

열처리 온도에 따른 Zn_2SnO_4 박막의 특성

신종언[†] · 조신호

신라대학교 공과대학 신소재공학부

Effect of Annealing Temperatures on the Properties of Zn_2SnO_4 Thin Film

Johngyeon Shin[†], Shinho Cho

Division of Materials Science and Engineering, Silla University, Busan 46958, Korea

Abstract Zn_2SnO_4 thin films were deposited on quartz substrates by using radio-frequency magnetron sputtering system. Thermal treatments at various temperatures were performed to evaluate the effect of annealing temperatures on the properties of Zn_2SnO_4 thin films. Surface morphologies were examined by using field emission-scanning electron microscopy and showed that sizes of grains were slightly increased and grain boundaries were clear with increasing annealing temperatures. The deposited Zn_2SnO_4 thin films on quartz substrates were amorphous structures and no distinguishable crystallographic changes were observed with variations of annealing temperatures. The optical transmittance was improved with increasing annealing temperatures and was over 90% in the wavelength region between 350 and 1100 nm at the annealing temperature of 600°C. The optical energy band-gaps, which derived from the absorbance of Zn_2SnO_4 thin films, were increased from 3.34 eV to 3.43 eV at the annealing temperatures of 450°C and 600°C, respectively. As the annealing temperature was increased, the electron concentrations were decreased. The electron mobility was decreased and resistivity was increased with increasing annealing temperatures with exception of 450°C. These results indicate that heat treatments at higher annealing temperatures improve the optical and electrical properties of rf-sputtered Zn_2SnO_4 thin films.

(Received February 18, 2019; Revised March 14, 2019; Accepted March 15, 2019)

Key words : Heat treatment, Zn_2SnO_4 thin film, Transmittance, Sputtering

1. 서 론

디스플레이 소자, 태양광 발전 시스템의 투명전극이나 보호막으로 점차 중요성이 높아지고 있는 ITO계 물질(ITO, Ga-doped ITO)과 ZnO계 물질(Al-doped ZnO, Ga-doped ZnO, Al-Ga-ZnO)은 박막을 증착하는 장비와 증착 조건에 따라 광학 및 전기적 특성이 현저한 영향을 받는 것으로 보고되고 있다 [1-5]. 단일 증착 공정으로는 열 및 화학적으로 안정한 결정 구조를 형성하는 것이 용이하지 않기 때문에 이들 원자 혹은 결합 등의 이동 및 재배치를 통한 안정적인 구조를 구축하기 위해서는 열처리 공정이 추가로 요청된다 [6, 7]. 일반적으로 단일 조건으로 열처리를 진행하였을 때 소자에서 요구되는 결정

학적, 전기적, 광학적 특성을 모두 만족시키기는 어려우며 투과도, 전기전도도와 같이 가장 요구되는 특성을 만족하는 열처리 조건 또는 균형을 이루는 조건을 채택하게 된다.

반도체 물질인 ZnO는 ITO의 구성 물질인 In이 자원적으로 제한적이며 고가이기 때문에 대체 물질로 많은 연구와 개발이 진행되고 있으며, 특히 B, Al, Ga, In과 같은 원소를 도핑하였을 때 전기 및 광학적인 특성의 개선뿐만 아니라 형광 특성도 보이기 때문에 매우 흥미로운 물질로 점차 중요성이 대두되고 있다. LED(Light emitting diode)나 LD(Laser diode)와 같은 광소자로 사용되는 ZnO 반도체 박막은 주로 고품질의 단결정 성장이 요구되기 때문에 주로 MOCVD(Metal-organic chemical vapor de-

[†]Corresponding author. E-mail : jeshin@silla.ac.kr

position)나 MBE(Molecular beam epitaxy)로 성장하게 되고[8, 9], 투명전극이나 보호막으로 사용되는 ZnO 박막은 전자 빔 증착기(E-beam evaporator)나 스퍼터링 증착법을 많이 사용하고 있다[10, 11]. 최근에는 증착 표면에서의 손상을 줄이고 고품질의 박막을 성장시키기 위하여 저온에서 성장이 가능한 마그네트론 스퍼터링 증착법이 여러 분야에서 사용되고 있다.

