



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 45, No. 3, 2012.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2012.45.3.117>

DC, RF 마그네트론 코스퍼터링법으로 증착한 ZTO/GZO 투명전도성막의 열처리 조건이 박막의 물성에 미치는 영향

오성훈^a, 강세원^a, 이건환^b, 정우석^c, 송풍근^{a*}

^a부산대학교 재료공학부, ^b한국기계연구원 재료연구소, ^c한국전자통신연구원

Effect of Annealing on the Electrical Property and Water Permeability of ZTO/GZO Double-layered TCO Films Deposited by DC, RF Magnetron Co-sputtering

Sung Hoon Oh^a, Sae Won Kang^a, Gun Hwan Lee^b,
Woo Seok Jung^c, Pung Keun Song^{a*}

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

^bKorea Institute of Materials Science (KIMS), Changwon, Korea

^cElectronics and Telecommunications Research Institute (ETRI), Daejeon, Korea

(Received May 23, 2012 ; revised June 28, 2012 ; accepted June 28, 2012)

Abstract

ZTO/GZO double layered films were prepared on unheated non-alkali glass substrates. ZTO films were deposited by RF/DC hybrid magnetron co-sputtering using ZnO (RF) target and SnO₂ (DC) targets, and then GZO films were deposited by DC magnetron sputtering using an GZO (Ga₂O₃:5.57 wt%) target. These films were post-annealed at temperature of 200, 300°C in air and vacuum ambient for 30 min. In the case of post-annealing in air, ZTO/GZO double layer showed relatively low resistivity change, compared to GZO single layer. Furthermore, ZTO/GZO double layer revealed low WVTR, compared to GZO single layer. Therefore, it can be confirmed that ZTO film doing a role with barrier for water or oxygen diffusion.

Keywords: ZTO, GZO, Double layer, Post-annealing, WVTR

1. 서 론

투명전도성 산화물(TCO, Transparent Conductive Oxide)은 높은 전기전도도와 가시광 영역에서의 우수한 투과율을 가지기 때문에 LCD(Liquid crystal display), PDP(Plasma display panel), OLED(Organic light-emitting diode) 등의 다양한 표시소자 및 TFT (Thin Film Transistor), 태양전지 패널의 투명전극 재료로 널리 사용되고 있다^{1,2)}. 대표적인 투명전도성 산화물로는 주석(Sn), 아연(Zn), 구리(Cu) 등을 치환 고용시킨 산화인듐(In₂O₃)계와 알루미늄(Al),

갈륨(Ga), 인듐(In) 등을 치환 고용한 산화아연(ZnO) 계로 나눌 수 있으며 그 중 ITO(Indium tin oxide)는 약 3.5 eV 정도의 넓은 밴드갭을 가진 축퇴반도체로서 전기적 및 광학적 특성이 가장 우수하기 때문에 대표적 투명 전도성 박막으로 가장 많이 사용되고 있다³⁾. 하지만 In의 경우, 공급 불안에 따른 가격상승 및 인체에 대한 유해성으로 인한 문제점이 지적되고 있다. 따라서 보다 가격이 저렴하고 무독성의 친환경 소재인 ZnO 계열의 TCO 물질이 ITO를 대체할 투명전극 재료로 많은 관심을 받고 있다.

