

공정압력이 SiO₂ 버퍼층을 갖는 PES 기판위에 증착한 ITZO 박막의 전기적 및 광학적 특성에 미치는 영향

정양희* · 최병균** · 강성준***

Effect of Working Pressure on the Electrical and Optical Properties of ITZO Thin Films Deposited on PES Substrate with SiO₂ Buffer Layer

Yang-Hee Joung* · Byeong-Kyun Choi** · Seong-Jun Kang***

요약

본 연구에서는 플라스틱 기판 중에서 가장 내열성이 우수하다고 알려진 PES 기판위에 버퍼층으로 20nm두께로 SiO₂ 박막을 플라즈마 화학기상증착 법으로 증착한 후, ITZO 박막을 고주파 마그네트론 스퍼터링 법으로 증착하여 공정압력에 따른 ITZO 박막의 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다. 공정압력 3mTorr 에서 증착한 ITZO 박막이 $8.02 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 의 비저항과 $50.13 \Omega/\text{sq.}$ 의 면저항으로 가장 우수한 전기적 특성을 보였다. 모든 ITZO 박막의 가시광 영역(400-800 nm)에서 평균 투과도는 공정압력에 무관하게 80% 이상으로 나타났다. 재료평가지수는 3mTorr에서 증착한 ITZO 박막에서 $23.90 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 로 가장 큰 값을 나타내었다. 본 연구를 통해 ITZO 박막이 차세대 플렉시블 디스플레이 소자에서 ITO 박막을 대체할 매우 유망한 재료라는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

In this study, after 20nm-thick SiO₂ thin film was deposited by PECVD method on the PES substrate, which is known to have the highest heat resistance among plastic substrates, as a buffer layer, ITZO thin films were deposited by RF magnetron sputtering method to investigate the electrical and optical properties according to the working pressure. The ITZO thin film deposited at the working pressure of 3mTorr showed the best electrical properties with a resistivity of $8.02 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ and a sheet resistance of $50.13 \Omega/\text{sq.}$. The average transmittance in the visible region (400-800nm) of all ITZO films was over 80% regardless of working pressure. The Figure of merit showed the largest value of $23.90 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ in the ITZO thin film deposited at 3mTorr. This study found that ITZO thin films are very promising materials to replace ITO thin films in next-generation flexible display devices.

키워드

ITZO Thin Film, SiO₂ Buffer Layer, PES Substrate, Flexible Display, Figure of merit
ITZO 박막, SiO₂ 버퍼 층, PES 기판, 플렉시블 디스플레이, 재료 평가 지수

* 전남대학교 전기 및 반도체공학과(jyanghee@jnu.ac.kr) · Received : Oct. 01, 2019, Revised : Oct. 08, 2019, Accepted : Oct. 15, 2019
** 전남대학교 전기 및 반도체공학과(loveyou.choi@gmail.com) · Corresponding Author : Seong-Jun Kang
*** 교신저자 : 전남대학교 전기 및 반도체공학과 Dept. of Electrical and Semiconductor Engineering, Chonnam National University.
· 접수 일 : 2019. 10. 01 Email : ferrokjsj@jnu.ac.kr
· 수정완료일 : 2019. 10. 08
· 게재확정일 : 2019. 10. 15

