

Figure of merit and bending characteristics of Mn-SnO₂/Ag/Mn-SnO₂ tri-layer film

Youngsoo Cho and Guneik Jang[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea

(Received July 26, 2021)

(Revised July 26, 2021)

(Accepted August 6, 2021)

Abstract Typical Mn-SnO₂/Ag/Mn-SnO₂ tri-layer films were prepared on a PET substrate by RF/DC magnetron sputtering method at room temperature. Based on EMP simulation, the thicknesses of the top and bottom Mn-doped SnO₂ layers were kept at 40 nm and the Ag layer was maintained at 13 nm for continuous electrical conduction. The experimentally measured optical transmittances at 550 nm wavelength were ranged from 82.9 to 88.1 % and sheet resistances were varied from 5.9 to 6.9 Ω/□. The highest value of figure of merit, ϕ_{TC} was $48.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$. Based on bending test under 4 and 5 mm of inner and outer curvature radius condition, tri-layer film resistance varies only by approximately 1.5 % after 10,000 bending cycles, showing excellent mechanical flexibility.

Key words OMO, Transmittance, Sheet resistance, Figure of merit, Bending test

Mn-SnO₂/Ag/Mn-SnO₂ 3중 다층막의 성능지수와 밴딩 특성

조영수, 장건익[†]

충북대학교 신소재공학과, 청주, 28644

(2021년 7월 26일 접수)

(2021년 7월 26일 심사완료)

(2021년 8월 6일 게재확정)

요약 상온에서 PET 기판 위에 Mn-SnO₂/Ag/Mn-SnO₂ 3중 다층막을 RF/DC 마그네트론 스퍼터링 방식으로 제조하였다. EMP 시뮬레이션 결과에 따라 Mn-SnO₂의 막 두께는 40 nm, Ag 막 두께는 13 nm로 고정하였다. 550 nm 파장대역에서 측정된 3중막의 투과율은 82.9에서 88.1 % 범위였으며 면저항은 5.9에서 6.9 Ω/□로 변화하였다. 가장 높은 성능지수(ϕ_{TC})는 $48.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 로 나타났다. 곡률반경 4, 5 mm 조건에서 inner 밴딩과 out 밴딩의 굽힘시험을 10,000회 실시한 결과 Mn-SnO₂/Ag/Mn-SnO₂ 3중막의 저항변화율은 약 1.5 %로 탁월한 기계적 유연성을 보였다.

1. 서론

투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide: TCO)은 유기 발광 다이오드, 태양전지, 터치패널 등을 포함한 광전자 산업에서 광범위하게 사용되고 있다[1-3]. 가장 대표적인 TCO 재료는 인듐 주석 산화물(ITO)로 550 nm의 가시광선 대역에서 85 % 이상의 높은 투과율과 약 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 가량의 낮은 비저항을 동시에 갖는 우수한 소재이다[4]. 하지만 높은 투과율과 전기전도도를 갖는 ITO는 300°C 이상의 고온 공정으로 PET와 같은 유연기

판 적용이 쉽지 않고 산화물의 결정화에 따른 취성으로 인해 기계적 밴딩 특성이 크게 떨어져 유연소자 적용에 어려움을 겪고 있다[5-7]. 최근에는 이러한 어려움을 극복하기 위해서 저온에서도 공정이 가능하고 하부 양면의 TCO 사이에 매우 얇은 금속층을 중앙에 배치하는 Oxide/Metal/Oxide(OMO) 다층막 구조 연구가 활발히 진행되고 있다[8-12]. OMO 물질로는 Ga, Mn, Al, Zn, F 등을 도핑하여 특성을 향상시킨 GZO/Ag/GZO, MTO/Ag/MTO, AZO/Ag/AZO, ZTO/Ag/ZTO, FTO/Ag/FTO 등이 있다. 이중에서도 Mn을 SnO₂에 도핑 후 MTO/Ag/MTO 다층막으로 활용하는 연구가 많은 관심을 받고 있는데 Mn²⁺ 이온반경은 0.66 Å, Mn³⁺ 이온반경은 0.645 Å으로 Sn⁴⁺ 이온반경의 0.69 Å 보다 작아 타 불순물에 비

[†]Corresponding author
E-mail: gejang@chungbuk.ac.kr

해 치환이 쉽게 일어나는 것으로 알려져 있다.

