

RF magnetron sputtering으로 증착한 GZO 박막의 열 처리 온도 변화에 따른 구조적, 광학적, 전기적 특성

이윤승[†] · 김홍배^{*}

[†]청주대학교 대학원 반도체공학과, ^{*}청주대학교 이공대학 반도체공학과

Structural, Optical and Electrical Properties of GZO Thin Film for Annealing Temperature Change by RF Magnetron Sputtering System

Yun seung Lee[†] and Hong bac Kim

[†]Department of Semiconductor Engineering, Cheongju University,

^{*}Department of Semiconductor Engineering, Cheongju University

ABSTRACT

ITO/GZO double layered thin films were prepared on transparent glass substrates. Ga-doped ZnO(GZO) films were deposited by RF magnetron sputtering using an ZnO:Ga (98: 2 wt%) target. The post deposition annealing process was conducted for 30 minutes at different temperature of 100, 200, 300 and 400°C, respectively. As increase annealing temperature, ITO/GZO double layered thin films show the increment of the prefer orientation of ZnO diffraction peak (002) in the XRD patterns. We obtained Ga-doped ZnO thin films with a lowest resistivity of $1.84 \times 10^{-4} \Omega - cm$ at 400°C and transparency above 80% in visible ranges. The figure of merit obtained in this study means that ITO/GZO double layered thin films which annealed at 400°C have the highest optoelectrical performance in this study.

Key Words : GZO, ITO, RF magnetron sputtering, Annealing

1. 서 론

액정디스플레이, 플라즈마 디스플레이 패널, 유기발광 디스플레이와 그 외 태양전지, 전자파 차폐막 등에 사용되고 있는 투명전도성 산화막은 점점 그 수요와 공급이 증가하고 있다[1]. 현재 사용 중인 투명 전도성 산화막 중 가장 많은 비율을 차지하는 물질은 인듐주석산화물(indium tin oxide; ITO)로 거의 모든 용도에서 사용되고 있으며 ITO는 $In_2O_3 : SnO_2$ 의 비율이 90:10 ~ 95:5의 비율로 Sn이 도핑된 In_2O_3 로 표시되는 산화물이다[2]. ITO 박막은 낮은 전기적 비저항과 높은 투과도로 인해 다양한 분야에서 사용되어 왔으며 시장의 높은 점유율을 기록해 왔다

[3-4]. 하지만 ITO 투명 전도성 산화막은 원료 물질인 인듐의 높은 가격과 제조 단가, 매장량의 한계, 그리고 공정 시 플라즈마에 노출될 때 열화로 인한 특성 변화와 같은 문제점으로 인하여 대체 물질에 대한 연구가 진행되고 있다[5]. ZnO계의 투명 산화막은 구성광물의 매장량이 풍부하여 원가가 매우 저렴하고, 독성이 없으며 저온에서 성장이 가능하다는 장점을 가지고 있다[6-7]. ZnO 박막은 제조 과정에서 3족 원소인 B, Al, Ga 등을 도핑 시켜 전기적 특성과 광학적 특성을 조절 및 향상시킬 수 있다[8-9]. GZO(Ga-doped ZnO)는 AZO(Al-doped ZnO)보다 많이 사용되며 그 이유는 Zn^{2+} 의 이온 반경이 Al^{3+} 에 비교하여 Ga^{3+} 와 비슷하여서 GZO 박막을 제조 시 결함을 최소화시킬 수 있고, 같은 온도에서 Al의 확산도가 Ga의 확산도보다 높아 AZO 박막은 높은 온도의 공정에 적합하지 않다[10].

[†]E-mail: hpppower111@naver.com

따라서 널리 쓰이는 스퍼터링 증착의 경우 많은 공정변수가 존재하기 때문에 여러 조건에서의 특성을 연구해야 한다[11-13].

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 증착된 GZO 박막의 열처리에 따른 특성 변화를 XRD, XPS, SEM, Hall 측정, 투과도 측정을 통한 박막의 구조적, 광학적, 전기적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 ITO Glass 위에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용해 GZO 박막을 증착하였다.

