

Ni 박막 위치에 따른 GZO 투명전도막의 전기광학적 물성 변화

문현주* · 전재현* · 공태경* · 서기웅* · 오정현* · 김선경** · 최동혁** · 손동일** · 김대일*[†]
*울산대학교 첨단소재공학부, **동국실업주식회사

Influence of Ni Thin Film Position on the Opto-electrical Properties of GZO Films

Hyun Joo Mun*, Jae-Hyun Jeon*, Tae-Kyung Gong*, Ki-Woong Seo*,
Jeong Hyun Oh*, Sun-Kyung Kim**, Dong-Hyuk Choi**, Dong-Il Son**, Daeil Kim*[†]

*School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, 680-749 Ulsan, Korea

**Dongkook Ind. Co., Ltd. Ulsan 683-804, Korea

Abstract GZO single layer, Ni buffered GZO(GZO/Ni), Ni intermediated GZO (GZO/Ni/GZO) and Ni capped GZO (Ni/GZO) films were prepared on poly-carbonate (PC) substrates by RF and DC magnetron sputtering without intentional substrate heating and then the influence of the Ni (2 nm thick) thin film on the optical, electrical and structural properties of GZO films were investigated. As deposited GZO single layer films show the optical transmittance of 81.3% in the visible wavelength region and a resistivity of $1.0 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, while GZO/Ni/GZO trilayer films show a lower resistivity of $6.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ and an optical transmittance of 74.5% in this study. Based on the figure of merit, it can be concluded that the intermediated Ni thin film effectively enhances the opto-electrical performance of GZO films for use as transparent conducting oxides in flexible display applications.

(Received April 2, 2015; Revised April 13, 2015; Accepted April 17, 2015)

Key words : GZO, Ni, Poly-carbonate, Figure of merit

1. 서 론

투명전도성 산화물(Transparent Conductive Oxide; TCO) 박막은 높은 가시광 투과도와 우수한 전기전도도를 동시에 갖기 때문에 다양한 디스플레이 제품과 태양전지의 투명전극 소재로 활용되고 있다. 특히 넓은 광학적 밴드갭을 갖는 2-6족 화합물 반도체인 ZnO에 미량의 Ga이 첨가된 GZO박막은 미량의 Sn이 첨가된 In_2O_3 (ITO)보다 높은 가격경쟁력과 화학적 안정성이 보고되어, 다양한 증착기술에 대한 연구가 진행되고 있다[1]. 특히 최근 새로운 GZO 증착기술로 전자빔 표면개질[2]과 펄스-레이저 증착[3] 등이 제시되었으며, 경량성과 유연성을 갖는 플렉시블 디스플레이에 적용하기 위해 유리기판 대신 폴리 카보네이트(Poly-carbonate; PC) 기판을 이용한 증착 기술에 대해서도 많은 연구결과가 보고되고 있다[2].

일반적으로 상온에서 증착된 GZO 박막은 투명전극으로 사용하기에는 높은 비저항과 낮은 가시광 투과도를 갖기 때문에 이를 개선하기 위해 다양한 열처리 기술[2]이 보고되고 있으나, 고분자 기판을 사용할 경우에는 열처리온도에 제한을 받기 때문에 저온조건에서 전기적, 광학적 물성개선을 위하여 GZO/metal[4], GZO/metal/GZO[5], GZO/Oxide[6] 등의 적층형 박막의 제작 및 특성에 대한 연구가 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 적층구조의 Ni/GZO/PC, GZO/Ni/GZO/PC, 그리고 GZO/Ni/PC 박막이 갖는 전기적, 광학적 특성을 고찰하기 위해 GZO 박막과 Ni 박막을 각각 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 증착하였고, Ni 박막의 위치에 따른 GZO 박막의 전기적, 광학적, 구조적 물성변화를 X선 회절 분석기(X-ray diffractometer; XRD), 자외선-가시광

[†]Corresponding author. E-mail : dkim84@ulsan.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

