

전자빔 조사 및 Ag 완충층에 의한 ZnO/Ag 박막의 구조적 · 광학적 · 전기적 특성 개선 효과

최진영¹, 엄태영¹, 박운제¹, 최수현¹, 김대현², 조운주², 김대일^{1,a}

¹ 울산대학교 첨단소재공학부

² (주)풍산홀딩스 기술연구소

The Effect of Electron Beam Irradiation and Ag Buffer Layer on the Structural, Optical, and Electrical Properties of ZnO/Ag Thin Films

Jin-Young Choi¹, Tae-Young Eom¹, Yun-Je Park¹, Su-Hyun Choi¹, Dae-Hyun Kim², Yun-Ju Cho², and Daeil Kim^{1,a}

¹ School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

² Poongsan Holdings, Changwon 51544, Korea

(Received January 18, 2018; Revised January 27, 2018; Accepted January 31, 2018)

Abstract: In this work, in order to effectively improve the electrical conductivity and visible light transmittance of ZnO thin films, ZnO single layer and ZnO/Ag bi-layer films were deposited on glass substrates by radio frequency and direct current magnetron sputtering, and then, the effects of an Ag buffer layer and electron beam irradiation on the electrical and optical properties of the films were investigated. The observed results indicate that ZnO 100 nm / Ag 7 nm films show higher opto-electrical performance than the ZnO single layer film. In addition, electron beam irradiation also effectively enhanced the visible transmittance and electrical conductivity of the ZnO/Ag bi-layer films.

Keywords: ZnO, Ag, Electron irradiation, X-ray diffraction, Figure of merit

1. 서론

높은 가시광 투과율과 낮은 비저항을 동시에 갖는 투명전극용 금속산화물(transparent conductive oxide, TCO) 박막은 대면적의 표시소자(display device) 및 태양전지의 핵심재료로 활용되고 있다. 종래의 In₂O₃에 미량의 Sn이 첨가된 ITO (Sn doped In₂O₃) 박막은 높은

가시광 투과도(>80%)와 낮은 면저항(>100 Ω/□)을 갖기 때문에 대표적인 TCO 소재로 알려져 있으나, 희귀한 인듐(In)의 가격 상승으로 인하여, 원천재료 확보가 용이한 ZnO에 미량의 Ga 또는 Al이 포함된, GZO (Ga doped ZnO)와 AZO (Al doped ZnO) 박막이 ITO 박막의 대체 전극재로 개발되고 있다 [1,2]. 앞서 보고된 연구 결과와 같이 AZO 박막은 경제성과 높은 가시광 투과율(>80%), 면저항(>1,000 Ω/□) 특성을 동시에 갖고 있으나, 일반적으로 실온 증착된 AZO 박막은 표시소자용으로는 다소 높은 전기비저항(>1×10⁻² Ωcm)을 갖기 때문에 Au [3] 또는 Mo [4] 등의 금속 중간층을 활용한 Oxide-Metal-Oxide 삼층박막(OMO tri-layer film)에 대한 연구가 진행되고 있다. 최근 Y. Kim [3]

a. Corresponding author; dkim84@ulsan.ac.kr

Copyright ©2018 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

과 J. Park [5]은 선행 OMO 박막의 전기광학적 물성 연구를 통하여 증착 중 기판가열 또는 증착 후 가스분위기 열처리 없이도 적정 두께의 층간 금속층을 이용한 전기광학적 특성 개선효과를 발표하였다. 이는 금속산화물 박막의 산소 빈자리(oxygen vacancy) 결함이 기본적인 전기전도의 역할을 수행하고 추가로 층간 금속층의 자유전자들이 전하밀도를 증가시키기 때문이다 [3]. 이러한 투명전극 소재의 적층화와 더불어 효과적인 박막증착 기술로 마그네트론 스퍼터 증착 후 전자빔 표면개질기술이 보고되었다 [6]. 특히 radio frequency (RF) 마그네트론 스퍼터 증착은 이상적인 TCO 타겟의 조성 확보와 대면적 증착이 용이하기 때문에 생산현장의 양산기술로 활용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 ZnO 박막의 전기전도도와 가시광 투과도를 효과적으로 개선하기 위하여 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 ZnO/Ag 적층박막을 증착하고 Ag 완충막 두께 변화 및 증착 후 전자빔 표면개질에 따른 ZnO/Ag 박막의 전기광학적 특성 변화를 고찰하여 새로운 ITO 대체제로서의 가능성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

