



ZnO/Ti/ZnO 박막의 결정성 및 전기광학적 완성도 개선 연구

장진규^{a,†}, 김유성^{b,†}, 이연학^a, 최진영^{a,b}, 이인식^b, 김대욱^b, 차병철^b, 공영민^a, 김대일^{a,*}

^a울산대학교 첨단소재공학부, ^b한국생산기술연구원 울산본부 첨단정형공정그룹

Enhancements of Crystallization and Opto-Electrical performance of ZnO/Ti/ZnO Thin Films

Jin-Kyu Jang^{a,†}, Yu-Sung Kim^{b,†}, Yeon-Hak Lee^a, Jin-Young Choi^{a,b}, In-Sik Lee^b, Dae-Wook Kim^b, Byung-Chul Cha^b, Young-Min Kong^a, Daeil Kim^{a,*}

^aSchool of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44776, Republic of Korea

^bAdvanced Forming Processes R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan 44413, Republic of Korea

(Received 22 February, 2023 ; revised 12 March, 2023 ; accepted 23 March, 2023)

Abstract

Transparent ZnO (100 nm thick) and ZnO/Ti/ZnO (ZTZ) films were prepared with radio frequency (RF) and direct current (DC) magnetron sputtering on the glass substrate at room temperature. During the ZTZ film deposition, the thickness of the Ti interlayer was varied, such as 6, 9, 12, and 15 nm, while the thickness of ZnO films was kept at 50 nm to investigate the effect of the Ti interlayer on the crystallization and opto-electrical performance of the films.

From the XRD pattern, it is concluded that the 9 nm thick Ti interlayer showed some characteristic peaks of Ti (200) and (220), and the grain size of the ZnO (002) enlarged from 13.32 to 15.28 nm as Ti interlayer thickness increased. In an opto-electrical performance observation, ZnO single-layer films show a figure of merit of $1.4 \times 10^{-11} \Omega^{-1}$, while ZTZ films with a 9 nm-thick Ti interlayer show a higher figure of merit of $2.0 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$.

Keywords : ZnO; Ti; XRD; AFM; Figure of merit.

1. 서 론

종래의 산화인듐(In_2O_3) 박막을 비롯하여 다양한 표시소자(display devices)에 적용되는 투명전극용 금속산화물(transparent and conducting oxide; TCO) 박막은 높은 가시광 투광율($\geq 80\%$)과 비교적 낮은 비저항($\sim 1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$) 특성을 갖고 있다[1]. 최근 급속한 표시소자 산업의 발전과 수요 증가에 따른 산화인듐(In_2O_3)의 희귀로 인하여 미량의 갈륨(Ga)이 첨가된 Zinc

Oxide(GZO) 금속산화물이 In_2O_3 (ITO) 박막의 대체재로 개발되어, 다양한 연구결과가 보고되고 있다[2].

그러나 증착 후 추가적인 열처리 또는 기판온도 제공 없이 실온에서 증착된 단층 GZO 박막을 투명 전극재료로 사용하기에는 비교적 높은 전기비저항($\sim 1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$)을 갖기 때문에 이를 개선하기 위해 증착 후 전자빔 표면처리 공정[3]이 제시되었다. 또한 Zinc Oxide 금속산화물 박막에 실온조건에서 귀금속 층간막을 적용하고 열처리 효과와 유사한 전기적, 광학적 특성을 갖는 TCO/metal/TCO 적층형 박막구조가 보고되었다[3, 4].

*Corresponding Author: Daeil Kim
School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan

TEL: +82-52-712-8066; E-mail: dkim84@ulsan.ac.kr

[†]These authors equally contributed to this work.

Table 1. Experimental conditions of ZnO Single layer and ZnO/Ti/ZnO (ZTZ) thin films.