성능지수는 투명전극에서 표면저항과 투과율에 관련된 아주 중요한 요소이다. Lee 연구팀에 의하면 continuous composition spread 공정으로 제작한 Mn(2.59 wt.%)
SnO₂/Ag/Mn(2.59 wt.%)
SnO₂ 다층막은 550 nm 파장대에서 86 % 이상의 높은 투과율과 $7.35 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항을 나타내었다[13]. 하지만 Mn-SnO₂/Ag/Mn-SnO₂ 삼중막의 성능지수와 유연 소자 적용을 위한 기계적 안정성을 평가한 연구는 극히 제한적이다.

본 연구에서는 상온에서 RF/DC 스퍼터링 공정으로 PET 기판 위에 혼합기체 O₂/Ar+O₂ 농도 비율을 조절하여 Mn(4.04 wt.%)
SnO₂/Ag/Mn(4.04 wt.%)
SnO₂ 3중 다층막을 제조한 후 투과율, 면저항, 성능지수를 측정하고 제조한 3중막의 밴딩특성을 체계적으로 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 앞서 Mn-SnO₂/Ag/Mn-SnO₂ 3중막 구조에서 Mn-SnO₂ 두께를 35에서 45 nm, Ag는 12에서 14 nm로 변화하며 최적의 투과율 조건과 Mn-SnO₂/Ag/Mn-SnO₂ 3중막의 O₂ 농도 변화에 따른 투과율 특성을 EMP (essential macleod program) 시뮬레이션을 통하여 사전에 예측하였다. 3중막의 증착실험은 RF/DC 스퍼터링 방식으로 진행하였다. 먼저 50 μm 두께의 PET 기판을 챔버에 장입 후 저진공 펌프(rotary vane pump)와 고진공 펌프(turbo molecular pump)를 사용하여 초기진공도를 6.0×10^{-6} Torr로 유지하였다. 이후 Ar 유량을 35 sccm, O₂ 유량은 0에서 3 sccm로 흘려 O₂/Ar+O₂ 혼합 비율을 0~7.9 %로 변화하며 상온에서 Mn(4.04 wt.%)
SnO₂와 99.99 %의 Ag 타겟을 사용, Mn-SnO₂ 막과 Ag

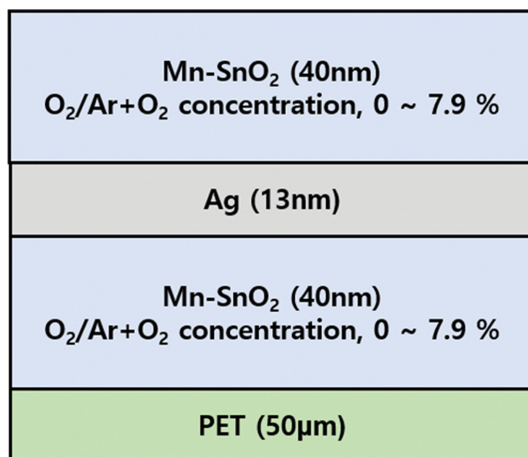


Fig. 1. Schematic diagram of Mn-SnO₂/Ag/Mn-SnO₂ tri-layer film.

막을 각기 증착하였다. EMP 시뮬레이션에 의해 Mn-SnO₂ 막의 두께는 45 nm, Ag 막의 두께는 13 nm 고정하였다. Figure 1은 3중막의 개괄적 모식도이다. 3중막의 투과율과 반사를 분석은 UV-VIS 분광광도계(KONICA MINOLTA, CM-3600d)를 이용하였고 면저항은 4-point probe로, 막의 표면구조 및 거칠기는 주사탐침현미경(digital instruments, nanoscope IIIa)을 사용하였다. 다층막의 기계적 밴딩 특성은 2-point probe가 탑재된 굽힘 시험기(JIBT-210)를 사용하여 굽힘반경 4, 5 mm의 조건에서 inner와 outer 굽힘시험을 10,000번 실시한 후, 저항 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 2는 550 nm 가시광선 영역에서 3중막의 다양한 두께 변화에 따른 Mn-SnO₂(35~45 nm)/Ag(12~14 nm)/Mn-SnO₂(35~45 nm)의 EMP 시뮬레이션 결과이다. 최고의 투과율을 나타내는 다층막은 Mn-SnO₂(45 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm)로 투과율은 87.7 %였다.

