

투명전극 응용을 위한 ZnO박막과 Ga 도핑 된 ZnO박막의 성장 후 열처리에 따른 특성분석

Characterization of ZnO Thin Films and Ga doped ZnO Thin Films Post Annealing for Transparent Conducting Oxide Application

장재호¹, 배호준¹, 이지수¹, 정광현¹, 최현광¹, 전민현^{1,a}

(Jaeho Jang¹, Hyojun Bae¹, Jisu Lee¹, Kwanghyun Jung¹, HyonKwang Choi¹, and Minhyon Jeon^{1,a})

Abstract

Polycrystalline ZnO and Ga doped ZnO (GZO) films are deposited on glass substrate by RF magnetron sputtering at room temperature. The characteristics of ZnO and GZO films are investigated with X-ray diffraction measurement, UV-VIS-NIR spectrophotometer (250 ~ 1200 nm) and hall measurement. The post-growth thermal treatment of these films is carried out in N₂ ambient at 500 °C for 30 min and an hour. ZnO and GZO films have different changing behavior of structural and optical properties by annealing. To use transparent conductive films for solar cell, films should have not only high transmittance but also good electrical property. Although as deposited GZO films have electrical properties than ZnO films, GZO films have not good transmittance properties. Consequently, we succeed that the high transmittance of GZO films is improved by annealing process.

Key Words : Thin film, ZnO, GZO, RF magnetron sputter, Annealing, Transparent conducting oxide

1. 서 론

최근 투명 전도성 산화물 (Transparent conducting oxide, TCO) 박막은 태양전지, 광 검출기, 발광소자, 가스 센서 등 다양한 소자에 응용되고 있고, 그에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 투명 전도성 산화물 중 산화아연 (Zinc Oxide, ZnO)은 매장량이 풍부하고 독성이 없으며 열적, 화학적 안정성이 우수하다는 장점을 가지고 있다. 산화아연은 sputtering, 펄스레이저증착법 (PLD, Pulsed Laser Deposition), sol-gel techniques, chemical vapor deposition 등의 방법에 의해 증착이 가능하다[1-4]. 그 중에서 magnetron sputtering법은 저온성장을 위한 가장 좋은 방법으로 알려져 있다[5]. 대부분

의 순수한 ZnO박막이 산소 공공 (vacancy)과 침입형 (interstitial) Zn의 영향으로 높은 전도도를 보임에도 불구하고, 소자를 제작하기 위해서는 더 높은 도핑농도의 n-type ZnO박막이 필요하고 이러한 ZnO의 전도도를 높이기 위해 In, Ga, Al 등과 같은 원소를 도핑하는 방법이 일반적으로 사용된다[6]. 그 중에서 Ga를 도핑 된 ZnO박막 (GZO)은 Ga-O (1.92 Å)와 Zn-O (1.97 Å)의 비슷한 결합 길이를 가지고 있어 격자결함을 감소시킬 수 있으며[7], ZnO박막보다 전기적 특성이 우수하다고 알려져 있다. 반면에 GZO박막은 ZnO박막 보다 결정학적 특성이나 광학적 투과도가 낮아 투명전극 소자로써의 응용에는 아직 미흡한 실정이며 이러한 광학적 특성을 향상시키기 위해 많은 연구가 진행되고 있다[8,9].

본 연구에서는 투명전극의 응용을 위해 RF magnetron sputtering 방법에 의하여 상온에서 glass 기판위에 ZnO박막과 GZO박막을 성장하고, 열처리 전후의 구조적, 광학적, 전기적 특성을 비교 평가 하였다.

1. 인제대학교 나노시스템공학과
(경남 김해시 어방동 607)
a. Corresponding Author : mjeon@inje.ac.kr
접수일자 : 2009. 1. 8
1차 심사 : 2009. 2. 16
심사완료 : 2009. 6. 15

2. 실험

2.1 ZnO박막과 GZO박막의 증착 및 열처리

순수한 ZnO와 Ga 도핑 된 ZnO의 특성평가를 위해 99.99 % 순도의 ZnO 타겟과 1 wt% 도핑농도의 GZO 타겟을 이용하여 glass 기판위에 RF magnetron sputtering 방법에 의하여 상온에서 증착하였다. 증착은 75 W의 RF power, 5 mTorr의 공정압력, 10 sccm의 아르곤 (Ar) 분위기 하에서 진행되었고, 기판은 타겟으로부터 30 cm 거리에 위치에서 2.5 nm/min 와 3.5 nm/min의 증착율로 ZnO와 GZO를 5 rpm의 속도로 기판 홀더를 회전시키면서 증착하였다. 박막 성장 후 질소분위기에서 500 °C에서 30분 및 60분간 열처리 하였다.

