



전자빔 표면조사에 따른 ZnO/Ag/ZnO 박막의 전기광학적 완성도 연구

김현진^{a,b†}, 이연학^b, 장진규^b, 최재욱^{a,b}, 최수현^a, 허성보^a, 김준호^{a†}, 김대일^{b*}

Effects of Electron Irradiation on the Optoelectrical Performance of ZnO/Ag/ZnO Films

Hyun-Jin Kim^{a,b†}, Yeon-Hak Lee^b, Jin-Kyu Jang^b, Jae-Wook Choi^{a,b},
Su-Hyeon Choe^a, Sung-Bo Heo^a, Jun-Ho Kim^{a†}, Daeil Kim^{b*}^a Dongnam Division, Korea Institute of Industrial Technology^b School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 November 2022
Revised 20 January 2023
Accepted 27 January 2023

Keywords:

ZnO
Ag
Grain size
Surface roughness

ABSTRACT

Transparent ZnO/Ag/ZnO tri-layered films were deposited on a glass substrate using radio frequency and direct current magnetron sputtering. The thicknesses of the ZnO and Ag films were maintained at 30 and 10 nm, respectively, to consider the effects of electron irradiation on the optoelectrical properties of the films. XRD spectra revealed that post-deposition electron irradiated films exhibited characteristic peaks of ZnO (002) and Ag (111), respectively. The observed grain sizes of ZnO (002) and Ag (111) increased to 7.1 and 8.4 nm, respectively, under an irradiation condition of 900 eV, and the surface roughness of the electron irradiated films at 900 eV was reduced to 1.29 nm. The as-deposited films showed a figure of merit, indicating the optoelectrical performance of the films, of $4.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$, whereas the films electron irradiated at 900 eV showed a higher figure of merit of $1.1 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$.

1. 서론

대면적 표시소자 산업의 발전과 유연 디스플레이 기기에 대한 수요 증가로 기존의 전도성 디스플레이 투명전극(transparent and conducting oxide; TCO)인 산화인듐(In_2O_3)의 품귀가 발생되었고, 알루미늄(Al)이 첨가된 산화아연(ZnO) 금속산화물(AZO)이 산화인듐의 대체제로 개발되어, 다양한 연구가 진행되고 있다^[1,2]. 그러나 AZO 박막의 고유한 특성으로 인하여 종래의 In_2O_3 보다 상대적으로 높은 전기비저항을 갖기 때문에 디스플레이 전극 특성에 알맞는 전기적, 광학적 물성을 확보하기 위하여 다양한 표면처

리법이 고안되었다. C. H. Huang^[3]는 진공 열처리를 이용한 GZO 박막의 물성 연구에서 실온에서 증착된 In_2O_3 박막의 전기적, 광학적 물성과 유사한 가시광 투과율($\leq 85\%$)과 비저항($\leq 1.0 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) 특성을 보고하였고, C. H. Shin^[4]는 AZO 박막의 전자빔 표면조사에 따른 전기적, 광학적 특성 변화에 대한 연구 결과를 보고하였다.

전자빔 표면조사법은 기존의 진공 열처리 공정 보다 상대적으로 짧은 표면처리 시간과 온도 제어 및 극 표면처리 기능을 갖기 때문에 열 충격에 약한 유연 디스플레이 투명전극 재료 개발에 유용한 표면개질 기술이다. 따라서 본 연구에서는 증간 Ag 박막 삽입형

† These authors equally contributed to this work

* Corresponding author. Tel.: +82-52-712-8066

E-mail address: dkim84@ulsan.ac.kr (Daeil Kim).

