

O₂ 플라즈마로 처리한 폴리머 기판 위에 성장된 GZOB 박막의 특성

The Characteristics of GZOB Thin Film on O₂ Plasma Treated Polymer Substrate

유현규¹, 이종환¹, 이태용¹, 허원영¹, 이경천¹, 신현창¹, 송준태^{1,a}

(Hyun-Kyu Yu¹, Jong-Hwan Lee¹, Tae-Yong Lee¹, Won-Young Hur¹, Kyung-Chun Lee¹, Hyun-Chang Shin¹,
and Joon-Tae Song^{1,a})

Abstract

We investigated the effects of a high density O₂ plasma treatment on the structural and electrical properties of Ga-, B- codoped ZnO (GZOB) films. The GZOB films were deposited on polymer substrate without substrate heating by DC magnetron sputtering. Prior to the GZOB film growth, we treated a polymer substrate with highly dense inductively coupled oxygen plasma. The optical transmittance of the GZOB film, about 80 %, was maintained regardless of the plasma pre-treatment. The resistivity of the GZOB film on PC substrate decreased from $9.08 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ without an O₂ plasma pre-treatment to $2.12 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ with an O₂ plasma pre-treatment. And PES substrate decreased from $1.14 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ without an O₂ plasma pre-treatment to $6.13 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ with an O₂ plasma pre-treatment.

Key Words : GZOB, O₂ plasma, DC magnetron sputtering, Polymer substrate

1. 서 론

최근 플렉서블 디스플레이 및 태양전지와 같은 소자의 구성에 있어 투명전극은 필수적인 소재로 각광 받고 있다[1]. 대표적인 투명전도막으로는 ITO (Indium Tin Oxide), FTO(Fluorine-doped Tin Oxide) 등이 사용되고 있다. 이 중 ITO는 가시광선 영역의 높은 투과성과 낮은 전기적 비저항의 특성으로 가장 많이 사용되고 있으나, 희소자원의 하나인 Indium의 원가상승에 기인하여 인듐을 포함하지 않는 새로운 투명전도막 연구가 활발히 진행되고 있다[2]. 그 중 가장 많이 연구되어 지고 있는 것은 ZnO(Zinc Oxide) 화합물이다. ZnO는 II-VI족의 화합물 반도체로써 넓은 밴드갭(3.37 eV)과 400 nm에서 700 nm사이의 가시광 영역에서 80

%이상의 우수한 투과성을 지니고 있다[3]. 하지만 Un-doped ZnO는 대기중에 장시간 노출되었을 경우 산소의 영향으로 Zn 와 산소의 정량비가 변함에 따라 전기적 성질의 변화가 발생하고 고온에서 안정하지 못한 단점으로 인해 III족의 원소 Al, Ga, B 등의 불순물 도핑을 하면 전기 전도도를 높이고 대기 중에서도 안정된 전기적 성질을 가진 ZnO 투명전도막에 관한 연구 결과들이 보고되고 있다[4-6]. Ga-doped ZnO(GZO)의 경우 많이 보고되지 않고 있지만 몇 가지 장점을 가지고 있다. 그 중 하나는 Ga이 다른 III족 원소에 비해 내산화성이 우수하다는 것이고 다른 하나는 불순물 주입시 격자결함을 최소화시켜 고품질의 박막을 얻을 수 있다는 것이다. 하지만 GZO의 경우 구조적인 결함이나 열적 안정성에 문제가 있어 Boron을 주입하면 향상된다는 연구가 보고되고 있다[7].

