creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:48009-200000225183

공학박사 학위논문

$ZnO/Ag/SnO_2$ 투광성 전기전도막의 효율 극대화 및 전자빔 표면개질에 관한 연구

Optimization of the optical and electrical properties of $ZnO/Ag/SnO_2$ tri-layered film by Electron-beam irradiation

울 산 대 학 교 대 학 원
첨 단 소 재 공 학 부
김 유 성

$ZnO/Ag/SnO_2$ 투광성 전기전도막의 효율 극대화 및 전자빔 표면개질에 관한 연구

지도교수 김 대 일

이 논문을 공학박사학위 논문으로 제출함

2019년 5월

울 산 대 학 교 대 학 원
첨 단 소 재 공 학 부
김 유 성

김유성의 공학박사학위 논문을 인준함

심사위원장 양 홍 근 (인)

심사위원 김 대 일 (인)

심사위원 공 영 민 (인)

심사위원 차 병 철 (인)

심사위원 김 판 겸 (인)

울 산 대 학 교 대 학 원

2019 년 5 월

국문 요약

현재 디스플레이 산업에서 투광성 전기전도막으로 가장 널리 응용되며 사용되는 소재는 미량의 Sn이 첨가된 In_2O_3(Indium Tin Oxide ; ITO)이다. 하지만 희소금속인 인듐(Indium)의 한정적 자원으로 인해 재료비용의 상승, 수급의 불안정, 유연성의 부족으로 새로운 대체재료에 대한 연구가 활발히 진행중이다. 특히 200℃이상 열처리 공정이 필수적인 점은 차세대 플렉시블 디스플레이에 적용하기에는 한계가 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 제시된 Oxide/Metal/Oxide(OMO) 구조의 투명전극은 중간 금속층으로 인한 높은 전자밀도와 상, 하부 산화물층의 반사방지막 역할에 의한 높은 가시광 투과율이 확보되어 기존 ITO 전극과 유사한 전기광학적 특성을 보이고 있다.

따라서 본 연구에서는 OMO 적층구조의 박막재료로 상온에서 높은 결정성을 갖는 ZnO 하부층, 비저항이 낮은 Silver(Ag) 중간층, 넓은 광학적 밴드갭과 화학적으로 안정하며 기계적 특성이 우수한 SnO_2 상부층을 선정하여 Indium Free ZnO/Ag/SnO_2 적층박막을 별도의 열처리 공정 없이 상온에서 제작하여 적층구조에 따른 전기광학적 특성 평가와 전자빔을 이용한 표면개질을 통한 전기광학적 특성 최적화 방안을 고찰하였다.

OMO 적층박막의 두께를 110 nm로 유지하고 ZnO 박막과 SnO_2 박막의 두께를 조절하여 층간 Ag 금속층 위치에 따른 전기광학적 특성을 측정한 결과, ZnO 50 nm /Ag 10 nm /SnO_2 10 nm의 적층구조 박막에서 상대적으로 높은 평균 가시광 투과율(80.8 %)과 우수한 전기광학적 완성도(Figure of Merit ; FoM)가 측정 되었다.

상층막(SnO_2)과 하층막(ZnO)의 두께를 50 nm로 유지하고 층간 Ag 금속층의 두께 변화에 따른 전기광학적 특성 연구에서는 금속층의 두께가 증가할수록 면저항은 69에서 2.2 Ω/□으로 향상되었으나 평균 가시광 투과율이 Ag층의 두께가 10 nm 일때 가장 높으며, 그 외의 경우에는 투과율이 감소하였다.

상온에서 제작되어진 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막은 중간 Ag 금속층이 다결정구조로 성장하기 시작하는 10 nm 일때와 상, 하부층의 반사방지 특성이 최대가 되는 50 nm일 때 평균 가시광 투과율 80.8 %, 면저항 11 Ω/□으로 FoM 값이 1.08 X 10^{-2} Ω^{-1} 으로 가장 우수한 전기광학적 특성을 갖는 것으로 확인되었다.

실온 증착후 ZnO/Ag/SnO_2 (50/10/50 nm) 적층박막의 전기광학적 특성을 최적화 시키기 위해 2분간 전자빔을 조사하였다. 300, 600, 900 eV으로 전자빔 조사에너지가 증가할수록 상온에서 결정성을 보이는 ZnO(002), Ag(111) 회절패턴의 강도(Intensity)가 더욱 커지며 결정립 크기도 증가하였다. 특히 전자빔 조사에너지 900 eV 조건에서는 SnO_2(211) 면이 새로이 생성이 되며 높은 결정성을 보였다. 또한 조

사에너지에 의해 표면이 평탄화되어 평균 표면거칠기(Root Mean Square ; RMS)가 2.2 에서 1.3 nm 로 크게 감소하였다. 적층박막의 결정성 향상과 표면거칠기 감소로 인해 평균 가시광 투과율은 80.1 에서 83.6 %로 향상되었으며 면저항은 11 에서 4.32 Ω/□으로 향상되었다.

전기광학적 특성을 종합적으로 평가해보면 전자빔을 이용한 표면개질 전 박막의 FoM 값은 1.08 x 10^{-2} Ω^{-1}이었으며 조사에너지 900 eV에서 2분간 표면개질 후 3.86 x 10^{-2} Ω^{-1}으로 약 3.6배 향상되었다. 따라서 전자빔 조사를 통한 ZAS 박막의 표면개질은 결정성 향상과, 표면거칠기 감소, 전기광학적 특성 향상이라는 장점을 주어 효율이 우수한 표면개질 공정임을 확인하였다.

최근 플라스틱 기판을 이용한 Flexible 디스플레이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 따라서 PET(Poly(Ethylene-Terephthalate)) 필름의 젖음성 특성을 향상시키기 위해 300, 500, 700 eV의 조사에너지로 10초간 전자빔 표면개질을 실시하고 앞서 최적화 되어진 ZAS 박막을 증착하여 굽힘시험을 실시하였다.

PET 필름을 전자빔으로 표면개질을 하게되면 극성 작용기에 해당되는 C=O, C-O 결합의 밀도가 상승하며 특히 300 eV의 에너지로 조사했을 때 가장 큰 증가를 보였다. 3차 증류수를 이용한 접촉각 측정 시, 49.8°(전자빔 조사 전, 74.3°)으로 감소하여 젖음성이 향상되었으며, 전자빔 조사에너지가 증가할수록 극성 작용기의 밀도가 감소하여 접촉각이 49.8, 52.6, 53.6°으로 증가하였다. 또한 300 ~ 400 nm 파장 영역에서의 흡수선은 미세하게 장파장 쪽으로 이동하며 탄소 cluster가 증가하는 경향을 보이나 증가폭은 크지 않으며 기존의 PET 필름의 평균 가시광 투과율(88.9 %)은 전자빔 표면개질 이후에도 유지되고 있음을 확인하였다. 표면거칠기는 조사에너지가 증가할수록 평탄화 되어 Rpv(Peak to Valley) 거칠기가 3.6 에서 2.6 nm로 감소하였다.

전자빔 표면개질된 PET 필름에 ZAS 박막을 증착하면 PET 필름의 화학구조 변화에 의해 ZAS 박막의 전하밀도가 1.2 X 10^{22} cm^{-3}에서 최대 2.33 X 10^{22} cm^{-3}으로 증가되었으며 면저항은 7.8 에서 4.5 Ω/□ 으로 향상되었다. 전기광학적 특성을 FoM을 이용하여 평가해 보면 전자빔 조사 전 1.4 X 10^{-2} Ω^{-1}에서 전자빔 조사에너지가 700 eV로 증가할수록 2.2 X 10^{-2} Ω^{-1}으로 향상 되었다.

전자빔 300 eV의 조사에너지로 표면개질된 PET 필름의 ZAS 박막이 Bending Radius가 약 9.5 mm에서 저항변화가 시작되고 저항변화율이 가장 작으며 굽힘에 대해 가장 우수한 특성을 나타내었다. 조사에너지가 증가함에 따라 ZAS 박막의 저항변화가 일어나는 Bending Radius는 10.7, 12.7 mm으로 증가하였으며 저항변화율도 증가하였다. 따라서 전자빔을 이용한 PET 필름의 표면개질은 10초의 짧은 공정시간 동안 표면의 화학구조를 변화시킴으로서 젖음성, 굽힘저항 특성을 향상시켜

ZAS 투명전극의 유연성이 제고됨을 확인하였다.

List of figures

그림 1-1. 디스플레이의 변화
그림 1-2. 차세대 디스플레이 발전 트렌드
그림 2-1. ZnO 결정구조(Wurtzite 구조)
그림 2-2. ZnO박막 내부의 결함준위
그림 2-3. ZnO박막의 광학적 에너지밴드갭 변화
그림 2-4. SnO_2의 결정구조
그림 2-5. 전형적인 산화막의 투과율(Transmittance, T), 반사율(Reflectance, R), 흡수율(Absorption, A)
그림 2-6. Sputtering 과정에서 발생하는 현상
그림 2-7. 기본적인 2극 직류 스퍼터링 장치(DC Diode Sputter) 모식도
그림 2-8. 교류 마그네트론 스퍼터링 장치 구조도 (RF Magnetron Sputtering)
그림 2-9. Kaufman Type 전자빔 소스의 가속장치 모식도
그림 3-1. RF/DC 마그네트론 스퍼터 장치 모식도
그림 3-2. Glass기판에 증착된 ZnO, SnO_2 단층박막과 Ag 위치변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 다층박막의 XRD 회절패턴
그림 3-3. ZnO, SnO_2 단층박막과 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 AFM image
그림 3-4. ZnO, SnO2 단층박막과 Ag 위치에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 가시광 평균 투과율
그림 3-5. Ag 위치에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 가시광 평균 투과율과 평균 반사율
그림 3-6. Ag 위치에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기적 특성 변화
그림 3-7. Ag 위치에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기광학적 특성 변화
그림 3-8. Glass기판에 증착된 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 Ag 두께에 따른 XRD 회절 패턴
그림 3-9. Ag 박막 두께증가에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 AFM image
그림 3-10. Ag 박막 두께증가에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 가시광 평균 투과율
그림 3-11. Ag 박막 두께증가에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기적 특성 변화
그림 3-12. Ag 두께 변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기광학적 특성 변화
그림 4-1. 실험 장비 모식도
그림 4-2. 전자빔 조사에너지에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 XRD 회절패턴
그림 4-3. 전자빔 조사에너지에 따른 ZAS 적층박막의 AFM Image

그림 4-4. 전자빔 조사에너지에 따른 ZAS 적층박막의 가시광 투과율
그림 4-4. 전자빔 조사에너지에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기적 특성 변화
그림 4-5. 전자빔 조사에너지에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기광학적 특성 변화
그림 5-1. (a) PET(Poly(Ethylene-terephthalate)) 분자 구조
(b) PET의 terephthalte group과 ethylene group
(c) PET의 ester group
그림 5-2. 실험 장비 모식도
그림 5-3. PET 필름의 적외선 투과율(ATR FT-IR)
그림 5-4. (a). 전자빔 조사에 따른 PET 필름의 적외선 투과율 변화
(b) C=C, 1713 cm^{-1},
(c) C-O, 1242 cm^{-1},
(d) C-O, 1120 cm^{-1}, 1098 cm^{-1}
그림 5-5. 전자빔 조사에너지에 따른 PET 필름 표면의 AFM image
(a) Non-Irradiation (b) 300 eV (c) 500 eV (d) 700 eV
그림 5-6. 전자빔 조사에너지에 따른 PET 필름의 가시광 흡수율
그림 5-7. 전자빔 조사에너지에 따른 PET 필름의 광학 밴드갭
그림 5-8. PET 기판의 전자빔 조사에너지에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 가시광 투과율
그림 5-9. PET 기판의 전자빔 조사에너지에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기적 특성 변화
그림 5-10. PET 기판의 전자빔 조사에너지에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기광학적 특성 변화
그림 5-11. PET 기판의 전자빔 조사에너지에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 굽힘저항 변화
그림 5-12. 굽힘반경에 따른 필름 상태

List of tables

표 1-1. 다양한 투광성 전도박막
표 2-2. ZnO 단결정의 물리적 성질
표 2-3. SnO_2 물성표
표 3-1. ZnO, Ag, SnO_2 박막의 증착 조건
표 3-2. ZnO/Ag/SnO_2 적층박막중 Ag 위치에 따른 박막의 구성
표 3-3. ZnO/Ag/SnO_2 적층박막중 Ag 두께에 따른 박막의 구성
표 3-4. ZnO 단층박막과 ZnO/Ag/SnO_2 다층박막의 ZnO 결정립 크기 비교
표 3-5. ZnO, SnO_2 단층박막과 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 표면거칠기(Rms)
표 3-6. Ag 위치 변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 가시광 평균 투과율과 평균 반사율
표 3-7. ZnO, SnO_2 단층막과 Ag 위치에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기적 특성
표 3-8. ZnO, SnO_2 단층박막과 Ag 위치에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 FoM 비교
표 3-9. ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 Ag(111) 결정립 크기 비교
표 3-10. Ag 박막의 두께 증가에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 표면거칠기
표 3-11. Ag 박막의 두께 증가에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기적 특성 변화
표 3-12. ZnO, SnO_2 단층박막과 Ag 두께변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 FoM 비교
표 4-1. 표면처리 기술의 분류
표 4-2. 저온 결정화 방법의 종류와 특성 비교
표 4-3. ZnO, Ag, SnO_2 박막의 증착 조건
표 4-4. 전자빔 표면개질 조건
표 4-5. 전자빔 조사에너지에 따른 ZnO(002), Ag(111) 결정립 크기 비교
표 4-6. 전자빔 조사에너지에 따른 ZAS 적층박막의 표면거칠기
표 4-7. 전자빔 조사에너지에 따른 ZAS 적층박막의 가시광 평균 투과율
표 4-8. 전자빔 조사에너지에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기적 특성
표 4-9. 전자빔 조사에너지에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 FoM 특성 비교
표 5-1. 유리기판과 플렉시블 플라스틱 기판 특성 비교
표 5-2. 플라스틱 기판의 종류 및 제조업체
표 5-3. PET film의 기계적 특성
표 5-4. PET film의 열적 특성

표 5-5. PET film의 내화학 특성
표 5-6. PET film의 기체 투과율
표 5-7. SKC사 PET 물성표
표 5-8. PET 필름 표면개질을 위한 전자빔 조사 조건
표 5-9. ZnO, Ag, SnO_2 박막의 증착 조건
표 5-10. 결합에 따른 쌍극자 모멘트(in Debye Units)
표 5-11. 전자빔 조사에너지에 따른 PET 필름의 접촉각
표 5-12. 전자빔 조사 에너지에 따른 PET 필름의 표면거칠기
표 5-13. 전자빔 조사 에너지에 따른 PET 필름의 광학 밴드갭과 C 원자 수
표 5-14. PET 기판의 전자빔 조사에너지에 따른 가시광 평균 투과율과 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 가시광 평균 투과율
표 5-15. PET 기판의 전자빔 조사에너지에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기적 특성
표 5-16. PET 기판의 전자빔 조사에너지에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기광학적 특성

차 례

1. 서론 ····· 1
2. 문헌연구
2-1. 투광성 전기전도 박막 ····· 6
2-2. ITO 대체재료의 필요성 ····· 8
2-3. ZnO ····· 8
2-3-1. ZnO의 결정구조
2-3-2. ZnO의 전기적 특성
2-3-3. ZnO의 광학적 특성
2-4. SnO_2 ····· 14
2-4-1. SnO_2의 결정구조
2-4-2. SnO_2의 전기적 특성
2-4-3. SnO_2의 광학적 특성
2-5. Sputtering ····· 17
2-5-1. Sputtering 원리
2-5-2. DC Magnetron Sputtering
2-5-3. RF Magnetron sputtering
2-6. 전자빔 ····· 23
2-6-1. 전자빔 소스의 종류
2-6-2. Kaufman Type 전자빔 소스의 작동 원리
2-7. 참고 문헌 ····· 26

3. ZnO/Ag/SnO_2 적층형 투명 전도막 최적화
3-1. 서론 ····· 29
3-2. 실험방법 및 분석방법 ····· 30
3-2-1. 실험장치
3-2-2. 기판 및 Target 준비
3-2-3. 박막의 증착
3-2-4. 박막의 물성측정 및 분석방법
3-3. 층간 Ag 금속층 위치 변화에 따른 실험결과 및 고찰 ····· 37
3-3-1. 박막의 결정구조 분석
3-3-2. 박막의 표면형상과 거칠기 분석
3-3-3. 박막의 광학적 특성

3-3-4. 박막의 전기적 특성
3-3-5. Figure of Merit
3-3-6. 결론
3-4. Ag 두께변화에 따른 실험결과 및 고찰 50
3-4-1. 박막의 결정구조 분석
3-4-2. 박막의 표면형상 및 거칠기 분석
3-4-3. 박막의 광학적 특성
3-4-4. 박막의 전기적 특성
3-4-5. Figure of Merit
3-4-6. 결론
3-5. 결론 61
3-6. 참고문헌 63

4. 전자빔 표면개질에 의한 ZnO/Ag/SnO_2 특성 변화
4-1. 서론 65
4-2. 실험방법 및 분석방법 68
4-2-1. 실험장치
4-2-2. 전자빔 표면개질을 위한 ZnO/Ag/SnO_2 준비
4-2-3. 전자빔 표면개질
4-2-4. 박막의 물성측정 및 분석방법
4-3. 실험결과 및 고찰 73
4-3-1. 박막의 결정구조 분석
4-3-2. 박막의 표면형상 및 거칠기에 분석
4-3-3. 박막의 광학적 특성
4-3-4. 박막의 전기적 특성
4-3-5. Figure of Merit
4-4. 결론 82
4-5. 참고문헌 84

5. 폴리머 기판을 적용한 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막
5-1. 서론 86
5-1-1. 폴리머 필름의 표면개질
5-1-2. PET film
5-2. 실험방법 및 분석방법 93
5-2-1. 실험장치

5-2-2. 기판준비 및 Target 준비
5-2-3. 전자빔 표면개질 및 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막 증착
5-2-4. 폴리머 필름과 적층박막의 물성측정 및 분석방법
5-3. 실험결과 및 고찰 ····· 99
5-3-1. 폴리머 필름의 화학구조 및 접촉각 분석
5-3-2. 폴리머 필름의 표면형상 및 거칠기 분석
5-3-3. 폴리머 필름의 광학적 특성
5-3-4. 폴리머 기판위에 증착되어진 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막
5-3-4-1. 적층박막의 광학적 특성
5-3-4-2. 적층박막의 전기광학적 특성
5-3-5. 적층박막의 증착되어진 폴리머 필름의 굽힘저항 특성
5-4. 결론 ····· 118
5-5. 참고 문헌 ····· 120

1. 서론

현대사회에 있어서 언제 어디서나 원하는 정보를 수집 할 수 있는 유비쿼터스(Ubiquitous) 시대가 도래 함에 따라 정보를 보여주는 창의 역할을 하는 디스플레이의 역할과 비중은 실로 엄청나다고 할 수 있다. 디스플레이란 입력된 전기신호를 화상 정보로 교환해주며 인간이 시각적으로 볼 수 있도록 구현해 주는 영상 표시 장치 이다. 이러한 디스플레이 장치는 지속적인 연구개발과 시장 변화와 함께 발전해 오고 있으며 앞으로도 소비자의 요구 응답과 함께 산업발전은 지속해 나갈 것이다.

최초 영상정보 장치로는 독일의 '칼 브라운' 박사가 개발한 음극선관(Cathode Ray Tube, CRT)이로 박사의 이름을 따서 브라운관 이라고도 한다. 브라운관은 전자총에 의해 형광물질을 자극하여 화면을 표시하는 장치로 가격은 저렴하나 부피가 매우 크며 대형화에 한계가 있는 단점이 있었다. 이 후 음극선관을 대체하여 혁신적으로 부피를 줄이고 대형화가 가능한 FPD(Flat Panel Display)가 등장 하였다. 2000년 초만 하더라도 FPD 장치로서 고휘도와 표현능력이 우수하고 전력 효율이 우수한 액정표시장치(Liquid Crystal Display, LCD)와 빠른 응답속도와 넓은 시야각, 대형화에 유리한 플라즈마 표시 패널(Plasma Display Panel, PDP)이 치열한 경쟁을 벌였으나 액정표시장치(LCD)의 단점이었던 낮은 응답속도, 좁은 시야각, 대형화의 높은 난이도의 기술적 한계를 극복함으로써 대량생산으로 저 가격화를 실현하여 시장 우위를 점하였으며 기술적 한계를 극복하지 못한 플라즈마 표시 패널(PDP)은 오늘날 시장에서 자취를 감추게 되었다.

이러한 디스플레이는 고해상도, 대면적화, 저전력 구동 등의 바탕으로 발전해 왔으며 차세대 디스플레이 정보 표시 장치로는 현재 시장 안정화 단계에 접어든 OLED(Organic Light Emitting Diode)와 앞으로 시장에 진입 예상되는 마이크로 LED(Light Emitting Diode) 패널이 있다[1]. 이러한 디스플레이는 최종적으로 Flexible 디스플레이로 가기 위한 것이며 더욱더 생활과 밀접화 되어 지능화, 투명화, 접거나 말아서 쓸 수 있는 형태로 발전되어질 것이다[2].

현재와 미래의 디스플레이 장치들의 발전은 각종 소재산업과 장치산업과 같은 후방 산업의 발전이 없었다면 불가능한 일이다. 소재산업 중에서도 핵심적인 재료로써 투광성 전기전도막(Transparent Conducting Oxide, TCO)은 매우 중요한 위치를 점하고 있으며 LCD, OLED를 비롯한 평판 디스플레이 장치뿐만 아니라 Touch screen,과 Flexible Display장치에도 투광성 전기전도막이 증착되어 활용되고 있다.

TCO란 문자 그대로 투명하면서도 전기가 잘 흐르는 금속 산화물 재료를 뜻한다. 즉 가시광 영역에서 광투과율이 80% 이상으로 우수하며 1 X 10^{-3} Ωcm 이하의 낮은 전기비저항을 갖는 것을 특징으로 한다[3, 4]. 물리광학적으로 투명하다는 것은

Energy Gap이 크다(약 3.1 eV 이상)는 것을 말하며 전도성이 있다는 것은 전하가 존재하며(약 1 X 10^{19} cm^{-3} 이상) 이동경로가 확보되어 있다는 것을 의미한다. 그러나 전기전도성이 우수한 금속적인 거동을 하기 위해서는 Energy Gap이 작아야 가능하기 때문에 서로 상반된 특성을 만족해야 하는 특수한 재료이다. 투광성 전도박막은 1907년 K. Badeker가 스퍼터로 증착한 Cd 박막을 Thermal Oxidation 시켜 만든 CdO 박막이 투명하면서도 전기전도도를 갖는 것을 최초로 보고[5]한 이 후 ITO(Indium Tin Oxide), Indium Oxide(In_2O_3), Indium doped Zinc Oxide(IZO), Aluminum doped Zinc Oxide(AZO), Cadmium doped Tin Oxide(CTO) 등의 다양한 소재가 개발되었고 연구가 진행되어 왔다[6-12]. 이러한 다양한 금속 산화물 TCO 중에서 ITO 박막이 가장 많은 연구가 진행되었으며 실용화 단계로 진입하여 응용 되면서 투광성 전기전도막 관련 산업에 가장 널리 적용 되고 있다.

ITO 박막이 다른 TCO 소재보다 우수한 점은 낮은 전기저항과 가시광 영역에서의 높은 투과율, 그리고 주변 환경에 대한 안정성이 높기 때문이다. 대체적으로 ITO는 Band Gap이 최대 3.5 eV에 이르는 N형 반도체의 특성을 가지면서도 낮은 전기비저항(~ 10^{-4} Ωcm)을 가지므로 화면을 구현하는데 있어서 높은 응답률을 가지고 있다[3-5, 14]. 이러한 전기적 특성을 결정하는 ITO 박막의 전하농도는 결합을 이루는 원자들과 산소가 비 화학양론구성비(Non-Stoichiometry)로 존재하여 결정 격자 구조 내 산소의 공공(Vacancy)에 의한 전자발생과 In^{3+} 이온이 Sn^{4+} 이온으로 치환되는 과정에서 발생하는 전자에 의해 결정된다. ITO 박막의 낮은 전기저항은 디스플레이 장치의 구동전압을 낮게 하여 높은 화질의 화면 구현이 가능하게 하거나 제품의 회로 설계 다자인이 간단해지는 장점이 있다. 또한 에너지 절약효과와 전력손실에 따른 열화를 방지할 수 있기 때문에 매우 중요하다. 그리고 가시광 영역에서의 투과율이 높고, 특히 박막 내 청색 파장의 흡수율이 다른 TCO 박막보다 낮아서 색의 구현 범위가 넓으며 주변 환경에 대한 안정성이 다른 박막에 비해 뛰어나 증착과 식각공정에서 보다 용이하다[15]. 이러한 요인들로 인해 ITO 박막은 다른 투광성 전기전도막보다 그 연구와 실용화면에서 앞서 나가고 있는 것이다.

이러한 ITO는 In_2O_3와 SnO_2의 고용화합물로 약 9:1 wt% 비로 혼합하여 사용된다. 그러나 In 금속은 매장량에 한계가 있고 희소금속이기 때문에 재료비용이 높은 단점이 있다. 또한 금속 자체로는 독성이 없으나 화합물($InCl_3$, InP)을 형성할 경우 인체에 독성을 나타내며 발암물질로 규정되어 관리가 필요하다. 그리고 일반적인 상온에서 증착되어지는 ITO 박막은 비정질 형태를 갖으며 이러한 비정질 상은 상대적으로 낮은 가시광 투과도와 높은 비저항 특성을 보인다. 따라서 높은 가시광 투과율과 낮은 전기비저항 특성을 갖는 고품질의 투광성 전기전도막을 얻기 위해서는 결정질의 높은 전하밀도와 이동도를 갖는 박막으로 제조되어야하므로 열처리 공정(~ 300 ℃) 또는 표면 평탄화 공정이 필수적으로 적용되어야 한다[13, 16].

그동안 박막 및 코팅의 재료로 산업적으로 널리 활용되고 활발한 연구개발과 사용 빈도가 큰 것은 단연 유리 기판이었다. 현재 디스플레이 제조공정상 높은 온도에서 박막을 형성하는 과정을 거치는 동안 높은 온도를 견뎌야 하므로 유리의 높은 Glass Transition Temperature (T_g)는 열적변형을 최소화 할 수 있는 장점을 갖고 있기 때문이다.

하지만 차세대 디스플레이의 발전 방향이 Flexible 디스플레이를 구현하기 위한 기술의 완성과 상용화를 목표로 나아가고 있다. Flexible 디스플레이는 기존의 유리 기판을 사용할 수 없고 유연성을 갖는 기판을 사용하여야만 한다. 유연성을 갖는 기판중에서도 플라스틱 기판은 기존의 평판디스플레이에서 비하여 박형화, 경량화, 연속 Roll 공정에 의한 제조비용 절감이 가능하기 때문에 플라스틱 기판을 적용하고자 하는 연구가 진행되고 있다[18]. 그러나 아직까지 플라스틱 기판은 낮은 유리전이 온도, 외부 충격에 대한 약한 기계적 강도, 재현성의 어려움, 유리에 비해 높은 수축도 때문에 대면적 디스플레이에 적용하기는 단점이 많은 실정이다. 따라서 이러한 문제점을 극복하고 앞으로 Flexible 디스플레이를 구현하기 위해서 투명전극의 저온 공정개발과 고 내열, 고 투명성 플라스틱 기판 소재의 개발이 절실히 필요하다. 최근 코오롱인더스트리 사에서 Colorless Polyimide(CPI) 필름을 발표하고 양산 준비를 하고 있다. CPI 필름은 유리전이 온도가 300 ℃로 플라스틱 베이스의 필름중에서 가장 높은 내열성을 갖는 필름이다. 하지만 열팽창계수가 Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) 보다 2배 높은 30 ppm/℃ 이며(이온강화유리; Tg 646 ℃, 9 ppm/℃) 생산가격이 높아 좀 더 기술개발이 진행되어야 할 것으로 보인다.

일반적인 ITO 박막 제조에는 Metal Organic Chemical Vapor Deposition(MOCVD), Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition(PECVD), Reactive Electron Beam Evaporation, Thermal Resistive Evaporation, DC & RF Sputtering, DC & RF Magnetron Sputtering 및 Sol-Gel 등의 방법이 이용되고 있다. 그러나 Glass 기판에 적용되고 있는 높은 공정 온도나 열처리 공정은 열에 민감한 플라스틱 기판에서는 적용이 불가능하기 때문에 CVD를 이용한 산화물 증착과 같은 고온공정을 적용한 증착 방식은 적용하기가 어렵다. 그러나 물리적 증착 방식인 Sputtering은 저온공정이 가능하고 증착조건을 조절하기 쉬우며 대형 기판의 경우 박막의 두께 및 균일도를 일정하게 조절할 수 있는 장점이 있어 널리 이용되고 있다[17].

또한 플라스틱 기판을 적용하더라도 상온에서 증착되어진 대부분의 TCO 소재들은 비정질상으로 낮은 가시광 투과율과 높은 전기비저항을 갖는다. 이러한 낮은 전기광학적 특성을 개선시키기 위해 Oxide/Metal/Oxide(OMO) 다층박막 구조의 재료설계를 적용하는 방법이 제안되고 있다[18-21]. 이는 동일한 두께의 투명 산화막 보다 층간 금속 층이 삽입되면서 풍부한 전자를 공급받아 낮은 전기비저항을 갖는 특성을 보인다. 따라서 최근 몇 년간 ITO 박막의 특성을 개선시키기 위하여 비저항이

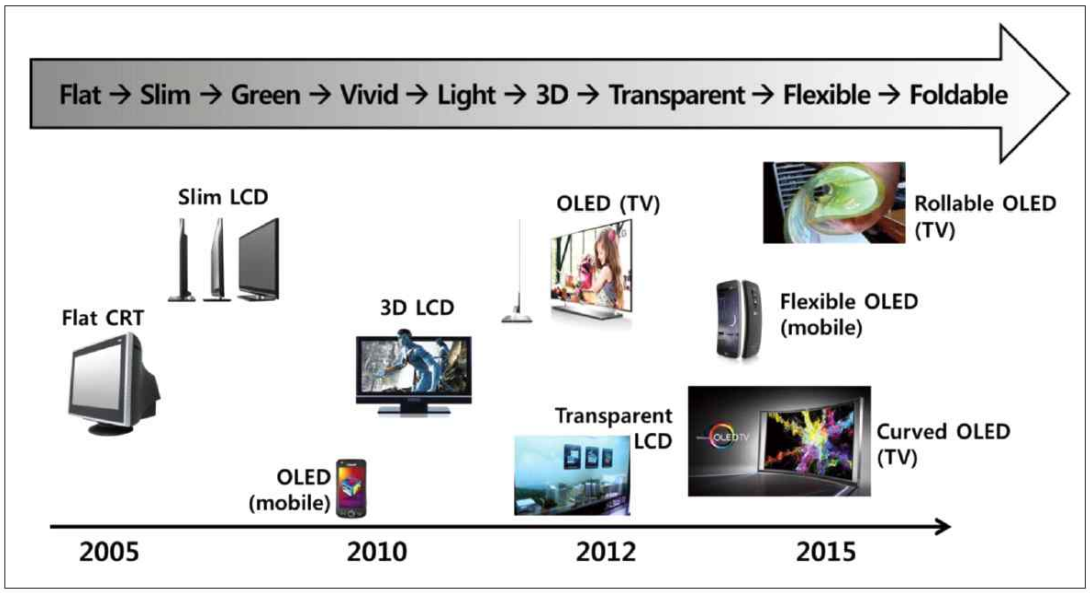
매우 낮은 Ag 금속층을 층간막으로 사용하여 ITO/Ag/ITO 구조의 투광성 전기전도막에 대한 연구가 진행되었다[20,22,23]. 최근에는 ITO의 Indium 소재를 대체하고자 Indium Free Oxide/Ag/Oxide 구조에 대한 연구와 보고가 활발히 이루어지고 있다[22-25].

따라서 본 연구에서는 상온에서 고품질의 Indium Free 투광성 전기전도막을 제작하고자 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막 구조를 설계하고 3층 구조에 있어서 층간 Ag 금속막의 위치, 두께 변화(5 ~ 20 nm)에 따른 전기광학적 특성을 고찰하여 최적화 하였다. 산화물과 금속층은 RF, DC Magnetron Sputter System을 이용하여 Glass 기판위에 별도의 상온에서 증착하였다. 최적화된 적층박막의 전기광학 특성을 향상시키고자 전자빔 표면개질을 실시하여 조사에너지 변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기광학적 특성을 관찰하였고 전자빔 공정의 적용 가능성을 판단하였다.

제작된 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 결정화, 표면 거칠기, 전기 광학적 특성을 확인하기 위하여 X-ray Diffraction(XRD), Atomic Force Microscopy(AFM), Hall Effect Measurement, UV-Visible Spectrometer를 각각 이용하여 분석 하였다. 또한 Figure of Merit을 이용하여 투광성 전기전도막으로서의 효용성을 평가하였다.

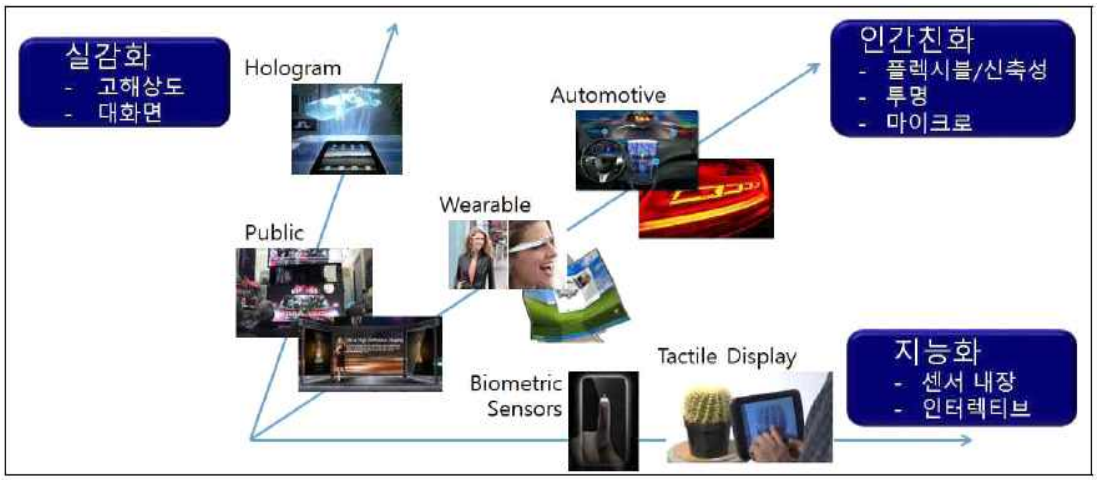
또한 플렉시블 기판으로서 가시광 영역에서의 투과율이 상대적으로 우수하고 가격이 저렴한 PET 필름을 선정하여 전자빔 조사에너지에 따른 PET 필름 표면의 화학구조 변화와 선행연구에서 전기광학적 특성이 최적화 되어진 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막을 증착하여 기판 굽힘에 대한 적층박막의 저항변화 특성을 관찰하였다.

전자빔 조사에너지에 따른 PET 필름의 화학구조 변화는 Attenuated Total Reflectance(ATR) 방식의 Fourier Transform Infrared Spectrometer(FT-IR)을 이용하였고 Contact Angle을 이용하여 젖음성을 측정하였다. 표면 거칠기, 전기 광학적 특성을 확인하기 위해 Atomic Force Microscopy(AFM), Hall Effect Measurement, UV-Visible Spectrometer를 각각 이용하여 분석 하였다. 필름의 굽힘에 따른 저항 특성은 Radius Bending Tester를 이용하여 전자빔 표면개질의 효용성을 평가하였다.



출처 : 플렉서블 투명 전극 기술 동향, 방송과 미디어, 2015년

그림 1-1. 디스플레이의 변화



출처 : 한국전자통신연구원, 미래전략연구소

그림 1-2. 차세대 디스플레이 발전 트렌드

2. 문헌 연구

2-1. 투광성 전기전도박막

투광성 전기전도박막은 1907년 K. Badeker[5]가 Sputter법을 이용하여 제작한 CdO 박막에서 전기광학적 특성이 발견되면서 TCO에 대한 연구가 진행되었다. 일반적으로 고려되는 TCO의 요구 조건으로는 가시광 투과율이 높을 것, 신호의 고속전달을 위해 전기 저항이 낮을 것, Ohmic Contact와 내구성이 양호할 것, 식각이 용이할 것, 대면적 형성 시 막질이 균질할 것이 요구된다[26]. 따라서 투광성 전도박막은 가시광 영역(380 ~ 780 nm)에서의 광투과율이 80% 이상이고 비저항이 1 X 10^{-3} Ωcm 이하의 특성을 가진다는 것을 의미 한다. 그러나 물리적으로 투명하다는 것은 Energy Gap이 약 3 eV이상으로 높다는 것을 의미하며 전기전도가 우수하다는 것은 전하가 존재하며(전하농도: 1 X 10^{19} cm^{-3} 이상) 이동 경로가 존재한다는 의미로 금속적 거동을 나타내기 위해서는 Energy Gap 이 작아야되는 서로 상충된 의미를 적절히 만족하여야 한다.

이러한 투광성 전도박막은 Au, Ag, Cu 등의 금속박막과 금속산화물 박막이 이있다. 그러나 금속은 전기비저항과 광투과율이 반비례하는 경향이 있어 투광성과 전도성을 동시에 만족하기에는 어려우며 외부환경에 취약하여 사용에 제한이 있다. 따라서 가시광선 영역에서 투명하고 전기비저항이 낮은 전극물질로 우수한 전기적, 광학적 특성을 가진 금속산화물 반도체 박막이 대표적으로 사용되고 있다. 금속산화물 반도체는 N형 반도체와 P형 반도체 특성을 보일 수 있으나 일반적으로 N형 반도체 특성을 보이며 10^{18} ~ 10^{19} cm^{-3}의 높은 전하농도와 1 ~ 50 cm^2V/s의 이동도를 보인다. 또한 전기전도도는 전하농도와 전하의 이동도에 의해 결정이 되며 산화물 박막에서는 결합구조에 있어 침입형 산소의 제거 또는 산소공공을 생성시켜 전기전도를 나타내며 다른 원자를 불순물로 도핑하여 더욱 개선할 수 있다. 이러한 금속산화물 반도체는 구성 원소 수에 따라 2성분계를 중심으로 불순물을 도핑한 3성분계와 4성분계로 나눌 수 있다. 2성분계는 ZnO(Zinc Oxide), SnO_2(Tin Oxide), In_2O_3(Indium Oxide) 등이 있으며 3성분계는 In을 불순물로 사용한 ITO(Indium doped Tin Oxide), IZO(Indium doped Zinc Oxide), IGO(Indium doped Gallium Oxide)등이 있고 4성분계로는 IGZO(Indium Gallium doped Zinc Oxide), IGTO(Indium Gallium doped Tin Oxide)등이 있다[6-12].

일반적인 TCO의 경우 가시광선 영역에서는 투과도가 높지만 자외선 영역에서는 빛의 흡수가 일어나고 적외선 영역에서는 빛의 반사 특성을 갖는다. TCO는 대게 3.5 ~ 4.0 eV의 Energy Gap[14]을 갖으며 자외선 영역에서는 재료 내부의 전자를 여기 시키는데 조사되는 빛의 에너지가 흡수 되어 투과도가 떨어진다. 이러한 현

상은 전하농도가 높을수록 흡수파장은 단파장 대역으로 점차 이동하게 되며 이를 Burstein-Moss shift[28, 29]라 한다. 그리고 적외선 영역에서는 유전체 내 자유전자의 플라즈마 진동수보다 높아 유전체 특성을 보이며 반사하게 된다.

표 2-1. 다양한 투광성 전도박막 [30]

Materials	Process	Materials and Process
Ag	chemical-bath deposition	Unknown Venetian
SnO_2:Sb	spray pyrolysis	J.M. Mochel (Coming), 1947
SnO_2:Cl	spray pyrolysis	H.A. McMaster (Libbey-Owens-Ford), 1947
SnO_2:F	spray pyrolysis	W.O. Lytle and A.E. Junge (PPG), 1951
In_20_3:Sn	spray pyrolysis	J.M. Mochel (Corning), 1951
In_20_3:Sn	sputtering	L. Holland and G. Siddall, 1955
SnO_2:Sb	CVD	H.F Dates and J-K. Davis (Corning), 1967
Cd_2SnO_4	sputtering	A.J. Nozik (American Cyanamid), 1974
Cd_2SnO_4	spray pyrolysis	A.J. Nozik and G. Haacke (American Cyanamid), 1976
SnO_2:F	CVD	R.G. Gordon (Harvard), 1979
TiN	CVD	S.R. Kura and R.G. Gordon (HaTvard), 1986
ZnO:In	spray pyrolysis	S. Major et al. Und-Inst.Tech.), 1984
ZnO:Al	sputtering	T. Minami et al. (Kanazawa),1984
ZnO:In	sputtering	S.N. Qiu et al. (McGill), 1987
ZnO:B	CVD	P.S.Vijayakumar et al. (Arco So|ar), 1988
ZnO :Ga	sputtering	B.H. Choi et al. (M|ST), 1990
ZnO:F	CVD	J. Hu and R.G. Gordon (Harvard), 1991
ZnO:Al	CVD	J. Hu and R.G. Gordon (Harvard), 1992
ZnO:Ga	CVD	J. Hu and R.G. Gordon (Harvard), 1992
ZnO:In	CVD	J. Hu and R.G. Gordon (Harvard), 1993
Zn_2SnO_4	sputtering	H. Enoki et al. (Tohoku), 1992
$ZnSnO_3$	sputtering	T. Minami et al. (Kanazawa), 1994
Cd_2SnO_4	pulsed laser deposition	J.M. McGraw et al. (Colorado Schoo| of Mines and NREL),1995

2-2 ITO 대체 재료의 필요성

현재까지 가장 널리 사용되어진 투광성 전극박막으로는 ITO가 대표적이다. ITO는 약 3.5 eV 이상의 Band Gap을 가진 N형 반도체로 높은 가시광 투과도와 근적외선 반사도, 우수한 전기전도도, 상온에서의 화학적 안정성과 우수한 식각특성을 가짐으로서 산업에서 가장 먼저 응용이 되어 널리 사용되고 있다. ITO 박막은 In_2O_3와 SnO_2의 고용화합물로서 In_2O_3의 경우 산소의 비화학적양론 구성비로 산소부족 현상으로 인해 산소공공이 발생되고 이로부터 주변의 In 원자로부터 제공된 전자의 발생으로 N형 반도체 특성을 띈다. 또한 Dopant로서 SnO_2가 첨가 되면 In^{3+} 자리에 Sn^{4+}이 치환되어 잉여전자로 인한 전하농도가 증가하게 된다. 하지만 적정 SnO_2의 첨가량은 Kostlin에 의해 5~10 wt%로 알려져 있으며 고용한계를 넘어 과다한 첨가는 오히려 Sn원자가 박막 내부의 산소와 반응하여 복합체를 형성하여 결정립계에 존재함으로서 전하 이동 산란을 발생시켜 전기전도도가 나빠지게 된다[31].

이러한 ITO 박막은 주로 스퍼터링 공정으로 증착이 되며 치환된 Sn을 활성화 시키기 위해서 약 300℃이상의 기판온도 또는 열처리공정이 필요하다[13]. 이는 대부분의 ITO 투명전극은 대부분 유리기판을 근간으로 하는 평판 디스플레이 및 태양전지의 투명전극 재료로 사용되어 왔기 때문에 큰 문제는 없었다. 하지만 차세대 디스플레이의 핵심인 플렉시블 기판을 적용할 경우 고온공정은 적용이 매우 불리한 상황이다. 그리고 In 금속은 매장량에 한계가 있고 희소금속이기 때문에 재료비용이 높고 수급의 불안정성, 수소 플라즈마에 대한 취약성, 유연성 부족, 금속 자체로는 독성이 없으나 화합물($InCl_3$, InP)을 형성할 경우 독성을 나타내는 사유로 ITO 투명전극을 대체 하고자 새로운 투명전극 재료에 대한 연구가 활발히 진행중이다[32, 33].

