

## RF Sputtering으로 증착한 어닐링 온도 변화에 따른 Ga-doped ZnO 박막 특성 연구

한승익<sup>†</sup> · 김흥배<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>청주대학교 반도체공학과, <sup>\*</sup>청주대학교 반도체공학과

### A Study on Properties of Ga-doped ZnO Thin Films for Annealing Temperature Change by RF Sputtering Method

Seung Ik Han<sup>†</sup> and Hong Bae Kim<sup>\*</sup>

<sup>†</sup>Department of Semiconductor Engineering, Cheong ju University

<sup>\*</sup>Department of Semiconductor Engineering, Cheong ju University

#### ABSTRACT

This paper, Ga-doped ZnO (GZO) thin films which were deposited on Corning glass substrate using an magnetron sputtering deposition technology and then the post deposition annealing process was conducted for 30 minutes at different temperature of 100, 200, 300, and 400°C, respectively. So as to investigate the properties for the relevant the Concentration and Oxygen Vacancy with Annealing temperature of Ga-doped ZnO thin films by RF Sputtering method. The Carrier concentration is enhanced as annealing temperature decreases, and also the oxygen vacancy concentration is enhanced as annealing temperature decreased. Oxygen vacancy will decrease along with Carrier concentration. This change in Carrier concentration is related to changes in oxygen vacancy concentration. The figure of merit obtained in this study means that Ga-doped ZnO films which annealed at 400°C have the lowest Carrier concentration and Oxygen vacancy, which have the highest optoelectrical performance that it could be used as a transparent electrode.

**Key Words** : Ga-doped ZnO, Carrier Concentration, Oxygen Vacancy, Annealing

#### 1. 서 론

투명 전도성 산화물(TCO, Transparent Conductive Oxide)은 높은 전기전도도와 가시광 영역에서의 우수한 투과율을 가지는 장점이 있어 LCD(Liquid Crystal display), LED(Light Emitting Diode), PDP(Plasma display panel), OLED(Organic light-emitting diode), Solar Cell 등의 많은 분야에 적용되어 사용되고 있기 때문에 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-4]. 투명 전도성 산화막 재료로는 크게  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ZnO,  $\text{SnO}_2$  등이 있으며, 이들 재료에 다양한 도펀트를 첨가하여 전기적 및 광학적 특성을 개선하는 연구들이 많이 진행되고 있다.

이들 중 ITO(Indium tin oxide)는 전기적 및 광학적 특성이 가장 우수하기 때문에 투명 전도성 박막으로 가장 많이 사용되고 있다[5-7]. 그러나, ITO에 쓰이는 In은 공급이 불안정에 의한 가격상승과 인체에 대한 유해성으로 인한 문제점이 지적되고 있기 때문에 이에 비해 가격도 저렴하고 광물자원이 풍부하며, 무독성의 친환경 소재인 ZnO 계열의 TCO물질이 ITO를 대체할 투명 전극의 재료로 많이 주목을 받고 있다[8-10]. ZnO는 육방정계 우르자이트(hexagonal wruzite)의 결정구조를 가지는 2-6족 화합물 반도체이며, 상온에서 약 3.37eV 정도의 넓은 밴드갭 에너지를 가진 축퇴 반도체로서 화학 양론적 조성을 만족할 경우 낮은 전기 전도성으로 인해 절연체에 가까운 성질을 나타낸다[11-14]. 하지만 ZnO 물질에 Al, Ga, B, 등의 원소를 불순물로 첨가시키면 전기 전도성이 향상된다는 연구

<sup>†</sup>E-mail : [gkstmddl1@naver.com](mailto:gkstmddl1@naver.com)

