



## Ag 중간층 두께에 따른 ZnO 박막의 광학적, 전기적 특성 연구

김현진<sup>a,b</sup>, 장진규<sup>a</sup>, 최재욱<sup>a,b</sup>, 이연학<sup>a</sup>, 허성보<sup>b</sup>, 공영민<sup>a</sup>, 김대일<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>울산대학교 첨단소재공학부

<sup>b</sup>한국생산기술연구원 동남본부 첨단하이브리드생산기술센터

### Effect of Ag interlayer on the optical and electrical properties of ZnO thin films

Hyun-Jin Kim<sup>a,b</sup>, Jin-Kyu Jang<sup>a</sup>, Jae-Wook Choi<sup>a,b</sup>, Yeon-Hak Lee<sup>a</sup>, Sung-Bo Heo<sup>b</sup>, Young-Min Kong<sup>a</sup>, Daeil Kim<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

<sup>b</sup>Korea Institute of Industrial Technology, Yangsan 50635, Korea

(Received 12 April, 2022 ; revised 18 April, 2022 ; accepted 20 April, 2022)

#### Abstract

ZnO single layer (60 nm thick) and ZnO with Ag interlayer (ZnO/Ag/ZnO; ZAZ) films were deposited on the glass substrates by using radio frequency (RF) and direct current (DC) magnetron sputter to evaluate the effectiveness of Ag interlayer on the optical visible transmittance and the conductivity of the films. In the ZAZ films, the thickness of ZnO layers was kept at 30 nm, while the Ag thickness was varied as 5, 10, 15 and 20 nm.

In X-ray diffraction (XRD) analysis, ZnO films show the (002) diffraction peak and ZAZ films also show the weak ZnO (002) peak and Ag (111) diffraction peak. As a thickness of Ag interlayer increased to 20 nm, the grain size of the Ag films enlarged to 11.42 nm and the optical band gap also increased from 4.15 to 4.22 eV with carrier concentration increasing from 4.9 to  $10.5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . In figure of merit measurements, the ZAZ films with a 10 nm thick Ag interlayer showed the higher figure of merit of  $4.0 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  than the ZnO single layer and another ZAZ films. From the experimental result, it is assumed that the Ag interlayer enhanced effectively the opto-electrical performance of the ZAZ films.

*Keywords* : ZnO/Ag/ZnO; Magnetron sputtering; Visible transmittance; Electrical resistivity.

## 1. 서 론

소량(5-10 Wt %)의 Sn이 도핑된  $\text{In}_2\text{O}_3$ (ITO) 투명전도막 소재는 우수한 가시광 투과율(Visible transmittance,  $\geq 80\%$ ) 과 낮은 전기비저항(Electrical resistivity,  $\leq \sim 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ ) 특성을 보이기 때문에 대면적 디스플레이와 태양 전지판(Solar panel)의 투명산화물 전극재료

(Transparent conducting oxide: TCO)로 활용되고 있다[1]. 다양한 투명전도막 중에서, Al이 첨가된 ZnO(AZO) 박막은 ITO박막보다 우수한 화학안정성과 가격경쟁력을 갖고 있으나, 실온에서 증착된 박막은 비교적 높은 비저항( $\geq \sim 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ ) 특성을 갖기 때문에 높은 기판온도 또는 증착 후 열처리가 수반되었다[2-4].

그러나 AZO 박막을 유연한 고분자 기판[5]에 증착 할 경우에는 기판온도 및 후속 열처리 온도에 제한이 따르기 때문에, 상온조건에서도 적절한 가시광 투과율과 비저항 특성이 확보되는 TCO/

\*Corresponding Author: Daeil Kim  
School of Materials Science and Engineering,  
University of Ulsan  
Tel: +82-52-712-8066; Fax: +82-52-712-8045  
E-mail: dkim84@ulsan.ac.kr

metal/TCO (OMO) 적층형 박막공정이 개발되었다[6,7].

