



## PC 기판위에 증착된 SiO<sub>2</sub>/GZO 박막의 전자빔 조사에너지에 따른 특성 변화

허성보<sup>a,b</sup>, 박민재<sup>a,b</sup>, 정우창<sup>a</sup>, 김대일<sup>b</sup>, 차병철<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>한국생산기술연구원, <sup>b</sup>울산대학교 재료공학과

### Effect of Electron Irradiation Energy on the Properties of GZO/SiO<sub>2</sub> Thin Films on Polycarbonate

Sung-bo Heo<sup>a,b</sup>, Min-jae Park<sup>a,b</sup>, Uoo-chang Jung<sup>a</sup>, Dae-il Kim<sup>b</sup>, Byung-chul Cha<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Yangsan, 626-821, Korea  
<sup>b</sup>School of materials science and Engineering, University of Ulsan, 680-749, Korea

(Received October 31, 2014 ; revised December 15, 2014 ; accepted December 15, 2014)

#### Abstract

Ga-doped ZnO (GZO) single layer and SiO<sub>2</sub>/GZO bi-layered films were deposited on Polycarbonate(PC) substrate by radio frequency magnetron sputtering. Influence of the structural, electrical, and optical properties of the films was considered. We have considered the influence of electron irradiation energy of 450 and 900 eV on the structural, electrical and optical properties of SiO<sub>2</sub>/GZO thin films. The optical transmittance in a visible wave length region increased with the electron irradiation energy. The electrical resistivity of the films were dependent on the electron's irradiation energy. The SiO<sub>2</sub>/GZO films irradiated at 900 eV were shown the lowest resistivity of  $7.8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ . The film which was irradiated by electron at 900 eV shows 84.3% optical transmittance and also shows lower than contact angle of 58° in this study.

*Key words: GZO, E-beam Irradiation, SiO<sub>2</sub>, Buffer layer, Optical transmittance*

## 1. 서 론

Zinc Oxide(ZnO)는 3.37 eV의 넓은 밴드-갭을 갖는 2-6족 화합물 반도체이다. ZnO에 미량의 갈륨(Ga)을 첨가하면 현재 PDP, LCD등 다양한 표시소자의 투명전극인 Indium Tin Oxide (ITO) 보다 제조비용을 절감할 수 있으며 우수한 전기전도도, 가시광선 투과도의 특성을 나타내는 것으로 보고된다<sup>1,2)</sup>.

Gallium doped ZnO (GZO) 박막은 우수한 화학적 안정성 및 전기, 광학적 특성으로 많은 관심을 받고 있어<sup>3)</sup> RF 마그네트론 스퍼터링<sup>4)</sup> 및 펄스 레이저 증착<sup>5)</sup> 등 다양한 공정기술로 연구되고 있다. 일반적으로 상온에서 마그네트론 스퍼터링으로 증

착된 순수 GZO 박막은 산소가 결핍된 산화물이기 때문에 디스플레이 또는 태양전지의 투명전극으로 활용하기에는 미흡한 전기적, 구조적, 그리고 광학적 특성을 보이며, 이러한 특성을 개선하기 위하여 진공 열처리 등 다양한 후처리 기술이 필수적이다<sup>6)</sup>. 하지만 후처리 공정은 대부분 300°C이상 온도에서 수행하므로 적용할 수 있는 기판의 제한이 있다. 플렉시블 디스플레이 개발을 위해 플라스틱 소재를 이용한 박막 증착 및 후처리 기술이 연구 되고 있으며, 그 중 하나는 전자빔 조사 공정<sup>6)</sup>으로 기존 열처리와 달리 표면에 직접적으로 전자를 가속시켜 처리하는 방법으로 박막의 선택적 열처리가 가능한 친환경 청정기술로 기판의 제약조건이 적은 것이 특징이다.

