

전자빔 조사에 따른 ZnO/Cu/ZnO 박막의 전기광학적 특성 및 전기자동차용 투명 발열체 특성

이연학 · 박민성 · 김대일[†]

울산대학교 첨단소재공학부

Effect of Electron Beam Irradiation on the Opto-Electrical and Transparent Heater Property of ZnO/Cu/ZnO Thin Films for the Electric Vehicle Application

Yeon-Hak Lee, Min-Sung Park, and Daeil Kim[†]

School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44776, Republic of Korea

(Received October 24, 2023 : Revised November 8, 2023 : Accepted November 16, 2023)

Abstract ZnO/Cu/ZnO (ZCZ) thin films were deposited at room temperature on a glass substrate using direct current (DC) and radio frequency (RF, 13.56 MHz) magnetron sputtering and then the effect of post-deposition electron irradiation on the structural, optical, electrical and transparent heater properties of the films were considered. ZCZ films that were electron beam irradiated at 500 eV showed an increase in the grain sizes of their ZnO(102) and (201) planes to 15.17 nm and 11.51 nm, respectively, from grain sizes of 13.50 nm and 10.60 nm observed in the as deposited films. In addition, the film's optical and electrical properties also depended on the electron irradiation energies. The highest opto-electrical performance was observed in films electron irradiated at 500 eV. In a heat radiation test, when a bias voltage of 18 V was applied to the film that had been electron irradiated at 500 eV, its steady state temperature was about 90.5 °C. In a repetition test, it reached the steady state temperature within 60 s at all bias voltages.

Key words ZnO/Cu/ZnO, magnetron sputtering, electron irradiation, opto-electrical property, heater property.

1. 서 론

미량의 알루미늄(Al),¹⁾ 갈륨(Ga),²⁾ 또는 주석(Sn)³⁾이 첨가된 산화아연(ZnO) 박막은 재료 본연의 높은 가시광 투과도와 낮은 면저항 (~100 Ohm/Sq.) 특성을 동시에 갖기 때문에 다양한 전자재료, 특히 대면적 표시소자(display devices)의 투명전극재로 널리 활용되고 있다. 특히 알루미늄이 첨가된 AZO 박막은 기존의 표시소자 산업에서 주재료로 사용되던 인듐 주석 산화물[Sn doped indium oxide (In₂O₃), ITO] 박막과 유사한 투광성과 비저항을 갖는 대표적인 TCO 박막이지만, 상대적으로 낮은 비저항(resistivity)

으로 적절한 전기전도 특성을 확보하기 위해서는 증착공정 중의 높은 기판온도 또는 증착 후속 열처리 공정이 필수로 진행되어야 했다.¹⁾ 따라서 본 연구에서는 종래의 ITO 박막의 전기광학적 특성을 보유한 새로운 투명 전극 소재 연구에 적용되는 oxide/metal/oxide (OMO)⁴⁾ 적층 구조에서, 전기화학적으로 안정한 ZnO 박막을 상부와 하부 기저층으로 적용하고, 전기전도도가 높은 구리(Cu) 박막을 중간층으로 채택한 ZnO/Cu/ZnO (ZCZ) 박막을 교류 라디오 주파수(radio frequency, RF)와 직류(direct current, DC) 마그네트론 스퍼터 공정으로 증착하고, 후속으로 전자빔 표면 조사(irradiation)⁵⁾를 실시하여 적층 박막의 구

[†]Corresponding author

E-Mail : dkim84@ulsan.ac.kr (D. Kim, Univ. Ulsan)

© 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.

조적, 전기광학적 특성을 분석하고, 투명한 전극소재의 전기전도에 따른 줄-발열(joule-heating) 현상에 의한 면상 발열체 기능을 검증하였다. 증착 후 전자빔 조사에 따른 ZCZ 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성은 원자간력현미경(atomic force microscope, AFM), X선광전자분광분석기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), X선회절분석기(X-ray diffraction, XRD), 홀-효과(hall-effect)측정기, 자외선-가시광 분광기(UV/Vis spectrometer)로 측정하였으며, 이와 더불어 최근 활발하게 연구되고 있는 전기자동차용 투명 면상 발열체의 기능을 검토하기 위하여 본 연구에서 전기광학적 특성이 우수한 ZCZ 박막의 발열 및 반복재현성을 측정하였다.

