

투명전극용 ZnO/Ti/ZnO 박막의 급속열처리 효과

장진규 · 김대일[†]

울산대학교 첨단소재공학부

Effect of Rapid Thermal Annealing on the Properties of Transparent Conducting ZnO/Ti/ZnO Thin Films

Jin-Kyu Jang, Daeil Kim[†]

School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44776, Korea

Abstract Transparent conducting ZnO/Ti/ZnO tri-layer films deposited on glass substrate with DC and RF magnetron sputtering were rapid thermal annealed at 150, 300 and 450°C for 5 minutes and then effect of annealing temperature on the structural and optoelectronics properties of the films were investigated. The structural properties are strongly related to annealing temperature and the largest grain size is observed in the films annealed at 450°C. The electrical resistivity also decreases as low as $7.7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$. The visible transmittance also depends on the annealing temperature. The films annealed at 450°C show a higher transmittance of 80.6% in this study.

(Received November 5, 2022; Revised November 18, 2022; Accepted November 28, 2022)

Key words : ZnO, Ti, Magnetron sputtering, RTA, XRD

1. 서 론

산화아연(ZnO)을 근간으로 하는 투명전극용 금속 산화물(Transparent conducting oxide; TCO)은 낮은 전기비저항(Electrical resistivity)과 높은 가시광 투명성(Visible transmittance)으로 인하여 최근 유연 표시소자(Flexible display device)와 태양전지(Solar cell)의 투명전극 재료로 사용되고 있다[1, 2]. 특히 소량의 Ga이 첨가된 ZnO(GZO) 박막은 전기화학적으로 안정하며 80% 이상의 높은 가시광 투과율과 낮은 비저항($< 1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$)을 갖는 대표적인 TCO 소재이지만, 재료 본연의 특성으로 인하여 고속 유연표시소자에 적용되기 위해서는 후속 열처리가 필요하다[3].

본 연구에서는 단층의 TCO 박막보다 광학적으로 개선된 특성을 갖는 Oxide/metal/Oxide(OMO)[4] 구조의 ZnO/Ti/ZnO(ZTZ) 적층박막을 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 교대로 이용하여 증착하고, 후속 공정으로 급속열처리(Rapid Thermal Annealing, RTA)를 실시하여 투명전극용 박막의 구조적, 전기광

학적 특성 개선효과를 분석하였다. 급속열처리 온도에 따른 박막의 결정구조적, 전기적, 광학적 특성은 X선 회절분석기(X-ray diffraction, XRD), 자외선-가시광 분광기(UV-Visible spectrophotometer)와 홀효과 측정기로 측정하였으며, Figure of merit(FOM) [5] 수치를 통하여 ZTZ 적층 박막의 전기광학적 완성도를 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 DC 와 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 OMO 구조의 ZnO 50 nm/Ti 10 nm/ZnO 50 nm 박막을 유리기판(Coming 1797, 면적 $30 \times 30 \text{ mm}^2$)에 증착하였다. 증착 전에 기판은 아세톤, 이소프로필알코올, 탈이온수(Deionized water) 순서로 초음파 세정하고 질소분위기 건조로에서 건조하였으며 Table 1에 증착 및 급속열처리 조건을 나타내었다. 열처리과정의 온도상승은 사전연구에서 입증된 열 충격온도를 피하여 최대 450°C까지 승온하였고 각 온도조건에서 실온까지 서냉하였다.

[†]Corresponding author. E-mail : dkim84@ulsan.ac.kr

Table 1. The sputter deposition and rapid thermal annealing conditions of the ZTZ films

