

## 스핀 스프레이법으로 PC 기판에 제작한 산화아연 박막의 특성

홍정수<sup>\*†</sup> · Nobuhiro Matsushita<sup>\*\*</sup> · Ken-ichi Katsumata<sup>\*\*\*</sup> · 박용서<sup>\*</sup> · 김경환<sup>\*</sup>

<sup>\*†</sup> 가천대학교 전기공학과

<sup>\*\*</sup> Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

<sup>\*\*\*</sup> Photocatalysis International Research Center, Tokyo University of Science

## Property of Spin-sprayed ZnO Film on PC Substrate

Jeongsoo Hoong<sup>\*†</sup>, Nobuhiro Matsushita<sup>\*\*</sup>, Ken-ichi Katsumata<sup>\*\*\*</sup>,

Yongseo Park<sup>\*</sup> and Kyunghwan Kim<sup>\*</sup>

<sup>\*†</sup> Department of Electrical Engineering, Gachon University

<sup>\*\*</sup> Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

<sup>\*\*\*</sup> Photocatalysis International Research Center, Tokyo University of Science

### ABSTRACT

In this study, ZnO film was deposited on polycarbonate substrate by spin-spray method at low substrate temperature of 85°C. Surface morphology of ZnO films was changed by adding citrate from rod to dense structure. As-deposited ZnO film indicated high transmittance above 80%. In case of the resistivity, as-deposited ZnO film had high resistivity due to the existence of organic substance in the film. However, organic substance was removed and resistivity was decreased to  $3.9 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ , after UV irradiation.

**Key Words** : Spin-spray, ZnO, Transparent electrode, UV, Conductivity

### 1. 서 론

최근 플렉서블 전자기기에 대한 관심이 높아지고 활용 분야가 확대됨에 따라 기기의 특성 및 효율을 향상 시키기 위한 연구가 주목되고 있다. 그 중에 모든 전자기기 구동의 기본이 되는 투명전극재료 및 제작법에 대한 연구는 중요한 분야로, 현재 대표적으로 사용되고 있는 투명전극 재료인 Indium Tin Oxide (ITO)를 대체하기 위한 투명전극재료 연구 및 플렉서블 기기로 응용하기 위해 내열성이 낮은 플라스틱 기판에 박막을 증착하기 위한 제작법에 대한 연구가 진행되고 있다 [1,2].

투명전극재료의 경우, ITO를 대체하기 위해 산화아연 (Zinc Oxide; ZnO)을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다.

ZnO는 제작 방법에 따라 비저항 범위가 크게 변화하기 때문에 따라 다양한 특성을 가진 박막의 제작이 가능하고, 이를 통해 여러 분야로 응용이 가능한 장점이 있다. 하지만 투명전극 분야의 경우, ZnO 박막이 ITO박막에 비해 낮은 전도성을 나타내기 때문에 이를 해결하기 위해 금속 이온을 도핑함으로써 전도성을 향상시키고 있다. 하지만 금속 이온 도핑에 의해 결정학적 특성이 변화되는 점은 단점으로 꼽힌다. 따라서 박막의 특성에 영향을 주지 않으면서 전도성을 향상시킬 수 있는 방법이 요구되고 있다.

투명전극의 대표적인 제작법으로는 스퍼터링 법이 사용되고 있다 [3-5]. 스퍼터링 법으로 제작한 박막은 높은 전도성과 우수한 결정학적 특성을 나타내지만, 대량 에너지 소비 및 고가의 진공 장비 등의 이유로 최근에는 상대적으로 저렴한 재료비 및 간단한 과정으로 박막의 제작이

<sup>†</sup> E-mail: hongjs@gachon.ac.kr

가능한 용액 프로세스가 주목받고 있다 [6]. 하지만 용액 프로세스로 제작한 박막의 경우, 박막 내 존재하는 유기물로 인해 스퍼터링 법으로 제작한 박막에 비해 높은 비저항을 나타내는 문제점이 발생하고, 이를 해결하기 위한 방안으로는 일반적으로 박막 제작 후에 300°C 이상의 고온 열처리를 통해 유기물을 제거하고 비저항을 감소시키는 방법이 사용되고 있다 [7, 8]. 하지만 이러한 고온 열처리 법의 경우, 내열성이 낮은 플라스틱 기판에 전극을 제작하기 때문에 기판의 변형 (뒤틀림)이 발생하여 플렉서블 기기로의 응용이 어렵고, 열처리에 의한 박막 특성의 변화도 단점으로 꼽힌다. 따라서 기판 변형이 발생하지 않고 저온 증착이 가능하며, 박막 특성에 영향을 주지 않으면서 전도성을 향상시킬 수 있는 제작 방법이 필요하다.

