

마그네트론 스퍼터링법으로 제조된 ZnO/Cu/ZnO 유연 투명전극 성능 최적화 연구

김대균[†] · 이태형[†] · 최두호^{*}

동의대학교 신소재공학부

Optimization of ZnO/Cu/ZnO Flexible Transparent Conductive Electrodes Fabricated by Magnetron Sputtering

Daekyun Kim[†], Taehyeong Lee[†], and Dooho Choi^{*}

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

Abstract: With the expanding development of flexible optoelectronic devices, the need for high-performance (i.e., high conductivity, high transmittance and flexibility) transparent conductive electrodes has grown. In this study, the critical role of thickness for each of the layers in ZnO/Cu/ZnO transparent conductive electrodes (TCE) for optoelectronic devices has been investigated. The Ag layer deposited on the bottom ZnO exhibited sheet resistance lower than 10 Ω /Sq. at a Ag thickness of 8 nm. It was then fixed with a top and bottom ZnO layer, whose thicknesses were independently varied to achieve the optimized transmittance of visible light. The variation in thickness of the top and bottom ZnO layers, which serve as anti-reflection layers as well as anti-oxidation layers, resulted in a significant modulation of the transmittance behavior. In particular, the relatively low transmittance in the wavelength range of 400-500 nm was shown to be strongly affected, requiring further thickness optimization. The optimized thicknesses for the top and bottom ZnO layers were found to be 30 and 40 nm, respectively, with the corresponding average visible light transmittance of 85% and peak transmittance of 95%. According to the Haccke figure of merit, the value for the optimized ZnO/Ag/ZnO electrode was 0.021, which surpasses the reported values of Cu-based electrodes.

(Received September 18, 2019; Accepted October 28, 2019)

Keywords: copper, zinc oxide, transparent conductive electrodes, thin films

1. 서 론

터치패널, 디스플레이, 태양전지 등의 광전소자는 기존의 특성은 유지한 채 유연성을 확보하기 위하여 다양한 기술의 진보가 요구되며, 핵심 부품인 투명전극의 성능 향상 연구 또한 활발히 진행 중이다 [1-3]. 현재까지 광전소자에 적용되는 대부분의 투명전극은 가시광선영역의 파장대(400 - 800 nm)에서 80% 이상의 투과도 특성을 가지는 동시에 10 Ω /Sq.에 근접하는 면저항 (R_s) 특성을 가지는 Indium Tin Oxide (ITO)이다 [4]. 하지만 인듐 (Indium)은 전 세

계적으로 한정된 매장량으로 인해 고가일 뿐만 아니라 특성 향상을 위해서 250 °C 이상의 높은 온도에서의 열처리를 통한 결정질화(crystallization) 공정이 요구되지만 광전소자가 주로 제조되는 polyethylene terephthalate (PET) 등의 폴리머 기판은 일반적으로 온도에 취약하기 때문에 적용하기 어려운 조건을 가지고 있다. 뿐만 아니라, ITO 투명전극은 산화물 본연의 취성으로 인하여 반복적인 기계적 응력에 노출 시 심각한 특성 저하가 발생된다 [5]. 따라서 ITO 투명전극과 유사한 수준의 투과도와 면저항을 확보함과 동시에 상온 제조공정이 가능하며 유연성을 가지는 투명전극 제조 기술 연구를 위해 그래핀 [6], Ag 나노 와이어 [7], 탄소 나노튜브 [8], PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate) [9] 등 다양한 형태와 물질을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한, 금속의 뛰어난 전기전도 특성과 더불어 극박 두께

[†]These authors contributed equally to this work.

- 김대균: 석사과정, 이태형: 학부연구생, 최두호: 교수

*Corresponding Author: Dooho Choi

[Tel: +82-51-890-1723, E-mail: dhchoi@deu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

에서 높은 가시광선 투과도 특성을 가지는 데 주목하여 산화물/금속/산화물 (Oxide/Metal/Oxide, OMO) 하이브리드 구조의 투명전극에 대한 연구 또한 활발하게 진행 중이다 [10,11].

