

PDMS 굴절 조정층이 Mn-Doped SnO₂ (MTO)/Ag/MTO/PDMS/MTO 투명한전극의 특성에 미치는 영향

조영수, 장건익^a

충북대학교 재료공학과

Effect of PDMS Index Matching Layer on Characteristics of Mn-Doped SnO₂ (MTO)/Ag/MTO/PDMS/MTO Transparent Electrode

Young-Su Jo and Gun-Eik Jang^a

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea

(Received July 26, 2018; Revised August 15, 2018; Accepted August 17, 2018)

Abstract: We fabricated highly flexible Mn-doped SnO₂ (MTO)/Ag/MTO/polydimethylsiloxane (PDMS)/MTO multilayer transparent conducting films. To reduce refractive-index mismatching of the MTO/Ag/MTO/polyethylene terephthalate (PET), index-matching layers were inserted between the oxide-metal-oxide-structured films and the PET substrate. The PDMS layer was deposited by spin-coating after adjusting the mixing ratio of PDMS and hexane. We investigated the effects of the index-matching layer on the color and reflectance differences with different PDMS dilution ratios. As the dilution ratio increased from 1:100 to 1:130, the color difference increased slightly, while the reflectance difference decreased from 0.62 to 0.32. The MTO/Ag/MTO/PDMS/MTO film showed a transmittance of 87.18~87.68% at 550 nm. The highest value of the Haacke figure of merit was $47.54 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ for the dilution ratio of 1:130.

Keywords: Sputtering, OMO structure, Index-matching layer, IML, PDMS, Color difference, Reflectance difference

1. 서론

투명 전도성 산화물(transparent conductive oxide)은 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 비저항을 갖고 넓은 밴드 갭으로 인해 가시광선 영역에서 높은 투과율을 갖는 물질이다. 가장 널리 사용되고 있는 투명 전극으로는 ITO(indium tin oxide)가 있다. 하지만 높은 전기 전도도를 확보하기 위해서는 약 300°C 이상에서의 도핑 공정이 필요하며, 특히 취성으로 인해 유연 기판에 증착하는 데 한계를 보이고 있다 [1]. 따라서 유연기판 적용

을 위한 다양한 ITO 대체 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [2].

많은 연구들 중에 산화물/금속/산화물 다층 구조(Oxide/Metal/Oxide multi-layer structure, OMO 다층 구조)를 갖는 투명 전극이 있다 [3,4]. OMO 다층막은 고굴절률을 갖는 산화물층 사이에 저굴절률을 갖는 금속층을 삽입한 형태의 구조를 갖는다.

산화물로는 주로 SnO₂, TiO₂, ZnO 등의 n-type 반도체가 사용된다. 그중에서 SnO₂는 내마모성으로 인해 에칭하기 어렵다는 단점이 있으나 가격이 저렴하고 내화화학성이 우수하여 스퍼터링 방식에 의한 상온 증착이 가능하며, 3.5 eV 이상의 밴드 갭으로 인해 가시광선 영역에서 높은 투과율을 갖는 장점을 지니고 있다 [5]. 그러나 산화물은 대개 산소 공공에 의해서만 전도가 일어나기 때문에, 전도성을 부여하기 위해 SnO₂에 망간

a. Corresponding author; gejang@chungbuk.ac.kr

을 첨가한 Mn-doped SnO₂ (MTO)를 사용하고 있다.

OMO 구조 다층막을 전극으로 사용하기 위해서는 식각 공정을 통해 전극 패턴을 형성시켜야 한다. 하지만 식각이 된 부분과 식각이 되지 않은 부분에서의 굴절률 차에 의해 반사된 빛의 위상차가 발생하고, 그로 인해 전극의 패턴이 눈에 보이게 되는 패턴 시인성 문제가 발생한다. 따라서 굴절률 차이를 보상하여 시인성을 개선하기 위해서는 기판과 전극층 사이에 굴절률 조정층(index-matching layer, IM층)이 필요하다 [6,7].