ZnO는 육방정계 구조를 가지고 있으며 약 3.3 eV 정도의 밴드갭 에너지를 가진 축퇴 반도체로서 화

*Corresponding author. E-mail : pksong@pusan.ac.kr

학 양론적 조성을 만족할 경우 낮은 전기 전도성으로 인해 절연체에 가까운 성질을 나타내지만⁵⁾ Al, Ga, B, In 등과 같은 원소를 불순물로 첨가시키면 전기 전도성이 향상된다는 연구가 보고되고 있다^{6,7)}. 그중에서 Ga를 도핑한 GZO(Ga-doped zinc oxide)는 Ga-O(0.192 nm)와 Zn-O(0.197 nm)의 비슷한 결합 길이를 가지고 있어 격자 변화를 최소화시킬 수 있고 낮은 저항과 높은 전하 농도 때문에 GZO에 대한 광범위한 연구가 계속되고 있다⁸⁾. 하지만 GZO 박막은 열적안정성이 상대적으로 취약해 제한적으로 사용되고 있다. 이러한 열화 현상의 주요 원인은 대기중 산소 또는 물 분자가 표면에 흡착되어 결정 입계 사이를 통하여 박막의 내부로 쉽게 침투하게 되고 산소원자는 산소 공공과 결합하여 캐리어 전자를 소멸시키기 때문에 캐리어 밀도를 감소시키고 결정립계에 흡착된 산소 또는 물분자는 전자를 포획하여 또 다른 전자의 이동도를 감소시켜 전체적인 전도도를 감소시킨다고 보고되어 있다^{9,10)}. 현재 GZO 단일층의 열화현상을 개선시키고자 double layer를 적용시키는 연구가 많은 관심을 받고 있다¹¹⁾. 따라서 본 연구에서는 GZO층의 산소와 수분에 대한 내구성을 향상시키기 위하여 barrier층으로서 상부에 ZTO층을 도입하여 대기 및 진공 분위기에서 post annealing한 후, 미세구조, 투습율, 전기적 및 광학적 물성을 비교 검토하였다.

2. 실험방법

기판으로는 100 mm × 100 mm 크기의 non-alkali 유리(Corning E2000)를 사용하였다. 증착 전 챔버 내의 base pressure는 약 5×10^{-6} Torr 이하까지 배기하였다. GZO 박막은 3 inch 크기의 GZO (Ga₂O₃: 5.57 wt%) 타겟을 사용하였으며 증착압력은 약 99.999% Ar 분위기에서 1 Pa를 유지하였다. 기판과 타겟 사이의 거리는 30 mm, DC 파워는 70 W로 유지하여 기판 가열없이 증착하였다. ZTO 박막은 3 inch ZnO 타겟과 SnO₂ 사용하여 Ar 100%, O₂/(Ar + O₂) gas(0.1, 0.3, 0.5, 1.0)% 분위기에서 스퍼터 압력을 0.5 Pa로, 타겟과 기판의 거리는 각각 90 mm 및 60 mm로 유지 하였으며, ZnO 타겟은 DC 파워 25 W, SnO₂ 타겟은 RF 파워 45 W로 증착하였다. 증착조건은 각 타겟의 선행 실험^{12,13)}을 통하여 최적의 조건으로 정했으며 ZTO/GZO 박막의 총 두께는 약 300 nm로 일정하게 유지하기 위하여, GZO 박막의 두께를 250 nm로 고정시켜 증착한 후 그 위에 ZTO 박막을 50 nm의 두께로 증착하였다.

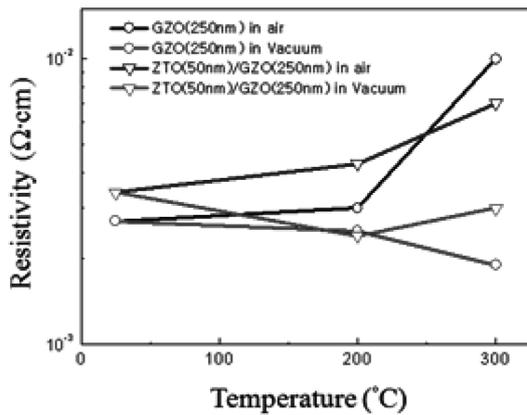
증착된 GZO 단일층과 ZTO/GZO double layer를 대기 및 진공 분위기에서 post annealing 한 후, 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 Hall effect measurements(HMS-3000, ECOPIA)를 사용하여 비저항, 캐리어 농도, 홀 이동도를 측정하였다. 박막의 미세구조는 X-ray diffraction(XRD, BRUKER GADDS)으로 측정하였고 표면형상은 atomic force microscope(AFM, XE-120, PSIA)를 이용하여 관찰하였다. 박막의 수분에 대한 투습율(WVTR, water vapor transmittance rate)은 MOCON(AQUATRON-1)를 이용하여 평가하였다. 박막의 두께는 Surface profiler(Dektak³, Veeco)를 사용하여 평가하였으며, 가시광 영역에서의 투과도는 190-1100 nm의 영역대에서 자외선 광학 측정기(UV-Vis, HP-8453, AGILENT)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

