

RF 마그네트론 스퍼터링 법으로 유리 기판 위에 성장 시킨 Ga 도핑된 ZnO 박막의 열처리에 따른 구조적, 광학적 특성 평가

이지수¹ · 김금채¹ · 전훈하¹ · 황보수정¹ · 김도현¹ · 성장모² · 전민현^{1*}

¹나노 시스템공학과 인제대학교, 김해 621-749

²Hyosung R&D Business Labs., 안양 431-080

(2007년 9월 27일 받음)

본 연구에서는 상온에서 RF 마그네트론 스퍼터링 법으로 유리 기판위에 증착된 Ga 도핑 된 다결정 ZnO 박막의 특성을 개선하기 위하여 적정 열처리 조건을 분석하였다. 먼저 박막 성장 후 박막의 특성을 분석하였고 각각 400~600 °C에서 30분, 60분간 질소 분위기에서 열처리를 한 후 구조적, 광학적 특성을 평가하였다. XRD와 FE-SEM을 사용하여 열처리온도 변화에 따른 결정입자의 크기의 변화를 관찰하였다. 그 결과 성장된 결정의 크기의 증가와 박막의 결정성이 향상되었음을 확인할 수 있으며 그로 인해 박막 특성을 증시하는 투명 전도막의 투과도의 향상 또한 확인할 수 있었다. 결론적으로, 본 실험을 통하여 ZnO 성장 후 적절한 열처리를 수행함으로써 GZO 박막을 사용하여 제작된 소자의 특성을 개선할 수 있으리라 판단된다.

주제어 : ZnO, RF 마그네트론 스퍼터, 열처리, 유리 기판

I. 서 론

ZnO는 II-VI족 화합물 반도체로 엑시톤 결합에너지가 60 meV로 GaN(~25 meV) 보다 매우 크며, 또한 3.37 eV의 넓은 밴드갭을 가지고 있어 차세대 발광다이오드, 레이저 다이오드 분야에서 많은 연구가 진행되고 있다[1-3]. 특히, 태양전지와 같은 소자의 투명 전도막으로 주로 많이 쓰이고 있는 물질 중 하나인 Indium tin oxide (ITO) 박막보다 더 높은 경제성과 높은 온도에서의 안정한 ZnO 박막이 대체 물질로 연구되고 있다.

대부분의 순수한 ZnO 박막이 산소 공극과 침입형 Zn의 영향으로 높은 전도도를 보임에도 불구하고 소자를 제작하기 위해서는 더 높게 도핑된 n-type ZnO 박막이 요구되는데, 이러한 ZnO의 전도도를 높이고자 3족 원소인 Al, Ga, B, In [4-6] 등과 같은 원소를 첨가하였다. 그 중에서 Ga 을 도핑한 ZnO 박막 (GZO)은 Ga-O (1.92 Å)와 Zn-O (1.97)의 비슷한 결합 길이를 가지고 있어 격자 결합을 최소화시킬 수 있고 낮은 저항 값과 높은 전하 농도 때문에 GZO 박막에 대한 광범위한 연구가 계속 되고 있다 [7].

스퍼터링 방법으로 증착된 ZnO 박막은 산소 결핍형 산화물이기 때문에 불충분한 결정학적 특성이나 광학적 특성을 보이고 있다. 그래서 이러한 특성을 향상 시키고자 열처리를 수행하는 것이 널리 알려져 있다. [13-14]

ZnO 박막은 사파이어 기판, 실리콘 기판, flexible 기판, quartz 기판, 유리 기판 등을 이용하여 성장한다. 그 중에서 결정학적, 광학적으로 가장 좋은 특성을 나타내는 기판은 사파이어 기판임에도 불구하고 기판의 높은 가격은 소자로 응용하기에 경제성이 떨어진다는 단점을 가지고 있다. 그러나 glass 기판은 경제성도 좋고 solar cell의 투명 전도막에 응용하기 위한 투과성을 알아보기 위해 적합한 물질로 이와 관련된 연구가 많이 진행 되고 있다. [15]

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링법에 의하여 상온에서 glass 기판 위에 Ga을 도핑한 ZnO (GZO) 박막을 성장하고, 열처리 후 구조적 광학적 특성을 비교하였다. XRD (X-ray diffraction), FE-SEM (field emission scanning electron microscope), UV-VIS-NIR spectrophotometers를 이용하여 표면 상태, 구조적, 광학적 특성을 평가하였다.