Table 1은 GZO 박막 증착을 위한 공정조건을 나타낸다. 증착 타겟으로는 ZnO : Ga (98:2 wt%)로 소결된 타겟을 사용하였고 증착 기판으로는 10mm x 10mm 크기의 ITO유리기판을 사용하였다. 박막의 증착 조건으로 기판온도는 실온으로 고정하였고, 초기 압력은 2.0×10^{-6} Torr, 공정 압력은 2.0×10^{-2} Torr로 하였으며 예비 스퍼터링을 15분간 진행 후 실험하였다. Ar(99.999%) 유량은 30sccm로 고정하였고 RF 파워는 50W로 증착하였다. 공정 변수로 증착된 GZO 박막을 100, 200, 300, 400 도에서 각각 어닐링(Annealing)을 진행하였다.

Table 1. Processing conditions of GZO films.

Target	2 wt%, GZO
Substrate	ITO Glass
Target-substrate distance [nm]	500
RF Power[13.56 MHz]	75W
Ar Gas flow[sccm]	30
Base pressure[Torr]	2.0×10^{-6}
Working pressure[Torr]	2.0×10^{-2}
Annealing[°C]	RT, 100, 200, 300, 400

증착된 GZO 박막은 어닐링 온도 변화에 따른 박막의 구조적, 광학적, 전기적 특성의 변화를 살펴보기 위해 주사전자현미경(Scanning electron microscope; Carl Zeiss)를 이용하여 박막의 두께와 계면상태를 측정하였으며, 결정성 및 배향성을 확인하기 위해 XRD(X-ray Diffractometer, SmartLab / RIGAKU)을 사용하였다. UV-VIS 분광기(UV/Vis-NIR Spectrophotometer, Chameleon-XR)을 이용하여 가시광선 영역에서의 투과도를 측정하였고 홀 효과 측정기(Hall effect measurement system; HL5500)을 이용하여 캐리어 농도 및 이동도를 측정하였고 원소분석기(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)를 이용하여 산소공공의 함량을 확인하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig 1은 열처리 온도에 따른 Ga-doped ZnO (GZO) 박막의 XRD 패턴측정 결과를 나타낸다. XRD패턴으로 확인된 ITO/GZO double layered films의 peak은 (211), (222), (002), (400), (440), (622)로 총 6개이다. 이중GZO의 결정성 피크는 (002) peak으로 확인되며, 나머지는 일반적인 ITO의 peak으로 확인된다. 열처리의 온도가 증가할수록 결정성의 향상에 따라 c-축 배향성을 나타내는(002) peak 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

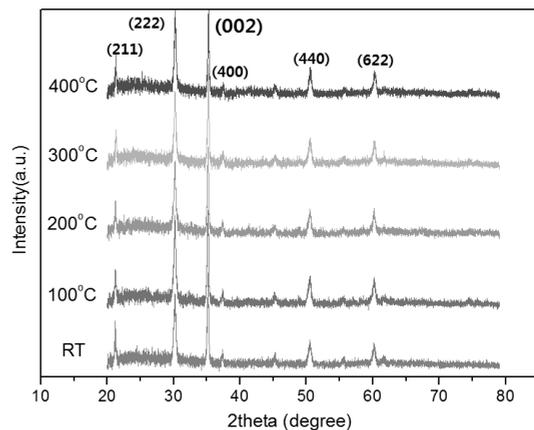


Fig. 1. XRD patterns of ITO/GZO double layered films with various Annealing temperature.

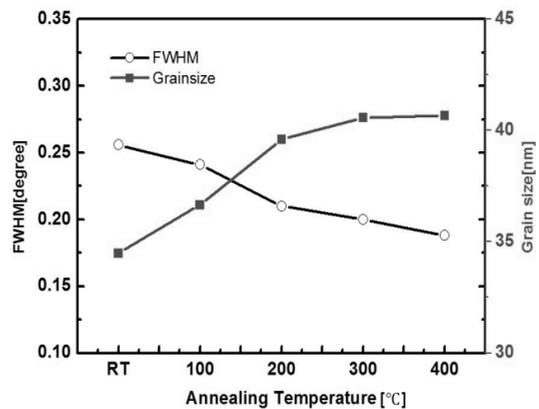


Fig. 2. FWHM and grain size of ITO/GZO double layered films with various Annealing temperature.

