



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

|                                          |                                     |                                          |
|------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|
| (51) 。 Int. Cl.<br>H01L 21/316 (2006.01) | (45) 공고일자<br>(11) 등록번호<br>(24) 등록일자 | 2007년07월02일<br>10-0733915<br>2007년06월25일 |
|------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|

|                                  |                                               |                        |
|----------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------|
| (21) 출원번호<br>(22) 출원일자<br>심사청구일자 | 10-2006-0072321<br>2006년07월31일<br>2006년07월31일 | (65) 공개번호<br>(43) 공개일자 |
|----------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------|

(73) 특허권자                      인하대학교 산학협력단  
                                        인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자                        이종무  
                                        인천 남구 용현동 253 인하대학교 신소재공학부

                                        김숙주  
                                        인천 계양구 오류동 신동아 아파트 8동 703호

(74) 대리인                        이원희

|                                                      |                                        |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| (56) 선행기술조사문헌<br>JP2000031535 A<br>KR1020060024197 A | KR1020050058954 A<br>KR1020060067488 A |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------|

심사관 : 권인희

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 고분자 재료 기판에 완충층이 증착된 투명 전도성 산화막 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고분자 재료 기판에 완충층이 증착된 투명 전도성 산화막 및 그 제조방법에 관한 것이다. 특히, 고분자 재료 기판, 상기 고분자 재료 기판 상에 증착된 ZnO 완충층, 및 상기 ZnO 완충층 상에 증착된 Ga 도핑된 ZnO 박막을 포함하는 투명 전도성 산화막 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 투명 전도성 산화막은 고분자 재료 기판의 불안정성이 개선되어 구조적, 전기적 또는 광학적 특성 등이 우수하므로 각종 액정 표시장치, 플라즈마 표시장치, 유기발광 표시장치, 태양전지 등의 플렉서블(flexible) 표시장치의 일부분인 투명 전극에 유용하게 이용될 수 있다.

대표도

도 3

특허청구의 범위

## 청구항 1.

고분자 재료 기판,

상기 고분자 재료 기판 상에 증착된 ZnO 완충층, 및

상기 ZnO 완충층 상에 증착된 Ga 도핑된 ZnO 박막

을 포함하는 투명 전도성 산화막.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 고분자 재료 기판은 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN), 폴리프로필렌 아디페이트(PPA), 폴리아이소시아네이트(PI) 중에서 선택되는 1종인 것인 투명 전도성 산화막.

## 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 ZnO 완충층의 두께는 10 nm 내지 300 nm인 것인 투명 전도성 산화막.

## 청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 ZnO 완충층의 두께는 60 nm 내지 150 nm인 것인 투명 전도성 산화막.

## 청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 Ga 도핑된 ZnO 박막은 육방정계 구조인 것으로 기판에 수직인 c-축 방향으로 성장된 것인 투명 전도성 산화막.

## 청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 Ga 도핑된 ZnO 박막의 평균 표면 거칠기는 1 nm 내지 4 nm인 것인 투명 전도성 산화막.

## 청구항 7.

고분자 재료 기판 상에 ZnO 완충층을 증착시키는 단계; 및

상기 ZnO 완충층 상에 Ga 도핑된 ZnO 박막을 증착시키는 단계

를 포함하는 투명 전도성 산화막의 제조방법.

## 청구항 8.

제7항에 있어서, ZnO 완충층 및 Ga 도핑된 ZnO 박막의 증착은 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 수행되는 것인 투명 전도성 산화막의 제조방법.

## 청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 증착은 상온에서, 질소 기체 또는 불활성 기체 분위기에서 수행되는 것인 투명 전도성 산화막의 제조방법.

## 청구항 10.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 투명 전도성 산화막을 포함하는, 플렉서블(flexible) 표시장치의 일부분인 투명 전극.

## 청구항 11.

제7항 내지 제9항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 투명 전도성 산화막을 포함하는, 플렉서블(flexible) 표시장치의 일부분인 투명 전극.