I. 서 론

현대 사회가 고도의 정보화 시대로 발전함에 따라 얇고 가볍고 충격에 강한 플렉시블 디스플레이를 채용한 개인용 휴대용 기기에 대한 관심이 급증하고 있다[1-2]. 플렉시블 디스플레이의 성능, 신뢰성, 가격 등을 결정하는 가장 중요한 요소 중 하나가 기판이다. 기판재료로는 메탈 호일, 박형 유리, 플라스틱 등이 연구되고 있으나, 플라스틱 기판이 메탈 호일이나 박형 유리에 비해 가볍고 충격에 강하며 저가격 실현을 위한 연속 공정(roll-to-roll process)에 적합해 가장 주목받고 있다[3-5]. 그러나, 플라스틱 기판을 사용하는 데에는 크게 두 가지 문제점이 있다. 첫 번째 문제점은 플라스틱 기판은 습기와 가스를 쉽게 흡수하여 증착공정 중에 증착 면에 불순물로 침투하여 다공성 박막을 만든다는 것이다[6-7]. 이를 해결하기 위해 투명 전도막(Transparent Conductive Oxide)을 증착하기 전에 일함수가 높고 산소와의 반응성이 적은 물질을 버퍼층으로 사용하는 방법이 유력하게 거론되고 있다[8]. 이 버퍼층은 플라스틱 기판으로부터 침투되는 불순물을 막아줄 뿐만 아니라, 기판에 매끄럽게 증착되어 점착성과 전기적 특성의 개선을 기대할 수 있다. 두 번째 문제점으로는 플라스틱 기판이 다른 기판에 비해 내열성이 크게 떨어지기 때문에 열에 의한 변형이 쉽게 발생한다는 점이다. 이 때문에 투명 전도막을 증착하는 공정온도에 큰 제약이 있다[9-10].

현재 가장 널리 사용되는 투명 전도막은 우수한 전기 전도성($\sim 10 \Omega/\text{sq}$)과 가시광 영역에서 높은 투과도(80~85%) 등의 장점을 가지고 있는 ITO(: Indium Tin Oxide) 박막이다[11-12]. 하지만 ITO 박막을 플렉시블 디스플레이 소자에 적용하는 데는 해결해야 할 문제점이 있다. 디스플레이 소자들에 응용 가능한 좋은 특성의 ITO 박막을 얻기 위해서는 반드시 고온 공정($\geq 300^\circ\text{C}$)이 필요하고, 표면이 거칠어 소자의 수명에 치명적인 영향을 줄 수 있다는 점이다[13-14]. 이러한 ITO 박막의 결점을 해결하기 위한 시도로 전도성 고분자(PEDOT:PSS)[15], 그래핀(graphene)[16] 등의 신규 투명 전도막 재료 등이 다양하게 연구 중이지만 높은 저항과 낮은 광투과율 등의 문제로 아직까지는 결정질 ITO 박막을 대체할만한 수준의 특성을 확보하지 못하고 있다. 또 다른 연구로는 In_2O_3 를

기판으로 하는 IZO(: Indium Zinc Oxide) 박막에 대한 것인데, 스퍼터링 타겟으로 제작하기가 복잡하고 가격이 비싸다는 단점을 가지고 있다[17].

최근에 ITZO(: Indium Tin Zinc Oxide) 가 ITO를 대체할 수 있는 차세대 투명 전도막으로 많은 관심을 끌고 있다. ITO에 ZnO를 첨가하면 In_2O_3 구조내에 SnO_2 와 ZnO의 불혼화성(immiscibility) 때문에 결정화가 방해받아서 ITZO 박막이 안정한 비정질 구조를 갖게 된다.[18] 이 비정질 구조의 ITZO 박막은 저온에서 증착이 가능하고 이에 따라 매끈한 표면을 가지며, 전기적 및 광학적 특성도 ITO 박막과 유사하거나 더 우수하여 플렉시블 디스플레이 소자에 응용될 수 있는 가장 주목받는 재료로 생각되고 있다.[19-20] 그러나, 아직 증착방법 및 공정조건에 따른 ITZO 박막에 대한 전기적 및 광학적 특성에 관한 연구가 상당히 미흡한 형편이다.

본 연구에서는 플라스틱 기판 중에서 가장 내열성이 우수하다고 알려진 PES(: Polyether Sulfone) 기판 위에 버퍼층으로 20nm두께로 SiO_2 박막을 증착한 후, ITZO 박막을 고주파 마그네트론 스퍼터링 법으로 증착하여 공정압력에 따른 ITZO 박막의 전기적 및 광학적 특성들을 체계적으로 조사하여 플렉시블 디스플레이의 투명 전도막으로서의 응용 가능성을 조사하였다.

