

증착 및 열처리 조건에 따른 AZO/Cu/AZO 박막의 전기적 · 광학적 특성 평가

김찬영 · 임하은 · 양가은 · 권숙정 · 강찬희 · 임상철 · 이택영[†]

한밭대학교 신소재공학과, 반도체소재부품장비센터

Effect of Deposition and Heat Treatment Conditions on the Electrical and Optical Properties of AZO/Cu/AZO Thin Film

Chan-Young Kim, Ha-Eun Lim, Gaeun Yang, Sukjeang Kwon, Chan-Hee Kang,
Sang-Chul Lim, and Taek Yeong Lee[†]

Department of Advanced Materials Engineering and Semiconductor Fabrication Center, Hanbat National University,
Daejeon 34158, Republic of Korea

(Received January 25, 2023 : Revised March 3, 2023 : Accepted March 22, 2023)

Abstract AZO/Cu/AZO thin films were deposited on glass by RF magnetron sputtering. The specimens showed the preferred orientation of (0002) AZO and (111) Cu. The Cu crystal sizes increased from about 3.7 nm to about 8.5 nm with increasing Cu thickness, and from about 6.3 nm to about 9.5 nm with increasing heat treatment temperatures. The sizes of AZO crystals were almost independent of the Cu thickness, and increased slightly with heat treatment temperature. The residual stress of AZO after heat treatment also increased compressively from -4.6 GPa to -5.6 GPa with increasing heat treatment temperature. The increase in crystal size resulted from grain growth, and the increase in stress resulted from the decrease in defects that accompanied grain growth, and the thermal stress during cooling from heat treatment temperature to room temperature. From the PL spectra, the decrease in defects during heat treatment resulted in the increased intensity. The electrical resistivities of the 4 nm Cu film were $5.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and about $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ for thicker Cu films. The resistivity decreased as the temperature of heat treatment increased. As the Cu thickness increased, an increase in carrier concentration resulted, as the fraction of AZO/Cu/AZO metal film increased. And the increase in carrier concentration with increasing heat treatment temperature might result from the diffusion of Cu ions into AZO. Transmittance decreased with increasing Cu thicknesses, and reached a maximum near the 500 nm wavelength after being heat treated at 200 °C.

Key words TCO, oxide semiconductor, AZO/Cu/AZO, resistivity, transmittance.

1. 서 론

산화물 반도체는 디스플레이, 광전 소자, LED, 태양전지 등에 사용되는 투명 전도성 전극과 가스 센서 분야 등에서 널리 사용된다.¹⁻⁸⁾ 대표적인 물질로는 주석 산화물 기반의 ITO (indium tin oxide)와 아연 산화물 기반의 AZO

(Al-doped zinc oxide) 등이 있다. ITO의 경우, 우수한 성능과 미세 패터닝 공정이 용이해 디스플레이 등에 널리 사용되고 있다.⁹⁾ 그러나, 높은 가격, 열화 및 화학적 안정성, 그리고 전계와 습기에 의한 신뢰성 문제 등이 제기되고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ ZnO 기반의 AZO는 직접 천이형 에너지 밴드갭을 갖고 있으며, 약 3.37 eV의 넓은 에너지 밴드 갭을 갖고, 높

[†]Corresponding author

E-Mail : tylee@hanbat.ac.kr (T. Y. Lee, Hanbat Nat'l Univ., Semicond. Fab. Center)

© Materials Research Society of Korea, 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.

은 내열 및 내구성 장점을 갖고 있어 광전자 부품과 레이저 기술에서 관심을 받고 있다.^{13,14)} Al을 포함하여 대부분 ZnO에 사용되는 도펀트(dopant)가 n형 반도체를 만드는데 비해, Cu, Ag, Au 등 금속 원소들이 p형 반도체 제조 가능 도펀트 물질로 알려져 있다.¹⁵⁻¹⁸⁾ 그러나, 이론적인 가능성에도 불구하고 p형 반도체는 제한적으로만 만들어진다. Cu의 경우, ZnO의 에너지 밴드 갭에 억셉터 준위와 도우너 준위가 같이 존재하기 때문으로 알려져 있다.¹⁹⁾

투명 전극의 성능 향상을 위해서는 전극의 전기전도도와 투과율이 모두 우수해야 한다.²⁰⁾ 전기전도도를 개선하기 위해 일반적으로 전도성이 우수한 금속 박막 등을 산화물 반도체 사이에 삽입한다.²¹⁾ 금속 박막의 삽입은 전기전도도를 쉽게 향상할 수 있지만, 광학적 성능인 투과율의 감소를 동반하게 된다. 그러므로 투명 전극 성능 향상을 위해서는 삽입되는 금속 박막 자체의 전기전도도가 우수하고, 금속 박막에 의한 투과율 감소를 줄여야 한다. 우수한 전기전도도를 갖는 금속으로는 Ag, Au 등이 있지만,^{22,23)} 경제성을 고려하여 Cu, Ni 등이 주목을 받고 있다.^{24,25)} 전기전도도는 물질 자체의 특성이기도 하지만 삽입되는 금속의 구조와 매우 밀접한 관계를 갖는다. 나노와이어의 경우 와이어와 와이어 사이의 접촉 저항으로 인하여 전기전도도가 낮고, 진공 증착이 어렵고, 투명 전극과 접합력이 낮으며, 보호층을 만들기 어려운 구조이다. 그리고 나노와이어를 사용하는 경우, 금속 산화를 최소화하기 위해서는 귀금속 등을 사용하여야 하지만, 경제성을 이유로 실제 적용하기에는 한계가 있는 것으로 알려져 있다. 이에 비해 Cu의 경우 우수한 전기전도도와 가격 장점이 있다.

본 연구에서는 마그네트론 스퍼터링 법을 이용하여 AZO 박막 사이에 Cu를 증착하여 박막의 두께와 증착 후 열처리 조건에 따라서 박막의 물성, 전기적 성질 그리고 광학적 성질에 미치는 영향과 최적 조건을 평가하였다.

