[논문] 열처리공학회지, 제24권 제6호(2011)
J. of the Korean Society for Heat Treatment, *Vol. 24, No. 6, (2011) pp. 338~342*

Ga doped ZnO 박막의 질소분위기 열처리에 따른 특성 변화

허성보 · 이영진 · 이학민 · 김선광 · 김유성* · 공영민 · 김대일†
울산대학교 첨단소재공학부, *뉴옵틱스 기술연구소

Effect of Annealing in Nitrogen Atmosphere on the Characteristics of Ga Doped ZnO Films

Sung-Bo Heo, Young-Jin Lee, Hak-Min Lee, Sun Kwang Kim, Yu Sung Kim*, Young Min Kong, Dae-il Kim†
School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749 Korea
**R&D Division, New Optics LTD., Miryang, 627-803 Korea*

Abstract Ga doped ZnO (GZO) thin films were deposited with RF magnetron sputtering on glass substrate and then the effect of post deposition annealing at nitrogen atmosphere on the structural, optical and electrical properties of the films was investigated. The post deposition annealing process was conducted for 30 minutes at different temperature of 150, 300 and 450°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 450°C have the highest optoelectrical performance in this study.

(Received October 12, 2011; Revised November 4, 2011; Accepted November 16, 2011)

Key words: *GZO, Nitrogen, Annealing, Resistivity, Optical transmittance.*

1. 서 론

미량의 Sn이 첨가된 In_2O_3(ITO)는 낮은 전기저항과 가시광 영역에서 높은 광 투과도를 갖기 때문에 LCD 또는 OLED와 같은 디스플레이 제품과 태양전지의 투명전극 소재로 널리 사용되고 있으나 In의 희소가치 증가와 수소 플라즈마 노출에 대한 화학적 불안정으로 인한 전기 및 광학적 특성 저하가 보고되어 ITO를 대체할 수 있는 투명전극재료와 새로운 공정기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1].

많은 ITO 대체재료 중에 ZnO는 엑시톤 결합 에너지가 60 meV로 GaN(25 meV) 보다 2배 이상 크고, 또한 3.37 eV의 넓은 밴드-갭과 화학적 무독성 그리고 높은 가시광 투과도를 갖는 Hexagonal Wurtzite 구조를 갖는 2-6족 화합물반도체로서 3족 원소인 Al 또는 Ga을 첨가하면 전하밀도의 증가로 인하여 전기전도도가 향상되는 특성을 나타낸다[2, 3].

최근 3족 원소가 첨가된 ZnO 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링[4] 및 펄스 레이저 증착(pulsed laser deposition; PLD)[5] 등 다양한 공정기술로 연구되고 있으나, 일반적으로 상온에서 마그네트론 스퍼터링으로 증착된 순수 ZnO 박막은 산소가 결핍된 산화물이기 때문에 디스플레이 또는 태양전지의 투명전극으로 활용하기에는 미흡한 전기적, 구조적, 그리고 광학적 특성을 보이며, 이러한 특성을 개선하기 위하여 증착 후 열처리[6] 같은 다양한 물성 개질기술이 보고되고 있다.

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터 장치를 이용하여 Ga 이 첨가된 ZnO(GZO) 박막을 증착하고 질소분위기에서 열처리를 실시하여 온도에 따른 박막의 구조적, 전기적 및 광학적 특성 변화를 연구하였다.

†Corresponding author. E-mail : dkim84@ulsan.ac.kr

2. 실험방법

본 연구에서는 Ga_2O_3 : 5 wt.%가 함유된 3인치 ZnO 타겟과 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리기판(Corning 1747)에 GZO 박막을 증착하였다.

유리기판은 아세톤, 메탄올, 청정수의 순서로 10분간 초음파세척기로 세정한 후에 질소가스로 건조하였다. 초기에 공정압력을 1.5×10^{-4} Pa까지 배기한 후에, 증착 압력은 10 sccm의 Ar 가스유입에 의해 1.8×10^{-2} Pa를 유지하였다. 증착 파워조건은 3 W/cm^2 전원을 사용하였으며 증착율은 10 nm/Min.으로 100 nm 두께의 GZO 박막을 증착하였다.