본 연구에서는 앞서 보고된 OMO 박막 구조의 가시광 투과율 및 전기전도도 개선 효과를 기존 ZnO 박막의 전기광학적 특성 개선에 적용하기 위해, Radio frequency(RF) 와 Direct current (DC) 마그네트론 스퍼터를 이용하여 다양한 Ag층 간막 두께를 갖는 ZnO/Ag/ZnO (ZAZ) 삼층박막을 증착하고, Hall-효과 측정기와 자외선-가시광선 분광기(UV-Visible spectrometer)를 이용하여 전기광학적 완성도(Figure of merit) 개선 효과를 분석하였다.

### 2. 실험방법

본 연구에서는 동일한 크기(직경 3 Inch)의 금속 산화물 증착용 ZnO (99.95% purity) 타겟과 층간 금속증착을 위한 Ag (99.99% purity) 타겟이 설치된 RF 와 DC 겸용 마그네트론 스퍼터를 이용하여, 단층 ZnO(60 nm) 박막과 적층 ZAZ 박막을 증착하였다. ZAZ 박막의 상부와 하부 ZnO층의 두께는 30 nm로 고정하고 층간 금속 Ag의 두께는 최소 5 nm 에서 최대 20 nm로 차이를 두었다. 증착 이전에 유리기판(Corning 1737, 20 × 20 mm<sup>2</sup>)은 이소프로판올과 탈이온수를 이용하여 초음파세척(Ultrasonic bath)을 실시하고 질소(Nitrogen) 가스로 건조하였으며, 타겟은 아르곤(Argon) 가스분위기에서 5분간 Pre-sputtering 하였다. 표 1에 스퍼터 증착조건을 나타내었으며, 박막의 두께는 원자간력현미경(XE-100, Park system)을 이용하여 측정하였다.

증착 후 적층 구조에 따른 박막의 결정성 변화는 X선 회절분석기(X-ray diffractometer, ULTIMA 4, Rigaku)로 분석하고, 가시광 투과율(380-800 nm) 및 표면 Root mean square (RMS) 거칠기는 자외선-가시광선 분광기(Cary 5G, Varian, 한국기초과학지원연구원 대구센터)와 원자간력현미경으로 측정하였다. 박막의 전기비저항(Resistivity)은 Hall-Effect 측정기(HMS-

Table. 1. Experimental condition of ZnO and ZnO/Ag/ZnO thin film deposition.

Parameters	Conditions
Base Pressure (Torr)	$6.0 \times 10^{-7}$
Deposition Pressure (Torr)	$1.0 \times 10^{-3}$
ZnO, RF Power (W/cm <sup>2</sup> )	4.0
Ag, DC Power (W/cm <sup>2</sup> )	2.0
Ar Flow Rate (sccm)	10
Deposition Rate (nm/min)	ZnO: 5, Ag: 40

3000, Ecopia)로 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1에 ZnO 박막과 ZAZ 박막의 X선 회절패턴을 나타내었다. ZnO 박막은 전형적인 ZnO(002) 회절피크의 결정질 회절패턴을 보였으며, ZAZ 박막에서도 ZnO(002) 회절피크가 검출되어 실온조건에서도 상부 ZnO 박막의 결정화가 진행됨을 알 수 있었고, 층간 Ag 박막은 10 nm 두께부터 미약한 결정화가 나타났으며, 두께가 증가함에 따라 Ag (111) 결정립의 크기도 증가하였다. X선 회절패턴의 회절각도와 반가 폭(Full width at half maximum; FWHM)을 Scherrer 관계식[8]에 적용하여 구한 ZnO 박막과 ZAZ 박막의 결정립 크기를 표 2에 나타내었다

그림 2에 박막의 표면형상과 RMS 거칠기를 나타내었다. ZnO 박막의 RMS 거칠기는 1.28 nm(a), ZAZ 박막은 최소 거칠기 1.65 nm(c), 최대 거칠기 1.89 nm(b)이었다. Ag 층간 박막의 도입으로 인하여 상부 ZnO 박막의 거칠기는 증가하

