

다층박막을 이용한 Ga-doped ZnO 투명전도막의 특성

The Characteristics of Ga-doped ZnO Transparent Thin Films by using Multilayer

김봉석¹, 이규일¹, 강현일¹, 이태용¹, 오수영¹, 이종환¹, 송준태^{1,a}
(Bong-Seok Kim¹, Kyu-Il Lee¹, Hyun-Il Kang¹, Tae-Yong Lee¹, Su-Young Oh¹,
Jong-Hwan Lee¹, and Joon-Tae Song^{1,a})

Abstract

With development of electronic products the demands for miniaturization and weight-lightening have increased until a recent date. Accordingly, The effort to substitute glass substrates was widely made. However, polymer substrates have weak point that substrates were damaged at high temperature. In this paper, we deposited transparent conductive film at low temperature. And we inserted Au thin film between oxide to compensate for deteriorated electrical characteristics. Ga-doped ZnO(GZO) multilayer coatings were deposited on glass substrate by DC sputtering. The optimization of deposition conditions of both AZO and Au layers were performed to obtain better electrical and optical characteristics in advance. We presumed that the properties of multilayer were affected by the deposition process of both GZO and Au layers. The best multilayer coating exhibited the resistivity of $2.72 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ and transmittance of 77 %. From these results, we can confirm a possibility of the application as transparent conductive electrodes.

Key Words : Au, Multilayer, Ga-doped ZnO, Polycarbonate

1. 서 론

투명전도막은 LCD(liquid crystal display), PDP(plasma display panel), 유기 EL (electroluminescence) 등의 발달에 따라 각종 평판 디스플레이에 널리 사용되어 왔다. 하지만 소형 가전기기 및 휴대기기의 발달에 따라 정보표시장치의 경량화, 초박박화가 요구되고 있다. 현재까지 사용되어 온 유리 기판을 이용한 디스플레이는 무거울 뿐만 아니라 충격에도 매우 취약하다는 단점을 지니고 있다. 최근 유기기판을 대체하기 위해 휘어짐이 가능한 폴리머 기판을 이용한 투명전도막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 폴리머 기판은 열변형온도가 매우 낮기 때문에 박막 증착 시 막

특성의 향상을 위해 기판 온도를 높이는 것이 제한된다. 투명전도막이 평판 디스플레이의 투명전극으로 사용되기 위해서는 가시광 영역에서의 광투과율은 80 % 이상의 값을 가져야만 하고, 특히 빠른 스위칭 및 응답속도의 구현을 위해서는 가능한 전기비저항이 낮아야 한다. 하지만 위와 같은 제한된 조건에서 성장시킨 불순물이 첨가된 ZnO(zinc oxide) 박막은 충분한 결정화가 이루어지지 않아서 높은 저항을 갖게 되어 투명전극으로 활용이 불가능하다[1]. 이러한 단점을 개선하기 위한 방안으로 낮은 비저항을 갖는 얇은 금속층을 이용하였다. 하지만 높은 투과도를 얻기 위하여 나노단위로 증착시킨 얇은 금속층은 연속적인 구조를 이루지 못하여 벌크 상태의 금속만큼 우수한 전도도를 보이지 않는다[2]. 따라서 ZnO 박막에 금속층을 삽입한 샌드위치의 투명전도막을 제작함으로써 전기적 특성을 향상시키고자 하였다[3]. 샌드위치 구조에서 상부의 산화물층은 금속층의 보호와 아울러 광학적으로는 반사억제 코팅막(antireflection layer)의 역할을

1. 성균관대학교 정보통신공학과 전자소재응용연구실
(경기도 수원시 장안구 천천동 300)

a. Corresponding Author : jtsong@ece.skku.ac.kr

접수일자 : 2007. 9. 6

1차 심사 : 2007. 10. 16

심사완료 : 2007. 11. 14

표 1. Ga-doped ZnO 박막의 증착조건.

Table 1. Deposition condition of Ga-doped ZnO thin films.