표시 소자의 박형화, 경량화 및 플렉시블 디스플레이 적용을 위한 Polycarbonate (PC) 기판에 대한

\*Corresponding Author : Byung-chul Cha  
Korea Institute of Industrial Technology (KITECH)  
E-mail : bccha76@kitech.re.kr

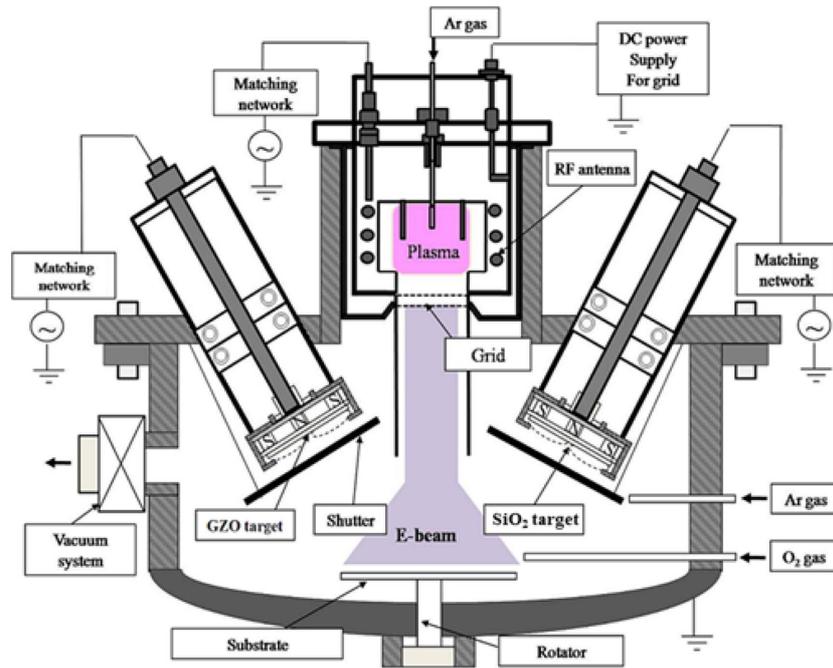


Fig. 1. Schematic of RF magnetron Sputtering and Electron beam System.

GZO 박막에 대한 특성에 대해서는 선행 연구<sup>7)</sup>가 진행되었다. 특히, PC 기판과 GZO 박막 사이에 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 기저층을 삽입함으로써, GZO 박막의 전기적 안정성, 표면조도 및 가시광 투과도가 향상되며 부착성 및 전기적 안정성이 우수하고, 가격이 저렴한 SiO<sub>2</sub> 박막의 적용이 증가하고 있다<sup>8)</sup>.

따라서 본 실험은 PC 기판 위에 투명전극 소재인 SiO<sub>2</sub>/GZO 적층 박막을 RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 형성하였으며 증착 후 전자빔 조사를 통하여 가속 에너지(450 eV, 900 eV)에 따른 SiO<sub>2</sub>/GZO 박막의 전기적, 구조적, 광학적 특성 변화를 고찰 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서는 PC기판 위에 SiO<sub>2</sub>/GZO 적층박막을 형성하기 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하였으며, 2인치의 GZO (ZnO:Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 95 : 5 wt%) 와 순도 99.99%의 SiO<sub>2</sub> 타겟을 사용하였다. PC기판의 크기는 15 × 15 mm로 초음파 세척 후 질소로 건조시킨 다음 챔버에 장입하였다.

챔버의 초기진공도는 5 × 10<sup>-6</sup> Torr로 배기하여 챔버내 잔류가스를 제거한 후 10분동안 플라즈마 세정을 실시하여 증착 전 타겟표면의 오염원을 제거하였다. 처리시편은 PC기판 위에 기저층인 SiO<sub>2</sub> 박막을 5 nm 증착하였고 상부 GZO 박막을 100 nm 증착하여 제작하였다. 전자빔 조사는 PC 기판의 변

형을 주지 않는 범위에서 실시하였고 유도결합플라즈마 안테나에 RF 전력 450 W를 인가하여 아르곤 플라즈마 방전을 유지하며 그리드 전압으로 전자를 가속시켜 전자빔 조사에너지를 조절하였다. 그림 1에 본 연구에서 사용한 장치의 개략도를 나타내었으며, 표 1, 2에 본 연구에서 수행한 증착 조건 및 전자빔 조사 조건을 나타내었다.

