

평판디스플레이 응용을 위한 AZO 투명전도막의 전기적, 구조적 및 광학적 특성

논문
58-10-21

Electrical, Structural, Optical Properties of the AZO Transparent Conducting Oxide Layer for Application to Flat Panel Display

노 임 준* · 김 성 현** · 박 동 화*** · 신 백 균†
(Im-Jun No · Sung-Hyun Kim · Dong-Wha Park · Paik-Kyun Shin)

Abstract - Transparent conducting aluminum-doped zinc oxide (AZO) thin films were deposited on Corning glass substrate using an Gun-type rf magnetron sputtering deposition technology. The AZO thin films were fabricated with an AZO ceramic target (Zn: 98wt.%, Al₂O₃: 2wt.%). The AZO thin films were deposited with various growth conditions such as the substrate temperature, oxygen pressure. X-ray diffraction (XRD), UV/visible spectroscopy, atomic force microscope (AFM), and Hall effect measurement system were done in order to investigate the properties of the AZO thin films. Among the AZO thin films prepared in this study, the one formed at conditions of the substrate temperature 100°C, Ar 50 sccm, O₂ 5 sccm and working pressure 5 mtorr showed the best properties of an electrical resistivity of 1.763×10^{-4} [$\Omega \cdot \text{cm}$], a carrier concentration of 1.801×10^{21} [cm^{-3}], and a carrier mobility of 19.66 [$\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$], which indicates that it could be used as a transparent electrode for thin film transistor and flat panel display applications.

Key Words : ZnO, Sputtering, TCO, TFT, FPD

1. 서 론

투명 전도성 산화막(Transparent Conducting Oxide; TCO)으로 표준화된 ITO(Indium Tin Oxide)는 낮은 비저항과 가시광선 영역에서 높은 투과도를 가지는 우수한 전기-광학적 특성으로 평판디스플레이 소자, 태양전지 소자, 광센서 소자 등 광전자 소자에 널리 사용되고 있다. 그러나 Indium의 고갈에 따른 생산단가의 증가와 전자 소자 공정시 수소플라즈마 노출에 대한 화학적 불안정으로 전기-광학적 특성이 저하된다는 결과로 현재 ITO를 대체할 재료개발 연구가 활발한 진행 중에 있다[1]. 그중 ZnO(Zinc oxide)는 전기적 특성, 광학적 특성, 그리고 플라즈마에 대한 내구성이 우수하고, 가격이 비교적 저렴하여 새로운 TCO로서 주목받고 있다. ZnO는 넓은 밴드갭(3.4 eV), 무독성, 그리고 가시광선 영역에서의 높은 투과도 특성과 60 meV의 높은 여기자 결합 에너지를 가지는 육방정계 울자이트(hexagonal wurtzite) 결정구조를 가지는 II-VI족 화합물 반도체이다[2-3]. 통상적으로 ZnO 박막은 $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 의 전자 농도를 갖는 n-type 반도체 특성을 보이고, III족 금속원소인 Al, Ga 및 In 등의 불순물을 첨가하면 TCO로서 우수한 전기-광학적 특성과 안정성을 나타낸다[4-5]. ZnO 박막은 화학기상증착(Cheical Vapor Deposition; CVD), 스퍼터링

(Sputtering), 분자 빔 에피택시(Molecular Beam Epitaxy; MBE), 그리고 펄스레이저 증착 (pulsed laser deposition; PLD) 등 다양한 공정기술로 제작될 수 있다[6]. 본 연구에서는 Gun-type rf magnetron sputtering 공정기술을 이용하여 TCO 박막을 증착 하였다. Sputtering 은 물리적 기상증착 기술로서 막 두께가 균일하고 대면적화가 가능하며 증착시 증착물의 조성을 바꿀 수 있는 장점들을 가지고 있다. 또한 최근 주목받고 있는 평판디스플레이 호환 공정에서는 저온 공정이 대두되고 있다. 본 논문에서는 Sputtering 기술을 이용하여 AZO 박막을 제작하였고, 증착 조건변화에 따른 AZO 박막들의 구조적, 전기-광학적 특성을 연구 하였으며, 실험 결과로서 Sputtering 기술을 이용한 저온공정을 통해 우수한 특성을 갖는 투명전도막의 가능성을 제시하였고 이는 차후 ITO를 대신할 투명 전도성 산화막 임을 입증하였다.