본 실험에서는 ZnO에 Sn을 도핑하였을 때의 특성을 연구하기 위하여 rf(radio-frequency) 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 석영 기판 위에 Zn_2SnO_4 박막을 성장하였다. 박막 성장 후 급속 열처리(Rapid thermal annealing) 조건을 변화시켜가며 결정학적, 광학적, 전기적 특성을 관찰하였다. 특성 평가를 위하여 주사전자현미경, X선 회절법, 광 흡수율(투과율), 전자 이동도와 비저항을 측정하였다.

2. 실험 방법

Zn_2SnO_4 박막은 석영 기판 위에 증착온도 300°C 에서 rf 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 증착하였다. 스퍼터링 증착에 사용된 타겟은 순도 99.9%의 ZnO와 순도 99.9%의 SnO_2 를 정량 비율로 계량하여 10시간 동안 볼 밀링(ball milling)을 수행하였고, 70°C 에서 10시간 동안 건조 시킨 다음에 350°C 에서 3시간 동안 하소(calcination) 공정과

900°C 에서 5시간 소결(Sintering)하여 제작하였다. 스퍼터링 시스템에서 박막 증착을 시행하기 전 초기 챔버의 압력을 4.5×10^{-6} Torr로 낮춘 후 40 sccm의 Ar 가스를 주입하여 증착 압력을 40 mTorr로 유지하였다. 기판 온도는 할로겐 램프를 사용하여 300°C 를 맞추었으며, rf 파워는 40 W를 공급하였다. 열처리는 대기압에서 진행하였으며 상온에서 10분 동안 400°C 까지 온도 상승 후 열처리 온도인 450, 500, 550, 600°C 까지 도달 후 20분간 열처리를 실시하였다.

열처리 조건에 따른 Zn_2SnO_4 박막의 표면 형상은 주사전자현미경(field emission-scanning electron microscopy; FE-SEM, S-4800, Hitachi)으로 관찰하였으며 박막의 결정구조는 X선 회절법(Utima IV, Rigaku)으로 측정하였다. 박막의 광흡수율은 자외선-가시광 분광계(UV-visible spectrometer, Ultrospec-3300, Amersham)를 사용하여 200 nm에서 1100 nm 범위에서 측정하였다. 전자의 이동도, 농도와 비저항은 Hall 측정 장비(HMS-5500, Ekopia)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Zn_2SnO_4 박막의 표면 형상 및 결정학적 특성

Fig. 1은 rf 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착된

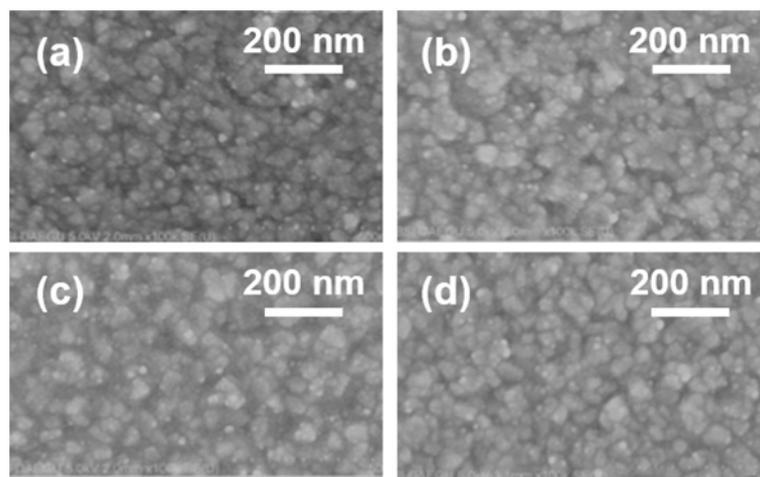


Fig. 1. SEM images of the surfaces of the Zn_2SnO_4 thin films annealed at (a) 450°C , (b) 500°C , (c) 550°C , and (d) 600°C .