2. 실험 방법

DC 및 RF 마그네트론 스퍼터와 고진공 전자-빔 조사를 이용하여 ZCZ 박막을 유리기판(코닝1797, $30 \times 30 \text{ mm}^2$)에 증착하고, 후속 전자빔 표면 조사를 실시하였다. 박막의 두께는 선행 보고된 Jang et al.⁵⁾의 $\text{SnO}_2/\text{metal}/\text{SnO}_2$ 의 연구 결과에 기초하여, 중간 Cu층의 두께(5~15 nm)를 변경하였으나 Cu 15 nm 박막의 급격한 투과도 감소로 유효 Cu층의 두께를 10 nm로 정하고 상부와 하부의 ZnO 박막의 두께는 면저항 대비 가시광 투과도가 상대적으로 우수한 30 nm로 고정하였다. Fig. 1과 Table 1에 ZnO 30 nm/Cu 10 nm/ZnO 30 nm 박막과 증착 및 전자빔 조사 조건을 나타내었다.

기판은 이소-프로필 알코올(iso-propyl alcohol)과 탈-이온수(de-ionized water)로 세정하고 질소분위기에서 건조하였으며 박막의 증착율과 두께는 단차측정기(DEKTAK-500, Veeco, USA)로 측정하고, 표면거칠기(root mean square roughness)는 AFM (XE-100, Park systems, Korea)을 이용하여 실온에서 비접촉식으로 $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ 면적을 측정하였다. 박막의 층상구조는 XPS (Thermo Fisher Scientific, K-Alpha, USA)를 이용하여 분석(depth profile)하였고, 증착 후 전자빔 조사 에너지는 유리기판의 변형이 발생하지 않는 300, 500, 700 eV 조건에서 2분간 진행하였다. 전자빔 조사에 따른 결정립 크기 변화는 XRD (Cu-ka, $\lambda=0.154 \text{ nm}$, Xpert PROMRD, Philips, Netherlands)와 Debey-Scherrer 관계식⁶⁾으로 측정하였고, 가시광 투과도(visible transmittance, 300~800 nm)와 면저항은 자외선-가시광 분광기(UV-Vis spectrometer, AvaSpec-2018L, Avantes, Netherlands)와 4-Point probes (HMS-5000, Ecopia, Korea)로 측정하였다. 전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 전기광학적 완성도(opto-electrical performance)는 figure of merit (FOM)⁷⁾ 수



Fig. 1. The image of the ZnO 30 nm/Cu 10 nm/ZnO 30 nm thin film.

Table 1. The sputter deposition, electron irradiation and heat radiation test conditions of the ZCZ thin films.

Deposition		Condition
Base pressure (Torr)		7.0×10^{-7}
Deposition pressure (Torr)		1.0×10^{-3}
ZnO	RF Power (W/cm ²)	4.0
Cu	DC Power (W/cm ²)	2.0
Ar gas flow rate (sccm)		10
Deposition rate (nm/min)		ZnO: 5, Cu: 20
Film thickness (nm)		30/10/30
Electron irradiation condition		
Annealing pressure (Torr)		1.0×10^{-4}
Electron energy (eV)		300, 500, 700
Heat radiation test condition		
Bias voltage (V _b)		6, 9, 12, 15, 18
Repetition test (Sec.)		60

치를 비교하여 평가하였다. 전자빔 조사 에너지 조건에서 상대적으로 우수한 FOM 수치를 갖는 박막의 전기자동차용 면상 발열체 특성을 검증하기 위하여, 박막의 양단에 직류전압(1-20 Volt., PL-3003, Protek, Korea)을 인가하며 열화상 카메라(CSIR-10, Acuba Co., China)를 이용하여 열화상 이미지를 촬영하고 적외선 온도계(SK 8700, Sato Co., Japan)로 발열체 온도를 측정하여 발열 재현성을 고찰하였다.

