

**PET 기판 위에 증착된 ZnO:Al 투명 전도막의 전기적 특성에 미치는 바이어스전압의 효과**

**박병욱**, Darma Jessie, 성열문, 곽동주  
 경성대학교 전기전자공학과

**Effective of bias voltage as electrical property of ZnO:Al transparent conducting films on polyethylen terephthalate substrate**

Byung-Wook Park, Jessie Darma, Youl-Moon Sung, Dong-Joo Kwak  
 Department of Electrical and Electronic Engineering, Kyungsu University

**Abstract** - Aluminium doped zinc oxide (ZnO:Al) thin film has emerged as one of the most promising transparent conducting electrode in flat panel displays(FPD) and in photovoltaic devices since it is inexpensive, mechanically stable, and highly resistant to deoxidation.

In this paper ZnO:Al thin film was deposited on the polyethylene terephthalate(PET) substrate by the capacitively coupled r.f. magnetron sputtering method. Wide ranges of bias voltage, -30V~45V, was applied to the growing films as an additional energy instead of substrate heating, and the effect of positive and negative bias on the film structure and electrical properties of ZnO:Al films was studied and discussed. The results showed that a bias applied to the substrate during sputtering contributed to the improvement of electrical properties of the film by attracting ions and electrons in the plasma to bombard the growing films. These bombardments provided additional energy to the growing ZnO film on the substrate, resulting in significant variations in film structure and electrical properties. The film deposited on the PET substrate at r. f. discharge power of 200 W showed the minimum resistivity of about  $2.4 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$  and a transmittance of about 87%.

**1. 서 론**

최근 염료감응형 태양전지(Dye-Sensitized Solar Cell:DSSC)에 대한 연구의 확대와 유비쿼터스 시대의 개막과 함께 많은 정보통신 기기의 플렉시블(flexible)화가 진행되고 있는 가운데 PET 및 PI와 같은 플렉시블한 유기물 기판 위에 투명전도막을 증착하는 연구가 활발히 진행되고 있다.[1,2]. 이 경우 유기물 기판의 낮은 내열성으로 인하여 기판 온도를 가할 수 없어, 증착률이 낮아지고 결정의 성장이 저해되어 우수한 전기·광학적 특성을 얻기가 어렵다.

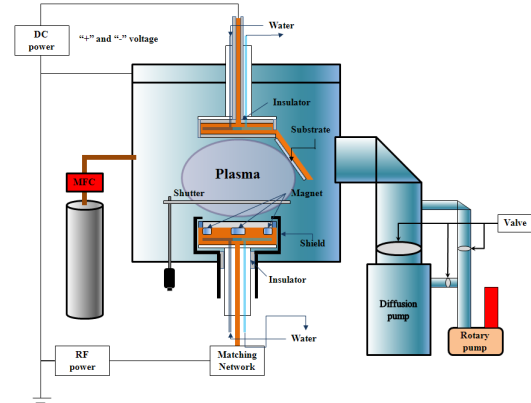
특히 벌크상에서 화학양론적 구조를 가진 ZnO의 경우, 이를 박막화 하는 과정에서 기판 가열 및 Al과 같은 불순물 첨가에 의해 전기전도성이 크게 향상되며, 유리 기판의 경우 약 400°C 정도의 기판 가열이 필요함을 알 수 있었다.[3]

이에, 본 연구에서는 PET(polyethylene terephthalate)기판위에 ZnO:Al 투명전도막을 r.f. 스퍼터법에 의해 증착하였으며 증착시 기판가열을 대신할 부가적인 에너지원으로써 바이어스 전압을 인가하였다. 즉, 인가된 정·부 바이어스 전압은 플라즈마 중의 전자 및 이온을 성장중인 박막에 충돌시켜 에너지를 전달하게 되며, 바이어스 전압이 증착률 및 전기·광학적 특성에 미치는 영향을 상세히 고찰하였다.