가 보고되고 있다[15-16]. 특히 ZnO에 Ga를 도핑한 GZO(Ga-doped zinc oxide)는 Zn-O(0.197 nm)와 Ga-O(0.192 nm)의 비슷한 결합 길이를 가지고 있어 격자의 변화를 최소화 시킬 수 있고, 낮은 저항과 높은 전하 농도 때문에 GZO에 대한 광범위한 연구가 진행되고 있다[17]. 또한 투명디스플레이에 적용하기 위한 트랜지스터소자 개발에 적용되면서 전도 메커니즘에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 산화물 반도체에서의 전하농도는 어닐링(Annealing)에 의한 산소가 빠져나간 빈자리에 음전하를 갖는 산소공공의 형성으로 이루어지고 있는데 산소가 빠져나가면서 형성되는 결합구조의 변화에 대한 연구도 많이 이루어지고 있다[18].

본 연구에서는 RF Magnetron Sputtering법을 이용하여 Ga이 첨가된 ZnO(GZO) 박막을 증착하고 어닐링(Annealing)을 실시하여 온도에 따른 GZO 박막의 전하농도와 산소공공의 상관성을 살펴보고 어닐링 온도에 따른 GZO 투명 전도 산화막의 투명 전자 소자의 전극으로서 적합한 전도성 물질임에 대한 응용가능성을 살펴보았다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 RF magnetron sputtering 장비를 이용하여 Ga이 첨가된 ZnO(GZO) 박막을 증착하였다. Table 1은 Ga-doped ZnO 박막 증착을 위한 공정조건을 나타낸다. 증착 타겟으로는 ZnO : Ga (98 : 2 wt%)로 소결된 타겟을 사용하였고 증착 기판으로는 1.5 × 1.5 cm 크기의 Corning 1737 유리기판을 아세톤(Acetone), 메탄올(Methanol), 탈이온수(DI Water)에서 각 5분간 초음파(Ultra-sonic) 세정 후 질소가스(N<sub>2</sub>,

**Table 1.** Processing conditions of GZO films.

Target	2 wt%, Ga-Doped ZnO
Substrate	Glass (Corning #1737)
Target-substrate Distance [mm]	50
RF Power [W]	13.56 MHz, 50W
Gas name and flow[sccm]	Ar 5sccm, O <sub>2</sub> 24sccm
Base pressure	$3.0 \times 10^{-6}$ Torr
Working pressure	$2.0 \times 10^{-3}$ Torr
Deposition Temperature	Room temp
RTP Temperature	N/A
RTP Time	N/A
Film Thickness	±200 nm

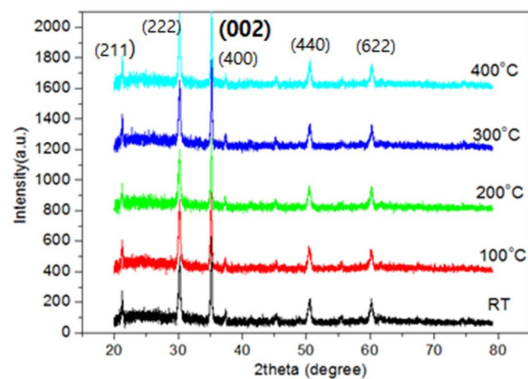
99.999%)로 건조하였으며, 수분을 제거하기 위해 150도에서 2분 동안 베이킹 하였다. 증착 시 초기압력은  $3.0 \times 10^{-6}$  Torr 로 고정하였고, RF파워는 50 W로 고정하였으며, 이때 공정 압력은  $2.0 \times 10^{-3}$  Torr로 하였고 모든 박막은 약 200 nm로 증착하였다.

그리고 RF Magnetron Sputtering 법을 이용하여 증착한 GZO 박막을 100, 200, 300, 400 도에서 각각 어닐링(Annealing)을 실시하였다.

