



마그네트론 스퍼터링법으로 제조된 ZTZ 박막의 구조적 전기광학적 특성에 미치는 전자빔 조사의 영향

차병철^{a,†}, 장진규^{b,†}, 최진영^{a,b}, 이인식^a, 김대욱^a, 김유성^a, 김대일^{b,*}

^a한국생산기술연구원 울산본부 첨단정형공정그룹, ^b울산대학교 첨단소재공학부

Influence of electron irradiation on the structural and optoelectronics properties of ZTZ thin films prepared by magnetron sputtering

Byung-Chul Cha^{a,†}, Jin-Kyu Jang^{b,†}, Jin-Young Choi^{a,b}, In-Sik Lee^a, Dae-Wook Kim^a, Yu-Sung Kim^a, Daeil Kim^{b,*}

^aAdvanced Forming Processes R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan 44413, Republic of Korea

^bSchool of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44776, Korea

(Received 01 November, 2022 ; revised 28 November, 2022 ; accepted 28 November, 2022)

Abstract

Transparent ZnO/Ti/ZnO (ZTZ) tri-layered films were prepared with radio frequency (RF) and direct current (DC) magnetron sputtering on the glass substrate. The thickness of the ZnO and Ti films was kept at 50 and 10 nm to consider the effect of the electron irradiation on the crystallization and optoelectrical properties of the films.

From the XRD spectra, post-deposition electron irradiated films showed the characteristic peaks of ZnO(002) and Ti(200), respectively. The observed grain size of the ZnO(002) and Ti(200) enlarged up to 18.27 and 12.16 nm at an irradiation condition of 750 eV. In the figure of merit which means an optoelectrical performance of the films, as deposited films show a figure of merit of $2.0 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$, while the films electron irradiated at 750 eV show a higher figure of merit of $5.7 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$.

Keywords : ZnO; Ti; XRD; AFM; Figure of merit.

1. 서 론

표시소자 산업의 발전과 대면적 디스플레이 장치에 대한 수요 증가로 인하여 종래의 디스플레이 투명전극재(Transparent and conducting oxide; TCO)인 산화인듐(In_2O_3)의 품귀현상이 급속히 야기되었고, 이러한 상황을 극복하기 위한 대체재로 갈륨(Ga)이 첨가된 Zinc oxide(Ga doped ZnO; GZO) 금속산화물이 개발되어, 태

양전지 및 다양한 표시소자에 대한 적용사례가 보고되고 있다[1, 2].

그러나 GZO 박막재료 본연의 특성으로 인하여 종래의 산화인듐 투명전극보다 는 상대적으로 높은 전기비저항을 갖기 때문에 표시전자 재료의 특성에 적합한 전기광학적 완성도(Opto-electrical performance)를 확보하기 위하여 다양한 열처리 기술이 제안되었다. C. H. Huang[3]는 증착 후 진공 열처리를 이용한 GZO 필름의 특성 연구에서 상온에서 증착된 산화인듐 박막의 전기적, 광학적 물성과 유사한 가시광 투과율(~85%)과 비저항 ($\sim 1.07 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$) 특성을 보고하였고, Y. Kim[4]은 RF 마그네트론 스퍼터 공정으로 유연

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

한 고분자 기판에 증착된 GZO 박막의 전자빔 표면처리에 의한 전기적, 광학적 특성 개선 및 광학적 일함수(Work function) 변화에 대한 연구 결과를 보고하였다.

본 연구에서는 Titanium(Ti) 첨가형 ZnO(ZTO) 단층구조의 박막[5, 6]에서 보고된 Ti 금속의 전기광학적 특성 개선효과를 ZnO/Ti/ZnO(ZTZ) 적층형 필름에 적용하기 위하여, RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 ZnO 박막과 Ti 박막을 연속하여 층별로 증착하고, 후속 전자빔 표면개질을 실시하여 적층박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성 변화와 전기광학적 완성도에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 ZnO (2 Inch, 순도: 99.99%) 타겟과 Ti(2 Inch, 순도: 99.95%) 타겟이 장착된 RF 및 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리 기판(20×20 mm², Corning 1737)에 ZnO 50 nm/Ti 10 nm/ZnO 50 nm 박막을 증착하고 진공조건에서 후속 전자빔 표면개질을 실시하였다. 기판 장입이전의 세정은 이소프로판올과 증류수로 초음파 세척하고 질소로 건조하였으며, Table 1에 스퍼터 증착 및 전자빔 표면조사 조건을 나타내었다.

