

# RF 마그네트론 스퍼터링으로 증착 된 GZO 박막의 진공 열처리온도에 따른 구조적, 광학적, 전기적 특성 연구

김 대 일<sup>†</sup>  
울산대학교 첨단소재공학부

## Effect of Post Deposition Annealing Temperature on the Structural, Optical and Electrical Properties of GZO Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

Daeil Kim<sup>†</sup>  
School of materials science and Engineering, University of Ulsan 680-749, Korea

**Abstract** Ga doped ZnO thin films were deposited with RF magnetron sputtering on glass substrate without intentional substrate heating and then the effect of post deposition annealing temperature on the structural, optical and electrical properties of the films was investigated. The post deposition annealing process was conducted for 30 minutes in a vacuum of  $1 \times 10^{-3}$  Torr and the vacuum annealing temperatures were 150 and 300°C, respectively. As increase annealing temperature, GZO films show the increment of the prefer orientation of ZnO (002) diffraction peak in the XRD pattern and the optical transmittance in a visible wave region was also increased, while the electrical sheet resistance was decreased. The figure of merit obtained in this study means that GZO films which vacuum annealed at 300°C have the highest optoelectrical performance in this study.

(Received June 10, 2011; Revised July 6, 2011; Accepted July 13, 2011)

**Key words:** GZO, Magnetron Sputtering, Vacuum annealing, XRD, AFM

### 1. 서 론

ZnO는 3.37 eV의 넓은 밴드-갭을 갖는 2-6족 화합물 반도체로서 미량의 Ga이 첨가된 ZnO 박막은 PDP, LCD와 같은 다양한 표시소자의 투명전극으로 쓰이고 있는 Indium tin oxide(ITO) 보다 높은 가격 경쟁력, 우수한 전기전도도와 가시광 투과도를 동시에 갖기 때문에 다양한 응용분야에 적합한 전기적, 광학적 특성을 확보하기 위하여 Al[1], Ga[2], 또는 Ti[3] 등과 같은 3족 원소를 첨가하여 물리화학적 특성을 개선하는 연구와 이온빔 조사와 같은 박막의 표면개질 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[4].

특히, ZnO에 첨가되는 3족 원소들 중에서 Ga이 첨가된 ZnO박막(GZO)은 격자결합이 적고 낮은 비저항과 높은 전하밀도를 동시에 갖기 때문에, RF마그네트론 스퍼터를 이용한 GZO 증착에 대하여 많은

연구가 진행되고 있다[3, 4]. 그러나 종래의 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착 된 GZO 박막은 일반적으로 산소가 결합된 금속산화물이기 때문에 다양한 표시소자 또는 태양전지의 투명 전극용 소재로 이용하기에는 불충분한 전기전도도 특성과 가시광 투과도를 보이고 있다. 따라서 이러한 전기적, 광학적, 구조적 특성을 개선할 수 있는 기술로는 증착 중 높은 기판온도를 유지하는 것과 증착 후 실시하는 질소분위기 열처리 기술 등이 알려져 있다[5, 6].

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 GZO 박막을 증착하고, 진공 열처리 온도에 따른 전기적, 광학적, 구조적 특성 변화를 Four point probes, UV-Visible Spectrophotometers, XRD(X-Ray Diffractometer), Atomic Force Microscope (AFM)를 이용하여 평가하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail : dkim84@ulsan.ac.kr

**Table 1.** The deposition and annealing conditions of the GZO thin films

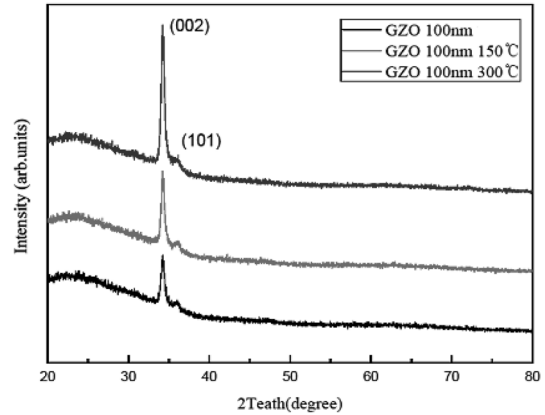
Parameter	Condition
Base Pressure (Pa)	$1.3 \times 10^{-4}$
Deposition Pressure (Pa)	$1.8 \times 10^{-2}$
Power Density ( $W/cm^2$ )	3.5
Deposition Rate (nm/Min)	10
Gas flow Rate (Ar/O <sub>2</sub> sccm)	5 / 0.03
Annealing Temperature (°C)	150, 300

## 2. 실험 방법

라디오파(Radio Frequency, RF) 마그네트론 스퍼터(Magnetron sputter)를 이용하여 두께 100 nm의 GZO 박막을 유리기판(코닝1747) 위에 증착 하였다. 증착 이전에 타겟 표면의 오염원을 제거하기 위하여 10분 동안 에비 스퍼터링을 수행하였고, 유리기판 ( $20 \times 20 \text{ mm}^2$ )은 증착 이전에 유기물을 제거하기 위하여 아세톤, 메탄올, 증류수의 순서로 10분 동안 초음파 세척하고 질소 가스로 건조하였다.