Parameters		Condition
Base pressure (Torr)		1.5×10^{-6}
Deposition pressure (Torr)		1.0×10^{-3}
ZnO	RF Power (W/cm ²)	4.0
Ti	DC Power (W/cm ²)	2.0
Ar gas flow rate (sccm)		10
Deposition rate (nm/min)		ZnO : 4 , Ti : 2.5
Film thickness (nm)		100,
ZnO Single layer		50/6/50, 50/9/50, 50/12/50, 50/15/50
ZTZ tri-layer		

본 연구에서는 Ti 첨가형 ZnO(ZTO) 단층박막 구조[5]에서 보고된 Ti금속의 전기광학적 특성 개선 효과를 ZnO/Ti/ZnO(ZTZ) 박막에 적용하기 위하여, RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 ZnO박막 과 Ti박막을 연속하여 층별로 증착하고, ZTZ 적층박막의 결정성 및 전기광학적 완성도 (Figure of merit) 변화를 고찰하였다[3,4].

2. 실험방법

본 실험에서는 ZnO (2 Inch, 순도: 99.99%) 타겟과 Ti(2 Inch, 순도: 99.95%) 타겟이 장착된 RF 및 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리기판(2×2 cm², Corning 1737)에 ZnO 단층 박막 과 ZTZ 적층박막을 제작하였다. 유리기판은 이소프로판올과 증류수로 초음파 세척하고 질소로 건조하였으며, Table 1에 스퍼터 증착 조건 및 다양한 박막의 두께를 나타내었다.

사전 연구에서 확보한 증착율을 이용하여 적정 두께의 박막을 증착하고, 단차 측정기 (Dektak-150, Veeco)을 이용하여 두께를 측정

하였고, 두께에 따른 가시광 투과율 변화는 자외선 - 가시광선 분광기(300-900 nm, Cary 100 cone, Varian) 로 분석하였다. 증착 이전의 유리기판 가시광 투과율은 92.0% 이었다. Ti 층간금속 두께에 따른 박막의 결정성 변화는 X선 회절분석기 (X-ray diffractometer, X'pert APD, 한국기초과학지원연구원 KBSI, 대구센터)로 분석하고, Root mean square (RMS) 표면거칠기는 원자간력현미경(Scan area 10×10 μm², XE-100, Park system)으로 측정하였다. 박막의 전기적 특성은 홀-효과 측정기 (HMS-3000, Ecopia)로 분석하였으며, 층간 Ti 박막 적용에 따른 전기광학적 완성도 개선효과는 박막의 Figure of merit 수치로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 ZnO 단층박막과 Ti 층간박막의 두께 (6, 9, 12, 15 nm)가 다른 ZTZ 적층박막의 X선 회절분석 결과로서, 층간 Ti 금속층의 두께 증가에 따른 ZnO 박막과 Ti 중간층의 결정성이 측정

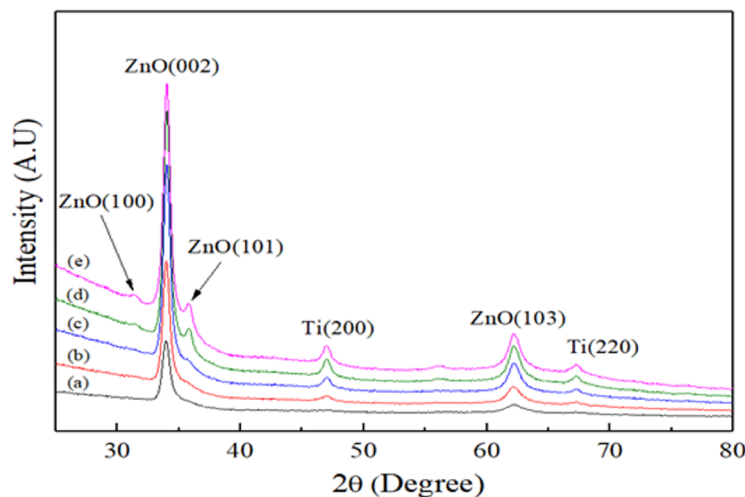


Fig. 1. XRD diffraction pattern of ZnO single layer and ZTZ tri-layer films. (a) ZnO 100 nm, (b) ZnO 50/Ti 6/ZnO 50 nm, (c) ZnO 50/ Ti 9/ ZnO 50 nm, (d) ZnO 50/Ti 12/ZnO 50 nm, (e) ZnO 50/Ti 15/ZnO 50 nm.

