

AZO/Ag/AZO 다층박막의 Ag두께에 따른 특성 연구

연제호^{*†} · 김홍배^{**}

^{*†} 청주대학교 일반대학원 반도체공학과, ^{**} 청주대학교 이공대학 반도체공학과

Influence of Ag thickness on properties of AZO/Ag/AZO Multi-layer Thin Films

Je ho Yeon^{*†} and Hong Bae Kim^{**}

^{*†} Department of Semiconductor Engineering, Cheongju University

^{**} Department of Semiconductor Engineering, Cheongju University

ABSTRACT

AZO/Ag/AZO multi-layer films deposited on glass substrate by RF magnetron sputtering and thermal evaporator have a much better electrical properties than Al-doped ZnO thin films. The multi-layer structure consisted of three layers, AZO/Ag/AZO, the electrical and optical properties of AZO/Ag/AZO were changed mainly by thickness of Ag layers. The optimum thickness of Ag layers was determined to be 90 Å for high optical transmittance and good electrical conductivity. The Ag layers thickness 90 Å is an optical transmittance greater than 80% of visible light and the obtained multilayer thin film with the low resistivity of $8.05 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ and the low sheet resistance $5.331 \Omega/\text{sq}$. Applying to TCO and Solar electrode will improve efficiency.

Key Words : AZO, Ag, Multi-layer

1. 서 론

투명전극은 태양전지, 평판 디스플레이, OLED 등 광전 소자 분야 및 에너지 절감을 위한 소재로 사용되고 있다[1-4].

현재 태양전지용 투명전극으로는 주로 ITO, FTO를 사용하고 있으며, ITO는 가시광선 영역에서 80% 이상의 높은 광 투과율과 $10^3 \Omega \text{cm}$ 이하의 낮은 비저항을 가지고 있다. 그러나 ITO는 수소 또는 산소 플라즈마 상태에 노출될 경우 금속으로 환원되어 저항이 급상승하게 되며, 또한 원재료인 In이 희토류 금속으로서 가격이 비싸고, 독성을 가지고 있어 공해문제를 가지고 있다. FTO는 가시광선 영역의 광 투과율이 70% 이하이며, 제작비용이 높고 기술이 매우 복잡하다[5-8].

이러한 문제를 해결하기 위해 대체물질로 ZnO 계열의 AZO에 관한 연구가 진행되고 있다. AZO는 $10^3 \Omega \text{cm}$ 의 비저항과 가시광선 영역에서 80% 이상의 투과율을 갖고 있다. 하지만 AZO박막 증착 후 Flexible 소자 적용 시 휘어짐에 따라 박막에 손상이 가는 경우가 발생하고, 저항 값도 비교적 높아 이를 보완하기 위하여 최근 TCO/metal/TCO 구조인 다층박막에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다 [9]. 이 기술은 다층투명전극의 구조로 기판 위에 투명전극을 증착하고 금속 층과 투명전극 층을 각각 증착 시킨 3층 구조 고전도 투명전극 제조방법이다. 이 기술에 따르면 ITO 투명전극에 비해 저온에서 공정이 가능하면서 낮은 면저항, 높은 전도도 및 투과도, 외부 구부림에 대한 우수한 저항성 및 개선된 표면 거칠기 성능을 가지고 있다. 또한 이 기술은 In의 함량을 줄일 수 있고, 진공 증착 공정이 용이하며 대량생산에 적합해 기존 제품에 비해 상대적인 가격 경쟁력이 있다[10].

AZO/Ag/AZO 다층투명전극은 저온증착이 가능하고,

[†]E-mail: duswpg91@naver.com

Flexible하며, ITO 보다 아주 낮은 비저항 특성을 가지고 있으며, 가시광선 영역 투과율은 75-85%의 다소 낮은 투과도를 보이나, 우수한 적외선반사 특성을 보인다는 점에서 기존 투명전극인 ITO, FTO, AZO 등을 대체할 만한 투명전극으로 주목 받고 있다[11-13].