GZO 타겟은 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 wt%가 함유된 3인치 GZO (Purity 99.99%) 타겟을 사용하였고 선행연구에서 구한 1분당 10nm의 증착율을 확보하기 위하여 5  $W/cm^2$  RF 전원을 타겟에 인가하였다. 증착 중에는 스퍼터링 가스와 반응성 가스로 각각 아르곤과 산소 가스를 독립적인 가스 유량 조절기(Mass Flow Controller)를 이용하여 주입하였다. 자세한 증착 조건은 Table 1에 나타내었다.

GZO 박막의 증착 후, 챔버의 진공도를  $1 \times 10^{-3}$  Torr로 유지하며, 열처리 온도를 각각 150°C, 300°C로 정하고 에 따라 30분 동안 진공 열처리를 실시하였다. 열처리 온도에 따른 박막의 가시광영역에서의 투과도(380-770 nm)와 면 저항(Sheet Resistance)은 각각 자외선-가시광 분광기(UV-Visible Spectrophotometers, Cary 5000, VARIAN)와 Four Point Probes(HMS-5500, ECOPIA)을 이용하여 측정하였고, GZO박막 표면의 이미지와 평균 거칠기(Average Roughness)는 대기조건에서 원자간력현미경(Atomic Force Microscope, XE-100 Park Systems)으로 분석하였다. 진공 열처리에 따른 GZO박막의 결정성(Crystallization) 변화는 Cu-K $\alpha$ 선( $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ )을 이용한 X-선 회절 분석(X-Ray

**Fig. 1.** XRD pattern of the GZO films prepared under different annealing temperatures.

Diffractionmeter; XRD, X'pert PRO MRD, PHILIPS, 기초과학지원연구원 대구센터) 장치를 이용하여 측정 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

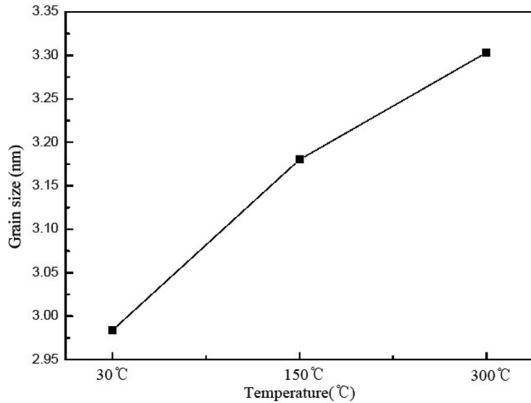
Fig. 1은 열처리 온도에 따른 GZO 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 열처리를 하지 않은 ZnO 박막에서 주요 회절 피크는  $2\theta = 34.06^\circ$ 에서 관찰 되었다. 이것은 ZnO(002) 방향을 따라 우선 배향된 다결정 육방정계 구조의 피크로서 150°C와 300°C에서 열처리한 박막의 XRD 패턴 역시 ZnO(002) 피크가 측정되었다. XRD 패턴에서 미약한 ZnO(101) 피크도 관찰되었으나, 열처리에 따른 결정립의 크기 변화는 ZnO(002) 피크를 기준으로 분석하였다.

열처리 이전과 열처리 후 박막의 ZnO(002) 피크의 상대적인 세기(Intensity)와 반치폭(Full Width Half Maximum: FWHM)을 비교해 본 결과 열처리 후 패턴이 더 강하게 나타났다. 이는 열처리로 인하여 박막의 결정성이 향상되었음을 알 수 있다 [7].

Scherrer [7]의 식을 사용하면 ZnO(002) 방향 회절 피크의 반치폭을 이용하여 GZO 박막의 결정립의 크기(D)를 구할 수 있다. Scherrer의 식은 다음과 같다.

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

여기서  $\lambda$ 는 X선의 파장, B는 (002) 피크의 반치폭이며  $\theta$ 는 Bragg 회절각도를 의미한다.

