논문 2010-47SD-2-3

공정 압력과 산소 가스비가 투명 플라스틱 기판에 성장시킨 AZO 박막에 미치는 영향

(Influence of AZO Thin Films Grown on Transparent Plastic Substrate with Various Working Pressure and O_2 Gas Flow Rate)

이 준 표*, 강 성 준**, 정 양 희**, 윤 영 섭***

(Jun Pyo Lee, Seong Jun Kang, Yang Hee Joung, and Yung Sup Yoon)

요 약

본 연구에서는 RF magnetron sputtering 법으로 기판온도 200 ℃ 에서 공정 압력 (5~20 mTorr)과 산소 가스비 (0~3 %) 를 변화시켜가며 PES 플라스틱 기판 위에 AZO (Al : 3 wt%) 박막을 제작하여 광학적 및 전기적 특성을 조사하였다. XRD 측정을 통해 공정 조건에 관계없이 모든 AZO 박막이 c 축으로 우선 성장함을 확인할 수 있었다. 박막의 표면을 AFM 으로 조사한 결과, 표면 거칠기 값은 공정압력 5 mTorr, 산소 가스비 3 % 에서 제작한 박막에서 가장 낮은 값 (3.49 nm) 을 나타내었다. 모든 AZO 박막이 가시광 영역에서 80 % 정도의 투과율을 보였으며, 공정 압력과 산소 가스비가 감소할수록 에너지 밴드갭이 증가하는 Burstein-Moss 효과를 관찰할 수 있었다. Hall 측정 결과, 공정 압력 5 mTorr와 산소 가스비 0 %에서 제작한 AZO 박막에서 가장 높은 캐리어 농도 $2.63 \times 10^{20}\,cm^{-3}$ 값과 가장 낮은 비저항 $4.35 \times 10^{-3}\,\Omega cm$ 값을 나타내었다.

Abstract

In this study, AZO (Al : 3 wt%) thin films have been prepared on PES Plastic substrates at various working pressure (5 ~20 mTorr), O_2 gas flow rate (0~3 %) and the fixed substrate temperature of 200 ℃ by using the RF magnetron sputtering and their optical and electrical properties have been studied. The XRD measurement shows that AZO thin films exhibit c-axis preferred orientation. From the results of AFM measurements, it is known that the lowest surface roughness (3.49 nm) is obtained for the AZO thin film fabricated at 5 mTorr of working pressure and 3 % of O_2 gas flow rate. The optical transmittance of AZO thin films is measured as 80 % in the visible region. We observe that the energy band gap of AZO thin films increases with decreasing the working pressure and the O_2 gas flow rate. This phenomenon is due to the Burstein-Moss effect. Hall measurement shows that the maximum carrier concentration ($2.63 \times 10^{20}\,cm^{-3}$) and the minimum resistivity ($4.35 \times 10^{-3}\,\Omega cm$) are obtained for the AZO thin film fabricated at 5 mTorr of working pressure and 0 % of O_2 gas flow rate.

Keywords : AZO thin films, RF magnetron sputtering, PES, TCO, Resistivity, Transmittance

Ⅰ. 서 론

현대 사회가 유비쿼터스 사회로 발전함에 따라 디스플레이 산업 또한 대면적화와 고화질 구현 중심에서 휴대성과 편의성 구현을 중요시하게 되었다. 그러나 기존에 사용되던 디스플레이 소자의 유리 기판은 깨지기 쉽고 무거운 단점을 가지고 있어 이런 요구에 부합되지 못하는 문제점이 있기 때문에 이를 해소하기 위해 유연하고 가볍고 깨지지 않는 특성을 가진 투명 플라스틱 기판을 이용한 디스플레이 소자에 대한 연구로의 전환이 중요해지고 있다.