II. 실험방법

기존의 유리 기판과 달리, PES 기판은 아세톤에 의해 손상되기 때문에 알코올과 정제수로 각각 2분의 초음파 세척을 한 뒤 질소로 건조하였다. 세척된 PES 기판위에 플라즈마 화학기상증착 법을 이용하여 SiO_2 버퍼층을 20nm의 두께로 증착하였다. 버퍼층이 증착된 PES 기판 위에 2인치 직경의 $\text{ITZO}(\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2:\text{ZnO} = 90\text{wt.}\%:5\text{wt.}\%:5\text{wt.}\%)$ 세라믹 타겟을 사용하여 고주파 마그네트론 스퍼터링 법으로 ITZO 박막을 증착하였다. 그림 1 에 SiO_2 및 ITZO 박막의 공정 조건을 상세히 나타내었다.

ITZO 박막의 구조적 특성은 X 선 회절분석기(HR-XRD, Xpert-Pro, MRD)를 이용하여 조사하였다. ITZO 박막의 광학적 특성은 UV-Vis Spectrometer (Varian, Cary-500)를 이용하여 측정하였고, 전기적

특성은 Van der Pauw 법을 이용한 홀 효과 측정 (Accent, HL5500PC)을 통해 조사하였다.

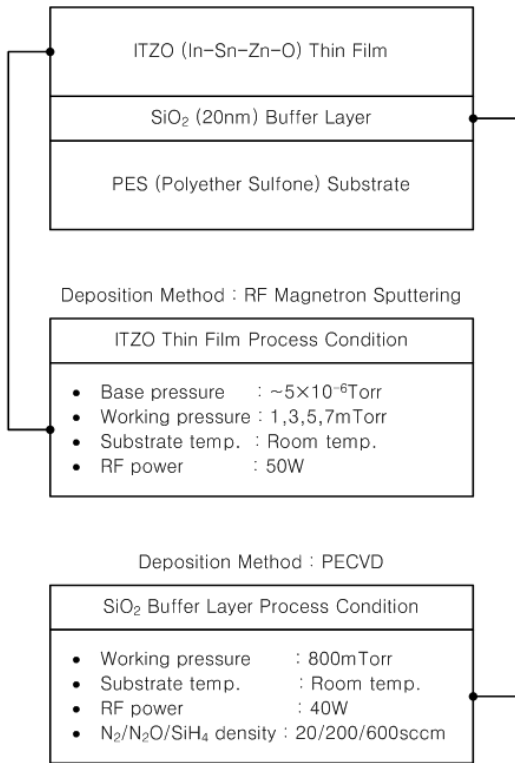


그림 1. SiO₂ 와 ITZO 박막의 공정 조건
Fig. 1 Process conditions for the SiO₂ and ITZO thin films

III. 결과 및 논의

그림 2는 상온에서 RF파워를 50 W로 고정시키고 공정압력을 1, 3, 5, 7mTorr로 변화시켜가며 증착한 ITZO 박막의 비저항과 면저항 값을 나타낸 것이다. 그림 2 에서 보듯이, 공정압력이 3 에서 7mTorr 로 증가함에 따라 ITZO 박막의 비저항 값은 8.02에서 11.62×10⁻⁴ Ω-cm로 커지는 추세를 나타내었다. 공정압력이 3에서 1mTorr 로 감소하면 비저항 값은 8.02에서 9.53×10⁻⁴ Ω-cm로 증가하였다. 이는 공정압력이 너무 낮으면 스퍼터링 입자들의 평균자유경로(mean free path)가 길어져서 박막에 충돌하는 입자들의 에

너지가 너무 크게 되어 박막에 결함을 야기해서 전기적 특성을 열악하게 만들기 때문이다.

