

논문 20-9-6

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

Effect of Annealing on the Structural, Electrical and Optical Characteristics of Ga-doped ZnO(GZO)films

오수영¹, 김응권¹, 이태용¹, 강현일¹, 김봉석¹, 송준태^{1,a}

(Su-Young Oh¹, Eung-Kwon Kim¹, Tae-Yong Lee¹, Hyun-Il Kang¹, Bong-Seok Kim¹, and Joon-Tae Song^{1,a})

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 is deposited on corning 7059 glass substrates by DC sputtering. and then GZO films are annealed at temperatures of 400, 500, 600 °C in air ambient for 20 min. in this case of as-grown film, it 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 (Indium Tin Oxide), FTO (fluorine-doped tin oxide), ZnO (Zinc Oxide) 등이 연구 되어 왔으며 이중 ITO가 낮은 저항률과 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 향상 시킬 수 있다[1]. 그중에서도 Ga 원소는 몇 가지 장점을 가지고 있다. 이중 한 가지는 이온의 크기를 비교할 때 Ga^{3+} (0.062 nm)이 Al^{3+} (0.050 nm) 보다 Zn^{2+} (0.074 nm)와 더 가까움으로 불순물 주입시 격자 결함을 최소화 시켜 캐리어 밀도의 증가로 인해 높은 전도성을 가짐은 물론, 고온에서도 전기적 특성 및 내구성 향상됨에 따라 고품질 박막을 얻을 수 있기 때문이다[2]. 따라서 본 논문에서는 2 wt% 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.

1. 성균관대학교 정보통신공학부

(경기도 수원시 장안구 천천동 300)

a. Corresponding Author : jtsong@yurim.skku.ac.kr

접수일자 : 2007. 8. 13

1차 심사 : 2007. 8. 18

심사완료 : 2007. 8. 24

2. 실험

열처리 박막의 특성을 조사하기 위해 GZO 타겟을 corning 7059 glass 위에 동일 조건에서 DC

표 1. Ga:ZnO 박막의 증착조건.

Table 1. Deposition condition of Ga:ZnO film.

Parameter	Value
Target	GZO
Power mode	DC magnetron sputtering
	Power : 60 W
Base pressure	6×10^{-4} Pa
flow gas	Ar - 20 sccm
Substrate distance	60 mm
Film thickness	300 nm
temperature	Room temperature

magnetron 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 상온 유지시켰다. 반응성 가스로 아르곤 가스를 MFC로 조절해 20 sccm으로 주입하였고 파워는 60 W로 고정하여 300 nm의 두께로 증착하였다. 제작된 GZO 박막을 400, 500, 600 °C에서 20 분간 RTA를 사용하여 열처리를 수행하였다. 열처리된 GZO 박막 결정성을 분석하기 위해 XRD (Rigaku Rotaflex D/Max system)를 이용하였으며, ESEM (Environment Secondary Electron Microscopy) 장비를 사용하여 GZO 박막의 미세 구조를 관찰하였다. AFM (Atomic Force Microscope) 장비를 사용하여 표면 거칠기 등을 분석하였으며, 박막의 전기적 특성을 알아보기 위해 Hall measurement system으로 Electron concentration, Mobility, Resistivity 등을 측정하였다. 또한 광 투과도를 확인하기 위해 UV-VIS-NIR spectrophotometer를 사용 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 GZO 박막의 열처리 온도에 따른 XRD결과를 나타내었다. 34.42°의 GZO 박막 (002) 피크가 관찰 되었으며 열처리 온도가 증가함에 따라 (002)면에 대한 C축 결정 배향성이 증가 하는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 ZnO 박막의 경우 열처리 온도가 증가 하면 할수록 결정성이 더욱 증가되어 지며 (002) 배향성이 향상되어짐에 따라 전기적 특성 또한 향상되어진다[3]. 이는 실험결과와 일치하는 결과이며 온도가 점차 증가함에 따라 500 °C 열처리한 시료의 피크가 가장 우수하게 나타났다. 그러나 600 °C 샘플에서는 결정화가 감소되는 것을 확인 할 수 있었으며, 이는 열처리 시 박막 내에 온도가 증가함에 따라 GZO 박막의 열팽창계

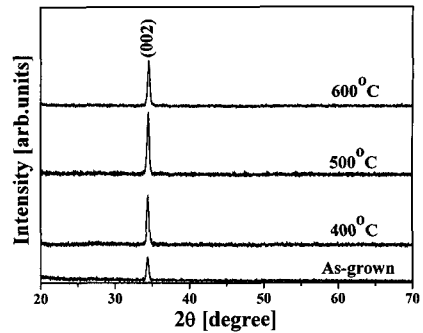


그림 1. 열처리 온도에 따른 GZO 박막의 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD pattern of GZO thin film as a function of the annealing temperature.