이에 따라 투명 플라스틱 기판에 제작된 투명 전도막 (TCO)에 대한 연구가 점점 중요해지고 있다. 투명 플라스틱 기판에 제작된 투명 전도막은 가시광선 영역에서 높은 투과성과 낮은 전기적 저항을 가지고 있어

* 학생회원, *** 정회원, 인하대학교 전자공학과
(Dept. of Electronics Engineering, Inha University)
** 정회원, 전남대학교 전기 및 반도체공학과
(Dept. of Electrical and Semiconductor Engineering, Chonnam National University)
접수일자: 2009년7월15일, 수정완료일: 2010년1월24일

Flexible 디스플레이, OLED, solar cell, e-paper, LED 분야 뿐만 아니라 투명 TFT 소자 등 매우 넓은 응용 분야를 가지고 있다.[1~3]

투명 전도막에 사용되어온 ITO(Indium tin oxide)는 전기적 특성과 광학적 특성이 우수하여 대부분의 디스플레이 분야에서 사용되어 왔으나 인듐의 희소성과 수소 플라즈마 노출시 열화되는 문제점을 가지고 있어 최근에 ZnO계가 투명 전도막 재료로 각광을 받고 있다.[4] 순수한 ZnO는 II-VI족 화합물 반도체로서 Hexagonal wurtzite 구조를 가지며 3.3 eV 의 넓은 에너지 밴드갭을 가지는 n-type 반도체이다. 또, 플라즈마에 대한 내구성이 우수하고 Al과 같은 III 족 원소의 도핑을 통해서 전기적 특성을 향상 시킬 수 있고 낮은 온도에서도 결정화를 시킬 수 있어 투명 플라스틱 기판에 사용되는 투명 전도막의 재료로 각광받고 있다.[5]

현재 광범위하게 사용되는 플라스틱 기판인 PET (Poly ethylene terephthalate)는 유리 기판과 달리 낮은 유리전이온도 때문에 AZO 박막을 성장시키는데 온도의 제약이 있었다. 이에 따라 증착 시 상온에서 공정을 진행해야 하기 때문에 양질의 배향성과 표면 거칠기를 갖는 박막을 얻기가 어려웠다. 하지만 PES (Polyethersulfone) 플라스틱 기판은 200 ℃ 이상의 높은 유리전이온도를 가지고 있어 보다 높은 온도에서 공정을 진행할 수 있는 장점이 있다.[6] 그러나, PES 기판에 AZO 박막을 증착하여 투명전도막으로 사용하기 위해서는 다양한 공정 변수에 따른 연구가 선행되어야 하고, 이를 바탕으로 박막의 배향성 및 표면거칠기 등의 구조적 특성과 광학적 및 전기적 특성과의 상관관계에 대한 연구도 필수적이다. 하지만 현재까지 PES 기판을 이용한 AZO 박막에 대한 연구는 스퍼터링 파워 변화에 대한 것이 주류를 이루고, 일부 기판 온도 변화에 대한 연구가 보고되고 있다.[7~9] 또한, AZO 박막의 특성에 영향을 미치는 또 다른 변수인 공정 압력과 산소 가스비에 대한 연구는 아직 매우 미흡한 형편이다.

따라서, 본 연구에서는 비교적 장치가 간단하며 박막의 물성 조절이 쉽고 대면적 증착이 용이한 RF magnetron sputtering 법을 이용하여 투명 플라스틱 PES 기판에 공정 압력과 산소 가스비 변화에 따른 AZO 박막을 제작하여 구조적 특성과 전기적 및 광학적 특성을 조사하여 차세대 디스플레이 소자로의 응용 가능성을 연구하였다.

II. 실험 방법

RF magnetron sputtering 법을 이용하여 PES 기판에 AZO 박막을 증착시켰다. PES 기판 표면에 있는 불순물을 제거하기 위하여 2-Propanol에서 10분, 증류수에서 10분씩 두 번씩 순차적으로 초음파 세척을 하고 질소 가스를 이용하여 건조시켰다.

Sputter내에 AZO(Al:3 wt%) 타켓과 PES 기판을 고정시킨 후 초기 진공을 2×10^{-6} Torr로 만들었으며, 기판 온도는 200 ℃로 유지하였다. RF 파워를 80 W로 고정시키고 공정 압력을 5 mTorr에서 20 mTorr로 변화를 주어 증착하였다. 산소와 아르곤 가스의 혼합 가스에서 산소 가스비는 $O_2/(Ar+O_2)\times100\%$로 나타냈으며, 공정 압력 실험 중 결정 특성과 전기적 특성이 좋은 5 mTorr에서 산소 가스비를 0%에서 3%로 변화시켜가며 증착하였다.