OMO 투명전극 내 금속층의 두께변화에 따른 면저항과 광 투과도 특성은 서로 트레이드 오프 (Trade-off) 관계가 나타나는데, 이를 최소화하기 위해 초박형의 금속층을 연속박막 형태로 성장시켜 면저항을 최소화시키고 광 투과도 특성을 최대화하는 것이 필요하며, 이러한 목적을 달성하기 위하여 박막 내 의도적인 불순물 추가 [12], 젖음성 향상층 증착 [13], 미량의 가스 도핑 [14] 등의 연구가 진행되었다. OMO 투명전극의 금속층의 소재는 고가의 Ag가 주로 사용되지만 광전소자 제조에 있어 투명전극의 제조비용이 상당히 높다는 점을 고려하여 Ag에 비해 소재 가격이 1%에 불과한 Cu를 적용한 투명전극 제조 연구 결과 또한 최근 보고가 되고 있다 [15]. 하지만 Cu 층 및 상하부 산화물의 두께 의존성에 대한 체계적인 실험적 연구를 통하여 투명전극의 성능을 극대화하는 아직 보고되지 않았다. 본 연구에서는 ZnO/Cu/ZnO 구조의 투명전극에서 Cu 층 및 상하부 ZnO 층 각각의 두께 변화와 전기적, 광학적 특성간의 상관관계를 분석하고 이를 통한 ZnO/Cu/ZnO 투명전극 성능의 최적화를 이루었으며, 그 결과 최고투과율 (T_{max}) 95%, 가시광선 평균투과율 (T_{ave}) 85%, 면저항 9.6 $\Omega/Sq.$ 을 확보하여 기존에 보고된 Cu 기반의 투명전극보다 우수한 Haacke 성능 지수 ($\phi_{Haacke} = T_{ave}^0/R_s$)를 달성하였다. 가시광선 평균 투과도 (T_{ave})와 면저항 (R_s)을 바탕으로 투명전극의 성능을 평가하는 기존에 보고된 Cu 기반의 투명전극보다 우수한 Haacke 성능 지수 ($=T_{ave}^0/R_s$)를 달성하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 박막의 증착은 멀티 타겟이 설치된 마그네트론 스퍼터링 시스템 장비를 사용하여 진공상에서 실시되었다. 20 mm × 20 mm 크기의 PET (Panac Co., Ltd) 기판상에 3 인치 Cu (99.999 wt%)와 ZnO (99.999 wt%) 타겟에 각각 DC 40 W와 RF 50 W의 전력을 인가하여 ZnO/Cu/ZnO 구조의 투명전극을 제조하였다. 증착 전 챔버 내 기저압력을 5.0×10^{-7} torr 이하를 유지한 상태에서 아르곤 가스(99.9999%)의 주입을 통해 6.0×10^{-3} torr로 상층 유지시킨 상태에서 증착을 실시하였다. 기판 내 균일한 증착을 도모하기 위하여 증착과정에서 15 rpm의 속도로 기판을 회전시켰으며, 인위적인 가열 또는 냉각은 실시되지

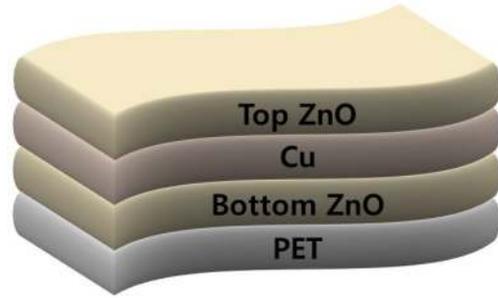


Fig. 1. Schematic structure of ZnO/Cu/ZnO transparent electrode. The thickness of Cu layer is fixed at 8 nm, whereas the thicknesses for the top and bottom ZnO layers are varied in the ranges of 0 - 70 nm and 0-80 nm, respectively.

