Ag 중간층 두께에 따른 Ti-doped In_2O_3 /Ag/Ti-doped In_2O_3 다층 유연 투명전극의 전기적, 광학적, 기계적 특성 연구

최수현¹ · 장진규¹ · 김현진¹ · 최재욱¹ · 허성보² · 김유성³ · 공영민¹ · 김대일^{1,*}

¹울산대학교 첨단소재공학부
²한국생산기술연구원, 동남본부 에너지소재부품연구그룹
³한국생산기술연구원, 울산본부 첨단정형공정그룹

Influence of Ag interlayer Thickness on the Optical, Electrical and Mechanical Properties of Ti-doped In_2O_3 /Ag/Ti-doped In_2O_3 Multilayer Flexible Transparent Conductive Electrode

Su-Hyeon Choe¹, Jin-Kyu Jang¹, Hyun-Jin Kim¹, Jae-Wook Choi¹, Sung-Bo Heo²,
Yu-Sung Kim³, Young-Min Kong¹, and Daeil Kim^{1,*}

¹School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44776, Republic of Korea

²Korea Institute of Industrial Technology, Yangsan 50635, Republic of Korea

³Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan 44413, Republic of Korea

Abstract: Transparent and conductive Ti-doped In_2O_3 (TIO)/Ag/Ti-doped In_2O_3 (TAT) multilayer films were deposited on colorless poly imide (CPI) substrates by direct current (DC) and radio frequency (RF) magnetron sputtering at room temperature. During deposition the thickness of both the top and bottom TIO layer was fixed at 30 nm, while the thickness of the Ag interlayer was varied, to 5, 10, and 15 nm, to enhance the optical, electrical and mechanical properties of the films. In the XRD analysis the TIO films did not show any characteristic peaks in the diffraction pattern. The 10 nm thick Ag inter layer showed some characteristic peaks of Ag (111), (200), (220) and (311), respectively, and the grain size of the Ag interlayer enlarged as Ag thickness increased. To investigate the most efficient Ag interlayer thickness, a figure of merit (FOM) based on the opto-electrical performance of the transparent conducting films was compared. The films with a 10 nm thick Ag interlayer exhibited a higher FOM of $1.71 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ than the other films. When the radius of the film's curvature was reduced to 1.7 mm, the TIO single layer films showed a 13 times increase in sheet resistance, while the TAT (30/10/30 nm) films showed an insignificant change in sheet resistance. From the observed results, it was concluded that the Ag interlayer in the TAT multilayer films enhanced the opto-electrical performance of the films and also acted as a potent bridge which assured the high flexibility endurance of the films.

(Received April 1, 2021; Accepted April 29, 2021)

Keywords: TIO, Ag, X-ray diffraction, figure of merit, flexible endurance.

1. 서 론

플렉시블(Flexible) 유기 발광 다이오드를 활용한 표시소자 제품의 출시와 더불어, 유연한 폴리머기판을 활용한 투

명전극용 전도성 산화물(Transparent Conducting Oxide, TCO) 제조기술에 대한 관심이 증가하고 있다 [1,2]. 특히 기존의 TCO 재료는 산화물 세라믹스 본연의 취성으로 인하여 기계적 특성이 취약하기 때문에 저온 증착공정에서도 낮은 면저항($\leq 10 \Omega/\square$)과 높은 가시광 투과율($\geq 80\%$), 기계적 유연성을 동시에 확보할 수 있는 유연 투명전극 재료 및 증착공정 개발이 중요하게 되었다.

이에 Y. Kim[3]과 Y. Park[4]은 직류(Direct Current,

*Corresponding Author: Daeil Kim

[Tel: +82-52-712-8066, E-mail: dskim84@ulsan.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