AZO박막의 결정성은 X-ray Diffractometer(XRD, Plilips, PW3020)이용하였으며, 표면거칠기는 Atomic force microscopy(AFM, VG, Microlab 310F)를 이용하여 조사하였다. 투과도 특성은 UV-Vis Spectrometer (Varian, Cary-500)를 이용하여 측정하였고 Van der Pauw법을 이용한 Hall effect measurement(Ecopia, HMS-3000)을 실시하여 AZO 박막의 캐리어 농도와 비저항값을 조사하였다.

III. 결과 및 토의

그림 1은 공정 압력에 따른 AZO 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

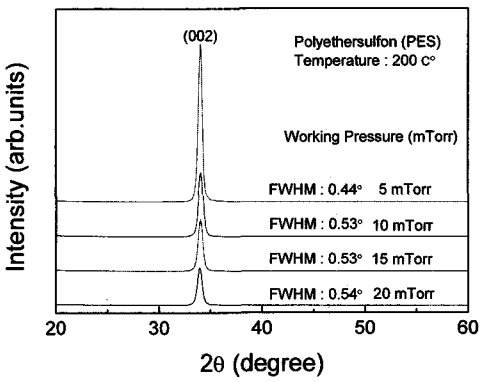

그림 1. 공정 압력에 따른 AZO 박막의 XRD 패턴
Fig. 1. The XRD patterns of AZO films with various working pressures.

그림 1에서 보듯이, 모든 AZO 박막에서 오직 (002) peak 만이 관찰되었으며, 이는 결정립들이 c 축으로 우선 배향되었음을 의미하는 것이다. 공정 압력이 5 mTorr에서 20 mTorr로 증가할수록 반가폭 (FWHM) 값은 0.44 에서 0.54로 증가하였다. 이는 공정 압력이 증가할수록 스퍼터된 입자들의 평균자유행정이 짧아짐에 따라 스퍼터된 입자들의 에너지 손실에 의해 박막 성장에 영향을 준 것으로 사료된다.[10]

그림 2는 산소 가스비에 따른 AZO 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 AZO 박막에서 오직 (002) peak 만이 관찰되었고 산소 가스비가 0%에서 3%로 증가할수록 반가폭 값은 0.52에서 0.44로 감소하였다.

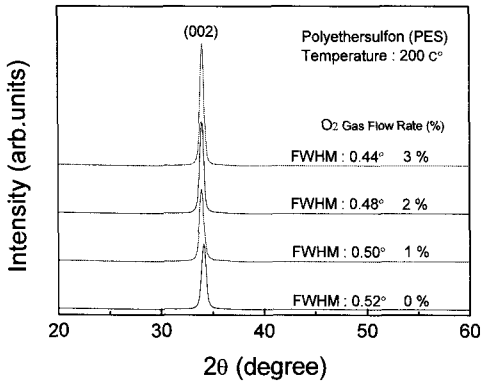

그림 2. 산소 가스비 변화에 따른 AZO 박막의 XRD 패턴

Fig. 2. The XRD patterns of AZO films with various O_2 gas flow rate.

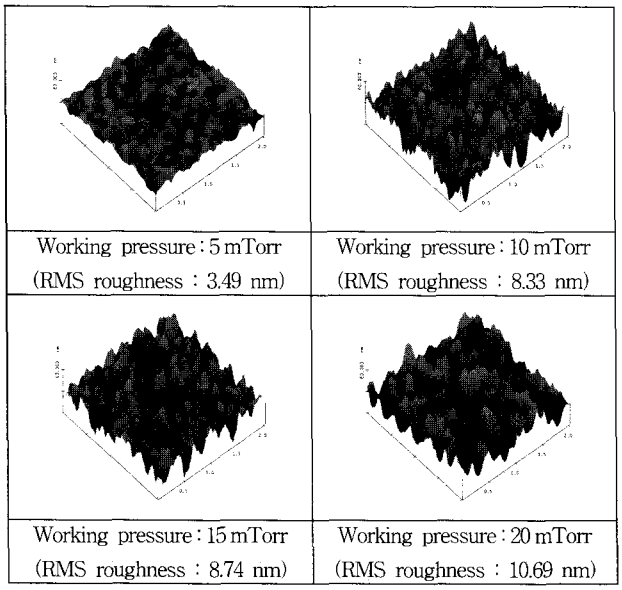

그림 3. 공정 압력에 따른 AZO 박막의 AFM 사진

Fig. 3. The AFM images of AZO films with various working pressures.