Table 1. The experimental conditions of GZO and Ni thin film deposition

Parameters	Condition	
Thickness (nm)	GZO, 100	Ni, 2
Base Pressure (Torr)	1×10^{-7}	
Deposition Pressure (Torr)	1×10^{-3}	
Power Density (W/cm^2)	RF, 3	DC, 2
Ar Gas Flow Rate (SCCM)	20	10
Deposition Rate (nm/Min)	10	12

분광기(UV-visible spectrophotometer), X선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS), 원자간력현미경(Atomic Force Microscope; AFM), 그리고 Hall 효과 측정기를 이용하여 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 상온에서 GZO(3 Inch, ZnO 95 Wt. % - Ga₂O₃ 5 Wt. %, 순도 99.95%) 타겟과 Ni (3 Inch, 순도 99.99%) 타겟이 장착된 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 PC 기판에 서로 다른 적층형태를 갖는 Ni 박막과 GZO 박막을 증착하였다. PC 기판은 증류수로 초음파 세척을 실시하고 질소가스로 건조하였으며, 타겟과 기판의 거리는 6 cm로 고정하였다. 자세한 증착조건은 Table 1에 나타내었다.

증착 후, 단차측정기(Dektak-150, Varian)을 사용하여 박막의 두께와 증착율을 측정하였고, Ni 증착 위치에 따른 박막의 결정성 변화는 X선 회절분석기(X'pert pro MRD, philips)로 측정하였다. 가시광투과도 측정은 자외선-가시광분광기(측정영역 200~900 nm, Cary 100 Cone, Varian)를 사용하였고, 박막의 깊이방향 성분분석은 X선 광전자 분광기(Theta Probe AR-XPS System, 한국기초과학지원연구원, KBSI 부산센터)를 이용하였다. 박막의 Root mean square(RMS) 거칠기는 원자간력현미경(XE-100, Park system)을 이용하였고, 전기적 특성은 Van der pauw 법을 적용한 Hall효과 측정기(HMS-3000, Ecopia)로 측정하였다. 효율적인 GZO 및 Ni 박막의 형태를 제안하기 위하여 Ni 증착위치에 따른 GZO 박막의 Figure of merit [FOM] 수치를 비교, 검토하였다 [7, 8].

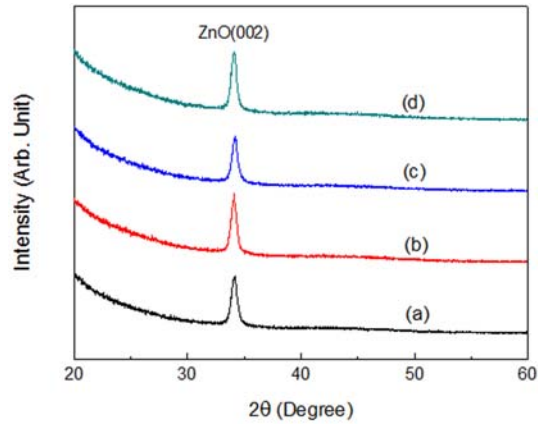


Fig. 1. XRD pattern of (a) GZO 100 nm, (b) Ni buffered GZO films (GZO 100 nm/Ni 2 nm), (c) Ni intermediated GZO films (GZO 50 nm/Ni 2 nm/GZO 50 nm) and (d) Ni capped GZO films (Ni 2 nm/GZO 100 nm).

