

Electrical and Optical Characteristics of Thin Films for OLED devices

홍윤정* 김혜진* 한대섭* 허주희* 이규만*

*한국기술교육대학교 신소재공학과

초록

최근 FPD에 투명전극으로 사용되는 ITO는 뛰어난 전기적, 광학적 특성을 가지고 있다. 하지만 ITO는 저온공정의 어려움과 ITO의 원료인 In의 수급 불안정 및 스퍼터링 시 음이온 충격에 의한 막 손상으로 인한 저항 증가 등과 같은 것들이 문제점으로 지적되고 있다. 본 실험에서는 ITO 투명전극을 대체하기 위한 물질로 2wt.%의 Al이 도핑된 ZnO 세라믹 타겟을 이용한 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 상온, 150°C, 225°C, 300°C 및 다양한 증착압력 하에서 유리기판 위에 AZO 투명전도막을 증착하였다. 박막의 결정성과 입자의 크기 증착조건에 영향을 받았다. AZO 박막의 전기적특성은 기판온도가 고온일수록 향상되었으며, 박막의 두께가 200nm으로 일정할 때 가시광 영역에서의 투과도는 평균 80%정도였다.

1. 서론

PDP, LCD, FED, OLED등과 같은 박막형 디스플레이 구성에 있어서 투명전극은 필수적인 요소로서 재료에 대한 연구가 진행 중이다[1,2]. 디스플레이소자에 사용되는 투명전극은 정보를 표시하기 위한 빛을 소자 외부로 방출시키거나, 태양광 등을 소자 내부로 입사시켜야 한다. 따라서 전극을 형성하는 박막은 90% 이상의 높은 광 투과율과 $\sim 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 수준의 낮은 전기 비저항을 가져야 한다. 현재 투명전극으로 ITO (Indium Tin Oxide)가 널리 사용되고 있지만, 수급 불안정과 더불어 In의 독성, 저온 증착의 어려움, 스퍼터링시 음이온 충격에 의한 막 손상으로 저항의 증가 및 액정디스플레이의 투명전극으로 사용될 경우 400°C 정도의 높은 온도와 수소 플라즈마 분위기에서 장시간 노출 시 열화로 인한 광학적 특성변화가 문제점으로 지적되고 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위한 대안으로써 ZnO 산화물 반도체를 이용한 투명전극 개발 연구가 진행되고 있으며, ITO를 대체할 수 있을 가능성이 보고되고 있다[3,4]. ZnO는 상온에서 3.37eV의 넓은 band gap을 가진 직접 천이형 II-VI족 화합물 반도체로서 침입형 Zn(Zn interstitial)원자와 산소공공(oxygen vacancy)으로 인해 n-형 거동을 보이며 불순물의 첨가에 의해 전기 전도도의 조절이 가능한 환경 친화적인 물질이다. 하지만 ZnO 박막은 ITO박막과 비교하여 비저항이 1~3 order정도 높기 때문에 도핑을 이용하여 비저항을 $\sim 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 까지 낮추어야 하며, 도핑 원소로는 Al, In, Ga 등의 3족 원소들이 있다. 이들 원소들 중 Al을 도핑함으로써 가장 낮은 비저항을 얻을 수 있다는 보고가 발표되고 있다[5-10]. 본 논문에서는 현재 투명전극으로 디스플레이 산업에 널리 사용되고 있는 ITO를 대체할 가능성이 기대되는 AZO(Al-doped ZnO)를 이용하여 투명전극 박막을 제작하여 그 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 RF 마그네트론 스퍼터링 장치는 진공 상태를 유지시키는 진공 시스템, 스퍼터 타겟과 RF 전원 공급 장치, gas 주입장치로 구성되어 있다. ZnO:Al 박막의 지름이 3 inch (Al 2wt.%, ZnO 98wt.%) 타겟을 사용하여 AZO박막을 증착하였다. 성장에 앞서 유리(corning 7059 glass)기판을 표준 세척법 (TCE-acetone-methanol-deionized water)으로 초음파 세척기를 사용하여 각각 10분씩 세척을 한 후 질소 가스로 건조시켜 스퍼터 chamber에 장입하였다. 스퍼터링에 앞서 반응용기의 진공도를 1×10^{-5} torr로 유지하였고, Ar 가스를 MFC를 통하여 흘려준 후 플라즈마를 생성시켰다. 박

