

PES 기판상에 증착된 AZO 박막의 특성

Properties of AZO Thin Film deposited on the PES Substrate

김상모¹, 김경환^{1,a}

(Sang-Mo Kim¹ and Kyung-Hwan Kim^{1,a})

Abstract

We prepared the Al doped ZnO (AZO) thin film on polyethersulfon (PES) without any substrate heating by Facing Targets Sputtering (FTS) system. FTS system has two different facing targets. One is ZnO doped the content of Al 2 wt% and the other is Zn in order to decrease resistivity. The electrical, structural and optical properties of AZO thin films were investigated. To evaluate the as-deposited thin film properties, we employed four-point probe (CMT-R100nw, Changmin), Surface profiler (Alpha-step, Tencor), UV/VIS spectrometer (HP), X-ray diffractometer (XRD, Rigaku) and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM, Hitachi S-4700). As a result, We obtained that AZO thin film deposited on PES substrate at a DC power of 150 W, working pressure of 1 mTorr and O₂ gas flow ratio of 0.2 exhibited the resistivity of 4.2×10^{-4} [Ω cm] and the optical transmittance of about 85 % in the visible range.

Key Words : AZO, FTS, PES

1. 서론

LCD, PDP, OLED 등과 같은 첨단 디스플레이 기술을 기반으로 한 제품 수요의 증가와 시장 확대로 인하여 전 세계 시장은 어느 때보다 치열한 경쟁을 벌이고 있다. 또한 이와 관련된 신기술에 대한 연구가 큰 관심을 얻고 있다[1]. 이러한 가운데 연성기판을 이용하여 휘거나 구부러질 수 있는 차세대 플렉시블 디스플레이에 대한 관심이 높아지고 있다. 하지만 플렉시블 디스플레이 구현을 위한 연성기판위의 투명 전도막 제작에는 기존의 스퍼터링법으로 제작시 스퍼터링된 입자 혹은 높은 에너지로 가진 입자에 의한 기판의 손상과 막성장시 결정학적 열화가 발생할 수 있다[2,3]. 또한 OLED와 같은 정공 수송층 (Hole Transport Layer), 전자 수송층 (Electron Transport Layer)의 하부 유

기물층 위에 투명 전극 제작시 기판의 손상 뿐만 아니라, 유기물층의 손상을 가져올 수 있는 문제점을 갖고 있어서, 이를 해결하기 위한 새로운 공정 기술에 대한 관심과 연구가 대두되고 있다[4-6]. 이와 함께 현재 가장 넓이 쓰이고 있는 투명전도막 재료인 ITO는 In의 생산이 불안정하고 고가격으로 인하여 이를 대체하기 위한 연구가 진행되고 있다. 특히 ZnO에 Al를 도핑한 AZO는 ITO를 대체할 물질로서 각광을 받고 있다[7].

본 연구에서는 앞에서 언급한 문제를 해결을 위한 방법으로 제안된 대향 타겟식 스퍼터링 (Facing Targets Sputtering, FTS) 장치를 이용하여 polymer 기판인 Polyethersulphone (PES) 기판 위에 향후 ITO를 대체할 물질로 각광 받고 있는 AZO를 제작하여 전기적, 광학적 특성을 조사하였다[8,9].

2. 실험

2.1 실험장치

그림 1은 AZO 박막 제작시 사용된 대향 타겟식 스퍼터링 (Facing Targets Sputtering, FTS) 장치의

1. 경원대학교 전기공학과

(경기도 성남시 수정구 복정동 산65)

a. Corresponding Author : khkim@kyungwon.ac.kr

접수일자 : 2007. 10. 10

1차 심사 : 2007. 11. 16

심사완료 : 2007. 11. 23

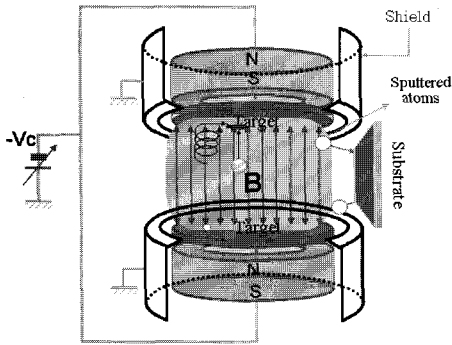


그림 1. 대향 타겟식 스퍼터링(FTS) 개략도.
Fig. 1. Facing target sputtering (FTS) apparatus.