* [전자우편] naday293@naver.com

II. 실험

Ga이 도핑된 ZnO 박막 (GZO)은 glass 기판에 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 상온에서 증착하였다. 타겟은 Ga₂O₃ 1 wt% 가 함유된 2인치 타겟을 사용하였다. 증착 조건은 75 W RF 전원을 이용하였으며 챔버 내 분위기는 아르곤 이었다. 작동 압력은 5 mTorr 를 유지하였으며, 이러한 증착 조건에 대한 증착률은 3.5 nm/min 로 200 nm 의 두께의 GZO 박막을 성장시켰다.

GZO 박막의 성장 후, 분당 5 l의 유량으로 질소를 흘려주면서 400~600 °C 온도 변화에 따라 각각 30분, 60분간 열처리 하였다.

열처리 전의 박막과 열처리 후의 박막에 대한 결정성과 결정 크기의 변화를 분석하기 위하여 Cu K α 선 ($\lambda = 0.15406\text{nm}$) 을 이용한 X-선 회절 분석 (XRD) 을 하였고, 표면 상태의 조사는 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM-Hitachi S-4300SE) 으로 하였다. 또한, 박막의 투과도는 UV-VIS-NIR spectrophotometers (Cary 5000 VARIAN)을 이용하였다.

III. 결과 및 논의

열처리는 400 °C, 500 °C, 600 °C 각각의 온도에서 30분, 60분 동안 질소 분위기에서 열처리 하였다. Fig. 1. (a)와 (b)는 각각 열처리 전과 400 °C 60분으로 열처리 후의 FE-SEM 사진을 보여주고 있으며 측정된 결정 입자의 크기는 열처리 전 약 19.6 nm이었으며 열처리 후 24.7 nm로 약간의 변화를 보여 주었다. 또한, 400 °C 30분, 500 °C 30분에서 각각 열처리한 박막의 결정 크기 변화 역시 열처리 전의 상태와 비슷하였다. 반면, Fig. 1. (c) 와 같이 500 °C 60분에서 열처리한 박막의 결정 크기는 39.8 nm로 열처리 전과 비교하여 2배 이상 증가한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 600 °C에서 60분 동안 열처리 한 박막의 경우에는 Fig. 1. (d)에서 보여주는 바와 같이 열처리 전에 비하여 결정의 크기가 10~15nm 정도로 더 작고 부분적으로 고온의 열처리로 인해 탄화된 흔적이 관찰되었다. 이것은 고온 열처리로 인하여 증착 물질이 증발된 것으로 보인다.

따라서 본 실험에서는 가장 큰 결정립을 보여준 열처리 조건인 500 °C에서 60분 동안 열처리한 박막에 대하여 XRD 와 투과도에 대한 분석을 진행하였다.

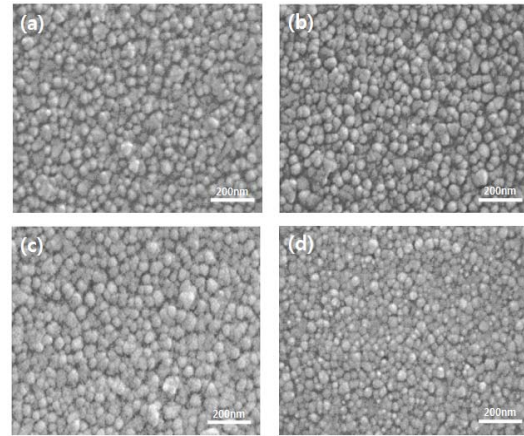


Fig. 1. SEM image of GZO thin films (a) As grown (b) 400 °C (c) 500 °C (d) 600 °C 60min

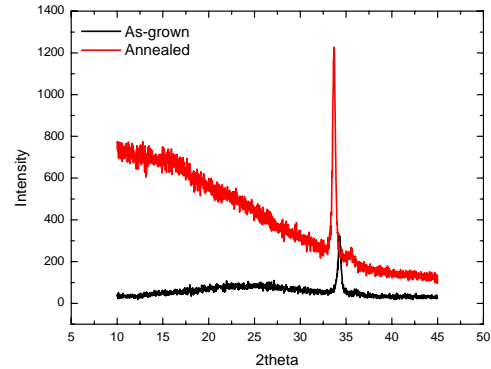


Fig. 2. X-ray diffraction (θ - 2θ) pattern of as-grown and annealed GZO thin films.

Fig. 2.는 500 °C에서 60분간 열처리한 GZO 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 열처리 전 박막에 대한 XRD 피크는 $2\theta = 34.06^\circ$ 에서 관찰 되었다. 이것은 (002) 방향을 따라 매우 높게 우선 배향된 다결정 육방정계 (wurtzite structure) 구조 ($a = 3.250$, $c = 5.207$)의 피크와 일치한다. 500 °C에서 60분간 열처리한 박막의 XRD 패턴 역시 (002) 방향의 peak 이 외에 다른 방향의 peak 은 관찰 되지 않았다. 이것으로 보아 열처리로 인하여 박막의 결정 방향 변화는 없는 것을 알 수 있다. 열처리 전 박막과 열처리 후 박막의 (002) peak의 상대적인 세기와 반치폭 (full width half maximum : FWHM) 을 비교해 본 결과 열처리 후 패턴이 더 강하고 날카롭게 나타났다.

