

산소플라즈마 전처리된 Polyethylene Naphthalate 기판 위에 증착된 ZnO:Ga 투명전도막의 특성

김병국 · 김정연 · 오병진 · 임동건 · 박재환[†] · 우덕현* · 권순용*
충주대학교 전자공학과, *충주대학교 신소재공학과

Properties of ZnO:Ga Transparent Conducting Film Fabricated on O₂ Plasma-Treated Polyethylene Naphthalate Substrate

Byeong-Guk Kim, Jeong-Yeon Kim, Byoung-Jin Oh, Dong-Gun Lim, Jae-Hwan Park[†],
Duck-Hyun Woo* and Soon-Yong Kweon*

Department of Electronic Engineering, Chungju National University, 308-702, Chungju, Korea

*Department of Materials Science and Engineering, Chungju National University, 308-702, Chungju, Korea

(2010년 2월 23일 접수 : 2010년 3월 17일 최종수정 : 2010년 3월 19일 채택)

Abstract Transparent conducting oxide (TCO) films are widely used for optoelectronic applications. Among TCO materials, zinc oxide (ZnO) has been studied extensively for its high optical transmission and electrical conduction. In this study, the effects of O₂ plasma pretreatment on the properties of Ga-doped ZnO films (GZO) on polyethylene naphthalate (PEN) substrate were studied. The O₂ plasma pretreatment process was used instead of conventional oxide buffer layers. The O₂ plasma treatment process has several merits compared with the oxide buffer layer treatment, especially on a mass production scale. In this process, an additional sputtering system for oxide composition is not needed and the plasma treatment process is easily adopted as an in-line process. GZO films were fabricated by RF magnetron sputtering process. To improve surface energy and adhesion between the PEN substrate and the GZO film, the O₂ plasma pre-treatment process was used prior to GZO sputtering. As the RF power and the treatment time increased, the contact angle decreased and the RMS surface roughness increased significantly. It is believed that the surface energy and adhesive force of the polymer surfaces increased with the O₂ plasma treatment and that the crystallinity and grain size of the GZO films increased. When the RF power was 100 W and the treatment time was 120 sec in the O₂ plasma pretreatment process, the resistivity of the GZO films on the PEN substrate was $1.05 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$, which is an appropriate range for most optoelectronic applications.

Key words transparent conducting oxide, RF magnetron sputtering, PEN substrate, ZnO, O₂ plasma.

1. 서 론

투명전극은 디스플레이, 태양전지 등의 다양한 광전소자에 널리 사용되고 있다. 투명전극 재료로서 현재까지 Sn이 첨가된 Sn:In₂O₃ (ITO)가 양산공정에서 가장 널리 사용되고 있으나, In 희귀 금속의 전세계적인 고갈로 인하여 소재 가격이 급등하고 있으며 향후 수급 불확실성이 더욱 커지고 있다. 또한 In 확산에 의한 소자특성 열화, 수소 플라즈마를 이용한 에칭과정에서의 In 및 Sn의 높은 환원성 등의 문제점으로 대두되고 있다. 이러한 이유로 비 In계 투명전극에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 ZnO계가 유력한 대안으로 제시되고 있

다.¹⁻³⁾ ZnO는 친환경적이고, 가격적으로 저렴하며 도핑에 의한 전기적 광학적 특성조절이 용이한 장점이 있으나 ITO 재료에 비하여 전기적 특성향상, 화학적 안정성 확보, 대면적 공정기술 확립 등 해결해야할 기술적 과제들도 많은 상황이다.