2-3. ZnO(Zinc Oxide) 특성

ZnO는 3.3 eV의 밴드갭을 가지며 가시광 영역(380 ~ 780nm)에서 80% 이상의 광투과도를 갖는 산화막이다. 또한 증착조건에 따라 전기비저항을 10^8 Ωcm ~ 10^{-4} Ωcm 까지 크게 변화 시킬 수 있다. 더욱이 In 금속에 비해 가격이 저렴하며 수소 플라즈마에 대해 화학적 안정성이 우수하며 독성이 없는 친환경재료로 각광을 받고 있다.

ZnO는 육방정계 Wurtzite 구조를 가지며 화학양론적 조성을 가질 경우 절연체에 가까운 전기특성을 보이나 화학적 조성을 제어하여 산소공공의 생성을 통해 전기전도성을 향상시킬 수 있다. 이러한 화학양론을 제어하면서 비저항을 낮추는 방법

은 시간이 지남에 따라 대기와의 반응 또는 Zn이온과 산소공공 사이 스스로의 보상효과(self compensating effect)로 전기광학적 특성이 저하되는 문제점이 있다. 따라서 전자 Donner 역할을 하는 Al, Ga, In 등의 Ⅲ족 원소를 불순물로 첨가시켜 전도성을 향상시키는 연구가 활발히 보고되고 있다[34].

2-3-1. ZnO의 결정 구조

ZnO의 결정구조는 육방정계의 Wurzute 결정구조를 가진 Ⅱ-Ⅵ족 화합물 반도체로 P63mc 공간군(space group)이며 평균 격자상수는 a=3.249 Å, c= 5.207 Å이다. 산소이온은 육방정계 공간(hexagonal site)에 위치하고 있으며 Zn이온이 사면체의 격자사이 공간(tetrahedral interstitial site)에 위치하며 Zn층과 O층이 교대로 구성되어 있다. 결정구조에 있어서 c축 방향의 이온간 거리가 다른 방향의 이온 간 거리보다 짧아 유효이온전하(Effective Ionic Charge)의 비율은 1:1:2로 극성을 띈다(그림 2-1).

ZnO은 부분적으로 이온결합의 특성을 가지며 Zn원자가 O원자에 전자를 주는 경향이 있어 Zn원자로만 구성된 면은 상대적으로 양전하를 띄며 O원자로 구성된 면은 상대적으로 음전하를 띄게 되며 이러한 결합특성으로 인해 Zn층은 O층에 대해 상대적으로 큰 표면에너지와 빠른 성장속도, 큰 부식 및 마모저항성을 갖는다. 한편 ZnO 박막성장시 (0001) 방향의 c축 방향으로 배향성이 강하며 기계적 결합계수가 크므로 압전특성이 우수하다. 또한 ZnO 박막이 Zn과 O의 원자비율이 1:1로 화학양론적 조성을 갖으면 부도체에 가까우나 비화학양론적 조성을 갖음으로서 산소공공(Oxygen Vacancy)이 형성되고 Zn 칩입형 결함을 발생시켜 전자를 제공하여 전기전도의 역할을 하게 된다[35, 36]. ZnO의 일반적인 물성을 표2-2에 요약하였다.

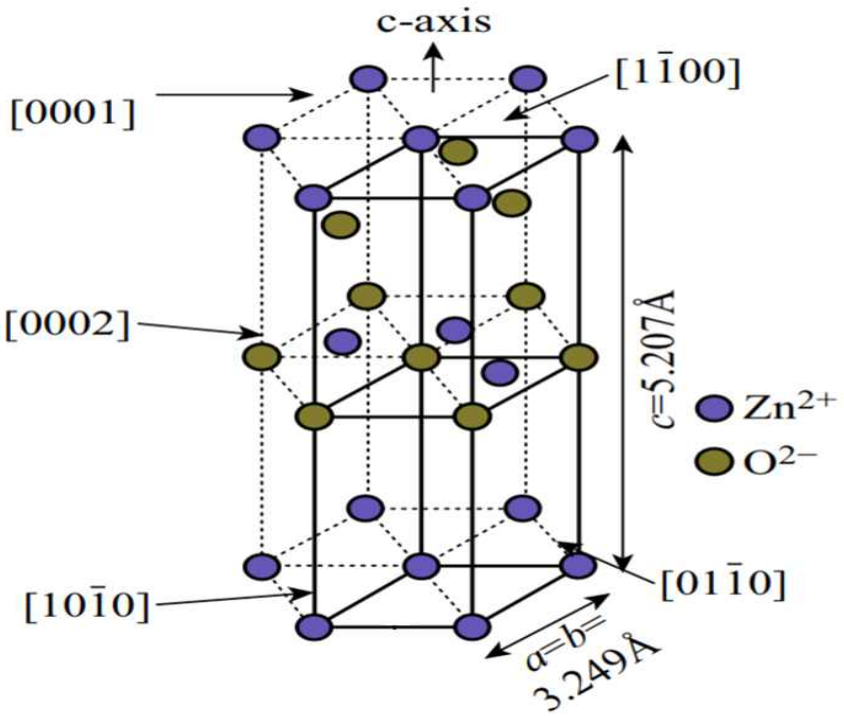


그림 2-1. ZnO 결정구조(Wurtzite 구조)[57]

표 2-2. ZnO 단일 결정의 물리적 성질[37]

Properties	ZnO
Crystal Structure	Hexagonal Wurtzite
Lattice Parameter (Å)	a=3.242, c=5.195
Melting Temp. (℃)	1975
Color	Colorless transparent
Density (Kg/cm^3)	5.665×10^3
Band Gap (eV)	3.37
Carrier Concentration (n/cm^3)	8×10^{19}
Electron Mobility ($cm^3/V\cdot sec$)	25
Diffusion Coefficient (cm^2/sec)	$10^{-10} \sim 10^{-11}$ at 1200K

2-3-2. ZnO의 전기적 특성

ZnO 박막이 N형반도체의 거동을 보이는 이유는 결정성장 시 Zn원자와 O원자의 1:1 화학양론적 조성비를 벗어나 비화학양론적 조성을 갖기 때문이다. 이온 결합을 이루는 결정질 고체가 화학양론적 조성을 벗어나 비화학양론적 조성으로 성장하게 되면 기지(Matrix)내 원자들 간의 전기적 중성도 차이에 의해 격자결함을 내포하게 된다. 이러한 격자결함에는 Schottky 결함과 Frenkel 결함이 있다. Schottky 결함은 이온결합이 물질 내에서 전하의 중성을 유지하기 위해 양이온 공공과 음이온 공공이 같이 수반되는 공공쌍 결함(vacancy pair defect)으로 양이온과 음이온의 반지름이 거의 같은 이온결합물의 경우 주로 발생된다. Frenkel 결함은 양이온 침입원자와 음이온 공공이 같이 수반되는 공공침입 원자쌍 결함(vacancy-interstitial atom pair defect)으로서 양이온과 음이온의 반지름의 차이가 큰 이온결합 물질에서 주로 발생하게 된다. ZnO 결정 내 Zn^{2+}의 이온반경과 O^{2-}의 이온반경은 각각 0.74, 1.40 Å으로 그 이온반경 차이가 2배 가까이 크게 나므로 Frenkel 결함이 주로 일어나며 Zn 침입형 원자와 산소공공과 같은 결함을 내포하게 된다. 이러한 Zn 침입형 원자와 산소공공은 ZnO 박막의 전기광학적 특성을 결정하는 결정적인 요인으로 작용하며 잉여전자 발생은 다음과 같다.

ZnO 격자내 Zn 침입형 원자에 이온화 에너지(0.05 eV)가 주어지면 기체상태의 Zn원자는 $Zn \rightarrow Zn^{+} + e^{-}$ 의 형태로 1차 이온화가 되며 보다 높은 이온화 에너지(2.2 eV)가 주어지면 $Zn^{+} \rightarrow Zn^{2+} + 2\ e^{-}$ 로 2차 이온화가 되어 총 2개의 전자가 도너 역할을 하여 이동 전자의 수가 증가 한다.

또한 ZnO 격자내 산소가 가스상태로 격자 외부로 방출되어 산소 빈자리가 형성이 되는 경우, 이때 산소공공은 전기적으로 중성상태이만 공공 주위에 구속된 Zn 침입형 원자의 Zn^{2+}에서 발생한 2개의 전자에 의해 이온화 특성을 보이며 전도성에 기여를 하게 된다. 따라서 잉여전자 생성으로 인한 도너 역할을 하여 N형 반도체 특성을 나타낸다. Ziegler 등에 의하면 Zn 침입형 원자의 형성 엔탈피는 8 eV 이지만 산소공공의 형성 엔탈피는 1.58 eV 으로 산소공공이 생성되기가 쉽기 때문에 ZnO 박막의 전도성에 기여하는 주된 도너는 산소공공이라고 보고하였다[38].

일반적으로 ZnO는 성장 직후 10^{17} ~ 10^{18} cm^{-3}의 N형 전도성을 가지지만 대기중에 장시간 노출되면 표면에서 산소흡착에 의해 시간에 따라 비저항이 급격히 커지는 특성이 있어 실제 투명전극으로 사용하기에 문제점이 지적되고 있다. 따라서 ZnO의 전기전도성을 향상시키기 위해 3족 원소인 Al, In, Ga 등의 금속불순물을 도핑 하여 개선하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 2족의 Zn자리에 3족의 불순물을 도핑함으로써 더 많은 잉여전자를 발생시켜 전기특성을 향상 시킬 수 있

다[39, 40].

2-3-3. ZnO의 광학적 특성

ZnO는 상온에서 넓은 광학적 에너지 밴드갭(Optical band gap, Eg)(3.37 eV)을 가지며 가시광선영역에서 우수한 투과성과 자외선영역에서는 높은 흡수율 특성을 보이고 적외선영역에서는 높은 반사율 특성을 갖는다. 이러한 흡수와 반사특성은 ZnO의 자유전자 밀도에 의해 생기는 현상이다. 자외선영역의 파장은 빛이 ZnO의 밴드갭 이상의 에너지를 가지고 있기 때문에 ZnO 내부의 전자를 여기시키는데 사용되어 빛의 흡수가 일어나 유전체와 같은 거동을 보이고, 적외선영역의 파장은 전자의 플라즈마 주파수 보다 긴 파장이 되어 반사가 일어나게 된다.

ZnO는 매우 다양한 결함들을 보유하고 있다(그림 2-2). Lin[41]등에 의하면 산소 공공의 경우 전도대 Edge에서 -40 m eV, -190 m eV 또는 -1.62 eV 떨어져 있다고 보고되고 있다. 그리고 침입형 Zn인 경우에는 -50 m eV 또는 -470 m eV 정도 떨어져 있으며 Zn 공공인 경우 -3.06 eV 떨어져 있다고 보고되고 있다. 이러한 결함들 중에서 Zn 공공은 Acceptor 로 작용하며 PL 관찰시 Donor Acceptor Pair Transition Site로 작용하며 Green-Yellow 방출의 원인이 된다. 또한 광학적 에너지 밴드갭은 가전자대에서 전도대로 전자를 여기할 수 있는 최소 에너지이며 광학적 에너지 밴드갭보다 큰 에너지를 갖는 빛이 입사가 되면 가전자대에 존재하던 전자가 이 빛을 흡수하여 전도대로 직접 천이를 하게 된다. 따라서 광학적 에너지 밴드갭 이상의 영역에서는 큰 흡수도를 보이며 광전이(Optical Transition)가 일어나게 된다. 높은 전하밀도를 갖는 경우 일부 전자가 전도대의 최저상태 빈자리에 채워져 있게 되며 가전자대의 전자가 전도대의 전자 빈자리로 채워지기 위해서는 기존의 광학적 에너지 밴드갭 보다 커지게 되며 광학적 에너지 밴드갭이 점차 넓어지는 현상을 Burstein-Moss (BM) Effect 라고 한다[42]. 이러한 광학적 에너지 밴드갭 변화는 투과도 측정과 Photo-Luminescence (PL) 측정으로부터 확인할 수 있다. 광학적 에너지 밴드갭의 증가는 흡수단의 파장대가 Blue 파장대로 이동하므로 Blue Shift라 하며 그림 Fig. 2-3(b)에 해당한다. 또한 전자간의 상호작용이나 이온화된 불순물에 의해 전자가 산란되는 현상이 발생하고 이러한 현상 때문에 어느 임계점을 넘어선 전자의 수는 에너지 밴드갭의 축소를 야기하며 이를 Red Shift라 하며 그림 Fig. 2-3(c)에 해당한다.

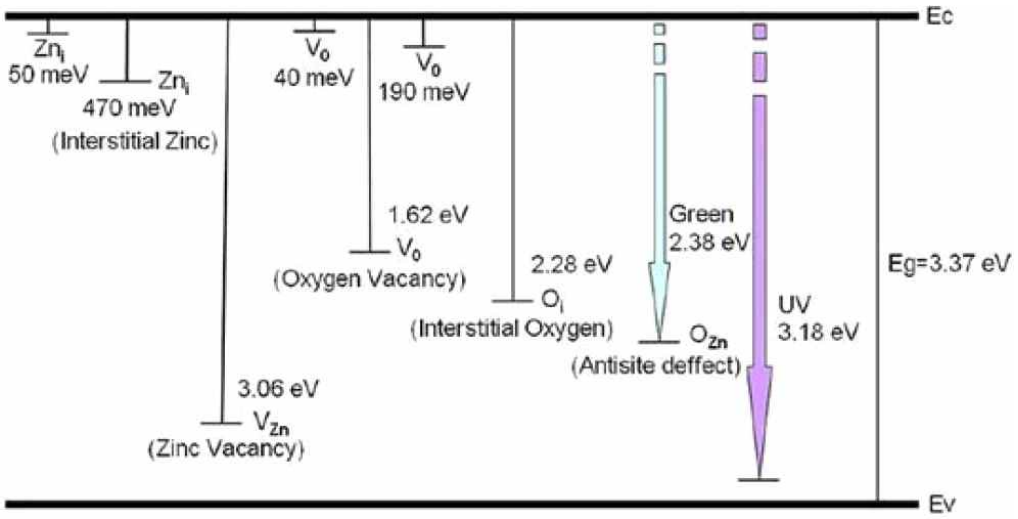


그림 2-2. ZnO 박막 내부의 결함 준위

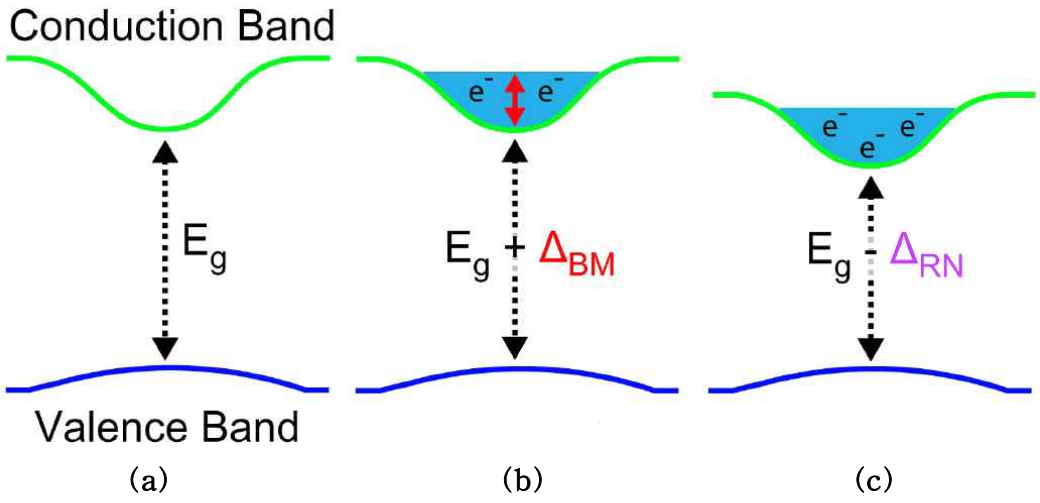


그림 2-3. ZnO 박막의 광학적 에너지 밴드갭 변화

2-4. SnO_2

SnO_2(Tin Oxide)는 ITO에 비해 가격이 저렴하며 내구성이 우수하고 화학적으로 안정한 재료이다. 일반적으로 도핑되지 않은 순수 SnO_2 박막의 결정은 정방정인 Rutile 구조로 되어 있으며 주로 비 화학량론성에 의해 N형 반도체 거동을 보인다. 순수한 SnO_2 박막의 광학적 에너지 밴드 갭은 3.8 ~ 4.3 eV 이며 가시광선 및 근적외선에 대해 80% 이상의 높은 투과율을 갖는다[43]. ITO와 ZnO를 비교하였을 때 기계적 성질이 우수하며 값이 싼 원료를 사용하기 때문에 이를 투명전극으로 적용하기 위한 연구개발이 활발하다[44]. 그러나 SnO_2 박막의 높은 내마모성으로 인해 에칭 공정이 상대적으로 복잡하며 결정화 온도가 다른 TCO 박막에 비해 높은 것이 단점이다.

2-4-1. SnO_2의 결정 구조

SnO_2 박막은 Ⅱ-Ⅳ 족 화합물로 그림2-4 과 같이 Unit Cell에 2개의 Sn 이온과 4개의 Oxygen 이온으로 구성되어 있다. Sn 이온은 산소 이온으로 둘러싸여 Octahedral 위치에 있으며 산소 이온은 3개의 Sn 이온에 둘러쌓인 Cquilaterial Triangle 위에 있는 Tetragonal Rutile 구조를 이루고 있다[45]. 격자 상수는 a=b=4.737 Å, c=3.185 Å, 이며 Sn^{4+}와 O^{2-} 의 이온반경은 각각 0.71 Å, 1.40Å이다[46]. SnO_2의 일반적인 물성은 표 2-3에 나타내었다.

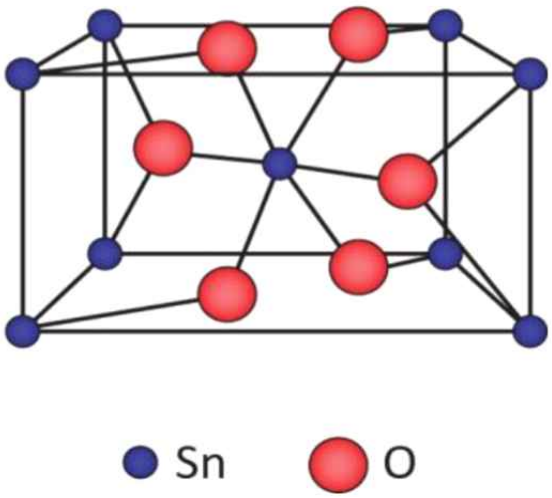


그림 2-4. SnO_2의 결정 구조[58]

표2-3. SnO_2 물성표

Properties	SnO_2
Crystal Structure	Tetragonal (Rutile)
Lattice Parameter (Å)	a=4.738, c=3.187
Melting Temp. (℃)	1652
Color	Colorless transparent
Density (Kg/cm^3)	6.95
Band Gap (eV)	3.0 ~ 4.0
Carrier Concentration (n/cm^3)	10^{18} ~ 10^{20}
Electron Mobility ($cm^3/V\cdot sec$)	17 ~ 32
Diffusion Coefficient (cm^2/sec)	10^{-14} at 1000K

2-4-2. SnO_2의 전기적 특성

SnO_2가 금속 산화물임에도 불구하고 전기전도도가 우수한 이유는 비화학양론적 결정구조를 갖기 때문이다. 이는 양이온 및 음이온의 격자수 비는 화학양론적인 경우와 같으나 상대적인 차이에 의해 Electronic Defect를 만들어 주기 때문이다.

Sn^{4+}와 O^{2-}의 이온반경은 각각 0.74 Å, 1.40 Å으로 차이가 매우 커서 서로 치환되기 어려우며 산소이온은 격자 틈 사이로 침입하여 들어가기도 어렵다. 따라서 산소원자의 부족으로 생기는 산소공공과 격자점에서 이탈한 Sn원자가 침입형 자리로 위치하게 되어 비화학양론성을 유발시키며 Donor 역할을 하게 된다. SnO_2 격자 내 산소가 이탈하면 산소공공이 생성되며 다음과 같은 결함반응을 통해 결함이 형성될 수 있다. 반응에 의해 생성된 2개의 전자는 산소공공에 붙잡혀 있으며 외부에너지에 의해 쉽게 여기 되어 전도전자가 된다.

$$Sn_{Sn}^{x} + 2Oo^{x} \leftrightarrow Sn_{Sn}^{x} + 2Vo + 4e + O_2(g)$$

전기적으로 중성인 산소공공에 포획된 2개의 전자는 외부에너지에 의해 쉽게 여기 되어 Donor 역할을 한다. 이때 산소공공에서 2개의 전자를 내보내 산소공공 주변의 Sn 원자는 가전자수가 4가에서 2가로 변화게 되므로 SnO_2에서 SnO로의 천이로 생각할 수도 있다.

Sn 침입형 원자에 의한 결함이 우세할 경우에는 침입형 Sn원자가 산소공공과 결합을 하며 Sn 이온화가 형성되며 4개의 전자를 제공하고 산소를 결정 밖으로

이동 시킨다.

$$Sn_{Sn}^{x} + 2O_{o}^{x} \leftrightarrow Sn_{i}^{x} + O_{2}(g)$$

위와 같이 산소공공과 Sn 침입형 원자의 불순물에 의해 전도전자가 형성되어 Donor를 제공함으로써 N형 반도체로서의 특징을 나타낸다.

2-4-3. SnO_2의 광학적 특성

SnO_2 박막의 광학적 특성은 그림 2-5[47]와 같이 가시광 영역에서의 높은 투과율과 적외선 영역에서는 높은 반사율을 가지며 ZnO 박막의 광학적 특성과 매우 유사하게 거동한다.

물질 내부에서 자유전자로 인해 형성되는 플라즈마 공진주파수 또는 플라즈마 주파수는 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$\omega_p = 2\pi C(\frac{\epsilon_\infty \epsilon_0 m^*}{Ne^2})$$

여기서 C는 광속, ε_∞, ε_0는 유전상수, m*는 전자의 유효질량, e는 전하량, N은 전도전자의 농도이다.

만약 가시광 영역의 빛이 입사되면 입사되는 빛의 주파수가 플라즈마의 공진주파수 보다 크기 때문에 전도막내의 자유전자를 공진시키지 못하며 빛은 자유전자가 없는 것처럼 투명 전도막을 통과하여 투명하게 보인다. 적외선 영역에서는 자유전자의 공진주파수 보다 입사된 빛의 주파수가 훨씬 작기 때문에 빛은 자유전자를 통과하지 못하고 반사되어 투과율이 감소하게 된다.

단파장 영역에서는 전도전자가 가전자대에서 전도대로의 전이로 인한 흡수가 강하게 일어나며 투명 전도막 형성 과정 또는 불순물을 도핑하여 전하밀도가 증가하게 되면 흡수문턱(Absorption Edge)은 점차 단파장쪽으로 이동하게 된다. 이러한 흡수문턱의 이동은 가전자대의 전자가 전도대로의 여기 되는 광학적 밴드갭이 증가 되는 것을 말하며 이는 Moss-Burstein의 이론으로 잘 알려져 있다[42]. 전자농도에 따른 광학적 밴드갭의 변화는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\triangle E = \frac{h^2}{8m^*}(\frac{3N}{\pi})^{\frac{2}{3}}$$

여기서 m*은 전도대 전자의 유효질량, h는 플랑크 상수에 2π를 나눈 값, N은 전자의 농도를 나타낸다.

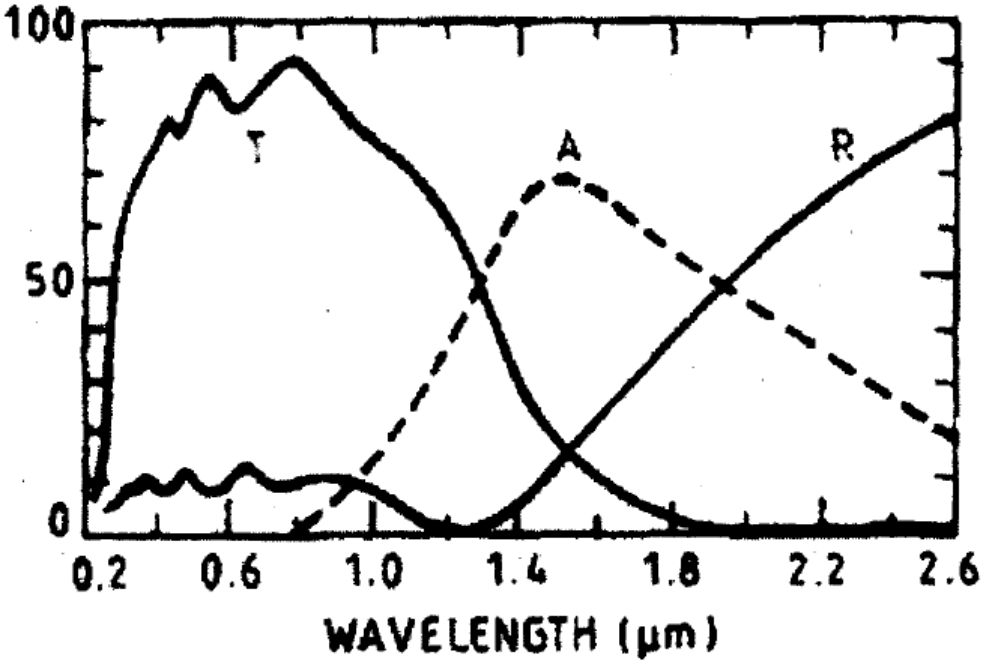


그림 2-5. 전형적인 산화막의 투과율(Transmittance, T), 반사율(Reflectance, R), 흡수율(Absorption, A) [47]

2-5. Sputtering

스퍼터링 현상은 1852년 Grove에 의해 글로우 방전하는 Cathode로부터 스퍼터되어 증착된 금속을 확인하면서 처음 발견 되었다. 그러나 1960년대 말까지 스퍼터에 의해 형성되는 박막의 품질이 우수하지 못하여 증발법을 이용한 증착이 주로 이용되었다. 그러나 타겟 제조 기술의 발달과 합금 박막의 요구 증대로 인해 우수한 밀착성과 엄격한 화학조성비가 요구되면서 스퍼터링 기술의 이용이 증가하게 되었다. 또한 스퍼터링을 이용한 박막제조법은 다른 방법에 비해 비교적 낮은 온도에서 증착이 가능하여 증착되는 박막층과 기판 사이의 열적 확산이나 기판의 구조변화를 최소한으로 억제 할 수 있으며 열팽창 계수 차이로 인한 잔류응력을 감소시키기 때문에 모든 재료의 기판 물질을 사용할 수 있는 장점이 있다.

스퍼터링 기술은 초기의 직류 이극 스퍼터링(DC Diode Sputtering)에서 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)으로 진보되어 박막형성 기술로 가장 널리 쓰이고 있다.

2-5-1. Sputtering 원리

스퍼터링이란 Physical Vapor Deposition(PVD) 방법의 한 종류로 수십 keV이상의 운동에너지를 가진 이온이 고체의 타겟(Target)에 충돌하면 타겟 표면의 원자는 입사된 이온으로부터 에너지를 받아 타겟으로부터 분리되어 방출되거나 타겟 내부로 에너지를 전달함으로써 주위의 입자들을 표면으로부터 분리시키는 현상을 말한다. 가속입자로는 이온, 원자, 중성자, 전자 혹은 광전자 등이 이용되나 주로 양이온으로 가속되며 대부분의 스퍼터링은 Cathodic Sputtering 이라고 부른다. 이러한 가속된 이온에 의해 타겟 표면과 내부에서 발생되는 현상에 대한 모식도를 그림 2-6 에 나타내었으며 다음과 같이 요약 될 수 있다[48].

(1) 이온 충돌로 인한 타겟 표면의 원자가 방출되는 스퍼터링 현상 발생
(2) 타겟 표면에 충돌한 이온의 일부는 충돌 이후 중성화 되어 표면에서 반사
(3) 타겟을 향하여 가속된 이온은 타겟과 충돌하여 2차 전자를 방출
(4) 이온이 타겟 속에 침투하는 이온주입 현상 발생
(5) 이온 충돌로 인한 타겟 원자의 재배열
(6) 타겟의 국부적인 가열, X선 방출, 광자 발생 그리고 화합물 형성

타겟 원자와 가속된 이온 사이에서 일어나는 충돌현상을 취급하는 운동론은 아주 근거리에서 일어나기 때문에 최인접 입자 사이의 상호작용만 고려해도 충분하다. 최인접 입자 사이의 충돌작용은 에너지 전달 식(Energy Transfer Function)으로 표시할 수 있으며, 두 원자 사이의 에너지 전달 관계를 총에너지 불변의 법칙과 운동량 불변의 법칙을 적용하여 고려하면 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{E_t}{E_i} = \frac{(4m_i m_t)}{(m_i + m_t)^2} cos^2\theta$$

여기서 m_i는 입사되는 이온의 질량, m_t는 타겟원자의 질량, E_i는 가속된 원자의 에너지, E_t는 전달된 에너지, θ는 충돌 각도이다. 위 식에서 $(4m_i m_t)/(m_i + m_t)^2$ 가 에너지 전달식으로 두 입자의 충돌에 의해서 얼마만큼의 에너지가 상호교환되는가의 척도가 된다.

스퍼터링은 높은 에너지를 가진 입자 또는 이온이 타겟원자와 충돌하면서 운동량 전달에 의해 타겟원자가 이탈하면서 생기는 것으로 스퍼터링이 일어나기 위해서는 입사하는 이온은 상당히 큰 에너지(> 20 eV)를 가지고 충돌하여야만 타겟원자를 방출시킬 수 있으며 이는 스퍼터링이 일어나기 위한 문턱 에너지(Threshold Energy)가 존재한다는 것을 의미한다. 타겟으로 입사되는 입자의 에너지가 문턱 에너지 보다 작은 경우는 타겟의 변위를 유발 시켜 타겟내 원자 이동 또는 확산이 일어나며 타겟원자의 결합에너지 보다 충분히 클 경우 비로소 스퍼터링 현상이 일어난다. 한편 매우 큰 에너지를 가진 입자가 충돌할 경우에는 타

겟 내부로 주입되어 중화된다.

타겟과 가속입자 사이에 일어나는 스퍼터링 현상에서 사용되는 스퍼터율(수율, Sputter Yield)은 (표면에서 이탈되는 원자의 수) / (입사된 이온의 수)로 표시될 수 있다. 가속이온의 무게, 운동에너지, 고체전자의 원자량, 전자구조, 결정구조 및 입사각 등에 의해서 상당한 범위로 변화하며 특히 충돌입자의 질량이 타겟원자의 질량과 비슷하거나 클 때 수율은 증가한다. 타겟에서 스퍼터링 된 입자들이 박막을 형성하기 위해서는 스퍼터링된 입자가 기판까지 이동하여야 한다. 그러나 이동도중에 가스 입자와 충돌로 인해 산란되어 다시 돌아가는 경우도 있으며 이때 기판까지 이동된 원자나 분자들만이 박막 형성을 일으키게 된다[48, 49].

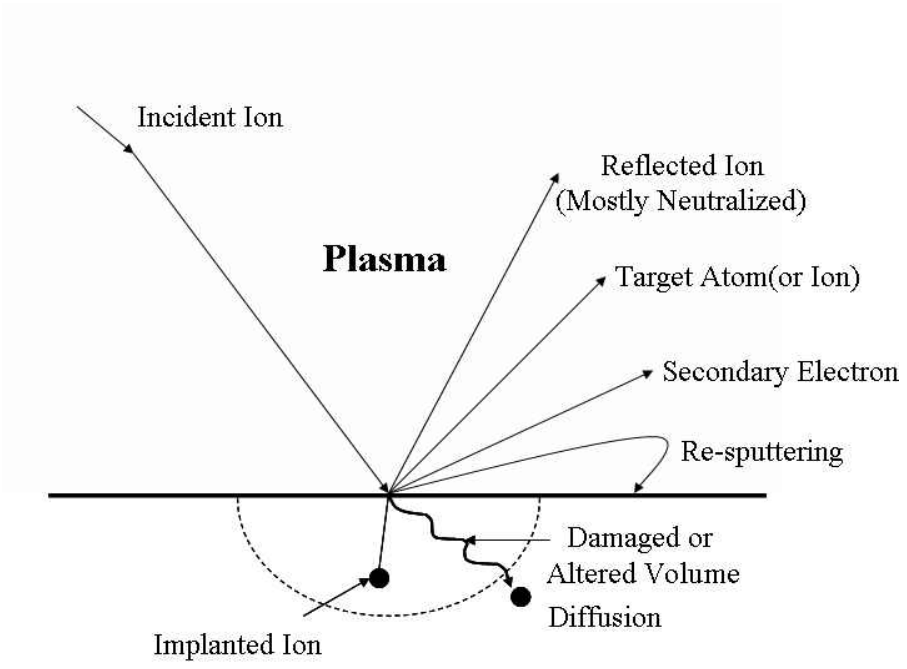
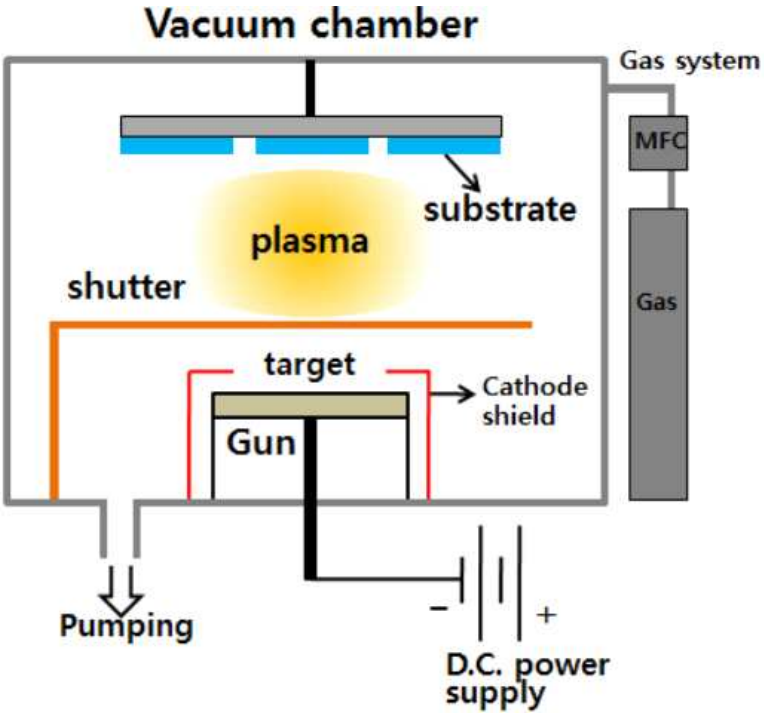


그림 2-6. Sputtering 과정에서 발생하는 현상

2-5-2. DC Magnetron Sputtering

DC 스퍼터링은 다이오드 스퍼터링 또는 음극 스퍼터링이라고 하며 글로우방전(Glow discharge)를 이용한 스퍼터링이다. 증착속도는 기체의 압력과 전류밀도에 의존하며 기본적인 장치는 그림 2-7과 같다. 이러한 장치의 경우 조작이 간단하다는 장점이 있으며 타겟은 반드시 전도체 이어야 한다. 전기적 회로상에서 타겟은 음극으로 사용되며 높은 음의 전압이 인가되고 기판은 전기적으로 양극(ground)으로 구성 되어있다. 스퍼터 기체로 보통 Ar이 사용되며 전기장 인가에 의해 가속된 전자가 Ar 기체와 충돌하여 Ar^+ 이온을 생성하며 생성된 Ar^+ 이온은 전기장에 의해 타겟으로 가속이 되며 충돌입자로서 역할을 하게 된다. 초기 전자의 가속에 의한 Ar 이온화와 전자방출, 타겟충돌에 의해 발생된 2차전자로 인해 글로우 방전이 유지되며 전자는 양극(기판)으로 이동하고 이온은 음극으로 이동하는 전류흐름을 형성하며 스퍼터링 현상을 유지하는 것이다. 따라서 항상 음의 전압이 타겟에 유지되어야 하므로 타겟은 반드시 전도체 이어야 하는 것이다.

DC 글로우방전은 약 100 mTorr에서 일어난다. 기체의 압력이 너무 낮으면 Cathode Sheath가 넓어져 가속된 이온이 타겟으로의 에너지 전달이 어려워지고 2차 전자방출이 어려워 Glow Discharge 유지가 어려워 진다. 반대로 압력이 너무 높아지게 되면 입자의 평균 자유행로가 감소하여 이온의 경우 타겟과 충돌하기 전에 에너지가 감소하여 스퍼터율이 떨어지고 스퍼터 되어진 입자 또한 기판으로 도달하기 까지 많은 기체와의 충돌로 Collisional Scattering은 더욱 증가하여 막의 품질을 떨어뜨린다. 이러한 단점은 Magnetron Sputter로 보완할 수 있다. 타겟의 뒤편에 높은 자력을 갖는 Magnet이 위치하면 Magnet에 의해 형성된 자기장이 타겟표면에 형성되며 형성된 자기장에 의해 타겟 주위로 전자 밀도가 높아지게 된다. 높아진 전자밀도만큼 양이온이 타겟에 충돌하는 에너지와 갯수가 증가한다. 즉 타겟표면에 전자를 가두어 두기 위한 목적으로 Magnet을 이용하게 되면 타겟표면에 Helical Motion을 하면서 움직이며 전자의 밀도가 증가하게 되고 이로인해 공정압력을 상대적으로 낮출 수 있다. 이와 같이 DC 전기장과 자기장을 이용하는 Sputtering 방법을 DC Magnetron Sputtering 이라고 한다.



출처:https://marriott.tistory.com/97

그림 2-7. 기본적인 2극 직류 스퍼터링 장치(DC Diode Sputter)

2-5-3. RF Magnetron Sputtering

단순한 음전하 충돌로 생성된 이온을 타겟으로 가속시키는 DC 스퍼터링법은 사용하기에는 간편하지만 몇 가지 결점이 있다. 방전할 때 가스의 압력이 높아서 기판을 타겟에 근접시키지 않으면 안 되며, 양극과 기판의 온도상승 때문에 타겟에서의 열방사 및 2차전자 방사가 일어난다. 또한 방전이 불안정하고 특히 양이온에 의한 대전때문에 절연체의 스퍼터링이 이루어지지 않는다는 큰 결점이 있다. 이는 타겟이 절연체인 경우 음전하에 이끌려온 양이온들은 타겟표면에서 쌍극자를 형성하고 분극을 일으킴으로서 타겟표면을 양극으로 대전시키는 형상이 발생하기 때문이다. 이러한 현상을 효과적으로 제거하고 플라즈마 방전을 유지 할 수 있는 것이 RF(Radio Frequency) Magnetron Sputtering이다. RF는 AC(Alternating Current)와 같은 파형을 갖음으로 절연체 타겟표면의 분극현상을 막을 수 있으며 방전가스의 양을 줄일 수 있어 플라즈마 방전의 유지가 비교적 안정적이다. 방전상태에서 전자의 이동도는 크며 비교적 쉽게 움직일 수가 있으나 이온은 전자에

비해서 질량이 매우 크므로 전자처럼 빠른 속도로 움직이기 어렵다. 이러한 이유로 타겟에 RF 파형이 연결 되면 이동 속도가 빠른 전자가 점차적으로 타겟표면에 모이게 되어 자연적으로 Negative 바이어스가 걸리게 되는데 이것을 Self-Bias라고 한다. 기판이나 그 주변에 절연체의 박막이 형성되어도 접지부분의 면적이 넓으므로 이온은 접지 쪽에서는 넓게 분산되어 이온의 전류 밀도가 작아 역스퍼터링은 발생 확률이 작아 기판위에 증착이 이루어진다. 그러나 이와 같은 스퍼터링의 결점의 하나는 박막의 형성속도가 늦은 이유로 공업적 이용의 면에서는 장애가 되고 있다. 방전을 이용한 스퍼터링법에서 박막의 형성속도를 빨리할 수 없는 이유는 이온 생성효율을 높이는 것이 곤란한 점과 타겟에서 스퍼터링 된 원자가 방전가스의 원자에 산란되어 기판에 도달하는 비율이 줄어드는 점을 들 수 있다. 이러한 점을 극복하기 위하여 고안된 것이 마그네트론 스퍼터링법이다. 이 방법으로 방전가스의 압력을 내릴 수 있고 박막원자의 산란을 줄일 수 있으며 이온화를 일으키는 고 에너지의 전자에 타겟 근방에서의 회전운동을 일으키게 함과 동시에 전자를 기판 표면의 근처에서 구속하여 이온의 생성 효율을 높일 수 있다. 이러한 RF Magnetron Sputtering 모식도를 그림 2-8에 나타내었다.

스퍼터링법에서 화합물 타겟을 이용하여 화합물 박막을 형성하는 경우 타겟에서 날아오는 입자 중의 반응성 가스는 기판에 충돌하여도 재 증발하므로 형성된 박막의 성분이 타겟의 화합물 성분과 달라지는 경우가 많다. 이렇게 타겟에서 나오는 재료물질의 부족한 부분을 방전가스에서의 분자로 보충하는 법을 발전시킨 것이 반응성 스퍼터링법이다. 플라즈마 방전가스에 활성가스를 혼합하여 주입하면 플라즈마에 의해 이온, 여기분자, 라디칼 등을 발생시키고 타겟에서 방출된 입자와 함께 기판에 충돌하여 기판상에서 서로 반응을 일으켜 화합물이 형성된다. 이 방법을 이용하면 화합물 박막을 형성하기 위해서 화합물 타겟을 따로 준비할 필요가 없이 금속화합물이면 금속타겟과 방전가스 및 활성가스를 사용해서 박막을 형성할 수 있다. 이 방법의 장점은 타겟에 가공하기 쉬운 금속을 사용하는 것이다. 최근 급속히 수요가 높아진 세라믹스 박막 등을 만들 때 세라믹스 타겟을 사용하면 타겟의 가공의 비용이 매우 비싸지고 가공성도 나쁘다. 그 점에서 금속은 비교적 싸고 가공하기도 쉬우며 조성이나 물성의 제어가 큰 폭으로 행해질 수 있다는 것이다. 이러한 이유로 일반 공업 분야에서도 반응성 스퍼터링법을 택하고 있다.

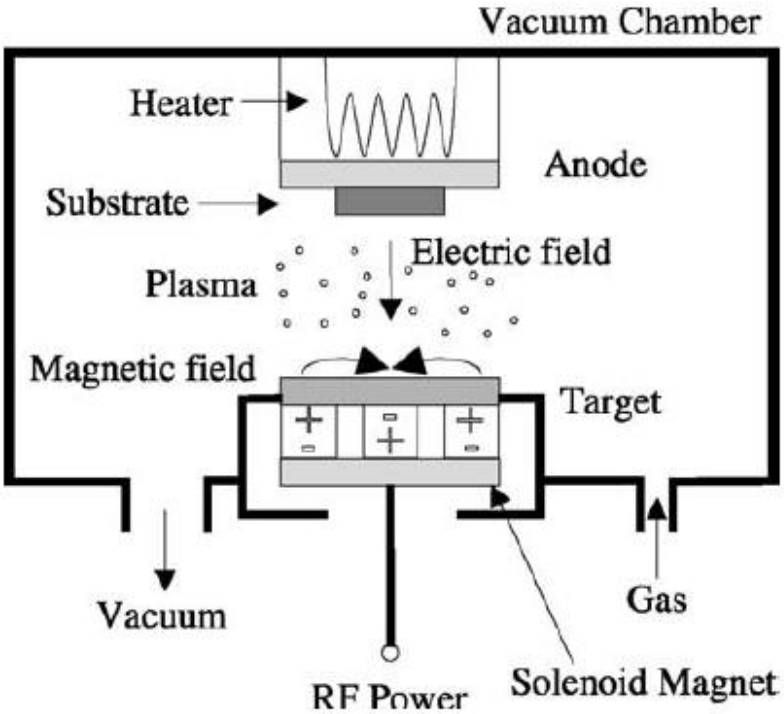


그림 2-8. 교류 마그네트론 스퍼터링 장치 구조도 (RF Magnetron Sputtering)[27]

2-6. 전자빔 (Electron Beam)

박막의 결정화 방법 중 기판 온도를 가하는 방식을 제외한 방법으로는 레이져 처리, 이온빔 처리, 전자빔 처리가 제안되고 있다[50, 51]. 전자빔 가속장치는 단순한 전기에너지에 의해서 구동되기 때문에 고효율 열에너지와 청정기술로서 널리 연구되고 있다. 전자가 갖는 충동에너지(Electron Voltage ; eV) 는 약 11,400 ℃ (1eV) 이상의 높은 에너지를 가지며 재료의 표면에 높은 에너지를 가함과 동시에 재료 자체에서 Self-Quenching 되므로 별도의 냉각장치를 필요치 않는다. 전자빔 조사 공정은 레이저빔에 비해 두 배 가까이 열효율이 높고, 에너지의 세기 및 조사시간을 조정하여 선택적 결정화 및 Cold Annealing을 이룰 수 있으며 균일한 가열과 냉각이 이루어지므로 재료내부에 기공이나 균열을 거의 형성시키지 않는다[52, 53]. 그리고 원하는 부분에 국부적인 표면처리가 가능하며 조사시간이 짧고 진공분위기에서 진행되는 전자빔 공정의 경우 대기중에서 공정이 수행될 때 보다 재료표면의 산화 및 이물질의 침투를 방지할 수 있으며, 연속공정이 가능하고 넓은 영역을 한번에 처리할 수 있어 대량생산에도 유리하다[54].

