

GZO/Metal/GZO 하이브리드 구조 투명 전도막의 전기적, 광학적 특성; Ag, Cu, Al, Zn 금속 삽입층의 효과

김현범^{a,b}, 김동호^{a*}, 이건환^a, 김광호^b

^a한국기계연구원 부설 재료연구소 기능박막연구그룹
^b부산대학교 국가핵심연구센터 하이브리드 소재 솔루션 협동과정

Electrical and Optical Properties of Transparent Conducting Films having GZO/Metal/GZO Hybrid-structure; Effects of Metal Layer(Ag, Cu, Al, Zn)

Hyeon-Beom Kim^{a,b}, Dong-Ho Kim^{a*}, Gun-Hwan Lee^a, Kang-Ho Kim^b

^aFunctional Coatings Research Group, Korea Institute of Materials Science(KIMS),
531 Changwondaero, Changwon, Gyeongnam 641-831, Korea

^bHybrid Materials Solution, National Core Research Center, Pusan National University, Busan, Korea

(Received April 27, 2010 ; revised June 21, 2010 ; accepted June 29, 2010)

Abstract

Transparent conducting films having a hybrid structure of GZO/Metal/GZO were prepared on glass substrates by sequential deposition using DC magnetron sputtering. Silver, copper, aluminum and zinc thin films were used as the intermediate metal layers in the hybrid structure. The electrical and optical properties of hybrid transparent conducting films were investigated with varying the thickness of metal layer or GZO layers. With increasing the metal thickness, hybrid films showed a noticeable improvement of the electrical conductivity, which is mainly dependent on the electrical property of the metal layer. GZO(40 nm)/Ag(10 nm)/GZO(40 nm) film exhibits a resistivity of $5.2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ with an optical transmittance of 82.8%. For the films with Zn interlayer, only marginal reduction in the resistivity was observed. Furthermore, unlike other metals, hybrid films with Zn interlayer showed a decrease in the resistivity with increasing the GZO thickness. The optimal thickness of GZO layer for anti-reflection effect at a given thickness of metal (10 nm) was found to be critically dependent on the refractive index of the metal. In addition, x-ray diffraction analysis showed that the insertion of Ag layer resulted in the improvement of crystallinity of GZO films, which is beneficial for the electrical and optical properties of hybrid-type transparent conducting films.

Keywords: Transparent conducting layer, TCO/Metal/TCO hybrid structure, Electrical resistivity, Transmittance, Optical interference

1. 서 론

투명성과 전도성을 동시에 만족하는 투명 전도성 산화물(TCO: transparent conductive oxide)은 LCD, PDP, OLED, Touch panel, 박막 태양전지 등의 다양한 목적으로 널리 사용되어 왔으며, 앞으로도 꾸준한 수요 증가가 예상되므로 TCO소재에 대한 연구개발의 중요성은 날로 커지고 있다. 현재 산업적으로는 산화인듐(In_2O_3), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO)을 기반으로 하는 TCO 소재가 널리 이용되고 있으며, 그 중에서도 산화인듐에 산화주석을 도핑한(5~10 wt%) ITO는 우수한 광학적, 전기적 특성으로 인하여 가장 대표적으로 활용되고 있다^{1,2)}.

하지만, ITO의 우수한 특성을 얻기 위해서는

*Corresponding author. E-mail : dhkim2@kims.re.kr

300°C 이상의 고온공정 또는 증착 후 열처리가 필요하기 때문에 사용기관의 제약이 따른다. 한편, 산화아연을 기반으로 하는 TCO소재는 다른 산화물과 비교하여 공정온도가 낮고, 열적·대기적 안정성이 우수한 것으로 알려져 있다²⁻⁶⁾. 특히 Minami가 제시한 1970년부터 2000년까지의 TCO 박막 전도성의 개선에 대한 보고서에 따르면, 산화인듐계나 산화주석계와 달리 산화아연계 TCO 소재의 꾸준한 비저항 감소는 주목할 만하다⁵⁾. 그러나 ITO에 비해 여전히 높은 전기 비저항을 나타내기 때문에, 새로운 도핑물질들을 첨가한 다성분계 TCO 물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다⁷⁻⁹⁾. 더불어, TCO 박막사이에 얇은 전도성 금속층을 삽입한 하이브리드 구조(oxide/metal/oxide)의 전도성 박막에 대한 연구도 꾸준히 보고되고 있다¹⁰⁻¹³⁾. 본 연구에서는 산화아연계 TCO 소재인 GZO(Ga-doped ZnO) 박막을 기반으로 하고 금속 삽입층으로 Ag, Cu, Al, Zn를 사용한 하이브리드형(GZO/Metal/GZO) 투명 전도막의 전기적, 광학적 특성을 비교, 분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