선행연구에서 단차측정기(Dektak-150, Veeco. USA)을 이용하여 확보한 증착율로 적정 두께의 필름을 증착하고, 두께에 따른 가시광 투과율(Visible transmittance) 변화는 자외선-가시광선 분광기(300-900 nm, Cary 100 Cone, Varian. USA)로 측정하였다. 증착 이전의 유리기판 가시광 투과율은 91.0% 이었다. 증착 후 전자빔 조사 에너지(eV)에 따른 결정성(Crystallization) 및 결정립 크기 변화는 X선 회절분석기(X-ray

diffraction (XRD), XPERT-APD. USA)로 분석하였고, 표면 Root mean square (RMS) 거칠기는 대기조건에서 원자간력현미경(XE-100, Park system. Kr)으로 측정하였다. 박막의 면저항은 홀-효과 측정기 (HMS-3000, Ecopia. Kr)로 분석하였으며, 전기광학적 완성도 개선 효과는 박막의 Figure of merit(FOM)[7] 수치로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 증착 후 전자빔 조사 에너지에 따른 XRD 분석 결과로서, 전자빔 에너지 증가에 따른 ZnO와 중간 Ti 금속막의 결정성이 측정되었다. 선행연구에서 H. Park[8]는 원자층증착(Atomic layer deposition; SnO₂)과 전자빔기화증착(electron Beam Evaporation; Au) 공정으로 제작된 SnO₂/Au/SnO₂ 적층박막에서 중간층 Au 박막의 SnO₂ 박막 결정성 제고 효과는 미약한 것으로 보고하였다. 본 연구에서는 증착 후 전자빔 조사 이전의 Ti 중간층의 결정성은 미약하였으나 전자빔 조사 에너지가 증가할수록 ZnO 박막과 더불어 중간층 Ti 박막의 결정립 크기 또한 증가되어 ZTZ 박막의 결정성(Crystallization)이 제고됨을

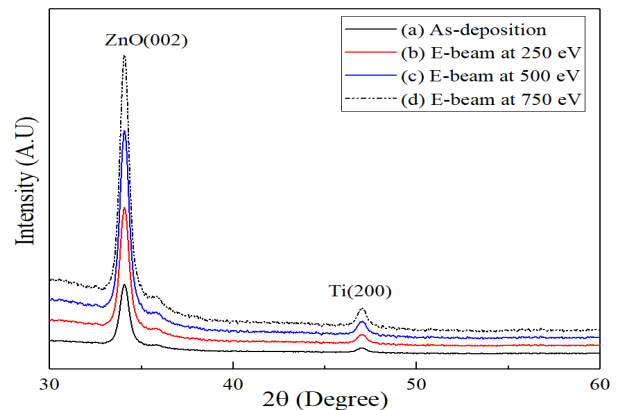


Fig. 1. XRD diffraction pattern of ZnO/Ti/ZnO films. (a) As deposition, (b) 250eV, (c) 500eV, (b) 750eV.

Table 1. Magnetron sputtering and electron irradiation conditions of ZnO/Ti/ZnO (ZTZ) thin films.

Magnetron sputtering conditions		
Base pressure (Torr)		1.5 × 10 ⁻⁶
Deposition pressure (Torr)		2.1 × 10 ⁻³
ZnO	RF power (W/cm ²)	4.0
Ti	DC power (W/cm ²)	2.0
Ar gas flow rate (sccm)		12
Deposition rate (nm/min)		ZnO; 5.0, Ti; 3.0
Substrate-target distance (cm)		7
Film thickness (nm)		50 / 10 / 50
Electron irradiation conditions		
Working pressure (Torr)		1.5 × 10 ⁻⁴
Irradiation time (Min.)		10
Irradiation energy [eV]		250, 500, 750

Table 2. Grain size of ZnO(002) and Ti (200) on the ZTZ films electron irradiated at different electron irradiation energy.