최근 광전소자의 다기능성 확보 및 연속공정 (roll-to-roll)에 의한 저가격화를 위해 플렉시블 기판의 중요성이 부각되고 있다. 태양전지 및 디스플레이 분야에서 필수적으로 요구되는 투명전극 분야 역시 폴리머 기판상에 구현하기 위하여 필요한 조성 및 공정개발이 이루어지고 있다. 기본적으로 투명전극 재료는 가시광 영역 (400~700 nm)에서 80~90% 이상의 높은 투과도를 가져야 하며 $10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 이하의 낮은 비저항을 갖는 것이 바람직하다. 또한 기판의 종류 및 후공정에 따른 물리적 화학

[†]Corresponding author
E-Mail : pjh@cjnu.ac.kr (J. -H. Park)

적 부합성을 확보하여야 하며, 대면적에 저가격으로 투명전극을 형성할 수 있는 재료가 가장 바람직하다. ZnO 계 투명전극 소재의 경우에도 유리 기판이 아닌 폴리머 기판상에 적용하기 위한 저온증착 공정 및 기판 전처리 공정 등에 대한 연구가 최근 전개되고 있다.⁴⁾

본 연구에서는 PEN (polyethylene naphthalate) 기판 위에 Ga이 도핑된 ZnO 투명전극 (GZO)을 스퍼터링 공정으로 구현하기 위한 공정개발 및 공정변수에 따른 투명전극의 전기적 광학적 특성변화에 대해 조사하였다. PEN 기판은 광학적 이방성을 가진 폴리머로서, 가격이 저렴하고, 열팽창계수가 여타 플렉시블 기판 소재에 비해서 가장 낮은 수치를 보이므로 플렉시블 디스플레이 구현을 위한 적합한 소재이다.⁶⁾ 본 연구에서는 폴리머 기판의 전처리 공정으로서 산소플라즈마 공정을 적용하였으며 플라즈마 처리공정 변화에 따른 투명전극의 특성변화를 증점적으로 관찰하였다. 일반적으로 폴리머 기판 위에서 양호한 수준의 전기적 특성을 얻기 위해서는 ZnO, SiC, SiO₂ 등의 중간층을 도입하는 것이 효과적인 것으로 알려져 있다.⁵⁻⁶⁾ 그러나 이러한 다른 조성의 중간층 형성을 위해서는 GZO 증착공정 이전에 또 다른 조성의 증착공정을 진행해야 하는 번거로움이 있으며 본 연구에서의 O₂ 플라즈마에 의한 폴리머 기판의 표면처리는 보다 간편하게 전처리를 할 수 있는 장점이 있다.

2. 실험 방법

폴리머 기판으로는 PEN 기판 (Dupont Kaladex 1020)을 사용하였으며 유도결합 플라즈마 (inductively-coupled plasma) 장비를 활용하여 O₂ 플라즈마 처리에 의해 PEN 기판의 표면처리를 진행하였다. 예비실험 결과 PEN 기판 표면의 전처리 없이 GZO 투명전도막을 구현할 경

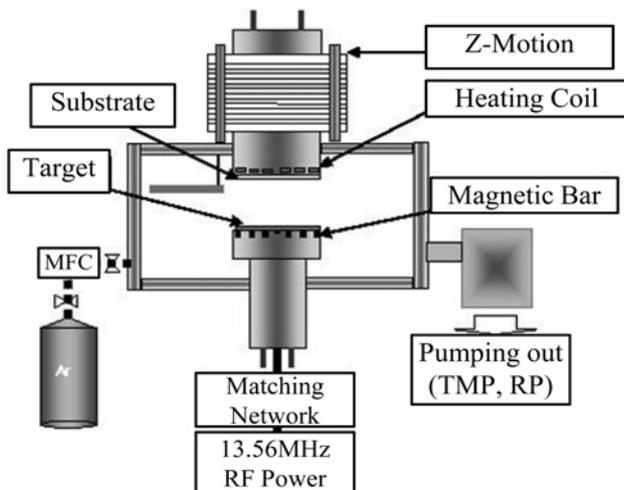


Fig. 1. RF magnetron sputtering system.

우 비저항이 $1.0 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ 이상으로 높은 값을 나타내었으며 O₂ 플라즈마 전처리에 의해 비저항을 상당히 낮출 수 있음을 확인하였다.

