

급속열처리에 따른 ZTO/Ag/ZTO 박막의 전기적, 광학적 특성 개선 효과

송영환* · 엄태영* · 허성보** · 김대일*[†]

*울산대학교 첨단소재공학부

**한국생산기술연구원 동남지역본부 기능성부품소재그룹

Effect of Post-deposition Rapid Thermal Annealing on the Electrical and Optical Properties of ZTO/Ag/ZTO Tri-layer Thin Films

Young-Hwan Song*, Tae-Young Eom*, Sung-Bo Heo**, Daeil Kim*[†]

*School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan 44610, Korea

**Functional Components & Materials Group, KITECH, Yangsan 50635, Korea

Abstract The ZTO single layer and ZTO/Ag/ZTO tri-layer films were deposited on glass substrates by using the radio frequency (RF) and direct current (DC) magnetron sputtering and then rapid thermal annealed (RTA) in a low pressure condition for 10 minutes at 150 and 300°C, respectively. As deposited tri-layer films show the 81.7% of visible transmittance and $4.88 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ of electrical resistivity, while the films annealed at 300°C show the increased visible transmittance of 82.8%. The electrical resistivity also decreased as low as $3.64 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$. From the observed results, it is concluded that rapid thermal annealing (RTA) is an attractive post-deposition process to optimize the opto-electrical properties of ZTO/Ag/ZTO tri-layer films for the various display applications.

(Received May 8, 2017; Revised May 17, 2017; Accepted May 22, 2017)

Key words : ZTO, Ag, Magnetron sputtering, Rapid thermal annealing

1. 서 론

In₂O₃를 근간으로 하는 투명전도성 산화물박막(Transparent Conductive Oxide; TCO)은 낮은 전기비저항과 높은 가시광 투과율로 인하여 현재 다양한 표시소자(display device)와 태양전지 등의 투명전극 재료로 활용되고 있다. 특히 미량의 Sn이 첨가된 In₂O₃(ITO) 박막은 80% 이상의 높은 가시광 투과율과 낮은 비저항($<1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$)을 동시에 갖기 때문에 대표적인 TCO 소재로 인정받았으나[1], 근래의 인듐(In) 희소성에 따른 가격상승과 화학적 불안전성으로 인하여 SnO₂[2]와 Sn 첨가형 ZnO(ZTO)[3] 등의 대체 투명전극에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

특히, ZTO 박막은 열적, 화학적으로 안정하며 가격 또한 저렴하여 마그네트론 스퍼터를 이용한 증착

공정에 대한 연구가 많이 보고되었으나, 비교적 높은 전기비저항으로 인하여 ZTO/metal/ZTO[4] 등의 Oxide/metal/Oxide(OMO) 적층구조에 대한 연구가 추가되었다.

본 연구에서는 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리기판에 ZTO/Ag/ZTO 적층박막을 증착하고, 급속열처리(Rapid Thermal Annealing, RTA)를 실시하여 전기적, 광학적 특성 개선 효과를 고찰하였다. 급속열처리에 따른 박막의 전기적, 광학적 특성은 X선 회절분석기(X-ray diffraction, XRD), 원자간력현미경(Atomic force microscopy, AFM), 자외선-가시광 분광기(UV-Visible spectrophotometer)를 이용하여 측정하였으며, Figure of merit(FOM) 수치를 통하여 ZTO/Ag/ZTO 박막의 전기적, 광학적 완성도를 고찰하였다.

[†]Corresponding author. E-mail :

Table 1. Experimental condition of ZTO/Ag/ZTO thin film deposition

Parameters	Condition
Base pressure (Torr)	5.0×10^{-6}
Deposition pressure (Torr)	1.0×10^{-3}
Sputtering target (Dia. 2 Inch)	Ag (Purity 99.99%) ZTO (ZnO-SnO ₂ , 50:50%) 99.95%
ZTO, RF Power (W/cm ²)	2.5
Ag, DC Power (W/cm ²)	2.0
Ar gas flow rate (sccm)	10
Deposition rate (nm/Minute)	ZTO 3.6, Ag 30

2. 실험방법

본 연구에서는 유리기판(Corning 1797, 면적 $20 \times 20 \text{ mm}^2$)에 DC와 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여, 두께 100 nm의 ZTO 단층박막과 ZTO 50 nm/Ag 15 nm/ZTO 50 nm 적층형 박막을 제작하고 박막의 두께 및 증착율은 표면단차 측정기(Dektak-150, Varian)를 이용하여 분석하였다. 증착 전 유리기판은 아세톤, 이소프로필 알코올, 증류수 순서로 10분간 초음파 세척기로 세정 후, 질소가스로 건조하였으며, 자세한 증착조건은 Table 1에 나타내었다.