막 증착 개시 이전에 타겟을 10분간 예비 스퍼터링하여 타겟에 붙어있는 오염 물질을 제거하였으며, 셔터를 열어 증착을 시작하였다. Substrate-target 간의 거리는 50mm, RF 인가 전력은 60W의 조건에서 증착하였다. 증착 매개변수로 기판온도, 증착압력 등을 변화 시키며 ZnO:Al 박막을 증착시켰다. 박막 증착의 자세한 조건은 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Sputtering condition of ZnO:Al thin films

Deposition parameters	Conditions
Substrate	Glass (corning 7059)
Substrate size	40 × 30 (mm)
RF power	60 (W)
Substrate temperature	R.T, 150°C, 300°C
Distance of target - substrate	50 (mm)
Ar gas	50 ~ 200 (sccm)
Background pressure	10 ⁻⁶ Torr
Working pressure	10 ⁻² Torr
Deposition time	5 ~ 30 (min')

3. 실험결과 및 고찰

기판 온도변화에 따른 박막의 결정성을 평가하기 위하여 XRD 측정을 실시하였다. Fig.1은 XRD 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 300°C에서 증착된 박막을 제외한 AZO 박막이 c-축 배향성을 가진 (002)면으로 성장한 것을 알 수 있으며, 또한 모든 샘플에서 2θ값이 약 34.67°에서 (002) peak이 관측되었는데 ZnO의 결정 peak은 34.35°이다. 이는 hexagonal 격자 내에서 Zn원자가 Al 원자로 대체됨을 암시하는 것이다. 모든 박막에서 Al₂O₃와 같은 2차상(secondary phase)과 비정질(amorphous) ZnO는 관찰되지 않았다. 다양한 기판온도에서 AZO 박막이 비정질이 아닌 폴리 결정(poly-crystal)으로 이루어진 박막을 성장시킬 수 있었다. 현재 ITO는 상온에서 비정질 결정을 갖기 때문에 300°C 이상에서 증착하는 반면, AZO 박막은 상온에서 증착이 가능하다는 것을 알 수 있다. 기판온도가 300°C

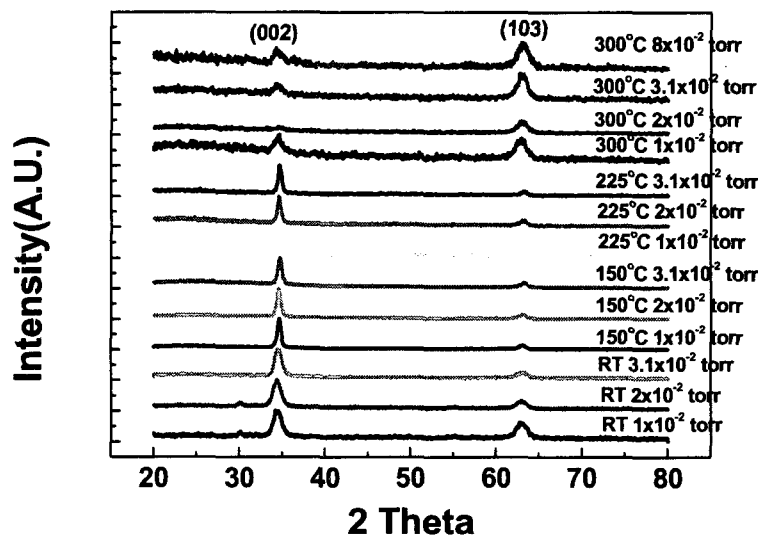


Fig. 1. XRD patterns of AZO films deposited at different substrate temperature and working pressure.

에서는 (002)면의 peak은 감소하는 반면 (103)면의 peak이 증가함을 보였다. 이는 기판온도가 고온이 될 때 ZnO박막의 우선 배향성이 (002) 면에서 (103) 면으로 변화됨을 의미하며, (002)면의 결정이 커지면 전기적 특성이나 표면특성이 나빠진다는 연구결과가 보고되어 있다. 본 실험에서도 (002)면의 결정성이 우수한 박막보다 (103)면의 결정성이 우수한 박막의 전기적 특성이 우수했음을 확인 할 수 있었다.

