

폴리이미드 기판 위에 RF 마그네트론 스퍼터링 공정으로 증착된 ZnO:Ga 박막의 특성

박승범¹, 김정연¹, 김병국¹, 임종엽¹, 여인환¹, 안상기², 권순용², 박재환^{1,a}, 임동건¹

¹ 충주대학교 전자공학과

² 충주대학교 신소재공학과

Properties of ZnO:Ga Thin Film Fabricated on Polyimide Substrate by RF Magnetron Sputtering

Seung-Beum Park¹, Jeong-Yeon Kim¹, Byeong-Guk Kim¹, Jong-Youb Lim¹, In-Hwan Yeo¹, Sang-Ki Ahn², Soon-Yong Kweon², Jae-Hwan Park^{1,a}, and Dong-Gun Lim¹

¹ Department of Electronics, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea

² Department of Material Science and Engineering, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea

(Received February 26, 2010; Revised April 9, 2010; Accepted April 16, 2010)

Abstract: The effects of O₂ plasma pretreatment on the properties of Ga-doped ZnO films on polyimide substrate were studied. GZO films were fabricated by RF magnetron sputtering process. To improve surface energy and adhesion between the polyimide substrate and the GZO film, O₂ plasma pretreatment process was used prior to GZO sputtering. As the RF power and the treatment time increased, the crystallinity increased and the contact angle decreased significantly. When the RF power was 100 W and the treatment time was 120 sec, the resistivity of GZO films on the polyimide substrate was $1.90 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$.

Keywords: Transparent conducting oxide, RF magnetron sputtering, Polyimide substrate, ZnO, O₂ plasma

1. 서 론¹⁾

최근 투명전극 재료는 태양전지 및 디스플레이 산업의 급속한 확대와 함께 그 중요성이 더욱 부각되고 있다. 투명전극 재료는 기본적으로 가시광 영역 (400~700 nm)에서 80~90% 이상의 높은 투과도를 가져야 하며 $10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 이하의 낮은 비저항을 갖는 것이 필요하다. 또한 기판의 종류 및 후공정에 따른 물리적 화학적 부합성을 확보하여야 하며, 대면적에 저가격으로 투명전극을 형성할 수 있는 재료가 가장 바람직하다.

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 있다 [1-3]. ZnO는 친환경적이고, 가격적으로 저렴하며 도핑에 의한 전기적 광학적 특성조절이 용이한 장점이 있으나 ITO 재료에 비하여 전기적 특성 향상, 화학적 안정성 확보, 대면적 공정기술 확립

a. Corresponding author: pjh@cjnu.ac.kr

등 해결해야할 기술적 과제들도 많은 상황이다. ZnO 투명전극에서 충분한 전기전도도와 우수한 물리화학적 특성 확보를 위해서는 B, Al, Ga, In 과 같은 3족 원소를 소량 도핑하여야 하며 주로 Al, Ga이 주 도핑 원소로 적용되고 있다.

한편, 최근 광전소자의 다기능성 확보 및 연속공정 (roll-to-roll)에 의한 저가격화를 위해 플렉시블 기판의 중요성이 부각되고 있다. 태양전지의 경우 저가격화 및 곡면설치 등의 다기능화를 위해 플렉시블 폴리머 기판 상에 구현하기 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있으며, 디스플레이 및 RFID (radio frequency identification) 등의 분야에서도 다기능화 및 고기능화를 위한 플렉시블 기판 적용에 관한 연구가 폭 넓게 전개되고 있다. 따라서 태양전지 및 디스플레이 등 모든 광전소자에 반드시 필요한 투명전극 재료 또한 폴리머 기판상에 구현하기 위하여 필요한 조성 및 공정개발이 이루어지고 있다. ZnO계 투명전극 소재의 경우에도 유리 기판이 아닌 폴리머 기판상에 적용하기 위한 저온증착 공정 및 기판 전처리공정 등에 대한 연구가 최근 전개되고 있다 [4].