2-6-1. 전자빔 소스의 종류

전자 방출 소스로는 광전자 방출, 열전자 방출, 전기장 방출 등 고체 표면에서 전자가 튀어나오도록 하는 방법과 플라즈마 내에 있는 전자를 뽑아 쓰는 방법등이 있다. 이중에서 필라멘트를 가열하여 전자를 얻는 열전자 소스와 플라즈마를 이용한 동공 음극 플라즈마 전자 소스(Hollow Cathodes)가 가장 많이 쓰이고 있다.

열전자 소스는 가열된 고체 표면에서 고체의 고유 일함수보다 큰 에너지를 갖는 전자들이 방출되어 나오는 것을 이용한 것으로서 열전자 소스로 가장 적합한 것은 녹는점이 높고, 일함수가 작으며, 전자 방출상수가 클수록 좋다. 열전자 소스는 만들기 쉽고, 가스를 따로 흘려주어야 할 필요가 없는 장점이 있으나, 필라멘트 부분이 화학적으로 공격을 받기 쉬워 수명이 비교적 짧으며, 전력소비가 심하고, 균일도가 떨어지는 단점이 있다. 플라즈마를 이용하여 전자 소스로 사용하는 동공 음극 소스는 플라즈마를 방전시키고 플라즈마 내 존재하는 전자를 분리하여 가속시켜 사용하는 방법으로 대형화가 가능하고 기판에 균일하게 조사할 수 있는 장점이 있어 다른 전자 방출 소스보다 응용이 많이 되고 있다.

2-6-2. Kaufman Type 전자빔 소스의 작동원리

그림 2-9에 나타낸 전자빔 가속장치는 Kaufman Type의 이온빔 소스(Ion Beam Source) 기초로 설계되었다[55]. 그 내부는 그림 11에 나타낸 바와 같이 쿼츠(Quartz)로 만들어진 플라즈마 방전 챔버가 있고 쿼츠 내로 플라즈마 방전을 위한 아르곤(Ar)가스관이 연결되어 있으며 유도결합플라즈마(Inductive Coupled Plasma, ICP) 발생 안테나가 있다. 아르곤 가스를 주입하고 ICP 안테나에 RF 발생 전원을 인가하여 플라즈마를 방전시키면, ICP 플라즈마가 생성이 되고 플르즈마 내에는 수많은 전자들이 생성하게 된다.

RF 방전에 의해 형성된 플라즈마는 Screen Grid에 의해 갇혀져 있는 상태가 되며 그리드 주변의 전자는 플라즈마 전위에 해당하는 에너지를 갖는다. 이때 Accelerator Grid에 (+) 전위를 걸어주면 Screen Grid 와의 전위 차이에 의하여 가속되어 기판과 충돌을 일으킨다. 전자가 가지는 에너지는 기판에 운동량을 전달한 후 전하(Charge)는 Ground에 접지전극으로 소멸하게 된다.[56]

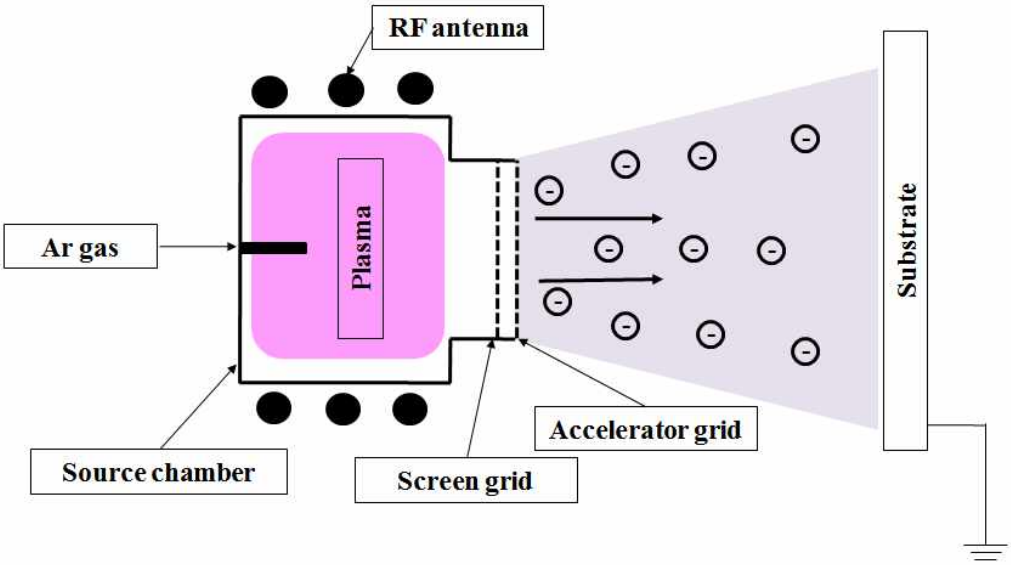


그림 2-9. Kaufman Type 전자빔 소스의 가속장치 모식도

2-7. 참고 문헌

[1] 산업동향보고서, 차세대 디스플레이 산업 기술 동향, 한국무역보험공사, (2018).

[2] 플렉서블 투명 전극 기술 동향, 방송과 미래, 20 (2015) 24.

[3] K. L. Chopre, S. Major and D. K. Pandya, Thin Solid Films, 102 (1983) 1.

[4] J. C. Manifacier, Thin Solid Films, 90 (1982) 207.

[5] K. Bädeker, Ann. Phys. (Leipzig), 22 (1907) 749.

[6] K. Kandpal, J. Singh, N. Gupta, C. Shekhar, J. Mat. Sci.:Mat. Elect., 29 (2018) 14501.

[7] S. Saipriya, M. Sultan, R. Singh, Physica B, 406 (2011) 812.

[8] T. Koida, Y. Ueno, H. Shibata, Phy. Stat. Sol., 215 (2018) 7.

[9] S. Park, S. Park, L. Jie, P. Song, J. Kor. Ins. Surf. Eng., 41 (2008) 142.

[10] J. DSY, N. TA, Sci. Forec., 1 (2018) 1.

[12] K. Sanal, M. Majeesh, M. Jayaraj, Proc. of SPIE, 8818 (2013) 881814.

[13] R.B.H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, J. Appl. Phys. 83 (1998) 2631.

[14] H.L Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain and C. Jagadish, Semiconducting Transparent Thin Films, 2 (1905).

[15] 조우석, 반도체세라믹스, 20 (2017) 23.

[16] F. Wu, L. Fang, Y. J. Pan, K. Zhou, H. B. Ruan, G. B. Liu and C. Y. Kong, Thin Solid Films, 520 (2011) 703.

[17] D. Mergel, M. schenkel, M. Ghebre and M. Sulkowski, Thin Solid Films, 392 (2001) 91.

[18] M. Fahland, P. Karlsson, C. Charton, Thin Solid Films 392 (2001) 334.

[19] K. H. Choi, J. Y. Kim, Y. S. Lee and H. J. Kim, Thin Solid Films, 341 (1999) 152.

[20] J. Szczyrbowski, A. Dietrich, K. Hartig, Solar Energy Mater. 19 (1989) 43.

[21] A. Kloppel, W. Kriegseis, B. K. Meyer, A. Scharmann, Thin Solid Films 365 (2000) 139.

[22] Yeon Sik Tung, Y. W. Choi, H. C. Lee, D. W. Lee, Thin Solid Films, 440 (2003) 278.

[23] V. Sharma, P. Kumar, A. Kumar, Surbhi, K. Askan, K. Sachdev, Solar Energy Materials and Solar Cell, 169 (2017) 122.

[24] J. Kim, Y. Moon, S. Kim, Y. yoo, T. Seong, Ceramics International 41 (2015) 14805

[25] L. Liu, S. Ma, H. Wu, B. Zhu, H. Yang, J. Tang, Materials Letters, 149 (2015) 3.
[26] 박창엽 외 6인,반도체소자공학 (1997).
[27] K. Tsuchiya, T. Kitagawa, E. Nakamachi, Precision Engineering, Vol 27 (2003) 258
[28] J.I Pankove, Optical Processes in Semiconductors(1971).
[29] L. Burstein, Phys. Rev. 93 (1954) 632.
[30] Roy G. Gordon, "Criteria for Chooing Transparent Conductors" MRS Bull. 25 (2000) 52.
[31] H. Kostlin, R. Jost, W. Lems, Phy. Stat. Sol(a). 29 (1975) 87.
[32] M. Omura, A. Tanaka, M. Hirata, N. Inoue, T. Ueno, T. Homma, and K. Sekizawa, J. Occup. Health 44 (2002) 105.
[33] M. Zhang, S. Fang, A. A. Zakhidov, S. B. Lee, A, E. Aliev, C. D. Williams, K. R. Atkinson, and R. H. Baughman, Science 309 (2005) 1215.
[34] 박상은, 박세훈, Lue jie, 송풍근, 한국표면공학회, 41 (2008) 142
[35] K. Postava, H. Sueki, M. Aoyama, T. Yamagu chi, K. Murakami and Y. Igasaki, Appl. Surf. Sci., 543 (2001) 175.
[36] S. King, J. G. E. Gardeniers, I. W. Boyd, Appl. Surface Sci., 811 (1996) 96.
[37] S. J. Preartron, D. P. Norton, K. IP, Y. W. Heo, T. Steiner, Prog, Mater. Sci., 50 (2005) 293.
[38] E. Ziegler, A. Heirich, H. Oppermann and G. Stover, Phys. Stat. Sol(a), 66 635.
[39] H. Kobayasi and T. Kobayasi, Jpn, J. Appl. Phys., 33, (1944), 553
[40] Y. Morinaga, K. Sakuragi, N. Fujimura and T. Ito, J. Cryst. Growth., 174 (1997) 691.
[41] B. Lin, Z. Fu and Y. Jia, Applied Physics Letters, 79 (2001) 943.
[42] I. Hamberg, C. G. Granqvist, K. F. Berggren, B. E. Sernelius and L. Engstrom, Phys. Rev. B, 30 (1984) 3240.
[43] W. Zhou et al., J. Phys. Chem. C 118 (2014) 6448.
[44] T. Isono et al., SID symposium Digest of Technical Papers 37 (2012) 1874.
[45] F. Simonis, M. V. Leijand, C. J. Hoogendoorn, Solar Energy Mater. 1 (1979) 221.
[46] T. Karlsson, A. Roosand, C. G. Rilebing, Solar Enetgy Mater.11 (1985) 469.
[47] H. L. Hartnagal, Institute of Publishing Bristol and Philadelphia, 251, (1995) .

[48] Brain Champman, Ed., Glow Discharge Process, (New York, Wiley-Interscience Publication, Chapter Ⅵ) (1980)
[49] D.L.Smith, principle& practice (mcgraw-Hill, Inc, 1997)
[50] H. Seo, Y.J. Cho, J. Kim, S.M. Bobade, K.Y. Park, J. Lee, D.K. Choi, Apply Physics Letter. 96 (2010) 222101.
[51] B.D Ahn, W.H Jeong, H.S Shin, D.L Kim H.J. Kim, J.K. Jeong, S.H. Choi, M.K. Han, Solid State Letter. 12 (2009).
[52] R. Zenker, G. Sacher, A. Buchwalder, J. Liebich, A. Reiter, R. Hät ßler, Surf. Coat. Technol. 202 (2007) 804.
[53] S. Shiller and S. Panzer, Surf. Coat. Technol. 39 (1989) 521.
[54] D. Kim, J. Kor. Soc. Heat. 24 (2011) 140.
[55] H.R. Kaufman and R.S. Robinson, Operation of Broad-Beam Sources, Commonwealth Scientific Corporation, Alexandria, VA (1987).
[56] B. K. Nayak, B. Eaton, J. A. A. Selvan, J. Mcleskey, M.C. Gupta, R. Romero, G. Ganguly, Appl. Phys A, 80 (2005) 1077.
[57] R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar, A. Umar, Nano-Micro Lett., 7 (2015) 97
[58] D. Degler, www.researchgate.net/publication/320035132, (2017)

3. ZnO/Ag/SnO_2 적층형 투명 전도막 최적화

3-1. 서론

투광성 전기전도막(Transparent Conducting Oxide, TCO)은 투명하면서도 전기가 잘 흐르는 금속 산화물 재료를 뜻한다. 즉 가시광 영역에서 광투과율이 80% 이상으로 우수하며 1 X 10^{-3} Ωcm 이하의 낮은 전기비저항을 갖는 것을 특징으로 한다[3, 4]. 이러한 TCO 소재 중에서 ITO(Indium doped Tin Oxide) 박막이 높은 Band Gap(~3.5 eV)과 낮은 전기비저항(~ 10^{-4} Ωcm)을 가지므로 가장 많은 연구가 진행되어 오고 있으며 널리 적용되고 있다[38, 39].

하지만 상온에서 증착되어지는 ITO 박막은 비정질상으로 형성되며 상대적으로 낮은 가시광 투과도와 높은 비저항 특성을 보인다. 높은 가시광 투과도와 낮은 전기비저항을 나타내기 위해서는 결정성을 가지는 박막으로 제조되어야 하기 때문에 열처리 공정(~ 300 ℃)은 필수적으로 적용되어야 한다[40].

이러한 단일층 투광성 전기전도막의 단점을 보완하기 위해 금속 산화물 사이에 금속층을 삽입한 Oxide/metal/Oxide(OMO) 다층박막 구조의 투광성 전기전도막이 제시되고 있으며 최근에는 ITO의 Indium 소재를 대체하고자 Indium Free Oxide/metal/Oxide 구조에 대한 연구와 보고가 활발히 이루어지고 있다[2, 4, 29].

매우 얇은 금속막은 가시광선 영역의 빛은 투과하고 적외선 영역의 빛은 반사하는 광학적 특성을 가지고 있어 투명 절연 박막과 투광성 전기전도막으로 이용하려는 연구가 많이 이루어져 왔다. Au 박막은 대기중에서 화학적으로 안정하여 우수하지만 그 자체만으로 증착되어질 경우 기판과의 부착력이 약하여 외부의 기계적인 저항력이 약하고, 광투과율이 높지 않아 이용에 한계가 있다. 따라서 금속막 위에 내마모성 향상과 반사광을 재 반사시키는 반사 억제층(Antireflection Coating)을 상부막에 형성시켜 가시광 광투과율 특성을 개선하려는 연구가 진행되었으며 Halland[1]는 최초로 Bi_2O_3/Au/Bi_2O_3의 OMO 다층박막 구조로 투명 열 절연박막의 가시광선 투과율을 높일 수 있다고 보고하였다. 초창기 연구 는 투명 열 절연박막으로 사용하기 위한 용도로 집중 되었으며 이 후 금속층은 Au 외에 Ag, Al, Cu 등을 사용하는 연구가 진행되었으며, 산화물층의 경우에는 ZnO, SnO_2, TiO_2, ITO 등을 적용하여 투광성 전기전도 박막으로 확대 연구되었다.

금속박막의 광학적 성질은 결정결함, 성막 시 발생하는 응력 및 전자밀도 등에 주로 의존하나, 아주 얇은 막일 경우 박막의 형상이 광학적 성질에 가장 큰 영향을 미친다. 귀금속계 Au, Ag, Cu 의 광학적 특성을 비교하면 Ag의 경우 모든 가시광선 영역에서 빛을 거의 흡수하지 않으므로 무색을 띠지만 Au, Cu의 경우는 노란색 영역을 흡수하므로 노르스름한 빛깔을 띠게 되어 외관상 Ag에 비하여 좋지 않

고 비저항이 가장 낮다. 따라서 Ag를 층간막으로 사용한 ITO/Ag/ITO의 경우 [2-4] 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 350℃ 이상의 온도에서 내구성이 없으며 상온에서 대기중 방치할 경우 열화현상이 발생하여 많은 문제점이 대두되고 있으며 이에 따른 개선에 대한 연구가 계속 이어가고 있는 상태이다[4].

3-2. 실험방법 및 분석방법

3-2-1. 실험장치

본 연구에서 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 제조에 사용되어진 실험장비는 RF 마그네트론 스퍼터, DC 마그네트론 스퍼터와 전자빔 소스가 Chamber 상부에 120° 간격으로 위치해 있는 DC/RF 마그네트론 스퍼터 장치이다. 각각의 스퍼터 건과 전자빔 발생장치는 Chamber 내부 중심을 바라보고 있으며 Chamber 중심에는 회전이 가능한 기판 홀더가 위치해 있어 다목적 증착 및 전자빔 표면개질 처리가 가능한 장치이다. RF 마그네트론 스퍼터 건에는 Matching Box(RF 발생기와 Load 사이 Impedance Matching을 위한 장치)를 통해 13.56 MHz의 RF 발생장치가 연결되어 있고 DC 마그네트론 건에는 DC 발생장치가 연결되어 있다. 실험에서 사용한 장치의 개략도는 그림 3-1과 같다.

RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 ZnO와 SnO_2 산화물 층을 증착 하고, DC 마그네트론 스퍼터로 Ag 금속층을 증착 하였다. 증착 순서로는 하부 ZnO 박막을 증착 하고 Ag 중간층, SnO_2 상부층 순서로 증착하였다.

진공 배기장치로는 저 진공 배기를 위한 Rotary Pump와 고 진공 배기를 위한 Turbo Molecular Pump가 연결되어 있으며 Base Pressure 1.0 X 10^{-6} Torr을 유지할 수 있다. 기판 홀더는 증착 균일도를 향상시키기 위해 회전이 가능하며 최대 40RPM으로 회전할 수 있다.

투명 전극 산화막의 전기적 특성을 향상시키기 위하여 반응성 가스로 산소가스를 미량 인입하여 산화물의 비화학양론적 Doner 역할의 증대를 추구 하지만 반응성 가스는 타겟표면과 반응하여 Target Poisoning Effect가 발생된다. 그로 인해 증착되어지는 박막의 조성이 시간이 지남에 따라 조금씩 바뀌며 증착 조건을 재조정하여 원하는 물성을 맞춰줘야 한다[5]. 따라서 본 실험에서는 고순도 아르곤(Ar, 99.99%)가스 만을 사용하여 Poison Effect를 억제하고 변수를 최소화 하였다.

공정가스는 가스관을 이용하여 타겟쪽으로 연장하여 주입하였다. 이러한 가스 주입은 타겟의 전류-전압 변화를 최소화시킴으로서 플라즈마의 안정화에 기여할 수 있고 공정압력 또한 낮출 수 있는 장점이 있기 때문이다. 공정가스는 선택된 가스

량이 일정하게 유지될 수 있도록 Mass Flow Controller(MFC)를 이용하여 주입하였으며 진공 챔버는 게이트 밸브와 스로틀 밸브를 통해 가스유량과 진공 배기속도 사이에 공정압력을 일정하게 유지시킬 수 있도록 되어 있다. 초기 진공도와 증착공정 진공도는 Convectron gauge와 Ionization gauge를 사용하여 각각 저진공과 고진공조건에서 측정하였다.

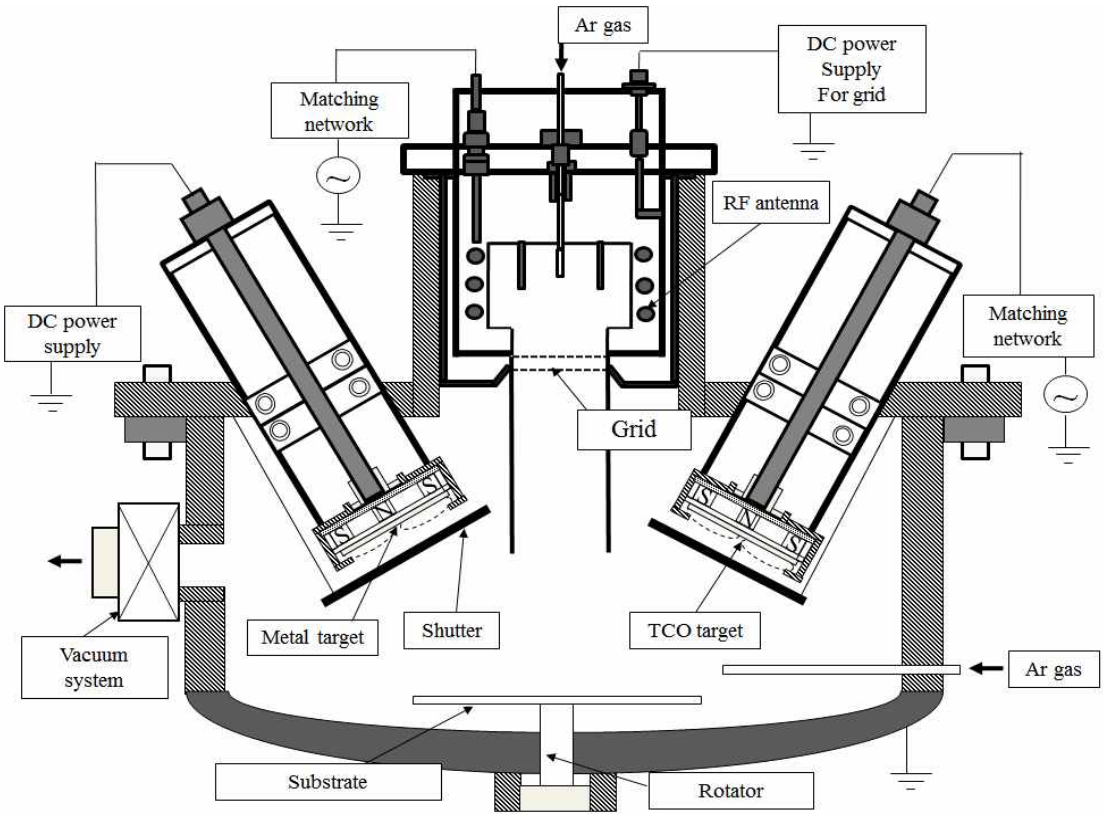


그림 3-1. RF/DC 마그네트론 스퍼터 장치 모식도

3-2-2. 기판 및 target 준비

ZnO 박막과 SnO_2 박막은 직경 2-Inch, 두께 0.25-Inch의 ZnO 타겟(순도 99.99%)과 같은 크기의 SnO_2 타겟(순도 99.99%)을 사용하여 증착하였다. Ag 박막은 2-Inch Ag 타겟(순도 99.99%)을 사용하여 증착하였다. 기판으로는 유리기판으로 Corning Glass 1797을 사용하였고, 20 X 20 mm^2의 크기로 동일하게 절단 후 사용하였다. 기판세척은 표면에 존재하는 유기물, 무기물, Micro Particle 등

불순물을 제거하기 위해 Acetone, Isopropyl Alcohol(IPA), De-Ionized water 순서로 초음파 세척을 10분간 실시 한 후 질소 가스로 건조 한 후 챔버에 장입하였다.

3-2-3. 박막의 증착

RF Magnetron Sputtering 장치에 ZnO Target을 장착하고 기판 홀더에 유리기판을 장착 후 진공 배기를 실시하여 진공도가 2.0×10^{-6} Torr 가 되도록 초기 진공을 형성하였다. 이 후 고순도 아르곤 가스를 주입하여 공정 진공도 1.0 X 10^{-3} Torr 가 되도록 조절 하였다.

대기노출에 의한 ZnO 타겟표면의 산화층 및 불순물을 제거하기 위해 7.4 W/cm^2의 전력 밀도로 약 10분간 Pre-Sputter를 실시 한 후 ZnO 박막증착을 진행 하였다. 증착 후 챔버를 개방하여 ZnO 타겟과 SnO_2 타겟을 교체하고 다시 진공 배기를 실시하여 초기 진공도 2.0 X 10^{-6} Torr 를 형성 하였다. 아르곤 가스를 주입하고 공정 진공도 1.0 X 10^{-3} Torr 로 조정한 후 Ag 타겟 표면의 불순물을 제거하기 위해 2.0 W/cm^2 의 전력밀도로 10분간 Pre-Sputter를 실시한 이 후 Ag층을 증착하였다. 금속층 증착 후에 1.0 X 10^{-3} Torr 의 공정 진공도에서 SnO_2 타겟을 10분간 Pre-Sputter를 실시 한 이후 3.0 W/cm^2 의 전력 밀도로 증착하여 최종적으로 ZnO/Ag/SnO_2 적층형태의 3층 박막을 제작하였다.

박막 증착 시 타겟과 기판 사이의 거리는 6 cm로 고정하였고 증착균일도와 두께 조절을 위해 산화물 증착시에는 5RPM, 금속물 증착시에는 10RPM 으로 각각 회전시켰으며 실험조건은 표 3-1에 나타내었다.

ZnO/Ag/SnO_2 적층형태의 구조 설계에 있어서 전기광학적 특성을 최적화 하기 위해 2단계로 나누어 진행하였다. 첫째로 적층박막의 총 두께는 110 nm로 일정하게 유지하고 층간 Ag 금속층 박막을 10 nm 두께로 유지한 상태에서 하부층의 ZnO 박막과 상부층의 SnO_2 박막의 두께를 변화시켜 층간 Ag 금속막의 위치 변화에 따른 전기광학 특성을 평가하였으며 둘째로 앞서 선정된 Ag 금속층의 위치에서 금속층의 두께 변화에 대한 전기광학적 특성을 평가하였다. 상, 하부층의 산화막의 두께와 층간 금속막의 위치, 두께에 대해 종합적으로 평가하여 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 가장 우수한 전기광학적 특성을 가지는 적층구조를 완성하였다. ZnO와 SnO_2 산화막과 Ag 금속막의 증착은 동일 증착조건에서 증착율에 따라 두께 변화를 주었으며 어떠한 후처리 공정이나 증착 중 열처리를 시행하지 않았으며 모든 증착공정은 상온에서 시행되었다.

시행되었던 산화막과 금속막 증착조건을 표4에 나타내었고 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막에 있어서 Ag층 금속층의 위치에 따른 적층박막과, Ag층의 두께에 따른 적

층박막의 구성을 표 3-2와 표 3-3에 나타내었다.

표 3-1. ZnO, Ag, SnO_2 박막의 증착조건

	ZnO	Ag	SnO_2
Base Pressure (Torr)	2.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}
Deposition Pressure (Torr)	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
Power Density (W/cm^2)	7.4	2.0	3.0
Gas Flow Rate (Ar sccm)	10	10	10
Deposition Rate (nm/min)	10	25.5	10
Substrate Rotation (RPM)	5	10	5

표 3-2. ZnO/Ag/SnO_2 적층박막중 Ag 위치에 따른 박막의 구성

Type	Glass / ZnO / Ag / SnO_2
1	70 nm ZnO / 10 nm Ag / 30 nm SnO_2
2	50 nm ZnO / 10 nm Ag / 50 nm SnO_2
3	30 nm ZnO / 10 nm Ag / 70 nm SnO_2

표 3-3. ZnO/Ag/SnO_2 적층박막중 Ag 두께에 따른 박막의 구성

Type	Glass / ZnO / Ag / SnO_2
1	50 nm ZnO / 5 nm Ag / 50 nm SnO_2
2	50 nm ZnO / 10 nm Ag / 50 nm SnO_2
3	50 nm ZnO / 15 nm Ag / 50 nm SnO_2
4	50 nm ZnO / 20 nm Ag / 50 nm SnO_2

3-2-4. 박막의 물성측정 및 분석방법

3-2-4-1. 박막의 결정 구조 분석

박막의 결정구조와 결정배향성을 확인하고자 X-ray Diffraction (XRD, RIGAKU사의 RAD-3C 장비) 분석을 실시하였다. 물질에 입사된 X-선은 전자와 원자에 의한 X선 산란(X-ray Scatering)과 결정에 의한 회절현상(Diffraction)의 영향을 받게 된다. 규칙적인 원자배열을 한 결정이며 또한 X-선이 결정내의 원자 사이의 거리와 비슷한 파장을 가진 전자파라면, 입사된 X-선은 결정 중의 각각의 원자에 의하여 산란된 X-선이 서로 더해지며, X-선이 단색일 경우 각각의 원자에 의해 회절된 X-선(Scattered X-ray)이 서로 간섭하여 상호 보강되는 경우 특정방향에 강한 X-선 회절을 발생시킨다. XRD 분석법은 Orientation, Crystal Phase 및 격자상수 등을 결정하는데 유용한 방법으로써 기본식은 Bragg's 식으로 표현되며 여기서 d는 Inter-planar spacing, θ는 Diffraction angle, n은 정수 그리고 λ는 X-ray의 Wavelength이다. XRD의 결과는 각 피크의 Intensity 대 2θ 로 표현되며, θ 는 Crystallographic Plane 사이의 d-spacing 값에 좌우된다.

$$n\lambda = 2dsin\theta$$

이 장비에서 사용한 X-ray 소스는 Cu-Kα, 튜브전압은 40 kV, 튜브전류는 30 mA, θ 는 2θ 로 20 - 80° 범위에서 스캔속도는 1°/Min을 일정하게 유지하였다.

3-2-4-2. 박막의 표면 거칠기 분석

투명전극용 박막의 거친 표면은 전기비저항의 증가와 가시광 흡수의 원인이 되므로 TCO 박막의 표면거칠기는 투명전극 소재 활용에 중요한 요소이다. 표면거칠기는 원자간력현미경 (Atomic Force Microscope, AFM)을 이용하여 측정하게 되는데 AFM이란 Force sensing tip과 Sample의 표면사이에 작용하는 원자 간의 힘에 의한 캔틸리버(Cantilever)의 굽힘을 이용하여 원자 수준에서 물질의 표면특성을 힘의 3차원 Topography를 영상화하는 기구이다. AFM은 시료의 전기적인 특성과 무관하여 도체, 반도체 및, 부도체 등 모든 시료의 분석에 적용되고 있다. 시료의 표면측정에는 마이크로 머시닝으로 제조된 캔틸레버라고 불리는 작은 막대를 쓴다. 캔틸레버 끝 부분에는 뾰족한 바늘이 달려 있으며, 이 바늘의 끝은 원자 몇 개 정도의 크기로 매우 첨예하다. 탐침을 시료 표면에 접근시키면 탐침 끝의 원자와 시료표면의 원자 간격에 따라 인력이나 척력을 이용하여 측정한다.

측정된 표면 거칠기의 거침 정도는 Peak-Valley Roughness(Rp-v), Root Mean Square(RMS), Average Roughness(Ra)의 형태로 수치화 하는 방법이 가장 널리 쓰인다. Rp-v 값은 일정영역을 취하여 해당 영역 중 가장 높은 부분과 가장 낮은 부분의 높이의 차이를 수치로 표현한 것이다. 이 값은 기판의 거칠기를 가장 직접적으로 나타내어 대표적으로 사용될 수가 있지만, 기판의 휨, 그리고 막 두께에 의한 차이 등 관심외적 요소가 같이 포함되어 측정 시 주의가 필요하다. RMS 값은 기판의 단면에서 높이의 제곱치에 대한 측정수를 나누어 제곱근을 한 값이다. Rp-v 값이 크게 나오더라도 그 포인트의 숫자가 적으면 크게 드러나지 않게 된다. Ra는 거칠기 곡선에서 그 중심선의 방향에 특정길이를 설정하여 높이 차이를 측정 포인트로 나눈 값을 나타내며, RMS는 각 높이차이의 제곱의 평균을 제곱근한 값이다.

본 연구에 사용되어진 장비는 Park System 사의 XE-100 모델의 원자간력현미경을 이용하였다. AFM 측정은 3×3 μm^2 영역을 스캔(Scan)하였으며, 박막 표면 조도를 제곱 평균 거칠기(RMS)로 나타내었다.

3-2-4-3. Hall Effect Measurement를 이용한 전기적 특성 분석

$ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막의 전기적 특성은 Hall Effect 측정 장치를 이용하여 전하밀도, 이동도, 전기비저항을 측정하였다. 전도성 박막의 전기전도도는 전하농도와 이동도의 곱으로 계산된다. 전도도의 메커니즘을 설명하려면 캐리어 즉 전자의 농도와 이동도를 고려해야 한다. 비저항 측정에는 4-Point Probe 방법 등이 쓰이고 Hall 효과 측정에는 Van der Pauw 방법이 이용되며[6, 7] 다음의 식을 통해 구하여 진다.

$$R_s = \frac{d}{BI} \times \Delta V$$

R_s, B, I, ΔV는 각각 Hall 계수, 자기장 강도, 전류, 자기장을 가했을 때와 가하지 않았을 때의 전압차이다. Hall 계수를 구하기 위해서는 A, C 에 전류를 흘려주고 B, D의 전위차를 구하고 또는 이와 반대로 B, D에 전류를 흘려주고 A, C의 전위차를 구한다. Hall 상수가 구해지면 Mobility(μ)와 Carrier Concentration (ρ) 은

$$\mu = Rs/\rho$$

$$n = \frac{1}{\rho e \mu}$$

으로 구해진다. 본 연구에 사용되어진 Hall Effect 분석 장치는 컴퓨터 프로그램에 의해 간단히 각 값들의 산출이 가능하며 인가전류는 1 mA, 인가자장은 5750

Gauss를 사용하였다. 두께가 일정하고 4개의 전극이 시료의 마주보는 경계 위에 있기만 하면, Van der Pauw 방법을 이용할 수 있는데, 이는 시료의 모양에 제한을 받지 않고 두 가지 물성을 동시에 측정할 수 있다는 장점을 가진다.

물질의 전도성을 측정할 때 주로 사용하는 면저항(Sheet Resistance, Rs)은 단위 면적의 저항을 의미한다. 면저항은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R = \rho(\frac{l}{bt})$$

위 식에서 l 은 시편의 길이, b 는 시편의 폭, t 는 시편의 두께를 의미한다. 위 식을 통해 박막의 두께가 증가할수록 면저항 Rs는 감소한다는 것을 알 수 있다.

정사각형 시편일 때에는 $l = b$ 이므로 $R = \frac{\rho}{t} = Rs$ 이다. 여기서 Rs는 표면저항(Ω/□)이고 사각형의 크기는 무관하다. 본 연구에서는 Ecopia 사의 HMS-3000 모델을 사용하여 Hall-Effect 분석을 통한 전하농도, 이동도와 전기비저항을 측정하였다.

3-2-4-4. 박막의 광학적 특성 분석

박막의 가시광 투과도을 측정하기 위해 AvaSpec-2018L(AVANTES) 모델의 자외선/가시광선/적외선 분광광도계(UV-VIS-NIR spectrometer) 장비를 사용하여 대기중에서 측정하였다. 사용한 빛의 파장은 200-900 ㎚ 의 범위였으며 1 ㎚ 간격(Step)으로 측정하였다. 이러한 투명전극의 가시광 투과도(T)는 일반적으로 다음 식과 같이 표현된다.

$$T = (1 - R)^2 \cdot \exp(-ad)$$

R 은 반사율, α 는 흡수계수, d 는 박막의 두께이다. 이러한 가시광 영역에서의 높은 투과율은 박막의 두께, 전하농도, 박막의 표면균일성, 박막의 결정화, 표면거칠기 등에 영향을 받는다.

3-2-4-5. Figure of Merit 분석

Figure of Merit(FoM) 은 투명전도막 소재의 전기광학적 물성을 비교할 수 있는 척도이다. FoM의 개념은 크게 세 부류로 나눌 수 있다.

(1) Fraser and Cook [8] 관계식

$$FOM = \frac{T}{R_{\square}}$$

여기서 T는 투과도, $R_{\square}$는 박막의 면저항을 의미한다. 이때

$T = (1-R)\exp(-\alpha$ 와 $R_{\square} = \frac{1}{\alpha t}$ 값을 대입하고 반사율(R)을 무시하면 아래와 같은 관계가 얻어진다.

$$FOM = \alpha t exp(-\alpha$$

여기서 높은 값의 F가 우수한 특성의 막을 의미한다.

(2) G. Haacke [9]관계식

Haacke은 FoM의 계산 시 투과도에 보다 비중을 두어 상대적으로 두꺼운 막에서 높은 값을 얻었다. 식은 아래와 같다.

$$FOM = \frac{T^X}{R_{\square}}, \ X > 1$$

(3) Iles ans Soclof [10]관계식

앞의 두 가지 경우 모두 막의 두께에 의존한 반면 이들은 막의 두께에 무관한 식을 유도하였다.

$$FOM = R_{\square}(1-T)$$

여기에 앞에서 언급한 $R_{\square}$ 와 T 의 근사식을 대입하고 αt 가 1보다 무한히 작다고 가정하면 위의 식은 두께에 무관한 아래의 식으로 표현된다.

$$FOM = \frac{1-(1-\alpha t)}{\alpha t} \approx \frac{\alpha}{\sigma}$$

이 경우 낮은 값이 우수한 특성의 막을 의미한다.

본 연구에서는 G. Haacke FoM 관계식을 선택하여 나타내었다.

3-3. 층간 Ag 금속층 위치에 따른 박막특성 분석

3-3-1. 박막의 결정구조 분석

박막성장에 있어서 Grain은 매우 중요한 정보를 제공해 준다. Grain 성장 방향에 따른 물질적 특성은 물론이며 특히 투광성 전도막에 있어서 Grain은 전기광학적 특성에 영향을 주는 주요인자로 작용하기 때문이다. 일반적으로 Grain과 Grain 사이 생성되는 결정립계(Grain Boundary)는 전기전도도($\sigma = nq\mu$)에 있어서 전하의 이동을 방해함으로써 이동도에 영향을 주며 투과도에 있어서 빛이 박막을 통과하는 이동경로에 영향을 주어 산란 또는 흡수요인으로 작용하기 때문에 박막의 결

정립 유무를 확인하는 것은 매우 중요하며 이러한 결정성 확인을 위해 XRD 회절 분석이 가장 널리 이용 되고 있다.

모든 박막 증착공정 시 기판가열 없이 상온에서 증착되었으며 동일한 두께의 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 층간 Ag 금속층 위치에 따른 XRD 회절패턴과 비교를 위해 ZnO, SnO_2 단층막에 대한 XRD 회절패턴을 함께 나타내었으며 그림 3-2와 같다. 분석결과 상온에서 증착되어진 SnO_2(100 nm) 단층박막의 경우 회절패턴이 없는 비정질상으로 확인되었으며 이는 상온에서 증착되어질 경우 결정성을 갖기 어려우며 A. F. Khan의 연구결과와 유사하다[11]. 하지만 ZnO(100 nm)의 경우 2 Θ가 34.1° 부근에서 Wurtzite 구조를 가는 ZnO의 (002)에 대응하는 강한 회절패턴을 형성하고 있다. ZnO의 경우 스퍼터된 ZnO 입자가 Wurtzite 구조에서 가장 조밀한 (0001) 면이 표면에너지가 가장 낮기때문에 상온에서 증착되어진 ZnO 입자들은 강한 C축 배향성을 갖는다[12, 13].

ZnO/Ag/SnO_2 다층박막의 경우 2Θ, 34° 부근에서 ZnO(002)의 회절 패턴과 38.1° 부근에서 층간 금속막으로 사용된 Ag(111) 회절패턴을 확인할 수 있었으며 금속박막 두께 10 nm에서 충분히 결정성을 이루고 있음을 확인할 수 있다. 하지만 최상부에 위치한 SnO_2 박막의 회절패턴은 확인 할 수 없었다. Y. Kim[14]의 연구보고에 따르면 ITO/Au/ITO 다층 투명전극막에서 상온에서 비정질 상을 갖는 ITO 박막이 층간 금속막의 강한 결정성으로 인해 상부 ITO박막이 결정성을 갖는다는 보고가 있었지만 본 연구에서는 하부층(ZnO, Ag) 박막의 강한 결정성에도 SnO_2 박막은 결정성을 갖지 못하는 것으로 확인되었다.

ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 경우 층간 금속층은 두께가 일정 하므로 회절패턴의 강도는 유사하며 ZnO 박막은 두께가 작아질수록 회절 패턴의 강도는 점차 감소하였다. 표 3-4에는 패턴강도의 반가폭(Full Wideth at Half Maximum, FWHM)과 Scherrer 관계식으로 ZnO 박막의 결정립크기를 계산하였다[15]. ZnO 100 nm 두께의 경우 약 16 nm 의 크기를 갖지만 다층막의 경우 ZnO 박막의 두께가 70, 50, 30 nm 로 감소할 때 결정립 크기는 각각 15.3, 14.3, 12.9 nm 으로 감소하였다.

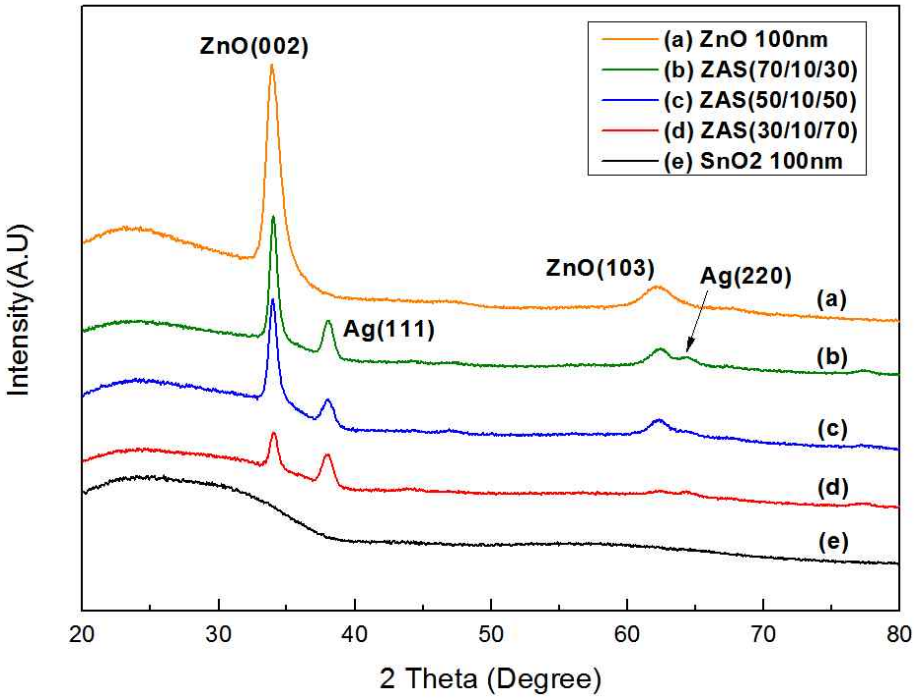


그림 3-2. Glass기판에 증착된 ZnO, SnO_2 단층 박막과 Ag 위치에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 XRD 회절 패턴

(a) ZnO 100 nm

(b) ZnO 70 nm/Ag 10 nm/SnO_2 30 nm

(c) ZnO 50 nm/Ag 10 nm/SnO_2 50 nm

(d) ZnO 30 nm/Ag 10 nm/SnO_2 70 nm

(e) SnO_2 100 nm

표 3-4. ZnO 단층막과 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 ZnO 결정립 크기 비교

Film Structure (nm)		2 Theta (Degree)	FWHM (Degree)	Grain Size (nm)
ZnO	100	34.1	0.52	16.1
ZnO/Ag/SnO_2	70/10/30	34.0	0.54	15.3
	50/10/50	33.9	0.58	14.3
	30/10/70	34.0	0.64	12.9

3-3-2. 박막의 표면형상과 거칠기에 대한 분석

투명전극에 있어서 표면형상은 재료의 전기광학적 특성에 영향을 미친다. 표면거칠기가 작아질수록 전자의 표면산란을 감소시켜 전기전도도가 향상되며, 표면에서 가시광 산란을 감소시켜 투과율 또한 향상된다.

AFM을 이용해 표면형상과 RMS거칠기를 분석하였으며 ZnO, SnO_2 단층박막과 Ag 위치 변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 거칠기를 그림 3-3과 표 3-5에 나타내었다.