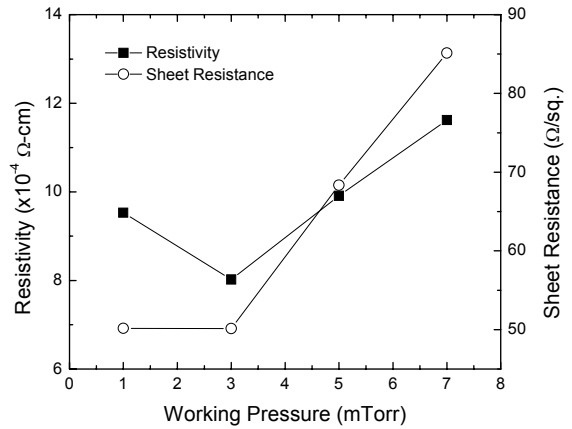


그림 2. 공정압력에 따른 ITZO 박막의 비저항과 면저항

Fig. 2 Resistivity and sheet resistance of the ITZO thin films with working pressures

공정압력 3 mTorr에서 증착한 ITZO 박막이 8.02×10⁻⁴ Ω-cm의 비저항과 50.13 Ω/sq.의 면저항으로 가장 우수한 전기적 특성을 나타내었다.

그림 3(a)는 상온에서 RF파워를 50 W 로 고정시키고 공정압력을 1에서 7mTorr로 변화시켜가며 증착한 ITZO 박막의 투과도 곡선을 나타낸 것이다. 공정압력에 따라 박막 두께의 차이가 나고, 이에 따른 간섭 현상 때문에 상이한 형태의 투과도 곡선이 측정된다. 그림 3(b) 는 공정압력 변화에 따른 ITZO 박막의 가시광 영역(400-800 nm)에서의 평균 투과도를 나타낸 것이다. 공정압력이 1, 3, 5, 7mTorr로 증가함에 따라 가시광 영역에서의 평균 투과도는 각각 80.23, 80.88, 81.23, 81.33%로 큰 차이는 나타나지 않았지만 커지는 추세를 나타내었다.

재료평가지수(Figure of merit, Φ_{TC})는 유사한 비저항 값과 투과도를 나타내는 투명 전도막의 성능을 비교하는 매우 유용한 도구이다. 면저항과 가시광 영역에서의 평균 투과도를 이용하여 Haacke에 의해 제안된 재료평가지수[21]를 식 (1)에 의해 계산할 수 있다.

$$\phi_{TC} = T^{10}/R_{sh} \quad (1)$$

여기서, T는 가시광 영역에서의 평균 투과도이고 R_{sh} 는 ITZO 박막의 면저항 이다.

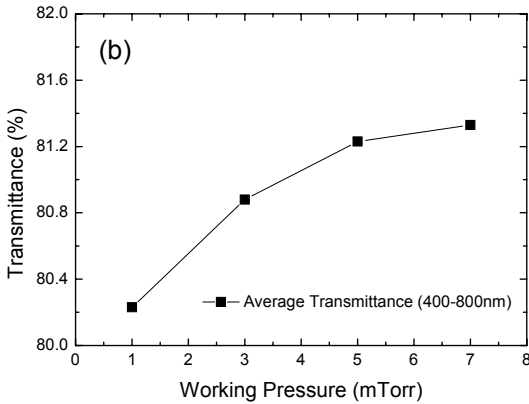
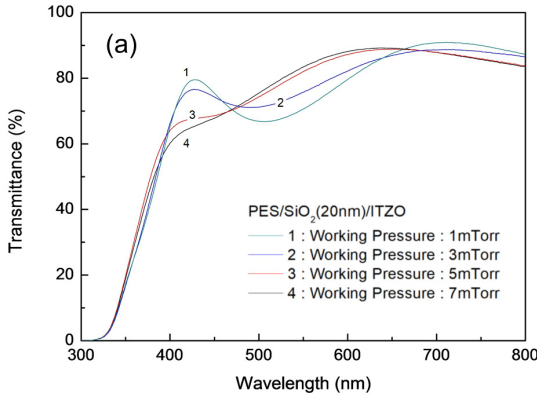


그림 3. 공정압력에 따른 (a) 투과도 곡선 (b) 평균 투과도 (400-800 nm)

Fig. 3 (a) Optical transmission spectra and (b) average transmittance (400-800 nm) of the ITZO thin films with various working pressures

그림 4에 공정압력 변화에 따른 ITZO 박막의 재료 평가지수를 나타내었다. 공정압력 3mTorr에서 증착한 ITZO 박막의 가시광 영역에서의 평균 투과도는 80.88%로 5나 7mTorr에서 증착한 ITZO 박막에 비해 약간 떨어지나, 그림 2에 나타난 바와 같이 면저항이 가장 작아 재료평가지수는 $23.90 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 로 가장 큰 값을 나타내었다. 이를 토대로 ITZO 박막의 최적 공정압력은 3mTorr임을 알 수 있다.