**2. 본 론**

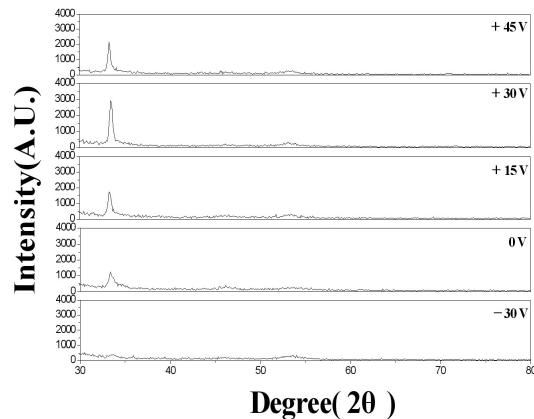
**2.1 실험 방법**

그림 1은 실험장치의 개략도를 나타내고 있다. 진공조는 SUS304로 직경 270 mm, 높이 450 mm의 직원통의 형태이며, 방전 중 진공조 내의 온도 상승을 억제하기 위하여 진공조를 수냉 하였다. 진공조는 로터리 펌프(Rotary Pump)와 유확산 펌프(Oil Diffusion Pump)를 사용하여 초진공을 약  $1 \times 10^{-6}$  torr까지 배기한 후, Mass Flow Controller(MFC)로 아르곤가스를 주입하여 원하는 압력을 조절하였다. 동작 가스로는 순도 99.999%의 아르곤 가스를 사용하였으며, 동작압력은 예비 실험 결과에 따라 5 mtorr에서 가장 좋은 제척 저항률을 기록하여 동작 압력을 5 mTorr로 고정 시켜 실험을 하였으며 박막 성막 시 가스 주입량은 20 sccm으로 고정 시켰다. 전극의 구조는 평판형 마그네트론 방식이며,

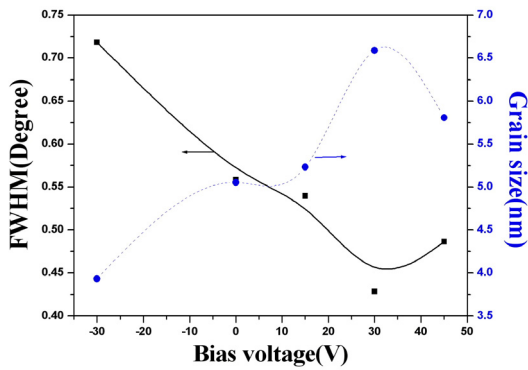


**<Fig. 1> 실험장치의 개략도**

타겟(target)은 직경 3인치의 원형 전극을 사용하였다. 접지측 전극은 타겟과 수평 접지전극을 기준으로 하는 일직선상에서 25°각도로 접지극을 설치하여 사용하였다. 글로우 방전 및 박막 제작 실험을 위해 사용된 ZnO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 타겟은 순도 99.9%의 Super Conductor Materials사 제품으로 직경 3인치, 두께 1/4인치, ZnO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 98:2wt%로 제작되었다. 기판으로는 두께 250 μm의 PET(polyethylene terephthalate)를 2-propanol, 증류수 순서로 각각 10분씩 초음파 세척을 한 후 질소로 건조하여 사용하였다. 전원은 RF(13.56 Mhz) 전원을 사용하였으며, 원하는 압력 상태에서 정합기(Matching box)를 통해 전력을 공급하였다. 전극간격은 50mm 고정시켜 두고 실험하였으며, 전력은 200W로 고정시켜 인가하였으며 30min동안 증착하였다. 또한, 제작된 ZnO:Al 박막은 alpha-step(DEKTAK 3030)을 사용하여 증착 조건에 따른 ZnO:Al 박막의 두께 및 증착률을 조사하였으며, X-ray diffractometer (Rigaku Co., D/max 2100H, Japan)를 이용하여 박막의 결정성 및 결정방향을 조사하기 위하여 30°~80° 범위의 회절각(2θ)에서 X선 회절 분석을 하였고, 광투과도는 UV spectrophotometer(Hitachi Co. U-3000, Japan)를 사용하여 측정하였으며, 면저항 측정은 4-point probe (CMT-ST1000)를 사용하여 측정하였다.



