

투명전도막의 특성향상을 위한 기판 표면처리법의 최적화

최우진*, 김지훈*, 정기영*, Jessie*, 추영배**, 성열문*, 곽동주*,
 경성대학교 전기전자공학과*, 거제대학 전기공학과**

Optimization of polymer substrate's surface treatment for improvement of transparent conducting oxide thin film

Woo-Jin Choi*, Ji-Hoon Kim*, Ki-Young Jung*, Jessie Darma*, Young-Bae Choo**, Youl-Moon Sung*, Dong-Joo Kwak*,
 Department of Electrical Engineering, Kyungsoong University*,
 Department of Electrical Engineering, Koje University**

Abstract - In this study, commercially available polyethylene terephthalate(PET), which is widely used as a substrate of flexible electronic devices, was modified by dielectric barrier discharge(DBD) method in an air condition at atmospheric pressure, and aluminium - doped zinc oxide (ZnO:Al) transparent conducting film was deposited on PET substrate by r. f. magnetron sputtering method. Surface analysis and characterization of the plasma-treated PET substrate was carried out using contact angle measurements, X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) and Atomic Force Microscopy (AFM). Especially the effect of surface state of PET substrate on some important properties of ZnO:Al transparent conducting film such as electrical and morphological properties and deposition rate of the film, was studied experimentally. The results showed that the contact angle of water on PET film was reduced significantly from 62° to 43° by DBD surface treatment at 20 min. of treatment time. The plasma treatment also improved the deposition rate and electrical properties. The deposition rate was increased almost linearly with surface treatment time. The lowest electrical resistivity as low as $4.97 \times 10^{-3} [\Omega \cdot \text{cm}]$ and the highest deposition rate of 234[Å/min] were obtained in ZnO:Al film with surface treatment time of 5min. and 20min., respectively.

1. 서 론

최근 플렉시블(flexible)한 필름형의 염료감응태양전지(Dye Sensitized Solar Cell : DSC)나 평판디스플레이와 같은 전자 디바이스의 응용을 위하여 고분자 기판 위에 투명전도막을 증착하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.¹⁾ 이 경우, 기존의 유리기판에 비하여 증착률 및 비저항률 특성이 저하하며, 특히 ZnO:Al 박막의 경우 고분자 기판의 내열성의 한계로 인하여 기판온도를 인가할 수 없어 박막의 결정성장에 많은 문제점이 발생한다. 이에 본 연구에서는 PET 기판의 표면개질을 통하여 증착률을 높이는 한편 박막의 결정성과 전기적 특성을 개선하고자 한다. 고분자 기판의 표면개질에는 Primer 및 Etching 처리법 등이 있으나 본 연구에서는 대기압 DBD(Dielectric Barrier Discharge)법과 특수화염처리법을 이용하고자 한다.

특수화염처리법은 화염을 이용한 에너지 주입효과를 이용한 것으로 화염 중에 실란 화합물을 첨가하여 기체 표면에 연소 중의 Si 라디칼(-OH를 가진 Si)을 적극적으로 부가함으로써 SiO₂입자가 기판표면에 부착하여 접착력 및 기판 표면의 레벨성을 향상하고자 하는 방법이다.

한편, 대기압 저온 플라즈마는 고가의 진공장치 없이 효율적인 플라즈마를 대기압 하에서 발생시키기 때문에 비용절감의 효과가 크며, 열린 공간에서 공정이 진행되므로 플라즈마가 적용되는 공간의 제약이 없고, 실시간 연속공정이 가능하다는 큰 장점을 가지고 있다. 이 장치는 소재 내부 성질의 변화를 수반하지 않고 소재의 수 마이크로미터의 표층까지만 처리가 가능하기 때문에 고분자의 벌크 성질은 변화되지 않고 표면 성질만 개질된다. 또한 주입가스로 다양한 가스 종이 사용되고 표면 개질에 따라 단독 또는 혼합하여 주입되는데 특히, Ar 이나 He 같은 불활성 가스가 주로 사용된다. 가스를 주입하면서 전기적 에너지를 가하면 가속된 전자의 충돌에 의하여 주입된 가스가 플라즈마 상태로 활성화되는데 이러한 플라즈마 상태에서 발생하는 가스의 이온 또는 라디칼이 폴리머 표면에 물리적 충격을 가하여 거칠기를 증가시킨다. 플라즈마 처리의 주요한 결점 중의 하나는 플라즈마에 의해 개질된 고분자의 물리 화학적 특성이 시간에 의존한다는 점이다. 즉, 플라즈마 처리에 의해 표면에 도입된 극성 관능기의 양은 대기 중의 노출시간에 따라 점차적으로 변하게 되어 플라즈마 처리 전의 상태로 회복하려는 경향을 보이게