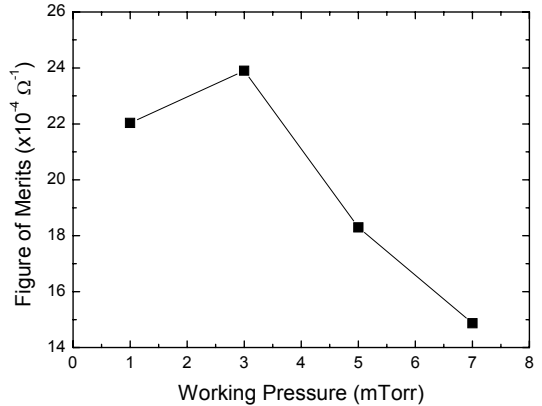


그림 4. 공정압력에 따른 ITZO 박막의 재료평가지수
Fig. 4 Figure of merit of the ITZO thin films with working pressures

그림 5는 상온에서 RF파워를 50 W로 고정시키고 공정압력을 1, 3, 5, 7mTorr로 변화시켜가며 증착한 ITZO 박막의 XRD패턴을 나타낸 것이다.

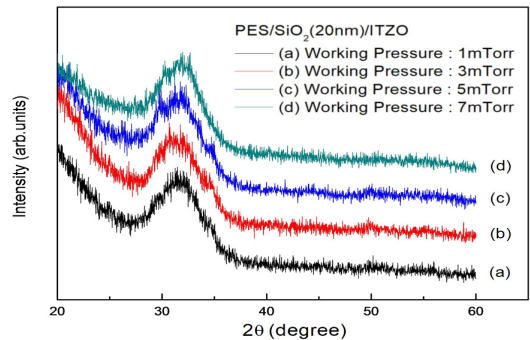


그림 5. 공정압력에 따른 ITZO 박막의 XRD 패턴
Fig. 5 XRD patterns of ITZO thin films with various working pressures

그림 5에서 보듯이, 모든 ITZO 박막은 공정압력에 상관없이 2θ 값 33° 부근에서 완만한 피크를 나타냄을 볼 수 있는데, 이는 ITZO 박막이 비정질 구조를 가짐을 의미하는 것이다. ITZO 박막이 비정질 구조를 갖는 이유는 ITO에 ZnO가 첨가됨에 따라 서로 다른 구조를 가지는 물질이 서로의 결정화를 방해하기 때문인 것으로 판단된다. 특히 ZnO가 In_2O_3 에 비해 상대적으로 강한 결합 에너지를 가지고 있기 때문에 소량의 ZnO로도 박막의 결정화를 효과적으로 방해할 수 있었

던 것으로 생각된다. 따라서 비정질 구조의 ITZO 박막은 구조적으로 안정하며, 이는 플라스틱 기판을 사용하는 플렉시블 디스플레이처럼 공정온도에 민감한 소재에 적용할 때 매우 큰 장점으로 작용할 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 플라스틱 기판 중에서 가장 내열성이 우수하다고 알려진 PES 기판위에 버퍼층으로 20nm두께로 SiO₂ 박막을 플라즈마 화학기상증착 법으로 증착한 후, ITZO 박막을 고주파 마그네트론 스퍼터링 법으로 증착하여 공정압력에 따른 ITZO 박막의 전기적 및 광학적 특성들을 체계적으로 조사하여 플렉시블 디스플레이의 투명 전도막으로서의 응용 가능성을 조사하였다. XRD측정을 통해 공정압력에 상관없이 모든 ITZO 박막이 비정질 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 전기적 특성 측정 결과, 공정압력 3mTorr에서 증착한 ITZO 박막이 $8.02 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 의 비저항과 50.13 $\Omega/\text{sq.}$ 의 면저항으로 가장 우수한 전기적 특성을 나타내었다. 투과도 곡선을 측정한 결과 공정압력이 1에서 7mTorr로 증가함에 따라 80.23에서 81.33%로 약간 커지는 추세를 나타내었다. 면저항과 가시광 영역에서의 평균 투과도를 이용하여 재료평가지수를 구한 결과 공정압력 3mTorr에서 증착한 ITZO 박막이 $23.90 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 의 가장 큰 값을 나타내었다.

