



&lt;연구논문&gt;

한국표면공학회지  
J. Kor. Inst. Surf. Eng.  
Vol. 47, No. 2, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.2.081>

## 진공열처리 온도에 따른 GZO/Al 적층박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성 변화

김선경<sup>a</sup>, 김승홍<sup>a</sup>, 김소영<sup>a</sup>, 전재현<sup>a</sup>, 공태경<sup>a</sup>, 윤대영<sup>b</sup>, 최동용<sup>b</sup>, 최동혁<sup>b</sup>, 손동일<sup>b</sup>, 김대일<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>울산대학교 첨단소재공학부, <sup>b</sup>동국산업 주식회사

### Influence of Post-deposition Annealing Temperature on the Properties of GZO/Al Thin Film

Sun-Kyung Kim<sup>a</sup>, Seung-Hong Kim<sup>a</sup>, So-Young Kim<sup>a</sup>, Jae-Hyun Jeon<sup>a</sup>,  
Tae-Kyung Gong<sup>a</sup>, DaeYoung Yoon<sup>b</sup>, DongYong Choi<sup>b</sup>, Dong-Hyuk Choi<sup>b</sup>,  
Dong-Il Son<sup>b</sup>, Daeil Kim<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

<sup>b</sup>Dongkook Ind. Co., Ltd., Ulsan 683-804, Korea

(Received February 4, 2014 ; revised March 11, 2014 ; accepted April 3, 2014)

#### Abstract

Ga doped ZnO (GZO)/Al bi-layered films were deposited on the glass substrate by RF and DC magnetron sputtering and then vacuum annealed at different temperatures of 100, 200 and 300°C for 30 minutes to consider the effects of annealing temperature on the structural, electrical and optical properties of the films. For all depositions, the thicknesses of the GZO and Al films were kept constant at 95 and 5 nm, respectively, by controlling the deposition time. As-deposited GZO/Al bi-layered films showed a relatively low optical transmittance of 62%, while the films annealed at 300°C showed a higher transmittance of 81%, compared to the other films. In addition, the electrical resistivity of the films was influenced by annealing temperature and the lowest resistivity of  $9.8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  was observed in the films annealed at 300°C. Due to the increased carrier mobility,  $2.35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$  of the films. From the experimental results, it can be concluded that increasing the annealing temperature enhanced the optical and electrical properties of the GZO/Al films.

*Keywords: GZO, Al, Annealing temperature, XRD, Figure of merit*

## 1. 서 론

미량의 Ga이 첨가된 ZnO(GZO) 박막은 가시광 영역에서의 높은 투광성과 우수한 전기전도성을 동시에 가지고 있어 그 응용 연구가 활발히 이루어지고 있다. 일반적으로 GZO 투명전극의 가시광 투과도와 전기전도도는 증착장비와 증착율, 기판온도 그리고 증착 후 열처리 조건에 따라서 다양하게 달라진다<sup>1)</sup>.

현재 GZO 박막의 증착기술로 펄스-레이저 증착

법<sup>2)</sup>, Radio Frequency (RF) 마그네트론 스퍼터링<sup>3)</sup> 그리고 반응성 기화 증착<sup>4)</sup> 등이 제시되고 있으나, RF 마그네트론 스퍼터링 기술이 안정된 화학조성 확보 및 대면적 증착에 유리한 장점을 갖기 때문에 생산현장에서 양산을 구현할 수 있는 우수한 기술로 활용되고 있다.

하지만 상온에서 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용해 증착한 GZO 박막은 디스플레이 제품에 적용하기에는 미흡한 전기적, 광학적 특성을 보이기 때문에 이것을 개선하기 위해 금속 완충층<sup>5)</sup>을 이용하거나 증착 후 진공열처리<sup>6)</sup>, 또는 전자빔 표면조사<sup>7)</sup>와 같은 다양한 물성 개질기술이 연구되고 있다.