100 nm 두께의 ZnO 박막과 SnO_2 박막의 RMS 거칠기가 각각 4.2, 1.1 nm 이었다. XRD 결과와 비교해 보면 ZnO 박막의 경우 상온에서 증착되더라도 ZnO(002)의 높은 결정성으로 인하여 비정질상을 갖는 SnO_2 에 비해 거칠기가 상대적으로 높음을 확인할 수 있었다.

ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 경우 결정질의 ZnO 박막의 두께가 70, 50, 30 nm로 감소함에 따라 RMS 표면거칠기는 3.8, 2.2, 1.7 nm 로 감소하였으며 표면형상을 보면 굴곡이 작아지고 좀 더 치밀해지고 있다. 이는 결정성이 높은 ZnO 박막의 두께감소와 결정립 크기의 감소, 최상부층의 비정질상을 갖는 SnO_2 박막의 두께 증가로 인해 표면거칠기는 점차 감소하는 것으로 생각된다.

표면형상만을 고려한다면 빛의 산란과 박막의 전기전도 방식이 주로 표면전도임을 고려할 때 ZnO 단층 박막 보다는 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막이, 적층박막 보다는 SnO_2 단층박막이 전하이동에 영향을 주어 전기전도와 광 투과율이 유리할 것이다. 하지만 소재와 제작된 시편의 구조가 상이하여 실제 전하밀도가 다르기 때문에 이 후 UV-VIS Spectrometer와 Hall Effect 측정결과를 통해 고찰하도록 하겠다.

표 3-5. ZnO, SnO_2 단층박막과 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 표면거칠기(Rms)

Film Structure (nm)		Rms (nm)
ZnO	100	4.2
ZnO/Ag/SnO_2	70/10/30	3.8
	50/10/50	2.2
	30/10/70	1.7
SnO_2	100	1.1

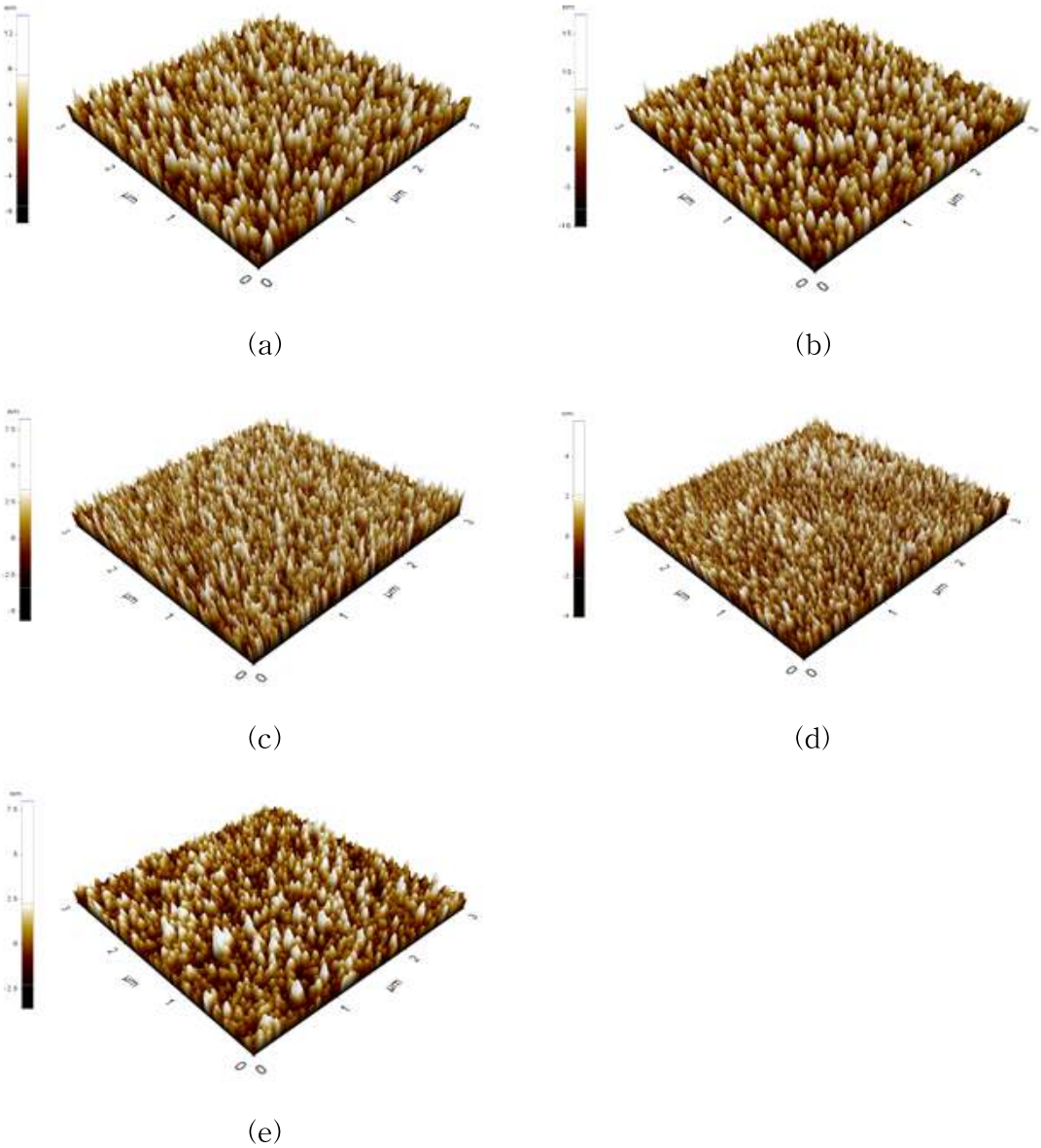


그림 3-3. ZnO, SnO_2 단층박막과 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 AFM image

(a) ZnO 100 nm

(b) ZnO/Ag/SnO_2 (70/10/30 nm)

(c) ZnO/Ag/SnO_2 (50/10/30 nm)

(d) ZnO/Ag/SnO_2 (30/10/70 nm)

(e) SnO_2 100nm

3-3-3. 박막의 광학적 특성

ZnO, SnO_2 단층박막과 층간 Ag 금속막의 위치 변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 광학적 특성을 UV-VIS Spectrometer를 이용하여 가시광 영역인 380-780 nm의 파장영역에서 광 투과율 분석하였다(그림 3-4). Glass 기판 위에 증착 되어진 ZnO, SnO_2 단층박막의 가시광 평균 투과율은 각각 83.7, 81.8 % 으로 확인되었다. 이는 증착 시 어떠한 열원을 사용하지 않고 상온에서 마그네트론 스퍼터 공정으로 증착 되어진 박막의 경우 약 80% 이상의 투과율을 보이는 선행 연구결과와 유사하다[16, 17].

ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 경우 적층두께가 각각 70/10/30 nm, 50/50/10 nm, 30/10/70 nm 로 변화할 때 가시광 평균 투과율은 73.7, 80.8, 74.8% 를 보이며 하부층(ZnO)과 상부층(SnO_2) 박막의 두께 변화에 따른 Ag 박막의 위치 변화에 의해 평균 투과율은 큰 폭으로 변화를 보였다. 다층박막의 평균 투과율이 단층박막보다 낮은 것은 층간 금속층의 존재로 인해 층간 계면에서의 빛의 반사로 인한 광 에너지 손실과 금속층 내부의 자유전자에 의한 빛의 흡수으로 인해 투과도가 감소한 것으로 사료된다. 더욱이 ZnO 박막과 SnO_2 박막의 두께 변화에 따른 Ag 위치 변화에 따라 투과율은 큰 변화를 보이는 것은 Oxide/Ag/Oxide 적층박막에서 층간 Ag 금속막이 입사광에 대해 반사거울 효과를 내지만 상부 Oxide 박막이 반사방지 역할을 하기 때문이다[18]. 또한 W. Jo[19]의 보고에 의하면 Glass/Oxide/Metal/Oxide/Air 구조에서 반사방지 효과는 Air와 상부 Oxide 간의 굴절율이 하부 Oxide와 Glass 간의 굴절률보다 크기 때문에 상부층 Oxide의 두께에 의한 영향이 하부층보다 더 크며 중요하다고 보고 하였다.

이를 확인하고자 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막에 대한 반사율과 흡수율을 측정하였으며 결과를 표 3-6에 나타내었다. 모든 적층박막의 흡수율은 0.1% 로 유사하기 때문에 Ag 금속층의 위치에 따른 가시광 평균 투과율과 반사율에 대해 그림 3-5에 나타내었다. 층간 금속막인 Ag 층의 위치가 Glass 기판에서 멀어져 상부쪽으로 이동함에 따라 평균 투과율은 증가하다가 감소하며 반사율은 그 반대의 경향을 보이고 있다. 따라서 ZnO 50 nm/Ag 10 nm/SnO_2 50 nm 의 적층박막의 경우 반사율 19.1% 로 최솟값을 갖으며 투과율 80.8% 로 SnO_2 단층막과 유사한 수준의 투과율을 확보할 수 있었다. 이러한 결과는 S. R. Kim[20]의 ITO/Ni/ITO 적층박막 구조에 있어 상, 하부의 ITO 두께 변화에 따른 Ni 위치 변화에 따른 투과율과 반사율 변화 결과와 유사한 결과를 확인 할 수 있으며 상, 하부의 Oxide 층의 두께가 유사할 경우에 적층박막의 반사율은 최소가 되어 투과율이 제일 높은 것을 알 수 있었다.

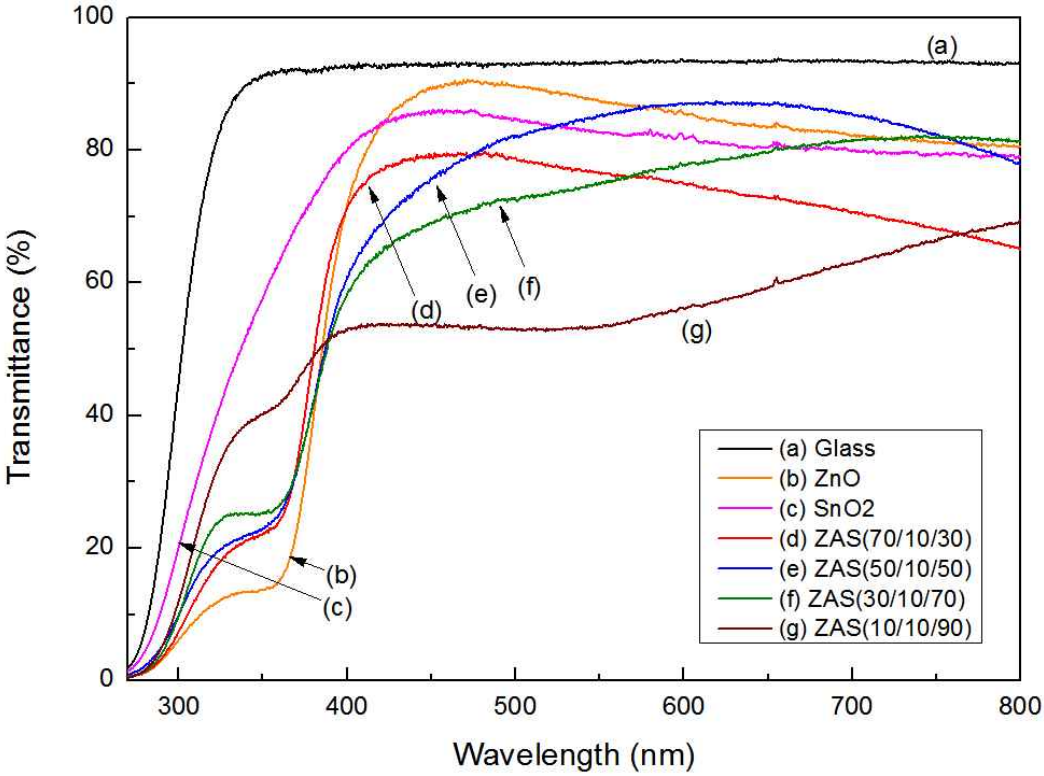


그림 3-4. ZnO, SnO_2 단층 박막과 Ag 위치에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 가시광 평균 투과율

(a) Glass, 93.1 %　　(b) ZnO 100 nm, 83.7 %

(c) SnO2 100 nm, 81.8 %　　(d) ZAS (70/10/30 nm), 73.7 %

(e) ZAS (50/10/50 nm), 80.8 %　　(f) ZAS (30/10/70 nm), 74.8 %

(g) ZAS (10/10/90 nm), 57.5 %

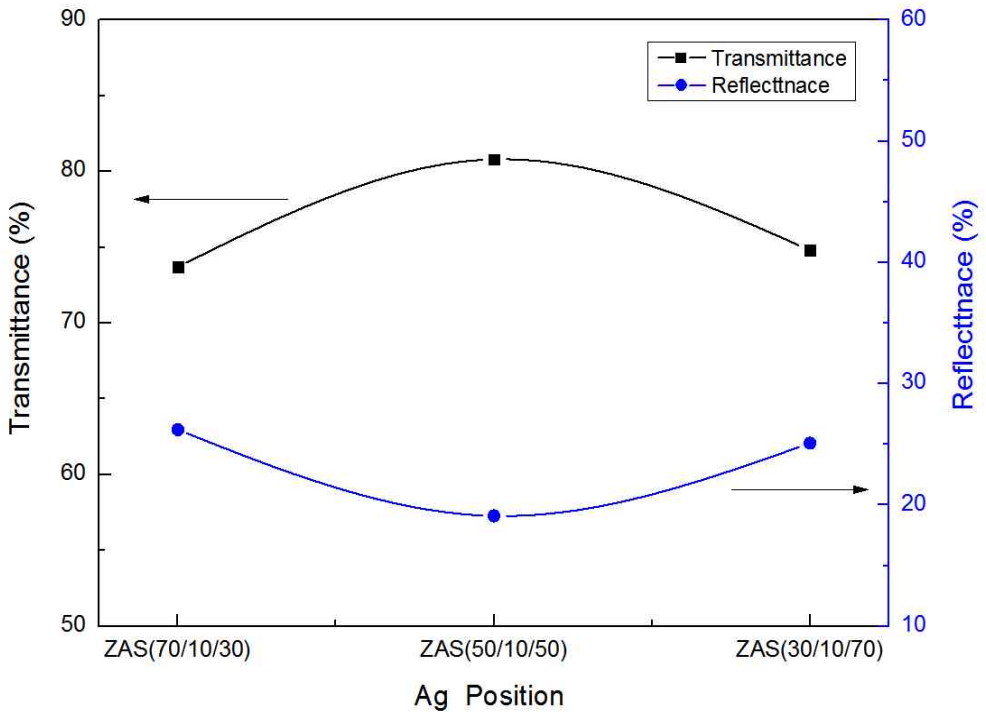


그림 3-5. Ag 위치 변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 가시광 평균 투과율과 평균 반사율

표 3-6. Ag 위치에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 가시광 평균 투과율과 평균 반사율

Film Structure (nm)	Transmittance (%)	Reflectance (%)	Absobance (%)
ZAS(70/10/30)	73.7	26.2	0.1
ZAS(50/10/50)	80.8	19.1	0.1
ZAS(30/10/70)	74.8	25.1	0.1

3-3-4. 박막의 전기적 특성

ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기특성을 확인하기 위해 ZnO(100 nm), SnO_2(100 nm) 단층박막과 Ag 위치 변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2(110 nm) 적층박막의 시편을 제작하여 Hall Effect Measurement를 이용하여 전기특성을 함께 확인하였으며 그 결과를 그림 3-6과 표 3-7에 나타내었다. ZnO 박막과 SnO_2 박막은 주로 박막 내 산소결함과 침입형 원자로 인한 잉여전자의 발생으로 전기전도가 일어나는 전형적인 N형 반도체 이다. 하지만 본 실험에서 증착되어진 ZnO 박막의 경우 낮은 전하밀도와 전하이동도로 거의 절연체에 가까운 비저항을 갖는 것을 확인 하였다. 이는 박막 증착 시 산소공공이 형성될 수 있는 반응성 가스의 부재로 화학양론에 가까운 박막이 증착됨으로써 비저항이 매우 높게 형성된 것이라 사료된다[16].

하지만 층간 Ag 금속층을 적용할 경우 금속층에 의한 전하밀도 상승과 전하 이동도의 향상으로 전기비저항은 큰 폭으로 개선이 되었다. H. Park[21]에 따르면 상온에서 증착되어진 Oxide/Ag/Oxide 적층박막의 전기특성은 층간 금속층에 의해 결정된다고 하였으며 이러한 적층형태의 투명전극은 층간 금속층 전기광학 특성에 미치는 영향이 매우 크다고 할 수 있다.

층간 Ag 금속층의 위치 변화에 있어서 전하이동도는 크게 차이가 나지 않지만 상대적으로 낮은 전하밀도를 갖는 ZnO 박막의 두께가 감소함에 따라 상대적으로 높은 전하밀도를 갖는 SnO_2 박막의 두께가 커지면서 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막은 전하 밀도의 상승으로 인해 전기비저항이 점차 감소하는 경향을 나타내었다.

특히 ZnO(30 nm)/Ag(10 nm)/SnO2(70 nm) 박막이 가장 낮은 1.06 X 10^{-4} Ω cm의 비저항 값을 보이며 상온에서 별도의 열처리 공정 없이 Ar 가스만을 이용하여 제작 되어진 전극소재로서 매우 낮은 비저항을 확보 할 수 있었다.

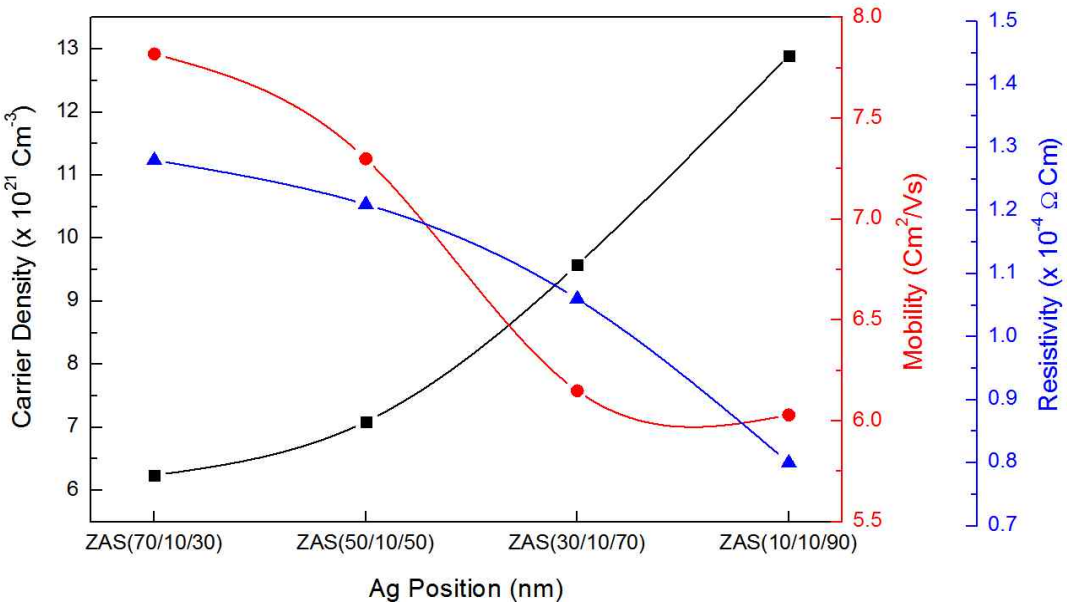


그림 3-6. Ag 위치에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기적 특성 비교

표 3-7. ZnO, SnO_2 단층막과 Ag 위치에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기적 특성

Film Structure (nm)	Carrier Density	Mobility	Resistivity
	cm^{-3}	cm/Vs	Ωcm
ZnO, 100	3.00×10^{13}	3.29	6.32×10^{4}
SnO, 100	5.49×10^{19}	3.11	3.65×10^{-2}
ZAS(70/10/30)	6.24×10^{21}	7.82	1.28×10^{-4}
ZAS(50/10/50)	7.09×10^{21}	7.30	1.21×10^{-4}
ZAS(30/10/70)	9.58×10^{21}	6.15	1.06×10^{-4}
ZAS(10/10/90)	1.29×10^{22}	6.03	7.98×10^{-5}

3-3-5. Figure of Merit

투광성 전기전도막(Transparent Conducting Oxide; TCO)은 가시광 투과도가 높고 전기전도도가 우수한 박막을 말한다. 가시광 영역에서의 높은 투과율을 갖추기 위해서는 3.0 eV 이상의 넓은 에너지 밴드갭을 갖어야 하나 전기 전도가 우수하기 위한 금속적 거동을 하기 위해서는 밴드갭이 낮아야하는 서로 배타적인 성격을 가지고 있다. 따라서 G. Haacke[9]에 의해 정의된 Figure of Merit(FoM)에 의해 전기광학적 특성을 평가하였다. FoM은 박막의 투과율과 면저항 과의 관계식을 통해 투광성 전기전도막의 성능을 평가하는데 중요한 지표로 널리 이용되며 다음 식과 같이 정의된다.

$$FOM = \frac{T^{10}}{R_s}$$

T는 가시광 투과율을 의미하며 Rs는 면저항을 의미한다. 본 연구에서는 가시광 영역인 380 - 780 nm 에서의 평균 투과율을 적용 하였으며 전기비저항으로부터 면저항을 계산하여 적용하였다. FoM의 계산되어진 값은 높을수록 전기광학적 특성이 성능이 우수함을 의미한다.

ZnO, SnO_2의 단층박막과 층간 Ag 금속층의 위치 변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막에 대해 FoM 값을 계산하였고 그림 3-7과 표 3-8에 전기광학적 특성을 비교하여 나타내었다.

별도의 열처리없이 상온에서 Ar 가스만으로 증착되어진 ZnO 박막은 투과율은 높으나 세라믹에 가까운 높은 면저항(6.32 X 10^9 Ω/□)으로 FoM 값이 가장 낮은 2.67 X 10^{-11} Ω^{-1}을 갖는다. ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 경우 층간 Ag 금속층으로 인해 전하밀도와 이동도의 증가로 면저항은 급격히 개선되며 절연체에 가까운 ZnO 박막의 두께가 작아지는, Ag 금속층이 Glass 기판 쪽에서 상부로 이동할수록 면저항은 점차 하락하였다. 하지만 층간 Ag 금속층의 위치에 따른 가시광 평균 투과율은 ZnO 50 nm/Ag 10 nm/SnO_2 50 nm에서 가장 높은 80.8 %의 투과율을 보임으로써 FoM값 1.08 X 10^{-2} Ω^{-1}으로 가장 높은 값을 가지며 전기광학적 특성이 가장 우수한 것으로 확인되었다. 즉 Ag 위치에 따른 면저항은 감소하지만 큰 차이가 없어 가시광 영역에서의 평균 투과율이 FoM 결과에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

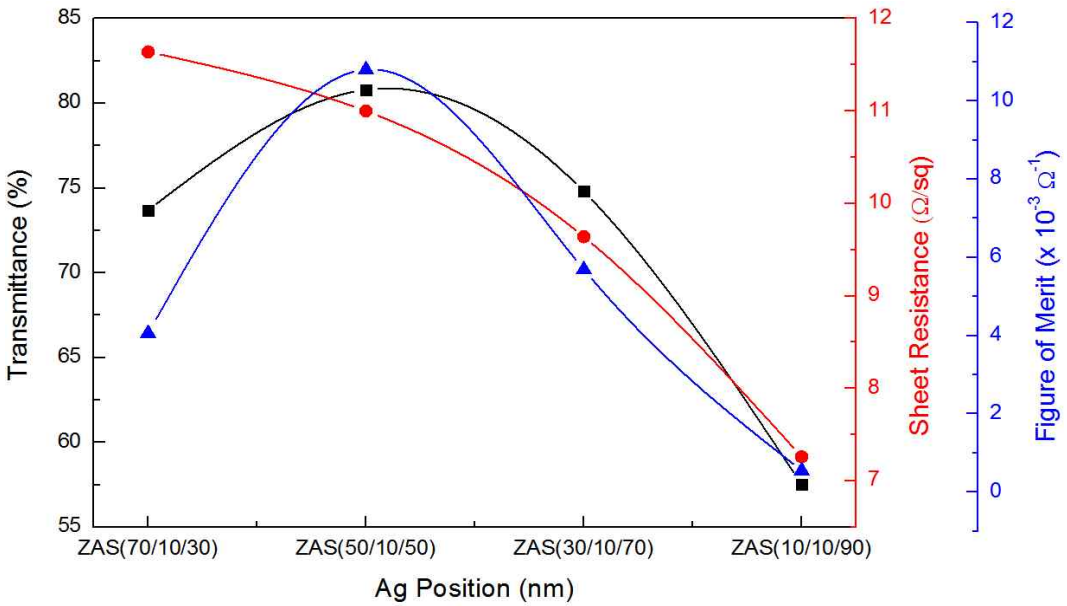


그림 3-7. Ag 위치 변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기광학적 특성 비교

표 3-8. ZnO, SnO_2 단층박막과 Ag 위치 변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 FoM 비교

Film Structure (nm)	Visible Transmittance	Sheet Resistance	FoM
	%	Ω/□	Ω^{-1}
ZnO, 100	83.7	6.32×10^{9}	2.67×10^{-11}
SnO2, 100	81.8	3.3×10^{3}	4.06×10^{-5}
ZAS(70/10/30)	73.7	11.64	4.06×10^{-3}
ZAS(50/10/50)	80.8	11.0	1.08×10^{-2}
ZAS(30/10/70)	74.8	9.64	5.69×10^{-3}
ZAS(10/10/90)	57.5	7.26	5.45×10^{-4}

3-3-6. 결론

Indium Free 형태의 Oxide/Metal/Oxide 구조의 투광성 전기전도막을 제작하기 위해 상온에서 높은 결정성을 갖는 ZnO 박막을 하부층으로 적용하고 비저항이 낮은 Ag 금속과 광학적 밴드갭이 넓고 화학적으로 안정하며 기계적 특성이 우수한 SnO2 박막을 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막을 제작 하였다. 총 두께 변화가 없이 상, 하부층의 두께를 조절하여 층간 Ag 금속층의 위치 변화에 따른 전기광학적 특성을 평가하고 층간 금속층의 위치를 최적화하였다.

(1) ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 XRD 회절분석에서 Wurtzite 구조의 C축 배향성을 갖는 ZnO(002) 회절패턴과 Ag(111) 회절 패턴이 존재하였으며 하부 ZnO 박막의 두께가 작아질수록 ZnO(002) 회절패턴은 감소하였고 결정립 크기도 감소하였다. 하지만 모든 시편에서 SnO_2 박막의 회절패턴은 형성 되지 않았다.

(2) 광학적 특성 분석 결과 Glass 기판에 가까이 위치한 층간 Ag 금속층이 상부로 이동함에 따라 가시광 투과율은 상승하다가 하락하며 반사율은 투과율의 정반대의 경향을 보였다. 이는 층간 금속층에 의해 반사되어진 빛이 상부 SnO_2 박막에서 재반사 함으로서 반사방지 역할을 한다. 또한 상, 하부층의 두께가 유사한 수준일 경우 최대의 반사방지 효과가 나타나며 가시광 투과율을 높일 수 있었고 ZnO 50 nm/Ag 10 nm/SnO_2 50 nm 구조에서 80.8 % 의 가장 우수한 가시광 투과율이 측정되었다.

(3) 상온에서 증착되어진 ZnO 박막의 경우 세라믹 수준의 6.32 X 10^4 Ωcm 비저항을 갖는다. 하지만 층간 Ag 금속층의 적용으로 전하밀도 상승과 이동도의 증가로 비저항은 급격히 낮아지며 하부층의 ZnO 박막의 두께가 작아질수록 비저항은 지속적으로 낮아졌다. 따라서 ZnO 30 nm/Ag 10 nm/SnO_2 70 nm 적층박막에서 1.06 X 10^{-4} Ωcm 의 가장 낮은 비저항이 측정되었다.

(4) ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 층간 Ag 금속층 위치 변화에 따른 투광성 전기전도막의 효용성을 검증해본 결과 ZnO/Ag/SnO_2 (50/10/50 nm) 적층박막의 FoM 값이 1.08 X 10^{-2} Ω^{-1}으로 가장 높은 값을 가지며 우수한 효용성을 보였다.

상온에서 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막을 증착하고 층간 Ag 금속층의 위치 변화에 따

른 전기광학적 특성을 평가한 결과 ZnO/Ag/SnO_2 (50/10/50 nm) 적층박막이 1.08 X 10^{-2} Ω^{-1} 으로 가장 높은 FoM값을 가지며 열처리공정없이 제작되어진 투광성 전기전도막으로서 응용 가능성이 매우 우수함을 확인하였다. 이때 면저항은 11.0 Ω/□을 나타내며 가시광 평균 투과율은 80.8% 였다.

3-4. 층간 Ag 금속층 두께 변화에 따른 실험결과 및 고찰

3-4-1. 박막의 결정구조 분석

앞 절에서 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막에 대해 층간 Ag 금속층의 위치 변화에 따른 전기광학적 특성을 평가하여 ZnO 50 nm/Ag 10 nm/SnO_2 50 nm 구조가 가장 우수한 특성을 가지고 있음을 확인하였다. 이에 ZnO 박막과 SnO_2 박막의 두께를 고정하고 층간 Ag 금속막의 두께를 5, 10, 15, 20 nm로 변화를 주어 시편을 제작하였으며 각각의 결정성 확인을 위해 XRD 분석을 실시하였다.

그림 3-8에 층간 Ag 금속층의 두께 변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 회절패턴을 나타내었다. ZnO 박막은 Wurtzite 구조로 상온에서 증착이 되더라도 강한 C축 배향성을 가지므로 모든 시편에 대해 33.9° 에서 ZnO(002) 회절패턴을 형성하고 있다[12, 13]. ZnO 두께 변화가 없고 동일한 조건으로 증착 하였으므로 회절강도는 모두 유사함을 보인다. 층간 Ag 금속층은 2Θ, 38.0° 부근에서 Ag(111) 회절패턴이 존재하며 Ag 박막의 두께가 증가함에 따라 회절 패턴 강도는 비례적으로 증가함을 보였다.

회절 패턴의 반가폭(Full Width at Half Maximum)과 Scherrer 관계식에 의해 Ag(111)에 대해 결정립 크기를 계산하였고 표 3-9에 나타내었다[15]. Ag 두께가 5, 10, 15, 20 nm 로 증가함에 따라 결정립 크기는 8.23, 9.44, 12.73, 14.76 nm 로 선형적으로 증가하였다. 또한 Ag 5 nm 두께에서는 Ag(111) 회절패턴의 강도는 약하고 넓은 반가폭을 갖지만 Ag 20nm 두께로 증가함에 따라 Ag(111) 회절패턴은 강하게 형성되며 초기 확인이 되지 않았던 Ag(200), Ag(220), Ag(311) 회절패턴이 새롭게 형성되며 Ag 박막에 대해 높은 결정성과 다결정성을 보여 주고 있다.

J. Jeon[22]와 Y.S. Kim[14]의 보고에 따르면 상온에서 버퍼층으로 증착되어진 Ni 박막에 의해 상부에 증착된 GZO 박막의 결정성이 향상된다고 하였으며 ITO/Au/ITO 적층박막에 있어 층간 Au 금속층에 의해 상부 ITO 박막의 결정성이 향상된다고 보고하였다.

하지만 본 실험에서 상온에서 증착되어진 ZnO와 Ag 박막은 높은 결정성을 보이지만 Ag 금속막 상부에 증착되어지는 SnO_2 박막의 회절패턴이 확인되지 않는 것을 보아 SnO_2 박막의 결정성에는 영향을 주지 못하는 것으로 사료된다.

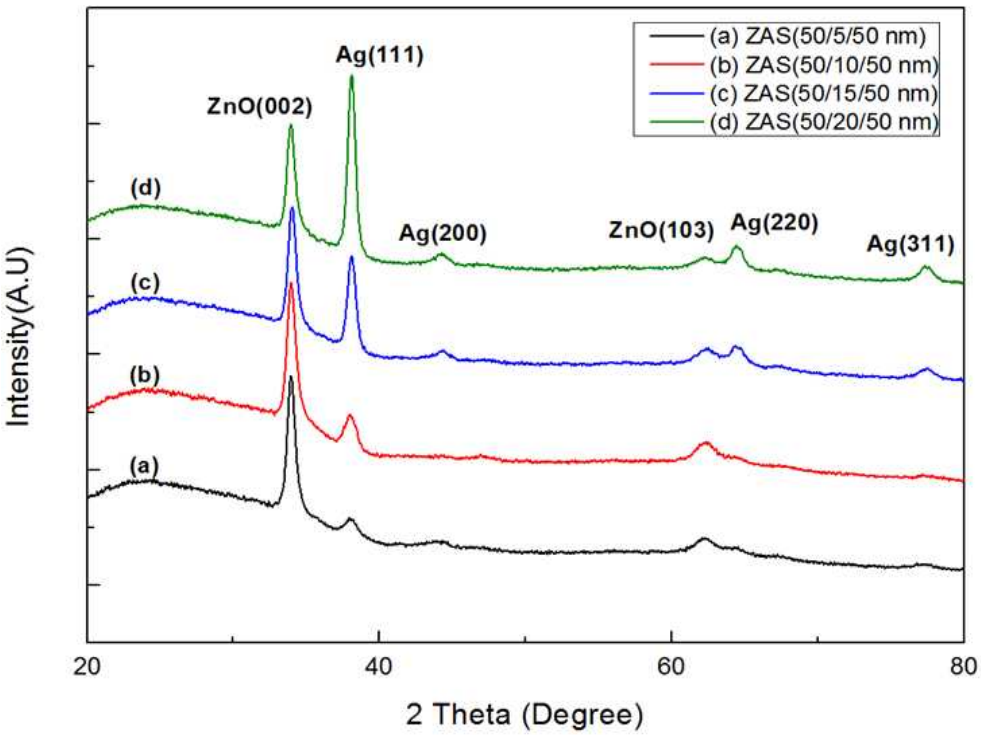


그림 3-8. ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 Ag 두께에 따른 XRD 회절패턴
(a) ZnO/Ag/SnO_2 (50/5/50 nm)
(b) ZnO/Ag/SnO_2 (50/10/50 nm)
(c) ZnO/Ag/SnO_2 (50/15/50 nm)
(d) ZnO/Ag/SnO_2 (50/20/50 nm)

표 3-9. ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 Ag(111) 결정립 크기 비교

Thickness (nm)		2Theta (Degree)	FWHM (Degree)	Grain Size (nm)
ZnO/Ag/SnO_2	50/5/50	38.00	1.02	8.23
	50/10/50	38.06	0.89	9.44
	50/15/50	38.07	0.66	12.73
	50/20/50	38.07	0.59	14.76

3-4-2. 표면형상과 거칠기에 대한 분석

표 3-10과 그림 3-9에 층간 Ag 금속박막의 두께 증가에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 RMS 거칠기와 표면이미지를 나타내었다.

ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 층간 Ag 금속막 두께가 5, 10, 15, 20 nm 로 증가할 때 표면거칠기 RMS 값은 1.4, 1.5, 1.7, 1.9 nm 로 비례적으로 증가하였다. 이는 XRD 결과에서 알 수 있듯이 Ag 금속막의 두께가 두꺼워 질수록 Ag의 회절강도가 증가하여 결정성이 높아지고 있으며 결정립 크기 또한 비례적으로 증가함에 따라 상부에 증착되어지는 SnO_2 박막에 직접적으로 영향을 주어 거칠기가 비례적으로 증가한 것으로 생각된다. 적층형 박막 제조에 있어 하부층이 높은 결정성을 갖을 경우 그 상부에 증착되어지는 박막은 하부층의 결정성에 영향을 받아 결정성을 갖는 박막으로 성장하거나 하부층의 결정성으로 인한 상대적으로 높은 거칠기는 상부에 증착되는 막에 영향을 주어 큰 거칠기 값을 갖는다. 하부층의 결정강도가 높을수록 상부층의 결정성 또는 표면 거칠기는 비례하는 것으로 사료된다[14, 22-24].

높은 거칠기를 갖는 표면은 빛이 박막으로 조사될 때 표면에서 반사와 산란이 발생할 가능성이 높아 투과율이 낮고 박막의 전기전도 방식이 표면전도 방식임을 고려할 때 전하의 이동에 영향을 주어 전기전도도가 낮아진다[25]. 이 후 좀 더 정확한 상관관계를 확인하기 위해 UV-VIS Spectrometer와 Hall Effect Measurement 분석을 통해 함께 논의하겠다.

표 3-10. Ag 박막 두께 증가에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 표면거칠기(RMS)

Thickness (nm)		Roughness (RMS, nm)
ZnO/Ag/SnO_2	50/5/50	1.4
	50/10/50	1.5
	50/15/50	1.7
	50/20/50	1.9

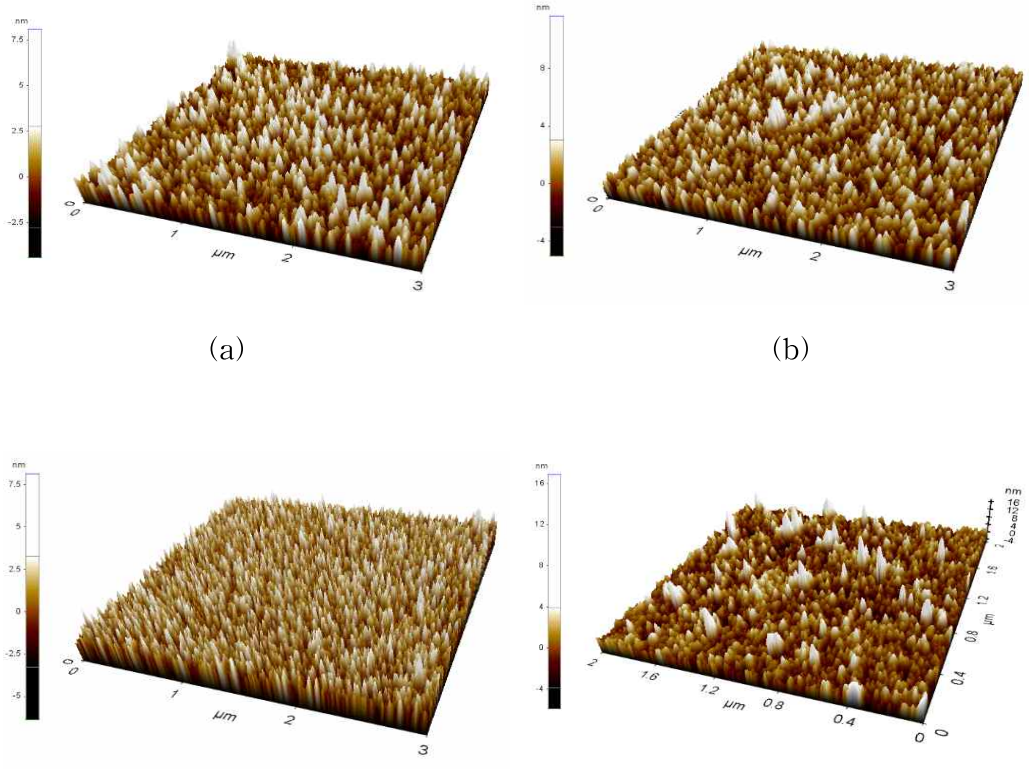


그림 3-9. Ag 박막 두께 증가에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 AFM image

(a) ZnO/Ag/SnO_2 (50/5/50 nm)

(b) ZnO/Ag/SnO_2 (50/10/50 nm)

(c) ZnO/Ag/SnO_2 (50/15/50 nm)

(d) ZnO/Ag/SnO_2 (50/20/50 nm)

3-4-3. 박막의 광학적 특성

층간 Ag 금속층의 두께 변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 가시광 영역의 투과율을 측정하고 370 - 780nm 파장영역의 평균 투과율을 계산하여 그림 3-10에 나타내었다.

ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 층간 Ag 금속층의 두께가 5, 10, 15, 20 nm 일 때 가시광 영역(380 ~ 780 nm)에서의 평균 투과율은 66.4, 80.8, 69.2, 63.2 %를 보이며 금속층 두께가 10 nm 까지 투과율이 향상되다가 두께 10 nm 보다 클 경우 감소하는 경향이 확인 되었다. 이러한 경향은 층간 금속층인 Ag의 박막성장과 관련이 깊다. 충분하지 못한 얇은 두께의 금속박막은 연속된 층을 형성하는 것이 아니라 Volmer-Weber 형태의 섬상구조[26]로 이루어져 있으며 이러한 섬상구조는 입사되는 빛의 굴절과 산란을 발생시켜 투과율이 감소하게 된다. 하지만 금속 박막이 어느 정도 두께를 형성하면서 섬상구조에서 연속된 박막형태로 변하는 순간 섬상구조에서의 굴절과 산란은 감소하고 금속층 계면에서 플라즈몬 공명현상이 발생하여 투과율이 급상승 하게된다. 이 후 금속층의 증착두께가 계속해서 증가하면 금속층 고유의 특성인 빛의 반사와 흡수로 투과율이 떨어지게 되는 것이다[27-29]. 또한 AFM 결과에서 보듯이 층간 금속층의 두께가 증가할수록 표면 거칠기가 상승하여 박막으로 빛 조사 시 상층부의 표면에서 빛 산란이 증가하여 광학적 특성을 나쁘게 한다[30].

J. Jeong[31]의 연구에 의하면 Oxide/Metal/Oxide 구조에 있어서 층간 금속층의 두께는 광학 특성에 큰 영향을 끼치는 주요 인자로 보고 있으며 금속막의 증착공정, 환경등에 영향을 받겠지만 대게 두께 10 - 16 nm에서 투과율이 우수하다고 보고 하였다. 또한 X. Liu[28]는 Volmer-Weber 형태의 섬상구조에서 층상형태로 변하는 순간의 금속층 두께가 투과율이 가장 우수하다고 보고하였으며 금속층의 두께에 비례하여 증가하다가 하락하는 경향을 보였다.

본 실험에서도 층간 금속막의 두께가 증가함에 따라 가시광 영역에서의 평균 투과율이 증가하다가 감소하는 경향으로 유사한 결과를 확인하였으며 제작되어진 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 경우 층간 금속층 두께가 10 nm 일 때 가시광 평균 투과율이 80.8 % 로 가장 우수함을 확인하였다.

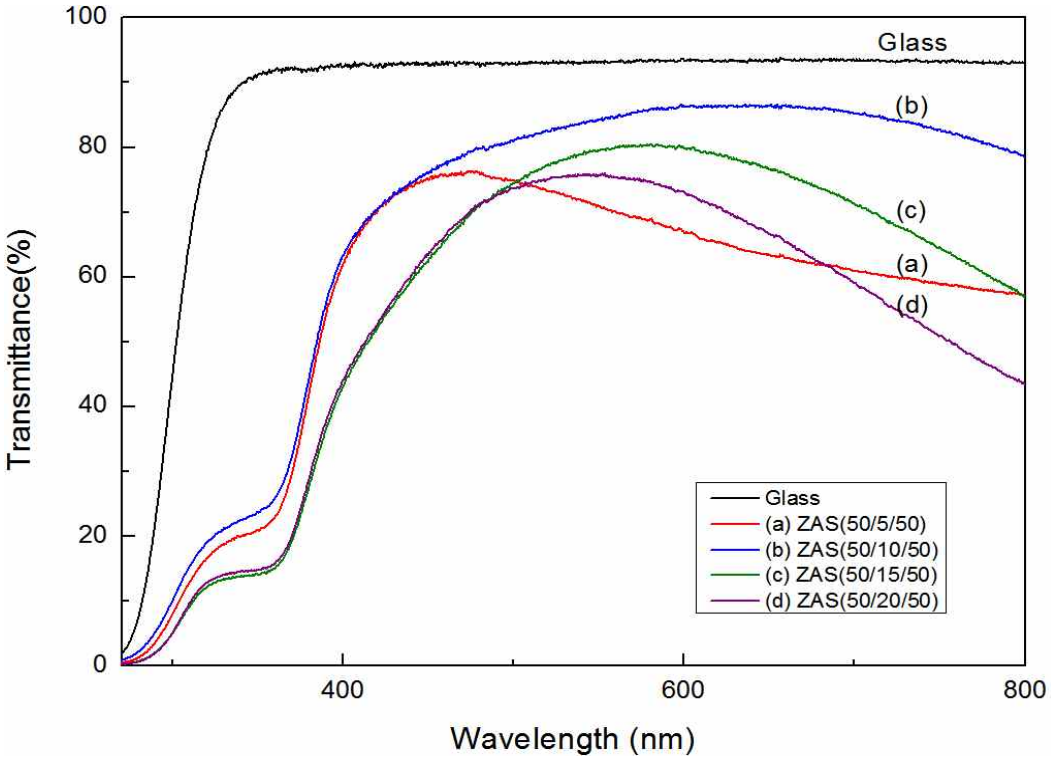


그림 3-10. Ag 박막두께 증가에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 가시광 평균 투과율

(a) Glass, 93.1 %

(b) ZAS(50/5/50 nm), 66.4 %

(c) ZAS(50/10/50 nm), 80.8 %

(d) ZAS(50/15/50 nm), 69.2 %

(e) ZAS(50/20/50 nm), 63.2 %

3-4-4. 박막의 전기적 특성

층간 금속막인 Ag 층의 두께 변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기적 특성을 Hall Effect 측정을 이용하여 확인하고 그 결과를 그림 3-11과 표 3-11에 나타 내었다.

