



〈연구논문〉

ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지

J. Korean Inst. Surf. Eng

Vol.54, No.6, 2021.

<https://doi.org/10.5695/JKISE.2021.54.6.302>

전자빔 표면 조사에 따른 SnO₂/Ag/SnO₂ 박막의 특성 연구

장진규^{a,†}, 김현진^a, 최재욱^a, 이연학^a, 공영민^a, 허성보^b, 김유성^{c,†}, 김대일^{a,*}^a 울산대학교 첨단소재공학부^b 한국생산기술연구원 동남본부 첨단하이브리드생산기술센터^c 한국생산기술연구원 울산본부 첨단정형공정그룹

The Effect of electron beam surface irradiation on the properties of SnO₂/Ag/SnO₂ thin films

Jin-Kyu Jang^{a,†}, Hyun-Jin Kim^a, Jae-Wook Choi^a, Yeon-Hak Lee^a,
Young-Min Kong^a, Sung-Bo Heo^b, Yu-Sung Kim^{c,†}, Daeil Kim^{a,*}^a School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44776, Korea^b Korea Institute of Industrial Technology, Yangsan 50635, Korea^c Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan 44413, Korea

(Received 08 October, 2021 ; revised 22 November, 2021 ; accepted 09 December, 2021)

Abstract

SnO₂ 30/Ag 15/SnO₂ 30 nm(SAS) tri-layer films were deposited on the glass substrates with RF and DC magnetron sputtering and then electron beam is irradiated on the surface to investigate the effect of electron bombardment on the opto-electrical performance of the films. electron beam irradiated tri-layer films at 1000 eV show a higher figure of merit of $2.72 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ than the as deposited films due to a high visible light transmittance of 72.1% and a low sheet resistance of 14.0 Ω/\square , respectively. From the observed results, it is concluded that the post-deposition electron irradiated SnO₂ 30/Ag 15/SnO₂ 30 nm tri-layer films can be used as a substitute for conventional transparent conducting oxide films in various opto-electrical applications.

Keywords : SnO₂, Ag, Electron irradiation, X-ray diffraction, Figure of merit

1. 서 론

높은 전기전도도와 광학적 투명성을 동시에 갖는 표시 소자용 투명 금속산화물(Transparent and conducting metal-oxide; TCO) 박막은 최근 전기변색소자(Electro-chromic device)[1], 면상발열체(Plane heater)[2], 그리고 인체 및 생활환경에 유용한 센서재료

[3]로 개발되고 있다.

이러한 전도성 금속산화물 중에 5-10 wt % 주석(Sn)이 첨가된 인듐산화물(Sn-doped In₂O₃; ITO) 박막이 대표적인 TCO소재(가시광 투과도 $\geq 80\%$, 면저항 $\leq 100\Omega/\square$)로 사용되고 있지만, 미량금속(Trace metals)인 인듐을 대체하기 위한 신소재 및 다양한 표면처리 공정연구 또한 진행되고 있다. 최근의 T. Lai[4]와 A. Abliz[5]는 Au 첨가형 주석산화물(SnO₂)의 전기화학적 특성과 W 첨가형 아연산화물(ZnO)의 전기적, 광학적 특성을 발표하였으며, V. N. Zhitomirsky[6]는 여과식 진공아크(Filtered vacuum arc) 증착기를 이용하여 유연한 고분

*Corresponding Author: : Daeil Kim
School of Materials Science and Engineering,
University of Ulsan, Ulsan 44776, Korea
TEL: +82-52-712-8066 E-mail: dkim84@ulsan.ac.kr
†These authors equally contributed to this work.