Zn_2SnO_4 박막을 450, 500, 550, 600°C에서 열처리한 표면 형상을 FE-SEM으로 촬영한 이미지를 보여주고 있다. Fig. 1 (a)에서 볼 수 있듯이 450°C에서 열처리한 박막의 결정입자들이 가장 작았으며, 입자들 사이가 충분히 충전되어 있지 않았다. 열처리 온도가 500°C로 증가되었을 때 Fig. 1 (b)와 같이 결정입자들이 서로 응집하여 크게 성장되고 있음을 볼 수 있으며 입자들 사이의 공극이 감소하였음을 확인할 수 있다. 그러나 550°C에서 열처리한 Fig. 1 (c)의 경우 결정입자의 크기는 500°C에서 열처리한 입자와 큰 차이를 나타내지 않았지만 입자들 사이의 공극은 상대적으로 증가하는 경향을 보였다. Fig. 1 (d)에서 나타난 것과 같이 600°C에서 열처리한 입자의 표면 형상은 결정입자의 크기에서는 500, 550°C에서 열처리한 박막과 유사한 형상을 보였으나 결정입자들의 경계는 뚜렷하게 구분할 수 있었다. 이상과 같이 450°C에서 열처리한 박막의 경우 결정입자의 크기가 가장 작았으며 500°C 이상의 온도에서 열처리한 박막의 경우 어느 정도 크기로 결정입자가 성장한 이후 더 이상의 눈에 띄는 형상의 변화는 관찰되지 않았다. 이는 500°C 이상의 열처리 온도가 원자들이 보다 안정적인 위치로 이동할 수 있는 충분한 구동력을 제공할 수 있다는 것을 의미한다. 다만 600°C에서 열처리한 박막의 경우 여분의 원자 이동에 대한 구동력으로 인하여 결정입자들의 경계가 선명하게 되는 것으로 판단된다.

Fig. 2는 450, 500, 550, 600°C에서 열처리한 Zn_2SnO_4 박막의 결정학적 특성을 평가하기 위하여 X선 회절 측정을 한 결과를 보여주고 있다. 측정 결과에서 볼 수 있듯이 열처리 온도에 관계없이 모든 박막은 유사한 회절 특성을 나타내고 있다. 모든 박막에서 광범위한 구간에서 약한 회절 패턴이 측정되는 것은 증착된 Zn_2SnO_4 박막이 비정질임을 나타내고 있다. 각 회절 패턴의 34.4° 부근에서 피크가 나타나는데 이는 ZnO의 (002) 면으로부터 회절되는 $2\theta=34.06^\circ$ 의 피크가 Sn 원자의 도핑으로 인하여 결정격자의 변형이 일어나서 나타나는 현상으로 판단된다. ZnO와 SnO_2 는 상이한 격자상수의 Hexagonal wurtzite 구조와 정방정계(tetragonal) 구조를 갖고 있기 때문에 본 연구의 증착과 열처리 조건에서 비정질 결정을 형성하는 것으로 보인다.

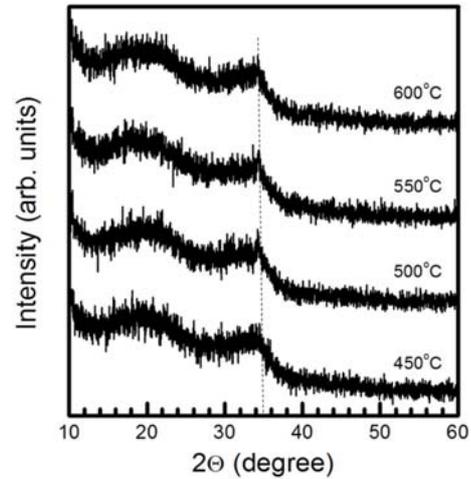


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the Zn_2SnO_4 thin films annealed at (a) 450°C, (b) 500°C, (c) 550°C, and (d) 600°C.

