

## GZO/ZnO 적층박막의 두께변화에 따른 구조적, 전기적, 광학적 물성 변화

김승홍\* · 김선경\* · 김소영\* · 전재현\* · 공태경\* · 최동혁\*\* · 손동일\*\* · 김대일\*<sup>†</sup>

\*울산대학교 첨단소재공학부, \*\*동국실업주식회사

### Influence of Film Thickness on the Structural, Electrical and Optical Properties of the GZO/ZnO Films

Seung-Hong Kim\*, Sun-Kyung Kim\*, So-Young Kim\*, Jae-Hyun Jeon\*,  
Tae-Kyung Gong\*, Dong-Hyuk Choi\*\*, Dong-Il Son\*\*, Daeil Kim\*<sup>†</sup>

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

\*\*Dongkook Ind. Co., Ltd. Ulsan 683-804, Korea

**Abstract** Ga doped ZnO (GZO) single layer and GZO/ZnO bi-layered films were deposited on glass substrates by radio frequency magnetron sputtering and then the influence of film thickness on the structural, electrical, and optical properties of the films was considered. Thicknesses of the GZO/ZnO films was varied as GZO 100 nm, GZO 85 nm/ZnO 15 nm and GZO 70 nm/ZnO 30 nm, respectively. The observed result means that optical transmittance and electrical resistivity of the films were influenced with film thickness and GZO 85 nm/ZnO 15 nm bi-layered films show the higher figure of merit than that of the films prepared other films in this study.

(Received November 15, 2013; Revised December 2, 2013; Accepted December 9, 2013)

**Key words** : GZO, ZnO, XRD, AFM, Figure of merit

### 1. 서 론

투명 전도성 산화물(Transparent Conductive Oxide : TCO) 박막은 우수한 전기전도도와 높은 가시광 투과율을 갖기 때문에 다양한 표시소자의 투명 전극 재료로 널리 사용되고 있으며, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 미량의 Sn이 첨가된 ITO 소재는 80% 이상의 높은 가시광 투과율과 낮은 비저항을 동시에 갖기 때문에 대표적인 TCO 소재로 알려져 있다.

그러나 최근 인듐(In)의 희소성에 따른 가격상승과 인체 유해성으로 인하여, 최근 다양한 디스플레이 산업에서 기존의 ITO 전극이 3족 불순물인 Al 또는 Ga이 첨가된 ZnO 전극으로 대체되고 있다[1].

특히 미량의 Ga이 첨가된 ZnO(GZO) 박막은 넓은 밴드갭을 가진 n-type 반도체로서, 가시광 영역에서의 높은 투과성과 우수한 전기전도성을 동시에 가지고 있으나, 실온에서 증착된 GZO 박막은 투명

전극으로 사용하기에는 불충분한 전기전도도와 가시광 투과도를 갖기 때문에 전도도와 투과도를 개선하기 위한 다양한 열처리 및 GZO/Cu/GZO[1], GZO/Ag/GZO [2] 등의 Oxide-Metal-Oxide(OMO) 구조에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[3].

현재 GZO 박막 제조기술로 펄스-레이저 증착법[4], Radio Frequency(RF) 마그네트론 스퍼터링[3], 전자빔 표면개질[5] 등이 제시되고 있으나, RF 마그네트론 스퍼터링 기술이 안정된 화학조성 확보 및 대면적 박막 제작에 유리한 장점을 갖기 때문에 생산현장에서 양산을 구현할 수 있는 우수한 기술로 활용되고 있다.

본 연구에서는 별도의 열처리 없이 실온에서 GZO 박막의 전기전도도와 가시광 투과도를 제고하기 위하여 ZnO 박막을 완충층(Buffer Layer)으로 사용하였으며, ZnO 완충층과 상부 GZO 박막의 두께 변화에 GZO/ZnO 박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail : dkim84@ulsan.ac.kr  
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

**Table 1.** Experimental conditions

Parameters	Conditions	
GZO/ZnO target	GZO (ZnO :Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 95:5 Wt. %) ZnO (Purity 99.99 %)	
Base pressure (Torr)	$7 \times 10^{-7}$	
Deposition pressure (Torr)	$1 \times 10^{-3}$	
RF power density (W/cm <sup>2</sup> )	2.8	2.5
Ar gas flow rate (sccm)	15	10
Film thickness (nm)	GZO thin film; 100, 85, 70	ZnO thin film; 15, 30