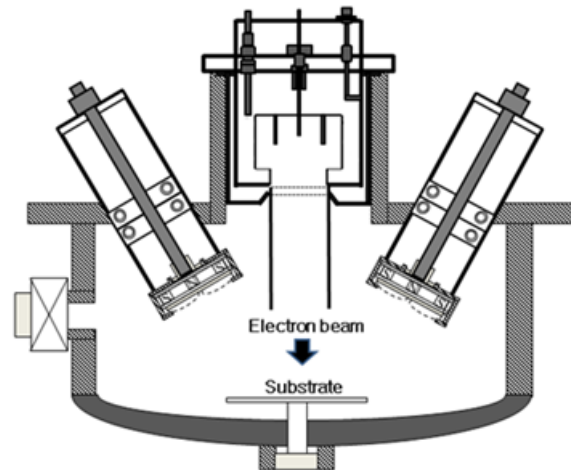


Fig. 1. Experimental RF/DC magnetron sputtering system with an electron beam source.

자 기판에 SnO₂ 박막을 증착하고 투명전극의 효율성을 평가하였다. 앞선 연구결과와 같이 일부의 금속첨가형 SnO₂ 와 ZnO 산화물 박막은 효율성이 있는 가시광 투과율(>70%)과 면저항(>1000 Ω/□) 특성을 갖고 있으나, 별도의 열처리가 없는 실온조건에서 증착된 SnO₂ 및 ZnO 박막은 투명 표시소자에 적용하기에는 미흡한 전기비저항(>1×10⁻²Ωcm) 때문에, 순수 귀금속 중간층을 적용한 Oxide-Metal-Oxide(OMO tri-layer) 적층구조[7]에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 Y. S. Kim[8]은 OMO 투명전극재의 전기광학적 물성 연구를 통하여 실온 조건에서도 적정 두께의 층간 귀금속층을 이용하여 전하밀도 증가에 따른 전기광학적 완성도(Opto-electrical performance) 개선효과를 발표하였다.

따라서 본 연구에서는 SnO₂ 금속산화물 박막의 전기전도도와 가시광 투과도를 개선하기 위하여 선행연구에서 최적화된 SnO₂ 30/Ag 15/SnO₂ 30 nm(SAS) 적층박막[9]을 Fig.1의 Radio frequency(RF)와 Direct current(DC) 마그네트론 스퍼터로 유리기판에 증착하고 후속 전자빔 표면개질에 따른 전기광학적 특성 변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

RF 및 DC 겸용 마그네트론 스퍼터의 진공배기 과정을 거쳐서 초기 진공조건 7.0×10⁻⁷ Torr에 도달한 후, 3인치 크기의 SnO₂ 및 Ag 타겟 스퍼터링을 위하여 비활성 Ar 가스를 10 sccm 유량으로 유입시키며, 1.0×10⁻³ Torr 공정진공도 조건에서 순차적으로 SnO₂/Ag/SnO₂ (30/15/30 nm) 박막을 증착하였다. 유리기판(3×3 cm², Corning 1737)은 이소프로필

알콜과 정제수로 5분 동안 초음파 세정하고 질소가스로 건조하였으며, 증착 후 전자빔 조사(Irradiation)는 유도결합 플라즈마(Inductive Coupled Plasma, ICP-type) 전자빔 소스를 이용하여 3분간 진행하였다. Table 1에 본 연구의 증착 과정과 후속 전자빔 표면개질 조건을 나타내었다.

Table. 1. Experimental conditions of SnO₂/Ag/SnO₂ deposition.

SnO ₂	RF Power (W)	60
Ag	DC Power (W)	40
Deposition rate (nm/min)		SnO ₂ : 15 Ag: 40
Electron irradiation conditions		
Working pressure (Torr)		1.0 × 10 ⁻⁴
RF power (W)		350
Ar gas flow rate (sccm)		10
Irradiation energy (eV)		500, 750, 1000, 1250