2.2 ZnO박막과 GZO박막의 특성 평가

열처리 전과 후의 박막에 대한 표면구조 상태 조사를 위해 FE-SEM (S-4300SE, Hitachi)을 이용하였고, Cu K α 선 (1.54056 Å)을 이용한 X-선 회절분석 (X'pert Pro diffractometer, PANalytical)의 반치폭을 통해 결정성 및 결정입자의 크기변화를 측정하였다. Hall 측정은 Van der Pauw 방법에 의해 수행되었다. 박막이 가지는 투과율은 250~1200 nm의 범위에서 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Cary 5000 VARIAN) 로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

glass 기판위에 증착된 ZnO박막과 GZO박막의 표면구조는 FE-SEM을 통해 분석하였다. 그림 1 (a)와 (b)는 각각 ZnO박막과 GZO박막을 300 nm 두께로 성장한 FE-SEM 사진을 보여주고 있으며 측정된 결정입자의 크기는 ZnO박막이 약 20 nm 이고, GZO박막은 약 10 nm 이다. 이러한 GZO박막의 작은 결정에 의해 더 많은 빛이 산란되고 더 많은 결정입계 (grain boundary)를 형성하여 산란기구로 작용하여 결국 이동도의 감소를 초래하는 결과를 확인 할 수 있었다.

이것은 ZnO박막이 GZO박막 보다 빛의 산란이 더 적게 일어나 투과도가 더 높다는 이후의 결과와도 일치한다.

glass 기판위에 증착된 ZnO박막과 GZO박막의 결정성은 XRD (Ni filtered CuK α , λ =1.54056 Å)에 의해 평가되었다.

그림 2는 glass 기판위에 성장된 ZnO박막과 GZO박막의 열처리 전후 XRD (002) 방향의 peak를 나타내고 각각 $2\theta = 34.58^\circ$ 와 $2\theta = 34.52^\circ$

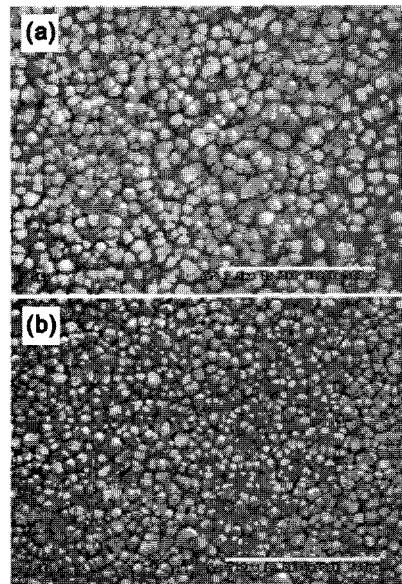


그림 1. (a) ZnO 와 (b) GZO 박막의 FE-SEM 이미지(scale bar : 500 nm).

Fig. 1. FE-SEM images of (a) ZnO and (b) GZO films (scale bar : 500 nm).

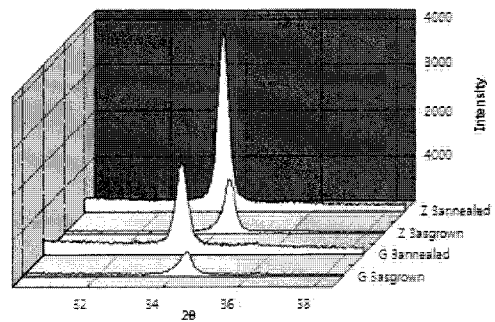


그림 2. ZnO박막과 GZO박막의 열처리 전후 XRD 분석.

Fig. 2. XRD of as deposited and annealed ZnO and GZO films.

에서 나타난다. 이것은 (002) 방향을 따라 우선배향 된 다결정 육방정계 (wurtzite structure)구조 ($a = 3.240$, $c = 5.207$)의 peak와 일치함을 확인할 수 있다. 표 1에서 ZnO박막과 GZO박막에 대한 (002) peak의 상대적인 세기와 반치폭은 열처리 후 개선된 결과를 얻었다. 즉, 열처리 전의 ZnO 와 GZO의 반치폭은 각각 0.45° 와 0.52° 였으나, 열

표 1. ZnO 와 GZO 박막의 열처리 전후 XRD 분석.

