

Polyimide 기판을 이용한 ZnO:Al 박막 특성에 관한 연구

A Study on Properties of ZnO:Al Films on Polyimide Substrate

이동진^{1,a}, 이재형¹, 주정훈¹, 이종인¹, 정학기¹, 정동수¹, 송준태²
(Dong-Jin Lee^{1,a}, Jae-Hyeong Lee¹, Jung-Hun Ju¹, Jong-in Lee¹, Hak-kee Jung¹,
Dong-Su Jung¹, and Jun-Tae Song²)

Abstract

Aluminum doped zinc oxide(ZnO:Al)Films have been prepared on Polyimide(PI) and Corning 7059 glass substrates by r.f. magnetron sputtering method. The structural of the ZnO:Al films were studied in accordance with various deposition R.F power and working pressure by XRD, SEM. And The electrical and optical properties of ZnO:Al films were characterized by Hall effect and U/V visible spectrophotometer measurements. ZnO:Al films had were hexagonal wurtzite structure and dominant c-axis orientation. The R.f power and working pressure for optimum condition to fabricate the transparent conductive films using a PI substrate were 2 mTorr and 100 W, respectively. The resistivity of the ZnO:Al films prepared under this condition were $9.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$. The optical transmittance of 400 nm thick films at 550 nm is $\sim 85\%$.

Key Words : TCO, ZnO, RF sputtering, Polyimide, Optical properties

1. 서 론

1907년 Badeker가 CdO 박막이 투명전도성을 처음 확인한 이후 ITO (indium tin oxide), ATO (antimony tin oxide), FTO (flourine tin oxide), ZnO (zinc oxide)등 여러 가지의 투명전도성 산화물(transparent conducting oxide : TCO)이 개발, 연구되고 있으며, 현재 태양전지나 전기광학소자에서의 사용이 증가추세에 있다[1]. 이중 ZnO는 3.3 eV 근처에서 넓은 밴드 갭 을 지닌 전형적인 N형 반도체이며, 가시광 영역에서 높은 광 투과성을 가진 투명전극 매질로써 아주 적합하다 할 수 있다. 또 풍부한 자원으로 경제적이고, 플라즈마 환경 하에서 다른 재료보다 뛰어난 안정성을 나타내기 때문에 향후 ITO를 대체할 물질로 널리 연구

되고 있다[2].

ZnO 박막의 응용분야에 있어 유리 기판의 경우 파손, 유연성, 기판두께 등의 제한이 있어 이러한 문제점을 해결하기 위하여 근래에는 poly carbornate (PC), polyethlence terephthalate(PET), polyimide (PI)등과 같은 폴리머 기판위에 ZnO 박막을 증착하는 기술이 연구되어 터치판넬(touch panel), electrochromic device, 위치센서 등에 이용되어지고 있다[3]. 따라서 본 연구에서는 polyimide(PI) 기판을 이용하여 ZnO:Al 박막을 RF magnetron sputtering 법에 의해 제조하였고, RF power와 증착 압력을 가변하여 유리 기판과 특성을 비교 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서는 사용된 증착 물질로는 ZnO에 2.5 wt.%의 Al_2O_3 가 함유된 세라믹 타겟(SCM Inc... USA. 99.99 %)이며, 고주파 마그네트론 스퍼터 (RF magnetron sputter) 장비를 이용하여 ZnO:Al 박막을 제조하였다.

1. 군산대학교 전자정보공학부
(전북 군산시 미룡동 산 68)
2. 성균관대학교 정보통신공학부
a. Corresponding Author : navy1018@kunsan.ac.kr
접수일자 : 2007. 7. 6
1차 심사 : 2007. 7. 16
심사완료 : 2007. 7. 23

표 1. ZnO:Al 박막의 제조조건.

Table 1. Sputtering condition.

Deposition parameter	Condition
T - S distance	6.5 cm
Sputtering power (Base pressure)	50~175 Watt (2 mTorr)
Working pressure (Base power)	2~20 mTorr (125 Watt)
Substrate temperature	room temperature
Thickness	400 nm

ZnO:Al 박막 증착에 사용되어진 기판재료는 Corning 1737 glass와 25 μm 두께의 Polyimide(PI)를 각각 사용하였다. 사용된 기판의 세척은 유리 기판의 경우 아세톤, 메탄올 로 각각 20분씩 초음파 세척 한후 D.I water로 씻어 질소가스로 건조하였고, Polyimide(PI) 기판의 경우 아세톤과 화학적 반응으로 인하여 메탄올만을 이용하여 세척하였다.

