

전자빔 조사에 따른 GZO/TiO₂ 박막의 특성 변화

김승홍* · 김선경* · 김소영* · 허성보*^{****} · 최동혁** · 손동일** · 김대일*[†]
*울산대학교 첨단소재공학부 · **동국실업주식회사 · ***한국생산기술연구원

Effect of Electron Irradiation on the Properties of GZO/TiO₂ Thin Films

Seung-Hong Kim*, Sun-Kyung Kim*, So-Young Kim*, Sung-bo Heo*^{****},
Dong-Hyuk Choi**, Dong-Il Son**, Daeil Kim*[†]

*School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, 680-749, Korea

**Dongkook Ind. Co., Ltd. Ulsan, 683-804, Korea

***Korea Institute of Industrial Technology, Yangsan, 626-821, Korea

Abstract We have considered the influence of electron irradiation energy of 300, 600 and 900 eV on the structural, electrical and optical properties of GZO/TiO₂ thin films prepared with RF magnetron sputtering. The optical transmittance and electrical resistivity of the films were dependent on the electron's irradiation energy. The electron irradiated GZO/TiO₂ films at 900 eV are grown as a hexagonal wurtzite phase and the resistivity is decreased with electron irradiation energy. The GZO/TiO₂ films irradiated at 900 eV shows the lowest resistivity of 4.3×10^{-3} Ωcm. The optical transmittance in a visible wave length region also increased with the electron irradiation energy. The film that electron irradiated at 900 eV shows 82% of optical transmittance and higher work function of 5.18 eV in this study.

(Received August 23, 2013; Revised August 30, 2013; Accepted September 11, 2013)

Key words: GZO, TiO₂, RF magnetron sputtering, electron irradiation, Resistivity, Optical transmittance

1. 서 론

미량의 Ga이 첨가된 ZnO(GZO) 박막은 넓은 밴드갭을 가진 n-type 반도체로서, 가시광 영역에서의 높은 투광성과 우수한 전기전도성을 동시에 가지고 있어 그 응용 연구가 활발히 이루어지고 있다[1]. 일반적으로 GZO 투명 전극소재의 가시광 투과도와 전기전도도는 증착 장비와 공정온도 그리고 증착 후 열처리 조건에 따라서 다양하게 달라진다.

현재 GZO 박막 증착기술로 펄스-레이저 증착법[2], Radio Frequency(RF) 마그네트론 스퍼터링[3] 그리고 반응성 기화 증착[4] 등이 제시되고 있으나, RF 마그네트론 스퍼터링 기술이 안정된 화학조성 확보 및 대면적 증착에 유리한 장점을 갖기 때문에 생산현장에서 양산을 구현할 수 있는 우수한 기술로 활용되고 있다[5].

또한 평면 디스플레이를 넘어서 유연성을 갖는

Flexible 디스플레이를 구현하기 위한 표시소자 기술의 완성과 상용화를 목적으로 유리 대신 플라스틱 소재를 기판을 이용하여 박형화, 경량화에 연구 또한 활발히 진행되고 있다[6].

그러나 플라스틱 기판이 유리 기판을 대신하여 사용되기 위해서는 열처리 및 제조 공정에서의 용매에 대한 내 화학성, 플라스틱 기판에서의 Out Gassing으로 인한 박막의 특성 저하 방지 등이 요구된다. 이러한 알카리 이온과 습기 또는 산소의 확산을 방지하기 위한 기저층(Buffer layer)으로 Al₂O₃[7]와 TiO₂[8] 박막에 대한 연구가 이루어지고 있으며, 특히 TiO₂ 박막은 가시광 투과도를 향상시키며, 화학적 안정성이 우수하고, 가격이 저렴하여 많은 연구가 진행되고 있다[9].