박막증착 후에는 분당 4리터의 유량으로 질소를 흘려주며 30분간 150, 300, 450°C의 온도에서 질소분위기 열처리를 실시하였다. 박막의 두께와 표면 형상 및 Root mean square(RMS) 거칠기는 원자간력현미경(Atomic force microscope, AFM, XE-100 Park systems)으로 측정하였다. 증착 후 열처리온도에 따른 결정구조는 X선 회절장치(X-ray diffraction, XRD, X'pert PRO MRD, Philips, 한국기초과학지원연구원 대구센터)를 사용하였고, 박막의 결정립의 크기는 ZnO 회절피크의 반가폭 수치(Full width half maximum, FWHM)을 이용하여 계산하였다. 가시광 투과도는 UV-visible spectrophotometer(Cary 5000, Varian)를 사용하여 측정하였으며 유리기판의 가시광 투과도는 92%였다. 전기적 특성은 Van der Pauw법을 적용한 Hall effect 측정장치(HMS-3000, Ecopia)로 분석하였으며 GZO 박막의 Organic light emitting diodes(OLED) 소자 투명전극으로 적용 가능성을 확인하기 위하여 UV photoelectron spectroscopy(UPS, AXIS-NOVA, Kratos)를 이용하여 일함수(Work function)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1과 Table 1에 상온에서 증착된 GZO 박막과 증착 후 질소분위기에서 열처리된 GZO 박막의 XRD패턴과 반가폭(FWHM) 수치와 Scherrer 공식으로 계산한 평균 결정립의 크기를 나타내었다[7].

본 연구에서 제작된 모든 GZO 박막은 결정성을 가졌으나, 열처리온도가 증가함에 따라 증착 후 450°C에서 열처리된 박막에서 강한 ZnO(002) 피크가 검출되었다.

Fig. 2는 열처리에 따른 박막의 가시광 투과율을

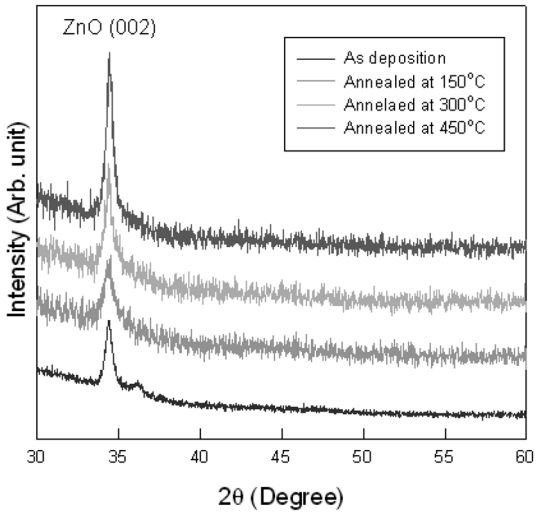

Fig. 1. XRD pattern of GZO films post deposition annealed under different temperatures in nitrogen atmosphere.

Table 1. Grain size of GZO films annealed under different temperatures

Condition	Grain size (nm)
As deposited GZO films	11.1
Annealed at 150°C	18.3
Annealed at 300°C	65.3
Annealed at 450°C	80.4

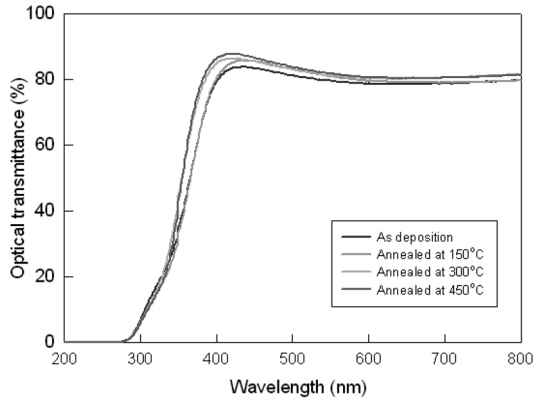

Fig. 2. Optical transmittance of GZO films post deposition annealed under different temperatures in nitrogen atmosphere.

Table 2. Comparison of resistivity, concentration, mobility of the GZO films prepared under different annealing temperatures

Condition	Resistivity	Concentration	Mobility
As deposition	8.2×10^{-2}	3.0×10^{20}	2.4×10^{-1}
Annealed at 150°C	1.6×10^{-2}	4.6×10^{20}	8.2×10^{-1}
Annealed at 300°C	6.4×10^{-3}	6.4×10^{20}	1.5
Annealed at 450°C	4.1×10^{-3}	7.7×10^{20}	1.9

Table 3. Figure of merit (FOM) of GZO films annealed under different temperatures

Condition	FOM (Ω^{-1})	Sheet resistance ($\Omega/\square$)	Transmittance (%)
As deposited films	1.210^{-5}	8278	80.1
Annealed at 150°C	7.310^{-5}	1644	81.0
Annealed at 300°C	2.110^{-4}	644	81.9
Annealed at 450°C	3.310^{-4}	416	82.4

비교한 것이다. 열처리 이전의 GZO 박막의 가시광 투과도는 80.1%였다. 150°C 열처리 후 투과도는 81%로 증가하였고, 300°C 열처리 후 투과도는 81.9%, 450°C 열처리 후에는 투과도가 최대 82.4%로 증가하여 열처리온도와 가시광투과도는 비례하여 증가함을 알 수 있었다. X선 회절분석 결과와 같이 열처리에 따른 투광도의 증가는 결정립계 감소에 따른 광 흡수량의 감소에 의한 것으로 판단된다[8].