Parameter	Value
Target	Ga 2.0 wt% doped ZnO
Power mode	DC 60 W
Base pressure	2×10^{-6} torr
Working pressure	7×10^{-2} torr
Sputtering gas	Ar - 15 sccm
Substrate temperature	Room temperature
Substrate distance	70 mm

하여 광투과도를 증진시킨다[4,5]. 중간층에 삽입되는 재료로는 Ag, Cu, Pt, Au 등 주로 전도성이 우수한 금속들이 이용되었다. 하지만 최근 Ag를 이용한 다층막의 계면 상에 산화물이 발생되어 광학적, 전기적 특성이 저하된다는 보고가 있다[6]. 따라서 보다 안정적인 계면을 유지하기 위한 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 샌드위치 구조의 투명전도막을 제작하기에 앞서 단층 투명전도막의 최적의 조건 제어를 위해 증착조건에 따른 GZO(Ga-doped ZnO) 박막의 특성연구를 선행하였다. 그리고 기판온도를 높이지 않고 우수한 전기전도도를 얻기 위하여 Au 금속층을 이용한 투명전도막과 비교하였다. Au 금속층 삽입에 의한 투명전도막의 광투과율과 전기전도도의 변화에 대해 고찰하기 위하여 산화물과 금속의 적층 순서를 달리하여 박막을 제조하고 분석하였다.

2. 실험

Ga 불순물을 도핑한 ZnO 박막(GZO)을 이용하여 투명전도막으로 적용함에 있어 가장 우수한 전기, 광학적 특성을 지닌 박막을 얻고자 하였다. Au 금속층을 이용한 GZO 투명전도막과 순수한 투명전도막을 비교하여 그 차이에 대하여 연구하였고, 또한 GZO층과 Au층의 적층순서를 달리하여 투명전도막의 우수한 전기적, 광학적 특성을 얻는 방법에 대하여 연구하였다. 기판은 corning 7059 glass (0.5 T)를 이용하였고 표면 세척을 위하여 acetone-isopropyl alcohol-DI water 순으로 각각 10분씩 진행한 후 실험을 진행하였다. 본 연구에서는 GZO 박막의 증착을 위하여 높은 증착속도의 장점이 있는

표 2. 구조를 달리하여 제작한 투명전도막의 종류.

Table 2. TCO fabricated by using Au metal layer.

Sample no.	Composition
1	GZO(1000 Å)
2	GZO(1000 Å) / Au(50 Å)
3	GZO(500 Å) / Au(50 Å) / GZO(500 Å)

DC 스퍼터링법을 이용하였으며 타겟으로는 Ga를 2 wt% 도핑한 ZnO 타겟을 이용하였다. 기판온도는 의도적으로 가열하지 않은 상태에서 진행하였으며 GZO 박막의 구체적인 증착조건은 표 1에 나타내었다. 전도성 향상을 위해 삽입되는 금속으로는 전도성과 화학적 안정성이 뛰어난 Au를 사용하였으며 디스플레이 소자에 응용 가능한 투과율을 얻기위하여 50 Å의 두께로 얇게 증착하였다. Au 금속층은 evaporation을 이용하였고 두께 모니터링을 이용하여 두께를 50 Å로 제어하였다. 투명전도막의 제작은 표 2에 나타내었듯이 GZO와 Au의 증착 순서에 따라 다르게 제작되었다. 1번 시편은 GZO만을 이용하였고 2번 시편은 유리기판에 Au를 50 Å의 두께로 증착한 후 GZO를 1000 Å의 두께로 성장시켰다. 3번 시편은 500 Å 두께의 GZO 층 사이에 50 Å의 Au를 증착시켜 전체 두께는 동일하게 하였다.

결정학적 분석은 X-선 회절 분석기를 이용하였으며 시편 장착 후 오차를 줄이기 위하여 정렬을 실시하고 20-60° 구간을 스캔하였다. 전기적 특성 분석은 홀효과 측정기(Ecopia HMS-3000)를 이용하여 GZO 박막의 전기 비저항, 캐리어 농도, 이동도를 측정하였다. 광학적 특성 분석은 UV-VIS-NIR 분광광도계를 이용하여 증착을 하지 않은 glass 기판의 기준 투과율을 측정하여 기준으로 잡고 박막의 투과도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 투명전도막의 X선 회절 실험의 결과를 나타내었다. XRD 실험 결과에서 50 Å의 두께로 증착시킨 Au에 의한 피크는 관찰되지 않았다. Au 금속층은 증착 전, 후를 육안으로 확인하게 구분할