모든 공정은 상온에서 진행되었고 Ag 층의 두께 5 nm 에서 20 nm로 증가함에 따라 전하밀도는 5.2 X 10^{21} cm^{-3} 에서 최대 1.4 X 10^{22} cm^{-3} 으로 약 2.7배 증가하였다. 이동도는 1.6 cm/Vs 에서 Ag 두께 10 nm에서 7.3 cm/Vs 으로 증가하다가 이 후 1.6 cm/Vs 수준으로 감소하였다. 전하 밀도와 전하 이동도에 의해 결정되어지는 전기 비저항은 Ag 두께가 증가함에 따라 낮은 이동도에도 불구하고 높은 전하 밀도로 인해 7.2 X 10^{-4} Ω cm 에서 2.5 X 10^{-5} Ω cm 으로 선형적으로 감소하는 것을 확인하였다. 따라서 본 실험에서 제작된 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기특성은 전하밀도에 의해 크게 영향을 받는 것으로 사료된다.

전하이동도는 Ag 층이 형성되는 초기에는 금속층이 섬상구조로 존재함에 따라 이동도가 떨어지지만 Ag 층이 10 nm 두께에서는 연속된 박막 형태로 존재함으로서 이동도는 증가하게 된다[32]. 하지만 이 후 금속층의 두께가 증가함에도 불구하고 이동도가 다시 하락하는 것은 금속층에 의한 높은 전하밀도로 인해 박막 내 전자산란과 AFM 결과 Ag 층의 두께가 증가할수록 표면거칠기 증가로 인한 표면 산란으로 인해 이동도가 감소하는 것으로 사료된다[33, 34].

Oxide/Metal/Oxde 구조의 적층형 투명전도막은 층간 금속막의 두께가 투광성, 전도성에 대해 핵심역할을 한다. H. Park[27], X. Liu[28] 그리고 M. Fahland[29]에 따르면 층간 금속막이 섬상구조 일때는 광의 산란과 흡수로 낮은 광 투과율을 갖으며 연속적인 금속층을 형성하고 있지 않아 다소 높은 전기비저항을 나타낸다고 하였다. 층간 금속막이 섬상구조에서 연속적인 박막형태로 전이되는 순간 광 투과율은 플라즈몬 공명효과와 상, 하부의 고굴절을 갖는 Oxide 층에 의해 Anti-Reflection 효과로 광 투과율이 상승하고 금속층의 높은 전기이송자와 이동도로 낮은 전기비저항을 갖는다고 하였다. 이러한 층간 금속층의 두께는 증착방법, 증착환경등에 따라 다소 다르지만 약 9 - 15 nm의 두께로 보고되고 있다.

ZnO/Ag/SnO_2 의 적층박막의 경우도 유사하게 변화하고 있음을 확인하였으며 전기비저항은 층간 금속층이 가장 두꺼운 50 / 20 / 50 nm 일때 2.5 X 10^{-5} Ω cm 으로 가장 낮은 값을 가질 수 있었다.

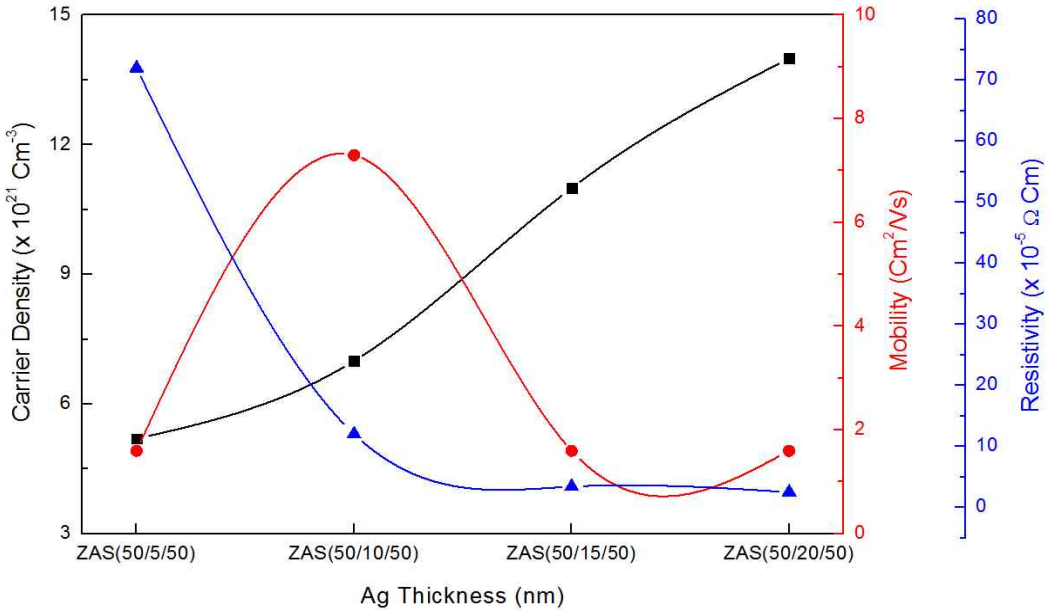


그림 3-11. Ag 두께 변화에 따른 $ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막의 전기적 특성 변화

표 3-11. Ag 박막두께 증가에 따른 $ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막의 전기적 특성 변화

Thickness (nm)	Carrier Density	Mobility	Resistivity
	cm^{-3}	cm/Vs	Ωcm
ZAS(50/5/50)	5.2×10^{21}	1.6	7.2×10^{-4}
ZAS(50/10/50)	7.0×10^{21}	7.3	1.2×10^{-4}
ZAS(50/15/50)	1.1×10^{22}	1.6	3.4×10^{-5}
ZAS(50/20/50)	1.4×10^{22}	1.6	2.5×10^{-5}

3-4-5. Figure of Merit

투광성 전기전도막의 투광성과 전기전도도는 서로 배타적인 성격이지만 반드시 함께 고려하여야 한다. 따라서 가시광 영역(380 - 780 nm)에서의 평균 투과율과 면저항을 이용해 G. Haacke[9]에 의해 정의된 FoM을 이용하여 투광성 전기전도막의 성능을 평가 하였다.

표 3-12와 그림 3-12에 층간 Ag 금속층 두께 변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 가시광 평균 투과율, 면저항, FoM 값을 나타내었다. 층간 Ag 금속층의 두께가 5 nm에서 20 nm 로 증가하면서 면저항은 69 Ω/□에서 2.2 Ω/□ 으로 매우 급격하게 향상된 낮은 면저항을 가지며 두께에 따라 선형적으로 변하고 있다. 하지만 가시광 영역의 평균 투과율은 층간 Ag 금속층의 두께가 증가함에 따라 10 nm 일 때 80.8 % 로 가장 높은 투과율을 보이며 금속층이 더욱 두꺼워 지면서 감소하는 경향을 가진다. 이러한 결과를 토대로 FoM을 계산해 본 결과 Ag 금속층이 5 nm에서 20 nm로 증가함에 따라 2.4 X 10^{-4}, 1.0 X 10^{-2}, 8.3 X 10^{-4}, 4.7 X 10^{-3} Ω^{-1} 의 값을 갖는 것으로 확인되었으며 층간 Ag 금속층의 두께가 10 nm 일 때 가장 높은 값을 가지는 것으로 확인되었다. 이러한 FoM의 변화는 평균 투과율의 변화와 유사한 경향을 갖는 것으로 확인되었으며 이는 면저항 보다는 투과율에 의한 영향이 크다고 볼 수 있다.

따라서 ZnO 50 nm/Ag 10 nm/SnO_2 50 nm 일 때 가시광 평균 투과율 80.8 %, 면저항 11 Ω/□ 으로 가장 높은 FoM 값 1.0 X 10^{-2} Ω^{-1}을 나타내었다.

A. Hajj[35]는 Ion Beam Sputter(IBS) 방식으로 ZnO/Ag/ZnO 적층박막을 제작하여 550nm 에서의 광 투과율 80.5 % 과 면저항 6.5 Ω/□을 나타내며 FoM 1.65 x 10^{-2} Ω^{-1} 의 결과를 보이며 S. Yu[36]는 SnO_2/Ag/SnO_2 적층박막을 제작하여 83 % 의 광투과율과 9.61 Ω/□ 면저항, 1.6 X 10^{-2} Ω^{-1} 의 FoM 값을 갖으며 본 실험과 유사한 특성을 보이고 있다. 이외 ITO/Au/ITO[14], ZnO/Cu/ZnO [37] 등 다양한 적층박막을 제조하여 시도하고 있으며 대게 FoM 값이 - 10^{-3} 의 수준을 형성하고있다. 따라서 마그네트론 스퍼터를 이용하여 상온에서 제작되어진 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 FoM 값은 매우 우수한 수준에 속한다.

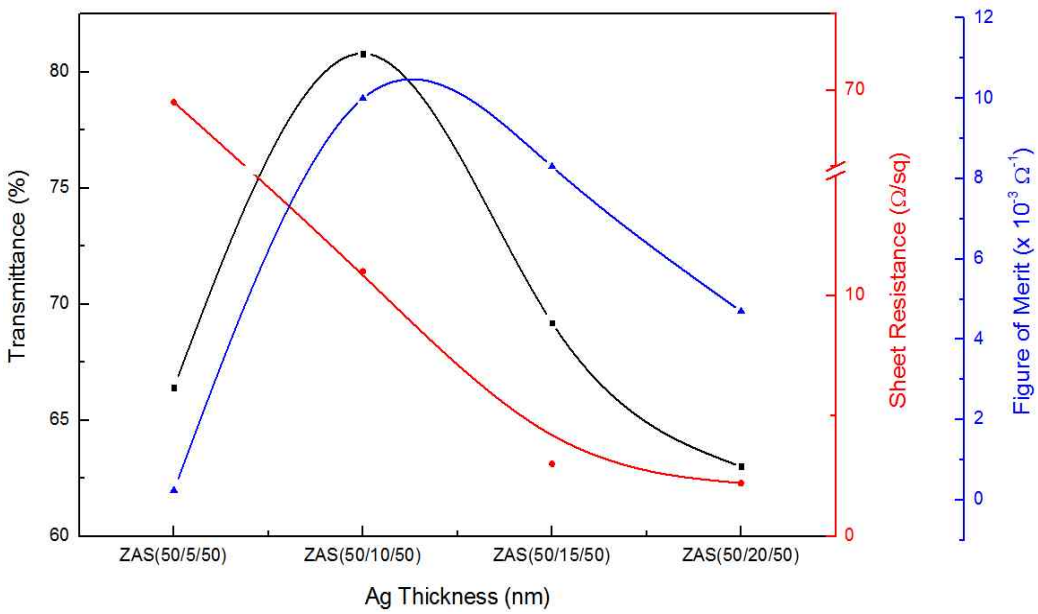


그림 3-12. Ag 두께 변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기광학적 특성 비교

표 3-12 .ZnO, SnO_2 단층박막과 Ag 두께 변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 FoM 비교

Thickness (nm)	Optical Transmittance	Sheet Resistance	FoM
	%	Ω/□	Ω^{-1}
ZnO, 100	83.7	6.32 X 10^{9}	2.67 X 10^{-11}
SnO2, 100	81.8	3.3 X 10^{3}	4.06 X 10^{-5}
ZAS(50/5/50)	66.4	69.2	2.4 X 10^{-4}
ZAS(50/10/50)	80.8	11.0	1.0 X 10^{-2}
ZAS(50/15/50)	69.2	3.0	8.3 X 10^{-3}
ZAS(50/20/50)	63.0	2.2	4.7 X 10^{-3}

3-4-6. 결론

본 연구에서는 Glass 기판위에 RF 마그네트론 스퍼터와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 상온에서 적층형 ZnO/Ag/SnO_2 투광성 전기전도막을 제작하였다. 이러한 적층박막의 전기광학적 특성은 층간 금속막의 두께에 영향을 받으며 중요변수로 작용한다. 따라서 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 상, 하부 막의 두께는 고정시킨 후, 층간 Ag 금속막의 두께 5, 10, 15, 20 nm 증가에 따른 전기광학적 특성을 평가하고 Figure of Merit을 통해 효용성을 확인하였다.

(1) XRD 회절패턴 분석 결과 33.9° 부근에서 ZnO(002)에 해당하는 회절패턴이 관측되었다. ZnO 는 상온에서도 강한 C축 배향성을 갖는 결정체로 모든 시편에서 확인이 되었으며 ZnO의 두께가 모두 일정하므로 회절패턴의 세기도 모두 유사하게 확인되었다. 또한 38° 부근에서 Ag(111) 회절패턴이 관측되었고 Ag의 두께가 증가함에 따라 회절패턴 강도는 강하게 나타나며 결정립 크기 또한 9.4 에서 14.7 nm 로 증가하였다. 두께 20 nm 의 적층박막에서는 Ag(200), Ag(220), Ag(311) 회절패턴이 나타나면서 Ag의 높은 결정성을 확인하였으며 SnO_2 막의 결정성은 모든 시편에서 확인되지 않았다.

(2) AFM 표면조도 분석을 통해 RMS 표면거칠기를 확인해 본 결과 Ag 두께가 증가함에 1.4 에서 1.9 nm 까지 선형적으로 증가하였다. XRD 분석을 통해 확인된 ZnO 결정성과 Ag의 두께가 증가함에 따라 확인된 높은 결정성은 상부의 SnO_2 박막에 영향을 주어 표면거칠기가 상승하였다.

(2) 가시광영역(380 - 780 nm)에서의 평균 투과율은 층간 Ag 금속막이 증가함에 따라 66.4, 80.8, 69.2, 63.2 % 로 증가하다가 감소하였다. 연속된 층상형태의 금속막은 표면 플라즈몬 공명과 상,하부의 Anti-Reflection 현상으로 인해 투과율이 급격히 증가하였다가 이후 금속층이 두꺼워 질수록 금속 Bulk 특성으로 인해 투과율이 감소하였다.

(3) 층간 금속층을 적용함에 따라 상온에서 제작되어진 ZnO/Ag/SnO_2의 적층박막은 낮은 전기비저항을 갖는다. 층간 Ag 금속층의 두께가 증가함에 따라 전하 밀도는 급격히 상승하며 두께 20 nm 일 때 1.4 X 10^{22} cm^{-3} 의 값을 갖는다. 하지만 이동도의 경우 두께 10 nm 일 때 7.3 cm/Vs 으로 가장 높으며 두께가 더욱 증가할수록 높은 전하밀도의 산란으로 인해 이동도는 감소한다. 전기비저항은 전하밀도에 크게 영향을 받으며 Ag 박막두께가 5, 10, 15, 20 nm

로 증가함에 따라 2.5 X 10^{-5} Ωcm 로 감소하였다.

(4) Figure of Merit을 이용하여 Ag 금속층 두께 변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 투광성 전기전도막의 효용성을 검증해본 결과 50/10/50 nm 두께일 때 적층박막의 FoM 값 1.0 x 10^{-2} Ω^{-1} 으로 가장 높은 값을 갖는 것으로 확인되었다.

Glass 기판에 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막을 상온에서 증착하고 층간 금속층인 Ag의 두께를 5, 10, 15, 20 nm 로 증가시키며 전기광학적 특성을 확인한 결과 층간 금속층 두께가 10 nm 인 ZnO/Ag/SnO_2 (50/10/50 nm) 적층박막이 면저항 11.0 Ω/□, 가시광 평균 투과율 80.8 % 으로 가장 높은 FoM 값을 갖으며 효용성이 우수한 것으로 확인되었다.

또한 층간 금속층의 두께는 적층박막의 전기광학적 특성에 중요한 요소로서 금속층이 섬상구조에서 연속된 층상구조로 변하는 순간이 광 투과율이 가장 좋으며 금속층에서의 전하공급과 이동도 향상으로 전기특성도 향상되지만 금속층의 두께가 더욱 커짐에 따라 광학특성이 크게 나빠져 결국 투광성 전기전도막으로 활용이 불가능해 지는 것이 확인되었다.

3-5. 결론

투광성 전기전도막으로 산업현장에서 폭 넓게 적용되고 있는 소재는 단연 ITO 산화물이다. 하지만 Indium 자원의 한정성, 높은 가격, 인체의 유해성, 높은 열처리 온도로 인해 상온에서 제작공정이 가능한 투광성 전기전도막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 Oxide/Metal/Oxide 적층박막 구조가 대안으로 제시되고 있으며 많은 진전을 이루고 있다. 본 연구에서는 ZnO, SnO_2 투광성 전기전도막과 층간 금속층으로 Ag 박막을 선택하여 ZnO/Ag/SnO_2 구조의 투광성 전극을 설계하고 두께 110 nm에서 층간 Ag 금속층의 위치 변화에 따른 전기광학적 특성을 분석하고 최적의 상태에서 Ag 두께 변화에 대한 전기광학적 특성을 FoM을 통해 평가하여 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 효용성을 고찰하였다.

(1) 층간 Ag 금속층 위치 변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기광학 특성

상온에서 두께 110 nm를 유지하고 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막을 70/10/30, 50/10/50, 30/10/70 nm 두께로 제작하여 전기광학적 특성을 평가하였다. 각각

면저항 11.64, 11, 9.64 Ω/□, 가시광 평균 투과율 73.7, 80.8, 74.8 % 을 나타내었고 FoM 확인 결과, ZnO/Ag/SnO_2(50/10/50 nm) 구조에서 1.08 x 10^{-2} Ω^{-1} 로서 가장 높은 수치를 나타냄을 확인하였다.

또한 XRD 분석을 통해 ZnO(002), Ag(111) 회절패턴을 통해 결정성이 확인되었으나 SnO_2 박막의 결정성은 나타나지 않았으며 결정성이 높은 ZnO 박막의 두께가 작아질수록 표면거칠기는 3.8 에서 1.7 nm 로 작아지는 것을 확인하였다.

(2) Ag 두께변화에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기광학 특성

ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 두께를 50/5/50, 50/10/50, 50/15/50, 50/20/50 nm로 제작하여 층간 금속막의 두께 증가에 따른 전기광학적 특성을 평가하였다. 각각 면저항 69.2, 11.0, 3.0, 2.2 Ω/□, 가시광 평균 투과율 66.4, 80.8, 69.2, 63.0 %의 값을 가지며 ZnO/Ag/SnO_2(50/10/50 nm) 구조에서 FoM 값이 1.08 x 10^{-2} Ω^{-1} 로서 가장 높은 수치를 나타냄을 확인하였으며 투명전극으로서 효용가치가 높은 것을 알 수 있었다.

Ag 박막의 두께가 증가할수록 Ag(111) 회절패턴의 강도는 매우 커지며 두께 20 nm 에서는 Ag(200), Ag(220), Ag(311) 의 회절패턴을 보이며 높은 결정성을 나타내지만 SnO_2 상의 결정성은 확인되지 않았으며 Ag의 결정성 증가로 인해 표면거칠기는 1.4 에서 1.9 nm 로 증가하였다.

ZnO/Ag/SnO_2 적층박막에 대해 층간 금속층의 위치와 두께 변화에 대한 전기광학적 특성을 확인한 결과 ZnO/Ag/SnO_2 (50/10/50 nm) 구조가 면저항 11.0 Ω/□, 가시광 평균 투과율 80.8 %를 갖으며 FoM 1.08 x 10^{-2} Ω^{-1} 로서 가장 우수한 구조를 갖고 있음을 확인하였고 투광성 전기전도막으로서 적용이 가능함을 확인 하였다.

3-6. 참고 문헌

[1] L. Holland and G. Siddall, Vacuum., Vol. 3(4) (1953) 375

[2] A. Kloppel, W. Kriegseis, B. K. Meyer, A. Scharmann, Thin Solid Films, Vol. 365 (2000) 139

[3] Yeon Sik Tung, Y. W. Choi, H. C. Lee, D. W. Lee, Thin Solid Films, Vol. 440 (2003) 278

[4] K. H. Choi, J. Y. Kim, Y. S. Lee, H. J. Kim, Thin Solid Films, Vol. 341 (1999) 152

[5] D. Guttler, B. Abendroth, R. Grotzschel, W. Moller, App. Phy. Let., Vol. 85-25 (2004) 6134

[6] Y. Kim, J. Park, D. Choi, and D. Kim, Applied Surface Science, Vol. 254 (2007) 1524.

[7]. Y. You, Y. Kim, D. Choi, H. Jang, J. Lee, and D. Kim, Materials Chemistry and Physics, Vol. 107 (2008) 444

[8] D. B. Fraser and H. D Cook, J. Electrochem. Soc., Vol 119 (1972) 1368

[9] G. Haacke, J. Appl. Phys., Vol. 47 (1976) 4086

[10] P. A. Iles and S. I. Soclof, Processing of the 12th IEEE Photoroltaic Conference, Norvember, (1976) 978

[11] A. F. Khan, M. Mehmood, M. Aslam, M. Ashraf, Applied Surface Science, Vol. 256 (2010) 2252

[12] Y. E. Lee, Y. J. Kim, H. J. Kim, J. of Mater. Res. Vol. 13 (1998) 1260

[13] J. F. Chang, M. H. Hon, Thin Solid Films, Vol. 386 (2001) 79

[14] Y. Kim, J. Park, D. Choi, H. Jang, J. Lee, H. Park, J. Choi, D. Ju, J. Lee, D. Kim, Appl. Surf. Sci., Vol. 254(5) (2007) 1524

[15] B. D. Cullity, Addition-wesley, Reading, Ma, (1978) 102

[16] J. Choi, T. Eom, Y. Park, S. Choi, D. Kim, Y. Cho, D. Kim, J. Korean Inst. Electron. Master. Eng, Vol. 31(4) (2018) 221

[17] Y. Song, H. Moon, D. Kim, J. of the Korean Society for Heat Treatment, Vol. 29(3) (2016) 109

[18] D. R. Sahu, S. Y. Lin, and J. L. Huang, Appl. Surf. Sci. Vol. 252 (2006) 7509

[19] W. Jo, D. Choi, Korean J. Met. Matter., Vol. 57(2) (2019) 91

[20] S. R. kim, J. E. Seo, S. H. Kim, I. S. Lee, D. W. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., Vol. 38(2) (2005) 55

[21] H. Park, J. Kang, S. Na, D. Kim, H. Kim, Solar Ener. Mat. & Solar Cells, Vol. 93 (2009) 1994
[22] J. Jeon, T. Gong, S. Kim, S. Kim, S. Y. Kim, D. Choi, D. Son, D. Kim, J. Alloys Compd., Vol. 639 (2015) 1.
[23]Y. S. Kim, J. H. Park, D. Kim, Vacuum, Vol. 82 (2008) 574
[24] C. Hsu, C. Tsang, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 92 (2008) 530
[25] J. Jeon, T. Gong, S. Kim, S. Kim, S. Y. Kim, D. Choi, D. Son, D. Kim, J. Alloys Compd., Vol. 639 (2015) 1.
[26] M. H. Grabow, G. H. Gilmer, Surf. Scie., Vol. 194 (1988) 333
[27] H.-K.Park, J.-W. Kang, S.-I. Na, D.-Y. Kim, H.-K. Kim, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 93 (2009) 1994
[28] X. Liu, X. Cai, J. Qiao, J. Mao, N. Jiang, Thin Solid Films, Vol. 441 (2003) 200
[29] M. Fahland, P. Karlsson, C. Charton, Thin Solid Films, Vol. 392 (2001) 334
[30] J.S. Kim, J.W. Bae, H.J. Kim, N.E. Lee, G.Y. Yeom, K.H. Oh, Thin Solid Films, Vol. 377 (2000) 103
[31] J. Jeong, H. Kim, M. Yi, Appl. Phys. Lett. Vol. 93 (2008) 033301
[32] H. Han, N. D. Theodore, T. L. Alford, J. Appl. Phys., Vol. 103 (2008) 013708
[33] Y. L. Choi, S. H. Kim, Korea J. Master. Res., Vol. 16 (2006) 490
[34] J.S. Kim, J.W. Bae, H.J. Kim, N.E. Lee, G.Y. Yeom, K.H. Oh, Thin Solid Films, Vol. 377 (2000) 103
[35] A.E. Hajj, B.Lucas, M.Chakaroun, R.Antony, B.Ratier, M.Aldiss, Thin Solid Films, Vol. 520 (2012) 4666
[36] S.H. Yu, C.H. Jia, H.W. Zheng, L.H. Ding, W.F. Zhang, Materials Letters, Vol. 85(15) (2012) 68
[37] K. Sivaramakrishnan and T. L. Alford, Appl. Phys. Lett. Vol. 94 (2009) 052104
[38] K. L. Chopre, S. Major and D. K. Pandya, Thin Solid Films, 102 (1983) 1.
[39] J. C. Manifacier, Thin Solid Films, 90 (1982) 207.
[40] F. Wu, L. Fang, Y. J. Pan, K. Zhou, H. B. Ruan, G. B. Liu and C. Y. Kong, Thin Solid Films, 520 (2011) 703.

4. 전자빔 표면개질에 의한 $ZnO/Ag/SnO_2$ 특성 변화

4-1. 서론

표면처리기술은 모재의 표면에 부가적인 특성을 부여하거나 표면을 변화시켜 부가적인 특성을 부여하는 기술을 뜻한다. 이러한 표면처리는 특성 부여방식에 따라 박막제조와 표면개질로 크게 나누어 볼 수 있다. 박막제조는 모재의 표면에 다른 물질을 증착하는 것을 뜻하며 표면개질은 모재 표면의 성분이나 조직을 변화시켜 성능을 향상 시키는 기술이다[1, 2]. 박막제조기술과 표면개질기술에 대한 분류는 표 4-1에 나타내었다.

최근 재료의 고기능화, 고강도화 또는 복합화 등의 요구에 부합하기 위해 표면개질을 통하여 재료의 한계를 극복하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[3, 4]. 특히 박막의 결정화를 변화시키는 방법으로 전통적으로 온도를 가하는 열처리방식이 주로 이루어져 왔으나 최근 저온결정화법으로 레이져 결정화, 이온빔 처리, 전자빔 처리 방법이 제안되고 있다[5, 6]. 이러한 표면개질 방식은 선택적이고 국부적인 표면개질이 가능하고 별도의 냉각장치가 필요 없으며 표면개질 속도가 빠르고 특히 표면개질 시 부품의 변형을 최소화할 수 있기 때문에 매우 유용한 방식이라고 할 수 있다[7-9]. 그 중 전자빔은 다양한 범위의 밀도와 에너지를 선택적으로 조절할 수 있고 제어가 용이한 가장 큰 장점이 있으며 대면적화와 중저가가 가능한 방식으로 손꼽히고 있다. 이러한 저온결정화법의 장단점을 표 4-2에 나타내었다[10].

초기 전자빔 생성장치는 텅스텐 필라멘트를 가열하여 열전자를 방출시킨 후 가속장치로 표면개질 대상물에 조사하는 방식이었다. 하지만 필라멘트를 사용하는 방법은 열에 의해 기판에 영향을 줄 수 있고 오염에 취약하여 수명에 문제점이 있어 플라즈마를 이용하여 전자를 생성시키고 추출하여 사용하는 방법을 적용하고자 많은 노력을 하고 있다. 플라즈마 발생장치로는 주로 Inductively Coupled Plasma(ICP)를 이용한다. ICP의 장치구성은 비교적 간단하고 대면적의 균일한 플라즈마를 얻을 수 있는 장점과 ICP 고유의 특성으로 RF Alternating에 의한 유도전기장에 의해 전자가속과 에너지전달이 용이하여 낮은 압력에서도 플라즈마 발생이 일어나며 높은 전자온도(~5 eV)를 유지함으로써 기체 해리율이 높아 중성 활성종과 이온밀도(~10^{11} cm^{-3})가 높은 특성이 있어 다른 전자 소스보다 전자밀도가 높은 장점이 있다[11-13]. 이렇게 발생된 플라즈마를 정해진 영역에 구속해 놓고 플라즈마 한쪽에 가속전압을 걸어 전자를 추출하게 된다. 이러한 전자빔 표면개질은 ICP 플라즈마 발생전압, 가속 전압, 체류 시간에 의해 다양한 형태의 표면개질이 이루어지게 된다.

이러한 전자빔을 이용한 저온결정화 연구는 이전에는 최대 Giga eV영역의 높은 에너지를 이용하여 진행해 왔으나 최근에는 전자빔 밀도를 높이고 가속전압을 낮추어 박막의 표면개질에 적용하여 연구되고 있다[13, 14].

본 연구에서는 앞서 최적화된 ZnO 50 nm/Ag 10 nm/SnO2 50 nm 적층박막에 전자빔 표면개질을 실시하고 전기광학적 특성을 평가하여 전자빔 표면개질에 대한 적용 가능성을 검토하였다. 전자빔 소스는 ㈜인포비온사의 INFO-RF-E60G를 사용하였다. E60G는 소스 내부에 가스주입관이 연결된 플라즈마 발생 영역과 RF 안테나가 설치되어 있다. 전자빔 소스의 출구 쪽에는 플라즈마를 가두기 위한 그리드와 전자를 방출시키기 위한 DC Voltage 그리드가 있어 RF 전력과 전자빔 Voltage를 조정하여 표면처리가 가능하다. 따라서 실험변수에 있어 가속전압 변화에 따른 최적화된 ZAS 적층박막의 전기광학적 특성을 X-ray diffraction(XRD), Atomic Force Microscopy(AFM), UV-Visible spectrometer, Hall Effect measurement를 이용하여 박막의 결정성, 표면거칠기, 광학적 특성, 전기적 특성을 비교 분석 하였다. 또한 최종적으로 전기광학적 완성도를 비교하기 위하여 Figure of Merit을 이용하여 적합성을 판단하였다.

표 4-1. 표면처리 기술의 분류[3]

구분	주요 공정
박막제조	• 진공증착: PVD 및 CVD
	• 플라즈마 중합(Polymerization)
	• 용사
	• 도금
표면개질	• 열화학 공정: 질화, 플라즈마 열처리 등
	• 이온빔 표면개질: Implantation. Mixing
	• 레이져 및 전자빔 표면개질
	• 도핑

표 4-2. 저온결정화 기술과 특성 비교[10]

방법	장점	특징	비고
레이져	고밀도 에너지 생성	깊이제어 어려움	가격 고가로 인한 상용화 한계
	고품질 결정화 가능	장비고가/대면적어려움	
이온빔	고밀도 에너지 생성	깊이제어 어려움(파괴)	공정제어 어려움 (Implantation)
	고품질 결정화 가능	장비고가	
전자빔	다양한 밀도의 에너지 생성	깊이제어용이	상용화가장적합
		장비중저가	
	고품질 결정화 가능	대면적화 가능	

4-2. 실험방법 및 분석방법

4-2-1. 실험 장치

$ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막의 전자빔 표면개질에 사용된 장비의 개략도는 그림 4-1과 같으며 챔버 상부에 120° 간격으로 RF 마그네트론 스퍼터, DC 마그네트론 스퍼터와 전자빔 소스가 위치해 있는 다목적 증착 및 전자빔 표면개질 장비이다.

전자빔 소스는 ㈜인포비온에서 제작한 INFO-RF-E60G 으로 전자빔 소스 내부에는 플라즈마 방전 공간인 컵 모양의 쿼츠가 있고 쿼츠에는 공정 가스 튜브가 직접 연결되어 있으며 공정가스는 가스량이 일정하게 유지 될 수 있도록 Mass Flow Controller를 이용하여 주입하게 된다. 쿼츠 둘레로 플라즈마 발생 장치로 ICP(Inductance Coupled Plasma) Antenna가 위치해 있으며 Antenna는 Matching Box와 13.56 MHz의 RF 발생전원과 연결되어 있다. 쿼츠의 열린 면에는 두 개의 그리드가 존재하며 첫 번째 그리드는 쿼츠 안에 발생한 플라즈마가 쿼츠 외부로 전이되는 것을 막으며 Screen Grid라 한다. 바깥쪽으로 Screen Grid와 함께 위치한 그리드에는 (+) 전위를 걸어주는 Accelerator Grid가 존재한다. Accelerator Grid에는 High Voltage 전원과 연결되어 전자빔 가속에너지 역할을 한다.

가스를 주입하고 ICP Antenna에 RF전력을 인가하면 쿼츠 내부에 ICP 플라즈마가 형성되고 중성자, 이온, 전자의 구름형태로 존재하게 된다. 이러한 플라즈마는 Screen Grid에 의해 쿼츠 내부에 구속되어 있다가 Accelerator Gird에 전압을 걸어주며 (-) 전하를 띄는 전자는 Accelerator Grid에 걸린 전위차 만큼 가속이 되어 방출하게 되는 것이다. 따라서 방출되는 전자빔의 에너지는 Accelerator Grid에 걸리는 전위에 의해 결정이 된다.

진공배기 장치로는 저진공 배기를 위한 Rotary pump와 고진공 배기를 위한 Turbo Molecular Pump가 연결 되어 있으며 Base Pressure 1.0 X 10^{-6} Torr을 유지할 수 있다. 기판홀더는 챔버 내부 중앙에 위치해 있으며 균일도를 향상을 위해 회전이 가능하며 최대 40 RPM으로 회전이 가능하다

ICP 발생을 위한 공정가스로는 고순도 Ar(99.99%)만을 사용하였으며 진공챔버는 게이트 밸브와 스로틀 밸브를 통해 가스유량과 진공배기 속도 사이에 공정 압력을 일정하게 유지 시킬 수 있도록 되어 있다. 초기 진공도와 증착공정 진공도는 Convectron Gauge와 Ionization Gauge를 사용하여 각각 저진공과 고진공을 측정하였다.

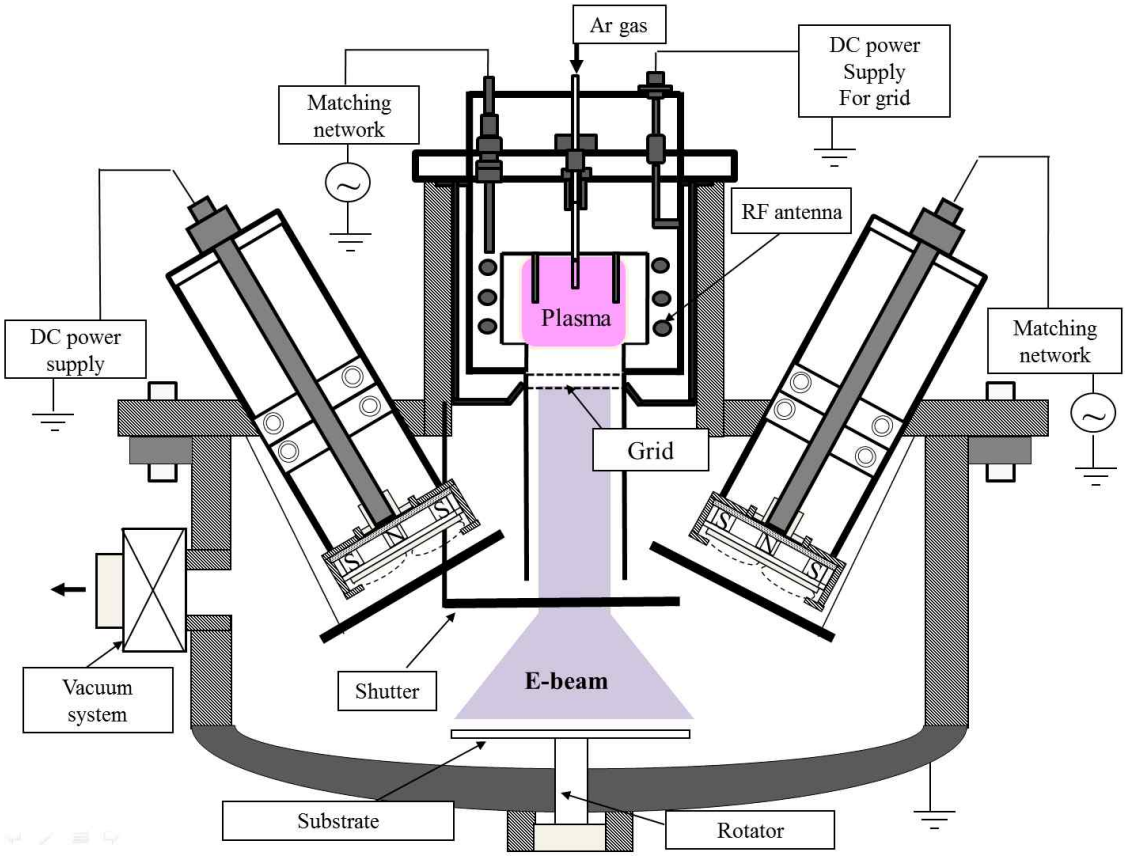


그림 4-1. 실험 장비 모식도

4-2-2. ZnO/Ag/SnO_2 준비

기판소재는 유리기판으로 Corning Glass 1797을 사용하였고, 20 x 20 mm^2의 크기로 동일하게 절단 후 사용하였다. 기판의 표면에 존재하는 유기물, 무기물, Micro Particle 등 불순물을 제거하기 위해 Acton, IPA(Isopropyl Alcohol), DI water 순서로 초음파 세척을 10분간 각각 실시 한 후 질소가스로 잔류 부유물을 제거, 건조 한 후 챔버에 장입하였다. ZnO 박막과 SnO_2 박막은 직경 2-Inch, 두께 0.25-Inch의 ZnO 타겟(순도 99.99%)과 같은 크기의 SnO_2 타겟(순도 99.99%)을 사용하여 증착하였으며 Ag 박막은 2-Inch Ag 타겟(순도 99.99%)을 사용하여 증착하였다. ZnO/Ag/SnO_2 증착 공정은 앞서 최적화 되어진 공정순서에 따라 진행되었으며 증착조건은 아래 표 4-3에 나타내었다. 적층박막의 두께는 50, 10, 50 nm 로 제작하였으며 제작 되어진 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막은 Hall Effect Measurement 와 UV-VIS Spectrometer로 전기특성과 광학특성을 확인하여 각각 특성이 유사한 시편만을 선택하여 사용하였다.

표 4-3. ZnO, Ag, SnO_2 박막의 증착조건

	ZnO	Ag	SnO_2
Base Pressure (Torr)	2.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}
Deposition Pressure (Torr)	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
Power Density (W/cm^2)	7.4	2.0	3.0
Gas Flow Rate (Ar sccm)	10	10	10
Deposition Rate (nm/min)	10	25.5	10

4-2-3. 전자빔 표면개질

제작되어진 ZnO 50 nm/Ag 10 nm/SnO_2 50 nm 적층박막을 기판홀더에 장착한 후 진공배기를 실시하여 진공도가 2.0×10^{-6} torr 가 되도록 게이트밸브와 스로틀밸

브를 개폐하여 초기진공을 형성 하였다. 전자빔 소스 내부의 쿼츠로 연결된 가스 배관을 통해 고순도 아르곤 가스를 주입하고 ICP Antenna에 RF전력 250 W를 인가하였다. 이 후 Accelerator Grid 200 V를 인가하여 20 분간 전자빔 소스를 안정화시켰다. 안정화 되는 동안 쿼츠와 Accelerator Grid에 흡착되어진 불순물등이 제거되고 ICP 플라즈마와 RF 발생장치 사이 Impedance가 안정화 되면서 Matching Position이 변동 없이 고정 된다. 이 후 Accelerator Grid에 300, 600, 900 V로 가속전압에 변동을 주어 전자빔 플럭스와 에너지를 조절하여 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막에 2분간 조사하여 표면개질을 실시하였다. 기판과 전자빔 소스와의 거리는 약 10 cm 로 고정하였고 전자빔 조사 조건은 표 4-4에 나타내었다.

표 4-4. 전자빔 표면개질 조건

Substrate(Thickness)	Glass/ZnO/Ag/SnO_2 (50/10/50 nm)
Base Pressure (Torr)	2.0 X 10^{-6}
Process Pressure (Torr)	6.5 X 10^{-5}
Ar Gas Flow Rate (sccm)	3
RF Power (W)	250
Irradiation Energy (eV)	300, 600, 900
Irradiation Time (Min)	2

4-2-4. 박막의 물성측정 및 분석 방법

4-2-4-1. 박막의 결정구조 분석

박막의 결정구조와 우선배향성을 확인하고자 X-ray Diffraction (XRD, RIGAKU사의 RAD-3C 장비) 분석을 하였다. 이 장비에서 사용한 X-ray 소스는 Cu-Kα, 튜브전압은 40 kV, 튜브전류는 30 mA, θ 는 2θ 로 20 - 80° 범위에서

스캔속도는 1°/Min을 일정하게 유지하였다.
형성된 회절패턴에 대해 반가폭 수치와 Scherrer 관계식에 의해 결정립 크기를 확인하였다[15].

4-2-4-2. 박막의 표면거칠기 분석

박막의 거친 표면은 전기비저항의 증가와 가시광 흡수의 원인이 되므로 표면거칠기는 투광성 전기전도 박막 소재 활용에 중요한 요소이다. 따라서 표면거칠기를 확인하기 위해 원자간력현미경 (Atomic Force Microscope, AFM)을 이용하여 분석하였으며 본 연구에 사용되어진 장비는 Park System사의 XE-100 모델의 원자간력 현미경을 이용하였다. AFM 측정은 3×3 μm^2 영역을 스캔(Scan)하였으며, 박막 표면조도를 제곱 평균 거칠기(Root Mean Square, RMS)와 측정 영역내 최대-최소 높이차(Peak to Valley, Rpv)로 나타내었다.

4-2-4-3. Hall Effect Measurement를 이용한 전기적 특성 분석

ZAS 박막과 전자빔 표면개질 이후의 전하농도, 이동도와 전기비저항을 측정하기 위해 Van der Pauw 방법을 적용한 Ecopia사의 HMS-3000 모델을 사용하여 Hall-effect 분석을 실시하였다[16]. 인가전류는 1 mA, 인가자장은 5750 Gauss를 사용하였으며 측정 후 박막 두께에 대한 전기비저항의 비를 계산하여 면저항(Ω/□)을 나타내었다.

4-2-4-4. 박막의 광학적 특성 분석

박막의 가시광 투과율을 측정하기 위해 AvaSpec-2018L(AVANTES) 모델의 자외선/가시광선/적외선 분광광도계(UV-VIS-NIR spectrometer) 장비를 사용하여 대기중에서 측정하였다. 사용한 빛의 파장은 200 - 900 ㎚ 범위였으며 1 ㎚ 간격(Step)으로 측정하였다.

4-2-4-5. Figure of Merit 분석

Figure of Merit 은 투명전도막 소재의 전기광학적 물성을 비교 할 수 있는 척도로서 박막의 면저항과 가시광 영역 투과율에 의해 계산되어지는 G.Haacke [17] 관계식으로 계산하였으며 관계식은 다음과 같다.

$$FOM = \frac{T^{10}}{R_{\square}}$$

(T: 가시광 투과도, $R_{\square}$: 면저항)

4-3. 실험결과 및 고찰

4-3-1. 박막의 결정구조 분석

투광성 전기전도 박막에 있어 막의 결정성은 투과도와 전기전도에 큰 영향을 미친다. 박막의 결정립계(Grain Boundary)는 전하이동을 방해하고 빛의 투과경로에 있어 산란 또는 흡수요인으로 작용하여 전기광학적 특성을 약화시키기 때문이다.

준비되어진 ZnO/Ag/SnO_2 (50/10/50 nm) 적층박막에 대하여 전자빔 플라즈마 발생 전력 250W, 가속전압 300, 600, 900 eV 의 에너지로 각각 2분간 조사하였고 조사에너지에 따른 결정성 분석결과를 그림 4-2에 나타내었다.

