

스퍼터링 증착법을 이용한 ZnO/Al/ZnO 구조의 유연투명전극 연구

방금혁 · 최두호[†]

동의대학교 신소재공학부

Aluminum based ZnO/Al/ZnO flexible Transparent Electrodes Fabricated by Magnetron sputtering

GeumHyuck Bang and Dooho Choi[†]

School of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University, 176 Eomgwangro, Busan 47340, Korea

(Received June 13, 2018; Corrected June 25, 2018; Accepted June 27, 2018)

초 록: 차세대 유연 광전소자 적용을 위한 금속-산화물 샌드위치 구조인 ZnO/Al/ZnO 박막의 유연투명전극 기초연구를 수행하였다. 모든 증착은 유연성을 가지는 PET 기판 상에서 이루어졌으며, 상·하부 ZnO층의 두께가 광 투과도에 미치는 영향을 확인하기 위하여 Al 층의 두께는 모두 8 nm로 고정시킨 채 상부 ZnO 층의 두께는 5-70 nm, 하부 ZnO 층의 두께는 2.5-20 nm까지 변화를 주었다. 가시광선영역(380 nm-770 nm) 파장대를 가지는 광원의 투과도에 대하여 측정된 결과, 상부 ZnO 층의 두께가 30 nm이며 하부 ZnO 층의 경우 2.5 nm 일 때 가장 높은 투과도를 보였다. 400 nm 파장기준 투과도 62%, 면저항 19 Ω/□, 그리고 곡률반경 5 mm 조건에서의 휨 테스트 후 면저항과 투과도의 변화가 발생하지 않는 ZnO/Al/ZnO 유연투명전극 결과를 보고한다.

Abstract: In this study, the feasibility of ZnO/Al/ZnO flexible transparent electrodes for future flexible optoelectronic devices was investigated. All depositions were performed on PET substrates. The thicknesses of the top and bottom ZnO layers were 5-70 nm and 2.5-20 nm, respectively. The highest visible light transmittance was recorded when the thicknesses of the top and bottom ZnO layers 30 nm and 2.5 nm, respectively. 62% optical transmittance (at the wavelength of 400 nm) and sheet resistance of 19 Ω/□ were measured. After repetitive bending test at a curvature radius of 5 mm, the transmittance and sheet resistance did not change.

Keywords: Sputtering, Aluminum, ZnO, Thin film, Transparent electrode

1. 서 론

고투과, 저저항 유연투명전극의 개발은 태양전지, 디스플레이, 전기변색 소자 등 미래 플렉서블 광전소자 적용을 위해서 반드시 필요한 요소이다. Indium Tin Oxide (ITO)는 높은 전기 전도도와 광학적 투명성을 동시에 가져 현재 대부분의 광전소자의 투명전극으로 사용되지만 제한된 매장량으로 인한 고가의 인듐(Indium)이 포함되어 있으며 취성이 강해 플렉서블 광전소자에 적용이 어려운 실정이다.¹⁾ 따라서 고투과, 저저항과 더불어 높은 유연성을 가지는 유연투명전극의 개발이 반드시 필요한 상황이며, 그래핀²⁾, 탄소 나노튜브³⁾, Ag 네트워크⁴⁾ 등 다양한 형태와 물질을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있

다. 최근 금속의 높은 전기전도성과 극박(<10 nm)형태에서의 높은 가시광선 투과도에 주목하여 산화물/금속/산화물(Oxide/Metal/Oxide, OMO) 구조의 유연투명전극 연구 또한 활발하게 진행중이다.^{5,6)}

OMO 구조에서 상하부 산화물 층은 금속의 산화를 방지함과 동시에 입사광의 반사를 최소화시키는 빛반사방지막 역할⁷⁾ (Fig. 1)을 함으로써 투명전극의 광 투과도 특성 향상에 기여한다. OMO 유연투명전극의 면저항과 광 투과도는 트레이드 오프(trade off) 관계를 가지는 데, 이러한 문제점을 해결하기 위해 극박 두께에서 금속박막의 면저항을 최소화하는 것이 필요하다. 금속의 치수(두께, 결정립 크기, 선폭 등)가 감소할수록 면저항이 증가하는 현상은 박막 내 전자의 표면 산란(Surface scattering)^{8,9)} 및

[†]Corresponding author
E-mail: dhchoi@deu.ac.kr

© 2018, The Korean Microelectronics and Packaging Society

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.

