



ZnO/Cu/ZnO 박막의 차량용 저방사 및 전기광학적 특성 연구

이연학^a, 김선경^b, 엄태용^b, 정용하^c, 소상우^c, 손영길^d, 손동일^b, 김대일^{a*}

^a울산대학교 첨단소재공학부, ^b동국실업주식회사, ^c울산테크노파크 자동차기술지원단, ^d나라엠앤디(주)

The emissivity and opto-electrical properties of ZnO/Cu/ZnO thin films for the vehicle applications

Yeon-Hak Lee^a, Sun-Kyung Kim^b, Tae-Yong Eom^b, Yong-Ha Jeong^c, Sang-Woo So^c, Young-Gil Son^d, Dong-Il Son^b, Daeil Kim^{a*}

^aSchool of materials science and engineering, University of Ulsan, Korea

^bKBI Dongkook Ind. Co., Ltd, Ulsan, Korea

^cAutomotive Parts Institute Center, Ulsan Technopark, Ulsan, Korea

^dNara Mold & Die Co., Changwon, Korea

(Received 11 December, 2023 ; revised 19 December, 2023 ; accepted 21 December, 2023)

Abstract

Transparent conducting films having a three layered structure of ZnO/Cu/ZnO (ZCZ) were deposited onto the glass substrates by using RF and DC magnetron sputtering at room temperature. The emissivity and opto-electrical properties of the films were investigated with a varying thickness(5, 10, 15 nm) of the Cu interlayer. With increasing the Cu thickness to 15 nm, the films showed a enhanced electrical properties. Although ZnO 30/Cu 15/ZnO 30 nm film shows a lower resistivity of $5.2 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$, it's visible transmittance is deteriorated by increased optical absorption of the films. In addition, X-ray diffraction patterns indicated that the insertion of Cu interlayer improve the grain size of ZnO films, which is favor for the electrical and optical properties of transparent conducting films. From the observed low emissivity of the films, it is concluded that the ZCZ thin films with optimal thickness of Cu interlayer can be applied effectively for the car's window coating materials.

Keywords : ZnO/Cu/ZnO; Magnetron sputtering; Emissivity; Electrical property; X-ray diffraction.

1. 서 론

높은 가시광 투명성과 낮은 전기저항 특성을 갖는 금속산화물(Transparent conductive oxide; TCO)[1] 소재는 최근 제품화되고 있는 유연 표시소자(Flexible display devices)와 박막형 태양전지의 전극재료 외에도, 새로운 적용분야로 차량용 창

호재 보호필름으로 채택되어 하절기 직사광선 유입에 따른 차량 실온 상승 저감 효과 및 내장재 품질 열화를 방지하는 열선 차폐 효과(저 방사, Low-emissivity)[2]에 대한 연구결과가 보고되고 있다. 현재 TCO 소재를 활용하는 전자재료 산업에서는 산화인듐(In_2O_3)에 주석(Sn)이 첨가된 ITO[3], 산화아연(ZnO)에 알루미늄(Al)이 첨가된 AZO[4], 그리고 Ga이 첨가된 GZO [5] 등의 박막재료가 폭넓게 사용되고 있다. 그러나 D. Kim[3]의 ITO 박막의 특성 연구에 기초하면 표시소자 특성에 적합한 비저항

*Corresponding Author : Daeil Kim
School of materials science and engineering, University of Ulsan
Tel: +82-52-712-8066 ; E-mail: dkim84@ulsan.ac.kr

($\leq 1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$)과 가시광 투과도($\geq 80\%$)를 확보하기 위해서는 200°C 이상의 기판 온도 또는 후속 열처리가 필요하기 때문에 열 충격에 약한 유연 표시소자용 고분자 기판에 일반 열처리 조건을 적용하기에는 제약이 따른다. 또한 ZnO 기판의 TCO 박막은 ITO 박막 대비, 단파장 영역의 가시광 투과도가 높은 장점을 갖고 있으나, ITO 박막보다 높은 비저항($\geq 1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) 특성으로 기존 TCO 소재와 동일한 열처리(>200C)가 요구되므로 ITO 제조 공정과 동일하게 기판 선택에 제약이 존재한다. 최근 Y. Kim[6]은 종래의 열처리 조건을 배제하고 TCO 박막의 전기적, 광학적 특성을 제고하기 위하여 TCO 박막 사이에 얇은 금속 층을 삽입한 Metal oxide/noble metal/metal oxide(OMO) 구조의 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{In}_2\text{O}_3$ 박막을 증착하고 Au 중간층 적용에 따른 In_2O_3 박막의 전기적, 광학적 특성 개선 효과를 발표하였다. 본 연구에서는 In_2O_3 박막보다 경제적으로 유리한 ZnO 박막을 OMO 구조의 기저 층과 상부 층으로 고정하고, Cu 중간층 두께 변화에 따른 ZnO/Cu/ZnO (ZCZ) 박막의 전기광학적 특성과 적외선 차폐 효과를 분석하여 기존 투명전극재료의 대체 가능성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

