

고성능 유연 투명전극용 SiO₂ 기반 비대칭 다층 박막의 특성

정지원¹, 공 헌¹, 이현용² 

¹ 전남대학교 신화학소재공학과

² 전남대학교 화학공학부

Characteristics of SiO₂ Based Asymmetric Multilayer Thin Films for High Performance Flexible Transparent Electrodes

Ji-Won Jeong¹, Heon Kong¹, and Hyun-Yong Lee²

¹ Department of Advanced Chemicals and Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

² School of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

(Received September 2, 2019; Revised September 20, 2019; Accepted October 4, 2019)

Abstract: Oxide (SiO₂)/Metal(Ag)/Oxide(SiO₂, ITO, ZnO) multilayer films were fabricated using a magnetron sputtering technique at room temperature on Si (p-type, 100) and a glass substrate. The electrical and optical properties of the asymmetric multilayer films depended on the thickness of the mid-layer film and the type of oxide in the bottom layer. As the metal layer becomes thicker, the sheet resistance decreases. However, the transmittance decreases when the metal layer exceeds a threshold thickness of approximately 10~12 nm. In addition, the sheet resistance and transmittance change according to the type of oxide in the bottom layer. If the oxide has a large resistivity, the overall sheet resistance increases. In addition, the anti-reflection effect changes according to the refractive index of the oxide material. The optical and electrical properties of multilayer films were investigated using an ultraviolet visible (UV-Vis) spectrophotometer and a 4-point probe, respectively. The optimum structure is SiO₂ (30 nm)/Ag (10 nm)/ZnO (30 nm) multilayer, with the highest FOM value of $7.7 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$.

Keywords: TCO, Asymmetric, OMO structure

1. 서론

최근, OLED, 태양 전지, 평판 디스플레이 장치와 같은 첨단기술의 광전자 장치에 응용하기 위한 고성능의 투명전극 개발이 요구되고 있다. 투명 전도 산화물(TCO)은 높은 전기전도도와 가시광 영역에서 높은 투과도를 가지고 있어 고성능 투명전극으로 많은 주목을

받고 있다. 현재 주로 사용되고 있는 TCO 물질은 Sn-doped In₂O₃ (ITO)로 가시광 영역에서 85% 이상의 높은 투과도를 가지며 낮은 비저항($<10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) 이하의 면저항을 갖는다 [1,2]. 하지만 ITO 박막은 원료인 인듐(In)의 희소성으로 인해 가격이 비싸며, 대면적으로 제작 시 낮은 전기 전도도, 기계적 취성과 같은 문제를 갖는다. 따라서 ITO를 대체하기 위하여 기존 산화물에 도핑을 통한 새로운 TCO 물질 [3,4], 메탈나노와이어 [5], 산화물/금속/산화물 [6,7], 카본나노튜브, 그래핀, 등 많은 연구가 진행 중이다. 이 중 산화물/금속/산화물 다층 구조는 중간에 금속층 삽입하여 낮은 면저항을 가지고 있으며 각 층에 이용되는 물질

✉ Hyun-Yong Lee; hyleee@chonnam.ac.kr

Copyright ©2020 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.

의 굴절률 차이를 이용하여 anti-reflection 효과를 통하여 반사를 최소화하여 투과도를 향상시킬 수 있다. 다층 구조의 상, 하부 층에는 넓은 에너지 밴드 갭을 가져 높은 투과도를 보이는 산화물이 주로 사용되며, 중간층에는 Ag, Au, Pt, Cu와 같은 낮은 비저항을 갖는 금속이 사용된다. 산화물/금속/산화물 다층 구조는 ITO보다 낮은 가격으로 균일한 비저항을 갖는 대면적 생산이 가능하고 중간에 삽입되는 금속 물질의 연성으로 인해 높은 내구성을 가져 플렉시블 소자에서 응용이 가능하다는 장점을 가지고 있다 [8]. 또한, 기존 다층 구조를 습기 차단에 효과적인 물질을 상층부, 반사 방지 효과를 향상시키는 물질을 하층부에 이용한 비대칭 다층 구조로 하게 되면 수분에 대한 안정성과 높은 투과도를 동시에 확보할 수 있다 [9-12].