개략도이고, 표 1은 제작조건을 나타낸 것이다. FTS 장치는 기판과 타겟이 마주보고 있는 기존의 스퍼터링 장치와는 달리 두 개의 타겟이 서로 마주보게 하고, 뒷면에는 영구자석을 장착하여 플라즈마를 이곳에 생성시켰다. 그리고 기판은 두 타겟 사이의 중심에서 수직인 곳에 위치하여 박막을 증착시켰다. FTS의 양 타겟의 뒷면에 장착된 영구자석의 자계는 타겟 표면에 수직하게 분포하고, 플라즈마내의 하전입자를 효율적으로 구속할 수 있다. 이로 인하여 타겟 뒷면에서 방출되는 γ -전자는 두 타겟 사이에서 cyclotron motion을 하면서 분위기 가스의 이온화를 촉진하고, 기판은 두 타겟 사이에 생성된 플라즈마에 노출되지 않는(plasma-free) 중심부에서 떨어진 곳에 위치함으로써 고에너지 입자에 대한 충돌로 인한 기판 및 박막의 손상을 최소화할 수 있다.

2.2 실험방법 및 측정

실험에 사용된 PES 기판은 PC, PET 기판과 함께 대표적인 고분자 기판으로 널리 쓰이고 있다. PES 기판은 유리 기판과 비교해 볼 때 두께가 200 μm 로 매우 얇고 가벼우며, 유연한 특징을 가지고 있어 플렉시블 디스플레이에 적용할 수 있으며, 특히 최대 내열 온도가 180 $^{\circ}\text{C}$ 로서 내열성이 강한 특징을 가지고 있다.

증착 실험에 앞서, 사용될 기판을 증류수와 IPA에서 초음파 세척한 후 오븐에서 100 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 30분 동안 건조하여 준비하였다. 박막 증착 공정을 시작하기에 앞서 타겟 표면의 불순물을 제거하고 안정적인 스퍼터링을 위하여, 10분간 공정압력 1 mTorr, Ar 가스 분위기에서 pre-sputtering을 하였다. 자세한 AZO 박막의 스퍼터링 조건은 표 1에 나타내었다.

표 1. 스퍼터링 조건.

Table 1. Sputtering condition.

Deposition parameter	Conditions
Targets	Zn(5N) ZnO:Al(Al_2O_3 :2 wt%)
Substrate	Polyethersulfon(PES)
Base pressure	4×10^{-6} Torr
Working gas pressure	1 mTorr
Working gas	Ar, O_2
Sputtering power	150, 200 W

제작된 박막은 막의 두께는 α -step (Tencor), 비저항은 four-point probe (Chang-min) 측정하였고, 결정학적, 전기적, 광학적 특성은 XRD (Rigaku), UV-VIS spectrometer (HP), Hall effect measurement system (ECOPIA)을 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 PES 기판 상에 제작된 AZO 박막의 산소 유량비에 대한 비저항값의 변화를 나타낸 것이다. 투입된 산소는 박막 내에 존재하는 화학양론 조성비에 가까워질 수 있는 조건을 제공한다. 산소 유입량 증가에 따른 산소공공의 감소는 캐리어

