

투명 전극 ITO/Ag/ITO 박막의 광학적 및 전기적 특성 향상 연구

신연배, 강동원^a, 김제하^b

청주대학교 에너지융합학과

Improvement of Optical and Electrical Properties of ITO/Ag/ITO Thin Films for Transparent Conducting Electrode

Yeon Bae Shin, Dong-Won Kang^a, and Jeha Kim^b

Department of Energy Convergence Engineering, Cheongju University, Cheongju 28503, Korea

(Received September 11, 2017; Revised October 10, 2017; Accepted October 12, 2017)

Abstract: Herein we studied the electrical and optical properties of indium tin oxide ITO/Ag/ITO multilayer thin films for application in transparent conducting electrodes. The ITO and Ag thin films were deposited onto soda lime glass (SLG) using radiofrequency and DC-sputtering methods, respectively. The as-synthesized ITO/Ag/ITO multilayer thin films were analyzed using 4-point probe, UV-Visible spectroscopy, and Hall measurement. We observed a rapid increase in electron concentration with increasing Ag thickness. However, electron mobility decreased with increasing Ag thickness. Finally, ITO/Ag/ITO multilayer thin films showed a characteristic low sheet resistance of 18 Ω/sq and high optical transmittance value (80%) with variation of Ag thickness (5~10 nm).

Keywords: Transparent conducting electrodes, Thin films, ITO, ITO/Ag/ITO, Mobility, Electron concentration

1. 서론

투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide: TCO) 박막은 가시광 영역에서의 높은 광 투과율(~90%) 및 낮은 비저항($\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) 특성으로 인해 투명한 전도성 전극으로 평면 디스플레이 장비를 포함한 광전자공학, 박막 트랜지스터, 태양전지에서 널리 사용되고 있다 [1,2]. 그러나 투명 전도성 산화물 전극은 그림 1에서 확인할 수 있듯이 금속 전극에 비해 상대적으로 낮은 전자 농도와 느린 이동도를 가지고 있어 낮은 비저항을 구현하기가 불가능하다 [3]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 Ag, Cu

등의 금속 물질을 삽입하여 TCO/metal/TCO 구조를 만드는 것이 수행되어 왔다 [4]. 대표적인 예로 3.4 eV 이상의 밴드 갭을 갖는 n-형(n-type) 반도체로 낮은 비저항과 가시광 영역에서 높은 투과율로 인해 현재 TCO 중에서 가장 널리 사용되고 있는 인듐 주석 산화물(indium tin oxide: ITO)에 비저항이 가장 낮은 Ag를 사용한 ITO/Ag/ITO 구조의 다층 박막이 대표적이다 [5-7]. ITO/Ag/ITO 다층 박막은 플렉시블 투명 전극으로 사용하기 위해 박막 성장에 대한 많은 연구가 진행되고 우수한 광학적 및 전기적 특성 보고가 이루어지고 있다. 그러나 우수한 전기적 및 광학적 특성을 확보하기 위한 투명 전극 스퍼터링 공정 기술 확립 및 특히 태양전지의 전극으로서 연구가 부족하다.

본 연구에서는 DC/RF 스퍼터링 방식을 사용하여 ITO/Ag/ITO 다층 박막을 제작하였다. Ag 두께 변화에 따른 전기적·광학적 특성을 측정하였고 Hall 측정을 통해 다층 박막의 전하 이동도와 전자의 농도를 조사하였다. Ag가 삽입된 다층 박막에서 산화물 전극의

a. Corresponding author; kang@cju.ac.kr

b. Corresponding author; jeha@cju.ac.kr

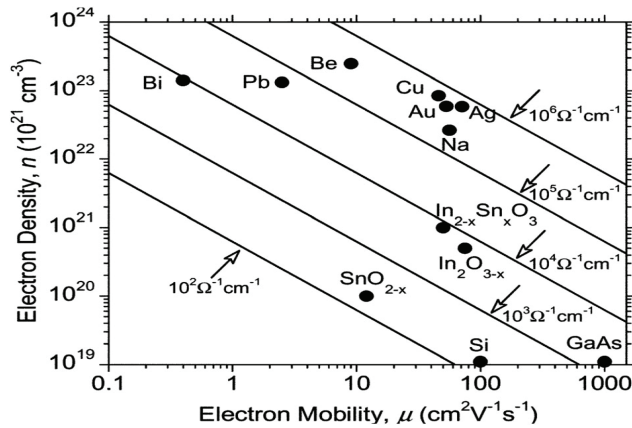


Fig. 1. Boltzmann relation of electron density, mobility and hence, conductivity [8].