먼저 PEN 기판을 초음파 세척기를 이용하여 메탄올, 초순수로 각 10분씩 세척한 후 질소가스로 건조 시켰다. PEN 기판의 O₂ 플라즈마 처리공정으로 기저진공 3×10^{-7} torr, 공정압력은 20 mtorr, O₂ 가스유량은 15 sccm으로 고정하고, RF power를 10~400 W, 처리시간은 120~600 초로 가변하였다. O₂ 플라즈마 전처리가 완료된 PEN 기판 위에 GZO 투명전극을 RF 마그네트론 스퍼터링 공정에 의해 형성하였다. 4인치의 ZnO:Ga (Ga₂O₃, 5wt%) 타겟을 사용하여 10분간 pre-sputtering 실시 후 RF 파워 90 W, 공정 분위기 Ar 20 sccm (5 mtorr), 타겟과 기판 사이의 거리 50 mm 조건에서 상온증착하였다. GZO 박막의 두께는 500 nm로 하였다. 스퍼터링 장비의 개요를 Fig. 1에 나타내었다.

증착한 GZO 박막은 Hall 효과 측정 장치 (HMS-3000)로 비저항, 캐리어 농도 및 이동도를 측정하였고, UV/VIS 분광기 (HP8453)로 투과도를 측정하였다. X-선 회절 분석기(RIGAKU, RINT 2000) 및 주사전자현미경 (JEOL, JSM-6700)을 이용하여 증착된 GZO 박막의 구조 및 미세구조를 분석하였다. O₂ 플라즈마 전처리에 따른 기판의 표면특성 변화를 관찰하기 위해서 0~180° 까지 측정이 가능한 평형접촉각 측정장비 (SEO, Phoenix 300) 및 AFM (PSIA, XE-100)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 PEN기판 자체에 대한 O₂ 플라즈마 전처리에 따른 표면상태 변화를 나타내었다. 플라즈마 처리를 위한 RF 파워는 100 W로 고정하였으며 처리시간을 0~600초로 달리 하였다. 플라즈마 처리시간을 증가시킬수록 접촉각은 80° 로부터 6° 정도로 급속히 낮아지는 경향성을 나타내었다. AFM 스캔 이미지 역시 플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 거칠어지는 것을 볼 수 있다. AFM 측정에 의한 표면거칠기 (RMS surface roughness) 측정결과 플라즈마 처리시간 증가에 따라 4 nm에서 30 nm로 크게 증가된 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 플라즈마 처리 공정에 따라 PEN 기판 표면의 거칠기 및 표면에너지가 증대된 것을 의미한다.

Fig. 3는 O₂ 플라즈마 전처리 시간변화에 따라 PEN 기판 위에 증착된 GZO 박막의 미세구조를 나타낸 것이다. 플라즈마 처리여부 및 처리시간에 무관하게 대체적으로 균일하고 치밀한 구조를 하고 있음을 알 수 있다. 플라즈마 처리가 안 된 기판의 경우 미세구조상으로는 비교적 매끈한 구조를 하고 있으나 Fig. 5에서 제시

