PES 기판위에 제작한 Ga-doped ZnO 박막의 전기적 및 광학적 특성

정윤근* · 정양희** · 강성준**

Electrical and Optical Properties of the Ga-doped ZnO Thin Films Deposited on PES (Polyethersulfon) Substrate

Yeun Gun Chung* · Yang Hee Joung** · Seong Jun Kang**

이 논문은 2010년도 전남대학교 교내연구비 지원에 의하여 연구되었음

요 약

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링 (RF magnetron sputtering) 법으로 기판 온도 (50~200 ℃) 에 따른 GZO (Ga : 5 wt%) 박막을 PES (polyethersulfon) 플라스틱 기판 위에 제작하여, 광학적 및 전기적 특성을 조사하였다. XRD 측정을 통해 공정 조건에 관계없이 모든 GZO 박막이 c 축으로 우선 성장함을 확인할 수 있었다. 박막의 표면을 AFM 으로 조사한 결과, 표면 거칠기 값은 기판 온도 200 ℃ 에서 제작한 박막에서 가장 낮은 값 (0.196 nm) 을 나타내었다. 투과도 측정 결과, GZO 박막은 약 80 % 이상의 투과율을 보였고, 기판 온도가 증가할수록 에너지 밴드갭이 증가하는 Burstein-Moss 효과를 관찰할 수 있었다. Hall 측정 결과, 기판 온도 200 ℃ 에서 제작한 GZO 박막에서 가장 낮은 비저항 6.93 × 10-4 Ω·cm 값 과 가장 높은 캐리어 농도 7.04 × 1020 /cm3 값을 나타내었다.

ABSTRACT

We fabricated gallium doped ZnO (GZO, 5wt% Ga) thin films on PES (polyethersulfon) substrate with RF magnetron sputtering and investigated optical and electrical properties for various substrate temperatures (50~200℃). All GZO thin film has c-axis preferred orientation without reference to deposition conditions. As a result of AFM analysis, the GZO thin film deposited at 200℃ exhibited the lowest surface roughness of 0.196nm. The transmittance of GZO thin films were above 80% and Burstein-Moss effect was observed. In the analysis of Hall measurement, we confirmed that the GZO thin film deposited at 200℃ showed the lowest resistivity of 6.93 × 10-4 Ω·cm and the highest carrier concentration of 7.04×1020/cm3.

키워드 .

투명전도막, PES 기판, GZO 박막, 비저항, 투과도, Burstein-Moss 효과

Key word

TCO, PES substrate, GZO thin film, Resistivity, Transmittance, Burstein-Moss effect

* 정회원 : 전남대학교 건설.환경공학부

** 정회원 : 전남대학교 전기 및 반도체 공학과

접수일자 : 2011. 02. 10

심사완료일자 : 2011. 02. 20

Ⅰ. 서 론

정보화 사회로 발전함에 따라 디스플레이 산업의 중요성이 더욱 부각되고 있다. 그에 따라 디스플레이 기술 또한 두꺼운 음그선관 (CRT) 으로부터 시작하여 얇은 액정표시장치 (LCD) 로 발전하였으며 더 나아가 종이와 비슷한 플렉시블 디스플레이로 발전해 가고 있는 추세이다. 하지만 기존의 디스플레이에 사용되던 유리 기판은 깨지기 쉽고, 대면적으로 제작할수록 유리 기판의 두께가 두꺼워짐에 따라 무게가 증가하는 단점을 가지고 있다. 이를 해소하기 위해 가볍고 깨지지 않는 특성을 가진 투명 플라스틱 기판을 이용한 플렉시블 디스플레이 소자에 대한 연구로의 전환이 중요해 지고 있으며, 이와 더불어 투명 플라스틱 기판에 제작된 투명 전도막에 대한 연구도 그 필요성이 증대되고 있다.[1-3]

투명 전도막에 사용되어온 ITO (Indium tin oxide) 는 전기적 특성과 광학적 특성이 우수하여 대부분의 디스플레이 소자에 사용되어 왔으나, 인듐의 희소성과 그에 따른 가격 상승 등의 문제점을 가지고 있어 최근에 ZnO 계가 투명 전도막 재료로 각광을 받고 있다.[4-5] 순수한 ZnO 는 Ⅱ-Ⅵ 족 화합물 반도체로서 hexagonal wurtzite 구조를 가지며 3.3 eV 의 넓은 에너지 밴드갭을 가지는 n-type 반도체이다. 또, 플라즈마에 대한 내구성이 우수하고 Ga 과 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.[6-7]

