

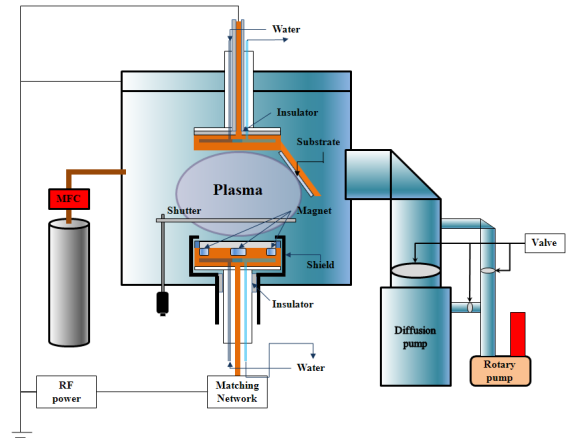
**플렉시블한 폴리머 기판위에 증착된 ZnO:Al 투명전도막의 전기 및 광학적 특성**

**Darma Jessie**, 박병욱, 성열문, 곽동주  
 경성대학교 전기전자공학과

**Electrical and optical properties of ZnO:Al transparent conducting films deposited on flexible polymeric substrate**

Jessie Darma, Byung-Wook Park, Youl-Moon Sung, Dong-Joo Kwak  
 Department of Electrical and Electronic Engineering, Kyung Sung University

**Abstract** - Recently film-typed dye sensitized solar cell(DSC) attracts much attention with increasing applications for its flexibility and transparency. The ZnO:Al thin film, which serves mainly as transparent conducting electrode, Aluminium-doped zinc oxide(ZnO:Al) thin film has emerged as one of the most promising transparent conducting films since it is inexpensive, mechanically stable, and highly resistant to deoxidation. In this paper ZnO:Al thin film was deposited on the polyethylene terephthalate(PET) substrate by the capacitively coupled r. f. magnetron sputtering method. The effects of gas pressure and r. f. discharge power on the morphological, electrical and optical properties of ZnO:Al thin film were studied. Especially the variation in substrate thickness after sputtering and surface morphology of the substrate were investigated and clarified. The results showed that the film deposited on the PET substrate at r. f. discharge power of 180 W showed the minimum resistivity of about  $1.5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$  and a transmittance of about 93%.



**<Fig. 1> 실험장치의 개략도**

**1. 서 론**

PET(polyethylene Terephthalate)와 PI등과 같은 플렉시블(flexible)한 고분자 기판위에 투명전도막을 증착하는 것은 최근, 웨어러블 컴퓨터(wearable PC)의 보조전원 공급장치 및 구부림이 가능하고 또한 투명함이 요구되는 방한복이나 투명유리창 등의 응용이 기대되는 플렉시블한 필름형의 염료감응태양전지(Dye Sensitized Solar Cell :DSC)를 비롯하여 평판디스플레이와 같은 각종 전자 디바이스에의 응용이 기대되어 많은 관심을 끌고 있다.<sup>[1]</sup>

이러한 투명전도막으로는 반도체 산화물로서 SnO<sub>2</sub>, ITO, CdO 및 ZnO:Al 등의 재료가 주로 이용될 수 있으며, 이 중 낮은 비저항률과 우수한 식각특성 등의 장점으로 ITO(Indium tin oxide)박막이 집중적으로 연구되어 왔다.<sup>[2]</sup>

그러나 최근 제작 저항률은 다소 높으나 환원성 분위기에 대한 내성, 가시광 영역에서의 높은 광투과율과 저렴한 가격등의 장점과 함께 비화학적 결합 구조, 넓은 band gap 광학적 투광성 그리고 큰 압전상수 등의 특성으로 인하여 ZnO:Al 박막이 ITO를 대체할 투명전도막 재료로 주목받고 있다.<sup>[3]</sup>

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 법에 의해 PET 위에 ZnO:Al 박막을 증착하여, 가스압력, 방전전력 및 스퍼터 시간등 ZnO:Al 박막의 전기·광학적 특성에 미치는 제 인자의 효과를 검토하였다.