Table 1 Magnetron sputtering and electron irradiation conditions of ZnO/Ag/ZnO(ZAZ) thin films

Magnetron sputtering conditions	
Base pressure (Torr)	1.0×10^{-6}
Deposition pressure (Torr)	2.0×10^{-3}
ZnO	RF power (W/cm ²) 4.2
Ag	DC power (W/cm ²) 2.1
Ar gas flow rate (sccm)	12
Deposition rate (nm/Min)	ZnO; 6.0, Ag; 35.0
Substrate-target distance (cm)	6
ZAZ film thickness (nm)	30/10/30
Electron irradiation conditions	
Working pressure (Torr)	1.0×10^{-4}
Irradiation time (Min.)	4
Irradiation energy [eV]	300, 600, 900

SnO₂ 박막(SnO₂/Ag/SnO₂)^[5] 특성 연구에서 보고된 Ag 층간금속의 전기광학적 특성 개선효과를 ZnO/Ag/ZnO (ZAZ) 적층박막에 적용하기 위하여, 교류(RF)와 직류(DC) 마그네트론 스퍼터를 이용하여 ZnO 박막과 Ag 박막을 증착하고, 후속 진공 전자빔 표면 조사를 실시하여 박막의 면저항, 가시광 투과도, 전기광학적 완성도(figure of merit)에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 ZnO(2 inch) 타겟과 Ag(2 inch) 타겟이 장착된 RF 및 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리기판(2×2 cm², Corning 1737)에 ZnO 30/Ag 10/ZnO 30 nm 박막을 증착하고 후속 전자빔 표면조사를 실시하였다. 기판 세정은 이소프로판올과 증류수로 초음파세척하고 질소로 건조하였으며, Table 1에 스퍼터 증착 및 전자빔 표면조사 조건을 나타내었다.

선행연구에서 단차측정기(Dektak-150, Veeco)을 이용하여 확보한 증착율로 적정 두께의 ZAZ 박막을 증착하고, X선 광전자 분광 분석기(x-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 이용하여 깊이 방향 성분을 분석하였다.

증착 후, 전자빔 조사에 따른 가시광 투과도(visible transmittance) 변화는 자외선-가시광선 분광기(300-900 nm, Cary 100 Cone, Varian)로 측정하였다. 증착 이전의 유리기판 가시광 투과도는 91.0% 이었다. 증착 후 전자빔 조사 에너지(eV)에 따른 결정성(crystallization) 및 결정립 크기 변화는 X선 회절분석기(x-ray diffraction (XRD), XPERT-APD, 기초과학지원연구원(KBSI) 대구센터)로 분석하였고, 표면 root mean square (RMS) 거칠기는 원자간력현미경(XE-100, Park system)으로 측정하였다. 박막의 면저항은 four-point probe 측정기(HMS-3000, Ecopia)로 분석하였으며, 전기광학적 완성도 개선 효과는 박막의 figure of

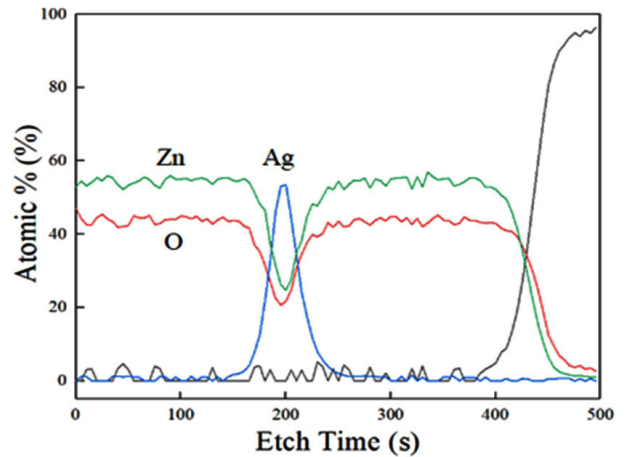


Fig. 1 XPS analysis of ZnO/Ag/ZnO thin films

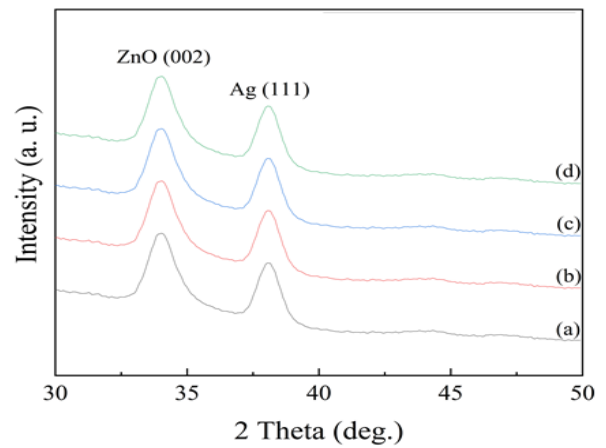


Fig. 2 XRD diffraction pattern of ZnO/Ag/ZnO thin films electron irradiated at different energies. (a) As deposition, (b) 300 eV, (c) 600 eV, (d) 900 eV

merit(FOM)^[6] 수치로 평가하였다.

