

알루미늄 기반 Oxide/Metal/Oxide 구조의 투명전극 적용성 기초 연구

김대균, 최두호^a

동의대학교 신소재공학과

Aluminum Based Oxide/Metal/Oxide Structures for the Application in Transparent Electrodes

Daekyun Kim and Dooho Choi^a

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

(Received July 18, 2018; Revised August 20, 2018; Accepted September 4, 2018)

Abstract: In this study, oxide/metal/oxide-type transparent electrodes based on Al and ZnO were investigated. Thin films of these materials were sputter-deposited at room temperature. To evaluate the thickness dependence of the oxide layers, the top and bottom ZnO layers were varied in the range of 5~80 nm and 2.5~20 nm, respectively. When the thicknesses of the top and bottom ZnO layers were fixed at 30 nm and 2.5 nm, a maximum transmittance of 66% and sheet resistance of 16.5 Ω/\square were achieved, which is significantly improved compared with the Al layer without top and bottom ZnO layers showing a maximum transmittance of 44.3% and sheet resistance of 44 Ω/\square .

Keywords: Transparent electrode, Anti-Reflection, Sputtering, Thin films

1. 서론

최근 활발한 연구가 진행되고 있는 LED, 태양전지 및 전기변색 소자 등 첨단산업에서 고성능 광전소자의 개발을 위해서 고투과·저저항 특성을 가지는 투명전극은 필수적인 요소이다. 현재 통용되고 있는 indium tin oxide (ITO)는 광학적 투명성과 동시에 높은 전기전도도를 가지는 특성으로 인해 대부분의 광전소자의 투명전극으로 사용되지만 고가의 인듐(indium)이 포함되어 있으며 기계적인 자극에 의한 결함 발생이 쉬운 단점을 가진다. 이를 대체하기 위한 고투과·저저항 특

성을 동시에 보유한 저가의 투명전극 개발이 반드시 필요한 실정이다. 이러한 목적을 달성하기 위하여 탄소 나노튜브 [1], 그래핀 [2], Ag 나노와이어 [3] 등 여러 형태의 물질을 이용한 투명전극에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 금속의 높은 전기전도도와 극박 두께(<10 nm)에서의 높은 투과도에 주목하여 그림 1(a)에 묘사된 산화물/금속/산화물(oxide/metal/oxide, OMO) 구조를 가지는 투명전극에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다 [4,5].

OMO 구조의 상·하부에 위치한 산화물층은 금속의 산화를 방지하고 표면으로부터 일어나는 입사광의 반사를 최소화하여 투명전극의 광 투과도 특성을 향상시키는 빛 반사방지막 역할을 동시에 한다 (그림 1(b)). OMO구조에서 금속박막의 두께 변화에 따른 면저항(sheet resistance)과 광 투과도는 서로 트레이드오프(trade-off) 관계가 나타나는데, 이를 해결하기 위해 최대한 얇은 두께에서 연속박막 형태의 금속층을 형성

a. Corresponding author; dhchoi@deu.ac.kr

함과 동시에 전자의 산란을 저감하여 면저항을 최소화시키는 것이 필요하다. 연속박막 성장은 기판의 표면에너지와 밀접한 관련이 있으며 [6], 표면 산란(surface scattering) [7,8] 및 결정립계 산란(grain boundary scattering) [9]으로 인한 모멘텀(momentum)의 저하로 면저항의 증가가 발생하게 된다. 이론적 산란 모델 [7-9]에 따르면 이러한 면저항의 증가는 금속의 두께나 결정립 등의 치수가 전자평균자유행로(electron mean free path, EMFP)와 흡사하거나 그 이하로 줄어들었을 때 급격하게 일어난다. 현재 전도체로 주로 사용되는 금속인 Cu (비저항: $1.7 \mu\Omega\text{-cm}$)나 Ag (비저항: $1.6 \mu\Omega\text{-cm}$)는 EMFP가 상온에서 39 nm와 53 nm로 매우 긴 편에 속하기 때문에 극박 두께의 금속박막이 사용되는 OMO 투명전극에서의 면저항 증가는 심각하며, 10 nm 두께에서 벌크 비저항의 10배에 달하는 비저항 결과가 보고되는 실정이다. 본 연구에서 전도체로 사용된 금속인 Al의 벌크 비저항은 $2.7 \mu\Omega\text{-cm}$ 로 Cu나 Ag보다 높은 값을 가지나 EMFP가 18 nm로 Cu와 Ag EMFP의 30~40% 정도로 월등히 낮으므로 극박 두께에서는 상대적으로 저감된 비저항 크기 효과(resistivity size effect)가 나타날 것으로 기대된다 [10]. 본 연구