SiO<sub>2</sub> 기저층 및 전자빔 조사에 따른 전기적 특성 변화 고찰을 위해 표면저항측정기를 이용하여 면저항을 측정하였으며, Hall effect 측정기(HMS-3000,

Table 1. The deposition conditions of the SiO<sub>2</sub>/GZO thin films

	GZO	SiO <sub>2</sub>
Base pressure (Torr)	5 × 10 <sup>-6</sup>	
Working pressure (Torr)	1 × 10 <sup>-3</sup>	
RF Power (W/cm <sup>2</sup> )	4	5
Gas (SCCM)	Ar 10	
Sputter yield (nm/min)	6.5	0.7

Table 2. Surface treatment conditions of the SiO<sub>2</sub>/GZO thin films

Base pressure (Torr)	6 × 10 <sup>-6</sup>
Working pressure (Torr)	7 × 10 <sup>-4</sup>
RF Power (W)	450
Gas (SCCM)	Ar 10
Grid Voltage (eV)	450, 900
Irradiation time (min)	20

Ecopia)를 사용하여 전하밀도 및 이동도를 측정하였다. 또한 시편의 광학적 특성 분석을 위해 자외선-가시광 분광기(Cary100 Cone, Varian)를 사용하여 측정하였고, 박막 표면의 평균거칠기 변화는 원자간력현미경(XE-100, Park System)으로 측정하였으며 전자빔 조사된 PC 기판의 친수성을 알아보기 위하여 증류수를 이용한 접촉각시험기(PHOENIX300, SEO)으로 표면 접촉각을 측정하였다. 결정구조의 변화는 X-선 회절분석기(X'pert PRO MRD, Philips)로 측정하였으며 Figure of Merit(FOM) 수치를 이용해 SiO<sub>2</sub>/GZO 박막의 전기·광학적 특성을 평가하였다.

### 3. 실험결과

SiO<sub>2</sub>를 기저층으로 사용한 GZO 박막 및 전자빔 조사 에너지에 따른 광학적 특성 변화를 알아보기 위해 자외선-가시광 분광기를 이용하여 가시광 영역에서의 투과율을 측정하였고 그 결과를 그림 2에 나타내었다. PC기판은 93.1%의 투과율을 나타내었고 GZO 단층 박막에 비해 SiO<sub>2</sub>를 기저층으로 사용한 적층 박막은 가시광 영역에서 약 2%투과율이 증가하였다. 일반적으로 광투과율을 향상시키기 위해서는 시편의 반사율을 낮추는 것이 중요한데 SiO<sub>2</sub> 기저층이 도입된 시편의 경우 상부의 GZO 박막과 함께 빛에 대한 간섭현상을 일으켜 기판에 대한 반사율을 낮추어 투과율을 향상시킨 것으로 보인다<sup>8)</sup>. 또한 전자빔이 조사에너지 증가에 따른 증착된 박막의 투과율은 82.0%, 84.3%로 증가하였다. 이는 플라즈마 방전을 이용한 전자빔 조사를 수행하였을 경우 전자의 가속에너지가 열원으로 작용하여 증착된 박막의 재결정과 결정립이 성장하게 된

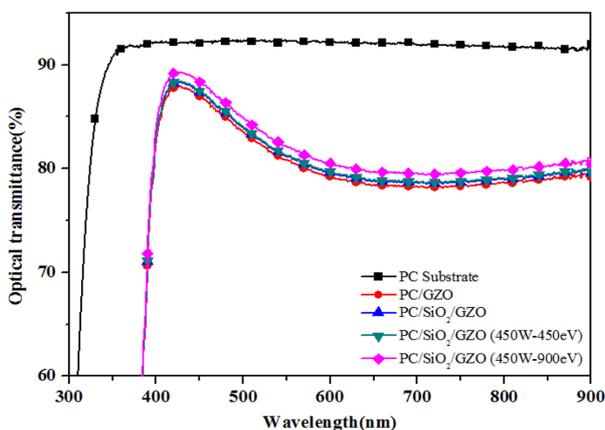


Fig. 2. Optical transmittance of electron irradiated GZO and SiO<sub>2</sub>/GZO films with different electron energy.

