

## 열처리 온도에 따른 SnO<sub>2</sub>/Cu(Ni)/SnO<sub>2</sub> 다층구조 투명한전극의 전기·광학적 특성

정지원<sup>1</sup>, 공헌<sup>1</sup>, 이현용<sup>2</sup> 

<sup>1</sup> 전남대학교 신화학소재공학과

<sup>2</sup> 전남대학교 화학공학부

### A Study on the Electrical and Optical Properties of SnO<sub>2</sub>/Cu(Ni)/SnO<sub>2</sub> Multi-Layer Structures Transparent Electrode According to Annealing Temperature

Ji-Won Jeong<sup>1</sup>, Heon Kong<sup>1</sup>, and Hyun-Yong Lee<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Advanced Chemicals and Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

<sup>2</sup> School of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

(Received October 22, 2018; Revised November 28, 2018; Accepted November 30, 2018)

**Abstract:** Oxide (SnO<sub>2</sub>)/metal alloy (Cu(Ni))/oxide (SnO<sub>2</sub>) multilayer films were fabricated using the magnetron sputtering technique. The oxide and metal alloy were SnO<sub>2</sub> and Ni-doped Cu, respectively. The structural, optical, and electrical properties of the multilayer films were investigated using X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible (UV-vis) spectrophotometry, and 4-point probe measurements, respectively. The properties of the SnO<sub>2</sub>/Cu(Ni)/SnO<sub>2</sub> multilayer films were dependent on the thickness and Ni doping of the mid-layer film. Since Ni atoms inhibit the diffusion and aggregation of Cu atoms, the grain growth of Cu is delayed upon Ni addition. For 250°C, the Hacccke's figure of merit (FOM) of the SnO<sub>2</sub> (30 nm)/Cu(Ni) (8 nm)/SnO<sub>2</sub> (30 nm) multilayer film was evaluated to be  $0.17 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ .

**Keywords:** TCO, Cu alloy, OMO Structure

### 1. 서론

빠르게 발전하는 스마트 윈도우, 태양 전지, 디스플레이 장치 등에 적용하기 위한 고성능의 투명한전극 개발이 필요하다. 현재 주로 사용되고 있는 투명한전극은 가시광 영역에서 80% 이상의 높은 투과도를 가지며  $10^2 \Omega/\text{sq}$  이하의 면저항을 가지며 대표적으로 ITO 전극이 있다 [1]. 하지만 ITO는 기계적 취성, 낮은 전기

전도도와 같은 문제를 가지고 있다. 또, 최근 ITO의 원료인 인듐의 가격이 급증하고, 독성을 가져 투명한전극으로 사용하기 어렵다는 단점도 있다. 따라서 oxide/metal/oxide 구조 [2], 그래핀, 카본나노튜브, 메탈나노와이어 [3] 등 ITO를 대체할 물질에 대한 많은 연구가 진행 중이다. 이 중 oxide/metal/oxide 샌드위치 구조는 metal layer를 삽입하여 낮은 면저항을 가지고 있으며 각 물질의 굴절률 차이를 이용하여 투과도를 개선시킬 수 있다. 또한, 화학적 안정성, 균일한 비저항을 가지며 ITO 보다 낮은 가격에서 대면적 생산이 가능하고 top, bottom layer에서 사용되는 산화물과 중간에 삽입되는 metal 물질의 연성으로 인해 높은 내구성을 가질 수 있다 [4].

✉ Hyun-Yong Lee; [hyleee@chonnam.ac.kr](mailto:hyleee@chonnam.ac.kr)

Copyright ©2019 KIEEME. 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.

하지만 oxide/metal/oxide 구조 투명전극에서 열처리 시 metal 원자가 응집하고 인접 layer로 확산이 이루어져 전기·광학적 특성이 나빠지기 때문에 낮은 열적 안정성의 개선이 필요하다 [5]. Metal 원자의 응집과 확산을 억제하기 위해 metal alloy [6,7], buffer layer [8] 도입과 같은 방법이 사용된다. Buffer layer 도입은 metal 원자의 확산과 응집을 억제하는 데 효과적이지만 공정 과정이 복잡해지고 생산 원가가 상승하는 문제를 가진다. Metal alloy는 pure metal의 활성화 에너지를 키워 원자의 확산과 응집을 억제하며 buffer layer의 단점을 보완할 수 있다.