본 연구에서 sputtering 방법을 이용하여 산화물(1)/금속/산화물(2) 구조의 산화물 비대칭 다층박막을 제작하였다. 습기 차단에 좋은 효과를 보이는 SiO₂를 상부 층에 이용하고, 낮은 면저항을 얻기 위하여 Ag를 금속층으로 이용하였다. 하부 층에는 SiO₂, ITO, ZnO를 다르게 이용하여 산화물 종류에 따른 투과도를 비교하였다 또, 제작된 다층구조의 금속층 두께에 따른 전기·광학적 특성을 분석하였고, 성능 평가를 통해 최적의 투명전극을 제시하였다.

2. 실험 방법

이 실험에서는 산화물/금속/산화물 구조의 다층박막 투명 전도 전극을 제작하여 특성을 평가하였다. 다층 박막은 중성세제, acetone, trichloro ethylene, isopropyl alcohol, DI-Water 순으로 세척한 1 cm × 1 cm size의 p-type Si기판과 2 cm × 2 cm size soda lime glass 기판 위에 SiO₂, Ag, ITO, ZnO 타겟을 이용하여 sputtering 방법으로 증착하였다. 공정은 순도 99.99%의 SiO₂, Ag, ITO, ZnO 타겟을 이용하였으며 Ar gas를 30 sccm씩 주입하고, 3.0 × 10⁻³ torr의 압력에서 진행하였다. 산화물 SiO₂, ZnO, ITO는 RF power를 이용하여 증착하였으며 금속 Ag는 DC power를 이용하여 증착하였다. 표 1은 실험공정 조건을 정리한 것이다. 상층부에는 SiO₂, 중간층은 Ag를 이용하였고 하층부에는 SiO₂, ITO, ZnO를 이용하여 SiO₂/Ag/SiO₂, SiO₂/Ag/ITO와 SiO₂/Ag/ZnO의 다층박막을 증착하였으며 상·하부 층의 두께는 30 nm로 고정하였고 중간 Ag층의 두께는 6~14 nm 사이 2 nm 간격으로 설정하

Table 1. Deposition and annealing parameters.

Sputtering parameter	SiO ₂	Ag	ITO	ZnO
Power (W)	100	30	100	100
Base pressure (Torr)	3 × 10 ⁻⁶			
Working pressure (Torr)	3 × 10 ⁻³			
Ar flow (sccm)	30			
Thickness (nm)	30	6~14	30	30

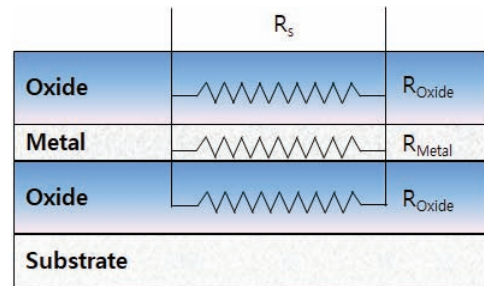


Fig. 1. Schematic diagram of Oxide/Metal/Oxide multilayer structure.

였다. 그림 1은 제작된 산화물/금속/산화물 다층 투명전극의 개략도를 나타낸다.

제작된 다층박막의 전기·광학적 특성을 확인하기 위해 면저항을 4-point probe (CNT-series)를 이용하여 측정하였고 UV-VIS spectrophotometer (Shimadzu, U3501)를 이용하여 가시광 파장 영역(300~800 nm)에서의 투과도를 측정하였다. 다층박막의 표면 형태는 field emission scanning electron microscopy (FE-SEM)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Soda lime glass 기판 위에 상, 하부층의 산화물이 비대칭인 산화물/금속/산화물 다층박막을 제작하였다. Translation matrix method (TMM)을 이용한 시뮬레이션을 통해 가장 높은 투과도 값을 갖는 최적 조건으로 각 산화물층의 두께를 설정하였다. 시뮬레이션은 Ag층의 두께를 10 nm 고정하고 산화물층의 두께를 20, 30, 40 nm로 변화를 주었다. 표 2는 시뮬레이션 결과 값으로 400~700 nm 파장역역에서 평균 투과도를 보여준다. SiO₂/Ag/SiO₂, SiO₂/Ag/ITO, SiO₂/Ag/ZnO 구조 모두 산화물층 두께가 30 nm일 때 최고 투과도 값을 갖는다. 따라서 산화물층의 두께를 30 nm로 설정하였다. 또, 하부층 물질의 종류에 따라 투과도가 변하는 것을 확인할 수 있다.