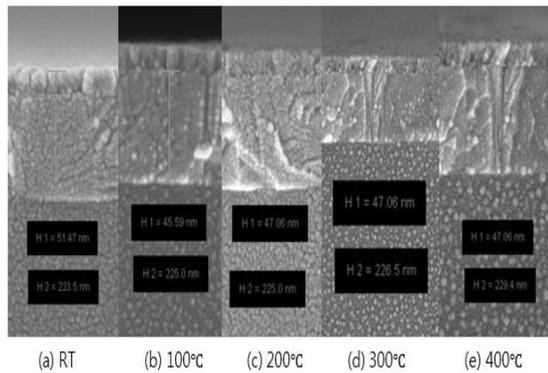


Fig. 3. FE-SEM images of ITO/GZO double layered films with various Annealing temperature. (a)RT, (b)100°C, (c)200°C, (d)300°C, (e)400°C.

Fig. 2, 열처리 온도에 따른 ITO/GZO 다층 박막의 FWHM과 결정 입도를 상대적으로 조사하여 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가할수록 FWHM값은 감소하고 결정 입도는 점점 증가하는 것을 확인할 수 있다. FWHM은 결정성을 판별하는 기준이 되는데, 이 값이 작을수록 결정성이 우수한 박막이라고 평가할 수 있다. 본 연구에서 결정성은 400도에서 열처리한 박막이 가장 우수한 것으로 확인되었다.

Fig. 3는 전계 방사형 주사전자현미경을 통해 열처리 온도에 따른 ITO/GZO 다층 박막의 두께와 계면상태를 측정 한 박막의 단면 사진을 나타낸 것이다. 박막의 두께는 ITO (220nm)와 GZO (50nm)가 270nm의 일정한 두께로 증착된 것을 확인할 수 있다. 또한 ITO glass 기판 상에 형성된 GZO 박막들이 주상구조(columnar structure)로 성장하였음을 보여주었고, 이 결과 XRD 분석 결과인 c-축 배향성과 일치함을 보여주었다.

Fig. 4는 열처리 온도에 따른 ITO/GZO 다층 박막의 투과도를 나타낸다. 실험에 사용한 RT부터 400°C까지의 박막들은 모두 평균 80% 이상의 우수한 광 투과도를 나타낸다.

Fig. 5는 열처리 온도에 따른 ITO/GZO 다층 박막의 비저항, 캐리어 농도, 홀 이동도를 보여준다. 실험에 사용한 박막들 중 성질이 가장 우수한 박막은 열처리 온도를 400°C로 공정하였을 때 이고, 비저항은 $1.84 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 낮았다. 또한, 캐리어 농도는 $11.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 로 가장 낮았다. 홀 이동도는 $25.6 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 로 가장 높았다. 이는 열처리를 통해서 결정화가 더 잘 되었고, FWHM의 결정립 크기가 박막의 전기적 특성을 향상시키는 영향이 있음을 알 수 있다.

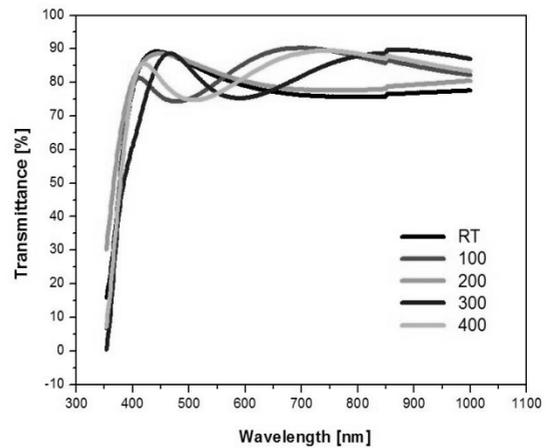


Fig. 4. Transmittance of ITO/GZO double layered films with various Annealing temperature.