다. 이로 인해 결정립의 크기가 증가하고 결정립계는 상대적으로 감소하여 가시광이 SiO<sub>2</sub>/GZO박막을 투과하면서 발생하는 결정립계에서 흡수현상이 줄어들기 때문에 가시광 투과도가 향상되는 것으로 사료된다<sup>9)</sup>.

TCO 박막 재료에서 결정립계는 전기, 광학적 특성에 기여하는 주요인자로서 결정립의 성장은 결정립계의 감소로 광흡수 손실을 줄일 수 있기 때문이다. 그림 3에 GZO 및 SiO<sub>2</sub>/GZO박막의 전자빔 조사에너지에 따른 XRD 패턴을 나타내었다. 단층 GZO 박막에서 ZnO(002) 피크가 검출되었으며, 전자빔 조사 후 에너지가 증가함에 따라 X-선 회절 피크의 반가폭(FWHM)은 감소하고 세기는 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 후처리 온도가 증가할수록 원자간 거리가 줄어들어 박막의 밀도가 증가한다<sup>10)</sup>. Bragg 법칙에 따르면

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \tag{1}$$

식 (1)의 n은 반사지수, λ는 X선의 파장, d는 면간거리, θ는 회절각도를 나타내며 d와 θ는 반비례하므로 회절피크가 우향으로 이동된다<sup>11)</sup>. 본 연구에서도 전자빔 가속에너지가 증가할수록 증착된 박막의 회절피크가 오른쪽 방향으로 이동하였다. 또한 SiO<sub>2</sub>/GZO 적층 박막의 결정립 크기(D)는 ZnO(002) 회절피크의 반가폭을 측정하고 Scherrer 관계식<sup>16)</sup>을 이용하여 계산하였다.

$$D = 0.9 \cdot \lambda / B \cdot \cos\theta \tag{2}$$

식 (2)에서 λ는 X선의 파장, B는 (002) 피크의 반

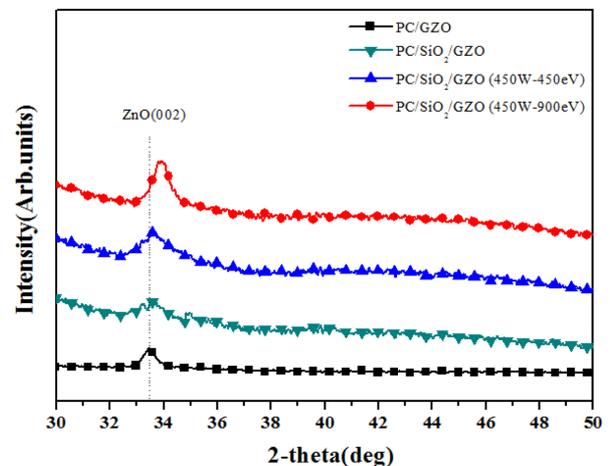


Fig. 3. XRD Pattern of the electron irradiated GZO and SiO<sub>2</sub>/GZO films with different electron energy.

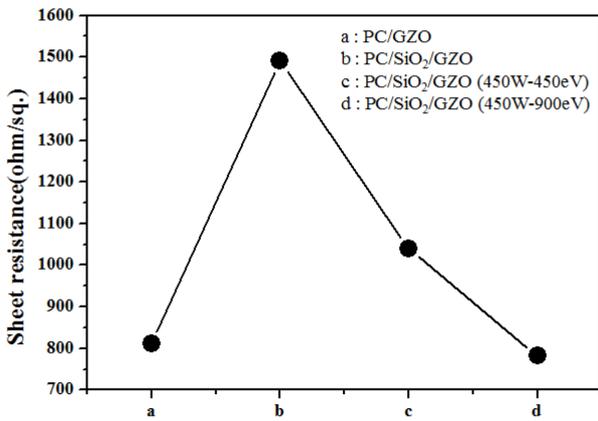


Fig. 4. Sheet resistance of electron irradiated GZO and SiO<sub>2</sub>/GZO films with different electron energy.

가폭이며  $\theta$ 는 Bragg 회절각도를 의미한다. 전자빔 조사 이전의 SiO<sub>2</sub>/GZO 박막의 결정립 크기는 12 nm 이었다 450 W - 900 eV로 전자빔을 조사한 박막의 결정립 크기는 23 nm로 증가하였다.

