

폴리머 기판위에 증착된 ZnO:Al 전도막의 특성연구

구홍모, 김쇄현, 박종완

한양대학교 재료공학과

Characterization of conducting aluminium doped zinc oxide (ZnO:Al) thin films deposited on polymer substrates

Hong-Mo Koo, Se-Hyun Kim and Jong-Wan Park

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University

Abstract

Zinc Oxide (ZnO) films have attracted considerable attention for transparent conducting films, because of their high conductivity, good optical transmittance from UV to near IR as well as a low-cost fabrication. To increase the conductivity of ZnO, doping of group III elements (Al, Ga, In and B) has been carried out. Transparent conducting films have been applied for optoelectric devices, the development of the transparent conducting thin films on flexible light-weight substrates are required. In this research, the transparent conducting ZnO thin films doped with Aluminum (Al) on polymer substrates were deposited by the RF magnetron sputtering method, and the structural, optical and electrical properties were investigated.

Key Words : ZnO:Al, ZnO, TCO, RF magnetron sputtering, PI

1. 서론

Zinc oxide (ZnO)는 II-IV족 화합물 반도체로서 hexagonal wurzite 구조를 가지며 상온에서 3.3eV의 wide band gap을 가지고 가시광선영역에서 높은 투과율을 나타내며 기판에 대해 높은 C축 배향성을 가지므로 높은 압전특성을 나타내는 특성을 가지고 있다. 따라서 ZnO는 varistors, TCO (transparent conducting electrodes), surface-acoustic-wave, UV lighting emitting diodes (LEDs), emitter and laser applications, gas sensor 등에 사용 되어지고 있다[1].

최근에는 FPD(Flat Panel Display)[2]의 TCO (transparent conducting oxide) materials로 사용하기 위하여 doped ZnO thin film에 대한 연구가 폭 넓게 진행되고 있다[3]. 투명전도막은 가시광선 영역에서 투명하면서 비저항이 낮아 전극물질의 역할을 하는 막을 말하며 안정성과 우수한 전기적, 기계적 특성 때문에 반도체 금속산화물박막이 대표적으로 사용되고 있다. 지금까지 FPD에 사용되어온 ITO (indium tin oxide)와 달리 zinc oxide (ZnO)는 원료물질의 저렴, 무해 물질, 확산으로 인한 열화 방지, plasma 처리과정에서 화학적으로 안정[4], 내구성 및 열적 안정성이 우수하다. 그러나 pure zinc

oxide (ZnO) thin film은 가시광선 영역에서 높은 투과율과[5] 낮은 전기전도도를 가지지만 non-stoichiometric 상태[6]이므로 산소의 화학적 흡착과 탈착이나 진공상태에서 열 처리로 인해 sheet resistance가 증가하게 된다[7].

ZnO 투명전도막의 전기적 광학적 특성을 동시에 향상시키기 위해서는 박막내 전자의 농도를 degenerate 상태에서 증가시키고 자유전자를 scattering하는 grain boundary density를 감소 시켜주는 것이 필요하다. 이를 위하여 외부에서 B, Al, Ga, In, Sn 등을 doping 하여 Zn을 치환하는 방법, 또는 Li, Ni 등의 원소를 침입형으로 doping 하여 전자의 농도를 증가시켜 주는 방법이 있다. 그러므로, 다양한 금속원소들을 불순물로 첨가하여 가시광선 영역에서 높은 투과율을 가지면서 안정하고 우수한 전기전도도를 가지는 zinc oxide thin film을 만드는 연구가 진행되고 있다[7,8]. 그 중 Al이 도핑된 ZnO(AZO) 박막은 ITO 박막을 대체할 수 있는 가장 유력한 후보로 거론되고 있는 TCO 재료이다[9].

일반적으로 ZnO film은 magnetron sputtering[10,11], spray pyrolysis[12], chemical vapor deposition(CVD)[4], sol-gel method[8],

plused laser deposition(PLD)[7], ion plating 등 다양한 방법에 의해 제조가 가능하다. 현재 상업적인 양산을 위해서는 저온 공정에서 대형기판에 균일한 박막제조가 가능하고 고품질의 막을 얻는 것이 가능한 스퍼터링법이 주로 사용되고 있다. 그 중에서도 고속으로 박막제조가 가능한 magnetron sputtering법이 가장 광범위하게 이용되고 있다.