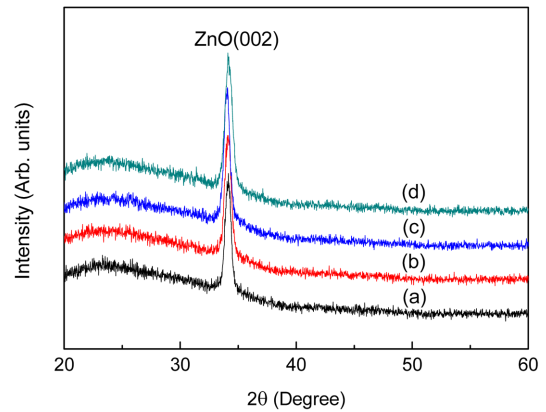
변화를 고찰하였다.

## 2. 실험방법

증착 전 초기진공도를  $7 \times 10^{-7}$  Torr로 배기한 이후에, Ar 가스 주입량을 5 sccm으로 유지하며, 유리 기판(Corning 1797, 면적  $20 \times 20$  mm<sup>2</sup>)에 서로 다른 두께를 갖는 GZO 100 nm, GZO 85 nm/ZnO 15 nm, GZO 70 nm/ZnO 30 nm 박막을 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 실온에서 증착하였다.

타겟과 기판사이의 거리는 6 cm로 고정하였으며, 유리 기판은 아세톤, 이소프로필 알콜(Isopropyl Alcohol), 증류수 순서로 10분 동안 초음파 세척기로 세정한 후에 질소가스로 건조하였다. Table 1에 타겟 및 자세한 증착 조건을 나타내었다.

증착 후 가시광 영역(380~780 nm)에서의 광 투과도는 자외선-가시광 분광기(UV-Visible spectrophotometer, Cart 5000, VARIAN)를 사용하여 측정하였으며, 박막의 결정성은 X선 회절분석기(X-ray Diffraction, XRD, X'pert PRO MRD, PHILIPS, 한국기초과학지원연구원 대구센터)로 측정된 회절피크의 반가폭(Full Width Half Maximum, FWHM)을 이용하여 계산하였다. 박막의 두께는 표면조도측정기(Dektak-150, Varian)를 이용하여 측정하였고 GZO/ZnO 박막의 두께변화에 따른 전기적 특성은 Van der pauw법을 적용한 Hall Effect 측정 장치(HMS-3000, Ecopia)로 분석하였으며, 박막의 표면형상과 표면거칠기는 원자간력현미경(Atomic Force Microscope, AFM XE-100 Park System)을 이용하여 측정하였다.



**Fig. 1.** XRD pattern of GZO and GZO/ZnO films with different thickness. (a) GZO 100 nm, (b) GZO 85 nm/ZnO 15 nm, (c) GZO 70 nm/ZnO 30 nm, (d) ZnO 100 nm.