Table 1. Change of FWHM, Grain Size and D-spacing of the XRD (002) peak with annealing.

	반치폭	Grain Size		D-spacing
		계산치	측정치	
열처리 전	0.574°	14.5 nm	19.6 nm	2.63
열처리 후	0.390°	21.3 nm	39.8 nm	2.65

Table 1.에서 보는 바와 같이 열처리 전 박막의 반치폭 (FWHM)은 0.574° 이었으나, 열처리 후에는 0.390° 로 약 32% 감소하였다. 이는 열처리로 인하여 성장된 박막의 결정성이 크게 향상되었음을 보여주고 있다. 한편, Scherrer [16]의 식을 사용하면 (002) 방향 peak의 반치폭을 이용하여 GZO 박막의 평균 결정의 크기 (D)를 구할 수 있다. Scherrer [16]의 식은 $D = 0.9 \lambda / (B \cos \theta)$ 이고 여기서 λ 는 X-ray 파장, B는 (002) 피크의 반치폭이며 θ 는 Bragg 회절 각도를 의미한다. 이 식으로부터 얻은 각 박막의 평균 결정 크기는 열처리 전 14.5 nm이었고, 열처리 후 박막의 경우에는 21.3 nm 이다. 이 Scherrer의 식에 의한 결정립의 크기 값이 SEM 측정결과와는 차이를 보이고 있지만 보조 자료로서 사용가능하다고 판단된다. 열처리를 통하여 결정의 크기가 커지고, 박막의 결정성이 향상되었는데 이러한 현상은 성장 후 열처리 과정에서 열에너지가 충분히 공급되어 원자의 표면 이동과 같은 재결정 과정에 기인한 것이라 생각된다. 이로 인해 더 치밀하고 우수한 c 축 배향성의 GZO 박막이 형성된 것임을 알 수 있다. 또한, (002) peak 위치가 $2\theta = 34.06^\circ$ 에서 $2\theta = 33.73^\circ$ 으로 약간 이동하였다. 이와 같이, 2θ 의 각도가 감소하면 격자 상

수 (D-spacing)가 2.63에서 2.65으로 커지게 되는데 이것은 박막의 내부 인장 응력에 의한 영향인 것으로 판단된다.

Fig.3. 은 투명 전자소자의 응용을 위해 열처리 전, 후 박막의 투과도를 비교한 것이다. 400~1200 nm 파장 영역에서 GZO 박막의 평균적인 투과도는 78 % 이었으나 열처리 후 86%로 증가한 것을 알 수 있었다. 이러한 투과도의 향상은 열처리로 인하여 결정크기가 증가하게 되고 결정립계의 밀도가 줄어든 것으로 이해할 수 있다. 이는 빛이 투과 하면서 발생하는 산란 현상을 줄이게 되어 박막의 투과도를 향상시키게 된다[17]. 이와 같이 GZO 박막 성장 후 열처리 효과로 인해 광학적 투과도의 향상은 투명 전도막으로 응용하기에 매우 적합하다.

IV. 결 론

Glass 기판 위에 상온에서 증착된 Ga (1 wt%) 로 도핑된 ZnO 박막의 열처리의 효과와 이에 따른 구조적, 광학적 특성을 연구 하였다. RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 GZO 박막을 약 200 nm 두께로 증착하고 퍼니스에서 질소 분위기하에서 500°C에서 60분간 열처리한 결과 가장 좋은 구조적, 광학적 특성을 얻을 수 있었다. 이는 열처리한 GZO 박막에 대해 FE-SEM, XRD 그리고 투과도의 측정 결과를 사용하여, 결정성과 광학적 특성이 향상되었음을 확인하였다. 열처리로 인한 결정성의 향상은 열에너지가 충분히 공급되어 원자의 표면 이동과 같은 재결정 과정을 거치게 되면서 더 치밀하고 우수한 c 축 배향성의 박막이 되었기 때문이라고 생각되고, 결정 크기의 증가는 결정립계의 감소로 입사된 빛의 산란 현상을 막아주어 투과도의 향상에 기여하기 때문이다. ZnO 성장 후, 적절한 열처리 과정은 성장 결정의 크기와 박막의 결정성을 향상시키며 이로써 박막의 특성을 중시하는 투명 전도막의 투과도를 향상시킴을 확인하였다. 본 실험의 결과, ZnO 박막 성장 후 적절한 열처리를 수행함으로써 GZO 박막을 사용하여 제작된 소자의 특성을 개선할 수 있으리라 판단된다.

