

에어로졸 증착 공정으로 제조된 ZnO, AZO, ITO 박막의 특성과 유연 내구성

Flexible Durability and Characteristics of ZnO, AZO and ITO Thin Films Grown by Aerosol Deposition Process

이 동 원*, 조 명 연**, 이 상 현*, 김 용 남*, 이 대 석**, 구 상 모**, 오 중 민**★

Dong-Won Lee*, Myung-Yeon Cho**, Sang-Hun Lee*, Yong-Nam Kim*, Daeseok Lee**,
Sang-Mo Koo**, Jong-Min Oh**★

Abstract

We investigated the microstructure, electrical and optical characteristics of ZnO, AZO and ITO films using aerosol deposition process. As gas consumption increased, the electrical and optical characteristics of ZnO, AZO and ITO films were improved, and electrical and optical characteristics of ZnO, AZO and ITO films with a thickness of 400 nm were successfully fabricated on PET substrates at room temperature. The mechanical flexibility durability test shows that the ZnO films can withstand 5,000 cycles and AZO and ITO films occurs to crack in films with degradation of resistance and transmittance. Even though the AZO and ITO films shows slightly lower durability than the ZnO films, this is expected to improve performance of films through optimized processing condition and particle size control.

요 약

에어로졸 증착 공정을 이용하여 ZnO, AZO 및 ITO 막을 증착하고 코팅막의 미세구조, 광학적 및 전기적 특성을 연구하였다. 상온에서 PET 기판 위에 약 400 nm의 두께를 가지는 ZnO, AZO 및 ITO 막을 성공적으로 제조할 수 있었으며 캐리어 가스 유량이 증가하면서 ZnO, AZO 및 ITO 막의 광학적 특성 및 전기적 특성이 향상되었다. 기계적 인 유연 내구성 시험에 있어 ZnO 막은 5,000회의 굽힘에도 파괴가 발생하지 않은 반면 AZO 및 ITO 막은 5000회 굽힘 시험 후 막의 파괴가 발생하고 투과도 및 저항의 성능이 저하되었다. 결론적으로 AZO 및 ITO 막의 성능은 ZnO 막에 비하여 약간 열세이나, 입자크기 제어 및 공정 최적화를 통해 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

Key words : ZnO, AZO, ITO, Aerosol deposition, Bending fatigue test

* Material Technology Center, Korea Testing Laboratory

** Dept. of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University

★ Corresponding author

E-mail:jmOH@kw.ac.kr, Tel:+82-2-940-5219

※ Acknowledgment

Manuscript received Oct. 11, 2017; revised Dec, 17, 2017; accepted Dec. 20. 2017

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by Korean government (MSIP; Ministry of Science, ICT and Future Planning) (No. 2017R1C1B5017013, 2017R1C1B5075540, 2015R1D1A1A01056596 and 2015K1A3A1A59074209).

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

I. 서론

최근 전자기기들은 과학기술이 급속도로 발달해 가면서 점점 소형화, 경량화가 되어가고 있으며, 혁신적인 디자인과 공간 활용을 가능하게 하기 위해서는 유연성을 갖춘 기기들이 또한 요구되고 있다. 유연한 전자기기를 제작하기 위해서는 PET (polyethylene terephthalate)와 같이 투명하면서 유연성을 갖는 기판과 투명한 전극의 사용이 필수적이다. 현재 가장 널리 사용되고 있는 투명전도성 산화막 재료로는 주석(Sn)을 산화인듐(In_2O_3)에 치환 고용시킨 ITO (indium tin oxide)로서 전기적, 광학적 특성이 매우 우수하지만 In 공급량 부족으로 재료비의 상승, In의 독성, 저온 증착의 어려움 등의 문제점을 안고 있다 [1]. ITO와 같이 가시광 영역에서의 높은 광 투과율 보이고 저렴하다는 장점을 가진 산화아연 (ZnO) 기반 투명전도성 재료에 대한 연구가 주목받고 있으며, Al, Ga, In 등 III족 원소를 불순물로 첨가시켜 전도성을 향상시키는 연구가 보고되고 있다 [2]. 또한, 유연성을 갖는 기판에 투명전도성 산화막을 제조하는 방법으로는 기존의 고온/고진공 조건이 아닌 잉크젯 프린팅, 스프레이, 슬롯다이 코팅 등과 같이 상온, 상압 조건에서 투명전극을 제작하는 연구가 활발히 진행되고 있다 [3].