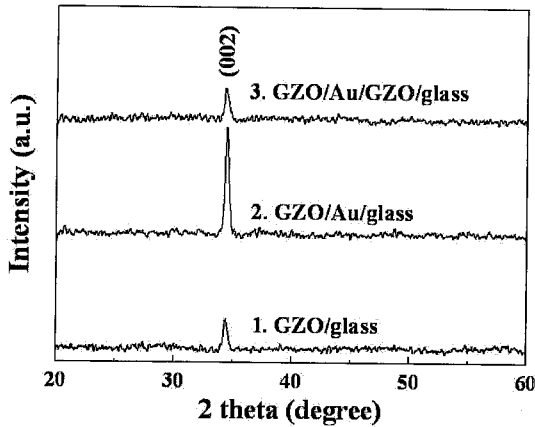


그림 1. Au 금속층을 이용한 투명전도막의 XRD 패턴.

Fig. 1. XRD patterns of TCO films by using Au metal layer.

수 있었지만 충분한 결정화가 이루어지지 않았고 또한 얇은 두께로 증착하였기 때문에 연속적인 형태를 이루지 않아서 눈에 떨만한 강도의 피크로 발생하지 않은 것으로 판단된다. 하지만 모든 시편에서 GZO의 (002) 피크가 나타났고 특히 Au위에 1000 Å 두께의 GZO를 증착시킨 시편은 유리기판상에 바로 GZO를 증착시킨 시편의 (002) 피크보다 강도가 다소 강하게 나타났는데 이는 기판 위에 증착된 Au층의 존재로 인하여 GZO의 결정성장에 영향을 미친 것으로 보여진다[7].

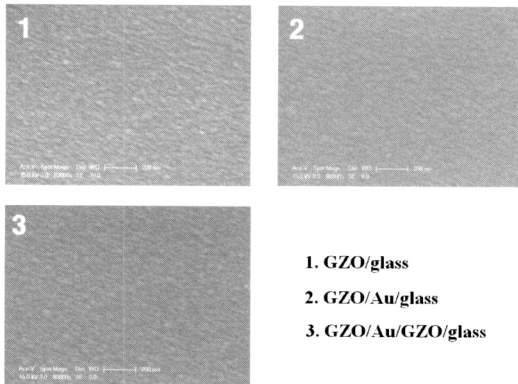


그림 2. Au 금속층을 이용한 투명전도막의 SEM 이미지.

Fig. 2. SEM images of TCO films by using Au metal layer.

표 3. Au 금속층 형성에 따른 Hall effect 측정 결과.

Table 3. The results of Hall effect measurement.

No.	Resistivity (Ω-cm)	Mobility (cm ² /V.s.)	Electron concentration (cm ⁻³)
1	1.66×10 ⁻¹	35.33	1.061×10 ¹⁸
2	8.64×10 ⁻³	2.123	3.405×10 ²⁰
3	2.72×10 ⁻³	1.137	2.021×10 ²¹

XRD 결과로부터 관찰된 결정학적 특성의 변화를 확인하기 위하여 SEM을 이용하여 GZO 박막의 표면이미지를 관찰하였다. 세 종류의 시편의 표면 형상은 구분할 수 있을 정도로 큰 차이를 보이지 않았으나 전체적으로 양호한 표면형상을 지니고 있었다. 또한 SEM을 이용하여 단면을 관찰하였으나 Au의 두께를 50 Å로 매우 얇게 증착하였기 때문에 직접적으로 금속층을 확인하기 어려웠다.