이는 박막 증착시 산소 가스비가 증가함에 따라 박막 내의 산소 공공을 채워 화학량론적인 박막성장으로 인한 결함 감소에 따른 것으로 사료된다.

그림 3은 공정 압력에 따른 AZO 박막의 표면 형상을 나타낸 AFM 사진이다. 공정 압력이 5 mTorr에서 20 mTorr로 증가함에 따라 AZO 박막의 표면 거칠기 (RMS)는 3.49 nm에서 10.69 nm로 증가하는 것이 확인되었다.

그림 4은 산소 가스비에 따른 AZO 박막의 표면 형

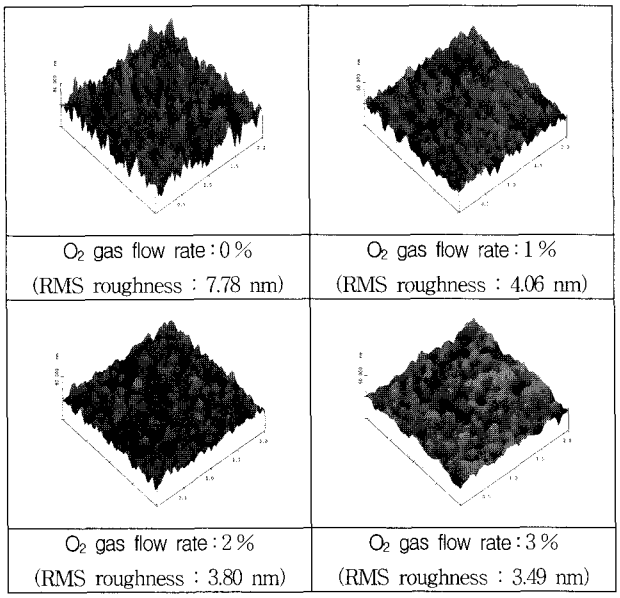

그림 4. 산소 가스비에 따른 AZO 박막의 AFM 사진

Fig. 4. The AFM images of AZO films with various O_2 gas flow rate.

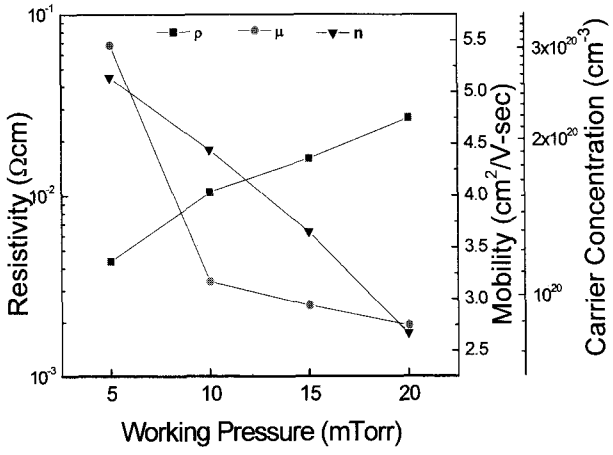

그림 5. 공정 압력에 따른 AZO 박막의 전기적 특성

Fig. 5. The electrical properties of AZO films with various working pressures.

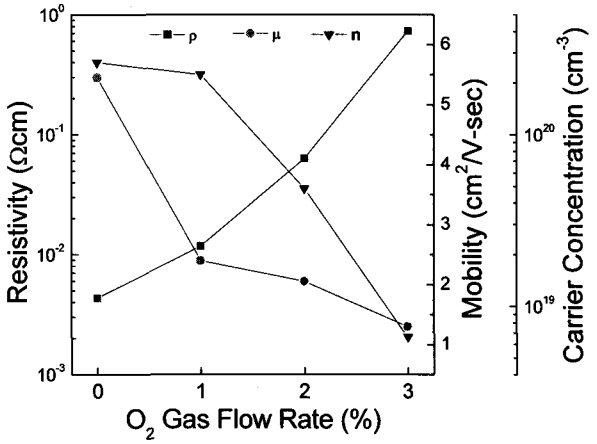

그림 6. 산소 가스비에 따른 AZO 박막의 전기적 특성
Fig. 6. The electrical properties of AZO films with various O_2 gas flow rate.