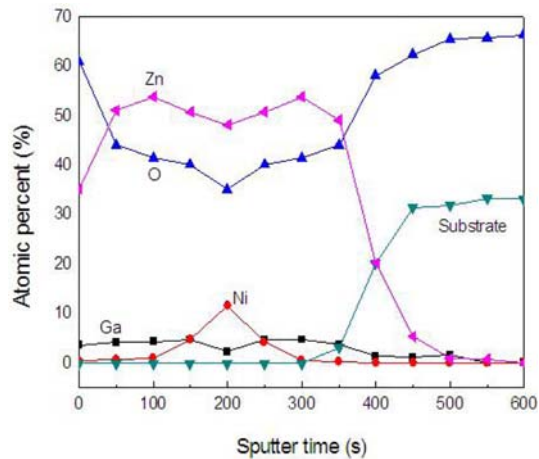


Fig. 2. Depth profile of GZO 50 nm/Ni 2 nm/GZO 50 nm trilayer films.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Ni 박막의 위치에 따른 X선 회절 분석결과이다. Ni 박막의 존재와 무관하게 상온에서 증착된 GZO 단층박막과 적층형 박막이 공통적으로 ZnO(002) 회절피크를 보였으나, GZO 100 nm/Ni 2 nm 적층형 박막이 GZO 100 nm 단층박막과 GZO 50 nm/Ni 2 nm/GZO 50 nm 박막보다 강한 회절피크를 보였다. Fig. 1의 결과로부터 Ni 박막의 GZO 결정화 효과는 GZO 박막의 중간금속 보다는 하부의 완충박막으로 적용될 때 더욱 우수함을 알 수 있었다.

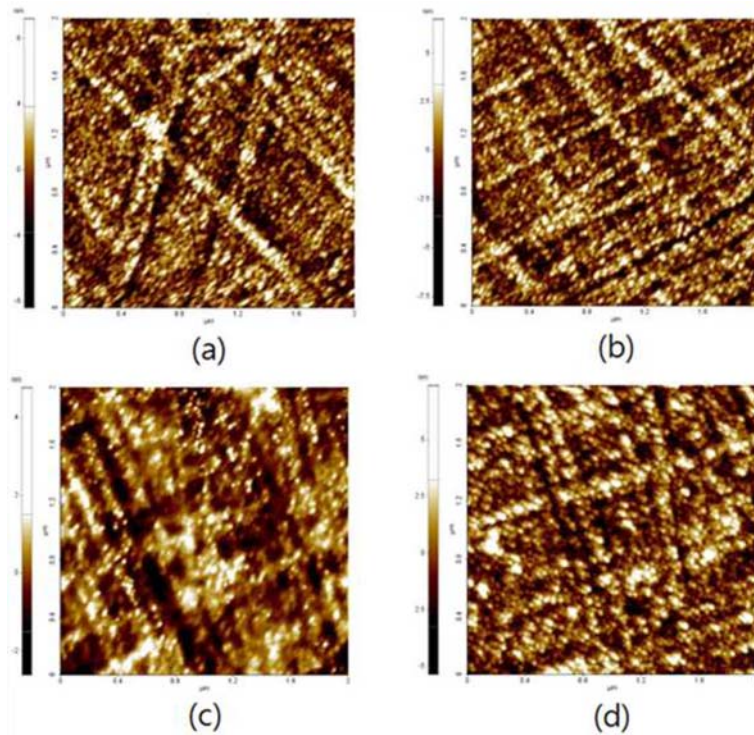


Fig. 3. Surface morphology (Scan area: $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) and RMS roughness (R_s) of GZO single layer, GZO/Ni bi-layer and GZO/Ni/GZO trilayer films. (a) GZO 100 nm, R_s : 1.8 nm, (b) Ni buffered GZO films, GZO 100 nm/Ni 2 nm, R_s : 1.5 nm, (c) Ni intermediated GZO films, GZO 50 nm/Ni 2 nm/GZO 50 nm, R_s : 1.0 nm and (d) Ni capped GZO films, Ni 2 nm/GZO 100 nm, R_s : 1.3 nm.

Fig. 2는 X선 회절패턴에서 관찰되지 않았던 Ni 박막을 확인하기 위해 GZO/Ni/GZO 박막을 깊이방향으로 성분을 분석한 결과이다. 증착 깊이에 따라 순서적으로 Zn, O, Ga 그리고 층간금속인 Ni 박막 성분이 확인되었으며 표면까지는 Ni이 확산되지 않았음을 알 수 있었다.