ZnO (002)	2θ (Deg.)	FWHM (Deg.)	Grain size (nm)	Ti (200)	2θ (Deg.)	FWHM (Deg.)	Grain size (nm)
(a)	34.02	0.598	13.90	(a)	47.04	0.838	10.35
(b)	34.00	0.549	15.14	(b)	47.03	0.788	11.00
(c)	34.00	0.494	16.83	(c)	47.03	0.750	11.56
(d)	33.98	0.455	18.27	(d)	47.02	0.713	12.16

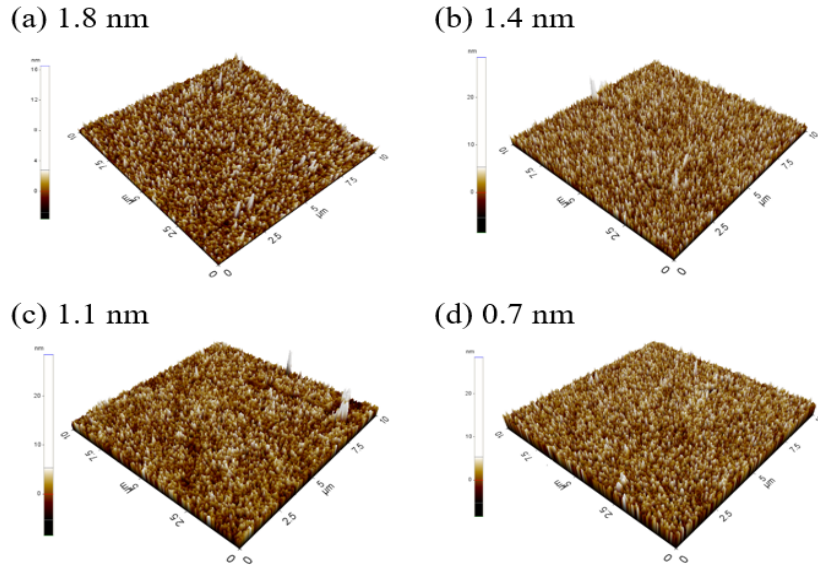


Fig. 2. Surface RMS roughness of ZnO/Ti/ZnO films. (a) As deposition, (b) 250eV, (c) 500eV, (d) 750eV.

알 수 있었다. Table 2에 Scherrer 관계식[9]으로 구한 ZnO(002)와 Ti(002) 결정립의 크기(D) 변화를 나타내었다.

전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 RMS 표면거칠기 변화를 Fig.2에 나타내었다. 투명전극의 높은 표면조도는 전하의 이동도 감소에 의한 비저항의 증가와 가시광 산란에 따른 투과율의 저감 원인이 되므로 투명전극의 전기적, 광학적 특성 평가에 중요한 요소이다. Fig. 2(a)에서 전자빔 조사 이전(As-deposition)의 평균 표면거칠기는 1.8 nm 이었으나, 750 eV의 전자빔이 조사된 박막의 표면거칠기가 0.7 nm로 감소함을 알 수 있었다. 이러한 전자빔 조사에 따른 표면조도 평탄화는 S. Choe[10]의 전자빔 조사를 통한 TIO/Ag/TIO 박막의 표면개질 연구와 유사한 결과로서 박막표면의 평탄도 개선 효과가 전자빔 표면개질의 장점이 될 수 있다.

Fig. 3는 전자빔 조사 에너지에 따른 ZTZ 박막의 가시광 투과도 변화를 측정된 결과이다. 전자빔을 조사하지 않은 박막의 평균 가시광 투과도는 77.1%였으나 표면조사 에너지(750 eV)가 증가함에 따라 가시광 투과도는 최대 80.5%까지 비

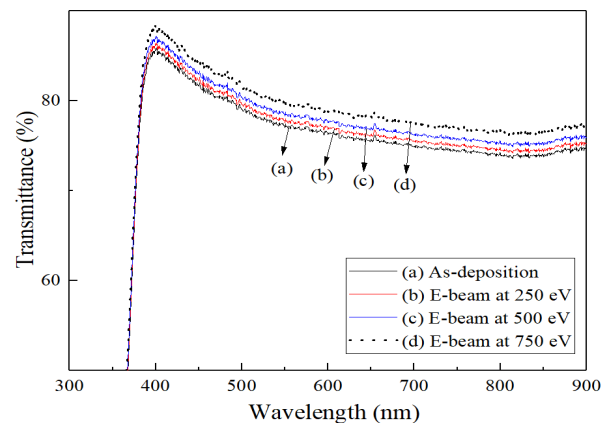


Fig. 3. Visible transmittance of ZnO/Ti/ZnO films. (a) As deposition, (b) 250eV, (c) 500eV, (d) 750eV.