최근 상온에서 고밀도의 세라믹 막을 고속으로 제조할 수 있는 에어로졸 데포지션 (aerosol deposition, AD) 공정이 많은 주목을 받고 있다 [4]. 이에, 본 연구에서는 상온에서 고속 성막이 가능한 AD공정으로 PET 기판 위에 ZnO, AZO (Al-doped ZnO) 및 ITO 박막 제조를 시도하였으며, 전기적 및 광학적 특성변화를 조사하였다. 또한 굽힘 피로시험으로 유연 내구성을 평가하였다.

II. 본론

1. 실험 방법

투명전도성 산화 막 제조를 위해 입경이 $1 \mu\text{m}$ 이하의 ZnO, AZO 및 ITO 미세 분말을 사용하였으며, 보다 정확한 평균입자크기, 입도분포 및 형상을 분석하고 관찰하기 위해 입도분석기(PSA, Microtrac S3500, Retsch Technology) 및 전자 현미경 (FE-SEM, S-470, HITACHI Ltd., Japan)을

사용하였다. 다음으로 AD장비를 이용하여 PET 기판 위에 상온에서 ZnO, AZO 및 ITO 막을 형성하였다. AD장치는 크게 이송가스 및 진동기로 인해 에어로졸이 형성되는 에어로졸 챔버, 에어로졸 상태의 분말을 노즐을 통해 분사시켜 성막이 이루어지는 데포지션 챔버, 및 수~수십 Torr의 진공상태를 유지시켜 주는 진공펌프로 구성되어 있다. 본 연구에서는 직경 0.8 mm 크기의 출구를 가진 노즐을 사용하여 $3 \sim 10 \text{ l/min}$ 의 속도에서 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 면적의 막을 성막하였다. 투명 전극 산화막의 두께, RMS (root mean square) 거칠기, 전기 비저항을 측정하기 위해 표면단차측정기 (XP-1, Ambios Technology, USA)와 4-point probe station (Loresta-GP MCP-T600, Mistubishi Chemical Corporation, Japan)을 사용하였다. 투명 전극 코팅막의 기계적인 유연 내구성 시험은 자체 제작한 굽힘 시험 장치를 이용하여 곡률 반경을 6 mm 고정하여 5000회의 굽힘 시험(fatigue test)을 진행하였다.

2. 결과 및 고찰

그림 1은 본 연구에서 사용된 ZnO, AZO 및 ITO 분말의 입도분석 결과와 분말 입자의 크기 및 형상을 SEM을 통해 관찰한 결과이다. 입도 분석 결과 ZnO, AZO 및 ITO 분말은 평균입도 (median size, D_{50}) 가 각각 $0.47, 0.37, 0.29 \mu\text{m}$ 임을 확인할 수 있다. SEM을 통해 관찰된 ZnO, AZO 및 ITO분말 입자들은 불규칙한 형상을 가지고 있었으며, 입자의 크기분포는 입도분석 결과와 유사하였다. 특히 AZO 분말은 분말 내에 응집 입자들을 많이 포함하고 있음을 알 수 있다.

그림 2는 캐리어 가스 유량에 따른 ZnO, AZO 및 ITO 필름의 표면 형상을 관찰한 결과이다. ZnO 필름은 상대적으로 적은 캐리어 가스 유량($3 \sim 5 \text{ l/min}$)에서도 약 400 nm 위 두께를 가지는 투명하고 균일한 막이 형성되었다. 반면에 AZO 및 ITO 필름은 캐리어 가스 유량이 3 l/min 일 때 압분체 형태의 막이 형성되어 표면의 균일도가 좋지 않아 RMS 표면거칠기가 크다는 것을 알 수 있다 (표 1). 반면에, 캐리어 가스를 10 l/min 로 증가시켰을 때, AZO 및 ITO 필름은 약 400 nm 위 두께를 가지는 투명하고 균일한 막이 형성되었음을 확인할 수 있었으며, 치밀하고 균일한 막을

AD공정으로 제조할 때 캐리어 가스 유량과 분말 입자 크기는 중요한 변수로 알려져 있다 [5]. 즉, ITO 및 AZO 분말의 평균입경이 ZnO보다 상대적으로 작아 치밀한 막을 얻기 위해서는 가스 유량 증가로 더욱 가속된 입자에 의한 기관과의 높은 충돌 에너지가 필요한 것으로 생각된다.

