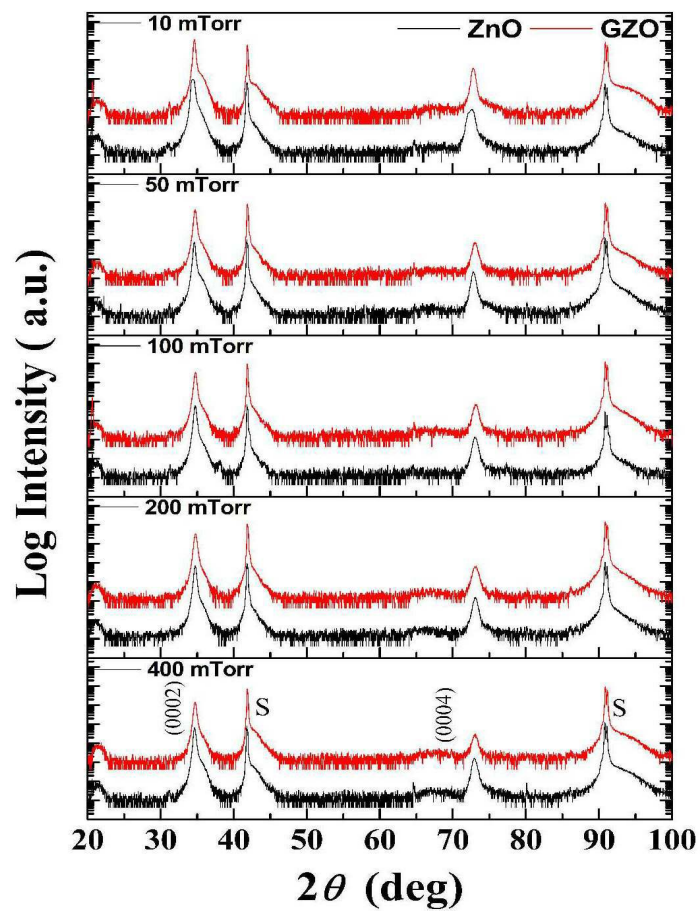
도면1



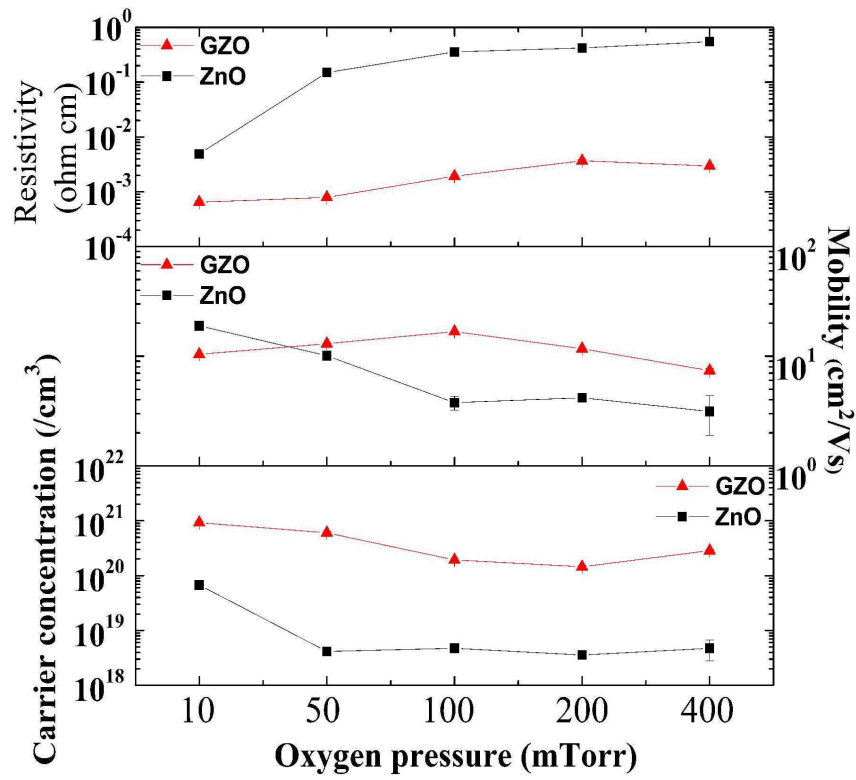
도면2



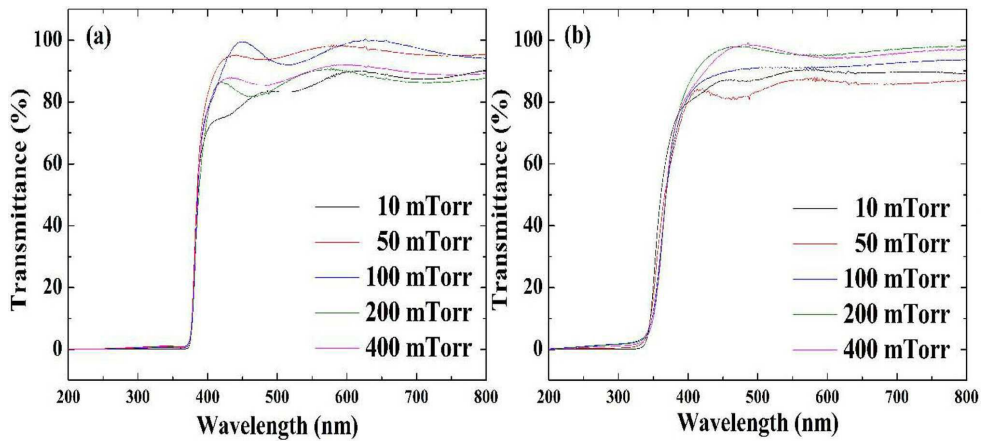
도면3



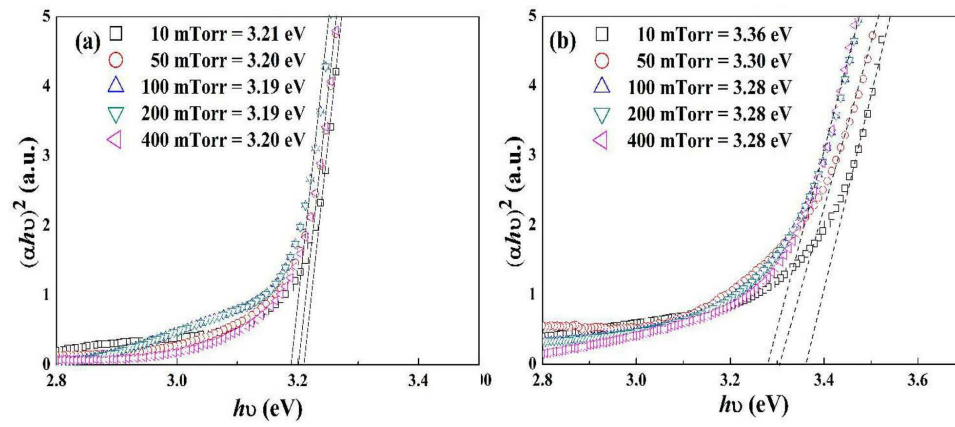
도면4



도면5



도면6



도면7