Alkali-free 유리기관(Corning Eagle 2000) 상에 DC마그네트론 스퍼터링 공정을 이용하여 상온에서 GZO박막, 금속박막, GZO 박막을 연속적으로 증착하여 다층구조의 하이브리드형 투명 전도막을 제조하였다. 증착원으로 4인치 크기의 GZO 세라믹 타겟($Ga_2O_3 = 5.7 \text{ wt}\%$)과 각 금속 타겟(순도 99.99%)을 사용하였다. 증착 챔버의 기본 진공도는 5×10^{-6} torr로 유지하고, 초고순도 Ar가스를 80 sccm 공급하여 작업 진공도를 9×10^{-3} torr로 조정하였다. 기관과 타겟 거리는 36 mm로 평행하도록 유지하였다. 타겟에 인가되는 파워는 50 W로 고정하여 30초간 예비 스퍼터링 후 박막을 제조하였고, 이때 GZO 박막의 증착속도는 약 $90 \text{ \AA}/\text{min}$ 로 나타났다. 박막의 두께측정은 surface profiler(Tencor, P-11)를 사용하였고, 박막의 비저항 및 면저항 측정은 4-point probe(Loresta-GP, MCP-600)를 사용하였다. 또한, UV/Vis/NIR spectrophotometer(Varian, CARY5000)를 이용하여 300~800 nm 파장범위의 광투과율을 측정하였고, X선 회절 분석기(PANalytical, X'pert-MPD)를 사용하여 박막의 결정성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 본 실험에서 중간 삽입층으로 사용한 금속의 전기 전도성과 굴절률을 나타낸다¹⁴⁾. 전도성

Table 1. Conductivity (300K) and refractive index ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$) of metals¹⁴⁾

	$\sigma (10^5/\Omega \cdot \text{cm})$	n
Ag	6.18	0.27
Cu	5.84	0.88
Al	3.69	1.30
Zn	1.66	2.61

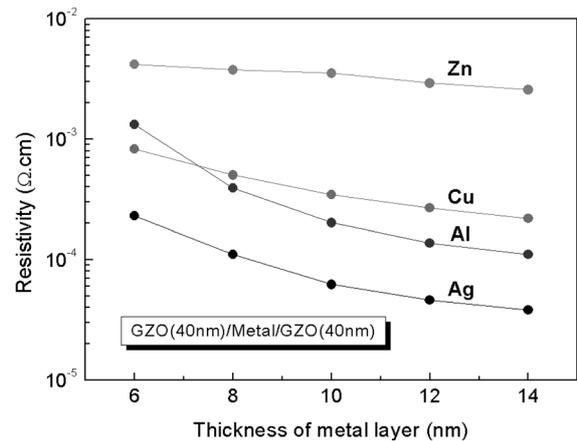


Fig. 1. Variations of the electrical resistivity of hybrid transparent conducting films as a function of the thickness of metal layer.

측면에서는 Ag가 가장 우수하며, Zn는 전도성이 낮을 뿐만 아니라 굴절률이 상당히 큰 것을 알 수 있다. 하이브리드형 투명 전도막에서 금속 삽입층의 고유한 성질은 전기적, 광학적 특성에 결정적 영향을 주며, 산화막층은 금속 삽입층 반사율과 관련된 간섭효과로써 광학적 특성에 영향을 준다고 알려져 있다^{11,13)}.