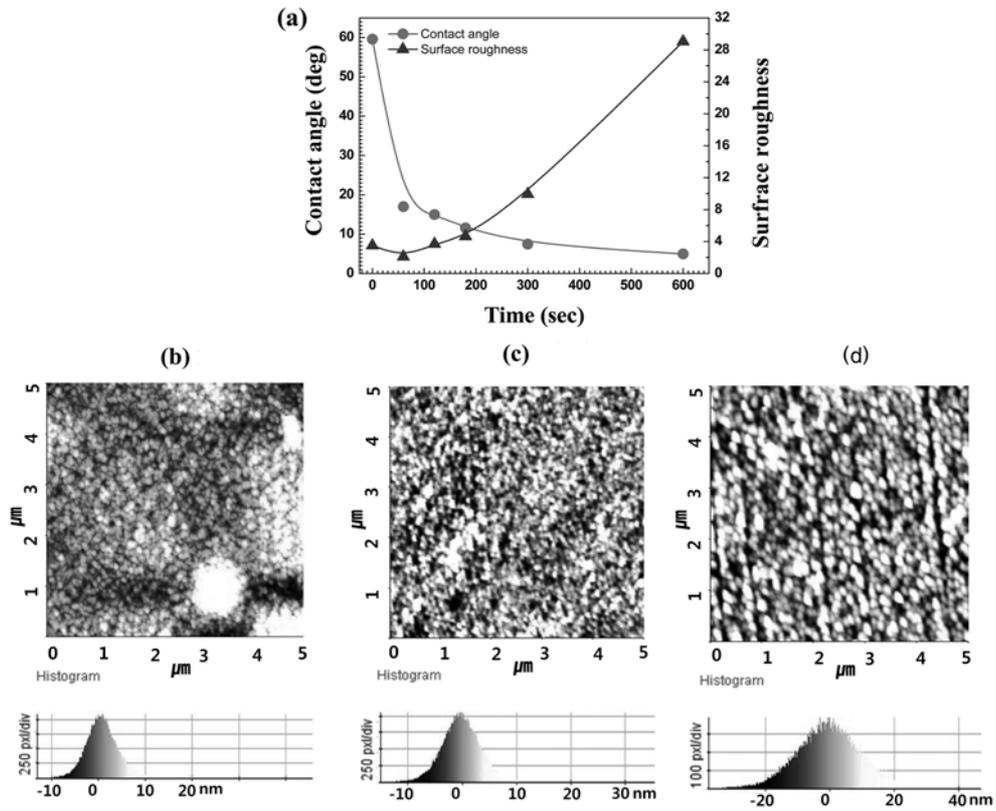


Fig. 2. (a) Effect of O₂ plasma treatment on the contact angle and surface roughness of PEN substrate, (b) none, (c) 120 sec and (d) 300 sec.

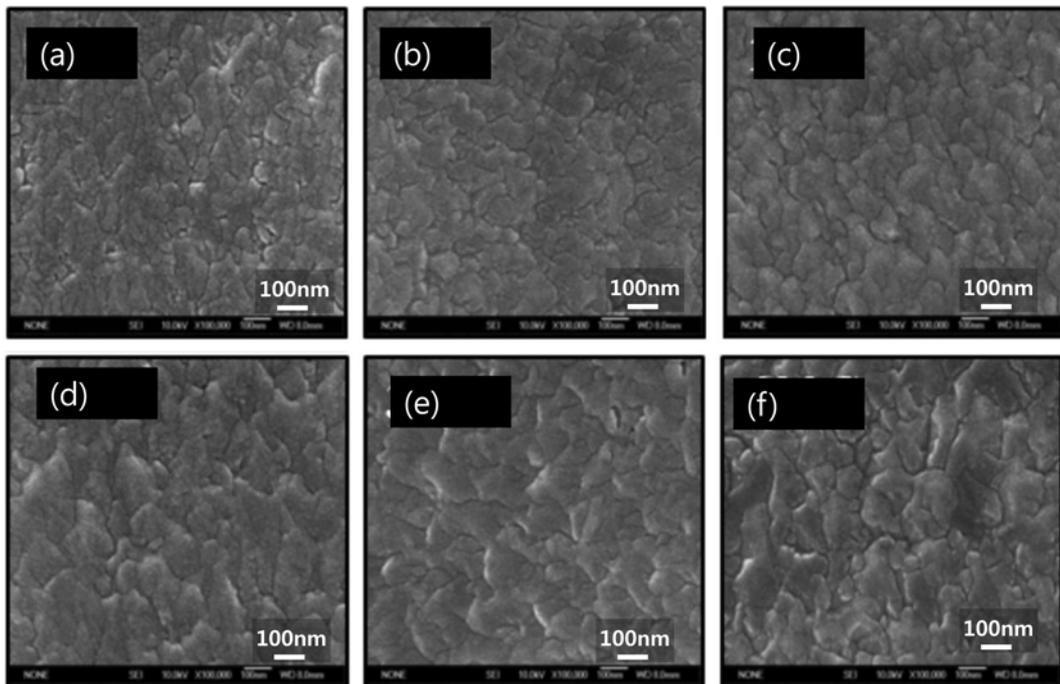


Fig. 3. Effect of O₂ plasma treatment on the surface morphology of GZO films on PET substrate. (a) none, (b) 60 sec, (c) 120 sec, (d) 180 sec, (e) 300 sec and (f) 600 sec.