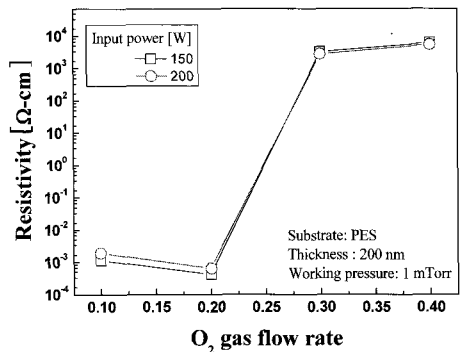
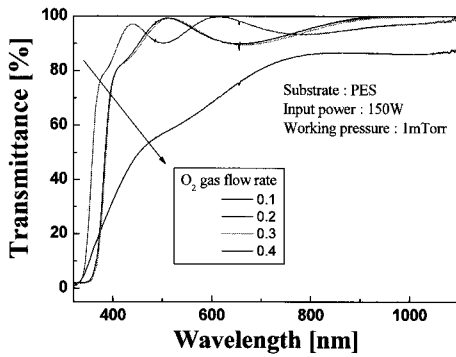
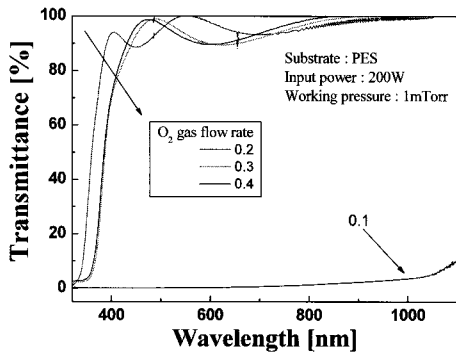


그림 2. 산소 가스 유량비에 따라 PES 기판상에 제작한 AZO 박막의 비저항.

Fig. 2. Resistivity of AZO thin films on the PES substrate with oxygen gas flow rate.



(a)



(b)

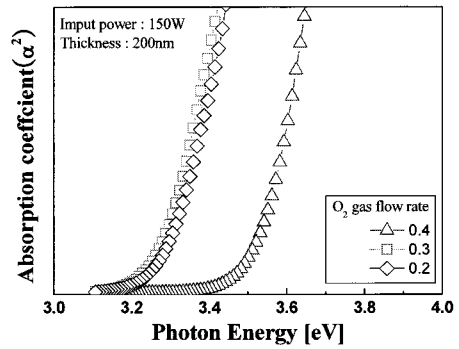
그림 3. 산소 가스 유량비에 따라 PES 기판상에 제작한 AZO 박막의 광투과율 (a) 150 W (b) 200 W.

Fig. 3. Transmittance of AZO thin films on the PES substrate with oxygen gas flow rate (a) 150 W (b) 200 W.

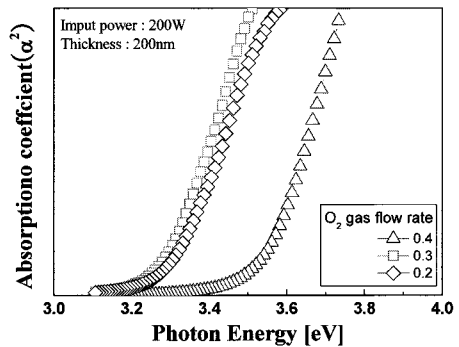
농도를 저하시키고 이동도의 증가를 가져온다. 하지만 산소 투입량이 특정 비율 이상 증가할 경우 산소공공이 산소원자로 다량 채워지게 되며, 이는 캐리어의 급격한 감소로 비저항이 증가되는 결과를 가져온다. 즉, 특정 공정조건에서 산소의 적절한 투입은 낮은 비저항 값을 나타내는 박막을 제작할 수 있다.

산소 가스 유량비 0.3 이상에서는 비저항이 급격히 증가하였으며 이는 앞서 언급한 바와 같이 산소 가스 유량비가 증가 할수록 박막 내에 있는 산소 공공자리에 투입한 산소 가스와 치환함에 따라 비저항 값이 급격히 증가한 것으로 사료된다[10].

투입전력 150/200 W시, 산소 가스 유량비가 0.2일 때 각각 4.2×10^{-4} , 9.5×10^{-4} [Ω -cm]의 비저항 값을 얻을 수 있었다.



(a)



(b)

그림 4. 산소 가스 유량비에 따라 PES 기판상에 제작한 AZO 박막의 밴드갭 (a) 150 W (b) 200 W.

Fig. 4. Optical Bandgap of AZO thin films on the PES substrate with oxygen gas flow rate (a) 150 W (b) 200 W.