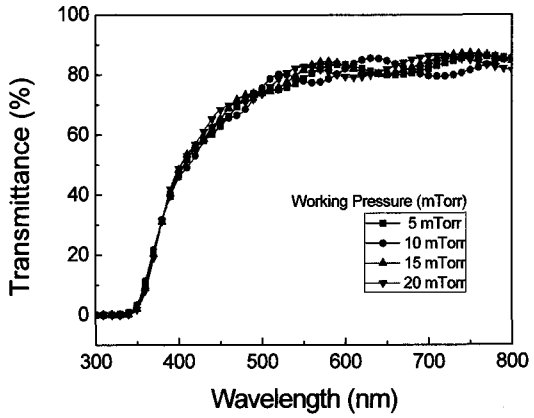

그림 7. 공정 압력에 따른 AZO 박막의 투과도 곡선
Fig. 7. The optical transmittance spectra of AZO films with various working pressures.

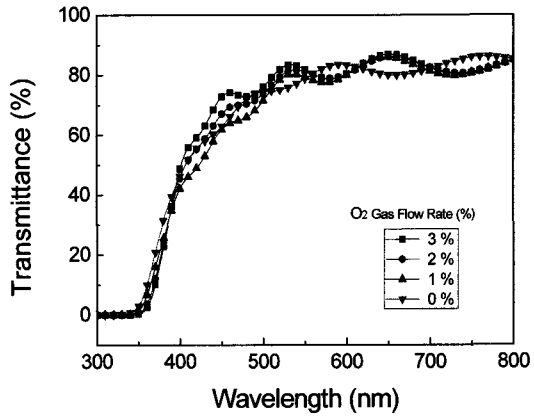

그림 8. 산소 가스비에 따른 AZO 박막의 투과도 곡선
Fig. 8. The optical transmittance spectra of AZO films with various O_2 gas flow rate.

상을 나타낸 것이다. 산소 가스비가 0%에서 3%로 증가함에 따라 표면 거칠기는 7.78 nm에서 3.49 nm로 작아지는 것이 확인되었다.

그림 5는 공정 압력에 따른 AZO 박막의 전기적 특성을 나타낸 것이다. 공정 압력이 5 mTorr에서 20 mTorr로 증가 할수록 비저항이 4.35×10^{-3} Ω·㎝에서 2.68×10^{-2} Ω·㎝으로 증가하였고, 캐리어 농도는 2.63×10^{20} cm^{-3}에서 $8.45 \times 10^{19}cm^{-3}$으로 이동도는 5.45 cm^2/Vs에서 2.75 cm^2/Vs 감소하였다. 이는 공정 압력이 증가함에 따라 그림 1과 3에서 보듯이, 반가폭(FWHM)과 표면 거칠기 값이 증가하여 결정성이 악화되고 전자 산란이 많아짐에 기인한 것으로 사료된다.

그림 6은 산소 가스비에 따른 AZO 박막의 전기적 특성을 나타낸 것이다. 산소 가스비가 0%에서 3%로 증가 할수록 비저항 값은 4.35×10^{-3} Ω·㎝에서 7.28×10^{-1} Ω·㎝으로 증가한 반면 캐리어 농도는 $2.63\times1020cm^{-3}$에서 $6.62\times10^{18}cm^{-3}$으로 감소하였다. 이는 산소 가스비가 증가함에 따라 산소가 보상효과를 유발하여 캐리어 농도가 급속히 감소함에 따른 것으로 사료된다.

그림 7과 8은 공정 압력과 산소 가스비 변화에 따른 AZO 박막의 투과도 곡선을 나타낸 것이다.

모든 AZO 박막은 가시광선 영역에서 약 80%정도의 투과도를 나타내었다. 또, 그림 7과 8에서 보듯이, 370 nm 부근의 흡수선에서 공정 압력과 산소 가스비가 감소할수록 흡수선이 단파장 영역으로 이동하는 Blue shift 현상을 확인할 수 있었다. 이는 Burstein-Moss 효과 때문이다.[11~12] 직접 천이형 반도체에서는 흡수 계수를 이용하여 에너지 밴드갭을 구할 수 있다.

$$\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

여기서 h는 플랑크 상수이며, v는 광자의 진동수이다.

그림 9와 10은 공정 압력과 산소 가스비에 따른 AZO 박막의 흡수계수 $(\alpha h\nu)^2$ 대 광자에너지(hv)의 그래프를 나타낸 것이다. 각각의 그래프에서 접선의 기울기를 그어 $(\alpha h\nu)^2=0$ 되는 지점의 수치가 에너지 밴드갭 (E_g) 이 된다.