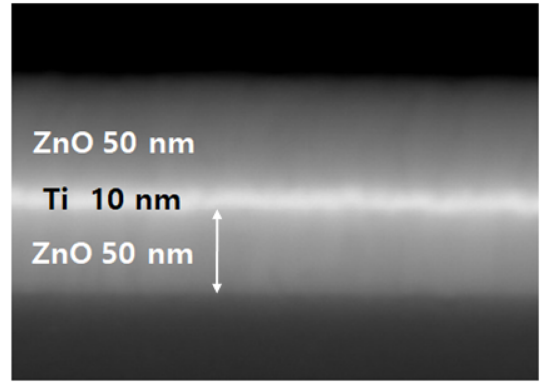
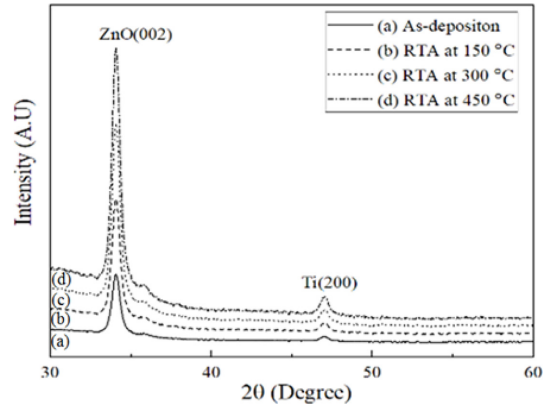
Parameters		Condition
Base pressure (Torr)		2.0×10^{-6}
Deposition pressure (Torr)		1.0×10^{-3}
ZnO	RF Power (W/cm ²)	4.0
Ti	DC Power (W/cm ²)	2.0
Ar gas flow rate (sccm)		10
Deposition rate (nm/min)		ZnO: 4, Ti: 2.5
Substrate-target distance (cm)		6
Film thickness (nm)		50/10/50
Rapid thermal annealing condition		
Working pressure (Torr)		1.0×10^{-4}
Annealing time (Min.)		5
Annealing temperature [°C]		150, 300, 450

박막의 Root mean square(RMS) 표면거칠기(측정 영역 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$)와 증착율은 원자간력현미경 (Atomic force microscope, XE-100, Park system)을 이용하여 분석하였고 열처리는 기판의 열 변형이 발생하지 않는 150, 300, 450°C에서 5분간 진행하였다. 증착 후 열처리 온도에 따른 결정립 크기 변화는 X선 회절분석기(Cu- $k\alpha$, $\lambda=0.154 \text{ nm}$, X'pert PRO MRD, Philips, 기초과학연구원 대구센터)로 측정하였으며, Scherrer 관계식[6]을 이용하여 ZnO(002)와 Ti(200) 회절피크의 결정립 크기를 측정하였다. 가시광 투과도와 전기비저항 변화는 자외선-가시광 분광기(300-900 nm, Cary 100 cone, Varian)와 Hall-effect 계측기(HMS-5000, Ecopia)로 측정하였고, 급속열처리에 따른 박막의 전기광학적 완성도 (opto-electronic performance) 변화는 Figure of merit (FOM)[5]를 비교하며 고찰하였다.

3. 결 과

Fig. 1에 ZTZ 박막의 두께와 내부의 적층구조 그리고 박막 계면의 결합 여부를 분석하기 위하여 주사전자현미경 분석 결과를 나타내었다.

Fig. 2에 ZTZ 박막의 X선 회절패턴을 나타내었다. 상온에서 증착된 박막의 ZnO와 Ti 회절 피크의 세기(Intensity)가 열처리 온도에 비례하여 증가하였다. 열처리 이전의 박막에서 측정된 ZnO(002)와 Ti

**Fig. 1.** Crosssectional SEM image of the ZTZ film.**Fig. 2.** XRD patterns of the ZTZ film as a function of annealing temperature. (a) As deposition, (b) 150°C, (c) 300°C, (d) 450°C.

(200) 회절피크의 반가폭(Full width at half maximum, FWHM)은 각각 0.598°, 0.838°이었으며, 450°C 열처리된 박막의 반가폭은 0.473°와 0.732°로 감소하였다. Table 2에서 Scherrer[6] 관계식으로 도출한 열처리 이전의 ZnO(002)와 Ti(200) 결정립 크기는 13.9, 10.3 nm이었고, 450°C에서 열처리된 결정립 크기는 17.6 nm와 11.8 nm로 증가했음을 알 수 있다. 급속열처리에 따른 결정립 크기 증가는 박막 내 원자이동이 활발해 진 것으로 사료되며, 본 연구의 급속열처리 효과는 앞서 보고된 S. B. Heo[7]의 GZO 박막의 질소분위기 열처리 결과와 유사함을 알 수 있다.

열처리에 따른 표면거칠기 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 표면이 거친 투명전극용 박막은 상대적으로 넓