3. 실험 결과

Fig. 2에 XPS를 이용한 ZCZ 박막의 깊이방향 성분분석 결과를 나타내었다. 박막의 표면층과 하부층에 ZnO 박막이 존재하고 Cu 박막이 층간에 위치함을 알 수 있었다.

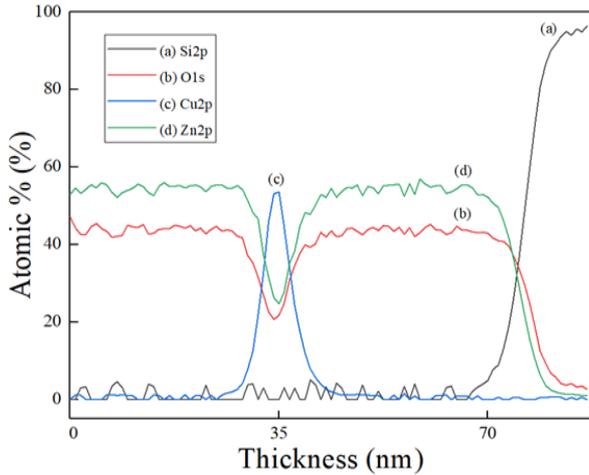


Fig. 2. The XPS depth profile of the ZCZ thin film.

Fig. 3에 전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 X선 회절 분석 결과를 나타내었다. 전자빔 조사 이전의 박막에서도 ZnO(102)와 ZnO(201) 회절피크가 관찰되었으며 전자빔 조사 에너지에 따라서 회절피크의 세기와 반치폭(full width at half maximum, FWHM)의 변화가 검출되었다. 전자빔 조사 이전의 박막에서 측정된 ZnO(102)와 (201) 피크의 반치폭은 각각 0.64, 0.90°이었으며, 500 eV 처리된 박막의 반치폭은 0.57°와 0.83°로 감소하였다. Table 2에서 Debye-Scherrer 관계식으로 구한 전자빔 조사 이전의 ZnO(102)와 (201) 결정립의 크기(D)는 13.50, 10.60 nm이었고, 500 eV 전자빔 처리된 박막에서 결정립 크기는 각각 15.17 nm와 11.51 nm로 증가하였고, 700 eV 전자빔 처리된 박막의 결정립 크기는 13.29 nm와 10.49 nm로 감소하여, 금속의 전자빔 표면개질 효과(결정립계 밀도 증가)와 유사한 결과⁸⁾가 측정되었다. 전자빔(≤ 500 eV) 조사에 따른 결정립 크기 증가는 Heo et al.⁹⁾의 GZO 박막의 질소열 처리에 의한 결정립 성장 결과와 유사한 경향을 보임으로써 증착 후 전자빔 표면조사의 금속 열처리 효과를 확인할 수 있었다. 선행연구에서 Jang et al.¹⁰⁾은 투명전도체 박막의 표면거칠기가 증가하면 가시광의 표면산란과 흡수를 증가로 투과도는 감소하고, 비저항은 증가하여 박막의 전기적, 광학적 특성이 약화됨을 보고하였다.

Fig. 4에 전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 표면형상과 RMS 거칠기를 나타내었다. 전자빔 조사 이전의 거칠기 1.54 nm에서 500 eV 전자빔 조사 이후에는 전자의 충돌에 의한 평탄화⁵⁾로 인하여 1.26 nm으로 감소하였으나, 전자빔 700 eV 조사 조건에서는 표면거칠기가 1.58 nm 까지 증가한 것을 알 수 있었다.

