

## Ag 성막위치에 따른 ZTO/폴리카보네이트 필름의 특성 변화

송영환\* · 엄태영\* · 천주용\*\* · 차병철\*\* · 최동혁\*\*\* · 손동일\*\*\* · 김대일\*†

\*울산대학교 첨단소재공학부, \*\*한국생산기술연구원 울산지역본부, \*\*\*동국실업주식회사

### Influence of Ag Film Position on the Properties of ZTO/Poly-carbonate Thin Films

Young-Hwan Song\*, Tae-Young Eom\*, Joo-Yong Cheon\*\*, Byung-Chul Cha\*\*, Dong-Hyuk Choi\*\*\*, Dong-Il Son\*\*\*, Daeil Kim\*†

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

\*\*Advanced Forming Process R&D group, KITECH, Ulsan 44413, Korea

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

**Abstract** 100 nm thick Sn doped ZnO (ZTO) single layer, 15 nm thick Ag buffered ZTO (ZTO/Ag), Ag inter-mediated ZTO (ZTO/Ag/ZTO) and Ag capped ZTO (Ag/ZTO) films were prepared on poly-carbonate (PC) substrates by RF and DC magnetron sputtering and then the influence of the Ag thin film on the optical and electrical properties of ZTO films were investigated. As deposited ZTO thin films show the visible transmittance of 81.8%, while ZTO/Ag/ZTO trilayer films show a higher visible transmittance of 82.5% in this study. From the observed results, it can be concluded that the 15 nm thick Ag interlayer enhances the opto-electrical performance of ZTO thin films effectively for use as flexible transparent conducting oxides films in various opto-electrical applications.

(Received April 7, 2017; Revised April 14, 2017; Accepted April 20, 2017)

**Key words** : ZTO, Ag, Poly-carbonate, Magnetron sputtering, Figure of merit

## 1. 서 론

최근 인듐산화물( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) 또는 주석산화물( $\text{SnO}_2$ ) 등의 투명전도성 산화물(Transparent Conducting Oxide, TCO)은 높은 가시광 투과도, 낮은 적외선 투과율(저방사특성) 그리고 우수한 전기전도도 특성을 동시에 갖기 때문에 용사(Spray) 또는 물리적 기상 증착(Physical Vapor Deposition, PVD) 공정을 통한 차세대 차량용 핵심소재로 연구되고 있다. 특히 넓은 광학적 밴드갭을 갖는 2-6족 화합물 반도체인 ZnO에 Sn이 첨가된 ZTO 박막은  $\text{In}_2\text{O}_3$ 보다 높은 가격경쟁력과 화학적 안정성이 보고되어,  $\text{In}_2\text{O}_3$ 의 효율적인 대체재로 개발되고 있다[1].

S. Heo는 기존의 무겁고 충격에도 약한 유리기판을 배제하고, 차량 경량화에 기여하고 물리적 충격에도 강한 폴리카보네이트(Poly-carbonate, PC) 기판

을 채택한 전자빔 조사 및 Ga 첨가형 ZnO(GZO) 마그네트론 스퍼터링(Electron beam irradiated magnetron sputtering) 기술을 발표하였다[2]. 일반적으로 상온에서 증착된  $\text{In}_2\text{O}_3$ , GZO 등과 같은 TCO 박막은 차량용 투명전극으로 사용하기에 충분한 전기광학적 특성을 확보하기 위하여 다양한 열처리 기술[3, 4]이 보고되었으나, 열에 취약한 PC 기판을 사용할 경우에는 열처리온도에 제한을 받기 때문에 저온조건에서 전기적, 광학적 물성 개선을 위하여 TCO/metal[5], TCO/metal/TCO[6], TCO/Oxide [7] 등의 적층형 박막 제작에 대한 연구가 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 Ag/ZTO 적층박막과 ZTO/Ag/ZTO 다층박막이 갖는 전기적 광학적 특성을 고찰하고 최적화하기 위하여 ZTO 박막과 Ag 박막을 각각 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 증착

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

하고, Ag박막 위치에 따른 전기적,광학적 물성 변화를 자외선-가시광 분광기(UV-visible spectrophotometer), 원자간력현미경(Atomic Force Microscope; AFM), 그리고 비저항측정기를 이용하여 분석하였다.