그림 1은 각 금속 삽입층의 두께에 따른 GZO(40 nm)/metal/GZO(40 nm) 하이브리드형 투명 전도막의 저항값 변화를 나타낸다. 동일한 공정조건에서 제조한 80 nm 두께의 GZO bi-layer는 $1.0 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항을 나타냈다. 이와 비교하여 금속을 삽입한 하이브리드형 투명 전도막은 금속 삽입층 두께가 증가할수록 비저항의 뚜렷한 감소를 나타내며, 14 nm 두께의 Ag, Cu, Al, Zn층이 삽입된 경우 각각 3.8×10^{-5} , 2.1×10^{-4} , 1.1×10^{-4} , $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 비저항을 나타냈다. 이는 하이브리드형 투명 전도막에서 금속 삽입층의 전도특성이 전체 비저항에 큰 영향을 주고 있음을 보여준다. 투명 산화물박막의 전기적 특성을 개선하기 위해서는 고온공정이나 열처리가 요구되지만, 상대적으로 하이브리드형 투명 전도막은 상온에서도 우수한 전도특성을 보여준다. 그러나 하이브리드형 투명 전도막 제작 시 금속층 두께의 증가는 반사율을 높이기 때문에 광투과도를

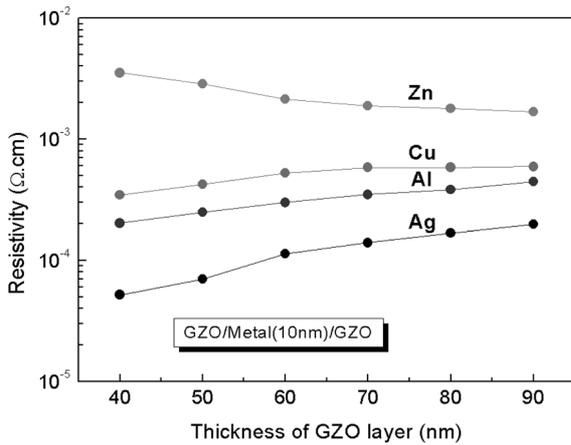


Fig. 2. Variations of the electrical resistivity of hybrid transparent conducting films as a function of the thickness of GZO layer.

고려한 금속 삽입층 두께의 최적화가 요구된다¹⁵⁾. 그림 2는 금속 층을 10 nm 두께로 고정하고 양측 GZO 박막의 두께를 40 nm에서 10 nm씩 증가한 하이브리드형 투명 전도막의 비저항 변화를 보여준다. Zn 삽입층의 경우, 양측 GZO 박막두께가 증가할수록 비저항의 감소를 확인할 수 있지만 Ag, Cu, Al 삽입층의 경우는 비저항의 증가를 나타냈다. 박

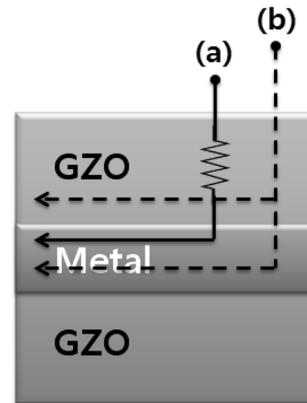


Fig. 3. Conduction mechanism of hybrid transparent conducting thin films; (a) $\sigma_{GZO} \ll \sigma_{metal}$, (b) $\sigma_{GZO} \gg \sigma_{metal}$.

막간의 계면효과를 무시하고, 하이브리드형 투명 전도막의 전체저항을 각 층 저항의 병렬 조합으로 생각하면 다음과 같은 저항관계가 유도된다.

$$\frac{1}{\rho_T} \approx \frac{2}{R_{GZO}(2D_{GZO} + D_{metal})} + \frac{1}{R_{metal}(2D_{GZO} + D_{metal})} \quad (1)$$