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

본 연구에서는 높은 증착율과 두께 균일도 그리고 박막 조성비의 조절이 용이한 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 알루미늄(Al) 박막이 증착된 유리기판에 GZO 박막을 증착하고 진공열처리를 실시하여 열처리 온도에 따른 가시광투과도 및 전기적 특성변화를 UV-Vis. spectrophotometers, X선 회절분석기(X-Ray diffractometer; XRD), X선 광전자 분광법(x-ray photoelectron spectroscopy; XPS), 원자간력현미경(Atomic Force Microscope; AFM), 그리고 Ultraviolet photoelectron spectroscopy(UPS) 등을 이용하여 분석하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 GZO(ZnO 95-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 wt %, Purity 99.95%, 3 Inch, RF) 타겟과 Al(3 Inch, Purity 99.99%, DC) 타겟이 장착된 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리기판(Corning 1747)에 두께 5 nm의 Al 박막을 우선 증착하고 상부에 두께 95 nm의 GZO 박막을 적층형으로 증착하였다.

증착 이전에 유리기판은 아세톤, 메탄올, 증류수의 순서로 초음파 세척을 실시하고 질소가스로 건조하였으며, 증착 조건은 표 1에 나타내었다.

증착 후 진공열처리는  $1 \times 10^{-3}$  Torr에서 30분간 100, 200, 300°C에서 실시하였으며, 광 투과도(250~900 nm)는 자외선-가시광분광도계(Cary100 Cone, Varian)를 사용하여 측정하였고 전기비저항은 Van der Pauw 방법을 이용한 Hall 효과 측정기(HMS-3000, Ecopia)로 측정하였다. 열처리에 따른 결정구조의 변화는 X선 회절분석기(X'pert PRO MRD, Philips, 한국기초과학지원연구원, KBSI 대구센터)로 측정하였으며, ZnO(002) 회절피크의 반가폭(Full width at half maximum, FWHM) 수치와 Scherrer 관계식<sup>8)</sup>을 이용해 결정립 크기를 구하였다. 박막의 성분 분석은 X선 광전자 분광법(Theta Probe AR-XPS System, 한국기초과학지원연구원, KBSI 부산센터)로 측정하였고 박막의 표면형상 및 평균거칠기는 원자간력현미경(측정영역  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , XE-100, Park System)으로 측정하였고, Figure of Merit(FOM)<sup>9)</sup> 수

Table 1. Experimental conditions

Parameters	Conditions	
Thickness (nm)	GZO, 95	Al, 5
Base pressure (Torr)	$7 \times 10^{-7}$	
Deposition pressure (Torr)	$1 \times 10^{-3}$	
Power density (W/cm <sup>2</sup> )	RF, 5	DC, 3
Ar gas flow rate (sccm)	20	10

치를 이용해 GZO/Al 적층박막의 전기적 및 광학적 특성을 평가하였다. 또한 GZO/Al 박막의 Organic Light Emitting Diode(OLED) 전극 응용 가능성을 확인하기 위하여 300°C에서 열처리된 박막의 일함수(Work function)를 UPS(Axis-NOVA, Kratos)를 이용하여 측정하고 선행연구 결과와 비교하였다.

## 3. 실험결과

그림 1(A)는 상온에서 GZO, GZO/Al 박막과 300°C에서 열처리된 GZO, GZO/Al 박막의 XRD 회절패턴이다. GZO, GZO/Al 두 박막 모두 상온일 때보다 열처리 하였을 때 회절피크의 세기가 증가하였고, 결정립 사이즈가 증가하였다. 그림 1(B)은 열처리온도에 따른 GZO/Al 적층박막의 XRD 회절패턴이다. 열처리를 하지 않은 박막의 ZnO(002) 회절피크 보다 300°C에서 열처리된 박막의 회절피크의