Fig. 2는 기판온도 및 증착 압력을 변화시켜 증착한 AZO박막의 미세구조 변화를 나타낸 것이다. 전반적으로 치밀한 구조를 나타내고 있으며, RT에서 증착 압력이 증가 할수록 기둥모양의 그래인이 더 선명해 지고 기둥모양의 그래인의 두께가 더 커짐을 알 수 있다. 또한 기판온도가 증가할수록 그래인의 크기가 증가 함을 알 수 있었으며, 저온(RT)에서도 증착 시간이 길어질수록 AZO 박막이 성장함을 나타낸다. Fig. 2를 통하여 RF스퍼터링법으로AZO 박막을 증착할 때 고온 및 저온에서도 단단하고 큰 그래인을 얻을 수 있음을 확인 할 수 있었다.

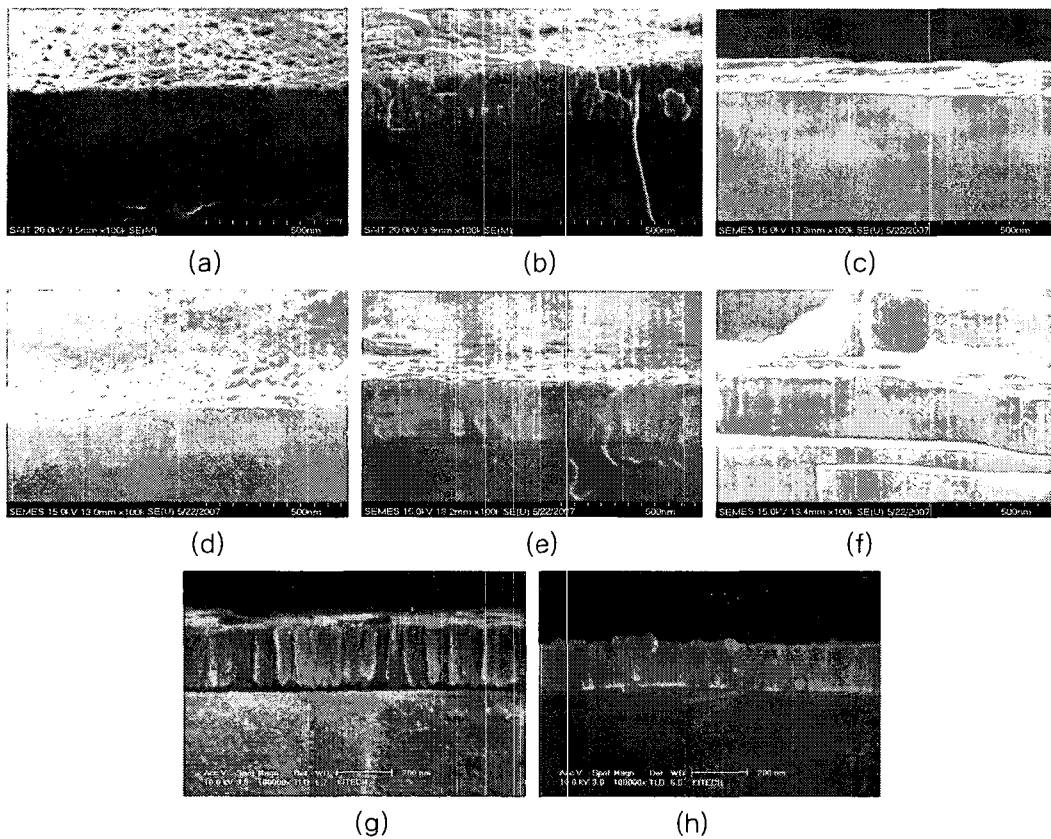


Fig. 2. Cross-section and top-view of the AZO films deposited with different substrate temperature and working pressure (a) RT 1×10^{-2} torr, (b) RT 3×10^{-2} torr, (c) 150°C 1×10^{-2} torr, (d) 150°C 3×10^{-2} torr, (e) 225°C 1×10^{-2} torr (f) 225°C 3×10^{-2} torr (g) 300°C 1×10^{-2} torr (h) 300°C 3×10^{-2} torr

