ZnO/Ag Multilayer의 투과율과 전도성에 관한 연구

김윤해* · 김도완* · 무라카미 리이치** · 문경만* · 이성열*

*한국해양대학교 재료공학과

**도쿠시마대학교 기계공학과

The Study of Transmittance and Conductivity in ZnO/Ag Multilayer Films

Yun-hae Kim*, Do-wan Kim*, Ri-Ichi Murakami**, Kyung-man Moon* and Sung-Yul Lee*

*Dept. of Mechanical and Materials Engineering, Korea Maritime University, Busan, Korea

**Dept. of Mechanical Engineering, The University of Tokushima, Tokushima, Japan

KEY WORDS: Transparent conducting oxide(TCO) 투명전도막, Surface plasmon plaritons(SPP) 표면 플라즈몬 플라리톤, Surface plasmon resonance(SPR) 표면 플라즈몬 공명, Transmittance 투과율

ABSTRACT: This study has lowered the specific resistance by coating a thin film layer of Ag, playing the role of the electron donor on the ZnO that is used usefully for the transparent conductive oxides. Presently, this study has examined the transmittance and electric characteristics according to the thickness of the Ag thin film layer. Also, this study has observed the transmittance and electric characteristics according to the uppermost ZnO thin film layer of ZnO/Ag/ZnO symmetric film and has conducted the theoretical investigation. In order to observe the transmittance and electric characteristics according to the thickness of the Ag thin film layer and the uppermost ZnO thin film layer, this study conducted the film deposition at room temperature while making use of the DC magnetron sputtering system. In order to see the changes in the thickness of the Ag thin film layer, this study coated a thin film while increasing by 4nm; and, in order to see the changes in the thickness of uppermost ZnO thin film layer, it performed the thin film coating by increasing by 5nm. From the experimental result, the researchers observed that the best transmittance could be obtained when the thickness of the Ag thin film layer was 8nm, but the resistance and mobility increased as the thickness got larger. On the other hand, when the thickness of the uppermost ZnO thin film layer was 20nm, the experiment yielded the best transmittance with excellent electric characteristics. Also, when compared the ZnO/Ag asymmetric film with the ZnO/Ag/ZnO symmetric film, the ZnO/Ag asymmetric film showed better transmittance and electric characteristics.

1. 서 론

현대 사회는 IT산업이 급속히 발달하고 있으며, 이에 따라 여러 가지 통신 장비 및 디스플레이 산업에 대해 중요성이 나날이 더해지고 있다(임유승 등, 2008; David, 2009). 현재 이런 디스플레이 산업과 태양전지와 같이 광전 소자에 사용되어지는 투명전도막(Transparent conducting oxide, TCO)은 가시광선 영역인 400~800nm 파장에 대한 광 투과율이 우수하고 높은 전기전도 특성을 가지는 막을 말한다(Wang et al., 2009). 이 투명전도막은 주로 가시광선 영역에서 90%의 투과율을 보이고 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 대의 낮은 비저항을 가지는 ITO(Indium tin oxide)가 가장 널리 사용되고 있다(류상과 김영만, 2005). 그러나 이런 ITO의 주요성분인 Indium이 희소금속자원으로 가격이 비싸고 또한 독성을 가지고 있다는 단점이 있다. 이에 반해 ZnO(Zinc oxide) 물질은 우수한 전기적, 광학적 특성의 장점을 지니고 동시에 인체에 무해하고 Indium에 비해 상대적으로 저렴하다. 또한 ZnO는 화학양론적인 조성상태에서는 매우 높은 저항값을

갖지만 증착과정에서 전도에 기여하는 산소 공공 또는 과잉 Zn이 발생하여 낮은 저항값을 가지는 비화학양론적 조성을 지닌다. 이렇게 낮은 저항값을 조절하는 방법은 크게 두 가지가 있는데 이 두 방법 중 화학양론을 제어함으로 비저항을 낮추는 방법은 시간이 지남에 따라 대기와 반응함으로써 전기, 광학적 특성이 저하된다. 그러나 또 다른 방법인 전자 도너 역할을 하는 다른 불순물을 첨가하여 비저항을 낮출 수 있다. 본 실험에서는 비저항을 낮추기 위해 첨가하는 불순물 Ag를 첨가 하여 박막의 전기적 특성을 향상시키고 동시에 박막의 구조에 따라 특성의 변화를 관찰하는 연구를 하였다(최병호와 이효근, 1991; 박성순 등, 1998; 손영국 등, 2007; Ladebeck and Regula, 1999; Joseph et al., 1998; David et al., 2004; Kim et al., 1995; Yasuhrio and Hirokazu, 2001).