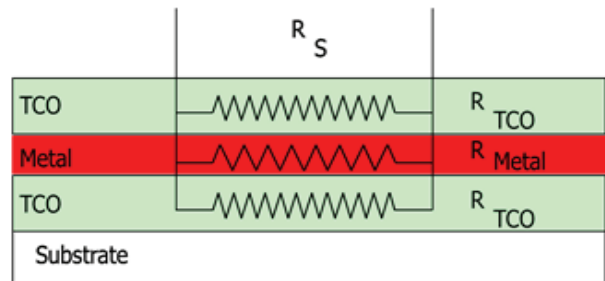
본 연구에서 우수한 전기·광학적 특성을 유지하며 열적 안정성을 향상시키기 위해 가시광 영역에서 높은 투과도를 가지는 SnO<sub>2</sub> [9]를 oxide layer, Ni-doped Cu를 metal layer로 이용한 oxide/metal/oxide 투명전극을 sputtering 방법으로 제작하였다. 그리고 제작된 투명전극의 metal 층 두께와 열처리 온도에 따른 성능을 평가하였다.

**2. 실험 방법**

이번 실험에서는 oxide/metal/oxide 다층박막 구조의 투명 전도 전극을 제작하였다. 1 cm × 1 cm size의 p-type Si기판과 2 cm × 2 cm size soda lime glass 기판을 사용하며 증성세제, Acetone, TCE, IPA, DI-Water 순서로 ultrasonic을 이용하여 세척하여 표면 오염을 제거하고 sputtering system으로 시편을 제작하였다. Cu, SnO<sub>2</sub>, Ni은 각각 순도 99.99%의 타겟을 사용하였으며 공정은 상온에서 Ar을 30 sccm씩 흘리며 3.0 × 10<sup>-3</sup> Torr의 압력에서 진행하였다. 표 1은 실험공정 조건을 정리한 것이다. SnO<sub>2</sub>를 top, bottom layer의 oxide 물질로 사용하였으며 mid layer는 Cu-Ni 합금을 사용하였다. Top, bottom layer의 SnO<sub>2</sub>는 60 W의 RF power로 30 nm 두께로 증착하였고, Cu-Ni 합금의 mid layer는 Cu RF power 75 W, Ni DC power 30 W로 하여 co-sputtering 방법으로 6~16 nm 사이, 2 nm 단위로 두께를 달리하여 시편을 제작하였다. 설정된 power로 Cu(Ni) 단일 박막을 증착한 후 EDX로 측정한 결과 Cu 93at%, Ni 7.0at%의 조성으로 증착되는 것을 확인하였다. 그림 1은 oxide/metal/oxide 다층 투명 전극의 개략도를 나타낸다. 제작된 시편은 tube furnace에서 5°C/min의 승온 속도, N<sub>2</sub> 분위기 조건에서 200, 250, 300°C로 1 시간

**Table 1.** Deposition and annealing parameters.

Sputtering parameter	SnO <sub>2</sub>	Cu	Ni
Power (W)	60	75	30
Base pressure (Torr)	3×10 <sup>-6</sup>	3×10 <sup>-6</sup>	3×10 <sup>-6</sup>
Working pressure (Torr)	3×10 <sup>-3</sup>	3×10 <sup>-3</sup>	3×10 <sup>-3</sup>
Ar flow (sccm)	30	30	30
Annealing temperature (OMO)	200, 250, 300°C 1 hr, under N <sub>2</sub>		
Atomic percentage (at%)	CuNi (Cu-7.0 at% Ni)		



**Fig. 1.** Schematic diagram of oxide/metal/oxide multi-layer structure.

씩 열처리를 하였다.