제조된 GZO 박막의 구조적 특성을 살펴보기 위해 FE-SEM을 이용하여 두께와 계면상태를 측정하였고, X-ray Diffractometer(XRD)을 이용하여 2θ 가 20 ~ 80° 범위에서 측정하였으며, 광학적 특성을 살펴보기 위해 UV/Vis-NIR Spectrophotometer을 이용하여 가시광 영역에서 투과도 측정을 하였다. 또한 캐리어 농도, 비저항, 이동도의 전기적 특성을 확인하기 위하여 Hall measurements을 이용하였고, 전하 농도와 산소공공과의 연관성을 살펴보기 위해 원소성분 분석기인 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)를 이용하여 측정하였다

## 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 어닐링(Annealing) 온도에 따른 Ga-doped ZnO 박막의 XRD 측정결과 패턴을 보여준다. XRD 패턴으로 확인된 peak은 (211), (222), (002), (400), (440), (622)로 총 6개이다. GZO의 결정성 피크는 (002) peak으로 확인되며, RT 에서 300 도까지의 어닐링(Annealing)한 GZO 박막의 경우 온도가 증가할수록 결정성의 향상에 따라 (002) peak의 크기가 강하게 증가됨을 확인할 수 있었다. 이는 어닐링(Annealing) 온도가 증가함에 따라, GZO의 Zn<sup>2+</sup>이온들이 Ca<sup>2+</sup>이온들로



**Fig. 1.** XRD patterns of Ga-doped ZnO thin films with various Annealing temperature.

많이 치환되면서 c축으로 우선적으로 성장된 것으로 짐작된다.

Fig. 2는 어닐링(Annealing) 온도에 따른 Ga-doped ZnO 박막의 FWHM과 Grain size를 상대적으로 조사하여 나타낸 것이다. 어닐링(Annealing) 온도의 증가로 RT에서 300도까지의 GZO 박막의 FWHM값은 감소하며 Grain size의 크기는 증가하는 것을 확인할 수 있다. FWHM은 결정성을 판별하는 기준이 되며, 이 값이 작을수록 결정성이 우수한 박막이라고 평가할 수 있고, 결정성은 300 도에서 가장 우수한 것으로 확인된다.

Fig. 3은 어닐링(Annealing) 온도에 따른 Ga-doped ZnO박막의 두께와 계면상태를 확인하기 위해 전계 방사형 주사전자 현미경(FE-SEM)을 이용하여 관찰한 Ga-doped ZnO 박막의 단면 사진을 나타낸 것이다. 박막의 두께는 200 nm(의 일정한 두께로 증착된 것을 확인할 수 있었다. 또한, GZO 박막들이 주상구조(columnar structure)로 성장하였음을 보여주고 있고, 이 결과는 GZO 박막의 XRD 분석 결과인 c축 성장과 일치함

을 보여준다.

Fig. 4는 어닐링(Annealing) 온도에 따른 Ga-doped ZnO 박막의 투과도를 나타낸다. 증착된 GZO 박막들은 투명 전극으로서 가시광선 영역에서, RT 에서 400도까지 평균 80% 이상의 우수한 광투과도를 나타내는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 어닐링(Annealing) 온도에 따른 Ga-doped ZnO 박막의 비저항, 전하농도, 홀 이동도를 보여준다. RT에서 400°C 까지 어닐링(Annealing) 온도가 증가함에 따라서 홀 이동도는 지속적으로 상승하는 것을 볼 수 있다. 이는 XRD 패턴에서도 확인했듯이 어닐링 이후 GZO가 어닐링을 통해서 결정화가 더 잘됨을 확인할 수 있고, XRD의 (002) peak의 성장 및 FWHM의 결정립 크기가 박막의 전기적 특성에 큰 영향이 있음을 알려주고 있다. 또한, 어닐링(Annealing) 온도를 400°C로 공정하였을 때 비저항은  $1.79 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 로 가장 낮은 분포를 보였고, 전하 농도는  $8.11 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 로 가장 낮았다. 반면, 홀 이동도는  $27.8 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 가장 높