박막과 기판의 가시광 투과율(380~780 nm)과 발광 특성(Photoluminescence)은 자외선-가시광 분광기(UV-Visible spectrometer, AvaSpec-2018L, AVANTES)와 LASER Raman Spectrometer (Spex 1403, 기초과학지원연구원, KBSI 광주센터)로 측정하였으며 유리기판의 평균 가시광 투과율은 93%이었다. 전자빔 조사에 따른 박막의 결정립 크기(Grain size) 변화는 X선 회절분석기(Cu-kα, λ=0.15406 nm, X'pert pro MRD, Philips, 기초과학지원연구원, KBSI 대구센터)로 측정하였으며, 박막두께 및 증착율은 표면조도분석기 (Dektak-150, Varian)로 측정하였다. 증착 후, 전자빔 조사에 따른 전기적 특성변화는 Hall-Effect 측정기 (HMS-3000, Ecopia, Van der Pauw method)로 측정하였고, Root mean square (RMS) 표면거칠기 변화는 원자간력현미경(Atomic

force microscope, XE-100 Park System)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

증착 후 전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 X선 회절 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 실온에서 증착된 박막과 전자빔 조사 이후의 박막에서 상부와 하부 SnO₂ 박막의 회절피크는 검출되지 않았으며, 층간 Ag 박막은 모든 조건에서 (200)과 (220) 회절 피크가 검출되었다.

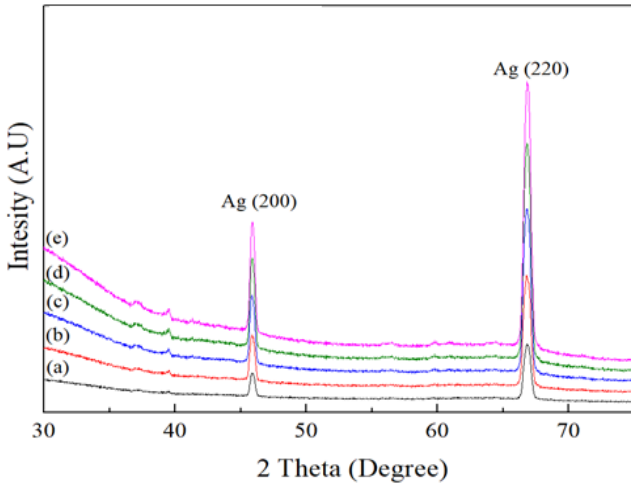


Fig. 2. The XRD pattern of SnO₂/Ag/SnO₂ thin films. (a) As-deposition, (b) 500 eV, (c) 750 eV, (d) 1000 eV, (e) 1250 eV-irradiation.

$$D = 0.9\lambda / B \cos\theta \quad (1)$$

Table 2에 위 관계식(1)을 이용하여 측정된 Ag 박막의 결정립 크기 변화를 나타내었다. 결정립 크기는 전자빔 에너지(≤1000 eV)에 비례하여 최대 25.09 nm로 증가하였고, 1200 eV 조건에서는 24.25 nm로 감소함

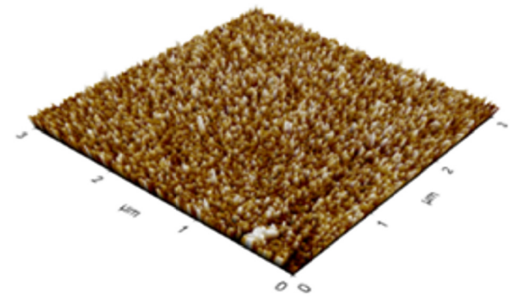
Table. 2. Grain size of the films electron irradiated at different energy conditions.