DC)와 라디오-주파수(Radio Frequency, RF) 마그네트론 스퍼터링 기술로 우수한 전기적, 광학적 특성을 보이는 Oxide/Metal/Oxide (OMO) 투명전극 구조를 개발하였으며, C. Wu[5]는 유리전이온도($\leq 270^\circ\text{C}$)가 높은 투명 폴리이미드(Colorless Poly-Imide, CPI) 기판에 ITO/Ag/ITO 적층 박막을 증착하여 유연성이 개선된 TCO 재료를 개발하였다. 이와 더불어 최근에는 기존의 TCO재료 보다 개선된 전기광학적 특성을 확보하기 위하여 전기적 특성이 우수한 In_2O_3 에 미량의 Molybdenum(Mo)[6], Tungsten(W)[7], Zirconium(Zr)[8], Titanium(Ti) [9] 등을 첨가하는 Alloy 투명전극재료에 대한 연구가 진행되고 있다. 특히 M. V. Hestel[10]는 In_2O_3 박막에 첨가된 Ti 원자량에 비례하여 전하밀도가 증가함을 보고하였고, T. Koida[11]는 2~3 wt% Ti가 첨가된 In_2O_3 (TIO) 박막의 낮은 비저항, 우수한 투광도, 높은 내습성 특성을 발표하였다 [12-13].

따라서 본 연구에서는 DC 및 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 투명 폴리이미드 기판에 기존의 ITO 박막 보다 우수한 전하이동도를 갖는 TIO 박막[13]과 Ag 박막을 이용하여 TIO/Ag/TIO (TAT) 다층박막을 증착하고, Ag 중간층 두께에 따른 전기적, 광학적, 기계적 특성을 측정하여 TAT 다층박막의 유연 표시소자용 박막으로서 활용가능성을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 DC/RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 상온에서 $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 크기의 투명 폴리이미드(CPI, KOLON Industries) 기판에 Ag(2 Inch, Purity 99.95%) 타겟과 TIO(2 Inch, In_2O_3 97-Ti 3 wt%) 타겟을 전력밀도 2.0 W/cm²와 2.6 W/cm²로 파워를 인가하여 서로 다른 Ag 중간층 두께를 갖는 TAT 박막을 제작하였다. 자세한 증착조건은 Table 1에 나타내었다.

증착 후, 박막의 적층형태를 측정하기 위하여 X선 광전자 분광분석기(X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Thermo Fisher Scientific, K-Alpha, 한국기초과학지원연구원(KBSI) 부산센터, $400 \times 400 \mu\text{m}^2$)로 깊이방향 성분분석을 실시하였고, Ag 중간층 두께에 따른 결정성은 X선 회절분석 장치(X-ray Diffraction, Cu-K α Radiation, $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, XPert-APD, Philips, KBSI 대구센터)를 이용하여 분석하였다. 박막의 표면형상 및 표면 Root Mean Square (RMS) 거칠기는 원자간력현미경(Atomical Force Microscope, XE-100, Park Systems)을 이용하여 비접촉모드로 $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ 영역을 주사하였다. 박막의 전기적 특성은

Table 1. Experimental condition of TIO single layer and TAT multilayer deposition.

Parameters		Condition
Base pressure (Torr)		3.0×10^{-6}
Deposition pressure (Torr)		1.0×10^{-3}
TIO	RF Power (W/cm ²)	2.6
Ag	DC Power (W/cm ²)	2.0
Ar gas flow rate (sccm)		10
Deposition rate (nm/min)		TIO : 11, Ag : 25
Substrate target distance (cm)		6
Pre-sputtering time (min)		TIO : 10, Ag : 1
TIO single layer		60
TIO/Ag/TIO multilayer		30/5/30, 30/10/30, 30/15/30
Film thickness (nm)		

Van der Pauw 원리를 적용한 홀-효과 측정기(HMS-3000, Ecopia)로 분석하였고, 투광도는 자외선-가시광 분광계(UV-Vis. Spectrometer, AvaSpec-2018L, AVANTES, Wavelength 200-1100 nm)를 사용하여 측정하였다. TAT 박막의 유연성 측정은 플렉시블 내구시험기(Flexible Endurance Tester, DLDMLH-FS, YUASA)를 사용하였고, $20 \times 90 \text{ mm}^2$ 의 시편을 U자 형태로 굽힘실험을 진행하였다. 곡률반경(Radius of Curvature, R)을 5 mm에서 1.7 mm까지 간격을 줄여가며 저항변화를 분석하였으며, 굽힘시험 후 저항의 증가 원인을 알아보기 위해 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-6500F, JEOL)을 이용하여 박막의 표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 TAT 박막의 깊이방향 XPS 분석결과를 나타내었다. TIO 박막사이에 Ag 중간층이 삽입되어 있는 것을 확인하였고, 고분자 기판을 사용하였기 때문에 에칭시간이 길어질수록 기판을 구성하고 있는 탄소 성분이 검출되는 것을 확인하였다. TIO 단층박막과 Ag 중간층 두께에 따른 TAT 적층박막의 X선 회절분석 결과를 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. XRD 측정 결과, 기판 필름의 비결정성 회절패턴이 회절각 $20 \sim 30^\circ$ 구간에서 검출되었고[14], 상부와 하부 TIO층은 Ag 중간층 두께와 무관하게 비정질 구조임을 알 수 있었다. 이는 기판가열 없이 상온에서 증착이 진행되어 박막의 결정화가 이루어지지 않은 것으로 사료된다. 반면에, Ag 중간층은 두께 10 nm 증착 후, Ag (111) (200), (220), (311) 회절피크가 나타나 Ag 박막의 다결정화(Poly-crystallization)를 확인하였으며 Table 2에 Scherrer