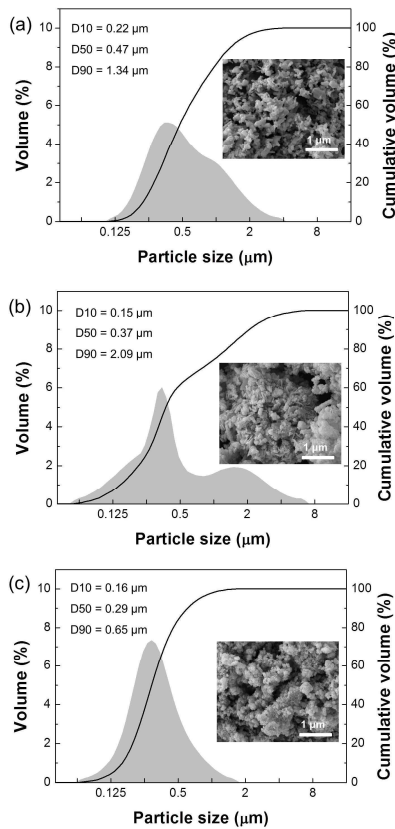


Fig. 1. Characteristics of the particle-size distribution and FE-SEM images of (a) ZnO, (b) AZO and (c) ITO powders.

그림 1. a) ZnO, (b) AZO and (c) ITO 분말의 입도분석 결과와 전자현미경 이미지

Table 1. Physical properties of ZnO, AZO and ITO films according to amount of carries gas.

표1. 캐리어 가스 유량에 따른 ZnO, AZO 및 ITO 필름의 물리적 특성

		3 l/min	5 l/min	10 l/min
ZnO film	Thickness, μm	0.39 ± 0.03	0.37 ± 0.04	-
	Roughness, nm	29 ± 2	30 ± 5	-
AZO film	Thickness, μm	30 ± 5	28 ± 4	0.41 ± 0.04
	Roughness, nm	156 ± 15	145 ± 12	34 ± 3
ITO film	Thickness, μm	35 ± 4	29 ± 3	0.40 ± 0.04
	Roughness, nm	148 ± 13	143 ± 14	36 ± 2

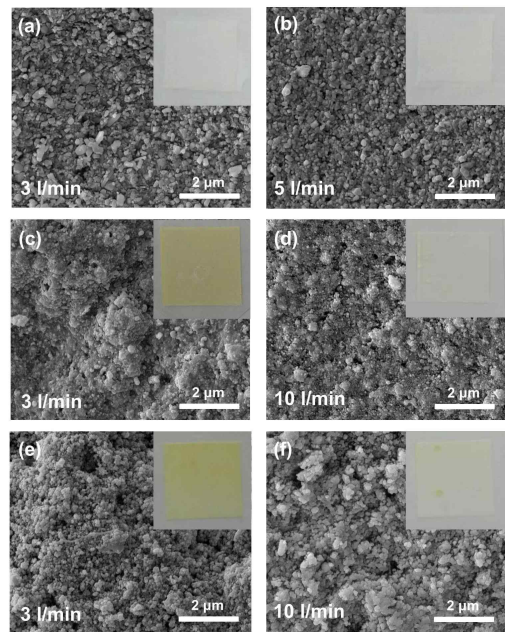


Fig. 2. SEM and optical images of deposited (a, b) ZnO, (c, d) AZO and (e, f) ITO films according to amount of carrier gas.

그림 2. 가스 유량에 따른 (a, b) ZnO, (c, d) AZO and (e, f) ITO 코팅막의 SEM 사진 및 전자현미경 이미지

그림 3(a)는 ZnO, AZO 및 ITO 필름의 캐리어 가스 유량에 따른 광투과도 변화를 나타낸다. ZnO 필름은 캐리어 가스 유량이 5 l/min일 때 550 nm 파장에서 67.7%의 투과도를 보이며, AZO 및 ITO 필름은 캐리어 가스 유량이 10 l/min일 때 각각 51.3%, 34.6%의 투과도를 보인다. AZO 및 ITO 필름의 비저항은 캐리어 가스 유량이 증가함에 따라 감소하며, 이는 막의 치밀도가 증가한 것으로 판단된다. 캐리어 가스가 10 l/min일 때 AZO 및 ITO 필름의 비저항은 각각 9.5×10^2 , $6.3 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ 임을 알 수 있다.

그림 4는 ZnO, AZO 및 ITO 필름에 대해서 굽힘 피로시험을 진행한 결과이다. 굽힘 피로시험은 곡률반경을 6 mm로 고정된 후 총 5,000회를 수행하였다. 굽힘 피로시험 후에 ZnO, AZO 및 ITO 필름의 투과율 변화는 각각 1.9%, 12.2%, 6.7%임을 확인하였다. 또한 AZO 및 ITO 필름의 저항의 변화는 각각 9.5%, 8.3%였으며, 코팅막 표면에 미세 크랙이 발생하였다. 향후 전기적 특성과 광학적 특성이 향상된 투명전극을 제조함에 있어, 본 연구결과는 분말 입자 크기 제어 및 공정 최적화 정보를 제공하는 데 있어 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.