단점인 금속 전극에 비해 낮은 전자 농도와 이동도의 변화를 조사함으로써, 이 다층 박막 투명 전극의 광학적 및 전기적 특성 향상에 관하여 연구하였다.

2. 실험 방법

이 실험에서 25×25 mm² 소다라임글라스(soda lime galss: SLG) 기판 위에 RF-스퍼터링법으로 In₂O₃와 SnO₂가 98 : 2의 중량비(wt%)를 갖는 순도 99.57%의 타겟(iTASCO)을 사용하여 ITO 박막을 제작하였다. Ag 박막은 DC-스퍼터링법을 사용했고 직경 4인치의 순도 99.999%의 Ag 타겟(iTASCO)을 사용하였다.

RF 및 DC 스퍼터링 power는 100 W를 사용하였다. 스퍼터 기본 압력은 $\leq 1.2 \times 10^{-6}$ Torr였다. 플라즈마 활성화 가스로는 Ar (99.999%)를 사용하였으며, 유입량을 30 sccm으로 조절하여 공정압력 8 mTorr에서 진행하였다. SLG 기판은 초음파세척기와 용액을 사용하여 순차적으로 아세톤, 에탄올, 이소프로필알콜 순으로 각각 10분간 세척하였다. 표 1은 ITO와 Ag 박막의 스퍼터 공정 조건을 나타내었다.

TCO층 사이에 금속을 삽입하여 높은 광학적 투과율을 얻기 위해서는 삽입된 금속을 수 nm에서 수십 nm로 아주 얇게 조절하는 것이 필요하다. 이 실험에서 Ag 박막 두께를 수 nm로 얇게 조절하기 위해 일정한 스퍼터 전력 밀도로 생성된 플라즈마에 노출시켜 증착 시간을 제어하였다. Ag 플라즈마 위에 SLG기판을 일정한 속도로 진행시켰고, 횟수를 1회, 2회, 3회로 다르게 하여 박막의 두께를 각각 4.5 nm, 9 nm, 13.5

Table 1. Deposition parameters of RF and DC sputtering.

Target	ITO	Ag
Power (W)	RF 100	DC 100
Power density (W/cm ²)	1.23	
Substrate temp.	Room temp.	
Target to subs. distance (mm)	70	
Ar gas flow rate (sccm)	30	
Base pressure (Torr)	$\leq 1.2 \times 10^{-6}$	
Working pressure (Torr)	8×10^{-3}	

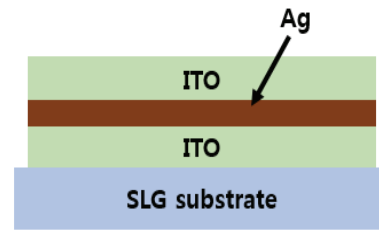


Fig. 2. Schematic of ITO/Ag/ITO multilayer structure.

nm로 조절하였다.

실험에서 제작한 ITO/Ag/ITO 다층 박막의 구조는 그림 2와 같다. 상층과 하층의 ITO 박막의 두께는 30 nm 또는 50 nm로 하였으며, Ag은 4.5 nm, 9 nm, 13.5 nm의 두께로 각각 증착하였다.