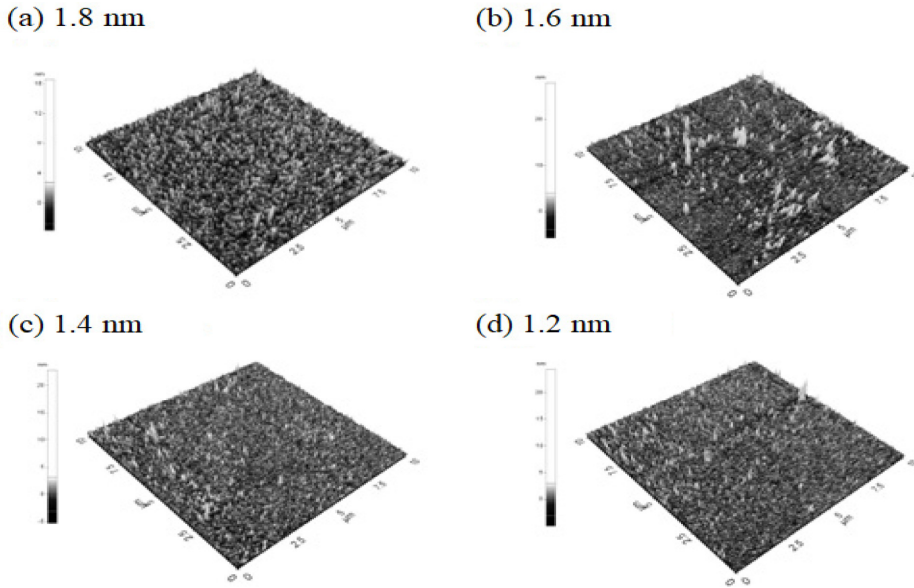


Fig. 3. AFM image and RMS roughness of the ZTZ films as a function of annealing temperature. (a) As deposition, (b) 150°C, (c) 300°C, (d) 450°C.

Table 2. Grain size of ZnO (002) and Ti (200) plane of the films as a function of annealing temperature

ZnO (002)	2θ (Deg.)	FWHM (Deg.)	Grain size (nm)
(a)	34.02	0.598	13.9
(b)	34.01	0.556	14.9
(c)	34.01	0.514	16.2
(d)	34.00	0.473	17.6

Ti (200)	2θ (Deg.)	FWHM (Deg.)	Grain size (nm)
(a)	47.04	0.838	10.3
(b)	47.04	0.800	10.8
(c)	47.03	0.770	11.3
(d)	47.03	0.732	11.8

은 비표면적으로 전기전도도와 가시광 투과율이 저감되어 전기광학적 특성에 미치는 영향이 크다. 열처리 이전의 표면거칠기는 1.81 nm, 450°C 열처리된 박막에서 1.25 nm의 거칠기가 측정되었다. 열처리 온도의 증가에 따라 표면거칠기가 감소되는데 박막의 열확산 증가 및 표면결함의 감소에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 4는 급속열처리에 따른 가시광 투과율 측정

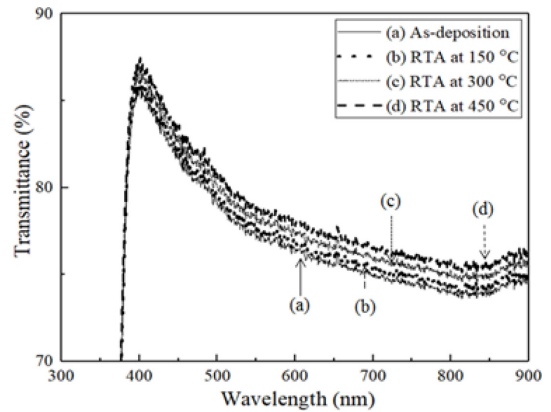


Fig. 4. Optical transmittance of the ZTZ film as a function of annealing temperature. (a) As deposition, (b) 150°C, (c) 300°C, (d) 450°C.

결과이다. 열처리 이전의 박막의 투과율은 77.5%이었으나 450°C 열처리 이후에는 79.4%로 증가하였으며, 열처리로 인한 가시광 투과율의 향상은 Fig. 1의 결과와 같이 결정립 크기 증대로 인한 결정립계 (Grain boundary)에서의 가시광 흡수현상 감소로 투과율이 개선된 것으로 사료된다.

Table 3에 열처리 온도에 따른 박막의 전하밀도, 이동도 및 비저항 변화를 나타내었다.

열처리 이전의 전기비저항은 $4.33 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 이었

Table 3. Comparison of electrical properties of ZTZ film as a function of annealing temperature

Temperature (°C)	Carrier density ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	Mobility (cm^2/Vs)	Resistivity ($\times 10^{-2} \Omega\text{cm}$)
As deposition	2.02	0.71	4.33
150	2.23	0.76	3.68
300	2.44	0.84	3.03
450	2.78	0.91	2.45

Table 4. Comparison of sheet resistance (R_s), visible transmittance (T) and figure of merit (FOM) of ZTZ films as a function of annealing temperature

Temperature (°C)	R_s [$\times 10^3 \Omega/\text{sq}$]	T [%]	FOM [$\times 10^{-5} \Omega^{-1}$]
As-deposition	3.94	77.7	2.05
150	3.35	78.2	2.55
300	2.75	78.8	3.34
450	2.23	79.4	4.44