실온에서 RF와 DC 마그네트론 스퍼터 공정으로 ZCZ 적층 박막을 유리기판($3 \times 3 \text{ cm}^2$, Corning #1947)에 증착하였다. 증착 원으로 3인치 크기의 ZnO 타겟(ZnO, Purity; 99.95%)과 Cu 타겟(Purity; 99.99%)을 사용하였다. 스퍼터 챔버의 초기 진공도를 $7 \times 10^{-7} \text{ Torr}$ 까지 배기하고, 고순도 Ar 가스를 10 sccm 유입하여 증착 진공도는 $1.5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$ 를 유지하였다. 박막의 두께와 타겟 인가 전력, 증착률 조건을 Table 1에 나타내었다. 박막의 거칠기와 두께는 원자간력현미경(Atomic force microscope; AFM, XE-

Table 1. Experimental conditions of ZnO and ZnO/Cu/ZnO (ZCZ) thin films.

Parameters		Condition
Base pressure (Torr)		7.0×10^{-7}
Deposition pressure (Torr)		1.5×10^{-3}
ZnO	RF Power (W/cm^2)	3.5
Cu	DC Power (W/cm^2)	2.0
Ar gas flow rate (sccm)		10
Deposition rate (nm/Min.)		ZnO : 4 , Cu : 2.5
Film thickness (nm)		70
ZnO Single layer		30/5/30, 30/10/30,
ZCZ tri-layer		30/15/30

100, PSIA)으로 측정하였고, 박막의 전기적 특성은 Hall-effect 측정기(HMS-3000, Ecopia)로 분석하였다. 가시광 및 근적외선(열선) 영역의 투과율은 UV-Vis-Nir spectrophotometer (UV-3600i plus, Shimadzu)를 이용하여 측정하였고, 증착 전 기판의 가시광 투과율은 92.1%이었다. 증착 후 박막의 깊이방향 화학성분은 X-ray photoelectron Spectrometer(XPS, Nexsa Thermo Fisher Scientific)로 분석하였고, Root mean square (RMS) 표면거칠기는 원자간력현미경(Atomic force microscope, XE-100, PSIA)으로 측정하였다. Cu 중간층 두께에 따른 박막의 결정성(Crystallization) 변화는 X선 회절분석기($\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, Xpert pro-MRD, Philips, 기초과학지원연구원 KBSI, 대구센터)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

10 nm 두께의 Cu 중간층이 증착된 ZCZ 적층 박막의 XPS 깊이 방향 성분분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 상부와 하부 ZnO 층과 Cu 중간층 성분만이 검출되어 적층 스퍼터 증착 공정이 박막 제조에 유효함을 알 수 있었다. Fig. 2에 ZnO 단층과 ZCZ 적층 박막의 XRD 회절 패턴을 나타내었다. 분석 결과로 층간 Cu 박막의 존재와 무관하게 모든 박막이 회절각 46°의 (102) 결정면과 67°의 (201) 결정면으로 성장된 Hexagonal wurtzite 구조[7]임을 알 수 있었다. X선 회절 패턴의 회절 각도와 반치폭(Full width at half maximum; FWHM)을 Scherrer 관계식[8]에 적용하여 측정된 ZnO 박막과 ZCZ 박막의 결정립 크기를 Table 2에 나타내었다. ZnO 박막보다 ZnO 30/Cu 5 /ZnO 30 nm 적층 박막의 결정립 크기가 감소하였으나, Cu 중간

Table 2. Compared grain size of ZnO and ZCZ thin films.

