

Spin-coating을 이용하여 Flexible Film에 제작된 ZnO TCO의 특성 분석

전민철¹, 이규탁¹, 박상욱¹, 이경주², 문병무², 조원주¹, 고중혁^{1,a}

¹ 광운대학교 전자재료공학과

² 고려대학교 전기전자전파공학부

The Characterization of Spin Coated ZnO TCO on the Flexible Substrates

Min-Chul Jun¹, Ku-Tak Lee¹, Sang-Uk Park¹, Kyung-Ju Lee², Byung-Moo Moon²,
Won-Ju Cho¹, and Jung-Hyuk Koh^{1,a}

¹ Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

² School of Electrical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received March 20, 2012; Revised March 24, 2012; Accepted March 24, 2012)

Abstract: This article introduces the characterization of spin coated ZnO transparent conducting oxide on the flexible substrates. As a II-IV compound semiconductor, ZnO has a wide band gap of 3.37 eV with transparent properties. Due to this transparent properties, ZnO materials can be also employed as the transparent conducting electrode materials. Therefore, strong demands have been required for the transparent electrodes with low temperature processing and cheap cost. So, We will investigate the electrical property and optical transmittance of ZnO transparent conducting oxide through the 4-point probe resistivity meter, and ultraviolet-vis spectrometer Lamda 35, respectively.

Keywords: ZnO TCO, Spin coater, Resistivity, Transmittance

1. 서 론

태양전지에 사용되는 투명전극은 반도체 산화물 전극소재로써 SnO₂, ITO (indium tin oxide), CdO, ZnO 등의 재료가 주로 이용되고 있으며, 이중 낮은 비저항값을 갖는 ITO 박막이 널리 이용되어 왔다. [1]

최근 비저항값은 다소 높으나 환원성 분위기에 대한 내성, 가시광 영역에서의 높은 광 투과율과 저렴한 가격 등의 장점과 함께 넓은 band gap, 광학적 투

광성 그리고 큰 압전상수 등을 갖는 ZnO가 ITO박막을 대체할 투명전극 소재로써 주목을 받고 있다. 이러한 관점에서 ZnO는 태양전지 소재 뿐 아니라 디스플레이 산업과 정보통신 산업에 응용하기에 적합한 물리적, 화학적 특성을 지니고 있어 연구가치가 높은 재료이다. 현재 ZnO는 1980년대 후반부터 이미 투명전극, 가스센서, display 소자 등 여러 분야에 널리 이용되어 왔으며 최근에는 발광소자 (LEDs), 압전소자, 태양전지, 레이저 소자 (LDs) 등의 광학소자 분야 등에 응용되고 있다. ZnO는 II-IV족 화합물 반도체로써 상온에서 3.3 eV의 wide band gap을 갖는 반도체로써

a. Corresponding author: jhkoh@kw.ac.kr

결정구조는 wurzite와 비슷한 육방정계 (hexagonal)이며 이온화된 격자 간 원자에 의해 생긴 전자 때문에 n형 반도체 성질을 지니고 있다 [2-4].

ZnO는 다른 물질보다 투명도가 뛰어나고 이동도가 높으며 지구상에 풍부하다는 이점을 가지고 있으며 넓은 band gap 특성으로 인하여 가시광선 영역에서 투과성을 가져 많은 연구가 진행되고 있다. 최근에는 디스플레이용 TFT (thin film transistor)가 ZnO를 사용함으로써 저온공정 가능성과 더불어 플라스틱 기판을 사용할 수 있게 되었다. 또한 ZnO는 공기, 습도 등에 대한 안정성이 뛰어나며 높은 이동도를 가지고 있어 flexible 디스플레이에 적용시키거나, 박막 트랜지스터의 채널로 응용하는 연구 결과가 많이 발표되고 있다 [5,6].

ZnO가 전기전도성을 가지는 것은 결정을 형성하는 과정에서 산소의 frenkel 격자결함이 형성되어 doner형의 불순물준위를 형성하기 때문이다. 그래서 ZnO는 상온에서 낮은 비저항 값을 갖게 된다. 이러한 비저항 값은 고온에서 급속히 냉각하거나 격자 간 원자의 농도를 증가시키는 분위기에서 열처리함으로써 더욱 감소시킬 수 있다 [7]. 따라서, ZnO를 낮은 온도에서 제작, 열처리하는 기술의 중요성이 증대되고 있다.

특히 PEN (polyethylene naphthalate) 등의 유연 기판위에 제작되는 ZnO 전극소재 PEN film이 약 200°C 이하의 온도에서 그 특성이 유지되기 때문에 공정 특성 상 저온에서 공정이 이루어져야 하기 때문에 낮은 온도에서 ZnO 전극을 제작할 수 있는 기술이 반드시 확보되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 ZnO를 solution 상태로 만들어 스핀 코터 (spin-coater)를 이용하여 ZnO TCO (transparent conducting oxide)를 제작하여 이 ZnO TCO의 전기적인 특성 및 투명 전극으로써의 역할을 분석하기 위해 투과도, 반사도를 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 조건

본 연구에서는 ZnO를 flexible한 투명전극으로 제작하기 위하여 120 mL의 methanol에 10 g의 ZnO의 전구체인 znic acetate dihydrate를 넣고 ultra-sonic에서 약 30분 간 용해시켰다.

