

유기물 기판 위에 증착된 ZnO:Al 투명전도막의 전기적 특성에 미치는 기판 바이어스 전압의 효과

(Effect of Substrate Bias Voltage on the Electrical Properties of ZnO:Al Transparent Conducting Film Deposited on Organic Substrate)

곽동주*

(Dong-Joo Kwak)

요 약

본 연구에서는 ZnO:Al 박막의 필름형 염료감응 태양전지의 투명전도막으로의 응용 가능성을 연구하기 위하여 PET 기판 위에 r. f. 마그네트론 스퍼터링법으로 ZnO:Al 박막을 증착하였으며, ZnO:Al 박막의 전기적 그리고 광학적 특성의 향상을 위하여 기판 바이어스 전압을 인가하였다. 그 결과, 정(+)의 기판 바이어스 전압은 플라즈마 중의 전자를 기판의 스퍼터 원자에 충돌하게 함으로써 박막에 부가적인 에너지를 공급하게 되어 박막의 결정성장 및 전기적 특성을 향상시키고 있음을 알 수 있었다. 그러나 +30[V] 이상의 과도한 기판 바이어스 전압을 인가한 경우, 박막의 전기적 특성은 나빠졌으며, 특히 부(-)의 바이어스 전압을 인가한 경우 결정 성장이 나타나지 않아, 전기적 특성의 향상을 위한 기판 바이어스 전압의 효과가 매우 제한적으로 작용되고 있음을 알 수 있었다. 본 연구에서는 +30[V]의 기판 바이어스 조건하에서 $1.8 \times 10^{-3} [\Omega\text{-cm}]$ 의 체적 저항률 및 87.77[%]의 광 투과율을 얻을 수 있었다.

Abstract

In this paper, ZnO:Al thin film was deposited on polyethylene terephthalate(PET) substrate by capacitively coupled r. f. magnetron sputtering method from a ZnO target mixed with 2 wt[%] Al₂O₃ to investigate the possible application of ZnO:Al film as a transparent conducting electrode for film typed DSCs. The effect of substrate bias on the electrical properties and film structure were studied. The results showed that a positive bias applied to the substrate during sputtering contributed to an improvement of electrical properties of the film by attracting electrons in the plasma to bombard the growing films. These bombardments provided additional energy to the growing ZnO:Al film on the substrate, resulting in significant variations in film structure and electrical properties. Electrical resistivity of the film decreases significantly as the positive bias increases up to +30[V]. However, as the positive bias increases over +30[V], the resistivity decreases. The transmittance varies little as the substrate bias is increased from 0 to + 60[V], and as r. f. powers increases from 160[W] to 240[W]. The film with electrical resistivity as low as $1.8 \times 10^{-3} [\Omega\text{-cm}]$ and optical transmittance of about 87.8[%] were obtained for 1,012[nm] thick film deposited with a substrate bias of +30[V].

Key Words : ZnO:Al Transparent Conducting Film, Electrical Resistivity, Optical Transmittance, Bias Voltage