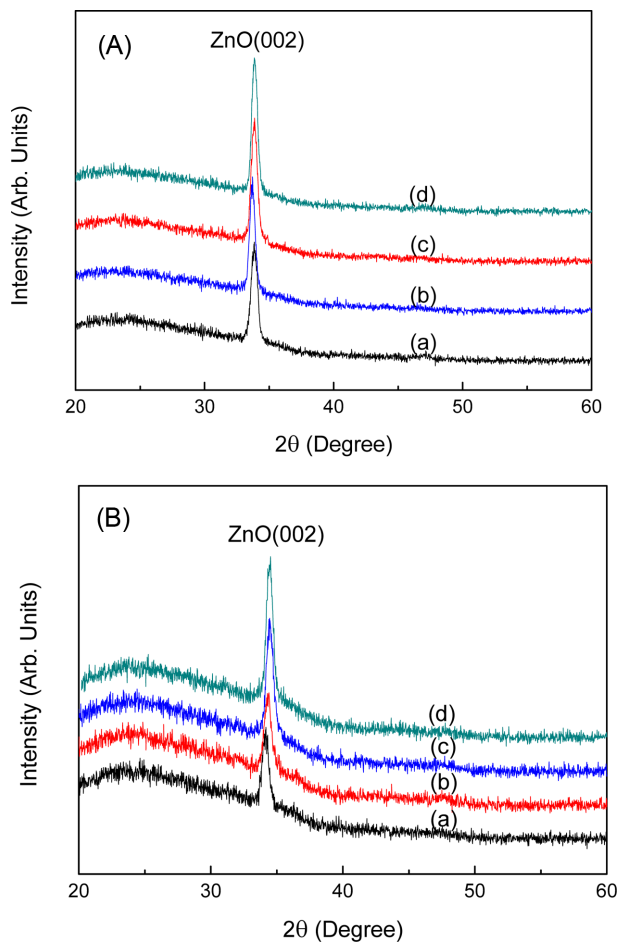


Fig. 1. (A) XRD patterns of GZO, GZO/Al films. (a) GZO, (b) GZO/Al, (c) GZO annealed at 300°C, (d) GZO/Al annealed at 300°C. (B) XRD patterns of GZO/Al bi-layered films annealed at different temperatures. (a) As deposition, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C.

세기가 증가하였고, 반가폭은 열처리 온도가 증가할수록 감소함을 보였다.

열처리에 따른 GZO/Al 적층박막의 결정립의 크

Table 2. Variation of grain size of GZO, GZO/Al bi-layered films as a function of annealing temperature

Condition		Grain size (nm)
GZO	RT	27
	300°C	36
GZO/Al	RT	29
	100°C	32
	200°C	37
	300°C	39

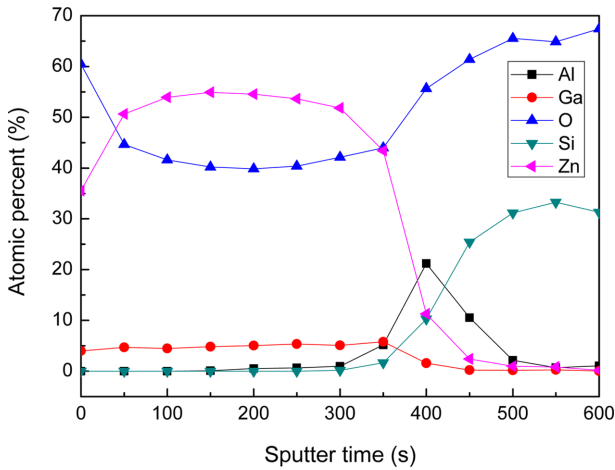


Fig. 2. Depth profile of GZO/Al bi-layered film annealed at 300°C.

기(D)는 ZnO(002) 회절피크의 반가폭을 측정하고 Scherrer 관계식<sup>8)</sup>을 이용하여 계산하였다.

$$D = 0.9\lambda / B \cos\theta \tag{1}$$

(1) 식에서  $\lambda$ 는 X선의 파장, B는 (002) 피크의 반가폭이며  $\theta$ 는 Bragg 회절각도를 의미한다. 열처리 이전의 GZO/Al 박막의 결정립 크기는 29 nm, 300°C 열처리한 박막의 결정 크기는 39 nm로 증가한 것을 알 수 있다. 이는 Kim<sup>10)</sup>의 GZO 박막의 질소분위기 열처리 공정에서도 본 연구와 유사한 결과가 제시된 것으로 보아 열처리와 결정립 크기는 비례 관계에 있음을 알 수 있다. 본 연구에서 측정한 열처리 온도에 따른 박막의 결정립 크기는 표 2에 나타내었다.