기판온도 및 증착압력의 변화에 따른 표면 형상 변화를 알아보기 위하여 AFM을 이용하여 박막의 표면 형상을 관찰하였다. Fig 3는 박막표면의 AFM 사진을 나타냈다. 또한 Fig.5는 AFM을 통한 RMS 표면 거칠기의 값을 나타낸 것이다. RMS값이 RT에서 증착압력이 증가 함에 따라 약 5nm에서 10nm로 증가하였고, 300°C 에서도 약 4nm에서 17nm까지 증가하였다. 이것은 증착압력이 증가함에 따라 표면 거칠기가 증가함을 의미한다. 증착압력이 증가함에 따라 표면거칠기가 증가한 것은 원자의 확산 때문이며, 이는 Fig 4에서 나타내는 바와 같이 증착압력이 증가할수록 증착 시간이 증가했기 때문이다. 하지만 기판온도와 표면 거칠기 사이에는 뚜렷한 연관성이 보이지 않았다.

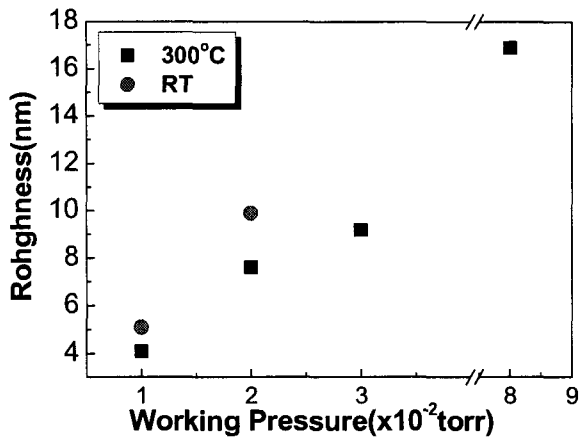


Fig. 3. The roughness of AZO films deposited with different substrate temperature and working pressure

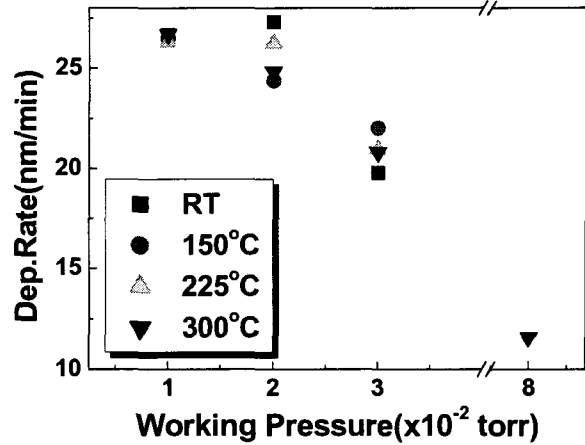


Fig. 4. The deposition rate of AZO films deposited with different substrate temperature and working pressure.