례하며 증가하였다. 투명전극 박막의 가시광 투과도는 표면산란율 과 흡수율에 반비례하기 때문에, Fig. 1과 Fig. 2와 같이 전자빔 조사에 의하여 평탄해진 표면과 결정립 크기 증가에 의하여 가시광의 산란(Scattering) 및 결정립계의 광 흡수(Absorption) 현상이 감소하기 때문에 박막의 가시광 투과도가 증가된 것으로 사료된다.

Fig. 4에 전자빔 조사 에너지에 따른 ZTZ 박막의 광학적 밴드-갭(Optical band-gap) 변화를 나타내었다. 광학적 밴드-갭을 구하는데 필요한

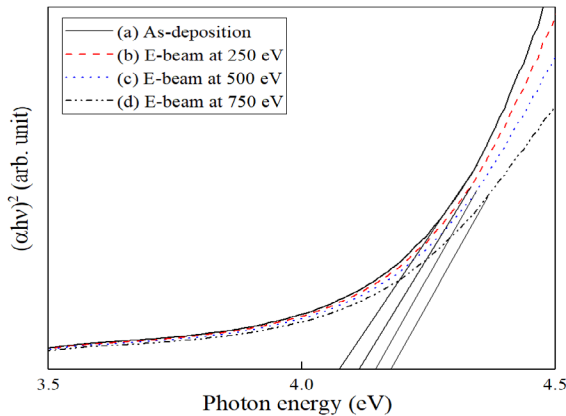


Fig. 4. Optical band gap of ZnO/Ti/ZnO films. (a) As deposition, (b) 250eV, (c) 500eV, (b) 750eV.

박막의 흡수계수(α)는 다음 관계식으로 나타낼 수 있다[2].

$$\alpha = \ln(1/T)/d \quad (1)$$

관계식 (1)에서 T는 가시광 투과율, d는 박막 두께이며, 흡수계수와 광학적 밴드-갭의 관계는 관계식(2)으로 나타낼 수 있다[11].

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

관계식 (2)에서, A는 투명전극 재료와 관련된 상수이며, h는 Planck 상수, ν 는 광자의 진동수, E_g 는 광학적 밴드-갭을 나타낸다. Fig. 4와 같이, 전자빔 조사 이전의 광학적 밴드-갭 4.016 eV(a)에서 전자빔 에너지가 증가함에 따라 4.113 eV(b), 4.145 eV(c), 4.175 eV(d)로 증가함을 보였다. 이러한 광학적 밴드-갭의 증가는 Y. Song의 ZTO/Ag/ZTO 박막의 광학적 밴드-갭 연구 결과[12]와 같이, 결정립 크기 증가에 따른 박막 내부의 전하밀도 증가에 의한 Burstein-Moss 효과[13]로 사료된다.

본 연구에서 고찰된 전자빔 에너지에 따른 박막의 면저항과 가시광 투과도를 이용하여 도출한 Figure of merit (FOM) 수치를 Table 3에 나타내었다. FOM 수치는 투명전극 박막의 전자빔 조사 효과를 상대 비교할 수 있는 기준으로서, 관련식(3)은 다음과 같다[7, 14].

$$\text{Figure of merit (FOM)} = T^{10}/R_{sh} \quad (3)$$

위 식(3)에서 T는 박막의 평균 가시광 투과도이며 R_{sh} 는 면저항이다. 전자빔 조사 이전의 박막

에서 측정된 FOM 수치는 $2.05 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 이었으나, 750 eV 전자빔이 조사된 박막의 FOM 수치는 최대 $5.71 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 로 증가하였다. Table 2에서, 전자빔 조사에 따른 면저항 감소는 박막의 평탄화와 결정립 크기 증가로 사료되며, ZTZ 박막의 전기적, 광학적 특성 최적화에는 750 eV의 전자빔 조사가 효과적임을 알 수 있었다.

Table 3. Figure of merit(FOM) of the ZTZ films electron irradiated at different electron irradiation energy.