Incident energy (eV)	Ag interlayer	2θ (Deg.)	FWHM (Deg.)	Grain size (nm)
As - deposition	(200)	45.58	0.360	23.98
	(220)	66.84	0.432	22.05
500	(200)	45.87	0.352	24.52
	(220)	66.80	0.421	22.62
750	(200)	45.85	0.349	24.73
	(220)	66.79	0.415	22.94
1000	(200)	45.84	0.344	25.09
	(220)	66.79	0.409	23.28
1250	(200)	45.88	0.356	24.25
	(220)	66.81	0.424	22.46

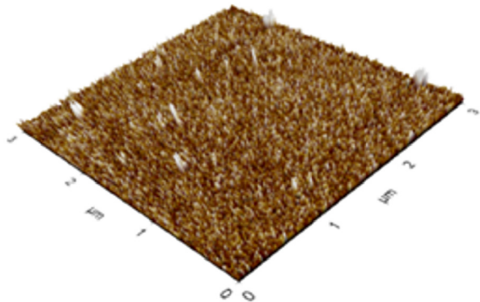
을 보였다.[10]

투명전극용 박막의 거친 표면은 전기전도도와 가시광 투과도 감소의 원인이 되므로 표면거칠기는 투명전극용 박막의 효율성 평가에 매우 중요한 요소이다. Fig. 3에 원자간력현미경을 이용하여 측정된 전자빔 조사에 따른 박막의 표면형상을 나타내었다. 전자빔 조사 이전의 RMS 거칠기는 1.24 nm 이었으나, 전자빔 에너지가 증가함에 따라 박막 거칠기가 0.82 nm (500 eV), 0.75 nm (750 eV), 0.69 nm (1000 eV)로 감소하였고, 1250 eV 조건에서는 거칠기가 0.94 nm로 증가한 것을 알 수 있었다. 이는 1000 eV 조건까지는 전자빔의 충돌에 의하여 표면거칠기가 효과적으로 감소하며, 그 이상의 전자빔 에너지 조건(1250 eV)에서는 표면거칠

(a) RMS : 1.24 nm



(b) RMS : 0.69 nm



(c) RMS : 0.94 nm

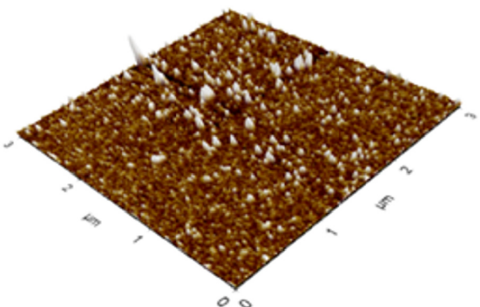


Fig. 3. Surface image of the electron-irradiated films. (a) As-deposition, (b) 1000 eV, (c) 1250 eV-irradiation.

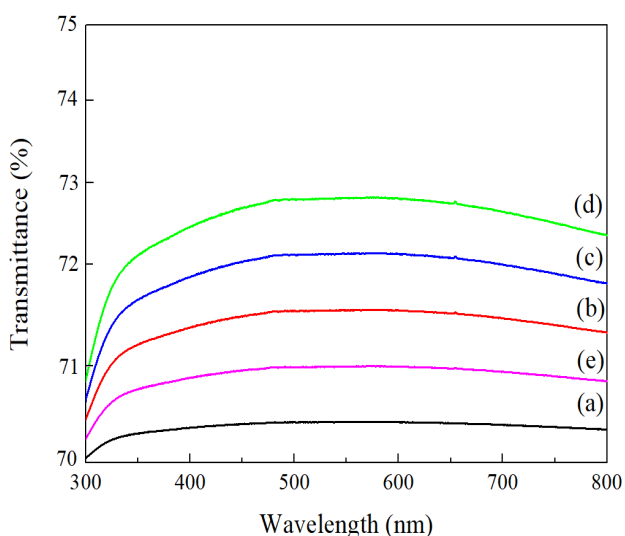


Fig. 4. The visible transmittance of SnO₂/Ag/SnO₂ films. (a) As-deposition, (b) 500 eV, (c) 750 eV, (d) 1000 eV, (e) 1250 eV-irradiation.

