

# 고분자 기판상에 제작한 Al 이 첨가된 ZnO 박막에 관한 연구

김경환, 조범진, 금민종\*

경원대학교, \*성균관대학교

## 초록

Preparing AZO thin films on the polymer substrate has been widely studied Because AZO thin film has the potential applications. In this study, we prepared AZO thin films on polyethersulfon (PES) at room temperature. The AZO thin films were prepared at O<sub>2</sub> gas flow rate of 0.05 and sputtering power of 100W with different film thickness by facing targets sputtering method. The electrical, optical and crystallographic properties of AZO thin films were measured by Hall Effect measurement system, UV/VIS spectrometer, SEM and XRD. From the results, we obtained AZO thin films with a low resistivity, a transmittance of over 80% and c-axis preferred orientation.

## 1. 서론

AZO 박막은 ZnO 박막에 3 개의 Al 을 도핑하여 낮은 비저항 특성을 갖도록 제작한 박막으로 낮은 원자재 가격과 우수한 투과율을 가지기 때문에 디스플레이 등에 많이 사용되는 ITO 를 대체할 수 있는 투명 전극으로 최근 많은 연구가 이루어지고 있다[1]. 또한, 최근 flexible 한 장치들에 대한 관심이 증가하면서 polymer 기판을 이용하여 AZO 박막을 제작하고 특성을 조사하는 연구들이 진행되고 있다[2]. polymer 기판은 휘어지고, 가볍고, 파손의 우려가 적은 특성을 가지고 있다. 그러나 polymer 기판은 열에 민감하기 때문에 glass 기판과는 달리 스퍼터 전력이나, 기판온도 등의 제약을 받는다. AZO 박막을 제작하는 방법으로는 화학기상증착법[3], 펄스레이저 증착법[4], 스퍼터링법들의 여러 방법이 있다. 그 중 스퍼터링 방법은 대량 생산을 할 수 있다는 장점 때문에 많이 사용되고 있다. 이러한 방법들은 대부분 일정한 온도 이상의 기판온도를 필요로 하거나 박막 증착 중 기판 온도가 상승하기 때문에 polymer 기판을 이용할 경우 기판의 손상이나, 변형이 우려된다.

본 실험에서는 종래의 스퍼터링 방법과는 다른 형태인 대향 타겟 스퍼터링(FTS) 방법을 사용하여 상온에서 polyethersulfon(PES)기판 상에 AZO 박막을 제작하였다[5, 6]. 제작된 박막은 기판의 손상이나 변형이 없었으며, 박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

초기 진공도는 로터리 펌프와 터보 펌프를 사용하여  $7 \times 10^{-7}$ Torr 를 유지하였으며, 타겟은 Zn(5N)과 ZnO:Al( $Al_2O_3$ :2wt%)을 사용하였다. 기판은 두께 200um 의 polyethersulfon(PES)를 사용하였으며, 초음파 세척기를 이용하여 증류수와 이소프로필알콜(IPA)에서 각각 10 분씩 세척을 한 후 오븐에서 130℃의 온도로 30 분간 건조하였다. AZO 박막은 상온에서 기판의 가열 없이 증착을 하였으며, 증착압력 1mTorr, 산소 가스 유량비 0.05 에서 100W 의 전력을 인가하였다. 이상의 조건을 표 1 에 정리하였다.

<표 1> AZO 박막의 증착 조건

Deposition parameter	Conditions	Deposition parameter	Conditions
Targets	Zn(5N), ZnO:Al( $Al_2O_3$ :2wt%)	Working gas pressure	1mTorr
Substrate	Polyethersulfon(PES)	$O_2$ gas flow rate( $O_2/O_2+Ar$ )	0.05
Target-target distance	100mm	Deposition time	10-50min
Target-substrate distance	100mm	Substrate temperature	R.T
Base pressure	$7 \times 10^{-7}$ Torr	Sputtering power	100 W

본 실험에서 사용된 PES 는 뛰어난 내열성(유리전이온도: 225℃)과 유연성, 높은 광투과도와 표면 평탄도, 광등방성 및 자기 소화성을 가지고 있다. PES 의 주요 물성을 표 2 에 정리하였다. 제작된 박막을 분석하기 위해 XRD thin film attachment(Rigaku), UV-VIS spectrometer(HP), Hall effect measurement system (ECOPIA),  $\alpha$ -step(Tencor), SEM(Hitachi)을 사용하여 박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성을 알아보았다.

## 3. 실험결과 및 고찰

그림 1 는 100nm - 500nm 의 두께로 제작된 AZO 박막의 XRD 패턴을 나타낸 그림이다. 제작된 모든 박막에서 (002)방향의 회절 피크가 관찰되었으며, 이는 기판에 수직 방향으로 박막이 성장됨을 나타낸다. AZO 박막의 두께가 증가할수록 (002)방향의 회절 피크의 크기가 증가하는 것을 볼 수 있다 이는 박막의 두께가 두꺼워질수록 결정성이 향상됨을 의미한다.