* 주저자 : 경성대학교 전기전자공학과 교수

Tel : 051-620-4771, Fax : 051-624-5980, E-mail : djkwak@ks.ac.kr

접수일자 : 2008년 8월 11일, 1차심사 : 2008년 8월 13일, 심사완료 : 2008년 10월 30일

1. 서 론

최근, 유비쿼터스 시대의 도래와 함께 웨어러블 컴퓨터(Wearable PC)의 보조전원 공급 장치를 비롯하여 구부림이 가능하고 또한 투명함이 요구되는 방한복이나 투명 유리창 등에의 응용이 기대되는 플렉시블(flexible)한 필름형 염료감응 태양전지(Dye Sensitized Solar Cell : DSC)에 대한 연구가 관심을 끌고 있다[1]. 염료 감응 태양전지란 화학적으로 흡착된 n형 나노입자 반도체 산화물 전극에 태양광선이 흡수되면 표면의 염료분자가 전자-홀 쌍을 생성하게 되며, 이 중 반도체 산화물의 전도대로 주입된 전자는 나노 입자간 계면을 통하여 투명 전도막으로 전달되어 전류를 발생시키게 된다. 한편, 염료 분자에서 생성된 홀은 전해질을 통해 전자를 받아 다시 환원되어 염료 감응형 태양전지의 동작과정이 완성된다[1]. 따라서 효율 높은 염료감응 태양전지의 개발을 위해서는 광전극을 비롯한 상대전극, 염료와 전해질 등 태양전지의 구성요소와 관련하여 기반 소재의 개발과 요소별 공정 기술의 확립 등 많은 연구가 병행되어야 한다. 이 중 특히, 기판/전도성광전극은 태양전지의 정상적인 동작 및 효율 상승을 위하여 매우 중요한 요소기술로 인식되고 있으며, 전도성 유리 기판을 사용하는 기존의 염료감응 태양전지와는 달리 필름형의 경우 PET 및 PEN 등과 같은 플렉시블한 기판 위에 낮은 표면 저항율과 우수한 광투과율을 갖는 투명전도막을 증착해야 한다.

이러한 투명전도막으로는 반도체 산화물로서 SnO₂, ITO, CdO, ZnO:Al 등의 재료가 주로 이용되고 있으며, 낮은 비저항율과 우수한 식각특성 등의 장점으로 FTO 및 ITO 박막이 널리 이용되어 왔다[2]. 그러나 최근 체적저항율은 다소 높으나 환원성 분위기에 대한 내성, 가시광 영역에서의 높은 광투과율과 저렴한 가격 등의 장점과 함께 비화학양론적 결합구조, 넓은 band gap, 광학적 투광성 그리고 큰 압전상수 등의 특성으로 인하여 ZnO:Al 박막이 ITO 박막을 대체할 투명전도막 재료로 주목받고 있다[3].

ZnO의 경우, 상온에서 3.3[eV]의 wide band gap을 갖는 직접 천이형 반도체로, 화학양론적인 조성을 갖는 벌크상태의 ZnO는 고저항체가 되는데, 이를

박막화 시키는 과정에서 원자의 비율이 1:1을 벗어난 비화학양론적인 구조를 가지고 성장하므로 Zn 침입형 원자나 산소공공과 같은 결함들을 결정 내에 포함하게 되며, 이러한 결정결함들은 이온화 반응을 거쳐 전자를 생성하여 전기전도에 기여하게 된다[3]. 따라서 스퍼터에 의한 ZnO 박막의 경우 스퍼터된 원자의 기판에서의 결정 성장 및 이에 따른 우수한 전기·광학적 특성을 얻기 위하여 기판에 에너지원으로서 적절한 온도를 가해야 하나, 고분자 기판위에 투명전도막을 형성할 경우, 기판의 내열성의 문제점 때문에 기판 가열이 불가능하여 낮은 증착률(deposition rate) 및 이에 따른 긴 스퍼터 시간 등의 문제점을 가지고 있으나 이에 대한 체계적 연구는 아직 부족한 실정이다[4].

이에 본 연구에서는 ZnO:Al 투명전도막을 r. f. 마그네트론 스퍼터법에 의해 제작하는 한편, ZnO:Al 투명 전도막의 전기·광학적 특성 향상 및 증착물의 개선을 목적으로 기판 바이어스 전압을 인가하였으며, 이에 대한 영향을 면밀히 검토하였다.