않았다.

Cu와 ZnO 후막 (>300 nm)을 증착하는 과정에서 단차를 형성하여 Alpha-step surface profiler (D-100, KLA Tencor)로 두께를 측정된 후 증착시간으로 나누어 증착률 (Cu: 2.0 $\text{\AA}/s$, ZnO: 0.36 $\text{\AA}/s$)을 구하였고 이를 바탕으로 Cu와 ZnO 층의 두께를 결정하였다. Cu 박막의 면저항을 일반적인 투명전극 요구조건인 10 $\Omega/Sq.$ 이하인 8 nm로 두께를 고정시킨 채, 상부 ZnO층은 10-70 nm, 하부 ZnO층은 10 - 80 nm 범위에서 두께를 변화시키며 ZnO/Cu/ZnO 투명전극을 제조하였다 (그림 1). Cu 박막의 면저항은 4단자법 (Four point probe)을 이용하여 측정하였고, 분광광도계 (CARY-100, Agilent)를 이용하여 400 - 800 nm 파장영역의 가시광선 투과도를 측정하였으며, 광 투과도 측정 결과를 제시할 때 기판 자체의 투과도는 제외하였다. 굽힘 테스트 (bending test)는 굽힘 반경(bending radius)을 10 mm부터 5 mm까지 1 mm 간격으로 줄여가며 각각의 굽힘 반경에서 100회씩 반복 하중을 가한 후 면저항을 측정하며 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2 (a)는 ZnO/Cu/ZnO 전극의 상하부 ZnO 층의 두께를 임의로 30 nm로 고정한 채 Ag 층의 두께 변화에 따른 면저항 측정결과이다. 그래프에서 확인할 수 있듯이 Cu층의 두께가 8 nm일 때의 면저항은 9.6 $\Omega/Sq.$ 으로 투명전극의 일반적인 요구조건을 만족하는 것으로 드러났다. 그림 2(b)는 Cu 층의 두께 변화에 따른 가시광선 영역 (400 - 800 nm)에서의 투과도를 나타내었다. 단파장 영역 (400 - 500 nm)에서는 Cu 층의 두께가 증가할수록 투과도가 감소하는 경향을 가지는 반면 600 - 700 nm 파장 영역

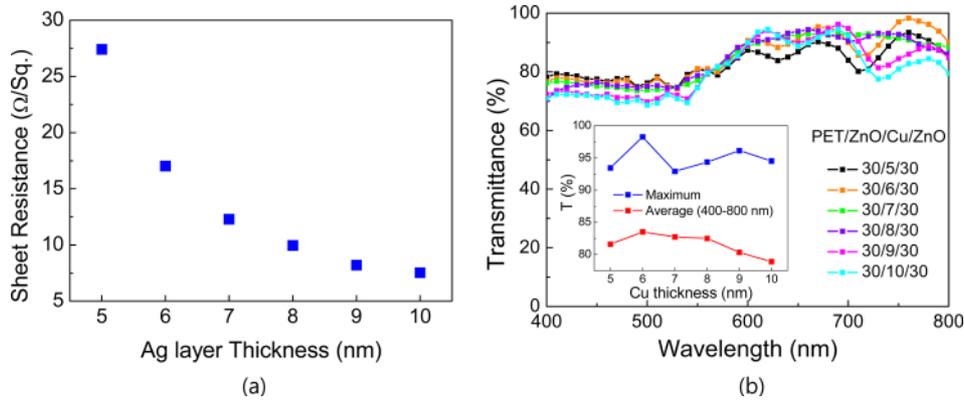


Fig. 2. (a) Sheet resistance of Cu films as a function of Cu thickness for PET/ZnO /Cu/ZnO, where the top and bottom ZnO layer thicknesses were both fixed at 30 nm. (b) Comparison of wavelength-dependent transmittance for varying thickness of Ag layers in the range of 5-10 nm. The inset shows the maximum and average transmittance values.

