

Ni 층간박막에 따른 SnO₂ 박막의 전기적, 광학적 물성 변화

송영환 · 엄태영 · 김대일[†]
울산대학교 첨단소재공학부

Influence of Ni Interlayer on the Electrical and Optical Properties of SnO₂ thin films

Young-Hwan Song, Tae-Young Eom, Daeil Kim[†]

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

Abstract SnO₂ single layer films (100 nm thick) and 2 nm thick Ni intermediated SnO₂ films were deposited on glass substrate by RF and DC magnetron sputtering without intentional substrate heating and then the influence of the Ni interlayer on the electrical and optical properties of the films were investigated. As deposited SnO₂ single layer films show the optical transmittance of 82.6% in the visible wavelength region and a resistivity of $6.6 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, while SnO₂/Ni/SnO₂ trilayer films show a lower resistivity of $2.7 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ and an optical transmittance of 76.3% in this study. Based on the figure of merit, it can be concluded that the intermediate Ni thin film effectively enhances the opto-electrical performance of SnO₂ films for use as transparent conducting oxides in flexible display applications.

(Received July 22, 2016; Revised August 8, 2016; Accepted August 25, 2016)

Key words : SnO₂, Ni, Magnetron sputtering, Optical property, Electrical property

1. 서 론

투명전도성 산화물(Transparent Conductive Oxide; TCO) 박막은 높은 가시광 투과도와 우수한 전기전도도를 동시에 갖기 때문에 다양한 디스플레이 제품과 태양전지등의 투명전극 소재로 활용되고 있다. 특히 넓은 광학적 밴드갭을 갖는 SnO₂ 박막은 미량의 Sn이 첨가된 In₂O₃(ITO)보다 높은 가격경쟁력과 화학적 안정성이 보고되어, 다양한 증착기술에 대한 연구가 진행되고 있다[1].

일반적으로 상온증착된 SnO₂ 박막은 투명전극으로 사용하기에는 높은 비저항과 낮은 가시광 투과도를 보이기 때문에 이를 개선하기 위해 다양한 열처리 기술[2, 3]이 보고되고 있으나, 고분자 기판을 사용할 경우에는 열처리온도에 제한을 받기 때문에 저온 조건에서 전기적, 광학적 물성 개선을 위하여 SnO₂/metal[4], SnO₂/metal/SnO₂[1], SnO₂/Oxide[5] 등의 적층박막 기술이 많이 개발되고 있다.

본 연구에서는 Ga doped ZnO(GZO)/Ni[6] 적층 박막 연구에서 보고된 Ni 박막의 전기광학적 개선효과를 삼층구조의 SnO₂/Ni/SnO₂ 박막에 활용하기 위하여, RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 SnO₂ 박막과 Ni 박막을 증착하였고, Ni 층간금속이 SnO₂ 박막의 가시광 투과도와 전하밀도, 이동도, 등의 전기적 특성에 미치는 영향을 자외선-가시광선 분광기(UV-Visible spectrophotometer), 원자간력현미경(Atomic Force Microscope), 그리고 Hall효과 측정기를 이용하여 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 상온에서 SnO₂(직경 3 Inch, 순도: 99.95%) 타겟과 Ni(직경 3 Inch, 순도: 99.99%) 타겟이 장착된 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리기판에 두께 100 nm SnO₂ 단층박막과 SnO₂ 50 nm/Ni 2 nm/SnO₂ 50 nm 다층박막을 증착

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

Table 1. The experimental conditions of SnO₂ and Ni thin film deposition

Parameters	Condition	
Thickness (nm)	100 (SnO ₂)	2 (Ni)
Base pressure (Torr)	6×10^{-7}	
Deposition pressure (Torr)	1×10^{-3}	
Power density (W/cm ²)	2.5 (RF)	2 (DC)
Ar/O ₂ gas flow rate (sccm)	10/4	10/0
Deposition rate (nm/min)	12	5

하였다. 증착이전에 기판은 메탄올, 증류수의 순서로 초음파 세척을 실시하고 질소가스로 건조하였으며, 타겟과 기판의 거리는 6 cm로 고정하였다. 자세한 증착조건은 Table 1에 나타내었다.