에서는 Al 박막의 상·하부에 위치한 ZnO층의 두께 변화가 OMO 투명전극의 광 투과도 및 면저항에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

챔버 내 기저압력(base pressure)은 3.0×10^{-7} torr 이하에서 99.999% 순도의 아르곤 가스 주입을 통해 증착압력(working pressure)을 1.0×10^{-2} torr로 설정하였다. 20×20 mm 크기의 Glass (Non-alkali glass, Corning E2000) 기판을 Acetone 용액과 IPA (Isopropyl Alcohol) 용액 내에서 초음파 세척기를 사용하여 각각 5분간 세척한 뒤 열풍건조기에서 건조시켰다. 3 inch 크기의 Al (99.999 wt%)과 ZnO (99.999 wt%) 스퍼터 타겟을 이용하여 OMO 투명전극을 증착하였으며, 증착 시 Al 타겟에는 DC 200 W, ZnO 타겟에 AC 50 W의 전력을 각각 인가하였다. 후막(>350 nm)의 두께를 Alpha-step surface profiler (D-100, KLA)를 사용하여 측정 후 도출된 증착률(Al: 3.1 \AA/s , ZnO: 0.4 \AA/s)을 바탕으로 박막의 두께를 결정하였다. 모든 Al 박막의 두께는 8 nm로 고정시킨 채 상부 ZnO층은 5~80 nm, 하부 ZnO층은 2.5~20 nm 범위에서 두께를 변화시키며 OMO 구조의 투명전극을 제조하였으며, 모든 증착 과정은 기판에 대한 인위적인 냉각이나 가열을 실시하지 않았다.

자외선-가시광선 분광기(UV-visible spectrophotometer, Agilent)를 이용하여 380~900 nm 파장 영역의 광원에 대한 박막의 투과도를 측정하였으며, 4점탐침법(four point probe, AIT)을 사용하여 면저항을 측정하였다. 광 투과도 측정 결과를 제시할 때 유리기판 자체의 투과도(약 8%)는 제외하였다. 성장한 박막의 결정성을 확인하기 위하여 X-선 회절 스캔을 실시하였다.

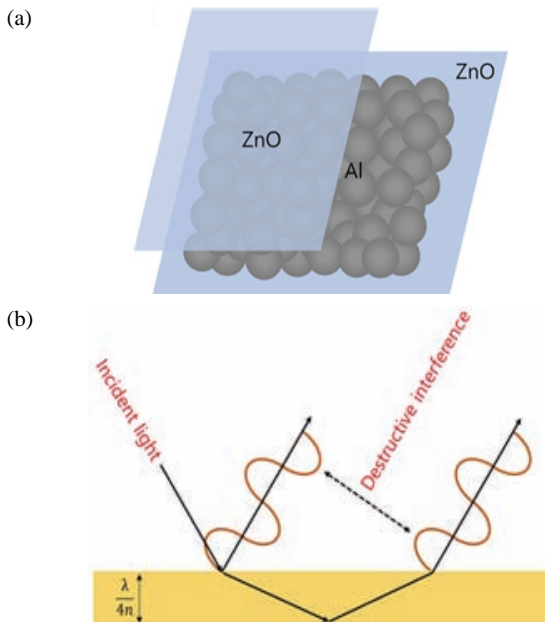


Fig. 1. (a) Schematic structure of ZnO/Al/ZnO transparent electrode and (b) illustration of destructive interference in the presence of an anti-reflective coating. Destructive interference takes place when the layer thickness is equal to $(\lambda/4n)$.

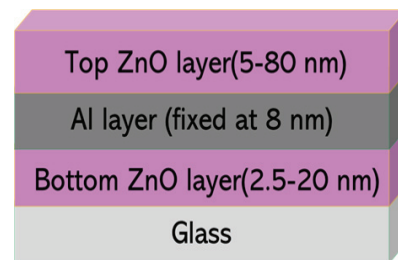


Fig. 2. Structure of ZnO/Al/ZnO transparent electrode on glass substrate. The thickness ranges for each of the layers are also presented.