기판의 경우 현재까지 유리기판이 많이 쓰이지만 유리기판을 이용할 경우 무겁고 충격에도 매우 취약하다는 단점이 있다. 그래서 최근 유리 기판을 대체하는 것과 함께 소형 가정 기기 및 휴대기기

1. 성균관대학교 정보통신공학부

(경기도 수원시 장안구 천전동 300)

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

접수일자 : 2009. 7. 2

1차 심사 : 2009. 7. 15

심사완료 : 2009. 7. 23

의 발달에 따른 경량화, 초박막화에 기인하여 가볍고 휘어짐이 가능한 Flexible 기판에 대한 연구가 많이 보고되고 있다. 하지만 표면에 극성기가 없어 금속과의 접착력이 낮아짐으로 인한 박리현상이 일어나기 때문에 접착성향에 따른 내구성의 개선이 요구된다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 보완하기 위해 Polycarbonate (PC)와 Polyethersulfone (PES)의 표면에 고밀도 O₂ 플라즈마 처리를 한 후 GZOB 박막을 증착하여 전기적, 구조적, 광학적 특성들을 고찰하였다.

2. 실험

투명전도막의 제작을 위해서 먼저 0.5 mm 두께의 폴리카보네이트와 폴리에테르설펜 기판을 준비하였다. ICP-RIE 방법을 이용하여 폴리머 기판의 표면을 100 W로 2분 동안 O₂ 플라즈마 처리를 한 후 DC sputtering 방법으로 GZOB 박막을 증착하였다. O₂ 플라즈마 처리를 하기 전에 폴리머 기판을 메탄올, 초순수로 각 10분씩 세척한 후 질소가스로 건조 시켰다. 아르곤 가스는 MFC (Mass Flow Controller)를 통하여 6 sccm을 일정하게 주입하였으며 입력 전력은 100 W로 고정하였다. 타겟으로는 Ga 2.0 wt%, B 0.2 wt% 도핑한 ZnO를 이용하여 DC sputtering 방법으로 증착했다. 증착 중 기판의 변형을 방지하기 위하여 온도는 상온에서 증착하였으며 약 300 nm의 동일한 두께로 GZOB 박막을 증착했다. 구체적인 증착조건은 표 1에 나타내었다.

제조한 박막의 c축 배향성과 결정학적 특성을 알아보기 위하여 X-선 회절 분석기를 사용하여 20~60° 구간을 스캔하였다. 전기적 특성은 홀효과 측정기 (Ecopia HMS-3000)를 이용하여 GZOB 박막의 전기 비저항, 캐리어 농도 및 이동도를 측정하였다. 또한 GZOB 박막의 광투과도와 표면현상은 각각 UV-visible spectrophotometer (carry5000)와 FESEM (JEOL JSM 6700F)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

박막을 증착하기 전 폴리카보네이트와 폴리에테르설펜 기판에 O₂ 플라즈마 처리 유무에 따른 GZOB 박막의 X선 회절 패턴을 그림 1에 나타내었다. XRD 실험 결과에서 증착된 GZOB 시편 모

두에서 (002) 피크가 관찰되었으며, 기판에 O₂ 플라즈마 처리를 실행한 후 박막을 증착한 시편에서 (002)면에 대한 c축 결정 배향성이 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 O₂ 플라즈마 처리에 따른 폴리머 기판 표면의 접착력 향상이 박막의 결정성을 향상시켰음을 의미한다[8]. 또한 (002) 피크 외에 다른 피크가 존재하지 않는 것은 Ga, B 원자가 독립적인 상으로 존재 하지 않고 ZnO 격자에 치환되어 혼합상으로 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

표 1. GZOB 박막의 증착 조건.

Table 1. Deposition condition of GZOB thin films.

Parameter	Value
Target	Ga: 2.0 wt%, B: 0.2 wt% co-doped ZnO
Power	100 W
Substrate distance	70 mm
Base pressure	1×10^{-6} torr
Free sputtering	30 W, 15 min
Working pressure	7×10^{-2} torr
Sputtering gas	Ar, 6 sccm
O ₂ plasma treatment	100 W, 120 sec
Substrate temperature	Room temperature

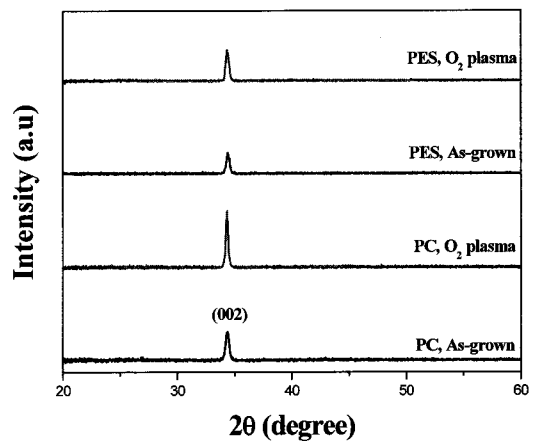


그림 1. 기판의 O₂ plasma 처리에 의한 GZOB 박막의 X선회절 패턴.

