

## AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 적층박막의 전기적, 광학적 특성 연구

송영환 · 차병철\* · 천주용\* · 엄태영 · 김유성\*\* · 김대일†

울산대학교 첨단소재공학부, \*한국생산기술연구원 첨단제조공정그룹, \*\*뉴옵틱스 기술연구소

### A Study of Electrical and Optical Properties of AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> Tri-layer Films

Young-Hwan Song, Byung-Chul Cha\*, Joo-Yong Cheon\*, Tae-Young Eom, Yu-Sung Kim\*\*, Daeil Kim†

School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

\*Advanced Manufacturing Process R&D group, KITECH, Ulsan 44413, Korea

\*\*NEWOPTICS, R&D Team, Yangju, Gyeonggi-do 11407, Korea

**Abstract** SnO<sub>2</sub> single layer films and 2 nm thick Ni thin film intermediated AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> trilayer films were deposited on glass substrate at room temperatures by RF and DC magnetron sputtering and then the optical and electrical properties of the films were investigated to enhance opto-electrical performance of SnO<sub>2</sub> single layer films. As deposited SnO<sub>2</sub> films show the optical transmittance of 81.8% in the visible wavelength region and a resistivity of  $1.2 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ , while AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> films show a lower resistivity of  $5.8 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  and an optical transmittance of 77.1% in this study. Since AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> films show the higher figure of merit than that of the SnO<sub>2</sub> single layer films, it is supposed that the AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> films can assure high opto-electrical performance for use as a transparent conducting oxide in various display applications.

(Received December 22, 2016; Revised December 28, 2016; Accepted January 20, 2017)

**Key words** : AZO, Ni, SnO<sub>2</sub>, Magnetron sputtering, Figure of merit.

## 1. 서 론

소량의 Al 또는 Ga이 첨가된 ZnO(AZO, GZO)등의 투명전극용 산화물 박막(Transparent Conductive Oxide; TCO) 소재는 전기광학적으로 높은 가시광 투과도와 낮은 전기저항을 동시에 갖기 때문에 다양한 디스플레이 제품과 태양전지 등의 투명전극 소재로 널리 활용되고 있다[1]. 이러한 TCO소재 중에서, SnO<sub>2</sub> 박막은 미량의 Sn(5-10 at %)이 첨가된 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ITO) 보다 높은 가격경쟁력과 우수한 화학안정성[2]이 보고되어 다양한 연구가 진행되고 있으나, 실온에서 증착된 SnO<sub>2</sub> 박막은 다양한 표시소자(Flexible display)의 전극으로 사용하기에는 비교적 높은 전기저항과 낮은 가시광 투과도를 보이기 때문에 진공조건[3] 또는 질소분위기 열처리기술[4]이 보고되었다. 그러나 열에 취약한 고분자 기판을 SnO<sub>2</sub> 증착에 사

용할 경우에는 열처리 온도에 제한을 받기 때문에 실온에서도 높은 가시광 투과율과 낮은 면 저항(Sheet resistance) 확보가 가능한 SnO<sub>2</sub>/metal[5], SnO<sub>2</sub>/metal/ SnO<sub>2</sub> 박막[6, 7] 등의 적층공정 기술이 최근 개발되었다.

본 연구에서는 앞서 보고된 Ni 층간금속층을 이용한 GZO/Ni/GZO 적층박막 [8]의 개선된 전기적, 광학적 특성을 기존 SnO<sub>2</sub> 박막의 전기광학적 효율(Figure of merit) 개선에 적용하기 위해, RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 적층박막을 증착하였다. 증착 후 전기비저항 측정기와 자외선-가시광선 분광기(UV-Vis. Spectrophotometer), 원자간력현미경(Atomic force microscope, AFM)을 이용하여 가시광영역의 광 투과도와 전기적 특성에 미치는 영향을 SnO<sub>2</sub>단층박막의 결과와 비교, 분석하였다.