## 3. 결과 및 고찰

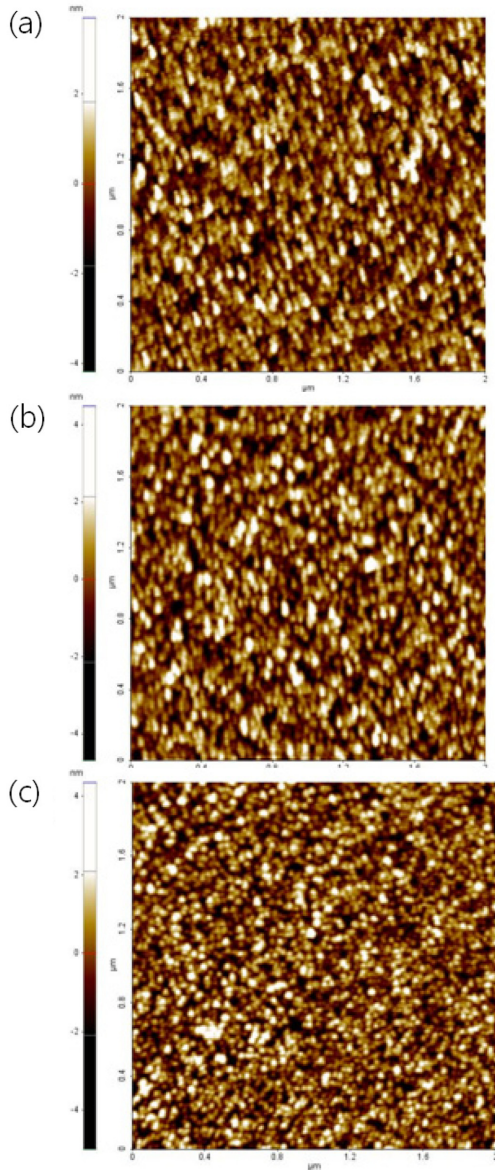
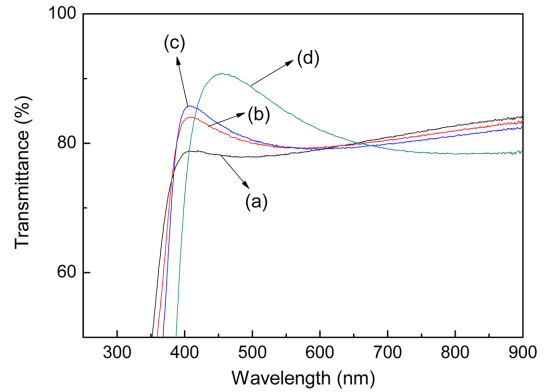
Fig. 1에 GZO 단층박막과 서로 다른 두께를 갖는 GZO/ZnO 적층박막의 X선 회절패턴을 나타내었다. 실온에서 증착되었으나, GZO 단층박막과 GZO/ZnO 적층박막에서 ZnO(002) 방향으로 배향된 회절피크가  $34.16^\circ$ 에서 관찰되었다.

Table 2에 XRD 회절패턴에서 구한 반가폭 수치와 Scherrer 관계식으로 측정된 박막의 결정립 크기를 나타내었다[6]. Table 2와 같이, 하부 ZnO 완충층이 상부 GZO 박막의 결정성장에 영향을 미치며, ZnO 박막의 두께가 상대적으로 증가할수록 결정립의 크기가 확대됨을 알 수 있었다.

Fig. 2는 GZO/ZnO 박막의 두께에 따른 표면형상과 표면거칠기의 변화를 원자간력현미경을 이용하여 측정된 결과이다. GZO 단층박막의 표면거칠기(RMS)는 비교적 평탄한  $0.78$  nm였으며, 하부 ZnO

**Table 2.** Variation of grain size of GZO/ZnO bi-layered films

Thickness (nm)	Grain size (nm)
GZO 100	11.6
GZO 85 / ZnO 15	12.4
GZO 70 / ZnO 30	14.2

**Fig. 2.** Surface morphology (scan area;  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ) and RMS roughness of GZO and GZO/ZnO films with different thickness. (a) GZO 100 nm, RMS; 0.78 nm (b) GZO 85 nm/ZnO 15 nm, RMS; 0.87 nm (c) GZO 70 nm/ZnO 30 nm, RMS; 0.95 nm.**Fig. 3.** Optical transmittance of GZO and GZO/ZnO films with different thickness in a wavelength of 300-900 nm. (a) GZO 100 nm, (b) GZO 85 nm/ZnO 15 nm, (c) GZO 70 nm/ZnO 30 nm, (d) ZnO 100 nm.

완충층의 두께가 증가할수록 박막의 표면거칠기가 0.87 nm에서 0.95 nm로 증가함을 보였다. 이는 하부 ZnO 박막의 두께에 따른 상부 GZO 박막의 결정성이 향상되어 표면이 더욱 거칠어 진 것으로 사료된다.

Fig. 3는 박막의 두께변화에 따른 GZO 및 GZO/ZnO 박막의 가시광선영역(380~780 nm) 평균투과율을 비교한 것이다. GZO 단층박막의 가시광 투과도는 79.3%이고 GZO 85 nm/ZnO 15 nm 박막의 가시광 투과도는 80.5%, GZO 70 nm/ZnO 30 nm 박막의 투과도는 81.1%로 증가함을 보였다. 이는 Fig. 1의 XRD 회절패턴과 같이 ZnO 완충층이 두꺼울수록 박막의 결정성이 증가하고 빛을 흡수하는 결정립계의 상대적인 감소로 인하여 광 투과도가 향상된 것으로 사료된다[5].

