

PDP 투명전극의 응용을 위한 ZnO:Al 박막의 제작 및 평가

박강일, 김병섭, 김현수, 임동건, 박기엽*, 이세종, 곽동주
경성대학교, 부산정보대학*

Properties of ZnO:Al Transparent Conducting Films for PDP

Kang-il Park, Byung-Sub Kim, Dong-Gun Lim, Gi-Yub Park*, Se-Jong Lee, Dong-Joo Kwak
Kyungseung Univ, Busan Info-Tech College*

Abstract - Al doped Zinc Oxide(ZnO:Al) films, which is widely used as a transparent conductor in optoelectronic devices such as solar cell, plasma display panel, thermal heater, and other sensors, were prepared by using the capacitively coupled DC magnetron sputtering method.

The influence of the substrate temperature, working gas pressure and deposition time on the electrical, optical and morphological properties were investigated experimentally.

ZnO:Al films with the optimum growth conditions of working gas pressure and substrate temperature showed resistivity of $9.64 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ and transmittance of 90.02% for a film 860nm thick in the wavelength range of the visible spectrum.

1. 서 론

투명전도막은 높은 전기전도 특성과 400~800nm 파장의 가시광 영역에 대한 광 투과율이 우수한 막을 말한다. 이 투명전도막은 1907년 Badeker가 Sputtering 법으로 제작한 Cd 산화막에서 출발하여 그 이후 산업과 과학의 발달과 함께 저항률이 $1 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 이하, 가시광 영역에서 90% 이상의 투과율을 갖는 고품질의 투명전도막의 필요성이 요구되고 있다.

일반적으로 투명전도막을 증착시키는 방법으로는 CVD, sputtering, ion plating, 등이 있으며, 이 중에서 sputtering법은 대형화 공정이 용이하고, 내오염성이 우수하며 치밀하고 부착력이 강한 박막을 얻을 수 있다. 투명전도막의 증착에 이용되는 sputtering법은 금속 타겟에 적정농도의 산소를 도입하는 reactive sputtering 법과 반도체 산화물 타겟을 이용하는 방법이 있다. 금속 타겟을 이용하는 reactive sputtering법은 일반적으로 우수한 특성의 막을 얻을 수 있으나 재현성과 박막형성의 메카니즘이 명확하지 못하다. 반도체 산화물을 이용하는 방법으로는 SnO₂, ITO, CdO, ZnO 등의 재료가 주로 이용된다. 한편 투명전도막은 태양전지, 각종 평판 디스플레이, 가스센서 등의 다양한 분야에서 이용되고 있으며 현재 낮은 저항율을 장점으로 가지는 ITO 가 널리 이용되고 있으나, ZnO 는 환원성 분위기에 대한 내성, 가시광 영역에서의 높은 광 투과율과 저렴한 가격으로 ITO 박막에 비교될만한 투명전도막의 재료로 주목받고 있다. ZnO 는 비화학양론적 결합구조, 넓은 band gap, 광학적 투광성 그리고 큰 압전상수 등의 특성으로 인하여 가스 센서, micro-actuators, 투명전도막 등으로 응용되고 있으며, 이러한 다양한 응용에 있어 서로 다른 요구 조건에 의해 ZnO 박막의 결정성, 광학적 특성 그리고 전기적 특성에 미치는 증착 조건에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

본 연구에서는 PDP 투명전극의 응용을 위한 ZnO 박

막을 제작, 평가하였다. 우수한 저항특성을 얻기 위하여 Al 불순물을 도핑한 타겟으로 DC magnetron sputtering법을 적용하였으며, 가시광 영역에서의 높은 광 투과율과 낮은 저항률을 얻기 위하여 공정조건의 최적화를 추구하였다.

2. 본 론

2.1 실험장치 및 박막 제조 조건

진공조는 SUS304로 직경 270 mm, 높이 450 mm의 직원통의 형태이며, 방전중 진공조 내의 온도 상승을 억제하기 위하여 진공조를 수냉벽으로 하였다. 진공조는 로터리 펌프(Rotary Pump)와 유확산 펌프(Oil Diffusion Pump)를 사용하여 초기진공을 약 10^{-6} torr까지 배기한 후, Mass Flow Controller (YOUNGSIN ENC, GFC-103)로 아르곤가스를 주입하여 원하는 압력을 조절하였다. 동작 가스로는 순도 99.999 %의 아르곤 가스를 사용하였으며, 동작압력은 1~20 mtorr의 범위였다. 전극의 구조는 평판형 마그네트론 방식 이었고, 박막 제작 실험을 위해 사용된 ZnO:Al 타겟(Super Conductor Materials, USA)은 순도 99.9 %, 직경 3인치, 두께 1/4인치, ZnO와 Al₂O₃는 각각 98:2 wt. %로 제작되었다. 전극 간격은 예비실험을 통하여 안정된 글로우 방전 플라즈마의 형성과 우수한 막 특성을 보인 5cm로 고정하였다. 표 1은 박막의 제조조건을 나타내었다.