Fig. 5에 전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 가시광 투과도 변화를 나타내었다. 전자빔 조사 전 박막의 가시광 평균

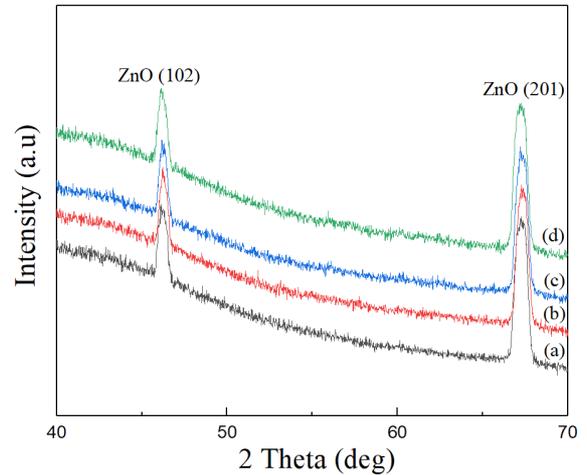


Fig. 3. X-ray diffraction spectra of the ZCZ films electron irradiated at different energies. (a) As-deposition, (b) 300 eV, (c) 500 eV, (d) 700 eV.

Table 2. Grain size of ZnO(102) and (201) planes of the ZCZ thin films electron irradiated at different energy.

Electron beam energy (eV)	ZnO Plane	2θ (Deg.)	FWHM (Deg.)	Grain size (nm)
Before irradiation	(102)	46.17	0.64	13.50
300		46.23	0.58	14.90
500		46.24	0.57	15.17
700		46.22	0.65	13.29
Before irradiation	(201)	67.16	0.90	10.60
300		67.23	0.86	11.10
500		67.24	0.83	11.51
700		67.21	0.91	10.49

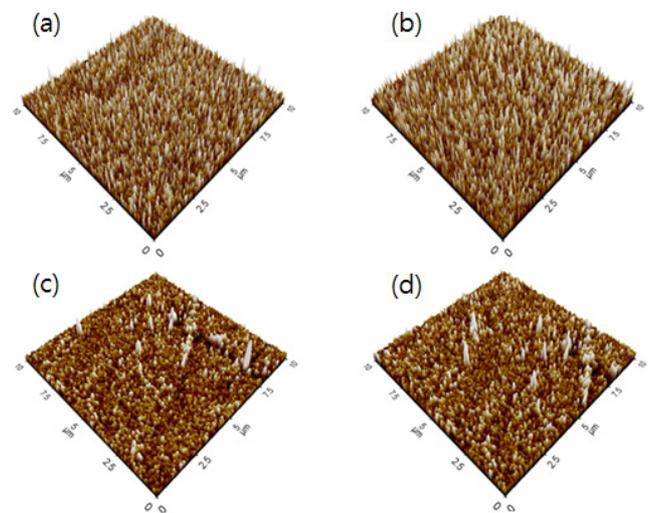


Fig. 4. Surface images and RMS roughness of the films electron irradiated at different energies. (a) As-deposition; 1.54 nm, (b) 300 eV; 1.41 nm, (c) 500 eV; 1.26 nm, (d) 700 eV; 1.58 nm.

투과율은 77.1 %였으나 전자빔 조사 에너지 500 eV 조건에서 표면거칠기 감소와 더불어 결정립 성장에 따른 결정립계 감소로 투과율이 78.8 % 까지 향상되었다. 전자빔 조사 에너지 700 eV 조건에서 검출된 상대적으로 감소된 69.6 %의 가시광 투과도는 전자빔 조사 이전보다 거칠어진 표면조도와 결정립 크기 감소에 따른 가시광의 표면 산란과 흡수를 증가에 의한 것으로 판단된다.¹¹⁾ 또한 전자빔 조사(≤500 eV)에 따른 가시광 투과도 증가율은 크지 않았으나 박막의 표면거칠기 변화와 일치하는 경향을 보임으로서 표면평탄화와 가시광 투과도의 관련성을 확인할 수 있었다.

Table 3에 전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 면저항과 가시광 투과도를 식 (1)에 적용하여 구한 FOM을 나타내었다. FOM⁷⁾은 투명전도체 재료의 효율도를 비교할 수 있는 기준으로 사용된다.