ZnO:Al 박막제조를 위하여 먼저 챔버(Chamber) 내부의 진공도를 10^{-6} Torr 이하로 유지 시킨후 Ar gas를 주입하여 원하는 압력을 유지후 RF전원을 인가하여 박막을 증착하였다.

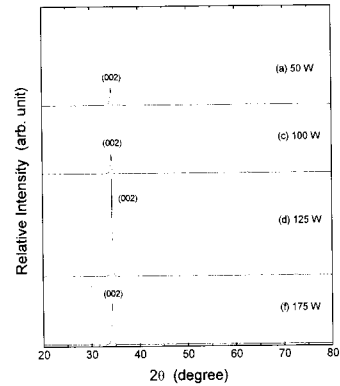
본 실험에서는 Polyimide(PI) 기판을 사용하여 인가 전압과 증착 압력을 각각 달리해서 ZnO:Al 박막을 제조, 유리기판과 비교하였다. 또 제작된 박막은 α -step을 이용하여 두께를 균일하게하여 비교하였고, 결정성 및 표면구조를 위하여 XRD, FE-SEM 분석등을 하였다.

표 1은 ZnO:Al 박막 제조에 사용된 조건을 나타낸 것이다.

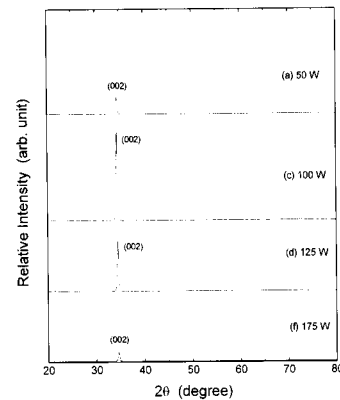
3. 결과 및 고찰

그림 1은 Polyimide 기판과 glass 기판위에 증착시킨 ZnO:Al 박막의 결정구조를 알아보기 위하여 X-선 회절 스펙트럼으로 분석을 하여 나타내었다.

그림 1에서도 알수 있듯이 기판종류에 관계없이 $2\theta=34^\circ$ 및 72° 부근에서 peak들이 관찰되었다. 이것은 각각 hexagonal phase의 (002) 및 (004)면에 대응하는 peak들이며 이것으로부터 증착된 ZnO:Al 박막이 이 면 방향으로 우선 성장되었다는 것을 알수 있다. 또한, 그림에 나타난 peak는 ZnO 단결정



(a) glass substrate



(b) PI substrate

그림 1. 스퍼터 전력에 따른 XRD patterns.

Fig. 1. XRD patterns of the sputter power.

의 peak 위치와 거의 일치하며, ZnO이외에 다른 peak 들이 존재하지 않는 것으로부터 Al이 Zn의 격자 위치에 완전히 치환되었음을 알 수 있다.

그림 1에서 인가 전력이 커짐에 따라 peak 세기가 함께 증가하는 것을 볼수 있는데 이는 전력이 높을수록 기판 표면에 도달하는 입자의 에너지가 증가하고, 기판에서 결정성정이 촉진됨으로써 나타나는 결과이고[4] 그후 감소하는 현상은 임계치 이상의 입력 전력이 주어졌을 경우, 이미 기판 위에 증착된 ZnO 박막에 손상을 입히는 효과를 주기때문이라고 생각되어진다. 또한 그림 1의 PI기판의 XRD peak 의 세기변화를 살펴보면 glass기판보다 peak의 세기가 더 낮은 인가전압에서 작아지는 것을 볼수 있다. 이것은 PI 기판이 플라스틱 재질로 이루어져 있어서 glass보다 낮은 전력임에도 기판 자체가 받는 열상승 효과 등이 glass 기판보다 더 크기 때문에 peak의 세기가 감소하는 것으로 보여진다.

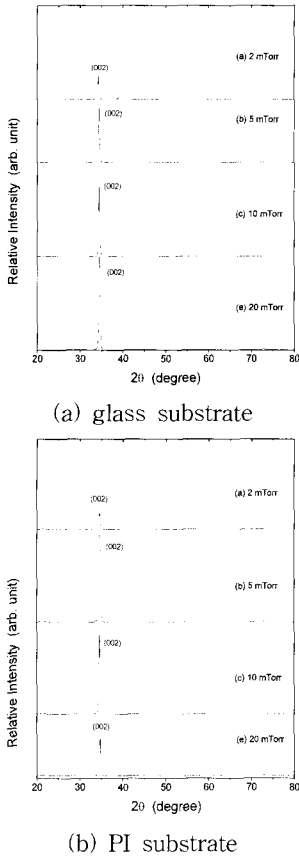


그림 2. 스퍼터 압력에 따른 XRD patterns.
 Fig. 2. XRD patterns of the sputter pressure.