2. 실 험

2.1 AZO 박막의 제작

시편 제작에 사용된 기판/코닝 글라스를 Acetone, Ethanol, Decorex, DI-water 순서로 각각 10분씩 초음파 세척기로 세정하고, N₂ 가스를 사용하여 1차 건조시킨 후 70°C 오븐에서 30분 동안 2차 건조하였다. 본 연구에서는 Gun-type rf magnetron sputtering 법을 이용하였다. 세척을 마친 기판은 스퍼터의 로드락 챔버를 이용하여 기판홀더에 장착되었다. 챔버 내의 타겟 홀더에는 순도 99.99%의 AZO 타겟(Zn:98 wt.%, Al₂O₃:2 wt.%)을 설치하였고, 초기 공정 압력은 2×10^{-6} [torr]의 고진공을 유지하였다. 공정중

* 정 회 원 : 인하대학교 전기공학과 박사과정
** 정 회 원 : 전자부품연구원 선임연구원
*** 비 회 원 : 인하대학교 생명화학공학부 교수 · 공박
† 교신저자, 정회원 : 인하대학교 전기공학부 부교수 · 공박
E-mail : Shinsensor@inha.ac.kr
접수일자 : 2009년 8월 17일
최종완료 : 2009년 8월 24일

기판과 타겟의 거리는 62mm로 유지하였고 Power는 80[W]로 고정하였으며, 모든 TCO 박막의 두께는 200nm로 하였다. 샘플은 Type-A 와 Type-B로 나누어 제작 하였다. Type-A 는 Ar 50sccm에서 기판 온도를 변화시켜 제작하였고 Type-B는 Ar 50sccm과 O₂ 5sccm에서 기판 온도를 변화시켜 제작하였다. 제작된 샘플은 각각 구조적, 전기적, 광학적 특성을 비교 분석 하였다.

2.2 AZO 박막의 측정

AZO 박막의 두께는 SEM을 사용하여 측정하였고, 표면 형태와 거칠기는 AFM (Atomic Force Microscopy)을 사용하여 측정하였으며, 성장방향과 결정구조는 XRD (X-Ray Diffraction)를 사용하여 측정하였다. 광학적 특성을 관찰하기 위해 UV/Visible Spectroscopy를 사용하여 200-800 nm의 가시광선 파장범위에서 투과도 특성을 측정하였다. 전기적 특성을 관찰하기 위해 면저항 측정 장치를 이용하여 면저항, 전기 전도도, 저항을 측정하였고, 또한 비저항, 캐리어 농도, 그리고 홀 이동도는 Van der Pauw법을 적용한 Hall effect measurement system (ECOPIA HMS-3000)을 사용하여 실온에서 측정하였다. 박막의 일함수를 Kelvin probe microscopy를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 AZO 박막의 구조적 특성

그림 1은 Type-A 샘플에 관한 XRD 분석 결과로서 기판 온도를 23°C, 100°C, 200°C, 300°C로 각각 변화시켜 제작된 AZO 박막의 XRD 패턴과 반폭치(Full Width Half Maximum, FWHM)을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 제작된 AZO 박막의 우수한 c-축 배향성을 확인할 수 있었다. 공정 변수가 각각 다른 AZO 박막간의 배향성과 결정성의 정확한 비교는 통상적인 ZnO의 회절각 2θ=34.45° (002) 피크와 FWHM을 조사하여 수행하였다. AZO 박막의 배향성을 조사한 결과, 기판온도 100°C 에서 강한 (002) 피크를 나타내었다. 이것은 기판온도의 박막 성장에 대한 2가지 영향으로 생각할 수 있다. 첫째는 기판온도의 증가는 표면에서 아연과 산소가 각각 1:1의 비율로 결합하기에 필요한 에너지를 열에너지의 형태로 충분히 제공하며, 따라서 형성하는 ZnO 박막의 조성은 고온에서 조성비가 잘 맞게 되고, 둘째로 기판온도를 증가시킬 경우 열에너지의 공급으로 인해 주위의 산소와 반응을 촉진시키게 되어 증착 속도가 증가하게 된다[7]. 또한 (002) 피크에 대한 2θ의 FWHM가 감소하는 것도 확인할 수 있었다. 이것은 성장된 AZO 박막이 기판면과 수직방향인 c-축 배향성을 나타내며 육방정계 울자이트(hexagonal wurtzite) 결정구조를 나타낸다. 또한 FWHM는 특정방향의 결정성에 대해 반비례하므로 아래 그림에서와 같이 23°C~100°C 까지 온도의 증가에 따라 결정성이 증가되지만 100°C~300°C 사이에서의 결정성은 다시 약간 감소한다는 사실도 확인하였다. 이러한 결과는 산소분자와 결합하는 아연 분자의 양이 증가하더라도 휘발되는 아연분자가 많아지게 되므로 결정성이 감소하는 것으로 생각할 수 있다.

