

## Glass Substrate와 PET Film위에 Screen Printing된 ZnO Thick Film의 구조적 전기적 특성

이규탁<sup>1</sup>, 전민철<sup>1</sup>, 채문순<sup>1</sup>, 이경주<sup>2</sup>, 문병무<sup>2</sup>, 고중혁<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 광운대학교 전자재료공학과

<sup>2</sup> 고려대학교 전기전자전파공학부

### A Study on Structural and Electrical Properties of ZnO Thick Films on the Glass Substrate and PET Film

Ku-tak Lee<sup>1</sup>, Min-cheol Jeon<sup>1</sup>, Moon-soon Chae<sup>1</sup>, Kyung-Ju Lee<sup>2</sup>, Byung-Moo Moon<sup>2</sup>, and Jung-hyuk Koh<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

<sup>2</sup> School of Electrical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received March 18, 2011; Revised April 12, 2011; Accepted April 13, 2011)

**Abstract:** As a II-IV compound semiconductor, ZnO has a wide band gap of 3.37 eV with transparent properties. Due to this transparent properties, ZnO materials can be also employed as the transparent conducting electrode materials. Recently, rapid progress has been made in the field of DSSC (dye sensitized solar cell) area. Therefore, strong demands have been required for the transparent electrodes with low temperature processing and cheap cost. In this paper, we will prepare ZnO thick films on the PET substrates for the electrode applications. We will investigate the structural and microstructure properties through the XRD, and SEM analysis, respectively. Also, we will study the electrical of specimens to apply the conducting electrode.

**Keywords:** ZnO thick films, XRD, SEM

#### 1. 서 론

현대사회는 최근 고유가 시대에 산업의 발달에 따라 급격히 늘어나는 에너지 수요를 충족하는 국가적 대체에너지 개발 및 에너지효율의 합리적 사용에 대한 요구가 급격히 증대되고 있는 상황이다. 또한 에너지 수요의 공급에 관련해 종래의 환경오염을 야기시키는 화력 발전, 원자력 발전과 달리 친환경적인 에너지 생산 방법에 관련하여 많은 관심이 대두되고

있다. 이와 관련하여 대체 에너지 개발과 고 에너지 효율성 소자 개발에 대한 연구가 전 세계적으로 진행되고 있는데 이러한 연구 중에서 태양광을 이용한 태양전지는 다른 대체에너지보다 그 수명이 길고, 태양이 있는 곳에서라면 어디에서든 사용할 수 있다는 장점이 있다. 따라서 이 태양전지에 사용되는 투명전극은 반도체 산화물 전극소재로써 SnO<sub>2</sub>, ITO, CdO, ZnO 등의 재료가 주로 이용되고 있으며, 이중 낮은 비저항값을 갖는 ITO (indium tin oxide)막이 널리 이용되어 왔다 [1]. 그러나 최근 비저항값은 다소 높

