

RF/DC 스퍼터 성장한 ITO/Ag/ITO 투명전극 박막의 특성 연구

이영재 · 김제하*

에너지융합학과, 청주대학교, 청주, 28503

Characteristics of RF/DC Sputter Grown-ITO/Ag/ITO Thin Films for Transparent Conducting Electrode

Youngjae Lee · Jaha Kim*

Department of Energy Convergence Engineering, Cheongju University, Cheongju, 28503, Korea

Received February 11, 2022; Revised March 7, 2022; Accepted March 8, 2022

ABSTRACT: We investigated the optical and electrical characteristics of ITO/Ag/ITO (IAI) 3-layer thin films prepared by using RF/DC sputtering. To measure the thickness of all thin film samples, we used scanning electron microscopy. As a function of Ag thickness we characterized the optical transmittance and sheet resistance of the IAI samples by using UV-Visible spectroscopy and Hall measurement system, respectively. While the thickness of both ITO thin films in the 3-layered IAI samples were fixed at 50 nm, we varied Ag layer thickness in the range of 0 nm to 11 nm. The optical transmittance and sheet resistance of the 3-layered IAI thin films were found to vary strongly with the thickness of Ag film in the ITO (50 nm)/Ag(t_0)/ITO (50 nm) thin film. For the best transparent conducting oxide (TCO) electrode, we obtained a 3-layered ITO (50 nm)/Ag ($t_0 = 8.5$ nm)/ITO (50 nm) that showed an average optical transmittance, AVT = 90.12% in the visible light region of 380 nm to 780 nm and the sheet resistance, $R_{\square} = 7.24 \Omega/\square$.

Key words: Transparent conducting oxide electrode, sputtering, ITO/Ag/ITO, Thin films, optical transmittance, sheet resistance

1. 서론

투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO)은 가시광의 높은 투과율과 전기전도성을 가지고 있어 빛을 응용한 디바이스인 디스플레이 패널, 터치스크린뿐만 아니라 광학 센서, 기능성 건축유리, 태양전지 등에도 폭넓게 사용되고 있는 재료이다¹⁻⁴). 다양한 TCO 중에서 인듐 주석 산화물(Indium Tin Oxide, ITO)은 가시광 투과율에서 80%가 넘는 투과율과 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 낮은 비저항을 갖고 있으며 상온에서 화학적 안정성이 크고 기계적인 강도와 다른 박막과의 접합력이 우수하여 현재 가장 많이 사용되고 있다⁵⁻⁸).

한편, 이상의 우수한 특성을 갖는 ITO 박막은 두께가 증가함에 따라 전기 전도성은 높아지지만, 광학적 투과율은 감소하는 특성이 있다. 따라서 단일 ITO만으로는 전기전도성과 광 투과율을 동시에 향상하는 데는 한계가 있다. 또한 ITO에 포함되어 있는 In은 상업적 수요가 많은 금속이고 점차 그 수요가 증가함으로 인하여 가격이 오르고 있기 때문에 TCO를 위한 ITO의 개

선은 필수적인 사항이다¹).

ITO를 대체하기 위한 연구는 여러 방향으로 진행되고 있으며 그중에 하나는 ITO/Metal/ITO 다중층 박막이다⁶). 얇은 금속 박막은 높은 가시광 투과율을 가질 뿐만 아니라 ITO 박막 사이에서 무반사층(anti-reflection) 역할을 하게 된다. 그러므로 ITO/Metal/ITO 3중층 박막은 단일 ITO에 비해 더 높은 광 투과율을 가지게 된다. 또한 전기 전도성이 높은 금속 박막을 삽입하게 되면 전체적인 박막의 전도성 또한 높아지게 할 수 있다. 결과적으로 비저항이 매우 낮은 금속 박막을 두 ITO 층 사이에 삽입함으로써 투명전극의 투과율을 높이는 동시에 비저항을 낮출 수 있다⁹⁻¹⁰).

본 연구에서는 DC/RF-스퍼터 장비를 이용하여 ITO/Ag/ITO (IAI) 3중 박막을 제작하였다. 비저항이 매우 낮은 금속인 Ag를 얇은 박막으로 삽입함으로써 단일 ITO 박막보다 높은 광 투과율과 낮은 비저항을 갖는 박막을 제작하였다. 스퍼터 장치의 DC power를 조절하여 Ag 박막의 두께를 조절하였으며, Ag 박막의 두께에 따른 ITO/Ag/ITO 3중 박막의 광학적 및 전기적 특성을 조사하였다.