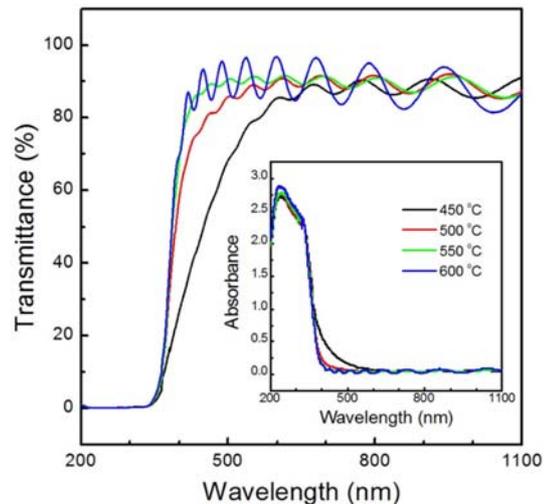


Fig. 3. Transmittances of the Zn_2SnO_4 thin films annealed at several temperatures. The inset shows absorbance spectra as a function of wavelength.

3.2 Zn_2SnO_4 박막의 광학적 특성과 에너지 밴드갭

Fig. 3은 서로 다른 온도에서 열처리된 Zn_2SnO_4 박막을 자외선-가시광 분광계를 사용하여 200 nm에서 1100 nm의 파장 영역에서 투과율을 측정한 결과이다. 동일한 파장 영역에서 박막의 흡수율은 Fig. 3에 삽입 그림으로 나타내었다. 투과율 (T)과 흡수율 (A) 사이의 관계는 식 $T(\%)=10^{-A}$ 로 표현되며 자

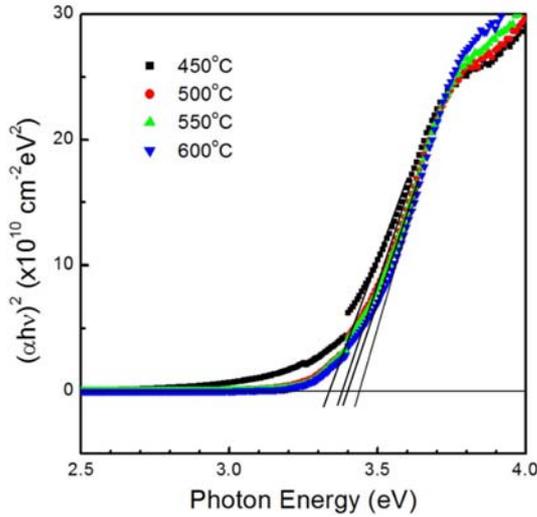


Fig. 4. Optical energy bandgaps for the Zn₂SnO₄ thin films annealed at (a) 450°C, (b) 500°C, (c) 550°C, and (d) 600°C.

외선-가시광 분광계로 측정된 흡수율은 이 식을 사용하여 투과율을 계산한 것이다[12]. Zn₂SnO₄ 박막의 투과율 특성은 파장 350 nm에서 600 nm 사이의 영역에서 열처리 온도가 450°C에서 600°C로 증가됨에 따라서 향상되는 것을 확인할 수 있다. 파장 600 nm와 1100 nm 사이의 영역에서는 열처리 온도에 관계없이 모든 박막의 투과율은 85% 이상이었다. Fig. 3에 삽입되어 있는 흡수율 특성으로부터 Zn₂SnO₄ 박막의 흡수단(absorption edge)은 열처리 온도 450, 500, 550, 600°C에서 각각 419, 410, 400, 398 nm로 열처리 온도가 증가함에 따라서 단파장으로 이동하는 경향을 보였다. 이상과 같이 rf 마그네트론 스퍼터링으로 증착된 Zn₂SnO₄ 박막을 600°C에서 열처리한 경우에 투과율이 350 nm 이상의 파장에서 평균 90% 이상을 나타낸다는 것은 디스플레이 소자와 태양광 발전 소자의 투명전극이나 보호막으로 응용될 수 있는 유망한 특성이라고 할 수 있다. Fig. 1(d)에서 관찰되었듯이 600°C에서 열처리한 박막에서 결정입자의 크기가 증가되고 결정입자간의 경계가 뚜렷이 구분되는 것이 광학적 특성의 향상에 기여하는 것으로 보인다.