2. 실험 방법

박막 증착을 위한 기판의 크기는 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 이다. 기판의 불순물 제거를 위한 기본 세정 과정을 거쳤으며, 세정 후 질소 가스로 건조 시킨 후 RF 스퍼터링 장치를 이용하여 박막을 증착하였다. AZO 타겟은 Al_2O_3 를 2 wt% 포함되고 있으며, 나머지는 ZnO이다. Cu는 99.99 wt% 타겟을 사용하였다. 증착 챔버내 타겟과 유리 기판 사이 증착 각도는 25° 이고, 기판과 거리는 22 cm이다. 박막 증착 전 챔버는 약 10^{-7} torr를 유지하였다. 플라즈마 생성을 위하여 99.999% 이상 초고순도 Ar 가스를 50 sccm 주입하였고, 증착 중 챔버의 진공도는 5.0×10^{-3} torr를 유지하였다. 박

막 증착 전 10분 동안 전처리 스퍼터링 하였다. 전처리 스퍼터링과 박막 증착 동안에 RF 출력은 200 watt를 유지하였다. 스퍼터링 공정 중 기판은 가열하지 않은 상태에서 수행하였고, 균일한 박막을 얻기 위하여 기판은 5 rpm 속도로 회전하였다. 전처리 후 기판 셔터를 열고 AZO 박막과 Cu 박막을 순차적으로 증착하였다. 박막의 구조는 유리 기판 위에 순차적으로 30 nm AZO / Cu / 30 nm AZO 순서와 두께로 증착하였다. Cu의 두께는 4, 8, 10, 12 nm로 증착하였다. 두께 파악은 α -step 두께 측정 장비를 이용하였다. 증착물이 선형적인 점을 이용해 AZO와 Cu를 증착 후 초당 증착률을 파악하였다. 그리고 최종 박막의 두께를 증착한 뒤 측정해 확인하였다. Cu 두께 조건 중 성능지수가 가장 높은 Cu 8 nm 박막을 RTA (rapid thermal annealing) 장치를 이용하여 100~400 °C의 질소 분위기에서 각각 5분 동안 열처리하였다.

박막의 결정구조, 결정질 크기, 그리고 응력을 분석하기 위하여 박막용 X-선 회절분석기(XRD)를 사용하였다. 박막 결정질 크기는 Debye-Scherrer 식을 활용하였다.²⁶⁾ 박막 응력은 육방정계 이축변형 모델을 활용하였다.²⁷⁾ AZO 박막의 에너지 밴드 갭을 측정하기 위하여 마이크로 광 루미네스센스(photoluminescence, PL) 측정 장치를 이용하였고, 홀 효과 측정 장치를 이용하여 캐리어(carrier) 농도, 이동도(mobility) 등을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. AZO/Cu/AZO 박막의 결정 크기와 잔류 응력

3.1.1. Cu 두께와 열처리에 따른 결정 크기

박막의 결정 특성을 평가하기 위하여 XRD를 활용하였다. Fig. 1(a)는 0~12 nm Cu 두께를 갖는 AZO/Cu/AZO 박막의 XRD 결과이다. Fig. 1(b)는 8 nm Cu를 갖는 AZO/Cu/AZO 박막을 100~400 °C의 각 온도에서 5분간 열처리 한 후 측정된 XRD 패턴이다. 여기서 AZO는 각각 30 nm 를 유지하였다. Fig. 1(a)로부터 AZO는 34.4° 부근에서 (0002)의 우선방위를 갖고, Cu는 43.4° 부근에서 (111) 우선방위를 갖는다. Cu 두께가 증가함에 따라 (111) 피크 세기가 증가하고 반치폭은 $2.34 \sim 1.01^\circ$ 로 점점 감소한다. 피크의 세기가 증가하는 것은 Cu 박막에서 XRD 반사 세기가 두께에 비례하기 때문이고, 반치폭의 감소는 결정 크기와 관련이 있다. Fig. 1(b)는 Fig. 1(a)와 유사하게 AZO는 34.4° 부근에서 (0002) 우선 방위를 갖고, Cu는 43.4° 부근에서 (111) 우선 방위를 갖는다. 열처리 온도가 증가함에 따라 Cu (111) 피크의 세기가 증가하고 반치폭은 $1.5 \sim 0.9^\circ$ 로 감소

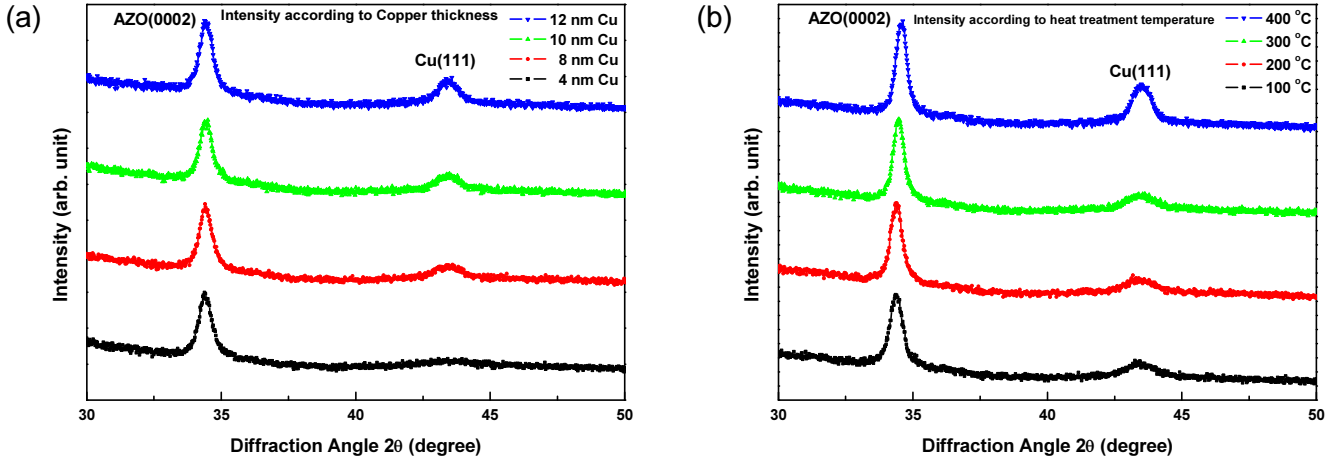


Fig. 1. XRD patterns from AZO/Cu/AZO films of (a) various thickness of Cu and (b) various heat treatment condition of 8 nm Cu.

