

폴리머 기판상의 Al-doped ZnO 박막의 두께에 따른 특성 변화

김봉석·김응권·강현일·이규일·이태용·송준태*

성균관대학교 정보통신공학부, 수원 440-746

(2007년 2월 8일 받음)

본 논문에서는 AZO 박막 두께 변화에 따른 구조적, 전기적, 광학적 특성의 영향에 대하여 연구하기 위하여 폴리카보네이트(PC : polycarbonate) 기판 위에 DC 스퍼터링법으로 증착시간을 변화시켜 박막의 두께를 조절하였다. 박막의 두께는 100 nm에서 500 nm까지 100 nm단위로 실험하였으며, 제작된 AZO 박막의 비저항 특성은 four point probe system를 이용하여 측정하였고, 박막의 입자크기, 표면상태를 Environment Secondary Electron Microscopy (ESEM)으로 관찰하였다. 또한 AZO 박막의 결정상태를 조사하기 위하여 High Resolution X-Ray Diffractometer (HR-XRD)를 이용하였고 광학적 투과도는 UV-visible spectrophotometer를 이용하여 분석하였다. 실험 결과 모든 박막에서 90% 이상의 광투과도를 보였으며 400 nm과 500 nm 두께의 AZO 박막에서는 $4.5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 의 비저항과 3.61 eV의 광밴드갭 에너지를 보였다.

주제어 : 폴리머 기판, Al-doped ZnO, 박막 두께

I. 서론

최근 LCD (Liquid Crystal Display), PDP (Plasma Display Panel), 유기 EL (Electroluminescence) 등의 각종 디스플레이 산업의 발달에 따라 투명전극에 사용되는 재료에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 최근까지는 투명전도막 (TCO : Transparent Conductive Oxide)으로서 Indium Tin Oxide (ITO)가 주로 이용되어 왔으나 Indium의 원가상승에 기인하여 기존의 ITO를 대체하기 위한 연구가 진행되고 있다 [1]. 그 중심에 위치한 Zinc oxide (ZnO)는 II-VI의 화합물 반도체로서 넓은 밴드갭 (3.37 eV)와 400 nm에서 700 nm 사이의 가시광 영역에서 80 % 이상의 우수한 투과성을 지니고 있다 [2]. 특히 Al을 도핑한 ZnO는 박막의 전기적 특성이 크게 향상되어 디스플레이나 태양전지로의 응용이 가능하다 [3]. 또한 최근 투명전도막의 휴대성과 안정성을 향상시키기 위한 노력의 일환으로 폴리머 기판에 증착되는 투명전도막의 연구도 활발하게 진행되고 있다.

본 연구에서는 폴리카보네이트 (PC : polycarbonate) 기판 위에 Al을 2 wt% 도핑한 Zinc oxide (ZnO)를 이용하여 투명전도막을 제조하였다. Al-doped ZnO (AZO) 박막의 증착은 투명전도막의 적용에 있어서 가장 적합한 조건을 얻기 위하여 두께를 달리하여 제조하였다. 박막의 두께

는 100 nm에서 500 nm까지 100 nm단위로 제작하였으며 박막의 조건에 따라 전기적, 광학적 특성에 관하여 연구하였다.

II. 실험방법

투명전도막의 제작을 위해서 먼저 0.5 mm 두께의 폴리 카보네이트 기판을 준비하였고 박막의 증착은 DC sputtering 방법을 이용하였다. 아르곤 가스는 MFC (Mass Flow Controller)를 통하여 15 sccm을 일정하게 주입하였으며 입력 전력은 60 W로 고정하였다. 증착 중 기판의 변형을 방지하기 위하여 온도는 의도적으로 가열하지 않고 상온에서 증착하였으며 Al을 2.0 wt% 도핑한 2인치 ZnO 타겟을 이용하였다. 기존의 실험으로부터 AZO의 증착율을 계산하였고, 이를 이용하여 스퍼터링 시간을 조절함으로써 박막의 두께를 제어하였다.

