

Ga doped ZnO 박막의 열처리 조건에 따른 구조 및 전기적 특성에 관한 연구

오수영, 김응권, 이태용, 강현일, 김동환, 송준태
성균관대학교 정보통신공학과

Effect of annealing on the structural, electrical and optical characteristics of Ga-doped ZnO(GZO)films

Su-Young Oh, Eung-Kwon Kim, Tae-Yong Lee, Hyun-Il Kang, Dong-Hwan Kim, Joon-Tae Song
School of Information and communication engineering, Sungkyunkwan University

Abstract : In this study we present the effect of annealing temperatures on the structural, electrical and optical characteristics of Ga-doped ZnO(GZO) films. GZO target have been deposited on corning 7059 glass substrates by DC sputtering. GZO films were annealed at temperatures of 400, 500, 600°C in air ambient for 20 min. Experimental resulted in as-grown film shows the resistivity of $6 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ and transmittance under 85%, whereas the electrical and optical properties of film annealed at 500°C are enhanced up to $1.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ and 90%, respectively

Key words : Ga-doped ZnO, Annealing temperature, Transmittance, Resistivity

1. 서론

최근 평판 디스플레이 및 박막 태양전지와 같은 소자의 구성에 있어서 투명전극은 필수적인 소재로 각광을 받고 있다. 대표적인 투명 전도 막은 ITO, FTO, ZnO 등이 연구되어 왔으며 이중 ITO가 낮은 저항률과 기계적 특성 및 90% 정도의 높은 광투과율을 가지고 있어서 이미 많은 분야에서 사용되어지고 있다. 하지만 최근 ITO 수요의 급증과 저온공정의 어려움 및 ITO의 원료 물질인 In은 수급이 불안정하여 원자재의 가격이 높고, 수소 플라즈마에 노출에 따른 열화로 인해 광학적 특성의 변화가 문제점으로 지적되고 있다. 이를 대체하기 위한 물질로서 FTO, ZnO가 활발히 연구되어지고 있으며 특히 ZnO계 산화물 전극은 플라즈마에 대한 내성 및 광학적 특성과 저렴한 원재료의 가격 그리고 우수한 열적 안정성 또한 우수한 것으로 보고되어 지고 있다. 이런 ZnO에 투명 전극으로서의 특성을 더욱 향상시키기 위해 electron donor 역할을 하는 Al, Ga, In, B 불순물을 첨가해 비저항을 낮추거나 증착 후 열처리를 통해 ZnO 박막의 전기적, 물리적 특성을 향상시킬 수 있다.[1] 따라서 본 논문에서는 2 at% Ga 도핑된 ZnO(GZO) 박막의 결정 구조 및 광학적, 전기적 특성 향상을 위해 상온에서 유리기판 위에 DC sputtering 장비를 사용해 GZO 박막을 증착 후 400, 500, 600°C 열처리를 각각 실시하여 GZO 박막의 구조 및 전기적 특성을 평가하였다.

2. 실험

열처리 박막의 특성을 조사하기 위해 GZO 타겟을 corning 7059 glass 위에 동일 조건에서 DC sputtering 장비를 사용해 증착시켰다. 박막 증착 전 기판을 DI water, acetone, isopropyl alcohol, DI water 순서로 각각

10분간 초음파 세척 후 질소가스로 건조시켰고 증착에 따른 기판 온도는 50°C로 유지시켰다. 반응성 가스로 아르곤 가스를 MFC 로 조절해 20 sccm으로 주입하였고 파워는 60 W 로 고정하여 300 nm의 두께로 증착하였다. 제작된 GZO 박막을 400, 500, 600°C에서 20분간 RTA를 사용하여 열처리를 수행하였다. 열처리 된 GZO 박막의 결정성 분석과 미세구조를 확인하기 위해 XRD, SEM 장비를 사용하여 분석하였고 박막의 전기적 특성을 확인하기 위해 홀 효과측정을 수행하여 전자의 이동도 및 캐리어 농도를 확인하였다. 또한 광 투과도는 UV-visible 스펙트럼 분석을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

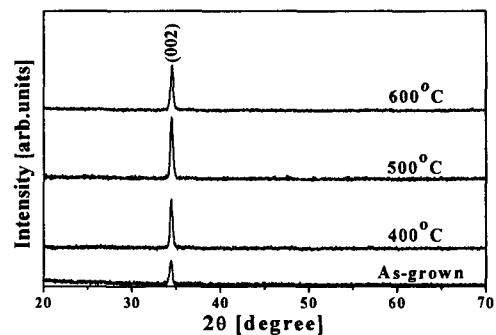


그림 1. 열처리 온도에 따른 GZO 박막의 XRD 패턴.

그림 1은 GZO 박막의 열처리 온도에 따른 XRD결과를 나타내었다. 500°C로 열처리한 샘플에서 XRD 측정 결과 GZO 박막의 (002) peak이 가장 우수하게 나타났고 600°C 샘플에서는 결정화가 감소되는 것을 알 수 있었다. 이는 열처리 시 박막 내에 온도가 증가함에 따라 GZO 박막의 열팽창계수와 유리 기판의 열팽창계수가 상이함으로 인한 (002) peak이 감소되는 원인으로 판단되어진다.