스퍼터 증착 이전, 챔버의 진공도를 6.0×10^{-7} Torr로 배기한 후에, Ar 가스 주입량을 10 sccm으로 유지하며, 유리기판(Corning 1797, 30×30 mm²)에 ZnO 단층박막과 ZnO/Ag 적층박막을 1.0×10^{-3} Torr 조건에서 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 증착하였다. 유리기판은 이소프로필 알코올, 증류수 순서로 10분 동안 초음파세척기로 세정한 후에 질소가스로 건조하였다. 선행연구를 통하여 기판에 열 변형이 발생하지 않는 전자빔 범위(<500 eV)와 최소 가시광 투과율 50%를 상회하는 조건으로 Ag 완충층의 두께(≤ 10 nm)를 선정하고 증착실험을 실시하였다.

표 1에 본 연구의 증착 및 전자빔 조사 조건을 나타내었다. 증착 후 저압 전자빔 표면조사는 유도결합플라즈마(inductive coupled plasma, ICP) 전자빔 소스를 이용하였으며, 그림 1에 증착 및 전자빔 조사 장치의 구성도를 나타내었다.

증착 이전의 유리기판과 ZnO 및 ZnO/Ag 박막의 평균 가시광 투과율(400~800 nm)은 자외선-가시광 분광기(UV-Visible spectrophotometer, Cary 5000, VARIAN)로 측정하였으며 유리기판의 평균 가시광 투과율은 90%였다. 박막의 결정화는 X선-회절분석기(Cu- α , $\lambda =$

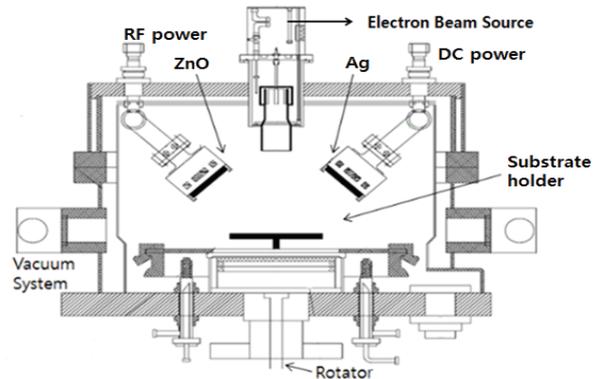


Fig. 1. An experimental system for the RF and DC magnetron sputtering with electron beam irradiation source.

Table 1. Experimental conditions for ZnO/Ag bi-layer thin films.

Classification	Unit	Value
ZnO sputtering power	W/cm ²	RF, 2.5
Ag sputtering power	W/cm ²	DC, 2.0
Ar gas flow rate	sccm	10
Substrate temperature	°C	Room temperature
Film thickness	nm	ZnO : 100
		Ag : 5, 7, 10
Deposition rate	nm/min	ZnO 3.3, Ag 25.5
Electron beam source power	W	RF, 150
Electron beam energy	eV	150, 300, 450

0.154 nm, X'pert pro MRD, philips, 한국기초과학지원연구원, KBSI 대구센터)로 측정하였으며, 박막의 두께 및 증착률은 표면조도측정기(Dektak-150, Varian)로 분석하였다. Ag 완충층 두께 및 전자빔 조사에 따른 전기적 특성(전하밀도, 이동도, 비저항) 변화는 반데르 포 방법(Van der Pauw method)을 적용한 Hall Effect 측정기(HMS-3000, Ecopia)로 측정하였고, 박막의 표면 root mean square (RMS) 거칠기는 원자간력현미경(atomic force microscope, XE-100 Park System)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에 ZnO 단층박막과 ZnO/Ag 적층박막의 X선 회절패턴을 나타내었다. 실온에서 증착된 ZnO 박막과 ZnO/Ag 박막에서 ZnO (002)과 ZnO (103) 회절

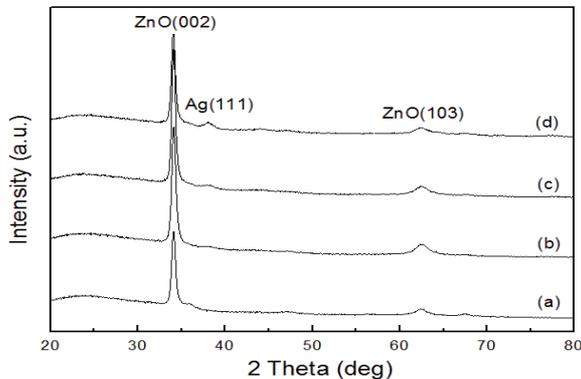


Fig. 2. XRD pattern of ZnO single layer and ZnO/Ag bi-layer films. (a) ZnO 100 nm, (b) ZnO 100 nm / Ag 5 nm, (c) ZnO 100 nm / Ag 7 nm, and (d) ZnO 100 nm / Ag 10 nm films.