3. 실험 결과

Fig. 1은 ZAZ 적층 박막의 깊이방향 성분분석 결과로서, 박막의 상부와 하부 ZnO층과 중간 Ag 박막으로 이루어진 층상 구조가 측정되었다.

Fig. 2는 증착 후 전자빔 조사 에너지에 따른 X선 회절분석 결과로서, 전자빔 에너지 증가에 따른 ZnO와 중간 Ag 금속의 결정성이 측정되었다. 선행연구에서 H. Park^[7]는 원자층 증착(atomic layer deposition; SnO₂)과 전자빔 기화증착(electron beam evaporation; Au) 공정으로 제작된 SnO₂/Au/SnO₂ 박막에서 층간 Au 박막의 상부 SnO₂ 박막 결정성 제고 효과는 미약한 것으로 보고하였으나, 본 연구에서 상온 증착된 ZnO/Ag/ZnO 박막의 회절분석에서 ZnO(002)와 Ag(111) 결정립의 회절피크가 검출되어 층간 Ag 박

Table 2 Grain size of ZnO(002) and Ag(111) on the ZAZ films electron irradiated at different electron irradiation energy

Condition	Plane	2θ (Deg.)	FWHM (Deg.)	Grain size (nm)
As deposition	ZnO (002)	34.02	1.37	6.3
300 eV		34.02	1.36	6.4
600 eV		34.16	1.30	6.7
900 eV		34.22	1.23	7.1
As deposition	Ag (111)	38.04	1.29	6.8
300 eV		38.0	1.19	7.4
600 eV		38.05	1.13	7.8
900 eV		38.06	1.05	8.4

막의 상부 ZnO 박막의 결정화에 기여함을 알 수 있었다. 또한 증착 후 전자빔 조사에너지가 증가할수록 ZnO 박막과 중간 Ag 박막의 결정립 크기가 증가하여 ZAZ 박막의 결정성(crystallization)이 제고됨을 알 수 있었다.

Table 2에 Scherrer 관계식^[8]으로 구한 ZnO(002)와 Ag(111) 결정립의 크기(D) 변화를 나타내었다

전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 표면거칠기 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 투명전극의 거친 표면은 전자이동도 감소에 따른 전기비저항의 증가와 가시광 산란에 따른 투과도 감소의 원인이 되므로 투명전극의 전기광학적 완성도 평가에 중요한 요소이다^[9]. Fig. 3(a)에서 전자빔 조사 이전(as-deposition)의 평균 표면거칠기는 1.65 nm 이었으나, 900 eV의 전자빔이 조사된 박막의 표면 거칠기가 1.29 nm로 감소함을 알 수 있었다. 이러한 전자빔 조사에 따른 표면평탄화는 S. Choe^[9]의 전자빔 조사를 통한 TiO/Ag/TiO 박막의 표면개질 연구와 유사한 결과로서 박막의 표면평탄도 개선

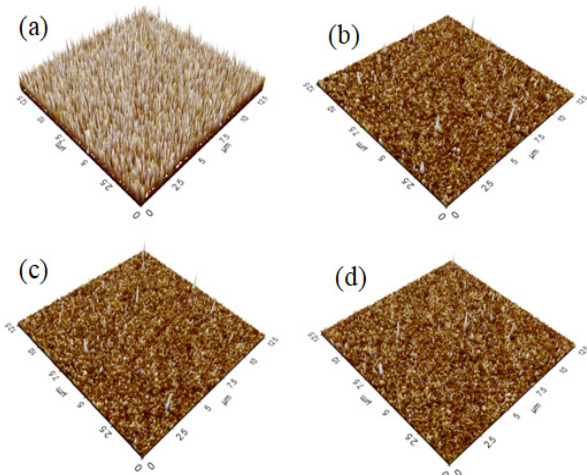


Fig. 3 Surface RMS roughness of ZnO/Ag/ZnO films electron irradiated at different energies. (a) As deposition; 1.65 nm, (b) 300 eV; 1.54 nm, (c) 600 eV; 1.43 nm, (d) 900 eV; 1.29 nm