## 2. 실험 방법

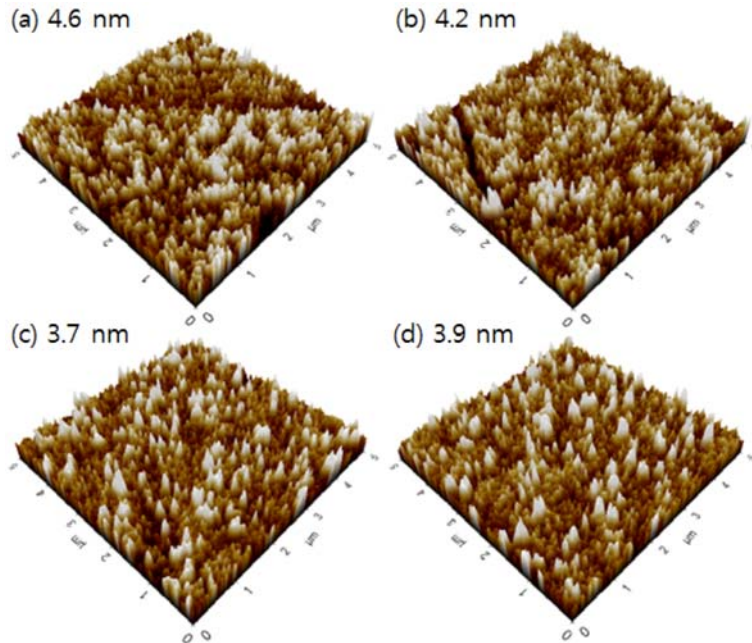
본 연구에서는 상온에서 ZTO(3 Inch, ZnO 50 Wt.% - SnO<sub>2</sub> 50 Wt.%, 순도 99.95%) 타겟과 Ag(3 Inch, 순도 99.99%) 타겟이 장착된 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 PC 기판에 서로 다른 적층형태를 갖는 Ag 박막과 ZTO 박막을 증착하였다. PC 기판은 메탄올, 증류수의 순서로 초음파 세척을

실시하고 질소가스로 건조하였으며, 타겟과 기판의 거리는 6 cm로 고정하였다. 자세한 증착조건은 Table 1에 나타내었다.

증착 후, 단차측정기(Dektak-150, Varian)을 사용하여 박막의 두께와 증착율을 계측하였고, Ag 성막 위치에 따른 가시광 투과도 변화는 자외선-가시광분광기(측정영역 300~800 nm, Cary 100 Cone, Varian, 기초과학지원연구원 대구센터)로 측정하였으며, PC 기판의 가시광 투과도는 측정범위내에서 90%를 유지하였다. 증착 후, 박막의 Root mean square(RMS) 표면거칠기 분석은 원자간력현미경(XE-100, Park system)을 이용하였고, 전기적 특성은 Van der pauw 법을 적용한 Hall효과 측정기

**Table 1.** The experimental conditions of ZTO and Ag thin film deposition

Parameters	Condition	
Thickness (nm)	ZTO: 100, 50 nm	Ag 15 nm
Base Pressure (Torr)	$5 \times 10^{-7}$	
Deposition Pressure (Torr)	$1 \times 10^{-3}$	
Power Density (W/cm <sup>2</sup> )	ZTO RF, 3.0	Ag DC, 2.5
Ar Gas Flow Rate (SCCM)	10	
Deposition Rate (nm/Min)	10	5



**Fig. 1.** Surface morphology(scan area:  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ ) and RMS roughness of (a) ZTO 100 nm/PC, (b) ZTO 100 nm/Ag 15 nm/PC, (c) ZTO 50 nm/Ag 15 nm/ZTO 50 nm/PC, and (d) Ag 15 nm/ZTO 100 nm/PC films.