2. 실 험

2.1. 실험장치

그림 1에 실험장치의 개략도를 나타내고 있다. 진공조는 SUS304로 직경 270[mm], 높이 450[mm]의 직원통의 형태이며, 방전 중 진공조 내의 온도 상승을 억제하기 위하여 진공조를 수냉벽으로 하였다. 진공조는 로터리 펌프와 유화산 펌프를 사용하여 초진공을 약 10⁻⁶[torr]까지 배기한 후, MFC로 아르곤가스를 주입하여 원하는 압력을 조절하였다. 전극 간격은 예비실험을 통하여 안정된 글로우 방전 플라즈마의 형성과 우수한 막 특성을 보인 5[cm]로 고정하였다. 표 1에 박막의 제조조건을 나타내었다. 기판으로는 두께 250[μm]의 PET(Polyethylene Terephthalate)를 유기세척법으로 세척하여 사용하였고, 제작된 박막은 α-step(Dektak 3030) 및 SEM 사진 판독을 통하여 박막의 두께 및 증착물을 조사하였으며, X-ray diffractometer (Rigaku Co., D/max 2,100 [H])로 결정성 및 결정방향을 조사하기 위하여 20~

유기를 기판 위에 증착된 ZnO:Al 투명전도막의 전기적 특성에 미치는 기판 바이어스 전압의 효과

표 1. 박막 제조 조건

Table 1. Detailed thin film fabricating conditions

Target	ZnO:Al (99.9%)
	ZnO : Al ₂ O ₃ = 98 : 2(wt%)
	(3인치φ × 1/4인치T)
Substrate	PET(30[mm]×30[mm]×0.25[mm])
Target-Substrate distance	50[mm]
Sputter gas	Ar (99.999%)
Sputter gas pressure	5[mTorr]
Presputtering time	Upper 10[min]
Sputtering time	20min.
RF power	160~240[W]

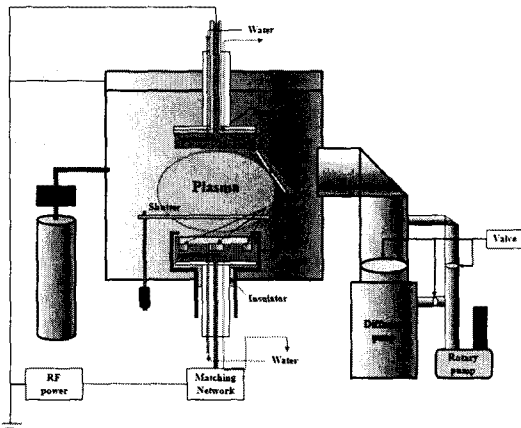


그림 1. RF 마그네트론 스퍼터 장치의 개략도
Fig. 1. Schematic diagram of RF magnetron sputtering system

80[°]의 범위의 회절각(2θ)에서 X선 회절분석을 하였다. 전기 비저항은 4-point probe(CMT- ST1000)법을 이용하여 측정하였으며, 광 투과도 및 광 흡수도 등과 같은 광 특성을 측정하기 위하여 UV spectrophotometer(Hitachi Co. U-3000)로 가시광 영역인 400[nm]에서 800[nm]의 파장 범위까지 측정하였다. 그림 2에 200[W]의 RF전력, 5[mTorr]의 가스 압력 및 +30[V]의 기판 바이어스 전압 조건하에서 PET 기판 위에 증착된 ZnO:Al 박막의 SEM 사진의 한 예를 나타낸다. 예비 연구를 통하여 5[mTorr]의 가스 압력, 그리고 2[wt%]의 알루미늄

도핑 농도 조건하에서 가장 우수한 특성이 얻어졌으므로 본 연구에서는 이러한 조건하에서 박막의 제 특성에 미치는 기판 바이어스 전압의 영향을 연구하였다[5-6]. 한편, 증착 시간은 약 20분으로 고정하였으며, 이 때 제작된 박막의 두께는 r. f. 전력 및 기판 바이어스 전압 등 실험 조건에 따라 약간의 차이는 있었으나 약 943~1,183[nm]정도였다.