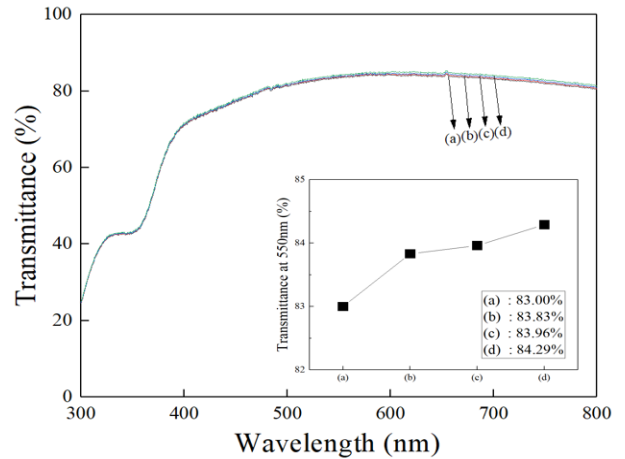


Fig. 4 Visible transmittance of ZnO/Ag/ZnO films electron irradiated at different energies. (a) As deposition, (b) 300 eV, (c) 600 eV, (d) 900 eV

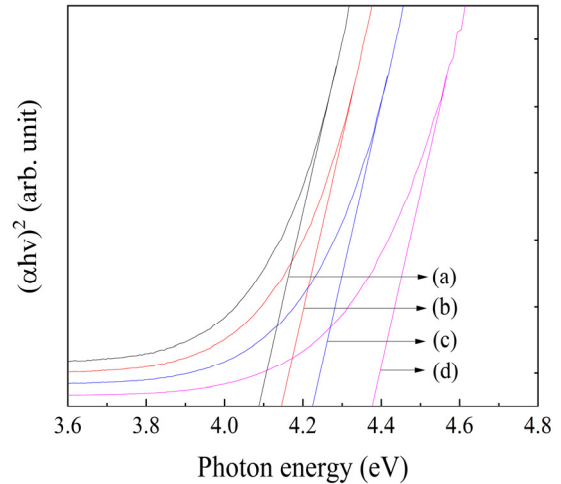


Fig. 5 Optical band gap of ZnO/Ag/ZnO films electron irradiated at different energies. (a) As deposition, (b) 300 eV, (c) 600 eV, (d) 900 eV

효과가 전자빔 표면처리의 강점이 될 수 있다.

Fig. 4는 전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 가시광 투과도 변화를 측정된 결과이다. 전자빔을 조사하지 않은 박막의 평균 가시광 투과도는 80.8%였으나 표면조사 에너지(900 eV)가 증가함에 따라 가시광 투과도는 최대 82.7%까지 비례하며 증가하였다. 투명전극 박막의 가시광 투과도는 광 산란율 과 흡수율에 반비례하기 때문에, Fig. 2와 Fig. 3과 같이 전자빔 조사에 의하여 평탄해진 표면과 결정립 크기 증가에 의하여 가시광의 산란 및 결정립 계면에서 광 흡수율이 감소하기 때문에 가시광 투과도가 증가된 것으로 사료된다.

Fig. 5에 전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 광학적 밴드갭(optical band-gap) 변화를 나타내었다. 광학적 밴드갭을 구하는데 필요한 흡수계수(α)는 다음 관계식으로 나타낼 수 있다^[2].

Table 3 Figure of merit (FOM) of the ZAZ Films electron irradiated at different electron irradiation energy

Condition	Sheet resistance (Ω/\square)	Transmittance (%)	Figure of merit (Ω^{-1})
As deposition	28.5	80.8	4.1×10^{-3}
300 eV	18.5	81.4	6.8×10^{-3}
600 eV	14.0	82.1	9.9×10^{-3}
900 eV	13.4	82.7	1.1×10^{-2}

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

관계식(1)에서 T는 가시광 투과도, d는 박막의 두께이며, 흡수계수와 광학적 밴드-갭의 관계는 관계식(2)으로 나타낼 수 있다^[10].