*Corresponding author: jeha@cju.ac.kr

2. 실험 방법

박막 시료를 제작하기 위하여 소다석회유리(soda lime glass; SLG) $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 유리기판을 아세톤, 에탄올, DI water 순서로 10분간 초음파 세척 후에 N_2 가스로 건조하여 사용하였다. Fig. 1은 박막제작을 위한 스퍼터 장치의 모식도이다. 스퍼터링 박막 제조는 ITO의 경우 In_2O_3 와 SnO_2 가 90:10의 중량비(wt.%)인 타겟을 사용하였고 Ag는 순도 99.99%의 타겟을 사용하였다. 스퍼터 챔버의 기본압력은 5.0×10^{-6} Torr 이하였으며, 플라즈마 가스는 Ar을 사용하였다. 가스 유량은 30 sccm을 사용하여 공정 압력을 10 mtorr 유지한 상태에서 스퍼터링을 진행하였다. RF 발생기에 연결된 ITO 타겟이 장착된 gun은 RF-power로 플라즈마를 생성하고 DC 발생기에 연결된 Ag 타겟이 장착된 gun은 DC-power로 플라즈마를 생성하여 박막을 증착하였다.

2.1 단일 Ag 박막 성장

본 실험은 Ag 박막의 두께를 변화시킴으로써 ITO/Ag/ITO (IAI) 박막의 전기적 및 광학적 특성의 거동을 조사하였다. Ag 박막의 두께가 수 nm ~ 수십 nm의 얇고 균일하게 제작하기 위하여 Fig. 1에 보이듯이 기판을 설치한 기판 테이블을 회전시켜 Ag 플라즈마 내부 속으로 일정한 속도로 지나가게 하였으며, 박막의 두께를 조절을 위하여 DC-power를 100W, 80W, 70W, 60W, 50W를 변환하여 사용하였다. 일정한 속도로 회전하는 과정을 200회 반복하여 수백 nm의 Ag 박막을 증착하였다. 증착된 박막은 주사전자현미경(JSM-7610F, JEOL)을 사용하여 두께를 측정하고 측정된 두께를 바탕으로 각 DC power에서 회전당 박막 성장율(nm/rotation)를 확인하였다.

2.2 ITO/Ag/ITO 박막 성장

ITO_01(상)와 ITO_02(하) 사이에 Ag 박막을 삽입한 ITO/Ag/ITO의 목적은 두께가 증가함에 따라 전기전도도는 좋아지지만, 광 투과율이 감소하는 ITO의 특성에서 두께를 증가시