GZO 박막을 제작하기 위해서는 스퍼터링 (sputtering) 법[8], 펄스 레이저 증착 (pulsed laser deposition) 법[9], 화학 기상 증착 (chemical vapor deposition) 법[10], 솔-젤 (sol-gel) 법[11] 등이 사용되고 있다. 이 중에서 스퍼터링 법은 증착속도가 빠르며, 낮은 온도에서도 공정이 가능하여 고품질의 박막을 제작할 수 있으며, 우수한 접착성과 박막 두께의 균일성 및 대면적화가 가능한 매우 유용한 증착 방법으로 투명 플라스틱 기판에 투명 전도막을 제작하기에 유용한 방법이다.

따라서 본 연구에서는 스퍼터링법으로 기판온도에 따른 GZO 박막을 투명 플라스틱 기판인 PES (polyethersulfone) 에 제작하여, GZO 박막의 결정성과 광학적 및 전기적 특성을 연구하였다.

Ⅱ. 실험방법

고주파 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 PES 기판에 GZO 박막을 증착시켰다. PES 기판 표면에 있는 불순물을 제거하기 위하여 2-Propanol 에서 10 분, 증류수에서 10 분씩 두 번 초음파세척을 하였고 질소 가스를 이용하여 건조하였다. GZO (Ga_2O_3 : 5 wt%, ZnO : 95 wt%) 타켓과 PES 기판을 챔버내에 고정시킨 후, 초기 진공을 2×10^{-6} Torr 로 만들었다. 그 후, 공정 압력 5 mTorr, RF 파워를 70 W 로 고정시킨 후, 기판 온도를 50 ℃ 에서 200 ℃ 로 변화시켜 가며 GZO 박막을 제작하였다.

GZO 박막의 결정성 및 우선 배향성을 조사하기 위해 X-ray Diffractometer (XRD, Plilips, PW3020) 를 이용하였으며, Atomic Force Microscope (VG, Microlab 310F, AFM) 로 박막의 3차원 표면형상을 조사 하였다. 전기적 특성은 van der Pauw 법을 이용한 hall effect measurement (Accent, HL5500PC) 로 비저항, 캐리어 농도 및 이동도를 측정하였다. 광학적 특성인 투과율과 밴드갭 에너지는 UV / VIS spectro-phometer (Carry -500, Varian, Mulgrave, Australia) 를 이용하여 상온에서 가시광 영역의 투과도 스펙트럼을 측정하여 조사하였다.

Ⅲ. 결과 및 논의

그림 1 은 기판 온도에 따른 GZO 박막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 그림 1 에서 보듯이, 기판 온도가 50 ℃ 에서 200 ℃ 로 증가함에 따라 (002) 피크의 세기가 증가하는 반면 반가폭 값은 0.49 에서 0.44 로 감소하였다. 이는 기판 온도의 증가함에 따라 결정성이 향상되기 때문이다.

그림 2 는 기판 온도에 따른 GZO 박막의 표면 형상을 나타낸 AFM 사진이다. 기판 온도가 50 ℃ 에서 200 ℃ 로 증가함에 따라 GZO 박막의 표면 거칠기 (RMS) 는 6.669 nm 에서 0.196 nm 로 감소하는 것을 확인할

수 있었다. 이는 기판 온도가 상승함에 따라 원자들의 이동도가 상승해서 균일한 박막이 형성되었기 때문이다.[12]

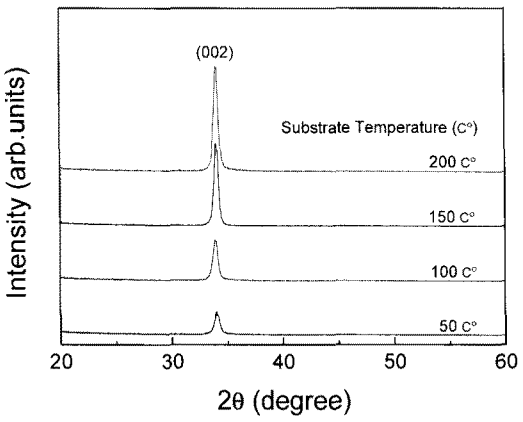

그림 1. 기판온도에 따른 GZO 박막의 XRD 패턴
Fig. 1. The XRD patterns of the GZO thin films with various substrate temperatures.