여기서 ρ_T 는 전체 비저항, D_{metal} 과 D_{GZO} 는 각 금속

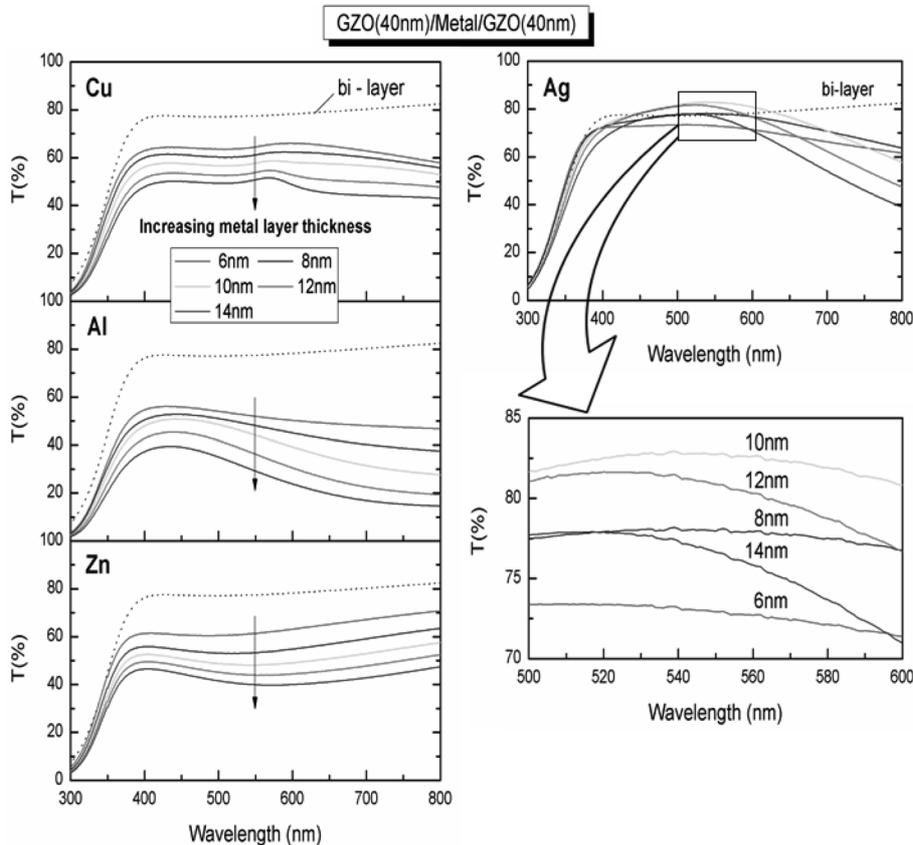


Fig. 4. Variations of the optical transmittance of hybrid transparent conducting films as a function of the thickness of metal layer.

및 GZO 박막의 두께이고, R_{metal} 과 R_{GZO} 는 각각의 저항을 나타낸다. Ag, Al, Cu의 경우에는 GZO층의 저항이 금속막의 저항보다 매우 큰 값을 지니므로 ($R_{GZO} \gg R_{metal}$), 전기전도는 주로 금속막을 통해 이루어지며 상부 GZO층은 저항체로 작용하므로, 그 두께가 증가할수록 전체 비저항은 증가한다. 이는 하이브리드형 투명 전도막의 전도특성을 모식화한 그림 3을 가지고 이해할 수도 있다. 즉, 금속 삽입층의 전도성이 높은 경우, 상대적으로 전도성이 낮은 상부 GZO 박막의 두께증가는 전체 저항의 증가를 가져온다(그림 3의 (a)조건). 반면, Zn의 경우에는 GZO층과 Zn층의 저항이 큰 차이가 없으며, 전기전도는 Zn층에서만 아니라 GZO층에서도 이루어진다(그림 3의 (b)조건). 한편, GZO박막의 비저항은 두께가 커질수록 감소하므로, 전체 하이브리드 구조에서의 비저항이 GZO박막의 두께 증가에 따라 감소하는 양상을 나타낸다.

그림 4는 가시광 영역에서의 유리 기판을 포함한 GZO bi-layer와 하이브리드형 투명 전도막의 각 금속 삽입층 두께에 따른 광투과율의 변화를 나타낸다. Ag를 제외한 모든 금속 삽입층의 경우, 금속