여러 온도에서 열처리한 Zn₂SnO₄ 박막의 에너지 밴드갭은 Fig. 4에서 확인할 수 있다. 흡수 계수(absorption coefficient)와 광자 에너지 사이의 관계

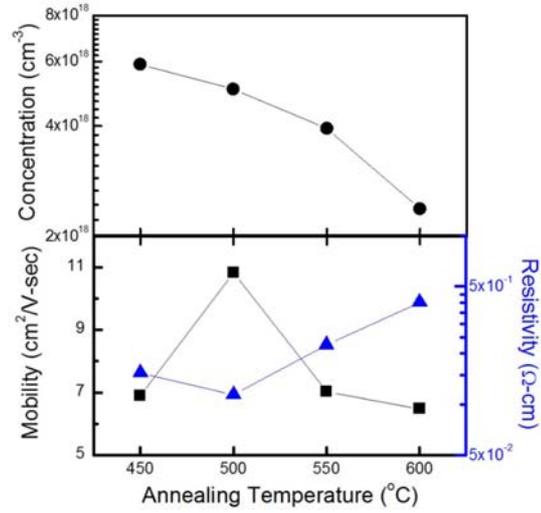


Fig. 5. Electron concentration, mobility, and resistivity for the Zn₂SnO₄ thin films annealed at (a) 450°C, (b) 500°C, (c) 550°C, and (d) 600°C.

는 Tauc의 관계식으로 설명되어질 수 있다. 즉 광자 에너지는 흡수 계수의 제곱에 비례하는 다음 관계식을 갖게 된다[13]. $(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$ 의 관계식에서 α , A , E_g 는 각각 흡수 계수, 비례 상수, 광학 에너지 밴드갭을 나타낸다. Fig. 4에서 광학적 에너지 밴드갭은 각 열처리 온도에서 데이터의 접선이 가로 축과 만나는 값으로부터 구할 수 있다. Zn₂SnO₄ 박막의 열처리 온도가 450, 500, 550, 600°C로 증가함에 따라서 광학적 에너지 밴드갭은 3.34, 3.38, 3.39, 3.43 eV로 점차 증가하는 현상을 나타냈다. 이와 같은 현상은 위의 열처리 온도에 따른 투과율-흡수율 변화에서 볼 수 있는 바와 같이 열처리 온도 증가에 따라 일관된 광학적 특성을 보이고 있다는 것을 확인할 수 있다.

3.3 Zn₂SnO₄ 박막의 전기적 특성

Fig. 5는 열처리 온도에 따른 Zn₂SnO₄ 박막의 전자 농도, 전자 이동도, 비저항 값의 변화를 보여주고 있다. 전자 농도는 열처리 온도가 450°C에서 600°C로 증가함에 따라 점진적으로 감소하는 경향을 보이고 있다. 이런 열처리 온도 증가에 따른 전하 운반자 농도(Carrier concentrations)의 감소 현상은 Cho가 발표한 AZO 박막의 열처리 효과에서 나타난 경향과 유사하다[14]. ZnO에서 Zn²⁺ 위치가 Sn⁴⁺에