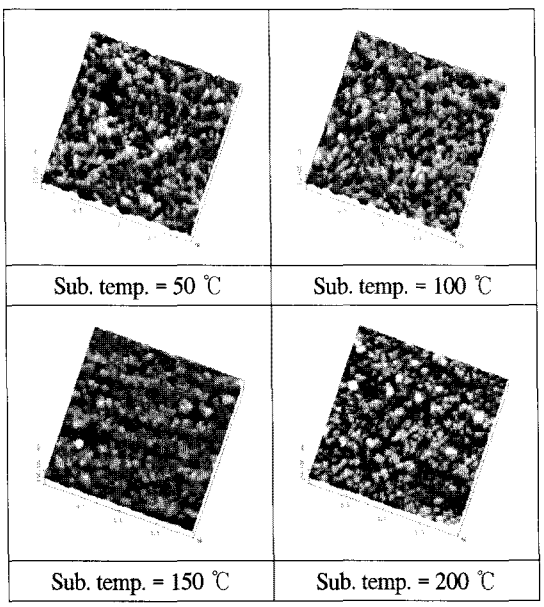

그림 2. 기판온도에 따른 GZO 박막의 AFM 사진
Fig. 2. The AFM images of GZO thin films with various substrate temperatures.

그림 3 은 기판 온도에 따른 GZO 박막의 비저항, 캐리어 농도 및 이동도를 van der Pauw 법으로 측정한 결과를 나타낸 것이다. 기판 온도가 50 ℃ 에서 200 ℃ 로 상승함에 따라 비저항 값은 4.86×10^{-3} Ω·㎝ 에서 6.93×10^{-4} Ω·㎝ 으로 감소하는 반면 캐리어 농도는 2.54×10^{20} /cm^3 에서 7.04×10^{20} /cm^3 으로 증가하였다. 이는 기판 온도가 상승함에 따라 Ga^{3+} 가 Zn^{2+} 를 효과적으로 치환해 더 많은 도너를 제공하기 때문인 것으로 생각된다. 또 이동도는 기판 온도가 50 ℃ 에서 200 ℃ 로 상승함에 따라 5.12 cm^2/Vs 에서 12.70 cm^2/Vs 으로 증가하였다. 이러한 현상은 기판온도의 증가에 따라 활성화 된 Ga 원자들의 증가로 인해 결정성이 개선되어 캐리어 산란이 크게 감소했기 때문으로 생각된다.

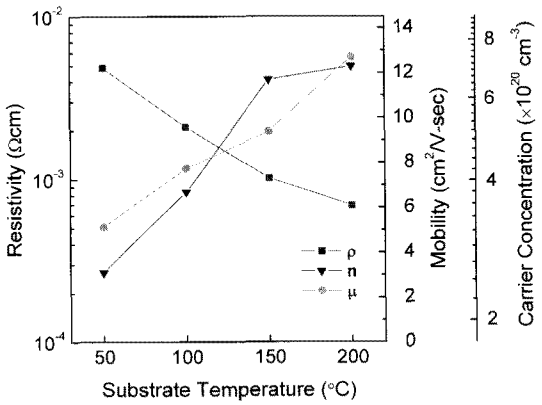

그림 3. 기판온도에 따른 GZO 박막의 캐리어 농도, 비저항 및 이동도
Fig. 3. The carrier concentration, resistivity and hall mobility of GZO thin films with various substrate temperatures.

그림 4 는 기판 온도에 따른 GZO 박막의 투과도 곡선을 나타낸 것이다. 기판 온도에 무관하게 모든 GZO 박막은 가시광선 영역에서 약 80 % 정도의 투과도를 나타내었다. ZnO 박막은 직접 천이형 반도체이므로 식 (1) 을 이용하여 에너지 밴드 갭을 구할 수 있다.[13]

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

여기서, A 는 상수, h 는 플랑크 상수, ν 는 광자의 진동수이고 α 는 광학적 흡수계수이다.