Thickness (nm)	ZnO orientation	2θ (Deg.)	FWHM (Deg.)	Grain size (nm)
ZnO (70)		46.25	0.49	17.64
ZCZ (30/5/30)	(102)	46.18	0.67	12.90
ZCZ (30/10/30)		46.17	0.64	13.50
ZCZ (30/15/30)		46.17	0.63	13.72
ZnO (70)		67.30	0.74	12.91
ZCZ (30/5/30)	(201)	67.18	0.93	10.26
ZCZ (30/10/30)		67.16	0.90	10.60
ZCZ (30/15/30)		67.16	0.88	10.84

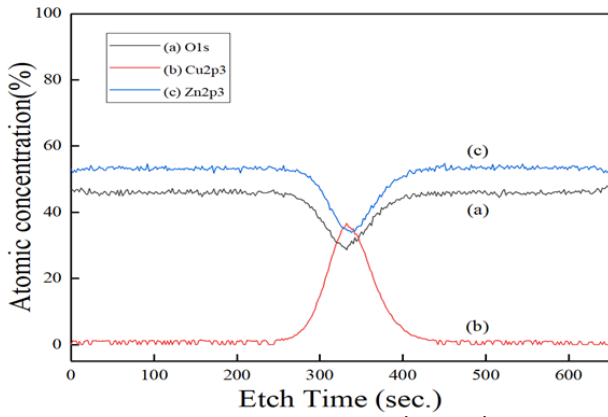


Fig. 1. The XPS spectra of ZnO 30/Cu 10/ZnO 30 nm thin film.

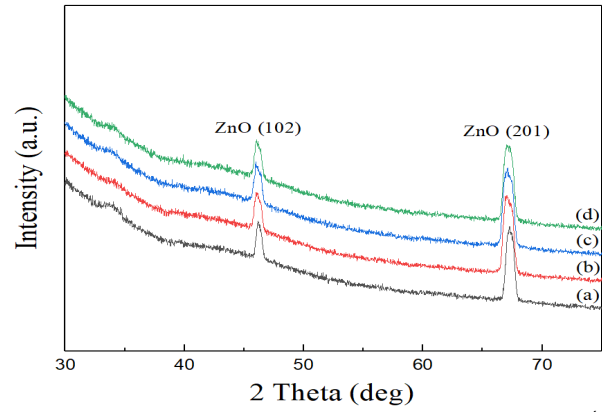


Fig. 2. The XRD pattern of ZnO and ZCZ thin films. (a) ZnO 70 nm, (b) ZnO 30/Cu 5/ZnO 30 nm, (c) ZnO 30/Cu 10/ZnO 30 nm, (d) ZnO 30/Cu 15 /ZnO 30 nm.

Table 3. Electrical properties of ZnO and ZCZ thin films.

Thickness (nm)	Carrier density (cm ⁻³)	Mobility (cm ² /Vs)	Resistivity (Ωcm)
ZnO (70)	3.1 × 10 ¹⁰	0.1	1.1 × 10 ⁵
ZCZ (30/5/30)	3.2 × 10 ²¹	1.1	1.7 × 10 ⁻³
ZCZ (30/10/30)	6.1 × 10 ²¹	2.0	5.0 × 10 ⁻⁴
ZCZ (30/15/30)	1.0 × 10 ²²	2.8	2.5 × 10 ⁻⁴

층 두께가 증가할수록(~15 nm) 회절 피크의 반치폭이 미소하게 감소하여 Cu 중간층이 ZnO 다결정의 성장에 긍정적인 요소로 작용함을 알 수 있었다. Table 3에 중간 Cu 중간층 두께에 따른 ZCZ 박막의 전기적 특성을 나타내었다. ZnO 단층 막의 비저항은 1.1 × 10⁵ Ω cm 이었고, Cu 중간층 두께 증가에 반비례하며 ZCZ 박막의 비저항이 감소하여, 15 nm 두께의 Cu 중간층이 삽입된 박막은 2.5 × 10⁻⁴ Ω cm 비저항을 나타내었다. 따라서 TCO 박막의 전기전도도 향상을 위해 통용된 기판 열처리 외에도, 적층형 OMO 박막 구조와 중간 금속 층의 활용 또한 전기전도도 제고에 유효함을 알 수 있었다.