두께를 달리하여 제조된 박막의 결정학적 특성을 HR-XRD (Bruker D8 Discover)를 이용하여 분석하였으며, 전기적 특성은 four point probe system을 이용하였다. 또한 AZO 박막의 광투과도와 표면형상은 각각 UV-visible spectrophotometer (cary5000)와 ESEM (Philips XL30 ESEM-FEG)을 이용하여 분석하였다.

* [전자우편] jtsong@ece, skku, ac, kr

3. 결과 및 고찰

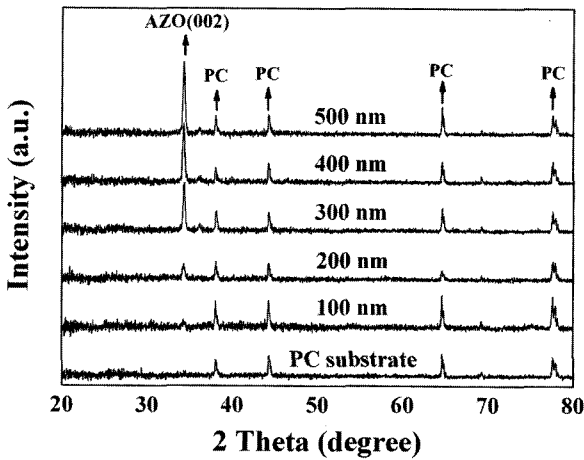


그림 1. 폴리카보네이트 기판과 AZO 박막의 두께 변화에 따른 HR-XRD 패턴

두께를 달리하여 폴리카보네이트 기판 상에 증착한 AZO 박막의 XRD 패턴을 그림 1에 나타내었다. 패턴으로부터 알 수 있듯이 피크는 약 34.3°, 38.0°, 44.2°, 64.6°, 77.6°

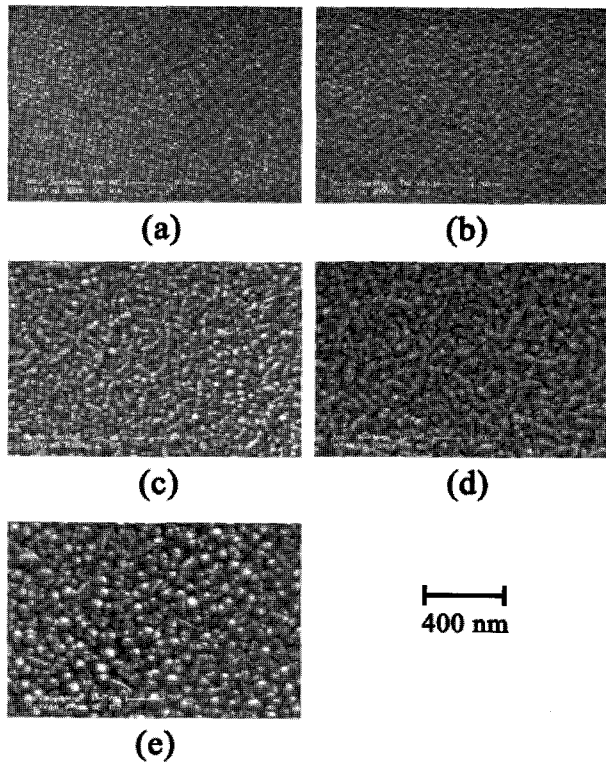


그림 2. AZO 박막 두께 변화에 따른 SEM 표면 이미지. (a) 100 nm, (b) 200 nm, (c) 300 nm, (d) 400 nm, (e) 500 nm.