박막증착 후 저압(1×10^{-3} Torr) 급속열처리(RTA)는 유리기판의 변형을 방지하기 위하여 150°C와 300°C에서 10분간 실시하였고, 가시광 투과도(측정영역 300-800 nm)는 자외선-가시광 분광기(Cary 100Cone, Varian)로 측정하였으며, 박막의 결정성은 X선 회절분석기(Cu- α , $\lambda=0.15406 \text{ nm}$, X'ert pro MRD, philips, 한국기초과학지원연구원, KBSI 대구센터)로 측정하였다. 박막의 전하밀도, 이동도 등의 전기적 특성은 비저항 측정기(HMS-3000, Ecopia)로 분석하였고, 표면의 Root Mean Square(RMS)거칠기(측정영역 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$)는 원자간력현미경(XE-100 Park System)으로 측정하였다. 증착 후 급속열처리에 따른 ZTO/Ag/ZTO 박막의 전기적 광학적 물성 변화는 Figure of merit(FOM) 수치를 비교하여 고찰하였다[5].

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 ZTO 단층박막과 급속열처리에 따른

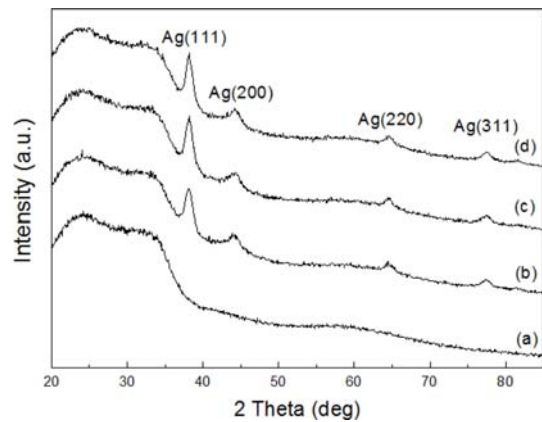


Fig. 1. XRD pattern of ZTO and ZTO/Ag/ZTO (ZAZ) trilayer films. (a) As deposited ZTO film, (b) As deposited ZAZ film, (c) Rapid annealed ZAZ film at 150°C, (d) Rapid annealed ZAZ film at 300°C.

ZTO/Ag/ZTO 적층박막의 X선 회절패턴이다. 상온에서 증착된 박막과 열처리된 ZTO/Ag/ZTO 박막에서도 ZnO와 SnO₂ 박막의 결정성은 측정되지 않았으나, Ag(111) 회절피크는 상온증착조건에서도 검출되었고, 회절피크의 세기(Intensity) 또한 열처리온도에 비례함을 보였다. Fig. 1의 Ag(111) 피크의 반가폭(Full width at half maximum)과 Scherrer 관계식(1)으로 Ag 층간막의 결정립 크기(D)를 측정하였다[6].

$$D = 0.9 \lambda / B \cos\theta \quad (1)$$

위 관계식 (1)에서 λ 는 X선의 파장, B는 Ag(111) 피크의 반가폭이며 θ 는 X선 회절각도를 의미한다. Table 2에 급속열처리된 박막에서 검출된 Ag(111) 회절피크의 반가폭과 결정립 크기를 나타내었다.

Fig. 2에 급속열처리에 따른 박막의 RMS 표면거

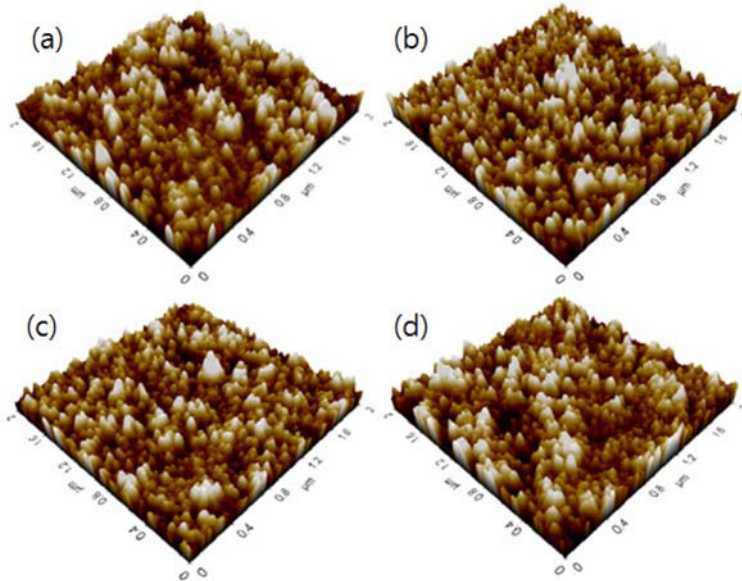


Fig. 2. AFM image and RMS roughness of ZTO and ZTO/Ag/ZTO (ZAZ) films. (a) As deposited ZTO film 3.48 nm, (b) As deposited ZAZ film 3.25 nm, (c) Rapid annealed ZAZ film at 150°C 3.03 nm, (d) Rapid annealed ZAZ film at 300°C 2.86 nm.