본 연구를 통해 상온에서 증착한 비정질의 ITZO 박막이 우수한 광학적 및 전기적 특성을 나타냄을 확인할 수 있었고, 향후 공정 조건에 대한 체계적인 연구를 진행한다면 차세대 플렉시블 디스플레이의 투명 전도막으로서 매우 유망한 재료가 될 수 있을 것으로 사료된다.

References

[1] J. H. Kim, M. W. Chon, and S. H. Choa, "Technology of Flexible Transparent Conductive Electrode for Flexible Electronic Devices," *J. Microelectron. Packag. Soc.*, vol. 21, no. 2, June 2014, pp. 1-11.
 [2] S. M. Lee, J. H. Kwon, S. I. Kwon, and K. C. Choi, "A Review of Flexible OLEDs Toward Highly Durable Unusual Displays," *IEEE Trans.*

Electron Devices, vol. 64 issue 5, May 2017, pp. 1922-1931.
 [3] Y. Fujisaki, M. Nakata, Y. Nakajima, H. Tsuji, M. Miyakawa, G. Motomura, H. Fukagawa, T. Shimizu, T. Tsuzuki, T. Takei, and T. Yamamoto, "Oxide/Organic Semiconductor Electronics on Plastic Substrates for Flexible AMOLED Displays," *SID Symposium Digest of Technical Papers*, vol.47, issue 1, May 2016, pp. 633-636.
 [4] M. H. Chung, S. Y. Kim, D. H. Yoo, and J. H. Kim, "Materials and Characteristics of Emerging Transparent Electrodes," *Appl. Chem. Eng.*, vol. 25, no. 3, Apr. 2014, pp. 242-248.
 [5] T. Takatoshi, H. Takeshi, N. Tomoyuki, I. Hiroshi, K. Toshiyuki, F. Shun, and Y. Kazuhiro, "Development of a Vertically-stacked Color-tunable Polychromatic Organic-light-emitting-diode Device for Roll-to-roll Manufacturing," *SID Symposium Digest of Technical Papers*, vol. 47, issue 1, May 2016, pp. 42-45.
 [6] H. Zhuang, J. Yan, C. Xu, and D. Meng, "Transparent Conductive Ga₂O₃/Cu/ITO Multilayer Films Prepared on Flexible Substrates at Room Temperature," *Applied Surface Science*, vol. 307, no. 15, Apr. 2014, pp. 241-245.
 [7] B. Houn, S. L. Lin, S. W. Chen, and A. Wang, "Influence of An In₂O₃ Buffer Layer on The Properties of ITO Thin Films," *Ceramics International*, vol. 37, issue 8, Dec. 2011, pp. 3397-3403.
 [8] J. C. Park, Y. H. Joung, and S. J. Kang, "Electrical and Optical Properties of the IZTO Thin Film Deposited on PET Substrates with SiO₂ Buffer Layer," *J. Korea Inst. Inf. Commun. Eng.*, vol. 21, no. 3, Mar. 2017, pp. 578-584.
 [9] J. C. Park, S. J. Kang, and Y. S. Yoon, "Properties of IZTO Thin Films Deposited on PEN Substrates with Different Working Pressures," *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 52, no. 3, May 2015, pp. 224-227.
 [10] S. W. Hong, "Polymeric Substrate Materials for Flexible Displays," *Polymer Science and Technology*, vol. 28, no. 6, Dec. 2017, pp. 470-475.
 [11] U. Betz, M. K. Olsson, J. Marthy, M. F. Escola, and F. Atamny, "Thin Films Engineering of Indium Tin Oxide : Large Area Flat Panel

Displays Application," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 200, issues 20-21, May 2006, pp. 5751-5759.