## 명세서

## 발명의 상세한 설명

### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고분자 재료 기관에 완충층이 증착된 투명 전도성 산화막 및 그 제조방법에 관한 것이다. 특히, 고분자 재료 기관의 불안정성이 개선되어 구조적, 전기적 또는 광학적 특성 등이 우수하므로 각종 광전자소자 등의 투명 전극으로 유용하게 이용될 수 있는 투명 전도성 산화막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

투명 전도성 산화막(Transparent conductive oxide film; TCO)은 각종 표시장치 장치, 예컨대 액정 표시장치(Liquid Crystal Display; LCD), 플라즈마 표시 패널(Plasma Display Panel; PDP), 유기발광 표시장치(Organic Electro Luminescence Display; OLED) 등과 그 외 태양전지, 전자파 차폐막 등에 사용되고 있다.

이러한 투명 전도성 산화막으로서 예컨대 인듐주석산화물(Indium Tin Oxide; ITO)은 거의 모든 용도에서 사용되고 있는 박막 물질이다. ITO는  $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$ 의 비율이 90:10 ~ 95:5의 비율로 Sn이 도핑된  $\text{In}_2\text{O}_3$ 로 표시되는 산화물이다. ITO 박막은 우수한 전기적 비저항 및 높은 투과도로 인해 이를 대체할 물질이 없을 정도로 독보적인 위치를 점유하여 왔다(H. L. Hartnagle, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish, *Semi. Trans. Thin Films*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia (1995)).

그러나, 이러한 ITO 투명 전도성 산화막은 원료 물질인 인듐이 매우 고가이어서 제조 단가가 높을 뿐만 아니라 그 매장량도 한정되어 있다는 점, 플라즈마에 노출되는 경우 열화로 인한 특성 변화가 오랫동안 문제점으로 지적되어 오고 있는 실정이다.

또한, ZnO계 박막은 적외선 및 가시광선 영역에서의 투과성 및 전기 전도성과 플라즈마에 대한 내구성이 우수하며, 낮은 온도에서 공정이 가능하고 원료 가격이 저렴하여 ITO 투명 전도성 박막을 대체할 수 있는 물질로서 각광을 받아왔다.

ZnO는 상온에서 3.3 eV의 넓은 밴드 갭의 직접 천이형 에너지 밴드 갭을 가지고 있어 기존의 자외선/청색 발광 다이오드(LED) 및 레이저 다이오드(LD) 소자의 재료인 GaN과 유사한 광학적 특성을 가지고 있다. 특히, 상온에서 GaN의 3배나 되는 여기 구속 에너지(exciton binding energy, 약 60 meV)를 갖는바, 고효율의 발광이 가능하고, 레이저 펌핑에 의한 자발적 발광(stimulated spontaneous emission) 시 문턱에너지가 매우 낮다는 좋은 특성을 가지고 있는 것으로 보고되어 있다.

이러한 ZnO 박막을 성장시키는 방법으로는 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition), 금속 유기 화학 기상 증착법(Metal Organic Chemical Vapor Deposition), 분자선 적층법(Molecular Beam Epitaxy), 금속 유기 분자선 적층법(Metal Organic Molecular Beam Epitaxy), 펄스 레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition), 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition; ALD), 스퍼터링법(Sputtering), RF 마그네트론 스퍼터링법(RF Magnetron Sputtering) 등과 같은 여러 가지 증착 방법이 보고되어 있다.

이들 가운데 스퍼터링법이 쉽게 고품위의 박막을 얻을 수 있기 때문에 많이 사용된다. 스퍼터링법은 웨이퍼에 금속 박막과 절연체를 적층하는 방법이다. 스퍼터링의 원리는 강철공을 콘크리트벽에 던지는 것과 같은 물리적인 공정이다. 충돌한 공은 콘크리트와 같은 화학적, 물리적 특성을 갖는 조각을 떼어낸다. 이 과정을 되풀이되면 충돌지점 부근은 콘크리트 조각으로 덮이게 된다. 스퍼터링에서 '강철공'은 이온화된 아르곤 원자이고, '콘크리트벽'은 스퍼터링되는 물질 판으로 타겟이라고 한다. 스퍼터링 공정을 진공실에서 수행된다. 스퍼터링되는 물질의 타겟과 웨이퍼가 위치된 반응실로 이온화된 아르곤이 주입된다. 타겟은 양성으로 충전된 아르곤에 비해 음성 전하를 띠고 있다. 따라서, 아르곤 원자는 가속되며 이온 주입과는 달리 스퍼터링에서는 아르곤 원자가 타겟에 박히지 않는다. 대신 강철공과 같이 충돌하여 타겟을 약간 떼어낸다. 반응실은 진공이므로 떨어져나온 물질은 웨이퍼를 포함하여 반응실 도처에 적층되는 것이다.