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

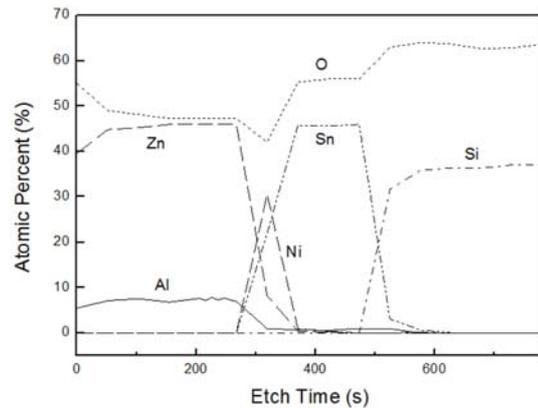
**Table 1.** Experimental condition of SnO<sub>2</sub> and AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> thin film deposition

Base pressure (Torr)		7.5 × 10 <sup>-7</sup>
Deposition pressure (Torr)		1.0 × 10 <sup>-3</sup>
SnO <sub>2</sub> , AZO	RF Power (W/cm <sup>2</sup> )	2.5
Ni	DC Power (W/cm <sup>2</sup> )	2.0
Ar gas flow rate (sccm)		AZO : 25      SnO <sub>2</sub> , Ni : 10
Thickness (nm) SnO <sub>2</sub> , AZO/Ni/SnO <sub>2</sub>		100, 50 / 2 / 50
Deposition rate (nm/min) AZO/Ni/SnO <sub>2</sub>		3.0 / 6.0 / 4.4

## 2. 실험방법

본 연구에서는 각각 직경이 3 Inch로 동일한 금속 산화물 AZO(99.95% purity, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO, 5:95 at %), SnO<sub>2</sub>(순도: 99.95%) 타겟과 증착금속용 Ni(순도: 99.99%) 타겟이 장착된 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여, 두께 100 nm의 SnO<sub>2</sub> 박막과 AZO 50 nm / Ni 2 nm / SnO<sub>2</sub> 50 nm 적층박막을 유리기판(Corning 1797, 20×20 mm<sup>2</sup>)에 증착하였다. 기판은 이소프로판올, 증류수의 순서로 5분간 초음파 세척을 실시하고 질소가스로 건조하였으며, 증착 후 박막의 두께와 증착율은 단차측정기(Dektak-150, Veeco)로 측정하였다. Table 1에 자세한 증착조건을 나타내었다.

증착 후, AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 박막의 적층구조는 X-ray photoelectron spectrometer(XPS, ESCALAB 250, VG Scientific)를 이용하여 분석하였으며, 결정 구조는 X선 회절분석기(X-ray diffraction, Cu-k $\alpha$ ,  $\lambda$ =0.154 nm, X'pert pro MRD, philips, KBSI 대구센터)로 분석하였다. 적층구조에 따른 가시광 투과도(300-900 nm) 변화는 자외선-가시광선 분광기(Cary 100 Cone, Varian, 기초과학지원연구원, KBSI 대구센터)로 측정하였고, 박막의 표면형상 및 Root mean square(RMS) 거칠기는 원자간력현미경(XE-100, Park system)으로 분석하였다. 박막의 전하밀도, 이동도 등의 전기적 특성은 Van der pauw 법을 적용한 Hall효과 측정기(HMS-3000, Ecopia)로 측정하였으며, SnO<sub>2</sub> 박막과 AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 적층박막의 전기광학적 완성도(Opto-electrical performance)는 Figure of merit[9] 수치로 비교하였다.

**Fig. 1.** XPS depth profile of AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> tri-layer films.

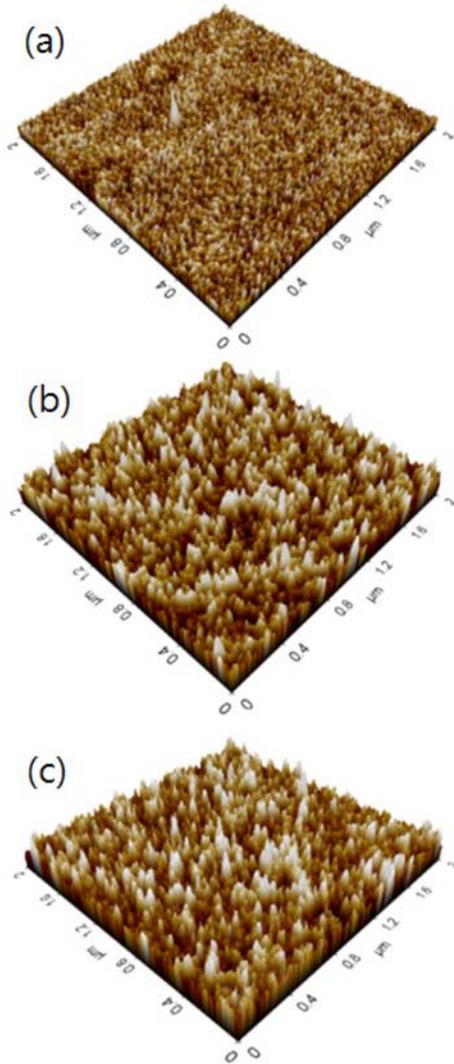
## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 적층박막의 깊이방향(Depth profile) 조성을 XPS분석 결과로 나타내었다. 상부 AZO박막과 하부 SnO<sub>2</sub>박막의 두께는 동일하게 50 nm로 증착 되었으나, AZO와 SnO<sub>2</sub> 박막의 식각을 차이로 인하여 Etch time의 차이를 보이고 있으며, 증착과정에서 증착 Ni 박막의 약한 확산이 발생하였음을 알 수 있었다.