본 연구에서는 높은 증착율과 두께 균일도 그리고 박막 조성비의 조절이 용이한 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 두께 5 nm의 TiO₂ 박막을 기저층으로

[†]Corresponding author. E-mail : dkim84@ulsan.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

증착하고, 상부에 100 nm의 GZO 박막을 증착하였다. 적층형태의 투광전도성 박막을 증착한 후 특징에너지를 갖는 전자빔을 조사하여 전자빔 에너지에 따른 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 TiO₂(순도 99.99%), GZO(ZnO 95 wt%-Ga₂O₃ 5 wt%) 3인치 타겟과 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하여 상온에서 Poly-carbonate (PC)기판에 GZO/TiO₂ 적층박막을 제작하였다.

증착 전 초기진공도를 7×10^{-7} Torr로 배기한 이후에, Ar 가스 주입량을 10 sccm으로 유지하며 5 nm의 TiO₂ 박막을 증착하였고 상부에 두께 100 nm의 GZO 박막을 1×10^{-3} Torr의 공정압력을 유지하며 증착하였다. 타겟과 기판사이의 거리는 5 cm로 고정하였으며 증착 후, 30분 동안 전자빔 조사 공정을 수행하였다[10]. 전자빔 조사는 1×10^{-4} Torr에서 수행되었으며 유도결합플라즈마 안테나에 RF 전력 450 W를 인가하여 Ar 플라즈마 방전을 유지하며, 그리드 전압으로 전자를 가속시켜 전자빔 조사 에너지(300, 600, 900 eV)를 조절하였다. Fig. 1에 GZO/TiO₂ 적층 박막의 절단면을 나타내었고, Table 1에 박막의 증착조건을 나타내었다.

전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 결정성 변화는 X선 회절기(X'pert PRO MRD, Philips)를 이용하였고, 가시광 영역(380~780 nm)의 광 투과도는 자외선-가시광 분광기(UV-visible Spectrophotometer, Cary 5000, VARIAN)를 사용하여 측정하였으며, 증착 전 PC기판의 평균 가시광 투과도는 90%이었다.

전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 전기적특성은 Hall effect 측정기(HMS-5500, Ecopia)을 이용하여 측정하였고, 전자빔 조사에 따른 박막의 일함수 변화는 Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy(UPS, 한국기초과학지원연구원 대덕본원)를 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과

Table 2에 TiO₂ 기저층 적용에 따른 상부 GZO

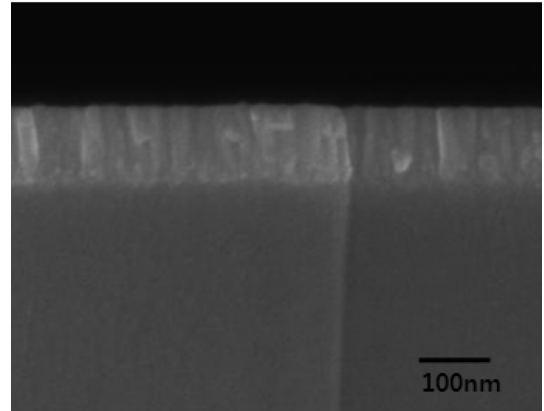


Fig. 1. SEM image of as deposited GZO/TiO₂ bi-layered film.

Table 1. The deposition conditions of the GZO/TiO₂ thin films

Condition	TiO ₂	GZO
Base Pressure (Torr)	7×10^{-7}	
Working Pressure (Torr)	1×10^{-3}	
Target Power (W/cm ²)	5	4
Ar Gas Flow Rate (SCCM)	10	
Deposition Rate (nm/Min.)	3.3	7.2

Table 2. Effect of TiO₂ buffer layer on the electrical properties of GZO film

	Carrier Concentration ($\times 10^{20}$ cm ⁻³)	Mobility (cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)	Resistivity ($\times 10^{-2}$ Ωcm)
GZO	2.4	0.8	3.1
GZO/TiO ₂	2.6	1.2	2.0

박막의 전기적 특성 변화를 나타내었다. GZO/TiO₂ 박막이 GZO 박막(3.1×10^{-2} Ωcm)보다 상대적으로 낮은 비저항을 보임으로서, 하부 TiO₂ 박막이 상부 GZO 박막의 전기 전도도를 제고시킴을 알 수 있었다.