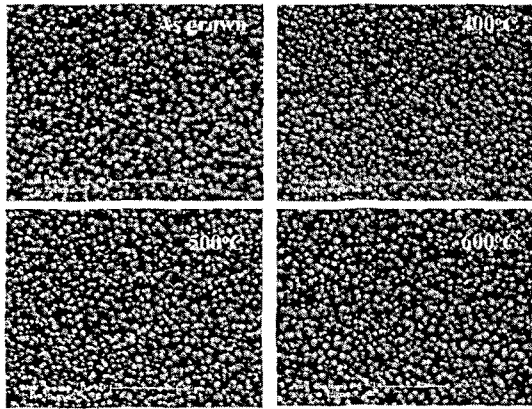


그림 2. 열처리 온도에 따른 GZO 박막의 SEM 결과.

그림 2는 기판 온도에 따른 GZO 박막에 대한 SEM 측정 결과를 나타내었다. 600°C에서 열처리 한 박막의 표면의 경우와 as-grown의 경우 미세하지만 상대적으로 그레인 (grain)이 커진 것을 확인할 수 있다. 이는 증착 시 실온에서 제작한 박막의 경우 결정화 과정에서 부족한 에너지를 열처리 공정을 통하여 보충함으로써 결정성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.[2]

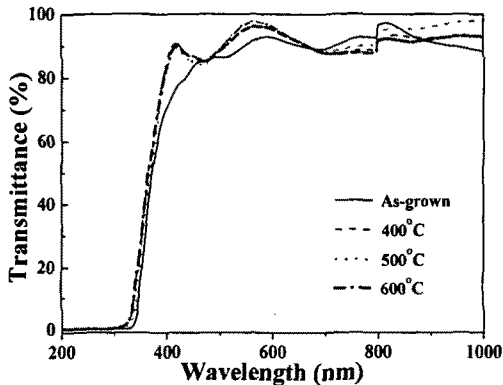


그림 3. 열처리 온도에 따른 GZO박막의 광투과도 특성.

그림 3은 UV-vis spectrophotometer를 이용하여 측정한 GZO 박막의 광 투과도이다. 열처리를 실시하지 않은 박막의 경우 400~700 nm의 가시 광 영역에서 평균 약 80% 투과도를 보였지만 400, 500, 600°C에서 20 분간 열처리를 실시한 박막은 전체적으로 가시광선 영역에서 90% 이상의 높은 투과도를 보였으며 미세한 차이지만 XRD data와 동일하게 500°C에서 가장 좋은 투과도를 나타내었다. 이러한 결과는 SEM data에서 확인할 수 있듯이 RTA에 의해 열처리된 박막의 열팽창계수의 차이에 의해서 (thermal stress) 또는 박막의 밀도와 박막 구조의 결정성장에 의해 결정립계가 차지하는 면적이 작아지기 때문에 발생한 것으로 볼 수 있다.[3]

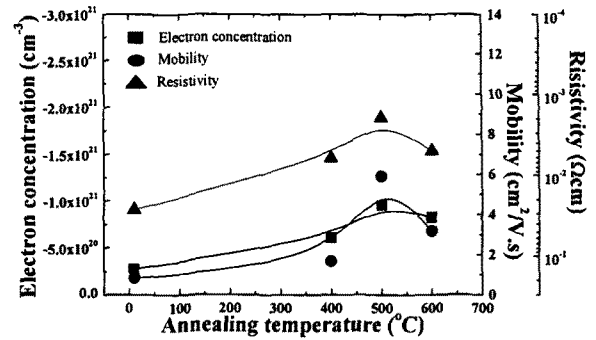


그림 4. 열처리 온도에 따른 GZO 박막의 홀 효과 결과.

그림 4는 GZO 박막의 200부터 600°C까지 열처리 온도 변화에 따른 Hall effect 측정 결과를 나타낸 것이다. 박막의 온도가 증가함에 따라 비저항 값은 500°C에서 가장 작은 값을 보였으며 상대적으로 이동도와 캐리농도는 가장 큰 값을 나타내었다. 그러나 열처리 온도를 600°C까지 증가 시에는 비저항 값이 증가되는 것을 볼 수 있었다.

4. 결론

본 논문에서는 펄스 DC 스퍼터링법을 이용하여 glass 위에 2 at% Ga 도핑된 ZnO 박막을 400, 500, 600°C에서 RTA를 사용하여 열처리를 수행하였다 XRD 실험 결과 500°C에서 (002) peak가 가장 크게 관찰되었고 박막의 전기적 특성과 광 투과도 역시 500°C에서 가장 좋은 값을 확인할 수 있었다. 하지만 500°C 이상 열처리 시 corning 7059 glass기판의 Strain Point (593°C)에 근접함으로써 기판의 변형에 의한 결정성 및 전기적 특성이 저하되어짐을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발(R-2005-7-147)의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. H. Ko, W.-P. Tai, K.-C. Kim, S.-H. Kim, S.-J. Suh, and Y.-S. Kim, "rowth of Al-Doped ZnO Thin Films by Pulsed DC Magnetron Sputtering," J. Crystal Growth, 277 [1/4]352-58 (2005).
2. Byung-Teak Lee, Tae-Hwan Kim and Sang-Hun Jeong "Growth and characterization of single crystalline Ga-doping ZnO films using rf magnetron sputtering," J. Appl. Phys., 39 957-961 (2006)
3. S. Takada, "elation between Optical Properties and Crystallinity of ZnO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," J. Appl. Phys., 73 [10] 4739-42 (1993).