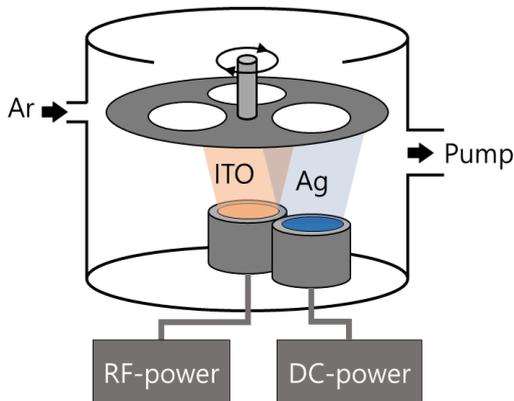


Fig. 1. Schematic of RF/DC sputter structure

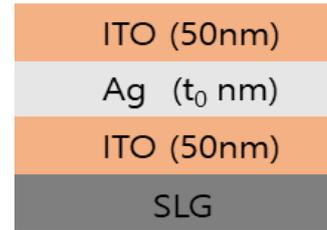


Fig. 2. Schematic of ITO/Ag/ITO multilayer film structure

키는 것을 대체 하여 전기전도도를 향상시키는데 있다. 따라서 광 투과율은 최대한 단일 ITO 박막의 특성을 유지하면서 ITO/Ag/ITO의 전기전도도를 향상시키도록 설계, 제작하였다. 기판 테이블을 회전시켜 Ag 박막의 두께를 조절할 것과는 달리, ITO 박막의 두께는 RF-power 100W의 전력을 인가하여 생성된 ITO 플라즈마 위에 정지된 기판 테이블을 일정 시간 노출시켜 박막의 두께를 제어하였다. 이 연구에서 ITO의 두께는 ITO_01(상)와 ITO_02(하)에 각각 50 nm로 고정하였다. Ag 박막은 앞선 실험을 통해 얻은 DC-power 100W, 80W, 70W, 60W, 50W의 회전당 박막 성장율(mn/rotation)를 통해 Ag의 두께를 조절하여 ITO (50 nm)/Ag (t_0)/ITO (50 nm) 박막을 제작하였다. Fig. 2는 ITO/Ag/ITO 투명전극의 3중 박막의 모식도이다. 증착된 박막의 전기적 특성은 4-point probe (DASOLENG, AREMS-300c; Ecopia)를 이용하여 면저항을 측정하였으며, 광학적 특성은 UV-Visible spectroscopy (HITACHI, UH4150; SHIMADZU)를 이용하여 측정하였다. 유리기판 위에 증착된 박막만의 투과율만을 측정하기 위하여 bare glass를 사용하였으며 300 nm ~ 1400 nm 파장대에서 투과율을 측정하였으며 가시광 영역인 380 nm ~ 780 nm의 투과율의 평균값(Average visible transmittance; AVT)를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ag 박막의 두께

기판 테이블의 회전수에 따른 Ag 박막의 두께를 파악하기 위해 SLG 유리기판에 Ag 박막을 증착하는 실험을 진행하였다. Ag 타겟 위를 일정한 속도로 회전하여 지나면서 박막을 증착하는 과정을 200회 진행 하였으며 Fig. 3은 100W, 80W, 70W, 60W, 50W에서 200회 회전하여 증착된 박막의 SEM 영상이다. 이 측정으로부터 회전당 증착되는 Ag의 두께는 3.29 nm/rev (100W), 2.88 nm/rev (80W), 2.6 nm/rev (70W), 2.46 nm/rev (60W), 2.21 nm/rev (50W)이었다. DC power가 증가할수록 회전당 Ag 박막의 두께가 증가하고 있으며 DC power가 10W 늘어날 때마다 Ag 박막의 두께가 0.2 nm씩 증가하였다. Fig. 4는 DC-power에 따른 회전당 Ag 박막 두께의 변화 그래프를 보이고 있다.