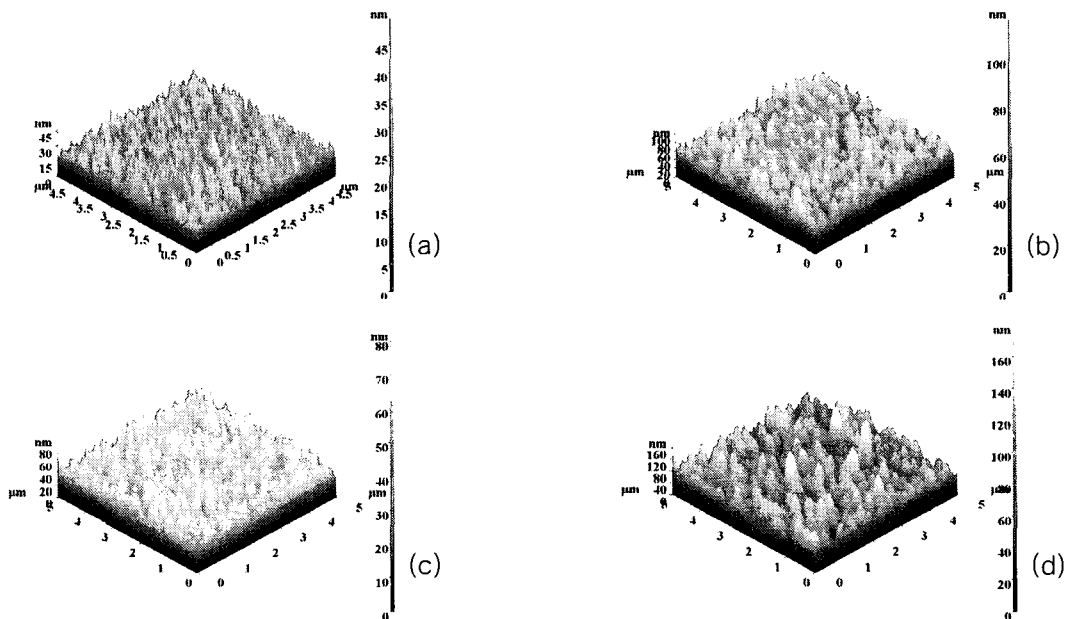


Fig. 5. AFM morphologies of the AZO films deposited with substrate temperature and different pressure. (a) at RT, 1.1×10^{-2} torr, (b) at RT, 2.0×10^{-2} torr, (c) at 300°C, 1.1×10^{-2} torr, and (d) at 300°C, 2.0×10^{-2} torr.

AZO 박막의 광학적 특성을 살펴보기 위하여 광투과율을 측정하였으며, 그 결과를 Fig.6에 나타내었다. 광투과율은 투명전극의 응용에 있어 중요하며, 본 연구에서 얻은 모든 AZO 박막은 가시광선 영역에서 유리기판 대비 평균 80%이상의 광투과율을 보였다. 파장에 따른 시편의 투과도를 측정한 그래프가 단순 곡선 형태를 지니지 않고 파동형태를 가지는 이유는 SiO_2 유리기판 위에 AZO 박막을 성장시킨 다층 구조의 성질을 지니고 있기 때문이라 할 수 있다.

Fig. 7은 두께가 약 200nm로 일정한 AZO 박막의 면저항을 기판온도 및 증착 압력에 대한 의존성을 나타낸 것이다. RT의 기판온도에서 증착한 AZO 박막의 면저항은 약 190~240 Ω/\square , 150°C의 기판온도에서 증착한 AZO 박막의 면저항은 약 120 Ω/\square , 225°C에서는 약 60~69 Ω/\square 300°C에서는 약 35~50 Ω/\square 의 값을 나타낸다. 이와 같이 기판온도가 증가할수록 면저항이 감소함을 확인 할 수 있다.

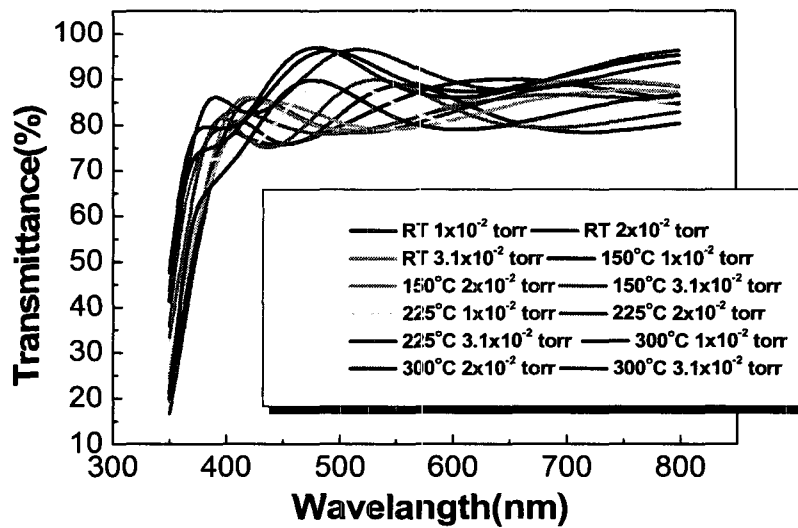


Fig. 6. The transmittance of AZO films deposited with different substrate temperature and working pressure.