본 연구에서는 추후 차세대 display용 응용을 위한 flexible display를 응용을 위하여 plastic 기판에 Al-doped ZnO을 (박막을 제작, 평가하였다. 우수한 저항특성을 얻기 위하여 2wt%의 Al을 도핑한 타겟으로) RF magnetron sputtering법을 이용하여 증착하였다. 가시광선 영역에서 높은 투과율과 낮은 비저항을 얻기 위하여 박막 제작 기판온도 등의 공정 변수의 영향 및 flexible display를 위해서 구부림 특성을 연구하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 스퍼터링 장비의 전극 구조는 평판형 마그네트론 방식이었고, 공급전력은 RF power를 이용하였다. 방전중 진공조 내의 온도 상승을 억제하기 위하여 진공조를 수냉하였다. 진공조는 rotary pump와 diffusion pump를 사용하여 초기진공이 약 2.0×10^{-6} torr에 도달할 수 있도록 배기 한 후, mass flow controller를 사용하여 Ar, O₂ 가스를 주입하면서 압력을 조절하였다. 공급전력은 60W로 고정하였다.

박막 제조 실험을 위해 사용한 ZnO:Al₂O₃ 타겟 (98:2wt%, 99.99%, 4inch, TOSOH) 기판은 폴리이미드(polyimide:PI, Dupont: Kapton)을 사용하였으며, 기판을 평판하게 하기 위해서 60°C에서 30분간 열처리를 한 후 사용하였다. 타겟과 기판사이 간격은 예비실험을 통하여 안정된 글로우 방전 플라즈마의 형성과 우수한 막 특성을 보인 40mm로 고정하였다. 예비 스퍼터링은 20분정도 행하였으며 박막제조를 위한 기판의 온도는 상온(RT), 100, 200, 300도로 증착하였다.

본 연구에서 제조된 ZnO:Al 박막은 다양한 장비를 사용하여 각각의 특성을 면밀히 분석하였다. α -step(DEKTAK 3030)을 사용하여 박막의 두께 및 증착율을 조사하였으며 X-ray diffractometer(PANalytical X'Pert PRO)로 결정성 및 결정 방향을 조사하기 위하여 20°-80°의 범위의 회절각(2 θ)에서 X선 회절 분석을 하였다. 전기 비저항은 4-point probe(CMT-SR1000N, changmin

tech)법을 이용하여 측정하였으며, 광투과율을 측정하기 위해서 UV-Vis spectrophotometer(Shimadzu UV-3101PC/Kinetic)로 가시광선 영역인 300nm에서 800nm의 범위까지 측정하였다. 또한, ZnO:Al 박막의 미세표면상태는 Atomic Force Microscopy(AFM, PSIA XE-100 system)을 이용하여 3차원 형상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결정성 및 전기적 특성

그림 1은 공급전력 60W에서 기판온도 변화에 따른 ZnO:Al 박막의 X선 회절분석 결과를 나타내었다. 기판온도가 100°C 이하에서 제작된 ZnO:Al 박막의 경우 거의 비정질에 가까운 박막이 제조되어 어떤 피크도 검출되지 않았으나 기판온도가 상승됨에 따라 (0002), (0004) 피크가 나타났으며 기판온도 상승에 따라 peak intensity가 상승하면서 결정성이 증가함을 나타내고 있다. 573K에서 증착된 ZnO박막의(0002) 피크의 반가폭은 약 0.26° 였다.

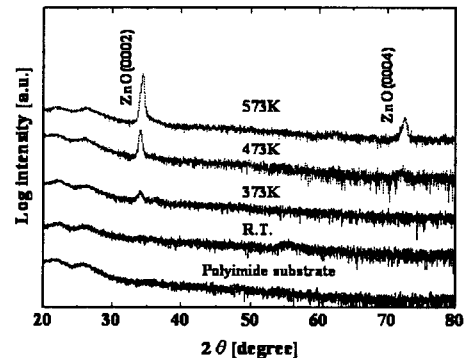


그림 1. 기판온도에 따른 ZnO:Al 박막의 XRD spectra.

기판온도가 올라가면서 기판상에 도달한 스퍼터 입자들이 기판으로부터 충분한 에너지를 얻게 되어 보다 쉽게 확산이 이루어짐으로서 형성된 박막의 결정성이 증가하기 때문이다.

그림 2는 공급전력 60W에 따른 ZnO:Al 박막의 비저항 변화를 나타낸다. 제작된 박막의 전기적 특성은 4-point probe을 통하여 측정하였다. ZnO:A 박막의 저항율은 기판 온도의 증가에 따라 감소하였으며, 573K에서는 $2-3 \times 10^{-3}$ Ω cm을 나타냈다.