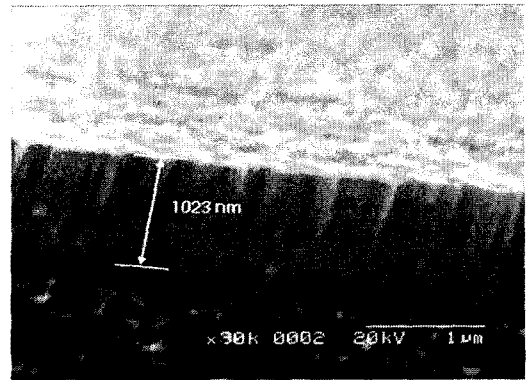


그림 2. PET 기판 위에 증착된 ZnO:Al 박막의 SEM 사진의 예
Fig. 2. Typical example of SEM photographs of ZnO:Al film deposited on PET substrate

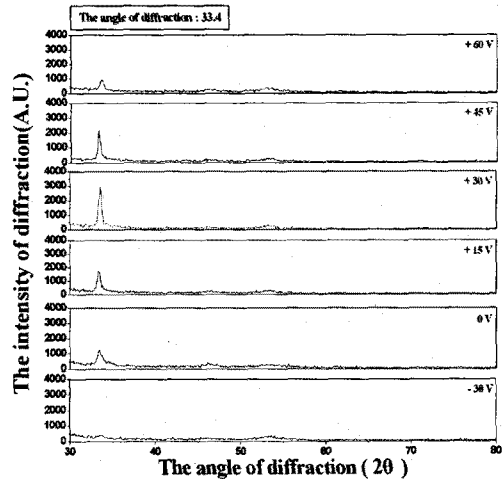


그림 3. 기판 바이어스 전압의 변화 따른 XRD 패턴
Fig. 3. X-ray diffraction patterns with different bias voltage

3. 실험결과 및 고찰

3.1 ZnO:Al 전도막의 구조적 특성

그림 3은 r. f. 전력 200[W], 증착시간 20분, 가스 압력 5[mTorr]의 경우 기판 바이어스 전압의 변화에 대한 ZnO:Al 박막의 X선 회절 분석 결과로, ZnO:Al 박막은 -30~+60[V]의 바이어스 전압범위에서 15[V] 단위로 인가하였다. 그림에서 알 수 있듯이 모든 전압 범위에서 ZnO:Al 박막은 (002)면의 우선 배향성(preferred orientation)을 보여주었으며, (002) 회절 피크에서의 2θ 값은 standard ZnO crystal (34.45°)과 일치하였다. 그림으로부터 기판에 정(+) 바이어스 전압을 인가하면 XRD 강도는 급격히 증가하여 결정화가 촉진되고 있음을 알 수 있다. 한편, +30[V]의 바이어스 전압에서 (002)회절피크의 강도가 가장 강한 것을 볼 수 있으며 +45[V]부터는 다시 감소하였다. 이는 정 바이어스 전압은 기판으로의 전자유입을 증가시키며, 특히 본 실험의 경우 +30[V]의 바이어스 전압에서 플라즈마 중의 전자가 가장 활발히 유입되어 기판을 가열시키거나 기판에 부가적인 에너지를 공급함으로써 결정성장을 촉진시키는 것으로 사료되고, 결정성장이 촉진된 결과 c 축 배향성이 양호해짐을 알 수 있다.