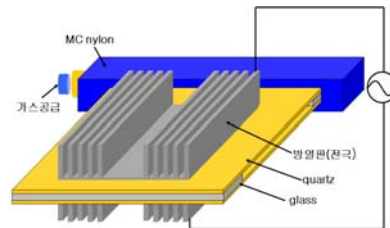
된다.²⁾ 이에 본 연구에서는 표면처리를 하지 않은 폴리머와 대기압 플라즈마 표면처리를 각각 5분, 15분, 20분 처리한 후 실시간으로 스퍼터를 실시하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

2.1.1 대기압 DBD 플라즈마 반응기의 제작

본 연구에서 제작된 DBD 플라즈마 반응기는 그림1과 같이 전극 역할을 할 방열판(250mm×80mm) 사이에 유전체로써 Quartz Glass



<그림 1> 대기압 DBD 구조

(310mm×140mm×3mm)를 설치하고 양 전극사이에 테프론(Teflon : 30mm×140×3mm)을 삽입하여 전극간격을 3mm로 유지시켰다. Quartz Glass와 방열판의 크기가 같을 경우 실제 방전이 일어나야 할 평판부분보다 끝부분에 상대적으로 많은 전하가 모이게 되고 따라서 끝부분에서 원하지 않는 방전이 일어날 수 있기 때문에 Quartz Glass는 방열판에 비해 가로·세로 각각 60mm의 여유를 두었다. 기판은 PET(75mm×25mm)로서 메탄올, 증류수의 순서로 각각 10분간 초음파 세척을 한 후 사용하였다. 하부전극 위에 세척한 기판을 넣고, chamber 내부에는 불순물을 제거하기 위해 chamber를 밀봉한 후 Ar과 O₂를 1:1 비율로 약 10분간 주입했다. 가스 주입 후 AC 25kV 60Hz 전압을 인가했다. 방전이 시작된 시간부터 5분, 15분, 20분간 표면처리를 했다. 표1에 표면처리 조건을 나타내었다. 한편, 표면처리된 시료는 접촉각 특성을 통한 친수성 실험을 행하여 표면개질의 정도를 판단하였다.

<표 1> 표면처리 조건

기판	PET(75mm×25mm)
전극간격	3mm
표면처리 시간	5min, 15min, 20min
주입 가스	Ar:O ₂ = 1:1
Power	AC 25kV 60Hz

2.1.2 스퍼터 법에 의한 ZnO 박막의 제작

RF Magnetron Sputtering 장비의 진공조는 SUS304의 재질로 직경 270mm, 높이 450mm의 직원통의 형태이며, 로터리펌프(Rotary Pump)와 유화산펌프(Oil Diffusion Pump)를 사용하여 초기진공을 약 1×10^{-6} Torr까지 배기한 후, Mass Flow Controller(MFC)로 Ar을 주입하여 원하는 압력을 조절하였다. 동작가스로는 순도 99.999%의 Ar을 사용하였으며, 동작압력은 5mTorr로 고정하였다. 전극의 구조는 평판형 마

그네트론 방식이며, 타겟(Target) 및 집지축 전극은 모두 직경 3인치의 원형 전극이었다. 글로우 방전 및 박막 제작 실험을 위해 사용된 ZnO:Al₂O₃ 타겟은 순도 99.9%, ZnO와 Al₂O₃의 조성비가 98:2 wt%, 직경 3인치, 두께 1/4인치이다. 전극 간격은 60mm로 고정하고, 타겟에는 이온 충격에 의한 온도상승을 억제하기 위해 냉각수를 공급하였다.