일반적으로 열처리 온도가 증가할수록 원자간 거리가 줄어들어 박막의 밀도가 증가한다<sup>11)</sup>. Bragg 법칙에 따르면

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \tag{2}$$

식 (2)의 n은 반사지수,  $\lambda$ 는 X선의 파장, d는 면간거리,  $\theta$ 는 회절각도를 나타낸다. 여기서 열처리 온도가 증가할수록 d와  $\theta$ 는 반비례하므로 회절피크가 우향으로 Shift 된다<sup>12)</sup>. 본 연구에서도 열처리 온도가 증가할수록 GZO/Al 박막의 회절피크가 오른쪽 방향으로 이동하였다.

그림 2는 300°C에서 열처리된 GZO/Al 박막의 XPS depth profile 분석 결과이다.

증착 깊이에 따라 순서적으로 Zn, O, Ga 그리고

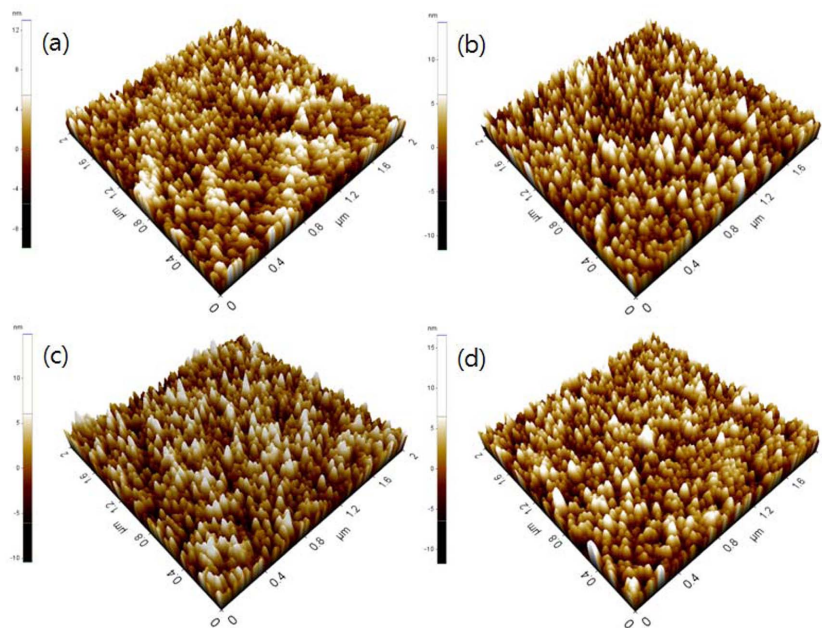


Fig. 3. AFM images and average roughness (Ra) of GZO/Al bi-layered films annealed at different temperatures. (a) As deposition, Ra : 2.2 nm, (b) 100°C, Ra : 2.4 nm, (c) 200°C, Ra : 2.5 nm (d) 300°C, Ra : 2.6 nm.

완충 박막인 Al 성분이 검출 되었으며 표면까지는 Al이 확산되지 않았음을 알 수 있었다.

그림 3은 원자간력현미경을 이용하여 열처리온도에 따른 평균거칠기의 변화를 분석한 결과이다. 실온에서 증착된 박막의 평균거칠기는 2.2 nm였고 열

Table 3. Variation of electrical properties of GZO, GZO/Al bi-layered films as a function of annealing temperature

Condition		Carrier concentration ( $\times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ )	Mobility ( $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ )	Resistivity ( $\Omega \text{ cm}$ )
GZO	RT	0.63	0.61	$1.6 \times 10^{-2}$
	300°C	0.84	1.61	$5.2 \times 10^{-3}$
GZO/Al	RT	1.27	0.63	$7.6 \times 10^{-3}$
	100°C	1.42	1.53	$2.8 \times 10^{-3}$
	200°C	2.62	1.34	$1.7 \times 10^{-3}$
	300°C	2.69	2.35	$9.8 \times 10^{-4}$

