

산소압력이 테프론 휩성 기판위에 형성된 ZnO 투명박막의 전기적 특성에 미치는 영향

서광종[†] · 장호정^{*}

도요하시기술과학대학교 전기전자공학과, *단국대학교 공학대학 전자공학과

Effect of Oxygen Pressure on the Electrical Properties of ZnO Transparent Thin Films on Flexible Teflon Substrate

Kwang Jong Suh[†] and Ho Jung Chang^{*}

Department of Electrical and Electronics Engineering, Toyohashi University of Technology,
Toyohashi 441-8580, Japan

*Department of Electronics Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

(2005년 3월 28일 받음, 2005년 4월 15일 최종수정본 받음)

Abstract We investigated the crystalline and electrical properties of ZnO thin films for transparent electrode as a function of the oxygen pressures during the deposition. The ZnO thin films were deposited on a flexible teflon substrates by the pulsed laser deposition. From the X-ray diffraction, ZnO films showed c axis oriented ZnO(0002) crystal structure. The FWHM (full width at half maximum) values decreased from 0.51° to 0.34° as the oxygen pressure increased from 0.1 mTorr to 10.0 mTorr showing the improvement of crystallinity. The resistivity and hall mobility of ZnO film deposited at the oxygen pressure of 0.1 mTorr at 200°C was about $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and $20 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, respectively. The optical transmittance of the ZnO films on flexible teflon substrate was found to be above 85%.

Key words transparent electrode, ZnO film, teflon flexible substrate, pulse laser deposition

1. 서 론

각종 평판디스플레이 예를 들어 유기 전계발광소자 (organic light emitting diode), PDP (plasma display panel), TFT-LCD (thin film transistor-liquid crystal display) 등은 대부분 투명한 유리기판위에 전도성을 갖는 ITO (Indium Tin Oxide) 투명전극을 사용하고 있다. 최근 ITO 전극이외에 유망시 되고 있는 또 다른 투명 전극재료로서 산화아연(ZnO)을 들 수 있다. ZnO는 과잉의 아연 또는 산소공공(oxygen vacancy)이 도너 역할을 하는 비화학양론적 n형 산화물 반도체 물질이다. ZnO는 약 3.37 eV의 넓은 밴드갭(band gap)과 상온에서 60 meV의 아주 큰 여기자(exciton) 결합에너지를 가지며 가시영역에서 높은 투과성과 굴절율을 보인다.¹⁻⁵⁾ ZnO 투명전극은 플라즈마(plasma)에 대한 내구성이 ITO 전극에 비해 우수하며 전극패턴 형성을 위한 에칭(etching) 특성도 ZnO 박막이 우수한 것으로 알려져 투명전극으로서의 ZnO 박막에 대한 체계적인 연구가 필요하다. ZnO 물질

은 태양전지 구조에서 높은 밴드갭을 가지는 반도체 박막을 낮은 밴드갭을 가지는 박막 위에 다층으로 성장시킬 경우 태양전지의 효율이 증가하여 차세대 태양전지의 재료로서도 기대를 모으고 있다. 따라서 ZnO 박막은 최근 TCO (transparent conducting oxide)로서 이미 상용화된 ITO에 비해 많은 우수한 특성이 부각되면서 관심의 대상으로 널리 연구되고 있다.⁶⁻⁹⁾ ZnO 박막의 형성은 지금까지 주로 화학기상 성장법(chemical vapor deposition; CVD), 분자선 에피택시법(molecular beam epitaxy; MBE), R.F magnetron sputtering, Laser ablation 증착방법 등 여러 가지 방법으로 형성시킬 수 있다.

본 연구에서는 형성된 박막의 구성성분이 원료 타겟의 성분과 유사하고 낮은 기판온도에서도 박막이 형성되어지는 장점을 가지는 펄스레이저 증착법(pulsed laser deposition; PLD)을 사용하여 향후 휩성 디스플레이(flexible display)의 투명 전극막용으로 ZnO 박막을 테프론(teflon) 플라스틱 필름위에 증착한 후 결정학적, 전기적 특성을 조사하였다.