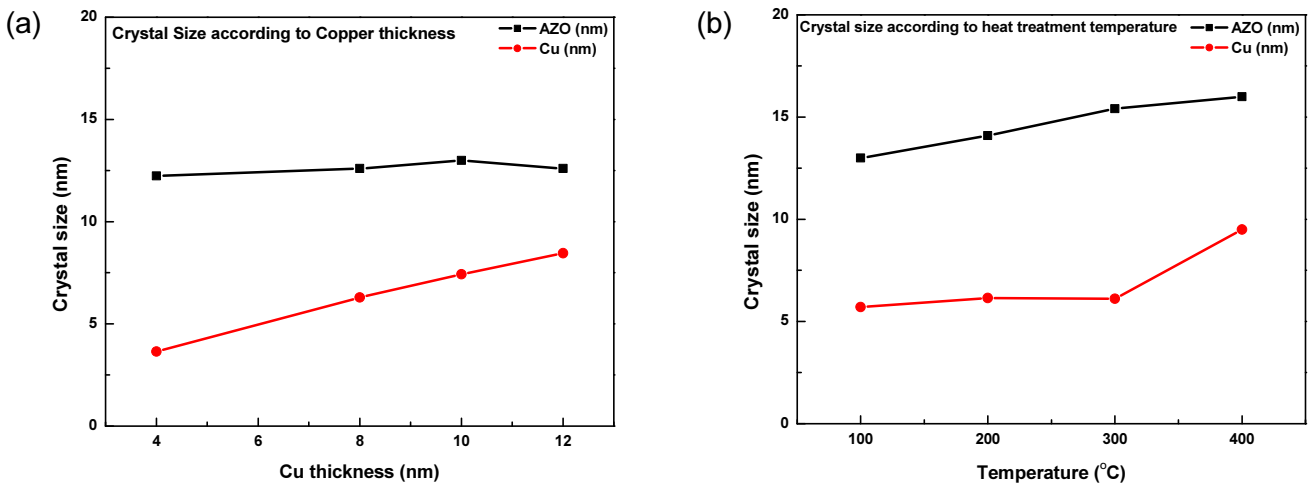


Fig. 2. Crystallite size in AZO/Cu/AZO films as a function of (a) various thickness of Cu and (b) various heat treatment condition of 8 nm Cu.

한다. 박막에서 결정 크기는 Debye-Scherrer 식을 이용하여 구할 수 있다.²⁶⁾ 식은 다음과 같다.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (1)$$

여기서, d 는 결정 크기, k 는 상수(0.9), λ 는 X선의 파장, β 는 피크의 반치폭으로 단위는 라디안(rad.), θ 는 XRD 피크 각이다.

Cu 두께의 변화에 따른 XRD 결과 Fig. 1(a)와 열처리 온도 변화에 따른 XRD 결과 Fig. 1(b)로부터 구한 결정 크기는 Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)에 각각 표시하였다. Fig. 2(a)에서 4 nm 두께 박막의 결정 크기는 3.65 nm이고, 8 nm 이상의 Cu 두께 박막에서 6~8.5 nm 정도의 결정 크기를 갖는다. Cu 박막의 두께가 증가함에 따라 Cu 결정 크기가 증가하고, 이는 박막의 두께가 결정 크기를 제약하기 때문이다. AZO

두께의 경우 일정한 두께를 유지하고 있고, 결정립 크기도 크게 변하지 않고 있음을 알 수 있다. 이에 반하여, Fig. 2(b)의 Cu 두께 박막은 결정립 크기가 상온부터 300 °C에서 6 nm 정도로 열처리 온도에 따라 결정립 크기가 일정한 크기를 유지하고, 300~400 °C 사이에서 결정 크기가 6~9.5 nm로 증가하는 것을 알 수 있다. Cu의 결정립 성장에 기인하는 것으로 판단된다. AZO 박막도 온도가 증가함에 따라 결정립 크기가 미세하게 증가하는 것을 알 수 있다.

3.1.2. 박막의 잔류응력

박막의 결정 크기 변화와 열처리는 잔류응력에도 영향을 미칠 것이다. Fig. 3은 XRD 패턴의 AZO 피크로부터 박막의 잔류응력을 측정된 결과이다. AZO 박막이 육방정계를 갖고, 박막이 유리 기판에 비해서 충분히 얇은 경우에 AZO 박막의 잔류 응력은 다음 식으로 나타낼 수 있다.²⁷⁾

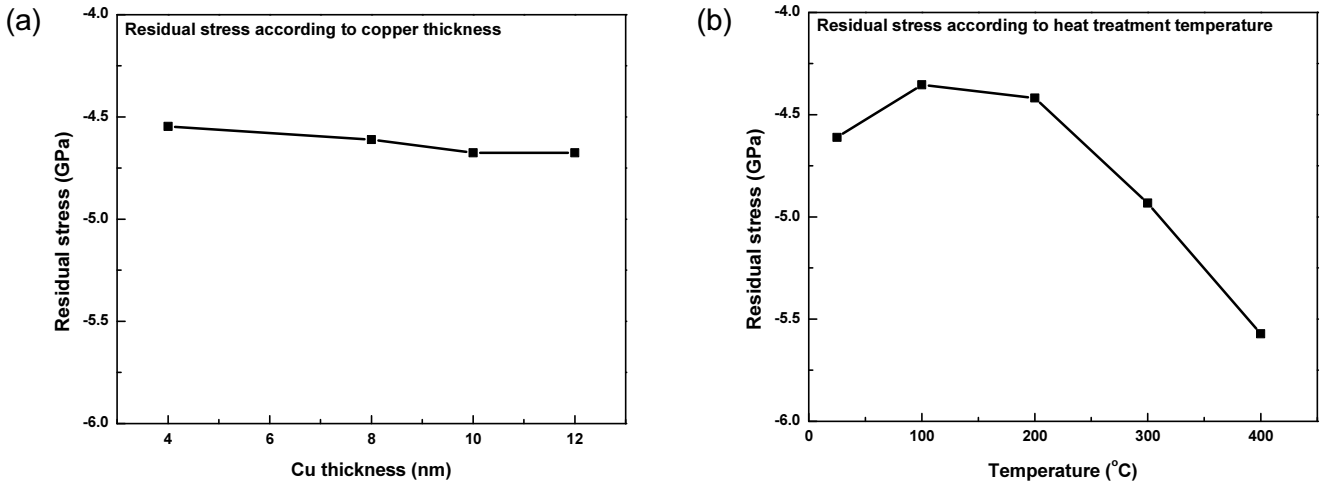


Fig. 3. Residual stress in AZO/Cu/AZO films as a function of (a) various thickness of Cu and (b) various heat treatment condition of 8 nm Cu.

$$\begin{aligned} \sigma_{film} &= \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \times \frac{c_{film} - c_{bulk}}{c_{bulk}} \\ &= 233 \times \frac{c_{film} - c_{bulk}}{c_{bulk}} (GPa) \end{aligned} \quad (2)$$

여기서, c_{ij} 는 단결정 탄성계수이고, c_{film} 은 박막의 c 축 격자상수, c_{bulk} 는 응력이 없는 c 축 격자상수로 XRD의 AZO (0002) 피크를 활용하여 계산할 수 있다.