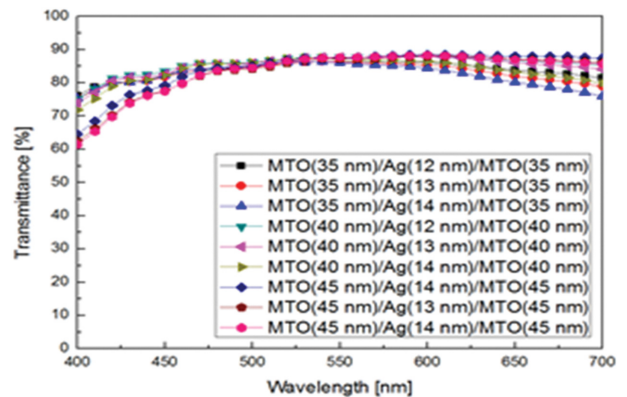


Fig. 2. EMP simulated transmittance spectra of Mn-SnO₂(35~45 nm)/Ag(12~14 nm)/Mn-SnO₂(35~45 nm) tri-layer films as a function of different film thicknesses.

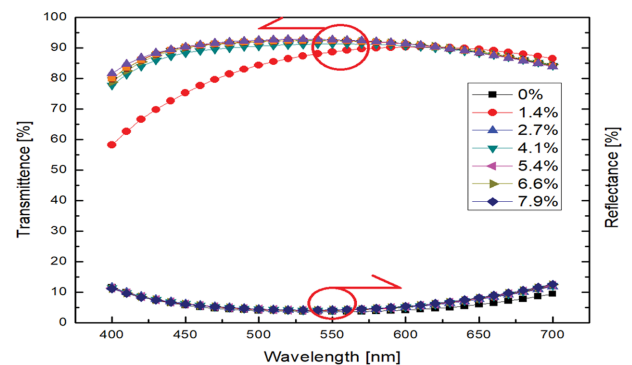


Fig. 3. EMP simulated transmittance and reflectance spectra of Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) tri-layer films with different O₂/Ar+O₂ gas concentrations.

Table 1
EMP simulated $Tr_{550\text{ nm}}$ and $R_{550\text{ nm}}$ of Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) tri-layer films with different O₂/Ar+O₂ gas concentrations

O ₂ /Ar+O ₂ gas concentration (%)	simulated transmittance @ 550 nm (%)	simulated reflectance @ 550 nm (%)
0	88.7	5.7
1.4	91.3	6.0
2.7	92.3	6.1
4.1	92.4	6.2
5.4	92.4	6.2
6.6	92.4	6.2
7.9	92.3	6.1

Figure 3은 EMP 시뮬레이션을 통한 350에서 750 nm 파장대역에서 공정 혼합기체 O₂/Ar+O₂ 농도 변화에 따른 Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) 3중막의 투과율, 반사율 스펙트럼 결과이다. 공정 혼합기체인 O₂/Ar+O₂ 농도 비율이 증가함에 따라 투과율은 88.7%에서 92.4% 까지 크게 증가하였으며, 반사율도 5.7%에서 6.3%로 증가하는 경향을 보였다. Table 1은 O₂/Ar+O₂ 농도 비율을 변화하며 550 nm의 가시광선 영역에서 시뮬레이션 한 투과율과 반사율 비교 결과이다. 혼합기체 O₂/Ar+O₂ 농도 비율이 4.1에서 6.6% 증가 시 투과율은 최대 92.4%를 보였다.

Figure 4는 스퍼터로 증착한 Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) 3중막의 공정 혼합기체 O₂/Ar+O₂ 농도 비율에 따른 투과율과 반사율 스펙트럼 결과이다. EMP 시뮬레이션 결과와 유사하게 혼합기체 O₂/Ar+O₂ 농도 비율 증가에 따라 투과율은 82.9%에서 최대 88.1%까지 점진적으로 증가하였다. Table 2는 공정 혼합기체 O₂/Ar+O₂ 농도 비율에 따라 550 nm 파장대에서 증착된 Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) 3중막의 투과율 및 반사율 측정 결과이다. EMP 시뮬레이션에서는 O₂/Ar+O₂ 농도 비율이 6.6%에서 가장 높은 투과율인 92.4%를 보인 반면 실제 증착한 다층막의 경우 O₂/

Ar+O₂ 농도 비율이 2.7%에서 투과율이 88.1%로 가장 높게 나타났다. 단일막의 경우 시뮬레이션과 실제 실험값의 차는 비교적 적었으나 다층막은 증착 시 막의 밀도 및 두께 불균일, 표면 거칠기에 따른 빛의 산란, 막간의 계면 확산 등으로 인하여 투과율 차가 큰 것으로 판단된다.