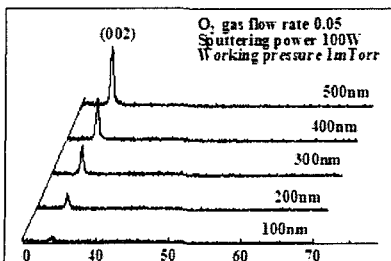


그림 1. 두께 변화에 따른 AZO 박막의 XRD 패턴

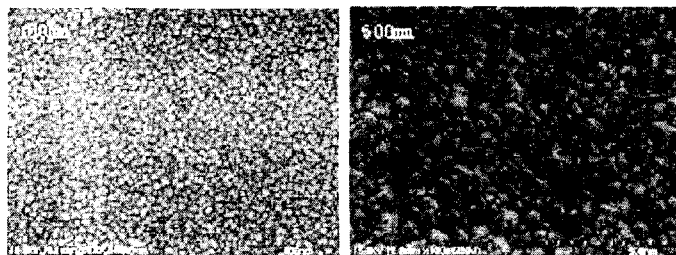


그림 2 AZO 박막의 표면 모습

그림 2 은 두께 100nm, 500nm 인 AZO 박막의 표면의 모습입니다. 두께 500nm 의 AZO 박막의 입자 크기가 더 큰 것을 확인 할 수 있다. 이는 그림 1 의 XRD 패턴과 잘 일치한다.

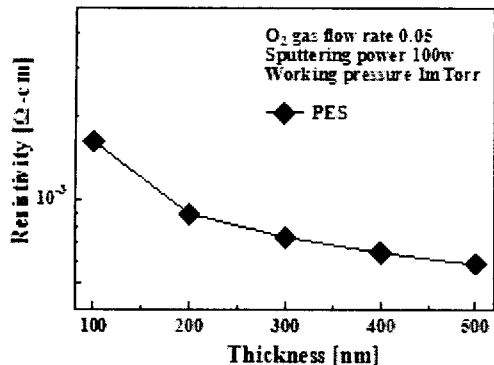


그림 3. 두께 변화에 따른 AZO 박막의 비저항

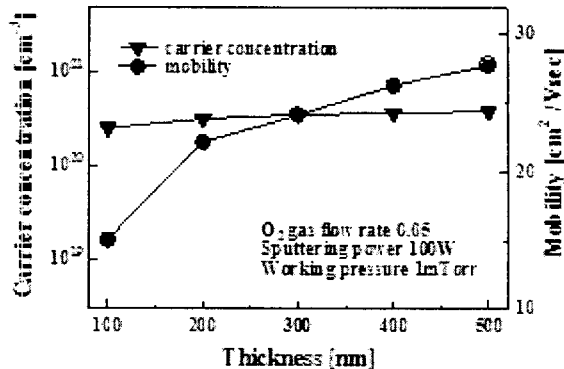
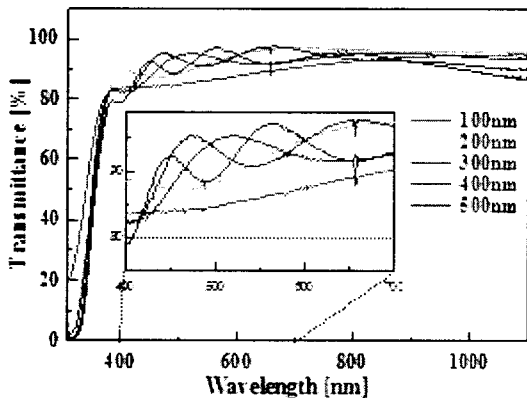


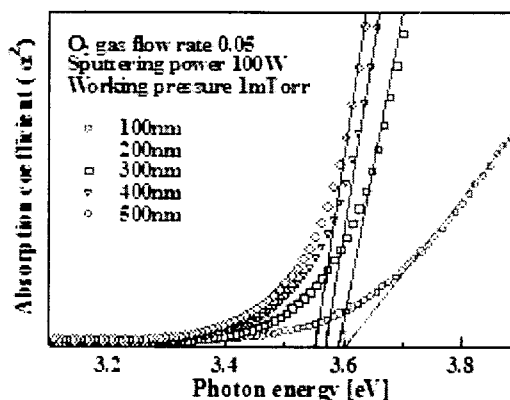
그림 4. 두께 변화에 따른 AZO 박막의 캐리어 농도 및 이동도

그림 3 은 두께 변화에 따라 제작된 AZO 박막의 비저항을 나타낸 그림이다. 비저항은 박막의 두께가 증가할수록 감소하여 두께 500nm 에서  $5.8 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  의 값을 얻을 수 있었다. 일반적으로 비저항은 캐리어 농도와 이동도에 영향을 받는다. 이 실험에서의 비저항의 감소 이유는 그림 1 의 XRD 패턴과 그림 2 의 SEM 사진에서 확인한 것같이 결정성이 증가하여 입자의 경계가 감소하게 되어 이동도가 증가하기 때문으로 생각된다[7]. 이를 확인하기 위해 AZO 박막의 캐리어 농도 및 이동도를 측정하였으며 그림 5 에 나타내었다.