의해서 치환될 경우 전자의 농도가 증가되어야 하지만 열처리 온도 증가에 따라서 전자 농도가 감소한다는 것은 Sn^{4+} 가 Zn^{2+} 위치로 치환되기 보다는 O^{2-} 위치로 치환되거나 또는 기존 Zn^{2+} 위치에 치환되어 있던 Sn^{4+} 가 열처리 온도 증가에 따라서 Zn^{2+} 위치에서 이탈하여 Sn 결함을 형성하기 때문이라 생각된다. Sn 원자가 ZnO에 도핑 되었을 때의 정확한 결정학적, 전기적 역할에 미치는 영향을 규명하기 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다. 450°C에서 열처리한 박막의 비저항 값과 전자 이동도를 제외하면 600°C로 열처리 온도가 증가함에 따라 Zn_2SnO_4 박막의 비저항은 점차 증가하고 전자 이동도는 감소하고 있다. 이와 같이 측정된 전기적 특성을 고려하여 볼 때 500°C에서 600°C의 열처리 구간에서 열처리 온도가 증가함에 따라 전자 농도와 이동도는 감소하고 비저항은 증가하는 일관된 특성을 보이는 것은 식 $\rho=1/en\mu$ 를 따르고 있다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

rf 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하여 석영 기판 위에 Zn_2SnO_4 박막을 증착하였으며 이 박막을 450, 500, 550, 600°C에서 열처리하여 열처리 온도에 따른 결정학적, 광학적, 전기적 특성을 측정하였다. 열처리 온도에 따라서 표면 형상에서는 눈에 띄는 변화는 없었지만 450°C에서 열처리한 박막의 경우 작은 결정입자에서 열처리 온도가 증가함에 따라 결정입자가 미세하게 커지고 있으며 결정입자 사이에 뚜렷한 경계를 형성하고 있음을 알 수 있었다. X선 회절 분석 결과 모든 Zn_2SnO_4 박막은 비정질이었으며 열처리 온도에 따른 X선 회절 상의 차이는 관측되지 않았다. 광학적 투과율은 열처리 온도가 450°C에서 600°C로 증가함에 따라 증가하였으며 특히 600°C에서 열처리한 박막의 경우 350 - 1100 nm의 파장 영역에서 90% 이상의 높은 투과율을 나타내고 있었다. 광학적 특성 평가인 흡수율로부터 계산된 광학적 에너지 밴드갭은 열처리 온도가 증가함에 따라

증가되고 있었다. 전기적인 특성인 전자 농도와 전자 이동도는 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하고 비저항은 열처리 온도 증가에 따라 증가하는 일관된 특성을 보였다. 이상의 결과로부터 rf 마그네트론 스퍼터링에 의해 증착된 Zn_2SnO_4 박막은 450°C에서 600°C로 열처리 온도가 증가됨에 따라서 광학적, 전기적 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20173010013680).

References

1. H. Ohta, M. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe, and H. Hosono : *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 2740.
2. S. Takada : *J. Appl. Phys.*, **73** (1993) 4739.
3. T. Makino, C. H. Chia, N. T. Tuan, Y. Segawa, M. Kawasaki, A. Ohtomo, K. Tamura, and H. Koinuma : *Appl. Phys. Lett.* **76** (2000) 3549.
4. P. Lippens, A. Segers, J. Haemers, and R. De Gryse : *Thin Solid Films*, **317** (1998) 405.
5. C. Guillen and J. Herrero : *Vacuum* **84** (2010) 924.
6. Y. J. Jo, J. Kim, S. Han, J. Kwak, and J. Lee : *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **47** (2009) 44.
7. K. Goto, T. Kawashima, and N. Tanabe : *Solar Energy Mater. & Solar cells*, **90** (2006) 3215.
8. Z. Fu, B. Lin, and J. Zu : *Thin Solid Films* **402** (2002) 302.
9. D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, and G. Cantwell : *Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 1830.
10. J. Ma, D. Zhang, J. Zhao, C. Tan, T. Yang, and H. Ma : *Appl. Surface Sci.* **151** (1999) 239.
11. P. Nunes, D. Costa, E. Fortunato, and R. Martins : *Vacuum* **64** (2002) 293.
12. S. Cho : *Trans. Electr. Electron. Mater.* **10** (2009) 185.
13. F. Yakuphanoglu, M. Sekerci, and O. F. Ozturk : *Opt. Comm.* **239** (2004) 275.
14. S. Cho : *J. Kor. Vacuum Soc.* **18** (2009) 377.