Fig. 2(a)와 (b)에 Cu 중간층 두께에 따른 ZnO

박막의 가시광 투과율과 흡수율의 변화를 나타내었다. 선행연구에서 Y. Kim[6]은 ITO/Au/ITO 박막의 가시광 투과율 연구에서 두께 5 nm Au 중간층의 가시광 투과도 증가 효과를 보였고, J. Jang[9]은 SnO₂/Ag/SnO₂ 박막의 전기광학적 완성도(Figure of merit) 연구에서 두께 15 nm Ag 중간층의 가시광 투과율 증가 효과를 발표하였다. 앞선 Y. Kim[6]의 연구에서 Au의 경우에는 두께가 10 nm 이상으로 증가하면 투과율이 다시 감소하였고, J. Jang[9]의 연구에서는 Ag의 두께가 15 nm에서 20 nm로 증가되면 투과도가 감소되는 결과를 보였다. OMO 구조에서 Au 와 Ag 중간층의 특정 두께 조건에서 가시광 투과율 증가는 중간 금속 층의 표면 플라즈몬 공명(Surface plasmon resonance)[7]에 의한 흡수율 감소에 따른 것으로서, 적층 투명전극 구조에서 금속산화물(ZnO)의 투과성과 더불어 중간 금속 층의 두께도 중요한 변수임을 알 수 있다. 그러나 ZCZ 박막의 경우에는 Cu 두께가 증가할수록 가시광 투과도는 전반적으로 반비례하며 감소하였고, 상대적으로 흡수율은 증가하여 표면 플라즈몬 공명에 의한 투과도 증

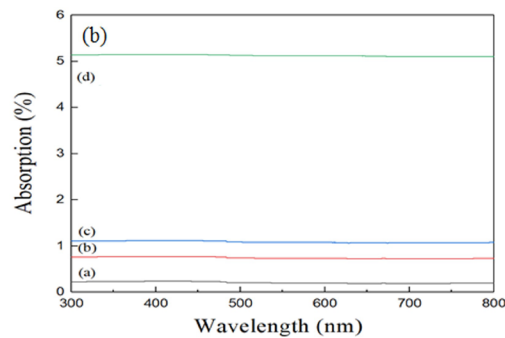
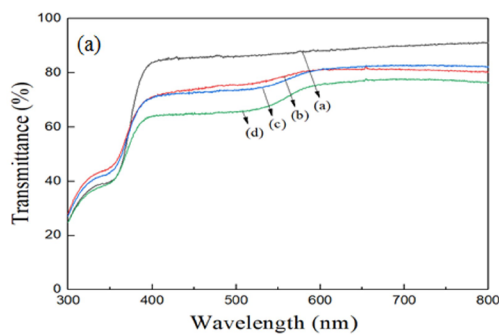


Fig. 3. The visible transmittance(a) and optical absorption(b) of ZnO and ZCZ thin films. (a) ZnO 70 nm, (b) ZnO 30 nm/Cu 5 nm/ZnO 30 nm, (c) ZnO 30 nm/Cu 10 nm/ZnO 30 nm, (d) ZnO 30 nm/Cu 15 nm/

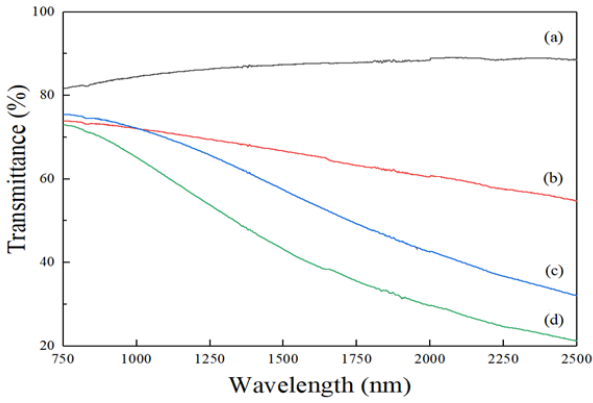


Fig. 4. The optical transmittance of ZnO and ZCZ thin films in the near- infrared wavelength range. (a) ZnO 70 nm, (b) ZnO 30 nm/Cu 5 nm/ZnO 30 nm, (c) ZnO 30 nm/Cu 10 nm/ZnO 30 nm, (d) ZnO 30 nm/Cu 15 nm/ZnO 30 nm.