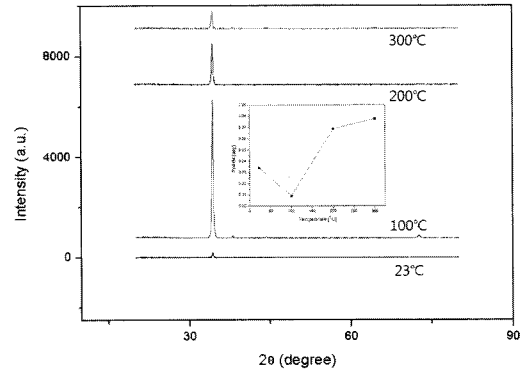


그림 1 Type-A의 기판온도의 변화에 따라 성장된 AZO 박막의 XRD 패턴과 기판온도의 변화에 따른 FWHM 곡선.

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the AZO thin films grown at different substrate temperatures of Type-A and the FWHM as a function of substrate temperature.

그림 2는 Type-B의 샘플에 관한 XRD에 관한 분석 결과로서 기판온도를 23°C, 100°C, 200°C, 300°C로 각각 변화시켜 제작된 XRD패턴과 반폭치를 나타내었다. 박막의 XRD 패턴은 기판온도에 의해 다양한 (002) 피크가 관찰되었다. Type-A와 비교 했을때 같은 온도에서 더 높은 c-축 배향성을 확인할 수 있었다. (002) 피크에 대한 2θ의 FWHM은 다양한 변화를 보였다. 기판온도 100°C에서 높은 결정성을 반폭치와 XRD패턴을 통해 확인할 수 있었다. 결과적으로 100°C의 온도가 AZO 박막 성장의 최적 기판 온도임을 확인하였다.

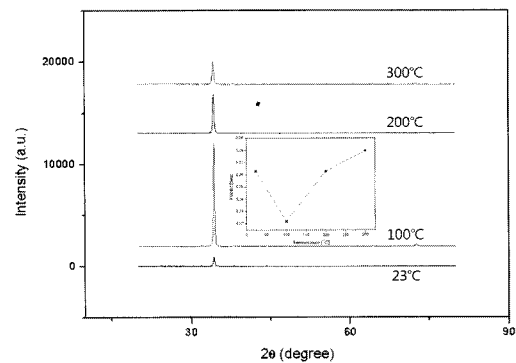


그림 2 Type-B의 기판온도의 변화에 따라 성장된 AZO 박막의 XRD 패턴과 기판온도의 변화에 따른 FWHM 곡선.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the AZO thin films grown at different substrate temperatures of Type-A and the FWHM as a function of substrate temperature.

AFM 측정을 통해 AZO 박막의 표면형태와 표면 거칠기를 관찰하였다. 그림 3은 Type-A의 기판온도의 변화에 따른 3D-AFM 이미지이다. 이미지 안에 기판온도에 따라 변화되는 RMS 값을 삽입하였다. 여기서 주목할 부분은 AZO 박막의 표면 거칠기가 온도에 따라 변화하였고 그중 100°C에서 가장 낮은 값을 확인하였다. 또한 그림 2에서 FWHM의 값과 결정크기와도 관련이 있는 것을 확인할 수 있었다.