앞서 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막 최적화를 진행하면서 확인하였듯이 상온에서 증착되어진 ZnO 박막은 Wurtzite 구조의 강한 C축 배향성을 갖는 ZnO(002) 회절 패턴을 나타내며 층간 금속층인 Ag 박막은 Ag(111) 면이 우선성장하는 회절패턴이 존재하는 것을 확인하였다. 전자빔 표면개질을 실시 한 후 가속에너지가 커짐에 따라 우선성장 회절패턴인 ZnO(002) 와 Ag(111) 의 회절패턴 강도는 점점 높아지고 반가폭(Full Wide Half Maximum. FWHM)은 작아지는 것을 확인하였으며 ZnO(103), Ag(220), Ag(311) 회절패턴도 점차 뚜렷하게 나타나기 시작하였다. 특히 900 eV의 에너지로 조사한 경우 하부층의 높은 결정성에도 비정질 상을 유지하던 SnO_2 박막의 (211)면 회절패턴이 생성되었음을 확인하였다.

회절패턴의 반가폭과 Scherrer 관계식으로 ZnO와 Ag 박막의 결정립 크기를 계산하였으며[15] 표 4-5에 나타내었다. 전자빔 조사에너지가 0 eV 에서 900 eV 로 증가 할수록 ZnO 박막의 결정립 크기는 9.7 nm 에서 14.6 nm 로 증가하였고 Ag 박막의 결정립 크기는 9.9 에서 10.2 nm 증가 하였다.

이러한 결정성 증가와 결정립 크기 증가는 박막 내 결정립계 밀도를 감소시켜 전하이동도 증대와 입사광의 산란, 흡수를 줄일 수 있으리라 기대할 수 있다.

특히 A. F. Khan[18] 의 보고에 의하면 E-Beam Evaporate로 SnO_2 박막을 증착한 후 350 ℃ 에서 2시간 열처리를 수행하였을 때, SnO_2 (211) 회절패턴이 형성되며 온도가 높을수록 회절패턴의 강도가 상승됨을 보고 하였다. 본 연구에서는 900 eV 의 에너지로 2분 조사로 SnO_2 (211) 회절패턴을 형성됨으로써 전자빔을

이용한 표면개질이 박막의 결정성을 유도함에 있어 매우 유용한 공정임을 확인할 수 있었다[13].

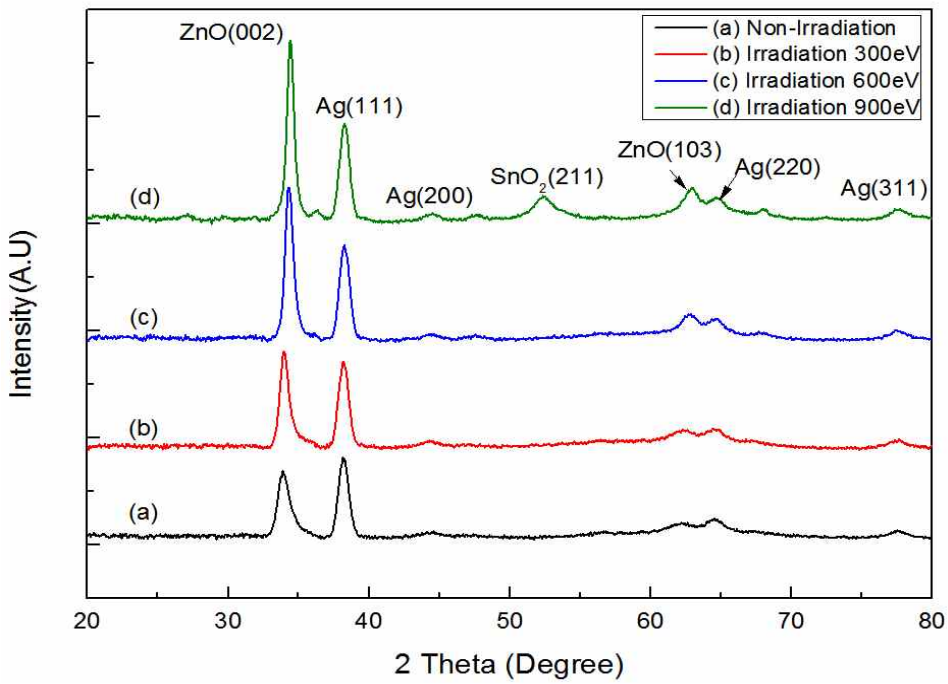


그림 4-2. 전자빔 조사에너지에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 XRD 회절패턴

(a) 0 eV (b) 300eV

(c) 600eV (d) 900eV

표 4-5. 전자빔 조사에너지에 따른 ZnO(002), Ag(111) 결정립 크기 비교

Irradiation Energy (eV)	ZnO(002)			Ag(111)		
	2 Theta (Degree)	FWHM (Degree)	Grain Size (nm)	2 Theta (Degree)	FWHM (Degree)	Grain Size (nm)
0	33.86	0.86	9.66	38.17	0.86	9.90
300	33.93	0.67	12.40	38.17	0.85	9.96
600	34.28	0.62	13.41	38.23	0.84	10.03
900	34.39	0.57	14.59	38.23	0.82	10.20

4-3-2. 표면형상과 거칠기 분석

ZnO/Ag/SnO_2 적층박막에 대해 전자빔 조사에너지에 따른 표면 형상과 거칠기를 AFM으로 측정하였으며 그 결과를 그림 4-3과 표 4-6에 나타내었다.

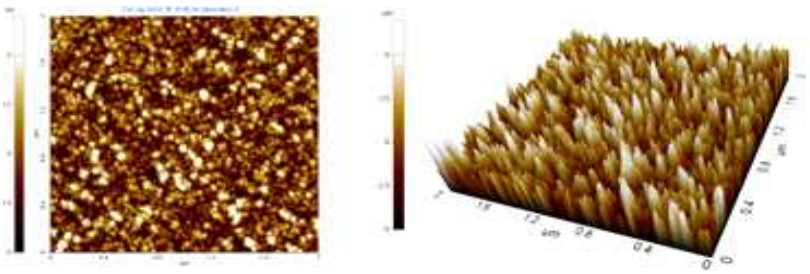
전자빔 조사를 하지 않은 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 거칠기는 RMS 2.2 nm, Rpv 18.4 nm로 확인되었으며 전자빔 조사에너지가 300, 600, 900 eV 로 증가할수록 표면거칠기는 선형적으로 감소하고 있음을 보였다. 특히 전자빔 조사에너지가 900 eV 일 때 RMS 1.3 nm, Rpv 11.0 nm 로 가장 거칠기가 낮은 값을 보였다.

이러한 결과는 XRD 결과와 함께 살펴보면 다음과 같다. XRD 분석 결과 전자빔 조사에너지가 높아질수록 높은 결정성을 나타내며 특히 조사에너지가 900 eV 일 때 새로운 결정상인 SnO_2 (211)까지 나타난다. 이러한 박막의 결정성의 증가는 표면거칠기에 영향을 주며 거칠기가 상승하는 것이 일반적이다[20-22].

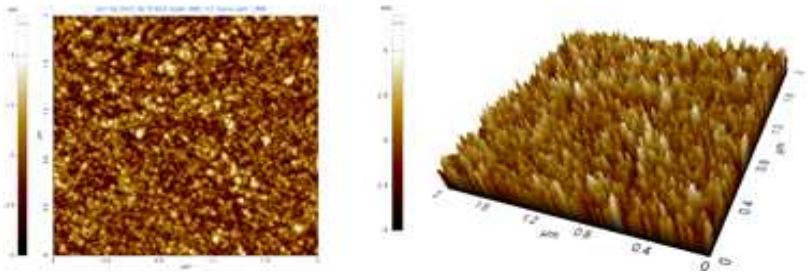
하지만 본 실험에서는 전자빔 표면개질 후 박막의 결정성 증대로 표면거칠기가 조사에너지가 커질수록 증가할 것으로 예상되나 오히려 표면거칠기가 감소하였다. 이는 가속된 높은 에너지를 갖는 전자가 표면과 충돌 시 가지고 있던 에너지는 열에너지로 전달되어 소멸해 가는 과정 중에 열에너지는 박막 내 원자이동의 에너지원으로 공급되어 재배열이 일어나고 표면 최상층에는 전자의 충돌에 의해 평탄화 되어 거칠기가 작아지는 것으로 사료된다[23, 24]. 특히 박막표면의 Hill 부분은 다른 곳 보다 전하가 집중되어 있는 곳이므로 전자의 집중 포격을 받으며 조사에너지가 커질수록 이러한 평탄화 정도는 더 커지리라 생각된다. 이러한 표면 평탄화로 인해 RMS 거칠기는 감소하게 되며 기판에 대한 휨이나 높이 차이에 의한 영향을 무시한다면 Rpv 거칠기 값은 큰 폭으로 감소하게 된다.

또한 3D 표면형상을 보면 전자빔조사를 하기 전 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막 표면은 상대적으로 큰 둥근 알갱이들이 전체적으로 분포하고 있어 표면이 거칠어 보이나 전자빔 조사를 실시하고 조사에너지가 커질수록 표면의 알갱이 크기가 작아지고 조밀한 형태로 변하며 평탄해 지는 것을 확인 할 수 있다.

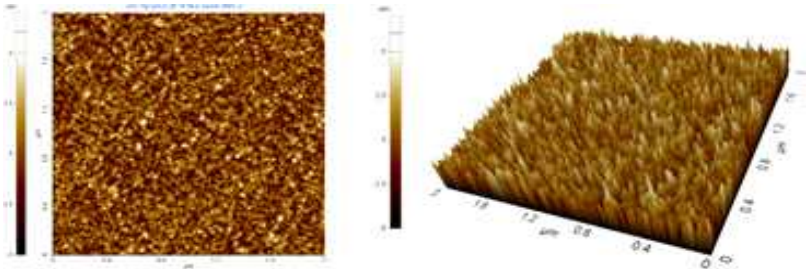
이러한 거칠기 감소에 의한 표면평탄화는 입사되는 광이 표면에서 산란과 흡수 현상이 감소하게 되어 투과율에 매우 긍정적인 영향을 미칠 것으로 예상되어지며 [25] 특히 OLED 투명전극 제조에 있어서 매우 효과적이라고 볼 수 있다. OLED에 적용되는 투명전극은 전극 위로 매우 얇은 발광 유기물들이 증착이 되므로 표면 거칠기 Rms 기준 1.5 nm 이하로 엄격히 규제되고 있다[26]. 만약 거친 표면에 유기물이 증착이 되면 거친 부분에 전하쏠림 현상이 발생되어 발광 시 유기물을 손상시켜 흑점 발생으로 불량의 원인을 제공한다. 따라서 표면조도 제어를 위해 실시되는 연마공정을 대체 가능하리라 사료된다.



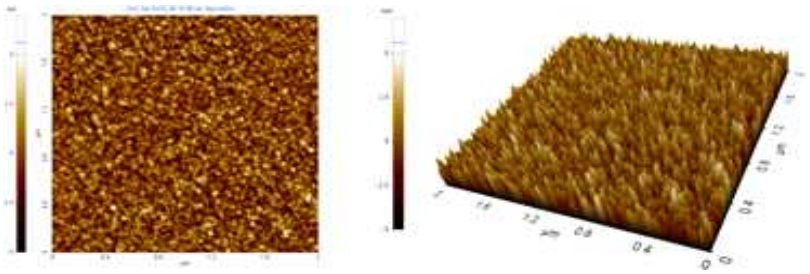
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 4-3. 전자빔 조사에너지에 따른 $ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막의 AFM Image

(a) 0 eV (b) 300 eV
(c) 600 eV (d) 900 eV

표 4-6. 전자빔 조사에너지에 따른 $ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막의 AFM 표면거칠기

Irradiation Energy (eV)		RMS (nm)	Rpv (nm)
$ZnO/Ag/SnO_2$	0	2.2	18.4
	300	1.5	13.2
	600	1.4	12.8
	900	1.3	11.0

4-3-3. 박막의 광학적 특성

그림 4-4와 표 4-7에는 $ZnO/Ag/SnO_2$ (50/10/50 nm) 적층박막의 가시광 영역 (380~780 nm) 투과율과 평균 투과율을 나타내었다.

전자빔 조사 하기 전 $ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막의 가시광 평균 투과율은 80.8 %였으며 전자빔 조사 에너지를 300, 600, 900 eV 로 증가할 때 평균 투과율은 81.1, 81.3, 83.6 %로 최대 2.8 %가 증가하였다.

이러한 광 투과율의 증가는 앞서 보았던 XRD 결과 및 AFM 결과와 잘 부합한다. 결정학적 측면에서의 결정성과 결정립의 크기는 박막의 투과율에 큰 영향을 미친다[27-29]. 결정립계의 존재는 계면에 의한 빛의 반사와 산란이 일어나 광 투과율을 떨어뜨린다. 따라서 단위면적당 결정립계의 밀도를 낮추기 위해 큰 결정립 사이즈를 갖는 것이 투과율 향상에 보다 유리하다.

또한 표면에 요철이 많은 경우(표면거칠기가 높은 경우)에는 빛이 표면으로 입사할 때 표면의 요철에 의해 난반사와 산란을 증대시켜 결국 박막 내부로 입사하는 빛의 양이 작아지기 때문에 투과율은 낮아진다[25].

따라서 전자빔을 이용한 표면개질은 표면조도의 감소, 박막의 결정성 증대에 큰 영향을 주어 투광성 박막의 투과도를 향상시키는데 매우 유용하리라 생각된다.

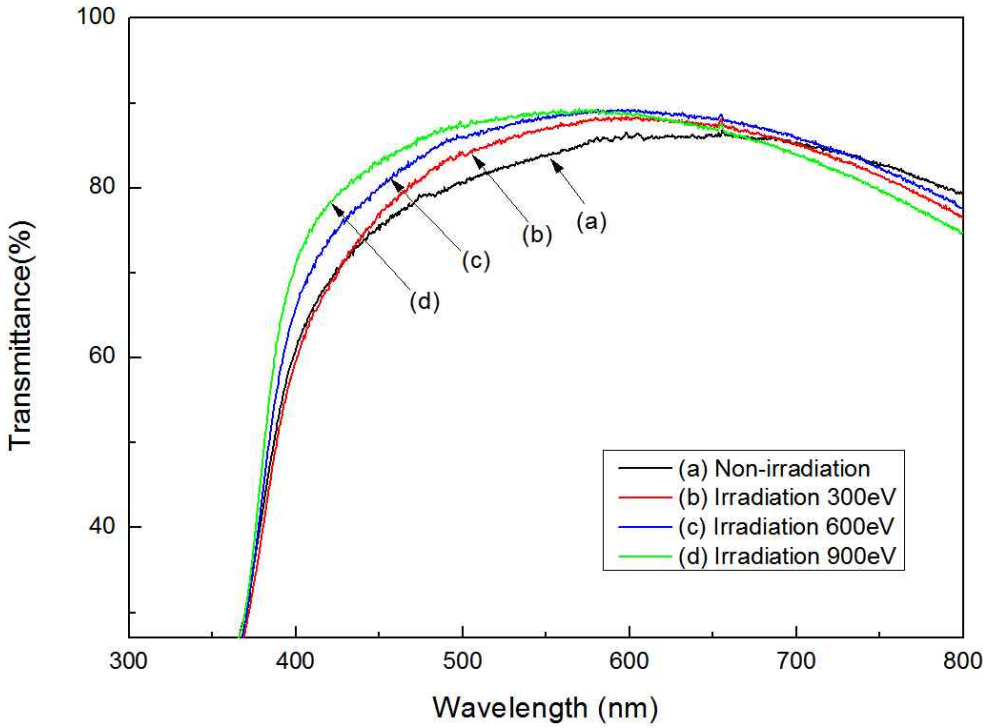


그림 4-4. 전자빔 조사에너지에 따른 $ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막의 가시광 투과율

(a) 0 eV (b) 300 eV

(c) 600 eV (d) 900 eV

표 4-7. 전자빔 조사에너지에 따른 $ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막의 가시광 평균 투과율

Irradiation Energy (eV)	Average Visible Transmittance (%)
0	80.8
300	81.1
600	81.3
900	83.6

4-3-4. 박막의 전기적 특성

ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전자빔 조사에 대한 전기적특성을 확인하기 위해 Van der Fauw Method[30] 방식이 적용된 Hall Effect Measurement를 이용하여 전하밀도, 이동도, 비저항을 측정하였으며 그림 4-4와 표 4-8에 나타내었다.

전자빔 조사를 실시하여 조사에너지가 증가함에 따라 전하밀도는 7.09 X 10^{21} 에서 최대 8.55 x 10^{21} cm^{-3} 으로 약간의 상승을 보였으며 전하이동도는 7.30 에서 15.64 cm/Vs 까지 상승하였다. 따라서 전기비저항은 전자빔 조사에너지가 300, 600, 900 eV 으로 상승할 때 12.1, 5.6, 4.7, 4.7 Ω cm 로 감소하였으며 전자빔 조사하기 전보다 최대 38% 수준을 나타내며 크게 향상되었다.

스퍼터링에 의해 증착된 ZnO 박막은 결정 내 Frenkel 결함에 의한 Zn 침입원자와 산소공공 결함에 의한 도너전자가 발생[31]하여 전기전도가 일어나는데 상온에서 증착되어진 박막은 주로 비 화학양론에 의한 산소공공에 의해 최대 2개의 전자를 기여하여 발생한다[32]. SnO_2 박막의 전기전도 방식도 ZnO 박막과 유사하게 일어나며 결정 내 산소공공에 의한 도너전자 발생으로 인해 전기전도가 일어난다[33]. 이러한 산소공공의 증대를 위해 고순도 산소가스를 반응성 가스로서 공정가스로 혼합하여 사용하거나 수소 가스 분위기에서 열처리 공정을 통해 전기적 특성을 향상시킨다[34, 35].

본 실험에 있어 ZnO 박막과 SnO_2 박막의 제조에는 고순도 Ar 가스만을 사용하였고 전자빔 조사를 위한 유도결합형 플라즈마 생성에도 고순도 Ar 가스만을 사용하였다. 즉 박막 내 전하공급을 위한 산소공공 결함은 매우 낮을 것이라 생각되며 전하밀도의 상승은 제한적이라 사료된다. 하지만 전자빔 조사에너지에 의해 결정구조 변화에 따른 결정립계 감소와 내부결함이 감소하여 결함 내 존재하던 도너 전자들이 방출되어 약간의 상승은 기대할 수 있다[33].

또한 Higuchi[36]에 의하면 박막 내 존재하는 결정립계는 전자이동에 대한 장벽으로 존재하여 전하의 이동을 방해한다고 주장하였다. 전자빔 조사에너지에 따른 XRD 분석과 AFM 분석을 통해 알 수 있듯이 전자빔 조사에너지가 높을수록 박막의 결정은 뚜렷이 향상되며 표면조도는 점차 감소하는 것을 확인 하였으며 이러한 결과는 전하이동도가 큰 폭으로 향상 될 수 있음을 증명해 준다.

따라서 전자빔 조사에 의한 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기적특성은 전하밀도 변화에 의한 영향 보다는 전하이동도에 큰 영향을 받으며 전기비저항이 감소하는 것으로 확인 된다.

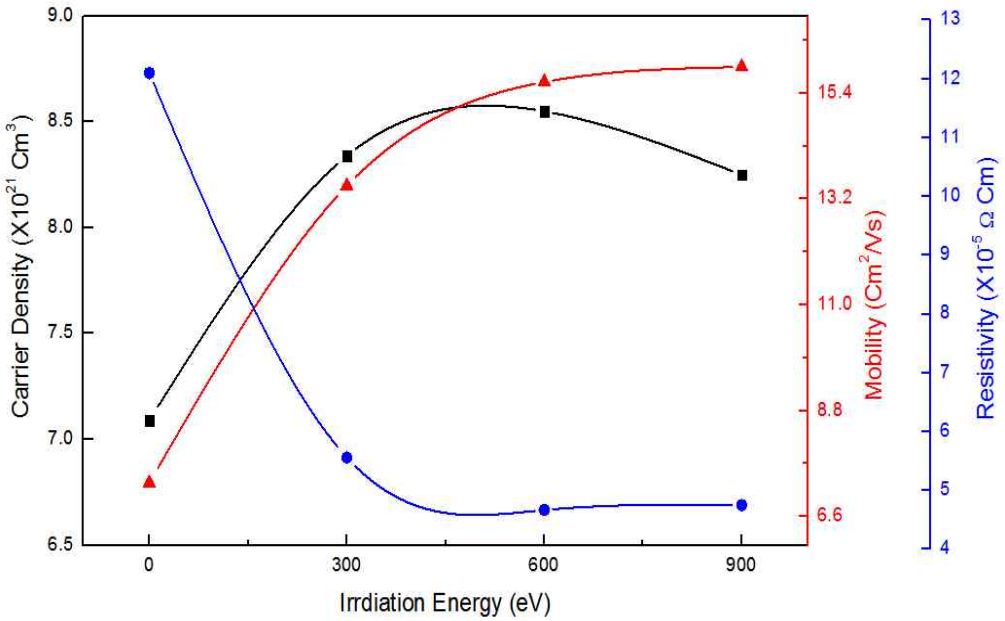


그림 4-4. 전자빔 조사에너지에 따른 $ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막의 전기적 특성 변화

표 4-8. 전자빔 조사 에너지에 따른 $ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막의 전기적 특성

Irradiation Energy (eV)	Carrier Density (cm^{-3})	Mobility (cm/Vs)	Resistivity (Ω cm)
0	7.09×10^{21}	7.30	1.21×10^{-4}
300	8.34×10^{21}	13.47	5.56×10^{-5}
600	8.55×10^{21}	15.63	4.67×10^{-5}
900	8.25×10^{21}	15.64	4.75×10^{-5}

4-3-5. Figure of Merit

전자빔 조사에 의한 ZnO/Ag/SnO_2 (50/10/50 nm) 적층박막의 전기광학적 특성을 평가하기 위해 G.Haacke[17]에 의해 정의된 FoM을 이용하여 비교하였고 표 4-9와 그림 4-5에 나타내었다. FoM은 박막의 투과율과 면저항 과의 관계식을 통해 투광성 전기전도막의 성능을 평가하는데 중요한 지표로 널리 이용되며 수치가 높을수록 전기광학적 특성이 우수함을 의미한다. 따라서 투과율은 가시광 영역에서의 평균 투과율을 적용하였고 면저항은 전기적 특성에서 계산되어진 값을 이용하여 계산하였다.

전자빔 조사하기 전 ZnO/Ag/SnO_2 (50/10/50 nm) 박막의 가시광 평균 투과율과 면저항은 80.8 %, 11 Ω/□ 으로 FoM 은 1.08 x 10^{-2} Ω^{-1} 이었다. 전자빔을 이용한 표면개질을 실시하여 조사에너지가 300, 600, 900 eV 로 상승함에 따라 가시광 평균 투과율은 81.1, 81.3, 83.6%로 상승하였고 면저항은 5.06, 4.25, 4.32 Ω/□로 감소하였다. 따라서 FoM은 조사에너지가 커짐에 따라 2.44, 2.97, 3.86 x 10^{-2} Ω^{-1}로 상승하였다. FoM 값이 가장 높은 900 eV 조사에너지로 표면개질 되어진 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막이 전기광학적 특성이 가장 우수한 성능을 나타냄을 확인하였으며 표면개질 전보다 약 3.6배 상승하였다.

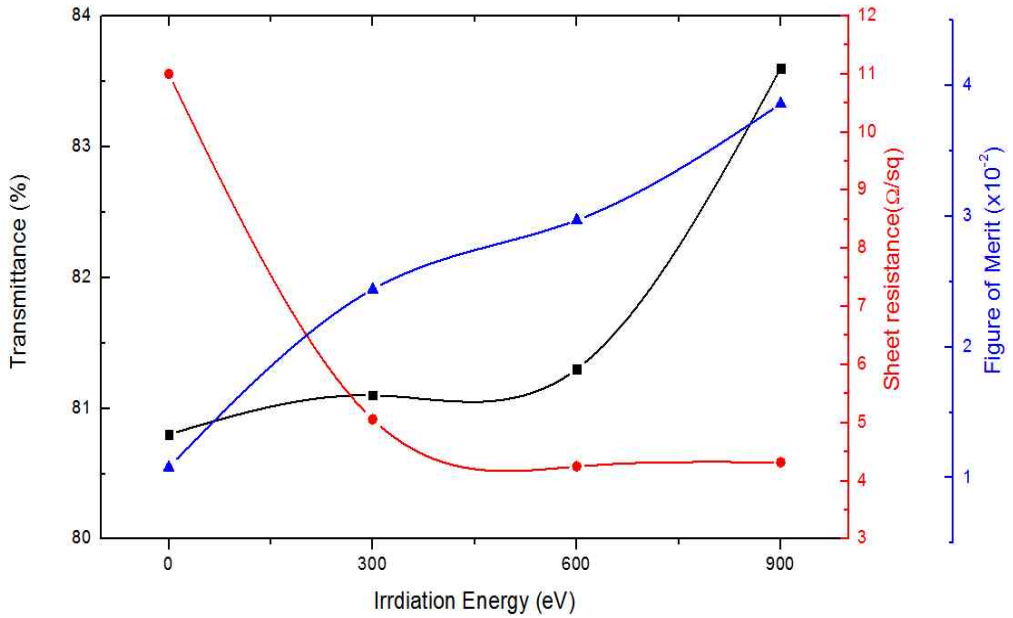


그림 4-5. 전자빔 조사에너지에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기광학적 특성 변화

표 4-9. 전자빔조사 에너지에 따른 $ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막의 FoM 특성 비교

Irradiation Energy (eV)	Optical Transmittance (%)	Sheet Resistance (Ω/□)	FoM (Ω^{-1})
0	80.8	11	1.08×10^{-2}
300	81.1	5.06	2.44×10^{-2}
600	81.3	4.25	2.97×10^{-2}
900	83.6	4.32	3.86×10^{-2}

4-4. 결론

상온에서 증착되어진 $ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막은 가시광 투과율 80.8 %, 면저항 11 Ω/□을 갖으며 FoM 1.08×10^{-2} Ω^{-1}을 나타내는 우수한 전기광학 특성을 지닌 투광성 전기전도막이다. 하지만 전기광학적 특성을 더욱 향상시키기 위하여 전자빔 표면개질을 수행하였다. 전자빔 공정은 조사에너지의 정밀한 선택적 조절이 가능하여 표면개질 층의 깊이를 조절 할 수 있으며 넓은 면적에 대해 개질처리가 가능하여 매우 유용한 공정이다. 따라서 동일한 수준의 전기광학적 특성을 갖는 $ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막을 제작하여 전자빔 조사에너지 300, 600, 900 eV로 표면개질을 실시하여 전기광학적 특성을 비교, 평가 하고 전자빔 공정의 적용 가능성을 확인하였다.

(1) XRD 회절패턴 분석 결과, 상온에서 증착되어진 C축 배향성을 갖는 ZnO(002) 회절패턴과 층간 금속막으로 사용된 Ag(111) 회절패턴이 존재하였고 전자빔 조사에너지가 증가함에 따라 적층박막의 결정성은 향상되었으며 900 eV 에서는 SnO2(211) 회절패턴도 확인이 가능하였다.

(2) 전자빔 조사에너지가 증가함에 따라 표면거칠기는 RMS 2.2 에서 1.3 nm로 크게 향상되었다. 이러한 표면평탄화 현상은 광학특성을 향상시키며 특히 OLED 전극의 표면거칠기 요구조건(Rms < 1.5 nm)을 만족할 만한 수준까지 향상되었다.

(3) 광학적 특성 분석 결과, 전자빔 조사에너지가 증가함에 따라 ZAS 적층박막의 결정성 향상, 결정립 크기 증가, 표면조도 감소로 인해 가시광 (380 - 780 nm) 평균 투과율은 80.8, 81.1, 81.3, 83.6%로 상승하였다.

(4) 전자빔 조사에너지가 증가함에 따라 ZAS 적층박막의 결정성 증가로 인해 전하이동도가 크게 향상되고 면저항은 11 Ω/□에서 5.06, 4.25, 4.32 Ω/□ 로 감소하였다.

(5) Figure of Merit을 이용하여 전자빔 조사에너지에 따른 ZAS 적층박막의 전기광학적 특성을 평가해본 결과, 900 eV 의 조사에너지에 의해 표면개질이 된 ZAS 적층박막이 FoM 3.86 x 10^{-2} Ω^{-1} 으로 가장 높은 값을 나타내며 전자빔 표면개질 전 보다 우수한 특성을 나타내었다.

앞서 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기광학적 특성을 최적화하여 각각 박막의 두께가 50/10/50 nm임을 확인 하였다. 이에 전자빔을 이용한 표면개질을 실시하여 전자빔 조사에너지에 따른 전기광학적 특성을 확인해 본 결과 900 eV의 에너지로 개질된 적층박막이 매우 우수한 FoM 값을 나타내었다. 이는 전자빔 표면개질 전 1.08 x 10^{-2} Ω^{-1}에서 3.86 x 10^{-2} Ω^{-1}을 상승된 것으로 2분의 짧은 공정시간 만에 약 3.6배 향상되었음을 확인하였다.

4-5. 참고 문헌

[1] P. M. Martin, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, Elsevier, Amsterdam (2005), Chap. 4.

[2] R. F. Bunshah, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 2nd Ed. Noyes Publications, Berkshire (1994), Chap. 4.

[3] J. Jeong, J. Yang, J. of the Kor. Magn. Soci., vol 21(5) (2011) 185

[4] S. H. Kim, J. S. Lee, T. W. Yeo, 대한용접학회지, Vol 18(5) (2000) 543

[5] H. Seo, Y. J. Cho, J. Kim, S.M. Bobade, K.Y. Park, J. Lee, D.K. Choi, App. Phy. Letter., Vol. 96(22) (2010) 222101

[6] B.D Ahn, W.H Jeong, H.S Shin, D.L Kim H.J. Kim, J.K. Jeong, S.H. Choi, M.K. Han, Solid State Letter, Vol. 12(12) (2009) 430

[7] 김숙환, 이종섭, 여태웅, J. of KWS, Vol. 18(5) (2000) 543

[8] R. Zenker, G. Sacher, A. Buchwalder, J. Liebich, A. Reiter, R. Häßler, Surf. Coat. Technol., Vol. 202 (2007) 804

[9] S. Shiller and S. Panzer, Surf. Coat. Technol., Vol 39 (1989) 521

[10] 千在河, 전자빔 조사를 이용한 ITO 박막 결정화에 대한 연구, 성균관대 석사 학위논문, 2014

[11] 이창호, 조무현, 플라즈마의 이해, 전력전자학회, Vol 18(3) (2013) 29

[12] 이상원, 전기적 특성을 고려한 ICP Source 설계, 한국진공학회, Vol. 18(3) (2009) 176

[13] A. Jaseneck, U. Rau, J. Appl. Phys., Vol 90 (2001) 650

[14] A. K. Pakkala, M. Pattabi, Sanjeev, A.M. Fernandez, X. Mathew, Inernational J. FoM Sci. Res.. Vol. 1(04) (2013) 446

[15] B. D. Dullity, Addition-Wesley, Reading, MA (1978) 102

[16]. Y. Kim, J. Park, D. Choi, and D. Kim, App. Sur. Sci., Vol 254 (2007) 1524

[17] G. Haacke, J. Appl. Phys., Vol 47 (1976) 4086

[18] A. F. Khan, M. Mehmood, M. Aslam, M. Ashraf, App. Sur. Sci., Vol 256 (2010) 2252

[19] D. Kim, J. Kor. Soc. Heat Treat., Vol 24 (2011) 199

[20] W. Wei, R. Hong, J. Wang, C. Tao, D. Zhang, J. Mat. Sci. Tech., Vol 33 (2017) 1107

[21] Y.S. Kim, S.B.Heo, H.M.Lee, Y.L. Lee, I.S. Kim, M.S. Kang, D.H. Choi, B.H. Lee, M.K. Kim, D. Kim, App. Surf. Scie., Vol 258 (2012) 3903

[22] J. Pattar, B. K. M. G. Sanjeev, M. H.M., Int. J. Thin Film Sci. Tec., Vol

2(1) (2013) 37
[23] A. Okaea, Y. Uno, J.A. McGeough, K. Fujiwara, K. Doi, K. Uemura, S. Sano, CIRP Annals-Manufacturing Technology, Vol 57 (2008) 223
[24] Y. H. Song, H. J. Moon, D. Kim, J. Kor. Soc. Heat Treat., 29-3, 2016, 109-112
[25] J.S. Kim, J.W. Bae, H.J, Kim, N.E. Lee, G.Y. Yeom, K.H. Oh, Thin Solid Films, Vol 377 (2000) 103
[26] K. Zhang, F. Zhu, C.Huan, A. Wee, J. Appl. Phys., Vol 86 (1999) 974
[27] F.O. Adurodija, H. Izumi, T. Ishihara, H. Yoshioka, M. Motoyama, K. Murai, Appl. Surf. Sci., Vol 177 (2001) 114
[28] D. E. Zhang, X, M. Ni, H. G. Zheng, X. J. Zhang, J. M. Song, Solid State Sci., Vol. 8 (2006) 1290
[29] J.S. Kim, J.W. Bae, H.J, Kim, N.E. Lee, G.Y. Yeom, K.H. Oh, Thin Solid Films, Vol 377 (2000) 103
[30] L. J. van der Pauw, Philips Res. Repts., Vol 13 (1958) 1
[31] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, P. R. Tallant, J. A. Voigt, Appl. Phys. Lett., Vol. 68 (1996) 296
[32] X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang, H. Ma, Thin Solid Films, Vol. 46, (1975) 5247
[33] J. Y. W. Seto, J. Appl. Phys., Vol. 46 (1975) 5247
[34] J. Jang, H. Bae, J. Lee, K. Jung, H. Choi, M. Jeon, Journal of the korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 22 (2009) 567
[35] W. Zhang, J. Xiong, L. Liu, X. Zhang, H. Gu, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol 153 (2016) 52
[36] M. Higuchi, M. Sawada, Y. Kuronuma, J. Eletrochem. Soc., Vol 140 (1993) 1773

5. 폴리머 기판을 적용한 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막

5-1. 서론

현재 고도의 정보화 시대에서, 정보표시장치인 디스플레이 기술은 매우 중요하며 새로운 디스플레이의 출현과 관련 기술의 발전은 전자산업에서 차지하는 비중이 매우 높다. 이러한 디스플레이 장치는 과거 CRT(Cathode Ray Tube) 장치로 시작하여 고해상도, 대면적화, 저전력구동 등의 바탕으로 기술적 한계를 극복해오면서 현재 LCD(Liquid Crystal Display), OLED(Organic Light Emitting Diode) 등으로 발전해 왔다. 향 후 미래의 디스플레이는 지금보다 가볍고, 얇으며 종이처럼 유연한 플렉시블 디스플레이(Flexible Display)로서 더욱 생활과 밀접하게 지능화, 투명화, 접거나 말아서 쓸 수 있는 형태로 발전되어질 것이다[1, 2]. 이러한 플렉시블 디스플레이에 있어서 가장 중요한 핵심은 소재 관련 기술이다. 기존 디스플레이 기판으로 사용하던 유리는 유연성을 확보하기 어려워 박형 유리 또는 플라스틱 기판이 검토되고 있다. 박형 유리는 기존 유리기판을 두께 50μm 수준까지 박형화한 것으로 표면평탄도가 양호하고 수분 및 산소가 투과하기 어렵다는 장점이 있으나 제조비용이 높고 충격에 취약하다는 단점이 있다. 플라스틱 기판은 무게가 가볍고 가공이 용이하며 롤투롤과 같은 연속공정이 가능하여 저 가격화에 보다 큰 장점이 있다[3, 4].

하지만 이러한 플라스틱 기판을 디스플레이 산업에 적용하기 위해서는 열적, 화학적 안정성과 가시광영역에서의 광학 투과도, 표면평탄성 및 기계적 물성이 복합적으로 요구 된다. 특히 열처리에 따른 플라스틱 기판의 팽창과 수축으로 인한 치수 및 형태 변화는 디스플레이 제작에 있어 직접적인 영향을 미치며 디스플레이 제작 공정상에 사용되는 용매에 대한 내화학성이 우수하여야 한다. 이러한 유리의 물성과 플라스틱 기판에 요구되는 특성과 을 표 5-1에 나타내었다.

현재 적용되고 있는 플라스틱 기판은 Polyethylene Terephthalate(PET), Polyethylene Naphthalate(PEN), Polyimide(PI) 와 기타로 나누어볼 수 있다. PET인 경우 General Atomics(미국), Mitsubishi Chemical(일본) 등이 주요 제조업체로 광학, 물리적 특성이 우수하여 Backlight Unit(BLU)용 광학필름 및 터치패널용 투명 전도 필름 등에 응용되고 있다. 그러나 낮은 Tg와 열적 안정성이 취약하여 디스플레이용 플라스틱 기판으로서는 아직 한계가 있다. PEN은 PET와 유사한 기본 구조를 가지나 가격이 저렴하고 Tg와 CTE(coefficient of thermal expension, 열팽창계수)가 우수한 특성을 보인다. 하지만 광학적 이방성을 가진 플라스틱으로 투과율이 다소 낮은 단점이 있다. PI는 내열성인 높은 플라스틱 기판으로 1960년대 DuPont사에서 개발하였으나 내열성을 부여한 이미드(imide)그룹이 광학 특성을 떨

어뜨리는 원인으로 작용하여 짙은 노란색을 띄었다. 이 후 Mitsubishi Gas(주)에 의해 분자사슬 구조 변화를 통해 투명하고 300℃ 이상의 Tg를 확보한 PI 필름이 개발 되었고 최근 우베코산사는 450℃ 고온에서 견디는 PI 필름을 개발 하였다. 최근 2016년에는 코오롱 인더스트리사에서 장시간 강한 자외선에 노출되어도 화변형상이 적고 고온 내열성 필름인 CPI(Colorless Polyimide) 필름의 양산계획을 발표하기도 하였다[8, 9].

플라스틱 기판과 더불어 상온에서 제작되어지는 투명전극의 전기광학 특성과 기계적 특성이 함께 개선이 되어야 한다. 현재 가장 널리 이용되고 있는 투명전극으로서 ITO(Indium Tin Oxide)는 상온에서 증착되어지는 경우 전기광학 특성이 우수하지 못하다. 따라서 가시광 영역에서의 높은 투과율과 우수한 전기특성을 나타내기 위해서는 투명전극 제작공정에 있어 약 300℃에서의 후 공정이 필수적이기 때문에 플라스틱 기판을 적용할 경우 이러한 고온공정은 적용하기가 힘이 든다[5]. 또한 ITO는 높은 취성을 갖는 세라믹 소재로서 약 1%의 외부에서 가해주는 작은 변형에도 쉽게 균열(crack)이 발생하며[6] 플라스틱 기판과 세라믹 박막간의 탄성계수가 약 100배 정도 큰 차이가 나기 때문에 투명전극의 균열과 파괴는 급속도로 퍼지게 된다[7].

최근 몇 년간 상온에서 증착 되어진 ITO 박막의 전기광학 특성을 개선하기 위해 층간 금속층을 삽입한 TCO/Metal/TCO 구조의 투명전극에 대한 연구와 보고가 활발히 이루어지고 있다[10]. 층간 금속층은 비저항이 매우 낮은 Ag 금속층을 적용하여 높은 전하밀도와 이동도를 공급하며 특히 상, 하부층의 투명전극에는 상대적으로 높은 가격과 재료수급이 불안정한 Indium이 들어가지 않는 Indium Free형 적층박막에 대한 연구가 활발하다[11-14]. 이러한 TCO/Metal/TCO 구조의 투명전극은 세라믹 박막의 중간에 금속층이 존재함으로써 상대적으로 높은 취성을 갖는 세라믹 박막이 외부 충격과 굽힘등의 변형에 따른 균열을 억제하며 동시에 투명전극의 유연성이 향상되는 장점이 있다[15, 16]. 따라서 이러한 적층형 투명전극은 ITO를 대체할 수 있는 훌륭한 투명전극으로 제시 될 수 있다.

표 5-1. 유리기판과 플렉시블 플라스틱 기판 특성 비교[9]

	Polymer-Based				Glass-Based
	PEN	PET	PI	CPI	Ion-Strengthened Glass
Tg: Glass Transiton Temperaure	120	80	340	> 330	646
Visible-Transmittance (%)	87	91	< 60	90	92
CTE: Coefficient of Thermal Expansion(ppm/℃)	20	30	50	30	8
Hardness (Pencil Hardness)	HB	2B	H	2H	> 9H

표 5-2. 플라스틱 기판의 종류 및 제조업체[8]

Materials	Color	Maker
PC: Polycarbonate	Clear	Teijin Film (Japan) GE (USA) Mitsubishi Engineering (Japan)
PET: Polyethylene Terephthalate	Clear	General Atomics (USA) Mitsubishi Chemical (Japan)
PES: Polyethersulfone	Clear	i-Components (Korea) Sumitomo Bakelite (Japan)
PI: Polyimide	Orange Clear	DuPont (USA) Mitsubishi Gas (Japan)
Polynorbonene	Clear	JSR (Japan)
PEN: Polyethylene Naphthalate	Clear	Dupont Teijin Film (Japan)
AryLite	Clear	Ferrania Image System (Italia)

5-1-1. 고분자 표면개질

앞서 설명한 바와 같이 플렉시블 디스플레이를 제작함에 있어서 내열성과 내화학성을 갖는 플라스틱 기판의 개발과 상온 증착된 투명전극의 높은 가시광투과율과 낮은 전기비저항등의 전기광학적 특성은 매우 중요하다. 이와 함께 플라스틱 기판과 박막의 접착력 또한 매우 중요하다. 이는 플라스틱 기판이 유리나 세라믹 기판에 비해 상당히 낮은 표면에너지를 갖으며 열팽창계수의 차이가 크기 때문에 상대적으로 높은 공정온도 또는 외부 충격을 받았을 때 박막이 쉽게 박리가 되어 소자 불량으로 이어 질 수 있기 때문이다. 따라서 플라스틱 기판과 박막의 접착특성을 개선하기 위해 크게 3가지 방안이 제시되고 있다[17]. 첫째 플라스틱 기판을 이용한 진공증착 시 플라스틱 기판으로부터 발생되는 Out Gasing을 차단하고 화학적으로 안정한 SiO_2 박막을 완충막으로 증착하는 방법, 둘째 Cr 또는 Ni-Cr층을 이용한 플라스틱 기판과 세라믹 박막의 금속 접착을 유도하는 방법, 셋째 플라즈마를 이용한 친수성 합성폴리머층을 증착하여 접착력을 향상시키는 방법이다. 그러나 이러한 방법은 기존 공정에 별도의 증착공정이 추가적으로 발생하여 공정이 복잡하고 재현성이 떨어져 생산공정에 적용하기에는 부담이 든다. 따라서 최근 이러한 완충박막의 도입이 아닌 Plasma, UV, Corona 방전, 전자빔 조사 처리와 같은 플라스틱 기판의 표면을 직접적으로 개질하는 방법이 연구 되고 있다[18-24]. 이러한 방법은 폴리머 표면에 극성 작용기를 형성하여 표면에너지를 높여 친수성을 증가시킴으로써 증착되어지는 박막과의 화학결합을 유도하게 된다. 하지만 이러한 방법은 과도한 개질이 이루어지면 의도하지 않은 교차결합(cross linking), 사슬절단(bond scission), 탄화(carbonization)등이 발생하여 플라스틱 기판의 손상을 유발하게 된다.

전자빔을 이용한 표면개질의 초기 연구는 $\sim 10^{-9}$ eV의 높은 에너지를 이용하여 진행해 왔으나 최근 전자빔 밀도를 높이고 가속전압을 낮추어 저 에너지 표면개질 수행이 가능해졌다[24]. 또한 공정이 비교적 간단하고 넓은 영역에 대해 짧은 시간으로 전자빔 조사가 가능하며 다양한 범위의 전자밀도와 가속에너지 조절이 가능한 장점이 있다[25, 26].