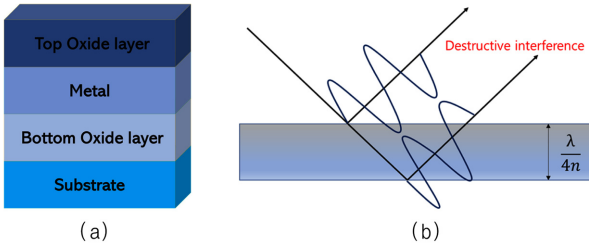


Fig. 1. (a) Schematic structure of Oxide/Metal/Oxide transparent electrode, (b) Illustration of destructive interference in the presence of an anti-reflective coating. Destructive interference takes place when the layer thickness is equal to $(\lambda/4n)$.

결정립계 산란(Grain boundary scattering)¹⁰⁾으로 인해 발생하게 되며, 이러한 이론적인 산란 모델에 따르면 이러한 비저항 크기 효과(resistivity size effect)는 금속의 치수가 전자의 평균자유행로 (Electron mean free path, EMFP)와 유사하거나 그 이하로 줄어들었을 때 확연하게 드러나게 된다. 현재 연구되는 OMO 구조에서 주로 사용되는 금속인 Ag (비저항: $1.6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)과 Cu (비저항: $1.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)는 EMFP가 상온에서 53 nm와 39 nm로 매우 긴 편이기 때문에 치수감소에 따른 비저항 크기 효과가 심각하다. 이에 반해 Al은 벌크 비저항이 $2.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 Ag나 Cu보다 높지만 EMFP가 15 nm로¹¹⁾ Ag와 Cu의 40-60%밖에 되지 않아 현저히 저감된 비저항 크기 효과가 나타날 것으로 예상되어 초박형 OMO 투명전극에 적용 시 우수한 특성을 가질 것으로 기대된다. 본 연구에서는 이러한 Al 초박막의 상하부에 ZnO층을 적용하여 ZnO/Al/ZnO 구조를 형성하였으며, 상하부 산화물층의 두께 변화가 이러한 구조의 투명전극의 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

20 mm × 20 mm PET (Panac Co, Ltd) 기판을 초음파 세척기를 이용하여 Acetone 용액과 IPA (Isopropyl Alcohol) 용액으로 각각 5분간 세척한 후 10분간 열풍건조기로 건조하였다. 챔버 내 기저압력(base pressure)은 2.7×10^{-7} torr 이하로 유지한 후 99.999% 순도의 Ar가스 주입을 통해 증착압력(working pressure)을 1.0×10^{-2} torr로 상승시켜 증착을 실시하였다. 3 inch 크기의 Al (99.999 wt%)과 ZnO (99.999 wt%) 타겟을 이용하였으며, 증착 시 ZnO 타겟에는 AC 50 Watt, Al 타겟에는 DC 200 Watt의 전력을 인가하였다. 두께의 경우 Al은 1200-2400초, ZnO는 3600-7200 초 동안 증착한 시편을 Alpha-step surface profiler (D-100, KLA Tencor)를 이용하여 두께를 측정 후 도출된 증착률 (ZnO: 0.41 \AA/s , Al: 3.11 \AA/s)을 바탕으로 증착 시간을 조절하여 금속 및 산화물 층의 두께를 결정하였다. Fig. 2에서의 모식도에서와 같이 모든 투명전극 제조시 Al 층의 두께는 8 nm로 고정시킨 채 상하부 ZnO 층의 두께를 변화시키면서 OMO구조의 투명전극을 제조하였으며, 모