그림 2는 ZnO:Al 박막 제작시 압력변화에 따른 특성을 알아보기 위하여 XRD patterns 분석을 나타낸 그림이다.

압력을 변화시켜 제작된 박막역시 기판 종류에 관계없이 $2\theta=34^\circ$ 및 72° 부근에서 peak들이 관찰되었으며, Al이 Zn에 완전히 치환된것을 확인할 수 있다.

그림 2를 살펴보면 압력이 점차 증가함에 따라 peak의 세기도 함께 증가하는 것을 볼수 있다. 이것은 박막 증착 시, 에너지를 전달하는 활성화된 분자의 양이 증가되었기 때문에 증착된 ZnO:Al 박막의 결정성의 향상 및 박막 내 입자 크기가 증가되었음을 알 수 있다. 그러나 PI기판의 경우 공정압력이 10 mTorr 이상 압력을 가해주면 전력인가의 XRD결과와 마찬가지로 glass기판 보다 먼저 peak의 세기가 줄어드는 것을 볼수 있다. 이것 또한 PI기판이 갖는 제질의 특수성으로 사료된다. 스퍼

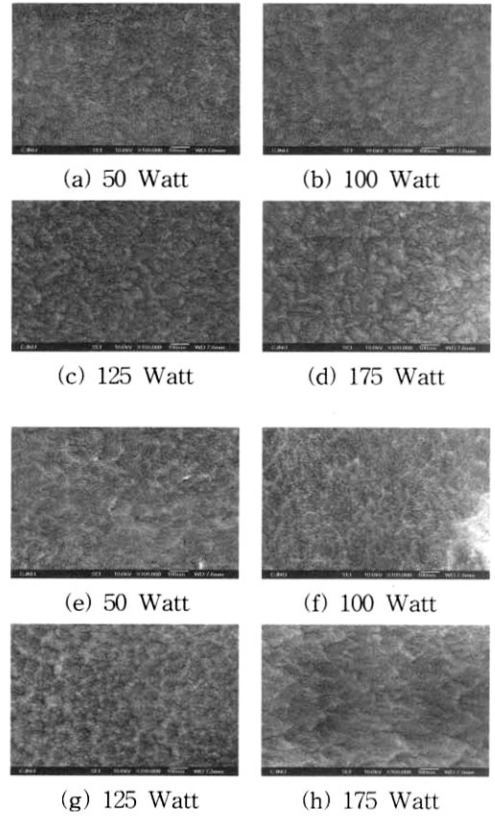


그림 3. 스퍼터 전력에 따른 SEM 사진.
 Fig. 3. SEM micrographs of the sputter power.

터링 방식으로 PI기판위에 박막을 증착 시키는 압력을 증가시키면 기판 표면에 충돌되는 활성화된 가스 입자가 많아져 기판 표면에 손상을 입히게 되기 때문이다.

그림 3은 각각 (a)~(d)는 glass기판을, (e)~(h)는 PI 기판을 사용하여 전력에 따른 ZnO:Al 박막의 표면 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는거와 같이 증착된 기판에 관계없이 전력이 증가함에 따라 ZnO:Al 박막의 결정 크기가 점점 증가하는 것을 관찰할수 있다. 그 중 그림 3의 (f)에 나타난 PI기판의 100 Watt의 경우 PI 기판중 결정화를 이루는데 가장 낮은 표면 손상이 발생되었고 기판에 충격을 주지않는 범위의 가장 높은 전력을 공급받아 결정화가 가장 잘 이루어진 것으로 보인다. 반면, 유리기판의 경우보다 작은 결정크기를 가지고 있음을 볼 수 있다.