Fig. 2에는 전자빔 조사 에너지에 따른 GZO/TiO₂ 박막의 전기적 특성 변화를 나타내었다. 전자빔 조사 이전의 박막 비저항은 2.0×10^{-2} Ωcm, 전하밀도 2.6×10^{20} cm⁻³, 이동도 1.2 cm² V⁻¹s⁻¹가 측정되었으나 가장 높은 에너지를 갖는 900 eV 조건에서는 비저항 4.3×10^{-3} Ωcm, 전하밀도 5.7×10^{20} cm⁻³,

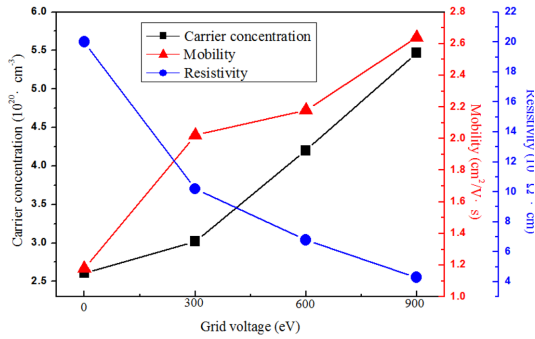


Fig. 2. Variations of electrical properties of GZO/TiO₂ films post-deposition electron irradiated under different electron beam energies.

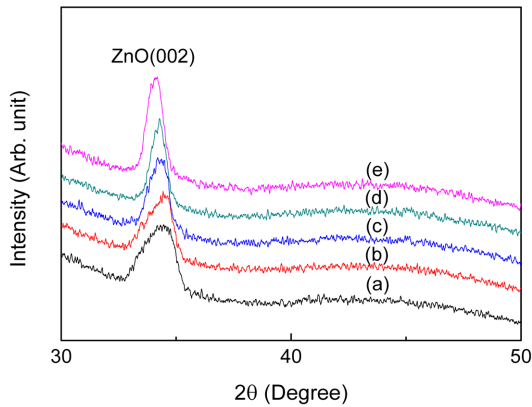


Fig. 3. XRD pattern of GZO and GZO/TiO₂ films prepared under different electron irradiation energies.(a) As deposited GZO film, (b) As deposited GZO/TiO₂ film, (c) GZO/TiO₂ film irradiated at 300 eV, (d) 600 eV, (e) 900 eV.

이동도 $2.6 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 가 측정되었다. 이는 선행연구 [12]와 같이 전자빔 조사로 인해 Transparent Conductive Oxide(TCO) 박막의 전기전도도가 향상되는 결과와 일치하는 경향을 보이며 특정에너지를 갖는 전자빔 조사에 따른 박막의 결정립 성장으로 전기전도도가 향상되는 것으로 사료된다.

TCO 박막 재료에서 결정립계는 전기적, 광학적 특성에 기여하는 주요인자 이다. 일반적으로 결정립 성장은 전하이동도의 향상을 유도하고 결정립계의 감소로 광 흡수(absorption) 손실을 줄일 수 있기 때문이다.

Fig. 3에 GZO 및 GZO/TiO₂ 박막의 전자빔 조사 에너지에 따른 XRD 패턴을 나타내었다. 전자빔 조

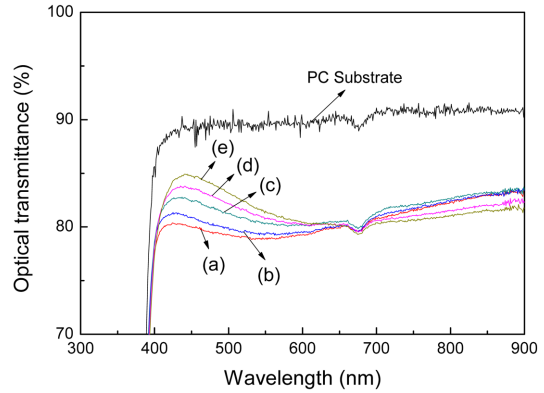


Fig. 4. Optical transmittance of GZO and GZO/TiO₂ films prepared under different electron irradiation energies. (a) As deposited GZO film, (b) As deposited GZO/TiO₂ film, (c) GZO/TiO₂ film irradiated at 300 eV, (d) 600 eV, (e) 900 eV.