된 전기적 특성을 동시에 검토할 때 박막의 결정성은 떨어지는 것으로 판단된다. 플라즈마 처리시간이 증가함에

따라 결정립의 평균적 크기는 계속 증가하는 경향을 나타내며 이는 PEN 기판의 적정한 거칠기가 유도되어 박

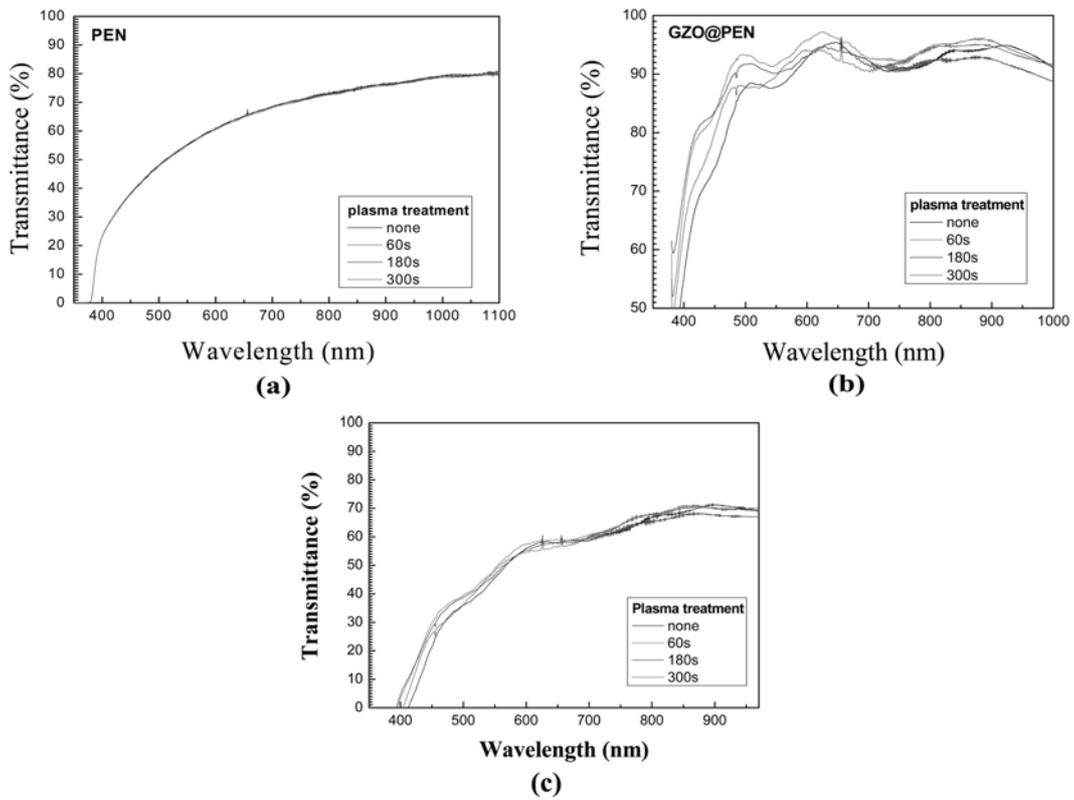


Fig. 4. Transmittance of (a) PEN substrate, (b) GZO film and (c) GZO film with PEN substrate.