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

관계식(2)에서, A는 투명전극 재료와 관련된 상수이며, h는 Planck 상수, ν 는 광자의 진동수, E_g 는 광학적 밴드-갭을 나타낸다. Fig. 4와 같이, 전자빔 조사 이전의 광학적 밴드-갭 4.09 eV(a)에서 전자빔 에너지가 증가함에 따라 4.14 eV(b), 4.22 eV(c), 4.38 eV(d)로 증가함을 보였다. 이러한 광학적 밴드-갭의 확대는 Y. Song의 ZTO/Ag/ZTO 박막의 광학적 밴드-갭 연구 결과^[11]와 같이, 박막의 결정화에 따른 결정입계 감소 및 전하밀도 증가에 의한 Burstein-Moss 효과^[12]로 사료된다.

본 연구에서 측정된 박막의 면저항과 가시광 투과도를 이용하여 분석한 FOM 수치를 Table 3에 나타내었다. FOM 수치는 투명전극 박막의 전자빔 조사 효과를 비교할 수 있는 기준으로서, 관련식(3)은 다음과 같다^[5].

$$\text{Figure of merit (FOM)} = T^{10} / R_{sh} \quad (3)$$

위 식(3)에서 T는 평균 가시광 투과도이며 R_{sh} 는 면저항이다. 전자빔 조사 이전의 박막에서 측정된 FOM 수치는 $4.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 이었으나, 900 eV 전자빔이 조사된 박막의 FOM 수치는 최대 $1.1 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ 로 증가하였다. Table 2에서, 증착 후 전자빔 조사에 따른 박막의 면저항 감소는 표면평탄화와 결정립 크기 증가로 사료되며, ZAZ 박막의 전기적, 광학적 특성 최적화에는 전자빔 표면 조사가 유효함을 알 수 있었다.

4. 결론




본 연구에서는 RF 와 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리 기판에 ZnO 30 nm/Ag 10 nm/ZnO 30 nm 박막을 증착한 후, 전자빔 조사 에너지에 따른 박막의 광학적, 전기적 특성변화를 고찰하였다.

전자빔 조사 이전의 가시광 투과도와 면저항은 80.8%, 28.5 $\Omega/\text{Sq.}$ 로 측정되었으나, 900 eV 전자빔이 조사된 박막의 면저항이 13.4 $\Omega/\text{Sq.}$ 로 감소하고 가시광 투과도가 82.7%로 증가하여 박막의 FOM 수치가 최대 $1.1 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ 로 개선되었다. 본 연구에서, 증착 후 전자빔 표면조사에 의하여 박막의 결정립 크기와 표면 평탄도가 증가함으로써, 박막의 전기적, 광학적 특성이 효과적으로 개선됨을 알 수 있었다.