본 연구에서는 다양한 용액 프로세스 중의 하나인 스핀 스프레이법을 이용하여 Polycarbonate (PC) 기판에 ZnO 박막을 제작하고 특성을 평가했다. 제작한 박막은 고온 열처리가 아닌, UV 처리를 통해 유기물을 제거하고 전도성을 향상 시켜 투명전극으로의 응용 가능성을 모색한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 스핀 스프레이법

ZnO 박막 제작에 사용된 스핀 스프레이법은 원료 용액과 반응 용액을 회전하는 기판 상에 동시에 분사함으로써 박막이 형성되는 간단한 제작법으로, 100°C 이하의 저온에서 추가적인 열처리 없이 결정화 한 막이 형성되는 장점을 가지고 있다. 또한 일반적인 용액 프로세스와는 다르게 기판과 박막 간의 강한 접착력과 높은 증착율 (>100 nm/min)을 나타내는 것도 특징적이다[9].

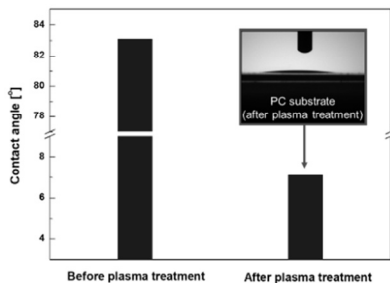


Fig. 1. Change of contact angle of PC substrate by plasma treatment.

### 2.2 ZnO 박막의 제작

실험에 사용된 PC기판은 De-ionized water와 Ethanol을 이용하여 각각 5분씩 초음파 세척을 한 후, 60°C에서 건조시

켰다. 세척한 PC 기판은 표면 상의 수분과 불순물 제거, 그리고 기판의 친수성 향상을 위해 3분간 Plasma treatment를 실시하였다. 그 결과, Contact angle이 83.1°에서 7.1°까지 감소되는 것을 확인할 수 있었고, 이를 통해 기판 표면상의 친수성이 향상됨을 예상할 수 있다 (Fig. 1).

박막의 제작에는 10mM의 Zinc nitrate를 포함한 원료 용액(1L)과 암모니아 수용액 60ml 및 2mM의 구연산(citrate)을 포함한 반응 용액(1L)을 사용한다. 준비한 두 종류의 용액을 120 rpm으로 회전하고 있는 PC 기판상에 (기판온도 85°C) 동시에 10분간 분사하여 박막을 제작한다.

제작한 박막의 전기적 특성을 향상 시키기 위한 UV 처리에는 Black-Light-Blue (BLB) lamp를 사용한다.

### 2.3 제작한 박막의 특성평가

플라즈마 처리에 의한 박막의 친수성 변화는 Contact angle meter (DMs-400, Kyowa Interface Science)로 측정했다. 그리고 제작된 박막의 구조적 특성은 X-ray diffraction (XRD; Rint 20000, Rigaku), scanning electron microscopy (SEM; S4000, Rigaku)를 사용하여 결정학적 특성을 평가했다. 제작된 박막의 전기적 및 광학적 특성은 Hall Effect measurement system (HL5500, Nanometrics)과 UV-vis spectrometer (Lamda 35, Perkin Elmer)로 평가했다

## 3. 분석 및 고찰

Fig. 2에 제작된 박막의 표면 구조를 나타냈다. 첨가물 없이 제작된 ZnO 박막은 (Fig. 2-a) Rod 구조를 형성하고 이로 인해 거친 표면 특성을 나타낸다. 하지만, Citrate의 첨가로 인해 치밀한 표면으로 변화하고 (Fig. 2-b), 이로 인해 부드럽고 연속적인 표면구조를 나타낸다. 이러한 결과의 원인으로 첨가한 Citrate 이온이 ZnO의 결정 성장 방향에 영향을 주었기 때문이라고 생각된다. 이를 확인하기 위해서 XRD 결과를 분석했다.