3. 결과 및 고찰

그림 3(a)는 ZnO/Al/ZnO 구조를 가진 시편의 2θ X-선 회절 스캔 결과이다. ZnO 박막의 경우 (002)과 (103)면의 결정 피크가 확연하게 관찰되는 것에 비해 Al는 얇은 두께(8 nm)와 낮은 원자 형태 인자(atomic form factor)로 인해 산란 피크가 명확하게 관찰되지 않았다. Al의 피크의 결정성을 확인하기 위하여 동일한 증착조건상에서 20 nm 두께의 Al 단층을 성장시킨 시편에 대해 2θ X-선 회절 스캔한 결과 (111) 집합조직을 가지는 박막이 성장되었음을 확인할 수 있었다(그림 3(b)).

그림 4는 하부 ZnO층의 두께는 10 nm로 고정시킨 OMO 구조에서 상부 ZnO층의 두께를 5~80 nm로 변화시킬 때의 광 투과도 측정 결과를 보여주며, 문헌상 보고된 1,000 nm 두께의 ITO 전극의 투과도 결과 [11] 역시 비교를 위하여 그림에 함께 도시하였다. 상부 ZnO층의 두께의 변화에 따라 가시광선 영역의 광 투과도 특성이 크게 변화하였으며, ZnO층의 두께가 20 nm까지 증가할 때 전반적인 광 투과도가 점차 증가하였으며, 최고 투과도는 400 nm 파장의 광원에서 측정되었다. ZnO층의 두께가 30 nm 이상 증가하게 될 때에는 최고 투과도에 해당하는 파장이 점점 장파장 영역으로 이동하는 경향을 확인할 수 있었다. 하부 ZnO층이 10 nm로 고정된 OMO 투명전극의 최고 투과도는 상부 ZnO층의 두께가 30 nm일 때 56% (460 nm 파장 기준)로 측정되었다. 주목할 점은 상하부 ZnO층 없이 기판상 8 nm 두께의 Al층만 존재하는 경우의 최대 투과도와 비교하였을 때, 상부 ZnO층의 두께가 30 nm인

경우 모든 범위의 파장 영역에서 큰 폭의 광 투과도 상승이 발생하였음을 확인할 수 있다.

그림 5는 그림 4의 결과를 바탕으로 가장 높은 투과도를 보이는 상부 ZnO층의 두께인 30 nm로 고정시킨 채 하부 ZnO층의 두께를 2.5~20 nm로 변화시킬 때의 OMO 투명전극의 광 투과도 측정 결과이다. 가장 얇은 2.5 nm 두께의 경우 410 nm 파장 기준 최고 투과도 약 66%가 측정되었으나 900 nm 파장 기준 약 35%로 장파장으로 갈수록 급격하게 저감되는 투과도를 확인할 수 있었다. 두께가 5~7.5 nm까지 증가할 때 단파장 영

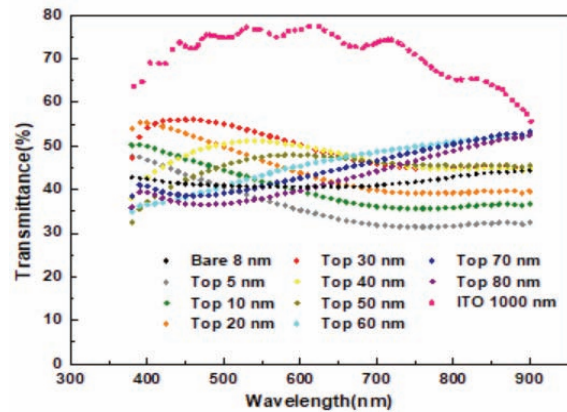


Fig. 4. Optical transmittance of the ZnO/Al/ZnO transparent electrodes as a function of wavelength, where the thickness of the top ZnO was varied from 5 to 70 nm. “Bare 8 nm” refers to the structure of 8 nm-thick Al film on top of Glass without the upper and lower ZnO layer. For comparison, reported transmittance results for a 1,000 nm-thick ITO film [11] is also plotted.