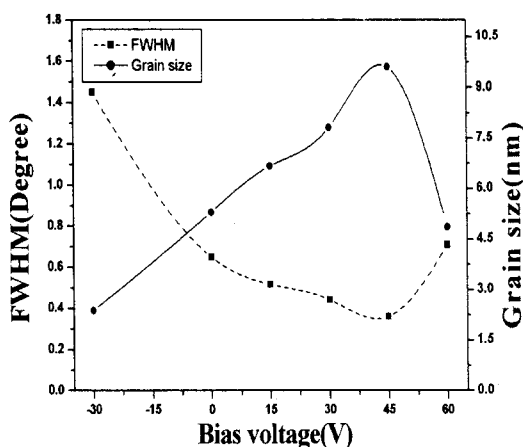


그림 4. 기판 바이어스 전압의 변화 따른 FWHM 및 결정립의 성장 특성

Fig. 4. FWHM and grain size with different bias voltage

이러한 XRD분석을 토대로 Scherrer의 식[7]을 이용하여 결정립의 크기를 구하여 그림 4에 나타낸다. 그 결과 +30[V]의 바이어스 전압에서 결정립의 크기는 약 7.8[nm]정도로, 바이어스 인가 전의 2[nm]에 비하여 결정성장이 양호한 것으로 나타났다. 그러나 +45[V] 이상의 바이어스 조건하에서 회절피크가 감소한 것은 아직 명확하지는 않으며 보다 많은 분석이 요구되지만, 지나치게 큰 바이어스 전압의 공급으로 기판온도가 과도하게 증가하여 증착된 입자의 증발현상 및 높은 부동 전위(floating potential)로 인하여 기판에 충돌하는 전자의 에너지가 과도한 때문으로 사료된다. 한편 Ch. Sujatha등의 연구[8]에서는 과도한 정 바이어스 전압의 공급은 기판주위에 새로운 글로우 방전의 형성으로 안정적인 플라즈마의 유지가 어렵다는 연구결과가 논의된 바 있다. 또한, 부(-) 바이어스 전압을 인가한 경우, ZnO:Al 박막의 회절 강도는 매우 미약하여 결정의 성장이 확인되지 않았으며, 이는 기판에 부 바이어스 전압을 공급하면 전자의 유입은 제한되며 전자의 기판 충돌로 인한 에너지 전달보다는 정 이온의 충돌로 인한 재스퍼터 현상 등의 원인으로 기판에 결정립의 성장에 필요한 에너지전달이 효과적으로 이루어지지 못한 결과로 생각된다. 그림 5에 기판 바이어스 전압의 변화에 대한 결정 표면의 거칠기를 나타낸다. 그림으로부터 알 수 있듯이 +30[V]의 기판 바이어스 전압 조건하에서 표면 거칠기 값은 약 11[nm]로 최소치를 기록하였다. 이는 +30[V]의 경우, 바이어스 전압을 인가하지 않았거나 다른 바이어스 조건에 비하여 결정립은 크게 성장하였으나 결정립의 성장이 매우 고른 경향을 보인 결과로 생각된다. 이에 비하여 +45[V]의 바이어스 조건하에서는 +30[V]의 경우에 비해 XRD 강도도 날카로운 경향을 보였으며, 따라서 결정립도 더욱 크게 성장하였으나 고른 결정 성장이 불가능하여 거칠기 또한 크게 증가한 것으로 생각된다. 이러한 결과는 그림 6의 기판 바이어스 전압의 변화에 대한 AFM 사진에서도 확인할 수 있었다.