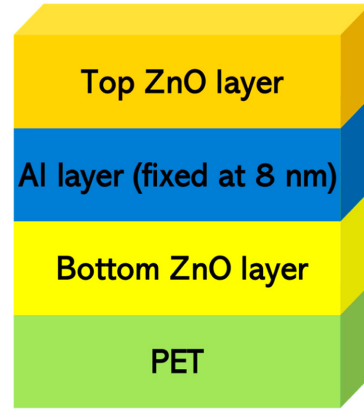


Fig. 2. Structure of PET/ZnO/Al/ZnO transparent electrode on PET substrate, where the thickness of Al was fixed at 8 nm.

든 증착과정에서 기판에 대한 인위적인 가열이나 냉각은 실시되지 않았다.

4점 탐침법(Four point probe)를 이용하여 박막의 면저항(Sheet Resistance)을 측정하였으며, 적외-자외-가시광선 분광계(UV-IR-visible spectrophotometer)를 이용하여 가시광선 파장영역대에서 OMO 투명전극의 광 투과도를 측정하였다. 광투과도 측정 결과를 제시할 때 PET 자체 투과도(약 7%)는 제외하였다. 플렉서블 소자 적용 가능성에 대한 평가를 위해 곡률반경 5 mm의 반복 굽힘 테스트 전후의 면저항 및 투과도를 측정하여 그 차이를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 OMO 구조의 하부 ZnO층의 두께를 10 nm로 고정시킨 채 상부 ZnO층의 두께를 5-80 nm로 변화시킬 때의 광 투과도 측정 결과이다. 상부 ZnO층의 두께 변화에 따라 가시광선 영역의 투과도 특성이 크게 변하였다. 특히, 상부 ZnO층의 두께가 증가할수록 최고투과율에 해당하는 파장이 점점 단파장으로 이동하는 경향을 보였으

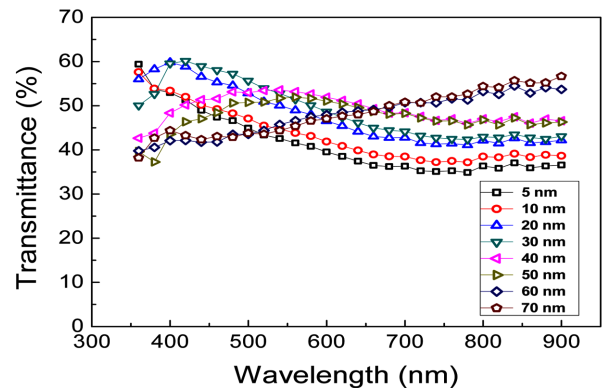


Fig. 3. Optical transmittance of the PET/ZnO/Al/ZnO structures as a function of wavelength, where the thickness of the top ZnO was varied from 5 to 70 nm.

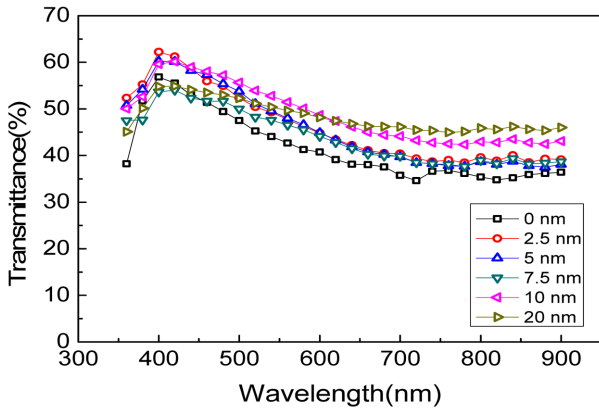


Fig. 4. The change of optical transmittance according to bottom Oxide thickness variation on PET substrate.

며 30 nm 두께일 때 420 nm 파장에서 최대 투과도 60%가 측정되었다. 40 nm 이상의 두께에서는 피크점이 다시 장파장쪽으로 이동하였다.