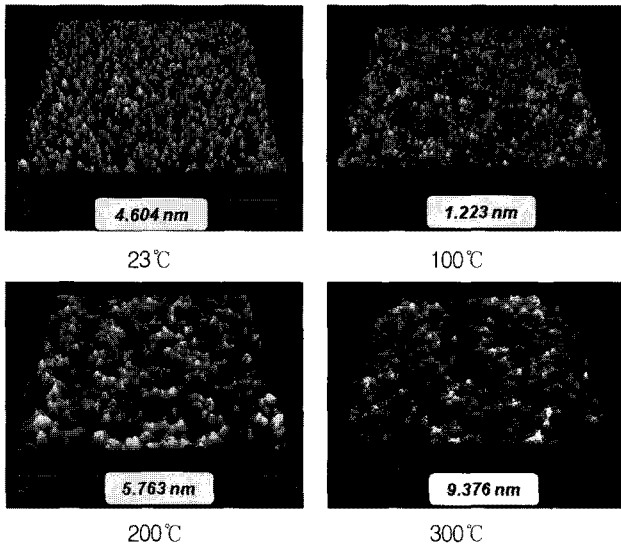


그림 3 Type-A의 기판온도의 변화에 따른 AZO 박막의 AFM 이미지; (a) 23°C; (b) 100°C; (c) 200°C; (d) 300°C;

Fig. 3 AFM images of the AZO thin films as a function of substrate temperature with Type-A; (a) 23°C; (b) 100°C; (c) 200°C; (d) 300°C;

그림 4는 Type-B의 기판온도의 변화에 따른 3D-AFM 이미지이다. 모든 샘플의 표면 거칠기는 큰 변화 없이 대부분 비교적 낮은 표면 거칠기를 보였다. 특히 100°C에서 낮은 표면 거칠기를 확인할 수 있었다. 이러한 낮은 표면 거칠기는 향후 반도체 소자 제작에 있어 소자 성능향상에 크게 기여를 할 것으로 판단된다.

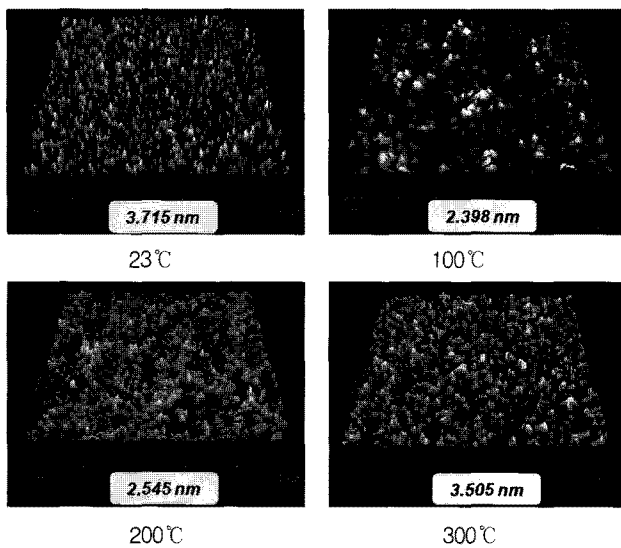


그림 4 Type-B의 기판온도의 변화에 따른 AZO 박막의 AFM 이미지; (a) 23°C; (b) 100°C; (c) 200°C; (d) 300°C;

Fig. 4 AFM images of the AZO thin films as a function of substrate temperature with Type-B; (a) 23°C; (b) 100°C; (c) 200°C; (d) 300°C;

3.2 AZO 박막의 광학적 특성

그림 5는 AZO 박막의 광학 특성을 나타낸 것으로 가시광선 파장범위에서 투과율을 측정하였다. 기판 온도변화에 따른 대부분의 AZO 박막은 평균 90% 이상의 높은 투과율을 보였다.

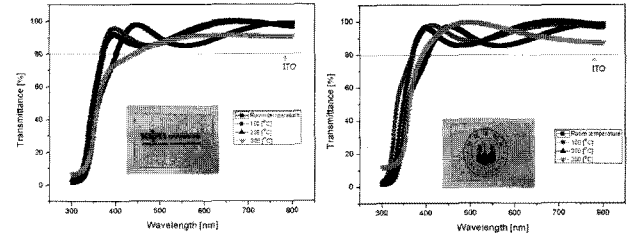


그림 5 Al:ZnO 박막의 가시광 영역에서의 광투과율: Type-A(왼쪽), Type-B (오른쪽).

삽입된 사진은 30mm×30mm 코닝글래스 위에 성장된 Al:ZnO 박막.