XRD 피크와 식 (2)로부터 구한 잔류 응력은 Fig. 3에 나타내었다. 모든 박막에서 AZO 박막은 압축응력을 나타내었다. Fig. 3(a)에서 Cu 증착 두께는 잔류 응력에 거의 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 이에 비해 열처리 조건 변화에 따른 응력의 변화는 200~400 °C 사이에서 압축응력이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 이 결과는 결정 크기에서 논의한 결정립 성장과 관련이 있는 것으로 판단된다. 재결정과 결정립 성장은 결정 내부의 결함을 재배치하거나 소멸하면서 잔류응력을 감소시킨다. 고온에서 결정립 성장으로 잔류 응력이 감소되는 경우, 냉각 시 Cu와 AZO 박막의 열팽창 계수 차이로 인하여 압축응력이 증가하게 된다. 그러므로 고온 열처리한 박막에서 압축응력의 증가는 고온 열처리 과정에서 Cu 박막이 재결정한 후 냉각하는 과정에서 발생하는 Cu 박막의 수축에 기인하는 것으로 판단된다.

3.2. 에너지 밴드갭과 내부 결함

Fig. 4는 박막의 PL 결과이다. 증착과 열처리 조건 변화에 따라 PL 피크의 위치로부터 AZO 박막의 에너지 밴드갭은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$E_g (eV) = hv = hc/\lambda \approx 1,240/\lambda \quad (3)$$

여기서, h 는 플랑크상수이고, v 는 진동수, c 는 광속, λ 는 wavelength이다. 1,240에 PL 결과의 wavelength를 나누어 계산할 수 있다. 에너지 밴드 갭은 약 3.09 eV임을 알 수 있다. Cu 두께와 열처리 조건에 따른 변화에서 밴드 갭의 변화는 크지 않은 것으로 판단된다.

이에 반해 PL의 세기 변화는 증착 및 열처리 조건에 따라 변화한다. Fig. 4(a)는 Cu 박막을 증착하지 않은 AZO 박막을 열처리한 후 측정된 PL 결과이다. AZO 박막의 PL 세기는 400 °C 열처리 후에 가장 높은 값을 갖으며 열처리 온도가 감소함에 따라 세기가 감소한다. AZO는 급속 열처리를 통해 보다 빨리 박막의 oxygen vacancy, Zn interstitial, 그리고 Zn vacancy 등의 산소 공공을 줄임으로써, 박막 내부의 결함이 감소하여 PL 세기가 증가하는 것이다.²⁷⁾

Fig. 4(b)는 8 nm Cu 박막이 포함된 시편의 PL 결과이다. Cu 박막 때문에 전체적인 PL 세기는 Fig. 4(a) 보다 감소하였으나, 열처리 온도가 증가함에 따라 PL 세기가 증가하는 것은 Fig. 4(a)와 동일한 경향성을 보였다. Fig. 4(c)와 Fig. 4(d)는 100 °C와 400 °C에서 열처리한 후 얻은 PL 스펙트럼이다. Cu의 두께는 0~12 nm 두께를 갖는다. 100 °C 열처리 후 PL 스펙트럼의 세기에서 Cu가 증착되지 않은 박막 대비 증착과 열처리 후 세기의 최댓값 비율($I_{max}^{t(nm)}/I_{max}^{0(nm)}$)은 각각 0.61, 0.59 그리고 0.56으로 두께가 증가할수록 감소한다. 400 °C 열처리 후에는 그 비가 각각 0.79, 0.71 그리고 0.61이었다. 두께가 얇은 Cu 박막에서 저온 열처리 대비 고온 열처리 후에 세기가 상대적으로 더 증가한 것은 PL 세기에 미치는 Cu 두께 영향이 적고, AZO의 결함 감소가 더 큰 역할을 하고 있음을 의미한다.