본 연구에서는 폴리이미드 (polyimide, PI) 기판 위에 Ga이 도핑된 ZnO 투명전극 (GZO)을 RF (radio frequency) 스퍼터링 공정으로 구현하기 위한 공정개발 및 공정변수에 따른 투명전극의 전기적 광학적 특성변화에 대해 조사하였다. 특히 폴리머 기판의 전처리 공정으로서 산소 플라즈마 공정을 적용하였으며 플라즈마 처리공정 변화에 따른 투명전극의 특성변화를 중점적으로 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. 폴리이미드 기판은 유연성과 투명성을 가지면서도 기계적, 화학적, 열적 특성이 매우 우수하여 극한적인 열적 기계적 특성이 요구되는 플렉시블 광전소자 분야에서 기판소재로서 활용이 가능하다 [7].

2. 실험

폴리머 기판으로는 폴리이미드 기판 (Dupont, Kapton, 125 μm)을 사용하였으며 유도결합 플라즈마(inductively-coupled plasma) 장비를 활용하여 O₂ 플라즈마 처리

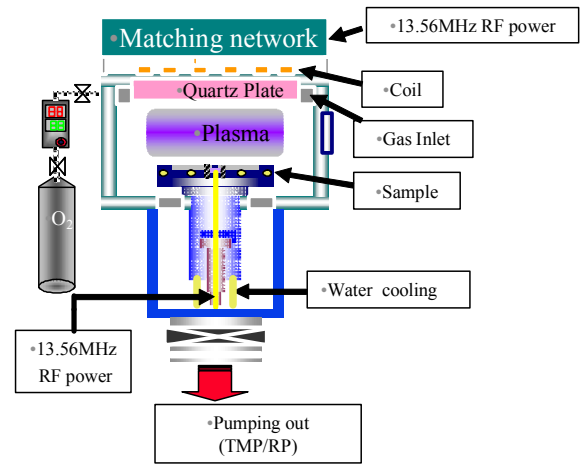


Fig. 1. Schematic diagram of RF magnetron sputter system.

에 의해 폴리이미드 기판의 표면처리를 진행하였다. 예비실험 결과 PI 기판 표면의 전처리 없이 GZO 투명전도막을 구현할 경우 비저항이 $1.1 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ 이상으로 높은 값을 나타내었으며 O₂ 플라즈마 전처리에 의해 비저항을 상당히 낮출 수 있음을 확인하였다.

먼저 PI 기판을 초음파 세척기를 이용하여 메탄올, 초순수로 각 10분씩 세척한 후 질소가스로 건조 시켰다. PI 기판의 O₂ 플라즈마 처리공정으로 기저진공 3×10^{-7} Torr, 공정압력은 20 mTorr, O₂ 가스유량은 15 sccm으로 고정하고, RF 파워를 10~400 W, 처리시간은 120~600 초로 가변하였다. O₂ 플라즈마 전처리가 완료된 PI 기판 위에 GZO 투명전극을 RF 마그네트론 스퍼터링 공정에 의해 형성하였다. 4인치의 ZnO:Ga (Ga₂O₃ 5 wt%) 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 150 nm로 하였다. 스퍼터링 장비의 개요를 그림 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 기판 표면특성 변화를 관찰하기 위해서 0~180° 까지 측정이 가능한 평형접촉각 측정장비 (SEO, Phoenix 300)를 사용하였다.