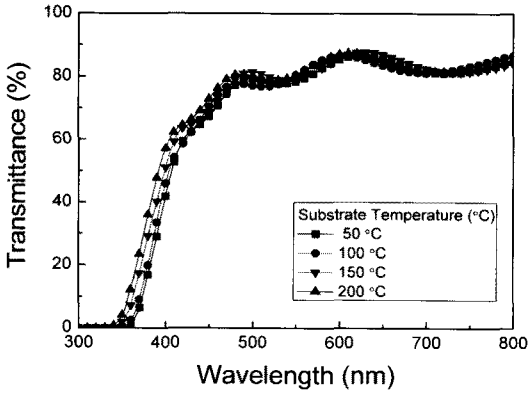

그림 4. 기판 온도에 따른 GZO 박막의 투과도 곡선
Fig. 4. The optical transmittance spectra of GZO thin films with various substrate temperatures.

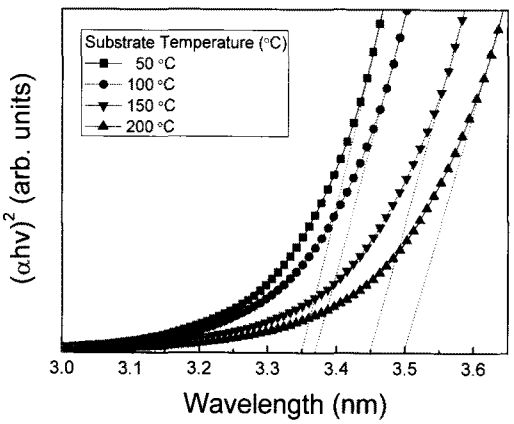

그림 5. 기판온도에 따른 GZO 박막의 광학적 밴드갭
Fig. 5. Optical band-gap of GZO thin films with various substrate temperatures.

그림 5 는 기판 온도에 따른 GZO 박막의 흡수계수 (αhv)^2 대 광자에너지 (hv) 그래프를 나타낸 것이다. 각각의 그래프에서 접선의 기울기를 그어 (αhv)$^2 = 0$ 되는 지점의 수치가 에너지 밴드갭 (E_g) 이 된다. 그림 5 에서 보듯이 기판 온도가 50 ℃ 에서 200 ℃ 로 상승할수록 에너지 밴드 갭이 3.35 eV 에서 3.50 eV 로 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 기판온도가 증가할수록 Ga 도핑 효과가 나타나 캐리어 농도가 증가함으로써 밴드 갭 확장에 영향을 주게 된다는 Burstein-Moss 효과[14]로 설명될 수 있다.

Ⅳ. 결 론

본 연구에서는 고주파 미그네트론 스퍼터링법으로 기판 온도 (50~200 ℃) 에 따른 GZO (Ga : 5 wt%) 박막을 PES 플라스틱 기판 위에 제작하여 광학적 및 전기적 특성을 조사하였다. XRD 분석 결과, 기판 온도 200 ℃ 에서 가장 우수한 (002) 배향성을 나타냈으며, 그때의 반가폭 값은 0.44 이었다. 전기적 특성은 van der Pauw 법을 이용하여 측정하였으며, 기판 온도 200 ℃ 에서 제작한 GZO 박막이 가장 낮은 비저항 값 (6.93×10^{-4} Ω·㎝) 과 가장 높은 캐리어 농도 값 (7.04×10^{20} /cm^3) 값을 나타내었다. 광학적 특성을 측정한 결과, 모든 박막에서 약 80 % 투과율을 나타냈으며, 기판 온도가 증가함에 따라 에너지 밴드 갭이 넓어지는 Burstein-Moss 효과가 관찰되었다.

본 연구를 통해 PES 기판위에 성장시킨 GZO 박막이 우수한 전기적 및 광학적 특성을 나타내어 OLED 와 같은 차세대 평판 디스플레이의 투명 전도막 으로서의 사용 가능성을 확인할 수 있었다.

참고문헌

[1] J.Jang, "Displays Develop a New Flexibility,", *Materials Today*, vol. 9, pp. 46-52, 2006.

[2] W.A.MacDonald, "Engineered Films for Display Technologies," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, pp. 4-10, 2004.

[3] G.P.Crawford, *Flexible Flat Panel Displays*, NJ. U.S.A.: John Wiley & Sons Inc., 2005.