그림 3은 산소 가스 유량비에 따른 AZO 박막의 광투과율을 나타낸 것이다. 산소 가스 유량비가 증가함에 따라 광투과율이 증가함을 알 수 있다. 산소 유량비 0.1를 제외하고 투입전력에 상관없이 모두 550 nm에서 모두 85 %의 광투과율을 보였다. 광투과도 스펙트럼의 흡수단(Absorption edge) 영역에서의 광투과율은 다음과 같은 식으로 주어진다.

$$\alpha = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (1)$$

α : 흡수 계수, t : 박막의 두께, T : 투과율

$$hv = \frac{1}{\alpha} A \sqrt{(hv - E_g)} \quad (2)$$

hv : 입사광에너지, A : 상수

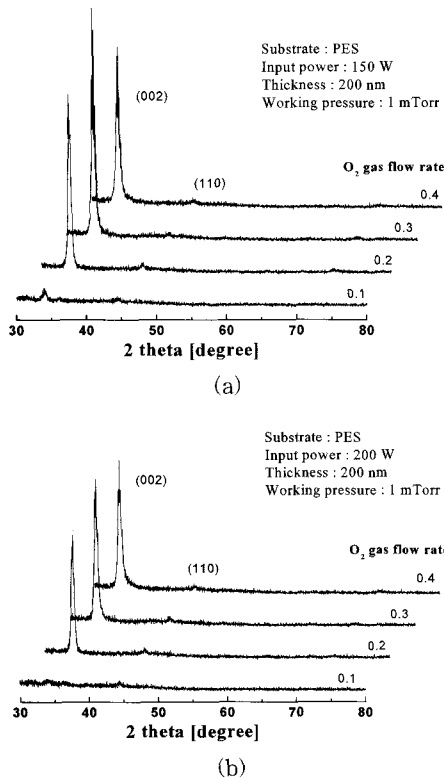


그림 5. 산소 가스 유량비에 따라 PES 기판상에 제작한 AZO 박막의 XRD 패턴 (a) 150 W (b) 200 W.

Fig. 5. XRD patterns of AZO thin films on the PES substrate with oxygen gas flow rate (a) 150 W (b) 200 W.

식(1)과 (2)을 이용하여 각 제작된 박막의 광밴드갭을 구하여 그림 4에 나타내었다. ZnO의 광학적 에너지 밴드갭은 3.35 eV이지만, 불순물침가에 의해 광학적 에너지 밴드갭은 증가하게 된다. 또한 산소 가스 유량비가 증가함에 따라서 전자들의 농도가 증가함에 따라 전도대와 가전도대에 전자들이 축퇴(degenerated)되어, AZO 박막의 에너지 밴드갭이 투입전력이 150 W일 때는 3.2-3.6 eV를 증가하였고, 200 W일 때에는 3.2-3.6 eV으로, 파장이 긴 방향으로 이동하게 되는 blue-shift 됨을 확인할 수 있었다.

그림 5는 산소 가스 유량비에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 산소 가스 유량비가 증가함에 따라 회절 강도가 증가함을 알 수 있다. 특히 (002)면의 강도가 투입전력 150 W 일 때 보다 200 W에서

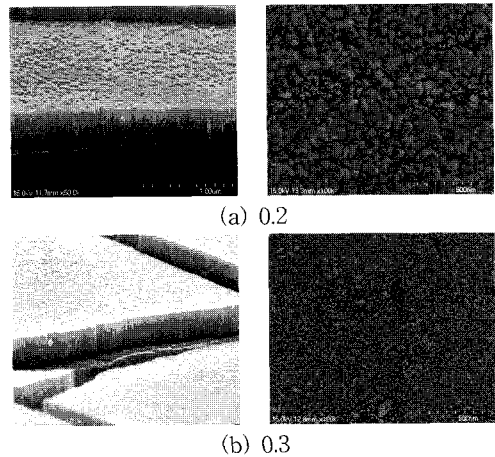


그림 6. 투입전력 150 W시에 산소 가스 유량비 0.2, 0.3일 때 PES 기판상에 제작한 AZO 박막의 FESEM 사진.

Fig. 6. FESEM images of AZO thin films on the PES substrate with input power 150 W.