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of GZOB films by O₂ plasma treatment.

그림 2는 XRD 결과로부터 관찰된 결정학적 특성의 변화를 확인하기 위하여 SEM을 이용하여 GZOB 박막의 표면이미지를 관찰하였다. 각 기판에 박막을 증착하기 전 O₂ 플라즈마 처리를 한 시편에서 결정립의 크기가 증가된 것을 확인할 수 있었다. 실제로 Debey-Scherrer 공식을 이용하여 결정립의 크기를 계산해 보니 PC 기판의 경우 46 nm에서 48 nm로, PES 기판의 경우 47 nm에서 50 nm로 증가하였다. 이는 폴리머 기판에 O₂ 플라즈마 처리를 하면 기판 표면 질의 향상으로 인해 GZOB 박막과의 점착 및 응착력이 증가하여 결정립의 크기를 향상시킨 것으로 판단된다[9].

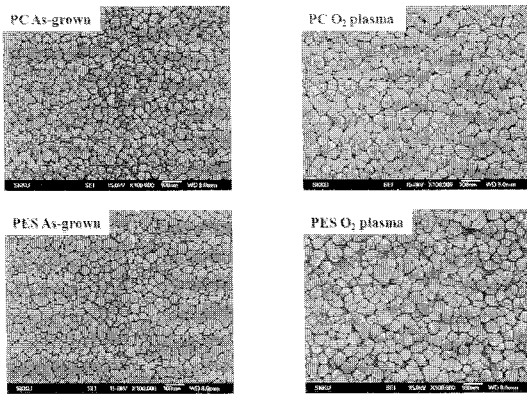


그림 2. 기판의 O₂ plasma 처리에 의한 GZOB 박막의 SEM 이미지.

Fig. 2. SEM images of GZOB films by O₂ plasma treatment.

그림 3과 그림 4는 PC 기판과 PES 기판의 O₂ 플라즈마 처리에 따른 투명전도막의 전기적 특성을 홀효과 측정 장비로 분석한 결과이다.

PC 기판의 경우 박막 증착 전 기판에 O₂ 플라즈마를 처리를 안 한 GZOB 박막은 $9.08 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 의 비저항을 보이는 반면 기판에 O₂ 플라즈마 처리를 한 시편에서는 비저항이 $2.12 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 으로 비교적 우수한 전기적 특성을 보였다. 또한 As-grown 보다 상대적으로 이동도와 캐리어 농도의 값이 증가하였다. PES 기판에서도 PC 기판의 경우와 마찬가지로 As-grown 보다 기판에 O₂ 플라즈마를 처리한 시편에서 $6.13 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 의 보다 우수한 비저항 값을 갖는다. 이러한 결과는 박막 증착 전에 기판에 O₂ 플라즈마 처리를 한 것

이 박막의 캐리어 농도와 이동도 향상에 영향을 준 것을 보여준다. 실험적으로 측정된 비저항 ρ 는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\rho = \frac{1}{N e \mu}$$

여기서 N은 캐리어의 농도, e는 전자의 전하량, μ 는 홀의 이동도를 나타낸다.