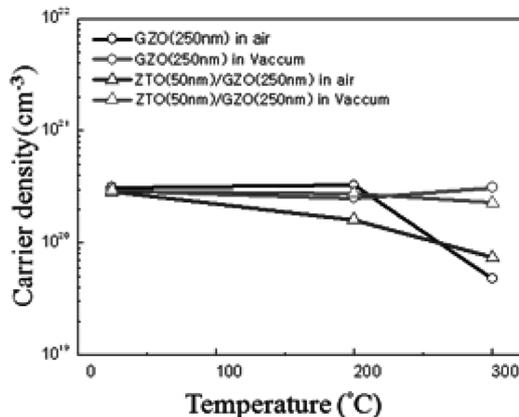
그림 1은 GZO 단일층 및 ZTO/GZO double layer를 대기 및 진공 분위기에서 200, 300°C로 post annealing 한 후, 열처리 온도에 따른 박막의 전기적 특성(비저항, 캐리어 농도, 홀 이동도)의 변화를 나타낸 것이다. GZO 단일 박막은 250 nm의 두께로 증착한 후, 그 위에 50 nm의 두께로 ZTO 박막을 증착하였다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 대기 중에서 열처리한 GZO 박막의 경우, 열처리온도에 따라 비저항이 증가하였으며, 특히 200°C 이상에서 비저항이 크게 증가함을 확인할 수 있었다. 이러한 비저항의 증가는 캐리어 밀도 및 이동도의 감소에 의한 것이며, 원인으로서는 대기 중 산소 또는 물 분자가 표면에 흡착되어 결정 입계 사이를 통하여 박막의 내부로 쉽게 침투하게 되고 산소원자는 산소 공공과 결합하여 캐리어 밀도를 감소시키고 또한 결정립계에 흡착된 산소 또는 물분자는 전자를 포획하여 또 다른 전자의 이동도를 감소시켰기 때문이라고 생각된다^{10,11)}.

반면 진공 중에서 열처리한 GZO 단일 박막의 경우, 열처리 온도의 증가와 함께 캐리어 농도는 거의 변함이 없지만 200°C 부근에서의 이동도 증가로 인하여 비저항이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 진공 중에서 열처리하였기 때문에 외부의 산소확산으로 인한 산소공공의 소멸이 없기에 캐리어 밀도의 변화는 관찰되지 않았으며, 열처리온도의 증가와 함께 박막의 결정성의 향상으로 인한 이동도의 증가에 기인하는 것으로 판단된다¹⁴⁾.

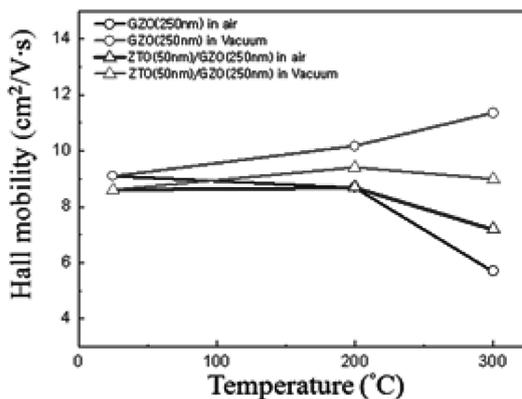
한편 ZTO/GZO double layer의 RT에서의 비저항은 GZO단일 층에 비해 조금 높게 평가되었는데,



(a) Resistivity



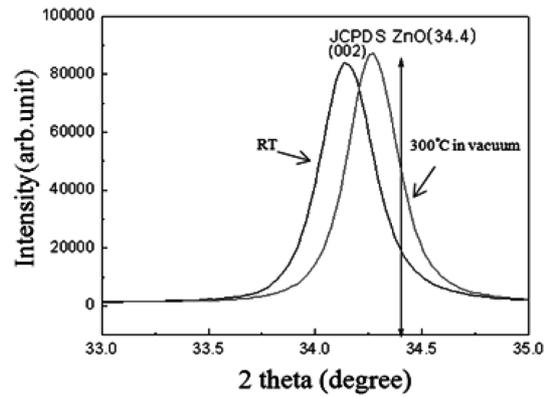
(b) Carrier density



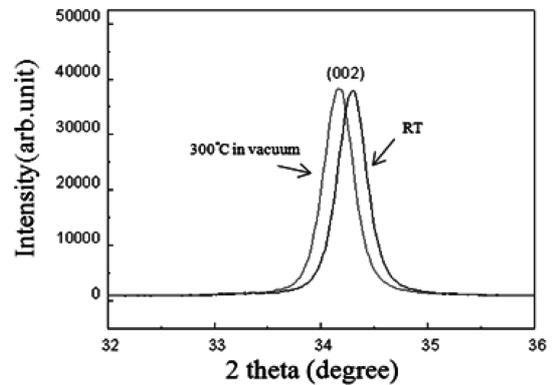
(c) Hall mobility

Fig. 1. (a) resistivity, (b) carrier density, and (c) Hall mobility of the GZO film and ZTO/GZO double layer post-annealed with different temperatures in air or vacuum.

