

논문 21-11-4

전력비 변화에 따른 Au Multilayer 위에 증착한 GZOB 박막의 특성

Properties of the Various Power Ratio in GZOB/Au Multilayers

이종환¹, 유현규¹, 이규일¹, 이태용¹, 강현일¹, 김응권², 송준태^{1,a}
(Jong-Hwan Lee¹, Hyun-Kyu Yu¹, Kyu-Il Lee¹, Tae-Yong Lee¹, Hyun-Il Kang¹,
Eung-Kwon Kim², and Joon-Tae Song^{1,a})

Abstract

We investigated the effects of power ratio on the electrical and optical properties of Au based Ga-, B- codoped ZnO(GZOB) thin films. GZOB thin films were deposited on Au based poly carbonate(PC) substrate with various power in the range from 60 to 120 W by DC magnetron sputtering. In the result, GZOB films at 100 W exhibited a low resistivity value of $1.12 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$, and a visible transmission of 80 % with a thickness of 300 nm. This result indicated that the addition of Ga and B in ZnO films leads to the improvement of conductivity and transparent. From the result, we can confirm the possibility of the application as transparent conductive electrodes.

Key Words : GZOB, Multilayer, Au, DC magnetron sputtering, Power ratio

1. 서론

최근 LCD(liquid crystal display), PDP(plasma display panel), 유기 EL(electro-luminescence)을 중심으로 한 박막형 디스플레이 분야 및 태양전지 사업의 급속한 확대와 함께 투명전도막 재료에 대한 수요가 급증하고 있다[1]. 이러한 투명전도막 재료로는 지금까지 ITO(Indium Tin Oxide)가 주로 사용되어 왔으나 희소자원의 하나인 Indium의 원가상승에 기인하여 인듐을 포함하지 않는 새로운 투명전도막 연구가 활발히 진행되고 있다[2]. 그 중 가장 많이 연구되어 지고 있는 ZnO(Zinc Oxide) 화합물이다. ZnO는 II-VI족의 화합물 반도체로써 넓은 밴드갭(3.37 eV)과 400 nm에서 700 nm사이의 가시광 영역에서 80 %이상의 우수한 투과성을 지니고 있다[3]. 하지만 Un-doped ZnO는 대기중에 장시간 노출되었을 경우 산소의 영향으로 Zn 와 산소의 정량비가 변함에 따라 전기적 성

질의 변화가 발생하고 고온에서 안정하지 못한 단점으로 인해 III족의 원소 Al, Ga, B 등의 불순물 도핑을 하면 전기 전도도를 높이고 대기 중에서도 안정된 전기적 성질을 가진 ZnO 투명전도막에 관한 연구 결과들이 보고되고 있다[4-6]. Ga-doped ZnO(GZO)의 경우 많이 보고되지 않고 있지만 몇 가지 장점을 가지고 있다. 그 중 하나는 Ga이 다른 3족 원소에 비해 내산화성이 우수하다는 것이고 다른 하나는 불순물 주입 시 격자결함을 최소화시켜 고품질의 박막을 얻을 수 있다는 것이다. 하지만 GZO의 경우 구조적인 결함이나 열적 안정성에 문제가 있어 Boron을 주입하면 향상된다는 연구가 보고되고 있다[7].

기판의 경우 현재까지 유리기판이 많이 쓰이지만 유리 기판을 이용할 경우 무겁고 충격에도 매우 취약하다는 단점이 있다. 그래서 최근 유리 기판을 대체하는 것과 함께 소형 가정 기기 및 휴대 기기의 발달에 따른 경량화, 초박막화에 기인하여 가볍고 휘어짐이 가능한 Flexible 기판에 대한 연구가 많이 보고되고 있다. 하지만 PC(poly carbonate)와 같은 폴리머 기판은 열변형 온도가 매우 낮기 때문에 박막 증착 시 박막 특성의 향상을 위해 기판 온도를 높이는 것이 제한된다. 그래서 이와 같은 제한된 조건에서 성장시킨 불순물이

1. 성균관대학교 정보통신공학부
(경기도 수원시 장안구 천천동 300)
2. 특허청 정보통신 심사국
a. Corresponding Author : jtsong@ece.skku.ac.kr
접수일자 : 2008. 8. 8
1차 심사 : 2008. 10. 20
심사완료 : 2008. 10. 24

첨가된 ZnO 박막은 충분한 결정화가 이루어지지 않아서 높은 저항을 갖게 되어 투명전극으로서 활용이 불가능하다[8]. 이러한 단점을 개선하기 위하여 낮은 비저항을 갖는 금속 버퍼층을 이용한 연구가 진행되고 있다[9].