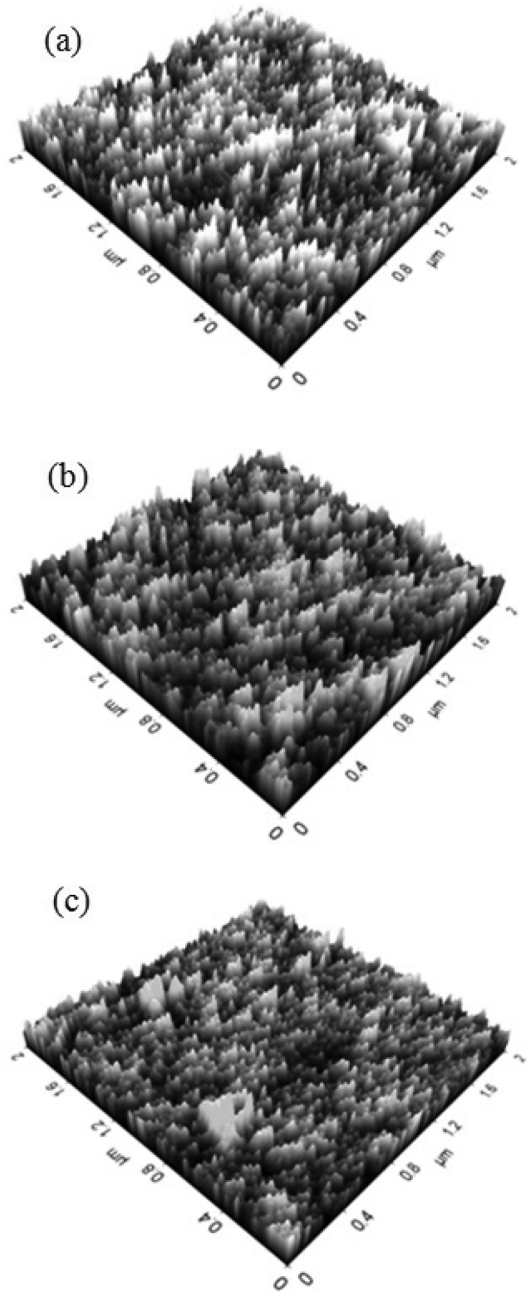


**Fig. 2.** Grain size of the GZO films prepared under different annealing temperatures.

Fig. 2는 Scherrer 수식을 사용하여 구한 박막의 결정립 크기 변화이다. 열처리 이전의 결정립 크기는 2.98 nm이었고, 150°C와 300°C에서 열처리된 박막의 결정립 크기는 3.18 nm와 3.30 nm였다. 열처리를 통하여 GZO 박막의 결정립 크기가 커지고, 결정성이 향상되었는데 이러한 현상은 열처리 과정에서 원자의 표면이동에 충분한 에너지가 전달되어 기판면과 수직한 GZO(002) 피크로 배향성이 높은 박막이 성장된 것임을 알 수 있다.

Fig. 3은 열처리 온도에 따른 표면거칠기의 변화를 원자간력현미경(Atomical force microscopy, AFM)을 이용하여 분석한 결과이다. 거친 박막표면은 전기비저항 증가와 가시광 투과도 감소의 원인이 되므로 박막의 표면 거칠기는 GZO 박막의 투명전극 소재 적용에 중요한 부분이다. 열처리 이전의 GZO 박막의 평균 거칠기는 2.9 nm이었으나, Fig. 3(c)와 같이 300°C에서 열처리한 박막의 거칠기는 2.1 nm로 열처리 전과 비교하여 감소한 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 열처리 온도에 따른 GZO 박막의 가시광 투과도 측정 결과이다. 유리기판의 가시광 파장 영역에서 가시광 투과도는 92%였으며, 열처리 이전의 GZO 박막의 평균 가시광 투과도는 83.0%였다. 150°C 열처리 후 가시광 투과도는 85.1%로 증가하였고, 300°C 열처리 후에는 투과도가 최대 85.5%로 증가하였다. Fig. 4에 나타난 가시광 투과도의 변화는 X선 회절패턴과 표면 거칠기 측정결과를 통하여 결정립 증대에 따른 결정립계(Grain boundary)의 감소와 표면 평탄화에 따른 가시광 흡수와 산란의 감



**Fig. 3.** AFM images of the GZO films prepared under different annealing temperatures. (a) As deposited GZO film, Average roughness of 2.9 nm, (b) Annealed at 150°C, Average roughness of 2.6 nm, (C) Annealed at 300°C, Average roughness of 2.1 nm.

소에 따른 상대적인 투과도의 증가로 추측된다 [8].