이러한 결정성의 향상은 전자빔 조사에 의하여 박막표면에 열에너지가 충분히 공급되어 원자의 표면이동으로 재결정화에 의해 결정립 크기가 증가하고 박막의 밀도가 증가하는 것으로 알려져 있다<sup>12)</sup>.

GZO 박막의 전기적 특성변화를 알아보기 위하여 4점식 표면저항측정기를 이용하여 면저항을 측정하였다. 그림 4와 같이 SiO<sub>2</sub> 기저층이 도입됨에 따라 면저항이 증가 하였다. 이러한 원인을 알아보기 위해 Hall effect 측정기를 이용하여 이동도 및 전하 밀도를 측정하였다. 표 3에 나타난 것과 같이 SiO<sub>2</sub> 기저층을 도입하지 않았을 때 보다 전하밀도가 상대적으로 크게 낮아졌는데, SiO<sub>2</sub> 기저층에 의해 탈가스 또는 탄소원자의 GZO 박막 내부로 유입 및 확산을 저지하여 전하밀도가 상대적으로 감소한 것으로 사료된다<sup>8)</sup>.

또한 전자빔 조사에너지에 따른 SiO<sub>2</sub>/GZO박막의 전기적특성은 전자빔 조사 이전 박막에서는  $1.5 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 이었으나 900 eV 전자빔 조사 후  $7.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 감소하는 결과를 보였다. 이는 결정립계가 감소하고 결정립이 성장하여 전기전도도가 향상되는 것으로 사료된다<sup>12)</sup>.

투명전극의 거친 표면은 비저항 증가와 가시광

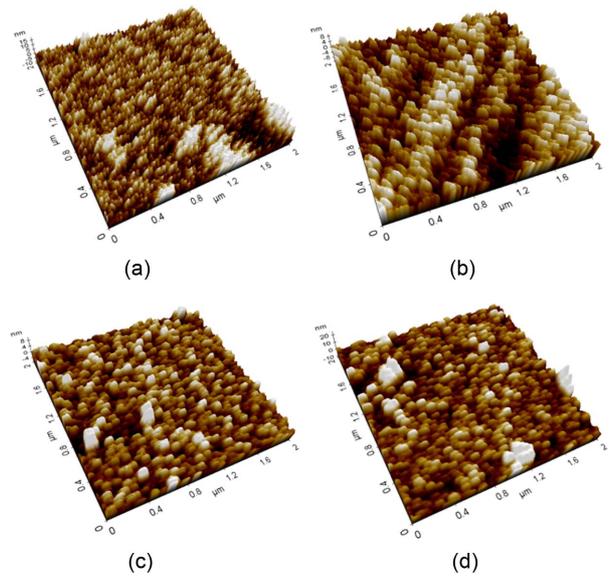


Fig. 5. AFM image of  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  region of the GZO and SiO<sub>2</sub>/GZO films irradiated with different electron energy. (a) PC/GZO, RMS : 3.1 nm (b) PC/SiO<sub>2</sub>/GZO, RMS: 2.8 nm (c) Electron energy 450 eV, RMS: 2.2 nm (d) Electron energy 900 eV, RMS: 1.2 nm.

투과도 감소의 원인이 되므로 표면거칠기는 박막의 투명전극 소재 적용에 중요한 부분이다. SiO<sub>2</sub> 기저층이 도입된 GZO 박막의 구조적 특성을 알아보기 위하여 AFM 분석을 통한 평균거칠기를 측정하였다. 그림 5에 나타난 바와 같이 SiO<sub>2</sub> 기저층이 도입된 GZO 박막은 2.9 nm로 단일 GZO 박막에 비해 낮게 나타났다. 또한 전자빔 조사를 수행한 시편에서는 최대 900 eV에서 1.2 nm까지 감소하여 평탄한 박막을 얻을 수 있었다. 이는 전자빔 가속에너지가 표면의 전자 충돌에 의한 식각 현상에 의해 박막의 평균거칠기가 낮은 값을 보인다<sup>13)</sup>.