5-1-2. PET film[27]

폴리에틸렌-테레프탈레이트(Polyethylene-Terephthalate, PET)는 그림 5-1과 같이 에틸렌기(Gthylene Group)와 테레프탈레이트기(Terephthalate Group)가 반복적으로 이어지는 구조이며 주쇄에 에스테르(Ester Group)기를 가지고 있다. 분자구조상 강성과 연성구조가 잘 어우러져 전체적으로 여러 가지 기본적 물성이 우

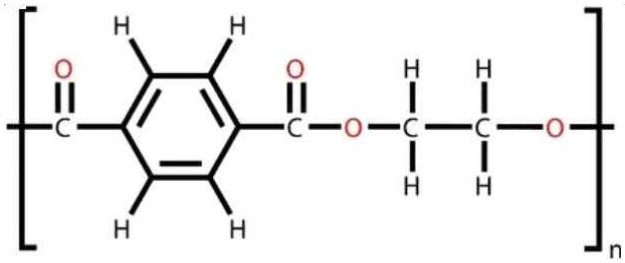
수하게 나타난다. Hard한 부분은 분자식에서 대부분을 차지하는 벤젠링(benzene ring) 부분으로 분자사슬의 Rotation이 어렵고 넓은 평면구조로 되어 있어 강도가 높다. Soft한 부분은 에틸렌(Ethylene)기가 있는 중간부위로 분자 길이가 길지 않지만 Rotation이 가능하고 결정화도를 조절할 수 있는 부분이다.

PET Film은 강도가 특히 강하고 적당한 신도(Elongation)를 가지고 있어 자기기록매체, 전기절연체를 비롯한 주행이 필요한 제반 용도에 매우 유용한 재료이다. 표 5-3에 대표적인 일반 PET Film과 기계적 특성을 향상시키기 위하여 이축배향된 Film을 종축으로 더 배향 시킨 자기용 Tensile Film의 기계적 특성을 나타내었다.

PET Film은 분자를 배향시키고 결정화에 의해 묶어주는 방식으로 만들어지며 각 공정에서 열과 힘을 받음으로 원상으로 돌아가려는 성질이 있다. 일반적인 열수축율은 150℃에서 20분간 방치시 약 2 %내외의 수축율을 갖게 된다. 표 5-4는 DSC(Different-tial Scanning Colorimeter, 20℃/min.)에 의해 측정된 PET 수지와 필름의 열적 특성을 나타내고 있다.

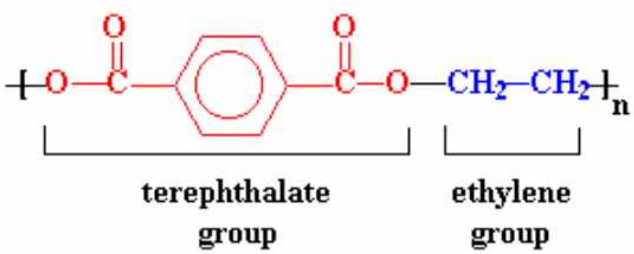
내약품성은 PET의 화학적 구조나 결정화와 같은 구조에 기본을 두고 있으며 화학적인 특성은 Bulk 특성과 표면특성으로 나누어 생각할 수 있다. 표면특성은 젖음성(Wetting), 접착력 또는 이로 인한 마찰계수 등을 생각할 수 있다. Bulk 특성은 수지 자체의 성질에 의해 결정되며 화학약품에 대한 내구성과 기체 투과성을 생각할 수 있으며 표 5-5와 표 5-6에 나타내었으며 강알칼리를 제외한 대개의 약품에 침투되지 않음을 알 수 있다.

PET Film의 광학적 특성으로는 약 300 μm 파장 이하의 자외선을 차단하며 투명한 제품인 경우에는 가시광선 영역에서 약 85~90 %로 투과율이 높고, Haze가 0.5 ~ 1.2 %를 갖는 투명성 제품이다. 투명도가 필수적이지 않은 일반 제품에서는 Haze 1 ~ 4 %의 제품이 사용되며 투명도가 낮은 Film으로는 Matt Film, White Film 그리고 Color를 집어넣은 원착 Film, Black Film 등이 있다.



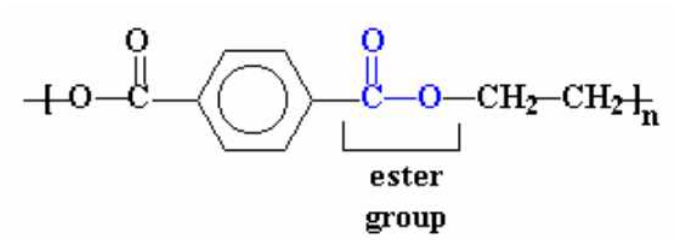
출처 : https://kr.123rf.com

(a)



출처 : http://mslab.polymer.pusan.ac.kr

(b)



출처 : http://mslab.polymer.pusan.ac.kr

(c)

그림 5-1. (a) PET(Poly(Ethylene-Terephthalate)) 분자 구조
(b) PET의 terephthalte group과 ethylene group
(c) PET의 ester group

표 5-3. PET Film의 기계적 특성[27]

기계적 특성	일반 PET film		인장 PET film (자기용)	
강도 (Kgf/mm^2)	22	22	35	20
신도 (%)	120	120	60	110
Young 율 (Kgf/mm^2)	400	400	750	350

표 5-4. PET Film의 열적 특성[27]

열적 특성	PET 수지(Chips)	PET film
유리 전이 온도 (℃)	75 ~ 80	-
결정화 온도 (℃)	130	-
용융 온도 (℃)	255	255

표 5-5. PET Film의 내화학 특성[27]

약품명	시험조건	내약품성		
		강도	신도	파단 강도
Acetic Acid	23 ℃ 30 일	100 %	100 %	100 %
10% Hydrochloric Acid		100 %	100 %	100 %
60% Sulfuric Acid		100 %	-	-
20% Sulfuric Acid		92 %	-	-
2% Sodium Hydroxide		100 %	100 %	70 %
10% Ammonium Hydroxide		0 %	-	-
10% Sodium Hydroxide		0 %	0 %	0 %
Trichloro ethylene		100 %	100 %	100 %
Hydrocarbon oil		92 %	3 %	87 %
Acetate		98 %	-	-
Xylene		93 %	-	-
Benzene		91 %	-	-

표 5-6. PET Film의 기체 투과율[27]

약품명	시험조건	기체투과율
CO_2	25 ℃	16 cc/m^3 24 hr. atm/mil
H_2		100
N_2		1
O_2		6
Acetone		2.2 g/m2 24 hr. atm/mil
Benzene	40 ℃	0.36
Carbon Tetraachloride		0.08
Ethyl Acetate		0.08
Hexane		0.12
Water		1.08

5-2. 실험방법 및 분석방법

본 연구에서는 플라스틱 기판으로서 Tg(~80℃)가 상대적으로 낮은 PET를 선택하였고 에너지 조절이 용이한 전자빔으로 가속전압 0, 300, 500, 700 eV 변화에 따라 PET 기판의 표면개질을 실시하여 PET 소재의 화학구조 변화와 Atomic Force Microscopy(AFM), UV-Visible spectrometer를 이용하여 표면거칠기와 광학 특성을 확인하였다. 이 후 표면개질이 이루어진 PET 기판위에 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막을 증착하여 X-ray diffraction(XRD), Atomic Force Microscopy(AFM), UV-Visible spectrometer, Hall Effect measurement를 각각 이용하여 박막의 결정성, 표면거칠기, 광학적 특성, 전기적 특성을 비교 분석 하였다. 또한 최종적으로 전기광학적 특성을 평가하기 위하여 Figure of Merit을 이용하여 적합성을 판단하였다. 또한 Bending Test를 진행하여 전자빔 표면개질이 기판과 박막의 기계적 특성에 미치는 영향을 고찰 하였다.

5-2-1. 실험장치

본 연구에서 사용되어진 실험장치는 앞서 사용되었던 실험장치로서 챔버 상부에는 RF 마그네트론 스퍼터, DC 마그네트론 스퍼터와 전자빔 소스가 장착이 되어 있는 다목적 증착 및 전자빔 표면개질 장비이다.

전자빔 소스는 ㈜인포비온에서 제작한 INFO-RF-E60G을 사용하였다. INFO-RF-E60G는 소스 내부에 쿼츠로 이루어진 플라즈마 발생영역이 있어 공정가스는 Mass Flow Controller(MFC)를 통해 쿼츠로 인입이 되며 그 주위로 ICP(Inductance Coupled Plasma) Antenna가 위치해 있다. Antenna에는 Matching Box와 13.56 MHz 의 RF 발생전원이 연결되어 있으며 쿼츠의 한쪽면에는 Screen Grid와 Accelerator Grid가 위치해 있다. Screen Grid는 Ground로 접지되어 있으며 Accelerator Grid에는 High Voltage 전원과 연결되어 전자빔 가속에너지 역할을 한다. 전자빔을 이용한 PET 기판의 표면개질이 완료가 되면 RF 마그테트론 스퍼터를 이용하여 ZnO, SnO_2 박막을 증착하고 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Ag 박막을 ZnO/Ag/SnO2 적층박막을 순서대로 증착하였다.

진공배기 장치로는 저 진공 배기를 위한 Rotary Pump와 고 진공 배기를 위한 Turbo Molecular Pump가 연결되어 있으며 Base Pressure 1.0 x 10^{-6} Torr을 유지할 수 있다. 기판 홀더는 챔버 내부 중앙에 위치해 있으며 균일도를 향상을 위해 회전이 가능하며 최대 40rpm으로 회전이 가능하다

ICP 발생을 위한 공정가스와 박막증착을 위한 공정가스로는 고순도 Ar(99.99%)만을 사용하였으며 진공챔버는 게이트 밸브와 스로틀 밸브를 통해 가스 유량과 진공배기 속도 사이에 공정압력을 일정하게 유지 시킬 수 있도록 되어 있다. 초기 진공도와 증착공정 진공도는 Convectron Gauge와 Ionization Gauge를 사용하여 측정 하였다.

5-2-2 기판준비 및 타겟준비

기판으로 사용되어진 PET Film(SKC-V7611)은 SKC사에서 제작되어진 것으로 주요 물성표는 표 5-7에 나타내었다. PET Film은 전자빔 표면개질을 위해 20 x 20 mm의 크기로 절단 후 사용하였으며 Bending Test를 위한 시편은 보다 정확한 Bending 특성을 측정하기 위하여 18 X 70 mm의 크기로 절단하여 제작하였다. 기판 세척은 IPA(Isopropyl alcohol), DI water 순서로 초음파 세척을 10분간 실시하였으며 이 후 질소가스로 잔류 부유물을 제거하고 건조하여 사용하였다.

ZnO 박막과 SnO_2 박막은 직경 2-Inch, 두께 0.25-Inch의 ZnO 타겟(순도 99.99%)과 같은 크기의 SnO_2 타겟(순도 99.99%)을 사용하여 증착하였다. Ag 박막은 2-Inch Ag 타겟(순도 99.99%)을 사용하여 증착하였다.

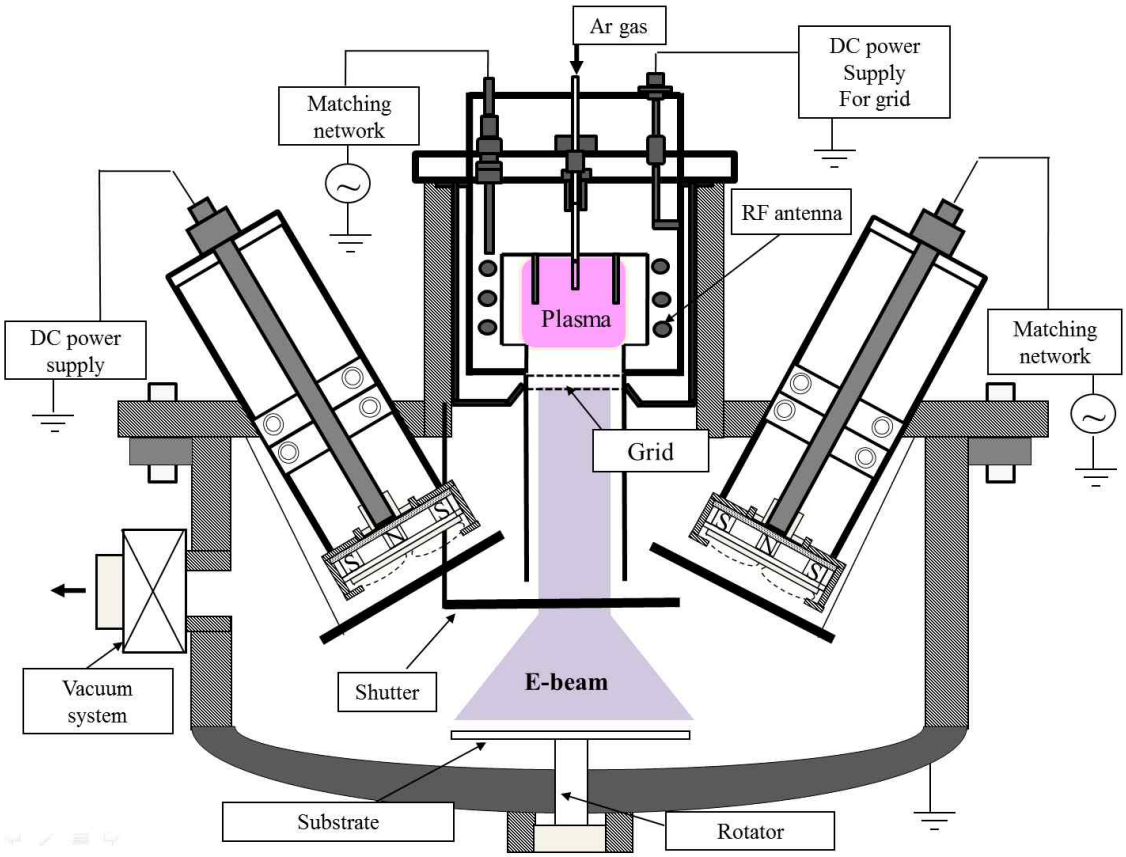


그림 5-2. 실험장비 모식도

표 5-7. SKC사 PET 물성표

Property		Unit		Value	Test Method
General	Thickness	μm		188	SKC Methode
Mechanical	Tensile Strength	Kg/mm^2	MD	18	ASTM D 882
			TD	22	
	Elongation At Break	%	MD	209	ASTM D 882
			TD	126	
Optical	Haze	%		1.1	ASTM D 1003
	Transmission	%		90.5	ASTM D 1003
Thermal	Heat Shrinkage	%	MD	1.0	SKC Methode (150 ℃ x 30 min)
			TD	0.4	

출처 : http://skc.kr/kor/main/index.do

5-2-3. 전자빔 조사 및 $ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막 증착

PET 필름을 기판 홀더에 장착한 후 진공배기를 실시하여 진공도가 2.0×10^{-6} Torr 가 되도록 게이트 밸브와 스로틀 밸브를 개폐하여 초기 진공을 형성하였다. 전자빔 소스 내부의 쿼츠로 연결된 가스 배관을 통해 고순도 아르곤 가스 5 sccm을 주입하고 ICP Antenna에 RF 전력 200 W를 인가하여 플라즈마를 방전시켰고 이 후 Accelerator Grid 200 V를 인가하여 20분간 전자빔 소스를 안정화시켰다. 안정화과정 동안 쿼츠와 Accelerator Grid에 흡착되어진 불순물이 제거되고 ICP 플라즈마와 RF 발생장치 사이 Impedance가 안정화 되면서 Matching Position이 변동없이 고정된다. 안정화 이 후 전자빔 전류밀도를 낮추기 위해 아르곤 가스를 12 sccm으로 증가시키고 ICP RF 전력을 50W로 조정하였다. Accelerator Grid에 300, 500, 700 V로 전자 가속전압에 변동을 주어 PET 필름을 10초간 조사하여 표면개질을 실시하였다. 기판과 전자빔 소스와의 거리는 약 10 cm 로 고정하였고 전자빔 조사에 의한 PET 표면개질 조건은 표 5-8에 나타내었다.

전자빔을 조사하여 표면개질이 되어진 PET 필름을 기판으로 적용하기 위해 챔버로 장입하고 $ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막을 증착하였다. ZnO 박막과 SnO_2 박막은 직경 2-Inch, 두께 0.25-Inch의 ZnO 타겟(순도 99.99%)과 같은 크기의 SnO_2 타겟(순도 99.99%)을 사용하여 증착하였으며 Ag 박막은 2-Inch Ag 타겟(순도 99.99%)을 사용하여 증착하였다. $ZnO/Ag/SnO_2$ 증착공정은 앞서 최적화되어진 공정순서에 따라 진행되었으며 적층박막의 두께는 50, 10, 50 nm 로 제작하였으며 증착조건은 아래 표 5-9에 나타내었다.

표 5-8. PET 필름 표면개질을 위한 전자빔 조사조건

Substrate (Thickness)	PET (188 μm)
Base Pressure (Torr)	2.0×10^{-6}
Process Pressure (Torr)	2.5×10^{-4}
Gas Flow Rate (Ar sccm)	12
RF Power (W)	50
Irradiation Voltage (eV)	300, 500, 700
Irradiation Time (Sec)	10

표 5-9. ZnO, Ag, SnO_2 박막의 증착조건

	ZnO	Ag	SnO_2
Base Pressure (Torr)	2.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}
Deposition Pressure (Torr)	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
Power Density (W/cm^2)	7.4	2.0	3.0
Gas Flow Rate (Ar sccm)	10	10	10
Deposition Rate (nm/min)	10	25.5	10
Substrate Rotation (rpm)	5	10	5

5-2-4. 폴리머 기판과 적층박막의 물성측정 및 분석방법

5-2-4-1. 폴리머 기판의 화학결합구조 분석

전자빔에 의해 개질되어진 PET 필름의 화학결합과 분자구조의 변화를 확인하기 위해 감쇠전반사(Attenuated Total Reflectance, ART) 방식의 적외선 분광분석(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR)을 이용하여 분석하였다. 장비는 SHIMASZU사의 IRAffinity-1S를 이용하였으며 ART 부분은 PIKE Technology사의 MiRacle^{TM} 을 사용하였다. 적외선 파수(Wavenumber) 범위는 500 ~ 4000 cm^{-1} 까지 스캔하였으며 적외선 파수 2 cm^{-1} 간격으로 PET 필름의 적외선 투과율을 측정하여 스펙트럼을 나타내었다.

5-2-4-2. 접촉각(Contact Angle) 분석

전자빔에 의해 개질되어진 PET 필름의 표면의 젖음성(Wettability)을 측정하기 위하여 SMARTDROP 사의 SmartDrop Plus 장비를 이용하였다. 상온에서 3차 증류수 3 μl를 표면개질이 이루어진 PET 필름표면에 떨어뜨리고 접촉점에서 물방울의 계면과 PET 필름의 표면사이 각도를 측정하여 장비 내 Software에 의해 각도를 산출하였다.

5-2-4-3. 표면 거칠기 분석

전자빔에 의해 표면개질 되어진 PET 필름 표면과 표면거칠기를 확인하기 위해 원자간력현미경 (Atomic Force Microscope, AFM)을 이용하여 분석 하였으며 본 연구에 사용되어진 장비는 Park System사의 원자간력 현미경(XE-100)을 이용하였다. AFM 측정은 3 X 3 μm^2 영역을 스캔하였으며, 박막 표면조도를 제곱평균거칠기(Root mean square, RMS)와 측정영역내 최대-최소 높이차(Peak to Valley, Rpv)로 나타내었다.

5-2-4-4. Hall Effect Measurement를 이용한 전기적 특성 분석

표면개질 되어진 기판위에 증착된 ZAS 박막의 전하농도, 이동도와 비저항을 측정하기 위해 Van der Pauw 방법을 적용한 Ecopia 사의 HMS-3000 모델을 사용하여 Hall-effect 분석을 하였다[29]. 인가전류는 1 mA, 인가자장은 5750 Gauss를 사용하였으며 측정 후 박막두께에 대한 전기비저항의 비를 계산하여 면저항

(Ω/□)을 나타내었다.

5-2-4-5. 광학적 특성 분석

박막의 가시광 투과율(200-900 nm)을 측정하기 위해 자외선/가시광선/적외선 분광광도계(UV-VIS-NIR spectrometer, AvaSpec-2018L, AVANTES)를 사용하여 측정하였다. 사용한 빛의 파장은 200-900 ㎚ 의 범위였으며 1 ㎚ 간격(Step)으로 측정하였다.

5-2-4-6. Figure of Merit

Figure of Merit(FoM)은 투명전도막 소재의 전기광학적 물성을 비교 할 수 있는 척도로서 박막의 면저항(R)과 평균가시광 투과율(T)에 의해 계산되어지는 G. Haacke [30] 관계식으로 계산하였으며 관계식은 아래와 같다.

$$FoM = \frac{T^X}{R_{\square}}, \quad X > 1$$

5-2-4-7. Bending Test

전자빔의 의해 표면개질 되어진 PET 필름 위에 증착되진 ZAS 박막의 굽힘(Bending) 특성에 대한 저항변화를 확인하기 위하여 Bending Test를 실시하였다. Bending Test 장비는 ㈜준일테크사의 RADIUS BENDING TESTER JIRBT-620-2를 이용하여 측정하였다. PET 필름을 굽힘에 있어서 R 반경이 1 mm 될 때까지 0.1 mm 단위로 감소할 때 마다 박막의 전기저항을 측정하여 저항변화를 측정하였다.

5-3. 실험결과 및 고찰

5-3-1. 전자빔 조사에너지 따른 폴리머 기판의 화학구조 및 접촉각 변화 분석

PET(Poly(Ethylene-Terephthalate))는 그림 5-1과 같이 Terephthalate Group 과 Ethylene Group 이 연속적으로 이루어진 구조를 갖는다. 더 세밀히 관찰하면 2개의 Ester Group, 1개의 Aromatic Ring, 1개의 Ethyl Group으로 되어 있으며 이러한 작용기 들은 탄소와 수소, 산소의 단일결합 또는 이중결합(C-C, C-H, C-O,

C=O)으로 이루어져 있다. 이러한 결합은 대부분 공유결합을 하고 있으며 이러한 분자구조에 적외선을 쪼이게 되면 결합에 따른 특정 주파수의 적외선을 흡수하여 뻗침진동(stretching vibration)과 굽힘진동(bending vibration)으로 나타난다. 하지만 이러한 진동은 3차원으로 확장을 하면 Scissoring, Wagging, Rocking, Twisting 등 다양하게 나타난다[31]. 본 실험에 사용되어진 PET 필름의 다양한 적외선 흡수는 그림 5-3과 같이 (ATR) FT-IR 분석을 보면 확실히 나타나며 Asensio[32]의 PET 필름 적외선 스펙트럼과 잘 일치 한다. Ester Group의 C=O, C-O 결합 진동은 1713, 1242 cm^{-1} 에 나타나며, 이 외의 C-O결합 진동은 1120과 1098 cm^{-1} 에 나타난다. Ethyl group의 $-CH_2-$의 결합진동은 2966, 2970 cm^{-1} 그리고 C-H 결합의 다양한 진동은 1470, 1372, 1340, 847 cm^{-1} 에 나타난다. Aromatic Ring에서의 C=C 결합 진동은 1579, 1504, 1454 cm^{-1}에서 나타나며 =C-H 결합의 다양한 진동은 1017, 970, 871, 722 cm^{-1}에서 나타난다.

Aromatic ring은 페닐그룹으로 탄소와 탄소결합이 단일결합과 이중결합이 혼성이 되어있는 육각고리 형태의 벤젠화합물(C_6H_6)에서 수소가 2개 빠진 방향족 탄화수소이다. 이러한 구조는 불포화 탄화수소의 구조를 가지지만 벤젠과 비슷한 성질을 나타내며 육각고리 형태로 매우 안정한상으로 첨가물과 반응이 잘 일어나지 않으며 물과 잘 섞이지 않는 소수성을 띈다[33]. 하지만 Ester Group은 극성을 띄며 다른 분자와 상호작용을 일으킨다[34]. 따라서 PET 표면의 젖음성을 향상시키기 위해서 PET 표면의 극성을 활성화 시킬 필요가 있으며 극성을 나타내는 작용기로는 -OH, C=O, COOH, -CO 가 제시 되고 있다[35-37].

그림 5-4 (a)에 PET 필름을 전자빔 조사에너지 300, 500, 700 eV에 따른 적외선 투과율(ATR FT-IR)을 나타내었다. 전자빔 조사를 하기 전 나타났던 피크들은 전자빔 조사에 의해 투과율이 낮아지면서 흡수율이 더욱 확대되었지만 친수성에 영향이 큰 작용기인 -OH group(3334 cm^{-1}[35])의 생성은 확인되지 않았다. 결국 본 실험에서 전자빔에 의한 PET 개질은 Ester Group의 극성변화에 의해 형성되고 있음을 알 수 있다. 이에 Ester Group의 C=O, C-O 결합에 해당하는 1713, 1242, 1120, 1098 cm^{-1} 주파수에서의 적외선 투과율을 확대하여 그림 5-4 (b), (c)에 나타내었다. C=O(1713 cm^{-1}) 결합은 300 eV의 에너지로 조사했을 경우 투과율이 가장 낮아 적외선 흡수가 가장 크게 일어나며 결합밀도가 가장 클 것으로 예상된다. 조사에너지가 500, 700 eV로 상승함에 따라 투과율이 상승하였고 결합밀도는 300 eV 조사했을 때 보다 감소하였다. C-O(1242 cm^{-1}) 결합은 300 eV의 조사에너지에서 투과율이 크게 낮아졌으며 조사에너지가 상승함에 따라 투과율이 상승하며 흡수율이 낮아졌음을 알 수 있다. 더욱이 700 eV의 조사에너지를 조사했을 경우 전자빔을 조사하기 전 보다 투과율이 상승하여 결합밀도가 더욱 낮아졌음을 알 수 있다. C-O(1120 cm^{-1}, 1098 cm^{-1}) 결합은 조사에너지 300 eV에서

가장 낮은 투과율을 보이며 조사에너지가 증가함에 따라 투과율은 상승하였다. 이러한 투과율의 변화를 보아 300 eV의 에너지로 조사했을 때 C-O의 결합밀도가 가장 높으며 500 eV와 700eV의 에너지로 조사하였을 경우 보다 낮으며 유사한 수준을 보였다.

이러한 C=O, C-O 결합은 표 5-10과 같이 쌍극자 모멘트를 보유하고 있으며 특히 C=O 결합은 상대적으로 큰 쌍극자 모멘트를 갖는다[38]. 이러한 극성결합 인자의 밀도상승은 PET 필름 표면의 극성을 변화 시키거나 인접한 다른 극성 또는 무극성 분자와의 강한 상호반응을 유도할 수 있어 필름의 표면에너지 상승에 있어 매우 효과적이다. 따라서 PET 필름에 300 eV의 에너지로 전자빔을 조사하였을 경우 극성결합 인자의 밀도의 상승으로 인해 표면에너지가 가장 높을 것으로 예상된다.

이러한 전자빔 조사에 의한 극성 작용기의 변화에 따른 PET 표면의 젖음성 특성을 확인하기 위해 접촉각 측정기를 이용하여 확인하였다. 3차 증류수를 시약을 사용하여 표면개질 되어진 PET 필름위에 3 μl의 용액을 떨어뜨리고 물방울과 필름사이의 접촉각을 확인하였다. 전자빔 조사를 하지 않은 PET 필름의 경우 74.3°의 접촉각을 나타내며 300, 500, 700 eV 의 조사에너지로 표면개질을 실시 한 경우 각각 49.8, 52.6, 53.6° 의 접촉각을 나타냄을 확인 하였으며 300 eV 의 조사에너지로 표면개질을 한 경우 가장 낮은 접촉각을 나타내었다. 이는 앞서 FT-IR 분석 결과와 같이 300 eV 의 에너지로 조사하였을 경우 가장 많은 극성결합을 갖는 것과 일치함을 보여준다.

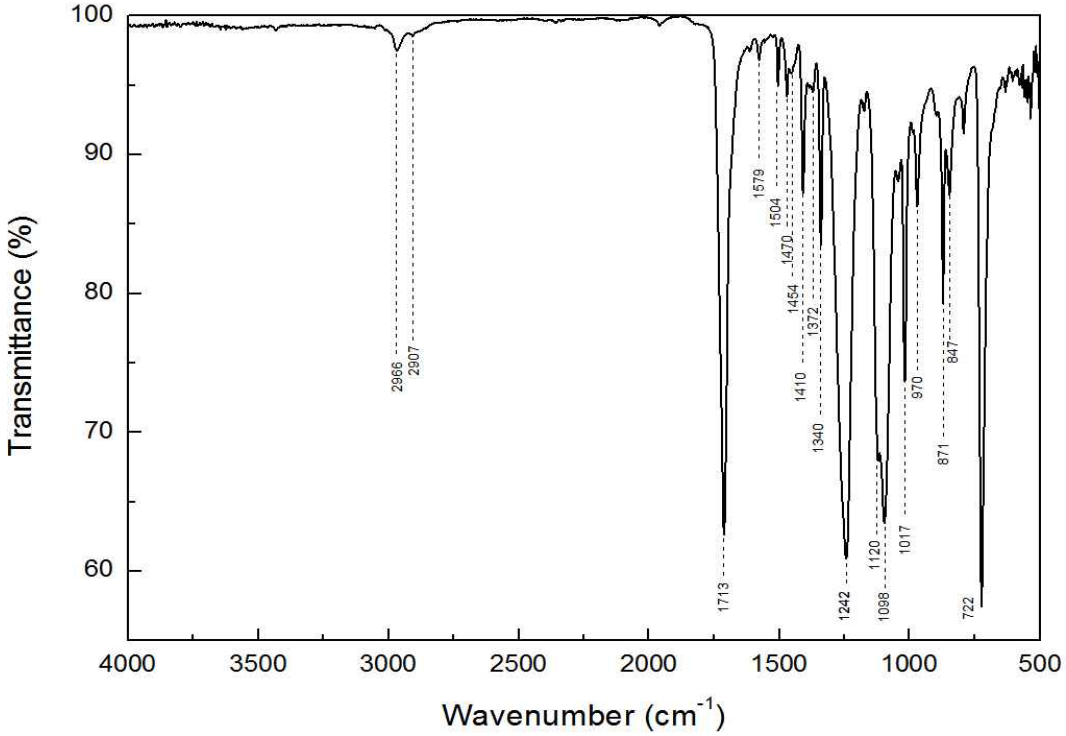
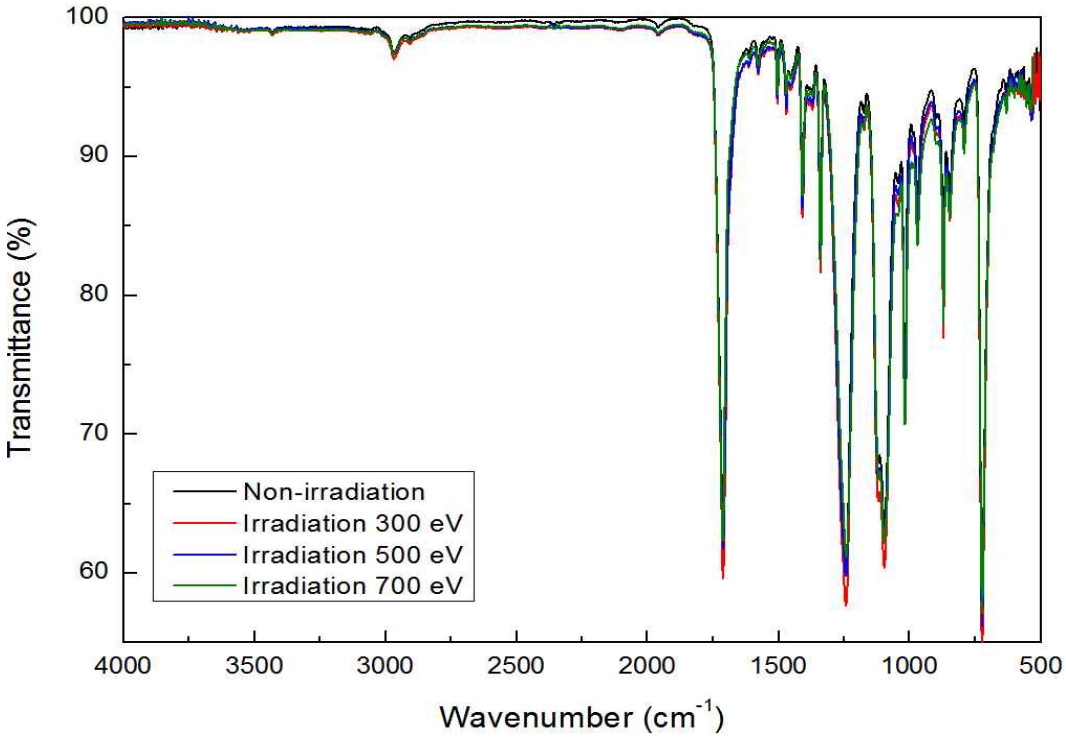
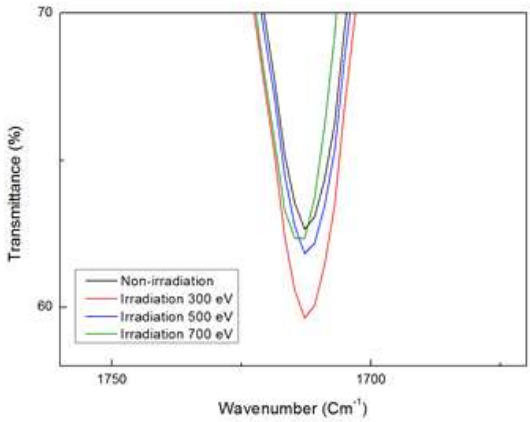


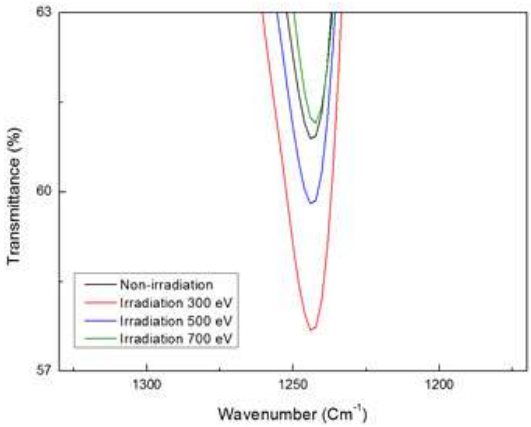
그림 5-3. PET 필름의 적외선 투과율(ATR FT-IR)



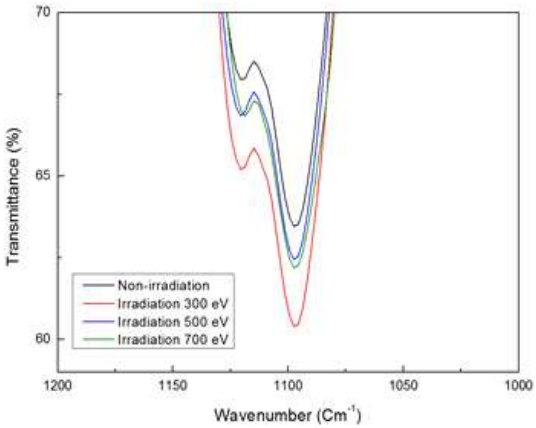
(a)



(b)



(c)



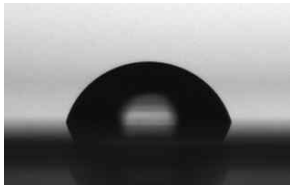
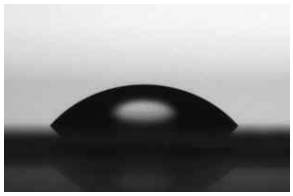
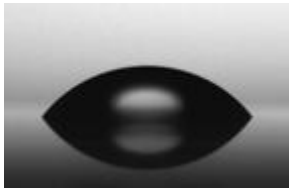
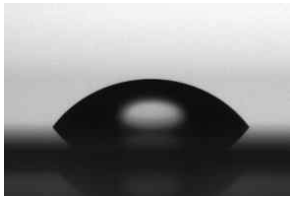
(d)

그림 5-4. (a). 전자빔 조사에 따른 PET 필름의 적외선 투과율 변화
(b) C=O, 1713 cm^{-1}, (c) C-O, 1242 cm^{-1}, (d) C-O, 1120 cm^{-1}, 1098 cm^{-1}

표 5-10. 결합에 따른 쌍극자 모멘트(in Debye Units)[38]

Bond	μ	Bond	μ
C-C	0	C-O	0.74
C=C	0	N-H	1.31
C-N	0.22	O-H	1.51
N-O	0.3	N=O	2.0
C-H	0.4	C=O	2.3~2.7

표 5-11. 전자빔 조사에너지에 따른 PET 필름의 접촉각

Capture Image	Irradiation Energy (eV)	Contact Angle (°)
	0	74.3°
	300	49.8°
	500	52.6°
	700	53.6°

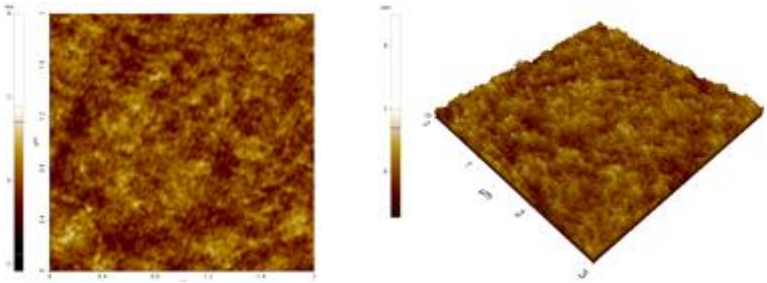
5-3-2. 전자빔 조사에너지에 따른 폴리머 필름의 표면형상 및 거칠기 특성

그림 5-5와 표 5-12에 전자빔 가속에너지에 따른 PET 필름 표면의 형상과 RMS(Root Mean Square), Rpv(Peak to Valley roughness)의 표면거칠기 값을 나타내었다. 전자빔 가속에너지가 0 eV 에서 700 eV 로 상승하였음에도 RMS 거칠기는 거의 변화가 없었고 평탄도가 매우 우수하였다. 특히 측정범위의 가장 높고 낮음 차이를 보여주는 Rpv 거칠기 또한 낮은 값을 가지며 가속에너지가 증가함에 따라 미미하게 감소하는 경향을 보인다.

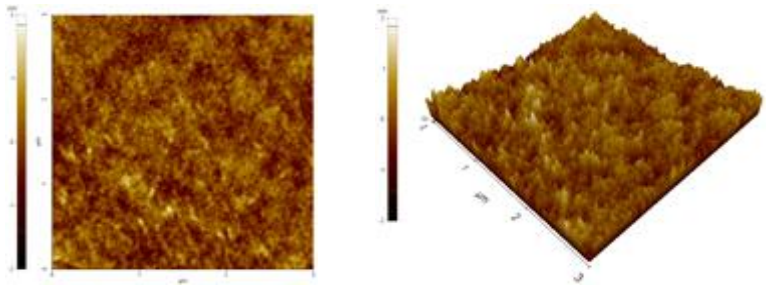
일반적으로 폴리머 필름에 높은 에너지를 갖는 전자나 이온으로 조사하는 경우나 반응성 가스를 혼합하여 조사하는 경우에는 높은 에너지를 갖는 입자가 필름과 충돌하여 폴리머내 폴리머 원자들을 활성화 하여 이온화 및 라디칼을 형성시킴으로서 화학적, 구조적 변화를 유발하기도 하며 표면층을 식각하거나 반응성 가스와의 결합으로 새로운 종이 형성되기도 하며 휘발되기도 한다. 이러한 사유로 일반적으로 폴리머 표면개질 이후 표면거칠기는 상승하는 경우가 많다[35, 39, 40].

하지만 조사에너지를 조절하여 폴리머 필름에 조사하는 경우 표면거칠기가 감소하는 경향을 나타나기도[41, 42] 하며 특히 전자빔의 경우 이온빔에 비해 에너지 조절이 보다 용이하기 때문에 열에 취약한 폴리머 소재의 개질에 적합하다고 할 수 있다[43].

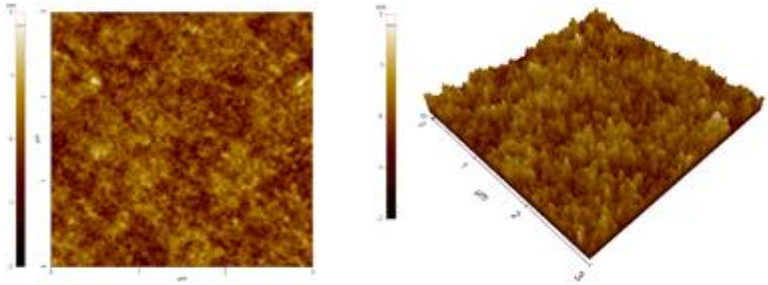
두 물질간의 접착은 표면의 분자나 원자, 또는 이온의 인력에 의해 서로 결합이 이루어지는 것을 말한다. 이러한 접착력(Adhesion Force)는 기계적 맞물림, 확산, 정전기, 흡착, 화학결합, 층간 계면층에 의해 좌우된다. 그 중 기계적 맞물림(Mechanical Interlocking)은 표면조도에 크게 영향을 받는다. Arrowmith[44] 의 연구에 의하면 표면조도가 낮은 면보다 표면거칠기가 일정이상 높은 경우 표면의 접착력이 우수하다고 보고하였다. 따라서 전자빔에 의한 PET 표면개질은 표면이 극성을 갖는 결합구조로 변화되는 것은 필름의 표면에너지를 높게하여 증착되어지는 물질이 필름과 흡착이 향상되어 접착력이 개선되지만 기판으로서 표면의 너무 높은 평탄도는 기계적 맞물림이 떨어져 접착력이 약화 될 수 있다. 하지만 너무 높은 가속에너지로 폴리머 필름을 개질 할 경우 표면거칠기는 높아지겠지만 폴리머 필름이 높은 에너지에 의해 충격을 받아 투명성을 잃고 탄화가 되어 검게 변하기도 한다[41]. 따라서 PET 필름을 비롯한 폴리머 필름의 표면개질은 목적에 맞는 적절한 에너지로 개질이 수행 되어야 할 것으로 사료된다.



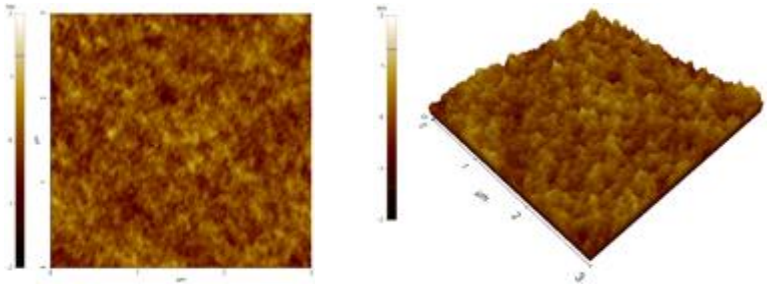
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 5-5. 전자빔 조사에너지에 따른 PET 필름 표면의 AFM image

(a) 0 eV (b) 300 eV

(c) 500 eV (d) 700 eV

표 5-12. 전자빔 조사에너지에 따른 PET 필름의 표면거칠기

Irradiation Energy (eV)		Rms (nm)	Rpv (nm)
PET Substrate	0	0.3	3.6
	300	0.4	3.3
	500	0.3	3.0
	700	0.3	2.6

5-3-3. 전자빔 조사에너지에 따른 폴리머 필름의 광학적 특성

에너지를 갖는 입자의 조사로 인해 폴리머 필름은 분자사슬 절단(Chin Scission), 불포화 결합(Unsaturated Bond), 분리된 분자사슬들이 서로 다시 교차결합(cross-linking)을 형성하며 3차원 망상구조를 가지게 되어 C cluster의 증가가 발생한다[34, 35, 41]. 이러한 C cluster의 변화는 UV-Vis. 측정을 통한 흡수율 변화와 광학 밴드갭(Optical Band-gap)를 통해 확인 할 수 있다[40, 41].