이것은 ZTO 박막이 GZO 박막에 비해 상대적으로 비저항이 높기 때문이며, 병렬저항법에 의하여 설명된다¹⁵⁾. 그러나 대기중에서 열처리한 ZTO/GZO double layer는 GZO 단일층과 마찬가지로 비저항이 증가하지만 증가 폭이 GZO 단일층에 비해 작



(a) GZO(250 nm)



(b) ZTO(50 nm)/GZO(250 nm)

Fig. 2. XRD patterns of (a) GZO(250 nm) single layer, (b) ZTO(50 nm)/GZO(250 nm) double layer deposited at RT and post-annealed at 300°C in vacuum.

음을 확인할 수 있다. 이는 ZTO 상부층이 GZO 단일층의 열화 현상의 원인인 산소 및 불순물들의 침입을 억제하였기 때문이라고 생각되어진다. 그 결과 캐리어 농도 및 이동도의 감소가 완화되어 비저항의 증가가 감소된 것으로 생각된다. 따라서 ZTO 층은 GZO층의 산소 확산에 대한 barrier성을 가지는 것으로 판단된다. 진공 중에 열처리한 ZTO/GZO double layer는 산소 및 불순물의 영향을 받지 않으므로 급격한 비저항의 증가는 나타나지 않지만 200~300°C 구간에서 비저항이 소폭 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 GZO($4.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 단일막과 ZTO($2.0 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 상부층의 열팽창 계수차이에 의한 thermal stress 또는 박막의 밀도와 박막 구조의 결정성장에 영향을 받은 것으로 생각된다¹⁴⁾.

그림 2는 GZO 단일층 및 ZTO/GZO double layer를 진공 분위기에서 200, 300°C post annealing 한 후 X선 회절 측정 결과를 나타낸 것이다. X선 회절 패턴의 결과 모든 ZTO/GZO 박막은 (002)면의 우선배향을 하고 있음을 확인했다. 일반적으로

GZO 박막은 (002)면의 우선배향을 한다고 알려져 있으며 c축 방향으로 주상구조를 가지고 성장한다¹⁶⁾. 이는 (002) 방향의 면이 다른 방향의 면보다 표면의 자유 에너지가 낮아 육방정계구조를 갖는 GZO 박막에서 우선적으로 성장했다고 생각된다. 실제로 GZO의 표면 자유 에너지의 값은 (002)면은 0.0099 eV/nm, (110)면은 0.0123 eV/nm, (101)면은 0.0209 eV/nm 값을 가진다. 따라서 (002)면이 결정 성장에 필요한 에너지 관점에서 보다 유리함을 알 수 있다^{17,18)}. 반면 ZTO 박막의 경우 박막의 두께가 50 nm로 매우 얇기 때문에 X-선 회절 패턴의 결과 피크가 나타나지 않고 hallow pattern이 관찰되었기 때문에 상온에서는 비정질 구조임을 추측할 수 있다.