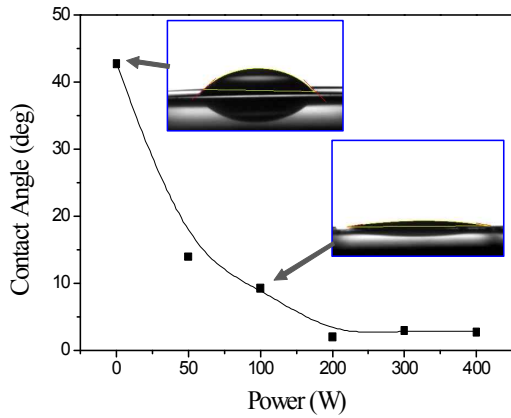


Fig. 2. The effect of O₂ plasma pretreatment on the contact angle of substrate.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 PI기판의 O₂ 플라즈마 전처리에 따른 접촉각 변화를 나타내었다. 플라즈마 처리시간은 120초로 고정한 상태에서 RF 파워를 변화시켰을 때의 접촉각 변화를 나타낸 것이다. RF 파워가 증가할수록 접촉각은 낮아지는 경향성을 나타내었으며 이는 O₂ 플라즈마 공정에 의해 표면의 거칠기 및 표면에너지가 증대된 것에 기인한다.

그림 3은 PI기판의 O₂ 플라즈마 전처리에 조건에 따라 기판위에 증착된 GZO 박막의 결정성을 X-선 회절분석에 의해 나타내었다. 플라즈마 처리시간은 120초로 고정한 상태에서 RF 파워를 변화시켰을 때의 결과이다. O₂ 플라즈마 처리에 의해 결정성이 증가하는 경향성을 나타내었으며, RF 파워를 100 W 하고 처리시간을 120초로 하였을 경우 가장 양호한 결정성을 나타내고 있다. 이는 O₂ 플라즈마 전처리를 통해 PI 기판의 표면에너지가 증대되고 표면거칠기가 적절하게 확보되어 GZO 박막과 PI 기판 사이의 결합이 효과적으로 이루어진 것에 기인한 것으로 판단된다.

그림 4는 RF 파워를 증가함에 따른 GZO 박막의 미세구조 변화를 나타내었다. 그림 4(a)는 PI 기판에 O₂ 플라즈마 전처리를 하지 않은 상태에서 GZO 박막을 증착한 결과이며 결정성장이 양호하게 이루어지지 않는 상태이다. 이 경우 X-선 분석으로도 (002) 피크가 거의 관찰되지 않으며, 비저항 값은 10⁻² Ω-cm 이상으로 높은 값을 보인다. 그림 (b)의 경우는 RF 출력 100 W로 120초간 O₂ 플라즈마 전처리를 한 PI 기판

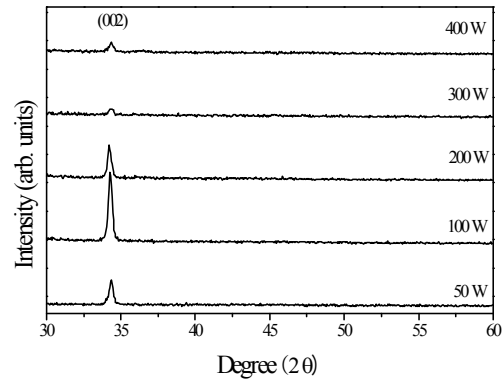


Fig. 3. The effect of O₂ plasma pretreatment on the X-ray diffraction pattern.

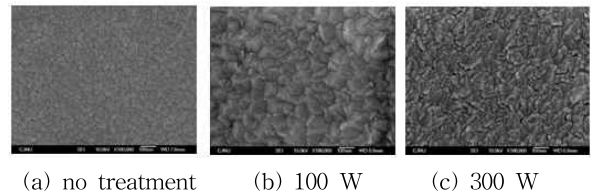


Fig. 4. The effect of O₂ plasma pretreatment on the microstructure of GZO film.