Fig. 3는 Ni 박막의 위치에 따른 표면거칠기의 변화를 측정된 결과이다. 투명전극용 박막의 거친 표면은 비저항의 증가와 가시광 투과도 감소의 원인이 되므로 표면거칠기는 투명전극 소재 활용에 중요한 요소이다.

GZO 단층박막의 거칠기는 1.8 nm이었으며, 2 nm 두께의 Ni 박막을 채용한 GZO/Ni, GZO/Ni/GZO, 그리고 Ni/GZO 박막의 표면거칠기는 각각 1.5 nm, 1.0 nm, 1.3 nm로서, GZO/Ni/GZO 적층박막에서 가장 평탄한 표면거칠기가 측정되었다. 이는 앞서 보고된 ITO/Ni/ITO[9] 적층박막의 물성연구 결과와 유사한 결과로서, Ni 층간박막의 영향으로 상부 GZO

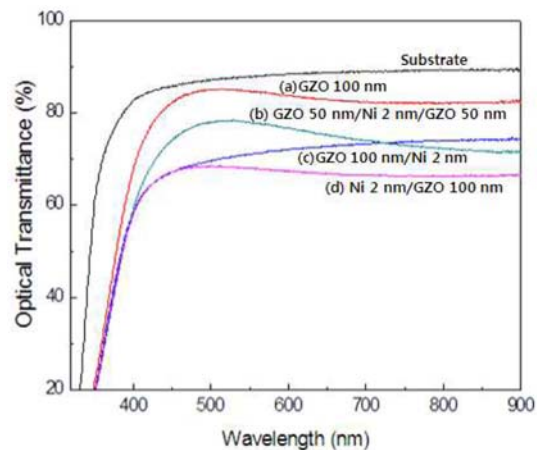


Fig. 4. Comparison of the UV-Visible optical transmittance of (a) GZO single layer films, (b) Ni buffered GZO films, (c) Ni intermediated GZO films and (d) Ni capped GZO films.

박막의 표면거칠기가 완화되었음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 Ni 박막의 위치에 따른 GZO 박막의 가

Table 2. Variation of electrical properties with a film structure

Film Structure	Carrier density ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	Mobility ($\times 10 \text{ cm V}^{-1}\text{S}^{-1}$)	Resistivity ($\Omega\text{-cm}$)
GZO 100 nm/PC	5.8	0.1	1.0×10^{-2}
GZO 100 nm/Ni 2 nm/PC	7.2	0.7	1.2×10^{-3}
GZO 50 nm/Ni 2 nm /GZO 50 nm/PC	7.5	1.3	6.4×10^{-4}
Ni 2 nm/GZO 100 nm/PC	8.0	1.5	5.2×10^{-4}

Table 3. Comparison of figure of merit (FOM) with a film structure

Film Structure	Transmittance (%)	Sheet resistance (Ω/\square)	Figure of merit ($\times 10^{-4} \Omega^{-1}$)
GZO 100 nm/PC	81.3	1048	1.2
GZO 100 nm/Ni 2 nm/PC	71.7	124	2.8
GZO 50 nm/Ni 2 nm /GZO 50 nm/PC	74.5	64	8.2
Ni 2 nm/GZO 100 nm/PC	67.7	52	3.8

시광 투과도(380-780 nm)를 비교한 것이다. PC 기판과 GZO 단층박막의 가시광 투과도는 각각 87%와 81.3%이고 GZO/Ni, GZO/Ni/GZO, 그리고 Ni/GZO 박막의 가시광 투과도는 각각 71.7%, 74.5%, 67.7%로 확인되었다. 특히 GZO/Ni/GZO 박막에서 Ni 박막은 J. Song[10]이 앞서 제시한 입사광에 대한 반사거울 효과로 작용하며 상부 GZO 박막이 반사방지막의 역할을 하기 때문에 금속층이 삽입되어도 GZO/Ni 박막과 Ni/GZO 박막보다 높은 74.5% 가시광 투과도를 보인 것으로 사료된다.