그림 6에 전자빔 조사에너지에 따른 SiO<sub>2</sub>/GZO박막의 접촉각 변화를 나타내었다. 일반적으로 접촉각 측정은 표면에너지의 변화를 정밀하게 측정할 수 있고 짧은 시간에 원하는 정보를 재현성을 갖고 얻어낼 수 있는 특징이 있어 접착성, 유기박막 및 고분자 물질 표면의 화학적 규명에 적합한 분석이다. 전자빔 조사를 이용하여 카르보닐(-C=O), 알데히드(-CHO) 등의 극성작용기를 형성시키고 이러

Table 3. Effect of SiO<sub>2</sub> buffer layer and electron irradiated energy on the electrical properties of GZO film

	Carrier density ( $10^{20} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	Mobility ( $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$ )	Resistivity ( $10^{-2} \cdot \Omega \cdot \text{cm}$ )
PC/GZO	4.54	1.69	8.11
PC/SiO <sub>2</sub> /GZO	2.87	1.48	14.92
PC/SiO <sub>2</sub> /GZO(450 W-450 eV)	3.00	2.00	10.41
PC/SiO <sub>2</sub> /GZO(450 W-900 eV)	3.27	2.45	7.78

Table 4. Variation of FOM as a function of electron irradiation energy

	Sheet resistance ( $\Omega/\text{sq.}$ )	Transmittance (%)	FOM ( $10^{-4} \cdot \Omega^{-1}$ )
PC/GZO	811	79.1	1.17
PC/SiO <sub>2</sub> /GZO	1492	80.9	0.82
PC/SiO <sub>2</sub> /GZO(450W-450eV)	1040	82.0	1.32
PC/SiO <sub>2</sub> /GZO(450W-900eV)	782	84.3	2.24

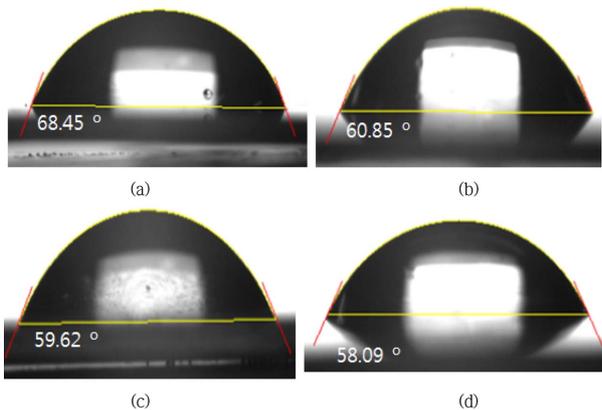


Fig. 6. Contact angle image of GZO and SiO<sub>2</sub>/GZO films irradiated with different electron energy. (a) PC/GZO (b) PC/SiO<sub>2</sub>/GZO (c) Electron energy 450 eV (d) Electron energy 900 eV.

한 극성 작용기는 친수성으로서 기판의 표면에너지를 증가시킨다고 보고된다<sup>14)</sup>.

본 연구에서도 전자빔 조사 이전의 SiO<sub>2</sub>/GZO 박막에서는 69°의 접촉각을 나타내었으나 전자빔 조사 후 점차 감소하여 60°, 58°로 가속에너지에 반비례하여 감소하였다. 이는 SiO<sub>2</sub> 기저층 도입에 따라 박막 내부의 이동도 및 광투과도 향상에 중요한 인자인 결정립계 감소에 의한 것으로 유추 할 수 있으며 친수성 박막이 형성됨을 알 수 있었다.

표 4는 전자빔 조사에너지에 따른 박막의 면저항과 평균 가시광 투과도, 그리고 Figure of Merit (FOM)비교 결과이다. FOM 수치는 투명전극 소재의 전기광학적 물성을 비교할 수 있는 척도로서 관련 수식은 다음과 같다.

$$\text{Figure of Merit (FOM)} = T^{10}/R_{sh} \quad (3)$$

식 (3)에서 T는 가시광 영역에서 투과도이며, R<sub>sh</sub>는 박막의 면저항이다. 투명전도막의 특성은 가시광 투과율과 전기전도도에 민감하게 의존하지만, 일반적으로 투과율과 면저항은 서로 반비례 되는 관계를 갖기 때문에 적절한 가시광 투과도와 면저항의 선택적인 제어가 필요하다<sup>15)</sup>.