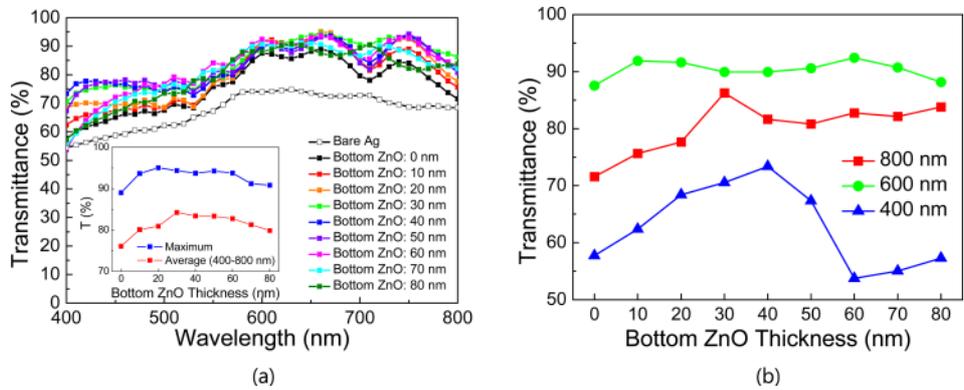


Fig. 3. (a) Visible light (400 - 800 nm) transmittance of ZnO/Cu/ZnO transparent electrodes as a function of incident beam wavelength. The thickness of Cu and top ZnO layers were fixed at 8 nm and 30 nm, respectively, while the thicknesses of bottom ZnO layers were varied in the range of 0 - 80 nm. The transmittance of bare Cu electrode without the top and bottom ZnO is also given for comparison. The inset provides the average and maximum transmittance as a function of bottom ZnO layer thickness. (b) The transmittance values corresponding to the wavelength of 400, 600 and 800 nm are given as a function of the bottom ZnO thickness.

에서는 반대로 Cu 층의 두께 증가에 의한 투과도 증가 경향이 관찰되었다. 그래프의 삽도에서 보듯이 평균투과도는 Cu의 두께가 5-8 nm일때는 큰 차이를 보이지 않다가 9 nm 이상이 되면 현저히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 ZnO/Cu/ZnO 전극 구조에서 Cu 층의 두께는 8 nm로 고정한 채 상하부 ZnO 층의 두께 변화가 미치는 광학적 특성의 변화를 바탕으로 한 투명 전극 최적화 연구를 수행하였다.

그림 3(a)는 상부 ZnO층과 Cu층의 두께를 각각 30 nm와 8 nm로 고정한 채 하부 ZnO층의 두께를 0-80 nm 까지 변화시키며 증착한 ZnO/Cu/ZnO 전극의 광투과도 측정결과이다. 상하부 ZnO층 없이 Cu층 단독으로 구성된 전극의 경우에는 가시광선 평균 투과도와 최고 투과도는 각각 68%, 76%에 불과하였으나 상하부 ZnO 층이 존재하는

ZnO/Cu/ZnO 전극의 경우 광투과도가 현저히 상승하였음을 알 수 있으며, 삽도에서 제시한 하부 ZnO 층의 두께 변화에 따른 가시광선 평균 투과도 결과에서 보듯이, 하부 ZnO층의 두께가 30 nm일 때 평균투과도가 84%로 가장 높았으며 최고투과도는 94 %로 측정되었다. 그림 3(b)는 400, 600, 800 nm 파장의 입사 광원에 대하여 ZnO 층의 두께 변화에 따른 투과도 결과를 나타내었다. 600 nm 파장에 대한 투과도는 하부 ZnO 층의 두께 변화 영역 내에서 큰 차이를 보이지 않은 반면에 ZnO 층의 두께가 증가할 때 800 nm 파장의 투과도 역시 점진적으로 증가하는 경향이 확인되었다. 주목할 점은 400 nm 파장의 투과도의 경우 ZnO 층의 두께가 40 nm까지 증가할 때 더불어 증가하다가 그 후에는 감소하는 것으로 확인되었다. 이러한 결과 하부 ZnO층의 두께가 40 nm일 때 가시광선의 파장