표 1. 박막제조 조건

Target	ZnO:Al (3인치 ϕ \times 1/4인치T)
Substrate	Corning glass 1737 (10mm \times 20mm \times 5mm)
Target-Substrate distance	50mm
Substrate temperature	RT, 100, 200, 300, 400 $^{\circ}$ C
Sputter gas	Ar (99.999%)
Sputter gas pressure	1, 5, 10, 15, 20, mTorr
Presputtering time	Upper 10min
Sputtering time	20~30min
DC power	40W

기판으로는 코닝글래스 1737을 유기세척법으로 세척하여 사용하였고, 전력해석기(Voltech, PM3300)를 통하여 공급전력을 고정하였다. 또한, 제작된 ZnO:Al박막은 4-point probe(CMT-ST1000), α -step

(DEKTAK 3030), X-ray diffractometer (Rigaku Co., D/max 2100H, Japan), UV spectrophotometer (Hitachi Co. U-3000, Japan) 등의 장비를 사용하여 각각의 특성을 측정하고 평가하였다. α -step을 사용하여 가스 압력 등의 조건에 따른 ZnO:Al 박막의 두께 및 증착률을 조사하였으며, X-ray diffractometer로 기판 온도와 가스 압력에 따른 결정성 및 결정 방향을 조사하기 위하여 20°~80°의 범위의 회절각(2θ)에서 X선 회절분석을 하였다. 전기 비저항은 4-point probe법을 이용하여 측정하였으며, 광 투과도 및 광 흡수도 등과 같은 광 특성을 측정하기 위하여 UV spectrophotometer로 가시광선 영역인 400 nm에서 800 nm의 파장 범위까지 측정하였다.

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 전기적 특성

그림 1은 공급전력 40W, 기판온도 400°C에서 증착된 박막의 동작압력과 전기저항률의 관계를 나타내었다.

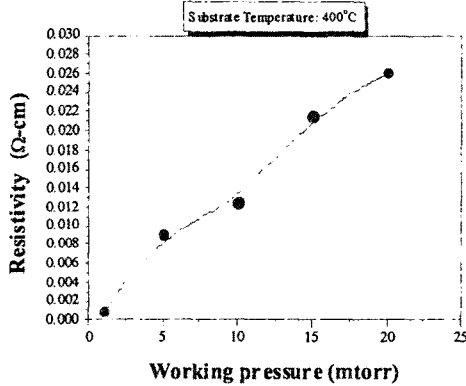


그림 1. 동작압력에 따른 저항률

그림으로부터 박막의 저항특성은 동작압력이 20mtorr에서 1mtorr로 감소할수록 저항률이 $261.15 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 에서 $9.64 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 로 감소하는 것을 알 수 있다. 동작압력의 감소에 따라 저항률이 감소하는 것은 일반적으로 박막 형성시 동작 가스의 압력이 감소함에 따라 방출된 스퍼터 원자가 기체입자에 산란될 확률이 감소하게되어 증착률이 증가하게 되고, ZnO 박막은 높은 증착률로 인하여 스퍼터 입자들이 적당한 위치를 찾기 전에 성막이 이루어지고, 비화학양론적인 조성을 갖게되어 이로 인한 캐리어의 발생으로 저항률이 감소하는 것으로 사료된다.

그림 2는 공급전력 40W, 동작압력 1mtorr에서 ZnO 박막의 기판온도와 전기저항률의 관계를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 기판온도가 RT에서 400°C로 증가함에 따라 박막의 저항률은 $425.38 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 에서 $9.64 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 로 감소하였다. 기판온도의 상승에 따라 저항률이 감소하는 것은 기판온도의 증가에 따라 입자의 확산이 용이해져 확산속도가 증가함으로써 결정입자가 성장하고 결정화의 진행에 따라 이동도가 증가한 것으로 생각되며, 또한 기판 온도의 증가에 따라 결합에너지가 낮은 산소원자가 우선적으로 재스퍼터되어 기판에서 박막을 Zn과잉 상태로 촉진시켜 산소결핍 등의 결함이 증가하여 저항률이 감소한 것으로 생각된다. 가장 낮은 저항률은 기판온도 400°C, 동작압력 1mtorr에서 $9.64 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 였다.