References

- [1] Xia, Y., Wang, P., Shi, S., Zhang, M., He, G., Lv, J., Sun, Z., 2017, Deposition and Characterization of AZO Thin Films on Flexible Glass Substrates using DC Magnetron Sputtering Technique, *Ceram. Int.*, 43:5 4536-4544, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.106>.
- [2] Bussell, B. C., Gibson, P. N., Lawton, J., Couture, P., Sharpe, M. K., England, J., Hinder, S. J., Stolojan, V., Thornley, S. A., Baker, M. A., 2022, The Effect of RF Plasma Power on Remote Plasma Sputtered AZO Thin Films, *Surf. Coat. Technol.*, 442 128402, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128402>.
- [3] Huang, C. H., Chen, D. Y., Hsu, C. Y., 2012, Influence of Deposition Parameters and Annealing Treatment on the Properties of GZO Films Grown using RF Magnetron Sputtering, *Ceram. Int.*, 38:2 1057-1063, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.031>.
- [4] Shin, C. H., Jeong, C. W., Kim, Y. S., Chae, J. H., Kim, D., 2010, A Study on the Properties of AZO Films Surface Annealed by RF Magnetron Sputtering and Electron Beam Radiation, *J. Korean Soc. Heat Treat.*, 23:4 205-209, <https://doi.org/10.12656/jksht.2010.23.4.205>.
- [5] Jang, J. K., Kim, H. J., Choi, J. W., Lee, Y. H., Kong, Y. M., Heo, S. B., Kim, Y. S., Kim, D., 2021, The Effect of Electron Beam Surface Irradiation on the Properties of SnO₂/Ag/SnO₂ Thin Films, *J. Korean Inst. Surf. Eng.*, 54:6 302-306, <https://doi.org/10.5695/JKISE.2021.54.6.302>.
- [6] Haacke, G., 1976, New Figure of Merit for Transparent Conductors, *J. Appl. Phys.*, 47:9 4086, <https://doi.org/10.1063/1.323240>.
- [7] Park, H., Choi, H., Lee, N., Jung, C., Choi, Y., Park, S., Kim, B., Yuk, H., Choi, Y., Kim, K., Jeon, H., 2020, Tuning Properties of SnO₂/Au/SnO₂ Multilayer with Variable Au Thicknesses as Transparent Conductive Oxides, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 59:10 105502, <https://doi.org/10.35848/1347-4065/abb4a8>.

- [8] Cullity, B. D., 1978, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley Pub., Boston, MA.
- [9] Choe, S. H., Heo, S. B., Jang, J. K., Kim, H. J., Choi, J. W., Kim, Y. S., Kong, Y. M., Kim, D., 2021, Effect of Electron Irradiation on the Optical and Electrical Properties of TIO/Ag/TIO Films, J. Korean Soc. Manuf. Technol. Eng., 30:5 410-414, <https://doi.org/10.7735/ksmte.2021.30.5.410>.
- [10] Bagley, B. G., 1974, The Nature of the Amorphous State in Amorphous and Liquid Semiconductor (ed. Tauc. J.), Plenum, NewYork, NY.
- [11] Song, Y. H., Eom, T. Y., Heo, S. B., Kim, D., 2017, Effect of Post-deposition Rapid Thermal Annealing on the Electrical and Optical Properties of ZTO/Ag/ZTO Tri-layer Thin Films, J. Korean. Soc. Heat Treat., 30:4 151-155, <https://doi.org/10.12656/jksht.2017.30.4.151>.
- [12] Marcus, R. B., 1990, Measurements of High Speed Signals in Solid State Devices, Academic Press, Portland, OR.

	<p>Hyun-Jin Kim Graduate Student in the School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan. His research interest is Electron Beam Irradiation and Flexible TCO Thin Films. E-mail: khj96@kitech.re.kr</p>
	<p>Yeon-Hak Lee Graduate Student in the School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan. His research interest is Electron Beam Irradiation and Flexible TCO Thin Films. E-mail: dusgkr11@ulsan.ac.kr</p>
	<p>Jin-Kyu Jang Graduate Student in the School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan. His research interest is Surface Modification and TCO Thin Films. E-mail : asf724@ulsan.ac.kr</p>

	<p>Jae-Wook Choi Graduate Student in the School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan. His research interest is Electron Beam Irradiation and Flexible TCO Thin Films. E-mail: zndgn8@kitech.re.kr</p>
	<p>Su-Hyeon Choe Researcher in the Dongnam Division, Korea Institute of Industrial Technology. His research interest is electron beam irradiation and PACVD coatings. E-mail: shchoe2023@kitech.re.kr</p>
	<p>Sung-Bo Heo Researcher in the Dongnam Division, Korea Institute of Industrial Technology. His research interest is PVD and PACVD Coatings. E-mail: hsb85@kitech.re.kr</p>
	<p>Jun-Ho Kim Researcher in the Dongnam Division, Korea Institute of Industrial Technology. His research interest is Low-temperature Carburizing and Nitriding. E-mail: jhkim81@kitech.re.kr</p>
	<p>Daeil Kim Professor in the School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan. His research interest is PVD and TCO Thin Films. E-mail: dkim84@ulsan.ac.kr</p>