a. Corresponding author: jhkoh@kw.ac.kr

으나 환원성 분위기에 대한 내성, 가시광 영역에서의 높은 광 투과율과 저렴한 가격 등의 장점과 함께 넓은 band gap, 광학적 투광성 그리고 큰 압전상수 등을 갖는 ZnO가 ITO박막을 대체할 투명전극 소재로서 주목을 받고 있다 [2]. 이러한 관점에서 ZnO는 태양전지 소재 뿐 아니라 디스플레이 산업과 정보통신 산업에 응용하기에 적합한 물리적, 화학적 특성을 지니고 있어 연구가치가 높은 재료이다. 현재 ZnO는 1980년대 후반부터 이미 투명전극, 가스센서, display 소자 등 여러 분야에 널리 이용되어왔으며 최근에는 발광소자 (LEDs), 압전소자, 태양전지, 레이저 소자 (LDs) 등의 광학소자 분야 등에 응용되고 있다 [3]. ZnO는 II-IV족 화합물 반도체로서 상온에서 3.3 eV의 wide band gap을 갖는 반도체로서 결정구조는 wurzite와 비슷한 육방정계 (hexagonal)이며 이온화된 격자 간 원자에 의해 생긴 전자 때문에 n형 반도체 성질을 지니고 있다 [4-6]. ZnO가 전기전도성을 가지는 것은 ZnO가 ZnO 결정을 형성하는 과정에서 산소의 frenkel 격자결함이 형성되어 doner형의 불순물준위를 형성하기 때문이다. 그래서 ZnO는 상온에서 낮은 비저항 값을 갖게 된다. 이러한 비저항 값은 고온에서 급속히 냉각하거나 격자 간 원자의 농도를 증가시키는 분위기에서 열처리함으로써 더욱 감소시킬 수 있다 [6]. 따라서, ZnO를 낮은 온도에서 제작, 열처리 하는 기술의 중요성이 증대되고 있다. 특히 PET (polyethylene terephthalate) 유연 기판위에 제작되는 전극소재는 PET film이 약 200°C 이하의 온도에서 그 특성이 유지되기 때문에 공정 특성상 저온에서 공정이 이루어져야 하기 때문에 낮은 온도에서 ZnO 전극을 제작할 수 있는 기술이 반드시 확보되어야 한다. 일반적으로 ZnO의 기본적인 특성을 분석하기 위해선 ceramic 시편으로 제작하여 분석하는 것이 가장 편리하고 용이하지만 이러한 ceramic 시편은 크기와 두께가 너무 커 산업전반에 응용하기가 어려운 실정이다. 이에 따라 본 연구에서는 ZnO를 screen printing 기법을 이용하여 ZnO thick film으로 제작하여 그 특성을 분석하였다. screen printing 기법은 강한 장력으로 당겨진 스크린 위에 잉크 페이스트를 올려놓고 스퀴지 (squeegee)로 누르며 이동시켜 스크린의 메시를 통해 기판 표면으로 페이스트를 전사하는 공정이다. 재료의 손실이 적고 편리한 공정으로 본 연구에서는 screen printing 기법을 통하여 thick film을 제작하였다. 본 논문에서는 전극 소재로 응용하기 위한 ZnO를 thick film으로 제작하여 ZnO의 미세구

조 특성과 전기적인 특성에 대해 고찰하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 ZnO를 thick film으로 제작하기 위하여 ZnO 입자는 Zn 전구체인 zinc nitrate ( $Zn(NO_3)_2$ )를 1 mol의 NaOH 용액에 침전시켜 제조하였다. 또한, paste 제조를 위하여 binder로 사용될 ethylcellulose를 에탄올에 약 2시간 동안 용해시킨 후,  $\alpha$ -terpineol을 주입하였다. 약 7시간 동안의 aging 과정을 통하여 충분히 성장시킨 ZnO 입자를 용해시킨 용액에 주입하고 약 12시간 동안의 교반 과정을 거쳤다. micro oven을 사용하여 용액에 존재하는 물과 에탄올을 모두 증발시키고 점도를 가지는 ZnO paste를 완성하였다. glass 기판과 flexible한 PET film에 screen printing 기법으로 제작하였다.

두 종류의 기판에 printing 하기 위하여 우선 기판을 trichloroethylene을 사용하여 ultra-sonic에 넣어 15분 간 세척을 하였다. 그 후 acetone과 methanol에 넣어 각각 15분 간 ultra-sonic에 넣어 세척을 하고 최종적으로 DI-water에 넣어 기판의 불순물을 제거하였다. 여기에 완성된 ZnO paste를 세척한 glass 기판과 PET film에 squeeze를 이용하여 screen printing 하였다. 그 후 120°C의 열풍 건조기기에 넣어 ZnO thick film을 annealing 하여 film 제작을 완성하였다.