**2. 본 론**

**2.1 실험 방법**

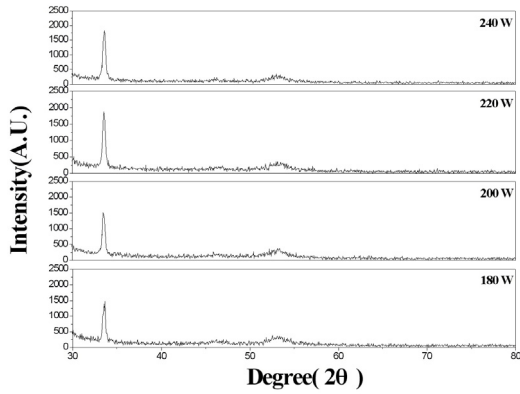
그림 1은 실험장치의 개략도를 나타내고 있다. 진공조는 SUS304로 직경 270 mm, 높이 450 mm의 직원통의 형태이며, 방전 중 진공조 내의 온도 상승을 억제하기 위하여 진공조를 수냉 하였다. 진공조는 로터리 펌프(Rotary Pump)와 유확산 펌프(Oil Diffusion Pump)를 사용하여 초기진공을 약  $1 \times 10^{-6}$  torr까지 배기한 후, Mass Flow Controller(MFC)로 아르곤가스를 주입하여 원하는 압력을 조절하였다. 동작 가스로는 순도 99.999 %의 아르곤 가스를 사용하였으며, 동작압력은 예비 실험 결과에 따라 5 mtorr에서 가장 좋은 제작 저항률을 기록하여 동작 압력을 5 mTorr로 고정 시켜 실험을 하였으며 박막 성막 시 가스주입량은 20 sccm으로 고정 시켰다. 전극의 구조는 평판형 마그네트론 방식이며, 타겟(target)은 직경 3인치의 원형 전극을 사용하였다. 접지측 전극은 타겟과 수평 접지전극을 기준으로 하는 일직선상에서 25°각도로 접지극을

설치하여 사용하였다. 글로우 방전 및 박막 제작 실험을 위해 사용된 ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 타겟은 순도 99.9%의 Super Conductor Materials사 제품으로 직경 3인치, 두께1/4인치, ZnO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 98:2wt%로 제작되었다. 기판으로는 두께 250 μm의 PET(polyethylen terephthalate)를 2-propanol, 증류수 순서로 각각 10분씩 초음파 세척을 한 후 질소로 건조하여 사용하였다. RF 전력은 원하는 압력의 상태에서 정합기(Matching box)를 통해 인가하였다. 전극간격은 60mm 고정시켜 두고 실험하였으며, 전력은 각각 160W, 180W, 200W, 220W 그리고 240W로 다양하게 인가하였다. 그리고 10min~30min으로 10분 씩 증가시켜 증착하였다. 또한, 제작된 ZnO:Al 박막은 alpha-step(DEKTAK 3030)을 사용하여 증착 조건에 따른 ZnO:Al 박막의 두께 및 증착률을 조사하였으며, X-ray diffractometer (Rigaku Co., D/max 2100H, Japan)를 이용하여 박막의 결정성 및 결정방향을 조사하기 위하여 20°~80° 범위의 회절각(2θ)에서 X선 회절 분석을 하였고, 광투과도는 UV spectrophotometer(Hitachi Co. U-3000, Japan)를 사용하여 측정하여 측정하였으며, 면저항 측정은 4-point probe (CMT- ST1000)을 사용하여 측정하였다.