그림 4 에서 두께가 증가할수록 캐리어 농도는  $3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  로 거의 일정하게 유지되었으나, 이동도는 증가하여 두께 500nm 에서  $27.7 \text{cm}^2/\text{Vsec}$  임을 알 수 있었다. 따라서 두께 증가에 따른 비저항이 감소하는 이유는 결정성이 향상됨에 따라 이동도가 증가하기 때문이다.



<그림 5> 두께 변화에 따른 AZO 박막의 투과율



<그림 6> AZO 박막의 흡수율 대 입사에너지

그림 5 는 두께에 따라 제작한 AZO 박막의 투과율을 나타낸 그림이다. 제작된 모든 박막은 두께에 상관없이 가시광 영역에서 80%이상의 투과율을 나타내었다. 두께 200nm 의 AZO 박막부터는 박막의 두께 효과에 의한 간섭 현상으로 투과 스펙트럼이 파동 모양으로 나타남을 알 수 있다[8].

그림 6 은 투과율로부터 계산한 흡수율 대 입사에너지 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 두께의 변화에 따라 밴드갭은 크게 차이를 나타내지 않았다. Burstein-Moss 이론[8]에 따르면 캐리어 농도 증가에 따라 밴드갭이 증가하는데 본 실험에서는 캐리어 농도의 변화가 거의 없기 때문에 밴드갭의 변화 역시 적은 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

대향 타겟 스퍼터링 방법을 사용하여 PES 기판 위에 AZO 박막을 상온에서 제작하였다. 증착 후 AZO 박막을 살펴본 결과 기판의 손상이나 변형은 보이지 않았다. 제작된 AZO 박막의 특성을 조사한 결과 모든 박막이 (002)방향의 회절 피크를 보여주었으며 이는 c 축 배향성을 가지고 있음을 의미한다. 비저항은 박막의 두께가 증가할수록 감소하여 두께 500nm 에서 가장 낮은 값  $5.8 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}$ 을 얻을 수 있었으며 이는 두께 증가에 따른 이동도의 증가가 원인이었다. AZO 박막의 투과율은 두께에 큰 상관없이 가시광 영역에서 80%이상의 값을 보여주었으며 간섭 효과에 의해 투과스펙트럼이 파동 모양을 나타내었다. 또한 밴드갭도 두께에 상관없이 대략 3.6eV 의 값을 나타내었다.

본 실험에서 대향 타겟 스퍼터링 방법을 사용하여 polymer 기판 위에 기판의 변형이나 손상 없이 우수한 특성을 가진 AZO 박막을 제작할 수 있었다.

#### 후기

이 논문은 2006 년도 두뇌 한국 21 사업에 의하여 지원 되었음.

#### 참고문헌

- [1] T. Minami, S. Suzuki, T. Miyata, "Transparent conduction impurity co-doped ZnO:Al thin films prepared by magnetron sputtering" , Thin Solid Films, Vol. 398-399, pp. 53, 2001
- [2] Z.L. Pei, X.B. Zhang, G.P. Zhang, J. Gong, C. Sun, R.F. Huang, L.S. Wen, "Transparent conductive ZnO:Al thin films deposited on flexible substrates prepared by direct current magnetron sputtering", Thin Solid Films, Vol. 497, pp. 20, 2006
- [3] J. Hu, and R.G. Gordon, "Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition", Journal of Applied Physics, Vol. 71, pp. 880, 1992
- [4] F.K. Shan, Y.S. Yu, "Optical properties of pure and Al doped ZnO thin films fabricated with plasma produced by excimer laser", Thin Solid Films, Vol. 435, pp. 174, 2003
- [5] K.H.Kim, M.J.Keum, "Thin Film Properties by Facing Targets Sputtering System" , Applied Surface Science Vol. 169-170, pp.410, 2001
- [6] J.S. Yang, M.J. Keum, K.H. Kim, "Preparation of transparent conductive thin films by facing targets sputtering system", Surface and Coating Technology, Vol.169-170, pp.575, 2003
- [7] B.Y.Oh, M.I.Jeong, D.S.Kim, W.Lee, J.M.Myoung, "Post-annealing of Al-doped ZnO films in hydrogen atmosphere", Journal of Crystal Growth, Vol. 281, pp.475, 2005
- [8] B.E. Sernelius, K.F. Berggren, Z.C. Jin, I. Hamberg, and C.G. Granqvist, "Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping", Physical Review B, Vol.37, pp.10244, 1988