이러한 스퍼터링법 중 마그네트론 스퍼터링은 반도체를 적층하는 방법으로서, 상기 장비는 타겟 후방 또는 측면에 자석을 설치하여 반응실 내에서 방사를 일으키는 전자 및 타겟을 가열하는 전자들을 제거한다. 상기 자석은 배회하는 전자를 포획하여 타겟 근처에 가두어 놓는다. 이때 이온 전류는 보통 다이오드 스퍼터 장치보다 열 배 정도 높기 때문에, 더 낮은 압력에서 더 빠르게 금속 막을 적층할 수 있다.

그러나 투명 전도성 산화막으로서 ZnO계 박막은 불순물이 첨가되지 않은 ZnO계 박막의 경우 대기 중에 장시간 노출되는 경우 산소의 영향으로 Zn과 O의 정량비가 변함에 따라 전기적 성질의 변화가 발생하고, 고온 분위기에서 안정하지 못한 단점이 있다. 따라서, 이의 문제점을 보완하기 위해 많은 연구자들은 Al, In, Ga, B 등의 3족 원소가 n형 도펀트로서 도핑된 ZnO 박막을 투명 전도성 산화막으로 이용하려는 연구를 수행해 왔다.

한국 공개특허 제2006-9548호에서는 알루미늄(Al)을 도핑함으로써 투명 전도성 박막으로서의 필수 조건인 전기 전도도와 투과도를 향상시키는데 성공하였지만, Al은 반응성이 커서 박막 증착 중에 산화되기 쉬운 경향을 갖는다.

또한, 지금까지 유리 기판을 이용한 연구가 활발하게 이루어졌으나 최근 플렉서블(flexible) 표시장치를 위해 수요가 급증하고 있는 터치 패널 및 향후 유리의 무겁고 깨지기 쉬운 특성을 보완해 줄 경량 소형의 표시장치로서 그 수요가 폭발적으로 증가될 것으로 예상되는 고분자 재료 기관에의 적용 연구의 필요성이 크게 증대되고 있다. 그러나 고분자 재료 기관은 수분과 산소에 민감하고 화학적으로 불안정하기 때문에 문제가 된다(M. Faland, P. Karlsson, C. Chartoln, *Thin Solid Films*. 392 (2001)).

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은 고분자 재료 표면을 매끈하게 하고 수증기와 산소의 확산을 줄여 고분자 재료 기관의 불안정성을 개선하여 구조적, 전기적 및 광학적 특성 등을 향상시킨 고분자 재료 기관에 완충층이 증착된 투명 전도성 산화막 및 그 제조방법을 제공하는 데 목적이 있다.

### 발명의 구성

상기의 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 고분자 재료 기관, 상기 고분자 재료 기관 상에 증착된 ZnO 완충층, 및 상기 ZnO 완충층 상에 증착된 Ga 도핑된 ZnO 박막(Gallium doped Zinc Oxide; GZO 박막)을 포함하는 투명 전도성 산화막을 제공한다.

또한, 본 발명은 고분자 재료 기관 상에 ZnO 완충층을 증착시키는 단계; 및 상기 ZnO 완충층 상에 Ga 도핑된 ZnO 박막을 증착시키는 단계를 포함하는 투명 전도성 산화막의 제조방법을 제공한다.

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명은 투명 전도성 산화막을 포함한다.

구체적으로, 본 발명은 고분자 재료 기판과, 상기 고분자 재료 기판 상에 증착된 ZnO 완충층과, 상기 ZnO 완충층 상에 Ga 도핑된 ZnO(GZO) 박막을 포함하여 구성되는 투명 전도성 산화막을 포함한다.

본 발명에 있어서, 상기 고분자 재료 기판은 투명 전도성 산화막에 사용될 수 있는 모든 고분자 재료를 포함하나, 바람직하게는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET), 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate; PEN), 폴리프로필렌 아디페이트(polypropylene adipate; PPA), 폴리아이소시아네이트(polyisocyanate; PI) 등을 사용할 수 있다. 고분자 재료 기판은 종래의 유리 기판을 대체할 수 있는 것으로 유리의 무겁고 깨지기 쉬운 특성을 보완해 줄 경량 소형의 터치 패널 및 표시장치용 기판으로 활용 가능하다.