Table 2에 Ni 박막위치에 따른 GZO 박막의 전기적 특성변화를 나타내었다. GZO 단층박막보다 Ni 박막이 삽입된 GZO 박막이 더 낮은 비저항을 보였으며, Ni/GZO 박막이 가장 낮은 $5.2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 비저항을 보였다. Table 2와 같이 Ni 박막의 위치가 기저에서 상부로 갈수록 전하농도와 전하 이동도가 점진적으로 증가함으로써 GZO 박막에 삽입된 금속층(Ni)이 박막의 전기전도도 향상에 기여함을 알 수 있었다.

Table 3에 Ni 박막 위치에 따른 GZO 박막의 Figure of merit(FOM) 수치 변화를 나타내었다. FOM 수치는 투명전도성 소재의 전기적 및 광학적 물성을 비교할 수 있는 척도로서, 가시광 투과도와 전기전도도는 서로 반비례 관계를 가지며 관계식은 아래와 같다[7, 8].

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

위 관계식에서 T는 가시광 투과도이며 R_{sh} 는 면저항을 나타낸다. 본 연구에서 GZO 단층박막의 FOM 수치는 $1.2 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$, GZO/Ni, GZO/Ni/GZO, 그리고 Ni/GZO 적층형 박막은 GZO 단층박막 보다 높은 FOM 수치를 보였으며, GZO/Ni/GZO 박막이 $8.2 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 의 수치를 보였다. Ni 박막이 중간에 삽입된 GZO/Ni/GZO 박막이 상대적으로 높은 광학적, 전기적 완성도(FOM)를 가짐으로서, 효과적인 적층구조임을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Ni 금속층의 위치에 따른 GZO 박막의 전기적, 광학적, 구조적 물성변화를 고찰하였다. Ni 박막이 삽입된 적층형 박막이 GZO 단층박막보다 평탄한 표면거칠기를 가졌으며, 전기적 특성 또한 단일 GZO 박막 보다 높은 전기전도도를 보였다.

Ni 금속층의 위치에 따른 박막의 FOM 수치를 비교한 결과, Ni 박막이 중간에 삽입된 GZO 박막이 상대적으로 우수한 전기적, 광학적 완성도를 보였으며 경량성과 유연성을 갖는 플렉시블 투명전극으로 GZO 단층박막 보다 Ni 중간층을 채용한 GZO/Ni/

GZO 박막이 유용함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력 양성사업으로 수행된 연구결과임(No. NRF-2013H1B8A2032122).

References

1. S. H Kim, S. K. Kim, S. Kim, J. H. Jeon, T. K. Gong, D. H. Choi, D. I. Son and Daeil Kim : J. Kor. Soc. Heat Treat. **27** (2014) 23.
2. Y. S. Kim, S. B. Heo, H. M. Lee, Y. J. Lee, I. S. Kim, M. S. Kang, D. H. Choi, B. H. Lee, M. G. Kim and D. Kim : Appl. Surf. Sci. **258** (2012) 3903.
3. S. Park, T. Ikegami and K. Ebihara : Thin Solid Films, **513** (2006) 90.
4. C. H. Cheng and J. M. Ting, Thin Solid Films, **516** (2007) 203.
5. H. Yang, S. Shin, J. Park, G. Ham, J. Oh and H. Jeon : Curr. Appl. Phys. **14** (2014) 1331.
6. Z. Zhang, C. Bao, D. Yi, B. Yang, Q. Li, S. Hou, and Z. H. Han : J. Alloys Comp. **606** (2014) 208.
7. Daeil Kim : Ceramic. Inter. **40** (2014) 1457
8. G. Haacke : J. Appl. Phys. **47** (1976) 4086.
9. J. Park, J. Chae and D. Kim : J. Alloys Comp. **478** (2009) 330.
10. B. Kim, K. Lee, H. Kang, T. Lee, S. Oh, J. Lee and J. Song : Trans. Electr. Electron. Mater. **20** (2007) 1044.