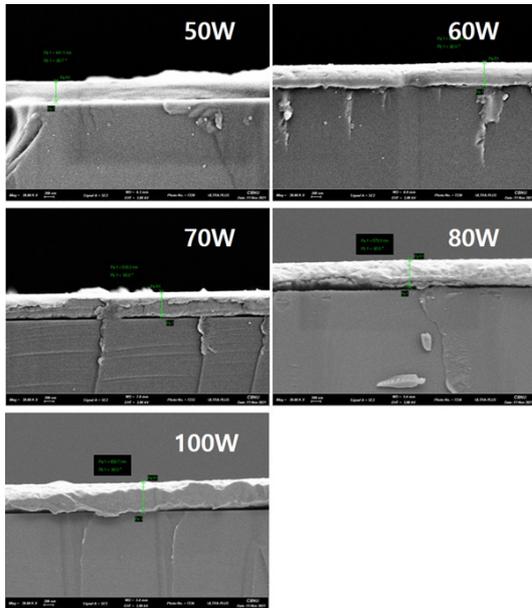


Fig. 3. SEM images of Ag thin films fabricated through the 200 rotation process

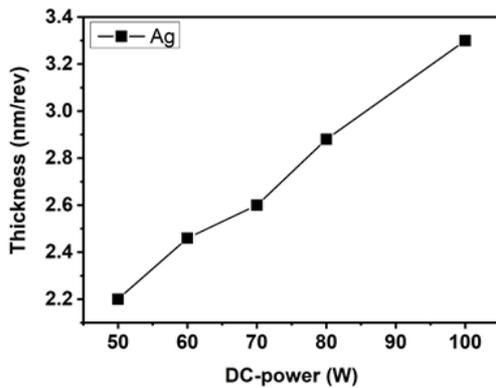


Fig. 4. Relationship of Ag thin film thickness as a function of DC-power

3.2 ITO/Ag/ITO 3중 박막의 전기적, 광학적 특성

ITO/Ag/ITO 박막을 이루는 두 층의 ITO 두께는 각각 50 nm 씩 총 100 nm를 사용하였다. 이와 같은 환경을 일치시키기 위하여 단일 ITO 100 nm를 제작하였다. 이 단일 ITO (100 nm) 박막의 가시광영역 380 nm ~ 780 nm에서의 평균 투과율(Average visible transmittance; AVT)은 88.09% 였으며, 면저항은 60.38 Ω/□이 측정 되었다. 두 가지 특성 모두 고효율의 태양전지의 TCO로 사용되기에는 부족한 수치이다. 두 개의 ITO 박막 사이에 얇은 금속(예, Ag) 박막을 삽입하게 되면 무반사(anti-reflection) 효과에 의해서 투과율이 높아진다. 하지만 Ag 박막의 두께가 증가함에 따라 Ag가 빛을 차단하기 때문에 광 투과율은 떨어질 수 밖에 없다. 이를 극복하고 최적화하기 위하여 적절한 Ag 두께를 선정하는 것이 중요하다. Fig. 5는 Ag 박막 두께에 따른 ITO/Ag/ITO 3중 박막의 광학적(AVT, 검정색 심볼) 및 전기

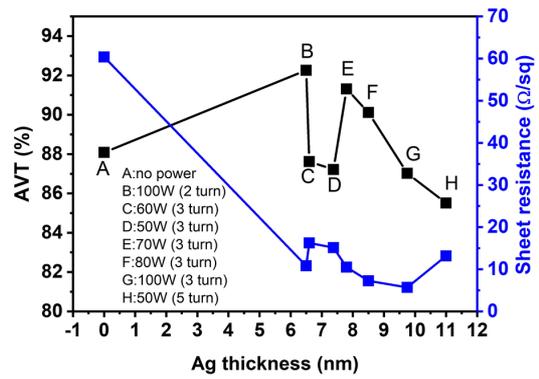


Fig. 5. Changes in optical and electrical properties of IAI thin films with Ag thickness

적(면저항, 파란색 심볼) 특성의 변화를 나타낸 결과이다. Ag 박막의 두께가 0 nm로부터 6 ~ 7 nm까지 두꺼워질수록 AVT가 높아졌다가 Ag 박막의 두께가 더 증가하게 되면 AVT가 오히려 감소하는 추세를 보였다. 한편, 면저항(sheet resistance)은 Ag 박막의 두께가 0 nm로부터 6 ~ 7 nm로 증가하게 되면 약 60 Ω/□에서 15 Ω/□으로 대폭 감소하였으며, 추가로 그 두께가 증가함에 따라 10 Ω/□ 이하로 서서히 감소하는 경향을 보였다. 이때 Ag의 두께가 C, D, H, 일 때는 Ag 박막의 두께가 증가했음에도 면저항이 증가하였고 AVT 는 크게 감소하였다.

조건 B와 C의 경우는 Ag 박막의 두께 차이가 0.1 nm 임에도 광학적, 전기적 변화의 차이가 매우 크게 나타났다. 변화가 크게 나타난 박막들은 60W 이하의 DC-power에서 공정을 한 Ag 박막 조건에서 발생하였다. 60W 이하의 DC-power에서 공정한 박막들은 Ag의 두께에 상관없이 예상되는 수치에서 크게 벗어나는 AVT와 면저항이 나타났다.

Fig. 6은 DC-power에 따른 300 nm ~ 1400 nm 파장대의 광 투과율을 나타낸 것이다. Fig. 6의 시료는 Ag 박막 성장을 위한 회전수가 3회로 동일하기 유지하였기 때문에 DC-power가 증가함에 따라 Ag 박막의 두께가 증가하였다. DC power가 70W,