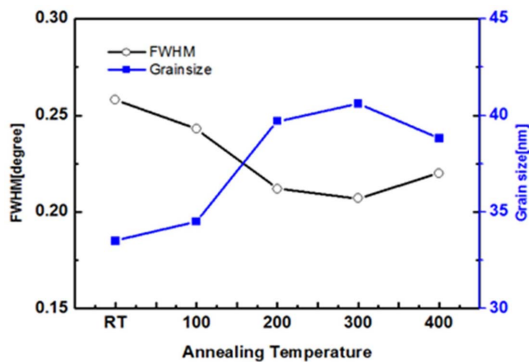


Fig. 2. FWHM and grain size of Ga-doped ZnO thin films with various Annealing temperature.

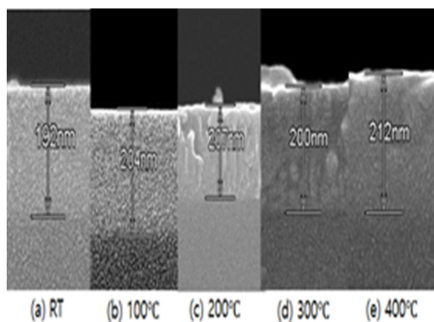


Fig. 3. FE-SEM images of Ga-doped ZnO thin films with various Annealing temperature. (a) RT, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C.

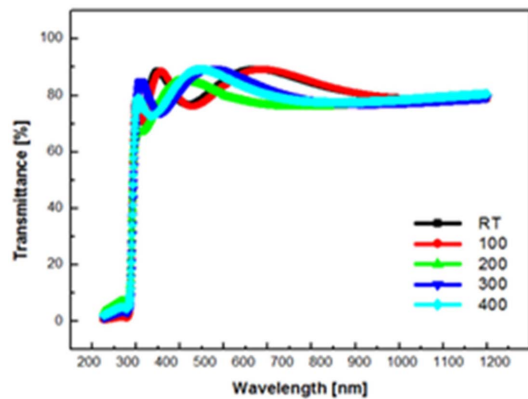


Fig. 4. Transmittance spectra of Ga-doped ZnO thin films with various Annealing temperature.

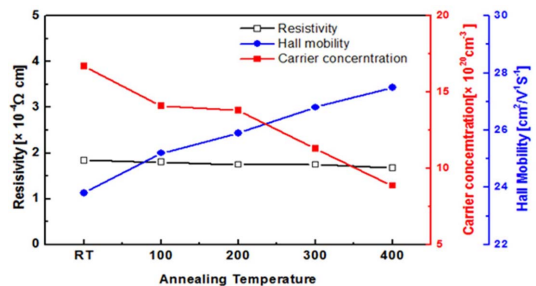


Fig. 5. Resisivities, Carrier concentration, Hall mobility of Ga-doped ZnO thin films with various Annealing temperature.

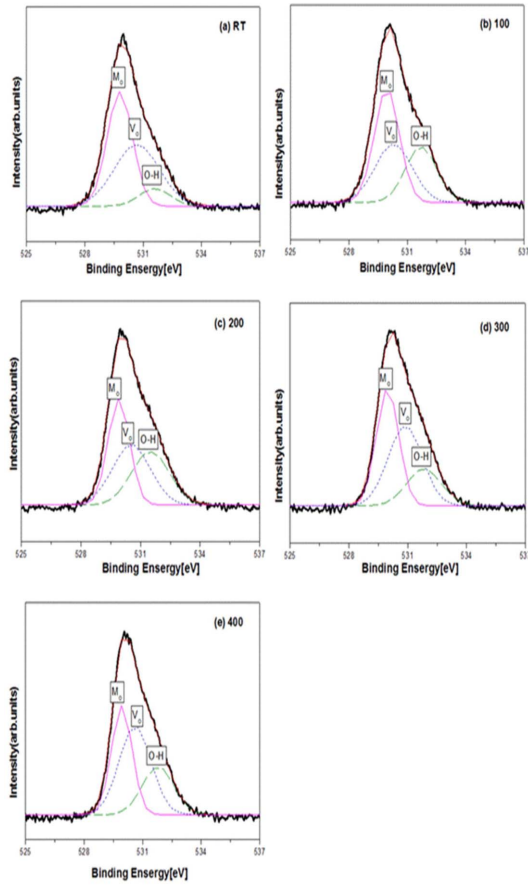


Fig. 6. XPS spectra of O1s of Ga-doped ZnO thin films with various Annealing temperature (a) RT, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C.