[4] H.H.Shin, Y.H.Joung and S.J.Kang, "Influence of the Substrate Temperature on the Optical and Electrical Properties of Ga-doped ZnO Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition," *J. Mater. Sci. : Mater. Electron*, vol. 20, pp. 704-708, 2009.

[5] F.K.Shan, G.X.Liu, W.J.Lee and B.C.Shin, "Structural,

Optical and Electrical Properties of Transparent Conductive In2O3-doped ZnO Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition," *J. Kor. Phys. Soc.* vol. 50. pp. 626-631. 2007.

[6] Q.B.Ma, Z.Z.Ye, H.P.He, L.P.Zhu, J.R.Wang and B.H.Zhao, "Influence of Ar/O2 Ratio on the Properties of Transparent Conductive ZnO : Ga Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering," *Materials Letters.* vol. 61, pp. 2460-2463, 2007.

[7] B.D.Ahn, S.H.Oh, C.H.Lee, G.H.Kim, H.J.Kim and S.Y.Lee, "Influence of Annealing Ambient on Ga-doped ZnO Thin Films," *J. Crystal Growth,* vol. 309, pp. 128-133, 2007.

[8] X.Yu, J.Ma, F.Ji, Y.Wang, C.Cheng and H.Ma, "Thickness Dependence of Properties of ZnO : Ga Films Deposited by RF Magnetron Sputtering," *Applied Surface Science*, vol. 245, pp. 310-315, 2005.

[9] S.J.Kang, Y.H.Joung, H.H.Shin and Y.S.Yoon, "Effect of Substrate Temperature on Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO Thin Films deposited by Pulsed Laser Deposition," *J. Mater. Sci. : Mater. Electron,* vol. 19, pp. 1073-1078, 2008.

[10] Y.Zhang, G.Du and B.Liu, "Effect of ZnO Buffer Layer Thickness on Properties of ZnO Thin Films Deposited by Low Pressure MOCVD," *J. Cryst. Growth,* vol. 262, pp. 456-460, 2004.

[11] K.Y.Cheng, N.Muti and S.R.Ramanan, "Electrical and Optical Studies of ZnO : Ga Thin Films Fabricated via the Sol-gel Technique," *Thin Solid Films,* vol. 410, pp. 142-146, 2002.

[12] S.J.Lee, H.W.Yoon, B.S.Kim, S.G.Lee, M.W.Park and D.J.Kwak, "Characterization of ZnO : Al Transparent Conduction Films Produced by DC Magnetron Sputtering Method," *J. Kor. Inst. Met.& Mater.,* vol. 42, pp. 745-751, 2004.

[13] Q.B.Ma, Z.Z.Ye, H.P.He, L.P.Zhu, J.R.Wang and B.H.Zhao, "Structual, Electrical and Optical Properties of Transparent Conductive ZnO : Ga Films Prepared by DC Reactive Magnetron Sputtering," *J. Cryst. Growth,* vol. 304, pp. 64-68, 2007.

[14] M.J.Alam and D.C.Cameron, "Preparation and Properties of Transparent Conductive Aluminum-doped Zinc Oxide Thin Films by Sol-gel Process," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 19, pp. 1642-1645, 2001.

저자소개

정윤근 (Yeun-Gun Chung)

1983년 2월 중앙대 물리학과 졸업 (이학사)
1985년 2월 중앙대 물리학과 졸업 (이학석사)
1988년 8월 중앙대 물리학과 졸업 (이학박사)
현재 전남대학교 정보소재공학과 교수
※관심분야 : 반도체 특성 분석 및 simulation

정양희(Ynag-Hee Joung)

1983년 2월 단국대 응용물리학과 졸업(공학사)
1985년 8월 인하대 응용물리학과 졸업(공학석사)
1993년 8월 인하대 전자재료공학과 졸업(공학박사)
1988-1995년 LG반도체 선임연구원
현재 전남대학교 전기 및 반도체 공학과 교수
※관심분야 : VLSI 공정 및 반도체물성

강성준(Seong-Jun Kang)

1989년 2월 인하대 응용물리학과 졸업(공학사)
1994년 8월 인하대 전자재료공학과 졸업(공학석사)
1999년 2월 인하대 전자재료공학과 졸업(공학박사)
현재 전남대학교 전기 및 반도체 공학과 부교수
※관심분야 : 반도체 공정 및 재료, 강유전체 박막, 광소자