(HMS-3000, Ecopia)로 측정하였다. 효율적인 ZTO 및 Ag 박막의 적층형태를 제안하기 위하여 Ag 증착위치에 따른 ZTO 박막의 Figure of merit[6] 수치를 비교, 검토하였다.

### 3. 결과 및 고찰

투명전극 및 차량용 저 방사박막(Low-emissivity)의 거친 표면은 비저항의 증가와 가시광 투과도 감소의 원인이 되므로 Ag 및 ZTO 적층형 박막의 표면 거칠기는 전기광학적 특성 최적화에 중요한 요소이다.

Fig. 1은 Ag 박막의 위치에 따른 ZTO 적층박막의 표면거칠기 변화를 측정된 결과이다. ZTO 단층박막의 거칠기는 4.6 nm이었으며, 15 nm 두께의 Ag 박막을 채용한 ZTO/Ag, ZTO/Ag/ZTO, 그리고 Ag/ZTO 박막의 표면거칠기는 각각 4.2 nm, 3.7 nm, 3.9 nm로서, ZTO/Ag/ZTO 적층박막에서 가장 평탄한 표면거칠기가 측정되었다. 이는 앞서 보고된 ITO/Ni/ITO[6] 적층박막의 물성연구 결과와 유사한

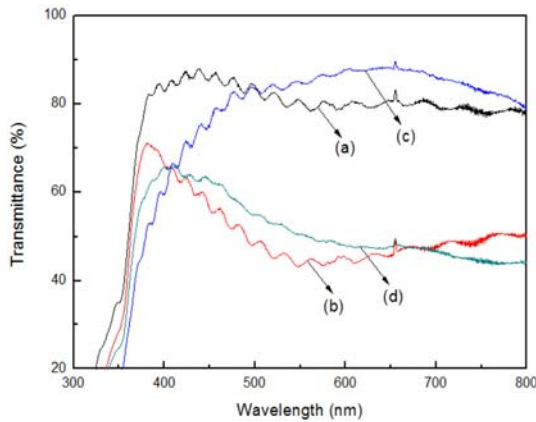


Fig. 2. Comparison of UV-visible transmittance of (a) ZTO 100 nm/PC, (b) ZTO 100 nm/Ag 15 nm/PC, (c) ZTO 50 nm/Ag 15 nm/ZTO 50 nm/PC and (d) Ag 15 nm/ZTO 100 nm/PC films.

결과로서, Ag 층간박막의 영향으로 상부 ZTO 박막의 표면거칠기가 완화되었음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 Ag박막의 위치에 따른 ZTO 박막의 가시광 투과도(380-780 nm)를 비교한 것이다. PC 기판과 ZTO/PC 단층박막의 가시광 투과도는 각각 90%와 81.8%이고 ZTO/Ag/PC, ZTO/Ag/ZTO/PC, 그리고 Ag/ZTO/PC 박막의 가시광 투과도는 각각 49.6%, 82.5%, 53.1%로 측정되었다.

특히 ZTO/Ag/ZTO 박막에서 Ag 층간박막은 J. Song[8]이 앞서 제시한 입사광에 대한 반사거울 효과로 작용하며 상부 ZTO 박막 또한 반사방지막 역할을 하기 때문에 15 nm 두께의 Ag 금속층이 삽입되었어도 ZTO/Ag/PC 또는 Ag/ZTO/PC 박막보다 높은 가시광 투과도 82.5%를 보인 것으로 사료된다.

Table 2에 Ag 박막 위치에 따른 ZTO 박막의 전기적 특성변화를 나타내었다. ZTO 단층박막보다 Ag 박막이 삽입된 ZTO 박막들이 급격히 낮아진 비저항을 보였으며, Ag/ZTO/PC 박막이 가장 낮은  $4.7 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 의 비저항을 보였다. Table 2와 같이 Ag 박막의 위치가 기저에서 상부로 갈수록 전하농도와 이동도가 점진적으로 증가함으로써 ZTO 박막에 삽입된 금속층(Ag)이 박막의 전기전도도 향상에 효과적으로 기여함을 알 수 있었다.