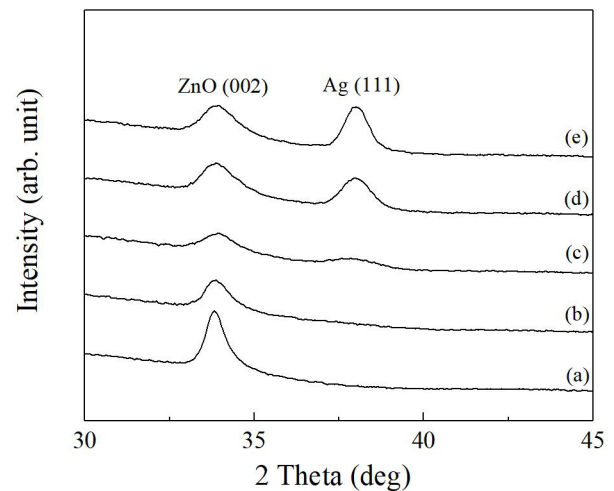


Fig. 1. XRD diffraction patterns for ZnO and ZnO/Ag/ZnO films deposited on glass substrate at various film thickness. (a) ZnO 60 nm, (b) ZnO 30/Ag 5/ZnO 30 nm, (c) ZnO 30/ Ag 10/ZnO 30 nm, (d) ZnO 30/Ag 15/ZnO 30 nm, (e) ZnO 30/Ag 20/ZnO 30 nm.

Table. 2. Grain size of ZnO (002) and Ag (111) films.

Thickness (nm)	Orientation	2 Theta (Deg.)	FWHM (Deg.)	Grain size (nm)
ZnO 60	ZnO (002)	33.81	0.60	14.32
30/5/30	ZnO (002)	33.86	0.73	11.83
30/10/30		33.91	0.79	10.97
30/15/30		33.86	0.91	9.53
30/20/30		33.98	0.96	9.04
30/5/30		-	-	-
30/10/30	Ag (111)	37.84	0.98	8.86
30/15/30		37.95	0.89	9.81
30/20/30		38.00	0.77	11.42