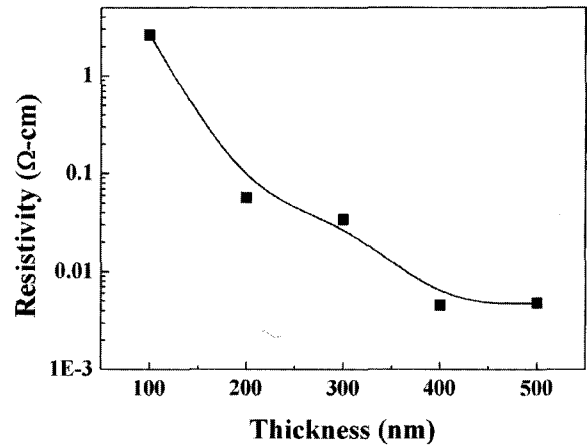


그림 3. AZO 박막의 두께 변화에 따른 비저항 특성 변화

에서 크게 발생하였다. 하지만 34.3°에서 발생한 피크 외의 피크들은 박막을 증착시키지 않은 폴리카보네이트 기판을 분석하였을 때와 동일한 결과로 나타나는 것으로부터 기판에 의해 발생한 피크임을 확인할 수 있었다. 즉, AZO에 의해 발생한 피크는 34.3°에서 발생한 피크이고 이것은 JCPDS (36-1451) 카드로부터 (002) 피크임을 확인하였다. 그리고 박막의 두께가 증가함에 따라 (002) 피크의 강도가 증가하는 것으로부터 박막 두께의 증가에 따라 회절된 X-선의 강도가 증가하였음을 알 수 있었다 [4].

그림 2는 SEM으로 측정된 AZO 박막의 표면형상 이미지이다. 단순한 표면 결정립 크기의 비교만으로 박막의 두께가 결정립의 크기에 비례함을 알 수 있었다. 이는 다음의 원인으로 유추해볼 수 있다. 결정은 성장을 시작할 때 각자 성장방향이 다른 경쟁적인 관계 속에서 성장한다. 따라서 결정이 미세한 크기로 존재하지만 기판에 수직인 방향으로 성장이 진행됨에 따라 성장방향이 유사한 결정들끼리 융합되어 결정의 크기가 증가된 것으로 보여진다 [5]. 그림 1의 XRD 패턴에서도 확인할 수 있듯이 AZO 결정은 박막이 두꺼워짐에 따라 기판에 수직인 (002) 면으로의 성장이 우세하게 진행되었음을 알 수 있다.

그림 3은 four point probe system으로 측정된 AZO 박막의 두께 변화에 따른 비저항을 나타낸 것이다. 박막의 비저항은 AZO 박막의 두께가 증가함에 따라 점차 감소하여 400 nm에서 가장 작은 저항값을 가지며 500 nm는 400 nm와 유사한 값을 보인다. 이러한 원인은 결정립계의 크기 변화에 따른 영향이 가장 주요한 것으로 보여진다. 박막 내에서 결정립과 결정립 사이에 존재하는 결정립계는

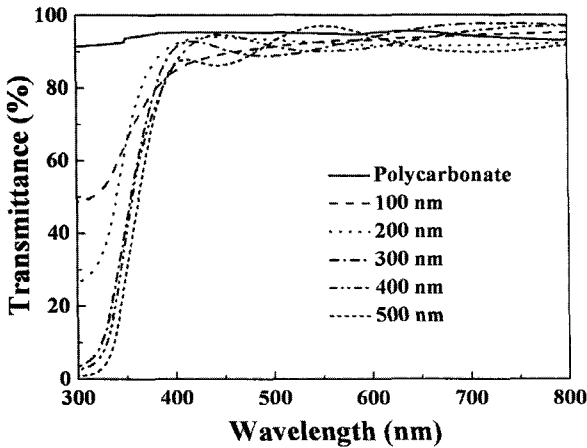


그림 4. AZO 박막의 두께 변화에 따른 광투과도 변화

전자의 이동 과정에서 산란을 유발하여 이동도에 큰 영향을 미친다. 즉, 전자의 이동통로에 많은 결정립계가 존재하게 되면 비저항은 증가하게 된다. 그림 2의 SEM 이미지로부터 확인할 수 있듯이 AZO박막의 두께가 증가할수록 결정립의 크기는 증가하고 상대적으로 결정립계의 면적은 줄어든다. 따라서 전자의 이동에서 장벽 역할을 하는 결정립계의 면적이 감소가 ZnO 박막의 비저항의 향상에 주요한 원인인 것으로 판단된다 [6].