감사의 글

본 논문은 2004년도 인제대학교 학술연구조성비 보조에 의한 것임.

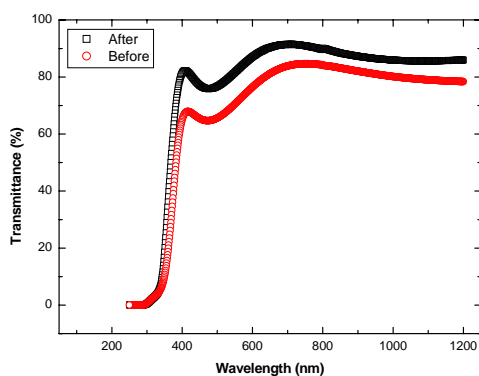


Fig. 3. Optical transmission spectra of as grown and annealed GZO thin films

참고문헌

- [1] Y. J. Li, Y. W. Kwon, M. Jones, Y. W. Heo, J. Zhou, S. C. Luo, P. H. Holloway, E. Douglas, D. P. Norton, Z. Park and S. Li, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, 720 (2005).
- [2] R. L. Hoffman, B. J. Norris and J. F. Wager, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 733 (2003).
- [3] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, *Nature* **432**, 488 (2004).
- [4] T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys. II* **23**, L280 (1984).
- [5] B. H. Choi, H. B. Im, J. S. Song, and K.H. Yoon, *Thin Solid Films* **193**, 712 (1990).
- [6] B.J. Lokhande, P. S. Patil, and M. D. Uplane, *Physica B* **302/303**, 59 (2001).
- [7] H. J. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, H. Wenisch, T. Yao, and D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3761 (2000).
- [8] Miyazaki, K. Sato, A. Mitsui and H. Nishimuro, *J. Non-Crys. Solids* **218**, 323 (1997).
- [9] B. H. Choi, H. B. Im, J. S. Song, and K.H. Yoon, *Thin Solid Films* **193**, 712 (1990).
- [10] J. Hu, and R. G. Gordon, *J. Appl. Phys.* **72**, 5381 (1992).
- [11] B. M. Atacv, A. M. Bagamadova, A. M. Djabrailov, V. V. Mamedov and R. A. Rabadanov, *Thin Solid Films* **260**, 19 (1995).
- [12] G. A. Hirata, J. McKittrick, T. Cheeks, J. M. Siqueiros, J. A. Diaz, O. Contreras and O. A. Lopez, *Thin Solid Films* **288**, 29-31(1996).
- [13] D. C. Look and B. Claflin, *Phys. Stat. Sol. (b)* **624**, 241 (2004).
- [14] J. M. Lim, K. C. Shin and C. M. Lee, *J. Mat. Sci. & Eng. B* **107**, 301 (2004).
- [15] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang, and H. Ma, *Thin solid films* **483**, 296 (2005).
- [16] *B. D. Cullity : Elements of X-ray Diffraction* (Addition-wesley, Reading, MA, 1978), pp.102-21.
- [17] K. Shimakawa, T. Itoh, *Jpn. Appl. Phys.* **46**, 24 (2007).

Structural and optical properties of heat-treated Ga doped ZnO thin films grown on glass substrate by RF magnetron sputtering

J.S. Lee¹, G.C. Kim¹, H.H. Jeon¹, S.J. Hwangboe¹, D.H. Kim¹, C.M. Seong², M.H. Jeon^{1*}

¹*Department of Nano Systems Engineering, Center for Nano Manufacturing, Inje University, Gimhae 621-749*

²*Hyosung R&D Business Labs., Anyang 431-080*

(Received September 27 2007)

We have investigated the effect of annealing on the structural and optical properties of polycrystalline Ga doped ZnO (GZO) films grown on glass substrates by RF-magnetron sputter at room temperature. The structural and optical properties of as-grown GZO films were characterized and then samples were annealed at 400~600°C in N₂ ambient for 30, 60 minutes, respectively. The field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to measure the grain size and the crystalline quality of the films. We found that the crystalline quality was improved and the grain size tends to be increased. The optical properties of GZO thin films were analyzed by UV-VIS-NIR spectrophotometers. It is found that optical properties of thin films are increased by annealing and can be used for transparent electrode application. We believe that the appropriate post-growth heat treatment could be contributed to the improvement of GZO-based devices.

Key words : ZnO, RF magnetron sputtering, annealing, glass

*[E-mail] : naday293@naver.com