그 후 solvent로 N-dimethyl formamide을 넣어

znic acetate dihydrate를 완전히 용해시켰다. 또한 polyethylene glycol을 소량 넣고 약 30분 간 ultra-sonic에서 용해시켜 solution을 제작하였다. 완성된 solution을 유연 기판인 PEN film에 제작하기 위하여 spin-coater에 점사하기 전에 PEN film을 trichloroethylene을 사용하여 ultra-sonic에 넣어 15분 간 세척을 하였다. 그 후 acetone과 methanol에 넣어 각각 15분 간 ultra-sonic에 넣어 세척을 하고 최종적으로 DI-water에 넣어 기판의 불순물을 제거하였다.

여기에 완성된 ZnO solution을 세척한 PEN film에 점사하고 약 500 rpm의 속도로 10초 간 spin-coating을 한 후 micro oven에서 약 200°C 온도에서 15분 간 annealing을 하여 ZnO TCO를 제작하였다. 완성된 TCO는 α -step을 이용하여 ZnO TCO의 두께를 측정해 본 결과 약 2 μ m의 두께가 측정되었다.

또한 ZnO TCO의 전기적인 특성을 측정하기 위하여 4-point probe resistivity meter를 4155 A semiconductor analyzer에 연결하여 기판의 저항을 측정하였다. 그리고 투명 전극으로써의 특성을 분석하기 위하여 UV-vis spectrometer Lamda 35를 이용하여 기판의 투과도 및 반사도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

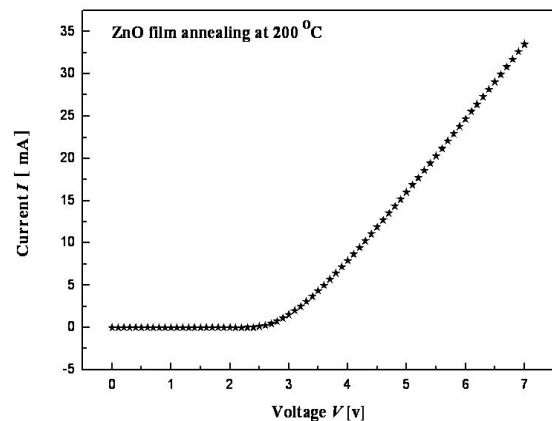


Fig. 1. The voltage-current of spin coated ZnO TCO on the PEN film.

그림 1은 4-point probe resistivity meter를 4155 A semiconductor analyzer에 연결하여 0~7 V까지의 범위로 측정된 ZnO TCO의 전압에 대한 전류 그래프이

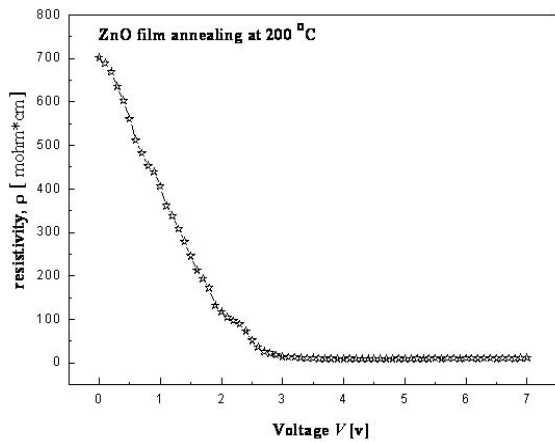


Fig. 2. The voltage dependent resistivity of spin coated ZnO TCO on the PEN film.

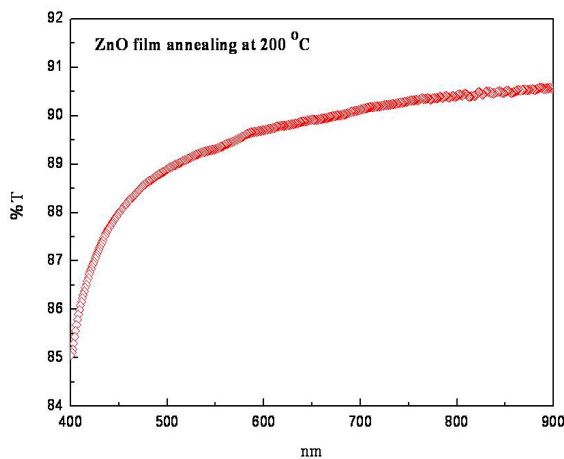


Fig. 3. The transmittance property of spin coated ZnO TCO on the PEN film.

다. 그래프에서 볼 수 있듯이 이 ZnO TCO는 초기 전압값에 대해서는 전류값의 변화가 크지 않았으나 2.5 V 이상의 전압값을 주었을 때 전류값이 급격하게 증가하여 7 V의 전압값에서는 약 35 mA의 전류값이 측정되었다.