따라서 본 연구에서는 화학적 특성이 우수한 Au 버퍼층을 증착한 폴리카보네이트 (PC: polycarbonate) 기판 위에 구조적, 전기적인 특성을 향상시키고자 Boron을 0.2 wt% 도핑한 GZO (GZOB)를 이용하여 투명전도막을 제작하였다. GZOB 박막의 증착은 투명 전도막의 적용에 있어서 가장 적합한 조건을 얻기 위하여 전력을 달리하여 제조하였다. 전력은 60 W에서 120 W까지 20 W 단위로 제작하였으며 박막의 조건에 따라 전기적, 광학적 특성에 관하여 연구하였다.

2. 실험

투명전도막의 제작을 위해서 먼저 0.5 mm 두께의 폴리 카보네이트 기판을 전도성 향상을 위해 버퍼층으로 화학적 안정성이 뛰어난 Au를 50 Å 정도의 두께로 증착하여 준비하였다. 타겟으로는 Ga 2.0 wt%, B 0.2 wt% 도핑한 ZnO를 DC sputtering 방법을 이용하여 증착했다. 증착 중 기판의 변형을 방지하기 위하여 온도는 상온에서 증착하였으며 약 200 nm의 동일한 두께로 GZOB 박막을 60 W에서 120 W까지 전력조건에 변화를 주며 제조하였다. 구체적인 증착조건은 표 1에 나타내었다.

전력을 달리하여 제조한 박막의 c축 배향성과 결정학적 특성을 알아보기 위하여 X-선 회절 분석기를 사용하여 20~60° 구간을 스캔하였다. 전기적 특성은 four point probe system을 이용하였다. 또한 GZOB 박막의 광투과도와 표면현상은 각각 UV-visible spectrophotometer (carry5000)와 ESEM (Philips XL30 ESEM-FEG)을 이용하여 분석하였다.

표 1. GZOB 박막의 증착 조건.

Table 1. Deposition condition of GZOB thin films.

Parameter	Value
Target	Ga 2.0 wt%, B 0.2 wt% codoped ZnO
Power mode	DC 60, 80, 100, 120 W
Substrate distance	70 mm
Base pressure	1×10^{-6} torr
Free Sputtering	30 W, 15 min
Working pressure	7×10^{-2} torr
Sputtering gas	Ar - 7 sccm
Substrate temperature	Room temperature

3. 결과 및 고찰

전력을 달리하여 폴리카보네이트 기판 상에 증착한 GZOB 박막의 X선 회절 패턴을 그림 1에 나타내었다. XRD 실험 결과에서 50 Å의 두께로 증착시킨 Au에 의한 피크는 관찰되지 않았다. 증착된 GZOB 시편 모두에서 (002) 피크가 관찰되었으며, 파워가 증가함에 따라 (002)면에 대한 c-축 결정 배향성이 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 Ga, B 원자가 독립적인 상으로 존재하지 않고 ZnO 격자에 치환되어 혼합상으로 존재하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 파워가 증가함에 따라 원자의 운동이 활발하여 기판에 수직한 결정의 배향성이 향상되었음을 의미한다[10].

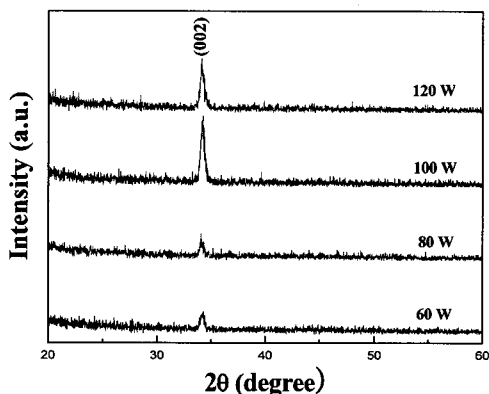


그림 1. GZOB 박막의 전력 변화에 따른 X선회절 패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of GZOB films by various power.

그림 2는 XRD 결과로부터 관찰된 결정학적 특성의 변화를 확인하기 위하여 SEM을 이용하여 GZOB 박막의 표면이미지를 관찰하였다. 파워가 60 W에서 100 W로 증가함에 따라 그레인 (grain) 크기가 균일하게 증가된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 100 W에서 120 W로 증가하면서 그레인 크기가 증가되나 균일도가 저하되고 그레인 간에 crack이 생성되고 있는 것을 알 수 있었다[11].