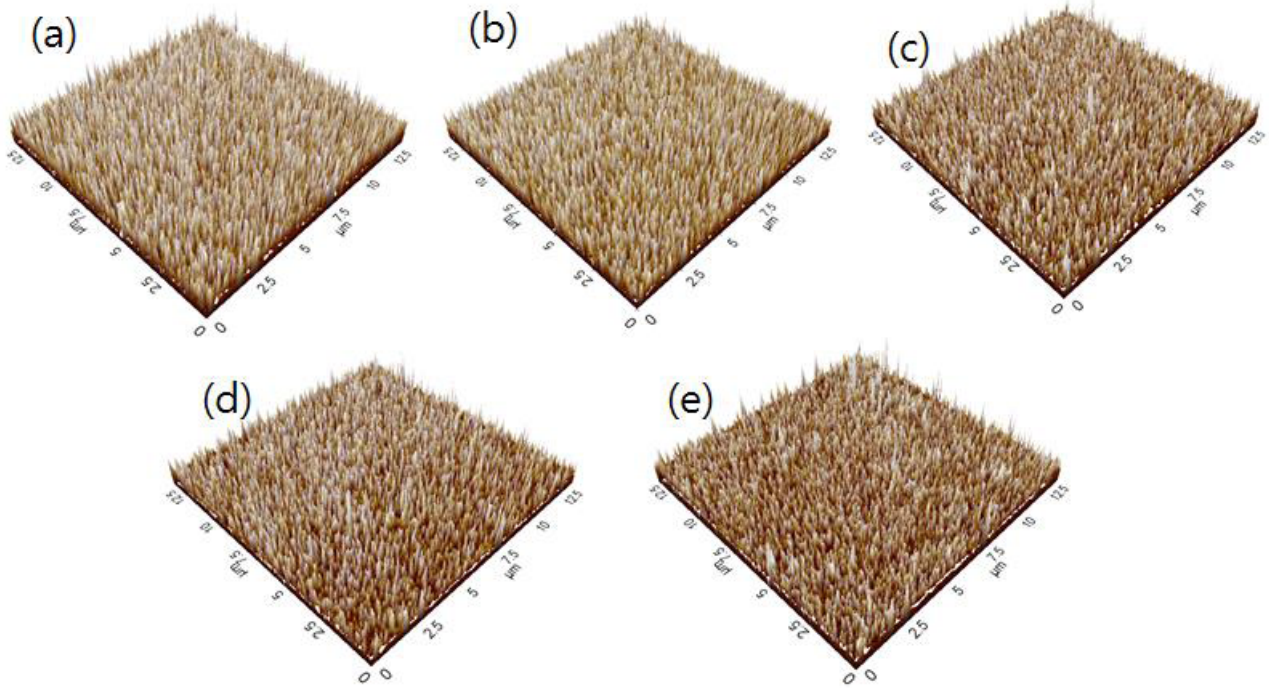


Fig. 2. AFM images and surface roughness of ZnO and ZnO/Ag/ZnO films. (a) ZnO 60 nm; 1.28 nm, (b) ZnO 30/ Ag 5/ ZnO 30 nm; 1.89 nm, (c) ZnO 30/Ag 10/ZnO 30 nm; 1.65 nm, (d) ZnO 30/Ag 15/ZnO 30 nm; 1.70 nm, (e) ZnO 30/Ag 20/ZnO 30 nm; 1.79 nm.

였으나 평균 2 nm 이하의 비교적 평탄한 표면을 확보하였다.

표 3에 ZnO 박막과 ZAZ 박막의 전기적 특성을 나타내었다. 층간 Ag 금속층 삽입에 따른 전하밀도 증가로 인하여, ZAZ 박막에서 ZnO 박막보다 낮은 비저항( $7.0 \times 10^{-4} - 8.8 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ )이 측정되었으며 층간 Ag박막이 ZnO 단층박막의 전기전도도 개선에 유효함을 알 수 있었다.

그림 3에 박막의 가시광 투과율을 나타내었다. ZnO 박막의 가시광 투과율은 82.4% 였으며 ZAZ 삼층박막의 가시광 투과율은 중간 Ag 박막의 두께에 따라서 큰 변화를 보였다. 층간 박막의 두께가 5에서 10 nm로 증가함에 따라서 가시광 투과율 또한 77.7% 에서 80.8%로 증가하였다. 본 연구에서 10 nm 두께의 Ag 층간 금속이 갖는 가시광 투과율 증가 효과는 앞서 보고된 연구결과와 같이 층간 반사 거울효과[9]에 의한 것으로서 층간 금속

Table. 3. The electrical properties of ZnO and ZnO/Ag/ZnO thin films.

Structure (nm)	Carrier concentration ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobility ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Resistivity ( $\Omega \text{cm}$ )
ZnO (60)	$4.7 \times 10^{10}$	1.23	$1.0 \times 10^7$
ZAZ (30/5/30)	$4.9 \times 10^{21}$	1.79	$7.0 \times 10^{-4}$
ZAZ (30/10/30)	$6.1 \times 10^{21}$	4.88	$2.0 \times 10^{-4}$
ZAZ (30/15/30)	$9.0 \times 10^{21}$	8.05	$8.5 \times 10^{-5}$
ZAZ (30/20/30)	$10.5 \times 10^{21}$	6.68	$8.8 \times 10^{-5}$

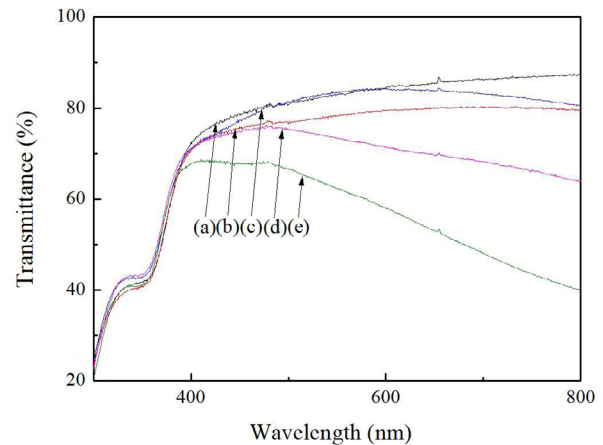


Fig. 3. Effect of the Ag interlayer thickness on optical transmittance of ZnO and ZnO/Ag/ZnO films. (a) ZnO 60 nm, (b) ZnO 30/Ag 5/ZnO 30 nm, (c) ZnO 30/ Ag 10/ ZnO 30 nm, (d) ZnO 30/Ag 15/ZnO 30 nm, (e) ZnO 30/ Ag 20/ZnO 30 nm.