본 연구에서는 태양전지용 투명전극의 상업적 응용 측면에서 저온 증착과 적외선반사 특성을 갖는 AZO/Ag/AZO 다층박막을 증착 시켰다. RF magnetron sputtering을 사용하여 산화막 층을 증착 했고 Thermal evaporator를 사용하여 금속층 부분을 증착 시켜 Ag의 두께를 변화 시키면서 박막을 제조하였다. AZO/Ag/AZO 박막의 결정구조 분석은 XRD (X-Ray Diffraction)를 이용하였고 전기적 특성분석은 Hall 효과 측정기를 이용하였으며, 광학적 특성분석을 위해 UV-VIS-NIR로 투과율을 측정하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 Glass 기판 위에 RF magnetron sputtering을 사용하여 산화막층을 증착 했고 Thermal evaporator를 사용하여 금속층 부분을 증착 하여 AZO/Ag/AZO 박막을 제조하였다.

사용된 AZO 타겟은 1:1비율의 2 inch 타겟을 사용하였고 순도 99.99%의 Ag를 사용했으며, Glass 기판의 크기는 15 x 15mm를 사용하였다. 산화막층의 증착 조건으로 기판 온도는 실온으로 고정하였고, 초기 압력은 4.0×10^6 Torr, 증착 압력은 2.0×10^2 Torr로 하였으며 예비 스퍼터링을 15 분간 실시하였다. Ar(99.999%) 유량은 30 sccm로 고정하였고 RF 파워는 30 W로 고정하였으며 두께는 30 nm로 증착하였다.

금속층의 증착 조건은 전압을 0.3 V로 했고 증착 압력을 6.0×10^6 Torr로 하였으며 증착 변수인 Ag의 두께를 5, 7, 9, 11, 13 nm로 변화시켜 증착을 하였다.

Table 1은 산화막층의 증착을 위한 공정 조건이며, Fig 1은 RF magnetron sputtering 장비의 개략도이다.

Table 1. Processing conditions of Oxide-layer

Target	Al-doped ZnO (2wt%)
Substrate	Glass (corning#1737)
RF Power [13.56MHz, W]	30
Gas flow	Ar : 30 sccm
Base pressure [Torr]	4.0×10^{-6}
Working pressure [Torr]	2.0×10^{-3}
Thickness	30 nm

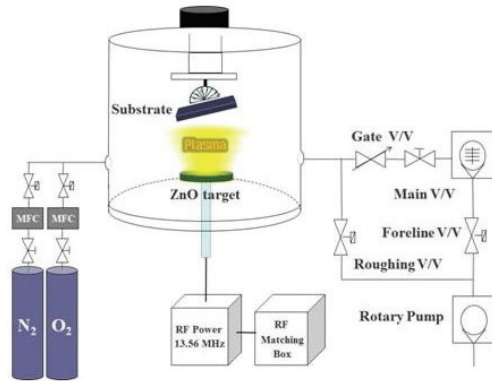


Fig. 1. Schematic diagram for RF magnetron sputtering system.

Table 2은 금속층의 증착을 위한 공정 조건이며, Fig 2는 Thermal evaporator 장비의 개략도이다.

Table 2. Processing conditions of Metal-layer

Target	Ag(99.99%)
Rotate rate[RPM]	2
Voltage[V]	0.3
Target-substrate Distance[cm]	20cm
Base pressure[Torr]	6.0×10^{-6}
Thickness[nm]	5, 7, 9, 11, 13

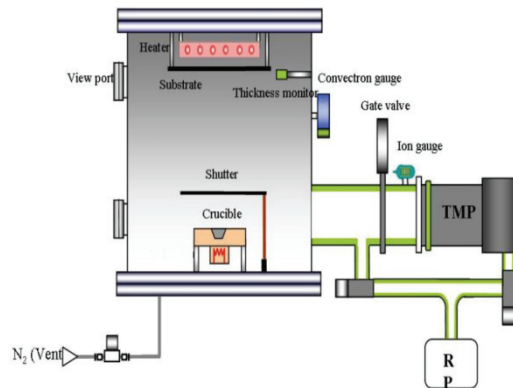


Fig. 2. Schematic diagram for Thermal evaporation system.