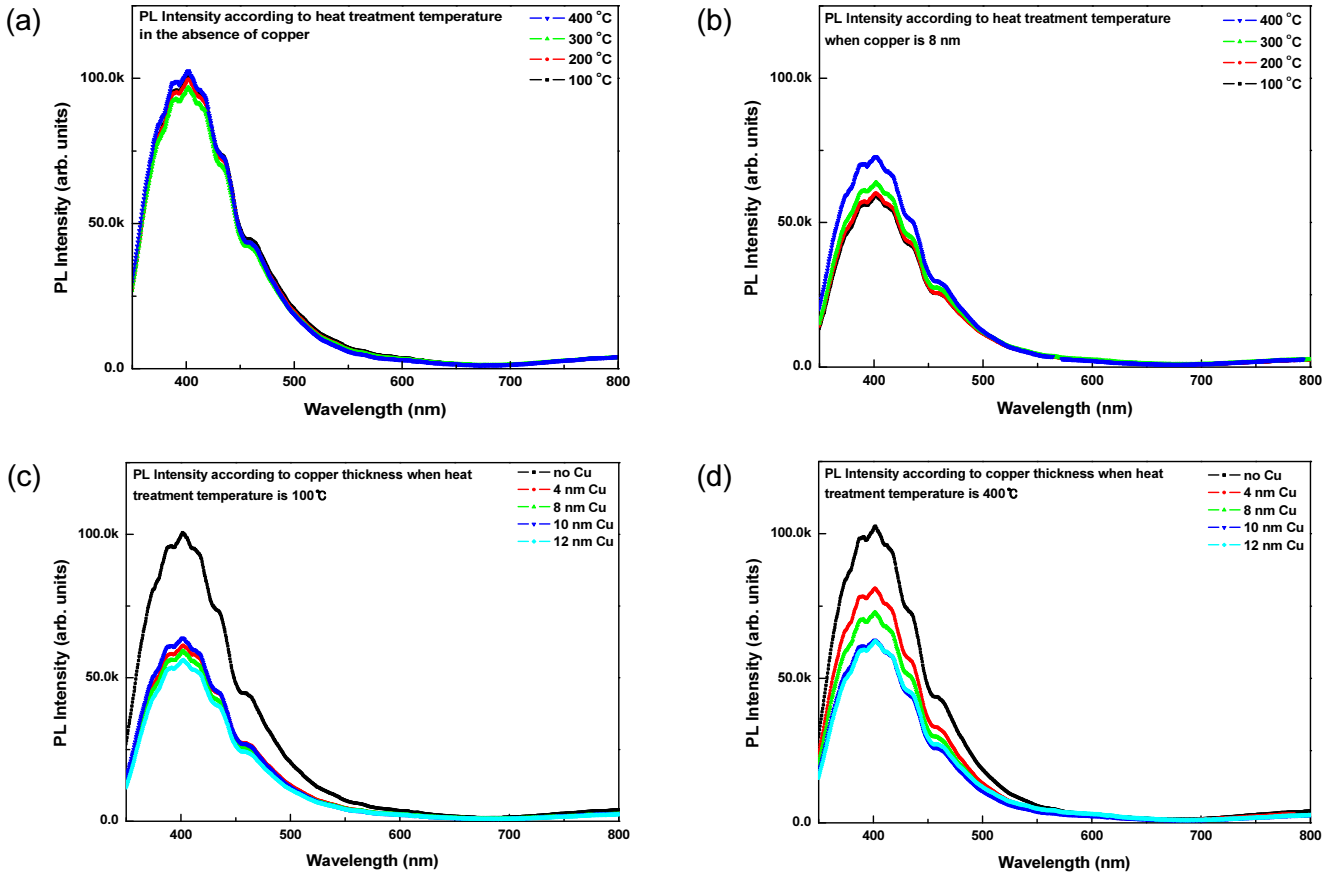


Fig. 4. PL spectrum of AZO/Cu/AZO films of various thicknesses and after various heat treatment of (a) no Cu and (b) 8 nm Cu and various thickness of Cu and heat treatment at (c) 100 °C and (d) 400 °C.

3.3. 홀 효과 측정과 전기적 성질

홀 효과 측정에서 모든 박막은 n형 반도체 박막임을 알 수 있었다. Fig. 5는 박막의 증착 조건에 따른 비저항을 나타낸 것이다. 박막은 유리 위에 30 nm AZO / Cu / 30 nm AZO 구조이고, Cu 증착 두께에 따른 비저항의 변화는 Fig. 5(a)에 나타내었다. Cu가 증착되지 않은 경우 비저항은 약 $1.2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 를 갖는다. 4 nm 두께 박막의 비저항은 약 $6.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이고, 8 nm 이상의 Cu 두께 박막에서 비저항은 $1.0 \sim 1.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도의 비저항을 갖는다. 8 nm 이하 Cu 두께를 갖는 박막의 성장은 불연속적인 클러스터 형태로 판단된다. 그 이상의 두께에서는 Cu가 연속적인 박막의 형태로 성장하여 일정한 수준의 비저항을 갖는 것으로 판단된다. 면저항은 비저항을 박막의 두께로 나누는 것으로 AZO 두께를 포함하여 계산할 수 있다. Fig. 5(b)는 8 nm Cu의 열처리 온도 조건에 따른 비저항 결과이다. 100~400 °C 사이에서의 비저항은 $1.67 \sim 0.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 온도 증가에 따라 감소한다. 고온에서 비저항이 감소하는 이유는 XRD 결과에서 논의한 것과 같이 Cu의 재결정에 따른 결함 감소와 관련이 있는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 캐리어 농도 결과이다. Fig. 6(a)는 Cu 두께 변화에 따른 캐리어 농도 변화이다. Cu 박막이 없는 경우 캐리어 농도는 $0.17 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이다. 4 nm 두께 박막의 캐리어 농도는 $8.03 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이고, 8 nm 이상의 Cu 두께 박막에서 캐리어 농도는 약 $15 \sim 19.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 정도의 캐리어 농도를 갖는다. 두께의 증가는 캐리어 농도를 증가시킨다. Fig. 6(b)는 8 nm Cu의 열처리 온도 조건에 따른 캐리어 농도 결과이다. 상온에서의 경우 캐리어 농도는 약 $15 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 이다. 100~200 °C 사이에서의 캐리어 농도는 약 $15.7 \sim 21.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 로 급증했다. 200~400 °C 사이에서의 캐리어 농도는 약 $21.2 \sim 24.8 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 로 온도가 증가함에 따라 증가했다. 그 이유는 열처리에 따른 결함의 감소와 Cu 확산 등의 영향으로 판단된다. 열처리 온도 증가 시 박막의 재결정과 결정립 성장 등은 박막 내부의 결함을 감소시켜 캐리어 재결합 위치 농도를 줄이고, Cu 원자가 AZO 내의 공공과 위치 교환과 치환형 불순물 원자 확산으로 공공 확산을 일으켜 AZO 내 Cu의 전기적 특성이 가중되어 캐리어 농도를 증가시키는 역할을 하게 된다.

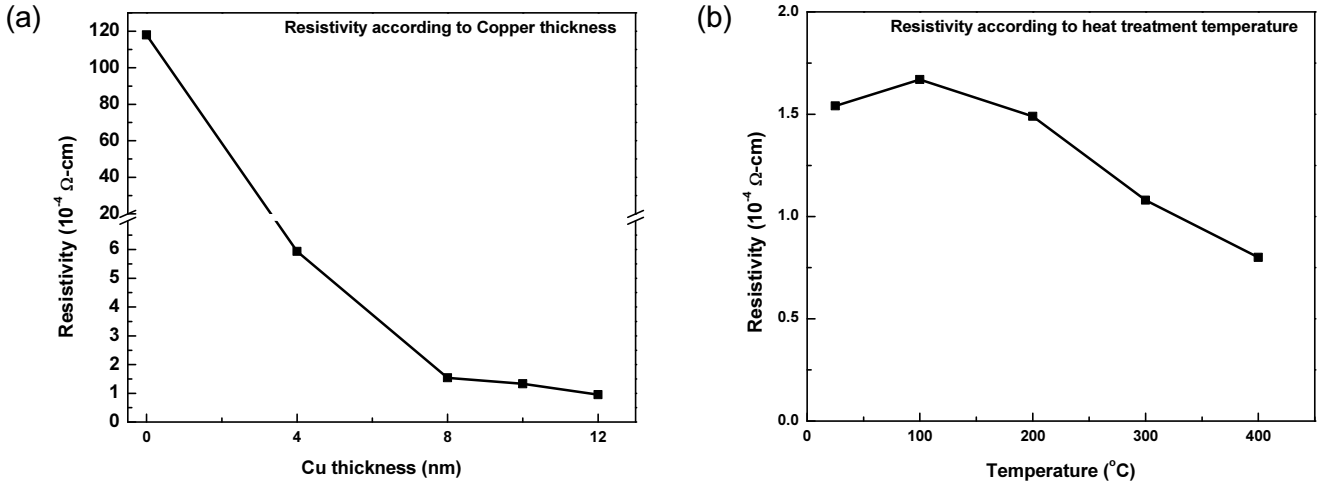


Fig. 5. Resistivity of AZO/Cu/AZO films as a function of (a) various thickness of Cu and (b) various heat treatment condition of 8 nm Cu.