Table 2. Comparison of ZnO (002) grain sizes.

Thickness (nm)	2 Theta (Deg.)	FWHM (Deg.)	Grain size (nm)
ZnO (100)	33.95	0.678	12.26
ZTZ (50/6/50)	34.00	0.624	13.32
ZTZ (50/9/50)	34.02	0.598	13.90
ZTZ (50/12/50)	34.03	0.573	14.51
ZTZ (50/15/50)	34.04	0.544	15.28

되었다. 선행연구에서 Y. Park[6]은 ZnO/Au/ZnO 박막의 Au 중간층 결정성 제고 효과는 미약한 것으로 보고하였으나, 본 연구에서는 Ti 층간 박막의 두께가 증가할수록 ZnO (002) 박막의 결정립 크기가 증가되어 층간 Ti 금속층의 결정화 제고 효과를 알 수 있었다. Table 2에 아래의 Scherrer 관계식[7]으로 구한 ZnO (002) 결정립의 크기(D)를 나타내었다.

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

관계식(1)에서 λ 는 X선의 파장 (Cu-K α , 0.154 nm), B는 반치폭 (Full width at half maximum, FWHM), θ 는 Bragg 회절각도를 의미한다.

Fig. 2의 ZTZ 박막의 표면거칠기는 전기전도도와 가시광 투과도에 영향을 미치는 중요한 요소이다. ZnO 단층박막의 거칠기는 3.4 nm, 6 nm 두께의 Ti 중간층을 적용한 박막의 거칠기는 4.1 nm로서 증가하였고, 9 nm 두께의 Ti 중간층을 적용한 박막의 거칠기는 상대적으로 평탄

한 1.8 nm로 감소하였다. 이 결과는 선행 보고된 Y. Kim[8] 의 ITO/Au/ITO 박막의 표면거칠기 변화와 유사한 결과로서 층간 금속의 성막화 효과로 사료되며, Fig. 2(d) 에서 12 nm 두께의 Ti 중간층 조건에서 다시 증가된 거칠기(2.7 nm)는 Table 2와 같이, ZnO 박막의 결정화 제고 효과로 사료된다.

Fig. 3에 ZnO 박막과 ZTZ 박막의 가시광 투과도를 나타내었다. ZnO 박막의 평균 가시광 투과도는 88.3%이고 ZTZ 박막의 평균 가시광 투과도는 Ti 중간층 두께에 따라서 82.3부터 77.8, 최저 52.6%까지 감소하였다. 이러한 가시광 투과도 감소는 층간 금속의 두께 증가에 따른 광 흡수 증가에 기인한 것으로 사료된다. Fig. 2의 표면조도 분

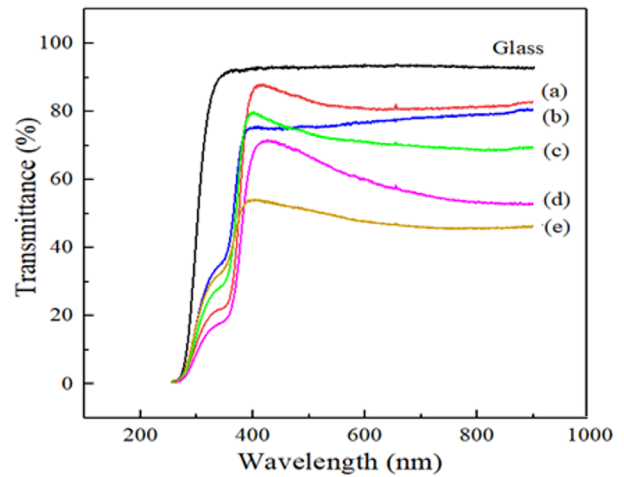


Fig. 3. Visible transmittance of ZnO single layer and ZTZ tri-layer films. (a) ZnO 100 nm, (b) ZnO 50/Ti 6/ZnO 50 nm, (c) ZnO 50/ Ti 9/ZnO 50 nm, (d) ZnO 50/Ti 12/ZnO 50 nm, (e) ZnO 50/Ti 15/ZnO 50 nm.

