

Ag 나노완충층 두께에 따른 AZO/Ag 투명전극의 전기광학적 특성 연구

엄태영* · 송영환* · 문현주* · 김대현** · 조윤주** · 김대일*[†]
*울산대학교 첨단소재공학부, ** (주)풍산홀딩스 기술연구소

Influence of Ag Nano-buffer Layer Thickness on the Opto-electrical Properties of AZO/Ag Transparent Electrode Films

Tae-Young Eom*, Young-Hwan Song*, Hyun-Joo Moon*, Dae-Hyun Kim**,
Yun-Ju Cho**, Daeil Kim*[†]

*School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea
**Poongsan Holdings, Changwon, Gyeongnam 51544, Korea

Abstract Al doped ZnO (AZO) single layer and AZO/Ag bi-layered films were deposited on the glass substrates by radio frequency and direct current magnetron sputtering and then the effect of Ag buffer layer on the electrical and optical properties of the films was investigated. The thicknesses of AZO upper layer was kept as 100 nm, while Ag buffer layer was varied from 5 to 15 nm. The observed results mean that opto-electrical properties of the AZO films is influenced with Ag buffer layer and AZO film with 10 nm thick Ag buffer layer show the higher opto-electrical performance than that of the AZO single layer film prepared in this study.

(Received September 8, 2016; Revised September 20, 2016; Accepted September 29, 2016)

Key words : AZO, Ag, Magnetron sputtering, AFM, Figure of merit

1. 서 론

광학적으로 투명하며, 동시에 높은 전기전도성을 갖는 비정질 투명전극 산화물(transparent conductive oxide : TCO) 박막은 현재 다양한 표시소자 및 태양전지의 전극재료로 널리 활용되고 있으며, 특히 In_2O_3 에 미량의 Sn이 첨가된 ITO 박막은 투명유리에 근사한 높은 투광성과 낮은 비저항을 보이기 때문에 대표적인 TCO 소재로 알려져 있으나, ITO 타겟의 주재료인 인듐(In)의 가격상승과 인체유해성으로 인하여, 미량의 Al이 포함된 ZnO(AZO) 박막이 대체 전극재료 이용되고 있다[1].

앞서 보고된 연구결과[1, 2]와 같이 AZO 박막은 우수한 가시광 투과율과 낮은 비저항을 갖고 있으나, 실온에서 증착된 AZO 박막은 투명전극으로 사용하기에는 다소 미흡한 전기적, 광학적 특성을 갖기 때문에 Au[3], Pd[4] 등의 귀금속 중간층을 활용한

Oxide-Metal-Oxide 적층 박막에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이는 Oxide 부분인 ZnO 박막에서 생성된 산소 빈자리(Oxygen vacancy)가 잉여 전도전자의 역할을 수행하고, Metal층 내 전자들이 donor 역할 보강함에 따라 n형 반도체의 특성을 나타내기 때문이다.

최근 TCO 박막증착 기술로 마그네트론 스퍼터링 [1]과 더불어 전자빔 표면개질[5]과 같은 신기술이 제시되고 있으나, 특히 RF 마그네트론 스퍼터 증착이 TCO 타겟의 조성 확보 및 대면적 증착에 용이하기 때문에 생산현장의 양산기술로 활용되고 있다.

본 연구에서는 기관가열 또는 증착 후 열처리 없이 RF 마그네트론 스퍼터 증착기술로 AZO 박막의 전기전도도와 가시광 투과도를 동시에 개선하기 위하여 층간 금속층으로 연구되고 있는 Ag 박막[6]을 완충층(Buffer Layer)으로 사용하고, Ag 두께변화에 따른 AZO/Ag 적층박막의 전기적, 광학적 특성 변화

[†]Corresponding author. E-mail : dkim84@ulsan.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

를 고찰하였다.