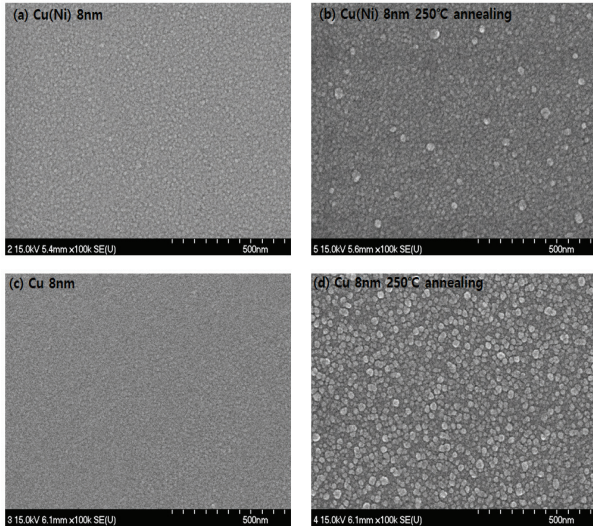
결정성은 30°~80° 사이의 회절각(2θ)으로 스캔하여 X-ray diffraction로 분석하였고 표면 형태는 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)을 이용하여 분석하였다. 면저항은 4-point probe, 투과도는 UV-VIS spectrophotometry를 이용하여 가시광 파장 영역(300~800 nm)에서 측정하였다.

**3. 결과 및 고찰**

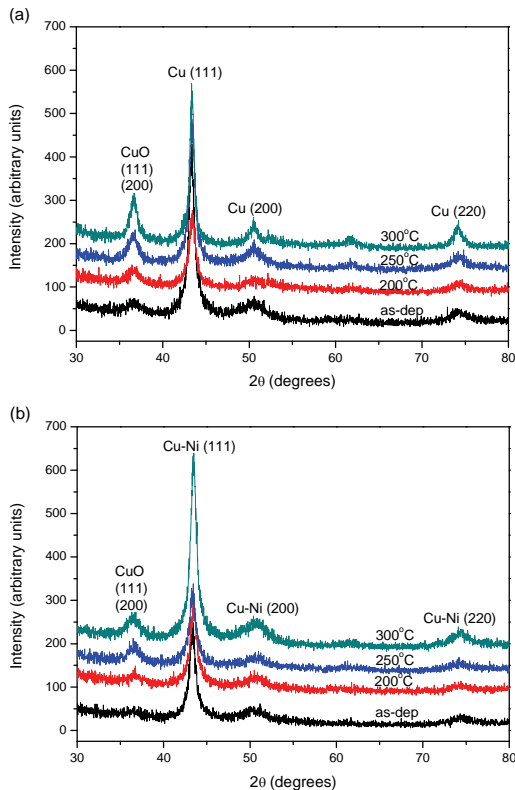
**3.1 Ni-doped Cu 단일 박막의 두께에 따른 특성**

그림 2는 각각 Cu, Cu(Ni) 단일 박막의 열처리에 따른 표면 형태를 나타낸 것이다. Cu(Ni) 단일 박막을 250°C로 열처리한 경우 Cu 단일 박막을 열처리하였을 때보다 표면이 매끄러운 것을 볼 수 있다. 이는 metal에 Ni을 도핑할 경우 Ni 원자가 Cu 원자의 확산과 응집을 억제하여 grain growth를 지연시키기 때문이다 [10].

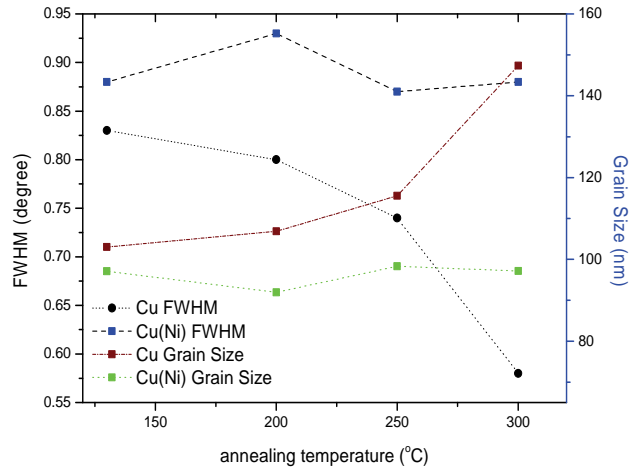
그림 3은 Cu, Cu(Ni) 단일 박막의 XRD 그래프이다. 열처리하였을 때 결정성이 좋아져 피크가 강해지는



**Fig. 2.** FESEM image of 8 nm Cu(Ni) film depositing onto SnO<sub>2</sub> (30 nm) with annealing temperatures at (a) room temperature and (b) 250°C for 1hr and 8 nm Cu film depositing onto SnO<sub>2</sub> (30 nm) with annealing temperatures at (c) room temperature and (d) 250°C for 1 hr.