ITO/Ag/ITO 다층 박막의 광학적 특성은 UV-Visible spectroscopy (HITACHI, UH4150)를 이용하여 파장 대별 투과율을 측정하였고, 전기적 특성은 4-point probe (DASOLENG, AREMS-300c)를 이용하여 면저항을 측정하였다. ITO/Ag/ITO 다층 박막 시료의 Ag 두께 변화에 따른 전자 농도와 전하 이동도의 변화는 자체 제작한 Hall 측정 시스템을 사용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 Ag/SLG 박막의 두께가 4.5 nm, 9 nm, 13.5 nm인 단층 박막의 광 투과율을 300 nm에서 1,300 nm의 파장 범위에서 측정한 결과이다. 광 투과율은 Ag 단층 박막의 두께가 가장 얇은 4.5 nm의 경우에 전파장 영역에서 70% 이상의 가장 높은 투과율을 나타내며 Ag 박막의 두께가 증가할수록 장파장 영역에

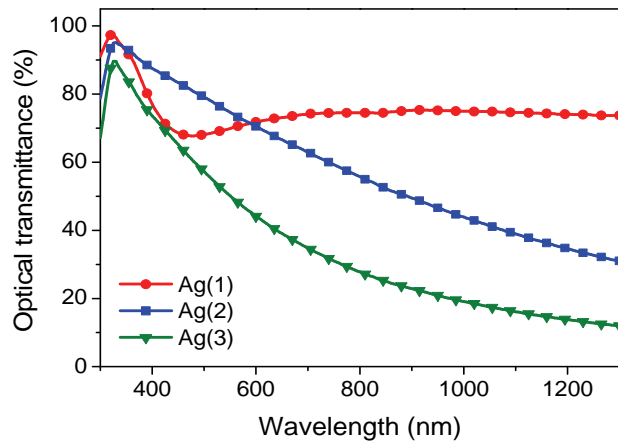


Fig. 3. Optical transmittance spectra of Ag thin films with thickness; Ag(1)=4.5 nm, Ag(2)=9.0 nm, Ag(3)=13.5 nm.

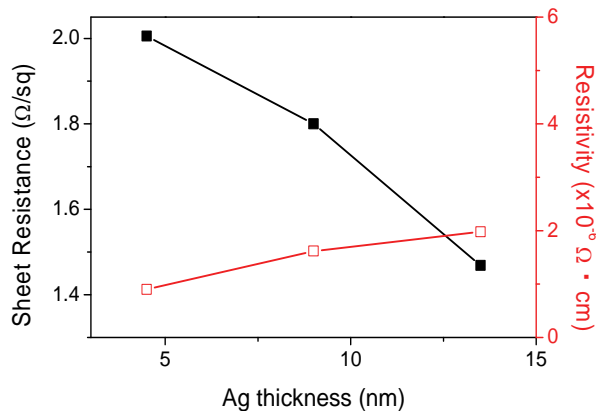


Fig. 4. Sheet resistance, R_{\square} and resistivity, ρ of the Ag thin films with thickness.

서의 투과율은 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다.

그림 4는 Ag 두께에 따른 면저항, R_{\square} 과 비저항, ρ 의 측정 결과이다. R_{\square} 의 경우에는 박막의 두께가 가장 두꺼울 때 1.46 Ω/sq 로 가장 낮게 측정되었으며, 박막의 두께가 두꺼워짐에 따라 R_{\square} 또한 감소하는 경향을 보였다. ρ 은 9 nm의 Ag 두께에서 $1.62 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 Ag의 이론적 ρ 인 $1.58 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 와 비슷한 값을 나타냈다.

ITO와 Ag 단층 박막의 투과율을 토대로 광학적 및 전기적 특성을 동시에 향상시키기 위한 ITO/Ag/ITO 다층 박막의 실험을 진행하였다. 그림 5는 ITO 두께를 $t=30 \text{ nm}$, 50 nm 로 각각 고정시키고 Ag의 두께를