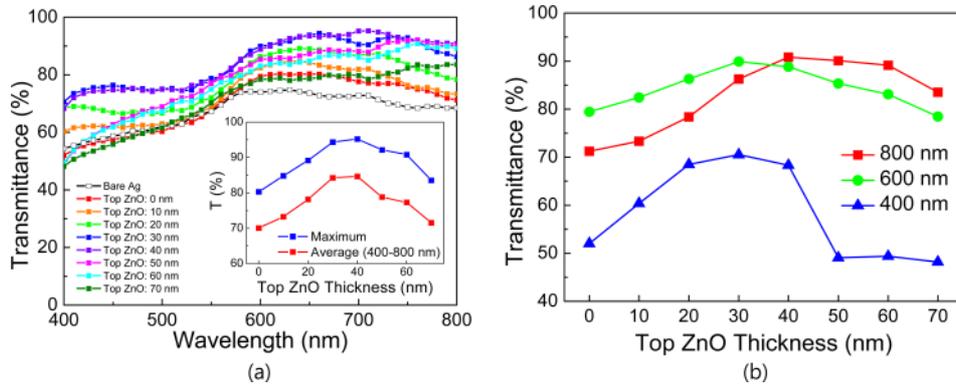


Fig. 4. (a) Optical transmittance of ZnO/Cu/ZnO transparent electrodes fabricated on PET substrate as a function of incident beam wavelength. The thickness of Cu and bottom ZnO layers were fixed at 8 nm, 30 nm, respectively, while thickness of top ZnO layers were varied up to 70 nm and the transmittance of bare Cu electrode is also compared. (b) The average and maximum transmittance as a function of top ZnO layers in visible light range (Wavelength : 400 - 800 nm). (c) The transmittance at the wavelength of 400, 600 and 800 nm, respectively, are given as a function of the top ZnO thickness.

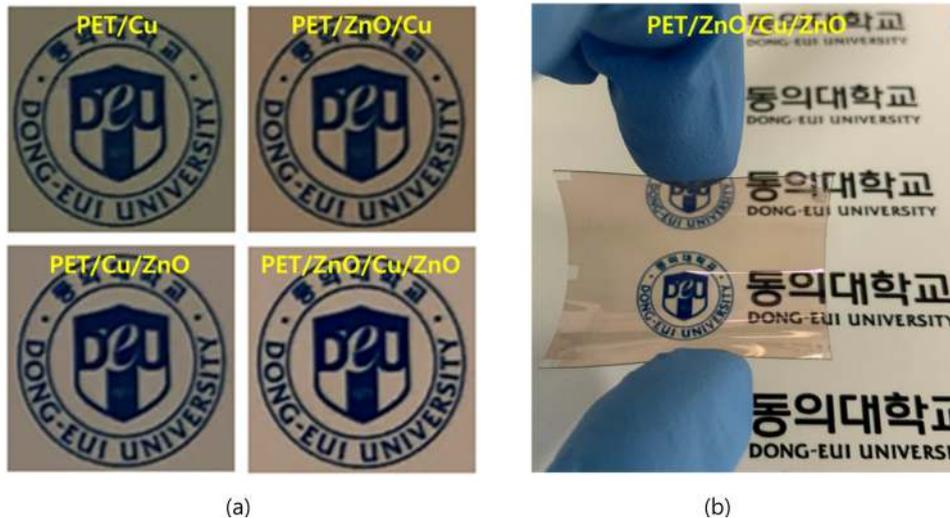


Fig. 5. (a) Photographs of images placed below the electrode structures of (1) PET/Cu(8) (2) PET/ZnO(30)/Cu(8) (3) PET/Cu(8)/ZnO(30) and (4) PET/ZnO(30)/Cu(8)/ZnO(40). The numbers in the parentheses are thickness in nm. (b) The photograph of bent ZnO/Cu/ZnO electrode was also shown, where the transmittance of the electrode was not degraded.