그림 2은 Ag 금속층 두께에 따른 SiO₂/Ag/SiO₂, SiO₂/Ag/ITO, SiO₂/Ag/ZnO 다층구조의 300~800 nm과 550 nm 파장영역에서 투과도를 나타낸 것이다.

그림 2(a)~(c) 모든 다층구조는 금속층의 두께가 증가하면 투과도가 증가하다가 특정 두께 이상에서는 투과도가 감소하는 것을 보인다. 400~700 nm 파장영역에서 SiO₂/Ag/SiO₂와 SiO₂/Ag/ITO 다층박막은 Ag층

의 두께가 6 nm일 때 각각 58%와 65%의 투과도를 보이며 Ag층이 두꺼워질수록 증가하여 Ag층이 12 nm 일 때 67%, 74%의 최고 투과도를 보이고 그 이상의 두께에서는 투과도가 감소한다. SiO₂/Ag/ZnO 다층 박막은 Ag층의 두께가 6 nm일 때 투과도는 66%이며 10 nm 두께에서 최고 투과도 77%을 보이고 그 이상의 두께에서 투과도가 감소한다. 금속층의 두께가 얇을 때 낮은 투과도를 보이는데 이는 Ag층이 초기에는 island 구조의 불연속적인 표면 형태로 증착되기 때문이다. Island 형태의 불연속적인 표면으로 광이 입사하는 경우 grain boundary에서 입사광의 산란이 발생하여 투과도가 감소하게 된다 [13,14]. Ag층이 두께가 커지면 점차 연속적인 표면을 가져 입사광의 산란이 감소하여 투과도가 증가하지만 임계 두께 이상에서는 금속 물질이 갖는 흡수와 반사 특성으로 인해 계면에서의 입사광의 반사와 흡수가 증가하여 투과도가 감소하게 된다. 그리고 제작된 다층 구조는 시뮬레이션으로 예측한 것보다 낮은 투과도를 보이는데 이는 Ag island 구조에서 발생하는 흡수와 각 층 표면 형태로 인한 것

Table 2. Optical simulation data for SiO₂/Ag/(SiO₂, ITO, ZnO) multilayer thin film.

	Thickness (nm)	Transmittance (%)
SiO ₂ /Ag/SiO ₂	20:10:20	59
	30:10:30	65
	40:10:40	62
SiO ₂ /Ag/ITO	20:10:20	73
	30:10:30	84
	40:10:40	80
SiO ₂ /Ag/ZnO	20:10:20	76
	30:10:30	85
	40:10:40	83