본 연구에서는 OMO 다층막의 anti-reflection (AR 효과)을 증진시키기 위해, 굴절률 조정층을 저굴절/고굴절의 구조가 되도록 설계하였다 [8,9]. 특히 다양한 플렉서블 디바이스에 사용되도록 OMO 다층막의 유연성을 향상시키기 위해 IM층의 저굴절 물질로 고분자 물질인 PDMS (polydimethylsiloxane)를 선정하였다. 또한, 광학설계프로그램인 EMP (essential macleod program) 통해 사전에 PDMS의 최적 두께를 100 nm 두께로 결정하였으며, 두께 조절을 위해 핵산으로 희석하여 스프인 코팅하였다.

하지만 현재까지 OMO 다층막 구조에서 PDMS 증착을 위한 공정변수 연구가 전무한 상태이다. 본 연구에서는 MTO/Ag/MTO/PDMS/MTO 다층막에서 PDMS와 핵산과의 희석 비율이 다층 투명 전도막의 전기적·광학적 특성에 미치는 영향을 체계적으로 조사·분석하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 50 μm의 PET 기판(2×2 cm) 위에 MTO를 RF 마그네트론 스퍼터링으로 증착하고, 그 위에 PDMS를 스프인코팅으로 증착한 후, MTO/Ag/MTO 다층막을 RF/DC 마그네트론 스퍼터링으로 증착하였다. 그림 1은 PDMS/MTO층과 MTO/Ag/MTO/PDMS/MTO 다층막의 모식도이다. MTO 막은 Mn (4.04 wt%)-SnO₂ 타깃을 사용하여 작업 압력 3.3×10⁻³ Torr, 분위기 가스 Ar 35 sccm, O₂ 1 sccm을 주입하여 증착하였다. Ag 막은 순도 99.99%, Ag 타깃을 사용하여 작업 압력 3.0×10⁻³ Torr, 분위기 가스 Ar 35 sccm을 주입하여 증착하였다. PDMS 막은 n-Hexane (>95%)에 silicone elastomer와 curing agent (Sylgard 184, Dow corning)를 10:1의 질량비로 혼합한 용액을 스프인코팅 한 후, 건조기를 사용하여 110°C에서 1시간 동안 경화를 통해 제조하였다. 5중막의 투과율과 반사율, 색차는 UV-VIS

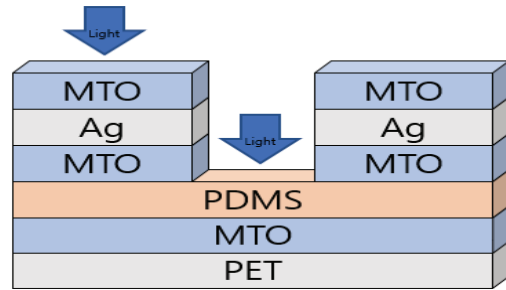


Fig. 1. A schematic diagram illustrating the structure of MTO/Ag/MTO/PDMS/MTO multi-layer film.

분광 광도계를 통해 측정하였고 표면 거칠기는 AFM, 면저항은 4-point probe를 통해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

OMO 구조의 다층막 반사율차, 색차를 줄여 시인성을 개선하고 IM층의 저굴절층으로 고분자 물질인 PDMS를 사용하여 유연성을 확보하고자 하였다. 사전 EMP 시뮬레이션을 통해 OMO 구조 다층막에서의 MTO의 두께를 40 nm, Ag의 두께를 13 nm, IM층의 MTO 두께를 10 nm로 고정하였고, PDMS:Hexane의 희석 비율을 1:100~130으로 변화시켰을 때의 특성을 분석하였다.