Table 2에 열처리온도에 따른 전기적 특성 변화를 나타내었다. 이동도와 캐리어 농도의 증가에 따라 비저항(resistivity)의 변화를 확인할 수 있다.

열처리온도가 증가함에 따라 캐리어 농도와 이동도 또한 증가하여 비저항이 감소하였고 가장 우수한 전기적 특성을 보이는 450°C에서 열처리된 박막에서 비저항 4.1×10^{-3} Ωcm, 전하밀도 $7.7\times10^{20}/cm^3$, 이동도 1.9 cm^2/Vs가 측정되었다. Table 3은 열처리 온도에 따른 GZO 박막의 전기적 및 광학적 특성 비교 결과이다. Figure of Merit[9, 10]은 GZO 박막과 같은 투명전도막 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 투과도 이며, Rsh는 박막의 면저항 수치이다. 투명산화막의 특성은 가시광 투과율과 전기전도도에 민감하게 의존하지만, 일반적으로 투과도와 전기전도도는 서로 반비례 되는 관계를 갖기 때문에 적절한 가시광 투과도와 면저항의 선택적인 제어가 필요하다. 본 연구에서 열처리 이전의 GZO 박막에서 측정한 FOM 수치는 1.2×10^{-5} Ω^{-1}이었으나, 450°C 열처리 이후에 측정한 FOM 수치는 3.3×10^{-4} Ω^{-1}로 증가하여 박막의 전기, 광학적 완성도가 향상되었음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 열처리온도에 따른 표면거칠기의 변화를 원자간력현미경(AFM)을 이용하여 분석한 결과이다. 거친 박막표면은 비저항 증가와 가시광 투과도 감소의 원인이 되므로 박막의 표면거칠기는 GZO 박막의 투명전극 소재 적용에 중요한 부분이다. 열처리 이전의 GZO 박막의 표면거칠기는 3.3 nm이었으나, Fig. 3(c) 와 같이 450°C에서 열처리한 박막에서 가장 낮은 2.2 nm의 표면거칠기가 측정되었다.

GZO 박막의 일함수는 OLED 소자의 유기물 층으로 홀 전하를 주입하는데 필요한 구동전력과 관련되는 중요한 수치이다. 투명전극 소재의 상대적으로 높은 일함수는 OLED 소자의 구동전력을 효율적으로 감소시키므로 우수한 일함수를 확보하기 위한 다양한 표면개질 및 증착기술이 보고되었다[4]. 그림 4는 450°C 열처리 이후에 GZO 박막에서 구한 UPS 측정 결과이며 Table 4는 UPS 측정을 통한 박막의 일함수를 선행 연구와 비교한 결과이다[11-13].