기가 증가함을 알 수 있었다. 전자빔 조사 에너지에 따른 가시광 투과도를 Fig. 4에 나타내었다. 전자빔을 조사하지 않은 박막의 평균 가시광 투과도는 70.7%였으나 조사 에너지가 증가함에 따라 투과도는 최대 72.1% (1000 eV)까지 증가하였다. 이는 Fig. 3의 결과와 같이 전자빔 충돌에 의하여 평탄화된 표면은 거친 표면보다 가시광의 산란 및 흡수가 감소하기 때문에 가시광 투과도가 증가되며, 적정 전자빔 에너지 이상의 조사 조건(1250 eV)에서는 표면평탄도의 저하에 의하여 가시광투과도가 감소함(71.0%)을 알 수 있었다.

Table 3에 전자-빔 조사 에너지에 따른 전기적 특성 변화를 나타내었다. 전자빔 조사 이전의 박막의 비저항은 $1.34 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 로 측정되었으나 1000 eV 전자빔이 조사된 박막에서 감소된 비저항($1.05 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$)이 측정되었다. 이는 D. Kim의 선행연구와 같이 전자빔 조사로 인해 In₂O₃ 박막의 전기전도도가 향상되는 결과와 일치하는 경향을 보였다[11]. 이러한 전기 비저항 감소효과는 Table 2와 3과 같이, 전자빔 조사

Table. 3. Electrical properties of the films electron irradiated films at different energy conditions.

Electron energy (eV)	Carrier density ($\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$)	Mobility (cm^2/Vs)	Resistivity ($\times 10^{-4}\Omega\text{cm}$)
As-deposition	6.9	6.6	1.34
500	7.2	6.9	1.25
750	7.6	7.2	1.13
1000	7.9	7.5	1.05
1250	8.0	6.8	1.14

(1000 eV)에 따른 층간 금속층의 결정화 증가 및 결정립계(Grain boundary) 감소로 인하여 전기전도에 기여하는 전하밀도가 증가하기 때문에 상대적으로 비저항이 감소된 것을 알 수 있다.

Table 4에 전자빔 에너지에 따른 박막의 Figure of merit (FOM) 변화를 나타내었다. FOM은 투명전극 재료의 효율성을 비교 할 수 있는 기준으로서, TCO 박막의 면저항과 가시광 투과도는 반비례하므로 가시광 투과도와 면저항의 선택적 제어가 요구되며 FOM 관계식은 아래와 같다[12].

Table. 4. Figure of merit (FOM) of SnO₂/Ag/SnO₂ thin films.

Electron energy (eV)	Sheet resistance (Ω/\square)	Transmittance (%)	FOM ($\times 10^{-3}\Omega^{-1}$)
As-deposition	17.9	70.7	1.74
500	16.7	71.1	1.97
750	15.1	71.7	2.39
1000	14.0	72.1	2.72
1250	15.2	71.0	2.13

$$\text{FOM} = T^{10} / R_{\text{sh}} \quad (2)$$

식(2)에서 T는 박막의 평균 가시광 투과도이며 R_{sh}는 면저항을 의미한다. 본 연구에서 전자빔 조사 이전의 FOM 수치는 $1.74 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 이었으나, 1000 eV 조건에서는 FOM수치가 $2.72 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 로 증가하여 박막의 전기광학적 완성도가 적절한 전자빔 에너지 조건에서 제고됨을 알 수 있었다.

Fig. 5에 전자빔 조사에 따른 PL spectra의 세기(Intensity) 변화를 나타내었다. Table 4에서 우수한

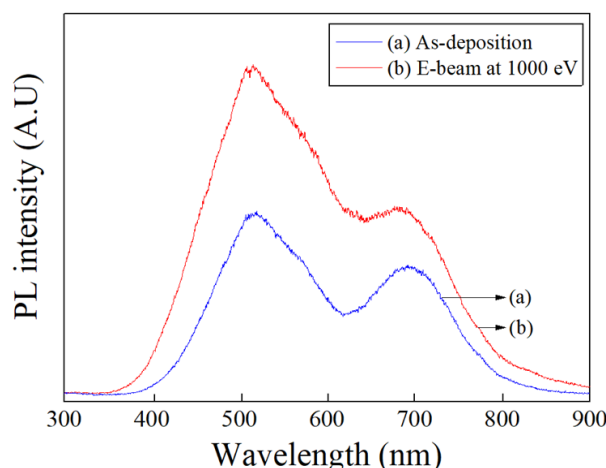


Fig. 5. Photo-luminescence spectra of the films. (a) As-deposition, (b) 1000 eV-irradiation.