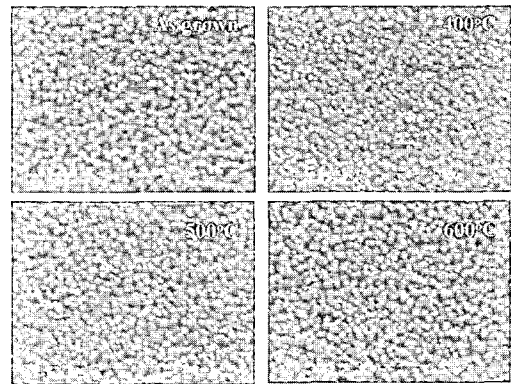


그림 2. 열처리 온도에 따른 GZO 박막의 SEM 결과.

Fig. 2. The SEM image of GZO thin film according to the variation of the annealing temperature.

수와 유리 기판의 열팽창계수가 상이함으로 인한 (002) peak이 감소되는 원인으로 판단되어진다.

그림 2는 열처리 온도에 따른 GZO 박막에 대한 SEM 측정결과로서 박막의 미세구조를 나타내었다. As-grown 상태의 박막 표면과 400, 500, 600 °C에서 열처리 한 박막의 표면 모두 그레인 (grain)이 크기의 변화를 확인 할 수가 없었다. 일반적으로 순수 ZnO 박막의 경우 열처리를 실시 할 경우 그레인 크기가 커짐을 XRD와 SEM 사진으로 부터 확인 할 수 있다[4]. 이는 결정화 과정에서 부족한 에너지를 열처리 공정을 통하여 보상함으로써 결정성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있기 때문이다[5]. 하지만 GZO의 경우 이러한 변화는 확인할

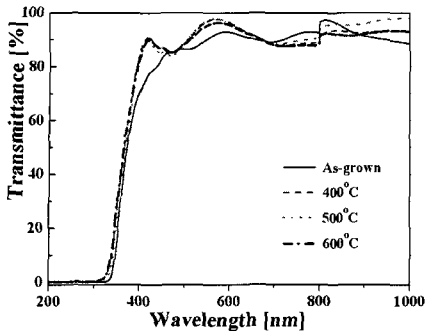


그림 3. 열처리 온도에 따른 GZO박막의 광투과도 특성.

Fig. 3. Optical transmittance spectra of the GZO films in accordance with the annealing temperature.

수 없었다. 이는 Al, Ga, Ge와 같은 원자 반경이 15 %보다 작은 불순물의 첨가는 ZnO 분자 내 침투하여 Zn의 빈자리에 치환되며 Zn보다 작은 반경으로 인해 격자상수의 감소를 일으키고, 이러한 국부적 stress에 의한 결함은 ZnO의 grain 크기를 억제하게 된다고 보고되어지고 있다[6].

그림 3은 UV-vis spectrophotometer를 이용하여 측정된 GZO 박막의 광 투과도이다. 열처리를 실시하지 않은 박막의 경우 400-700 nm의 가시광선 영역에서 평균 약 80 %투과도를 보였지만 400, 500, 600 °C 에서 20 분간 열처리를 실시한 박막은 전체적으로 가시광선 영역에서 90 % 이상의 높은 투과도를 보였으며 이러한 결과는 열처리온도가 증가 할수록 ZnO 박막의 열적 팽창으로 인하여 박막이 차지하는 면적이 커지기 때문에 광 투과도가 향상된 것으로 사료된다.

그림 4는 GZO 박막의 400부터 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 캐리어 농도는 가장 큰 값을 나타내었다. 이는 온도의 증가로 인하여 원자 운동이 활발하게 일어나 Ga 불순물이 Zn 자리로 치환 되어져 전기적 특성이 향상 되어진 것으로 사료된다[7].

그러나 열처리 온도를 600 °C까지 증가 시에는 비저항 값이 증가되는 것을 볼 수 있다. 이는 500 °C 이상 열처리 시 corning 7059 glass기판의 Strain Point (593 °C)에 따른 기판 변형에 의한 ZnO 박막의 결함이 주된 원인으로 판단되어 지며, ZnO ($6.77 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)박막과 corning 7059 glass ($46.0 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)

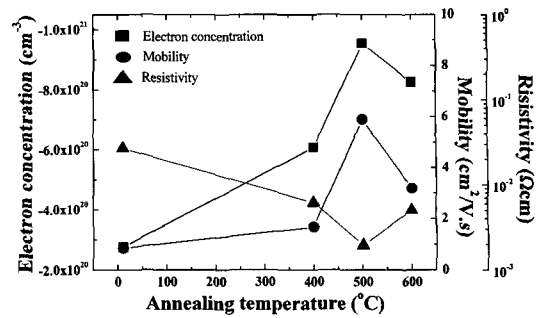


그림 4. 열처리 온도에 따른 GZO 박막의 홀 효과 결과.