삽입층의 두께가 증가할수록 반사율이 높아지기 때문에 투과도가 일정한 경향을 보이면서 감소함을 알 수 있다. 그러나 Ag의 경우에는 두께가 증가할수록 투과도가 증가하다가 10 nm 이상에서는 다시 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 현상은 연속적인 막을 형성하기 전의 증착두께에서 Ag 금속 나노입자에 의한 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance)에 기인한 광흡수가 원인인 것으로 판단된다. 플라즈몬이란 금속내의 자유전자가 상호작용하여 나타내는 집단적인 행동의 진동을 말하며, 금속 나노입자에서는 표면에 국부적으로 존재하기 때문에 표면 플라즈몬이라고도 부른다. 전자기파(빛)의 진동수와 금속 전자들의 집단행동(플라즈몬)이 나타내는 고유진동수가 같아질 경우 플라즈몬 공명이 유도되며, 표면에서 국부적으로 존재하는 플라즈몬은 전자기파(빛) 에너지를 흡수한다¹⁶⁻¹⁹. 이러한 플라즈몬 공명현상은 대표적으로 Ag, Au 금속에서 발견되고 있으며 금속의 고유한 성질과 외부 유전체 막의 광학적 특성뿐만 아니라 금속과 유전체의 종류나 두께도 중요한 변수로 작용한다. 10 nm 이하의 두께에서는 Ag층이 막의 형태가 아닌 island 구조의 nanoparticle형태로 존재하므로 이에 따른 플라즈몬 현상으로 광흡수가 일어난다. 이러한 광흡수현상은 두께가 낮을수록 상대적으로 그 효과가 크게 나타나기 때문에 10 nm보다 8 nm, 6 nm에서 투과도 감소가 큰 것이다. 한편, 10 nm 이상의 두께에서는 연속적인 막을 형성하여 Ag층에 의한 반사율 증가에 따라 투과도가 다시 감소하는 양상을 나타낸다.

그림 5는 금속 삽입층의 두께를 10 nm로 고정하고, 양측 GZO 박막의 두께를 10 nm씩 증가하여 제조한 하이브리드형 투명 전도막의 광투과율 변화를 나타낸 것이다. 제조된 하이브리드형 투명 전도막은 모두 양측 GZO 박막두께가 증가할수록 광 흡수대가 장파장 쪽으로 이동하는 경향을 나타냈다. Ag, Cu, Al 층을 포함한 하이브리드형 투명 전도막에서는 양측 GZO 박막두께가 증가하면서 전반적으로 가시광 영역의 광투과도가 감소한다. 특히, 투과도가 가장 우수한 Ag(가시광 영역 ~80% 수준) 삽입층의 경우, 양측 GZO 두께증가와 함께 급격한 투과도의 감소가 나타났다. 반면에 Zn 삽입층의 경우, 단파장대의 변화거동은 유사하나 550 nm이상 영역의 광투과도가 전반적으로 개선됨을 알 수 있다. 이는 다층박막에서의 광간섭현상 차이로 이해할 수 있다. 다층박막에서는 박막두께에 의한 광 경로차와 반사광의 위상변화가 상호작용하여 상쇄 또는 보강 간섭이 나타난다. 반사광의 위상변화는 각 층의 굴

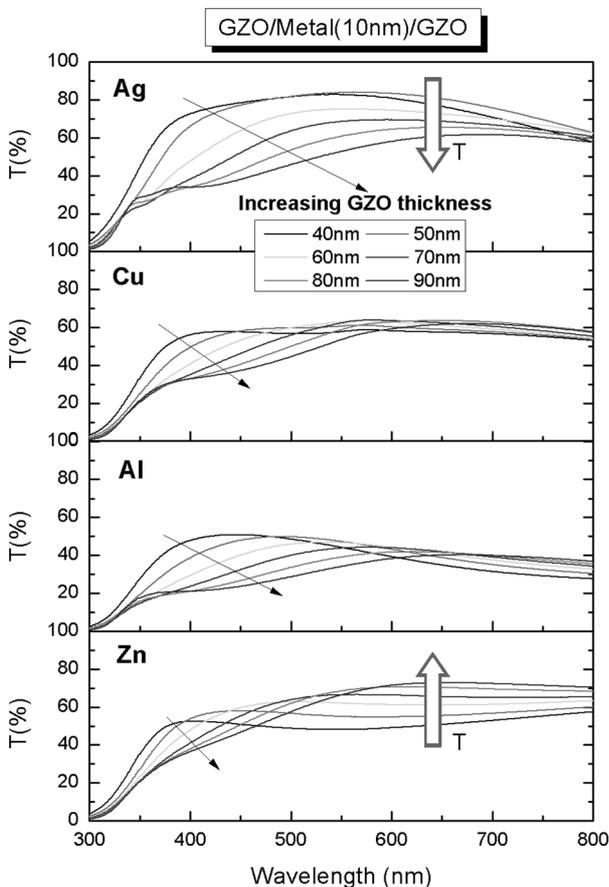


Fig. 5. Variations of the optical transmittance of hybrid transparent conducting films as a function of the thickness of GZO layer.