**2.2 실험결과 및 고찰**

**<Table 1> Thin film fabrication condition**

|                       |   |
|-----------------------|---|
| Target Size           | 3 inch dia. and 1/4 inch thickness.           |
| Target Composition    | ZnO:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (98:2 wt%) |
| Substrate             | PET(polyethylen terephthalate) 250μm          |
| Electrode Distance    | 60mm  |
| Substrate Temperature | Room temperature                              |
| Sputter gas pressure  | 5 mTorr                                       |
| Pre-sputtering time   | Upper 10 min                                  |
| Sputtering time       | 30 min  |
| RF power              | 160W, 180 W, 200 W, 220W and 240 W            |



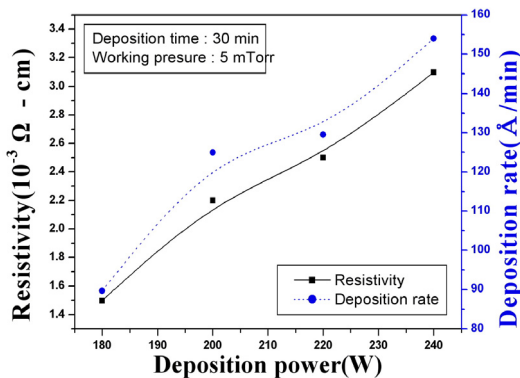
**<Fig. 2> XRD spectra of ZnO:Al film as a function of discharge power.**

ZnO:Al 박막을 성장 시키는 조건 중에 압력 조건은 예비 실험을 통하여 5 mTorr에서 가장 좋은 비저항을 나타내어 전체 실험을 5 mTorr에서 시행 하였다. 본 연구에서는 전력에 따른 결정성, 증착률에 따른 비저항과 투과도에 대해서 알아보았다.

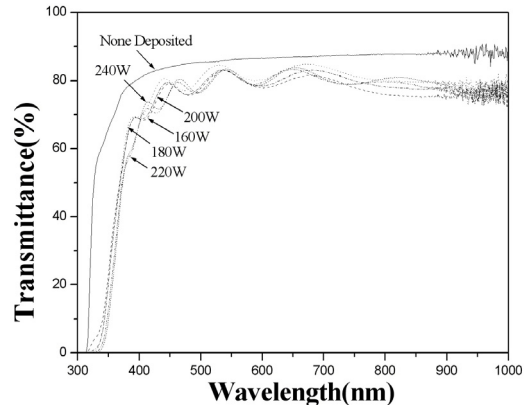
그림 2는 방전 전력의 변화에 따른 XRD 회절 강도를 나타내고 있다. 회절 강도는 방전 전력과 관계없이 (002)면의 우선 배향성을 보여주며, (002)회절 피크에서의 2θ 값은 33.55°로 standard ZnO crystal(34.45°)에 근접한 값을 나타내었다.<sup>[4]</sup> 그리고 전력이 증가함에 따라 회절 강도는 점점 증가하여, 220W에서 가장 강한 XRD 회절 강도를 보이다가 240W부터 미소하게 회절 강도가 낮아지는 것을 확인하였다. 이러한 원인은 RF 전력이 증가와 함께 타겟에 충돌하는 이온의 유효 충돌회수가 증가하여 스퍼터율이 증가하여 박막형성이 촉진되고, 또한 가속된 이온과 에너지 교환으로 방출되는 스퍼터 입자의 에너지가 증가하여 결정의 성장이 촉진된 것으로 보이며, 240W의 RF 전력 조건하에서는 결정의 성장보다는 과도한 전력의 공급으로 인해서 증착률(220W:129Å/min, 240W:154Å/min)이 현저히 증가하게 되어 기판에 도달한 입자가 격자 위치를 찾기 전에 성막이 이루어지게 되고 결정성장이 억제된 것으로 사료 된다. 또한 그림 3의 RF 전력의 변화에 대한 증착률 및 제적 저항률 특성에서 알 수 있듯이, 180W에서 220W의 RF전력 범위에서는 RF전력이 증가함에 따라 증착률 및 전기 저항률은 완만하게 증가하였으나, RF전력이 240W가 되면 증착률이 급격히 증가하여 전기저항률 특성 또한 저하하고 있다. 이는 180W에서 220의 전력 범위에서는 RF전력이 증가함에 따라 증착률이 적절히 증가함으로써 스퍼터 입자의 에너지 증가 및 이에 따른 결정립의 성장이 촉진되어 전기적 특성이 개선된 것으로 생각된다. 하지만 220W이상의 전력에서는 급격한 증착률의 상승으로 인하여 결정성장의 억제와 방전전력의 상승에 따라 Al혹은 Zn의 결정 입계에 트랩 될 확률이 증가하게 되며 이러한 트랩확률의 증가에 따라 비저항 역시 증가된 것으로 사료된다.<sup>[5]</sup>