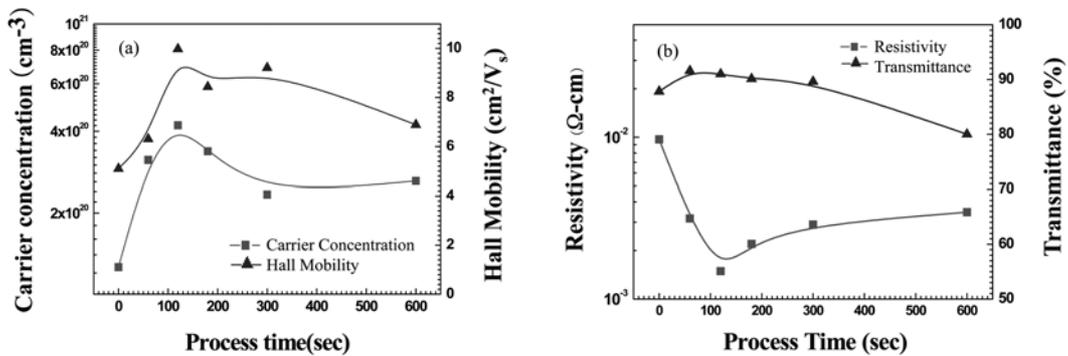


Fig. 5. Effect of O₂ plasma treatment on the electrical properties of GZO films. (a) Carrier concentration and Hall mobility and (b) Resistivity and Transmittance.

막 결정립 성장에 도움을 주는 것으로 판단된다. 그러나 플라즈마 처리시간이 300초 이상으로 과도할 경우 미세구조가 다소 거칠어지는 경향을 나타내는데 이는 Fig. 2에 나타난 AFM 이미지에서 나타나듯이 PEN 기판 자체의 거칠기가 과도해 지기 때문으로 판단된다.

Fig. 4는 PEN 기판 자체의 광투과도 및 GZO 박막의 광투과도를 나타내었다. PEN 기판 표면의 플라즈마 처리 여부에 무관하게 PEN 기판 자체의 광투과도는 550 nm 파장에서 55% 정도로 나타난다. 산소 플라즈마 처리와 투과도가 무관한 이유는 플라즈마 처리에 의해 표면 거칠기가 다소 발생하지만 PEN 기판의 투과도는 표면상

태 보다는 PEN 두께에 주로 의존하기 때문이다. 그러나 산소 플라즈마 처리시간 변화에 따라 PEN 기판 위에 증착된 GZO 박막의 광투과도는 Fig. 4(b)에 나타낸 바와 같이 상당한 변화를 나타낸다. 플라즈마 처리가 안 된 경우 GZO 박막의 경우는 투과도가 90% 이하로 떨어지는 값을 나타내는데 이는 앞서 설명한 바와 같이 박막의 결정성이 떨어지기 때문으로 판단된다. 플라즈마 처리 시간이 60~180 초 사이인 경우에는 GZO 박막의 투과도는 90% 이상의 우수한 결과를 나타낸다. 그러나 플라즈마 처리 시간이 300 초 이상으로 과도하게 증가하는 경우에도 GZO 박막의 투과도는 저하되는데 이는 PEN 기

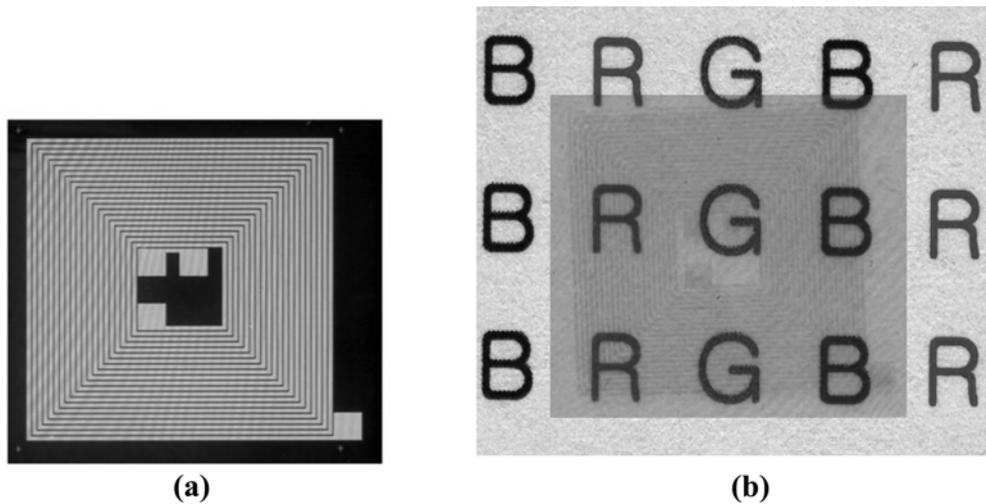


Fig. 6. (a) RFID antenna using Al electrode on Si substrate. (b) RFID antenna using GZO film on PEN substrate.