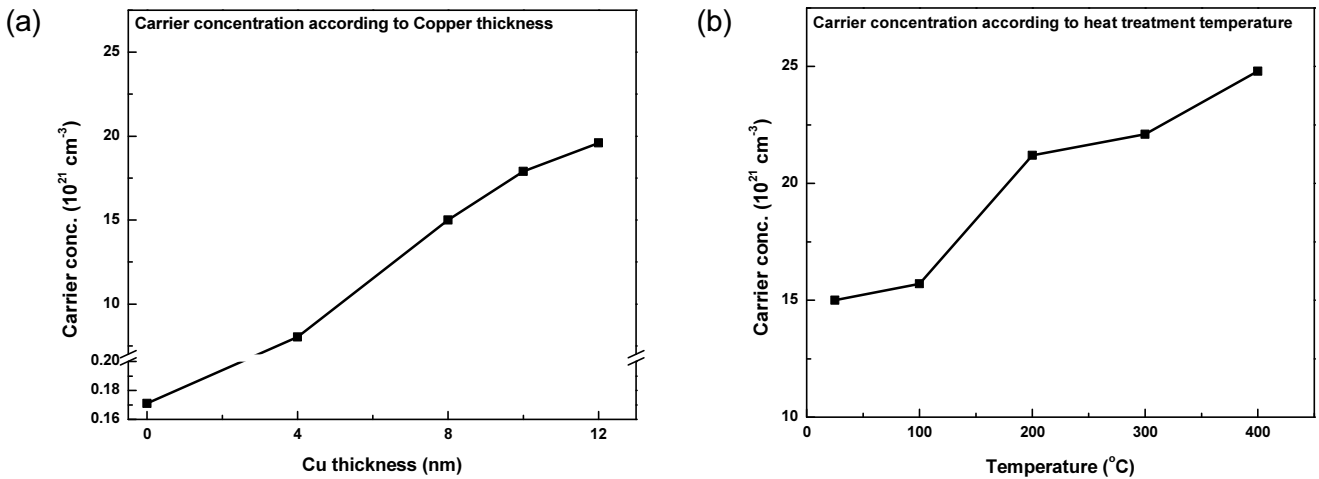


Fig. 6. Carrier concentration in AZO/Cu/AZO films as a function of (a) various thickness of Cu and (b) various heat treatment condition of 8 nm Cu.

3.4. 박막의 투과율과 성능지수

박막의 두께에 따른 투과율은 Fig. 7(a)는 박막 두께에 따른 투과율이다. Cu 두께의 증가에 비례하여 투과율이 감소하는 것을 알 수가 있다. 여기서 Cu 두께가 4 nm인 경우 500 nm 주변의 투과율은 양호하지만 파장이 긴 영역에서는 투과율이 낮아지는 경향을 나타내었다. Fig. 7(b)는 8 nm Cu에서 열처리 온도에 따른 투과율이다. 500 nm 근처에서 투과율은 200 °C에서 열처리한 박막이 가장 높은 투과율을 나타내고 온도가 증가함에 따라 다시 투과율이 감소하는 것을 알 수 있다. 투과율에 미치는 영향에서 Cu 두께가 두꺼워짐에 따라 투과율이 전체 박막에서 Cu가 차지하는 비율의 증가로 투과율이 낮아지게 된다. 이에 비해 열처리에 따른 투과율의 변화는 박막의 미세구조와 결합 등에 의해 영향을 받는 것으로 판단된다. Cu 박막은 저온

에서 재결정과 결정립 성장이 잘 일어나는 것으로 알려져 있다.²⁸⁾ 또한 AZO내로 Cu 확산은 새로운 불순물 도입으로 인하여 불순물 농도를 증가시키고, 따라서 비저항을 감소시키는 요인이 된다. 그러므로 온도 증가에 따른 비저항 변화는 “결정립 내에 존재하는 결함의 감소” 그리고 “Cu 확산에 따른 불순물 증가”라는 동일 방향의 비저항 감소 영향의 상승 작용이 일어날 것으로 판단된다. 이에 비해서 투과율에 미치는 영향은 다소 상이하다 판단된다. 투과율에 미치는 영향이 비저항에 미치는 변수와 동일하다고 판단되지만, 격자결합의 감소는 투과율을 증가시키는 반면, Cu 확산은 투과율 감소를 초래하는 상반된 영향을 미치는 것으로 판단된다. 다수의 격자결합이 존재하는 저온 열처리 영역에서는 투과율이 낮은 상태를 유지하는 것으로 판단되며, 온도 증가에 따른 투과율은 격자결합 농도의 감소

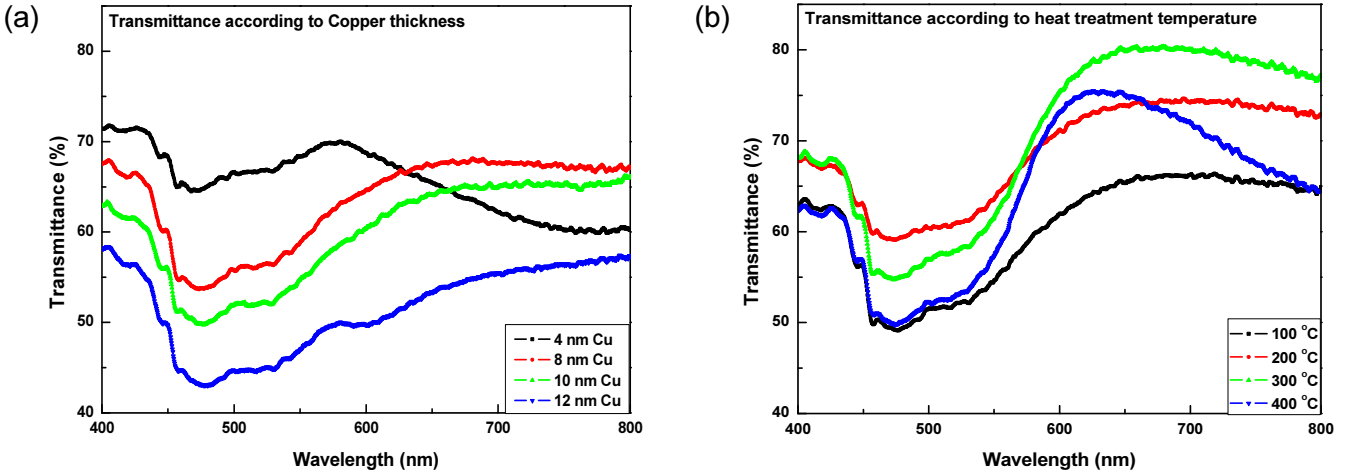


Fig. 7. Transmittance of AZO/Cu/AZO films of (a) various Cu thickness without heat treatment and (b) 8 nm Cu thickness with various heat treatment conditions.