높은 이유는 보다 높은 파워에서 스퍼터된 입자들이 기판 위에서 높은 표면에너지로 지니고 막을 성장하기에 결정화가 증가하게된 것으로 사료된다.

그림 6는 투입전력 150 W, 두께 200 nm, 산소 가스 유량비 0.2, 0.3 일 때의 FESEM의 단면과 표면 사진을 나타낸 것이다. XRD 패턴에서 확인된 각 AZO 박막의 (002) 면의 c-축 우선배향성을 지니는 주상구조를 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구는 실온에서 대향 타겟식 스퍼터링 장치를 이용하여 Polyethersulphone (PES) 기판위에 ZnO:Al 박막을 증착하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

스퍼터 조건으로 아르곤과 산소의 혼합 가스를 사용하여 투입전력 150 W, 200 W일 때 각각 산소 가스의 유량비를 0.1-0.4로 변화시킴으로써 결과를 고찰하였다. 제작된 박막은 투입전력에 상관없이 산소가스 유량비가 0.3 이상인 경우, AZO 박막내에 산소 공공의 감소로 인하여 비저항값이 급격히 증가하였으며, 광투과율은 산소량의 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 XRD 패턴 및 FESEM을 통하여 (002)면의 c축 우선배향성을 가지는 주상구조를 확인할 수 있었다.

이상의 결과로부터 투입전력 150 W, 산소 가스 유량비 0.2, 두께 200 nm로 PES 기판상에 제작된 AZO 박막은 광투과율이 85 %와 $4.2 \times 10^{-4} [\Omega \cdot \text{cm}]$ 비저항값을 얻을 수 있었다. 이것은 향후 ITO를 대체하여 LCD, PDP, OLED등과 같은 디스플레이 투명전극 및 태양전지, 터치스크린 등에 적용될 뿐만 아니라, 향후 flexible display에 적용할 수 있으리라 사료된다.

감사의 글

이 연구는 2006년도 경원대학교 지원에 의한 결과임.

참고 문헌

- [1] Y. Igasaki and H. Saito, "The effects of zinc diffusion on the electrical and optical properties of ZnO:Al films prepared by r.f. reactive sputtering", *Journal of Applied Physics*, Vol. 199, No. 2, p. 223, 1991.
- [2] 조범진, 김경환, "PC 기판상에 제작된 ITO 박막의 특성", *전기전자재료학회논문지*, 20권, 2호, p. 162, 2007.
- [3] 김건희, 금민중, 김한기, 손인환, 장경욱, 이원재, 박용서, 최형욱, 김경환, "FTS법을 이용한 ITO박막의 제작", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 11호, p. 1230, 2004.
- [4] 금민중, 김경환, "스퍼터링법을 이용한 OLED용 Al 음전극 제작", *전기전자재료학회논문지*, 18권, 8호, p. 729, 2005.
- [5] J. S. Yang, H. Y. Seong, M. J. Keum, I. H. Son, and K. H. Kim, "Preparation of transparent conductive thin films by facing targets sputtering system", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 169-170, p. 575, 2003.
- [6] K. H. Kim, "The preparation of indium tin oxide films as a function of oxygen gas flow rate by a facing target sputtering system", *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 8, No. 1, p. 19, 2007.
- [7] M. J. Keum, B. J. Cho, H. W. Choi, S. J. Park, and K. H. Kim, "Preparation of Al doped ZnO thin films as a function of substrate temperature by a facing target sputtering system", *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 8, No. 1, p. 56, 2007.
- [8] K. H. Kim, I. H. Son, K. B. Song, S. H. Kong, M. J. Keum, S. Nakagawa, and M. Naoe, "Thin film properties by facing targets sputtering system", *Applied Surface Science*, Vol. 169-170, p. 410, 2001.
- [9] A. Y. Igasaki and H. Kanma, "Argon gas pressure dependence of the properties of transparent conducting ZnO:Al films deposited on glass substrates", *Applied Surface Science*, Vol. 169-170, p. 508, 2001.
- [10] A. P. Roth, J. B. Webb, and D. F. Williams, "Absorption edge shift in ZnO thin films at high carrier densities", *Solid State Communications*, Vol. 39, p. 1269, 1981.