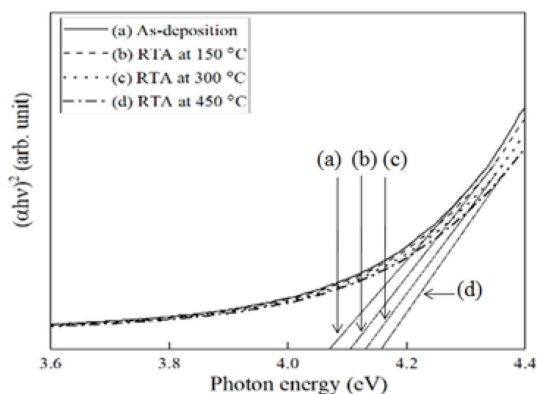
으나, 450°C 열처리된 박막에서 가장 낮은 $2.45 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 의 비저항이 측정되었다. 급속열처리에 따른 비저항 감소는 결정립 크기 증대 및 결정입계 밀도 감소에 의한 전하밀도와 이동도 증가에 따른 것으로 사료된다.

Table 4는 열처리 온도에 따른 면저항과 가시광 투과율 그리고 FOM 수치를 비교한 결과이다. FOM[5]은 투명전극용 박막의 전기광학적 완성도를 상대평가할 수 있는 기준으로서 관련 식은 다음과 같다.

$$\text{FOM} = T^{10} / R_{sh}$$

위 수식에서 T 는 평균 가시광 투과율이며, R_{sh} 는 면저항이다.

증착 후 열처리 이전의 박막에서 측정한 FOM 수치는 $2.05 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 이었으나, 450°C 열처리 이후에 측정한 FOM 수치는 $4.44 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 로 증가하여 박막의 전기광학적 완성도가 향상되었음을 알 수 있었다. 상부와 하부 투명전극 사이에 적정 두께의 금속층을 삽입하여 열처리를 하게 되면 결정립 크기 증가와 금속층의 거울반사효과로 광학적 투명성과 전기 전도성이 확보되어 투명전극의 효율성이 증가하지만 기판의 변형온도에 근접하면 투명성의 감소가 우려된다.

**Fig. 5.** Optical band gap of the ZTZ film as a function of annealing temperature. (a) As deposition, (b) 150°C, (c) 300°C, (d) 450°C.

급속열처리 온도와 전하밀도의 상관관계를 Fig. 5의 광학적 밴드-갭 에너지변화에 나타내었다. 열처리 이전의 박막(전하밀도 $2.02 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)의 광학적 밴드-갭 에너지는 4.016 eV이며, 450°C 열처리된 박막(전하밀도 $2.78 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)의 광학적 밴드-갭에너지는 4.158 eV 증가하였다. 급속열처리에 따른 박막의 결정화는 전하밀도를 증가시키고 전하밀도에 비례하는 광학적 밴드-갭 에너지 또한 증가함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리기판에 ZnO 50 nm/Ti 10 nm/ZnO 50 nm 적층박막을 증착하고 급속열처리 온도에 따른 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성변화를 고찰하였다.

투명전극용 박막의 전기광학적 완성도를 평가하는 FOM 수치 비교에서, 상온에서 증착된 박막의 FOM은 $2.05 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 이었으나, 450°C 급속열처리 이후에 측정한 FOM은 박막의 결정화와 표면평탄화로 인하여 최대 $4.44 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 로 증가하였다. 이상의 결과로부터 급속열처리 공정이 ZnO/Ti/ZnO 박막의 전기적, 광학적 물성 최적화에 유효한 공정임을 알 수 있었다.

References

1. S. M. Rozati and S. A. M. Ziabari : Mat. Chem. Phys.,

- 292** (2022) 126789.
2. R. M. Perez, L. M. Ruiz-Rodriguez, and J. A. Del Oso : Thin Solid Films, **758** (2022) 139427.
 3. O. R. Alobaidi, B. Bais, and N. Amin : Materials Letters, **304** (2021) 130551.
 4. V. Senthilkumar and P. Vickraman : Curr. Appl. Phys., **10** (2010) 880.
 5. G. Haacke : J. Appl. Phys., **47** (1976) 4086.
 6. B. D. Cullity : Elements of X-ray diffractions, Addition-Wesley, Reading, MA, (1978) 102.
 7. S. Heo, Y. Lee, H. Lee, S. Kim, Y. Kim, Y. Kong, and D. Kim : J. Kor. Soc. Heat Treat., **24** (2011) 338.