유기를 기판 위에 증착된 ZnO:Al 투명전도막의 전기적 특성에 미치는 기판 바이어스 전압의 효과

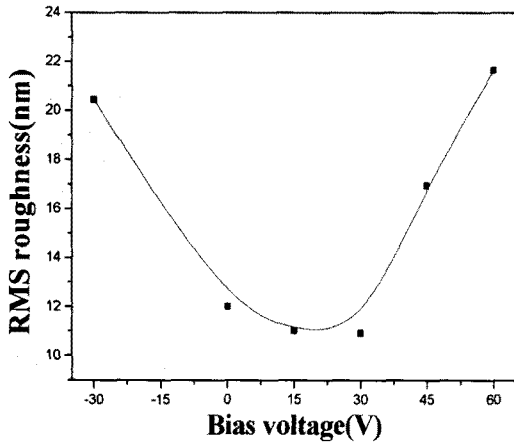


그림 5. 기판 바이어스 전압의 변화 따른 표면 거칠기
Fig. 5. RMS roughness for different bias voltage

그림 7에 기판 바이어스 전압의 변화에 대한 ZnO:Al 박막의 체적 저항률 및 증착율 특성을 나타낸다. 그림으로부터 ZnO:Al 전도막의 체적 저항률은 정 바이어스 전압이 증가함에 따라 약간 감소하는 경향을 보이다가 바이어스 전압 +30[V]에서 $1.8 \times 10^{-3} [\Omega\text{-cm}]$ 로 최저치를 기록한 후, 급격히 증가하였다. 이는 그림 3의 XRD 실험의 결과와 매우 유사한 것으로 결국 ZnO:Al 박막의 전도성은 박막의 결정립의 성장과 매우 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

일반적으로 바이어스 전압이 없는 경우, 스퍼터링 법에 의한 박막증착 시 기판에서의 하전입자 충격의 주된 source는 전자이다. 글로우 방전 플라즈마에서 발생하는 전자는 양극 시스(anode sheath)의 전위장벽을 극복하고 도달한 저속 전자와 타겟에 충돌한 이온에 의해 방출된 이차전자가 음극시스에서 가속되어 충돌 없이 플라즈마 중을 비행하여 도달하는 고속 전자로 구성되며, 이들 전자의 충격은 기판을 가열하거나 기판 표면에 자신의 에너지를 전달하여 성장하는 박막의 구조나 전도성 등의 전기적 특성에 영향을 미치게 된다. 그러나 바이어스 전압이 없는 글로우 방전 플라즈마에서 양극에 설치된 기판은 전자에 의해 대전되어 부동전위(floating potential)를 형성하게 되고, 기판으로의 전자유입은 시스의 형성에 따라 이온 유속(ion flux)에 상당하도록 제한된다.

이러한 전자의 제한은 양극시스의 두께가 매우 얇다는 것을 고려할 때 충돌에 의한 감속보다는 부동전위에 의해 유입되는 전자의 수의 감소에 의존하는 것으로 알려져 있다[9]. 그림 7의 결과는 기판에 정(+)의 바이어스 전압(positive bias voltage)을 인가함으로써 기판으로의 전자유입이 보다 원활하여 박막의 결정성장을 촉진시켜 전기 저항률 특성이 개선된 것으로 사료된다.

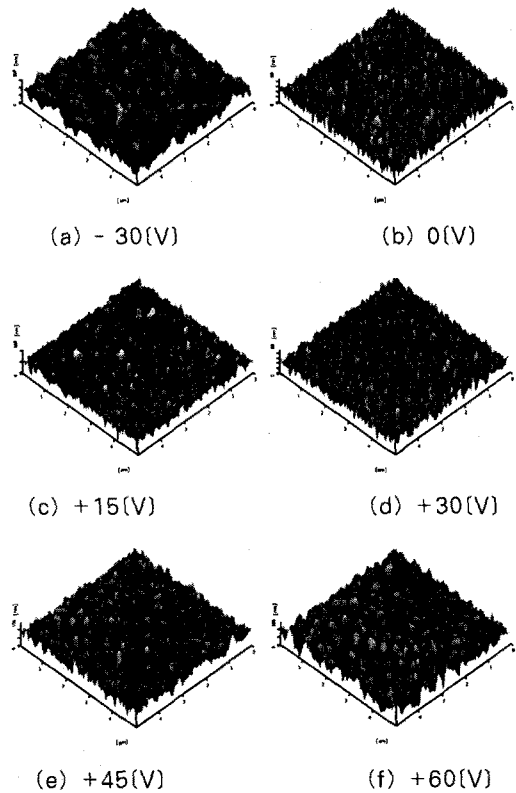


그림 6. 기판 바이어스 전압의 변화 따른 AFM 사진
Fig. 6. The AFM of ZnO:Al thin films at different bias voltages