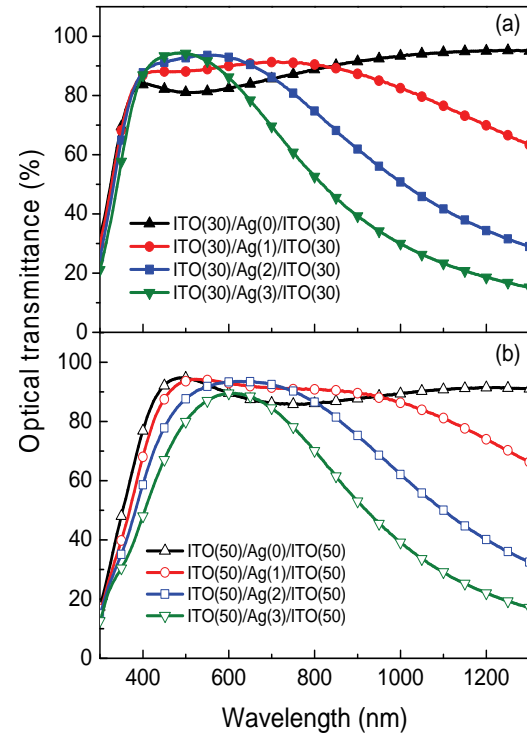


Fig. 5. Comparison of transmittance spectra of ITO(t)/Ag(n)/ITO(t) thin films on SLG deposited; Ag(0)=0 nm, Ag(1)=4.5 nm, Ag(2)=9.0 nm, Ag(3)=13.5 nm. (a) $t=30 \text{ nm}$ and (b) $t=50 \text{ nm}$.

Ag(0) = 0 nm, Ag(1) = 4.5 nm, Ag(2) = 9 nm, Ag(3) = 13.5 nm로 변화시킨 ITO/Ag/ITO 구조의 다층 박막의 광 투과율을 측정된 결과이다. 300~800 nm의 가시광 영역에서는 평균 광 투과율이 ITO의 두께가 $t=30 \text{ nm}$ 인 (a)에서 Ag(0)일 때 79.8%의 광 투과율이 Ag(1)에서 84.3%로 약 5% 증가하였다. 이는 ITO 중간에 삽입된 Ag와 상, 하부의 ITO 사이에서 anti-reflection 효과가 발생하여 광 투과율이 증가한 것으로 보인다 [9]. 한편 ITO의 두께가 $t=50 \text{ nm}$ 인 (b)에서는 Ag(0)일 때 80.41%의 평균 광 투과율이 Ag(1)에서 80.3%로 근사한 값을 보였다.

파장이 800 nm 이상의 영역에서는 ITO/Ag/ITO 다층 박막의 광 투과율은 ITO 단층 박막에 비해 급격하게 감소하였다. 그림 5에서 Ag(0)인 ITO 단층 박막의 광 투과율은 800 nm 이상의 장파장 영역에서 감소하지 않았지만 Ag 단층 박막의 광 투과율은 장파장 영역에서 대폭 감소하였다. 그림 3의 측정 결과에서 볼 때 Ag가 ITO/Ag/ITO 다층 박막의 광 투과율이 800 nm

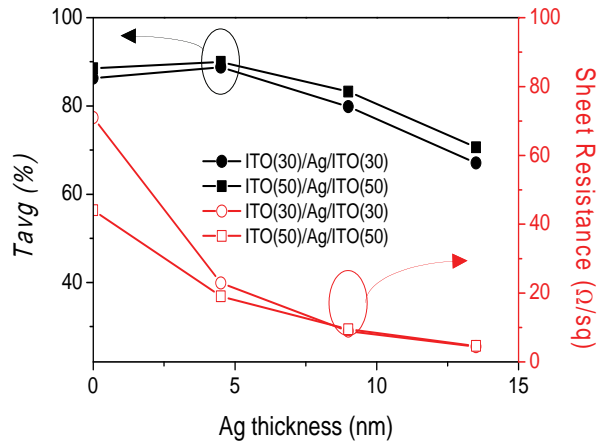


Fig. 6. Average optical transmittance, T_{avg} (400~1,000 nm) and sheet resistance, R_{sq} of ITO/Ag/ITO multilayer thin films with Ag thickness.

이상의 파장에서 감소하는 것에 영향을 주는 것으로 나타났다.