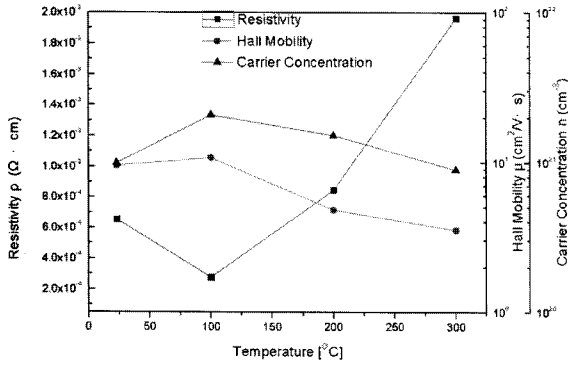
Fig. 5 Optical transmittance in visible region of the Al:ZnO thin films: Type-A(left), Type-B (right).

The inset shows a photograph of the Al:ZnO thin film grown on 30mm×30mm Corning glass substrate.

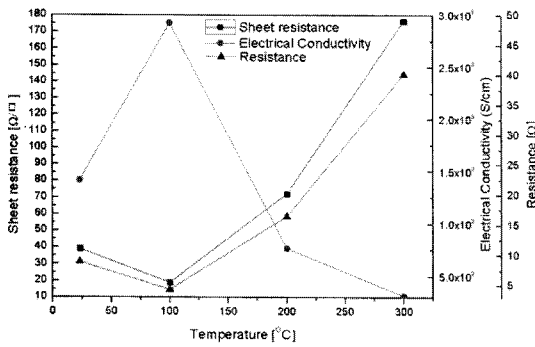
3.3 AZO 박막의 전기적 특성

AZO 박막의 비저항, 캐리어 농도 및 홀 이동도와 같은 전기적 성질을 Van der Pauw 법을 적용한 Hall Effect Measurement System을 사용하여 실온에서 측정하였고 면저항, 전기 전도도, 저항을 면저항 측정장치를 이용하여 측정하였다. 그림 6(a)에 Type-A의 온도변화에 의해 성장된 AZO 박막의 비저항, 캐리어 농도 및 홀 이동도를 나타내었다. 그림 6(b)는 Type-A에서 기판온도의 변화에 의해 성장된 AZO 박막의 면저항, 전기전도도, 저항 특성을 나타내었다. 비저항의 경우 100°C까지 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 비저항의 감소는 결정 크기에 의한 결정립계 산란(Grain Boundary Scattering)의 영향으로 생각된다. 그러나 100°C 이후부터 다시 증가하는 경향성을 보였다. 그 이유는 기판온도의 증가와 함께 세척 후에도 기판 표면에 남아 있던 불순물의 증가와 이온화된 불순물과의 산란 때문으로 생각된다[8-9]. 가장 우수한 전기적 특성을 보이는 AZO 박막의 경우 (비저항 : $2.771 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 캐리어 농도 : $2.085 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 홀 이동도 : $10.81 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)을 확인할 수 있었다.

그림 7은 Type-B의 온도변화에 따라 성장된 AZO 박막의 전기적 특성을 나타내었다. Type-A와 비슷한 경향성을 보이지만 Type-B의 전기적 특성이 더 우수한 것을 확인할 수 있다. 이는 AZO 박막의 산소공공의 변화 때문으로 생각된다. 산소분위기 가스의 주입은 증착된 박막내의 산소공공을 증가시켜 자유전자수의 증가로 인한 낮은 비저항의 결과를 나타낸다. 또한 그림을 통해 비저항의 감소 및 증가에 따라



(a)

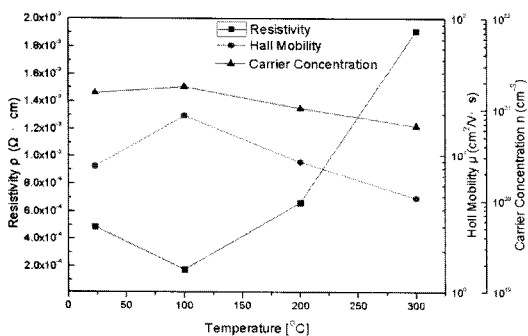


(b)