판 표면의 거칠기가 과도하게 발생한 것과 GZO 박막의 균일성이 저하된 것에 기인한 것으로 판단된다. 적절한 범위 (60~180 초)로 플라즈마 처리를 할 경우 광투과도가 양호한 이유는 PEN 기판의 표면에너지 및 표면거칠기가 적절한 범위로 증대되어 GZO 박막과 PEN 기판 사이의 결합이 효과적으로 이루어지고 박막의 치밀화도도 증가한 것에 기인한 것으로 판단된다. Fig. 4(c)의 경우는 PEN 기판과 GZO 박막의 투과도를 한꺼번에 측정하는 것으로서 550 nm 파장에서 50% 이하 범위의 투과도를 나타내고 있는데 이는 PEN 기판 자체의 투과도가 낮기 때문이다.

Fig. 5에서는 플라즈마 처리에 따른 전기적 특성변화를 나타내었다. Fig. 5(a)에서는 산소 플라즈마 전처리 시간에 따른 GZO 박막의 전도도 및 홀 이동도를 나타내었다. 플라즈마 처리시간이 120 초까지 증가할 때는 처리시간에 비례하여 증가하는 경향성을 나타내며 더 이상의 플라즈마 처리에는 오히려 감소하고 있다. Fig. 5(b)에 나타낸 비저항의 경우에도 플라즈마 처리시간이 120 초까지 증가할 때는 뚜렷이 감소하다가 그 이후에는 다소 증가하는 경향을 나타낸다. PEN 기판을 120초 정도로 플라즈마 전처리한 경우 GZO 박막의 비저항은 $1.05 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 정도로 상당히 양호한 값을 나타내고 있다. 이때 캐리어농도 및 이동도는 $4.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, $9.8 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 로 측정되었다. 이와 같은 O_2 플라즈마 전처리에 따른 비저항 값 개선은 기판 표면 에너지의 증가 및 적절한 거칠기 형성으로 인해 PEN 기판과 GZO 박막과의 부착력이 증가하여 박막의 결정성 및 치밀화도가 증가한 것에 기인하는 것으로 판단된다. 광투과도 역시 플라즈마 처리시간 60~120 초 범위에서 가장 양호한 값을 나타내고 있다. 전체적으로 보아 플라즈마 처리시간이 100초 전후에서 전기적 특성 및 광투과도가 종합적으로 양호

한 구간으로 판단된다.

Fig. 6은 PEN기판 위에 GZO 박막으로 구현된 투명 RFID 루프 안테나 패턴을 보여주고 있다. Fig. 6(a)는 실리콘 기판위에서 Al 전극 (두께 500 nm)으로 구현된 RFID 루프 안테나 패턴을 참고로 제시하였으며, Fig. 6(b)는 PEN 기판위에서 GZO 박막 (두께 500 nm)으로 동일한 패턴을 구현한 것을 나타낸다. Fig. 6(a)의 Al 전극의 경우 루프의 총 저항값이 정도로 300~400 Ω 정도로 측정되었으며 이는 Al의 비저항 값으로 알려진 값인 $2.6 \times 10^{-6} \Omega\text{-cm}$ 로 하면 계산한 총저항 값에 비해 2배 정도 크게 나타났다. 실제 저항 값이 계산치에 비해 크게 나오는 이유는 Al 박막의 균일성 및 치밀성이 다소 떨어지기 때문으로 판단된다. Fig. 6(b)의 GZO 박막의 경우는 총저항 값이 120 k Ω 전후로 나타났으며 이는 본 연구에서 확인된 GZO 박막의 비저항이 $1.05 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 임을 감안하면 계산치에 근접한 상당히 양호한 저항 값이 얻어진 것이다. 이는 GZO 박막의 균일성 및 치밀성이 상당히 우수한 결과로 판단된다. Fig. 6(b)의 GZO 박막으로 구현된 RFID 루프 안테나의 경우 5W 출력의 리더기를 20 mm 정도로 근접시킬 때 5.0V 내외의 전압이 검출된다.