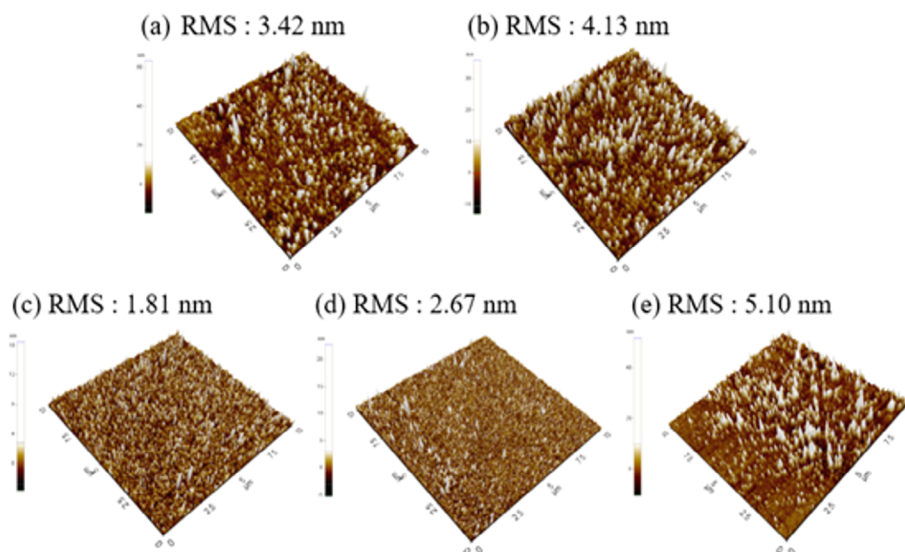


Fig. 2. Surface AFM 3D images and RMS roughness of ZnO single layer and ZTZ tri-layer films. (a) ZnO 100 nm, (b) ZnO 50/Ti 6/ZnO 50 nm, (c) ZnO 50/Ti 9/ZnO 50 nm, (d) ZnO 50/Ti 12/ZnO 50 nm, (e) ZnO 50/Ti 15/ZnO 50 nm.

석에서 중간 금속층의 두께에 따른 거칠기 값이 초기 값에서 감소 후 증가하는 양상을 보였으나, Fig. 3의 가시광 투과도는 Ti 두께에 반비례하며 감소하여 박막의 투과도에 중간 금속층의 두께가 더 민감한 요소임을 알 수 있었다.

Table 3과 4에 ZnO와 ZTZ 박막의 면저항 (Sheet resistance, Rsh), 가시광 투과도(Visible transmittance, T), Figure of merit (FOM)을 나타내었다. FOM 수치는 투명전도성 소재의 전기적, 광학적 완성도를 비교하는 기준으로서, 가시광 투과도와 면저항은 반비례 관계를 가지며 관계식(2)은 아래와 같다.

$$FOM = T^{10}/R_{sh} \quad (2)$$

본 연구에서 ZnO 단층박막의 FOM 수치는 $1.4 \times 10^{-11} \Omega^{-1}$, ZnO 50 nm/Ti 10 nm/ZnO 50 nm 박막은 낮은 표면거칠기와 중간 금속층 도입(전하밀도 증가)에 따른 면저항($3.94 \times 10^3 \Omega/\square$)의 감소로 인하여, ZnO 단층박막 보다 향상된 $2.0 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 의 FOM을 보였다. ZnO 박막보다 9 nm 두께의 Ti 박막이 삽입된 ZTZ 박막이 상대적으로 우수한 전기적, 광학적 완성도를 보임으로써, 적정 두께의 Ti 층간막을 적용한 ZTZ 적층박막이 다양한 표시소자의 특성 제고에 효과적인 구조임을 알 수 있었다.