고분자 재료는 유리에 비해 제조되는 과정이나 운송 중에 표면 손상이 더 쉽게 일어나기 때문에 일반적으로 표면이 거칠어 캐리어의 입계산란을 더욱 일으킬 수 있다. 이와 같이 고분자 재료 표면의 거칠음으로 인한 캐리어의 입계산란을 줄여 캐리어의 이동도를 향상시킬 필요에서 완충층의 도입이 필요하다. 또한, 완충층의 기재로 작용하는 상기 고분자 재료 기판은 수분과 산소에 민감하고 화학적으로 불안정하기 때문에 고분자 재료 표면을 매끈하게 하고 수증기와 산소의 확산을 줄이기 위해 완충층(buffer layer)의 도입이 더욱 필요하다.

본 발명에 있어서, 상기 완충층(buffer layer)으로는 불순물 도핑이 안된 ZnO 완충층을 사용할 수 있다. 여기서, 상기 ZnO(ZnO) 완충층의 두께는 약 10 nm 내지 약 300 nm인 것이며, 바람직하게는 약 60 nm 내지 약 150 nm인 것인 바, 상기한 범위에서 고분자 재료 표면의 거칠음을 보상하여 유의적인 평활성을 얻을 수 있다. ZnO 완충층은 그 상부에 증착될 Ga이 도핑된 ZnO 박막(GZO 박막)과 동일한 육방정계(hexagonal) 구조를 가지므로 고분자 재료 기판과 GZO 박막 사이에서 좋은 완충층으로 작용할 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 ZnO 완충층 상에 증착되는 Ga(Ga)으로 도핑처리된 ZnO 박막(GZO 박막)은 완충층으로 사용된 ZnO층과 동일한 육방정계 구조인 것으로 기판에 수직이고 캐리어 이동도 면에서 우수한 c-축 방향으로 성장된 것일 수 있다. Ga(Ga)과 같은 불순물을 도핑한 ZnO(ZnO)은 인듐주석산화물(indium tin oxide; ITO)보다 에칭하여 제거하기가 쉬우며 비독성이고 수소 플라즈마에 대한 내성이 더 클 뿐만 아니라 저온에서 성장이 가능하다. 본 발명에서는 ZnO의 전기전도도를 높이기 위하여 Al, In, Ga, B와 같은 3족 원소를 ZnO의 n형 도펀트로 사용할 수 있으나, 바람직하게는 Ga이 산화에 대한 저항성이 Al보다 더 크고, 또한 Ga-O와 Zn-O의 공유결합 길이는 각각 1.92 Å와 1.97 Å으로 Ga-O의 결합길이가 약간 더 작기 때문에 Ga의 농도가 높아지더라도 ZnO 격자의 변형을 최소화시킬 수 있기 때문에 Ga를 도펀트로 선택할 수 있다.

Ga의 ZnO에로의 도핑은 일반적으로 잘 알려진 금속 원소를 도핑하는 방법, 예컨대 화학적 도핑법(chemical doping), 전기화학적 도핑법(electrochemical doping) 또는 이온주입법(ion implantation) 등과 같은 도핑방법을 사용하여 금속 원소를 도핑할 수 있으며, 이들에만 한정되는 것은 아니다. 이와 같이 Ga 원소를 ZnO에 도핑함으로써 ZnO의 전기적 특성을 개선할 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 GZO 산화박막의 평균 표면 거칠기(root mean square roughness; RMS)는 약 1 nm 내지 약 4 nm인 것이 바람직한 바, 상기한 범위에서 캐리어의 집중 현상을 줄일 수 있고 캐리어의 이동도 등의 전기적 특성이 향상될 수 있다.

또한, 본 발명은 투명 전도성 산화막의 제조방법을 포함한다.

구체적으로, 본 발명은 (a) 고분자 재료 기판 상에 ZnO 완충층을 증착시키는 단계; 및 (b) 상기 ZnO 완충층 상에 증착된 Ga 도핑된 ZnO 박막(GZO 박막)을 증착시키는 단계를 포함한다.

