

진공열처리온도에 따른 GZO/Cu 박막의 구조적, 광학적, 전기적 특성 변화

김대일^{1,a}

¹ 울산대학교 첨단소재공학부

Effect of Post Deposition Annealing Temperature on the Structural, Optical and Electrical Properties of GZO/Cu Films

Daeil Kim^{1,a}

¹ School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received July 19, 2011; Revised July 24, 2011; Accepted August 2, 2011)

Abstract: Ga doped ZnO (GZO)/Cu bi-layer films were deposited with RF and DC magnetron sputtering on glass substrate and then the effect of post deposition annealing temperature on the structural, optical and electrical properties of the films was investigated. The post deposition annealing process was conducted for 30 minutes in gas pressure of 1×10^{-3} Torr and the annealing temperatures were 150 and 300°C. With increasing annealing temperature, GZO/Cu films showed an increment in the prefer orientation of ZnO (002) diffraction peak in the XRD pattern and the optical transmittance in a visible wave region was also increased, while the electrical sheet resistance was decreased. The GZO/Cu films annealed at 300°C showed the highest optical transmittance of 70% and also showed the lowest electrical resistance of $85 \Omega/\square$ in this study.

Keywords: GZO, Cu, Magnetron sputtering, Vacuum annealing

1. 서 론

ZnO는 3.37 eV 의 넓은 밴드-갭을 갖는 2-6족 화합물 반도체로써 미량의 Ga이 첨가된 ZnO 박막은 PDP (plasma display panel), LCD (liquid crystal display)와 같은 다양한 표시소자의 투명전극으로 쓰이고 있는 ITO (indium tin oxide) 보다 높은 가격 경쟁력, 우수한 전기전도도와 가시광 투과도를 동시에 갖기 때문에 다양한 응용분야에 적합한 전기적, 광학적 특성을 확보하기 위하여 Al, Ga, 또는 Ti 등

과 같은 3족 원소를 ZnO박막에 첨가하여 물리화학적 특성을 개선하는 연구 [1-3]와 이온빔 조사와 같은 박막의 표면개질 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [4]. 특히, ZnO에 첨가되는 3족 원소들 중에서 Ga이 첨가된 ZnO박막 (GZO)은 격자결합이 적고 낮은 비저항과 높은 전하밀도를 동시에 갖기 때문에, RF마그네트론 스퍼터를 이용한 GZO 증착에 대하여 많은 연구가 진행되고 있다 [5]. 그러나 종래의 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착된 GZO 박막은 일반적으로 산소가 결합된 금속산화물이기 때문에 다양한 표시소자 또는 태양전지의 투명 전극용 소재로 이용

a. Corresponding author: dkim84@ulsan.ac.kr

하기에는 불충분한 전기전도도 특성과 가시광 투과도를 보이고 있다. 따라서 이러한 전기적, 광학적, 구조적 특성을 개선할 수 있는 기술로는 증착 중 높은 기판온도를 유지하는 것과 증착 후 실시하는 열처리 기술 등이 알려져 있다 [6,7].

본 연구에서는 기존의 GZO 박막 보다 우수한 구조적 및 전기적 특성을 확보하기 위하여 전기전도도가 우수한 Cu 박막을 이용하여 GZO/Cu 적층 박막을 증착하고, 진공 열처리 온도의 변화에 따른 박막의 다양한 특성 변화를 four point probes, UV-visible spectrophotometers, XRD (x-ray diffractometer), AFM (atomic force microscope), UPS (ultraviolet photoemission spectroscopy)를 이용하여 분석하였다.

2. 실험 방법

DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리 기판 (코닝 1,747) 위에 3 nm 두께의 Cu박막을 증착하고, RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 두께 100 nm의 GZO 박막을 증착하여 적층 구조의 GZO/Cu 박막을 제작하였다. 증착 이전에 GZO 와 Cu 타겟 표면의 오염원을 제거하기 위하여 15분 동안 예비 스퍼터링을 수행하였고, 유리 기판 (20×20 mm²)은 증착 이전에 유기물을 제거하기 위하여 아세톤, 메탄올, 증류수의 순서로 10분 동안 초음파 세척하고 질소 가스로 건조하였다.

고순도의 Cu (순도 99.99%, 3인치) 타겟과 Ga₂O₃ 5 wt.%가 함유된 GZO (순도 99.95%, 3인치) 타겟을 사용하였다. 자세한 증착 조건은 표 1에 나타내었다. GZO/Cu 박막 증착 후, 열처리로의 진공도를 1×10⁻³ Torr로 유지하며, 150℃와 300℃에서 30분 동안 열처리를 실시하였다.