Irradiation Energy (eV)	Sheet resistance [$\times 10^3 \Omega/\text{Sq.}$]	Mean visible Transmittance [%]	FOM [$\times 10^{-5} \Omega^{-1}$]
(a)	3.95	77.1	2.05
(b)	3.13	78.4	2.75
(c)	2.45	79.3	3.85
(d)	1.94	80.5	5.71

4. 결 론

본 연구에서는 RF 와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리기판에 ZnO 50 nm /Ti 10 nm/ ZnO 50 nm 적층박막을 증착한 후, 전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 구조적, 광학적, 전기적 특성변화를 고찰하였다.

전자빔 조사 이전의 박막의 가시광 투과율과 면저항은 각각 77.1%, $3.95 \times 10^3 \Omega/\text{sq.}$ 로 측정되었으나 750 eV 전자빔이 조사된 박막의 면저항은 $1.94 \times 10^3 \Omega/\text{sq.}$ 로 감소하고 가시광 투과도는 80.5%로 증가되었다. 본 연구에서, 박막의 결정립 크기와 표면평탄도 또한 전자빔 조사에 의하여 증가함으로써, 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성이 효과적으로 개선됨을 알 수 있었다.

후 기

본 논문은 한국생산기술연구원 기관주요사업 "IMO대응 LNG선박 극저온 연료탱크 스마트 제조 기술개발(3/6)(JA-22-0008)"의 지원으로 수행한 연구입니다.

REFERENCE

- [1] D. Kim, Improved electrical and optical properties of GZO films with a thin TiO_2 buffer layer deposited by RF magnetron sputtering, *Ceram. Int.*, 40 (2014) 1457-1460.

- [2] S. Peng, T. Yao, Y. Yang, K. Zhang, J. Jiang, K. Jin, G. Li, Y. Wang, Influences of the RF power ratio on the optical and electrical properties of GZO thin films by DC coupled RF magnetron sputtering at room temperature, *Physica B.*, 503 (2016) 111-116.
- [3] C. H. Huang, D. Y. Chen, C. Y. Hsu, Influence of deposition parameters and annealing treatment on the properties of GZO films grown using rf magnetron sputtering, *Ceram. Int.*, 38 (2012) 1057-1063.
- [4] Y. S. Kim, S. B. Heo, H. M. Lee, Y. J. Lee, D. Kim, Effects of electron irradiation on the properties of GZO films deposited with RF magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.*, 258 (2012) 3903-3906.
- [5] F. Bocchese, D. Cornil, E. Haye, J. Cornil, S. Lucas, Three-zone model for Ti, Al co-doped ZnO films deposited by magnetron sputtering, *Surf. Interfaces*, 28 (2022) 101595.
- [6] R. Ade, S. S. Kumar, S. Valanarasu, Enhanced optoelectronic properties of Ti-doped ZnO nanorods for photodetector applications, *Ceram. Int.*, 47 (2021) 24031-24038.
- [7] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, *J. Appl. Phys.*, 47 (1976) 4086.
- [8] H. Park, H. Choi, N. Lee, H. Jeon, Tuning properties of SnO₂/Au/SnO₂ multilayer with variable Au thicknesses as transparent conductive oxides, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 59 (2020) 105502.
- [9] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Pub. (1978).
- [10] S. H. Choe, S. B. Heo, J. K. Jang, H. J. Kim, J. W. Choi, D. Kim, Effect of electron irradiation on the optical and electrical properties of TIO/Ag/TIO films, *J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng.*, 30 (2021) 410-414.
- [11] B. G. Bagley, *Amorphous and liquid semiconductor*, Plenum, New York (1974).
- [12] Y. H. Song, T. Y. Eom, S. B. Heo, D. Kim, Effect of post-deposition rapid thermal annealing on the electrical and optical properties of ZTO/Ag/ZTO tri-layer thin films. *J. Korean. Soc. Heat Treat.*, 30 (2017) 151-155.
- [13] R. B. Marcus, *Measurements of high speed signals in solid state devices*, Academic Press, Inc., (1990).
- [14] J. K. Jang, H. J. Kim, J.W. Choi, Y.H. Lee, Y.M. Kong, S.B. Heo, Y.S. Kim, D. Kim, The effect of electron beam surface irradiation on the properties of SnO₂/Ag/SnO₂ thin films, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, 54 (2021) 302-306.