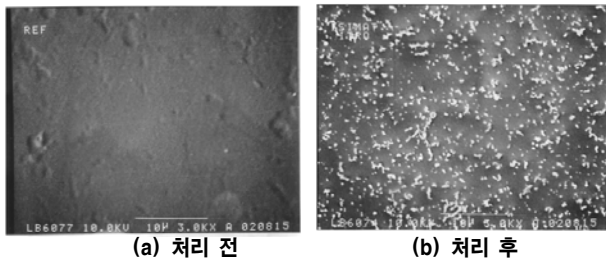
기판으로 표면처리를 하지 않은 PET와 대기압 DBD 플라즈마로 각각 5분, 15분, 20분 표면처리한 PET를 사용하였다. 기판의 표면개질 유무와 표면개질 시간이 박막의 성장시 미치는 영향을 알아보기 위해 인가 전압은 RF 220W 증착시간은 20분으로 설정하여 스퍼터를 실시하였다. 표2에 박막의 증착조건을 나타내었다.

〈표 2〉 박막 증착조건

타겟 구성	ZnO:Al ₂ O ₃ 98:2 wt%
기판	표면처리 하지않은 PET 표면처리 각각 5min, 15min, 20min PET
전극거리	60mm
동작가스 압력	5mTorr
Sputter 시간	20min
Power	RF 220W

2.2 결과 및 고찰

그림 2(a) 및 (b)에 특수화염처리 전 후의 PET 기판의 SEM 사진을 나타낸다. 그림으로부터 특수화염 처리에 의해 나노 수준의 SiO₂ 입자가 기판 표면에 부착되어 있음을 알 수 있다.



〈그림 2〉 특수화염처리 전 후의 PET 기판의 표면 상태의 변화



〈그림 3〉 DBD법에 의한 표면개질 유무에 따른 접촉각 변화

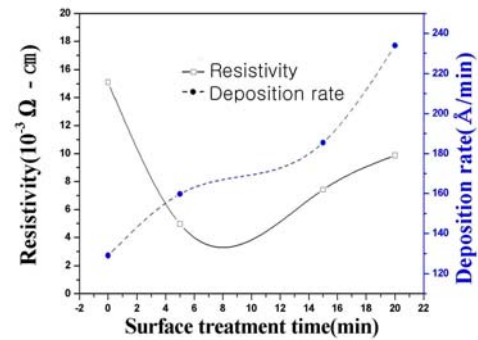
대기압 DBD 플라즈마 표면 처리를 통하여 PET의 표면개질 전과 후를 친수성 테스트를 통하여 측정된 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림 3. a.의 측면 모습은 표면 개질 전의 물방울의 모습이다. 그리고 그림 3. b.는 플라즈마 처리 후 PET 표면을 나타내는데, 대기압 DBD 플라즈마 표면 처리 전의 PET위에 물방울의 접촉각은 약 62°를 나타내었으며, 표면처리 이후의 PET위에 물방울의 접촉각은 약 42°를 나타내어 PET를 대기압 DBD 플라즈마를 통하여 표면개질이 변화가 되었음을 확인 할 수 있었다. 그림 3. b.와 같은 결과를 가져온 것은 대기압 DBD 표면처리 챔버 내부의 O₂ 가스에 의해서 친수성 표면으로 개질되는 것으로 생각된다. 플라즈마가 PET표면의 분자들과 작용하면 표면이 활성화되거나 표면 분자의 식각, 표면 분자 화학구조 재배치 등의 현상이 일어난다. 표면 분자 화학구조 재배치의 경우 표면에 극성 그룹이 도입되어 표면 에너지를 높이고, 표면 분자들을 식각하는 경우 표면의 거칠기를 증가시켜 표면적을 넓게 하여 서로 상호작용을 할 수 있는 접촉 면적이 넓어지게 된다.³⁾