열처리 온도의 변화에 따른 가시광 영역에서의 광 투과도 (380-780 nm)와 면 저항 (sheet resistance) 변화는 자외선-가시광 분광기 (UV-visible spectrophotometers, Cary 5000, VARIAN)와 four point probes (HMS-5500, ECOPIA)을 이용하여 측정하였고, 박막의 표면거칠기 (root mean square, RMS) 거칠기와 결정성 변화는 원자간력현미경 (AFM, XE-100 Park systems)과 X-선 회절 분석 (XRD, X'pert PRO MRD, PHILIPS) 장치를 이용하여 분석하였다. 또한 GZO/Cu 박막의 OLED (organic light emitting diode) 투명전극 응용 가능성을 확인하기

Table 1. The deposition parameters and condition of GZO and Cu thin films.

Parameters	GZO	Cu
Base pressure (Pa)	1.5×10 ⁻⁴	1.5×10 ⁻⁴
Deposition pressure (Pa)	1.8×10 ⁻²	1.5×10 ⁻²
Power density (W/cm ²)	RF, 3.5	DC, 2.3
Deposition rate (nm/min)	10	20
Ar/O ₂ flow rate(sccm)	5/0.03	5

위하여 열처리된 GZO/Cu 박막의 일함수 (work function)를 UPS (AXIS-NOVA, Kratos, 기초과학지원연구원, 전주센터)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 열처리 온도의 변화에 따른 GZO/Cu 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 열처리를 하지 않은 박막에서도 2θ = 34.4°에서 회절 피크가 관찰되었다. 이것은 ZnO (002) 방향으로 배향된 육방정계 구조의 피크로써 150℃와 300℃에서 열처리한 박막은 상대적으로 증가된 ZnO(002) 회절 피크를 보였다.

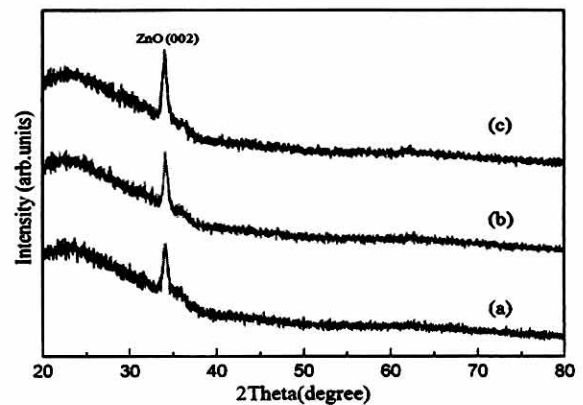


Fig. 1. XRD pattern of GZO/Cu films prepared at various annealing temperatures. (a) as deposited GZO/Cu film, (b) annealed at 150℃, (c) annealed at 300℃.

XRD 패턴에서 하부 Cu박막에 대한 회절피크는 측정되지 않았으며 열처리에 따른 결정립의 크기(D) 변화는 ZnO (002) 피크의 반치폭 (full width half maximum,

Table 2. Grain size of GZO/Cu films annealed under different temperatures.

Condition	Grain size(nm)
As deposited GZO/Cu films	13.1
Annealed at 150°C	15.2
Annealed at 300°C	17.2

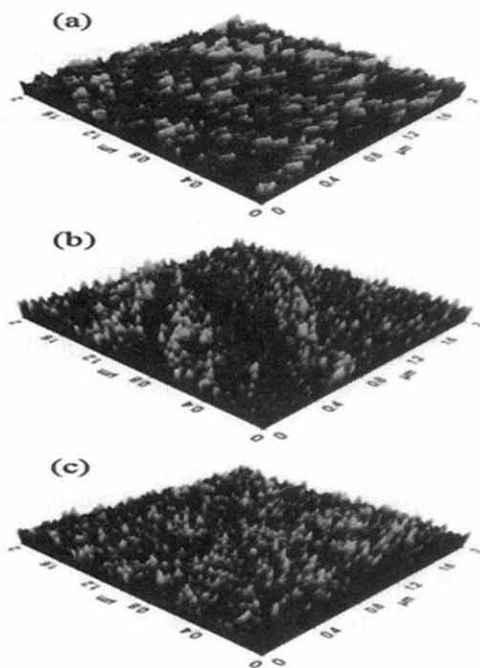


Fig. 2. AFM images of the GZO/Cu films prepared under different annealing temperatures. (a) as deposited film, RMS roughness of 3.4 nm, (b) annealed at 150°C, RMS roughness of 5.5 nm, (c) annealed at 300°C, RMS roughness of 6.2 nm.