그림 9와 10에서 보듯이, 공정 압력이 5 mTorr에서 20 mTorr로 증가할수록 에너지 밴드갭이 3.52 eV에서 3.46 eV로 감소하는 것을 확인 할 수 있었다.

산소 가스비에 따른 에너지 밴드갭은 산소 가스비가 0%에서 3%로 증가함에 따라 3.52 eV 에서 3.39 eV로

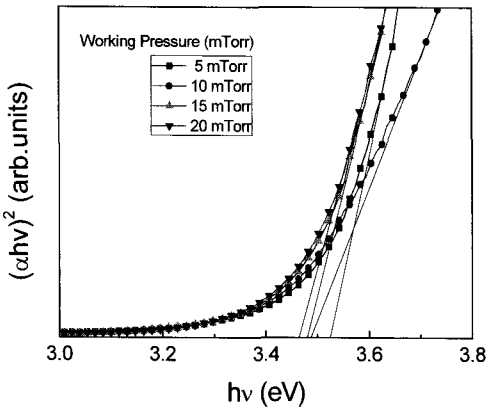

그림 9. 공정 압력에 따른 $(\alpha h\nu)^2$ vs 광자에너지 (hν) 의 그래프

Fig. 9. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs hν of ZnO films with various working pressures.

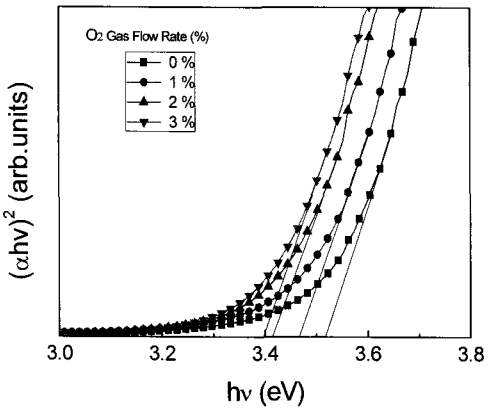

그림 10. 산소 가스비에 따른 $(\alpha h\nu)^2$ 대 광자에너지 (hν) 의 그래프

Fig. 10. Plot of $(\alpha h\nu)^2$ vs (hν) of ZnO films with various O_2 gas flow rate.

감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 전자의 농도에 따라 에너지 밴드갭이 변하는 Burstein-Moss 효과 때문으로 식 (2)로 표현될 수 있다.[13]

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} n_e^{2/3} \quad (2)$$

여기서 E_g는 에너지 밴드갭이며, m^*는 전자의 평균 질량이고, n_e은 전자의 농도이다. 식 (2) 에 따르면 전자 농도에 비례해 에너지 밴드갭이 넓어지게 된다. 이는 그림 5와 6 에 나타낸 전자 농도의 추세와 일치하는 것이다.

Ⅳ. 결 론

본 연구에서는 RF magnetron sputtering 법으로 AZO박막을 공정 압력과 산소 가스비의 변화에 따라 제작하여 광학적 및 전기적 특성을 조사하였다. 박막의 구조적 특성 분석 결과, 모든 AZO 박막이 (002) 방향으로 우선 배향되는 것이 관찰되었다. 박막의 표면 거칠기는 공정 압력이 증가할수록 3.49 nm에서 10.69 nm로 커진 반면 산소 가스비가 증가하면 7.78 nm에서 3.49 nm로 감소하였다. 모든 박막이 가시광 영역에서 약 80% 정도의 투과율을 보였으며, 공정 압력과 산소 가스비가 감소할수록 에너지 밴드갭이 증가하는 Burstein-Moss 효과를 관찰할 수 있었다. 전기적 특성은 van der Pauw 법을 이용하여 측정하였으며, 5 mTorr, 산소 가스비 0%에서 제작한 박막의 비저항 값 (4.35×10^{-3} Ω·cm)과 캐리어 농도 값 ($2.63\times10^{20}cm^{-3}$), 이 가장 우수한 값을 나타내었다.