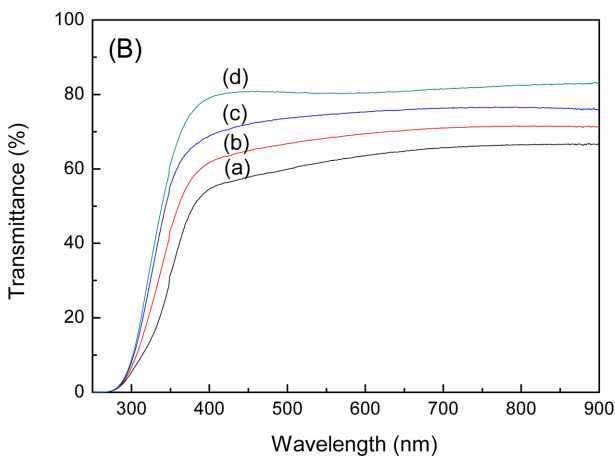
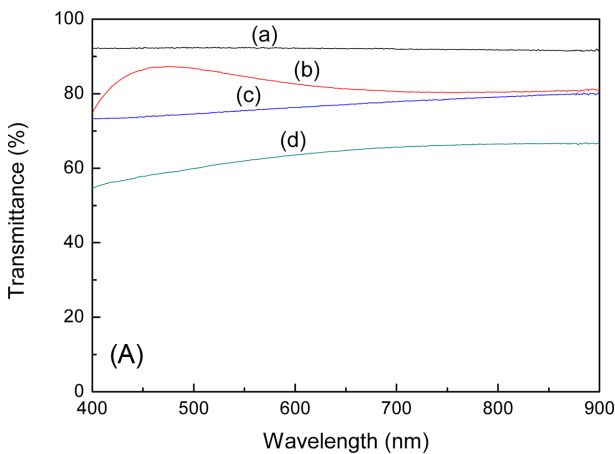


Fig. 4. (A) Variation of optical transmittance of the films. (a) glass substrate, (b) GZO/glass, (c) Al/glass, (d) GZO/Al/glass. (B) Variation of optical transmittance of GZO/Al bi-layered films annealed at different temperatures. (a) As deposition, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) Glass.

처리 온도에 따라 평균거칠기가 최대 2.6 nm로 증가하였는데, 결정립 성장에 의하여 평균거칠기가 증가하게 된 것으로 사료된다.

그림 4(A)는 glass, GZO/glass, Al/glass, GZO/Al/Glass의 투과도이다. 각각의 투과도는 92, 81, 74 그리고 62%이다. 그림 4(B)는 열처리온도에 따른 박막의 가시광선 영역(380~780 nm) 평균 투과율을 측정 한 결과이다. 열처리하기 이전의 GZO/Al 박막의 투과도가 62%이었으나, 100, 200, 300°C로 열처리 하였을 때 투과도는 68, 74, 81%로 증가하였다. 가시광 투과도는 그림 1의 XRD 회절패턴과 같이 열처리온도에 따른 박막의 결정성 증가로 빛을 흡수하는 결정립계(Grain boundary)가 감소되어 향상된 것으로 사료된다<sup>10)</sup>.

표 3은 GZO, GZO/Al 박막의 열처리에 따른 전기적 특성 변화를 나타낸 것으로 단일 GZO 박막을 300°C에서 열처리 하였을 때, 열처리 이전 보다 전하농도와 이동도의 증가로 비저항이 낮아졌으며, GZO/Al 박막 경우 300°C에서 열처리된 박막의 비저항이  $9.8 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 로 감소됨을 알 수 있다.

이와 같이 열처리온도가 증가할수록 비저항이 감소하는 이유는 X선 회절 패턴에서와 같이 결정립 성장에 의한 결정립계의 감소로 인하여 결정립계에서 포획되거나, 산란되는 전자의 수가 감소하여 전하이동도와 전하밀도가 동시에 증가하였기 때문이라 사료된다.

FOM 수치는 투명전극 소재의 전기 및 광학적 물성을 비교하는 척도로서  $FOM = T^{10}/R_{sh}$ 로 나타내며 T는 가시광영역의 광 투과도이며,  $R_{sh}$ 는 면 저항 수치이다<sup>9)</sup>. 표 4는 열처리온도에 따른 FOM 비교 결과이다.