2. 실험방법

증착 전 스퍼터 챔버의 진공도를 2.0×10^{-6} Torr로 배기한 후에, Ar가스 주입량을 25 sccm으로 유지하며, 유리기판(Corning 1797, $30 \times 30 \text{ mm}^2$)에 AZO 100 nm 박막과 AZO/Ag 적층박막을 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 증착하였다. 유리기판은 이소프로필 알콜(Isopropyl alcohol), 증류수 순서로 10분 동안 초음파 세척기로 세정한 후에 질소가스로 건조하였다. Table 1에 본 연구에 적용된 박막의 증착조건을 나타내었다. 증착 후, Ag 원층층 두께에 따른 결정화(Crystallization)는 X선 회절분석기(X-ray Diffraction, XRD, X'pert PRO MRD, PHILIPS, 한국기초과학지원연구원(KBSI) 대구센터)와 Scherrer 관계식[7]으로 측정하였으며, 가시광 영역(파장: 380~780 nm)의 광투과도는 자외선-가시광 분광기(UV-visible spectrophotometer, Cart 5000, VARIAN)로 측정하였다. 또한 박막의 두께 및 증착율은 표면 조도측정기(Dektak-150, Varian)를 이용하였으며, 박막의 전기적 특성(면저항, 전하밀도, 이동도, 비저항)은 4 탐침과 반 데르 포 방법(Van der pauw method)을 적용한 Hall Effect 측정기(HMS-3000, Ecopia)로 분석하였다. Ag 원층층의 두께에 따른 상부 AZO 박막의 표면형상 및 Root mean square (RMS) 거칠기는 원자간력현미경(Atomic force microscope, XE-100 Park System)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 AZO 박막과 AZO/Ag 적층박막의 X선 회절패턴을 나타내었다. 기판가열 없이 상온에서 증착된 AZO 단층박막과 AZO/Ag 박막에서 ZnO(002) 회절피크가 검출되었으며, AZO/Ag 15 nm 박막에서는 Ag(111) 회절피크도 검출되어 15 nm 두께의 Ag 박막이 결정질로 성장함을 알 수 있었다. 본 연구의 Ag 15 nm 원층박막의 단층성막화는 S. Kim[8]의 선행보고된 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 박막의 물성연구 결과와 유사함을 보였다.

Table 2에 ZnO(002) 회절 피크의 반가폭(Full width at half maximum; FWHM)과 Scherrer 관계식(1)으로 구한 결정립의 크기(D)를 나타내었다.

$$D = 0.9\lambda / B \cos\theta \quad (1)$$

수식에서 λ 는 입사 X선의 파장, B는 회절피크의

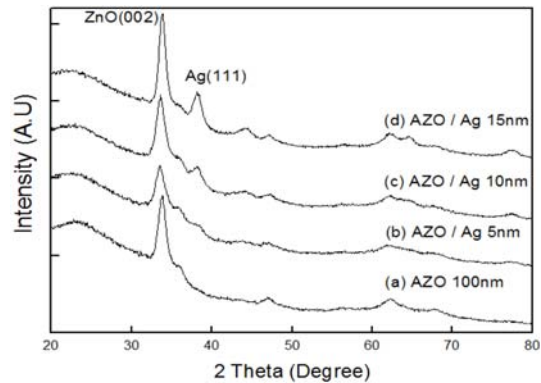


Fig. 1. XRD pattern of AZO single layer and AZO/Ag bilayered films. (a) AZO 100 nm, (b) AZO/Ag 5 nm, (c) AZO/Ag 10 nm, (d) AZO/Ag 15 nm.

Table 1. The experimental conditions of AZO and AZO/Ag bi-layered films

Parameters		AZO Condition	Ag Condition
Base pressure (Torr)		2.0×10^{-6}	
Deposition pressure (Torr)		3×10^{-3}	1×10^{-3}
AZO	RF Power (W/cm ²)	2.5	–
Ag	DC Power (W/cm ²)	–	2
Ar gas flow rate (sccm)		25	10
Thickness (nm)		100	5, 10, 15
Deposition rate (nm/min)		3	40

Table 2. Influence of Ag buffer layer on the structural properties of AZO films

	2 Theta (Degree)	FWHM (Degree)	ZnO(002) Grain size (nm)
AZO 100 nm	33.82	0.52	15.13
AZO/Ag 5 nm	33.58	0.63	12.41
AZO/Ag 10 nm	33.58	0.57	13.79
AZO/Ag 15 nm	33.82	0.46	16.93

Table 3. Effect of Ag buffer layer on the electrical properties of AZO/Ag films

	Carrier density ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	Mobility ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$)	Resistivity ($\times 10^{-4} \text{ } \Omega \text{ cm}$)
AZO 100 nm	2.7	4.02	56
AZO/Ag 5 nm	5.7	2.01	5.3
AZO/Ag 10 nm	120	4.04	1.3
AZO/Ag 15 nm	160	6.35	0.58

반가폭(FWHM), θ 는 회절각도를 의미한다.