**<Fig. 2> XRD spectra of ZnO:Al film as a function of bias voltage**

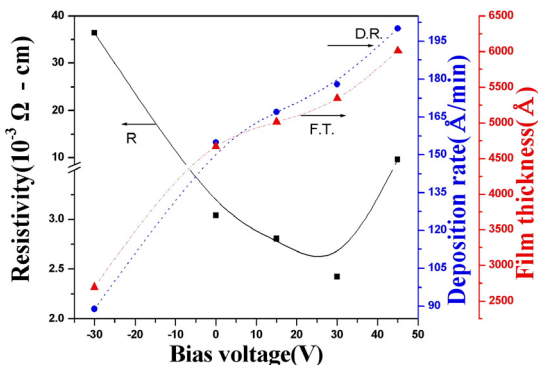


**<Fig. 3> Half-width of X-ray diffraction peak (FWHM) and grain size as a function of bias voltage**

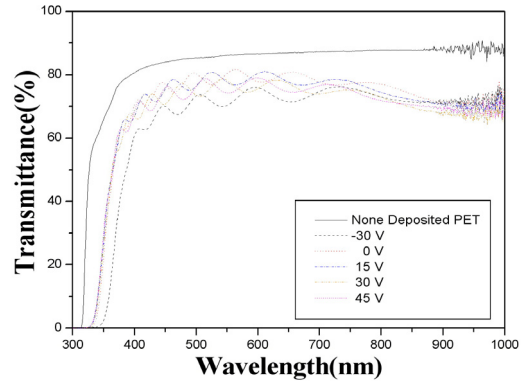
**2.2 실험결과 및 고찰**

그림 2는 바이어스 인가전압에 따른 X선 회절 분석의 결과를 나타내었다. 그림에서 보듯이 정(+)바이어스 인가전압에 상관없이 (002)면의 우선 배향성을 보여주며, (002)회절피크에서 2θ값은 standard ZnO crystal(34.45°)에 근접한 33.55°를 나타내었다. XRD특성에 미치는 Bias 전압의 영향에 대해서는 positive bias 전압이 증가함에 따라 회절 강도는 크게 증가하다, +30 V에서 최대치에 도달한 후 다시 감소하였다. 이는 정(+)바이어스 전압은 기관으로 전자의 유입을 증가시키며, 특히 본 실험의 경우 30V의 바이어스 전압에서 전자가 가장 활발히 유입되어 기관을 가열시키거나 기관에 부가적인 에너지를 공급함으로써 결정성장을 촉진시키는 것으로 사료되며, 결정성장이 촉진된 결과 c축배향성이 양호해 짐을 알 수 있다. 그러나 negative bias 전압의 효과는 인정되지 않았다. 한편, XRD분석을 토대로 하여 Scherrer의 식<sup>[3]</sup>을 이용하여 결정립의 크기를 구한 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 보면 +30 V 바이어스 전압에서 약 6.5 nm정도로, 바이어스 인가 전의 약 5 nm에 비하여 결정성장이 양호한 것으로 나타났다. 하지만 +45 V에서 회절 피크가 감소한 것은 지나치게 과도한 정 바이어스로 인하여 많은 양의 전자에너지의 유입으로 인하여 증착된 입자의 재스퍼터 현상에 기인한 것으로 사료된다.