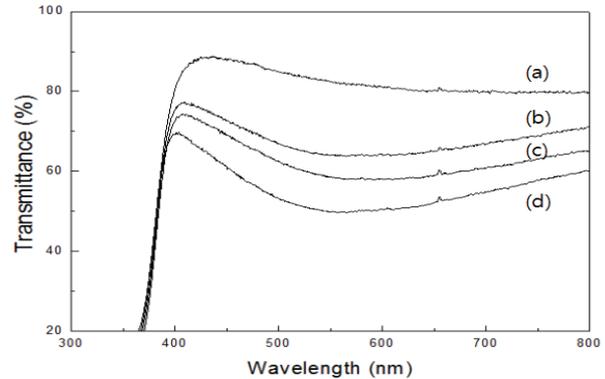


Fig. 3. The optical transmittance of ZnO single layer and ZnO/Ag bi-layer films. (a) ZnO 100 nm, (b) ZnO 100 nm / Ag 5 nm, (c) ZnO 100 nm / Ag 7 nm, and (d) ZnO 100 nm / Ag 10 nm films.

Table 2. Electrical properties of ZnO and ZnO/Ag thin films.

Film thickness	Carrier density (cm ⁻³)	Mobility (cm ² V ⁻¹ S ⁻¹)	Resistivity (Ωcm)
ZnO 100 nm	3.04×10 ¹²	5.08	4.0×10 ⁵
ZnO/Ag 5 nm	3.24×10 ¹²	5.88	3.2×10 ⁵
ZnO/Ag 7 nm	5.62×10 ²¹	8.70	1.3×10 ⁻⁴
ZnO/Ag 10 nm	1.46×10 ²²	8.92	4.8×10 ⁻⁵

피크가 검출되었으며, ZnO/Ag 10 nm 박막에서는 Ag (111) 회절피크도 검출되어 10 nm 두께의 Ag 박막의 성장확이 진행되었고 결정질로 성장함을 알 수 있었다. 본 연구의 Ag 완충층의 단층성장확은 선행 보고된 S. Kim의 TiO₂/Ag/TiO₂ 박막의 구조적 특성 연구 결과와 유사함을 보였다 [7].

표 2에 Ag 완충층 두께에 따른 ZnO 및 ZnO/Ag 박막의 전기적 특성변화를 나타내었다. 두께 5 nm의 Ag 완충층은 ZnO 100 nm 박막의 전기전도도에 큰 영향을 미치지 않았지만, 전반적으로 Ag 완충층의 두께와 박막의 비저항은 반비례하였으며, ZnO/Ag 10 nm 박막이 증가된 전하밀도(1.46×10²² cm⁻³)와 이동도(8.92 cm²V⁻¹S⁻¹)로 인하여 최저 비저항(4.8×10⁻⁵ Ω cm)을 보였다. 이는 앞서 보고된 Y. Song [8]의 ZTO 100 nm / Ag 15 nm 박막 증착 후, 측정된 비저항(4.6×10⁻⁴ Ωcm)보다 우수한 결과로서 열에 취약한 폴리머 기판을 이용한 유연한 투명전극 제조에 활용도가 제고될 것으로 기대된다.

그림 3에 ZnO 및 ZnO/Ag 박막의 가시광 투과율을 나타내었다. ZnO 박막의 평균 가시광 투과율은

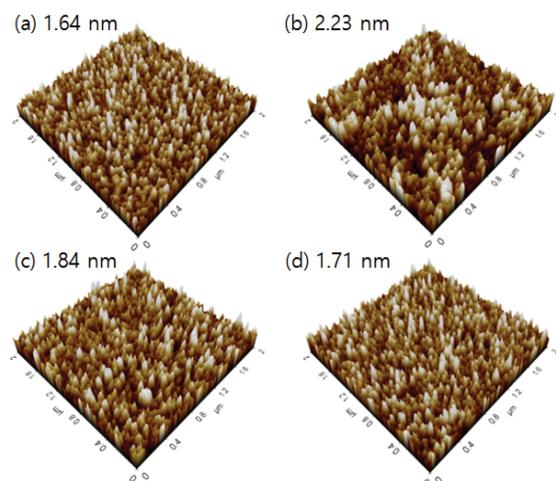


Fig. 4. Surface RMS roughness of ZnO single layer and ZnO/Ag bi-layer films. (a) ZnO 100 nm, (b) ZnO 100 nm / Ag 5 nm, (c) ZnO 100 nm / Ag 7 nm, and (d) ZnO 100 nm / Ag 10 nm.