Table 1. XRD analysis of as deposited and annealed ZnO and GZO films.

| Sample | 2θ (°) | FWHM (°) | Grain size (nm) | Lattice plane spacing (Å) |
|------------------|--------|----------|-----------------|---------------------------|
| As deposited ZnO | 34.58 | 0.45 | 18.4 | 2.59 |
| Annealed ZnO | 33.67 | 0.35 | 23.5 | 2.66 |
| As deposited GZO | 34.52 | 0.52 | 16.0 | 2.59 |
| Annealed GZO | 33.69 | 0.38 | 21.7 | 2.66 |

처리 후에는 0.35° 와 0.38° 로 감소하여 열처리 후 박막의 결정성이 향상되었음을 알 수 있다. 또한 (002) peak의 반치폭 (FWHM)으로 아래의 Scherrer 식에 의해 박막의 결정입자 크기를 계산할 수 있다.

$$D = 0.9\lambda / B \cos\theta \quad (1)$$

D, λ, θ, B 는 각각 결정입자의 크기, X-선의 파장 (0.15406 Å), Bragg 회절각, (002) peak의 반치폭(FWHM)을 나타낸다. 또한 peak의 반치폭으로부터 계산한 결정입자의 크기는 FE-SEM 결과에 상응하는 결과를 보여준다. 열처리를 통하여 결정입자의 크기가 커지고, 박막의 결정성이 향상되었는데, 이것은 박막 성장 후에 500 °C 열처리 과정에서 열에너지가 충분히 공급되어 원자의 표면 이동과 같은 재결정 과정에 기여하고, 이로 인해 더 치밀하고 우수한 c축 배향성의 ZnO박막과 GZO박막이 형성된 것임을 알 수 있다. 2 θ의 위치가 ZnO는 34.58°에서 33.67°로, GZO는 34.52°에서 33.69°로 약간씩 감소한 것은 격자상수(Lattice plane spacing)가 내부 인장 응력에 의해 격자 상수가 커졌기 때문으로 해석이 된다[10].

스퍼터링에 의해 증착된 ZnO박막의 전자농도는 산소 공공과 침입형 Zn으로 기인되며[11], 산소 공공은 두 개의 이온화된 도너로써 작용하고 두 개의 자유전자를 내어 놓는 경로 알려져 있다[12]. Hall 측정 결과에서 저항이 3.76 Ω·cm로 높게 나온 것은 격자의 결함이 trapping site로 작용하기 때문으로 사려 된다. 반면에 열처리 후 저항이

0.75 Ω·cm로 감소된 것은 결정입자의 크기가 커짐에 따라 결정입계에 의한 defect가 감소하였기 때문으로 볼 수 있다[13]. 표 2 에서 열처리 후에 전자의 농도가 증가하였고, 전자 이동에 있어 grain boundary가 감소함에 따라 전자의 이동도가 높아 졌음을 알 수 있다[14].

3족 원소인 Ga을 도핑 함으로써 전자농도가 높아져 ZnO박막의 저항을 감소시킬 수 있다. 표 2에서 볼 수 있듯이 GZO박막은 도핑효과에 의해 ZnO박막보다 저항이 더 낮은 것을 알 수 있다.

열처리 전의 ZnO박막은 저항이 3.76 Ω·cm로 높지만 ZnO박막에 3족원소인 Ga을 도핑하고 박막 성장 후 열처리를 함으로써 GZO박막은 전자농도와 이동도가 향상되어 저항이 ~10⁻⁵ Ω·cm로 감소하였음을 알 수 있다.

그림 3은 투명전극과 투명소자로의 응용을 위해 열처리 전후 박막의 투과도를 비교한 것이다. 250~1200 nm 파장 영역에서 ZnO박막과 GZO박막의 투과도는 각각 78.2 % 와 73.9 % 로 GZO박막의 투과도가 더 낮은 것을 알 수 있다. 열처리 후 ZnO박막과 GZO박막의 투과도는 각각 82 % 와 85 % 로 향상되었고, GZO박막의 투과도가 더 높아진 것을 볼 수 있다. 이것은 열처리를 통해 결정 크기가 커짐에 따라 결정입계가 줄어들어 빛의 산란이 감소하였기 때문이다. 이러한 결과는 XRD (002) peak의 결과와 일치한다.

따라서 GZO박막은 적절한 열처리 과정을 통해 이동도를 증가시킬 수 있고, 높은 투과도를 가질 수 있다.

표 2. ZnO 와 GZO 박막의 열처리 전후 전기적 특성평가.