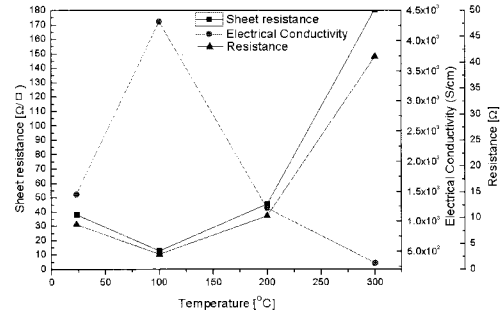
그림 6 Type-A의 기판 온도변화에 따른 전기적 특성 (a) 비저항, 홀 이동도, 캐리어 농도변화 (b) 면저항, 전기 전도도, 저항의 변화

Fig. 6 Electrical properties as a function of the substrate temperature with Type-A (a) Variation of the carrier concentration, resistivity, and hall mobility (b) Variation of the sheet resistance, electrical conductivity, resistance.

홀 이동도와 캐리어 농도의 변화를 확인할 수 있다. 여기서 가장 우수한 전기적 특성을 보이는 AZO 박막의 경우 (비저항 : $1.763 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 캐리어 농도 : $1.801 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 홀 이동도 : $19.66 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)의 대단히 우수한 TCO 특성을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)

그림 7 Type-B의 기판 온도변화에 따른 전기적 특성 (a) 비저항, 홀 이동도, 캐리어 농도변화 (b) 면저항, 전기 전도도, 저항의 변화

Fig. 7 Electrical properties as a function of the substrate temperature with Type-B (a) Variation of the carrier concentration, resistivity, and hall mobility (b) Variation of the sheet resistance, electrical conductivity, resistance.

그림 8은 Type-A와 Type-B의 온도변화에 따라 성장된 AZO 박막의 일함수를 Kelvin probe를 이용하여 측정된 결과를 나타내었다. 이는 기존 상업용 TCO 인 ITO의 일함수 4.9eV ~ 5.2eV 와 유사한 일함수 값을 갖는 것을 알 수 있다.

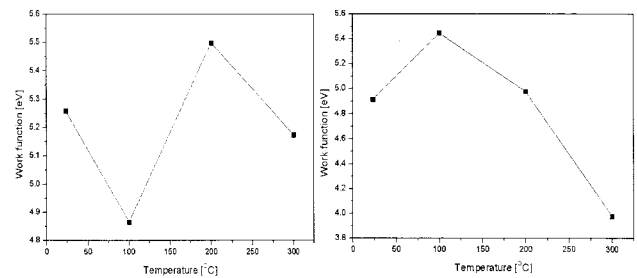


그림 8 Type-A(왼쪽)와 Type-B(오른쪽) 온도변화에 따른 일함수의 변화

Fig. 8 Variation of the work function:(left) as a function of sample type-A, (right) as a function of sample type-B.

4. 결론

본 연구에서는 Gun-type rf magnetron sputtering 법을 이용하여 AZO 박막을 Type-A와 Type-B의 온도변화에 따라 성장시켜 구조적, 전기적, 광학적 특성들을 조사하였다. XRD 측정 결과 (002) 피크가 뚜렷하였고, c-축 배향성을 가진 육방정계 울자이트 (hexagonal wurtzite) 결정구조를 나타냈다. 또한 반폭치를 통해 100°C의 기판온도에서 가장 큰 결정크기를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다. 표면형태와

표면 거칠기를 관찰하기 위한 AFM 이미지를 통해 대부분의 박막이 낮은 표면 거칠기를 갖는다는 사실을 확인할 수 있었고, 특히 100°C에서 증착된 박막의 표면 거칠기가 평균 2nm 라는 것을 확인하였다. 이는 향후 반도체 소자에 쓰일 경우 소자 성능향상에 크게 기여할 것으로 판단된다. 또한 Type-B의 기판온도 변화에 따라 증착된 AZO 박막의 경우 100°C에서 (비저항 : $1.763 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 캐리어 농도 : $1.801 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 홀 이동도 : $19.66 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)의 대단히 우수한 전기적 특성을 확인할 수 있었다. AZO 박막은 일함수 측정결과 ITO와 비슷한 일함수 값을 갖으며, 우수한 광학적 특성(가시광선 파장범위에서 90% 이상의 투과도)을 나타내었다. 이 연구를 통해 스퍼터링 기술을 이용해 증착된 AZO 박막은 기존의 ITO를 대체할 수 있는 TCO 로서 가능성을 확인하였고, 향후 저온 공정이 요구되는 평판디스플레이 공정으로 응용 가능성이 충분할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 지정 인하대학교 열플라즈마 환경기술연구센터의 2009년도 지원 및 전자부품연구원 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

[1] 김봉석, 김용권, 김용성, "Al Doped ZnO 박막의 열처리 에 따른 태양 전지용 투명전도막 특성", Journal of the Korean Ceramic Society, 9호, 제 43권, pp. 532-536, 2006. 9.