표 3은 홀효과 측정 장비로 분석한 투명전도막의 전기적 특성에 대한 결과를 나타낸다. GZO 단층으로 이루어진 투명전도막이 1.66×10⁻¹ Ω-cm의 비교적 높은 비저항을 보이는 반면 GZO/Au/GZO 투명전도막의 비저항은 2.72×10⁻³ Ω-cm으로 월등히 우수한 전기적 특성을 보였다. 이러한 결과는 투명전도막에 삽입된 얇은 금속층이 전체 박막의 전도도 향상에 상당한 기여를 했음을 보여준다. 실험적으로 측정된 비저항 R_s는 투명전도막 R_o와 금속층 R_m이 병렬 연결된 것으로 볼 수 있다. 따라서 측정된 박막의 비저항 R_s는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{R_s} = \frac{1}{R_o} + \frac{1}{R_m} + \frac{1}{R_o}$$

이러한 병렬 구조에서는 투명전도막의 비저항에 의한 영향보다는 비저항이 비교적 낮은 금속층에 의해 전체 비저항값이 크게 영향을 받는다[8]. 따라서 Au 금속층을 삽입한 2, 3번 박막이 Au층을 사용하지 않은 1번 박막보다 우수한 전기 비저항 값을 보였음을 알 수 있다. 또한 동일한 두께의 Au와 GZO층을 갖는 2번과 3번의 비저항값은 차이는 각각의 적층 위치에 따른 차이로 보여진다. 2번 시편의 GZO/Au층은 전도에 주도적인 역할을 하는 Au층이 3번 시편에 비하여 두꺼운 GZO층 아래에 위치하기 때문에 GZO/Au/GZO에 비해서 상대적으로 높은 비저항을 갖는 것으로 판단된다.

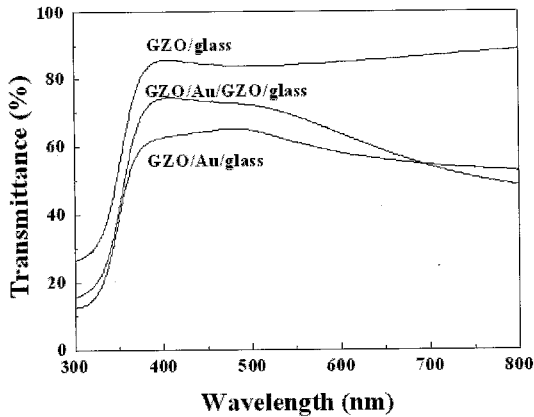


그림 3. Au 금속층을 이용한 투명전도막의 광투과도.

Fig. 3. The transmittances of TCO films by using Au metal layer.

Au 금속층 형성에 따른 투명전도막의 광투과도를 그림 3에 나타내었다. 박막의 투과도를 측정하기 위해서 먼저 증착을 하지 않은 glass을 이용하여 기판의 투과율을 측정하고 background로 보정한 후 기판에 대한 투과율을 참조하여 박막의 투과율을 측정하였다. GZO 박막만 1000 Å의 두께로 증착시킨 박막의 광투과도는 80 % 이상으로 투명전도막으로 부족함이 없는 투과도를 보였다. 하지만 전도도 향상을 위해 Au층을 삽입한 박막들은 80 % 미만의 비교적 낮은 투과도를 보였다. 하지만 같은 두께의 Au와 GZO를 증착했음에도 증착 순서에 따라 GZO/Au 시편의 경우 약 60 %의 투과도를 보인 반면 GZO/Au/GZO 시편은 68 %의 투과도를 보여 가시광영역의 투과도에 큰 차이를 보였다. 이러한 차이는 순전히 금속층의 위치에 의하여 발생하였는데 기존의 연구에 의하면 금속 박막과 유전체 박막이 교번하여 적층된 다층막에 있어서는 금속막 단일층으로 되어 있을 때에는 광을 투과하지 못하는 두께에 있어서도 resonant tunneling에 의하여 특정 파장 대역에서 투과도가 큰 현상을 나타낸다는 보고가 있었다[9-11]. 따라서 GZO 박막층은 Au 금속층의 반사억제 역할을 하기 때문에 투과도 향상에 기여한 것으로 판단된다[12,13]. 결과적으로 GZO/Au/GZO 박막은 가시광 영역에서 평균 68 %의 투과율을 보임으로써 아직까지 투명전도막 이용으로 부족함이 있지만 추가적인 연구를 통하여 투명전도막으로 응용할 수 있는 잠재적 가능성을 보였다.