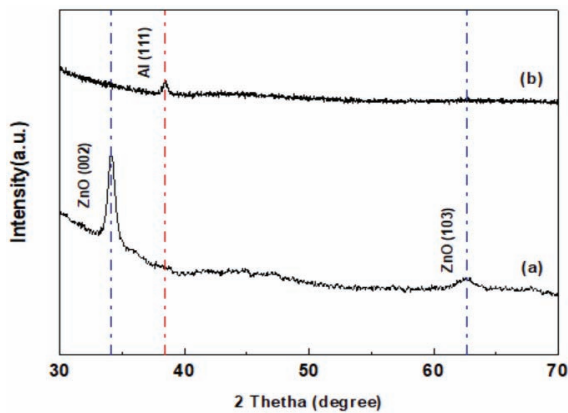


Fig. 3. 2 theta XRD scan for the (a) glass/ZnO (2.5 nm)/Al (8 nm)/ZnO (30 nm) and (b) glass/Al (20 nm).

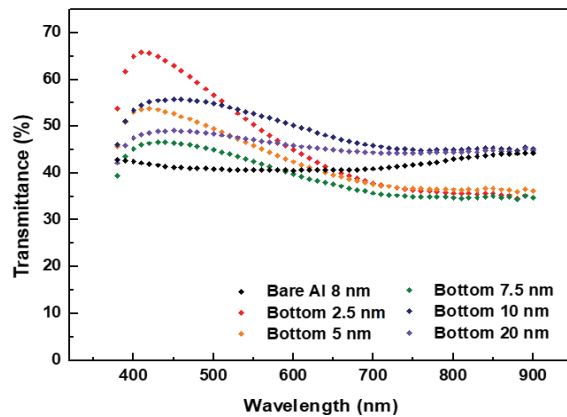


Fig. 5. Optical transmittance as a function of bottom oxide thickness. The thickness of the top oxide is fixed at 30 nm.

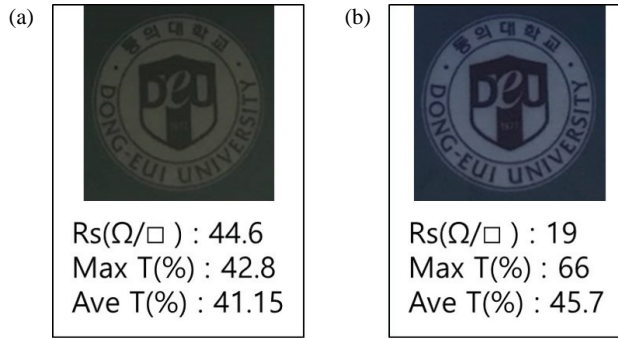


Fig. 6. Photographs of a logo placed below the structures (a) glass/Al (8 nm) and (b) glass/ZnO (2.5 nm)/Al (8 nm)/ZnO (30 nm).

역의 투과도는 410 nm 파장 기준 확연하게 줄어드는 반면, 장파장 영역의 투과도는 두께 차이에 따라 크게 변하지 않았으며 870 nm 파장에서는 투과도가 약 35%로 수렴하였다. 하부 ZnO의 두께가 7.5~10 nm로 증가할 경우에는 모든 가시광선 파장 영역에서의 투과도가 비약적으로 상승하였으나, 하부 ZnO의 두께가 20 nm까지 증가한 경우에는 다시 투과도가 감소하는 것이 관찰되었다.

그림 6은 Al 단층 구조와 ZnO/Al/ZnO 구조의 투과도를 실제 보여주는 사진으로 두 구조 하단에 놓인 피사체의 투과도를 직접 비교한 사진이다. 사진에서 드러나듯이 ZnO 상하부층이 존재하는 전극의 투과도가 Al 단층 전극에 비해 명확히 향상된 투과도를 가지는 것으로 확인되었다. 본 논문에서 연구한 투명전극의 물성에 대해 표 1에 정리하였다.