그림 2는 PDMS의 희석 비율에 따른 5중막의 색차와 반사율차를 나타낸 도표이다. PDMS/MTO층에서의 반사율을 R₁, 색상을 b*₁, MTO/Ag/MTO/PDMS/MTO 다층막의 반사율을 R₂, 색상을 b*₂라 하고, 반사율차(ΔR = R₂-R₁)와 색차(Δb* = b*₂-b*₁)를 계산하였다. PDMS의 희석 비율이 증가할수록 색차 값이 0.15, 0.17, 0.28, 0.31로 증가하고, 반사율차가 -0.62%, -0.35%, -0.25%, -0.32%로 감소하는 경향을 보였다. 희석비율이 증가할수록 PDMS가 증착되는 두께가 감소하게 되고, 이로 인해 AR 효과를 최대로 낼 수 있는 최적 두께에 도달하였다 [10]. 그러나 PDMS가 최적 두께인 100 nm보다 너무 얇게 증착될 경우, 색차 값이 커지게 되어 필름의 색이 황색으로 변하는 현상이 일어나기에 두께 조절이 상당히 중요하다.

그림 3은 5중막의 투과율 값으로 가시광선 영역에서 PDMS의 희석 비율이 1:100, 110, 120, 130일 때의 투과율 측정 결과이다, 투과율은 87.18, 87.31, 87.22, 87.62%를 각각 나타내었다. 희석 비율이 1:130일 때 가장 높은 투과율인 87.62%를 보였고, 그 이하의 비율

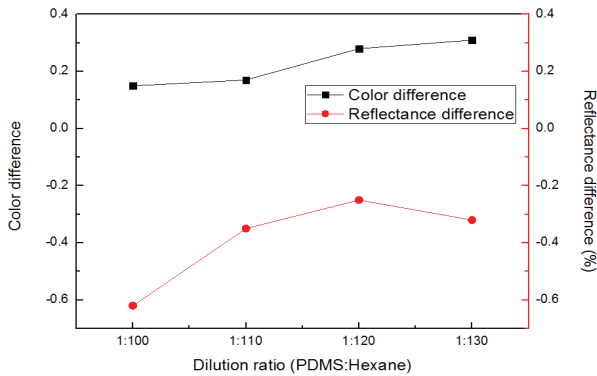


Fig. 2. Color difference and reflectance difference spectra of MTO/Ag/MTO/PDMS (1:100~130)/MTO multi-layer films as a function of dilution ratio.

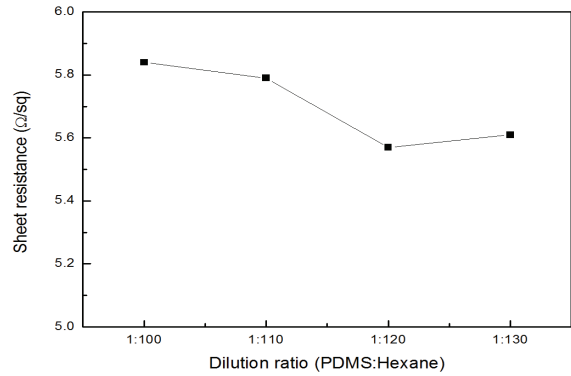


Fig. 4. Sheet resistance difference spectra of MTO/Ag/MTO/PDMS (1:100~130)/MTO multi-layer films as a function of dilution ratio.

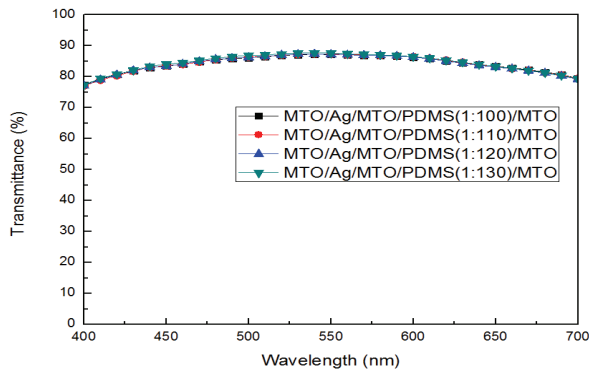


Fig. 3. Transmittance spectra of MTO/Ag/MTO/PDMS (1:100~130)/MTO multi-layer films with different dilution ratio between PDMS and hexane.