완성한 film은 ZnO thick film의 구조적인 특성을 분석하기 위하여 XRD 패턴을 측정하였고  $\alpha$ -step을 이용하여 ZnO thick film의 두께를 측정해본 결과 약 6  $\mu m$ 의 두께가 측정되었다. 또한 Hitachi S-4300을 이용하여 ZnO의 표면 개질을 연구하기 위하여 SEM을 측정하였다. 그리고 ZnO thick film의 전기적인 특성을 측정하기 위하여 Keithely 6517 A electrometer를 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 screen printing기법을 이용하여 제작한 ZnO 후막의 X-ray diffraction pattern이다. 온도 120°C의 오븐에서 annealing한 ZnO thick film은 Wurzite 구조를 보이며 어떠한 pyro-phase가 검출되지 않았다. 우리는 이 XRD 패턴으로부터 ZnO thick film의 격자상수를 계산해 내었다.

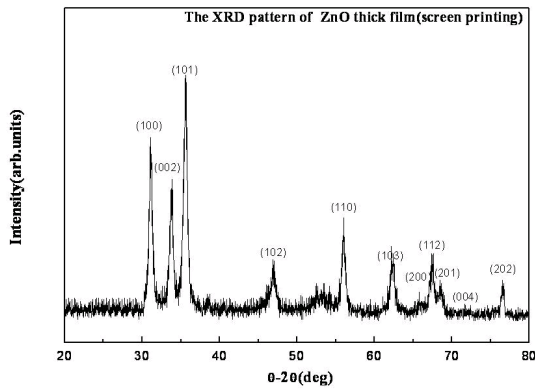


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of ZnO thick film.

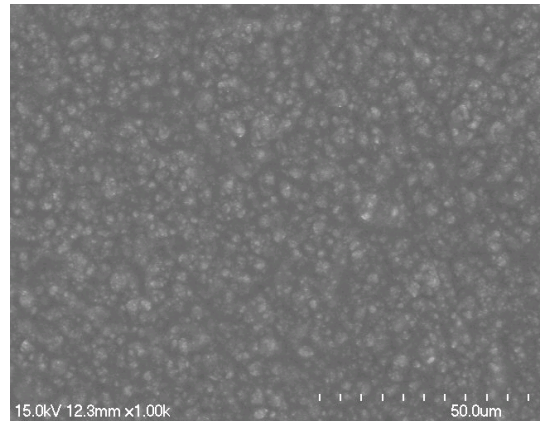


Fig. 2. The microstructure of ZnO thick film screen printed PET film.

이 ZnO thick film의 격자상수를 계산하기 위해서 Nelson-Riley extrapolation 함수를 사용하였다. 식은 다음과 같다.

$$\frac{C_{\cos\theta} - C_0}{C_0} = A \cdot \cos^2\theta \left( \frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\theta} \right) \quad (1)$$

위의 수식을 통하여 계산한 격자상수는  $a=3.18 \text{ \AA}$ ,  $c= 5.34 \text{ \AA}$  이다 [7].

그림 2와 3은 PET film과 glass substrate에 screen printing 기법을 이용하여 제작한 ZnO 후막의 미세구조를 나타낸 그림이다. ZnO는 PET film과 glass substrate 두 종류 모두 grain size가 전체적으로 고르게 분포되어 있고, PET film에 annealing한 ZnO의 입도 사이즈가 약간 더 큰 것으로 보인다. 이것은 ZnO가 glass substrate에 비해 PET film에서 더욱 annealing 잘 되었다고 판단을 할 수 있고 이로 인하여 ZnO는 flexible한 플라스틱 소재의 기판에서도 응용이 가능하다고 해석될 수 있다.