특히 비저항을 낮춰주는 Ag에 따른 광학적, 전기적 특성차이를 검토하기 위해 Ag의 두께를 달리하여 관찰하였고, 또한 최상층 ZnO에 따른 광학적, 전기적 특성차이를 연구하기 위해 ZnO의 두께를 달리하여 실험 및 관찰 하였다.

Table 1 Samples by Ag layer thickness

Sample	Thickness		
	Top ZnO	Ag	Bottom ZnO
1	20	4	20
2	20	8	20
3	20	12	20
4	20	16	20

Table 2 Samples by Top ZnO layer thickness

Sample	Thickness		
	Top ZnO	Ag	Bottom ZnO
1	5	4	20
2	10	8	20
3	15	12	20
4	20	16	20

2. 실험방법

전자 도너 역할인 Ag의 두께에 따른 광학적, 전기적 특성차이의 실험과 최상층 ZnO의 두께 변화에 따른 광학적, 전기적 특성차이를 실험하기 위해서 유리기판을 아세톤, 메탄올, 증류수의 순서로 각각 10분씩 초음파 세척을 한 후 질소로 건조한 후 사용하였다. 박막의 증착은 펄스 DC마그네트론 스퍼터링법(NACHI, SP-1530-1)으로 상온에서 증착하였다. Ag은 순도 99.9%인 Ag을 Ar분위기에서만 증착하였으며, ZnO는 순도 99.9%인 Zn을 Ar(50sccm)과 O(3sccm)의 분위기에서 증착하였다. 유리 기판 위에 Ag의 두께 변화에 따른 광학적, 전기적 특성을 알아보기 위해 4~16nm까지 4nm씩 증가 시키면서 박막을 하였고 이때 바닥 ZnO의 두께는 20nm로 고정하였다. 또한 최상층 ZnO의 두께 변화에 광학적, 전기적 특성을 알아보기 위해 5~20nm까지 5nm씩 증가 시키면서 증착하였다. 각 시험편의 각 층의 두께를 Table 1, 2에 나타내었다.

위의 방법으로 증착 시킨 대칭구조 ZnO/Ag 박막과 대칭구조 ZnO/Ag/ZnO 박막은 다음과 같은 다양한 분석방법을 이용하여 전기적, 물리적 특성을 분석하였다. 광투과도 측정은 UV-vis-NIR spectrometer(JASCO, V570)를 이용하여 가시광선 영역인 300~800nm의 wavelength의 범위에서 측정하였다. 또한 박막의 전기적 특성은 Hall effect measurement system으로 측정하였으며 표면의 형상 및 박막의 두께를 확인하기 위하여 FESEM(Field emission scanning electron microscopy, Hitachi S-4700)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 투명전도막에서 Ag layer 두께에 따른 표면의 형상을 FESEM으로 나타내었다. 최초 Ag layer 두께가 (a) 4nm일때 미세하고 균일한 Ag결정층이 형성되고 부분적으로 큰 Ag결정

Fig. 1 Top-view SEM image of TCO layer by Ag thickness: (a) 4 nm, (b) 8 nm, (c) 12 nm and (d) 16 nm **(a)** Transmittance spectra by Ag layer thickness **(b)** Electron concentration by Ag layer thickness**Fig. 2** Characteristic of TCO films by Ag layer thickness

이 형성되어 섬의 형태로 관찰 되었다. (b) 8nm일때는 큰 Ag결정이 더 많이 형성되어 미세결정과 큰결정의 비율이 거의 1:1로 이루어져 있었다. (c) 12nm는 큰 Ag결정의 비율이 미세 Ag결정보다 많아지기 시작하였다. (d) 16nm는 큰 Ag결정으로 균일하게 박막 되어지고, 육안으로 관찰하였을 때 습기가 서린 것

처럼 뿌옇게 되는 것이 관찰 되고 투과율이 낮아질 것으로 예상되어진다. 이렇게 결정립의 크기가 조대해짐에 따라 빛의 투과율과 전자의 이동도, 집중도에 밀접한 영향을 미칠 것으로 판단된다.