[2] Simon L. King., J.G.E. Gardeniers., "Pulsed-laser deposited ZnO for device applications.", Applied surface science, vol. 96-98, pp. 811-818, April 1996.

[3] Y.L. Liu., Y.C. Liu., "Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO films grown by cathodic electrodeposition on Si substrates", Applied physics B, vol. 322, no. 1, pp. 31-36(6), September 2000.

[4] Xuhu.Yu., et al., "Thickness dependence of properties of ZnO:Ga films deposited by rf magnetron sputtering", Appl.Surf.sci, vol. 245, pp. 310-315, May 2005.

[5] R.J.Hong., et al., "Studies on ZnO:Al thin films deposited by in-line reactive mid-frequency magnetron sputtering", Appl.Surf.Sci, vol. 207, pp. 341-350, February 2003.

[6] Zhai. Jiwei, Zhang Liangying., "The dielectric properties and optical propagation loss of c-axis oriented ZnO thin films deposited by sol gel process," Ceramics international, vol. 26, no. 8, pp.

883-885(3), September 2000.

[7] 김영진, 권오준, "고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 제조한 ZnO박막의 기판에 따른 효과", 센서학회지, 제 5권, 제 6호, PP. 66-73, 1996. 9.

[8] T.Minami., H.Sato., K.Ohashi., T. Tomofuji and S. Takata., " Conduction mechanism of highly conductive and transparent zinc oxide thin films prepared by magnetron sputtering", J. Crystal Growth, vol. 117, pp 370-374, February 1992.

[9] Sang-Moo PARK., Tomoaki Ikegami., Kenji Ebihara., Paik-Kyun Shin., "Structure and properties of transparent conductive doped ZnO films by pulsed laser deposition", applied surface science, vol. 253, pp. 1522-1527, April 2006.

저 자 소 개



노 임 준 (魯 林 俊)

1979년 1월 3일생. 2006년 명지대학교 전기공학과 졸업(공학사). 2008년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 2008년~현재 동 대학원 전기공학과 박사과정
 Tel : 032-860-7393
 Fax : 032-863-5822
 E-mail : oknhij@hotmail.com



김 성 현 (金 成 鉉)

1974년 9월 25일생. 1997년 서울시립대학교 제어계측공학과 졸업(공학사). 2000년 동대학원 제어계측공학과 졸업(공학석사). 2000년~2002년 미래로시스템. 2002년~현재 전자부품연구원 선임연구원
 Tel : 031-789-7462
 Fax : 031-789-7469
 E-mail : shkim@keti.re.kr



박 동 화 (朴 東 化)

1954년 12월 24일생. 1977년 인하대학교 화학공학과 졸업(공학사). 1985년 동경공업대학 화학공학과 대학원 졸업(공학석사). 1988년 동경공업대학 화학공학과 대학원 졸업(공학박사). 1998년~현재 환경관리공단 평가심의위원. 1991년~2001년 수도권 매립지 관리공단 자문위원. 1992년~1993년 University of Minnesota 연구교수. 1996년~1998년 한국 화학 공학회 편집위원. 1990년~현재 인하대학교 생명화학공학부 조교수/부교수/교수, 2005년~현재 지식경제부지정 지역혁신센터(RIC) 열플라즈마환경기술센터 센터장
Tel : 032-860-7468
Fax : 032-876-8970
E-mail : dwpark@inha.ac.kr



신 백 균 (申 白 均)

1966년 12월 06일생. 1990년 인하대학교 전기공학과 졸업(공학사). 1992년 인하대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 2000년 Univ. Erlangen-Nuernberg(독일) 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 2004년~현재 인하대학교 전기공학부 조교수/부교수, 2008년~현재 인하대학교 IT공과대학 부학장. 2008년~2009년 한국조명·전기설비학회 평의원
Tel : 032-860-7393
Fax : 032-863-5822
E-mail : shinsensor@inha.ac.kr