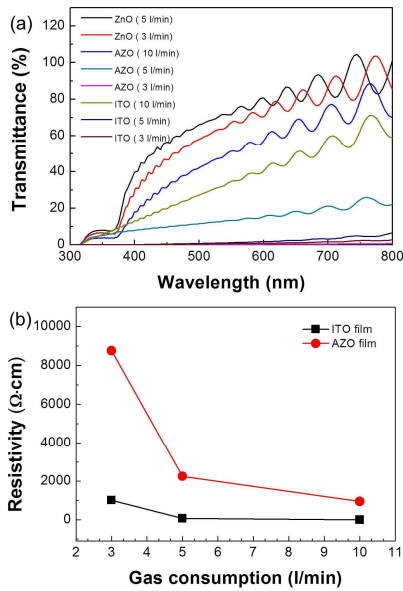


Fig. 3. (a) Transmittance and (b) resistivity of ZnO, AZO and ITO films according to amount of carrier gas.
그림 3 가스유량에 따른 ZnO, AZO and ITO 코팅막의 (a) 광투과도 및 (b)비저항의 변화

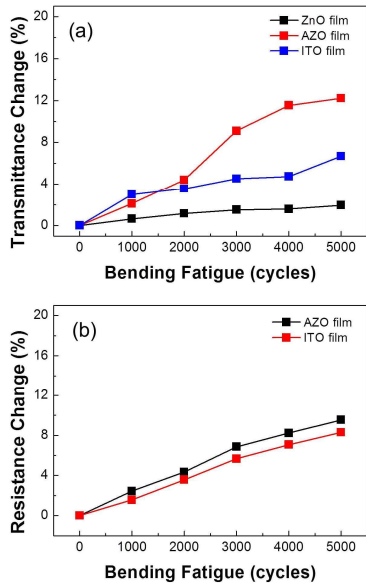


Fig. 4. Bending fatigue results of 5,000 cycles for ZnO, AZO and ITO films: (a) Transmittance change and (b) resistance change
그림 4 굽힘 피로시험 후 ZnO, AZO and ITO 코팅막의 (a) 광투과도 변화 및 (b)비저항 변화

III 결론

본 연구에서는 에어로졸 증착 공정을 응용하여 상온에서 투명 전도성 필름을 유연한 PET 기판 위에 제조하고자 하였으며, 캐리어가스 양을 조절

하여 400 nm의 두께를 가지는 ZnO, AZO 및 ITO 박막을 성공적으로 성막 하였다. 캐리어 가스 유량이 5 l/min 이상으로 증가하면서 ZnO, AZO 및 ITO 막의 광학적 특성 및 전기적 특성이 향상되었다. 기계적인 유연 내구성 시험을 진행한 결과, ZnO 막은 5,000회의 굽힘에도 파괴가 발생하지 않은 반면 AZO 및 ITO 막은 5000회 굽힘 시험 후 막의 파괴가 발생하고 투과도 및 저항의 성능이 저하되었다. 본 실험의 기초 정보를 바탕으로 향후 AD공정 최적화를 통해 투명전극의 성능을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

References

- [1] J.K. Wassei and R.B. Kaner, "Graphene a promising transparent conductor," *Materialstoday*, vol.13, no.3, pp. 52-59, Mar. 2010. DOI:10.1016/S1369-7021(10)70034-1
- [2] D. Horwat and A. Billard, "Effects of substrate position and oxygen gas flow rate on the properties of ZnO:Al films prepared by reactive co-sputtering," *Thin solid films*, vol.305, no.13, pp. 5444-5888, May. 2007. DOI:10.1016/j.tsf.2006.12.188
- [3] K.-H. Lee, S.-M. Kim, J. Jeong, Y. Park, H. Song, J. Park, K.-H. Lim, J.-H. Kim, Y. S. Kim, H. C. Ko, I. K. Kwon, and G.-Y. Jung, "All-solution-processed transparent thin film transistor and its application to liquid crystals driving," *Adv. Mater.*, vol.25, no.23, pp. 3209-3214, Jun. 2013. DOI: 10.1002/adma.201300084
- [4] J. Akedo, "Aerosol deposition of ceramic thick films at room temperature: densification mechanism of ceramic layers," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.89, no.6, pp. 1834-1839, Jun. 2006. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2006.01030.x
- [5] D. W. Lee, H. J. Kim, Y. H. Kim, Y. H. Yun, S. M. Nam, "Growth process of α -Al₂O₃ ceramic films on metal substrates fabricated at room temperature by aerosol deposition," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol.94, no.9, pp. 3131-3138, Sep. 2011. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.04493.x