위에 GZO 박막을 형성한 결과로서 10 μm 정도의 평균입경을 가지는 결정성장이 양호하게 이루어졌음을 나타낸다. 이 경우는 그림 3(a)에서 나타내었듯이 X-선 분석으로도 양호한 결정성을 나타내고 있다. 한편 그림 4(c)에 나타낸 것처럼 플라즈마 전처리 공정에 RF 파워를 지나치게 크게 할 경우 기판 표면의 거칠기가 과도하게 형성되어 오히려 결정성장에 방해요인으로 작용하여 평균입경 크기가 감소하고 치밀화도도 감소한 것으로 판단된다. 이 경우 그림 3(a)에서 나타내었듯이 X-선 분석에 의한 결정성도 크게 낮아진 것으로 나타났다.

그림 5는 PI기판의 O₂ 플라즈마 전처리 조건 변화에 따른 GZO 박막의 전기적 특성변화를 나타내었다. 그림에는 나타나 있지 않으나 O₂ 플라즈마 전처리를 하지 않을 경우 비저항 값은 약 1.1×10⁻² Ω-cm 정도의 매우 높은 값을 나타낸다. O₂ 플라즈마 전처리 시간을 120초로 고정하고 RF 파워를 50~100 W 구간으로 증가시키면 비저항 값은 낮아지는 경향성을 나타내며 가장 낮은 비저항 값으로서 1.90×10⁻³ Ω-cm이

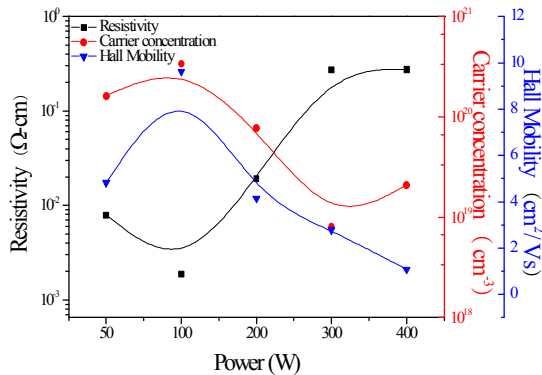


Fig. 5. The effect of O₂ plasma pretreatment on the electrical properties of GZO film.

얻어졌다. 이때 캐리어농도 및 이동도는 $3.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $9.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 측정되었다. 이와 같은 O₂ 플라즈마 전처리에 따른 비저항 값 개선은 기판 표면 에너지의 증가 및 적정한 거칠기 형성으로 인해 PI 기판과 GZO 박막과의 응착력이 증가하여 박막의 결정성 및 치밀화도가 증가한 것에 기인하는 것으로 판단된다. 그러나 RF 파워가 100 W 이상으로 증가하게 되면 PI 기판의 표면 거칠기가 과도하게 유발되고 기판의 손상이 초래되어 기판 위에 증착되는 GZO의 전기적 특성 역시 크게 떨어지는 경향성을 나타내고 있다.

그림 6은 PI기판의 O₂ 플라즈마 전처리 조건 변화에 따른 GZO 박막의 투과도 변화를 나타내었다. 그림 6(a)는 플라즈마 처리시간에 따른 GZO 박막의 투과도를 나타낸 것으로서 플라즈마 처리시간의 변화에 따른 투과도의 변화는 그다지 크지 않게 나타났다. 그림 6(b)의 경우는 RF 파워 변화에 따른 투과도 변화 경향을 나타낸 것으로서 RF 파워가 200 W 이상 증가하면 투과도가 크게 저하되는 경향을 나타내었는데 이는 과도한 RF 파워에 의해 기판의 물리적 손상이 크게 유발된 것에 기인하는 것으로 판단된다. 즉, PI 기판의 거칠기는 플라즈마 처리시간에 의해서는 크게 영향받지 않으나, RF 파워에 의해 크게 영향 받음을 알 수 있다.