[†]E-Mail : suhkiroro@hanmail.net

2. 실험 방법

ZnO 박막을 증착하는 펄스 레이저 증착(pulsed laser deposition; PLD) 장치의 대략적인 모형을 Fig. 1에 나타내었다. 증착장치의 반응실 내의 진공은 터보 펌프와 로타리 펌프를 사용하여 유지시켰으며 초기 진공도는 2×10^{-6} Torr에서 이루어졌다. 형성된 ZnO 박막의 저항을 감소시키고 전기 전도도를 증가시키기 위하여 ZnO (99.99%)에 Al₂O₃ (99.999%)를 2wt% 도핑한 소결된 지름 50 mm의 원료 타겟 (source target)을 사용하였다. 휘성 기관 (flexible substrate)으로서 투명한 테프론 필름을 사용하였고 기관과 타겟과의 거리는 30 mm이었다. 또한 증착 할 때 기관온도를 200°C로 유지하여 균일하고 안정된 ZnO 박막의 형성을 도모하였다. 증착중에 산소압력의 영향을 조사하기 위해 산소압력을 0.1, 1.0, 그리고 10.0 mTorr로 유지시키면서 산소압력 증가에 따른 여러 특성을 조사하였다. 증착시 레이저 광원으로서 Xe-Cl(파장, $\lambda = 308$ nm, 주파수: 5 Hz, 에너지: 70 mJ) 레이저를 사용하였고, 레이저 빔이 타겟의 가로, 세로 2×2 mm²의 지점에 각도 45°로 입사하도록 고정시켜 약 60분 동안 증착하였다. Table 1에 본 연구에서 적용한 실험조건을 요약하여 제시하였다.

테프론 휘성 기관위에 형성된 ZnO 박막의 결정구조와 표면 상태를 X-ray diffraction (XRD; RIGAKU, RAD-

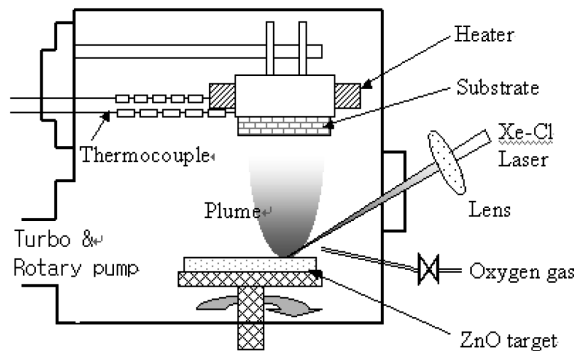


Fig. 1. Schematic drawing of the pulsed laser deposition (PLD) system.

Table 1. Deposition conditions of ZnO thin films on teflon films by PLD

Items	Conditions
Light Source	XeCl Laser (Wavelength : 308 nm)
Power Energy	70 mJ
Target	ZnO+Al ₂ O ₃ (2 wt%)
Substrates	Teflon (Kapton, Dupont)
Substrate Temperature	200°C
Oxygen Pressure	0.1, 1.0, 10 mTorr

B system) 분석과 atomic force microscopy (AFM; 3100-4A)를 사용하여 관찰하였다. 형성된 ZnO 박막의 전기적 특성은 Keithley 224를 이용하여 측정하였다. 아울러 ZnO 박막의 광투과율은 이중빔 스펙트로메타 (double beam spectrometer)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

증착된 ZnO 박막이 평판 디스플레이소자의 휘성 (flexible) 투명전극이나 가스 센서 등으로 응용되기 위해서는 기관과 수직한 c축 방향으로 결정구조를 갖도록 ZnO 박막이 형성되는 것이 바람직하다. 본 연구에서는 챔버 내의 산소 압력을 0.1, 1.0, 10.0 mTorr로 변화시켜 산소압력에 따른 3종류의 ZnO 박막 소자를 제작하였다. 각 증착 조건에 따라 제작한 시료가 기관에 대해 수직한 c축의 ZnO(0002) 결정방향으로 배향하고 있는가를 확인하기 위해 X선 회절 (XRD) 분석을 수행하였다. 그 결과 테프론 기관위에서 200°C의 온도로 증착한 모든 ZnO 박막은 c축의 0002 방향으로 우선 배향함을 알 수 있었다. 또한 산소압력에 따른 ZnO(0002) 결정 피크의 반치폭 (FWHM; full width at half maximum)을 조사한 결과 산소 압력이 0.1 mTorr에서 10.0 mTorr로 높아질수록 반치폭은 0.51°에서 0.34°로 크게 감소하여, 산소압력이 높을수록 결정성이 개선되는 것으로 나타났다. 이는 산소압력이 높을수록 ZnO 박막의 산화력을 증가시켜 산소결합에 의한 결정성의 저하를 방지할 수 있으며 또한 산소 압력이 증가할 경우 증착 속도가 느려지기 때문에 박막의 결정성이 개선된 것으로 판단된다.

Fig. 2에는 200°C의 기관온도에서 테프론 필름위에 형성한 ZnO 박막의 XRD 회절곡선을 보여주고 있다.

테프론 필름위에 증착된 ZnO 박막시료에 대해 산소압력에 따른 AFM 표면형상을 조사하였다.