ZnO:Al 박막의 압력변화에 따른 표면 SEM 사진을 그림 4에 나타내었다. 그림 4의 (a)~(d)는 glass

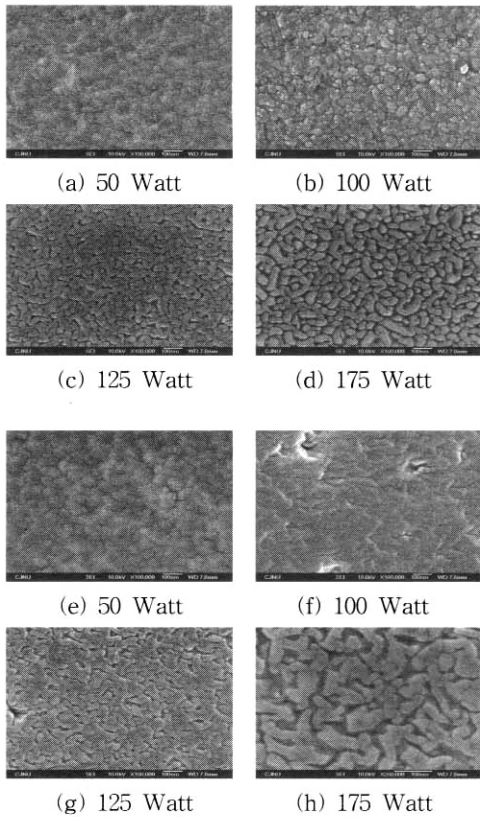


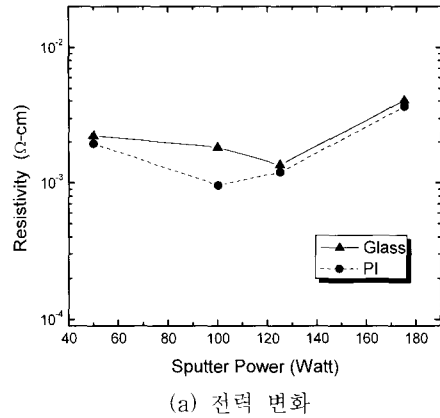
그림 4. 스퍼터 압력에 따른 SEM 사진.
Fig. 4. SEM micrographs of the sputter pressure.

기판을 사용하였고, (e)~(h)는 PI기판을 이용하여 박막을 증착하였다. 그림 4에서는 기판에 관계없이 공정 압력이 높을수록 결정 입자가 커짐을 알 수 있지만 결정 입자들이 증가 함에 따라 각 그레인 (grain)들간의 Crack의 간격 및 양이 증가되는 것을 확인할 수 있다. 또한 이러한 결과는 XRD결과에서도 확인한 것과 같이 결정의 방향성을 저하시키고 있음을 알 수 있다.

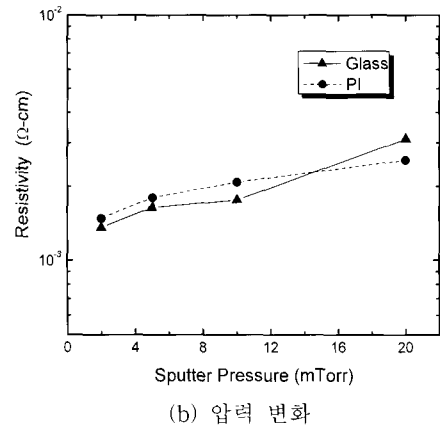
그림 5는 각각 인가전력과 압력을 달리하여 제작된 ZnO:Al 박막의 기판종류에 따른 전기 비저항을 조사하여 나타내었다.

먼저 전력 변화의 비저항을 살펴보면, 전력이 증가함에 따라 비저항은 점차 낮아지는 것을 볼 수 있으며 125 W의 인가전압으로 증착시킨 유리기판의 경우 $1.2 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 까지 감소하였다. 그러나 125 Watt이상의 전력일 경우 다시 비저항이 증가하였다.

PI 기판의 경우 유리기판과 비교하였을때 전체 적인 비저항 값은 약간 감소하였으며, 특히 전력이



(a) 전력 변화



(b) 압력 변화

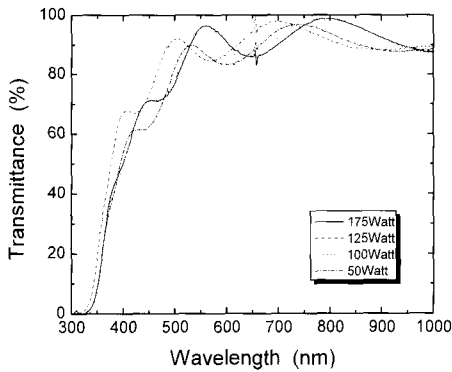
그림 5. ZnO:Al 박막의 전기 비저항.
Fig. 5. Resistivity of the ZnO:Al films.