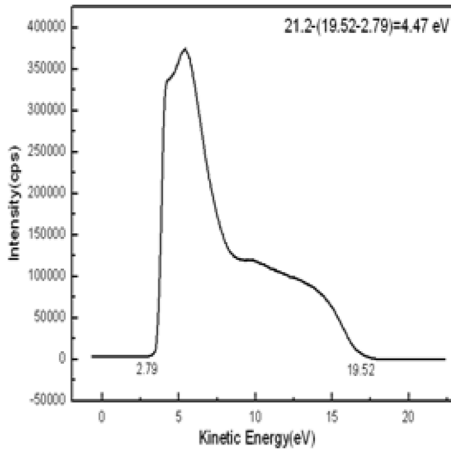
사 이전의 박막에서도 ZnO(002) 피크가 검출되었으나, 전자빔 에너지가 증가함에 따라 X선 회절피크의 Full width at half maximum(FWHM)은 감소하고 세기(Intensity)는 증가하는 경향을 보였다. 전자빔 조사 이전의 GZO 및 GZO/TiO₂ 박막은 각각 8.4, 8.7 nm 크기의 결정립으로 이루어졌으며, 900 eV 전자빔이 조사된 박막은 13.3 nm 크기의 결정립으로 성장하였다. 이러한 결정성의 향상은 전자빔 조사에 의하여 열에너지가 충분히 공급되어 원자의 표면 이동과 같은 결정화 과정을 거치게 되면서 박막의 치밀화가 이루어진 것으로 사료된다[12].

Fig. 4는 전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 가시광 투과율 측정 결과이다. GZO 단층 박막과 전자빔을 조사하지 않은 GZO/TiO₂ 적층 박막은 가시광 영역에서 평균 79%와 80%의 투과율을 보였고, 900 eV의 전자빔이 조사된 박막은 82%의 투과율을 보였다. 이는 Fig. 3의 XRD 분석결과와 같이 전자빔 조사에 따라 결정립의 크기가 증가하고 결정립계는 상대적으로 감소하여 가시광이 GZO/TiO₂ 박막을 투과하면서 발생하는 결정립계에서 흡수현상이 줄어들기 때문에 가시광 투과도가 향상되는 것으로 보인다.

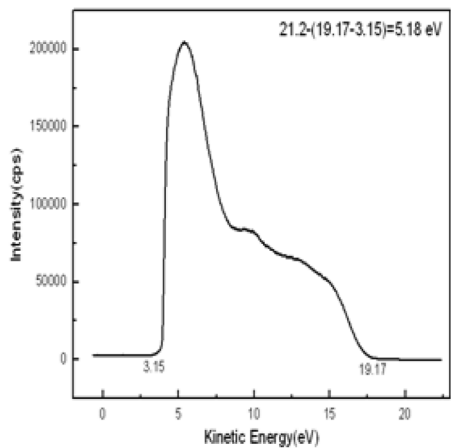
최근 가변형 Organic Light Emitting Diode (OLED) 장치가 개발되면서 투명전극이 전기전도와 가시광 투과 기능 외에 유기물을 적층하기 위한 기관의 역할도 수행하기 때문에 GZO/TiO₂ 투명전극 소재의 일함수가 중요한 요소로 판단된다. 특히

Table 3. Variation of grain size as a function of electron irradiation energy

Electron irradiation energy		Full width at half maximum (FWHM)	Grain size (nm)
As deposited GZO film		0.98	8.4
As deposited GZO/TiO ₂ film		0.95	8.7
GZO/TiO ₂ films	Irradiation at 300 eV	0.87	9.6
	Irradiation at 600 eV	0.82	10.1
	Irradiation at 900 eV	0.62	13.3



(a)



(b)

Fig. 5. Comparison of work function of the films. (a) As deposited GZO/TiO₂ film, 4.47 eV, (b) Electron irradiated GZO/TiO₂ film at 900 eV, 5.18 eV.