Table 2. The observed grain size of Ag interlayer films

Films	FWHM	Grain size (nm)
ZTO 100 nm	-	Amorphous
ZAZ (As deposition)	1.19	7.06
ZAZ, Annealed at 150°C	1.07	7.86
ZAZ, Annealed at 300°C	0.98	8.58

칠기를 나타내었다. 열처리이전의 ZTO 단층박막과 ZTO/Ag/ZTO 적층박막의 RMS 거칠기는 각각 3.5 nm와 3.2 nm로서 선행 보고된 J. Park의 ITO/Ni/ITO 박막 물성연구와 유사한 결과로서 층간 급속막의 상부 투명전극 표면거칠기 평탄화 효과를 확인할 수 있었다[7]. 급속열처리 이 후에도 박막의 표면 거칠기는 온도에 비례하며 평탄화가 진행되었고, 300°C 열처리 조건에서 2.8 nm의 최소 RMS 거칠기가 측정되었다.

Table 3에 ZTO 단층박막과 급속열처리에 따른 ZTO/Ag/ZTO 적층박막의 전기적 특성 변화를 나타내었다. ZTO 박막의 비저항(8.82 Ωcm)은 Ag 중간층을 적용함에 따라서 전하밀도 증가에 의한 급격한 비저항 감소($4.88 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$)를 보였으며, 급속열처리 온도가 증가함에 따라 ZTO/Ag/ZTO 적층박막의 전하밀도(Carrier density)와 이동도(Mobility)가 전반적으로 비례함을 보이며 전기비저항이 $3.64 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 까지 감소하였다. 이는 열처리에 의해 결정결함 함이 축소되고, 평탄화가 진행되어 전하밀도와 이동도가 동시에 증가된 결과로 사료된다.

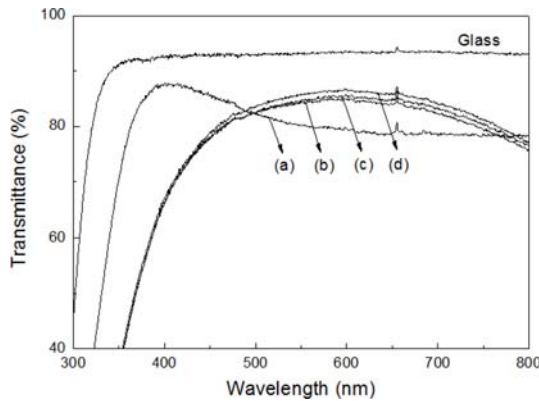
Fig. 3에 급속열처리 온도에 따른 가시광 투과도 변화를 나타내었다. ZTO 박막과 열처리 이전의 ZTO/Ag/ZTO 박막의 가시광 투과도는 각각 81.5%와 81.7%였으며, 300°C 열처리 이후 ZTO/Ag/ZTO 박막의 가시광 투과도는 82.8%로 증가하였다. 이는

Table 3. The electrical properties of ZTO single layer and ZTO/Ag/ZTO (ZAZ) tri-layer films

Films	Carrier density (cm ⁻³)	Mobility (cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)	Resistivity (Ωcm)
ZTO 100 nm	2.0×10^{17}	3.5	8.82
ZAZ (as deposition)	1.5×10^{22}	8.0	4.88×10^{-5}
ZAZ, RTA at 150°C	1.7×10^{22}	8.5	4.23×10^{-5}
ZAZ, RTA at 300°C	1.9×10^{22}	9.6	3.64×10^{-5}

Table 4. The figure of merit (FOM) of ZTO single layer and ZTO/Ag/ZTO (ZAZ) tri-layer films

Films	Sheet resistance [Ω/\square]	Transmittance [%]	FOM [Ω^{-1}]
ZTO (As deposition)	882000	81.5	1.46×10^{-7}
ZAZ (As deposition)	4.88	81.7	2.71×10^{-2}
ZAZ, RTA at 150°C	4.23	82.1	3.28×10^{-2}
ZAZ, RTA at 300°C	3.64	82.8	4.16×10^{-2}

**Fig. 3.** The optical transmittance of ZTO and ZTO/Ag/ZTO (ZAZ) films. (a) As deposited ZTO film, (b) As deposited ZAZ film, (c) Rapid annealed ZAZ film at 150°C, (d) Rapid annealed ZAZ film at 300°C.