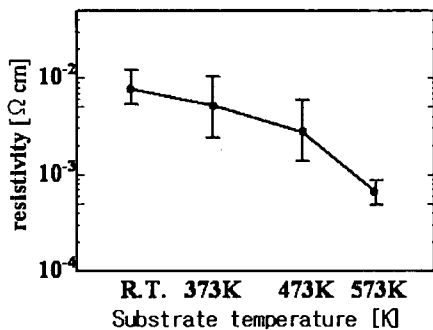


그림 2. 기판온도에 따른 ZnO:Al박막의 비저항.

3.2 광학적 특성

그림 3은 60W에서 기판온도 573K에서 제조된 ZnO:Al 박막의 광 투과율을 나타낸다. 투과율, 반사율 측정을 통해 흡수율을 계산하여 박막의 밴드갭을 산출하였다.

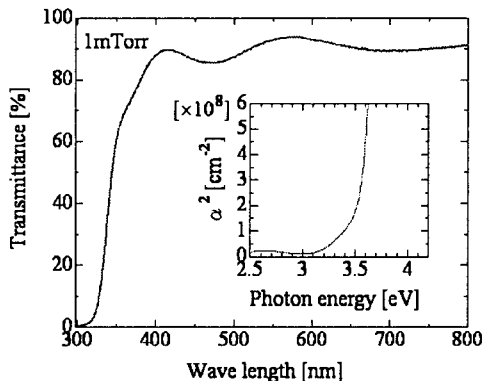


그림 3. polyimide위에 증착한 ZnO:Al 박막의 광투과율.

산출된 ZnO:Al 박막의 밴드갭은 약 3.45eV였다. 유리 기판 위에 성장한 경우에 비하여 비교적 낮은 온도인 473K에서 성장한 ZnO:Al 박막은 투명 도전막으로써 충분히 응용 가능한 투과율을 보이고 있다. 측정하여 계산된 박막의 밴드갭이 ZnO벌크의 값보다 더 크게 나타났는데 이것은 높은 캐리어 농도에 의한 Burstein-moss shift에 기인한 것으로 보인다.

3.3 구부림 특성

그림 4는 polyimide 기판위에 제작된 ZnO:Al 박막 및 구부렸을 때 flexible한 것을 나타낸다. 제작된 ZnO 박막을 구부렸을 때, 초기상태로 되돌아온 저항을 측정하였다. 이 측정 장치를 그림 5에 나타내었고 구부렸을 때 곡률반경에 따른 저항 값을 그림 6에 나타내었다. 4cm의 곡률반경까지는 반복해서 구부려도 저항의 큰 변화는 없었다. 곡률반경 3cm이하로 구부렸을 경우, 초기 상태의 저항 값으로서는 되돌아오지 않았다

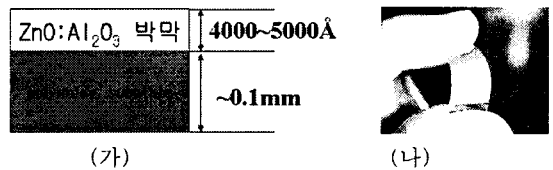


그림 4. polyimide위에 제작한 ZnO:Al 박막 (가)제작된 박막 (나) 구부러진 박막

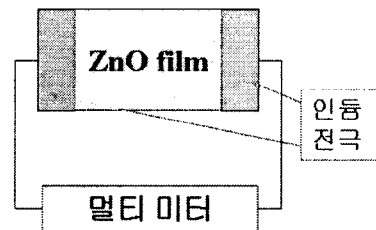


그림 5. ZnO:Al 박막의 구부림 측정 장치 <r : 곡률 반경(8-2.5cm), 필름 사이즈(1x2cm)>.

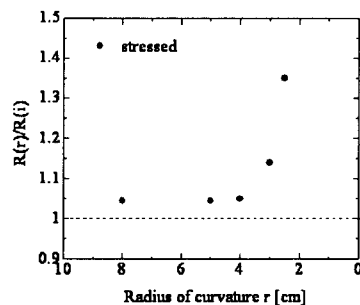


그림 6. ZnO:Al박막의 곡률 반경에 따른 저항 값 <R(i) : 초기 상태의 저항 (relaxed), R(r) : 구부린 때의 저항>

3.4 표면 구조적 특성

그림 7에서 보면 기판 온도에 따른 제조한 ZnO:Al 박막의 표면 조직을 관찰하기 위하여 AFM을 사용하여 표면의 분석하였다. 상온에서 제작된 ZnO 박막은 균열 등이 없는 깨끗한 표면 상태였지만 기판 온도의 증가에 따라 ZnO 박막의 표면 거칠기는 thermal stress로 인하여 증가하는 경향을 나타냈다.