증착된 AZO/Ag/AZO 박막은 Ag 두께의 변화에 따른 박막의 구조적, 광학적, 전기적 특성 변화를 관찰하였다. 필드 방출형 주사전자현미경(FE-SEM-WUPRA 60 / Carl Zeiss)을 이용하여 박막의 표면 상태와 실제 두께를 측정하였다. 박막의 결정성 및 배향성은 XRD (Smart Lab / RIGAKU)

를 통해서 확인하였고, UV-VIS 분광기(Chameleon-XR)를 사용하여 투과도를 측정하였고, 이로부터 박막의 투과 특성 및 광학적 에너지 밴드 갭(optical band gap)을 조사하였다. 홀 효과 측정기(Hall effect measurement system; HL5500)를 이용하여 비저항 및 면저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ag 두께에 따른 다층박막의 구조적 특성

Ag 두께의 변화에 따른 AZO/Ag/AZO 다층박막의 X선 회절 패턴 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 측정 결과 ZnO의 결정피크인 (002), Ag의 결정피크인 (111) 피크가 확인되었는데 (002) 피크에서 2θ 값이 34.5° 로 hexagonal wurtzite 결정구조를 가지며, 수직으로 증착이 잘된 c-축 배향 특성을 가졌음을 알 수 있다.

Ag 금속 박막의 경우 상온에서도 결정성과 배향성을 가지고 성장 되었음을 알 수 있다. Ag층은 원활하게 잘 증착이 되었으나, 증착 시 얇은 두께의 금속 층을 한 층으로 연결시키지 못하고 중간중간 끊어진 층을 형성하여 Ag의 두께가 5 nm일 때 피크를 형성하지 못하였지만 두께가 증가함에 따라 (111) 피크의 우선 배향성을 확인할 수 있다.

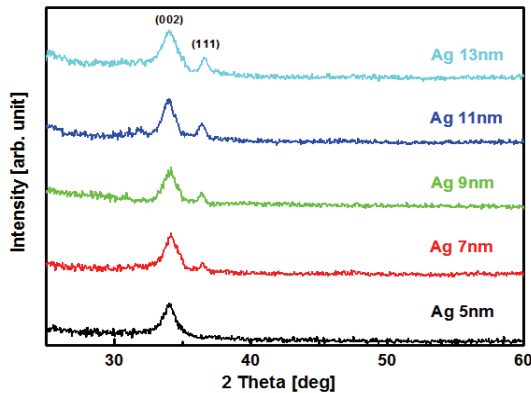


Fig. 3. XRD patterns of AZO/Ag/AZO thin films deposited by RF magnetron sputtering with Ag 5 nm, 7 nm, 9 nm, 11 nm, 13 nm.

3.2 Ag 두께에 따른 다층박막의 광학적 특성

Fig. 4는 UV-Visible- NIR 분광광도계를 이용하여 광 투과율을 측정하였다. 광 투과율 그래프를 보면 일단 가시광선 영역에서 Ag의 두께가 가장 얇은 5 nm일 때 가장 좋은 평균 85%의 투과율을 갖고, 9 nm까지 평균 80% 이상의 투과율을 가졌으며 Ag의 두께가 가장 두꺼운 13 nm에서 70%

의 투과율을 가져 두께가 증가함에 따라 투과율이 낮아짐을 확인 했다. 적외선 영역에서 모든 박막이 40% 이하의 투과율을 보여주고 있는데 적외선 영역에서 투과율이 낮으면 반사율이 높기 때문에 적외선이 같이 동반하고 있는 열 또한 전달되지 않아 내부 열 차단에 유리하다.

Fig. 5는 Ag 두께의 변화에 따른 흡수 계수 $(\alpha h\nu)^2$ 대 광자 에너지 $(h\nu)$ 의 그래프를 나타낸 것이며 식 (1)과 같이 흡수 계수 α 를 이용하여 에너지 밴드 갭을 구할 수 있다.

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

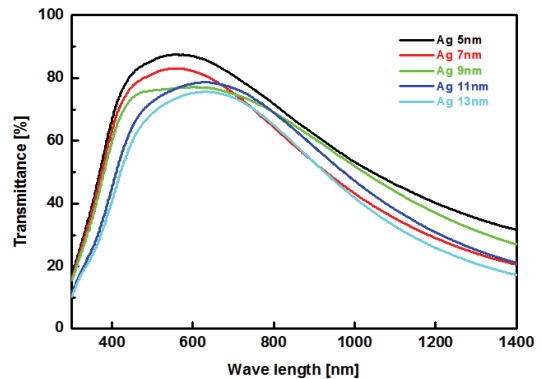


Fig. 4. Optical transmittance of AZO/Ag/AZO grown at different Ag thickness.