일반적으로 ZnO박막의 광 투과율특성은 박막의 두께와 밀접한 관계를 가지고 있다. 즉, 박막의 두께가 증가할수록 광 흡수 및 표면산란, 반사등으로 투과율은 감소하고, 다른 증착조건에는 크게 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다. 이러한 특성은 ZnO가 약 3.2eV의 energy gap을 갖는 direct band gap semiconductor이기 때문인 것으로 알려져 있다.

그림 4는 방전 전력의 변화에 따른 광투과도 스펙트럼을 나타내었다.



**<Fig. 3> Resistivity and deposition rate of ZnO:Al film with variations of discharge power.**



**<Fig. 4> Optical transmittance as a function of discharge power.**

그림으로부터 방전 전력 조건과 무관하게 가시광 영역인 380~780 nm에서 평균 91%의 광투과율을 보였으며 180~200W의 전력조건에서 가장 낮은 비저항에서 가장 높은 광투과율인 93%의 높은 투과율을 나타내었으며, 이는 본 실험의 RF 전력 범위내에서 최소 저항률을 기록한 RF 전력치와 일치 하였다.

### 3. 결 론

본 연구는 플렉시블 디스플레이 및 플렉시블 열료감응형 태양전지 고성능의 투명전도막을 제작하기 위하여 방전 전력의 변화에 따른 ZnO:Al 투명전도막의 특성을 연구 하였다. ZnO:Al 박막의 결정 성장은 방전전력이 증가함에 따라 스퍼터 입자의 표면 이동도가 증가하여 결정의 성장이 촉진되었으나, 과도한 방전전력의 공급은 급격한 증착률의 증가를 가져와, 이로 인해 결정성장의 억제 및 Zn의 결정 입계에 트랩 될 확률의 증가로 인하여 박막 성장이 저해 되며, 비저항 특성이 나빠짐을 알 수 있었다. 따라서 박막증착의 효율성을 위해서는 적절한범위의 전력의 공급이 필요함을 알 수 있었다. 본 실험에서는 180 ~ 200W에서 면저항 55 ~ 60Ω/□과  $1.5 \times 10^{-3} \sim 2.2 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 의 낮은 저항률을 얻었으며, 가시광 투과율은 증착되지 않은 PET를 기준으로 가시광선 영역인 380 ~ 780nm범위에서 약 92~94% 수준의 우수한 박막을 얻을 수 있었다.

### [참 고 문 헌]

- [1] A.N. Banerjee, et. al., Thin SAolid Film, 496, 112-116, 2006
- [2] 이시무, "투명전도막" 세라미스트, 6권, 3호, 2003년
- [3] Kang-II Park, et. al., Journal of the Korea Institute and Electronic Material Engineers, Vol 17, No 7, p738-746, 2004
- [4] Shu-Yi Tsai, et. al., Surface & Coatings Technology 200, 3241-3244, 2006
- [5] Min-Woo Park, et. al., Journal of the Korea Institute and Electronic Material Engineers, Vol 14 No 5 p328-333, 2004