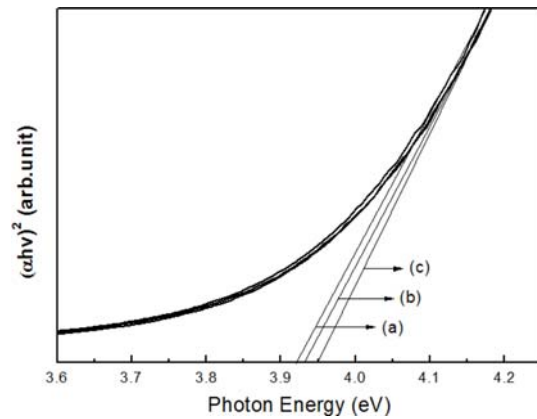
S. B. Heo의 선행연구[8]와 유사한 결과로서, 평탄화가 진행된 박막에서 가시광의 산란과 흡수율이 감소되기 때문에 가시광 투과도가 상대적으로 개선된 것으로 사료된다.

Table 4에 급속열처리 온도에 따른 ZTO/Ag/ZTO 박막의 FOM 수치를 나타내었다. FOM은 투명 전도성 소재의 전기적, 광학적 물성을 비교 할 수 있는 척도로서 가시광 투과율과 전기전도도는 서로 반비례 되는 관계를 가지기 때문에 가시광 투과도와 전기전도도의 선택적 제어가 필요하며 FOM 수치를 산출하는 G. Haacke 관계식은 다음과 같다[5].

$$\text{FOM} = T^{10} / R_{sh} \quad (2)$$

관계식 2에서, T는 평균 가시광 투과도이고, R_{sh} 는 박막의 면저항 수치이다. Table 4와 같이 급속열처리 이전의 상온증착된 ZTO/Ag/ZTO 박막의 FOM 수치는 $2.71 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ 인 반면에, 300°C에서 열처리된 박막은 상대적으로 높은 전기적, 광학적 완성도($4.16 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$)를 가진다는 것을 알 수 있었다.

급속열처리 온도와 전하밀도의 관계를 확인하기 위

**Fig. 4.** The optical band gap of ZTO/Ag/ZTO (ZAZ) films. (a) As deposited ZAZ film 3.92 eV, (b) Rapid annealed ZAZ film at 150°C 3.93 eV, (c) Rapid annealed ZAZ film at 300°C 3.95 eV.

하여, Fig. 4에 광학적 밴드-갭 에너지(Optical band gap energy)의 변화를 나타내었다. 열처리 이전의 ZTO/Ag/ZTO 박막(전하밀도 $1.5 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$)의 광학적 밴드-갭 에너지는 3.92 eV이며, 300°C 열처리된 박막(전하밀도 $1.9 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$)의 광학적 밴드-갭 에너지는 3.95 eV 증가하여 급속열처리에 따른 박막의 전하밀도 증가와 광학적 밴드-갭 에너지는 비례 관계를 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리기판에 ZTO 단층박막과 ZTO 50 nm/Ag 15 nm/ZTO 50 nm 적층박막을 증착하고 Ag 층간박막과 급속열처리(Rapid Thermal Annealing, RTA) 온도에 따른 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성변화를 고찰하였다.

투명전극용 박막의 전기적, 광학적 완성도를 평가하는 FOM 수치 비교에서, 상온에서 증착된 ZTO

단층박막과 ZTO/Ag/ZTO 적층박막의 FOM 수치는 각각 $1.46 \times 10^{-7} \Omega^{-1}$, $2.71 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ 이었으나, 300°C 급속열처리 이후에 측정된 FOM 수치는 박막의 결정화와 표면평탄화로 인하여 최대 $4.16 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ 로 증가하였다. 이상의 연구결과로부터 300°C 급속열처리 공정이 ZTO/Ag/ZTO 박막의 전기적, 광학적 특성 최적화에 유효한 공정임을 알 수 있었다.

References

1. D. Kim : Vacuum **81** (2006) 279-284.
2. Y. H. Song, H. J. Moon and D. Kim : J. Korean. Soc. Heat Treat., **29** (2016) 163.
3. V. K. Jain, P. Kumar, M. Kumar, P. Jain and Y. K. Vijay : J. Alloys Compd., **509** (2011) 3541.
4. H. J. Moon and D. Kim : Korean J. Met. Mater. **55** (2017) 209.
5. G. Haacke : J. Appl. Phys., **47** (1976) 4086.
6. B. D. Cullity : Elements of X-ray Diffractions, Addition-Wesley, Reading, MA, 1978.
7. J. H. Park, J. H. Chae and D. Kim : J. Alloys Compd., **478** (2009) 330.
8. 허성보 : 전자빔 조사 에너지에 따른 GZO/TiO₂ 박막의 물성변화, 울산대 석사학위논문 (2013) 40.