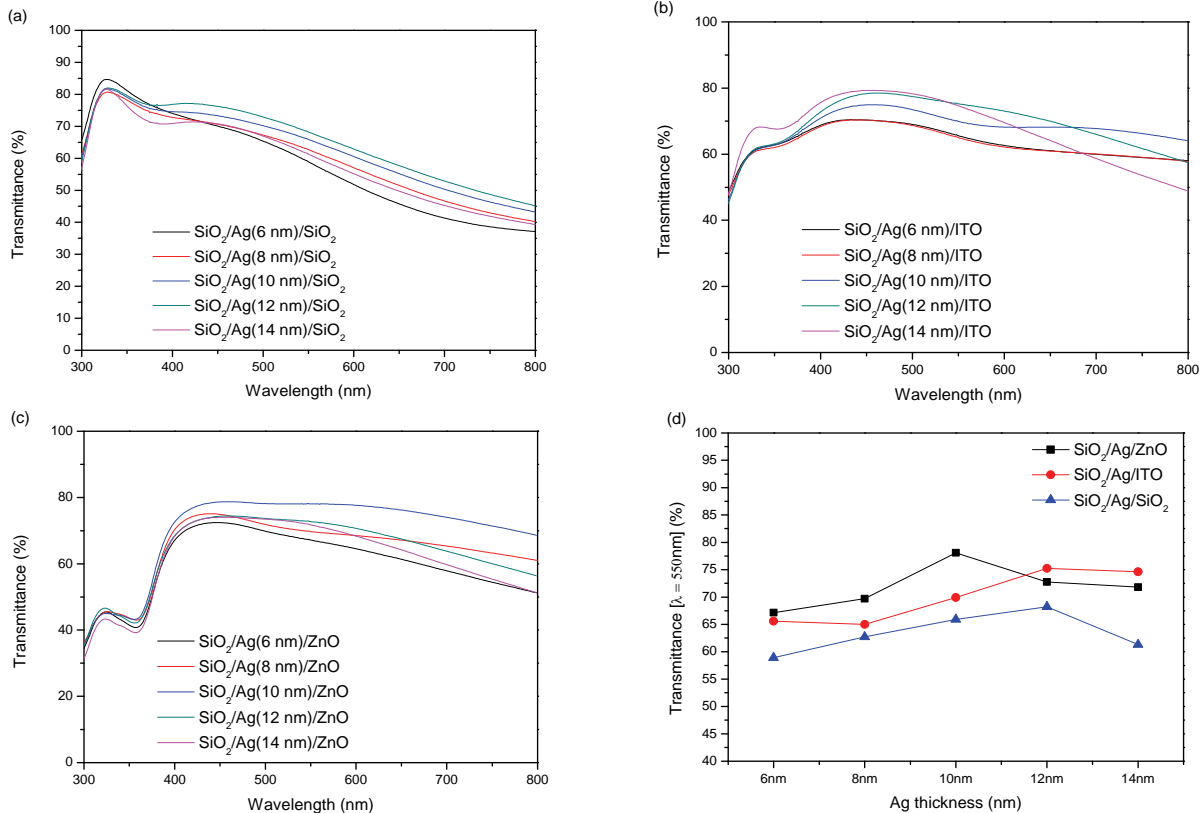


Fig. 2. Optical transmittance spectra of (a) SiO₂ (30 nm)/Ag/SiO₂ (30 nm), (b) SiO₂ (30 nm)/Ag/ITO (30 nm), (c) SiO₂ (30 nm)/Ag/ZnO (30 nm), and (d) SiO₂ (30 nm)/Ag/(SiO₂, ITO, ZnO) (30 nm) transmittance at 550 nm wavelength with different Ag thickness.

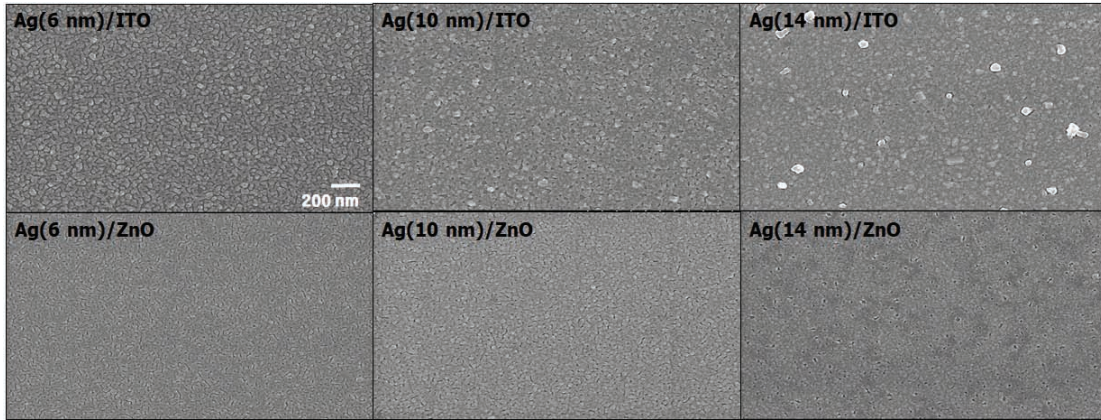


Fig. 3. FE-SEM image of 6, 10, and 14 nm Ag film depositing onto ITO and ZnO (30 nm).