그림 4는 120°C에서 annealing 한 ZnO thick film의 상온에서의 전압에 대한 전류를 측정하기 위하여 Keithley 6517 A electrometer/high resistance meter를 사용하여 -10 V부터 +10 V까지의 전압을 인가하였다. 전류를 측정할 때, 인가전압에 따른 transient current의 영향을 줄이기 위해서 각 바이어스를 인가한 후 10초의 시간지연을 주었다. ZnO thick film은 인가한 전압이 증가함에 따라 전류 역시 증가하는 특성을 보였다. 상온에서 ±10 V의 전압을 인가하였을 때 glass substrate에 screen printing 한 ZnO의 전류

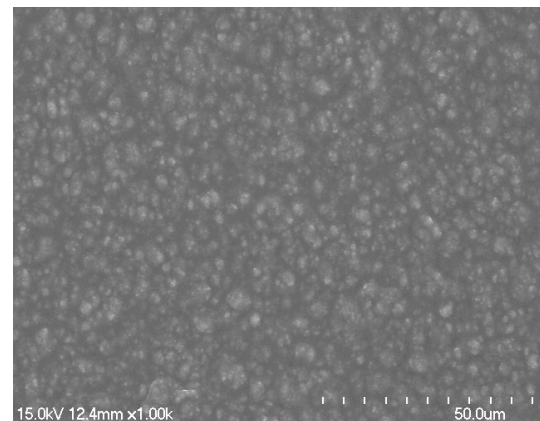


Fig. 3. The microstructure of ZnO thick film screen printed glass substrate.

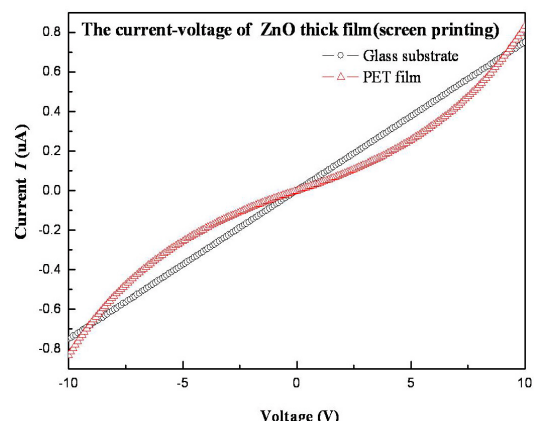


Fig. 4. The current-voltage of ZnO thick film screen printed glass substrate and PET film.

는  $\pm 0.75$  uA로 측정되었고 PET film에 screen printing 한 ZnO의 전류는  $\pm 0.833$  uA가 측정되었다. 우리는 이 자료를 통하여 ZnO thick film가 충분히 전도성 물질로서 응용이 가능하다고 판단하였다.

#### 4. 결론

ZnO thick film을 전극 소재 및 전도성 물질에 응용하기 위해 본 실험을 통하여 ZnO thick film을 screen printing 방법을 사용하여 120°C의 오븐에서 annealing하여 제작하였다. XRD 회절 패턴을 분석해 본 결과 ZnO thick film은 wurzite구조를 가진 것을 확인하였다. SEM 이미지를 통하여 ZnO가 glass substrate 및 PET film에 잘 annealing되어 grain size가 고르게 분포한 것을 볼 수 있었고 또한 상온에서 glass substrate 과 PET film에 screen printing 한 ZnO thick film은 각각  $\pm 10V$ 의 전압에서  $\pm 0.75$  uA,  $\pm 0.833$  uA의 전류를 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국 에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20103030010040)

#### REFERENCES

- [1] R. Tueta and M. Braguier, *Thin Solid Films*, **80**, 143 (1981).
- [2] D. K. Hwang, *J. KIEEME*, **15**, 35 (2002).
- [3] H. J. Kim, D. Y. Lee, and J. S. Song, *J. KIEEME*, **17**, 988 (2004).
- [4] W. J. Jeong and G. C Park, *Sol. Energ. Sol. C.*, **65**, 37 (2001).
- [5] H. S. Kang, J. S. Kang, E. S. Shim, S. S. Pang, and S. Y. Lee, *J. KIEEME*, **16**, 65 (2003).
- [6] S. J. Lee and S. M. Han, *J. Korean Ceramic Society*, **25**, 645 (1988).
- [7] S. H Kim and J. H Koh, *J. Phys. Chem. Solids*, **71**, 219 (2010).