Table 3에 박막의 두께변화에 따른 GZO 및 GZO/ZnO 박막의 전기적 특성변화를 나타내었다. 실온에서 증착된 GZO 85 nm/ZnO 15 nm 박막이 가장 낮은 비저항 값을 보였다. 이는 D. Kim[3]의 GZO 박막 증착 후, 진공열처리된 박막의 비저항 값과 유사한 결과로서 향후 열에 취약한 폴리머 소재의 투명전극기판 활용도가 제고 될 것으로 기대된다. 하부 ZnO 박막의 두께가 증가할수록 상부 GZO 박막의 두께는 상대적으로 감소하기 때문에 GZO/ZnO 적층박막의 전하밀도가 감소되었고, Fig. 1의 XRD 회절패턴과 같이 결정성의 향상으로 전하이동도는 제고된 것으로 사료된다.

**Table 3.** Variation of electrical properties of GZO/ZnO bi-layered films as a function of film thickness

Film thickness (nm)	Carrier concentration ( $\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ )	Mobility ( $\times 10^{-1} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ )	Resistivity ( $\times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ )	Reference
GZO 100	3.2	6.6	3.0	This study
GZO 85 / ZnO 15	2.8	10.5	2.1	
GZO 70 / ZnO 30	2.3	11.7	2.4	
GZO 100 Annealing at 300°C in a vacuum	Un-Known		2.2	[3]

**Table 4.** Figure of merit of GZO/ZnO bi-layered films as a function of film thickness

Film thickness (nm)	Sheet resistance ( $\Omega / \square$ )	Optical transmittance (%)	Figure of merit ( $\times 10^{-5} \Omega^{-1}$ )
GZO 100	3034	79.3	3.24
GZO 85 / ZnO 15	2096	80.5	5.45
GZO 70 / ZnO 30	2409	81.1	5.11

Table 4는 박막의 두께변화에 따른 GZO 및 GZO/ZnO 박막의 Figure Of Merit(FOM) 결과 값이다. Figure Of Merit[7, 8]은 투명 전도성 소재의 전기적 및 광학적 물성을 비교 할 수 있는 척도로서 투과도와 전기전도도는 서로 반비례 되는 관계를 가지기 때문에 광 투과도와 전기전도도의 선택적 제어가 필요하며 수식은 다음과 같다.

$$\text{Figure Of Merit} = T^{10} / R_{sh}$$

T는 가시광영역의 평균투과도이며  $R_{sh}$ 는 면저항 값이다. Table 4와 같이 FOM 비교 결과 GZO 85 nm/ZnO 15 nm 박막이 가장 우수한 전기적, 광학적 완성도( $5.45 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ )를 가짐을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 단일 GZO 박막과 두께가 서로 다른 GZO/ZnO 적층형 박막을 실온에서 RF스퍼터링 방법으로 유리기판에 증착하고 두께변화에 따른 박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성 변화를 연구하였다.

하부 ZnO 완충층의 두께가 증가할수록 우수한 ZnO(002) 배향성을 갖는 박막이 증착되었으며, 표면 거칠기와 가시광 투과도 또한 ZnO 완충층의 두께에 비례하여 증가함을 보였다. Figure of Merit 수치 비교 결과 100 nm 두께를 갖는 단일 GZO 박막

보다 GZO 85 nm/ZnO 15 nm의 적층구조를 갖는 박막이 보다 높은 전기적, 광학적 물성을 가짐을 알 수 있었다.

#### Acknowledgement

본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력 양성사업으로 수행된 연구결과임(No. NRF-2013H1B8A2032122).

#### References

1. L. Gong, J. Lu and Z. Ye : Thin Solid Films **519** (2011) 3870.
2. H. K. Park, J. W. Kang, S. I. Na, D. Y. Kim and H. K. Kim : Solar Energy Materials and Solar Cells **93** (2009) 1994.
3. D. I. Kim : J. of the Korean Society for Heat Treatment **24** (2011) 199.
4. S. Park, T. Ikegami and K. Ebihara : Thin Solid Films **513** (2006) 90.
5. Y. Kim, S. Heo, H. Lee, Y. Lee, I. Kim, M. Kang, D. Choi, B. Lee, M. Kim and D. Kim : Applied Surface Science **258** (2012) 3903.
6. B. D. Cullity : Elements of x-ray Diffraction, Addition-wesley, Reading, Ma, (1978), 102-121.
7. G. Haacke : J. Appl. Phys. **47** (1976) 4086.
8. D. I. Kim, Applied Surface Science **257** (2010) 704.