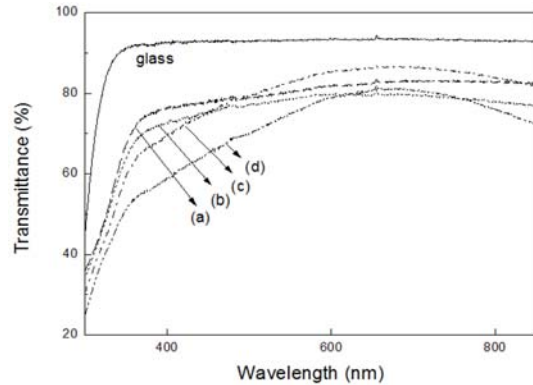
Table 2와 같이, Ag 완충층의 두께가 증가할수록, AZO박막에서 검출된 ZnO(002) 회절피크의 반가폭이 감소하고, 상대적으로 결정립이 성장하여, Ag 완충층이 상부 AZO박막의 결정화에 기여함을 알 수 있었다.

Ag 완충층 두께에 따른 AZO 및 AZO/Ag 박막의 전기적 특성변화를 Table 3에 나타내었다.

Ag 완충층의 두께와 박막의 비저항은 반비례 하였으며, AZO/Ag 15 nm 박막이 최저 비저항($5.8 \times 10^{-5} \text{ } \Omega \text{ cm}$)을 보였다. Fig. 1의 XRD 회절패턴과 같이 결정성의 향상으로 인한 결정립계(Grain boundary)의 상대적인 감소로 전하이동도 ($6.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$) 또한 증가된 것으로 사료된다. 이는 앞서 보고된 T. Gong[9]의 ZTO/Ag/ZTO 박막 증착 후, 진공열처리된 박막의 비저항($7.4 \times 10^{-5} \text{ } \Omega \text{ cm}$)보다 우수한 결과로서 열에 취약한 폴리머 기판을 이용한 유연한 투명전극 제조에 활용도가 제고될 것으로 기대된다.

Fig. 2에 AZO 및 AZO/Ag 박막의 가시광 투과율을 나타내었다.

AZO 100 nm 박막의 가시광 투과도는 81.5%, AZO/Ag 5 nm 박막의 가시광 투과도는 78.7%, AZO/Ag 10 nm 박막의 가시광 투과도는 82.2%로 증가하고, AZO/Ag 15 nm 박막의 투과도는 74.7%로 감소함을 보였다. 이는 Fig. 1의 XRD 회절패턴과 같이 Ag 완충층의 두께가 증가할수록 AZO 박

**Fig. 2.** The optical transmittance of AZO single layer and AZO/Ag bi-layered films. (a) AZO 100 nm, (b) AZO/Ag 5 nm, (c) AZO/Ag 10 nm, (d) AZO/Ag 15 nm.

막의 결정성이 향상되고 가시광 흡수율이 감소하여 AZO/Ag 10 nm 박막의 가시광 투과도가 증가된 것으로 사료되며, AZO/Ag 15 nm 박막의 투과도 감소는 하부 Ag 박막의 흡수율 증가에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 3는 AZO 박막과 AZO/Ag 적층박막의 표면 형상과 거칠기 변화를 측정된 결과이다. AZO 박막의 표면거칠기는 2.6 nm였으며, 하부 Ag 완충층의 두께가 증가할수록 AZO 박막의 표면거칠기는 4.0 nm에서 1.9 nm로 감소함을 보였다. 이는 하부 Ag 완충층의 결정화에 의한 AZO 박막의 평탄화 향상으로 표면거칠기가 감소한 것으로 사료된다.