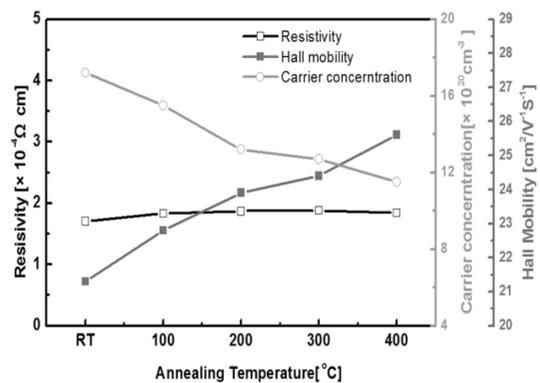


Fig. 5. Resistivities, Carrier concentration, Hall mobility of ITO/GZO double layered films with various Annealing temperature.

Fig. 6는 열처리 온도에 따른 ITO/GZO 다층 박막의 O1s 스펙트럼을 이용하여 로렌츠 피팅을 통한 산소공공의 함량을 조사하였다. 각각의 피크들은 O_m (metal Oxygen), V_o (Oxygen vacancy), OH를 나타낸다.

Fig. 7은 열처리 온도에 따른 ITO/GZO 다층 박막의 산소공공의 상대적인 함량을 나타낸다. 열처리 온도가 올라갈수록 이온재결합이 많아지는데, 증착 과정에서 생긴 이온들이 열처리 과정에서 없어지면서 산소공공의 함량이 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 산소공공의 함량이 낮아질수록 비례하여 캐리어 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있고 연관성 있는 것을 확인하였다.

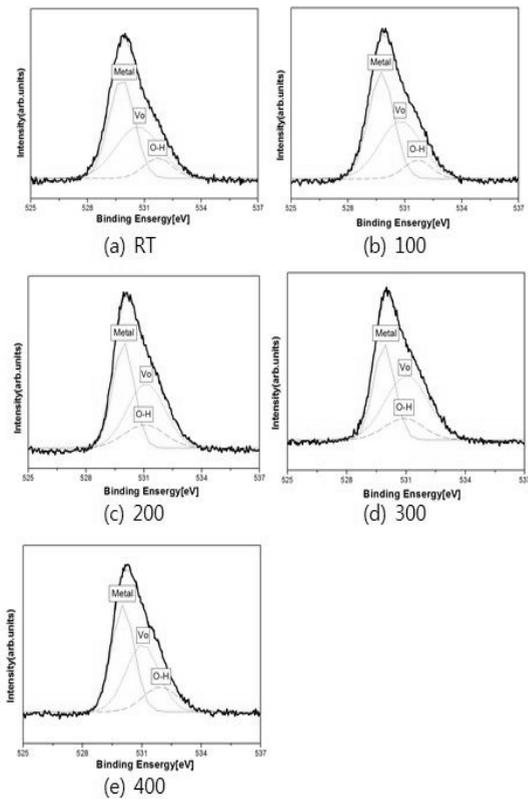


Fig. 6. XPS spectra of O1s of ITO/GZO double layered films with various Annealing temperature.

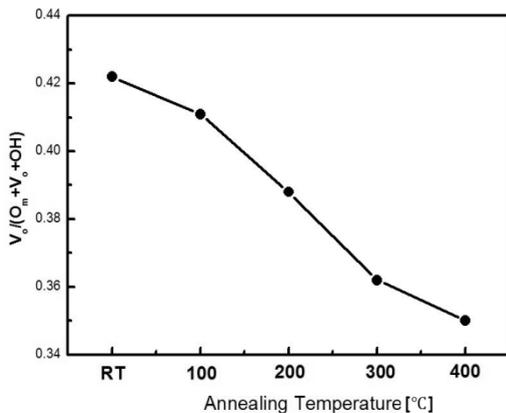


Fig. 7. Oxygen vacancy(V_o) of ITO/GZO double layered films with various Annealing temperature.