본 발명에 있어서, 상기 ZnO 완충층과 상기 Ga 도핑된 ZnO 박막의 증착 공정은 본 발명 분야에서 통상적인 여러 가지 증착법, 예컨대 화학기상 증착법(chemical vapor deposition; CVD), 전자층 에피택시(atomic layer epitaxy; ALE), 증기상 에피택시(vapor phase epitaxy; VPE), 분자선 에피택시(molecular beam epitaxy; MBE) 및 펄스레이저 증착법(pulse laser deposition; PLD) 등을 사용하여 수행할 수 있으나, 바람직하게는 저온에서도 증착이 용이한 마그네트론 스퍼터링법(magnetron sputtering)을 사용한다. 이때, 증착 공정은 상온에서, 아르곤 불활성 기체 또는 질소 기체 분위기 하에서 수행될 수 있다.

단계 (a)에 있어서, 본 발명의 일 실시예에 따른 ZnO 완충층의 형성은 스퍼터(sputter) 장비를 이용하여 행해지는데, 일례로 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 기판을 사용하는 경우 기판의 온도는 상온, 예컨대 약 20 내지 약 30 °C 범위의 저온

에서 유지된다. ZnO 완충층의 형성과정은 불활성 기체 또는 질소 기체 분위기 하에서 수행되며, 불활성 기체로는 아르곤(Ar)을 채택하여 사용할 수 있다. 또한, ZnO의 증착은 Ar 가스 분위기의 약 5 내지 50 mTorr의 저압 공정에서 수행되며, 약 10 nm 내지 약 300 nm 범위의 두께로 형성된다.

단계 (b)에 있어서, 위와 같이 ZnO 완충층의 형성단계가 종료되면, Ga으로 도핑된 ZnO 박막(GZO 박막)을 증착하는 단계가 수행된다. 본 발명의 일 실시예에 따른 GZO 박막의 증착 단계 역시 단계 (a)에서와 같은 분위기의 마그네트론 스퍼터링법에 의하여 수행된다. GZO 박막의 두께는 약 200 nm 내지 약 400 nm 범위의 두께로 형성되는 바, 상기한 범위에서 캐리어 농도와 이동도가 증가하고 비저항이 감소하는 등의 양호한 전기적 특성을 얻을 수 있다.

이하에서는 실시예 및 본 발명의 이해를 돕기 위하여 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 최선의 실시예를 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예 만으로 한정되거나 제한되지 않음은 물론이다.

#### <실시예 1~4> 투명 전도성 산화막의 제조

RF 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 상온(약 25 ℃), 약 10 mTorr에서 RF 전력 80 W, Ar 30 sccm을 흘려주는 분위기 하에서 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET) 기판 위에 먼저 도핑이 안된 ZnO 완충층을 각각 40 nm, 70 nm, 140 nm 및 200 nm 두께로 증착시켰다. 다음으로, Ga이 도핑된 ZnO(도핑은 위와 동일한 분위기 하에서 타겟으로는 3 중량%의 Ga, 97 중량%의 ZnO로 이루어진 ZnO:Ga 타겟(PRAXAIR사 제조)을 사용하여 이루어졌다) 박막을 약 300 nm 두께로 상온에서 증착시켰다. 막 두께의 측정은 알파스텝을 사용하였다.

#### <비교예 1> 완충층이 없는 투명 전도성 산화막의 제조

실시예 1에 따른 ZnO(ZnO) 완충층 없이 PET 기판 위에 GZO 박막을 바로 증착하였다. 그 외 실시 조건은 실시예 1과 같다.

#### <비교예 2> 유리 기판 위에 증착된 투명 전도성 산화막의 제조

실시예 1에 따른 PET 기판 및 완충층을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 의하여 GZO 산화 박막을 증착시켰다. 그 외 실시 조건은 실시예 1과 같다.

#### <평가>

##### 1. 전기적 특성

도 1은 본 발명의 실시예 1~4 및 비교예 1에 따른 GZO 산화 박막 시편들에 대한 캐리어 농도와 캐리어 이동도 및 비저항의 변화를 나타낸 것이다. 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, ZnO 완충층의 두께가 증가할수록 캐리어 농도 및 이동도는 증가하는 반면, 비저항은 감소하는 경향을 나타냄을 확인할 수 있다. 완충층의 도입에 따른 이러한 전기적 특성의 개선은 다음 도 2 및 도 3에서 설명하는 바와 같이 주로 ZnO 완충층의 두께에 따라 GZO 박막의 결정성이 향상되고 결정립도가 증가하기 때문이다. 실시예 1~4 및 비교예 1~2에 따른 GZO 산화 박막의 전기적 특성 측정 결과를 하기 표 1에 정리하였다.