았다. 따라서 실험에 사용된 GZO 박막들 중에서 전기적 성질이 가장 우수한 박막은 어닐링(Annealing) 온도를 400°C로 공정된 박막임을 알 수 있다.

Fig. 6은 어닐링(Annealing) 온도에 따른 Ga-doped ZnO 박막의 O1s 스펙트라를 이용하여 deconvolution 로렌츠 피팅을 통해 산소공공의 함량을 조사하였다. 각각의 peak 들은  $O_m$  (metal oxygen),  $V_o$  (oxygen vacancy), OH 관련 peak을 나타낸다.

Fig. 7은 어닐링(Annealing) 온도에 따른 Ga-doped ZnO 박막의 산소공공의 상대적인 함량을 나타낸다. 어닐링 온도가 증가하면서 산소공공이 감소하는 것을 알 수 있다. Fig. 4에 어닐링(Annealing) 온도에 따른 전하농도가 감소한 그래프와 비슷한 양상을 보이며, 연관성이 있다는 것을 보여준다. 전하농도는 산소공공의 농도와 비례하는 수치를 나타내고 있고, 농도가 작아진 이

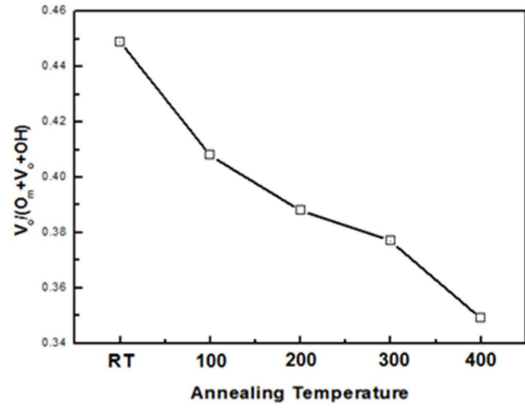


Fig. 7. Oxygen vacancy ( $V_o$ ) of Ga-doped ZnO thin films with various Annealing temperature.

유는 온도가 높아지면서 이온 재결합이 많아지고, 결국 증착 과정에서 생긴 이온들이 어닐링(Annealing) 과정에서 점차 없어지고 있기 때문으로 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

RF Magnetron sputtering을 이용하여 증착한 Ga-doped ZnO 박막을 100~400 도까지의 변수에 따라 어닐링(Annealing) 해주고 그 박막의 특성을 조사하였다. XRD측정을 통해 어닐링한 GZO 박막이 온도가 증가할수록 결정성의 향상에 따라 (002) peak의 크기가 증가됨을 확인할 수 있었고, FWHM값은 점점 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. FWHM은 값이 작을수록 결정성이 우수함을 나타내는데, 300도로 어닐링한 GZO 박막이 가장 결정성이 우수한 박막이라고 평가할 수 있었다. FE-SEM을 통해 박막의 두께는 200 nm ( $\pm 10\%$ 의 일정한 두께로 증착된 것을 확인할 수 있었다 또한 어닐링 온도가 상승함에 따라 결정성이 좋아지고 전기전도 특성이 좋아지는 특성을 확인하였다. 전하농도는 박막의 산소공공의 수치와 비례하였고 밀접한 전기적 특성 관계를 확인할 수 있었다. 특히 어닐링 온도를 400°C로 공정하였을 때 비저항은  $1.79 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ , 전하 농도는  $8.11 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , 홀 이동도는  $27.8 \text{ cm}^2/\text{V-s}$ , 투과율 80% 이상의 우수한 GZO 투명 전도 산화막을 얻을 수 있었다.