그림 6은 Ag의 두께 변화에 따른 ITO/Ag/ITO 다층박막의 R_{sq} 과 400~1,000 nm 파장에서 평균 광 투과율, T_{avg} 을 나타낸 결과이다. Ag의 두께가 가장 두꺼운 13.5 nm의 R_{sq} 은 4.43 Ω/sq 과 4.63 Ω/sq 으로 가장 낮지만 80% 이하의 T_{avg} 을 보였으며 T_{avg} 가 88.7%와 89.9%로 가장 높은 4.5 nm의 Ag 두께를 삽입한 ITO/Ag/ITO 다층 박막은 22.94 Ω/sq , 19.06 Ω/sq 으로 약 5배로 증가한 높은 R_{sq} 을 보였다. 반면 Ag 박막을 9 nm로 조절하였을 때는 79.8%, 83.2%의 T_{avg} 과 8.93 Ω/sq , 9.45 Ω/sq 의 낮은 R_{sq} 값을 보여 다층 박막 대비 높은 투과율, 우수한 전기적 특성을 목적으로 하는 ITO/Ag/ITO 다층 박막에 가장 부합한 결과인 것으로 나타났다.

그림 7은 ITO/Ag/ITO 다층 투명 전극에서 측정된 전하 이동도를 나타내었다. 전하 이동도는 ITO 단층 박막에서 40.6 $cm^2/V \cdot s$, 34.4 $cm^2/V \cdot s$ 로 가장 높게 측정되었고, Ag를 ITO 박막에 삽입함에 따라 급격하게 감소하는 경향을 보였으며, Ag의 두께가 9 nm일 때 가장 작은 16.8 $cm^2/V \cdot s$ 의 이동도 값을 보였다. 이와 같은 원인은 ITO 사이에 Ag의 존재로 자유전자의 산란이 증가하여 전하 이동도가 감소한 것으로 보인다 [10].

그림 8은 ITO/Ag/ITO 다층 투명 전극에 대한 전자 농도의 측정 결과를 보이고 있다. 일반적으로 ITO 박막에서 캐리어 농도는 증착 시 유입되는 산소량 또는

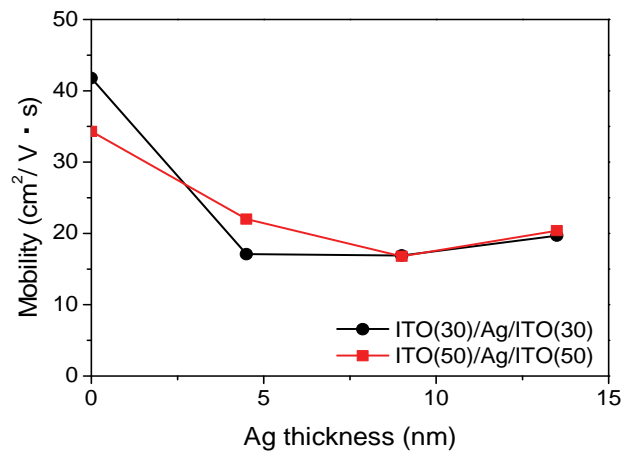


Fig. 7. Carrier mobility of ITO/Ag/ITO multilayer thin films with Ag thickness.

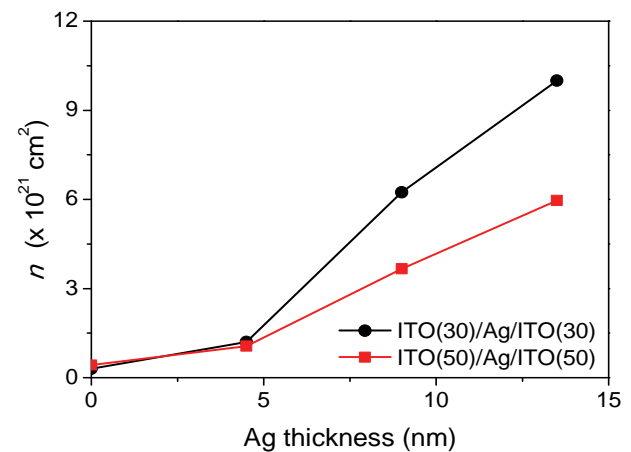


Fig. 8. Electron density(n) of ITO/Ag/ITO multilayer thin films with Ag thickness.