으로 생각된다. 그림 2(d)는 하부 층으로 이용된 산화물층의 종류에 따른 550 nm 파장에서의 투과도를 보여주고 있다. 하부 층의 사용되는 SiO_2 , ITO, ZnO는 각각 약 550 nm 파장에서 약 1.45, 1.9, 2.0의 굴절률 값을 갖는다. 굴절률 값에 따라 다층박막 구조에서 anti-reflection 효과의 차이가 발생하게 되고 그 차이로 인해 서로 다른 투과도를 보인다. Ag 박막의 두께가 10 nm까지는 ZnO를 하부 층으로 사용한 다층박막의 투과도가 가장 높고 그 이상의 두께에서는 하부 층을 ITO로 사용한 다층박막의 투과도가 가장 높다. SiO_2 를 하부 층으로 사용할 경우 모든 구간에서 ITO와 ZnO를 하부 층으로 사용할 때보다 투과도가 낮은 것을 확인할 수 있다. 하부 층의 굴절률이 커질수록 높은 투과도를 보이는 것을 알 수 있다.

그림 3은 ITO와 ZnO 위에 Ag를 6, 10, 14 nm로 증착하였을 때 표면을 FE-SEM 이미지를 통하여 보여준다. Ag층의 두께가 6 nm일 때 표면은 island 구조의 불연속적인 형태를 관찰할 수 있다. Ag 두께가 두꺼워질수록 island 구조가 사라지며 연속적인 형태가 나타나기 시작하며 14 nm에서는 island 구조가 거의 보이지 않는다. 10 nm 두께의 Ag 박막을 증착한 것을 비교해 보면 ZnO 위에 증착한 Ag 박막이 ITO 위에 증착한 것보다 island 구조가 적어 연속적인 형태를 보이는데 산화물층의 종류에 따라 그 위에 증착되는 박막의 형태도 약간의 차이가 있다는 것을 알 수 있다. 박막 표면 형태에 따라 입사하는 광의 산란하는 정도가 차이가 발생하여 투과도가 달라진다. 그림 2(d)에서 Ag 박막의 두께가 10 nm일 때 ZnO를 하부 층으로 사용한 다층구조가 ITO를 하부 층으로 사용한 것보다 연속적인 표면은 갖기 때문에 높은 투과도를 보

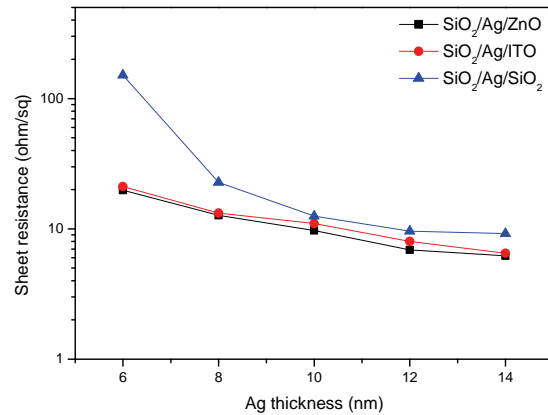


Fig. 4. The sheet resistance of Oxide/Metal/Oxide multilayer structure as a function of Ag thickness.

이고 있다.

그림 4는 Ag층의 두께에 따른 다층구조의 면저항을 보여주고 있다. 3개의 층이 병렬구조로 이루어진 산화물/금속/산화물 다층구조의 면저항은 합성저항으로 각 층의 전기적 특성을 이용하여 다음과 같은 식으로 구할 수 있다.

$$R_{sq} = \left(\frac{d_{\text{금속}}}{\rho_{\text{금속}}} + \frac{d_{\text{산화물(1)}}}{\rho_{\text{산화물(1)}}} + \frac{d_{\text{산화물(2)}}}{\rho_{\text{산화물(2)}}} \right)^{-1} \quad (1)$$

식에서 R_{sq} 는 산화물/금속/산화물 다층 구조의 면저항을 나타내고, $d_{\text{금속}}$ 는 Ag층의 두께, $\rho_{\text{금속}}$ 는 Ag의 비저항, $d_{\text{산화물(1)}}$ 과 $d_{\text{산화물(2)}}$ 는 사용된 산화물의 두께, $\rho_{\text{산화물(1)}}$ 과 $\rho_{\text{산화물(2)}}$ 산화물의 비저항을 의미한다. 산화물/금속/산화물 구조에서 상, 하부 층을 이루는 산화물의 비저항