[표 1]

| 구분             | 캐리어 농도<br>( $10^{20}/\text{cm}^3$ ) | 캐리어 이동도<br>( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) | 비저항<br>( $10^{-4}\Omega \cdot \text{cm}$ ) |
|----------------|-------------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------------------|
| 실시예 1 (40 nm)  | 5                                   | 8.8                                    | 14                                         |
| 실시예 2 (70 nm)  | 7                                   | 9.0                                    | 9.9                                        |
| 실시예 3 (140 nm) | 7.5                                 | 9.4                                    | 8.8                                        |
| 실시예 4 (200 nm) | 6.8                                 | 9.3                                    | 15                                         |
| 비교예 1 (0 nm)   | 3                                   | 8.3                                    | 25                                         |
| 비교예 2 (유리 기판)  | 8                                   | 13                                     | 1.4                                        |

표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1~4에 따른 양호한 전기적 특성도 비교예 2에 따른 유리 기판 위에 증착된 막의 특성보다는 좋지 못하다. 이것은 낮은 열정 안정성과 열등한 기계적 성질, 높은 열팽창계수, 대기 중 산소와 수분을 흡수하기 쉬운 고분자 재료 기판의 특성으로 인해 캐리어 농도가 낮아진 데 기인한다.

## 2. 결정성(Crystallinity)

도 2는 본 발명의 실시예 1~4 및 비교예 1에 따른 GZO 박막 시편들에 대한 X선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴과 X선 회절 피크의 반가폭(full width at half maximum; FWHM)의 측정 결과를 나타낸 것이다.  $2\theta \sim 34.1^\circ$ 에서 ZnO (002) 피크가 관찰된 것으로 보아 GZO 박막은 육방정계(hexagonal) 구조로 기판에 수직인 c-축 방향으로 성장하였음을 알 수 있다.

도 2의 스펙트럼에서 (002) 피크의 강도가 셀수록 박막의 결정성이 증가함을 보이는 것으로, 상기 완충층의 두께가 증가할수록 박막의 결정성이 증가함을 알려준다. 또한, XRD 피크의 반가폭은 박막의 결정성 평가 방법의 하나로, 반가폭이 작을수록 결정성이 우수함을 의미한다. XRD 피크의 반가폭은 완충층이 없을 경우(비교예 1) 측정되지 않다가 70 nm일 때  $0.40^\circ$ , 140 nm일 때  $0.36^\circ$ 로 줄어들음을 볼 수 있다. 그리고, (002) 피크의 위치도 거의 바뀌지 않았다. 이로부터 완충층의 두께가 증가할수록 결정성이 향상되고 막 내의 잔류응력이 더 적게 발생함을 알 수 있다(E. Fortunato, A. Goncalves, V. Assuncao, A. Marques, H. A'guas, L. Pereira, I. ferreira, R. Martins, *Thin Solid Films*, 442, 121-126(2003)).

## 3. 결정립도(Grain size)

도 3은 (a) 비교예 1에 따라 완충층 없이 PET 기판 위에 바로 증착한 GZO 산화 박막과, 실시예 3 및 4에 따른 (b) 70 nm 및 (c) 140 nm 두께의 ZnO 완충층이 코팅된 PET 기판 위에 증착한 GZO 산화 박막 시편들에 대한 전자현미경 사진(scanning electron microscopy; SEM)을 나타낸 것이다. 완충층의 두께가 증가함에 따라 결정립도가 증가하는 경향을 보여주고 있다. 결정립도가 증가하면, 입계산란이 감소하여 캐리어 이동도가 더 증가하게 된다.

## 4. 표면 거칠기(degree of roughness)

도 4는 본 발명의 실시예 1~4 및 비교예 1의 ZnO 완충층의 두께에 따른 GZO/ZnO/PET 시편의 표면 거칠기 변화를 제곱평균값(root mean square; RMS)으로 나타낸 것이다. 도 4로부터 알 수 있는 바와 같이, 완충층 없이 증착한 GZO 박막의 거칠기가 가장 나쁘다. 이는 PET 기판 표면 거칠기의 영향에 의한 것으로, 도 3의 SEM 사진으로부터도 확인할 수 있다. 일반적으로 고분자 재료는 유리에 비해 제조되는 과정이나 운송 중에도 표면 손상이 더 쉽게 일어나기 때문에 표면이 거칠다. 도 3을 참조하면, 완충층 없이 증착된 GZO 박막의 표면은 이러한 PET 표면의 거칠음으로 인해 고르지 못하고 거칠다(도 3a). 그리고 완충층이 존재하는 경우에는 존재하지 않는 경우에 비해 상대적으로 표면이 평활(smooth)하고 완충층의 두께가 70 nm일 때 표면 거칠기가 약 1.4 nm로 표면이 가장 고르고 평활하였다(도 3b). 그러나, 140 nm의 두께의 경우에는 표면 거칠기가 약 3.8 nm로 완충층이 두꺼워짐에 따라 다시 점점 더 거칠어졌다(도 3c).