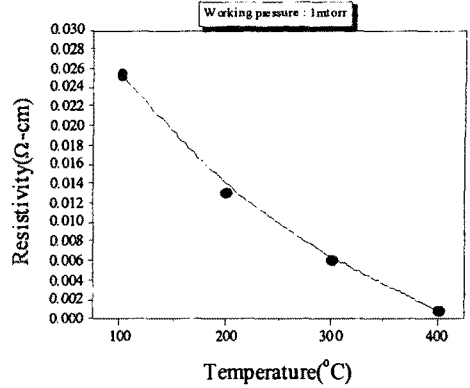


그림 2. 기판온도에 따른 저항률

2.2.2 광학적 특성

일반적으로 ZnO 박막의 광 투과율은 박막의 두께와 밀접한 관계를 가지고 있어 박막의 두께가 증가할수록 광 흡수 및 막 표면에서의 산란과 반사로 인하여 투과율은 감소하며, 다른 증착조건에 의해서는 크게 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다.

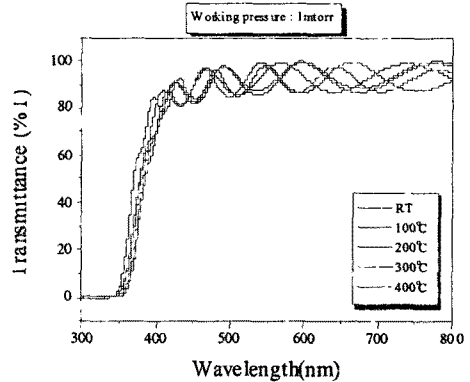


그림 3. 기판온도에 따른 광 투과도 스펙트럼.

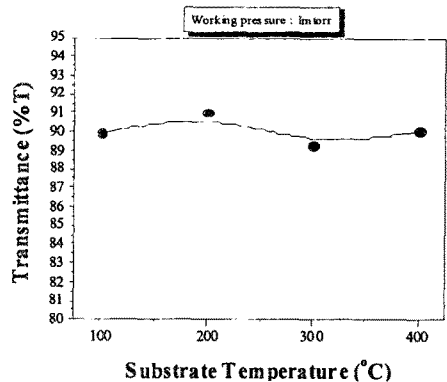


그림 4. 기판온도에 따른 광 투과율

이러한 특성은 ZnO가 약 3.2eV의 energy gap을 갖

는 direct band gap semiconductor이기 때문인 것으로 알려져 있다.

그림 3과 그림 4는 각각 기판온도에 따른 광 투과도 스펙트럼과 평균 광 투과율을 나타내었다. 그림에서와 같이 자외선 영역에서 optical edge 가 유사하게 나타났고, 기판온도와 동작압력의 증착조건과는 무관하게 400~800nm 영역의 가시광 영역에서 평균 90% 정도의 투과율을 보이는 일반적으로 알려진 특성과 일치하였다. 저항률이 가장 우수한 증착조건에서의 광 투과율은 90.02% 였다.

2.2.2 결정성

그림 5는 공급전력 40W, 기판온도 400°C에서 동작압력에 따른 ZnO박막의 X선 회절 분석의 결과를 나타내었다.

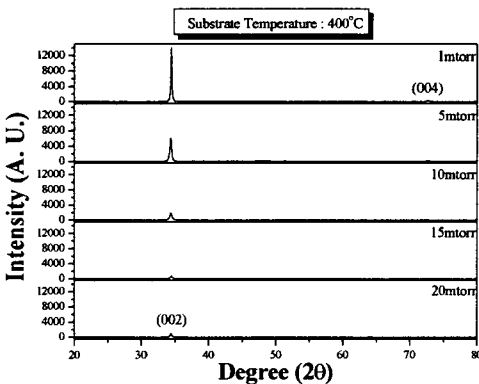


그림 5. 동작압력에 따른 X-ray 회절 패턴.