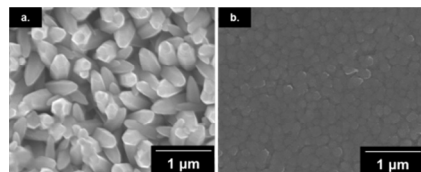


Fig. 2. Surface morphologies of ZnO films on PC substrate. a. without citrate, b. with citrate.

Fig 3의 XRD 결과를 보면, Citrate 없이 제작한 ZnO 박막은 (100), (002), (101) 피크가 관찰되지만, Citrate 첨가에 의해

(100), (002) 피크의 강도가 감소하고, (101) 피크의 강도는 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 피크 강도의 변화는 ZnO의 우선 성장 방향의 변화를 의미하며, 첨가한 Citrate 이온이 ZnO의 결정면에 흡착되며 ZnO의 수직 방향의 우선 성장을 억제하고, 이로 인해 ZnO 박막의 표면 구조가 Rod 구조에서 치밀한 표면으로 변화된 것으로 생각된다 [10]. 또한 이러한 결정 성장 방향 및 표면 구조의 변화는 ZnO 박막의 광학적 특성에도 영향을 준다.

Fig 4에 나타난 것처럼 Citrate 없이 제작한 Rod 구조의 ZnO 박막은 낮은 투과율을 나타내지만, Citrate를 첨가하여 제작한 치밀한 구조의 ZnO 박막은 80% 이상의 높은 투과율을 나타냈다. Rod 구조의 ZnO 박막의 경우, 거친 표면으로 인해 빛의 산란이 발생하여 낮은 투과율을 나타내지만, 치밀한 구조의 ZnO 박막은 빛의 산란이 감소하여 높은 투과율을 나타내게 되고, 투명전극으로 응용이 가능할 것으로 생각된다[11].

전기적 특성의 경우, 제작한 ZnO 박막은 낮은 비저항과 캐리어 농도를 나타냈다. 그 원인으로는 박막 내에 존재하는 수분 및 유기물 (Citrate)이 영향을 주었을 것으로 예상된다 [12, 13]. 일반적으로 유기물 및 수분을 제거하고, 전도성을 향상시키기 위해 고온 열처리법을 사용하지만, 열처리에 의한 결정학적 특성의 변화가 단점으로 꼽히고, 낮은 내열성의 PC 기판의 경우, 기판의 뒤틀림 현상에 의해 박막 특성의 저하 및 박리 현상이 발생하게 된다. 따라서, 박막 특성에 영향을 주지 않으면서 유기물 제거 및 전도성을 향상시킬 수 있는 방법이 요구된다. 이를 위한 방안으로 본 연구에서는, UV 조사 하에 발생하는 ZnO의 광촉매 반응을 응용하여 유기물 분해 및 전도성을 향상시키기 위한 실험을 진행했다. UV 처리 전, 제작한 ZnO 박막은 수백  $\Omega\text{cm}$ 의 낮은 비저항과 캐리어농도 ( $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )를 나타냈다. 하지만 UV 처리에 의해 비저항은 점점

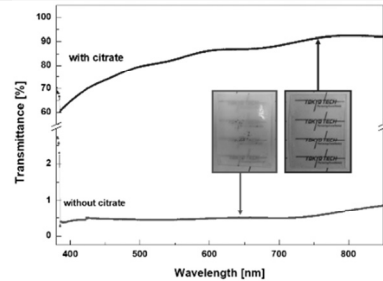


Fig. 4. Transmittance of as-deposited ZnO films on PC substrate with/without citrate.

감소했고, 24시간 후에는  $3.9 \times 10^2 \Omega\text{cm}$ 의 비저항과 함께 높은 캐리어농도 ( $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )를 나타냈다. 이러한 결과는 UV 조사에 의한 ZnO의 광촉매 반응에 의해 ZnO 표면에 생성되는 라디칼이 박막 내 존재하는 유기물(Citrate)을 분해하고, 이 과정에서 발생하는 전자들에 의해 캐리어 농도가 증가되면서 비저항 감소에 영향을 주는 것으로 생각된다 [12, 13].