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

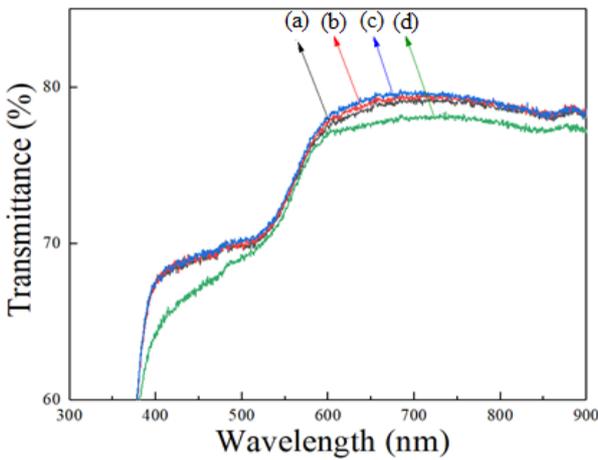


Fig. 5. Visible transmittance of the ZnO 30 nm/Cu 10 nm/ZnO 30 nm films electron irradiated at different energies. (a) As-deposition, (b) 300 eV, (c) 500 eV, (d) 700 eV.

Table 3. The sheet resistance, average visible transmittance and Figure of merit (FOM) of ZCZ films electron irradiated at different energy conditions.

Electron irradiation energy (eV)	Sheet resistance (Ω/\square)	Average visible transmittance (%)	FOM (Ω^{-1})
Before irradiation	70.2	77.1	1.18×10^{-3}
300	47.0	78.1	1.77×10^{-3}
500	43.1	78.8	1.98×10^{-3}
700	71.6	69.6	9.71×10^{-4}

식 (1)에서 T는 박막의 가시광 평균 투과도이며, R_{sh}는 박막의 면저항이다. 전자빔 조사 이전의 FOM 수치는 $1.18 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 이었으나, 전자빔 500 eV 조사 이후에 FOM 수치가 최대 $1.98 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 로 증가하여 박막의 면저항 대비 가시광 투과성 효율이 상대적으로 우수한 것을 알 수 있었다.

전자빔 500 eV를 조사한 ZCZ 박막의 면상 발열체 특성을 Fig. 6에 나타내었다. Inset figure는 ZCZ 박막의 양단에 직류전압(18 V_b)을 인가하며 열화상 이미지를 촬영한 것으로서 박막의 발열온도는 인가전압에 비례하며 최대 90.5 °C로 증가하는 것을 확인하였다.

Fig. 7은 인가전압 12 V_b와 18 V_b 조건에서 측정된 박막의 발열 재현성 결과로서 안정된 재현성이 확보되어 ZCZ 박막의 전기자동차용 투명 면상 발열체 적용이 가능함을 알 수 있었다.

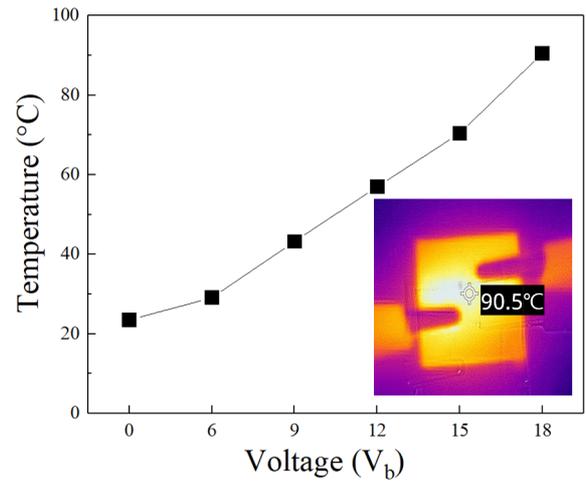


Fig. 6. Temperature profile of the film-heater with the incremental increase of the bias voltage (V_b). Infrared image captured at the 18 V_b is included in the figure.