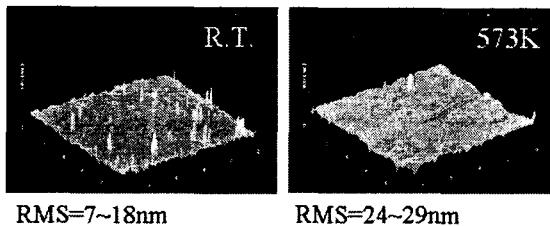


그림 7. 온도에 따른 ZnO:Al₂O₃ 박막의 AFM image(scan area:10x10 μ m).

표1은 AFM을 이용한 RMS 표면조도를 나타내며, 기판온도가 300 $^{\circ}$ C인 경우 ZnO:Al 박막의 표면의 RMS 표면조도는 약 24-29nm로서 플라스틱 기판이기 때문에 thermal stress로 인하여 상온에 비하여 거칠었다.

표 1. AFM으로 측정된 온도에 따른 ZnO:Al 박막의 표면 거칠기.

기판온도	RT	573K
RMS(nm)	7-18nm	24-29nm

4. 결론

본 연구에서는 차세대 display인 flexible display 용 투명전극의 응용을 위한 ZnO:Al 박막을 제작, 평가하였다. 중착변수로서 기판온도에 따른 제작된 ZnO:Al 박막의 전기광학적 특성, 결정성 및 표면 특성을 고찰하였다. 공급 전력 60W에 기판온도 300 $^{\circ}$ C의 실험조건에서 증착한 ZnO:Al 박막의 경우 최저 저항을 나타냈다. ZnO:Al 박막의 X선 회절 분석 결과 기판온도의 상승에 따라 결정성이 개선됨을 알 수 있었고, 박막의 가시광선 영역에서의 광 투과율은 기판온도와 무관하게 평균 90% 정도의 우수한 특성을 나타내었다. 또한 AFM으로 박막의 표면 상태를 관찰한 결과

기판온도가 300 $^{\circ}$ C인 경우 기판에 thermal stress로 인하여 상온에서의 특성이 가장 균일하고 치밀한 박막이 형성되었음을 알 수 있었다. 구부림 특성으로 곡률 반경 4cm이상의 구부림에서는 저항의 큰 변화가 보이지 않았다. 이것으로 볼 때 ZnO:Al의 투명전도막은 flexible display 응용을 위한 투명전도막으로 가능성을 나타낸다.

감사의 글

도움을 주신 Toyohashi University(japan)의 서광 종님께 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] R. F. Service, Science 276, (1997) 895.
- [2] A.E. Delahoy, M. Cherny, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 426 (1996) 467.
- [3] Yasuhrio Lgasaki and Hirokazu Kanma, Applied Surface Science 159-170, 508 (2001)
- [4] J. Hu, R.G. Gordon, J. Appl. Phys. 71 (1992) 880.
- [5] W. J. Jcong, J. C. Cho, Y. K. Jcong and Y. T. Yoo, J. of the Korean Sensors Society 6, 49 (1997)
- [6] A.R. Hutson, Phys. Rev., 108 (1957) 222
- [7] H. Kim, A. Piqu, J. S. Horwitz, H. Murata, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore and D. B. Chrisey, Thin Solid Films 377-378, (2000)798.
- [8] S.Fujithara, Chikako Sasaki, Toshio Kimura, J. Eur. Ceram. Soc. 21 (2001) 2109.
- [9] Y. Kim, Y. E. Lee, H. S. Cho, D. H. Lee and Y. J. Kim, Korcan Journal of Materials Research 5, 13 (1995)
- [10]K. Postava, H. Sueki, M. Aoyama, T. Yamaguchi, K. Murakami, Y. Igasaki, Appl. Surf. Sci. 175-176 (2001) 543.
- [11] Y. R. Park, K. J. Kim, solid state communications 123 (2002) 147.
- [12] A.F. Aktaruzzaman, G.L. Sharma and L.K. Malhotra, Thin Solid Films 198 (1991) 67.