본 연구에서 기저층 도입 후 박막의 FOM 수치

는 다소 감소 하였으나, 900 eV 전자빔 에너지로 조사한 이후 FOM 수치는  $2.24 \times 10^{-4} \cdot \Omega^{-1}$ 로 기존 GZO박막 및 전자빔 조사를 하지 않은 박막에 비해 증가하여 박막의 전기·광학적 특성이 향상되었다. 이 결과로부터 증착 후 전자빔 조사에너지와 박막의 전기전도도, 가시광 투과도는 비례 관계에 있으며, 박막의 결정화 및 성장에 있어서 효과적인 공정임을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 PC 기판위에 각각 5, 100 nm 두께의 SiO<sub>2</sub>/GZO 적층 박막을 증착하고 전자빔 조사에너지에 따른 광학적 및 전기적 특성변화를 측정하였다.

전자빔 조사에너지가 450 W - 900 eV 조건에서 우수한 투과도 및 전기전도도를 갖는 박막이 증착되었으며 전자빔 조사에너지의 증가에 따라 박막의 표면거칠기는 감소하고 친수성의 특성이 부여됨을 확인하였다. 이는 300°C 이상 온도에서 처리가 불가능한 폴리머 기판의 후처리 공정을 가능하게 하여 기판의 제약이 없었고 효과적인 박막의 특성 개선에 전자빔조사가 적합한 공정임을 알 수 있었다. 또한 표면처리 전에는 접촉각이 약 69°이었으나 전자빔 조사 후 58°로 감소하였고, FOM 수치 비교 결과 전자빔 조사 후 SiO<sub>2</sub>/GZO 박막에서 높은 전기, 광학적 물성을 나타내었다.

## 후 기

이 논문은 2014년 산업통상자원부의 재원으로 첨단하이브리드 가공기술 고도화 및 실용화 사업 지원을 받아 수행된 연구임 (M0000529).

## References

1. S. H. Oh, S. W. Kang, G. H. Lee, W. S. Jung, P. K. Song, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 45 (2012) 3.
2. S. E. Park, S. H. Park, Lue jie and P. K. Song, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 41 (2008) 4.

3. K. T. R. Reddy, and R. W. Miles, *J. Cryst. Growth*, 210 (2000) 516.
4. Daeil Kim, *Vacuum*. 81 (2006) 279.
5. M. Yoshino, W. Wenas, and K. Akahas, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (1993) 726.
6. Y. Kim, S. Heo, H. Lee, Y. Lee, I. Kim, M. Kang, D. Choi, B. Lee, M. Kim, and D. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, 258 (2012) 3903.
7. S. H Kim, S. K Kim, S. Y Kim, S. B Heo, D. H Choi, D. I Son, D. Kim, *J. Kor. Soc. Heat Treat.*, 26 (2013) 288.
8. J. Y Kang, D. W Kim, K. I. Jo, B. I. Woo, H. J. Yun, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* 42 (2009) 1.
9. S. Heo, Y. Lee, M. Lee, Y. Kim, Y. Kong, D. Kim, *J. Kor. Soc. Heat Treat.*, 24 (2011) 338.
10. S. Park, W. Lim, C. Lee, *J. Natur. Sci.*, 18 (1999) 31.
11. B. Kim, E. Kim, Y. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 43 (2006) 532.
12. Y. J. Lee, H. M. Lee, S. B. Heo, Y. S. Kim, J. H. Chae, Daeil Kim, *J. Kor. Soc. Heat.*, 24 (2011) 307.
13. A. Okada, Y. Uno, J. A. McGeough, K. Fujiwata, K. Doi, K. Uemura, S. Sano, *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 57 (2008) 223.
14. K. S. Bae, J. Eom, I. S. Lee, S. Kim, Y. Ko, D. W. Kim, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* 37 (2004) 5.
15. G. Haacke, *J. Appl. Phys.*, 47 (1976) 4086.
16. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffractions*, Addition-Wesley, Reading, MA, (1978) 102.