표3에 표면처리 시간에 따른 ZnO:Al박막의 두께와 면저항을 나타내었다. 면저항은 4-point probe로 측정된 결과 표면처리 시간이 증가함에 따라 각각 155.7[Ω/□], 200.1[Ω/□], 211.1[Ω/□]로 측정되었고 표면처리를 하지 않은 기판의 경우는 585.3[Ω/□]으로 측정되었다. 표면처리를 실시한 시간에 따른 면저항은 크게 차이가 나지 않으나, 표면처리를 실

시하지 않은 기판과 표면처리를 실시한 기판의 차이는 약 2~4배 정도 큰 것을 알 수 있었다.

〈표 3〉 표면처리 시간별 성장특성

표면처리시간	면저항[Ω/□]	박막두께[Åm]
0min	585.3	2573
5min	200.1	3190
15min	211.1	3704
20min	188.6	4673



〈그림 4〉 표면처리 시간별 비저항과 증착률

또한 성장두께는 표면처리를 하지 않은 기판의 경우 2573[Åm]이고, 표면처리를 실시한 기판의 경우 시간이 증가함에 따라 각각 3190[Åm], 3704[Åm], 4673[Åm]로 나타났다. 즉, 동일조건에서의 Sputter시 표면처리의 시간이 길어질수록 성장의 두께가 두꺼워짐을 알 수 있었다.

그림4에 표면처리 시간별 비저항과 증착률을 나타내었다. 표면처리를 하지 않은 기판의 비저항은 15.1×10⁻³[Ω-cm]이고, 표면처리 시간별 비저항은 각각 4.97×10⁻³[Ω-cm], 7.42×10⁻³[Ω-cm], 9.87×10⁻³[Ω-cm]로 측정되었다. 표면처리를 실시한 기판은 표면처리를 하지 않은 기판에 비해 비저항이 50%정도 감소됨을 보였다. 한편, 증착률은 표면처리를 하지 않은 기판은 129[Åm/min] 정도 였으나, 표면처리를 실시한 반응시간이 5, 15, 20분의 경우 각각 159.8[Åm/min], 185.5[Åm/min], 234[Åm/min]를 나타내어 표면처리 시간이 길어질수록 증착률이 개선되었으며, 결과적으로 대기압 DBD 플라즈마 표면처리가 된 PET가 표면처리가 되지 않은 PET에 비하여 비저항 및 증착률이 약 50%정도로 개선되었음을 알 수 있었다.

3. 결 론

본 연구는 플렉시블 염료감응형 태양전지의 고성능 투명전도막을 제작하기 위하여 표면개질 시간 및 유무에 따른 ZnO:Al 투명전도막의 전기적 특성을 연구하였다. 대기압 DBD 플라즈마표면 처리는 PET의 표면을 친수성으로 변화시켜 접촉각이 62°에서 42°로 낮아졌다. 플라즈마가 PET표면의 분자들과 작용하면 표면분자의 화학구조가 재배치되어 표면 에너지를 높이거나, 표면분자들을 식각하여 표면의 거칠기를 증가시켜 표면적을 넓게 하여 접촉면적이 넓어지게 된다. ZnO:Al 박막의 전기적 특성은 표면처리 시간에 따라서는 큰 차이를 보이지 않았지만, 증착률은 대기압 DBD 플라즈마 표면처리의 유무에 따라서 크게 개선되었음을 알 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- 1) K. J. Suh, "폴리머 기판위에 형성된 ZnO 박막의 특성연구", 한국 반도체 및 디스플레이장비 학회, p.259, 2004
- 2) 양인영, "대기압 플라즈마에 의한 폴리우레탄 필름의 표면 개질", 폴리머, 제29권 제6호, p.581-582, 2005
- 3) Il-Jun Kwon, et. al., Journal of the Korea Society of Dyers and Finishers, Vol19, No4, pp38-46, 2007