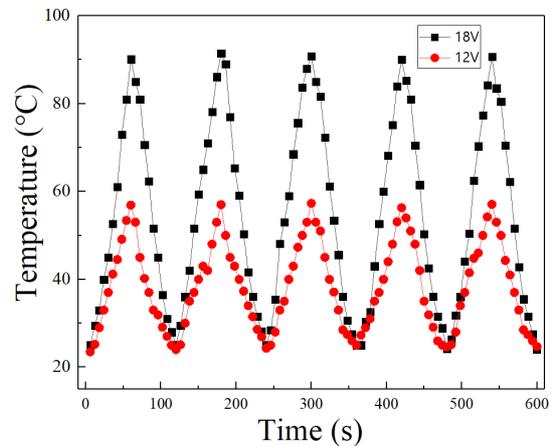


Fig. 7. Temperature profiles of the film in a repetition test at 12 V_b and 18 V_b condition.

4. 결 론

라디오 주파수(RF)와 직류(DC) 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리기판에 ZCZ 적층박막을 증착하고 후속 전자빔 조사에 따른 박막의 결정성, 투명전도체 특성과 면상 발열체 효율을 고찰하였다. 투명전도체 박막의 효율성을 평가하는 FOM 수치 비교에서, 전자빔 조사 이전의 FOM은 $1.18 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 이었으나, 전자빔 500 eV 조사 이후에는 FOM이 $1.98 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 로 증가하여 증착 후 전자빔 조사가 박막의 투광전도특성 향상에 효과적임을 알 수 있었다. 상대적으로 전자빔 700 eV 조건에서 측정된 특성($9.71 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$)이 저하된 것은 전자빔 조사 이전보다 거칠어진 표면조도와 결정립 크기 축소에 따른 면저항 증가와 가시광 투과도(69.6 %) 감소가 주요 원인으로 판단된다. 또한 ZCZ 박막에 인가된 전압에 비례하여 발열온도도 증가하였고, 안정된 재현성도 확보되어 발열체 특성도 우수함을 알 수 있었다. 이상의 연구결과로 DC와 RF 마그네트론 스퍼터를 이용한 ZCZ 박막의 증착과 후속 전자빔 조사 공정의 조합으로 효율적인 투명 면상 발열체 개발이 가능함을 알 수 있었다.

Acknowledgement

This results was supported by “Regional Innovation Strategy (RIS)” through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (MOE) (2021RIS-003).

References

1. A. Pandey, S. Tyagi, B. P. Singh and L. Kumar, *Phys. B*, **647**, 414393 (2022).
2. Y. Kim, S. Heo, H. Lee and D. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 3903 (2012).
3. S. Roguai and A. Djelloul, *Solid State Commun.*, **350**, 114740 (2022).
4. Y. Park, S. Choe, Y. Kim, B. Cha, Y. Gong and D. Kim, *J. Surf. Sci. Eng.*, **53**, 104 (2020).
5. J. Jang, H. Kim, J. Choi, Y. Lee, Y. Kong, S. Heo, Y. Kim and D. Kim, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, **54**, 302 (2021).
6. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd ed., p.102, Addison-Wesley, Reading, MA (1978).
7. G. Haacke, *J. Appl. Phys.*, **47**, 4086 (1976).
8. S. Choe, S. Heo, Y. Kong and D. Kim, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, **53**, 280 (2020).
9. S. Heo, Y. Lee, H. Lee, S. Kim, Y. Kim, Y. Kong and D. Kim, *J. Korean Soc. Heat Treat.*, **24**, 338 (2011).
10. J. Jang, Y. Park, Y. Lee, J. Choi, H. Kim, S. Heo, Y. Kong and D. Kim, *Korean J. Met. Mater.*, **60**, 668 (2022).
11. S. Choe, S. Heo, J. Jang, H. Kim and D. Kim, *J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng.*, **30**, 410 (2021).

<저자소개>

이연학

울산대학교 첨단소재공학부 학생

박민성

울산대학교 첨단소재공학부 학생

김대일

울산대학교 첨단소재공학부 교수