FWHM)을 측정하고 식 (1)을 이용하여 계산하였다 [8].

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

여기서 λ 는 X선의 파장, B는 (002) 피크의 반치폭이며 θ 는 Bragg 회절각도를 의미한다. 표 2는 Scherrer 수식을 사용하여 구한 박막의 결정립 크기 변화이다.

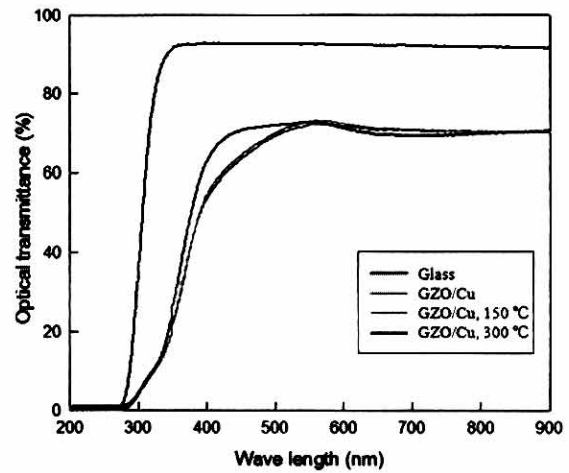


Fig. 3. Optical transmittance of the GZO/Cu films prepared under different annealing temperatures.

표 2에서와 같이 열처리를 통하여 GZO/Cu 박막을 구성하는 결정립의 크기가 증가하고, 결정성이 향상되었는데 이러한 현상은 열처리 과정에서 원자의 표면이동에 충분한 에너지가 전달되어 ZnO(002) 피크로 배향성이 우수한 박막이 성장된 것임을 알 수 있다 [5].

그림 2는 열처리 온도 변화에 따른 GZO/Cu 박막의 표면이미지와 RMS 거칠기 측정 결과이다. 상대적으로 거친 표면을 갖는 박막이 넓은 비표면적 (specific surface area)을 갖기 때문에 박막의 표면거칠기는 GZO/Cu박막의 태양전지 투명전극 소재 적용에 중요한 부분이다.

열처리 이전의 박막의 RMS (root mean square) 거칠기는 3.4 nm 이었으나, 그림 2(c)와 같이 300°C에서 열처리한 박막의 RMS 거칠기는 6.2 nm로 열처리 전과 비교하여 결정성장에 의하여 증가한 것을 알 수 있다. 열처리 온도 변화에 따른 GZO/Cu 박막의 가시광 투과도 변화를 그림 3에 나타내었다.

유리 기판의 가시광 파장 영역에서 투과도는 92%였으며, 열처리 이전의 GZO/Cu박막의 가시광 투과도는 68%이었다. 150°C 열처리 후 박막의 투과도는 69%로 증가하였고, 300°C 열처리 후에는 투과도가 최대 70%로 증가하여 열처리온도와 가시광투과도는 비례하여 최대 투과도가 증가할 수 있음을 알 수 있다. 열처리에 따른 가시광 투과도의 증가는 결정립 크기 증대에 따른 결정립계 (grain boundary)에서 광 흡수량의 감소에 의한 것으로 판단된다 [9].

Table 3. Comparison of figure of merit of GZO/Cu films prepared under different annealing temperatures.

Condition	Sheet resistance (Ω/\square)	Optical transmittance (%)	FOM (Ω^{-1})
As-deposition	800	68	2.6×10^{-5}
150°C	215	69	1.1×10^{-4}
300°C	85	70	3.3×10^{-4}

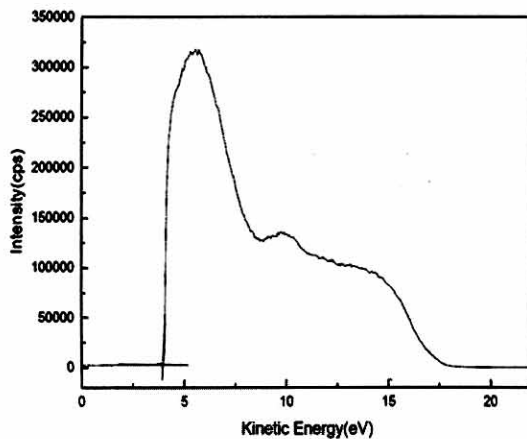


Fig. 4. UPS measurement of GZO/Cu thin film annealed at 300°C.

표 3은 열처리 온도 변화에 따른 박막의 면저항, 가시광 투과도 및 FOM (figure of merit) 측정 결과이다. 그림 1의 XRD 분석결과와 같이 열처리에 따른 박막 결정화에 의하여 GZO/Cu 박막의 전기전도 특성과 가시광투과도가 동시에 증가하였음을 알 수 있다.