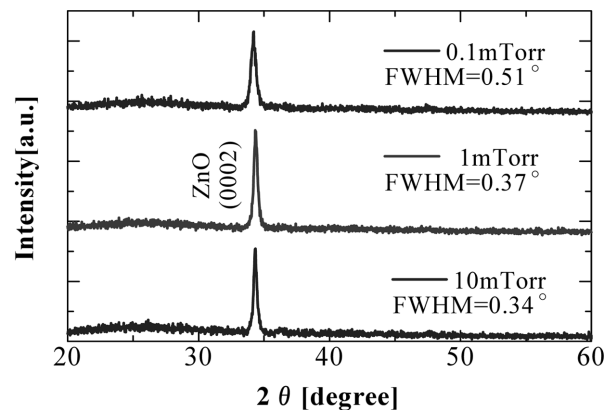


Fig. 2. XRD patterns of ZnO thin films deposited on teflon substrates.

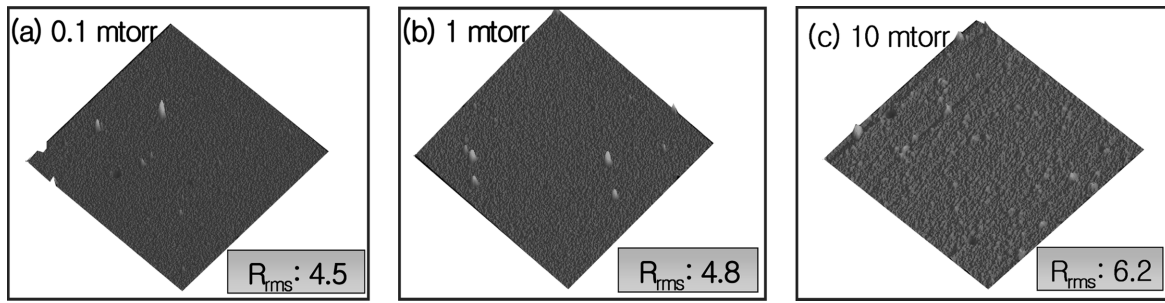


Fig. 3. AFM images of ZnO thin films at the oxygen pressures of (a) 0.1 mTorr, (b) 1.0 mTorr and (c) 10.0 mTorr, respectively.

Fig 3은 200°C의 기판온도에서 테프론 필름위에 증착한 ZnO 박막시료의 산소압력에 따른 AFM 분석 결과이다. 증착중에 산소 압력이 0.1 mTorr에서 10 mTorr로 증가함에 따라서 박막표면의 거칠기 정도를 나타내는 Rrms (roughness of root mean square)값이 4.5에서 6.2로 크게 증가하였다. 이러한 결과는 증착중에 산소압력이 높을수록 형성된 ZnO 박막 내부에 산소가 많이 혼입됨으로써 박막표면 형상의 균일도가 나빠지고, 이로 인해 ZnO 박막의 저항값이 커지는 결과를 가져올 수 있음을 예상할 수 있다.

Fig. 4는 테프론 필름 기판위에 증착된 ZnO 박막의 산소압력에 따른 전기적 특성을 홀효과 측정법인 Van der Pauw 법으로 측정한 결과를 보여주고 있다. 200°C의 낮은 기판 온도에서도 약 $5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비교적 작은 저항율 (resistivity)을 나타내었다. 산소농도가 높아질수록 ZnO 박막의 저항값은 증가하는 경향을 보여주었다. 캐리어 이동도의 경우 산소압력이 커지면 이동도가 감소하였으며, 이는 캐리어의 감소와 저항율의 증가에 따른 영향으로 판단된다. 본 연구에서 테프론 필름위에 형성한 ZnO 박막이 산소압력 0.1 mTorr에서 약 $25 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 이상의 이동도를 나타낸 것은 유리 기판위에서 약 300°C의 온도에서 성장된 다결정 ZnO 박막에서와 유사한 이동도 값을 얻을 수 있었다. 제작된 ZnO 박막소자의 저항율은 산소 압력이 0.1, 1.0, 10.0 mTorr에서 각각 5.3×10^{-4} , 1.2×10^{-3} , $2.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내었으며 이와 같이 산소 압력이 증가함에 따라 저항율이 증가하는 결과는 반응 챔버 내부의 산소 활성화중 증가에 따라 증착된 ZnO 박막내에서 산소의 화학흡착(oxygen chemical absorption)이 증가되었기 때문으로 사료된다.

Fig 5는 PLD 증착법으로 200°C의 기판온도로 산소압력 0.1 mTorr, 1.0 mTorr, 10.0 mTorr에서 테프론 필름위에 증착한 ZnO 박막의 광 투과율을 분석한 스펙트럼이다. 세 종류의 박막시료 모두 가시광선 영역에서 약 85%를 초과하는 우수한 광 투과율을 확인할 수 있었으며 산소 압력의 변화에 따라 광 투과율 특성에는 큰 차이는 나타나지 않았다.