**Fig. 3.** XRD patterns of Cu and Cu(Ni) film at different annealing temperature. (a) Cu and (b) Cu(Ni).

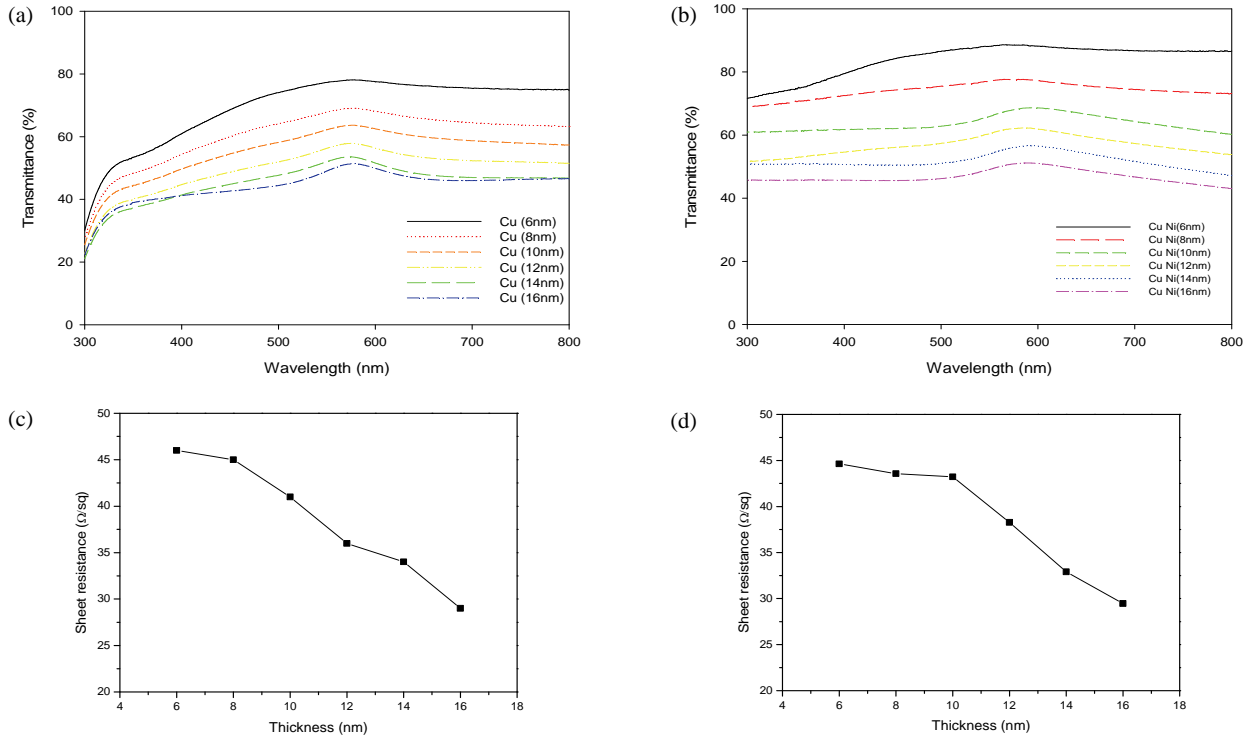


**Fig. 4.** Grain size and FWHM of (111) peak of Cu and Cu(Ni) films prepared at various annealing temperatures.

것을 확인 할 수 있다. (111) 피크를 이용하여 grain size 를 계산하면 그림 4와 같다. 그림 4에서 열처리하였을 때 Cu의 grain size는 크게 증가하는 반면 Cu(Ni)는 열처리 전후 큰 차이를 보이지 않으며 Cu보다 작은 grain size를 가진다.