값이 Ag의 비저항 값에 비해 매우 커 전체에 큰 영향을 미치지 않게 된다. 따라서 전체 면저항 값은 Ag층의 두께에 의존하며 두께가 커질수록 면저항은 감소한다. SiO₂/Ag/SiO₂ 다층 구조는 Ag층의 두께가 6 nm일 때 151 Ω/sq, 14 nm일 때 9.2 Ω/sq의 면저항 값을 갖는다. SiO₂/Ag/ZnO와 SiO₂/Ag/ITO는 Ag층 두께에 따라 비슷한 면저항을 갖는데 Ag층의 두께가 6 nm일 때 각각 19.8, 21.1 Ω/sq를 Ag층의 두께가 14 nm일 때 각각 6.2, 7.1 Ω/sq 값을 갖는다. 다층 구조의 면저항은 Ag층의 두께에 의존하지만 같은 Ag 두께에서 SiO₂를 하부 층으로 이용한 다층구조의 면저항은 ITO와 ZnO를 이용한 것보다 높을 것을 알 수 있다. 이는 기존 산화물의 비저항은 큰 값을 갖지만 SiO₂의 비저항이 ITO와 ZnO보다 훨씬 더 크기 때문에 전체 면저항에 영향을 미친 것으로 생각된다.

그림 5는 figure of merit (FOM) 값을 나타내며 이 값은 제작된 산화물/금속/산화물 다층구조 박막의 Ag층 두께에 따른 성능을 평가하기 위한 것으로 다음과 같은 식으로 계산된다 [15].

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

여기서 R_{sh}는 면저항, T_{av}는 400~700 nm 파장영역에서의 평균 투과도를 의미한다. SiO₂/Ag/SiO₂, SiO₂/Ag/ITO 박막은 Ag층이 두꺼워지면 FOM 지수 값도 커지며, Ag층 두께가 12 nm일 때 각각 1.9×10⁻³, 6.2×10⁻³ Ω⁻¹의 가장 높은 값을 갖는다. Ag층이 더 두꺼워지면 FOM 지수 값은 감소한다. SiO₂/Ag/ZnO 박막은 Ag

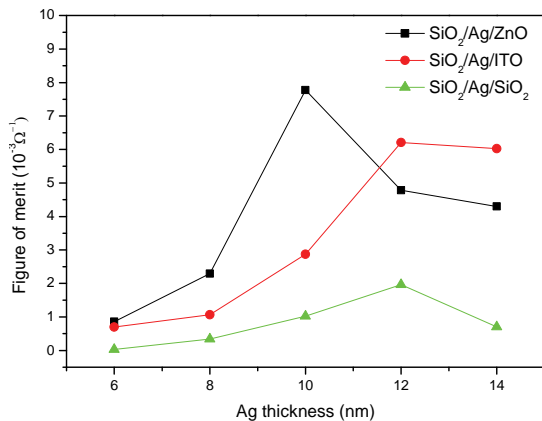


Fig. 5. The figure of merit (FOM) of Oxide/Metal/Oxide multilayer structure as a function of Ag thickness.

층의 두께가 10 nm까지 FOM 지수 증가하여 10 nm에서 7.7×10⁻³ Ω⁻¹의 가장 높은 FOM 지수 값을 갖는다. 따라서 최적의 성능을 보이는 다층 박막은 SiO₂/Ag/ZnO 구조에서 Ag층의 두께가 10 nm 구조이다.

4. 결론

본 실험에서는 상, 하부 산화물층을 비대칭으로 한 산화물(1)/금속/산화물(2) 다층구조를 Si 기판과 soda lime glass 기판 위에 sputtering 방법으로 증착하여 Ag층의 두께에 따른 전기·광학적 특성을 비교하였다.

모든 다층 박막 구조에의 면저항은 금속층의 두께가 두꺼워질수록 감소하는 것을 알 수 있었다. 반면 투과도는 금속층의 두께가 두꺼워질수록 증가하다가 임계 두께 이상에서는 감소하는 것을 확인하였다. 따라서 최적의 성능을 보이는 다층 박막을 제작하기 위해서는 면저항 값과 투과도를 고려하여 Ag층의 두께의 설정이 필요하다.