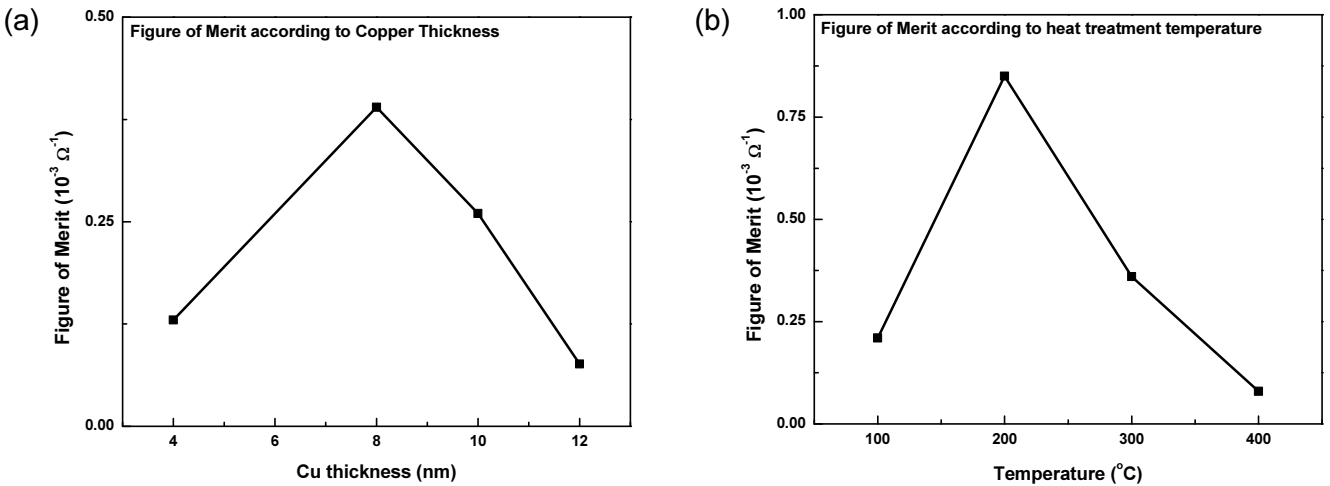


Fig. 8. Figure of merit of AZO/Cu/AZO films of (a) various Cu thickness without heat treatment and (b) 8 nm Cu thickness with various heat treatment conditions.

가 초기에 급격하게 투과율을 높이는 것으로 판단된다. 그러나 고온에서 열처리를 하게 되면 Cu 확산에 따른 불순물의 확산으로 투과율이 감소하는 것으로 판단된다. 그래서 Cu 확산의 경우에는 결정립계를 따라서 매우 빠르게 확산이 되는 것이라 판단된다.

투명 전도막의 성능지수(figure of merit)는 투과율과 면저항으로 결정되고, Haacke에 의해 제안된 식은 다음과 같다.²⁹⁾

$$\phi = \frac{T^{10}}{R_{sheet}} \quad (4)$$

여기서, ϕ 는 성능지수, T는 투과율, R_{sheet} 는 투명전극의 면

저항이다. 면저항은 비저항을 박막의 두께로 나눈 값과 동일하다. 각 박막의 성능지수는 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a)는 Cu 두께가 8 nm에서 가장 양호한 성능지수를 나타내는 것을 알 수 있다. 비록 8 nm Cu 박막의 시편에서 투과율이 낮더라도 면저항이 상대적으로 낮기 때문에 Cu 두께의 증가는 투과율과 면저항을 동시에 감소시킴으로써 성능지수가 높게 나타난다. Fig. 8(b)는 8 nm Cu 박막의 시편에서 200 °C 열처리 후 가장 양호한 성능지수를 나타내는 것을 알 수 있다. 200 °C 이하의 저온 열처리 시편에서는 투과율을 결정하는 주된 요소가 결정 내 결함 등에 영향을 받는 것으로 판단되고, 200 °C 이상의 고온 열처리 시편에서는 Cu 이온 등의 불순물 확산에 의한 AZO 박막의 투과율이 감소하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 AZO/Cu/AZO 박막을 RF 스퍼터링법으로 성장시키고, 증착 조건과 열처리 조건에 따른 박막의 결정학적, 전기적 그리고 광학적 성능을 측정하였다.

AZO 박막은 (0002), Cu 박막은 (111) 우선배향을 갖는다. 박막의 결정 크기는 Cu 증착 두께와 비례하여 증가하였다. AZO 박막의 경우 두께를 일정하게 유지하여 결정 크기가 일정하게 유지되는 경향을 나타내었다. 열처리 후 결정 크기는 Cu 박막의 경우 저온 열처리에서 결정 크기 변화는 제한적이거나, 400 °C 열처리 후에는 급격한 결정 크기 성장을 나타내었다. AZO 박막도 열처리 온도가 증가함에 따라 제한적이지만 결정 크기가 증가한다. 박막에서 결정 크기 변화는 잔류 응력과 결합 농도의 변화를 초래한다. 특히 고온에서 결정 크기 성장으로 고온 열처리 후 압축 잔류 응력이 관찰되었고, AZO 박막 내 결합 감소로 PL 세기가 증가하였다.

시편의 비저항과 Cu 두께의 그래프로부터 두께 변화에 따른 비저항은 2개의 구간으로 나뉜다. Cu 두께가 8 nm 미만의 시편에서 매우 높은 비저항은 박막이 불연속적으로 존재함을 알 수 있다. 8 nm 이상의 시편에서 낮은 비저항은 연속적인 박막 구조를 갖고 있는 것을 알 수 있다. Cu 두께를 8 nm로 일정하게 유지한 후 열처리 변화 시 박막의 비저항 감소는 AZO와 Cu 내에 존재하는 결합 농도의 감소와 관련이 있는 것으로 판단된다. 캐리어 농도는 Cu 두께의 증가에 따라 증가하며, 열처리 온도 증가에 따라 증가한다. Cu 두께 증가는 전체 박막에서 금속 박막 분율 증가로 증가하며, 열처리 온도 증가는 박막 내 결합 농도 감소와 관련이 있는 것으로 판단된다.