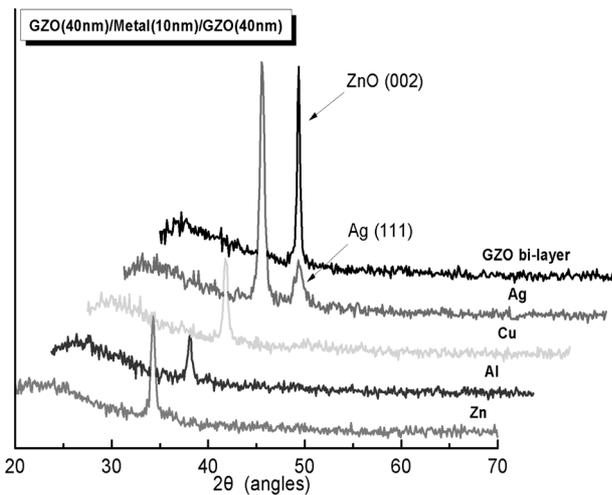


Fig. 6. XRD patterns of GZO(40 nm)/GZO(40 nm) bi-layer and GZO(40 nm)/metal(10 nm)/GZO(40 nm) hybrid-structure films.

절률에 의해 좌우되는데, GZO 박막의 굴절률 ($2.0\sim 2.1$)²⁰과 표 1에 제시된 각 금속의 굴절률을 비교해보면 다층박막의 반사광 상쇄간섭, 즉 무반사효과를 얻기 위한 적절한 GZO 박막의 두께가 금속 삽입층의 종류에 따라 차이를 보임을 이해할 수 있다. Ag 삽입층의 경우, GZO 박막 두께가 40 nm 이하로 얇으면 우수한 광투과도를 보이거나 두께가 증가할수록 반사도 증가로 인해 투과도가 떨어지는 것이다. 그에 반해, Zn층을 삽입한 경우에는 GZO 박막의 두께 증가를 통해 550 nm 이상 파장영역에서 무반사효과를 통한 광투과도 개선효과를 얻을 수 있다.

그림 6은 GZO bi-layer와 하이브리드형 투명 전도막의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 모든 시편이 회절각 34.2° 부근에서 (002)방향으로 우선 배향된 hexagonal wurtzite (ZnO) 구조를 가짐을 알 수 있다. 금속 층으로 Cu, Al, Zn를 사용한 경우, 회절강도의 뚜렷한 감소가 보이는데 이는 삽입된 금속 층이 GZO 결정상의 성장에 부정적인 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있다. 그러나 다른 금속과 달리 Ag의 경우, Ag자체의 특성피크가 관찰됨은 물론 ZnO (002) 피크의 회절강도가 증가한 것을 알 수 있다. 이는 전도성이 우수한 Ag 삽입층을 이용하면 하이브리드형 투명 전도막의 전기적 특성뿐만 아니라, 추가적으로 GZO 박막의 결정성 개선을 통한 전기적, 광학적 특성 향상도 얻을 수 있음을 나타낸다.