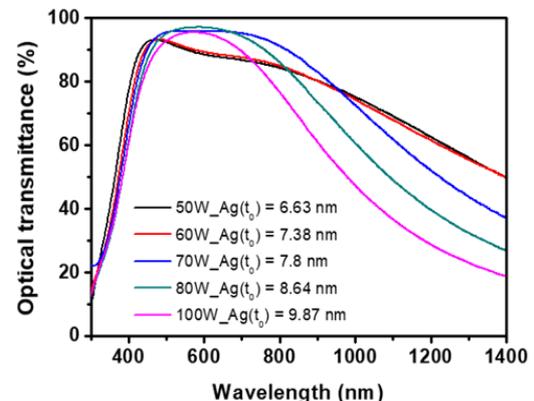


Fig. 6. Change of optical transmittance of IAI films with a Ag layer prepared with 3 turns at various DC-powers

80W, 100W로 변화했을 때, 파장 대역이 300 nm ~ 600 nm 구간에서는 두께 증가에 따라 광 투과율이 감소하는 폭이 작았지만 600 nm ~ 1400 nm의 대역에서는 두께가 증가함에 따라 큰 폭으로 감소하는 것을 관측하였다. 이때 power가 60W 이하로 낮아지게 되면 470 nm부터 투과율이 감소하기 시작하며 두께가 얇아짐에 따라 60W 이하의 박막이 광 투과율이 더 높게 되는 것을 예상하였다. 그러나 470 nm ~ 730 nm 사이에서 60W는 100W에 비해 오히려 Ag 박막의 두께가 2.49 nm 더 작았지만, 광 투과율은 더 낮게 나타났다.

또한 전체적인 그래프의 모양 또한 70W 이상의 그래프와는 다른 추세를 보였다. 결론적으로 DC-power 70W 미만에서 성장한 Ag 박막의 성질이 달라지게 되었기 때문인 것으로 분석되었다. Ag 박막의 표면 거칠기가 크면 면저항이 커지게 되며 상층부의 ITO 증착에도 영향을 주어 광 투과율에도 영향을 주게 된다¹¹⁻¹²). Fig. 5, Fig. 6에서 보듯이 DC-power 60W 이하에서 Ag를 증착한 박막은 70W 이상에서 증착한 박막에 비해 비슷한 두께에서 면저항이 더 크고 투과율은 낮게 나타난다. 이를 통해 60W 이하에서 증착된 Ag 박막은 표면 거칠기가 높을 것으로 예상된다. 이 결과를 바탕으로 DC-power가 70W 이상에서 Ag 박막을 증착한 ITO (50 nm)/Ag/ITO (50 nm) 3중 박막에서 예측이 가능한 높은 품질의 특성을 갖는 TCO를 제작할 수 있다고 판정하였다.

Fig. 7은 DC-power가 70W 이상에서 제작한 시료의 AVT 및 면저항 특성을 나타낸 것이다. Ag의 두께가 증가함에 따라, 즉, DC-power가 증가함에 따라 AVT와 면저항이 같이 감소하게 되는 것을 관측하였다. 이때 Ag의 두께가 9.3 nm일 때 단일 ITO (100 nm)와 유사한 투과율을 보였으며, 이 박막의 면저항은 $6.23 \Omega/\square$ 로서 단일 ITO에 비하여 10배 더 낮은 저항을 갖게 되는 것을 알 수 있다. 또한 Ag의 두께가 8.5 nm일 때 AVT 광 투과율은 90%를 넘으면서도 면저항이 $7.24 \Omega/\square$ 인 우수한 특성을 얻을 수 있었다.