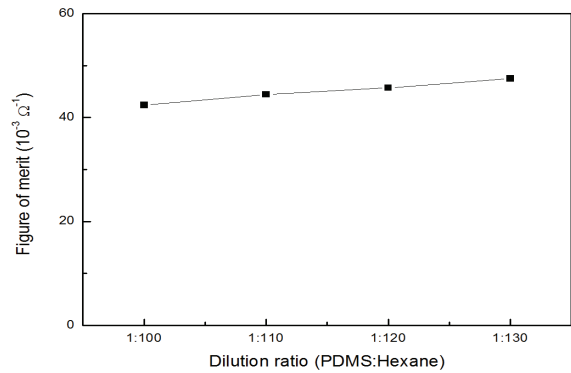


Fig. 5. Figure of merit of MTO/Ag/MTO/PDMS (1:100~130)/MTO multi-layer films different dilution ratio between PDMS and hexane.

에서는 투과율이 약간 감소하는 경향을 보였으나 전체적으로 87% 이상의 상당히 높은 투과율을 나타내었다. 이는 희석 비율이 증가함에 따라 AR 효과에 의해 반사율이 감소하여 투과율이 상승한 것으로 사료된다. 또한, 희석 비율이 증가할수록 고분자 물질들이 덜 뭉치게 되어 표면이 매끄러운 형태로 증착이 되고, 그로 인해 빛의 산란이 덜 일어났을 것으로 사료된다.

그림 4는 5중막의 면저항 값이다. 병렬 구조의 저항을 갖기 때문에 면저항은 Ag 막의 두께에 의해 결정된다. Ag의 두께가 13 nm로 고정되었기에 희석 비율에 무관하게 면저항은 각각 5.84, 5.79, 5.57, 5.61 Ω/sq로 거의 일정하였다.

그림 5는 PDMS의 희석 비율에 따른 5중막의 figure of merit (FOM)를 나타낸 그래프이다. FOM은 투명 전극의 성능 지수를 나타내는 값으로, Haacke's figure

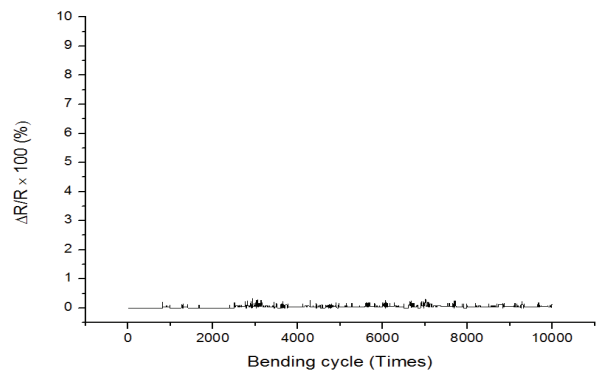


Fig. 6. Variations in resistance of MTO/Ag/MTO/PDMS (1:130)/MTO multi-layer film versus bending cycles.

of merit가 주로 사용되며 [11], $\phi = T^{10}/R_{sh}$ 의 식으로 구할 수 있다. ϕ 는 성능 지수, T는 투과율, R_{sh} 는 면저항을 나타낸다. PDMS의 희석 비율에 따른 5중막의 성

능 지수는 42.43, 44.46, 45.74, $47.54 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 로 희석 비율이 1:130일 때 가장 높은 성능 지수를 보였다. 이는 IM층이 삽입되지 않은 MTO (40 nm)/Ag (10 nm)/MTO (40 nm) 다층막의 FOM 값인 $36.6 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 보다 상당히 높은 수치를 나타낸다 [12].