Figure 5는 공정 혼합기체 O₂/Ar+O₂ 농도 비율을 0에서 7.9%까지 변화하며 측정된 Mn-SnO₂/Ag/Mn-SnO₂ 다층막의 면저항 수치이다. 혼합기체 O₂/Ar+O₂ 농도 비율이 0에서 7.9%로 변화 시, 면저항 수치는 약 5.8에서

Table 2
Experimentally measured $Tr_{550\text{ nm}}$ and $R_{550\text{ nm}}$ of Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) tri-layer films with different O₂/Ar+O₂ gas concentrations

O ₂ /Ar+O ₂ gas concentration (%)	transmittance @ 550 nm (%)	reflectance @ 550 nm (%)
0	82.9	5.3
1.4	86.8	5.5
2.7	88.1	5.6
4.1	87.8	5.6
5.4	87.5	5.6
6.6	87.0	5.5
7.9	86.2	5.5

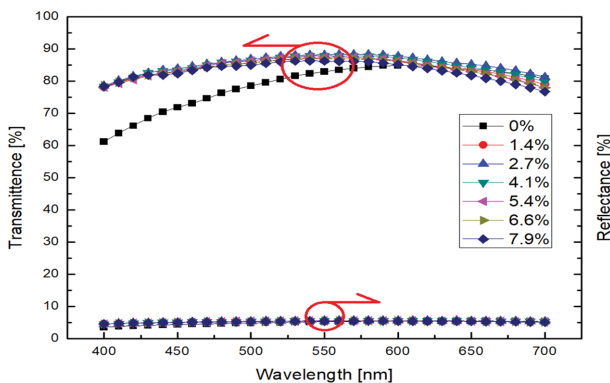


Fig. 4. Experimentally measured transmittance and reflectance data taken on Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) tri-layer films with different O₂/Ar+O₂ gas concentrations.

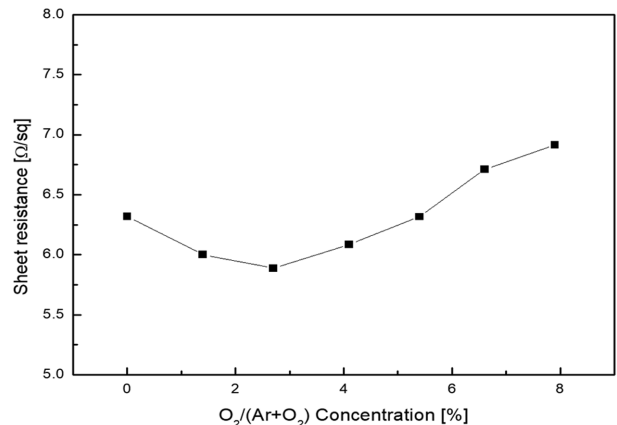


Fig. 5. Sheet resistance variation of Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) tri-layer films with different O₂/Ar+O₂ gas concentrations.

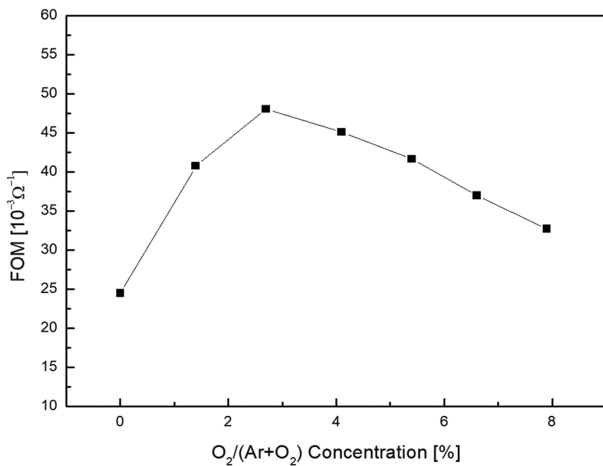


Fig. 6. The calculated figure of merit of Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) tri-layer films with different O₂/Ar+O₂ concentrations.