본 연구를 통해 투명 플라스틱 기판에 성장시킨 AZO 박막의 특성과 플라스틱 투명 전도막으로서 사용가능성을 확인하였고, 또한 향후 사용하게 될 투명 TFT 소자나 Flexible 디스플레이 같은 투명 전자소자로의 응용가능성도 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] Gregory P. Crawford, Flexible Flat Panel Displays, John Wiley & Sons, p. 11, 2005.
[2] Jay Lewis, "Material challenge for flexible organic devices", materials today, Vol. 9, pp. 38-45, 2006.
[3] H. Ohta, H. Hosono, "Transparent oxide optoelectronics", materials today, Vol. 7, pp. 42-51, 2004.
[4] B. D. Ahn, J. H. Kim, H. S. Kang, C. H. Lee, S. H. Oh, K. W. Kim, G. E. Jang, S. Y. Lee, "Thermally stable, highly conductive, and transparent Ga-doped ZnO thin films", Thin Solid Films, Vol. 516, pp. 1382-1385, 2008.
[5] T. Yamamoto, T. Sakemi, K. Awai, S. Shirakata, "Dependence of carrier concentrations on oxygen pressure for Ga-doped ZnO prepared by ion plating method", Thin Solid Films, Vol. 451-452, pp. 439-442, 2004.
[6] Hagen Klauk, Organic Electronics, Wiley-VCH, p. 163-179, 2006.
[7] H. S. KIM, et. al., "Characteristics of ZnO Films

Deposited on Plastic Substrates at Various RF Sputtering Powers, JKPS, Vol. 55, pp. 1910-1914, 2009.
[8] Y. C. Lin, et al., "Electrical and optical properties of ZnO: Al film prepared on polyethersulfone substrate by RF magnetron sputtering", colloids and surfaces A : Physicochem. Eng. aspects, vol. 337, pp. 52-56, 2009.
[9] J. H. Park, et. al., "A study of Transparent Conductive Aluminum-Doped Zinc Oxide Fabricated on a Flexible Polyethersulphone (PES) Substrate", JKPS, Vol. 51, pp. 1968-1972, 2007.
[10] K. H. Kim, K. C. Park, D. Y. Ma, "Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering", J. Appl. Phys, Vol. 81, pp. 7764-7772, 1997.
[11] T. Tsuji, M. Hirohashi, "Influence of oxygen partial pressure on transparency and conductivity of RF sputtered Al-doped ZnO thin films", Appl. Surf. Sci, Vol. 157, pp. 47-51, 2000.
[12] B. E. Sernelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist, "Band gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping", Phys. Rev. B, Vol. 37, pp. 10244-10248, 1988.
[13] D. J. Kwak, K. I. Park, B. S. Kim, S. H. Lee, "Argon Gas Pressure and Substrate Temperature Dependences of ZnO:Al Film by Magnetron Sputtering", JKPS, Vol. 45, pp. 206-210, 2004.

저 자 소 개

이 준 표(학생회원)
2007년 명지대학교 전자공학과 학사 졸업.
2007년~현재 인하대학교 전자공학과 석사 과정.
<주관심분야 : 투명전도막, LED>

정 양 희(정회원)
1983년 단국대학교 응용물리학과 학사 졸업.
1985년 인하대학교 전자재료 공학과 석사 졸업.
1993년 인하대학교 전자재료 공학과 박사 졸업.
1988년~1995년 LG반도체 선임연구원
1995년~현재 전남대학교 전기 및 반도체공학과 교수
<주관심분야 : VLSI 공정 및 반도체물성소자>

강 성 준(정회원)
1989년 인하대학교 응용물리학과 학사 졸업.
1994년 인하대학교 전자재료 공학과 석사 졸업.
1999년 인하대학교 전자재료 공학과 박사 졸업.
1999년~2000년 인하대학교 전자재료공학과 연구원(Post Doc.)
2000년~현재 전남대학교 전기 및 반도체공학과
<주관심분야 : 나노 반도체 공정, 차세대 메모리 소자, 압전박막, 광소자>

윤 영 섭(정회원)
1975년 서울대학교 금속공학과 학사 졸업.
1977년 한국과학원 재료공학과 석사 졸업.
1988년 Univ. Southern California 전자공학과 박사 졸업.
1987년~1988년 Oklahoma State University 대우교수
1988년~1989년 UCLA Device Research Lab. 연구원
1989년~1992년 삼성전자 기흥반도체연구소 수석연구원
1992년~현재 인하대학교 전자공학과 교수
<주관심분야 : ULSI DRAM 을 위한 신물질 개발, 강유전성 박막, Pyroelectric 센서, SAW device>