그림 3은 four point probe system 장비로 분석한 투명전도막의 전기적 특성에 대한 결과를 나타낸다. 100 W의 파워에서 증착된 GZOB 박막의 비저항은 $1.12 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 의 우수한 전기적 특성을 보였다. 이러한 결과는 투명전도막에 삽입된 얇은 금속층이 전체 박막의 전도도 향상에 상당한

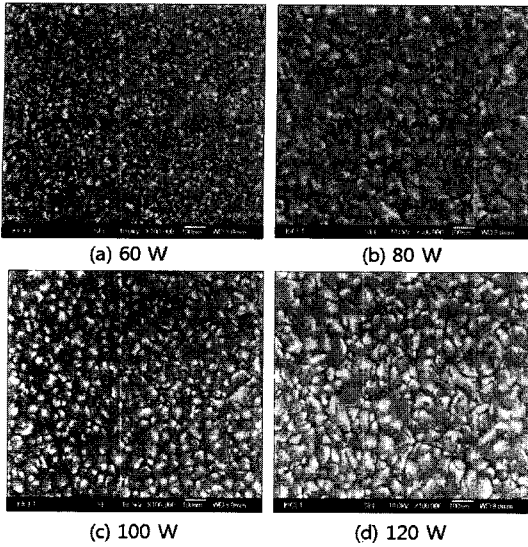


그림 2. GZOB 박막의 전력 변화에 따른 SEM 이미지.

Fig. 2. SEM images of GZOB films by various power.

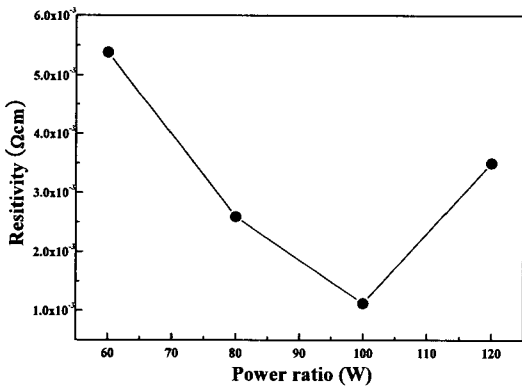


그림 3. GZOB 박막의 전력 변화에 따른 비저항 특성.

Fig. 3. The resistivity of GZOB films by various power.

기여를 했음을 보여준다. 실험적으로 측정된 비저항 R_s 는 투명전도막 R_0 와 금속층 R_m 이 병렬 연결된 것으로 볼 수 있다. 따라서 측정된 박막의 비저항 R_s 는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{R_s} = \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R_m}$$

이러한 병렬 구조에서는 투명 전도막의 비저항에 의한 영향보다는 비저항이 비교적 낮은 금속층에 의해 전체 비저항값이 크게 영향을 받은 것으로 사료된다[12].

그림 4는 UV-vis spectrophotometer를 이용하여 측정된 GZOB 박막의 광투과도이다. 모든 박막에서 400~700 nm의 가시광선 영역에서 평균 약 80 % 정도의 투과도를 보였다. 또한 순수한 ZnO와 비교하여 B와 Al를 첨가 시 흡수단이 단파장으로의 편이가 나타났는데 이는 Moss-Burstein shift 현상으로 사료된다[13]. 그리고 스퍼터링 증착시 파워가 증가함에 따라 광학 밴드갭 에너지가 증가하는 보고와 일치하였다[14].

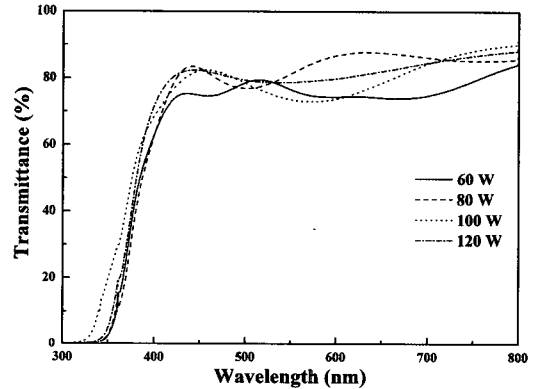


그림 4. GZOB 박막의 전력 변화에 따른 광투과도.
Fig. 4. The optical Transmittances of GZOB films by various power.