In^{3+} 에 치환된 Sn^{4+} 의 농도에 의해 결정된다 [11]. 그러나 이번 연구에서 모든 ITO 박막은 증착 시 산소를 유입하지 않았고 모두 같은 타겟을 사용하였다. 따라서 증가하는 캐리어 농도는 interlayer로 삽입한 Ag 농도에만 의존하는 것을 알 수 있다. ITO 단층 박막에서 $3.0 \times 10^{20} cm^{-3}$, $4.25 \times 10^{20} cm^{-3}$ 인 전자 농도가 Ag의 두께가 증가함에 따라 캐리어의 농도 또한 증가하여 13.5 nm 두께의 Ag를 삽입한 다층 박막에서는 $10.0 \times 10^{21} cm^{-3}$, $5.96 \times 10^{21} cm^{-3}$ 의 캐리어 농도를 나타내었다. 즉 ITO/Ag/ITO 다층 박막에서 Ag 삽입 후 급격히 증가하는 전하 농도가 낮은 면저항을 구현하는 데 영향을 미친 것으로 보인다.

4. 결론

이 논문에서 DC/RF 스퍼터링 방법을 이용하여 ITO/Ag/ITO 다층 박막을 제조했으며, 이 다층 투명 전극의 전기적 및 광학적 특성을 분석하였다. ITO(t)/Ag(n)/ITO(t) 다층 투명 전극은 Ag의 두께가 5~10 nm 범위에서 약 80%의 T_{avg} (400~1,000 nm), $R_{\square} = 18 \Omega/\text{sq}$ 로서 가장 적절한 광학적 전기적 특성을 보였다. 광 투과율은 ITO (t = 50 nm)가 우수했지만 면저항은 ITO (t = 30 nm)가 좋았다. 전자 농도는 $(2-7) \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 으로 ITO (t = 50 nm)이 우수한 특성을 보였다.

감사의 글

이 논문은 2107년도 청주대학교 연구 장학 지원에 의한 것임.

REFERENCES

- [1] C. H. Yang, S. C. Lee, T. C. Lin, and S. C. Chen, *Thin Solid Films*, **516**, 1984 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.093>]
- [2] E. Bertran, C. Corbella, M. Vives, A. Pinyol, C. Person, and I. Porqueras, *Solid State Ionics*, **165**, 139 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2003.08.055>]
- [3] H. K. Kim, *Kor. J. Chem. Eng. NICE*, **28**, 4 (2010).
- [4] C. Guillén and J. Herrero, *Thin Solid Films*, **520**, 1 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.06.091>]
- [5] Y. S. Park, H. K. Park, J. A. Jeong, H. K. Kim, K. H. Choi, S. I. Na, and D. Y. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, H588 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3131362>]
- [6] S. Elmas, Ş. Korkmaz, and S. Pat, *Appl. Surf. Sci.*, **276**, 641 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.146>]
- [7] H. C. Chae, C. H. Baeg, and J. W. Hong, *Korean J. Met. Mater.*, **49**, 192 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.3365/kjmm.2011.49.2.192>]
- [8] P. P. Edwards, A. Porch, M. O. Jones, D. V. Morgan, and R. M. Perks, *Dalton Trans.*, **19**, 2995 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1039/B408864F>]
- [9] J.C.C. Fan, F. J. Bachner, G. H. Foley, and P. M. Zavracky, *Appl. Phys. Lett.*, **25**, 693 (1974). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1655364>]
- [10] Y. L. Choi and S. H. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **16**, 490 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.3740/MRSK.2006.16.8.490>]
- [11] J. Y. Lee, J. W. Yang, J. H. Chae, J. H. Park, J. I. Choi, H. J. Park, and D. Kim, *Opt. Commun.*, **282**, 2362 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2008.12.044>]