그림 7은 실제로 PI 기판위에 900 MHz RFID 안테나 패턴을 GZO 박막으로 구현한 사례를 나타내었다. PI 기판 자체의 색상이 적갈색을 띠고 있으며, GZO 박막 역시 그림 6에 나타낸 것처럼 violet-blue 영역이 차단되므로 yellow-red 색상을 띠게 되므로 PI 기판상에 구현된 GZO 박막은 기판과 색상이 중복되어

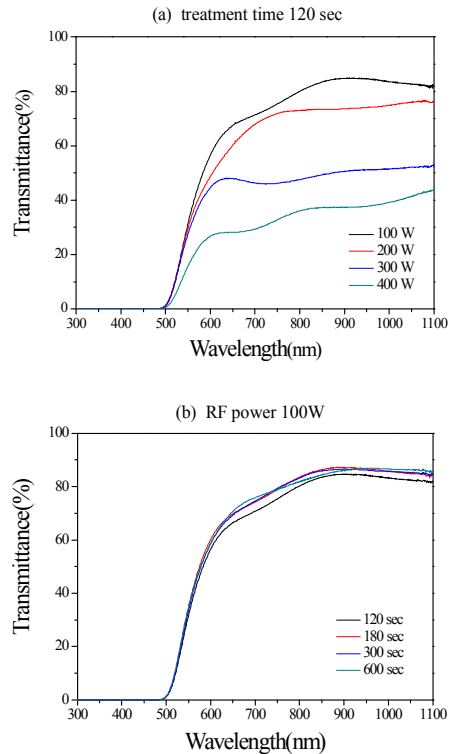


Fig. 6. The effect of O₂ plasma pretreatment on the optical transmittance of GZO film.

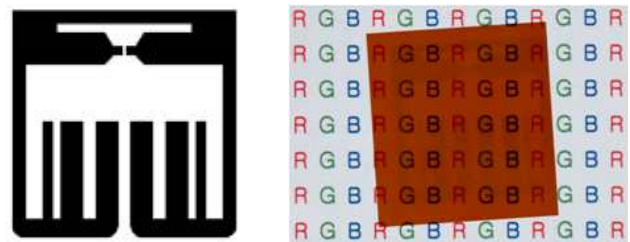


Fig. 7. A 900 MHz RFID antenna pattern of GZO film.

육안으로 구분하기가 다소 어렵게 된다. 기존의 RFID 안테나의 경우 주로 구리배선에 의해 구현되었으나 이와 같이 투명전극에 의해 구현할 경우 기판의 투과성을 최대한 활용할 수 있는 장점이 있다.

4. 결론

본 연구에서는 폴리이미드 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 비저항값으로 1.90×10⁻³ Ω-cm의 양호한 특성이 확인되었다. 이러한 전기적 특성 향상은 플라즈마 처리에 의해 폴리머 기판의 표면에너지가 증가하고 적정한 표면 거칠기가 유도됨으로 인한 GZO 박막의 결정성 향상에 기인한 것으로 판단된다.

본 연구에서 도입한 O₂ 플라즈마 처리에 의한 폴리머 기판 전처리는 기존에 연구된 바 있는 SiO₂ 등의 이종소재를 폴리머 기판 위에 중간층으로 도입하는 것에 비해 폴리머 기판위에 증착되는 GZO 박막의 비저항값은 2배 정도 높은 수준이지만 [5], GZO 박막 이외의 추가적인 박막공정이 불필요하며 양산공정 적용시 연속공정화 (in-line process)가 용이한 장점이 있다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의

지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

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

REFERENCES

- [1] D. K. Hwang, K. H. Bhang, and J. M. Myoung, *Bulletin of KIEEME (Korean)* **15**, 35 (2002).
- [2] K. I. Park, B. S. Kim, D. G. Lim, S. H. Lee, and D. J. Kwak, *J. KIEEME* **17**, 738 (2004).
- [3] S. Y. Oh, E. K. Kim, T. Y. Lee, H. I. Kang, B. S. Kim, and J. T. Song, *J. KIEEME* **20**, 776 (2007).
- [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).
- [7] S. L. Ma, Y. S. Kim, J. H. Lee, J. S. Kim, I. Kim, J. C. Won, *Polymer(Korea)* **29(2)**, 204 (2005).