[12] J. Y. Lee, J. P. Shim, and H. K. Jung, "Influence of Surface Texturing on the Electrical and Optical Properties of Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films," *Journal of information and communication convergence engineering*, vol. 9, Aug. 2011, pp. 461-465.

[13] J. H. Kim, K. A. Jeon, G. H. Kim, and S. Y. Lee, "Electrical, Structural, and Optical Properties of ITO Thin Films Prepared at Room Temperature by Pulsed Laser Deposition," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, issue 13, Apr. 2006, pp. 4834-4837.

[14] D. Ito, K. Masuko, B. Weintraub, L. Mckenzie, and J. Hutchison, "Convenient Preparation of ITO Nanoparticles Inks for Transparent Conductive Thin Films," *J. Nanoparticle Research*, vol. 14, no. 12, Dec. 2012, pp. 1-7.

[15] S. I. Na, S. S. Kim, J. Jo, and D. Y. Kim, "Efficient and Flexible ITO-Free Organic Solar Cells Using Highly Conductive Polymer Anodes," *Adv. Mater.*, vol. 20, Nov. 2008, pp. 4061-4067.

[16] J. Wu, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans, "Organic Solar Cells with Solution-Processed Graphene Transparent Electrodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, issue 26, July 2008, pp. 263302-1-263302-3.

[17] D. J. Son, Y. D. Ko, D. G. Jung, J. H. Boo, S. H. Choa, and Y. S. Kim, "Thermal Effect on Characteristics of IZTO Thin Films Deposited by Pulsed DC Magnetron Sputtering," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 32, issue 3, Mar. 2011, pp. 847-851.

[18] J. H. Bae, J. M. Moon, S. W. Jeong, J. J. Kim, J. W. Kang, D. G. Kim, J. K. Kim, J. W. Park, and H. K. Kim, "Transparent Conducting Indium Zinc Tin Oxide Anode for Highly Efficient Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, issue 1, Jan. 2008, pp. J1-J6.

[19] T. J. Marks, J. G. C. Veinot, J. Cui, H. Yan, A. Wang, N. L. Edleman, J. Ni, Q. Huang, P. Lee, and N. R. Armstrong, "Progress in High Work Function TCO OLED Anode Alternatives and OLED Nanopixelation," *Synthetic Met.*, vol. 127, issue 1-3, Mar. 2002, pp. 29-35.

[20] H. M. Ali, "Characterization of a New Transparent-Conducting Material of ZnO Doped ITO Thin Films," *Phys. Stat. Sol. A.*, vol. 202, issue 14, Nov. 2005, pp. 2742-2752.

[21] G. Haacke, "New Figure of Merit for Transparent Conductors," *J. Appl. Phys.*, vol. 47, issue 9, Aug. 1976, pp. 4086-4089.

저자 소개



정양희 (Yang-Hee Joung)

1983년 단국대학교 응용물리학과 졸업(공학사)

1985년 인하대학교 대학원 응용물리학과 졸업(공학석사)

1993년 인하대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(공학박사)

현재 전남대학교 전기 및 반도체공학과 교수

※ 관심분야 : 반도체 공정 및 물성



최병균 (Byeong-Kyun Choi)

2004년 영동대학교 전자공학과 졸업(공학사)

2006년 인하대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학석사)

2012년-현재 전남대학교 대학원 전기 및 반도체공학과 (박사과정)

※ 관심분야 : LED, 광학재료 및 공정



강성준 (Seong-Jun Kang)

1989년 인하대학교 응용물리학과 졸업(공학사)

1994년 인하대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(공학석사)

1999년 인하대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(공학박사)

현재 전남대학교 전기 및 반도체공학과 교수

※ 관심분야 : 기능성 박막, 반도체 공정 및 재료