6.9 Ω/□ 범위에서 변화하였으며, 모든 다층막에서 7 Ω/□ 이하의 낮은 면저항 수치를 나타내었다. OMO 다층막의 전기 전도는 중간층인 금속 Ag에 의해 주로 결정되며, 13 nm의 Ag 두께로 면저항은 일정하게 유지되는 것으로 판단된다.

Figure 6은 공정 혼합기체 O₂/Ar+O₂ 농도 비율에 따른 Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) 3중 다층막의 성능지수(figure of merit: FOM) 결과이다. 일반적인 투명 전도성 다층막의 성능지수는 주로 Haacke's의 성능지수 계산식에 의해 계산되며

$$\text{Haacke's FOM: } \phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{sh}}$$

여기서, T는 투과율, R_{sh}는 면저항이다[14]. Figure 4의 성능지수 계산 결과에서 혼합기체 O₂/Ar+O₂ 농도 비

Table 3
Comparison data of transmittance, sheet resistance and figure of merit with different OMO tri-layer films

Materials	Transmittance (%)	Sheet resistance (Ω/□)	Figure of merit (10 ⁻³ Ω ⁻¹)	Reference
Mn-SnO ₂ /Ag/Mn-SnO ₂	88.1	5.8	48.1	this study
SnO ₂ /Ag/SnO ₂	87.1	7.5	35.3	[15]
α-IGZO/Ag/α-IGZO	88.1	4.2	53	[16]
TiO ₂ /Ag/TiO ₂	84	3.8	43.9	[17]
AZO/Ag/AZO	88	6.3	43.9	[18]

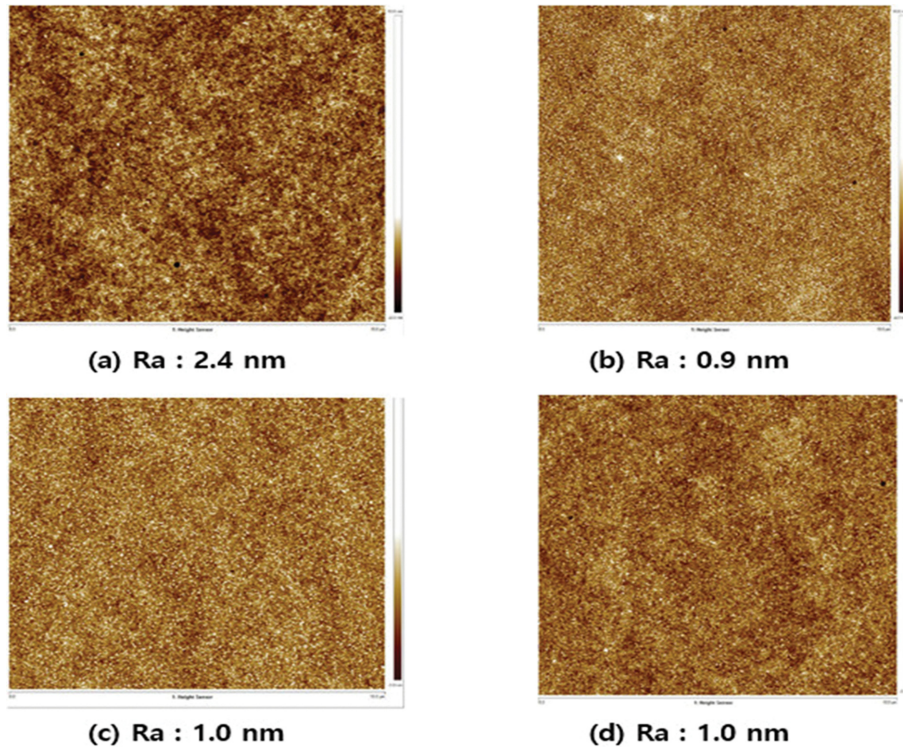


Fig. 7. AFM images of Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) tri-layer film with different O₂/Ar+O₂ concentrations; (a) 0 %, (b) 2.7 %, (c) 5.4 %, and (d) 7.9 %.

율이 0에서 7.9%로 증가 시 Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) 다층막의 성능지수는 $24.5 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 에서 $48.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 으로 크게 변화하였다. 특히 혼합기체 O₂/Ar+O₂ 농도 비율이 2.7% 일 때, 면저항은 5.8 Ω/□, 투과율은 88.1%로 계산된 성능지수는 $48.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 로 가장 높았다.