Fig. 6(b)에 나타낸 바와 같이 PEN 기판 자체는 약간의 황색을 띠게 되는데 이는 Fig. 4(a)에 나타낸 바와 같이 PEN 기판이 blue-violet 영역이 차단되기 때문이다. 한편 GZO 박막은 Fig. 4(b)에 나타낸 바와 같이 violet 영역이 다소 차단되므로 연한 황색을 띠게 된다. 기존의 RFID 안테나의 경우 주로 구리배선에 의해 구현되었으나 이와 같이 투명전극에 의해 구현할 경우 기판의 투광성을 최대한 활용하면서 투명한 구조물 자체에 RFID 기판을 구현할 수 있는 장점이 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 PEN 기판 위에 Ga이 도핑된 ZnO 투명전극 (GZO)을 스퍼터링 공정으로 구현하기 위한 공정개발 및 공정변수에 따른 투명전극의 전기적 광학적 특성변화에 대해 조사하였다. 특히 폴리머 기판의 전처리 공정으로서 산소플라즈마 공정을 적용하였으며 플라즈마 처리공정 변화에 따른 투명전극의 특성변화를 중점적으로 관찰하였다. O₂ 플라즈마 전처리 공정에서 RF 파워 100 W, 처리시간 120초 조건에서 최저 비저항 값으로 $1.05 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 의 양호한 특성이 확인되었다. 이러한 전기적 특성 향상은 플라즈마 처리에 의해 PEN 기판의 표면에너지가 증가하고 적정한 표면 거칠기가 유도됨으로 인한 GZO 박막의 결정성 및 전기적 특성이 향상된 것으로 판단된다.

유리기판에서 GZO 박막의 전기전도도는 $4\text{-}6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 정도의 비저항 값과, 투과율 90% 정도의 값을 통상적으로 나타낸 바 있다.^{2,3)} 본 연구에서의 PEN 기판위에서 얻어진 박막의 비저항 값은 약 2배 정도 높은 값이지만, 플렉시블 기판 위에 상온공정으로 증착되었다는 측면에서 상당히 양호한 값이라 할 수 있다. 투과도 측면에서는 유리기판과 PEN 기판 자체의 투과도 차이가 있을 뿐이며, 두 가지 기판에서 증착된 GZO 박막의 투과도는 비슷한 값을 나타내고 있다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

본 연구는 지식경제부 중기거점기술개발사업(과제번호 : 10030059)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. G. Lewis and D. C. Paine, MRS Bull. **25**, 22 (2000).
2. J. G. Lu, S. Fujita, T. Kawaharamura, H. Nishinaka, Y. Kamada, T. Ohshima, Z. Z. Ye, Y. J. Zeng, Y. Z. Zhang, L. P. Zhu, H. P. He and B. H. Zhao, J. Appl. Phys. **101**, 083705 (2007).
3. B. K. Shin, T. I. Lee, K. I. Park, K. J. Ahn and J. M. Myoung, Kor. J. Mater. Res., **20**(1), 47 (2010) (in Korean).
4. Z. L. Pei, X. B. Zhang, G. P. Zhang, J. Gong, C. Sun, R. F. Huang and L. S. Wen, Thin Solid Films, **497**, 20 (2006).
5. B. D. Ahn, Y. G. Ko, S. H. Oh, J. H. Song and H. J. Kim, Thin Solid Films, **517**, 6414 (2009).
6. E. Fortunato, A. Goncalves, V. Assuncao, A. Marques, H. Aguas, L. Pereira, I. Ferreira and R. Martins, Thin Solid Films, **442**, 121 (2003).