Fig. 1. The XPS depth profile of TAT(30/15/30 nm) multilayer films.

Fig. 2. XRD diffraction pattern of TIO single layer and TAT multilayer films. (a) TIO(60 nm), (b) TAT(30/5/30 nm), (c) TAT(30/10/30 nm), (d) TAT(30/15/30 nm).

관계식[15]으로 계산된 Ag(111) 결정립 크기를 나타내었다. 다층 TAT(30/15/30 nm) 박막이 가장 좁은 반가폭(Full width at half maximum, FWHM)을 보였으며, 결정립 크기는 6.23 nm임을 알 수 있었다.

Fig. 3에 TIO 단층박막과 TAT 다층박막의 표면거칠기를 나타내었다. TIO 박막의 표면거칠기는 1.40 nm로 확인되었으며, TAT 박막의 표면거칠기는 Ag 중간층 두께에 비례하여 1.93, 2.02, 2.52 nm로 증가하는 것을 확인하였다. 이는 XRD 측정 결과와 같이 Ag 박막의 결정화로 인하여 표면거칠기가 증가된 것을 알 수 있었다[16].

Table 2. Grain size of Ag(111) on the TIO single layer and TAT multilayer films.

Structure (nm)	2 Theta (Degree)	FWHM (Degree)	Grain size (nm)
TIO (60)	-	-	-
TAT (30/5/30)	-	-	-
TAT (30/10/30)	38.29	1.69	5.20
TAT (30/15/30)	38.25	1.35	6.23

Fig. 3. Surface AFM images and RMS roughness of TIO and TAT films. (a) TIO(60 nm): 1.40 nm, (b) TAT(30/5/30 nm): 1.93 nm, (c) TAT(30/10/30 nm): 2.02 nm, (d) TAT(30/15/30 nm): 2.52 nm.

Fig. 4. The carrier density, mobility, and resistivity of TIO and TAT films. (a) TIO(60 nm), (b) TAT(30/5/30 nm), (c) TAT(30/10/30 nm), (d) TAT(30/15/30 nm). The inset shows the Hall-measurement geometry.

Fig. 4와 Table 3에 TIO 단층박막과 TAT 다층박막의 전기적 특성변화를 나타내었다. 초기 Ag 중간층이 증착될 때, 섬(Island) 형태 구조로 형성되어 전자의 이동을 방해하는 장애물로 작용해 전기적 특성이 낮지만, Ag 층의 두

Table 3. Electrical properties of the TIO and TAT thin films.

Thickness (nm)	Carrier density (cm ⁻³)	Mobility (cm ² /Vs)	Resistivity (Ωcm)
TIO (60)	2.22×10^{20}	9.65	2.92×10^{-3}
TAT (30/5/30)	9.66×10^{21}	8.81	7.34×10^{-5}
TAT (30/10/30)	1.19×10^{22}	9.69	5.42×10^{-5}
TAT (30/15/30)	1.88×10^{22}	10.68	3.12×10^{-5}

Fig. 5. The visible transmittance of TIO and TAT films.

께가 증가함에 따라 연속적인 성막화가 진행되어 전기적 특성이 향상된다 [17]. Ag 중간층의 두께와 비례하여 전하 밀도 및 이동도가 증가하여 TAT(30/15/30 nm) 다층박막에서 가장 낮은 $3.12 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 의 비저항이 측정되었다.