Table 2는 열처리 온도에 따른 GZO 박막의

**Table 2.** Variation of figure of merit (FOM) as a function of annealing temperature

Annealing temperature	Transmittance (%)	Sheet resistance ( $\Omega/\square$ )	Figure of merit ( $\Omega^{-1}$ )
As deposited GZO	83.0	4139	$3.74 \times 10^{-5}$
150°C	85.1	3119	$6.38 \times 10^{-5}$
300°C	85.5	2145	$9.75 \times 10^{-5}$

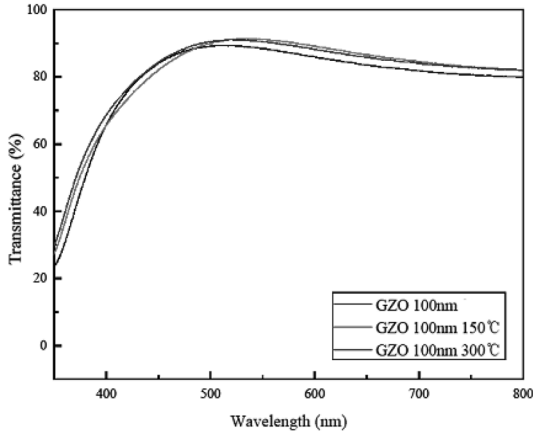
**Fig. 4.** Optical transmittance of the GZO films prepared under different annealing temperatures.

Figure of Merit(FOM) 비교 결과이다. Figure of Merit [9, 10]은 GZO 박막과 같은 투명 전도막 소재의 전기적 및 광학적 물성을 비교할 수 있는 척도로서 관련 수식은 다음과 같다.

$$\text{Figure of Merit(FOM)} = T^{10} / R_{sh}$$

위 수식에서 T는 가시광 영역에서 투과도이며, Rsh는 박막의 면 저항(Sheet Resistance) 수치이다. 투명산화막의 특성은 가시광 투과율과 전기전도도에 민감하게 의존하지만, 일반적으로 투과도와 전기전도도는 서로 반비례 되는 관계를 갖기 때문에 적절한 가시광 투과도와 면 저항의 선택적인 제어가 필요하다.

본 연구에서 열처리 이전의 GZO 박막에서 측정된 FOM 수치는  $3.74 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 이었으나, 300°C 열처리 이후에 측정된 FOM 수치는  $9.75 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 로 증가하여 박막의 전기광학적 완성도가 2.6배 향상되었음을 알 수 있었다. 이 결과로부터 증착 후 진공 열처리 온도와 GZO 박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성은 비례 관계에 있으며, 300°C 진공 열처리 이후에 최적의 GZO 투명전도 산화박막이 성장됨을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

유리기판 위에 증착 된 GZO 박막의 진공 열처리 효과와 이에 따른 전기적, 광학적, 구조적 특성 변화를 연구하였다. RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 GZO 박막을 약 100 nm 두께로 증착하고,  $1 \times 10^{-3}$  Torr에서 30분간 150°C와 300°C에서 진공 열처리하여 우수한 ZnO(002) 배향성을 갖는 GZO 박막을 제작하였다.

열처리 이전의 GZO 박막에서 측정된 FOM 수치는  $3.74 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 이었으나, 300°C 열처리 이후에 측정된 FOM 수치는  $9.75 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 로 증가하여 박막의 전기광학적 완성도가 향상됨으로써, GZO 박막 증착 후, 적절한 진공열처리는 GZO 투명전도막의 물성 개선에 중요한 공정기술임을 알 수 있었다.

## 참고문헌

1. Y. S. Kim and W. P. Ta : Appl. Surf. Sci. **253** (2007) 4911.
2. C. Cheng and J. Ting : Thin Solid Films. **516** (2007) 203.
3. Y. Lu, C. Chang, S. Tsai and T. Wey : Thin Solid Films. **447-448** (2004) 56.
4. Daeil Kim : Vacuum. **81** (2006) 279.
5. W. T. Yen, Y. C. Lin, P. C. Yao, J. H. Ke and Y. L. Chen : Thin Solid Films. **518** (2010) 3882.
6. H. Makino, T. Yamada, N. Yamamoto and T. Yamamoto : Thin Solid Films. **30** (2010) 1521.
7. B. D. Cullity : Elements of X-ray Diffraction, (Addition-wesley, Reading, MA, (1978) 102-121.
8. K. Shimakawa and T. Itoh : Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) 24.
9. G. Haacke : J. Appl. Phys. **47** (1976) 4086.
10. J. H. Park, J. H. Chae and D. Kim : J. Alloy. Comp. **478** (2009) 330.