대별 투과도의 균일성이 향상되어 평균 투과도 역시 가장 높아지는 것을 확인되었다.

그림 4(a)는 그림 3에서 가장 우수한 가시광선 투과도 특성을 보이는 조건인 하부 ZnO층의 두께를 30 nm, Ag 층의 두께를 8 nm로 고정한 채, 상부 ZnO층의 두께를 0 - 70 nm로 변화시킬 때의 투명전극의 광투과도 특성을 나타내었다. 하부 ZnO층의 두께 변화와 마찬가지로 상부 ZnO층의 두께 변화 역시 상당한 파장대별 투과도 차이를 수반하며, 이는 OMO 투명전극 형성 시 상하부 ZnO층의 최적화 검증이 반드시 필요하다는 것을 시사한다. 삽도에서와 같이 상부 ZnO 층의 두께 변화에 따른 가시광선 평

균 투과도와 최고투과도 결과는 상당한 차이를 보였다. 그림 4(b)는 그림 3(b)와 유사하게 400, 600, 800 nm 파장의 입사광원에 대하여 상부 ZnO 층의 두께 변화에 따른 투과도 측정결과를 나타내었다. 모든 가시 광선 파장대에서 상당한 폭의 투과도 변화가 관찰되었으며, 특히 단파장 (400 nm) 광원의 투과도는 ZnO 층의 두께가 30-40 nm 일 때 까지는 증가하다가 그 후에 급격하게 감소하는 경향을 보였다. 이러한 특징으로 인해 상부 ZnO 층의 두께가 40 nm 일 때 가장 높은 가시광선 평균 투과도인 85%, 최고투과도는 95%로 측정되었다. 그림 5에서는 본 연구에서 제작한 다양한 구조의 전극 (Cu 전극, ZnO/Cu 전극,

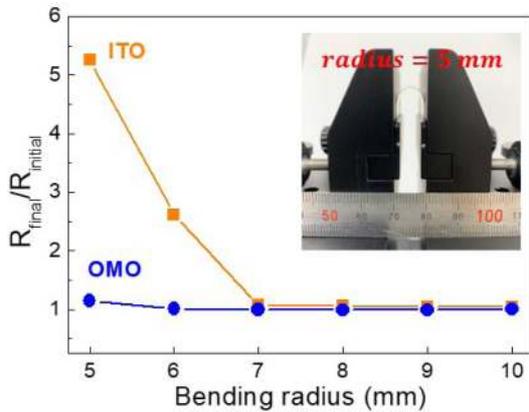


Fig. 6. Ratio of the final sheet resistance to the initial sheet resistance is given for the optimized ZnO/Cu/ZnO electrode as well as ITO electrodes fabricated sputtering. Resistance values upon the repetitive bending of 100 times at each bending radius were measured. The inset is an image of the actual bending test.

Cu/ZnO 전극, ZnO/Cu/ZnO 전극)의 투과도를 비교한 사진이다. 상하부 ZnO층이 모두 존재하는 ZnO/Cu/ZnO 전극 후면에 위치한 이미지가 가장 선명하게 보이는 것을 확인할 수 있으며, 전극을 굽혔을 때에도 육안상으로 볼 때 투과도의 저하가 발생하지 않는 것을 알 수 있다.