Fig. 2의 (a)는 UV-vis-NIR spectrometer를 이용하여 Ag layer 두께에 따른 투명전도막의 광투과도를 나타내었다. Ag layer 두께가 4nm일때 가시영역인 400~600nm 중에서 특히 600nm에서 78%의 투과율을 보이고, 8nm일때는 가시영역인 400~600nm 중에서 특히 510nm에서 85%의 높은 투과율을 보이고 있다. 그러나 Ag layer를 12nm 이상 박막하게 되면 투과도가 점점 떨어져 평균 약 65~75%의 투과율을 보이고 있다. 이는 Ag layer의 두께가 8nm까지는 Fig. 1에서 관찰할 수 있듯이 전체적으로 미세 Ag결정 사이에 큰 Ag결정이 섬과 같은 형태로 생성되었기 때문이라고 판단된다. 이는 전체적으로 박막이 되기 위한 과정으로 큰결정은 미세결정보다 결정립계의 면적이 작기 때문에 투과하는 빛에 대한 간섭이 줄어들어 더 우수한 광학적 특성을 보이는 것으로 판단 된다. Ag layer 두께가 8nm 이상이 되면 미세결정보다 큰결정이 많아지게 되며 결정립계의 면적도 같이 증가하게 되어 투과도를 떨어뜨린 결과로 생각된다. Fig. 2의 (b)는 Hall effect measurement system을 이용하여 Ag layer 두께에 따른 이동도 및 집중도를 측정된 결과이다. 본 실험에서 이동도와 집중도는 Ag layer의 두께에 따라 반비례하는 경향이 나타났다. 이는 Ag layer의 두께가 두꺼워 질수록 미세결정립이 큰 결정립으로 변화하면서 미세결정립에 비해 상대적으로 큰 결정립은 결정립계가 차지하는 면적이 작기 때문에 결정립계에 의한 전자의 간섭이 줄어들어 이동도가 증가하고, 전자의 이동도가 증가하게 되므로 전자농도가 하락하게 된 것으로 판단된다.

Fig. 3은 ZnO/Ag/ZnO 박막에서 최상층 ZnO layer의 두께에 따른 Bulk resistivity와 집중도를 나타내었다. 저항은 최상층 ZnO layer의 두께가 5nm에서 15nm까지 감소하고 이후 증가한다. 이는 Ag와 ZnO에 빛이 투과할 때 Ag와 ZnO의 평형 Fermi 전위로부터 전자가 이동하여 생긴 현상이다. ZnO layer의 두께가 15nm 이하 일때는 ZnO의 전도대가 Fermi전위 근처에서 비

Fig. 3 Bulk electron concentration and resistivity of ZnO/Ag/ZnO films

Fig. 4 Schematic diagram of ohmic contact Ag/ZnO interface

뚫어져 전도대를 더 많은 캐리어로 채우게 된다. 따라서 높은 유동성이 예상 되고, 일반적으로 ZnO 전도대가 구부러지는 두께는 약 15nm이므로 ZnO layer의 두께가 15nm까지는 두께가 증가할수록 저항이 감소한다. 그러나 ZnO layer의 두께가 15nm 이후에는 대역 간극을 넘어서 회복하여 저항이 다시 증가하게 되므로 저항이 증가하는 것으로 판단된다. 또한 캐리어는 Ag의 자유전자들의 이동을 도와주기 때문에 ZnO layer의 두께가 두꺼워 질수록 전자농도를 떨어뜨리는 것으로 판단된다. Fig. 4는 위와 같은 현상을 그림으로 나타내었다. 여기서 E_F 는 Fermi전위이며 CB는 전도대, VB는 가전자대다.

Fig. 5는 최상층 ZnO layer의 두께에 따른 광학투과율과 계면충전밀도를 나타낸 것이다. ZnO/Ag/ZnO film의 투과율은 일반적으로 ZnO, Ag만으로 이루어진 단층 layer보다 높다. 최상층 ZnO layer의 두께가 두꺼워 질수록 투과율의 범위가 넓어지고 최고 투과율이 상승하며 가장 민감한 파장 496nm에서 541nm으로 적색편이를 하는 것이 관찰되어 졌다. 일반적으로 계면충전밀도는 전자의 이동 때문에 Ag-ZnO의 계면에서 발생된다고 예상된다. 그러나 만약 일정한 파동이 계면충전밀도와 입사광에 발생하면 두 번째 파동이 투과율을 높여 주기 위해 계면충전으로부터 변이되어 발생한다. Fresnel의 반사법칙에 따라 ZnO와 Ag의 계면에 입사광과 투과광의 관계가 하나만 발생한다면 투과율은 400nm에서 800nm의 파장에서 일정하고 단층

Fig. 5 Optical transmittance spectrums and SPR excited wavelength of ZnO/Ag/ZnO films