그림 5-6 에 전자빔으로 표면개질 되어진 PET 필름의 흡수율(파장 범위, 300 - 600 nm)을 나타내었다. 전자빔 조사에너지가 300 eV 에서 700 eV 로 증가함에 따라 흡수율의 큰 변동은 없었다. 하지만 확대하여 보면 가속에너지가 증가함에 따라 흡수선이 장파장쪽으로 이동하는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 흡수곡선을 이용하여 광학 밴드-갭은 다음과 같은 식으로 계산할 수 있다.

$$\alpha = \ln(1/T)/d \qquad \text{식 (1) [40]}$$

(식 1)에서 α흡수계수, T는 투과도, d는 필름의 두께이다. 필름의 흡수계수와 광학 밴드갭의 관계는 식 (2)로 나타낼 수 있다.

$$(\alpha hv)^2 = A(hv - E_g) \qquad \text{식 (2) [45]}$$

A는 재료와 관련된 상수이며 h는 Planck 상수, v는 광자의 진동수, Eg는 광학 밴드갭을 나타낸다. 그림 5-7 과 같이 곡선의 선형영역으로부터 접선을 그어 광학 밴드갭을 확인 할 수 있다. 전자빔 조사에너지가 증가함에 따라 흡수선이 장파장 쪽으로 이동하며 광학 밴드갭은 3.86 eV에서 3.84 eV 로 감소하였다. 이러한 흡수선 이동과 광학 밴드갭의 감소는 PET 필름내 결합구조에 있어서 이중결합에 기인한다. 특히 방향족 탄화수소는 벤젠 화합구조식과 같이 6개의 탄소 원소가 Ring 형태로 이루어져 있으며 단일결합과 이중결합이 교차되어 있는 공액이중공유결합(congjugated double covalent bond)을 이루고 있으며 σ결합과 π결합이 혼

성이 되어 있다. π결합은 불안정한 상태의 결합으로 π결합 내 존재하는 전자는 p 오비탈에서 비교적 쉽게 이동이 가능하며 낮은 에너지에 의해 쉽게 여기되기 때문에 조사되어지는 파장에 대해 흡수가 잘 일어난다[40, 41, 46]. 따라서 이러한 π 결합의 증가는 C cluster가 증가한 것으로 알 수 있으며 증가된 π결합에 의해 흡수가 증가되어 광학 밴드갭은 감소하는 것이다.

Robertson and OR'eilly[47]에 의해 광학 밴드갭과 Cluster 내 육각형 탄소의 갯수의 관계를 도출해 내었으며 S. Gupta[48]에 의해 관계식을 단순화 하여 식 3과 같이 나타내었다.

$$Eg = \frac{34.3}{\sqrt{N}} \qquad \text{식 (3)}$$

N 은 생성된 Cluster 내 육각형의 링을 이루는 탄소의 수이다. 따라서 위 식에 광학 밴드갭 에너지 값을 도입하여 탄소의 수를 계산하여 보면 700 eV의 에너지로 조사했을 경우 80개 임을 확인 하였다. 광학 밴드갭의 아주 작은 차이의 상승으로 탄소의 수도 또한 아주 미미하게 상승하였다. 이러한 결과는 표 5-13에 나타내었다.

높은 에너지에 의해 표면개질이 이루어지면 이러한 탄소 cluster의 탄소 수는 지속적으로 증가하여 PET 필름의 투과도는 현저히 나빠지며 뿌옇게 변하였다가 결국 어두운 갈색으로 변한다[41, 46]. 또한 탄소 cluster의 증가 즉 π결합에서의 전자전이에 의한 전자이동도 증가와 불포화 결합에 의한 전자밀도 상승으로 폴리머 필름의 전기전도도가 상승하기도 한다[49].

폴리머기판의 표면개질에 있어서 플렉시블 디스플레이를 위해 기판으로 사용하기 위해서는 가시광 영역에서의 투과도 매우 중요하다. 고에너지를 이용한 폴리머 표면개질은 폴리머내 탄소의 수를 증가시킴으로서 광학 밴드갭을 감소시키거나 색깔을 띄는 경우는 디스플레이용 기판으로 사용하기에 매우 불리하다. 따라서 본 실험에서 실시된 전자빔 표면개질과 같이 폴리머 PET 필름의 광 투과도에 크게 영향을 주지 않았으며 광학 밴드갭도 차이가 없어 플렉시블 디스플레이를 위한 폴리머 기판 표면개질 공정으로 매우 적합하리라 예상된다.

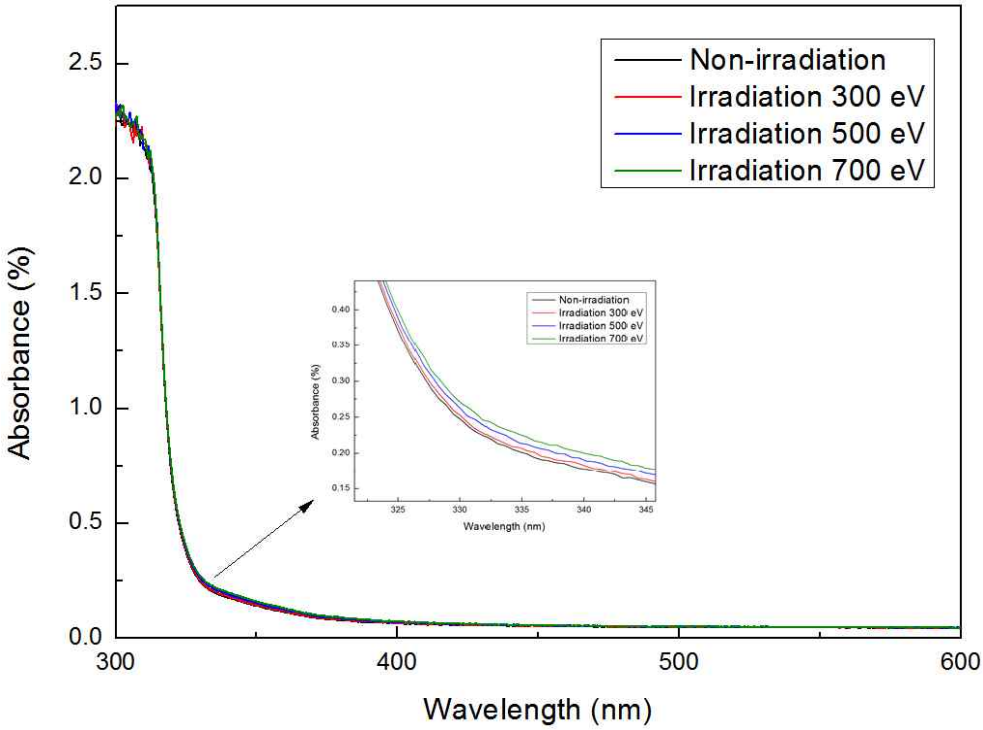


그림 5-6. 전자빔 조사에너지에 따른 PET 필름의 가시광 흡수율

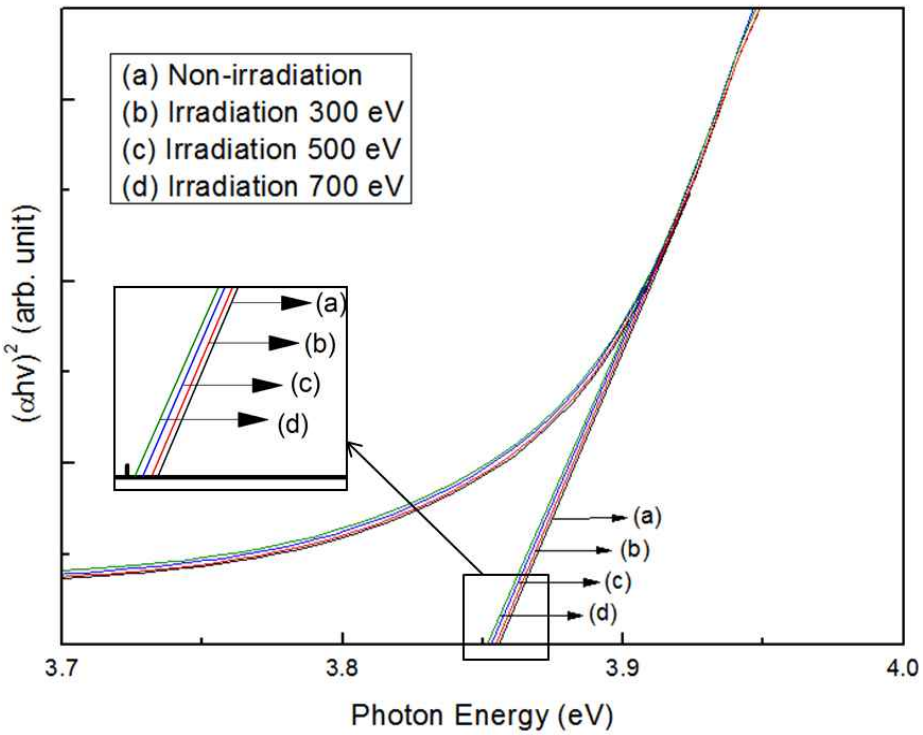


그림 5-7. 전자빔 조사에너지에 따른 PET 필름의 광학 밴드갭

표 5-13. 전자빔 조사 에너지에 따른 PET 필름의 광학 밴드갭과 C 원자 수

Irradiation Energy (eV)	Optical Band Gap (eV)	No. of Carbon Atoms (N)
0	3.86	79
300	3.85	79
500	3.85	79
700	3.84	80

5-3-4. 표면개질 되어진 PET 기판위에 증착 되어진 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막

5-3-4-1. 적층박막의 광학적 특성

그림 5-8과 표 5-14에 전자빔 조사에너지 300, 500, 700 eV에 따른 PET 기판의 가시광 영역(380 ~ 780 nm)에 대한 평균 투과율과 그 위에 증착되어진 ZnO/Ag/SnO_2 (50/10/50 nm) 적층박막의 가시광 영역(308 ~ 780 nm)에서의 평균 투과율을 나타내었다. 전자빔 300 eV의 에너지로 조사되어진 PET 기판의 평균 투과율은 88.9 %로 확인 되었으며 700 eV의 에너지로 조사했을 때 88.71 %로 0.2 % 감소하였다. 이러한 투과율의 감소는 높은 에너지를 갖고 있는 전자입자와 PET 기판과의 충돌로 인하여 폴리머 기재의 분자사슬 절단, 불포화 결합 형성, 재 교차결합을 이루는 과정에 C cluster의 증가로 투과율이 감소하였다 [34, 35, 41]. 하지만 평균 투과율의 0.2 % 감소는 아주 작은 수치이며 거의 변화가 없는 것으로 보아도 무방할 것이다. 따라서 지금의 전자빔 조사에너지의 조건은 PET 기판의 투과도를 유지하면서 폴리머 기재의 표면개질을 유도 가능한 조건 임을 알 수 있다.

전자빔 조사에너지에 따른 PET 기판의 표면개질 실시 이 후 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막을 증착하여 평균 투과율을 보면 PET 기판의 투과율과 유사한 경향을 보인다. 전자빔 조사를 하지 않은 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 평균 투과율은 80.05 %로 최대의 투과율을 보이며 PET 기판의 전자빔 조사에너지가 증가할수록 평균 투과율은 선형적으로 감소하며 700 eV의 에너지로 조사되어진 PET 기판의 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막은 79.28 % 의 평균 투과율을 보인다. ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 경우도 전자빔 조사에너지에 따라 큰 차이를 보이지 않는다. 특히

550nm 기준으로 가시광 투과율을 보면 전자빔 처리를 하지 않은 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 경우 83.2 %, PET 기판을 300, 500, 700 eV의 에너지로 조사 되어진 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 경우 83.8, 83.3, 83.2 % 의 투과율을 보이며 투명전극으로서 활용이 가능할 것으로 사료된다. J. H. Lee[40]는 PET 필름을 이온빔으로 표면개질을 실시한 후 IWO(W doped In_2O_3) 박막을 스퍼터링법으로 증착하였으며 이온빔 표면개질 전, 후의 투과율과 유사한 결과를 보인다.

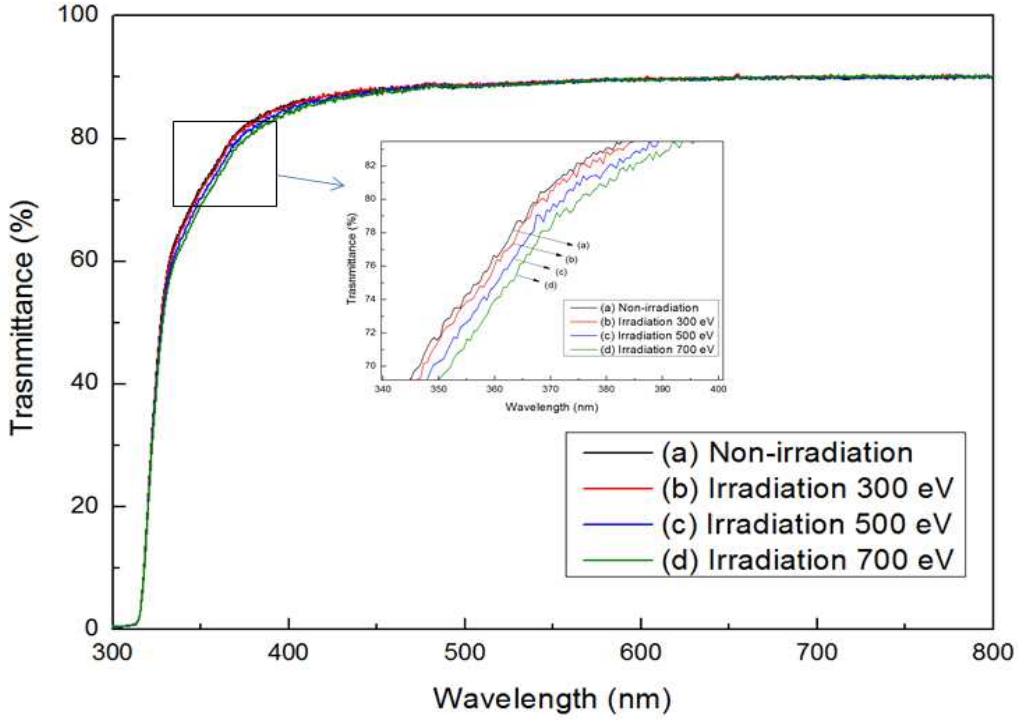


그림 5-8. PET 기판의 전자빔 조사에너지에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 가시광 투과율

표 5-14. PET 기판의 전자빔 조사에너지에 따른 가시광 평균 투과율과 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 가시광 평균 투과율

Irradiation Energy (eV)	Transmittance (%)	ZAS Tri-layer	Transmittance (%)
0	88.9	PET/ZAS	80.1
300	88.9	PET(300eV)/ZAS	79.7
500	88.8	PET(500eV)/ZAS	79.4
700	88.7	PET(700eV)/ZAS	79.3

5-3-4-2. 적층박막의 전기광학적 특성

PET 기판에 300, 500, 700 eV의 에너지로 전자빔 조사를 실시 한 후 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막을 증착하여 Hall Effect Measurement를 이용하여 전하밀도, 이동도, 비저항을 측정하였으며 그 결과를 그림 5-9와 표 5-14에 나타내었다.

PET 기판을 전자빔 표면개질을 실시함에 따라 전하밀도가 가장 큰 변화를 보였다. 전자빔 표면개질 이전 ZAS 적층박막의 전하밀도는 1.20 x 10^{22} cm^{-1} 였으며 PET 기판을 전자빔 조사를 실시한 후 가장 큰 변화를 보이고 조사에너지가 증가함에 따라 점진적 상승을 보였다. PET 기판을 700 eV 의 에너지로 조사한 후 ZAS 적층박막의 전하밀도는 2.33 x 10^{22} cm^{-1} 으로 약 2배 가까이 상승 하였다. 이는 전자빔 표면개질에 따른 PET 기판의 표면에 C=O, C-O 와 같은 극성 인자의 유도[38]와 본 실험에서 효과는 매우 적었으나 C cluster의 증대로 인한 자유전자의 증가[49]로 전하밀도가 상승한 것으로 사료된다. 전하 이동도는 다소 감소하지만 큰 영향은 없으며 전하밀도의 상승으로 전기비저항은 8.61 x 10^{-5} Ω cm에 기판에 조사된 전자빔 에너지의 증가에 따라 감소하며 700 eV 의 조사에너지로 PET 기판을 개질한 경우4.91 x 10^{-5} Ω cm 으로 감소하였다. 이러한 전기비저항의 감소는 기판의 표면에너지 증대로 인해 증착되어지는 박막과의 접착력 증가로 박막의 물성에 영향을 주기도 하며 에너지를 갖은 입자의 기판 조사로 기판에 표면에 존재하는 C 화합물이나 유기물 등을 제거되어 향상되기도 한다[50, 51]. 하며J. H. Lim[39, 50]은 에너지를 갖는 입자가 폴리머 기판과 충돌로 인해 C 화합물을 제거하여 의 불순물을 제거하여 향상되었다고 보고 하였으며

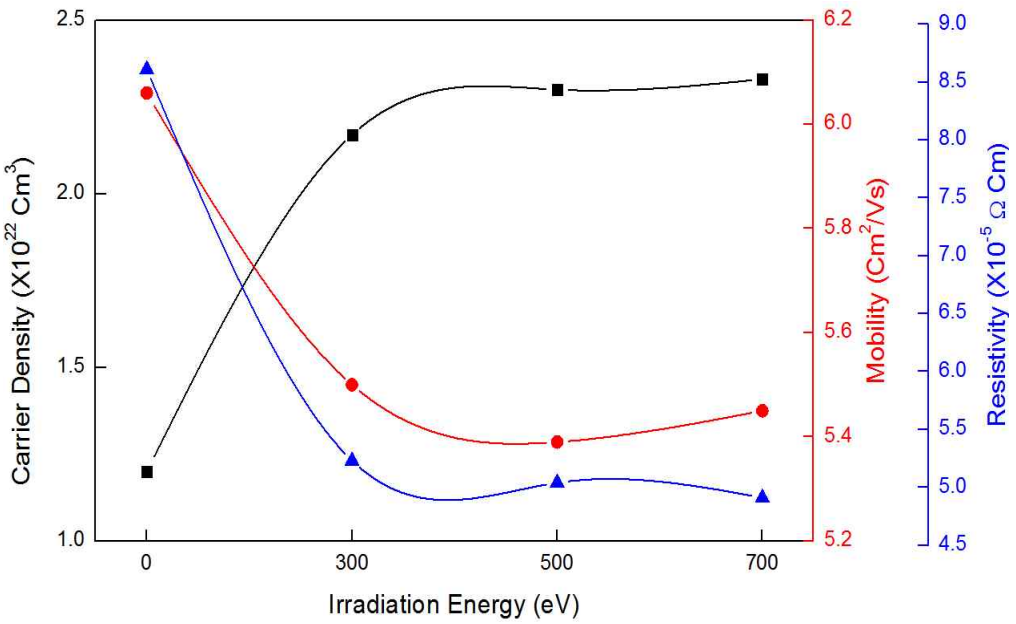


그림 5-9. PET 기판의 전자빔 조사에너지에 따른
ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기적 특성

표 5-15. PET 기판의 전자빔 조사에너지에 따른
ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기적 특성

Electron Irradiation energy to PET	Carrier Density	Mobility	Resistivity
	cm^{-3}	cm/Vs	Ωcm
PET/ZAS	1.20 X 10^{22}	6.06	8.61 X 10^{-5}
PET(300eV)/ZAS	2.17 X 10^{22}	5.50	5.23 X 10^{-5}
PET(500eV)/ZAS	2.30 X 10^{22}	5.39	5.04 X 10^{-5}
PET(700eV)/ZAS	2.33 X 10^{22}	5.45	4.91 X 10^{-5}

PET 기판 위에 증착되어진 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기광학 특성을 비교하기 위해 Haacke[30]에 의해 정의되는 FoM(Figure of Merit)을 이용하여 비교 하였고 그 결과는 그림 5-10과 표 5-15에 나타내었다.

PET 기판을 전자빔으로 표면개질 처리를 하면서 조사에너지가 증가할수록 가시광 영역의 평균 투과율은 80.1 % 에서 79.3 % 다소 감소하지만 표면개질 되어진 기판위에 증착되는 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 면저항은 조사에너지가 증가할수록 감소하였으며 전자빔 처리전 7.8 Ω/□ 에서 PET 기판을 700 eV의 에너지로 개질하였을 경우 4.5 Ω/□ 으로 40 % 이상 감소하였다. PET 기판의 전자빔 조사에너지가 증가에 따른 면저항 변화는 크지 않았고 면저항과 FoM은 포화되는 경향을 보였다.

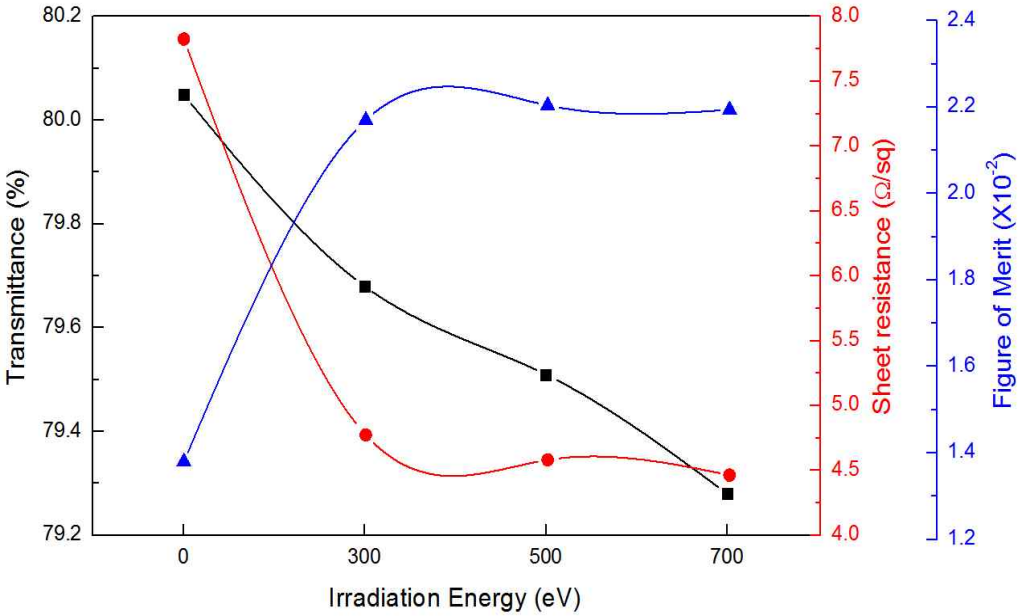


그림 5-10. PET 기판의 전자빔 조사에너지에 따른 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 전기광학적 특성

표 5-16. PET 기판의 전자빔 조사에너지에 따른
$ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막의 전기광학적 특성

Electron Irradiation energy to PET	Optical Transmittance	Sheet Resistance	FoM
	%	Ω/□	Ω^{-1}
PET/ZAS	80.1	7.8	1.4×10^{-2}
PET(300eV)/ZAS	79.7	4.8	2.1×10^{-2}
PET(500eV)/ZAS	79.5	4.6	2.2×10^{-2}
PET(700eV)/ZAS	79.3	4.5	2.2×10^{-2}

5-3-5. 적층박막이 증착되어진 폴리머 필름의 굽힘 테스트

전자빔 조사에 의한 PET 기판의 표면개질의 효과와 $ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막의 플렉서블 TCO로서 적용하기 위한 신뢰성 평가로 굽힘 시험을 실행하였다. 기판으로 사용된 PET 필름은 전자빔 조사에너지 300, 500, 700 eV(RF, 50 W)으로 10초간 실시하였고 그 위에 $ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막을 앞서 최적화된 조건으로 50, 10, 50 nm 의 두께로 증착하였다. 시험 결과의 신뢰성을 높이기 위해 굽힘 시험 장비에서 요구되는 크기(18 X 70 mm)로 제작하여 평가하였다. 굽힘 시험은 Outer Bending Test를 실시하였다. 시편을 양쪽 지그에 고정 시킨 후 저항을 측정하고 0.1 mm 이동 후 저항을 재측정 하면서 필름의 굽힘 반경이 1 mm 가 될 때 까지 진행 하였다. 측정된 저항은 $\Delta R = (R - R_0)/R_0$으로 계산하여 저항 변화율로 나타내고 이를 Bending Radius 감소에 대한 저항 변화 그래프로 나타내었다(그림 5-11).

일반적으로 플라스틱 기판과 그 위에 증착되어진 박막이 균열 및 층간 박리가 일어나는 이유는 young's modulus가 100배 이상 차이가 나기 때문이다[51]. 박막이 굽힘 스트레스를 받았을 때 일어날 수 있는 파괴는 굽힘에 의한 압축, 인장력을 동시에 받음으로서 생기는 박막 자체의 파괴와 박막과 기판의 분리이다[52]. 박막 자체의 파괴는 상이한 증착조건에서 증착되는 박막의 물성 변화에 의한 파괴를 말하며 $ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막은 동일한 조건에서 증착되어 졌기 때문에

굽힘 시험은 전자빔 조사에 의한 표면개질, 즉 박막과의 접착력 변화에 대한 특성에 따라 차이가 발생할 것이다.

PET 기판의 굽힘에 의한 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 저항 변화는 PET 기판을 300 eV의 에너지로 전자빔을 조사했을 때 적층박막의 저항변화가 시작되는 Bending Radius 가 약 9.5 mm 로 가장 작으며 우수한 특성을 보였다. 그리고 500, 700 eV 의 에너지로 전자빔을 조사했을 경우 저항 변화가 시작되는 Bending Radius 는 최대 12 mm 이상으로 커졌다. 또한 저항변화의 그래프 기울기를 보면 PET 기판을 300 eV의 에너지로 조사했을 때가 완만하게 변하며 조사에너지가 커질수록 변화 기울기는 점점 커지는 것을 확인 할 수 있다. 특히 700 eV의 에너지로 전자빔을 조사한 경우 전자빔을 조사하지 않은 경우보다 더욱 나빠지는 것을 알 수 있었다. 이는 앞서 FT-IR 분석과 접촉각 분석결과와 유사한 경향을 보인다. 전자빔 조사에너지가 300 eV 일 때 C=O와 C-O 같은 극성 작용기가 가장 높게 나타나며 접촉각이 가장 낮음을 확인 하였으나 조사에너지가 증가할수록 작용기들이 감소하며 접촉각이 커지는 경향과 매우 유사하다. 또한 AFM 결과를 통해 알 수 있듯이 전자빔 조사에너지가 증가할수록 표면거칠기의 감소는 기판과 박막사이 기계적 접착력을 떨어뜨려 굽힘 스트레스에 의한 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 파괴를 더욱 가중 시켰으리라 생각된다.

전자빔을 이용한 폴리머 기판의 표면개질과 표면개질을 통한 기계적 특성은 적절한 에너지를 선택적으로 적용하여야 최적의 상태를 확보 할 수 있으며 과도한 에너지로 폴리머 기질의 표면개질은 투명도를 떨어뜨릴 뿐만 아니라 기계적 특성 또한 악화 되리라 사료된다. 이러한 결과는 J. W. Park[53]의 연구 결과와 동일한 경향을 확인 하였으며 전자빔을 이용한 PET 필름의 표면개질은 매우 유용하다고 할 수 있다.

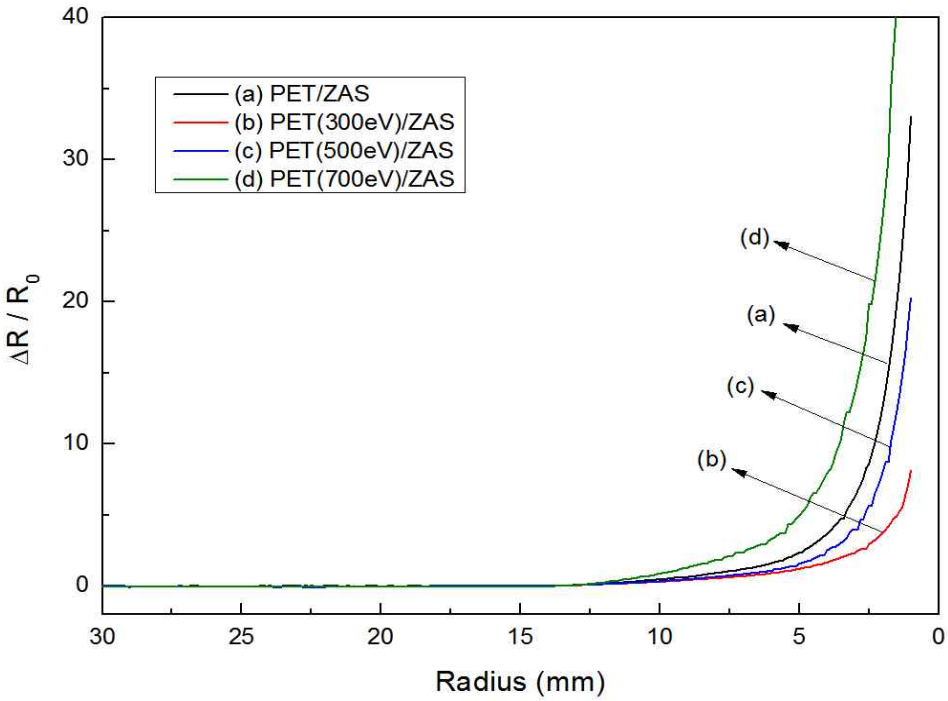


그림 5-11. PET 기판의 전자빔 조사에너지에 따른
$ZnO/Ag/SnO_2$ 적층박막의 굽힘저항 변화

(a) (b) (c) (d)

그림 5-12. 굽힘반경에 따른 필름 상태
(a) 필름 고정 (b) Radius 20 mm
(c) Radius 8 mm (d) Radius 1 mm

5-4. 결론

본 절에서는 PET 필름을 전자빔을 이용한 표면개질을 실시하여 조사에너지에 따른 PET 필름의 화학특성 변화를 고찰하고 표면개질 되어진 PET 필름을 기판으로 사용하여 그 위에 앞 절에서 최적화 되어진 ZnO/Ag/SnO2 적층박막을 증착하여 투명전극으로서 전기광학 특성과 PET 기판과의 기계적 특성을 살펴 보았다.

(1) PET 필름에 전자빔을 이용하여 300, 500, 700 eV의 에너지로 조사하여 표면개질을 실시한 경우 ester group 의 C=O, C-O 작용기가 증가하였다. 특히 300 eV로 조사하였을 경우 가장 크게 증가 하였고 조사에너지가 증가 할수록 작용기의 밀도는 점차 감소하였다. 접촉각 측정을 통해 확인 해보면 0, 300, 500, 700 eV의 에너지로 조사 접촉각은 74.3, 49.8, 52.6, 53.6 도로 확인 되었다. 표면 거칠기는 조사에너지가 증가함에 따라 Rms 거칠기는 거의 변화가 없으나 Rpv 거칠기는 3.6, 3.3, 3.0, 2.6 nm 로 감소하는 것을 확인하였다. 300 ~ 600 nm 파장대의 흡수율을 측정한 결과 조사에너지가 증가함에 따라 흡수선은 장파장대역으로 서서히 이동하고 있음을 확인 하였으나 광학 밴드갭을 계산해 본 결과 3.86, 3.85, 3.85, 3.54 eV로 큰 변화는 없었다.

(2) 표면개질 되어진 PET 필름을 기판으로 사용하여 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막을 증착하였다. 가시광 영역의 평균 투과율은 80.1, 79.7, 79.4, 79.3 %로 큰 변화는 없었다. 하지만 적층박막의 전하밀도는 1.20, 2.17, 2.30, 2.33 X 10^{22} cm^{-3} 으로 점차 증가하며 700 eV로 표면개질 되어진 PET 필름위에 증착되어진 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막은 기판의 전자빔 처리 전보다 약 2배 가까이 상승 하였다. 전하밀도의 상승으로 전기비저항은 8.61, 5.50, 5.39, 4.61 X 10^{-5} Ω cm 으로 감소하며 전자빔 처리 전보다 최대 약 40 % 정도 향상되었다. FoM(Figure of Merit)을 이용하여 전기광학 특성의 유용성을 확인해 보면 1.4, 2.1, 2.2, 2.2 X 10^{-2} Ω^{-1} 으로 PET 기판을 전자빔 처리 전보다 최대 약 50 % 향상되었음을 확인 하였다.

(3) 전자빔에 의해 표면개질 되어진 PET 필름의 굽힘에 대한 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 저항 변화를 확인하기 위해 굽힘 테스트를 실시하였다. 그 결과 300 eV의 조사에너지로 PET 필름이 표면개질 되어진 경우 Bending Radius 가 약 9.5 mm에서 저항 변화가 시작되며 저항 변화율이 가장 작으며 굽힘에 대한 우수한 특성을 나타내었다. 조사에너지가 증가함에 따라 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막의 저항 변화가 일어나는 Bending Radius와 저항 변화율은 점점 증가 하였

으며 700 eV의 에너지로 조사되어진 PET 필름 위에 증착되어진 ZnO/Ag/SnO_2 적층박막은 전자빔 처리 전보다 굽힘 특성은 좋지 못하였다.

PET 필름에 전자빔을 이용한 표면개질은 매우 유용함을 확인하였다. 극성 작용기의 향상으로 젖음성이 향상되며 TCO 소재의 전하밀도를 상승시키는 효과는 매우 긍정적이다. 더불어 10초의 짧은 전처리 공정시간은 생산자 입장에서는 매우 효과적일 것이다. 하지만 폴리머 소재의 표면개질은 조사에너지에 따른 화학구조 변화를 확인해야 하며 목적에 맞게 조절 또는 선택 되어야 할 것으로 사료 된다.

5-5. 참고문헌

[1] J. S. Kang, S. W. Kim, 신 성장동력 기술정보분석, (2004) 1

[2] 플렉서블 투명 전극 기술 동향, 방송과 미래, 20(3) (2009) 24

[3] G. H. Kim, K. S. Suh, 디스플레이용 플라스틱 기판의 현황, 21(5) (2006)

[4] Y. U. Lee, Vacuum Magazine 1, (2016)

[5] R.B.H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, J. Appl. Phys. Vol. 83 (1998) 2631

[6] S. M. Kim, Y. S. Rim, H. W. Choi, M. G. Choi, K. H. Kim, Journal of Kor. Ins. of Elec. Mat. Eng., Vol. 21 (2008) 669

[7] Y. Leterrier, L. Medico, F. Demarco, J.-A.E. Manson, U. Betz, M.F. Escola, M. Kharrazi Olsson, F. Atamny. Thin Solid Films, Vol 460 (2004) 156

[8] G. H. Kim, K. S. Suh, 전자통신동향분석, 21(5) (2006) 129

[9] 정재경, 설현주, 이지원, 김민재, 허재석, The Korean Information Display Society, Vol 18 (2017) 1

[10] C. Guillen, J. Herrero, Thin Solid Film, Vol.. 520(1) (2011) 1

[11] Yeon Sik Tung, Y. W. Choi, H. C. Lee, D. W. Lee, Thin Solid Films, Vol. 440 (20013) 278

[12] V. Sharma, P. Kumar, A. Kumar, Surbhi, K. Askan, K. Sachdev, Solar Energy Materials and Solar Cell, Vol. 169 (2017) 122

[13] J. Kim, Y. Moon, S. Kim, Y. yoo, T. Seong, Ceramics International, Vol. 41 (2015) 14805

[14] L. Liu, S. Ma, H. Wu, B. Zhu, H. Yang, J. Tang, Materials Letters Vol. 149 (2015) 43

[15] H.-K. Park, J.-W. Kang, S.-I. Na, D.-Y. Kim, H.-K. Kim, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 93 (2009) 1994

[16] S.-H. Choa, C.-K. Cho, W.-J. Hwang, K.-T. Eun, H.-K. Kim, Solar Energy Materials & Solar Cells, Vol. 95 (2011) 3442

[17] C.C. Lee, J .C. Hsu and C.C. Jain g , T hin Solid F ilms , Vol. 295 (1997) 122

[18] M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, U. Lommatzsch, Int. J. of Adhes. Adhes., Vol. 24(2) (2004) 171

[19] M. D. Duca, C. L. Plosceanu, T. Pop, Polymer Degradation and Stability, Vol. 61(1) (1998) 65

[20] W. Kesting, T. Bahners, E. Schollmeyer, Polymer Physics, Vol. 31(7)

(1993) 887
[21] M. Z'enkiewicz, J. of Adhes. Scie. Tech., Vol. 15(1) (2001)
[22] M. Kormunda, J. Pavlik, Polymer Degradation and Stability, Vol. 95 (2010) 1783
[23] S. C. Park, S. S. Yoon, J. D. Nam, thin solid films, Vol. 516 (2008) 3208
[24] A.A. El-Saftawy, S.A. Abd El Aal, M.S. Ragheb, S.G. Zakhary, Nuc. Inst. and Math. in Phys. Research B, Vol. 322 (2014) 48
[25] R. Zenker, G. Sacher, A. Buchwalder, J. Liebich, A. Reiter, R. Hä ßler, Surfa. Coat. Tech. Vol. 202 (2007) 804
[26] H. J. Lee, K. Park, B. N. Kim, J. Korean Soc. Precis. Eng., Vol. 33(1) (2016) 45
[27] (주)아이원필름, PET film의 특성, 2019.04.27. 방문, http://ionefilm.co.kr/bbs/board.php?bo_table=plastic&wr_id=1
[28] B. D. Cullity, , Reading MA, Elements of X-ray diffractions (1978) 102
[29] Y. Kim, J. Park, D. Choi, and D. Kim, Applied Surface Science, Vol. 254 (2007) 1524
[30] G. Haacke, J. Appl. Phys., Vol. 47 (1976) 4086
[31] https://joonyoungsun.tistory.com 2019.05.13 방문
[32] R. C. Asensio, M.S. A. Moya, J. M. Roja, M. Gomez, Anal Bioana Chem., Vol. 395 (2009) 2081
[33] M. Zaman, H. Liu, H. Ziao, F. Chibante, Y. Ni, Carbohydrate Polymers, Vol. 91 (2013) 560
[34] V. C. Louzi, J. S de C. Campos, Surface and Interfaces, Vol. 14 (2019) 98
[35] A.A. El-Saftawy, A. Elfalaky, M.S. Ragheb, S.G. Zakhary, Rediation Phy. and Chem., Vol. 102 (2014) 96
[36] D. K. Owens, Applied Polymer, Vol. 19-12 (1975) 3315
[37] D. Briggs, D. G. Rance, C. R. Kendall, A. R. Blythe, Polymer, Vol. 21(8) (1980) 895
[38] D. Myers, Surfaces, Interfaces, and Colloids: Prin. and Appl., Sec. Edi., Jon Wiley & Sons, Ind., pp. 49, ISBNs: 0-471-33060-4 (Hardback)
[39] B. K. Kim, J. Y. Kim, S. J. Lee, J. H. Park, D. G. Lim, M. G. Park, Appl. Sur. Sci., Vol. 257 (2010) 1063
[40] B. A. Soliman, M. M. Abdelrahman, F. W. Abdelsalam, K. A. Aly, J. of Nucl. Mat., Vol. 432 (2013) 444
[41] K. Awasthi, V. Kulshrestha, D. K. Avasthi, Y. K. Vijay, Radiation

Measurements, Vol. 45 (2010) 850
[42] M. Drabik, K. Dworecki, R. Tanczyk, S. Wasik, J. Zuk, Vacuum, Vol. 81 (2007) 1348
[43] C. H. Hong, Y. J. Je, H. A. Kim, I. H. Lee, J. S. Kwak, Thin Solid Films, Vol. 519 (2011) 6833
[44] D. J. Arrowsmith,Trans. Inst. Metal Finish, Vol. 48 (1996) 88
[45] Y. Uno, A. Okada, K. Uemura, P. Raharjo, T. Furukawa, K. Karato, Precision Eng., Vol. 29 (2005) 449
[46] V. Kumar, R. G. Sonkawade, S. K. Chakarvarti, P. Singh, A. S. Dhaliwal, Radi. Phy. and Chem., Vol. 81 (2012) 652
[47] J. Robertson, E. P. O'Reilly, Phys. Rev. B, Vol. 35 (1987) 2946
[48] S. Gupta, D. Choudhary, A. Sarma, Polymer Physics, Vol. 38 (2000) 1589
[49] Y. Q. Wang, R. E. Giedd, M. G. Moss, J. Kaufmann, Nuc. Ins. and Meth. in Phy. Res. Sec. B, Vol. 127 (1997) 710
[50] J. H. Lee, H. K. Kim, Mat. Sci. in Semi. Pro., Vol. 89 (2019) 176
[51] K. Alzoubi, M. M. Hamasha, S. Lu, B. Sammakia, J. of Dis. Tech., Voll. 7 (2011) 593
[52] J. Lewis, Materialstoday, Vol. 9 (2006) 38
[53] 박종완, 한양대, 전자빔 조사를 통한 플렉서블 디스플레이용 수분투과 방지막의 특성변화 보고서, 2011

영문요약

Transparent and conducting oxide thin films are very important materials because they are used in various photoelectric devices such as display, touch screen and solar cells. Currently Sn doped Indium-oxide(ITO) is the most conventional TCO films. However, Indium is a rare metal with limited resources and it has poor mechanical flexibility, too. Also, it is well known that a substrate heating(or post-annealing) is essential process for fabricate high quality ITO films with excellent electrical and optical properties.

Recently, variant oxide/metal/oxide(OMO) tri-layer films are presented as new transparent electrode that can be manufactured at room temperature. In the OMO structure, metal inter layer provides high electron density and two oxide layer acts as anti-reflective layers which increases the visible transmittance and protect the metal interlayer.

In this study, ZnO/Ag/SnO_2(ZAS) tri-layer films were prepared onto glass substrate by RF magnetron sputtering of ZnO, SnO_2 and DC magnetron sputtering of Ag. The potential of an ZAS film as a transparent electrode was evaluated by considering the influence of Ag position and thickness on the opto-electrical porperties of the films.

ZAS (50/10/50 nm) film had a higher visible transmittance of 80.8 % and a lower resistivity of 1.21 X 10^{-4} Ωcm, simultaneously. As a result, the ZAS thin film showed the highest figure of merit of 1.08 X 10^{-2} Ω^{-1}.

The thickness of both ZnO and SnO_2 layers were kept constant at 50 nm, while the Ag interlayer was varied as 5, 10, 15, and 20 nm. In the XRD pattern the diffraction peaks were identified as the (002) and (103) planes of ZnO, while the (111), (200), (220), and (311) planes can be attributed to the Ag interlayer.

To enhance the electrical and optical properties of ZnO/Ag/SnO_2 (50/10/50 nm) tri-layer film, post-deposition electron irradiation is carried out for 2 minutes at 300, 600 and 900 eV. As increase irradiation energy, the ZnO(002), Ag(111) diffraction pattern became stronger and the grain size increased. In particular, SnO_2(211) diffraction pattern was observed at 900 eV irradiation energy. The Rms surface roughness was reduced from 2.2 to 1.3 nm by a surface smoothening with intense electron irradiation. As increased the electron irradiation energy, average visible transmittance is increased from 80.0 to 83.6

%, while sheet resistance decreased form 11.0 to 4.3 Ω/□ due to improved crystallization and reduced surface roughness. On the basis of figure of Merit, the opto-electrical performance is improved from 1.08 to 3.86 X 10^{-2} Ω^{-1}.

We have confirmed that the ZAS tri-layer film is modified by electron irradiation as a transparent electrode for future photoelectric products.

Future display devices require lighter, thinner, and more flexibility than on these days. The importance of substrate has increased than before. Thus, polymer substrates are receiving great attention because of their flexibility. But polymer substrates usually have hydrophobic surface. Therefore, to improve wettability of PET film, electron irradiation is carried out for 10 sec and 300, 500, and 700 eV. The contact angle is a simple technique for the evaluatjion of surface wettability. The contact angle of the non-irradiated PET film was 74.3° and the contact angle decreased to 49.8° at 300 eV. As increasing irradiation energy, contact angles was increased as 49.8°, 52.6°, and 53.6°. The FT-IR spectrum observed very complex transmittance peaks associated with aromatic rings, ester groups and ethylene groups in the finger print area (form about 2000 to 500 cm^{-1}). In particular, C=O(at 1713 cm^{-1}) bond and C-O(at 1242, 1120, 1098 cm^{-1}) bond of ester group are polar groups, which are highly associated with surface wettability. FT-IR spectrum shows that PET film irradiated at 300 eV showed maximum transmittance peak intensity for the C=O and C-O bond polarity group. As increasing irradiation energy, transmittance intensity was decreased and polar group decreased. Also surface roughness(Rpv) was decreased form 3.6 to 2.6 nm by surface smoothing.

The ZAS tri-layer film was deposited on PET film which electron irradiated at 300, 500 and 700 eV, respectively and then the bending characteristics were evaluated. The optimized ZAS tri-layer film showed a sheet resistance of 4.5 Ω/□ and an average visible transmittance of 79.3 %. The ZAS tri-layer film on PET film, which electron irradiated at 300 eV showed the smallest constant resistance change($\Delta R/R_0$) below outer bending radius of 9.5 mm. As the irradiation energy increased, the out bending radius of the constant resistance is increased.

In this study, we confirmed that the electron irradiated PET film have improved wettability and bending properties. Thus, the surface modification of polymeric substrate with electron beam irradiation increased the flexibility of the

ZAS tri-layer films.