그림 5는 Cu, Cu(Ni) 단일 박막의 두께에 따른 전기·광학적 특성을 나타낸 것이다. 그림 5(a) Cu 단일 박막과 그림 5(b) Cu(Ni) 단일 박막의 투과도 모두 두께가 증가함에 따라 투과도가 감소하는데 금속의 두께가 두꺼워질수록 반사와 흡수가 증가하기 때문이다. 투과도는 Cu의 두께가 6 nm일 때 77%, 16 nm일 때 42%이고 Cu(Ni)는 6 nm일 때 88%, 16 nm일 때 49%의 값을 가진다. Cu 단일 박막의 경우 증착시 island 구조를 가져 입사하는 빛의 산란과 흡수로 인해 투과도가 낮아지는 반면 Cu(Ni)의 경우 Ni 원자가 Cu 원자의 확산과 응집을 억제하기 때문에 Cu 단일 박막보다 투과도가 높은 것을 볼 수 있다 [5,10,11].

박막의 면저항은 두께와 반비례 관계를 가지므로 두께가 두꺼워질수록 감소하게 된다. 면저항은 Cu 6 nm에서 46 Ω/sq, 16 nm에서 29 Ω/sq이며 Cu(Ni)의 면저항은 6 nm에서 44.2 Ω/sq, 16 nm에서 29.43 Ω/sq로 큰 차이를 보이지 않는다. 따라서 oxide/metal/oxide 구조에서 metal 층으로 Cu보다 높은 투과도를 갖는 Cu(Ni)을 사용한다면 보다 좋은 성능을 가질 수 있다.



**Fig. 5.** The effect of Cu layer thickness on the (a) transmittance and (c) sheet resistance. The effect of Cu(Ni) layer thickness on the (b) transmittance and (d) sheet resistance.

### 3.2 SnO<sub>2</sub>/Cu(Ni)/SnO<sub>2</sub>의 다층구조의 열처리 온도에 따른 특성

그림 6은 300~800 nm 파장영역에서 열처리 온도에 따른 SnO<sub>2</sub>/Cu(Ni)/SnO<sub>2</sub> 다층구조의 투과도를 나타낸 것이다. 가시광 영역(400~700 nm)에서 SnO<sub>2</sub> 단일 박막은 평균 80% 이상의 투과도를 보인다.

SnO<sub>2</sub>/Cu(Ni)/SnO<sub>2</sub> 다층구조에서 metal층의 두께가 증가할수록 입사광의 반사와 표면에서의 플라즈몬 흡수도 증가하게 되어 투과도가 감소하게 된다 [11]. 두께가 6 nm에서 16 nm로 증가하는 동안 가시광 영역의 평균 투과도는 61%에서 37%까지 크게 감소하였다.

그림 6은 모든 다층박막 구조에서 열처리를 한 뒤 투과도가 증가하는 것을 보이고 있다. 250°C 열처리 온도까지는 계면의 결함이 줄어들어 표면이 연속적인 형태를 가지고, 따라서 입사광의 산란이 감소하여 투과도가 크게 증가하지만, 300°C 이상의 온도에서는 금속층에서 원자의 응집과 확산이 점차 발생하여 투과도가 약간 증가하게 된다. 투과도는 300°C 열처리까지 평균 8% 정도 증가하여 Cu(Ni) 6 nm일 때 68%, 16 nm일 때 47%의 평균 투과도를 갖는다. Cu(Ni)의 두께가 두