그림 4와 그림 5에서 확연히 드러나듯이 금속박막의 상하부 산화물의 두께가 광학적 투과도에 미치는 영향은 매우 크기 때문에 최적의 투과도를 확보하기 위해서는 두께에 대한 최적화가 반드시 필요하다. 이는 Al 층의 상하부 계면에서 반사된 빛과 상부 ZnO/공기 계면에서 반사된 빛이 간섭현상을 일으키기 때문이며, 적절한 두께의 상하부 ZnO층을 가지는 OMO 구조에서 Al층 단독으로 존재하는 경우보다 높은 투과도가 관찰된 것에서 실험적으로도 검증되었다. 주목할 점은 그림 1(b)에서 묘사되었던 상부 ZnO층의 빛 반사방지막의 최적화 두께는 ZnO의 굴절률 (n) 값이 500 nm 기준 1.66임을 고려할 때 이론적으로는 약 75 nm의 두께에서 최적의 빛 반사가 예측이 되는데 [12], 이러한 결과는 본 연구에서 최적화된 두께로 드러난 30 nm보다 2배 이상 두꺼운 것을 알 수 있다. 이는 ZnO 기반의 OMO 투명전극에서 흔히 관찰되는 현상으로서 [13,14]

Table 1. ZnO/Al/ZnO thickness, optical transmittance for the transparent electrodes in this study. The listed visible optical transmittance is values at 380~770 nm wavelengths (i.e., $\lambda=380\sim770$ nm).

ZnO/Al/ZnO thickness (nm)	Visible ave-optical T (%)	Visible max-optical T (%)	Ave-optical T (%)	Max-optical T (%)
10/8/5	37.5	47.7	36.2	47.7
10/8/10	41.5	50.3	40.2	50.3
10/8/20	46.0	55.3	44.4	55.3
10/8/30	50.6	56.0	49.3	56.0
10/8/40	47.6	51.1	46.9	51.1
10/8/50	44.8	47.9	45.0	47.9
10/8/60	43.7	50.2	45.6	52.4
10/8/70	42.6	49.3	44.8	53.2
10/8/80	40.3	47.5	42.8	52.4
2.5/8/30	49.0	65.7	45.7	65.7
5/8/30	44.4	53.7	42.4	53.7
7.5/8/30	40.7	46.5	39.3	46.5
20/8/30	46.3	49.0	45.8	49.0
Bare 8	41.1	42.8	41.7	44.3

스퍼터링된 ZnO 박막 내부에 침입형 원자, 공공, 결정립계 등 여러 종류의 결정 결함이 존재하여 박막 전체 또는 국부적인 광학적 특성에 영향을 미친 것으로 판단되며, 따라서 OMO 구조의 투명전극 제조의 성능 최적화를 위해서는 증착 환경에 따른 실험적인 검증이 필요한 것을 알 수 있다.

광 투과도와 더불어 투명전극의 특성 중 중요한 지표인 면저항은 금속박막이 증착될 때 기판의 종류와 상태 및 증착 조건에 따라 변하게 된다. 본 연구에 사용된 상·하부 ZnO는 앞서 논의한 것처럼 계면의 반사를 저감하여 전극의 광 투과도를 극대화시키고 산화방지의 역할을 할 뿐만 아니라 Al 박막이 증착될 때 면저항을 낮출 수 있는 기판으로서의 기능이 요구된다. 유리기판 상에 Al이 증착된 Al 단층 구조와 유리기판 상에 ZnO의 증착 후 Al이 증착된 구조에서 측정된 Al 박막의 면저항 값은 각각 44 Ω/\square 와 16.5 Ω/\square 로 측정되었다. 이러한 면저항의 현저한 감소는 Cu, Ag, Al 등 녹는점이 낮고 원자 이동도가 높은 물질이 박막 증착 초기에 주로 보이는 현상인 Volmer-weber 성장 [15]이 억제되어 8 nm의 극박 두께에서도 아일랜드 형태의 성장이 최소화되었기 때문이라고 할 수 있다. 즉, 하부 ZnO층이 Al 박막의 젖음성(wettability)을 개

선하는 역할을 하여 면저항의 저감이 수반된 것이다. 이렇듯, 상하부 산화물은 앞서 언급한 산화방지 및 빛 반사방지의 기능과 더불어 금속층의 면저항 저감 효과까지 발현하기 때문에 OMO 구조의 투명전극의 특성을 극대화하는 데 필수적인 역할을 하는 것을 알 수 있다. 극박 두께의 금속 박막 구조에서 면저항을 증가시키는 또 다른 요인은 서론에서 언급한 전자의 표면 산란과 결정립계 산란에 의한 전자의 모멘텀 손실이다. 박막에서 결정립 크기가 박막의 두께와 유사하다는 점을 고려할 때 본 연구에서 제시하는 두께(8 nm)의 Al 박막 내에서 표면 산란과 결정립계 산란에 의한 면저항의 증가는 상당할 것으로 예상되며, 따라서 극박 형태의 금속 박막 내 핵생성 제어를 통한 결정립을 조대화 공정 개발과 더불어 인터페이스 엔지니어링을 통한 표면 산란 저감 공정을 개발하는 것이 Al 기반 투명전극의 특성 향상에 필수적인 것으로 판단된다.