그림 6는 본 연구에서 최적화된 ZnO(30)/Cu(8)/ZnO(40) 전극과 상온에서 스퍼터 방식으로 제조된 200 nm 두께의 ITO(면저항 : 117 Ω/Sq) 전극에 대한 굽힘 시험(Bending test)의 결과를 보여준다. 굽힘 반경이 7 mm가 될 때까지는 두 종류의 전극 모두 면저항의 변화가 관찰되지 않았지만 6 mm 이하의 곡률반경에서 ITO 전극의 저항은 급격하게 증가하기 시작하여 5 mm의 곡률반경에서는 굽힘테스트 전과 비교할 때 5배 이상의 급격한 면저항 상승이 관찰되었다. 이에 반해, ZnO/Cu/ZnO 전극은 5 mm 곡률반경에서의 굽힘테스트 후에도 약 1.1배의 면저항 상승만이 확인되어 ITO 전극과 비교 시 매우 우수한 굽힘 특성을 가지는 것을 보여준다.

빛반사 방지막 역할을 하는 ZnO의 굴절률 (n)과 입사빔의 파장 (λ)에 따라 상쇄간섭을 통한 빛반사 억제율이 정해지고, 이와 더불어 n₁과 n₂의 굴절률을 가지는 계면에서의 반사율 $\frac{(n_1 - n_2)^2}{(n_1 + n_2)^2}$ 에 의해 빛의 투과도는 복합적으로 결정된다. 계산을 통한 광학적 성질의 예측은 부분적으로 가능하지만 여러층으로 구성된 복합구조의 코팅막에서의 광학적 특성은 계면에서의 거칠기, 결정립계의 존재, 집합조직, 점결함, 전위, 불순물 등으로 인해 이론적인 벌크 값과 상당히 달라지기 때문에 [16], 특히 투명전극과 같이 광투과도가 광

전자소자의 특성과 직결되는 핵심요소인 경우 본 연구에서의 같이 각각의 층의 두께 변화에 따른 최적화는 반드시 실험적인 검증이 필요하며, 이러한 최적화를 통해 달성한 가시광선 평균 투과율 85 %는 9.6 Ω/Sq의 면저항값과 더불어 매우 경쟁력 있는 투명전극 성능이라는 점이 강조될 필요가 있다. Haacke의 투명전극 성능지수에 따르면 본 연구에서의 ZnO/Ag/ZnO 전극의 Haacke 투명전극 성능지수는 0.021로서 Cu 기반의 보고된 투명전극 중에서 값 중에서 가장 높은 값을 가지며 [15], 이는 본 연구에서 수행한 최적화 연구가 반드시 필요하다는 것을 반증한다. 향후 새로운 산화물층의 발굴, 플라즈마 표면 처리, 젖음성 향상층 도입 등을 통하여 Cu 층의 젖음성 향상을 위한 노력뿐만 아니라, 계면의 물리적/화학적 특성에 따른 전자 계면 산란 저감, 결정립계 조대화를 통한 결정립계 전자 산란 저감 공정 개발 등 초박형 금속층 내 전자산란 저감 등을 통한 면저항 저감 연구를 통해 추가적인 성능 향상이 기대가 되며 미래 유연 광전자소자 적용을 위한 고성능 투명전극으로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