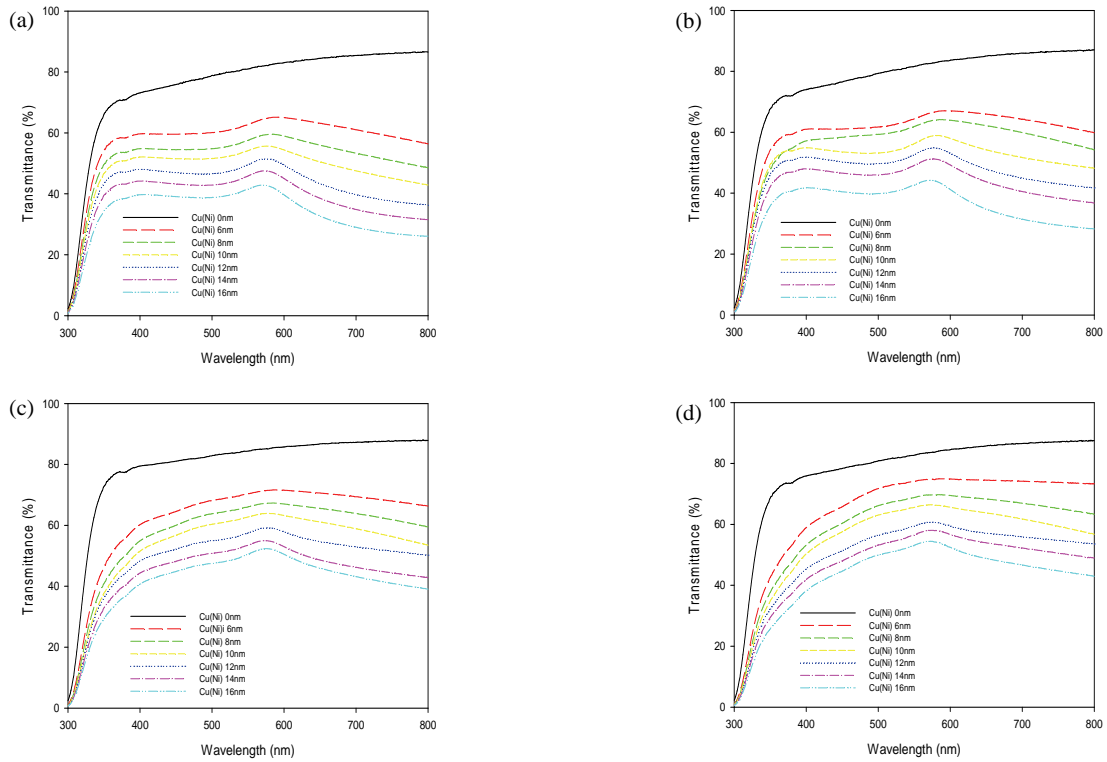
꺼울수록 투과도의 증가 값이 크며 300°C 보다 높은 열처리 온도에서는 투과도가 감소할 것으로 예상된다.

그림 7은 열처리가 SnO<sub>2</sub>/Cu(Ni)/SnO<sub>2</sub> 다층 구조의 면저항에 미치는 영향을 보여준다. 다층구조는 각 층이 병렬구조로 이루어져 있어 전체 면저항은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

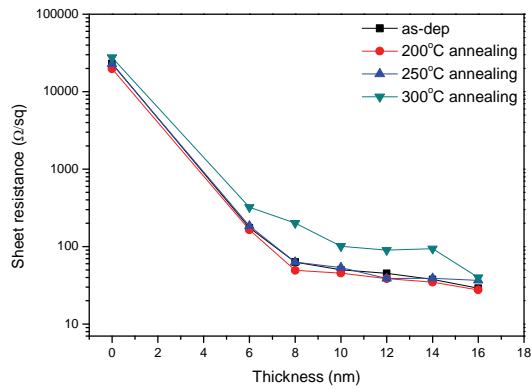
$$R_{sq} = \left( \frac{d_{Cu(Ni)}}{\rho_{Cu(Ni)}} + 2 \frac{d_{SnO_2}}{\rho_{SnO_2}} \right)^{-1} \quad (1)$$

식에서 R<sub>sq</sub>는 SnO<sub>2</sub>/Cu(Ni)/SnO<sub>2</sub> 다층 구조의 면저항을 나타내고, d<sub>Cu(Ni)</sub>는 Cu(Ni)의 두께, ρ<sub>Cu(Ni)</sub>는 Cu(Ni)의 비저항, d<sub>SnO<sub>2</sub></sub> SnO<sub>2</sub>의 두께, ρ<sub>SnO<sub>2</sub></sub>는 SnO<sub>2</sub>의 비저항을 의미한다. SnO<sub>2</sub>/Cu(Ni)/SnO<sub>2</sub> 구조에서 top과 bottom층을 이루는 SnO<sub>2</sub>의 비저항 값이 Cu(Ni)의 비저항 값에 비해 매우 크기 때문에 전체 면저항 값은 Cu(Ni)의 두께에 의존한다. 따라서 다층구조의 면저항은 Cu(Ni) 층의 두께가 6 nm일 때 175 Ω/sq, 16 nm일 때 29 Ω/sq 값을 갖는다.