4. 결론

차세대 광전소자에 적용을 위한 ZnO/Al/ZnO 구조의 투명전극에 대한 연구를 수행하였다. 상하부 ZnO 층의 두께 변화에 따른 투명전극의 특성 분석 결과 상부 ZnO층의 두께 변화는 가시광선의 투과도 변화에 큰 영향을 미쳤으며 30 nm 두께일 때 가장 높은 투과도가 측정되었다. 하부 ZnO층의 두께 변화는 상대적으로 피크 형상의 변화는 작았으며, 2.5 nm일 때 가장 높은 투과도가 측정되었다. ZnO (2.5 nm)/Al (8 nm)/ZnO (30 nm) 조건에서 최고 투과도 66%를 달성하였으며, 최고 투과도가 44.3%인 Al 단층 구조와 비교하였을 때 투과도가 대폭 상승한 것을 확인할 수 있었다. 하부 ZnO층의 경우 유리기판과 비교할 때 Al의 젖음성을 개선하여 동일한 8 nm의 Al 증착 조건에서 16.5 Ω/\square 의 면저항이 측정되었으며 이는 하부 ZnO 층이 없는 Al 증착 조건에서 44 Ω/\square 의 면저항과 비교 시 현저한 면저항 감소를 일으켰다. 향후 Al의 젖음성을 보다 극대화하고 빛 반사방지막 물질에 대한 최적화 공정 개발을 통해 극박 두께의 Al 기반 OMO 투명전극의 광전소자에 대한 적용이 기대된다.

감사의 글

이 연구는 교육부 한국연구재단(이공) 과제(NRF-2016 R1D1A1B03931866) 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] J. Lee, P. Lee, H. Lee, D. Lee, S. S. Lee, and S. H. Ko, *Nanoscale*, **4**, 6408 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c2nr31254a>]
- [2] J. Wu, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 263302 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2924771>]
- [3] D. S. Hecht, D. Thomas, L. Hu, C. Ladous, T. Lam, Y. Park, G. Irvin, and P. Drzaic, *J. Soc. Inf. Disp.*, **17**, 941 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1889/JSID17.11.941>]
- [4] J. Yun, *Adv. Funct. Mater.*, **27**, 1606641 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201606641>]
- [5] 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). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms9830>]
- [6] C. Zhang, D. Zhao, D. Gu, H. Kim, T. Ling, Y.K.R. Wu, and L. J. Guo, *Adv. Mater.*, **27**, 5696 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201306091>]
- [7] K. Fuchs, *Philos. Soc.*, **34**, 100 (1938). [DOI: <https://doi.org/10.1017/S0305004100019952>]
- [8] E. H. Sondheimer, *Adv. Phys.*, **1**, 1 (1952). [DOI: <https://doi.org/10.1080/00018735200101151>]
- [9] A. F. Mayadas and M. Shatzkes, *Phys. Rev. B*, **1**, 1382 (1970). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1382>]
- [10] D. Gall, *J. Appl. Phys.*, **119**, 085101 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4942216>]
- [11] S. L. Ou, D. S. Wu, S. P. Liu, Y. C. Fu, S. C. Huang, and R. H. Horng, *Opt. Express*, **19**, 16244 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1364/OE.19.016244>]
- [12] S. Sathish, B. C. Shekar, S. C. Kannan, R. Sengodan, K.P.B. Dinesh, and R. Ranjithkumar, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **20**, 29 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1080/1023666X.2015.975414>]
- [13] E. Jeong, G. Zhao, M. Song, S. M. Yu, J. Rha, J. Shin, Y. R. Cho, and J. Yun, *J. Mater. Chem. A*, **6**, 2379 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C7TA09351A>]
- [14] D. R. Sahu, S. Y. Lin, and J. L. Huang, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 7509 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.021>]
- [15] J. A. Floro, S. J. Hearne, J. A. Hunter, P. Kotula, E. Chason, S. C. Seel, and C. V. Thompson, *J. Appl. Phys.*, **89**, 4886 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1352563>]