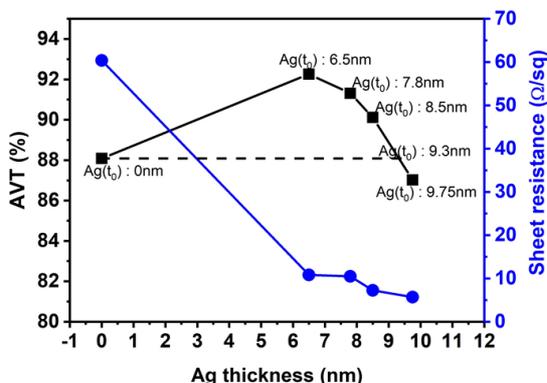


Fig. 7. Changes in optical and electrical properties according to Ag thickness

4. 결론

본 연구에서는 RF/DC 스퍼터링으로 ITO (50 nm)/Ag (t_0)/ITO (50 nm) 3중 박막을 제작하였으며 Ag 박막 두께(t_0) 변화에 따른 3중 박막의 광학적, 전기적 특성을 조사, 분석하였다. DC-power가 증가함에 따라 단일 Ag 박막 두께는 선형적으로 증가하였다. ITO (50 nm)/Ag (t_0)/ITO (50 nm)의 Ag 두께가 증가함에 따라 380 nm ~ 780 nm 대역에서 평균 광 투과율(AVT)은 감소하였으며, 또한 면저항도 감소하였다. 그러나 DC-power가 60W 이하에서 증착된 박막은 두께에 상관없이 광 투과율이 Ag 두께 대비해서 낮았으며, 면저항은 높게 나타났다. 본 실험의 결과로부터 최소 DC-power가 70W에서 공정을 하였을 때 향상된 품질의 ITO/Ag/ITO 박막을 제작할 수 있었다. 태양전지에 사용되는 TCO층은 광 투과율이 높아야 흡수층으로 가는 빛을 방해하지 않으며, 면저항이 낮아야 고효율에 적합하다. 결론적으로 ITO (50 nm)/Ag/ITO (50 nm) 3중 박막에서 Ag = 8.5 nm일 때 380 nm ~ 780 nm 대역 평균 광 투과율이 90.12%이며, 면저항 $R_{\square} = 7.24 \Omega/\square$ 인 태양전지에 사용하기에 가장 적합한 투명 전극을 제작할 수 있었다.

References

1. Lee, G.H, Lee, S.H, Yun, J.H, Kim, D.H, "ITO 투명 전극 소재 기술 동향," *Information Display*, 11(5), 17-22 (2010).
2. J.U. Seok, "투명전도성 산화물반도체 소재 기술 동향," *Ceramist*, 20(4), 23-29 (2017).
3. W.S. Liu, W.T. Hsieh, S.Y. Chen, C.S. Huang, "Improvement of CIGS solar cells with high performance transparent conducting Ti-doped GaZnO thin films," *Solar Energy*, 174, 83-96 (2018).
4. Q. Wei, Z. Yang, D. Yang, W. Zi, X. Ren, Y. Liu, X. Liu, J. Feng, S. Liu, "The effect of transparent conductive oxide on the performance CH₃NH₃PbI₃ perovskite solar cell without electron/hole selective layers," *Solar Energy*, 135, 654-661 (2016).
5. N. Biswas, P. Ghosh, S. Sarkar, D. Moitra, P.K. Biswas, S. Jana, A.K. Mukhopadhyay, "Nanomechanical properties of dip coated indium tin oxide films on glass," *Thin Solid Films*, 579, 21-29 (2015).
6. C. Yang, S. Lee, T. Lin, S. Chen, "Electrical and optical properties of indium tin oxide films prepared on plastic substrates by radio frequency magnetron sputtering," *Thin Solid Films*, 516, 1984-1991 (2008).
7. Jeffrey M. Gaskell, David W. Sheel, "Deposition of indium tin oxide by atmospheric pressure chemical vapour deposition," *Thin Solid Films*, 520, 4110-4113 (2012).
8. C. Guillén, J. Herrero, "TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics," *Thin Solid Films*, 520, 1-17 (2011).
9. M. Bender, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker, J. Stollenwerk, "Dependence of film composition and thicknesses

- on optical and electrical properties of ITO-metal-ITO multilayers,” *Thin Solid Films*, 326, 67-71 (1998).
10. H.B. Kim, D.H. Kim, G.H. Lee, K.H. Kim, “Electrical and Optical Properties of Transparent Conducting Films having GZO/Metal/GZO Hybrid-structure; Effects of Metal Layer(Ag, Cu, Al, Zn),” *Korean Institute of Surface Engineering*, 43. 148-153 (2010).
 11. E. Z. Luo, S. Heun, M. Kennedy, J. Wollschläger, M. Henzler, “Surface roughness and conductivity of thin Ag films,” *Phys. Rev. B*, 49, 4858 (1994).
 12. Jung Y.H., Lee E.S., Munir B., Wibowo R.A., Kim K.H., “Structure and Properties of Sputtered Indium Tin Oxide Thin Film,” 38, 150-155 (2005).