4. 결 론

본 연구에서는 Au 버퍼층을 삽입한 폴리카보네이트 기판에 GZOB 박막 성장 시 전력비 변화에 따른 전기적, 광학적 특성에 대하여 연구하였다. 50 Å의 Au 버퍼층을 삽입한 PC기판에 펄스 DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 B를 도핑한 GZO 박막을 파워를 60 W에서 120 W까지 달리하여 제작하였다. XRD 실험 결과, 제작된 시편에서는 Au 피크는 발견되지 않았으며 파워가 증가함에 따라 GZOB의 (002) 피크가 증가하는 경향을 보였으며 이는 B 첨가에 따른 박막의 결정성이 향상함에 기인한다. 또한 제작된 시편에서 광투과도가 전체적으로 80 % 이상으로 투명 전도막으로써 비교

적 양호한 결과를 보였다. 전기적 특성의 경우도 파워가 증가함에 따라 점차 향상되어 100 W의 파워로 증착된 GZOB 박막에서 $1.13 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 가 장 우수한 값을 보였다. 이러한 연구 결과로부터 폴리머 기판에 상온 증착한 투명전도막의 디스플레이에 대한 응용이 가능할 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 전력 산업연구개발(R-2005-7-147)의 지원으로 수행되었음.

참고 문헌

- [1] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish, "Semiconducting Transparent Thin Films", Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, PA, p. 152, 1995.
- [2] C. M. Hou, K. K. Huang, Z. M. Gao, X. S. Li, S. H. Feng, Y. T. Zhang, and G. T. Du, "Structural and optical properties of ZnO films with different thicknesses grown on sapphire by MOCVD", Chem. Res. Chinese U., Vol. 22, No. 5, p. 552, 2006.
- [3] D. R. Sahu, S. Y. Lin, and J. L. Huang, "ZnO/Ag/ZnO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode", Applied Surface Science, Vol. 252, p. 7509, 2006.
- [4] T. Minami, H. Nanto, H. Sato, and S. Takata, "Effect of applied external magnetic field on the relationship between the arrangement of the substrate and the resistivity of aluminium-doped ZnO thin films prepared by R.F. magnetron sputtering", Thin Solid Films, Vol. 164, p. 275, 1988.
- [5] F.-J. Haug, Z. Geller, H. Zogg, and A. N. Tiwari, "Influence of deposition conditions on the thermal stability of ZnO:Al films grown by rf magnetron sputtering", Sci. Technol. A, Vol. 19, p. 171, 2001.
- [6] M. Chen, Z. L. pei, C. Sun, J. Gong, R. F. Huang, and L. S. Wen, "ZAO: an attractive potential substitute for ITO in flat display panels", Mat. Sci. Eng. B, Vol. 85, p. 212, 2001.
- [7] A. K. Abduev, A. K. Akhmedov, and A. S. Asvarov, "The structural and electrical properties of Ga-doped ZnO and Ga, B-codoped ZnO thin films: The effects of additional boron impurity", Energy Material and Solar Cells, Vol. 91, p. 258, 2007.
- [8] E. Bertran, C. Corbella, M. Vives, A. pinyol, C. Person, and I. Porqueras, "RF sputtering deposition of Ag/ITO coatings at room temperature", Solid State Ionics, Vol. 165, p. 139, 2003.
- [9] D. R. Sahu, S. Y. Lin, and J. L. Huang, "Study on the electrical and optical properties of Ag/Al-doped ZnO coatings deposited by electron beam evaporation", Applied Surface Science, Vol. 253, p. 4886, 2007.
- [10] T. Yamada, A. Miyake, S. Kishimoto, and H. Makino, "Effects of substrate temperature on crystallinity and electrical properties of Ga-doped ZnO films prepared on glass substrate by ion-plating method using DC arc discharge", Surface & Coatings Technology, Vol. 202, p. 973, 2007.
- [11] M. Ohring, "The Materials Science of Thin Films", Academic Press, p. 195, 1992.
- [12] 김봉석, 이규일, 강현일, 이태용, 오수영, 이종환, 송준태, "다층박막을 이용한 Ga-doped ZnO 투명 전도막의 특성", 전기전자재료학회 논문지, 20권, 12호, p. 1044, 2007.
- [13] F. K. Shan and Y. S. Yu, "Band gap energy of pure and Al doped ZnO thin films", J. Eur. ceram. Soc., Vol. 24, No. 6, p. 1869, 2004.
- [14] K. Prabakar, C. Kim, and C. Lee, "UV, violet and blue-green luminescence from RF sputter deposited ZnO:Al thin films", Cryst. Res. Technol., Vol. 40, p. 1150, 2005.