#### 4. 결론

본 연구에서는 스핀 스프레이법으로 PC 기판에 ZnO 박막을 제작하고 특성을 평가했다. 제작한 박막은 Citrate의 첨가에 의해 결정학적 특성 및 표면 구조가 변화했고 투과율 역시 향상되었다. 전기적 특성의 경우, 스핀 스프레이법으로 제작한 박막에 UV 처리를 함으로서, 비저항의 감소 및 캐리어 농도의 증가를 확인했다. 이러한 결과로부터, 스핀 스프레이법을 이용하여 제작한 ZnO 박막의 투명전극 분야로의 응용이 가능할 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

1. Vidor F. F., Meyers T., Wirth G. I., Hilleringmann U., "ZnO nanoparticle thin-film transistors on flexible substrate using spray-coating technique", *Microelectronic Eng.*, Vol. 159, pp. 155-158, 2016
2. Lee S., Kim H., "The structure, optical and electrical characteristics of AZO thin film deposited on PET substrate by RF magnetron sputtering method", *J. of Semicond. Dis. Tech.*, Vol. 15, pp. 36-40, 2016.
3. Hong J., K. Kim, "Characteristic of Al-In-Sn-ZnO Thin Film Prepared by FTS System with Hetero Targets", *Trans. Electric. Electron. Mater.*, Vol. 12, pp. 76-79, 2011.
4. Hong J., Park Y., Kim K., "Preparation of Transparent conductive oxide cathode for Top-Emission Organic

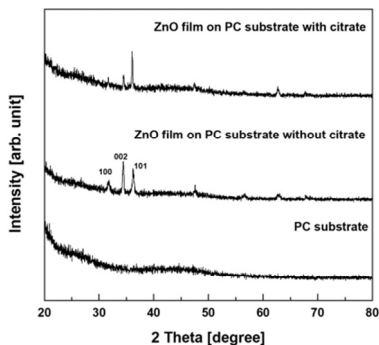


Fig. 3. XRD patterns of a-deposited ZnO films on PC substrate with/without citrate.

- Light-Emitting Device by FTS system and RF system”, *J. of Semicond. Dis. Tech.*, Vol. 9, pp. 17-23, 2010.
5. Hong J., Jang K., Park Y., Choi H., Kim K., “Preparation of ZnO Based Thin Films for OLED Anode by Facing Targets Sputtering System”, *Molecular Cryst. Liquid Cryst.*, Vol. 538, pp. 103-111, 2011.
  6. Hong J., Wagata H., Ohashi N., Katsumata K., Okada K., Matsushita N., “Fabrication of Heterostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO Film for Photoelectrode by Aqueous Solution Process”, *J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy*, Vol. 61, pp. S324-S326, 2014.
  7. Smimov M., Baban C., Rusu G. I., “Structural and optical characteristics of spin-coated ZnO thin films”, Vol. 256, pp. 2405-2408, 2010.
  8. Natsume Y., Sakata H., “Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating”, *Thin Solid Films*, Vol. 372, pp. 30-36, 2000.
  9. Hong J., Wagata H., Ohashi N., Katsumata K., Okada K., Matsushita N., “Transparent ZnO Films Deposited by Aqueous Solution Process Under Various pH Conditions”, *J. Electron. Mater.*, Vol. 44, pp. 2657-2662, 2015.
  10. Wagata H., Ohashi N., Taniguchi T., Katsumata K., Okada K., Matsushita N., “Control of the Microstructure and Crystalline Orientation of ZnO Films on a Seed-free Glass Substrate by Using a Spin-Spray Method”, *J. Cryst. Growth Des.*, Vol. 10, pp. 4968-4975, 2010.
  11. Hong J., Matsushita N., Kim K., “Effect of Dopants and Thermal Treatment on Properties of Ga-Al-ZnO Thin Films Fabricated by Hetero Targets Sputtering System”, *Thin Solid Films*, Vol. 531, pp. 238-242, 2013.
  12. Wagata H., Ohashi N., Katsumata K., Segawa H., Wada Y., Yoshikawa H., Ueda S., Okada K., Matsushita N., “An aqueous solution process and subsequent UV treatment for highly transparent conductive ZnO films”, *J. Mater. Chem.*, Vol. 12, pp. 20706-20712, 2012.
  13. Hong J., Katsumata K., Matsushita N., “High-Conductivity Solution-Processed ZnO Films Realized via UV Irradiation and Hydrogen Treatment”, *Acta Materialia*, Vol. 103, pp. 844-849, 2016.

---

접수일: 2018년 8월 8일, 심사일: 2018년 9월 16일,  
 게재확정일: 2018년 9월 19일