따라서 이 ZnO TCO는 우수한 전도성 물질로 판단할 수 있으며 전극 소재로서의 응용이 가능하다고 판단하였다.

그림 2는 4-point probe resistivity meter를 4155A semiconductor analyzer에 연결하여 0~7 V까지의 범위로 측정된 ZnO TCO의 전압에 대한 비저항 그래프

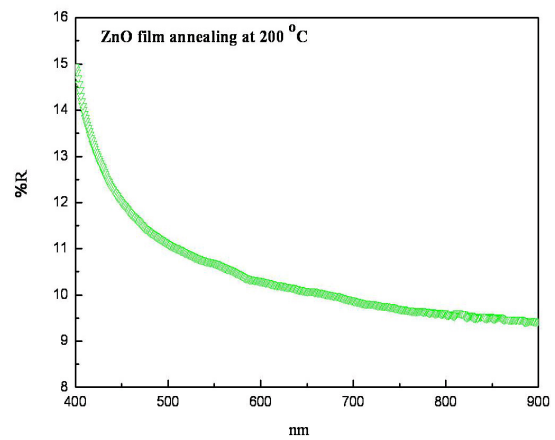


Fig. 4. The reflectance property of spin coated ZnO TCO on the PEN film

이다. 위의 그래프에서 초기에 측정된 저항값은 비저항 값이 아닌 면저항 (sheet resistance) 값이 측정된 관계로 이 측정값을 비저항 (resistivity) 값으로 변화시키기 위하여 우리는 다음과 같은 식을 이용하여 면저항 값을 비저항 값으로 변경하여 그래프로 나타내었다.

$$\text{ohm/sq} \times \text{Thickness(cm)} = \text{ohm.cm} \quad (1)$$

그래프에서 볼 수 있듯이 이 ZnO TCO는 초기 전압값에 대해서는 비저항 값이 약 700 mΩ·cm로 측정이 되었으나 역시 전압값이 증가할수록 비저항값이 급격하게 감소하여 7 V의 전압값에서는 약 9.5 mΩ·cm값이 측정되었다. 이러한 비저항값은 ZnO solution의 농도를 높게 제작하여 ZnO TCO를 제작한다면 충분히 개선이 가능하다고 판단하였다.

그림 3과 4는 UV-vis spectrometer Lambda 35를 이용한 가시광선 파장에 대한 ZnO TCO의 투과도와 반사도를 측정된 그래프이다.

그래프에서 볼 수 있듯이 측정된 파장대역은 400~900 nm이며 이 ZnO TCO의 투과도는 900 nm대역에서 약 91%의 투과도를 갖다가 400~500 nm의 파장대역에선 약 85~89%의 투과도를 보였다. 이러한 data값은 가시광선 영역인 380~780 nm에서 아주 우수한 특성을 가진다고 볼 수 있다. 따라서 이 ZnO TCO는 투명 전극으로써 충분히 응용이 가능하다고 판단하였다. 또한 이 ZnO TCO의 반사도는 투과도의

data값에서 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$\%R=1-\%T \quad (2)$$

그림 4의 그래프를 보면 900 nm영역에서는 약 9%의 반사도가 측정되었으나, 파장범위가 낮아질수록 반사도가 증가하다가 400 nm영역에서 약 14%의 반사도가 측정되었다. 이는 본 연구에 사용되었던 PEN film과 ZnO solution의 투명도가 우수하여 ZnO TCO의 반사도가 매우 낮은 것을 볼 수 있다.

4. 결론

ZnO를 solution 형태로 제작하여 spin-coater를 이용하여 ZnO TCO를 제작하였다. 본 실험을 통하여 ZnO TCO의 전기적인 특성을 분석하였을 때 비저항 값은 $9.5 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 으로 측정되었다.

또한 투과도는 약 85~91%로 측정이 되었으며 반사도는 9~14%로 측정이 되었다. 따라서 본 연구를 통해 제작한 ZnO TCO는 투명 전극소재로써 충분히 응용이 가능하다고 판단하였다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 지식경제부의 지원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (No. 20103030010040).

REFERENCES

- [1] R. Tueta and M. Braguier, *Thin Solid Films*, **80**, 143 (1981).
- [2] K. Nomura, H. Ohta, A. Takaki, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, **432**, 488 (2004).
- [3] Y. L. Wang, H. S. Kim, D. P. Norton, S. J. Pearton, and F. Ren, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 112101 (2008).
- [4] R. Navamathavan, C. K. Choi, E. J. Yang, I. H. Lim, D. K. Hwang, and S. J. Park, *Solid-State Electron.*, **52**, 813 (2008).
- [5] J. F. Wager, *Appl. Phys. Lett.*, **300**, 1245 (2003).
- [6] H. Jin, S. K. Oh, H. J. Kang, S. W. Lee, Y. S. Lee, and M. H. Cho, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 212902 (2005).
- [7] S. J. Lee and S. M. Han, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25**, 645 (1988).