83.2%, ZnO/Ag 5 nm 박막의 평균 가시광 투과율은 67.4%로 감소함을 보였다. 이는 Ag 완충층의 두께가 증가할수록 ZnO/Ag 박막의 가시광 흡수율이 증가하여 ZnO/Ag 박막의 가시광 투과율이 감소된 것으로 사료된다.

그림 4에 원자간력현미경을 이용하여 측정된 박막의 표면형상과 RMS 거칠기를 나타내었다. ZnO 박막의 거칠기는 1.64 nm 그리고 ZnO/Ag 5 nm 박막의 거칠기는 2.23 nm로 증가하였으나, Ag 완충층의 두께가 증가할수록 거칠기는 1.71 nm로 감소함을 보였다. 이는 하부 Ag 완충층 두께 증가(10 nm)에 따른 단층성

Table 3. Figure of merit (FOM) of ZnO and ZnO/Ag thin films.

Film thickness	Sheet resistance [Ω/\square]	Optical transmittance [%]	FOM [Ω^{-1}]
ZnO 100 nm	4.04×10^{10}	83.2	3.9×10^{-12}
ZnO/Ag 5 nm	3.12×10^8	67.4	6.2×10^{-11}
ZnO/Ag 7 nm	12.1	62.4	7.4×10^{-4}
ZnO/Ag 10 nm	4.3	54.7	5.4×10^{-4}

막화로 인하여 상부 ZnO 박막의 평탄화가 진행되어 표면 거칠기가 감소된 것으로 사료된다.

표 3에 Ag 완충층의 두께에 따른 ZnO/Ag 적층박막의 figure of merit (FOM)을 나타내었다. FOM [9] 수치는 투명전극의 전기광학적 완성도를 비교할 수 있는 수치로서, 일반적으로 투명전극재의 가시광 투과도와 전기전도도는 반비례 관계를 갖기 때문에 가시광 투과도와 전기전도도의 선택적 제어가 필요하며 관계식은 다음과 같다.

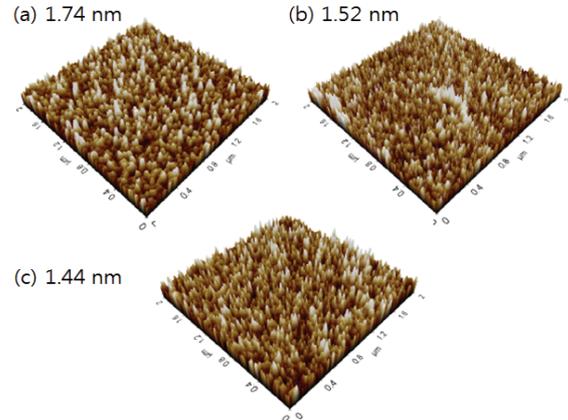
$$\text{Figure of merit (FOM)} = T^{10}/R_{sh} \quad (1)$$

식 (1)에서 T는 평균 가시광 투과도, R_{sh} 는 면저항을 의미한다. 표 3과 같이 FOM 수치를 비교한 결과, ZnO 100 nm / Ag 10 nm 박막에서 최저 면저항($4.3 \Omega/\square$)이 측정되었으나, ZnO 100 nm / Ag 7 nm 박막이 높은 가시광 투과도를 보임으로써 상대적으로 우수한 전기광학적 완성도($7.4 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$)를 가짐을 알 수 있었다.

최근 S. Kim은 전자빔 조사에 따른 GZO/TiO₂ 적층박막의 결정성 강화로 인한 투명전극 특성 개선 효과를 발표하였다 [10]. 따라서 본 연구에서도 상대적으로 효과적인 ZnO 100 nm / Ag 7 nm 박막에 전자빔을 조사하여 전자빔에너지에 따른 표면 거칠기와 전기광학적 완성도(FOM) 변화를 고찰하였다.

그림 5에 전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 표면형상과 RMS 거칠기를 나타내었다. 전반적으로 표면 거칠기는 감소하였으며, 450 eV 전자빔이 조사된 박막의 표면 평탄화는 전하이동도를 증가시키고 동시에 가시광의 흡수 및 표면 산란은 감소시키기 때문에 투명전극재의 특성에 큰 영향을 미치는 중요한 요소이다 [11,12].