그림 4에 UV-visible spectrophotometer를 이용하여 측정된 AZO 박막의 광투과도를 나타내었다. 박막의 두께에 따라 광투과도와 흡수단의 미세한 차이는 존재하지만 약 400-700 nm의 가시광 영역에서 90% 이상의 우수한 광투과도를 보였다 [7]. 또한 투과도로부터 photon energy에 대한 흡수계수의 관계로부터 계산식을 통하여 광밴드갭 에너지를 구할 수 있다.

$$\alpha = \frac{B(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (1)$$

이 식에서 α 는 흡수계수, h 는 플랑크상수, ν 는 주파수, 그리고 E_g 는 광밴드갭 에너지이며 $B(=1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1})$ 는 상수이다. 여기에서 흡수계수 α 는 아래 식으로부터 얻어진다.

$$\alpha = 2.303 \frac{\log_{10}(1/T)}{d} \quad (2)$$

T 는 박막의 투과도, d 는 막의 두께이다[8]-[11].

(1) 식으로부터 계산된 값을 이용하여 그림 5에 나타내었다.

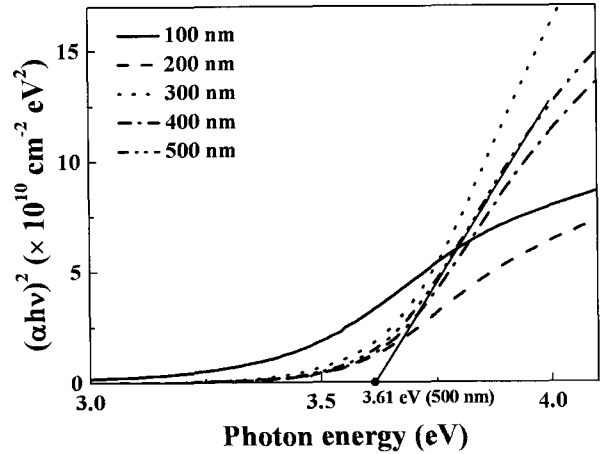


그림 5. AZO 박막의 두께 변화에 따른 광밴드갭 변화

그림 5는 광투과도로부터 위 계산식을 이용하여 photon energy에 대한 $(\alpha h\nu)^2$ 의 그래프로 나타낸 것이다. 이 그래프에서 곡선의 변곡점으로부터 연장선을 그어 외삽을 직선과 photon energy축의 접점이 광 밴드갭 에너지를 나타낸다. 이 방법을 통하여 얻은 AZO박막의 두께에 따른 광 밴드갭 에너지를 표 1에 나타내었다. 100 nm에서 3.4 eV인 광밴드갭 에너지는 박막의 두께가 증가함에 따라 급격히 증가하여 400 nm에서 3.61 eV의 큰 값을 보였다. 광밴드갭 에너지는 크게 박막의 응력과 도핑농도의 효과(Moss-Burstein effect)에 의하여 변화될 수 있다. 하지만 본 연구에서는 도핑농도는 Al 2wt%로 동일한 타겟을 사용하였기 때문에 박막의 응력에 의해 광밴드갭 에너지가 변한 것으로 보여진다. 박막의 두께가 100 nm 와 200 nm일 때의 응력은 XRD 피크의 강도가 약하여 계산할 수 없었지만 300 nm에서 500 nm 구간의 광밴드갭 에너지는 박막의 압축응력의 크기와 비례함을 확인할 수 있었다[13].

IV. 결 론

본 연구에서 AZO 박막 두께 변화에 따른 구조적, 전기

표 1. AZO 박막의 두께 변화에 따른 광밴드갭 에너지 변화

Thickness (nm)	100	200	300	400	500
Optical Bandgap (eV)	3.40	3.55	3.58	3.61	3.61
Compressive stress (GPa)	-	-	1,284	2,056	2,314