한편, 그림으로부터 증착율은 바이어스 전압이 증가함에 따라 지속적으로 증가하다 +45[V]의 바이어스 조건하에서 약 59[nm/min.]로 최대치를 기록한 후 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, 최저 전기저항율을 기록한 +30[V]의 바이어스 조건하에서의 증착율은 53[nm/min.]로 이는 유리 기판에 증착

한 ZnO:Al 박막의 그것에 필적할 만한 값으로 생각된다. 그러나 -30[V]의 부 바이어스 조건하에서는 거의 증착이 일어나지 않고 있음을 알 수 있는데 이는 그림 3의 XRD 회절 실험 결과에서도 논의한 바와 같이, 정 이온의 충돌로 인한 재스퍼터 현상 등의 원인으로 기판에 결정립의 성장에 필요한 에너지 전달이 효과적으로 이루어지지 못한 결과로 생각된다.

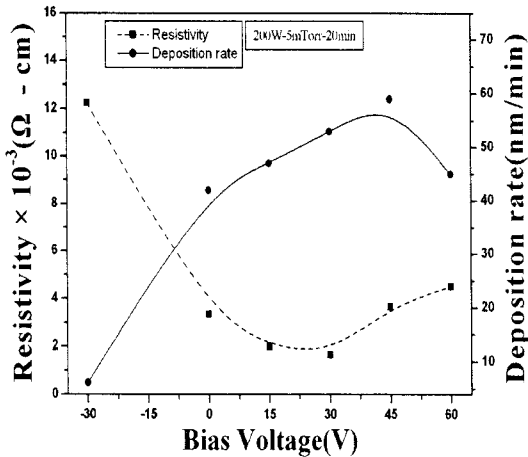


그림 7. 기판 바이어스 전압의 변화에 대한 ZnO:Al 박막의 전기 저항률 및 증착률 특성
Fig 7. Electrical resistivity and deposition rate of ZnO:Al film with different bias voltages

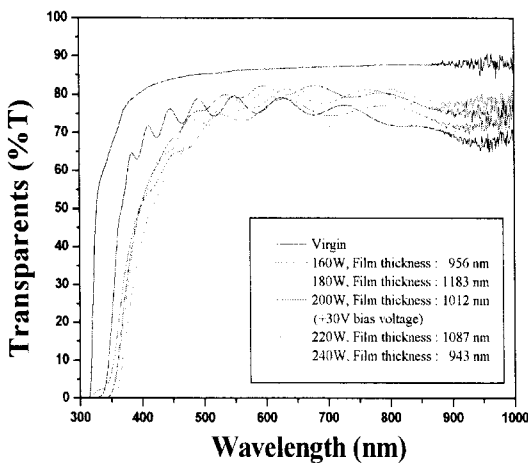


그림 8. 기판 바이어스 전압의 변화 따른 AFM 사진
Fig. 8. The AFM of ZnO:Al thin films at different bias voltages

그림 8에 PET 기판 위에 증착된 ZnO:Al 박막의 광 투과율 특성을 나타낸다. r. f. 전력은 160~240[W]의 범위였으며, 이 때 형성된 ZnO:Al 박막의 두께는 943~1,183[nm]의 범위였다. 광 투과율에 대한 r. f. 전력 및 기판 바이어스 전압의 영향은 거의 없었으나, 형성된 박막의 두께가 956[nm]로 본 연구의 사용 전력 범위에서 가장 낮은 160[W]의 경우가 87.88[%]로 가장 높았으며, 가장 양호한 전기적 특성을 보인 200[W]의 r. f. 전력 및 +30[V]의 기판 바이어스 전압 조건하에서의 1,012[nm]의 막 두께에서 광 투과율은 평균 87.77[%] 정도였다.