일반적으로 정바이어스 전압조건하에서 기관에 충돌하는 주된 입자는 저속 및 고속 전자로써 박막 성장에 부가적인 에너지원으로 작용할 뿐 증착물에 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다.<sup>[4]</sup> 그림 4는 바이어스 전압에 따른 ZnO:Al 박막의 증착률, 비저항 및 박막의 두께를 나타낸다. 그림에서 보듯이 바이어스 전압에 따른 박막의 증착률을 살펴보면 바이어스 인가 전압이 부에서 정으로 전압조건이 바뀔때 따라 증착률 또한 89 Å/min에서 200 Å/min로 증가하는 것을 볼 수 있다. 그리고 +30 V에서  $2.4 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 의 비저항을 보이고, 보다 높은 전압에서는 비저항이 증가함을 알 수 있다. 이것은 그림 2와 그림 4의 증착률에서 알 수 있듯이 정바이어스 조건하에서 저항특성 개선의 주요원인은 전자충돌에 의한 결정성장에 기인한 것으로 보인다. 이러한 정바이어스 증가에 따라 증가하는 증착률은, 앞으로 보다 많은 분석이 요구되지만, 정바이어스 전압으로 인하여 PET표면에 전자의 유입이 활성화되고,



**<Fig. 4> Effect of substrate bias voltage on the deposition rate, resistivity and film thickness of ZnO:Al film.**



**<Fig. 5> Optical transmittance as a function of bias voltage**

전자의 충돌로 인하여 PET는 화학적으로 분리와 재결합을 반복하게 되어 표면의 개질이 변화되며<sup>[5]</sup>, 이러한 표면개질의 변화가 증착물의 상층에 영향을 끼치게 되는 것이라 사료된다. 그리고 부바이어스가 인가되었을 때에는 그림 2에서의 XRD 스펙트럼의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 (002)면의 성장이 나타나지 않았으며 또한 그림 4에서와 같이 전기저항률 또한 크게 증가하는 결과를 나타내었다. 이러한 비저항의 증가는 박막 내에 정이온이 매몰될 가능성이 증가하여 박막의 특성이 나빠지는 것으로 사료된다.<sup>[6]</sup>

그림 5에 바이어스 전압에 따른 광투과도 스펙트럼을 나타내었다. 그림으로부터 파장에 따른 투과율은 380~780 nm의 가시광선 영역에서 증착되지 않은 PET 기관을 기준으로 비저항이 가장 낮은 +30 V의 바이어스 전압에서 평균투과율은 87%였다.

**3. 결 론**

본 연구는 웨어러블 TV, 컴퓨터와 그 밖의 플렉시블 유비쿼터스 디바이스 및 플렉시블 열로감응형 태양전지의 고성능 ZnO:Al 투명전도막의 특성개선을 위하여 바이어스 전압에 따른 ZnO:Al 박막의 특성 연구를 하였다. ZnO:Al 박막의 결정성장은 +30 V에서 (002)배향면의 우수한 성장을 보였으며, 바이어스 전압에 의해 한층 개선된 저항특성이 개선되었음을 알 수 있었다. 한편 +45 V의 바이어스 전압에서 200 Å/min로 가장 높은 증착률을 보였다. 이러한 저항특성의 개선과 증착률의 증가는 전자충격의에 의해 저항 특성이 개선되고 박막의 결정립 크기가 개선되었기 때문인 것으로 보인다. 가장 우수한 저항특성은 30V의 정바이어스에서 나타났으며,  $2.4 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 의 낮은 저항률과 87%의 우수한 광 투과율을 보였다.

**[참 고 문 헌]**

[1] A.N. Banerjee, et. al., Thin SAolid Film, 496, 112-116, 2006  
 [2] E. Fortunato, Surface and Coatings Technology 151-152, 247-251, 2002  
 [3] 이시무, “투명전도막” 세라미스트, 6권, 3호, 2003년  
 [4] Kang-II Park, et. al., Journal of the Korea Institute and Electronic Material Engineers, Vol 17, No 7, p738-746, 2004  
 [5] Sylvain Massey, et. al., Radiation Physics and Chemistry, 77, 889-897, 2008  
 [6] Kang-II Park, et. al., Proceeding of 2003 Spring Conference of KIEEME, p95, 2003