그림 6은 희석 비율 1:130으로 PDMS를 증착한 MTO/Ag/MTO/PDMS/MTO 다층막의 굽힘 테스트 결과이다. 굽힘 반경을 5 mm로 하고 outer bending을 10,000번 시행하였다. 저항의 최대 변화율은 0.24%로 상당히 우수한 굽힘 특성을 보였다. 이는 PDMS가 굽힘 시 OMO 다층막에 걸리는 외력에 의해 크랙이 가거나 PET 기판과 분리되는 현상을 줄여 굽힘에 대한 내구성을 크게 향상시킨 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 RF/DC 마그네트론 스퍼터링과 스피ن 코팅을 이용하여 MTO/Ag/MTO/PDMS/MTO 다층막 구조의 투명 전극을 제작하였고 PDMS의 희석 비율을 변화시키며 색차, 반사율 차, 투과율, 면저항을 측정하고 성능 지수를 평가하였다.

색차는 PDMS의 희석 비율이 증가함에 따라 소폭 증가하지만 낮은 값을 나타내었으며, 반사율 차는 희석 비율이 1:100인 경우를 제외하고는 0.5 이하의 낮은 값을 나타내었다. 희석 비율이 증가할수록 증착되는 PDMS 막의 두께가 감소하게 되고, 1:130의 희석 비율에서 최적 두께로 증착된 것으로 사료된다. 최적 희석 비율 1:130으로 PDMS를 증착한 5중막은 550 nm 파장대의 가시광선 영역에서 87.62%의 높은 투과율과 $5.61 \Omega/\text{sq}$ 의 면저항으로 인해 $47.54 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 로 가장 높은 성능 지수를 나타내었다. 뿐만 아니라 굽힘 반경 5 mm에서의 굽힘 테스트를 진행하였을 때, 저항 변화율이 최대 0.24%로 굽힘 특성이 좋아졌다는 사실을 확인하였다.

이러한 특성들로부터 IM층을 통해 OMO 다층막의 높은 투과율을 유지한 채, 색차와 반사율 차를 줄여 패턴 시인성이 개선되어 보다 다양한 플렉서블 디바이스에 적용될 가능성이 높을 것으로 예상된다.

REFERENCES

- [1] K. Alzoubi, M. M. Hamasha, S. Lu, and B. Sammakia, *J. Disp. Technol.*, **7**, 593 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1109/JDT.2011.2151830>]
- [2] H. J. Moon, T. K. Gong, D. Kim, D. H. Choi, and D. I. Son, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **17**, 18 (2016). [DOI: <http://doi.org/10.4313/TEEM.2016.17.1.18>]
- [3] J. H. Kim, H. K. Lee, J. Y. Na, S. K. Kim, Y. Z. Yoo, and T. Y. Seong, *Ceram. Int.*, **41**, 8059 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.03.002>]
- [4] C. Guillén and J. Herrero, *Thin Solid Films*, **520**, 1 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.06.091>]
- [5] Z. M. Jarzebski and J. P. Morton, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 333C (1976). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2132647>]
- [6] J. G. Kim, S. M. Yoon, and G. E. Jang, *J. Ceram. Process. Res.*, **17**, 80 (2016).
- [7] J. G. Kim and G. E. Jang, *J. Ceram. Process. Res.*, **17**, 103 (2016).
- [8] D. Chen, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **68**, 313 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(00\)00365-2](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(00)00365-2)]
- [9] C. H. Hong, J. H. Shin, B. K. Ju, K. H. Kim, N. M. Park, B. S. Kim, and W. S. Cheong, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**, 7756 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7814>]
- [10] A. L. Thangawng, R. S. Ruoff, M. A. Swartz, and M. R. Glucksberg, *Biomed. Microdevices*, **9**, 587 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10544-007-9070-6>]
- [11] G. Haacke, *J. Appl. Phys.*, **47**, 4086 (1976). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.323240>]
- [12] S. M. Yoon, J. W. Choi, and G. E. Jang, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **17**, 7218 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.14753>]