4. 결 론

본 논문에서 RF 마그네트론 스퍼터링을 사용하여 ITO Glass 위에 증착한 GZO 박막의 열처리 온도변화에 따른 구조적, 광학적, 전기적 특성을 분석하였다. 열처리의 온도가 증가할수록 결정성의 향상에 따라 c-축 배향성을 나타내는 (002) 피크의 크기가 증가하는 것을 확인하였고, 열처리 온도가 증가할수록 FWHM 값은 감소하고 결정 입도는 점점 증가하는 결과를 통해 400도에서 결정성이 가장 우수한 박막임을 확인하였고, 투과율은 가시광선영역에서 평균 80% 이상의 투과도를 나타냈고, 비저항은 $1.84 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 낮았으며, 캐리어 농도는 $11.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 로 가장 낮았고, 홀 이동도는 $25.6 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 가장 높은 결과를 통해 열처리를 진행함으로써 결정화가 더 잘 되었고, FWHM의 결정립 크기가 박막의 전기적 특성을 향상시킴을 확인하였고, 산소 공공의 함량이 낮아질수록 비례하여 캐리어 농도가 감소하는 것을 확인할 수 있고 연관관성 있는 것을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 청주대학교 연구장학 지원에 의한 것임.

참고문헌

1. Meng Yu and Jungyol Jo "Sputtering Growth of ZnO Thin-Film Transistor Using Zn Target", The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, September Vol. 13, pp.35-38, 2014.
2. J. L. Vossen, Physics of Thin films 9 (1977), 1-71.
3. K. Nakashima and Y. Kumahara, Effect of tin oxide dispersion on nodule formation in ITO Sputtering, Vacuum, 66, 221-226, 2002.
4. D. S. Hecht, L. Hu, and G. Irvin, Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures, Adv. Mater, 23, 1482-1513 2011.
5. G. A. Potoczny, T. S. Bejital, J. S. Abell, K. A. Sierros, D. R. Cairns, and S. N. Kukureka, Flexibility and electrical stability of polyesterbased device electrodes under monotonic and cyclic buckling conditions, Vol 528, 15January 2013, pp. 205-212.
6. D.-H.Kim, H.Jeon, G. Kims, S. Hwangboe, V.P.Verma, W.Choi, M. Jeon, Optics Communications 281 (2008) 2120-2125.
7. H.J.KO, Y.F. Chen, S.K. Hong, H. Wensch, T. Yao, D.C. Look, Appl. Phys. Lett. 77(2000) 3761.

8. B. O. Park, K. H. Ko and J. H. Lee, "Electrical and Optical Properties of ZnO Transparent Conducting Films by the Sol-gel Method", J. Cryst. Growth, Vol.247, 119-125, 2003.
9. S. B. Majumder, M Jain, P.S Dobal, R.S Kaityar "Investigations on Solution Derived Aluminium" Vol. 103, Issue 1, 25 September 2003, pp. 16-25.
10. S. k. Kim, "Effect of annealing temperature on the properties of GZO/ZnO films", pp. 1, 2015.
11. Su-kyeong kwon and Kyu-mann Lee "Electrical and Optical Characteristics of IZO Thin Films Deposited in Different Oxygen Flow Rate", Journal of the Semiconductor & Display Technology December Vol. 12, pp.49-54, 2013.
12. D. H. Hwang, H. H. Ahn, K. N. Hui, K. S. Hui, and Y. G. Son, "Effect of Oxygen Partial Pressure Contents on the Properties of Al-doped ZnO Thin Films Prepared by Radio Frequency Sputtering", J. Ceram. Proc. Res., Vol. 12, pp. 150-154, 2011.
13. H. M. Kim and J. J. kim, "Heat Treatment Effects on the Electrical Properties of In₂O₃-ZnO Flms prepared by RF-Magnetron Sputtering Method", J. Korean Vacuum Society, Vol. 14, pp.238-244, 2005.

접수일: 2016년 11월 17일, 심사일: 2016년 12월 19일,
게재확정일: 2016년 12월 27일