Fig. 4는 상부 ZnO층의 두께를 최대투과도를 보이는 30 nm로 고정킨 채, 하부 ZnO층 두께의 변화에 따른 광투과도 측정 결과이다. 전체적으로 하부 ZnO층의 두께 변화는 상부 ZnO층의 두께변화에 비해 제한된 영향을 미치는 것으로 확인되었으며, 하부 ZnO층의 두께가 2.5 nm 일 때 420 nm 파장 기준 최대투과도 62%가 측정되었다. 하부 ZnO층이 존재할 때 더 높은 투과도가 측정된 이유는 하부-ZnO/Al 계면에서 반사된 빛과 Al/상부-ZnO 계면에서 반사된 빛이 서로 간섭을 일으키는 결과로 판단된다.

Fig. 5는 PET 기판 상에 (1) Al 박막만 증착시킨 경우 (PET/Al), (2) Al 하부에 2.5 nm의 ZnO를 증착시킨 경우 (PET/ZnO/Al), (3) Al 상부에 30 nm의 ZnO를 증착시킨 경우 (PET/Al/ZnO), (4) Al 하부에 2.5 nm의 ZnO, 상부에 30 nm의 ZnO를 증착시킨 경우 (PET/ZnO/Al/ZnO)에 대한 투과도 결과를 비교하였다. PET/Al의 경우와 PET/ZnO/Al의 경우는 모두 단파장영역으로 갈수록 투과도가 증가하는 경향을 보였으며, 최대투과도는 PET/Al과 PET/ZnO/Al의 경우 각각 49%와 43%(360 nm 파장 기준)로 측정되었다. PET/ZnO/Al 구조에서는 PET/Al 구조와 상이한 반사계면에 의한 상쇄간섭 증가로 인해 투과도가 감소하였다. 이와 반대로 PET/Al/ZnO 구조에서는 최고 투과도가 57% (400 nm 파장 기준)로 증가되었으며, Al 박막의 상하부에 ZnO가 존재하는 PET/ZnO/Al/ZnO 구조에서 가장 높은 최고투과도인 62% (400 nm 기준)가 측정되었다. 본 결과에서 확연하게 드러나듯이 Al 기반 OMO 유연투명전극의 투과도 향상을 극대화하기 위해서는 상하부 ZnO의 빛반사 방지막의 역할이 중요하며 특히 그림에서와 같이 상부 ZnO 역할이 특히 중요하다 할 수 있다.

투과도와 더불어 투명전극의 또 다른 중요한 지표인 면저항은 금속박막이 증착될 때 기판의 종류와 상태 및 증착 조건에 따라 크게 변하게 된다. 본 연구에 사용된 하부 ZnO는 앞서 논의한 것처럼 투과도를 극대화시키고 부

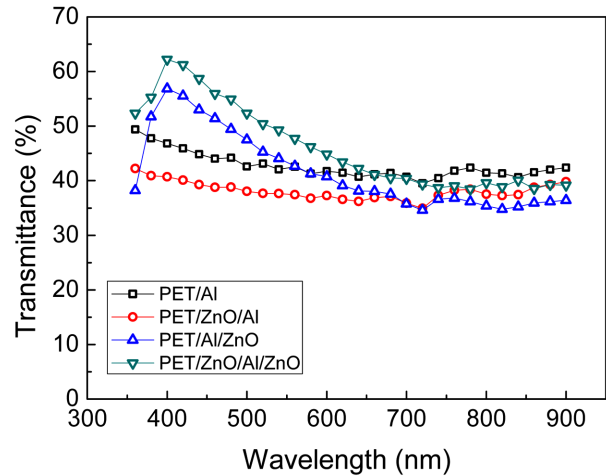


Fig. 5. Optical transmittance for the structures of (1) PET/Al, (2) PET/ZnO/Al, (3) PET/Al/ZnO and (4) PET/ZnO/Al/ZnO. The thickness of Al layer is fixed at 8 nm, while the thicknesses of the top and bottom ZnO layers are 30 nm and 2.5 nm, respectively.