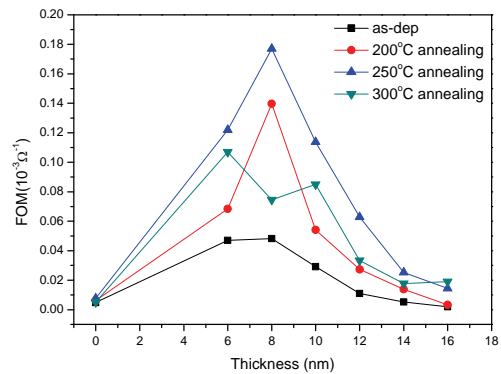
열처리 온도가 200°C까지 면저항은 감소하는데



**Fig. 6.** The transmittance of SnO<sub>2</sub>/Cu(Ni)/SnO<sub>2</sub> multi-layer structure as a function of annealing temperature. (a) as-dep (b) 200°C, (c) 250°C, and (d) 300°C.



**Fig. 7.** The sheet resistance of SnO<sub>2</sub>/Cu(Ni)/SnO<sub>2</sub> multi-layer structure as a function of annealing temperature.



**Fig. 8.** The figure of merit (fom) of SnO<sub>2</sub>/Cu(Ni)/SnO<sub>2</sub> multi-layer structure as a function of annealing temperature.

Cu(Ni)의 두께가 6 nm일 때 164 Ω/sq, 16 nm일 때 27 Ω/sq 값을 갖는다. 이는 열처리 시 계면에서 결합이 줄어들어 원자의 이동도가 증가하게 되고 따라서 비저항이 감소하여 면저항도 감소한 것으로 생각된다. 250°C 이상의 온도에서는 점차 계면에서 원자들의 확산과 응집이 발생하여 캐리어 농도와 이동도가 감소하

게 된다, 따라서 비저항이 값이 커져 면저항은 증가하여 300°C에서 Cu(Ni)의 두께가 6 nm일 때 185 Ω/sq, 16 nm일 때 39Ω/sq 값을 갖는다.

그림 8은 figure of merit ( $\phi_{TC}$ )으로 제작된 SnO<sub>2</sub>/Cu(Ni)/SnO<sub>2</sub> 다층구조의 열처리에 따른 성능을 평가하기 위한 값으로 다음 식으로 계산된다 [12].

$$\phi_{TC} = \frac{T_{av}^{10}}{R_{sh}} \quad (2)$$

여기서  $R_{sh}$ 는 면저항,  $T_{av}$ 는 400~700 nm 파장영역에서의 평균 투과도를 의미한다. As-dep 상태에서 0, 6, 8, 10, 12, 14, 16 nm의 Cu(Ni) 두께별 figure of merit는 각각  $0.049 \times 10^{-4}$ ,  $0.047 \times 10^{-3}$ ,  $0.048 \times 10^{-3}$ ,  $0.029 \times 10^{-3}$ ,  $0.011 \times 10^{-3}$ ,  $0.005 \times 10^{-3}$ ,  $0.002 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 의 값을 가진다. 가장 높은 figure of merit 값은 Cu(Ni)의 두께가 8 nm일 때  $0.048 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 이다.

열처리 온도가 250°C까지 as-dep 상태보다 figure of merit (FOM) 지수가 증가하며 250°C에서 Cu(Ni)의 두께가 8 nm일 때  $0.17 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 로 가장 높다. 300°C로 열처리 온도가 높아지면 FOM 지수가 감소하게 되며 Cu(Ni) 6 nm일 때  $0.10 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 의 최댓값을 갖는다. 열처리 온도가 250°C까지는 면저항 값은 큰 차이가 없지만 투과도가 증가하기 때문에 열처리 후 FOM 지수가 증가한다. 반면 300°C 경우 면저항 값도 증가하고, 250°C에 비해 투과도의 증가 값이 적어 FOM 지수가 감소하게 된다. 따라서 최적의 성능을 갖는 SnO<sub>2</sub>/Cu(Ni)/SnO<sub>2</sub> 다층박막은 250°C로 열처리된 Cu(Ni)의 두께가 8 nm인 구조이다.

#### 4. 결론

본 실험에서는 SnO<sub>2</sub>/Cu(Ni)/SnO<sub>2</sub> 다층구조를 Si 기판과 soda lime glass 기판 위에 증착하여 Cu(Ni) 층의 두께와 열처리 온도에 따른 전기·광학적 특성을 비교하였다. 먼저 metal층 물질로서 Cu(Ni)와 Cu를 비교한 결과 모두 두께가 두꺼울수록 면저항과 투과도가 감소하였다. FE-SEM과 XRD 분석을 통해 열처리하였을 경우 Cu(Ni)이 Cu보다 응집과 확산이 적어 열적 안정성을 갖추는 것을 확인하여 metal layer 물질로 선택하였다.