가는 측정되지 않았다. Fig. 3에 ZnO 단층과 ZCZ 적층 박막의 근적외선(열선) 영역(750-2300 nm)의 투과율을 나타내었다. Cu 중간층 두께가 증가함에 따라서 박막의 근적외선 투과율이 지속적으로 감소하여, ZCZ 박막의 열선 차폐 효과를 이용하면 하절기 차량 내부의 실온 관리에 유효한 성과를 거둘 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 4에 ZnO 박막과 Cu 중간층 두께에 따른 ZCZ 박막의 RMS 표면거칠기 변화를 나타내었다. ZnO 박막의 거칠기는 1.75 nm, 각각 5 와 10 nm 두께의 Cu 중간층을 증착한 ZCZ 박막의 거

칠기는 1.59 와 1.54 nm로 미약하게 감소하였으나, 15 nm 두께의 Cu 중간층을 증착한 ZCZ 박막의 거칠기는 1.85 nm로 다시 증가하여 Fig.3(d)의 가시광 흡수율 증가에 관련됨을 알 수 있었다. Fig. 5에 Cu 중간층 두께에 따른 ZCZ 박막의 광학적 밴드-갭 에너지 변화를 나타내었다. ZnO 단층 박막의 광학적 밴드-갭 에너지는 4.136 eV(전하밀도; $3.1 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$)이며, Cu 중간층 두께 15 nm 조건의 광학적 밴드-갭 에너지는 4.291 eV(전하밀도; $1.0 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$)로 증가하여 광학적 밴드-갭 에너지와 박막의 전하밀도는 비례함을 알 수 있었다.

Table 4에 ZnO 박막과 ZCZ 박막의 Cu 두께 변화에 따른 Figure of merit(FOM)[10]을 나타내었다. FOM 수치는 TCO 재료의 전기광학적 특성의 최적화를 고려할 때 적용하는 판단 기준으로서 관계식은 다음과 같다.

$$\text{Figure of merit} = T^{10}/R_{sh} \tag{1}$$

식(1)에서 T는 가시광 평균 투과율이고 Rsh는 박막의 면저항이다. 본 연구에서 ZnO 박막의 FOM 수치는 $1.45 \times 10^{-11} \Omega^{-1}$, ZnO 30/Cu 10/ZnO 30 nm 박막은 ZnO 박막보다 높은 $1.18 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 의 수치를 보임으로써, ZnO 30/Cu 10/

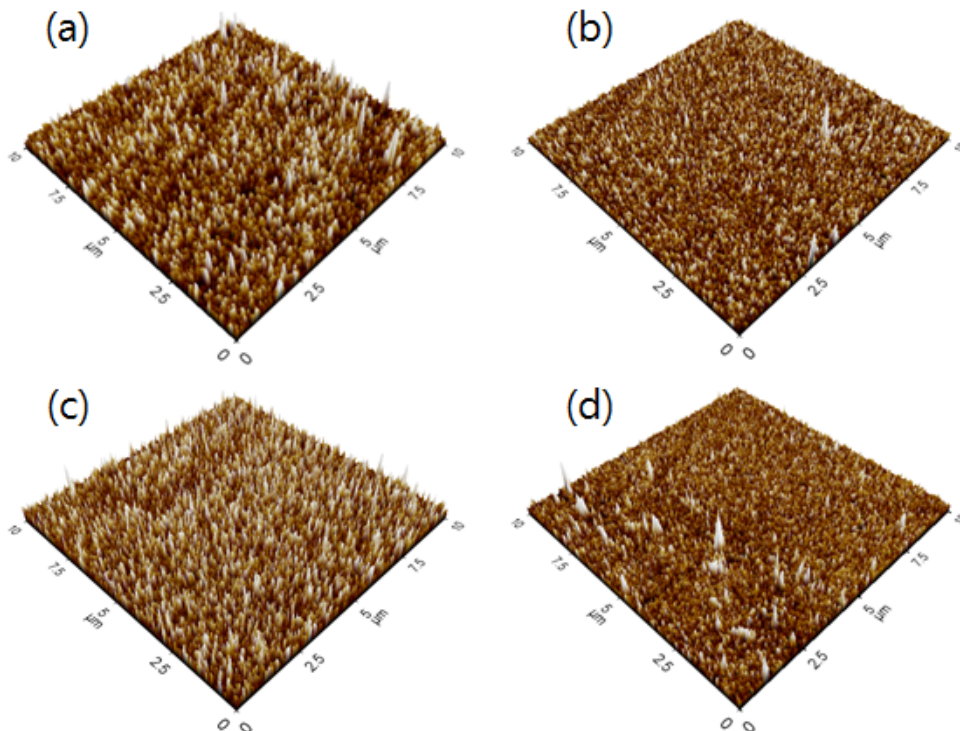


Fig. 5. Surface roughness of ZnO and ZCZ thin films. (a) ZnO 70 nm, (b) ZnO 30 nm/Cu 5 nm/ZnO 30 nm, (c) ZnO 30 nm/Cu 10 nm/ZnO 30 nm, (d) ZnO 30 nm/Cu 15 nm/ZnO 30 nm.