그림에서 알 수 있듯이 1~20mtorr의 범위에서는 동작압력에 관계없이 (002)면의 우선배향성을 보여주며, (002)회절 피크에서의 2θ 값은 standard ZnO crystal(34.45°)과 거의 일치하였다. 동작압력이 감소할수록 (002)배향이 강하게 주배향면으로 성장하며, 이것은 압력이 감소할수록 방출된 스퍼터 원자가 가스 입자에 산란될 확률이 감소하여 평균자유행정이 길어지게 됨으로써 원자의 에너지가 커진 결과로 생각된다.

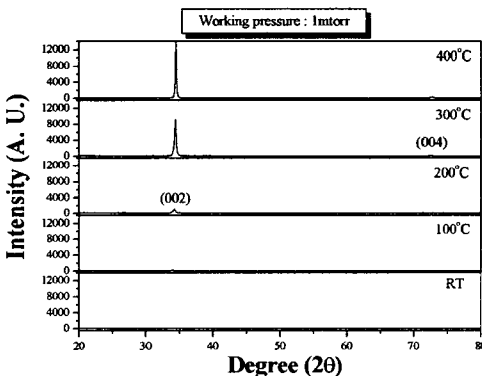


그림 6. 기판온도에 따른 X-ray 회절 패턴

한편, 그림 6은 기판온도에 따른 회절 피크를 나타낸 것으로 (002)면은 200~400°C 사이에 형성되어 성장하

는 경향을 보인다. 이것은 기판온도가 상승할수록 원자의 확산속도가 증가하여 확산이 용이해져 박막의 결정화가 촉진되거나 결정입자가 활발히 성장한 것으로 생각되며, 이를 FWHM의 식이 뒷받침해준다. 그림 6에서 알 수 있듯이 기판온도가 올라갈수록 FWHM의 값은 감소하는 경향을 보인다.

$$t = 0.9 \frac{\lambda}{B \cos \theta_B}$$

(t : 결정립 크기 B : FWHM)

이 식은 결정립 크기와 FWHM의 관계를 알 수 있는 Scherrer의 식으로 FWHM의 감소는 결정립의 크기를 증가시킴을 알 수 있다.

3. 결 론

본 연구에서는 PDP용 투명전극의 응용을 위한 ZnO:Al 박막을 DC magnetron sputtering법으로 제작, 평가하였다. 증착변수로 기판온도 및 동작압력을 변화시키며 유리기판에 제작한 ZnO:Al 박막의 결정성, 광학적 및 전기적 특성을 고찰하였고 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 기판온도 400°C, 동작압력 1mtorr에서 성장시킨 ZnO:Al 박막은 $9.64 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 의 저항률을 보였다.

(2) ZnO:Al 박막의 가시광 영역에서의 광 투과율은 기판온도와 동작압력의 증착조건과는 무관하게 평균 90% 정도의 우수한 특성을 나타내었고, 가장 낮은 저항률을 보인 증착조건에서 860nm의 두께로 성장시킨 ZnO:Al 박막의 광 투과율은 90.02%였다.

(3) ZnO:Al 박막의 X선 회절분석결과 (002)방향으로의 성장이 우수하였다. 기판온도의 상승과 동작압력의 감소에 따라 결정성이 개선되었으며 기판온도 400°C, 동작압력 1mtorr에서 강한 c축 배향성을 나타내었다.

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (R01-2002-00000342-0)지원으로 수행되었음.

(참 고 문 헌)

- [1] Brian Chapman, "Glow Discharge Process-sputtering and Plasma Etching", A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION.
- [2] Yasuhiro Igasaki, Hirokazu Kanma, " Argon gas pressure dependence of the properties of transparent conducting ZnO:Al films deposited on glass substrates", Applied Surface Science, 169-170, 508-511, 2001
- [3] 박용욱, 윤석진, 최지원, 김현재, 정형진, 박창엽, "RF 마그네트론 반응성 스퍼터링으로 제작된 ZnO/Glass 박막 특성", 한국전기전자재료학회, Vol.11, No.10, 833-841, 1998
- [4] 정운조, 조재철, 정용근, 유용택, "스퍼터링법에 의한 ZnO 투명전도막의 제작과 전기적 특성", 센서학회지, 제6권1호, 49-54, 1997
- [4] Woon-Jo Jeong, Gye-Choon Park, "Electrical and optical properties of ZnO thin film as a function of deposition parameters", Solar Energy Material & Solar Cells, 65, 37-45, 2001