Fig. 4에 ZnO와 ZTZ 박막의 광학적 밴드-갭과 흡수 계수($\alpha h\nu$)²의 관계를 나타내었다. 광학적 밴드-갭을 구하는데 필요한 박막의 흡수 계수(α)는 아래 관계식으로 나타낼 수 있다[9].

$$\alpha = \ln(1/T)/d \quad (3)$$

관계식(3)에서 T는 평균 가시광 투과도, d는 박막의 두께를 뜻하며, 흡수 계수와 광학적 밴드-갭의 관계는 다음 식과 같다[10].

$$(\alpha h\nu)^2 = h\nu - E_g \quad (4)$$

관계식(4)에서, h는 Planck 상수, ν 는 광자 (Photon)의 진동수, E_g 는 광학적 밴드-갭을 의미한다. Fig. 4에서 ZnO 박막의 광학적 밴드-갭은 3.91 eV, ZTZ 박막의 광학적 밴드-갭은 Ti 층간 박막의 두께에 비례하며 4.02, 4.08, 4.16 eV 까지 증가하였다. Fig. 4의 광학적 밴드 갭 증가는 앞서 보고된 Y. Song의 ZTO/Ag/ZTO 박막의 광학적 밴드 갭 측정 연구[11]와 유사한 결과로서, Table 3과 같이 Ti 층간금속 두께 증가에 따른 박막의 전하밀도 증가 현상으로 사료된다.

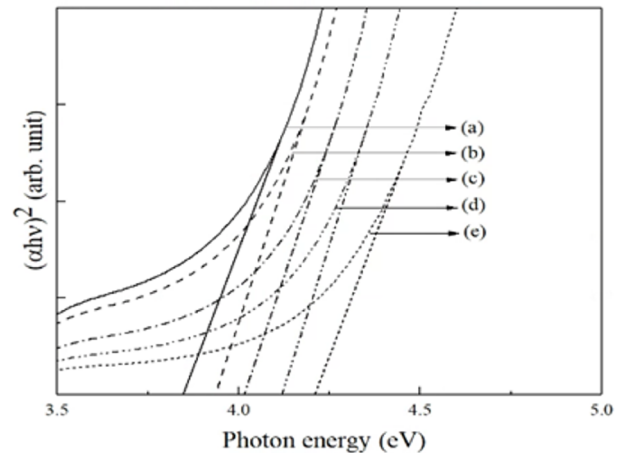


Fig. 4. Optical band gap of ZnO single layer and ZTZ tri-layer films. (a)ZnO 100 nm; 3.847 eV, (b) ZnO 50/Ti 6/ZnO 50 nm; 3.937 eV, (c) ZnO 50/ Ti 9/ZnO 50 nm; 4.016 eV, (d) ZnO 50/Ti 12/ZnO 50 nm; 4.118 eV, (e) ZnO 50/Ti 15/ZnO 50 nm; 4.212 eV.

Table 3. Electrical properties of the ZnO and ZnO/Ti/ZnO (ZTZ) thin films.

Thickness (nm)	Carrier density (cm ⁻³)	Mobility (cm ² /Vs)	Resistivity (Ωcm)
ZnO (100)	7.25×10^{14}	0.043	2.03×10^5
ZTZ (50/6/50)	4.56×10^{19}	0.496	2.76×10^{-1}
ZTZ (50/9/50)	2.02×10^{20}	0.715	4.33×10^{-2}
ZTZ (50/12/50)	6.32×10^{20}	1.023	9.67×10^{-3}
ZTZ (50/15/50)	9.53×10^{20}	1.245	5.27×10^{-3}

Table 4. Figure of merit of the ZnO single layer and ZnO/Ti/ZnO (ZTZ) tri-layer films.