열처리 전의 박막의 FOM 수치는  $1.08 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 이며 300°C 열처리 후 박막의 FOM 수치는  $1.19 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 로 증가하여 박막의 전기적, 광학적 완성도가 향상되었음을 알 수 있다.

GZO 또는 ITO와 같은 투명전극 소재의 일함수는 OLED 소자의 유기물 층으로 홀 전하를 주입하는데 필요한 구동전력과 관련되는 중요한 수치이다.

Table 4. Figure of merit of GZO/Al bi-layered films as a function of annealing temperature

Temperature (°C)	Sheet Resistance ( $\Omega/\square$ )	Optical Transmittance (%)	Figure of Merit ( $\Omega^{-1}$ )
As deposition	767	62	$1.08 \times 10^{-5}$
100	285	68	$7.48 \times 10^{-5}$
200	177	74	$2.79 \times 10^{-4}$
300	99	81	$1.19 \times 10^{-3}$

Table 5. Comparison of work function of ITO, GZO and GZO/Al bi-layered films

Film	Surface treatment	Work function (eV)	Reference
ITO	Ar <sup>+</sup> ion irradiation	4.2	13)
GZO	Electron beam irradiation	4.4	7)
GZO/Al	Annealing at 300°C	4.5	This study

투명전극 소재의 상대적으로 높은 일함수는 OLED 소자의 구동전력을 효율적으로 감소시키므로 우수한 일함수를 확보하기 위한 다양한 표면개질 및 증착기술이 보고되었다<sup>7,11)</sup>. 표 5는 UPS 측정을 통한 GZO/Al 적층박막의 일함수를 기존의 ITO 및 GZO 관련 선행연구와 비교한 결과이다.

선행연구에서 Ar 이온빔 조사를 통하여 표면개질된 ITO 박막의 일함수는 4.2 eV<sup>13)</sup>였으나, 300°C에서 열처리된 GZO/Al 적층박막의 일함수는 4.5 eV로서 Ar 이온빔 조사를 통하여 표면 개질된 기존의 ITO 박막 보다 개선된 일함수 특성을 보였다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 GZO/Al 적층박막을 유리기판에 증착하고 열처리온도에 따른 광학적 및 전기적 특성 변화를 측정하였다. 300°C 열처리 이후의 박막의 FOM 수치가 증가하여 박막의 전기적, 광학적 완성도가 개선되었음을 알 수 있었다.

또한 Ar 이온빔 조사를 통하여 표면개질된 기존의 ITO 박막보다 열처리된 GZO/Al 적층박막이 높은 일함수(4.5 eV) 특성을 보임으로써 GZO/Al 적층박막의 OLED 투명전극 응용 가능성을 확인할 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임(No. NRF-2013H1B8A2032122).

## References

1. K. T. R. Reddy, R. W. Miles, J. Cryst. Growth, 210 (2000) 516.
2. M. Yoshino, W. Wenas, K. Akahas, Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993) 726.
3. L. J. Meng, M. P. Dos Santos, Thin Solid Films, 250 (1994) 26.
4. D. E. Brodie, E. Dixon, Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf, New York, (1980) 468.
5. C. Cheng, J. Ting, Thin Solid Films, 516 (2007) 203.
6. F. Wu, L. Fang, Y. J. Pan, K. Zhou, H. B. Ruan, G. B. Liu, C. Y. Kong, Thin Solid Films, 520 (2011) 703.
7. Y. Kim, S. Heo, H. Lee, Y. Lee, I. Kim, M. Kang, D. Choi, B. Lee, M. Kim, D. Kim, Appl. Surf. Sci., 258 (2012) 3903.
8. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffractions, Addition-Wesley, Reading, MA, (1978) 102-121.
9. G. Haacke, J. Appl. Phys., 47 (1976) 4086.
10. S. Heo, Y. Lee, M. Lee, Y. Kim, Y. Kong, D. Kim, J. Kor. Soc. Heat Treat., 24 (2011) 338.
11. S. Park, W. Lim, C. Lee, J. Natur. Sci., 18 (1999) 31.
12. B. Kim, E. Kim, Y. Kim, J. Kor. Ceram. Soc., 43 (2006) 532.
13. D. Kim, Displays, 31 (2010) 155.