100 Watt인 경우 $9.6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 까지 감소하는 것을 볼 수 있었다.

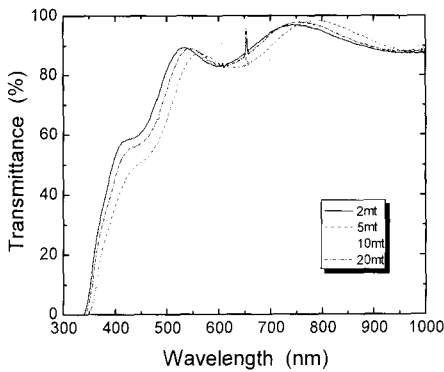
이러한 이유는 먼저 XRD의 유리기판의 경우 125 Watt의 경우가 가장 높은 결정을 보였고 SEM 사진에서도 가장 균일한 결정구조를 보여 주었으며 PI기판의 경우에는 100 Watt의 경우가 결정화가 잘된 이유라고 사료된다.

한편 압력 변화에 따른 ZnO:Al 박막의 전기 비저항을 살펴보면 압력이 점차 증가함에 따라 비저항이 함께 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 이미 SEM 사진에서 확인한바와 같이 그레인들 간의 crack의 간격이 증가되어 박막의 누설전류가 증가되어 비저항이 함께 증가하였다고 생각되어진다.

그림 6은 각각 전력 과 압력 변화의 투과도를 나타낸 그림이다.



(a) 전력 변화



(b) 압력 변화

그림 6. ZnO:Al 박막의 투과율.

Fig. 6. Optical transmittance of the ZnO:Al films.

먼저 전력 변화의 투과율을 살펴보면 모두 85% 이상의 투과율을 보였으며 전력이 증가함에 따라 입계면적이 감소함으로써 투과도가 향상된 것을 나타냈다[5,6]. PI기판의 경우 glass기판의 결과와 거의 비슷하게 나왔으며, 다음으로 압력 변화의 투과율을 살펴보면 증착 압력이 증가할수록 평균 투과도가 증가하였는데, 이러한 현상은 낮은 압력에서 증착한 박막일수록 높은 결정화도를 가지며, free carrier absorption가 증가하여 자외선 영역에서 투과도가 감소하기 때문이다. 이 역시 PI기판의 경우도 비슷한 결과를 보였다.

4. 결론

Ceramic 타겟을 이용하여 Glass 및 Polyimide 기판에 RF 스퍼터 법으로 박막을 증착하여 각각

유리 기판과 Polyimide 기판의 박막특성을 비교조사한 결과 ZnO:Al 박막은 사용된 기판 종류에 관계없이 동일하게 hexagonal phase의 (002)면 방향으로 성장하였다[7].

Glass 와 Polyimide에 증착된 ZnO:Al 박막은 가변된 전력 및 공정 압력의 변화에 따라 표면 변화가 거의 비슷하게 나타난것을 알수있으며, 또한 비저항과 투과도 역시 비슷한 변화향상을 보였다.

특히 비저항 수치 부분에서는 근소하지만 오히려 더 좋은 결과를 얻을수 있었다. 하지만 PI기판을 사용한 경우 glass기판을 사용한 경우보다 동일 조건하에서 ZnO:Al 박막을 제조시 기판특성에 의한 영향으로 보다 높은 인가 전압과 압력에서는 더욱 민감하게 반응하는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2005-7-147) 주관으로 수행된 과제임.

참고 문헌

- [1] Y. Igasaki and H. Saito, J. Appl. Phys., Vol. 69, p. 2190, 1991.
- [2] W. S. Lan and S. J. Fonash, J. Electron. Mater., Vol. 16, p. 141, 1987.
- [3] T. W. Choi and S. C. Yoo, "Electrical and mechanical properties of ceramics", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 15, No. 1, p. 10, 2001.
- [4] S. Hayamizu, H. Tabata, H. Tanakam, and T. Kawai, J. Appl. Phys, Vol. 80, p. 787, 1996.
- [5] B. H. Choi and H. B. IM., "Optical and electrical properties of Ga₂O₃-doped ZnO films prepared by RF sputtering", Thin Solid Films, Vol. 193, p. 712, 1990.
- [6] N. H. March, "The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States, Academic Press, Oxford, p. 16, 1992.
- [7] A. Van der Drift, Philips Res., Rep., Vol. 22, p. 267, 1967.