다층박막 구조에서는 mid-layer가 두꺼울수록 면저항과 투과도는 감소하는 것을 보였다. 열처리 시 면저항은 200°C까지는 감소한 뒤 250°C에서 다시 증가하여 as-dep과 유사한 값을 가지게 된다. 투과도는 전체 온도 구간에서 증가하는데 250°C까지는 큰 증가폭을 보이나 300°C에서는 거의 증가하지 않는다. 따라서 최고 성능을 보이는 다층구조의 조건은 Cu(Ni)의 두께가 8 nm, 250°C로 열처리했을 때이며 이때 면저항 63 Ω/sq와 평균 투과도 63%, FOM 지수  $0.17 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  값을

갖는다.

기존의 ITO 투명전극은 박막의 두께가 170 nm일 때 투과도 91%, 면저항 40 Ω/sq의 값을 가지며 이 ITO 박막을 170°C로 열처리하였을 경우 투과도 95%, 면저항은 15 Ω/sq로 성능이 향상된다 [13]. As-dep 상태에서 비슷한 면저항을 갖는 ITO와 SnO<sub>2</sub>/Cu(Ni)/SnO<sub>2</sub> 다층 구조를 비교해 보면 ITO가 더 높은 투과도를 가져 SnO<sub>2</sub>/Cu(Ni)/SnO<sub>2</sub> 구조보다 좋은 성능을 갖으며 열처리 후에도 같은 결과를 보인다. 따라서 ITO를 대체하여 활용되기 위해서는 투과도를 향상시킬 수 있는 연구가 필요하다.

향후 oxide layer 증착 시 O<sub>2</sub> 주입, metal alloy의 조성을 바꿔 반사와 흡수를 최소화하는 방법을 SnO<sub>2</sub>/Cu(Ni)/SnO<sub>2</sub> 다층박막에 적용하여 투과도를 향상시켜 ITO를 대체하여 광전소자에 활용되기를 기대한다.

#### ORCID

Hyun-Yong Lee

<https://orcid.org/0000-0003-4282-0616>

#### 감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No.NRF-2016R1A2B4014848).

#### REFERENCES

- [1] K. Ellmer, *Nature Photonics*, **6**, 809 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.282>]
- [2] S. Yu, W. Zhang, L. Li, D. Xu, H. Dong, and Y. Jin, *Thin Solid Films*, **552**, 150 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.109>]
- [3] D. S. Hecht, L. Hu, and G. Irvin, *Adv. Mater.*, **23**, 1482 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201003188>]
- [4] C. H. Chu, H. W. Wu, and J. L. Huang, *Thin Solid Films*, **605**, 121 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.11.043>]
- [5] K. Sugawara, M. Kawamura, Y. Abe, and K. Sasaki, *Microelectron. Eng.*, **84**, 2476 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2007.05.050>]
- [6] X. Lin, H. Luo, X. Jia, J. Wang, J. Zhou, Z. Jiang, L. Pan, S. Huang, and X. Chen, *Org. Electron.*, **39**, 177 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.10.008>]

- [7] C. Loka and K. S. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, **415**, 35 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.082>]
- [8] L. Zhou, X. Chen, F. Zhu, X. Sun, and Z. Sun, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**, 505103 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/50/505103>]
- [9] S. Yu, W. Zhang, L. Li, D. Xu, H. Dong, and Y. Jin, *Thin Solid Films*, **552**, 150 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.109>]
- [10] M. Kawamura, M. Yamaguchi, Y. Abe, and K. Sasaki, *Microelectron. Eng.*, **82**, 277 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2005.07.035>]
- [11] S. Yu, L. Li, D. Xu, H. Dong, and Y. Jin, *Thin Solid Films*, **562**, 501 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.04.064>]
- [12] G. Haacke, *J. Appl. Phys.*, **47**, 4086 (1976). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.323240>]
- [13] C. Guillén and J. Herrero, *Thin Solid Films*, **510**, 260 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.273>]