Thickness (nm)	Sheet resistance [Ω/Sq.]	Transmittance [%]	Figure of merit [Ω ⁻¹]
ZnO (100)	2.03×10^{10}	88.3	1.4×10^{-11}
ZTZ (50/6/50)	2.58×10^4	82.3	5.5×10^{-6}
ZTZ (50/9/50)	3.94×10^3	77.8	2.0×10^{-5}
ZTZ (50/12/50)	856	65.9	1.8×10^{-5}
ZTZ (50/15/50)	454	52.6	3.5×10^{-6}

4. 결 론

본 연구에서는 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리 기판에 ZnO 100 nm 박막과 ZnO 50/Ti(6, 9, 12, 15)/ ZnO 50 nm 적층박막을 증착하고, Ti 중간층 두께에 따른 박막의 구조적, 전기적, 광학적 물성 변화를 고찰하였다.

ZnO 50/Ti 9/ ZnO 50 nm 박막에서 Ti 중간층의 성장화가 측정되었고, 중간층의 두께에 비례하여 ZnO 박막의 결정립 크기 또한 증가됨을 알 수 있었다. 9 nm 두께의 Ti 중간층을 채택한 ZTZ 박막이 상대적으로 우수한 전기광학적 완성도 (FOM; $2.0 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$)를 보였으며, 증착 후 열처리 또는 높은 기판온도 조건없이, 실온에서 증착된 ZTZ 적층박막이 투명전극 재료로서 활용성이 높음을 확인하였다.

후 기

본 논문은 한국생산기술연구원 기관주요사업 "IMO대응 LNG선박 극저온 연료탱크 스마트 제조 기술개발(4/6)(JA-23-0003)"의 지원으로 수행한 연구입니다.

References

- [1] M. Yahya, M. R. Fadavieslam, The effects of argon plasma treatment on ITO properties and the performance of OLED devices, *Optical Mater.*, 120 (2021) 111400.
- [2] D. Kim, Improved electrical and optical properties of GZO films with a thin TiO₂ buffer layer deposited by RF magnetron sputtering, *Ceram. Inter.*, 40 (2014) 1457-1460.
- [3] S. H. Choe, S. B. Heo, J. K. Jang, H. J. Kim, J. W. Choi, D. Kim, Effect of electron irradiation on the optical and electrical properties of TIO/Ag/TIO films, *J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng.*, 30 (2021) 410-414.
- [4] S. H. Choe, J. K. Jang, H. J. Kim, J. W. Choi, S. B. Heo, Y. S. Kim, Y. M. Kong, D. Kim, Influence of Ag interlayer thickness on the optical, electrical and mechanical properties of Ti-doped In₂O₃/Ag/Ti-doped In₂O₃ multilayer flexible transparent conductive electrode, *Kor. J. Met. Mater.*, 59 (2021) 545-550.
- [5] W. Zhao, Q. Zhou, X. Zhang, X. Wu, A study on Ti-doped ZnO transparent conducting thin films fabricated by pulsed laser deposition, *Appl. Surf. Sci.*, 305 (2014) 481-486.
- [6] Y. Park, S. Choe, Y. Kim, B. Cha, Y. Gong, D. Kim, Influence of Au interlayer thickness on the opto-electrical properties of ZnO thin films, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 53 (2020) 104-108.
- [7] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Pub. Co., Boston (1978).
- [8] Y. S. Kim, J. H. Park, D. H. Choi, H. S. Jang, D. Kim, ITO/Au/ITO multilayer thin films for transparent conducting electrode applications, *Appl. Surf. Sci.*, 254 (2007) 1524-1527.
- [9] S. Peng, T. Yao, Y. Yang, K. Zhang, J. Jiang, K. Jin, G. Li, Y. Wang, Influences of the RF power ratio on the optical and electrical properties of GZO thin films by DC coupled RF magnetron sputtering at room temperature, *Physica B.*, 503 (2016) 111-116.
- [10] J. Tauc, *Amorphous and liquid semiconductor*, Plenum, New York (1974).
- [11] Y. H. Song, T. Y. Eom, S. B. Heo, D. Kim, Effect of post-deposition rapid thermal annealing on the electrical and optical properties of ZTO/Ag/ZTO tri-layer thin films, *J. Korean. Soc. Heat Treat.*, 30 (2017) 151-155.