의 효율성을 알 수 있었다. 층간 Ag 박막의 두께 15 nm 이상의 조건부터는 거친 표면층에서 가시광 흡수율 증가[9]로 인하여 가시광 투과율이 역으로 감소하였으며, ZnO 30/Ag20/ZnO 30 nm 박막에서 최소 가시광 투과율 57.8%가 측정되었다.

그림 4에 Ag 층간박막 두께에 따른 광학적 밴드-갭을 나타내었다. 박막의 광학적 밴드-갭을 구하는데 필요한 흡수계수( $\alpha$ )는 아래 식(1)과 같다 [10].

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

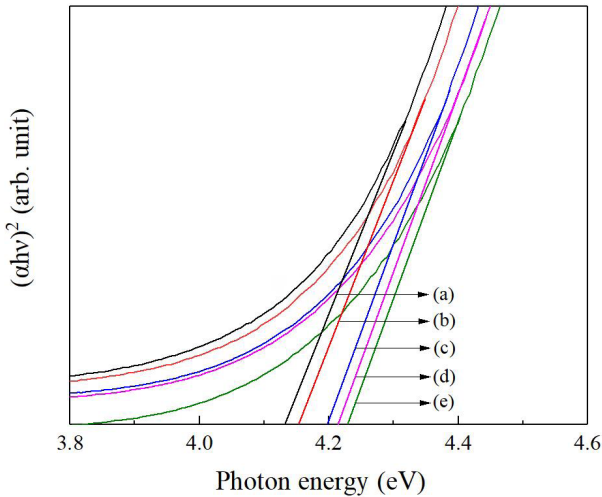


Fig. 4. Dependence of the optical band gap of the films on Ag interlayer thickness. (a) ZnO 60 nm; 4.13 eV, (b) ZnO 30/Ag 5/ZnO 30 nm; 4.15 eV, (c) ZnO 30/ Ag 10/ ZnO 30 nm; 4.19 eV, (d) ZnO 30/Ag 15/ZnO 30 nm; 4.21 eV, (e) ZnO 30/Ag 20/ZnO 30 nm; 4.22 eV.

위 식에서  $t$ 는 박막두께,  $T$ 는 가시광 투과율이 다. 흡수계수와 밴드-갭의 관계는 다음 식과 같다 [11].

$$(\alpha h\nu)^2 = h\nu - E_g \tag{2}$$

식(2)에서,  $h$ 는 플랑크(Planck) 상수,  $\nu$ 는 포톤 (Photon)의 진동수,  $E_g$ 는 광학적 밴드 갭(Optical band gap)이다. 그림 4에서 박막의 광학적 밴드 갭( $E_g$ )은 중간 Ag 박막이 두꺼워 짐에 따라서 4.22 eV까지 증가하였다. 그림 4의 광학적 밴드-갭 증가 원인은 층간금속의 두께에 비례하여 전하밀도가 증가할수록 전도대의 낮은 곳이 전자로 채워지기 때문에, 가전자대의 전자가 전도대로 천이하기 위해서는 더 큰 에너지가 필요해지는 Burstein-Moss 효과로 사료된다[12].

표 4에 층간금속의 두께변화에 따른 Figure of merit(FOM)를 나타내었다. 일반적으로 투명전도막 재료의 전기광학적 완성도를 비교하는 기준으로 FOM 수치를 이용하고 있으며, 관계식은 다음과 같다[13].

$$FOM = T^{10} / R_s \tag{3}$$

위 식(3)에서  $T$ 는 평균 가시광 투과율,  $R_s$ 는 박막의 면저항을 의미한다. 본 연구에서 ZnO 박막의 FOM 수치는  $8.0 \times 10^{-14} \Omega^{-1}$ , ZnO 30/Ag 10/ ZnO 30 nm 박막은 ZnO 박막보다 높은  $4.0 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 의 수치를 보였다. 그림 4에서 Ag 박막이 중간에 삽입된 ZAZ 박막이 ZnO 단층박막 보다

Table. 4. The figure of merit(FOM) of ZnO and ZnO/Ag/ZnO thin films.