투명전극용 박막의 거친 표면은 전하이동도 감소에 따른 전기비저항의 증가와 광 흡수를 증가에 따른 가시광 투과도의 감소원인이 되므로 표면거칠기는 투명전극 활용에 중요한 요소이다. Fig. 2에 원자간력현미경으로 측정된 박막의 표면형상을 나타내었다. 유리기판과 SnO<sub>2</sub> 박막의 RMS 거칠기는 각각 0.5, 3.0 nm이었으며, AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 박막의 RMS 거칠기는 2.5 nm로서, SnO<sub>2</sub> 박막보다 평탄한 거칠기가 측정되었다. 이는 J. Park의 ITO/Ni/ITO[10] 박막의

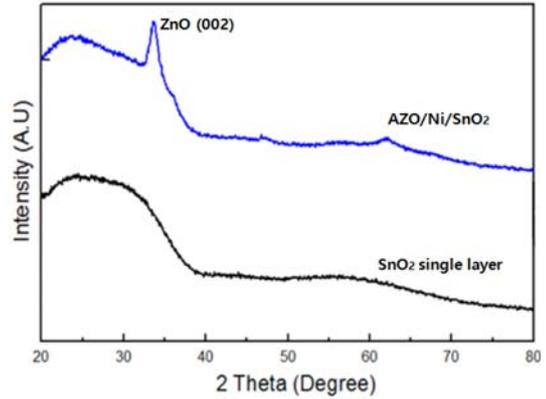
**Table 2.** The electrical properties of SnO<sub>2</sub> and AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> thin films

	Carrier density (cm <sup>-3</sup> )	Mobility (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	Resistivity (Ω cm)
SnO <sub>2</sub>	$1.7 \times 10^{20}$	2.3	$1.2 \times 10^{-2}$
AZO/Ni/SnO <sub>2</sub>	$1.1 \times 10^{20}$	9.7	$5.8 \times 10^{-3}$

**Fig. 2.** AFM images and surface RMS roughness of the films. (a)Glass substrate: 0.5 nm, (b) SnO<sub>2</sub>: 3.0 nm, (c) AZO/Ni/SnO<sub>2</sub>: 2.5 nm.

표면물성과 유사한 결과로서 Ni 층간박막 증착 중, 하부 SnO<sub>2</sub> 박막의 표면결함이 감소되어 상부 AZO 박막의 평탄화가 이루어진 것으로 사료된다.

Fig. 3에 SnO<sub>2</sub> 박막과 AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 박막의 X선 회절패턴을 나타내었다. SnO<sub>2</sub> 박막은 전형적인 비정

**Fig. 3.** XRD diffraction pattern of SnO<sub>2</sub> and AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> thin films.

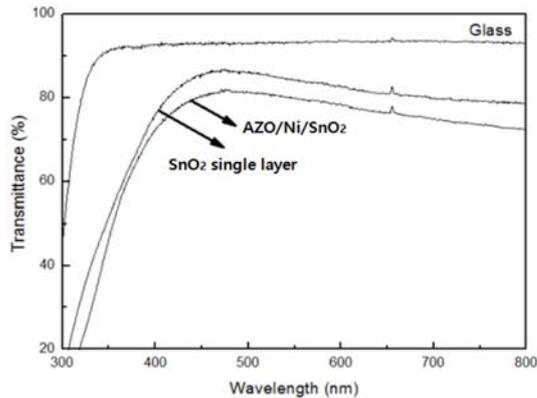
질(Amorphous) 박막의 X선 회절패턴을 보였으나, AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 박막에서 ZnO(002) 회절피크가 검출되어 실온조건에서도 상부 AZO 박막의 결정화가 일부 진행되었음을 알 수 있었다. Table 2에 SnO<sub>2</sub> 박막과 AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 박막의 전기적 특성을 나타내었다. AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 박막이 결정화와 층간 Ni 금속층 삽입에 따른 표면평탄도 향상으로 인하여, SnO<sub>2</sub> 박막보다 높은 이동도( $9.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )와 낮은 비저항( $5.8 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \text{ cm}$ )을 보임으로서 AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 적층구조가 SnO<sub>2</sub> 단층박막의 전기전도도 개선에 유효함을 알 수 있었다.