Table 3에 Ag 박막위치에 따른 ZTO 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[9].

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

위 관계식에서 T는 가시광 투과도이며  $R_{sh}$ 는 면저항을 나타낸다. 본 연구에서 ZTO 단층박막의 FOM 수치는  $1.48 \times 10^{-7} \Omega^{-1}$ , ZTO/Ag/PC, ZTO/Ag/ZTO,

Table 2. Variation of electrical properties with a film structure

Film Structure	Carrier density ( $\text{cm}^{-3}$ )	Mobility ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ )	Resistivity ( $\Omega\text{cm}$ )
ZTO 100 nm/PC	$2.06 \times 10^{17}$	3.35	9.05
ZTO 100 nm/Ag 15 nm/PC	$2.17 \times 10^{21}$	6.14	$4.6 \times 10^{-4}$
ZTO 50 nm/Ag 15 nm/ZTO 50 nm/PC	$1.56 \times 10^{22}$	7.95	$5.0 \times 10^{-5}$
Ag 15 nm/ZTO 100 nm/PC	$1.61 \times 10^{22}$	8.12	$4.7 \times 10^{-5}$

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

Film Structure	Transmittance (%)	Sheet Resistance ( $\Omega/\square$ )	FOM ( $\Omega^{-1}$ )
ZTO 100 nm	81.8	905000	$1.4 \times 10^{-7}$
ZTO 100 nm/Ag 15 nm	49.6	46.9	$1.9 \times 10^{-5}$
ZTO 50 nm/Ag 15 nm/ZTO 50 nm	82.5	5.04	$2.8 \times 10^{-2}$
Ag 15 nm/ZTO 100 nm	53.1	4.78	$3.7 \times 10^{-4}$

그리고 Ag/ZTO/PC 적층형 박막이 ZTO 단층박막보다 높은 FOM 수치를 보였으며, ZTO/Ag/ZTO 박막이  $2.89 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ 의 수치를 보였다. Ag박막이 중간에 삽입된 ZTO 박막이 상대적으로 우수한 광학적 전기적 완성도(FOM)를 가짐으로서, ZTO/Ag/ZTO 박막이 효과적인 적층구조임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Ag 금속층의 위치에 따른 ZTO 박막의 광학적, 전기적 물성변화를 고찰하였다. 15 nm 두께의 Ag 박막이 ZTO 층간에 삽입된 적층형 박막이 ZTO 단층박막보다 평탄한 표면거칠기를 가졌으며, 광학적 특성 또한 단일 ZTO 박막 보다 높은 가시광투과도를 보였다. Ag 금속층의 위치에 따른 박막의 FOM 수치를 비교한 결과, Ag 박막이 중간에 삽입된 ZTO 박막이 가장 우수한 전기적, 광학적 완성도를 보였으며 경량성과 유연성을 갖는 차량용 플렉시블 투명전극재료 ZTO 단층박막 보다 Ag 중간층을 채용한 ZTO/Ag/ZTO 박막이 유용함을 알 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 산업자원통상부의 창의산업거점기관지원사업(R0004067, 고감성 다중색상 구현을 위한 자동차 내장재용 동시전사 표면처리 기술개발)으로 수행된 연구결과임.

#### References

1. S. H. Kim and D. Kim : Ceramic Inter. **41** (2015) 2770.
2. S. Heo, M. Park and B. Cha : J. Korean Inst. Surf. Eng, **47** (2014) 341.
3. H. Shin, K. Kim, T. Kim and H. Kim : Cerami Inter. **42** (2016) 13983.
4. N. Meshram, C. Loka, K. R. Park and K. Lee : Mater. Lett. **145** (2015) 120.
5. Y. S. Kim, J. H. Park and D. Kim : Vacuum **82** (2008) 574.
6. J. H. Park, J. H. Chae and D. Kim : J. Alloy. Compd. **478** (2009) 330.
7. X. Ding, J. Yan, T. Li and L. Zhang : Vacuum **86** (2011) 443.
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.