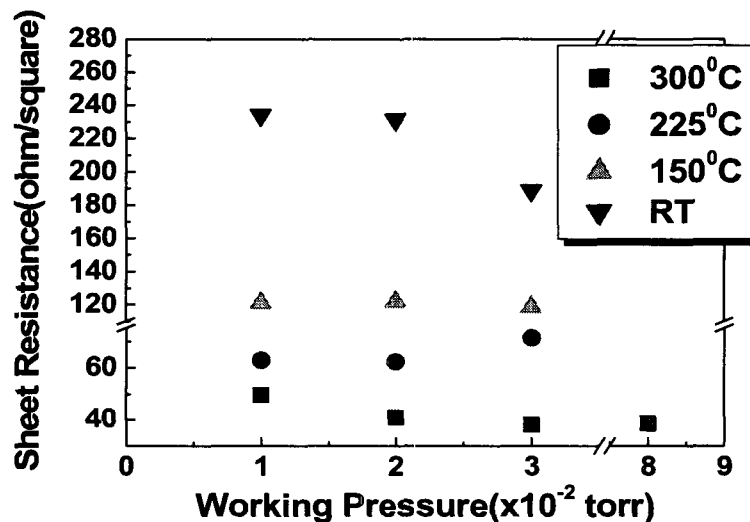


Fig. 7. Sheet Resistance of AZO films deposited with different substrate temperature and working pressure.

4. 결론

본 연구에서는 RT, 150°C, 225°C, 300°C 및 다양한 증착압력에서 유리 (corning 5059 glass)기판 위에 AZO박막을 RF 마크네트론 스퍼터링 방법으로 증착시켰다. 투명전극으로의 응용을 위해 증착된 AZO 박막의 표면형상 및 결정학적, 전기적 광학적 특성을 관찰하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 모든 AZO박막이 c축 배향성을 가진 (002)면 및 (103)면으로 성장 한 것을 알 수 있으며, Al₂O₃와 같은 2차상과 비정질 ZnO은 관찰되지 않았으며, 기판온도가 300°C에서는 (002)면의 peak의 세기는 감소하고 (103)면의 peak의 세기는 증가하였고, 이 기판온도에서 증착된 박막은 전기적 특성이 우수함을 알 수 있었다.

2. 투명전극으로의 응용을 위해 뛰어난 전기적 특성과 광학적 특성을 얻기 위하여 다양한 기판온도와 증착압력 하에서 증착된 AZO 투명전극 박막의 광학적 특성은 차이가 없음을 보여주었다.

참고문헌

- [1] H. Ohno, *Sci.* 28, 1998, 951.
- [2] Z. K. Tang, G. K. L. Wong, P. Yu. M. kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.* 72, 1998, 3270.
- [3] X. Jiang, F. L. Wong, M. K. Fung, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 83, 2003, 1875.
- [4] H. T. Cao, C. Sun, Z. L. Pei, A.Y. Wang, L. S. Wen, R. J. Hong, and X. Jiang, *J. Mater. Sci.* 15, 2004, 169.
- [5] G. A. Hirata, J. McKittrick, J. Siqueiros, O. A. Lopez, T. Cheeks, O. Contreras, and J. Y. Yi, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14, 1996, 791.
- [6] T. Sasabayashi, N. Ito, E. Nishimura, M. Kon, P. K. Song, K. Utsumi, A. Kaijo, and Y. Shigesato, *Thin Solid Films*, 445, 2003, 219.
- [7] T. Moriga, M. Mikawa, Y. Sakakibara, Y. Misaki, K. I. Murai, I. Nakabayashi, K. Tominaga, and J. B. Metson, *Thin Solid Films*, 486, 2005, 53.
- [8] F. K. Shan and Y. S. Yu, *J. European Ceram. Soc.*, 24, 2004, 1869.
- [9] J. Hu and R. G. Gordon, *J. Appl. Phys.*, 71, 1992, 880.
- [10] X. Jiang, F. L. Wong, M. K. Fung, and S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 2002, 1875.