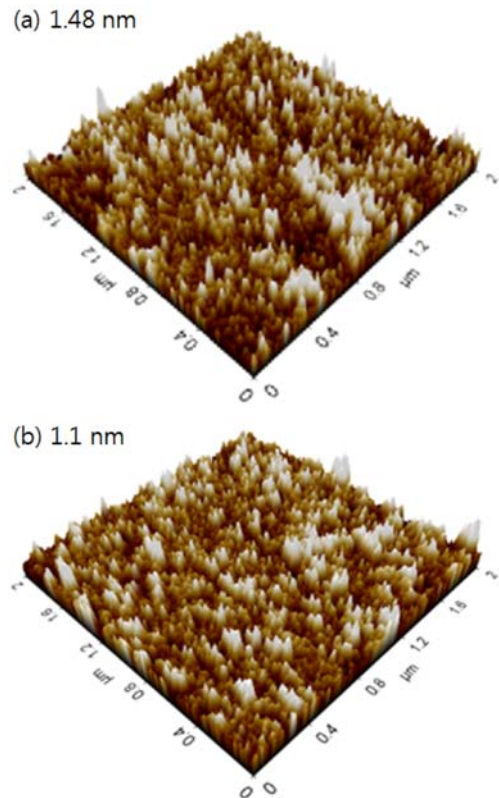
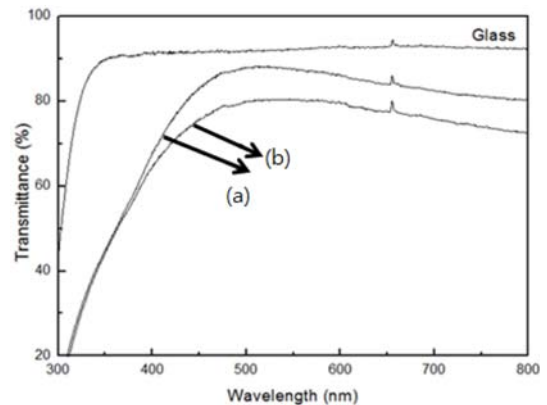
증착 후, 단차측정기(Dektak-150, Veeco)을 사용하여 박막의 두께와 증착율을 측정하였고, 가시광 투과도 변화는 자외선-가시광선 분광기(측정영역 300-900 nm, Cary 100 Cone, Varian, 기초과학지원연구원, KBSI 대구센터)로 분석하였고, 박막의 표면형상 및 Root mean square(RMS) 거칠기는 원자간력현미경(XE-100, Park system)으로 측정하였다.

박막의 전하밀도, 이동도 등의 전기적 특성은 Van der Pauw 법을 적용한 Hall효과 측정기(HMS-3000, Ecopia)로 분석하였으며, Ni 층간금속 적용에 따른 SnO₂ 박막의 전기광학적 완성도(Opto-electrical performance)는 figure of merit[7] 수치로 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

투명전극용 박막의 거친 표면은 전하이동도 감소에 따른 비저항의 증가 또는 광 흡수율 증가에 따른 가시광 투과도의 감소 원인이 되므로 표면 거칠기는 투명전극소재 활용에 중요한 요소이다. Fig. 1에 원자간력현미경을 이용한 두께 100 nm의 SnO₂ 단층박막과 SnO₂ 50 nm/Ni 2 nm/SnO₂ 50 nm 적층박막의 표면형상 및 표면 RMS거칠기를 나타내었다.

SnO₂ 단층박막의 RMS거칠기는 1.48 nm이었으며, 2 nm 두께의 Ni 박막을 채용한 SnO₂ 적층박막의 RMS거칠기는 1.1 nm로서, SnO₂ 단층박막보다 평탄한 거칠기가 측정되었다. 이는 앞서 보고된 ITO/Ni/ITO[7] 적층박막의 물성연구 결과와 유사한 결과로

**Fig. 1.** Surface morphology (scan area: $2 \times 2 \mu\text{m}^2$) and RMS roughness ($\pm 0.3 \text{ nm}$) of SnO₂ 100 nm (a) and SnO₂ 50 nm/Ni 2 nm/SnO₂ 50 nm (b) films.**Fig. 2.** The UV-visible optical transmittance of SnO₂ 100 nm (a) and SnO₂ 50 nm/Ni 2 nm/SnO₂ 50 nm (b) films.