Table 4는 박막의 두께변화에 따른 AZO 및

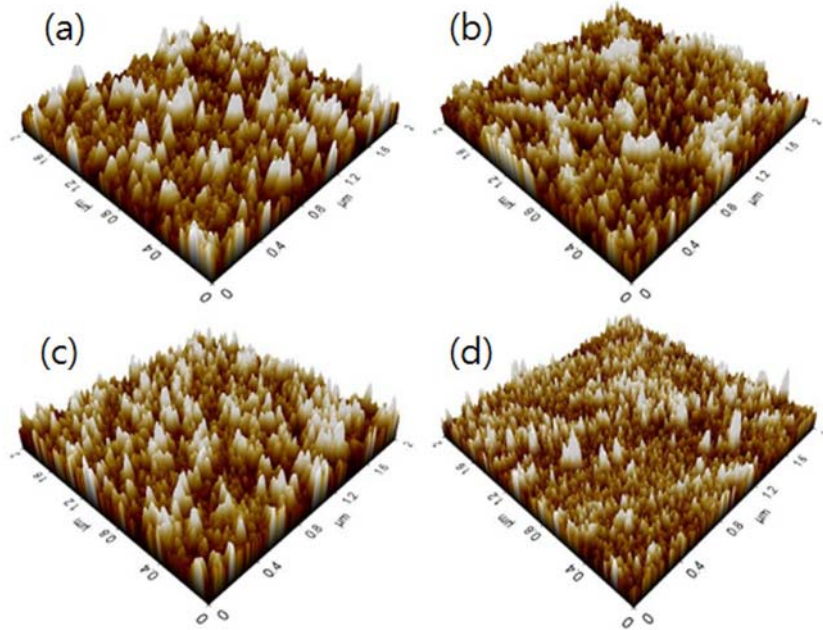


Fig. 3. AFM images (scan area; $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) and RMS roughness of AZO single layer and AZO/Ag bi-layered films. (a) AZO 100 nm, (b) AZO/Ag 5 nm, (c) AZO/Ag 10 nm, (d) AZO/Ag 15 nm.

Table 4. Comparison of sheet resistance, optical transmittance (T) and figure of merit as a function of annealing temperature

	Sheet resistance (Ω/\square)	Transmittance (%)	Figure of merit (Ω^{-1})
AZO 100 nm	562	81.5	2.30×10^{-4}
AZO/Ag 5 nm	53.8	78.7	1.69×10^{-3}
AZO/Ag 10 nm	11.7	82.2	1.25×10^{-2}
AZO/Ag 15 nm	5.07	74.7	9.28×10^{-3}

AZO/Ag 적층박막의 Figure Of Merit(FOM) 값이 다. Figure Of Merit[9] 수치는 투명전극의 전기적, 광학적 물성을 비교할 수 있는 척도로서, 일반적으로 가시광 투과도와 전기전도도는 반비례 관계를 갖기 때문에 가시광 투과도와 전기전도도의 선택적 제어가 필요하며 수식 (2)은 다음과 같다.

$$\text{Figure of Merit} = T^{10}/R_{sh}. \quad (2)$$

수식에서 T는 평균 가시광 투과도, R_{sh} 는 면저항을 의미한다. Table 4와 같이 FOM 수치를 비교한 결과, AZO/Ag 15 nm 박막에서 최저 면저항이 측정되었으나, AZO/Ag 10 nm 박막이 상대적으로 높은 가시광 투과도를 보임으로서 우수한 전기적, 광학적 완성도($1.25 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$)를 가짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 100 nm 두께의 AZO 단층 박막과 두께가 서로 다른 Ag 원층층을 채택한 AZO/Ag 적층박막을 실온에서 DC와 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리기판에 증착하고 Ag 원층층 두께변화에 따른 전기적, 광학적 특성변화를 고찰하였다.

Ag 원층층의 두께가 증가할수록 상부 AZO 박막의 결정성이 향상되었으며, 가시광 투과도 또한 10 nm 두께의 Ag 원층층에 의하여 증가하였다. Figure of Merit 수치를 분석한 결과, 두께 100 nm의 단일층 AZO 박막보다 10 nm 두께의 Ag 원층층을 채택한 AZO/Ag 적층박막이 보다 우수한 전기적, 광학적 물성을 가짐을 알 수 있었다.

Acknowledgement

본 연구는 한국산업기술진흥원의 경제협력권산업육성사업(D00698, 나노 마이크로 복합구조물을 이용한 터치스크린용 메탈 메쉬 투명 전극 개발)으로 수행된 연구결과임.

References

1. D. Miao, S. Jiang, H. Zhao, S. Shang and Z. Chen : *J. Alloys Compd.*, **616** (2014) 26.
2. H. Wu and C. Chu : *Mater. Lett.*, **105** (2013) 65.
3. C. Chu, H. Wu and J. Huang : *Thin Solid Films*, **605** (2016) 121.
4. W. Zhang, J. Xiong, L. Liu, X. Zhang and H. Gu : *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **153** (2016) 52.
5. E. Yun, J. W. Jung, K. N. Ko, J. Hwang, B. C. Lee and M. Jung : *Thin Solid Films*, **518** (2010) 6236.
6. Y. S. Kim, Y. J. Lee, S. B. Heo, H. M. Lee, J. H. Kim and D. Kim : *Optics Comm.*, **284** (2011) 2303.
7. S. Kim, S. H. Kim, S. Y. Kim, J. Jeon, T. Gong, D. Choi, D. Son and D. Kim : *Ceram. Inter.*, **40** (2014) 6673.
8. S. Kim, J. Jeon and D. Kim : *J. Korean Soc. Heat Treat.*, **28** (2015) 63.
9. T. Gong, S. Heo and D. Kim : *Ceram. Inter.*, **42** (2016) 12341.