Fig. 4에 유리기판, SnO<sub>2</sub>, AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 박막의 가시광 투과도를 나타내었다. 유리기판을 포함한 SnO<sub>2</sub>와 AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 박막의 평균 가시광 투과도는 81.8%와 77.1%로 측정되었으며, 두께 2 nm의 Ni 층간금속층이 AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 박막의 가시광 투과도 감소에 미치는 영향은 크지 않은 것으로 분석되었다.

Table 3에 SnO<sub>2</sub> 박막과 AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 박막의 Figure of merit(FOM) 수치 변화를 나타내었다. FOM 수치는 투명전도성(TCO) 소재의 전기적, 광학적 물성을 비교할 수 있는 척도로서, 가시광 투과도와 전기전도도는 서로 반비례 관계를 가지며 관계식은 다음과 같다[9].

**Table 3.** Figure of merit of SnO<sub>2</sub> and AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> thin films

	Sheet resistance ( $\Omega/\square$ )	Transmittance (%)	Figure of merit ( $\Omega^{-1}$ )
SnO <sub>2</sub>	1,250	81.8	$1.07 \times 10^{-4}$
AZO/Ni/SnO <sub>2</sub>	583	77.1	$1.26 \times 10^{-4}$

**Fig. 4.** Visible transmittance of SnO<sub>2</sub> and AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> thin films.

$$\text{Figure of merit} = T^{10} / R_{sh}$$

위 관계식에서 T는 평균 가시광 투과도 이며  $R_{sh}$ 는 박막의 면 저항을 의미한다. 본 연구에서 SnO<sub>2</sub> 단층박막의 FOM 수치는  $1.07 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ , AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 적층박막은 SnO<sub>2</sub> 박막 보다 높은  $1.26 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 의 수치를 보였다. Ni 박막이 중간에 삽입된 AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 박막이 상대적으로 높은 광학적, 전기적 완성도(FOM)를 보임으로써, 실온조건에서도 마그네트론 스퍼터링 증착을 통하여 SnO<sub>2</sub> 박막의 전기 광학적 특성을 개선할 수 있는 효과적인 박막구조임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이

용하여 실온에서 증착한 SnO<sub>2</sub> 단층과 AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 적층박막의 전기적, 광학적 물성변화를 고찰하였다.

두께 2 nm의 Ni 층간박막을 적용한 AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 적층박막에서 SnO<sub>2</sub> 단층박막보다 평탄한 표면 거칠기가 측정되었으며, 전기적 특성 분석에서도 SnO<sub>2</sub> 박막보다 개선된  $5.8 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 의 낮은 비저항을 보였다. 실온조건에서 증착 된 AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 적층박막이 SnO<sub>2</sub> 단층박막보다 우수한 전기적, 광학적 완성도를 보임으로써, 경량성과 유연성을 갖는 디스플레이의 투명전극으로 AZO/Ni/SnO<sub>2</sub> 박막이 유용함을 알 수 있었다.

#### References

1. X. Wang and Y. Zhan : Mater. Lett., **188** (2017) 257.
2. J. Um, B. Roh, S. Kim and S.E. Kim : Mater. Sci. Semicond. Process. **16** (2013) 1679.
3. Y. H. Song, H. J. Moon and D. Kim : J. Korean. Soc. Heat Treat., **29** (2016) 163.
4. C.H. Huang, D.Y. Chen and C.Y. Hsu : Ceram. Inter., **38** (2012) 1057.
5. J. Wang, X. Zhou, L. Lu, D. Li, P. Mohanty and Y. Wang : Surf. Coat. Technol., **236** (2013) 224.
6. S. Yu, W. Zhang, L. Li, D. Xu, H. Dong and Y. Jin : Thin Solid Films, **552** (2014) 150.
7. L. Liu, S. Ma, H. Wu, B. Zhu, H. Yang, J. Tang and X. Zhao : Mater. Lett., **149** (2015) 43.
8. S. Heo, J. Jeon, T. Gong, H. Moon, S. Kim, B. Cha, J. Kim, U. Jung, S. Park and D. Kim : Ceram. Inter., **41** (2015) 9668.
9. G. Haacke : J. Appl. Phys., **47** (1976) 4086.
10. J. H. Park, J. H. Chae and D. Kim : J. Alloys Comp., **478** (2009) 330.