4. 결론

본 연구에서는 Ga-doped ZnO 박막에 50 Å의 Au 레이어를 삽입함으로써 투명전극의 전도도 향상에 목적을 두었다. XRD 실험 결과 제조된 시편에서 Au 피크는 발견되지 않았으며 GZO의 (002) 피크만 발견되었다. 증착이 상온에서 이루어짐에 따라 GZO 만으로 제작한 투명전극의 경우 $1.66 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$ 의 다소 높은 비저항을 보인 반면 50 Å의 Au 층을 삽입한 GZO/Au/GZO의 구조로 제작한 투명전도막에서는 $2.72 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 로 비저항 특성이 크게 향상되었다. 이러한 결과는 GZO/Au 구조의 비저항값인 $2.72 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 보다 다소 우수한 결과이다. 다만 가시광 영역에서의 광투과도가 70 % 미만으로 나타나 추후 80 % 이상으로 개선되어야 할 문제로 남아있다. 특히 동일한 두께의 박막으로 구성된 GZO/Au/GZO와 GZO/Au 시편의 광투과도에서는 큰 차이를 보였는데 이러한 결과는 GZO 층의 반사억제 역할에 기인한 것으로 보여진다. 추가적인 연구를 통하여 금속층의 광투과도의 향상을 이뤄낼 경우 상온에서 성장시킨 투명전도막으로써 폴리머를 이용한 플렉서블 디스플레이에 이용이 가능할 것으로 보인다.

감사의 글

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

참고 문헌

- [1] E. Bertran, C. Corbella, M. Vives, A. Pinyol, C. Person, and I. Porqueras, "RF sputtering deposition of Ag/ITO coatings at room temperature", *Solid State Ionics*, Vol. 165, p. 139, 2003.
- [2] K. H. Choi, J. Y. Kim, Y. S. Lee, and H. J. Kim, "ITO/Ag/ITO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode", *Thin Solid Films*, Vol. 341, p. 152, 1999.
- [3] W. C. Song, "Electrical and optical properties of ITO thin films prepared on the PET substrate", *J. of KIEEME(in Korean)*, Vol. 17, No. 12, p. 1277, 2004.
- [4] D. R. Sahu and J. L. Huang, "Design of

- ZnO/Ag/ZnO multilayer transparent conductive films", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 130, p. 295, 2006.
- [5] T. Toshino, S. Takanezawa, T. Ohmori, and H. Masuda, "Preparation of ZnO/Au nano-composite thin films by electrodeposition", *Japan J. Applied Physics*, Vol. 35, p. 1512, 1996.
- [6] C.-H. Cheng and J.-M. Ting, "Transparent conducting GZO, Pt/GZO, and GZO/Pt/GZO thin films", *Thin Solid Films*, article in press, 2007.
- [7] Y. Yamamoto, Y. Hayashi, Y. Tachibana, N. Shimodaira, and M. Kudo, "Chemical state analysis of ZnO/Ag film interface utilizing the matrix effect", *Applied Surface Science*, Vol. 203-204, p. 863, 2003.
- [8] J. M. Ting and C. K. Lin, "Characteristics of transparent conducting nano-scaled thin films based on ZnO", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 89, No. 12, p. 3676, 2006.
- [9] A. Kloppel, W. Kriegseis, B. K. Meyer, A. Scharmann, C. Daube, J. Stollenwerk, and J. Trube, "Dependence of the electrical and optical behaviour of ITO-silver-ITO multilayers on the silver properties", *Thin Solid Films*, Vol. 365, p. 139, 2000.
- [10] K. H. Choi, J. Y. Kim, Y. S. Lee, and H. J. Kim, "ITO/Ag/ITO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode", *Thin Solid Films*, Vol. 341, p. 152, 1999.
- [11] M. Sawada, M. Higuchi, S. Kondo, and H. Saka, "Characteristics of Indium-Tin-Oxide/Silver/Indium-Tin-Oxide sandwich films and their application to simple-matrix liquid-crystal displays", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 40, p. 3332, 2001.
- [12] John C. C. Fan, Frank J. Bachner, George H. Foley, and Paul M. Zavracky, "Transparent heat-mirror films of TiO₂/Ag/TiO₂ for solar energy collection and radiation insulation", *Applied Physics Letters*, Vol. 25, No. 12, p. 693, 1974.
- [13] L. Holland, F. Inst. P., and G. Siddall, "Heat-reflecting windows using gold and bismuth oxide films", *British J. of Applied Physics*, Vol. 9, p. 359, 1958.