GZO(250 nm) 단일층의 열처리 전 박막과 진공중 300°C 열처리한 박막의 반치폭(full width half maximum: FWHM)을 비교한 결과, 진공중의 열처리 전 GZO(250 nm) 단일막의 FWHM은 0.3232였으나 300°C 열처리 후 0.3081로 약간 감소하였다. 한편, Scherrer의 식을 사용하면 (002)면의 FWHM으로부터 결정크기(D)를 구할 수 있다. Scherrer의 식은 $D = 0.9\lambda / (B \cos\theta)$ 이고 여기서 λ 은 X-ray 파장, B는(002)의 반치폭 이며 θ 는 Bragg 회절 각도를 의미한다. 이 식으로부터 얻은 박막의 평균 결정크기는 열처리 전 약 26.1 nm이었고 열처리 후 27.74 nm로 약 1.64 nm 성장한 걸 확인할 수 있었다. 이는 같은 온도로 진공 중 불순물을 첨가하지 않은 순수한 ZnO를 열처리 했을 때 grain 성장보다 훨씬 작은 값을 얻었다¹⁹⁾. 이러한 이유는 Al, Ga, Ge와 같은 원자 반경이 15%보다 작은 불순물의 첨가는 ZnO 분자내 침투하여 Zn의 자리에 치환되며 Zn보다 작은 반경으로 인해 격자상수 감소를 일으키고, 이러한 국부적 stress에 의한 결함은 ZnO grain 성장을 억제 한다고 보고되고¹⁹⁾ 있기 때문에 300°C의 열에너지는 grain의 성장에 큰 영향을 주지 않는다고 생각 된다. 한편, 진공중의 300°C에서 열처리한 ZTO/GZO double layer의 경우, (002) peak의 FWHM에 대한 변화는 뚜렷하게 나타나지 않지만, (002) peak가 저각으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 GZO(250 nm) 단일층 위의 ZTO(50 nm) 상부층이 GZO 단일층에 영향을 주었다고 생각할 수 있다. 즉, ZTO 상부층이 GZO 단일층의 grain 성장을 억제하고 있으므로 GZO 단일층에 비해 FWHM이 변하지 않았다고 생각할 수 있다. 또한, (002)peak의 저각으로의 이동에 대해서는 ZTO층과 GZO 층간의 열팽창계수의 차이로 설명되어진다. 즉, GZO 박막의 열팽창 계수가 ZTO 박막보다 크기 때문에 압축응력이 작용하였기 때문이라고 생각

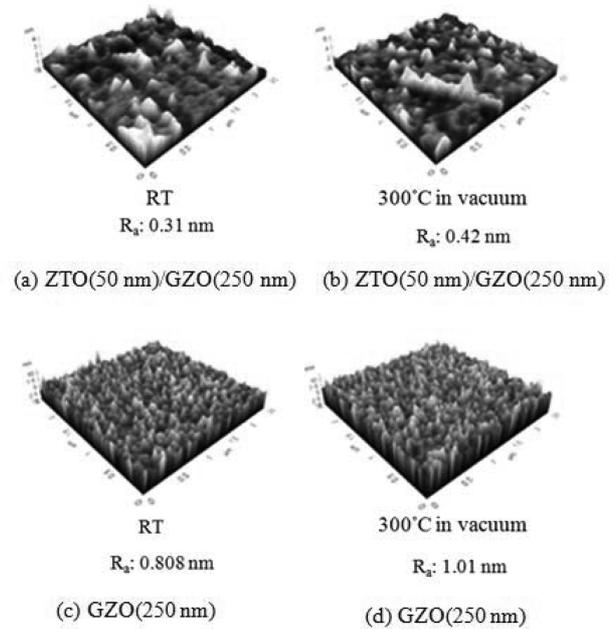


Fig. 3. AFM images of ZTO(50 nm)/GZO(250 nm) and GZO(250 nm) films deposited at RT and post-annealed at 300°C.

되어진다.

그림 3은 GZO 단일박막과 ZTO/GZO double layer의 post annealing 온도에 따른 박막의 표면형상의 변화를 AFM을 이용하여 관찰한 결과이다. 열처리를 하지 않은 (a) ZTO/GZO와 (b) GZO의 평균표면조도(R_a) 값은 각각 0.31 nm 및 0.808 nm로, GZO와 비교하여 ZTO/GZO가 더욱 낮음을 확인할 수 있었다. 이것은 ZTO층이 매우 얇으며 또한 비정질 구조를 가지기 때문이라고 생각된다. 따라서 열처리 후에도 ZTO/GZO의 R_a 값은 0.42 nm로 크게 증가하지 않음을 확인할 수 있다. 한편, GZO 단일층의 경우, 열처리 후 R_a 값은 1.01 nm로 ZTO/GZO층과 비교하여 상대적으로 조금 크게 증가함을 알 수 있다. 이것은 열처리에 따른 GZO박막의 결정성의 향상에 기인한다고 판단된다.