ZnO layer보다 낮아야 한다고 예상된다. 그러나 높은 투과율은 두번째 파동에 의해서 입사광과 함께 계면충전밀도파장이 공명되어 증가한다. 전자기장의 경계조건을 Maxwell 방정식을 변형하여 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\iiint \rho dV = \iint \sum \epsilon_i E_i d\delta_i, i = 1, 2 \quad (1)$$

식 (1)은 ZnO-Ag 계면의 전자기장의 경계조건을 계면충전에 따라 나타낸 식이다. 여기서 ϵ_1 과 ϵ_2 는 ZnO와 Ag의 유전율을 나타내고, E_1 과 E_2 는 ZnO와 Ag의 빛에 따른 전계진동을 나타낸다. 또한 ρ 는 충전밀도를 나타낸다. 식 (1)의 E_1 은 직선편광의 전계진동과 부수적인 면에 대해 다음과 같이 주어진다. A 는 E 의 절대치를 나타내고, k_i 는 ZnO와 Ag의 전자기장의 파장숫자이며, r 은 위치벡터, ω 는 각진동수, t 는 시간을 나타낸다.

$$E_i = A_{ip} e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2)$$

E_i 는 식 (2)와 같이 주어진다.

$$\rho_{(x)} = \epsilon_1 (\vec{E}_{1z} + \vec{E}_{2z}) - \epsilon_2 \vec{E}_{2z}, (\vec{E}_{iz} = \vec{E}_i n) \quad (3)$$

$$\rho_{(x)} = \frac{2k_{spp}}{\frac{k_2}{k_1} + \frac{k_1}{k_2} \sqrt{\frac{k_2^2 - k_{spp}^2}{k_1^2 - k_{spp}^2}}} \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1 k_2} - \frac{k_2}{k_0^2} \right) A_{1z} e^{i(k_{spp} r - \omega t)} \quad (4)$$

식 (1)을 응용하면 식 (3)과 같이 정리 된다. 경계조건의 식 (3), (4)를 Maxwell 방정식에 의해 정리하면 표면 플라즈몬 폴라리톤(SPP)과 같이 부수적인 빛의 전계진동과 함께 계면충전밀도파장을 계산할 수 있다.

$$k_{spp} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (5)$$

식 (5)는 계면충전밀도파장을 계산한 식으로 k_0 는 진공상태에서 빛의 파동수이고, k_{spp} 는 표면 플라즈몬 폴라리톤(SPP)의 파동수이다. 위의 식에 의해 구해진 k_{spp} 는 Fig. 5의 A-c, B-c, C-c, D-c커브로 나타내었다. 식에 의해 구해진 k_{spp} 와 실제 측정값을 Table 3에 나타내었다.

계면충전밀도파장은 표면 플라즈몬 폴라리톤(SPP)방식으로 ZnO-Ag계면을 따라 밀도파동처럼 변형된다. 그리고 부수적인 빛의 정확한 파장과 함께 표면 플라즈몬 공명(SPR)과 같이 진동한다. 표면 플라즈몬 폴라리톤(SPP)이 표면 플라즈몬 공명

Table 3 Comparison of maximum transmission wavelength between experimental and calculation

Sample	Maximum transmission wavelength (nm)	
	Experimental result	Calculation result
A	496.5	463.5
B	497.5	483.5
C	511.0	497.5
D	541.0	549.5

Fig. 6 Schematic diagram of SPP excited and non-excited

Fig. 7 XRD patterns of ZnO films with embedded Ag

(SPR)으로 활성화 되어 들어가면 광투과도가 증가하는 부분에서 계면충전밀도가 강해지고 표면 플라즈몬 공명(SPR)로부터 두번째 파장이 나오게 된다.

표면 플라즈몬 폴라리톤이 활성화 되었을 때와 활성화 되지 못했을 때를 Fig. 6에 나타내었다. 표면 플라즈몬 폴라리톤이 활성화 되면 두 번째 파장에 의해 공명이 일어나서 표면플라즈몬 공명과 같은 현상이 발생되어 투과율이 증가하게 된다고 보여진다. Fig. 7은 최상층 ZnO layer의 두께에 따라 X-선 회절 분석 장치치를 이용하여 실험한 결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 ZnO는 박막으로 성장시킬 경우 c축 방향으로 결정이 빠르게 성장하기 때문에 박막의 단면을 통하여 기판에 수직하게 성장된 ZnO를 관찰할 수 있다. Fig. 7의 XRD 패턴에서 관찰할 수 있듯이 최상층 ZnO layer의 두께에 따라 피크의 강도에 차이가 있지만 34.42° 주변에서 발생하는 피크와 38.11° 주변에서 발생하는 피크가 우세하였다. 특히 최상층 ZnO layer의 두께가 20nm일 때의 피크의 강도가 다른 샘플에 비해 ZnO와 Ag의 피크가 크게 향상되었다. 이는 최상층 ZnO layer의 두께가 20nm일 때 박막의 결정성이 가장 우수하며 ZnO/Ag/ZnO 대칭 필름의 두께로 가장 적합한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 실험에서는 펄스 DC마그네트론 스퍼터링법을 이용하여