Fig. 5에 TIO 단층박막과 TAT 다층박막의 가시광 투과도를 나타내었다. TIO 단층박막에서는 92.78%의 높은 평균 가시광 투과율을 나타냈고, TAT 다층박막의 Ag 중간층 두께가 5, 10, 15 nm 일 때 가시광 평균 투과율은 80.41, 81.69, 74.05%를 나타내어 증착 후 투과율의 변화를 확인할 수 있었다. 특히 Ag 중간층 5 nm 증착 후, 가시광 투과도의 급격한 감소는 층간 경계 또는 섬상구조로 증착된 Ag 박막의 빛의 반사 및 산란에 의한 것으로 사료된다 [18]. 이후 Ag 중간층 10 nm가 삽입된 TAT 박막의 평균 가시광투과율이 81.69%로 증가된 것을 확인할 수 있다. 선행연구에서 Y. Kim은 OMO 다층박막 구조에 삽입된 층간 금속박막이 성막을 이루는 특정 두께에서 입사광에 대해 반사거울효과(Anti-reflection effect)를 나타내 투과도가 증가된다고 보고하였다 [4]. 본 연구에서도 두께 10 nm의 Ag 중간층부터 성막을 형성하였고, 반사거울효과가 발생되어 가시광 평균 투과율이 증가된 것으로 사료된다. 이후 Ag 박막의 두께가 15 nm로 증가함에 따라 TAT 박막

Table 4. Figure of merit (FOM) of the TIO single layer and TAT multilayer films.

Thickness (nm)	Sheet resistance (Ω/□)	Optical transmittance (%)	Figure of merit (Ω ⁻¹)
TIO (60)	486.67	92.78	9.71×10^{-4}
TAT (30/5/30)	11.29	80.41	1.00×10^{-2}
TAT (30/10/30)	7.74	81.69	1.71×10^{-2}
TAT (30/15/30)	4.16	74.05	1.19×10^{-2}

Fig. 6. Photograph of the flexible endurance tester and schematic diagrams of the bending test of TAT(30/10/30 nm) films.

의 가시광 투과도는 74.05%로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 금속의 고유한 특성인 빛의 반사와 흡수로 투과율이 떨어지고 또한 Fig. 3의 분석 결과와 같이, Ag 박막의 두께가 두꺼워질수록 거칠기가 상승하여 표면에서 입사광의 산란과 반사가 증가되어 투과도가 감소한 것을 알 수 있었다.

TAT 박막구조에서 효율적인 Ag 중간층 두께를 제시하기 위하여, G. Haacke에 의해 정의된 FOM 관계식으로 전기광학적 완성도(Figure of merit, FOM)를 비교하였다. 아래 관계식에서 R_s 는 박막의 면저항, T 는 평균 가시광투과도(T)를 의미한다 [19].

$$\text{FOM} = T^{10}/R_s \quad (1)$$

Table 4에서, TAT(30/10/30 nm) 박막의 전기광학적 완성도(FOM)가 $1.71 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ 으로 우수하여 Ag 중간층의 두께가 10 nm일 때 효과적인 다층구조임을 알 수 있었다. 본 연구에서 전기광학적 완성도가 가장 우수한 TAT(30/10/30 nm) 다층박막과 TIO(60 nm) 단층박막의 유연성을 측정하기 위하여 곡률반경을 5 부터 1.7 mm까지 줄여가며, Inner Type으로 굽힘실험을 실시하였고, 실험 개략도를

Fig. 7. Resistance change as a function of bending radius of TIO and TAT films.

Fig. 8. Surface images observed after bending test of TIO and TAT films.

Fig. 6에 나타내었다. 초기 저항(R_0)과 실험 후 저항(R_1)은 $\Delta R = R_1 - R_0$ 로 계산하여 곡률반경에 대한 저항변화율로 Fig. 7에 나타내었다. 굽힘실험 결과, 곡률반경 5에서 2 mm까지 TIO 단층박막과 TAT(30/10/30 nm) 다층박막 모두 저항변화가 확인되지 않았지만, 1.9 mm부터 TIO 단층박막의 저항변화가 확인되었다. TIO 단층박막은 곡률반경이 1.7 mm까지 줄어들 때 초기저항보다 최대 13배 증가하였고, 반면 TAT 다층박막의 경우 저항변화는 최대 1.1배로 우수한 특성을 나타냈다. 저항의 증가 원인을 알아보기 위해 Fig. 8에 곡률반경 1.7 mm로 굽힘실험 전, 후 TIO 단층박막과 TAT 다층박막의 표면이미지를 나타내었