Table 2. Electrical properties of ZnO and GZO films deposited on glass substrate with annealing.

| Sample | Resistivity(Ω·cm) | Carrier mobility(cm ² /V·s) | Carrier concentration(cm ⁻³) |
|------------------|-----------------------|--|--|
| As deposited ZnO | 3.76 | 1.12 | 1.4×10 ¹⁸ |
| Annealed ZnO | 7.57×10 ⁻⁴ | 21.69 | 3.8×10 ²⁰ |
| As deposited GZO | 0.14 | 0.3 | 1.5×10 ²⁰ |
| Annealed GZO | 2.64×10 ⁻⁵ | 46.26 | 5.1×10 ²¹ |

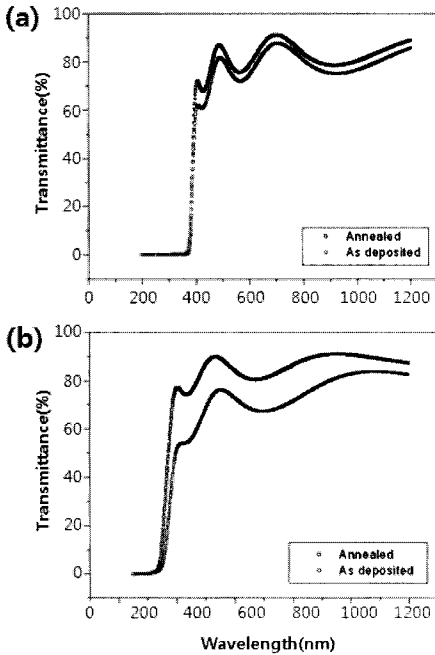


그림 3. (a) ZnO박막과 (b) GZO박막의 열처리 후 투과도 측정결과.
 Fig. 3. Optical transmittance of both as deposited and annealed (a) ZnO (b) GZO films.

4. 결론

높은 전도도와 투과도를 가지는 ZnO박막과 Ga (wt 1 %) 도핑 된 ZnO박막을 상온에서 스퍼터링 방법에 의해 성장하고 분석 하였다. 박막 성장 후 열처리 통해 ZnO박막과 GZO박막의 결정입자 크기가 커지고 결정성이 향상되는 결과를 얻었으며, 결정의 크기가 커짐에 따라 결정립계가 감소하고, 이동도가 높아져 전도도가 향상되는 결과를 확인 하였다. 또한 결정립계가 감소함에 따라 빛의 산란이 줄어들어 투과도는 높아짐을 알 수 있었다. 본 실험의 결과, 박막 성장 후 적절한 열처리를 수행 함으로 투명전극으로의 응용과 GZO박막을 이용한 소자의 특성을 개선할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2009-0075597).

참고 문헌

- [1] 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*, Vol. 451-452, p. 443, 2004.
- [2] J. H. Kim, B. D. Ahn, C. H. Lee, K. A. Jeon, H. S. Kang, and S. Y. Lee, "Effect of rapid thermal annealing on electrical and optical properties of Ga doped ZnO thin films prepared at room temperature", *J. Appl. Phys.*, Vol. 100, p. 113515, 2006.
- [3] 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*, Vol. 410, p. 142, 2002.
- [4] J. D. Ye, S. L. Gu, S. M. Zhu, S. M. Liu, Y. D. Zheng, R. Zhang, Y. Shi, H. Q. Yu, and Y. D. Ye, "Gallium doping dependence of single-crystal n-type ZnO grown by metal organic chemical vapor deposition", *J. Crystal Growth*, Vol. 283, p. 279, 2005.
- [5] Y. M. Lu, W. S. Hwang, W. Y. Liu, and J. S. Yang, "Effect of RF power on optical and electrical properties of ZnO thin film by magnetron sputtering", *Mater. Chem. Phys.*, Vol. 72, p. 269, 2001.
- [6] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. L. A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoc, "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *J. Appl. Phys.*, Vol. 98, p. 041301, 2005.
- [7] 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.*, Vol. 77, p. 3761, 2000.
- [8] T. Minami, H. Nanto, S. Shooji, and S. Takata, "The stability of zinc oxide transparent electrodes fabricated by R.F. magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 111, p. 167, 1984.

- [9] J. H. Lee, B. W. Yeo, and B. O. Park, "Effects of the annealing treatment on electrical and optical properties of ZnO transparent conduction films by ultrasonic spraying pyrolysis", *Thin Solid Films*, Vol. 457, p. 333, 2004.
- [10] Q. P. Wang, D. H. Zhang, H. L. Ma, X. H. Zhang, and X. J. Zhang, "Photoluminescence of ZnO films prepared by r.f. sputtering on different substrates", *Applied Surface Science*, Vol. 220, p. 12, 2003.
- [11] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, P. R. Tallant, and J. A. Voigt. "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, p. 403, 1996.
- [12] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang, and H. Ma, "Influence of annealing on the properties of ZnO:Ga films prepared by radio frequency magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 483, p. 296, 2005.
- [13] J. Y. W. Seto, "The electrical properties of polycrystalline silicon films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 46, p. 5247, 1975.