Glass위에 전자 도너 역할인 Ag의 두께에 따른 광학적, 전기적 특성 차이를 연구하였고 ZnO/Ag/ZnO 대칭구조에서 최상층 ZnO의 두께 변화에 따른 광학적, 전기적 특성차이를 연구하였다. Ag layer의 두께가 8nm일 때 가장 우수한 투과율을 나타내었고, 또한 두께가 두꺼워 질수록 미세결정립이 큰 결정립으로 변화하면서 전자의 이동도는 증가하고 집중도는 감소하였다. 최상층 ZnO layer가 두꺼워 질수록 표면 플라스몬 폴라리톤에 의한 두 번째 파동이 생겨 투과율이 증가하였으며, 특히 20nm일 때 가장 높은 투과율을 보였다. ZnO layer의 두께에 따라 저항이 감소하는데 일반적인 ZnO의 대역간격인 15nm 이후에는 저항이 다시 일부 증가하고, 집중도는 전자의 흐름이 빨라져 감소하게 된다. XRD 측정 결과는 최상층 ZnO layer의 두께가 20nm일 때 ZnO, Ag 피크의 강도가 가장 높았다. 이를 통해 20nm일 때 박막의 결정성이 가장 우수하며 ZnO/Ag/ZnO 대칭필름의 두께로 가장 적합한 것으로 추정할 수 있다.

후 기

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신 인력양성사업으로 수행된 연구결과임.

참 고 문 헌

류상, 김영만 (2005). "R.F Sputtering으로 제조한 ZnO 박막의 미세구조와 광학적 특성에 미치는 잔류응력의 영향", 한국표면공학회지, 제38권, 제4호, pp 144-149.

박성순, 임원택, 이창호 (1998). "ZnO 박막과 금속전극과의 계면특성조사", 한국진공학회지, 제7권, 제3호, pp 201-207.

손영국, 황동현, 조신호 (2007). "산소유량비 변화에 따른 Al 도핑된 ZnO 박막의 구조 및 광학적 특성", 한국진공학회지, 제16권, 제4호, pp 267-272.

임유승, 김상모, 손인환, 이원재, 최명규, 김경환 (2008). "FTS법으로 제작한 Ag/ZnO 박막의 전기적, 광학적 특성", 한국진공학회지, 제17권, 제2호, pp 102-108.

최병호, 이효근 (1991). "RF Sputter 방법으로 제조한 ZnO:Ga 박막의 열처리 특성", 한국연구재단, 기초과학연구사업 학술기사.

David, F. (2009). "LED Technology: Organic Displays Come of Age", NaturePhotonics3, pp 453-455.

David, T., Goldsmith, S. and Boxman, R.L. (2004). "Electro-optical and Structural Properties of Thin ZnO Films, Prepared by Filtered Vacuum arc Deposition", Thin Solid Films, pp 61-67.

Joseph, M.C., Hanno, H.W. and Plummer, E.W. (1998). "Charge Rearrangement in the GePb1-x/Ge(111) Interface", Applied Surface Science, pp 457-463.

Kim, J.Y., Lee, Y.E., Cho, H.S., Lee, D.H. and Kim, Y.J. (1995). "Electrical Properties of Al-doped ZnO Transparent Conducting Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering", Korean Journal of Materials Research, pp 280-287.

Ladebeck, J. and Regula, T. (1999). "Fatty Methyl Ester Hydrogenation: Application of Chromium Free Catalysts", Applied Surface Science, pp 215-220.

Wang, P., Zhang, D., Kim, D.H., Qiu, Z., Gao, L., Murakami, R. and Song, X. (2009). "Effect of Process Parameters on Electrical, Optical Properties of IZO Films Produced by Inclination Opposite Target Type DC Magnetron Sputtering", J. App. Phys. 106, pp 103-104.

Yasuhrio, I. and Hirokazu, K. (2001). "Argon Gas Pressure Dependence of the Properties of Transparent Conducting ZnO:Al Films Deposited on Glass Substrates", Applied Surface Science, pp 508-511.

2010년 10월 20일 원고 접수

2010년 11월 9일 심사 완료

2011년 2월 16일 게재 확정