Table 4. Compared figure of merit of ZnO and ZCZ thin films.

Thickness (nm)	Sheet resistance ($\Omega/\text{Sq.}$)	Transmittance (%)	Figure of merit (Ω^{-1})
ZnO (70)	1.8×10^{10}	87.5	1.45×10^{-11}
ZCZ (30/5/30)	250.7	78.0	3.3×10^{-4}
ZCZ (30/10/30)	70.3	77.9	1.2×10^{-3}
ZCZ (30/15/30)	34.1	71.6	1.0×10^{-3}

ZnO 30 nm 박막이 실온 조건에서도 ZnO 박막의 전기광학적 완성도를 향상시킬 수 있는 효과적인 박막 구조임을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 ZnO 박막과 Cu 중간층을 이용한 적층형 ZCZ 박막을 증착하고, Cu 중간층 두께에 따른 전기적, 광학적 특성 변화를 고찰하였다. ZnO 박막의 두께를 30 nm로 고정하고 Cu 중간층 두께를 변화시켜 제조한 ZCZ 박막은 Cu 중간층의 두께가 증가할수록 전기전도성은 증가하였으나, 흡수율 증가에 따른 가시광 투과도는 감소하였다. 또한 Cu 중간층은 ZnO 박막의 결정성도 향상시키는 것으로 측정되었으며, 적외선 차폐 효과 또한 Cu 중간층의 두께에 비례함을 알 수 있었다. 결론적으로, 적정한 두께(~10 nm)의 Cu 중간층을 적용한 ZCZ 박막이 유용한 열선 차폐 특성과 상대적으로 우수한 전기광학적 특성을 보임으로써 기존의 ITO 박막의 대체가 가능함을 알 수 있었다.

Acknowledgment

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원의 지역선도산업단지연계협력사업(P0021406)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- [1] F. Djeflal, H. Ferhati, L. Foughali, A. Ben djerad, A. Benhaya, A. Saidi, Efficiency improvement of CIGS solar cells using RF sputtered TCO/Ag/TCO thin-film as prospective buffer layer, *Ceramics International*, 48 (2022) 20194-20200.
- [2] J. Roh, J. Ahn, B. Kim, H. Jeon, S. K. Seo, S. H. Kim, S. Lee, Thermal emissivity changes as a function of degree of flakes alignment on the graphite surface, *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, 42 (2009) 99-101.
- [3] M. Yahya, M. R. Fadavieslam, Effect of oxygen plasma on ITO surface and OLED physical properties, *Microelectronics Reliability*, 144 (2023) 114981.
- [4] Q. Yu, H. Zhao, Y. Zhao, The study of optical-electrical properties of ZnO(AZO)/Si heterojunction, *Current Applied Physics*, 57 (2024) 111-118.
- [5] J. H. Jeon, T. Gong, S..K. Kim, S. Kim, S. Y. Kim, D. Kim, Influence of a Ni buffer layer on the optical and electrical properties of GZO/Ni bi-layered films, *Journal of Alloys and Compounds*, 639 (2015) 1-4.
- [6] Y. S. Kim, J. H. Park, D. H. Choi, H. S. Jang, J. H. Lee, D. Kim, ITO/Au/ITO multilayer thin films for transparent conducting electrode applications, *Applied Surface Science*, 254 (2007) 1524-1527.
- [7] D. M. Lee, J. S. Jang, J. Kim, I. Lee, B. H. Lee, E. Jo, J. H. Kim, Characteristics of an AZO/Ag/AZO transparent conducting electrode fabricated by magnetron sputtering for application in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTSSe) solar cells, *Korean Journal of Materials Research*, 30 (2020) 285-291.
- [8] B. D. Cullity, *Elements of X-ray*

diffraction(second edition), Addison-Wesley, (1978) 101-102.

[9] J. K. Jang, H. Kim, J. Choi, Y. Lee, S. Heo, Y. Kim, Y. Kong, D. Kim, Influence of Ag interlayer on the optical and electrical properties of SnO₂ thin films, Journal

of the Korean Institute of Surface Engineering, 54 (2021) 119-123.

[10] G. Haacke, New figure of merit for transparent conductors, Journal of Applied Physics, 47 (1976) 4086-4089.