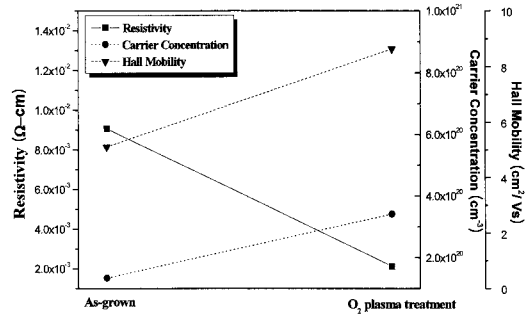


그림 3. O₂ 플라즈마 처리에 따른 PC 기판의 GZOB 박막의 전기적 특성.

Fig. 3. The electrical properties by O₂ plasma treatment of deposited GZOB films on PC substrate.

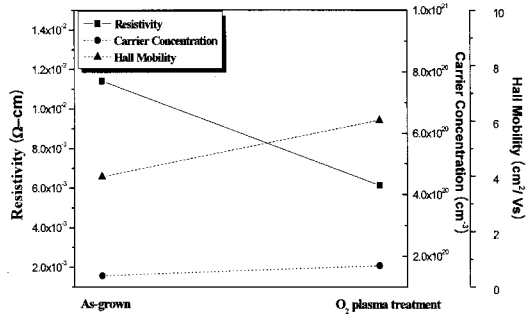


그림 4. O₂ 플라즈마 처리에 따른 PES 기판의 GZOB 박막의 전기적 특성.

Fig. 4. The electrical properties by O₂ plasma treatment of deposited GZOB films on PES substrate.

결국 캐리어의 농도와 홀의 이동도 증가로 인해 GZOB 박막의 전기비저항이 낮아지는 것을 알 수

있다[10]. 이러한 원인으로서는 결정립계의 크기 변화에 따른 영향이 가장 주요한 것으로 보인다. 박막 내에서 결정립과 결정립 사이에 존재하는 결정립계는 전자의 이동과정에서 산란을 유발하여 이동도에 큰 영향을 미친다. 즉, 전자의 이동통로에 많은 결정립계가 존재하게 되면 비저항은 증가하게 된다. 그림 2의 SEM 이미지로부터 확인할 수 있듯이 기판에 O₂ 플라즈마 전처리를 하면 결정립의 크기는 증가하고 상대적으로 결정립계의 면적은 줄어들게 된다. 따라서 전자의 이동에서 장벽 역할을 하는 결정립계의 면적이 감소하게 되어 GZOB 박막의 비저항 향상에 주요한 원인인 것으로 사료된다[11,12].

그림 5는 UV-vis spectrophotometer를 이용하여 측정한 GZOB 박막의 광투과도이다. 모든 박막에서 400~700 nm의 가시광선 영역에서 평균 약 80 %정도의 투과도를 보였다. 이러한 특성은 투명 전자소자로의 응용에 기여할 수 있으리라 판단된다.

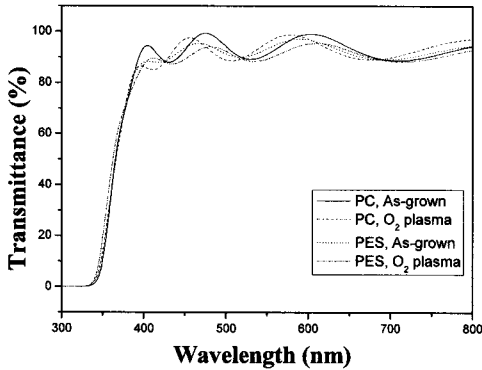


그림 5. GZOB 박막의 전력 변화에 따른 광투과도.
Fig. 5. The optical Transmittances of GZOB films by O₂ plasma treatment.