또한 이번 실험에서는 하부 층의 산화물의 종류에 따른 특성을 비교하였다. 하부 층의 산화물을 ZnO 사용한 SiO₂/Ag/ZnO 구조가 Ag층의 두께가 10 nm일 때 FOM 지수 값이 7.7×10⁻³ Ω⁻¹으로 가장 최상의 성능을 보인다. 다층 구조의 성능은 투과도와 면저항으로 결정되는데 다층 구조의 하부 층에서 이용된 산화물의 굴절률에 따라 입사광의 반사 정도가 달라져 투과도 차이가 발생하고, 산화물이 갖는 비저항 값에 따라 면저항 값도 달라 성능에서 큰 차이를 보인다. 적절한 산화물을 비대칭으로 설계한다면 다층 구조의 성능이 더욱 향상될 것으로 생각된다.

기존의 ITO 투명전극은 0.5×10⁻³ Ω⁻¹ FOM 지수 값을 가지며 [16] 최근 ITO의 대체재로 연구되고 있는 FTO 박막은 0.17×10⁻³ Ω⁻¹ [17], AZO 박막은 0.18×10⁻³ Ω⁻¹ [18]의 FOM 지수 값을 갖는다. SiO₂/Ag/ZnO, SiO₂/Ag/ITO, SiO₂/Ag/SiO₂ 다층 구조 모두 ITO, FTO, AZO 단일 박막보다 좋은 성능을 보이고 있다. 또한 다층 박막은 상층부에 습기차단에 좋은 효과를 보이는 SiO₂를 배치하여 투명전극의 안정성을 향상시켰다 [8-11].

향후 하부 층에 사용되는 산화물 종류 또는 산화물에 금속을 도핑하는 방법을 통해 하부 층의 굴절률을 조절하여 반사를 최소화하는 공정을 정립하고, 이를 다층 박막에 적용하여 기존보다 성능을 향상시켜 ITO 대체재로서 활용될 것을 기대한다.

ORCID

Hyun-Yong Lee

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

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국 연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No.NRF-2019 R1H1A2079917).

REFERENCES

- [1] K. Ellmer, *Nat. Photonics*, **6**, 809 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nphoton.2012.282>]
- [2] X. Yu, T. J. Marks, and A. Facchetti, *Nat. Mater.*, **15**, 383 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat4599>]
- [3] H. Agura, A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, and M. Okuda, *Thin Solid Films*, **445**, 263 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)01158-1](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)01158-1)]
- [4] H. Kim and A. Piqué, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 218 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1639515>]
- [5] D. S. Hecht, L. Hu, and G. Irvin, *Adv. Mater.*, **23**, 1482 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201003188>]
- [6] 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>]
- [7] Y. Cho, N. S. Parmar, S. Nahm, and J. W. Choi, *J. Alloys Compd.*, **694**, 217 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.293>]
- [8] C. H. Chu, H. W. Wu, and J. L. Huang, *Thin Solid Films*, **605**, 121 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.11.043>]
- [9] P. K. Chiu, C. T. Lee, D. Chiang, W. H. Cho, C. N. Hsiao, Y. Y. Chen, B. M. Huang, and J. R. Yang, *Nanoscale Res. Lett.*, **9**, 35 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-35>]
- [10] P. Mandlik1, J. Gartside, L. Han, I. C. Cheng, S. Wagner, J. A. Silvermail, R. Q. Ma, M. Hack, and J. J. Brown, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 103309 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2890432>]
- [11] C. Hang, Y. Tian, C. Wang, and N. Wang, *Thin Solid Films*, **524**, 224 (2013). [DOI: <http://ps3.doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.014>]
- [12] G. G. Harman and C. E. Johnson, *IEEE Trans. Compon. Packag. Technol.*, **25**, 677 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1109/TCAPT.2002.808008>]
- [13] C. Loka and K. S. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, **415**, 35 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.082>]
- [14] 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>]
- [15] G. Haacke, *J. Appl. Phys.*, **47**, 4086 (1976). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.323240>]
- [16] C. Guillén and J. Herrero, *Thin Solid Films*, **510**, 260 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.273>]
- [17] L. J. Huang, N. F. Ren, B. J. Li, and M. Zhou, *Mater. Lett.*, **116**, 405 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.11.079>]
- [18] T. Guo, G. Dong, F. Gao, Y. Xiao, Q. Chen, and X. Diao, *Appl. Surf. Sci.*, **282**, 467 (2013). [DOI: <http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.05.155>]