Figure of merit은 투명전극 소재의 전기적 및 광학적 물성을 비교할 수 있는 척도로서 관련 식 (2)는 다음과 같다 [10,11].

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

위 수식에서 T는 가시광 영역에서 투과도이며, Rsh는 박막의 면저항 (sheet resistance) 수치이다. 열처리 이전의 FOM 수치는 $2.6 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 이었으나, 300°C 열처리 이후에 FOM 수치는 $3.3 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 로 증가하여 박막의 전기 광학적 완성도가 향상되었음을 알 수 있다.

Table 4. Comparison of work function of ITO, GZO and post deposition annealed GZO/Cu films.

Film	Surface treatment	Work function (eV)	Reference
ITO	Ar Sputtering	4.2	[11]
ITO	Cleaning with organic solvent	3.9	[12]
GZO	As deposition	4.5	This study
GZO/Cu	Annealed at 300°C	5.4	This study

GZO 투명전극 소재의 일함수 (work function)는 OLED 소자의 유기물 층으로 홀 전하를 주입하는데 필요한 구동전력과 관련되는 중요한 수치이다. 투명전극 소재의 상대적으로 높은 일함수는 OLED 소자의 구동전력을 효율적으로 감소시키므로 우수한 일함수를 확보하기 위한 다양한 표면개질 및 증착기술이 보고되었다 [12]. 그림 4는 300°C 열처리 이후에 GZO/Cu 박막에서 구한 UPS 측정 결과이며 표 4는 UPS 측정을 통한 GZO/Cu 박막의 일함수를 기존의 선행 연구와 비교한 결과이다 [13].

선행연구에서 Ar 이온빔 조사를 통하여 표면 개질된 ITO 박막의 일함수는 4.2 eV 이었으나, 300°C에서 열처리된 GZO/Cu 박막의 일함수는 5.4 eV로써 Ar 이온빔 조사를 통하여 표면 개질된 기존의 ITO 박막보다 높은 일함수 특성을 보임으로써 GZO/Cu 박막의 OLED 투명전극 응용 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 결론

유리 기판 위에 증착된 GZO/Cu 박막의 진공 열처리 효과와 이에 따른 전기적, 광학적, 구조적 특성 변화를 연구하였다. DC와 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 GZO 100 nm/Cu 3 nm 박막을 증착하고, 1×10^{-3} Torr에서 30분 간 150°C와 300°C에서 진공 열처리하여 우수한 ZnO(002) 배향성을 갖는 박막을 제작하였다.

열처리 이전의 GZO/Cu 박막에서 측정된 FOM 수치

는 $2.6 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 이었으나, 300℃ 열처리 이후에 측정
한 박막의 FOM 수치가 $3.3 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 로 증가하였고,
일함수 또한 증가하여 GZO/Cu 박막 증착 후 진공열
처리된 GZO/Cu 투명전도막의 구조적, 광학적, 그리
고 전기적 특성 개선에 중요한 공정기술임을 알 수
있었다.

REFERENCES

- [1] K. M. Kim, E. M. Jin, and C. B. Park, *J. Kor. Inst. Electron. Eng.*, 19, 901 (2006).
- [2] C. Cheng and J. Ting, *Thin Solid Films*, 516, 203 (2007).
- [3] Y. Lu, C. Chang, S. Tsai, and T. Wey, *Thin Solid Films*, 56, 447 (2004).
- [4] D. I. Kim, *Vacuum*, 81, 279 (2006).
- [5] C. S. Son, *Kor. J. Mater. Res.*, 21, 144 (2011).
- [6] W. T. Yen, Y. C. Lin, P. C. Yao, J. H. Ke, and Y. L. Chen, *Thin Solid Films*, 518, 3882 (2010).
- [7] H. Makino, T. Yamada, N. Yamamoto, and T. Yamamoto, *Thin Solid Films*, 30, 1521 (2010).
- [8] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, (Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1978) p. 102.
- [9] K. Shimakawa and T. Itoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 24 (2007).
- [10] G. Haacke, *J. Appl. Phys.*, 47, 4086 (1976).
- [11] J. H. Park, J. H. Chae, and D. Kim, *J. Alloy. Comp.*, 478, 330 (2009).
- [12] V. Papaefthimiou and S. Kennou, *Surf. Sci.*, 497, 566 (2004).
- [13] L. Chkoda, C. Heske, M. Sokolowski, E. Umbach, F. Steuber, M. Stossel, and J. Simmerere, *Synthetic Met.*, 111, 315 (2000).