본 연구를 통하여 어닐링(Annealing) 온도가 상승함에 따라 GZO 투명 전도 산화막의 구조적, 광학적 그리고 전기적 특성을 알아보았고 산소공공과 전하농도가 비례하여 감소하는 연관성을 확인할 수 있었다. 또한 GZO 투명 전도 산화막이 투명 전자 소자의 전극으

로서 적합한 전도성 물질임에 대한 응용가능성과 타당성을 확인하였다.

### 감사의 글

이 논문은 2016~2018 학년도에 청주 대학교 산업 과학 연구소가 지원한 학술 연구 조성비(특별 연구 과제)에 의해 연구되었음.

### 참고문헌

1. Y. H. Jung, E. S. Lee, K. H. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 38 (2005) 150.
2. C. G. Granqvist, "Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review", Solar Energy Materials & Solar Cells, 91, 1529-1598, 2007.
3. Z. C. Jin, I. Harmberg, C. G. Granqvist, Thin Solid Films, 64 (1988) 381.
4. I. H. Jung, Y. j. Kim, R. D. Lee, "Properties of Ge,Ga and Ga-doped ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering", Applied Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 9, No.3, pp. 41-45(5), 2010
5. D. H. Kim, M. R. Park, G. H. Lee, Surf. Coat. Technol., 201 (2006) 927
6. S. H. Cho, J. H. Park, S. C. Lee, W. S. Cho, J. H. Lee, H. H. Yon, P. K. Song, J. Phys. Chem. Of Solids, 69 (2008) 516.
7. Y. R. Park, D. G. Jung, Y. S. Kim, Jap. J. Appl. Phys., 47 (2008) 516.
8. D. R. Sahu, J.-L. Huang, Microelectron. J., 38 (2007) 299
9. Z. C. Jin., I. Harmberg and C. G. Granqvist, "Optical Properties of Sputter-deposited ZnO:Al Thin Films", J. Appl. Phys., 64 5117-31, 1988.
10. W. M. Duncan, J. W. Lee, R. J. Matyi and H. Y. Liu, "Photoluminescence and X-ray Properties of Heteroepitaxial Ga-", J. Appl. Phys. 59, 2161, 1986.
11. Y. S. Park, S. H. Lee, P. K. Song, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 40 (2007) 107.
12. Simon L. King., J. G. E. Gardeniers., "Pulsed-laser deposited ZnO for device applications.", Applied surface science, Vol. 96-98, pp. 811-818, 1996
13. Y. L. Liu., Y. C. Liu., "Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO films grown by cathodic electrodeposition on Si substrates", Applied physics B, Vol. 322, no.1, pp. 31-36(6), 2000
14. J. W. Kim, C. S. Hwang, H. B. Kim, "The Transparent Semiconductor Characteristics of ZnO Thin Films Fabricated by the RF Magnetron Sputtering Method", Applied Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 9, No.1, pp. 29-33(5), 2010
15. S. J. Henley, M. N. R. Ashfold, D. Cherns, Surf. Coat. Technol., 177-178 (2004) 271.
16. C. S. Hong, H. H. Park, J. Moon, H. H. Park, Thin Solid Films, 515(3) (2006).
17. H. D. Ko, W. P. Tal, K. C. Kim, S. H. Kim, S. J. Suha, and Y. S. Kima, J. Cryst. Growth, 277 (2005) 352.
18. H. J. Ko, Y. F. Chen, S. K. Hong, H. Wenisch, T. Yao, and D. C. Look, Appl. Phys. Lett 77, 37-61, 2000.

접수일: 2016년 5월 18일, 심사일: 2016년 5월 31일,  
게재확정일: 2016년 6월 10일