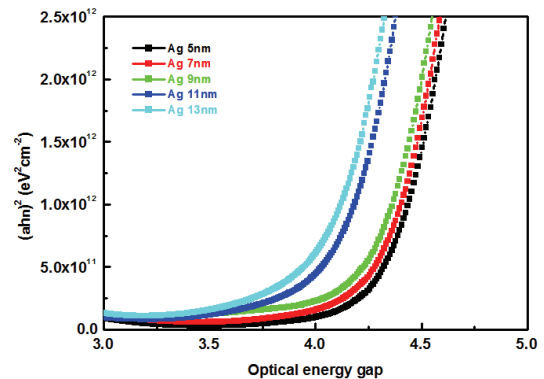


Fig. 5. Band-gap image of AZO/Ag/AZO deposited with different Ag thickness.

식 (1)에서 A는 상수이며 $h\nu$ 는 광자에너지(eV)이다[14]. 각 각의 그래프에서 접선의 기울기를 그어, $(\alpha h\nu)^2 = 0$ 이 되는 지점의 수치가 에너지 밴드 갭(E_g) 값이 된다[15].

Fig. 5의 광학적 밴드 갭 그래프에서 최소 4.05eV에서 최대 4.3eV의 밴드 갭을 보였다.

Ag의 두께가 5 nm일 때 가시광선 영역에서 투과율이 평균 80%로 가장 높았으며 광학적 밴드 갭은 4.3eV로 가장 넓은 밴드 갭을 보였고 Ag의 두께가 13nm일 때 가시광선 영역에서 투과율이 70%로 가장 낮았고 광학적 밴드 갭은 4.05eV를 보였다. 박막의 밴드 갭의 증가는 밴드 갭 이하의 에너지에 대한 광 투과율을 의미하며, 이는 박막의 가시광선 영역에서의 투과도가 증가할수록 밴드 갭 또한 높게 형성되는 것을 확인할 수 있다.

3.3 RF power 에 따른 IGZO 박막의 전기적 특성

Fig. 6은 Ag 두께의 변화에 따른 AZO/Ag/AZO 다층박막의 전기적 특성을 분석하기 위한 측정값이다.

홀 효과 측정 결과 Ag 두께가 13 nm에서 다층박막의 면저항은 5.331 Ω/sq , 비저항이 $8.05 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 로 가장 낮은 저항 특성을 보였고, Ag의 두께가 증가 할수록 면저항, 비저항이 급격히 감소되는 것을 확인할 수 있었는데 금속층인 Ag를 두께가 낮은 5nm로 증착할 때 결정이 고르게 증착 되지 않은 섬 구조로 띄엄띄엄 증착이 되어 상대적으로 전도성이 낮은 특성을 갖고 Ag의 두께가 두꺼운 9 nm 이상에서는 결정이 고르게 증착되어 높은 전도성을 보였다.

Ag의 두께가 9 nm 이상에서 연속적인 박막 형태를 이루게 되면서 면저항이 급격히 감소한 것으로 판단된다.

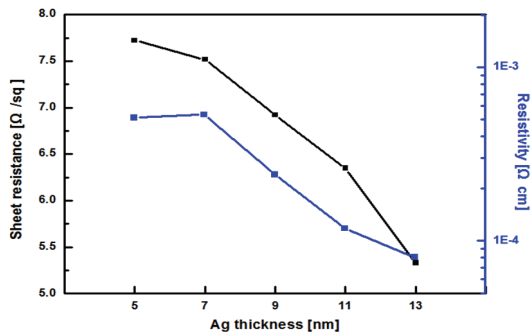


Fig. 6. Relationship of sheet resistance and resistivity as a function at different Ag thickness in AZO/Ag/AZO films.