Table 3은 TCO의 산화물이 다르며 중간 금속층을 Ag를 사용한 타 연구자의 다층막 연구결과 비교표이다. Table 3을 통해 타 연구자의 실험결과와 비교 시, 본 연구를 통한 Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) 다층막은 88.1%의 높은 투과율과 비인듐계 산화물 중에서는 $48.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 가장 높은 성능지수를 나타내었다. 또한 동일한 Mn-SnO₂(40 nm) 산화물과 Ag 금속층을 사용한 연구에서 O₂를 전혀 첨가하지 않은 Mn-SnO₂/Ag/Mn-SnO₂ 다층막의 성능지수 $33.5 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 보다도 투과율과 면저항 특성이 일정 부분 개선되는 결과를 얻었다[13].

Figure 7은 AFM에 의한 Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) 3중막의 혼합기체 O₂/Ar+O₂ 농도 비율에 따른 표면거칠기 측정 결과이다. 혼합기체 O₂/Ar+O₂ 비율이 0에서 7.9%로 증가 시에도 표면 거칠기(Ra) 값은 1.0에서 최대 2.4 nm로 모두 3 nm 이하의 부드러운 막 표면 특성을 보였다.

Figure 8은 혼합기체 O₂/Ar+O₂ 농도 비율이 2.7%일 때 제조한 Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) 다층막의 굽힘 시험 결과이다. 굽힘 시험은 곡률반경 4, 5 mm 조건에서 inner 밴딩과 out 밴딩을 각각 총 10,000회 실시하였다. 그 결과 곡률반경 4, 5 mm 조건에서 실시한 out 밴딩의 경우 최초 저항치는 32.613 Ω, 33.791 Ω, 10,000회 실시 이후 측정된 저항치는 32.208, 33.709 Ω으로 저항변화율은 각각 1.2%, 0.2% 였다. Inner 밴딩에서 각 곡률 반경 4, 5 mm 조건에서 실시한 최초 저항치는 28.832, 33.942 Ω, 10,000회 이후에 측정된 저항치

는 28.467, 33.577 Ω으로 저항변화율은 각각 1.2%와 1.1%를 나타내었다.

굽힘시험 결과 Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) 3중막은 저항변화율이 2% 이하로 낮게 나타나 기계적 안정성이 매우 높은 것으로 판단된다. 이 결과는 10 mm 이하의 곡률반경 조건에서 밴딩횟수 증가에 따라 저항변화가 심한 인듐계 산화물 다층박막에 비해 상당히 안정적인 수치로 판단된다[19].

4. 결 론

RF/DC 스퍼터링 방식으로 Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) 3중막을 제조한 후 성능지수와 기계적 특성을 평가하고자 하였다. 공정 혼합기체 O₂/Ar+O₂ 농도 비율에 따라 투과율은 88.1%로 가장 높게 나타났으며 농도 비율에 따라 투과율은 82.9%에서 최대 88.1%까지 변화하였다. 또한 혼합기체 O₂/Ar+O₂ 농도 비율이 0에서 7.9%로 증가 시 Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) 3중막의 성능지수는 $24.5 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 에서 $48.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 으로 크게 증가하였다. O₂/Ar+O₂ 농도 비율이 2.7% 일 때 면저항은 5.8 Ω/□, 투과율은 88.1%로 계산에 의한 성능지수는 $48.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 로 가장 높게 나타났다. 곡률반경 4, 5 mm 조건에서 굽힘시험을 inner 밴딩과 out 밴딩으로 10,000회 실시한 결과 Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) 3중막의 저항변화율은 약 2.0% 이하로 낮게 나타나 기계적 안정성은 매우 높은 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 충북대학교 국립대학육성사업(2020) 지원을 받아 작성되었음.