4. 결론

본 연구에서는 폴리머 기판에 증착한 투명전극의 전도도 향상에 목적을 두었다. 폴리머 기판위에 ICP-RIE O₂ 플라즈마 전처리를 하고 DC sputtering 방법으로 증착한 GZOB 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성의 영향에 대하여 연구하였다. XRD 실험 결과 제조된 시편에서 GZOB의 (002) 피크만 발견되었으며 기판에 O₂ 플라즈마 전처리를 한 경우 회전된 X-선의 강도가 증가하였다. 또

한 SEM 이미지를 통해 O₂ 플라즈마 전처리를 한 시편의 그레인 크기가 증가한 것을 확인하였다. 전기적 특성을 측정된 결과 PC 기판에 O₂ 플라즈마 전처리를 한 시편의 비저항은 $2.12 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 이며 PES 기판에 O₂ 플라즈마 전처리를 한 시편은 $6.13 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 로 향상된 값을 갖는다. 또한 모든 시편의 광투과도가 평균 80 % 이다. 그러나 이러한 결과는 유리기판 위에 증착시킨 GZOB 박막보다 비저항 특성에 있어서 높은 값을 보이기 때문에 앞으로의 연구를 통하여 박막의 비저항 특성을 더욱 향상시킨다면 상온에서 폴리머 기판에 증착한 투명전도막으로 태양전지 및 투명 디스플레이에 대한 응용이 가능할 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 2008년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2008-313-D00328).

참고 문헌

- [1] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, and C. Jagadish, "Semiconducting Transparent Thin Films", Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, PA, p. 152, 1995.
- [2] C. M. Hou, K. K. Huang, Z. M. Gao, X. S. Li, S. H. Feng, Y. T. Zhang, and G. T. Du, "Structural and optical properties of ZnO films with different thicknesses grown on sapphire by MOCVD", Chem. Res. Chinese U., Vol. 22, No. 5, p. 552, 2006.
- [3] D. R. Sahu, S. Y. Lin, and J. L. Huang, "ZnO/Ag/ZnO multilayer films for the application of a very low resistance transparent electrode", Applied Surface Science, Vol. 252, p. 7509, 2006.
- [4] T. Minami, H. Nanto, H. Sato, and S. Takata, "Effect of applied external magnetic field on the relationship between the arrangement of the substrate and the resistivity of aluminium-doped ZnO thin films prepared by R.F. magnetron sputtering", Thin Solid Films, Vol. 164, p. 275. 1988.
- [5] F.-J. Haug, Z. Geller, H. Zogg, and A. N.

- Tiwari, "Influence of deposition conditions on the thermal stability of ZnO:Al films grown by rf magnetron sputtering", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 19, p. 171, 2001.
- [6] M. Chen, Z. L. Pei, C. Sun, J. Gong, R. F. Huang, and L. S. Wen, "ZAO: an attractive potential substitute for ITO in flat display panels", *Mat. Sci. Eng. B*, Vol. 85, p. 212, 2001.
- [7] A. K. Abduev, A. K. Akhmedov, and A. S. Asvarov, "The structural and electrical properties of Ga-doped ZnO and Ga, B-codoped ZnO thin films: The effects of additional boron impurity", *Energy Material and Solar Cells*, Vol. 91, p. 258, 2007.
- [8] H. Kim, S. J. Jung, and Y. H. Han, "The effect of inductively coupled plasma treatment on the surface activation of polycarbonate substrate", *Thin Solid Films*, Vol. 516, p. 3530, 2008.
- [9] T. N. Chen, D. S. Wu, and C. C. Wu, "Effect of plasma pre-treatment on silicon nitride barrier films on polycarbonate substrates", *Thin Solid Films*, Vol. 514, p. 188, 2006.
- [10] Y. Igasaki and H. Saito, "The effects of zinc diffusion on the electrical and optical properties of ZnO:Al films prepared by r.f reactive sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 199, p. 223, 1991. M. Ohring, "The Materials Science of Thin Films", Academic Press, p. 195, 1992.
- [11] 김봉석, 이규일, 강현일, 이태용, 오수영, 이종환, 송준태, "다층박막을 이용한 Ga-doped ZnO 투명 전도막의 특성", *전기전자재료학회 논문지*, 20권, 12호, p. 1044, 2007.
- [12] 이종환, 유현규, 이규일, 이태용, 강현일, 김웅권, 송준태 "전력비 변화에 따른 Au multilayer 위에 증착한 GZOB 박막의 특성", *전기전자재료학회 논문지*, 21권, 11호, p. 977, 2008.