## 5. 광 투과도(Transmittance)

도 5는 본 발명의 실시예 1~4에 따른 GZO 산화 박막 시편들에 대한 300~800 nm 파장대의 가시광선과 근자외선 영역에서의 광 투과도 측정 결과를 나타낸 것이다. 비교를 위해 비교예 1에 따른 고분자 재료(PET) 기판 위에 완충층 없이 증착한 GZO 산화 박막의 광 투과도도 함께 나타내었다. 증착이 이뤄지지 않은 PET 기판은 평균 90%의 광 투과율을 나타냈으며, GZO 박막의 경우는 평균 85% 이상의 투과도를 나타내었다. 완충층이 없는 경우와 비교하여 완충층이 있는 경우 청색 영역의 투과도는 상대적으로 높고, 적색영역의 투과도는 상대적으로 낮다. 이는 에탈론 간섭 효과(Etalon interference effect) 때문이며 보는 각도의 차이에 따른 색의 변화와 관련이 있다(X. W. Sun, L. D. Wang, H. S. Kwok, *Thin Solid Films*, 360, 75-81(2000)).

이상에서 살펴 본 바와 같이, 고분자 재료 기판 상에 증착된 GZO 박막의 구조적, 전기적 및 광학적 특성이 ZnO 완충층의 두께에 의존함을 알 수 있다. 이에 따라 본 발명의 투명 전도성 산화막은 고분자 재료 기판의 불안정성이 개선되어 구조적, 전기적 또는 광학적 특성 등이 우수하므로 각종 액정 표시장치, 플라스마 표시장치, 유기발광 표시장치, 태양전지 등의 유연한 표시장치의 일부분인 투명 전극에 유용하게 이용될 수 있다.

## 발명의 효과

본 발명에 따른 투명 전도성 산화막은 구조적, 전기적 또는 광학적 특성 등이 우수하여 각종 액정 표시장치(liquid crystal display; LCD), 플라즈마 표시 패널(plasma display panel), 유기발광 표시장치(organic light emitting device; OLED), 태양전지 등의 플렉서블(flexible) 표시장치 부분의 투명 전극에 유용하게 이용될 수 있으며, 종래 In의 희소성으로 인한 고가격, 유독성, 접착력 문제가 있는 ITO를 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 투명 전도성 산화막의 전기적 특성을 나타낸 그래프;

도 2는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 투명 전도성 산화막의 XRD(X-ray Diffraction) 그래프 및 반가폭(Full Width at Half Maximum; FWHM)을 나타낸 그래프;

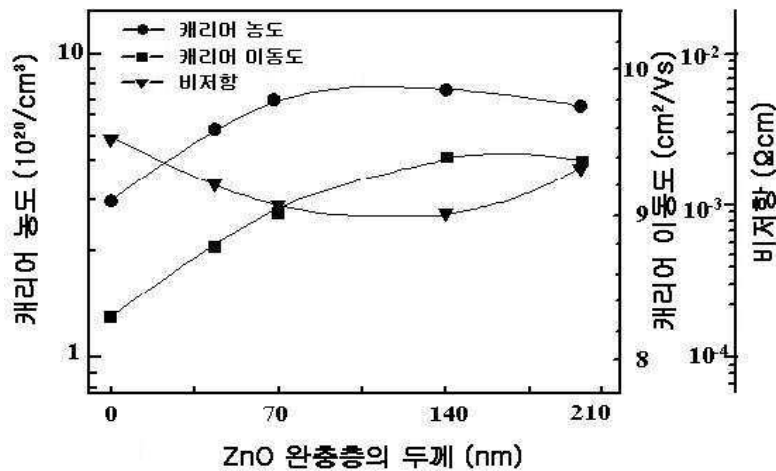
도 3은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 투명 전도성 산화막의 주사전자현미경사진(scanning electron microscopy; SEM);