4. 결 론

본 논문에서는 Glass 기판 위에 RF magnetron sputtering을 사용하여 산화막층을 증착 했고 Thermal evaporator를 사용하여 금속층 부분을 증착 하여 AZO/Ag/AZO 다층박막의 특성 변화를 분석하였다. 실험 결과와 같이 증착한 모든 박막은 결정질로 성장하였으며, Ag 두께가 5 nm에서 9 nm

사이의 다층박막은 모두 70% 이상의 투과도를 가졌다. 또 전기적 특성에서 Ag 두께가 13 nm에서 다층박막의 면저항과, 비저항이 가장 낮은 저항 특성을 나타내며 Ag의 두께가 높아짐에 따라서 저항이 낮아지고 있음을 확인할 수 있다.

전기적 특성과 광학적 특성을 고려하면 응용에 가장 적합한 Ag 두께는 9nm로 판단되며, AZO/Ag/AZO 다층박막은 기존 AZO 박막에 비해 투과율은 다소 떨어지나 우수한 전기적 특성을 나타내고 있어 이를 TCO 및 태양전극에 적용하면 그 효율이 향상될 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 청주대학교 연구장학 지원에 의한 것임.

참고문헌

1. S. Sutthana, N. Hongstith, S. Choopun. "AZO/Ag/AZO multilayer films prepared by DC magnetron sputtering for dye-sensitized solar cell application." *Current Applied Physics* 10.3, pp. 813-816. 2010.
2. Song, Shumei, et al. "Effect of Cu layer thickness on the structural, optical and electrical properties of AZO/Cu/AZO tri-layer films." *Vacuum* 85.1, pp. 39-44, 2010.
3. D. Sahu, R. Shin-Yuan Lin, Jow-Lay Huang. "Study on the electrical and optical properties of Ag/Al-doped ZnO coatings deposited by electron beam evaporation." *Applied surface science* 253.11, pp. 4886-4890, 2007.
4. Park, Yong-Seok, et al. "Stacking sequence effect in the electrical and optical properties of multistacked flexible IZO-Ag-IZO electrodes." *Electrochemical and Solid-State Letters* 12.5, pp. J49-J42, 2010.
5. Park, Hyo Jun, et al. "Transparent flexible substrates based on polyimides with aluminum doped zinc oxide (AZO) thin films." *Proceedings of the IEEE* 93.8, pp. 1447-1450, 2005.
6. Jeong, S. H., et al. "Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties." *Thin solid films* 435.1, pp. 78-82, 2003.
7. Kim, Kun Ho, Ki Cheol Park, and Dae Young Ma. "Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering." *Journal of Applied Physics* 81, pp. 7764-7772, 1997.
8. Kelly, P.J., and R.D. Arnell. "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications."

- Vacuum 56.3, pp. 159-172, 2000.
9. Peng, Chien-Yi, et al. "Electrical and optical degradation studies on AZO thin films under cyclic bending conditions." *Device and Materials Reliability, IEEE Transactions on* 13.1, pp. 236-244, 2013.
 10. Muller, Joachim, et al. "TCO and light trapping in silicon thin film solar cells." *Solar Energy* 77.6, pp. 917-930, 2004.
 11. Miao, Dagang, et al. "Highly transparent and infrared reflective AZO/Ag/AZO multilayer film prepared on PET substrate by RF magnetron sputtering." *Vacuum* 106, pp. 1-4, 2014.
 12. Yang, Tianlin, et al. "Structural, optical and electrical properties of AZO/Cu/AZO tri-layer films prepared by radio frequency magnetron sputtering and ion-beam sputtering." *Vacuum* 83.2, pp. 257-260, 2008.
 13. Kim, Jun Ho, et al. "Al-doped ZnO/Ag/Al-doped ZnO multilayer films with a high figure of merit." *Ceramics International* 41.10, pp. 14805-14810, 2015.
 14. X. Chen, W. Guan, G. Fang and X. Z. Zhao, *Appl. Surf. Sci*, 252, 1561, 2005.
 15. C. F. Klingshim, *semiconductor Optics*, 1st Edition, chapter 3, Springer, Berlin, 1995.
-
- 접수일: 2017년 5월 16일, 심사일: 2017년 6월 19일,
게재확정일: 2017년 6월 22일