선행연구에서 Ar 이온빔 조사를 통하여 표면개질된 기존 ITO박막의 일함수는 4.2 eV였으나, 450°C

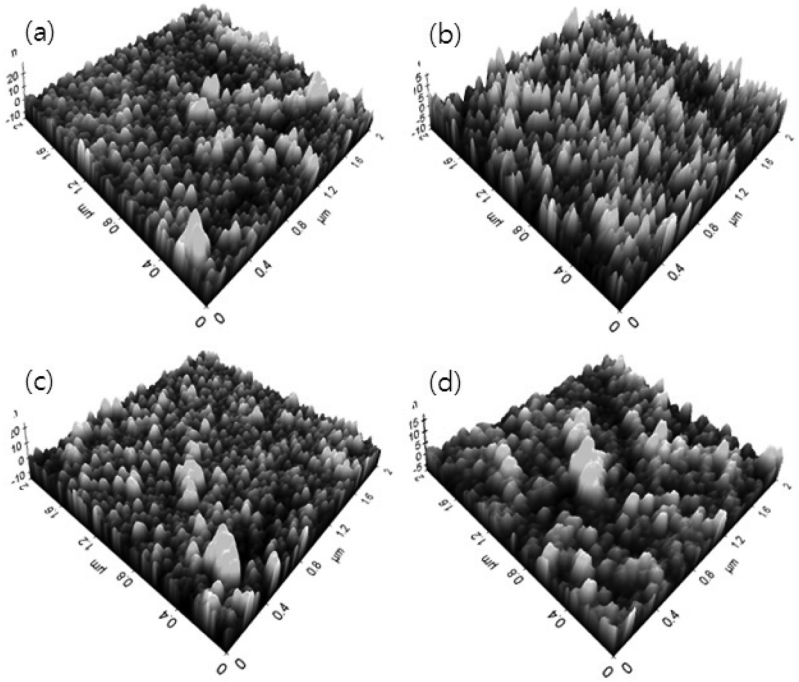

Fig. 3. Surface morphology of GZO films post deposition annealed under different temperatures in nitrogen atmosphere. (a) As deposition, RMS roughness 3.3 nm, (b) Annealed at 150°C, RMS roughness 2.9 nm, (c) Annealed at 300°C, RMS roughness 2.5 nm, (d) Annealed at 450°C, RMS roughness 2.2 nm.

Table 4. Comparison of work function of ITO and post deposition annealed GZO films at nitrogen atmosphere

Film	Surface treatment	Work function (eV)	Reference
ITO	Ar^+Sputtering	4.2	[11]
ITO	Cleaning with organic solvent	3.9	[12]
GZO	Annealed at 450°C	7.7	This study

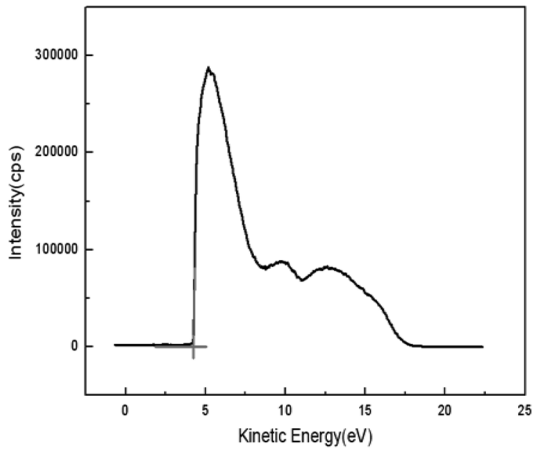

Fig. 4. UPS observation of GZO films post deposition annealed at 450°C in nitrogen atmosphere.

에서 열처리된 GZO 박막의 일함수는 7.7 eV로서 Ar 이온빔 조사를 통하여 표면 개질된 기존의 ITO 박막 보다 높은 일함수 특성을 보임으로써 GZO 박막 증착 후 질소분위기 열처리를 수행함으로서 GZO 박막을 사용하여 제작된 다양한 표시소자 또는 태양전지의 특성을 개선할 수 있으리라 판단된다.

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 GZO 박막을 유리기판에 100 nm 두께로 증착하고 질소분위기 열처리로에서 30분간 150, 300, 450°C의 온도에서 열처리하였다. 열처리로 인한 결정성의 향상은 열에너

지가 충분히 공급되어 원자의 표면이동 과정을 통해 기판과 수직한 방향의 ZnO(002) 배향성을 갖는 박막으로 성장하였으며 가시광 투과도 또한 열처리온도와 비례하며 증가하였다. 가장 우수한 전기적 특성을 보이는 450°C에서 열처리된 GZO 박막에서 비저항 4.1×10^{-3} Ωcm, 전하밀도 $7.7\times10^{20}/cm^3$, 이동도 1.9 cm^2/Vs을 확인할 수 있었다. 이 결과로부터 증착 후 질소열처리 온도와 GZO 박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성은 비례 관계에 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. D. Kim : Appl. Surf. Sci, **257** (2010) 704.
2. Y. S. Kim and W. P. Ta : Appl. Surf. Sci, **253** (2007) 4911.
3. C. Cheng and J. Ting : Thin Solid Films, **516** (2007) 203.
4. D. Kim : Displays, **31** (2010) 155.
5. J. Leem, D. Lee and S. Y. Lee : Thin Solid Films, **518** (2009) 1238.
6. W. T. Yen, Y. C. Lin, P. C. Yao, J. H. Ke and Y. L. Chen : Thin Solid Films, **518** (2010) 3882.
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.
11. L. Chkoda, C. Heske and J. Simmerere : Synthetic Met, **111** (2000) 315.
12. V. Papaefthimiou and S. Kennou : Surf. Sci, **566-568** (2004) 497.
13. Y. Park, V. Choong and C. W. Tang : Appl. Phys. Lett, **68** (1996) 2699.