식방지막의 역할을 할 뿐만 아니라 Al 박막이 증착될 때 미세구조 형성에 관여하여 면저항을 낮출 수 있는 기관으로서의 기능이 요구된다. 이러한 특성을 확인하기 위하여 PET 기판 상에 Al이 증착된 PET/Al 구조와 ZnO 표면 위에 Al이 증착된 PET/ZnO/Al 구조에서 측정된 Al 박막의 면저항 값을 비교한 결과, 전자의 구조에서의 면저항이 $42 \Omega/\square$ 인 데 반해 후자의 구조에서는 $19 \Omega/\square$ 의 면저항이 측정되었다. 이러한 현저한 비저항의 감소는 Al, Cu, Ag 등 녹는 점이 낮은 물질이 박막 증착 초기에 주로 보이는 Volmer-weber성장¹²⁾이 억제되어 8 nm의 극박 두께에서도 섬(island) 형태의 구조가 최소화되었기 때문이라고 할 수 있다. 즉, 하부 ZnO가 Al 박막의 젖음성을 개선하였으며, 앞서 언급한 빛반사방지막 및 산화방지막의 기능과 더불어 PET/ZnO/Al/ZnO 투명전극의 면저항을 저감하는 데 있어 필수적인 역할을 하는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 PET/ZnO/Al/ZnO 구조의 투명전극을 곡률반경 5 mm까지 굽힌 상태에서 촬영한 사진이다. 수십 차례 반복된 굽힘 테스트 후에 측정된 면저항과 투과도값의 변

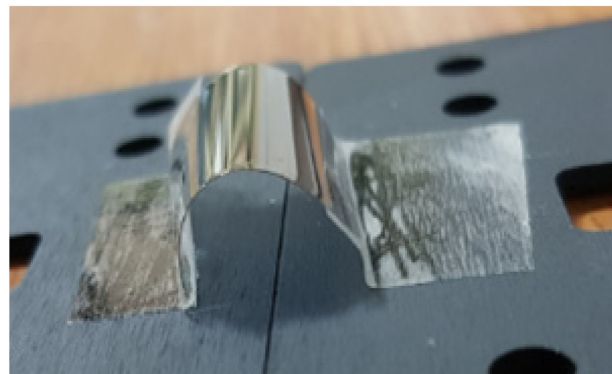


Fig. 6. Picture of the bending test for PET/ZnO/Al/ZnO transparent electrode. The bending radius was maintained at 5 mm.

화가 없는 것으로 확인되었으며, 이는 본 연구에서의 OMO 투명전극 구조가 플렉서블 광전소자의 적합함을 보여준다. 향후 Al의 젖음성 극대화 및 다양한 증착 파라미터 변경 등을 통하여 Al의 면저항을 최소화하고 산화물층의 최적화 및 물질 변경 연구를 통하여 투과도를 증가시키는 연구를 수행할 계획이다.

4. 결 론

플렉서블 광전소자에 적용하기 위한 PET/ZnO/Al/ZnO 구조의 투명전극에 대한 연구를 수행하였다. 상부 ZnO층의 두께 변화는 가시광선의 투과도에 큰 영향을 미쳤으며 30 nm 두께일 때 최고 투과율이 측정되었다. 하부 ZnO층의 두께 변화는 상대적으로 투과도에 미치는 영향이 작았지만 2.5 nm일 때 가장 높은 투과도가 측정이 되었으며, 이러한 상하부 ZnO층 조건에서 최고 투과도 62%를 기록하였다. 하부 ZnO층의 경우 PET 기판과 비교할 때 Al 박막의 젖음성을 개선하여 동일한 8 nm의 Al 증착 조건에서 54.7%의 면저항 감소를 일으켰다. 곡률반경 5 mm의 조건에서 반복 굽힘 테스트를 실시한 후에도 투과도와 면저항의 변화가 발견되지 않았다. 향후 Al의 젖음성을 극대화하고 최적의 증착 파라미터를 도출하여 극박 두께의 Al 기반 OMO 투명전극의 미래 플렉서블 광전소자 적용이 기대된다.