서, Ni 층간박막 증착 중에 하부 SnO 박막의 표면 결함이 감소되어 상부 SnO 박막의 평탄화가 이루어진 것으로 사료된다.

Table 2. Variation of electrical properties with a film structure

Film Structure	Carrier density ($\times 10^{20} \text{cm}^{-3}$)	Mobility ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$)	Resistivity ($\times 10^{-3} \Omega \text{cm}$)
SnO_2 100 nm	3.0	3.06	6.6 (± 0.3)
SnO_2 50 nm/Ni 2 nm/ SnO_2 50 nm	4.3	5.19	2.7 (± 0.4)

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

Film Structure	Transmittance (%)	Sheet resistance (Ω / \square)	Figure of merit ($\times 10^{-4} \Omega^{-1}$)
SnO_2 100 nm	82.6	663	2.07
SnO_2 50 nm/Ni 2 nm/ SnO_2 50 nm	76.3	272	2.36

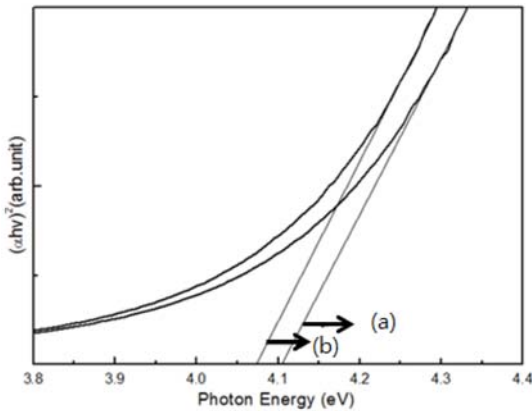
**Fig. 3.** Compared optical band gap of SnO_2 100 nm (a) and SnO_2 50 nm/Ni 2 nm/ SnO_2 50 nm (b) films.

Fig. 3에 SnO_2 박막과 $\text{SnO}_2/\text{Ni}/\text{SnO}_2$ 다층박막의 가시광 투과도를 나타내었다. 유리기판과 SnO_2 박막의 가시광 투과도는 각각 91%와 82.6%이고 $\text{SnO}_2/\text{Ni}/\text{SnO}_2$ 박막의 가시광 투과도는 76.3%로 확인되었다. 특히 $\text{SnO}_2/\text{Ni}/\text{SnO}_2$ 박막에서 Ni 층간박막은 J. Song[8]이 제시한 입사광에 대한 반사거울로 작용하며 상부 SnO_2 박막이 반사방지막의 역할을 하기 때문에 금속층이 삽입되었어도 비교적 높은 가시광 투과도를 보인 것으로 사료된다.

Table 2에 SnO_2 단층박막과 $\text{SnO}_2/\text{Ni}/\text{SnO}_2$ 적층박막의 전기적 특성을 나타내었다. SnO_2 단층박막 ($6.6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$) 보다 Ni 층간박막이 삽입된 SnO_2 박막들이 낮은 $2.7 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 의 비저항을 보였다. Table 2와 같이 Ni 층간박막 도입에 의하여 전하농도와 이동도가 증가함으로써 SnO_2 박막에 삽입된 Ni 층간층이 박막의 전기전도도 향상에 기여함을 알

수 있었다.

Table 3에 SnO_2 와 $\text{SnO}_2/\text{Ni}/\text{SnO}_2$ 박막의 figure of merit(FOM) 수치 변화를 나타내었다. FOM 수치는 투명전도성 소재의 전기적, 광학적 물성을 비교할 수 있는 척도로서, 가시광 투과도와 전기전도도는 서로 반비례 관계를 가지며 관계식 (1)은 아래와 같다[9].

$$\text{figure of merit} = T^{10} / R_{\text{sh}} \quad (1)$$

위 관계식에서 T는 가시광 투과도이며 R_{sh} 는 면저항을 나타낸다. 본 연구에서 SnO_2 단층박막의 FOM 수치는 $2.07 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$, 그리고 $\text{SnO}_2/\text{Ni}/\text{SnO}_2$ 적층형 박막은 SnO_2 단층박막 보다 높은 $2.36 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 의 수치를 보였다. Ni 박막이 중간에 삽입된 $\text{SnO}_2/\text{Ni}/\text{SnO}_2$ 박막이 상대적으로 높은 광학적, 전기적 완성도(FOM)를 가짐으로서, 효과적인 적층구조임을 알 수 있었다.