투과율은 Cu 박막의 두께 증가에 따라 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 AZO 박막에 비해 Cu가 광학적으로 투과율이 낮기 때문이다. 열처리 후 성능지수를 측정하는 500 nm 근처에서 200 °C에서 열처리 후 투과율이 높게 관찰되었으며, 이보다 온도가 낮거나 높으면 투과율이 낮은 것으로 관찰했고, 이는 결합 농도와 Cu 이온의 AZO 내 확산 등과 관련이 있는 것으로 판단된다. 시편의 성능 지수는 Cu 두께에 따라 면저항과 열처리에 따른 결합농도 등의 영향으로 Cu 8 nm 두께와 200 °C 열처리 시편이 우수하였다.

Acknowledgement

The corresponding author was financially supported by Hanbat National University Financial Accounting Research Fund in 2021, and the research was also supported by the

Semiconductor Materials and Equipment Center at Hanbat National University.

References

1. M. Girtan and B. Negulescu, *Opt. Mater.* **X**, **13**, 100122 (2022).
2. F. Marangi, M. Lombardo, A. Villa and F. Scotognella, *Opt. Mater.* **X**, **11**, 10083 (2021).
3. G. Brunin, F. Ricci, V.-A. Ha, G.-M. Rignanese and G. Hautier, *npj Comput. Mater.*, **5**, 63 (2019).
4. G. K. Dalapati, H. Sharma, A. Guchhait, N. Chakrabarty, P. Bamola, Q. Liu, G. Saianand, A. M. S. Krishna, S. Mukhopadhyay, A. Dey, T. K. S. Wong, S. Zhuk, S. Ghosh, S. Chakraborty, C. Mahata, S. Biring, A. Kumar, C. S. Ribeiro, S. Ramakrishna, A. K. Chakraborty, S. Krishnamurthy, P. Sonar and M. Sharma, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 16621 (2021).
5. R. A. Maniyara, V. K. Mkhitarian, T. L. Chen, D. S. Ghosh and V. Pruneri, *Nat. Commun.*, **7**, 13771 (2016).
6. R. A. Maniyara, C. Graham, B. Paulillo, Y. Bi, Y. Chen, G. Herranz, D. E Baker, P. Mazumder, G. Konstantatos and V. Pruneri, *APL Mater.*, **9**, 21121 (2021).
7. S. Jang, J. S. Jang, E. Jo, V. C. Karade, J. Kim, J. H. Moon and J. H. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **31**, 150 (2021).
8. H. S. Lee, J. Y. Cho, S.-M. Youn, C. Jeong and J. Heo, *Korean J. Mater. Res.*, **30**, 566 (2020).
9. M. Mizuhashi, in *Handbook of Transparent Conductors*. Springer, edited by D. S. Ginley, H. Hosono and D. C. Paine (Springer, October, 2011) p.524.
10. M. S. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **26**, 194 (2013).
11. T. P. Nguyen, P. Le Rendu, N. N. Dinh, M. Fourmigue and C. Meziere, *Synth. Met.*, **138**, 229 (2003).
12. S. Macher, M. Rumpel, M. Schott, U. Posset, G. A. Giffin and P. Löbmann, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 36695 (2020).
13. S. Yun, J. Lee, J. Yang and S. Lim, *Phys. B.*, **405**, 413 (2010).
14. S.-J. Young, C.-C. Yang and L.-T. Lai, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, B3013 (2017).
15. M. Suja, S. B. Bashar, M. M. Morshed and J. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 8894 (2015).
16. S. Brahma, Y.-W. Yeh, J.-L. Huanag and C.-P. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, **564**, 150351 (2021).
17. Z. Ma, F. Ren, X. Ming, Y. Long and A. A. Volinsky, *Materials*, **12**, 196 (2019).
18. Q. Hou, J. Buckeridge, A. Walsh, Z. Xie, Y. Lu, T. W. Keal, J. Guan, S. M. Woodley, C. R. A. Catlow and A. A. Sokol, *Front. Chem.*, **9**, 780935 (2021).

19. J. L. Lyons, A. Alkauskas, A. Janotti and C. G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett., **111**, 42101 (2017).
20. G. Haacke, J. Appl. Phys., **47**, 4086 (1976).
21. C. Ji, D. Liu, C. Zhang and L. Guo, Nat. Commun., **11**, 3367 (2020).
22. H. Zhou, J. Xie, M. Mai, J. Wang, X. Shen, S. Wang, L. Zhang, K. Kisslinger, H. Q. Wang, J. Zhang, Y. Li, J. Deng, S. Ke and X. Zeng, ACS Appl. Mater. Interfaces, **10**, 16160 (2018).
23. S. Sutthana, N. Hongstith and S. Chooapun, Curr. Appl. Phys., **10**, 813 (2010).
24. S. Yu, Y. Liu, H. Zheng, L. Li and Y. Sun, Opt. Lett., **42**, 3020 (2017).
25. M. Kumar, S. M. Baek and J. Kim, Mater. Lett., **137**, 132 (2014).
26. B. D. Cullity and S. R. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd ed. (Pearson Education Limited, Harlow, UK, 2014) p.174.
27. K. Cho, S. J. Kim and S. Y. Choi, J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng., **25**, 543 (2012).
28. B. N. Park, S. Y. Choi and H. J. Kang, J. Korean Inst. Electron. Eng. SD, **40**, 1 (2003).
29. A. Segmuller and M. Murakami, in Analytical Techniques

for Thin Films, edited by K. N. Tu & R. Rosenberg (Academic, Boston, U.S.A., 1988) p.143.

<저자소개>

김찬영

한밭대학교 신소재공학과 학부과정 학생

임하은

한밭대학교 신소재공학과 학부과정 학생

양가은

한밭대학교 신소재공학과 학부과정 학생

권숙정

한밭대학교 신소재공학과 학부과정 학생

강찬희

한밭대학교 신소재공학과 학부과정 학생

임상철

한밭대학교 반도체소재부품장비센터 책임연구원

이택영

한밭대학교 신소재공학과 교수