그림 4는 MOCN을 이용하여 시간에 따른 WVTR값을 변화를 관찰한 결과를 나타낸다. WVTR은 PET가 가장 높은 값을 보였고, 그 다음 GZO(300 m), ZTO(50 nm)/GZO(250 nm) 순서로 감소하는 것으로 나타났다. ZTO/GZO가 GZO보다 WVTR이 낮은 것은 ZTO층이 산소 및 수분에 대한 barrier 역할을 하였음을 의미하며, 또한 이 결과는 대기 중 열처리를 했을 때 ZTO(50 nm)/GZO(250 nm) double layer가 GZO 단일 막보다 비저항의 증가가 현저히 감소되는 결과와 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

그림 5는 non-alkali 유리 기판 위에 증착된 ZTO/

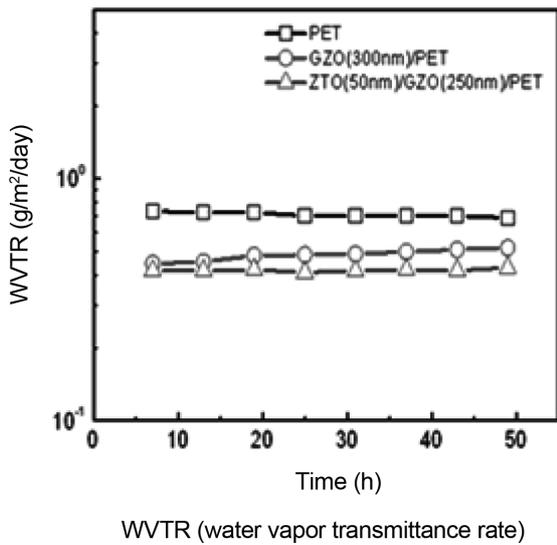
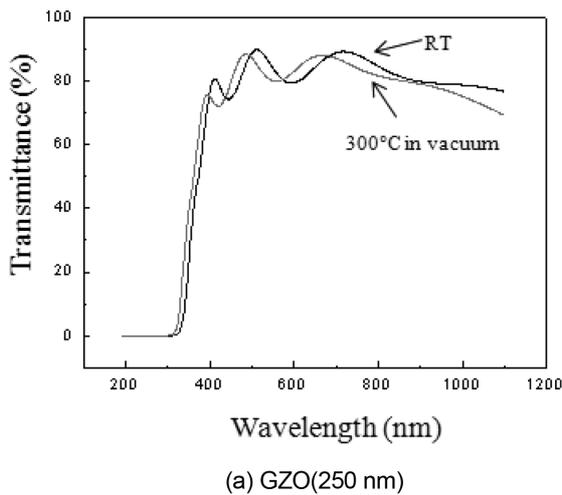
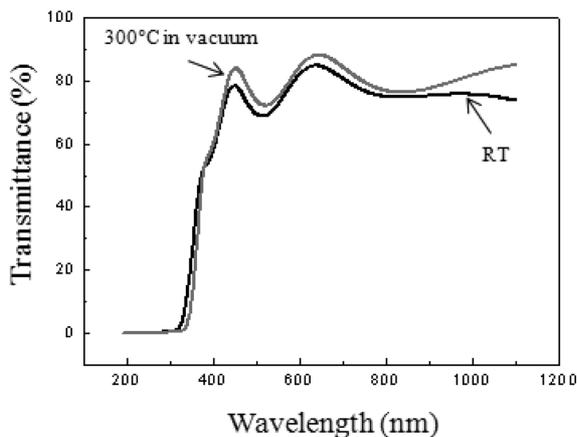


Fig. 4. WVTR of the PET bare substrate, GZO(300 nm) and ZTO(50 nm)/GZO(250 nm) double layer deposited on PET substrate at RT.



(a) GZO(250 nm)



(b) ZTO(50 nm)/GZO(250 nm)

Fig. 5. Optical transmittance of (a) GZO film and (b) ZTO/GZO double layer deposited at RT and post-annealed at 300°C.