적, 광학적 특성의 영향에 대하여 연구하기 위하여 폴리카보네이트 기판 위에 DC 스퍼터링법으로 증착시간을 변화시켜 박막의 두께를 달리한 박막을 제조하였다. 박막의 두께는 100 nm에서 500 nm까지 100 nm단위로 제조하였다. 실험 결과 400 nm와 500 nm의 두께로 성장시킨 박막에서 $4.5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 의 비저항, 90%의 광투과도, 그리고 3.61 eV의 광밴드갭으로 100, 200, 300 nm 두께의 박막보다 우수한 특성을 보였다. 그러나 이러한 결과는 유리 기판 위에 증착시킨 AZO 박막보다 비저항 특성에 있어서 높은 값을 보이기 때문에 투명전도막 응용을 위해서는 앞으로의 연구를 통하여 박막의 비저항 특성을 더욱 향상시켜야 할 것이다.

감사의 말

본 연구는 산업자원부 전력산업연구개발(R-2005-7-147)의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

- [1] C.M. HOU, K.K. HUANG, Z.M. GAO, X.S. LI, S.H. FENG, Y.T. ZHANG, and G.T. DU, Chem. Res. Chinese U., **22**, 5, (2006) 552-555.
- [2] D.R Sahu, S.Y. Lin, and J.L. Huang, Appl. Surf. Sci. **252**, 7509-7514 (2006).
- [3] J. Mass, P. Bhattacharya, and R.S. Katiyar, Mater. Sci & Eng. **B103**, 9-15 (2003).
- [4] M.A. Lucio-Lopez, A. Maldonado, R. Castanedo-Perez, G. Torres-Delgado, and M.de la L. Olvera, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **90**, 2362-2376 (2006).
- [5] I.W. Kim, S.J Doh, C.C. Kim, Jung Ho Je, J. Tashiro, and M. Yoshimoto, Appl. Surf. Sci. **241**, 179-182 (2005).
- [6] J.H. Kim, J.B. Lee, H.J. Kim, D.J. Kim, Y.E. Ihm, and W.K. Choo, IEEE T. Magn. **38**, 5, 2880-2882 (2002).
- [7] 김화민, 김종재, 한국진공학회지 **14**, 4, 238-244 (2005).
- [8] S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, W. J. Fan, H. S. Kwok, X. H. Zhang, and S. J. Chua, J. Appl. Phys. **98**, 013505 (2005).
- [9] S. Mridha and D. Basak, Chem. Phys. Lett. **427**, 1-3, 62-66 (2006).
- [10] A. Yavuz Oral, Z. Banu Bahsi, M. Hasan Aslan, Appl. Surf. Sci. **253**, 4593-4598 (2007).
- [11] Galal A. Mohamed, El-Maghraby Mohamed, A. Abu El-Fadl, Physica B **308-310**, 949-953 (2001).
- [12] E. A. Davis, N. F. Mott, Philos. Mag. **22**, 903 (1970).
- [13] J.M. Myoung, W.H. Yoon, D.H. Lee, I.G. Yun, S.H. Bae, and S.Y. Lee, Jpn. J. Appl. Phys. **41**, 28-31 (2002).

Thickness Dependence of Al-doped ZnO Thin Film on Polymer Substrate

B.S. Kim, E.K Kim, H.I. Kang, K.I. Lee, T.Y. Lee and J.T. Song

School of Information and Communication engineering Sungkyunkwan University, Suwon, 440-746

(Received February 8, 2007)

In this paper, we fabricated TCO (transparent conductive oxide) electrode on flexible substrate in order to study effects of electrical and optical properties according to Al-doped ZnO(AZO) film thickness. The thickness of film was from 100 nm to 500 nm and was controlled by changing deposition time. We used High Resolution X-ray Diffractometer (HR-XRD) to analyze crystal structure and UV-visible spectrophotometer to measure property of optical transmittance, respectively. The surface images are obtained by using ESEM (Environment Scanning Electron Microscopy). In this experiment, all the AZO films deposited on flexible substrate show high transmittance over 90% and especially in the films with 400 nm and 500 nm thickness, the resistivity ($4.5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$) and optical bandgap energy (3.61 eV) are superior to the other films.

Keywords : Polymer substrate, Al-doped ZnO, Thickness

* [E-mail] jtsong@ece.skku.ac.kr