OLED에서 투명전극으로 GZO/TiO₂를 적용할 경우에 박막의 일함수는 OLED 제품의 전기적 특성(구동전력)에 큰 영향을 미치기 때문이다[13].

Fig. 5는 전자빔 조사에 따른 박막의 일함수 변화를 측정한 결과이다. 본 연구에서 900 eV 전자빔 조사된 GZO/TiO₂ 투명전극의 일함수가 최대 5.18 eV에 근사하여, 종래의 투명전극소재보다 상대적으로 향상된 일함수를 갖는 것으로 보아 전자빔 조사에 일함수 특성에 효과적인 공정임을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 5 nm 두께의 TiO₂ 기저층을 증착한 PC기판에 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 100 nm의 GZO 박막을 증착한 후, 전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 구조적, 전기적 그리고 광학적 특성변화를 고찰하였다.

전자빔 조사 이전의 GZO/TiO₂ 박막의 비저항은 $2.0 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 이었으나 900 eV의 전자빔이 조사된 박막의 비저항은 $4.3 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 로 감소하였고, 가시광 투과도는 82%까지 증가하였으며, X선 회절분석을 통하여 가속된 전자빔 조사 에너지에 의하여 상부 GZO 박막의 결정성이 증가하였음을 알 수 있었다. 또한 900 eV 전자빔이 조사된 박막의 일함수가 5.18 eV에 근사한 결과를 보임으로써 종래에 ITO 투명전극 소재보다 향상된 수치를 나타내었다.

본 연구에서 구한 이상의 결과를 통하여 전자빔 조사 공정이 GZO/TiO₂ 박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성의 향상과 일함수 특성에 효과적인 공정임을 알 수 있었다.

Acknowledgement

본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력 양성사업으로 수행된 연구결과임(No. NRF-2013H1B8A2032122).

References

1. K. T. R. Reddy and R. W. Miles : J. Cryst. Growth, **210** (2000) 516.
2. M. Yoshino, W. Wenas and K. akahas : Jpn. J. Appl. Phys, **32** (1993) 726.
3. L. J. Meng and M. P. Dos santos : Thin Solid Films, **250** (1994) 26.
4. D. E. Brodie and E. Dixon : Proc. 12th IEEE Photovoltaic Specialists Conf, New York, 1980, p. 468.
5. O. Kluth, B. Rech, A. Loffl and H. Schock : Thin Solid Films, **351** (1999) 247.
6. G. H. Kim and K. S. Suh, 디스플레이용 플라스틱 기판의 현황, 전자통신동향분석, **21** (2006) 129.
7. J. Fahlteich, M. Fahland, W. Schonberger and N. Schiller : Thin Solid Films **517** (2009) 3075.
8. Z. Yu, Y. Li, F. Xia and W. Xue : Surf. Coat. Technol. **200** (2006) 5751.
9. L. Miao : Appl. Surf. Sci. **212** (2003) 255.
10. Y. S. Kim, S. B. Heo, H. M. Lee, Y. J. Lee, I. S. Kim, M. S. Kang, D. H. Choi, B. H. Lee, M. G. Kim and Daeil Kim : Applied Surface Science, **258** (2012) 3903.
11. S. B. Heo, J. Y. Chun, Y. J. Lee, H. M. Lee and Daeil. Kim : J. Kor. Soc. Heat., **25** (2012) 134.
12. Y. J. Lee, H. M. Lee, S. B. Heo, Y. S. Kim, J. H. Chae and Daeil Kim : J. Kor. Soc. Heat., **24** (2011) 307.
13. J. Y. Kim, S. I. Kim, K. Y. Kim, H. G. Kim, J. H. Jeon, Y. J. Jung, M. C. Kim, J. L. Lee and C. U. Lee : J. Kor. Vac. Soc., **21** (2012) 12.