Fig. 4. Electron concentration, Mobility and Resistivity of GZO films in accordance with the annealing temperature.

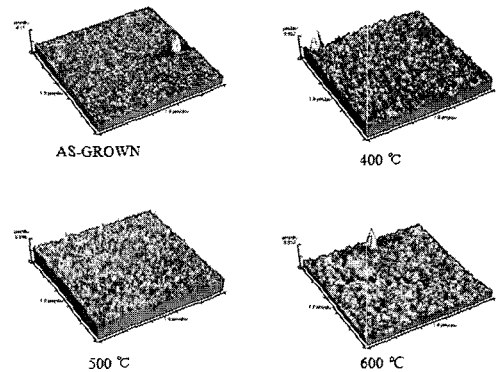


그림 5. 열처리 온도에 따른 GZO 표면 거칠기 특성.

Fig. 5. The RMS surface roughness of GZO films in accordance with the annealing temperature.

열팽창계수의 차이 또한 GZO 박막의 비저항 증가의 원인으로 판단되어 진다.

그림 5는 열처리 온도에 따른 표면 거칠기 특성을 나타낸 것이다. As-grown 상태의 표면 거칠기 값은 1.187 nm의 낮은 표면 거칠기를 보였고 급격한 온도 증가로 400 °C에서는 7.430 nm의 높은 표면 거칠기 보이다가 500 °C를 기준으로 6.441 nm에서 5.005 nm로 감소하는 경향을 확인 할 수 있었다.

4. 결론

본 논문에서는 DC magnetron sputtering을 이용하여 glass위에 2 wt% Ga 도핑된 ZnO 박막을

400, 500, 600 °C 에서 RTA를 사용하여 열처리를 실험하였다. XRD 실험 결과 500 °C에서 (002) peak이 가장 크게 관찰 되었으며 박막의 전기적 특성과 광 투과도 역시 500 °C에서 가장 좋은 값을 확인 할 수 있었다. 표면 거칠기 또한 500 °C 기준으로 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만 SEM 에서는 Ga 도핑 영향으로 인해 그레인 크기의 변화를 확인 할 수 없었으며 적은 양의 불순물임에도 불구하고 2 wt% Ga이 ZnO 박막 미치는 재료 및 구조적 특성에 큰 것임을 확인 할 수 있었다. 또한 GZO 박막을 500 °C 이상 열처리 수행할 경우 coming 7059 glass기판의 Strain Point (593 °C)에 근접함으로 인하여 기판의 변형에 의한 결정성 및 전기적 특성이 저하됨을 확인 할 수 있었다. 또한 OLED 및 TCO 등의 투명전도막을 사용한 소자 제작 시 500 °C이하에서 열처리를 통하여 재료의 전기적 특성 및 광학적 특성을 향상 시킬 수 있음을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

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

참고 문헌

[1] H. D. Ko, W. P. Tai, K. C. Kim, S. H. Kim, S. J. Suha, and Y. S. Kima, "Growth of Al-

doped ZnO thin films by pulsed DC magnetron sputtering", J. Cryst. Growth, Vol. 277, p. 352, 2005.

- [2] 금민중, 강태영, 최형욱, 박용서, 김경환, "FTS 법으로 제작한 ZnO/azo 박막의 결정학적 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 9호, p. 979, 2004.
- [3] X. Pan, Z. Ye, J. Li, X. Gu, Y. Zeng, H. He, L. Zhu, and Y. Che, "Fabrication and properties of Sb-doped ZnO thin films grown by radio frequency (RF) magnetron sputtering", Journal of Cryst. Growth, Vol. 290, p. 56, 2006.
- [4] B. T. Lee, T. H. Kim, and S. H. J, "Growth and characterization of single crystalline Ga-doping ZnO films using rf magnetron sputtering", J. Appl. Phys., Vol. 39, p. 957, 2006.
- [5] B. S. Kim, Y. H. Kang, Y. H. Cho, E. K. Kim, J. J. Lee, and Y. S. Kim, "Microstructure and electrical properties of ZnO thin film for FBAR with annealing temperature", 한국세라믹학회지, 43권, 1호, p. 42, 2006.
- [6] 김동수 "반도체 ZnO 세라믹스와 박막의 광학적 특성 연구", 박사학위 논문, p. 82, 2003.
- [7] J. K. Sheu, K. W. Shu, M. L. Lee, C. J. Tun, and G. C. Chi, "Effect of thermal annealing on Ga-doped ZnO films prepared by magnetron sputtering", Electrochemical Society, Vol. 154, Iss. 6, p. 521, 2007.