감사의 글

이 연구는 교육부 한국연구재단(이공) 과제(NRF-2016R1D1A1B03931866) 지원으로 수행되었습니다.

References

1. Y. W. Gwon, and B. J. Kim, "Mechanical and Electrical Failure of ITO Film with Different Shape during Twisting Deformation", *J. Microelectron. Packag. Soc.* 24(4), 53 (2017).
2. J. H. Lee, P. Lee, H. M. Lee, D. J. Lee, S. S. Lee, and S. H. Ko, "Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel", *Nanoscale*, 4, 6408 (2012).
3. J. Wu, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans, "Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes", *Appl. Phys. Lett.*, 92, 263302 (2008).
4. D. S. Hecht, D. Thomas, L. Hu, C. Ladous, T. Lam, Y. B. Park, G. Irvin, P. Drzaic, "Carbon-nanotube film on plastic as transparent electrode for resistive touch screens", *Journal of the SID*, 17(11), 941 (2009).
5. J. H. Yun, "Transparent Ultrathin Oxygen-Doped Silver Electrodes for Flexible Organic Solar Cells", *Adv. Funct. Mater.*, 1606641, 1 (2017).
6. G. Zhao, W. Wang, T.-S. Bae, S.-G. Lee, C. W. Mun, S. H. Lee, H. Yu, G.-H. Lee, M. K. Song, and J. H. Yun, "Stable ultrathin partially oxidized copper film electrode for highly efficient flexible solar cells", *Nature communications*, 6, 8830 (2015).
7. J. G. Jang, Y. G. Lim, and Y. W. Hwang, "Antireflection layer Coating on the Epitaxial Base Si Solar Cell", *Proc. International Microelectronics And Packaging Society Conference*, 26, 141 (2003).
8. K. Fuchs, "The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals", *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 34, 100 (1938).
9. E. H. Sondheimer, "The mean free path of electrons in metals", *Advances in Physics*, 1(1), 1 (1952).
10. A. F. Mayadas, and M. Shatzkes, "Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces", *Phys. Rev.*, B1, 1382 (1970).
11. D. Gall, "Electron mean free path in elemental metals", *Journal of Applied Physics*, 119(8), 085101 (2016).
12. J. A. Floro, S. J. Hearne, J. A. Hunter, P. Kotula, E. Chason, S. C. Seel, and C. V. Thompson, "The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer-Weber thin films", *Journal of Applied Physics*, 89, 4886 (2001).
13. J. A. Floro, S. J. Hearne, J. A. Hunter, P. Kotula, E. Chason, S. C. Seel, and C. V. Thompson, "The dynamic competition between stress generation and relaxation mechanisms during coalescence of Volmer-Weber thin films", *Journal of Applied Physics*, 89, 4886 (2001).
14. D. Choi, and K. Barmak, "On the potential of tungsten as next-generation semiconductor interconnects", *Electronic Materials Letters*, 13, 449 (2017).
15. W. Zhang, S. H. Brongersma, O. Richard, B. Brijs, R. Palmans, L. Froyen, and K. Maex, "Influence of the electron mean free path on the resistivity of thin metal films", *Microelectronic Engineering*, 76, 146 (2004).
16. Y. Lantsov, R. Palmans, and K. Maex, "New plating bath for electroless copper deposition on sputtered barrier layers", *Microelectronic Engineering*, 50, 441 (2000).
17. W. Zhang, S. H. Brongersma, T. Clarysse, V. Terzieva, E. Rosseel, W. Vandervorst, and K. Maex, "Surface and grain boundary scattering studied in beveled polycrystalline thin copper films", *Journal of Vacuum Science & Technology*, B22, 1830 (2004).
18. C. Zhang, D. Zhao, D. Gu, H. S. Kim, T. Ling, Y. K. R. Wu, and L. J. Guo, "An ultrathin, smooth, and low-loss Al-doped Ag film and its application as a transparent electrode in organic photovoltaics", *Adv. Mater.*, 26, 5696 (2014).