도 4는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 GZO/ZnO/PET 시편의 표면 거칠기 변화를 나타낸 그래프; 및

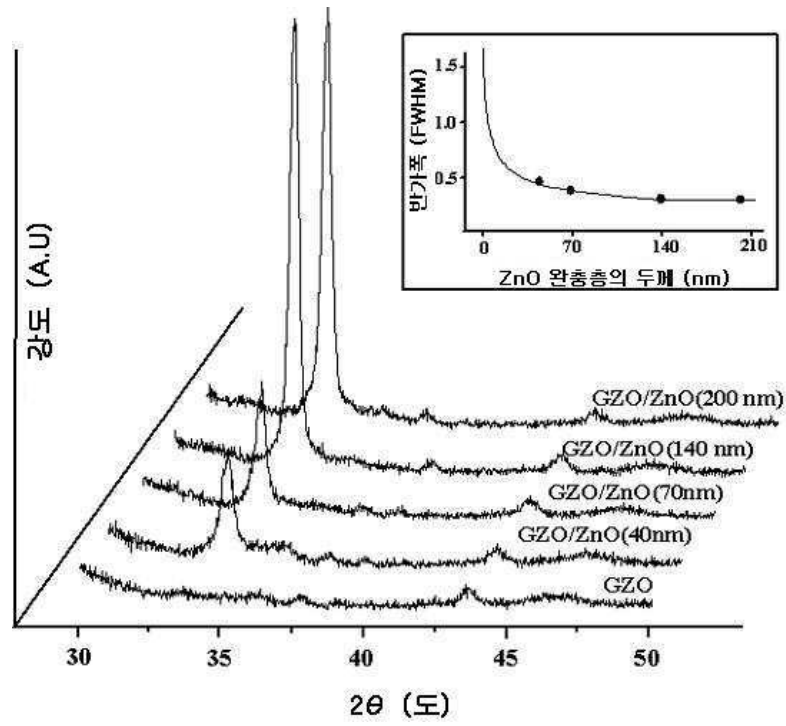
도 5는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 여러 종류의 투명 전도성 산화막 시편들의 광 투과도를 나타낸 그래프.

도면

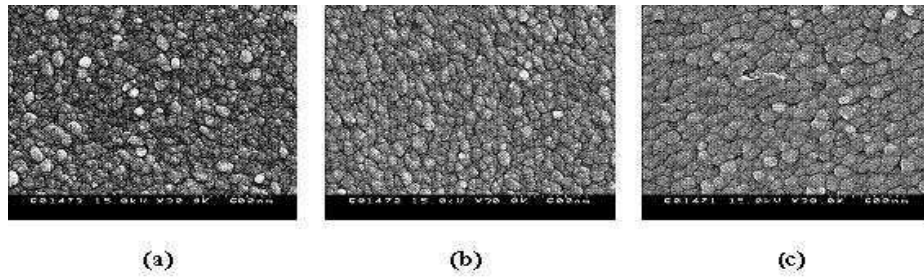
도면1



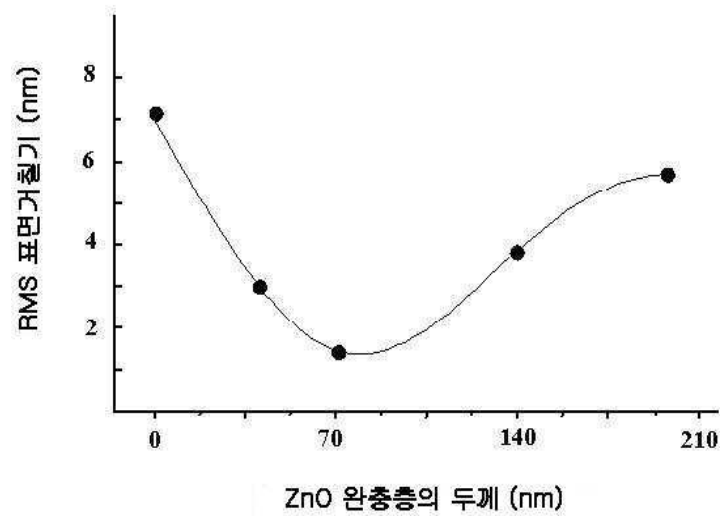
도면2



도면3



도면4



도면5