Structure (nm)	Sheet resistance [ $\Omega/\square$ ]	Visible Transmittance [%]	FOM [ $\Omega^{-1}$ ]
ZnO (60)	$1.7 \times 10^{12}$	82.4	$8.0 \times 10^{-14}$
ZAZ (30/5/30)	109.0	77.7	$7.4 \times 10^{-4}$
ZAZ (30/10/30)	29.4	80.8	$4.0 \times 10^{-3}$
ZAZ (30/15/30)	11.3	71.0	$2.9 \times 10^{-3}$
ZAZ (30/20/30)	11.1	57.8	$3.7 \times 10^{-4}$

전반적으로 높은 전기광학적 완성도(FOM)를 보임으로써, ZAZ 박막이 실온 조건에서도 ZnO 박막의 전기광학적 완성도를 개선할 수 있는 효율적인 적층구조임을 알 수 있었다.

### 4. 결 론

실온조건에서 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 ZnO 단층박막과 ZAZ 삼층박막을 증착하고 층간금속 Ag층의 두께에 따른 결정구조 및 전기적, 광학적 특성 변화를 분석하였다.

ZAZ 박막에서 ZnO(002)와 Ag(111) 회절피크가 검출되어 실온조건에서도 ZnO 박막과 Ag 층간금속의 결정화가 진행됨을 알 수 있었고, Ag 층간층 삽입에 따른 전하밀도 증가( $10.5 \times 10^{21}$ )로 최저  $8.8 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 의 비저항이 측정되었다. 광학적 밴드갭 에너지 또한 층간금속의 두께에 비례하며 최대 4.22 eV까지 증가하였다. ZAZ 삼층박막이 ZnO 단층박막보다 높은 전기광학적 완성도 ( $4.0 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ )를 보임으로써, 다양한 디스플레이의 투명전극으로 ZAZ 박막이 유용함을 알 수 있었다.

### References

[1] M. Yahya, M. R. Fadavieslam, The effects of argon plasma treatment on ITO properties and the performance of OLED devices, Opt. Mater., 120 (2021) 111400.  
 [2] B. Barman, S. Kumar, V. Dutta, Fabrication of highly conducting ZnO/Ag/ZnO and AZO/Ag/AZO transparent conducting oxide layers using RF magnetron sputtering at room temperature, Mater. Sci. Semicond. Process, 129 (2021) 105801.

- [3] B. He, J. Xu, H. Z. Xing, C. R. Wang, X. D. Zhang, The effect of substrate temperature on high quality c-axis oriented AZO thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering for photoelectric device applications, *Superlattices Microstruct.*, 64 (2013) 319-330.
- [4] M. Alauddin, J. K. Song, S. M. Park, Effects of aluminum doping and substrate temperature on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. A*, 101 (2010) 707-711.
- [5] S. B. Koo, C. M. Lee, S. J. Kwon, J. M. Jeon, J. Y. Hur, H. K. Lee, Study on aging effect of adhesion strength between polyimide film and copper layer, *Met. Mater. Int.*, 25 (2019) 117-126.
- [6] S. H. Choe, S. B. Heo, J. K. Jang, H. J. Kim, J. W. Choi, Y. S. Kim, Y. M. Kong, 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.
- [7] D. Kim, The structural and optoelectrical properties of TiON/Au/TiON multilayer films, *Mater. Lett.*, 64 (2010) 668-670.
- [8] B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, M. Cohen, Eds., Addison-Wesley Pub. Co., Boston, MA, USA (1978).
- [9] Y. S. Kim, J. Y. Choi, Y. J. Park, S. H. Choe, Y. M. Gong, D. Kim, Influence of film thickness on the electrical and optical properties of ZnO/Ag/SnO<sub>2</sub> tri-layer films, *Korean J. Met. Mater.*, 57 (2019) 324-327.
- [10] S. Peng, T. Yao, Y. Yang, K. Zhang, J. Jiang, K. Jin, G. Li, X. Cao, G. Xu, 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.
- [11] B. G. Bagley, *Amorphous and liquid semiconductor*, J. Tauc, Eds., Plenum Press, New York, USA (1974).
- [12] Y. Wang, W. Tang, L. Zhang, J. Zhao, Electron concentration dependence of optical band gap shift in Ga-doped ZnO thin films by magnetron sputtering, *Thin Solid Films*, 565 (2014) 62-68.
- [13] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, *J. Appl. Phys.*, 47 (1976) 4086.