전기광학적 완성도(FOM)를 갖는 박막(전자빔 1000 eV 조건)이 전자빔 조사 이전의 박막보다 상대적으로 강한 세기를 보였다. T. Oh[13]의 선행연구에서 GZO 박막의 전하 감소에 따른 PL 스펙트라의 강도 감소현상이 측정되었으나, 본 연구에서는 Table 2 와 같이 전자빔 조사에 따른 결정화와 전하밀도의 증가에 의하여 PL의 세기(Intensity)t가 증가하였음을 알 수 있다.

4. 결 론

RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리기판에 SnO₂ 30 nm/Ag 15 nm/SnO₂ 30 nm(SAS) 적층 박막을 증착하고, 후속 전자빔 조사 에너지에 따른 전기광학적 특성 변화를 고찰하였다. 증착 후 전자빔 표면개질(조사 에너지 ≤ 1000 eV)에 의한 표면평탄도, 가시광 투과도, 전기전도도의 증가로 전기광학적 완성도(Figure of merit) 특성이 제고되었으며, Ag 증간 금속층의 결정성 또한 증가하였으나, 전자빔 에너지 1250 eV 에서는 표면평탄도 및 전기광학적 완성도가 감소하였다. 본 연구에서 증착 후 적정한 전자빔(1000 eV) 조사를 통하여 상대적으로 우수한 전기광학적 완성도를 확보함으로써, 전자빔 조사 공정이 투명전극 재료의 유용한 표면처리 공정임을 알 수 있었다.

후 기

본 논문은 한국생산기술연구원 기관주요사업 “중소기업 맞춤형 생산기술지원사업(Kitech EM-210021)”의 지원으로 수행한 연구임.

References

- [1] A. Mehmood, A. Alihaidry, X. Long, X. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* 536 (2021) 147873.
- [2] G. Bang, D. Choi, *Korean J. Met. Mater.*, 59 (2021) 155-161.
- [3] D. Kim, *J. Kor. Soc. Heat. Treat.*, 24 (2011) 140-143.
- [4] T. Lai, T. Fang, C. Chan, Y. Hsiao, *Vacuum* 166 (2019) 155-161.
- [5] A. Abliz, D. Wan, L. Yang, M. Mamat, H. Chen, *Mater. Sci. Semicon. Process*, 95 (2019) 54-58.
- [6] V. N. Zhitomirsky, T. David, R. L. Boxman, S. Goldsmith, A. Verdyan, Y. M. Soifer, L. Rapoport, *Thin Solid Films* 492 (2005) 187-194.
- [7] Y. Park, S. Choe, Y. Kim, B. Cha, Y. Gong, D. Kim, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* 53 (2020) 104-108.
- [8] Y. S. Kim, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2007) 1524-1527.
- [9] J. Jang, H. Kim, D. Kim, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, 54 (2021) 119-123.
- [10] T. K. Gong, S. B. Heo, D. Kim, *Ceram. Inter.*, 42 (2016) 12341.
- [11] S. B. Heo, J. Y. Chun, Y. J. Lee, H..M. Lee, D. Kim, *J. Kor. Soc. Heat. Treat.*, 25 (2012) 134-137.
- [12] G. Haacke, *J. Appl. Phys.*, 47 (1976) 4086.
- [13] T. Oh, *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, 15 (2016) 70-75.