표 4에 전자빔 조사 에너지에 따른 ZnO 100 nm / Ag 7 nm 박막의 면저항과 가시광 투과도를 측정하여 FOM 수치로 나타내었다. 전자빔 조사 에너지가 증가함에 따라서 박막의 면저항은 감소하고 가시광 투과도는 증가하여, 전기광학적 특성 개선효과를 확인할 수 있었

**Fig. 5.** Surface RMS roughness of ZnO 100 nm / Ag 7 nm as a function of electron irradiation energy. (a) 150 eV, (b) 300 eV, and (c) 450 eV.**Table 4.** Figure of merit (FOM) of electron beam irradiated ZnO 100 nm / Ag 7 nm bi-layer films.

Electron beam irradiation energy (eV)	Sheet resistance [Ω/\square]	Optical transmittance [%]	FOM [Ω^{-1}]
As deposition	12.1	62.4	7.4×10^{-4}
150	11.5	63.0	8.5×10^{-4}
300	8.6	64.7	1.4×10^{-3}
450	8.1	65.2	1.7×10^{-3}

으며, 450 eV 조건에서 가장 높은 FOM ($1.7 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$) 수치가 측정되었다.

4. 결론

본 연구에서는 100 nm 두께의 ZnO 단층박막과 두께가 서로 다른 Ag 완충층을 적용한 ZnO/Ag 적층박막을 실온에서 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리기판에 증착하고 Ag 완충층 두께 및 전자빔 조사 에너지에 따른 전기적·광학적 특성 변화를 고찰하였다.

- 1) ZnO 단층박막은 83.2%의 높은 가시광 투과율과 높은 비저항($4.04 \times 10^5 \Omega\text{cm}$)을 보였으나, Ag 완충층 도입 및 두께 증가로 ZnO/Ag 10 nm 박막의 전기비저항은 최저 $4.8 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 로 감소하였다.
- 2) Ag 완충층 두께 증가로 박막의 가시광 투과도는

감소하였으나, 향상된 전기전도도로 인하여 단일 ZnO 박막보다 ZnO/Ag 7 nm 적층박막의 전기광학적 특성이 상대적으로 우수함을 알 수 있었으며, 새로운 투명전극재로서의 활용 가능성 또한 확인하였다.

- 3) 증착 후 전자빔 조사 에너지가 증가함에 따라서 박막의 면저항은 감소하고 평균 가시광 투과도는 증가하여, 추가적인 전기광학적 특성 개선 효과를 확인할 수 있었다.

감사의 글

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

REFERENCES

- [1] Z. Z. You and G. J. Hua, *J. Alloys Compd.*, **530**, 11 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.03.078>]
- [2] J. I. Nomoto, M. Konagai, K. Okada, T. Ito, T. Miyata, and T. Minami, *Thin Solid Films*, **518**, 2937 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.10.134>]
- [3] Y. S. Kim, J. H. Park, and D. Kim, *Vacuum*, **82**, 574 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2007.08.011>]
- [4] H. W. Wu and C. H. Chu, *Mater. Lett.*, **105**, 65 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.04.017>]
- [5] J. H. Park, J. H. Chae, and D. Kim, *J. Alloys Compd.*, **478**, 330 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.065>]
- [6] D. Kim, *Renewable Energy*, **36**, 525 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.06.031>]
- [7] S. Y. Kim, J. H. Jeon, T. K. Gong, S. K. Kim, D. H. Choi, D. I. Son, and D. Kim, *J. Kor. Soc. Heat Treat.*, **28**, 63 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.12656/jksht.2015.28.2.63>]
- [8] Y. H. Song, T. Y. Eom, J. Y. Cheon, B. C. Cha, D. H. Choi, D. I. Son, and D. Kim, *J. Korean. Soc. Heat Treat.*, **30**, 113 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.12656/jksht.2017.30.3.113>]
- [9] G. Haacke, *J. Appl. Phys.*, **47**, 4086 (1976). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.323240>]
- [10] S. H. Kim, S. K. Kim, S. Y. Kim, S. B. Heo, D. H. Choi, D. I. Son, and D. Kim, *J. Korean. Soc. Heat Treat.*, **26**, 288 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.12656/jksht.2013.26.6.288>]
- [11] J. H. Jeon, T. K. Gong, S. K. Kim, S. H. Kim, S. Y. Kim, D. H. Choi, D. I. Son, and D. Kim, *J. Alloy. Compd.*, **639**, 1 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.123>]
- [12] D. Kim, *Ceram. Int.*, **40**, 1457 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.029>]