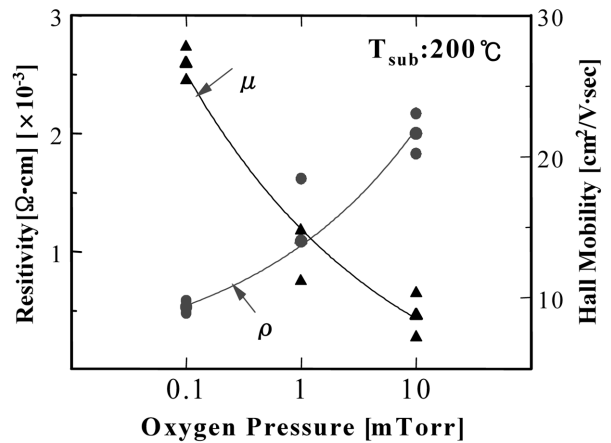


Fig. 4. Resistivity and Hall mobility of ZnO thin films on teflon substrates as a function of oxygen pressures.

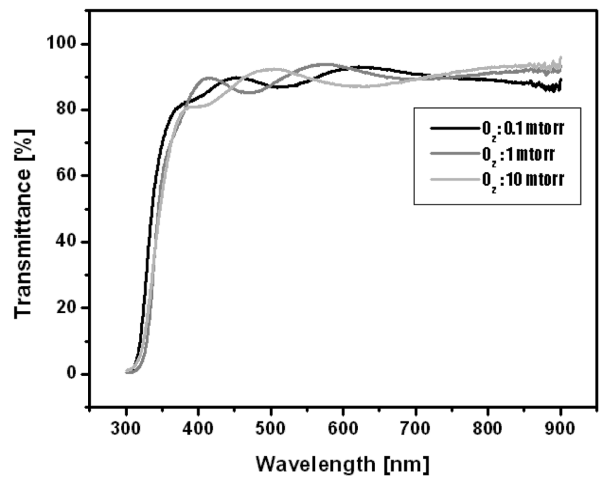


Fig. 5. Optical transmission properties of ZnO films as a function of oxygen pressures.

4. 결 론

형성(flexible) 투명전극 기판을 개발하기 위해 테프론 필름위에 ZnO 박막을 펄스레이저 증착방법으로 형성한 후 증착 중 산소압력에 따른 결정학적, 전기적 특성을 조

사하였다. 200°C의 기판온도에서 테프론 휘성 필름위에 증착한 ZnO 박막은 c축의 (0002) 방향으로 우선 배향한 결정구조를 보여주었다. 산소압력에 따른 ZnO(0002) 결정 피크의 반치폭(FWHM)은 산소 압력이 0.1 mTorr에서 10.0 mTorr로 증가할수록 0.51°에서 0.34°로 크게 감소하여 ZnO 박막의 결정성이 개선되는 것으로 나타났다. ZnO 박막의 캐리어 농도는 약 $4 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 으로 증착 중 산소농도에는 크게 영향을 받지 않았으며, 약 $5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 최소저항율을 나타내었다. 모든 시료에서 산소압력에 관계없이 가시광선 영역에서 약 85% 이상의 높은 투과율을 보이고 낮은 저항값을 가지고 있어 ZnO 박막은 휘성 투명 전극으로 사용가능함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. D. G. Thomas, J. Phys. Chem. Solids, **15**, 86 (1960).
2. Y. S. Park, C. W. Litton, T. C. Collins and D.C. Reynolds, Phys. Rev, **143**, 512 (1966).
3. Z. K. Tang, P. Yu, G. K. L. Wong, M. Kawasaki, A. Ohtomo, H. Koinuma and Y. Segawa, Solid State Commun. **103**, 459 (1997).
4. Y.Chen, D. M. Bangnail, H. Koh, K. Park, K. Hiraga, Z. Zhu and T. Yao, J. Appl. Phys. **84**, 3912 (1998).
5. D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell and W. C. Harsch, Phys. Rev. **B 60**, 857 (1999).
6. S. Masuda, K. Kitamura, Y. Okumura, S. Miyatake, H. Tabata and T. Kawai, J. Appl. Phys, **93**(3), 1624 (2003).
7. A. V. Singh, R. M. Mehra, N. Buthrath, A. Wakahara and A. Yoshida, J. Appl. Phys, **90**(11), 5661 (2001).
8. H. Kim, C. M. Gilmore, Appl. Phys. Lett., **76**(3), 259 (2000).
9. A. Van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, J. Phys. Chem.B, **104**, 1715 (2000).