References

- [1] G. Gustafsson, Y. Cao, G.M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri and A.J. Heeger, "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers", Nature 357 (1992) 477.
- [2] Q. Wan, E.N. Dattoli and W. Lu, "Transparent metallic Sb-doped SnO₂ nanowires", Appl. Phys. Lett. 90 (2007) 222107.
- [3] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono and D. C. Paine, "Transparent conducting oxides for photovoltaics", MRS Bull 32 (2007) 242.
- [4] A. Kumar and C. Zhou, "The race to replace tin-doped indium oxide : which material will win?", ACS Nano 4

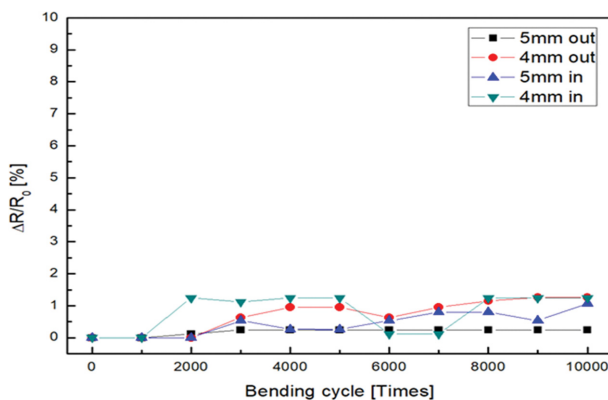


Fig. 8. Bending test result of Mn-SnO₂(40 nm)/Ag(13 nm)/Mn-SnO₂(40 nm) tri-layer film.

- (2010) 11.
- [5] D.S. Hecht, L. Hu and G. Irvin, "Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures", *Adv. Mater.* 23 (2011) 1482.
- [6] D.S. Ginley and C. Bright, "Transparent conducting oxides", *MRS Bull* 25 (2000) 15.
- [7] M.S. Oh, S.H. Kim and T.Y. Seong, "Growth of nominally undoped p-type ZnO on Si by pulsed-laser", *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 122103.
- [8] C. Guillen and J. Herrero, "ITO/metal/ITO multilayer structures based on Ag and Cu metal films for high-performance transparent electrodes", *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 (2008) 938.
- [9] S. Vedraïne, A.E. Hajj, P. Torchio and B. Lucas, "Optimized ITO-free tri-layer electrode for organic solar cells", *Org. Electron.* 14 (2013) 1122.
- [10] J.C. Hwang, M.C. Choi and Y. Ha, "Effect of side groups in polynorbornene films for transparent conductive substrates", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11(2011) 550.
- [11] Y. Cho, N.S. Parmar, S. Nahm and J.W. Choi, "Essential macleod program (EMP) simulated fabrication of high quality Zn:SnO₂/Ag/Zn:SnO₂ multilayer transparent conducting electrode on flexible substrates", *Ceram. Int.* 43 (2017) 7216.
- [12] G. Torrìsi, I. Crupi, S. Mirabella and A. Terrasi, "Robustness and electrical reliability of AZO/Ag/AZO thin film after bending stress", *Sol. Energy Mater: Sol. Cells* 165 (2017) 88.
- [13] J.J. Lee, J.Y. Ha, W.K. Choi, Y.S. Cho and J.W. Choi, "Doped SnO₂ transparent conductive multilayer thin film explored by continuous composition spread", *ACS Comb. Sci.* 17 (2015) 247.
- [14] G. Haacke, "New figure of merit for transparent conductors", *Appl. Phys.* 47 (1976) 4086.
- [15] T.K. Kim and G.E. Jang, "Influence of oxygen flow rate on optical and electrical properties of SnO₂/Ag/SnO₂ multilayer thin film deposited on flexible substrate", *J. Ceram. Process. Res.* 18 (2017) 792.
- [16] K.N. Chen, C.F. Yang, C.C. Wu and Y.H. Chen, "Development of the α -IGZO/Ag/ α -IGZO triple-layer structure films for the application of transparent electrode", *Mater* 10 (2017) 226.
- [17] C. Loka, S.W. Moon, Y.S. Choi and K.S. Lee, "High transparent and conductive TiO₂/Ag/TiO₂ multilayer electrode films deposited on sapphire substrate", *Electro. Mater. Lett.* 14 (2018) 125.
- [18] J.H. Kim, D.S. Kim, S.K. Kim, Y.Z. Yoo, J.H. Lee, S.W. Kim and T.Y. Seong, "Highly flexible Al-doped ZnO/Ag/Al-doped ZnO multilayer films deposited on PET substrates at room temperature", *Ceram. Int.* 42 (2016) 3473.
- [19] Y.S. Kim, W.J. Hwang, K.T. Eun and S.H. Choa, "Mechanical reliability of transparent conducting IZTO film electrodes for flexible panel displays", *Appl. Surf. Sci.* 257 (2011) 8134.