5. 결론

본 연구에서는 플레시블한 전자 디바이스의 투명 전도막으로 활용이 기대되는 ZnO:Al 투명전도막을 PET를 기판으로 하여 r. f. 마그네트론 스퍼터법에 의해 제작하는 한편, ZnO:Al 투명 전도막의 전기·광학적 특성에 미치는 기판 바이어스 전압의 영향을 면밀히 검토하였다. 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 200[W]의 r. f. 전력, 2[wt%]의 알루미늄 도핑 농도, 그리고 5[mTorr]의 Ar 가스 압력하에서 증착된 ZnO:Al 박막은 정(+) 기판 바이어스 전압의 인가에 따라 구조적 특성이 크게 개선되었으며, 전기적 특성 또한 향상되었다.
- (2) 그러나 +30[V] 이상의 바이어스 조건하에서는 ZnO:Al 박막의 결성 성장이 원활하지 못하였으며 이에 따른 전기 저항을 또한 증가하는 경향을 나타내었다.
- (3) 바이어스 전압의 효과는 플라즈마 중의 전자를 유입하여 기판을 가열시키거나 기판에 부가적인 에너지를 공급함으로써 결정성장을 촉진하고 전기적 특성 또한 개선된 것으로 사료된다.
- (4) ZnO:Al 투명전도막의 전기저항률 및 광학적 투과율은 각각 +30[V]에서 $1.8 \times 10^{-3} [\Omega\text{-cm}]$ 및 87.77[%]정도로 이는 플레시블한 전자 디바이스의 투명전도막으로의 충분한 역할이 가능할 것으로 생각된다.

유기를 기판 위에 증착된 ZnO:Al 투명전도막의 전기적 특성에 미치는 기판 바이어스 전압의 효과

본 연구는 2008학년도 경성대학교 학술지원사업의 연구비로 수행되었음.

References

- [1] B. O' Regan and M. Graetzel. Nature, 353, 737(1991).
- [2] R. Tueta and M. Braguier, "Fabrication and characterizations of Indium Tin Oxide thin films for electroluminescent applications", Thin Solid Films, Vol. 80, No. 1, p. 143, 1981.
- [3] Woon-Jo Jeong, Gye-Choon Park, "Electrical and optical properties of ZnO film as a function of deposition parameters", Solar Energy Material & Solar Cells, 65, 37-45, 2001.
- [4] Y. Igasaki, et. al., "Argon gas pressure dependence of properties of transparent conducting ZnO:Al films deposited on glass substrates", Applied Surface Science, 169-170, p. 509, 2001.
- [5] D. J. Kwak, et. al., "Argon Gas Pressure and Substrate Temperature Dependences of ZnO:Al Film by Magnetron Sputtering", JKPS, Vol. 45, No.1, p.206, 2004.
- [6] D. J. Kwak, et. al., "The Effect of Heat Treatment on the Morphological and Electrical Properties of Aluminum-Doped Zinc-Oxide Films", JKPS, Vol. 51, No.3, p. 1073, 2007.
- [7] D. Song, et. al., "Investigation of lateral parameter variations of Al-doped zinc Oxide films by rf magnetron sputtering." Solar Energy Materials & Solar Cells, 73(2002) 1-20.
- [8] Ch. Sujatha, G. Mohan Rao, and S. Uthanna, "Characteristics of indium tin oxide films deposited by bias magnetron sputtering", Materials Science and Engineering, B94, p. 107, 2002.
- [9] Brian Chapman, "Glow Discharge Process-sputtering and Plasma Etching", A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION, p. 177, 1980.

◆ 저자소개 ◆

곽동주 (郭東周)

1958년 6월 20일생. 1983년 2월 건국대학교 전기공학과 졸업(학사). 1989년 3월 (일본)구주대학 전기공학과 졸업(박사). 1989년 3월 KERI 선임연구원. 1990년 3월 경성대학교 전기공학과 전임강사. 1997년 Texas Tech Univ. Visiting Scholar. 현재 경성대학교 전기전자공학과 교수.