다. TIO 단층박막(Fig. 8(a))에서 굽힘실험 후 표면균열이 관찰되어 저항변화의 원인을 찾을 수 있었다. 반면 TAT 다층박막(Fig. 8(b))은 실험 전, 후 표면에 변화가 없음을 확인하여 Ag 중간층이 적층 TCO 전극의 가교(Bridge) 역할을 수행함으로써 유연성이 우수한 OMO 구조가 완성됨을 알 수 있었다 [20].

4. 결 론

본 연구에서 DC 및 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 투명 폴리이미드 기판에 TIO 단층박막과 TIO/Ag/TIO(TAT) 다층박막을 증착하고, Ag 중간층 두께변화에 따른 전기광학적 완성도를 측정하여 이상적인 Ag 중간층 두께를 고찰하였다.

TAT 박막 증착과정에서, Ag 중간층 두께가 5, 10, 15 nm로 증가함에 따라 Ag (200), (220), (311) 회절패턴이 검출되어 박막구조의 다결정성을 알 수 있었고, 결정성 증가와 비례하여 표면 RMS 거칠기 또한 최대 2.52 nm로 증가하였다.

TAT 박막의 전기광학적 완성도(FOM)를 비교한 결과, TAT(30/10/30 nm) 적층구조의 박막이 면저항 $7.74 \Omega/\square$, 가시광 투과도 81.69%로 상대적으로 우수한 $1.71 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ 의 전기광학적 완성도를 나타내어 새로운 투명전극재료로서의 활용가능성을 확인하였고, Ag 중간층을 삽입에 따른 TAT 박막의 유연성 제고 효과 또한 확인할 수 있었다.

Acknowledgement

This work was supported by the 2021 Research Fund of University of Ulsan.

REFERENCES

1. D. K. Kim, T. H. Lee, and D. H. Choi, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 795 (2019).
2. T. H. Kim, S. H. Park, D. H. Kim, Y. C. Nah, and H. K. Kim, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **160**, 203 (2017).
3. C. C. Wu, *RSC Advances* **8**, 11862 (2018).
4. Y. S. Kim, J. Y. Choi, Y. J. Park, S. H. Choe, Y. M. Gong, and D. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 324 (2019).
5. Y. J. Park, S. H. Choe, Y. S. Kim, B. C. Cha, Y. M. Gong, and D. Kim, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* **50**, 104 (2020).
6. S. Y. Sun and J. L. Huang, *Mater. Research Soc.* **20**, 247 (2005).

7. D. R. Acosta and A. I. Martínez, *Thin Solid Films* **515**, 8432 (2007).
8. T. Koida and M. Kondo, *J. Appl. Phys.* **101**, 063705 (2007).
9. S. H. Choe and D. Kim, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* **52**, 306 (2019).
10. M. F. A. M. van Hest, M. S. Dabney, J. D. Perkins, and D. S. Ginley, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 032111 (2005).
11. T. Koida and M. Kondo, *J. Appl. Phys.* **101**, 063713 (2007).
12. D. J. Kim, B. S. Kim, and H. K. Kim, *Thin Solid Films* **547**, 225 (2013).
13. W. Poonthong, N. Mungkung, P. Chansri, S. Arunrungrusmi, and T. Yuji, *Int. J. Photoenergy*, 8823439 (2020).
14. I. H. Choi and J. H. Chang, *Polymer* **34**, 391 (2010).
15. B. D. Cullity, *Elements of X-ray diffraction*, p.101-102, Addison-Wesley, Boston (1978).
16. L. J. Meng and M. P. dos Santos, *Thin Solid Films* **322**, 56 (1998).
17. T. K. Gong, H. J. Moon, and D. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.* **17**, 121 (2016).
18. Y. J. Zhang, H. B. Kim, and S. Y. Lee, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.* **26**, 510 (2013).
19. G. Haacke, *J. Appl. Phys.* **47**, 4086 (1976).
20. S. B. Koo, C. M. Lee, S. J. Kwon, J. M. Jeon, J. Y. Hur, and H. K. Lee, *Met. Mater. Int.* **25**, 117 (2019).