Fig. 3에 SnO_2 와 $\text{SnO}_2/\text{Ni}/\text{SnO}_2$ 박막의 광학적 밴드갭(Optical band-gap)과 흡수계수($\alpha h\nu$)의 관계를 나타내었다.

광학적 밴드갭을 구하는데 필요한 박막의 흡수계수는 다음 관계식으로 나타낼 수 있다[10].

$$\alpha = \ln(1/T) / d \quad (2)$$

관계식 (2)에서 α 는 흡수계수, d는 박막의 두께, T는 평균 가시광 투과율을 의미하며, 박막의 흡수계수와 광학적 밴드갭의 관계는 다음과 같다[10].

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

관계식 (3)에서, A는 반도체 재료와 관련된 상수, h는 Planck 상수, ν 는 광자의 진동수, E_g 는 광학적

밴드-갭을 나타내며, Fig. 3에서 광학적 밴드-갭은 곡선영역에서 접선의 기울기를 그어 $(\alpha h\nu)^2=0$ 되는 지점의 수치이다.

SnO₂ 단층박막의 광학적 밴드-갭은 4.103 eV이었고, Ni 박막이 삽입된 SnO₂ 다층박막의 광학적 밴드-갭은 4.076 eV로 감소함을 보였다. Fig. 3의 밴드-갭 감소는 앞서 보고된 J. Park[7]의 ITO/Ni/ITO 적층박막의 광특성 변화와 유사한 결과로서, Ni 층간금속에 의한 전하농도 증가현상으로 박막의 광학적 흡수단(Absorption edge)이 장파장영역으로 이동한 Red-Shift 효과로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Ni 층간 금속에 따른 SnO₂ 박막의 전기적, 광학적 물성변화를 고찰하였다. Ni 박막이 삽입된 다층박막이 SnO₂ 단층박막보다 평탄한 RMS거칠기를 가졌으며, 전기적 특성 또한 단일 SnO₂ 박막보다 높은 전기전도도를 보였다.

Ni 층간금속 도입에 따른 박막의 FOM 수치를 비교한 결과, Ni 층간박막이 도입된 SnO₂ 박막이 우

수한 전기적, 광학적 완성도를 보였으며 경량성과 유연성을 갖는 플렉시블 디스플레이의 투명전극으로 SnO₂/Ni/SnO₂ 박막이 유용함을 알 수 있었다.

References

1. S. Yu, W. Zhang, L. Li, D. Xu, H. Dong and Y. Jin : Thin Solid Films, **552** (2014) 150.
2. T. Jäger, B. Bissig, M. Döbeli, A. N. Tiwari and Y. E. Romanyuk : Thin Solid Films, **553** (2014) 21.
3. J. W. Leem and J. S. Yu, Mater. Sci. Eng., B : **176** (2011) 1207.
4. N. Bhardwaj, A. Pandey, D. K. Avasthi and S. Mohapatra : J. Alloys. Compd., **680** (2016) 155.
5. C Guillén, J. Montero and J. Herrero : Appl. Surf. Sci., **384** (2016) 45.
6. J. Jeon, T. Gong, S. Kim, S. Kim, S. Kim, D. Choi, D. Son and D. Kim : J. Alloys Compd., **639** (2015) 1.
7. J. Park, J. Chae and D. Kim : J. Alloys Comp., **478** (2009) 330.
8. B. Kim, K. Lee, H. Kang, T. Lee, S. Oh, J. Lee and J. Song : Trans. Electr. Electron. Mater., **20** (2007) 1044.
9. G. Haacke : J. Appl. Phys., **47** (1976) 4086.
10. H. J. Moon and D. Kim : J. Korean. Soc. Heat Treat., **29** (2016) 62.