4. 결 론

본 연구에서는 GZO 박막과 금속 삽입층(Ag, Cu,

Al, Zn)을 이용한 하이브리드형 투명 전도막을 제조하고, 각 층의 두께 변화에 따른 전기적, 광학적 특성 변화를 비교, 분석하였다. 양측 GZO박막의 두께를 40 nm로 고정하고 금속 삽입층의 두께를 변화시켜 제조한 하이브리드형 투명 전도막은 금속 삽입층의 두께가 증가할수록(6~14 nm) 뚜렷한 전도성 개선효과가 나타났으나 금속층의 반사에 따른 투과도 감소가 관찰되었다. 하이브리드형 투명 전도막의 전기적 특성은 삽입된 금속 자체의 전도성에 의해 주로 결정되는데, 가장 전도성이 좋은 Ag를 사용할 경우 투과도 80%이상을 유지하면서도 $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 매우 우수한 전도특성을 얻을 수 있었다. 금속 삽입층의 두께를 10 nm로 고정하고 양측 GZO 박막의 두께를 40 nm에서 90 nm까지 증가시키면서 제조한 시편들의 결과를 보면, 상대적으로 전도성이 낮은 Zn 삽입 시편에서만 GZO 박막두께 증가에 따른 비저항의 감소가 관찰되었으며 나머지 금속에서는 GZO 박막두께 증가에 따라 전체 비저항의 증가가 확인되었다. 한편, GZO층의 두께증가에 따른 하이브리드형 투명 전도막의 투과도 변화를 관찰함으로써, 다층박막의 무반사효과를 얻기 위한 최적의 GZO 막 두께가 금속 삽입층의 굴절률에 의해 좌우된다는 결과를 얻을 수 있었다. 결론적으로, 전도성 측면에서나 광투과도 측면에서 Ag를 삽입한 하이브리드형 투명 전도막이 가장 우수한 특성을 나타내었으며, Ag 삽입층은 GZO 박막의 결정성 개선에도 긍정적 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

후 기

본 연구는 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 선도연구센터육성사업 학제간융합분야(NCRC) 지원(2010-0001-226)과 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. M. Miyazaki, K. Sato, A. Mitsui, H. Nishimura, J. Non-Crystal. Solids, 218 (1997) 323.
2. T. Minami, Thin Solid Films, 516 (2008) 5822.
3. T. Minami, H. Sato, H. Nato, S. Takata, Thin Solid Films, 176 (1989) 277.
4. T. Minami, T. Kuboi, T. Miyata, Y. Ohtani, Phys. Stat. Sol. A, 205 (2008) 255.
5. T. Minami, Semicon. Sci. Technol., 20 (2005) S35.
6. B. D. Ahn, J. H. Kim, H. S. Kang, C. H. Lee, S. H. Oh, K. W. Kim, G. E. Jang, S. Y. Lee, Thin

- Solid Films, 516 (2008) 1382.
7. B. G. Choi, I. H. Kim, D. H. Kim, K. S. Lee, T. S. Lee, B. Cheong, Y.-J. Baik, W. M. Kim, J. Eur. Ceram. Soc., 25 (2005) 2161.
 8. G. S. Heo, Y. Matsumoto, I. G. Gim, J. W. Park, K. Y. Kim, T. W. Kim, Solid State Commun., 149 (2009) 1731.
 9. A. Martel, F. Caballero-Briones, R. Castro-Rodríguez, J. Méndez-Gamboa, N. Romeo, A. Bosio, J. L. Peña, Thin Solid Films, 518 (2009) 413.
 10. M. Bender, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker, J. Stollenwerk, Thin Solid Films, 326 (1998) 67.
 11. D. R. Sahu, S.-Y. Lin, J.-L. Huang, Thin Solid Films, 516 (2008) 4728.
 12. J. Y. Lee, J. W. Yang, J. H. Chae, J. H. Park, J. I. Choi, H. J. Park, Daeil Kim, Opt. Commun., 282 (2009) 2362.
 13. H. K. Park, J. W. Kang, S. I. Na, D. Y. Kim, H. K. Kim, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 93 (2009) 1994.
 14. D. R. Linde, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 76th ed. (CRC, Boca Raton, FL, 1995).
 15. T. Yang, Z. Zhang, S. Song, Y. Li, M. Lv, Z. W. S. Han, Vacuum, 83 (2009) 257.
 16. M. Mitsushio, K. Miyashita, M. Higo, Sens. Actuators A, 125 (2006) 296.
 17. J. Puišo, I. Prosyčevs, A. Guobienė, S. Tamulevičius, Mater. Sci. Eng. B, 149 (2008) 230.
 18. X. Xua, M. B. Cortie, M. Stevens, Mater. Chem. Phys., 94 (2005) 266.
 19. W. A. Murray, W. L. Barnes, Adv. Mater., 19 (2007) 3771.
 20. C. H. Cheng, J. M. Ting, Thin Solid Films, 516 (2007) 203.