유연 광전자소자 적용을 목표로 하여 PET 기판상에 멀티 타겟 마그네트론 스퍼터 시스템을 이용하여 진공을 유지한 상태에서 ZnO/Cu/ZnO 복합 코팅층을 형성하였으며 투명전극의 성능 극대화를 위해 Cu 층 및 상하부 ZnO 층의 두께 최적화를 실시하고 이에 따른 전극 성능을 평가하였다. 투명전극의 요구조건인 10 Ω/Sq 이하의 면저항 특성을 확보하기 위하여 실험적인 검증을 통하여 8 nm 두께를 가지는 Cu 층을 형성하고, 상하부 ZnO 층의 두께를 각각 독립적으로 변화시키면서 광학적 특성을 제어하였으며 이를 통해 투과도 최적화를 실시하였다. 상하부 ZnO 층의 두께 변화는 공히 가시광선 투과도에 상당한 차이를 수반하였으며, 특히 상대적으로 낮은 투과도를 보이는 단파장 영역 (400 - 500 nm)은 상하부 ZnO 층의 두께에 따라 투과도가 급격하게 변화하는 것으로 관찰되어 가시광선 전체의 평균 투과도를 향상시키기 위해서는 단파장 영역의 투과도를 극대화하는 노력이 요구된다. 본 연구에서 최적화 연구를 통해 가시광선 평균 투과도 85%를 달성하였고 이에 따른 Haacke 투명전극 성능지수는 0.021로서 기존에 보고된 Cu 기반의 투명전극보다 더 우수한 값을 가지는 것으로 확인되었고 우수한 굽힘 특성까지 보유하여 미래 광전자소자의 고성능 투명전극으로의 활용이 매우 유망하다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2019년도 한국연구재단 이공분야기초연구사업인 중견연구자지원사업 (NRF-2019R1A2C1003089)의 지원을 받아 수행되었음. 또한, 2019년도 교육부의 재원으로 한국기초과학지원연구원 국가연구시설장비진흥센터의 지원을 받은 기초과학연구역량강화사업 핵심연구지원센터 조성 지원 과제에서 융합부품소재 핵심연구지원센터를 조성하여 수행된 연구결과임. (2019R1A6C1010045)

REFERENCES

1. C. Roldán-Carmona, O. Malinkiewicz, A. Soriano, G. M. Espallargas, A. Garcia, P. Reinecke, T. Kroyer, M. I. Dar, M. K. Nazeeruddin, and H. J. Bolink, *Energy Environ. Sci.* **7**, 994 (2014).
2. K. Ellmer, *Nat. Photon.* **6**, 809 (2012).
3. S. Park, H. Park, D. Kim, J. Yang, D. Lee, Y.-S. Kim, H.-J. Kim, D. Suh, B. K. Min, K. N. Kim, S. J. Park, D. Kim, H.-S. Lee, J. Nam, and Y. Kang, *Met. Mater. Int.* **24**, 664 (2018).
4. H. Kim and C. M. Gilmore, *J. Appl. Phys.* **86**, 6451 (1999).
5. U. Betz, M. K. Olsson, J. Marthy, M. F. Escolá, and F. Atamny, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 5751 (2006).
6. X. Geng, L. Niu, Z. Xing, R. Song, G. Liu, M. Sun, G. Cheng, H. Zhong, Z. Liu, Z. Zhang, L. Sun, H. Xu, L. Lu, and L. Liu, *Adv. Mater.* **22**, 638 (2010).
7. K. Wang, J. J. Chen, Z. M. Zeng, J. Tarr, W. L. Zhou, Y. Zhang, Y. F. Yan, C. S. Jiang, J. Pern, and A. Mascarenhas, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 123105 (2010).
8. J. Du, S. Pei, L. Ma, and H. M. Cheng, *Adv. Mater.* **26**, 1958 (2014).
9. Y. Xia, K. Sun, and J. Ouyang, *Adv. Mater.* **24**, 2436 (2012).
10. J. Yun, *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1606641 (2017).
11. W. H. Jo and D. Choi, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 91 (2019).
12. C. Zhang, D. Zhao, D. Gu, H. Kim, T. Ling, Y.-K. R. Wu, and L. J. Guo, *Adv. Mater.* **26**, 5696 (2014).
13. S. Schubert, J. M., L. Müller-Meskamp, and K. Leo, *Adv. Energy Mater.* **22**, 4993 (2013).
14. W. Wang, M. Song, T.-S. Bae, Y. H. Park, Y.-C. Kang, S.-G. Lee, S.-Y. Kim, D. H. Kim, S. Lee, G. Min, G.-H. Lee, J.-W. Kang, and J. Yun, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 1551 (2013).
15. G. Zhao, W. Wang, T.-S. Bae, S.-G. Lee, C. W. Mun, S. Lee, H. Yu, G.-H. Lee, M. Song, and J. Yun, *Nat. Commun.* **6**, 8830 (2015).
16. D. E. Aspnes, *Thin Solid Films* **89**, 249 (1982).