GZO 박막의 공기에 대한 투과율을 측정된 결과를 나타내었다. 모든 박막은 열처리 후 가시광 영역에서 약 81% 이상의 투과도를 나타내었다. 한편 GZO 박막의 경우 열처리 온도에 따른 가시광 투과율의 큰 변화는 관찰되지 않았으나, ZTO/GZO의 경우, 열처리 온도에 따라 투과율이 증가함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

ZTO upper layer와 GZO under layer의 GZO/ZTO double layer와 GZO 단일층을 DC, RF 마그네트론 스퍼터링법으로 non-alkali 유리 기판 위에 기판 가열없이 증착 후 진공 및 대기 분위기에서 post annealing하여 박막의 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다. 대기 분위기에서의 post annealing을 한 GZO 단일 막의 경우 전기적 특성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 ZTO(50 nm)/GZO(250 nm) double layer의 비저항은 상대적으로 증가폭이 작음을 확인할 수 있었다. 또한, WVTR을 측정된 결과, ZTO/GZO이 GZO 단일층 보다 상대적으로 작은 것을 확인할 수 있었다. 이결과는 ZTO층이 산소 및 수분에 대한 barrier성이 가짐을 의미한다.

한편, 진공 분위기에서 열처리한 경우, XRD 측정결과로부터 GZO 단일층은 내부응력 완화로 인하여 결정성의 향상이 관찰되었다. 하지만 ZTO(50 nm)/GZO(250 nm) double layer의 경우엔 FWHM은 변화없이 XRD peak만 저각으로 이동했다. 이는 ZTO 상부층이 GZO 단일층의 grain 성장을 방해하고 열팽창 계수의 차이에 의해 ZTO(50 nm)/GZO(250 nm) double layer의 peak가 저각으로 이동한다고 생각된다. 대기 및 진공중 post annealing을 함으로써 가시광 영역에서의 투과율 또한 향상되었다. 이를 통해 GZO 단일막의 열화현상을 개선시키고자 double layer를 적용 시에는 상부층의 열팽창 계수, 투습률, 병렬저항 등을 고려한 대한 최적 조건을 설계한다면, 고온 공정이 필요한 태양전지 및 device 등 많은 영역에서 ITO를 대체 할 투명전도성 박막으로서 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

This research was supported by the Korea Institute of Materials Science (KIMS) financial supporter. This work was partially supported by the human resources development of the Korea Institute of

Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) grant funded by the Korea government, Ministry of Knowledge Economy [20104010100540] and in part by the the R&D project of MKE/KEIT [10039263, Development of window-unified 30 in. touch sensor].

참고문헌

1. Y. H. Jung, E. S. Lee, K. H. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 38 (2005) 150.
2. Z. C. Jin, I. Harmberg, C. G. Granqvist, Thin Solid Films, 64 (1988) 381.
3. J. W. Moon, D. W. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 40 (2007) 117.
4. D. R. Sahu, J.-L. Huang, Microelectron. J., 38 (2007) 299.
5. Y. S. Park, S. H. Lee, P. K. Song, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 40 (2007) 107.
6. S. J. Henley, M. N. R. Ashfold, D. Cherns, Surf. Coat. Technol., 177-178 (2004) 271.
7. C. S. Hong, H. H. Park, J. Moon, H. H. Park, Thin Solid Films, 515(3) (2006) 957.
8. H. D. Ko, W. P. Tai, K. C. Kim, S. H. Kim, S. J. Suha, and Y. S. Kima, J. Cryst. Growth, 277 (2005) 352.
9. Y. Hayashi, K. Kondo, K. Murai, T. Moriga, I. Nakabayashi, H. Fukumoto, K. Tominaga, Vacuum, 74 (2004) 607.
10. T. Minami, S. Takata, H. Sato, and H. Sonohara, J. Vac. Sci. Technol. A, 13(3) (1995) 1095.
11. J. Montero, C. Guilln, J. Herrero, Thin Solid Films, 519 (2011) 7564.
12. S. I. Kim, T. D. Jung, P. K. Song, Thin Solid Films, 518 (2010) 3085.
13. S. H. Park, J. B. Park, P. K. Song, Curr. Appl. Phys., 10 (2010) S488.
14. J. K. Sheu, K. W. Shu, M. L. Lee, G. C. Chi, Electrochemical Society, 154 (2007) 521.
15. S. Y. Ryu, Appl. Phys. Lett., 92 (2008) 023306.
16. X. W. Sun, L. D. Wang, H. S. Kwok, Thin Solid Films, 360 (2000) 75.
17. N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu, T. Ito, J. Crystal Growth, 130 (1993) 269.
18. S. E. Park, S. H. Park, J. Lue, P. K. Song, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 41 (2008) 142.
19. S. Y. Oh, E. K. Kim, T. Y. Lee, J. T. Song. J. Electron. Mater. Eng., (2007) 776.