

광전 손실과 핀홀 생성의 억제를 통한 유연 투명 TiO₂/Cu/ZnO 전극의 최적화 연구

정은욱^{1,2} · 이건환¹ · 조영래^{2,*} · 윤정흠^{1,*}

¹한국기계연구원 부설 재료연구소 표면기술연구본부
²부산대학교 재료공학과

Optimization of Flexible, Transparent TiO₂/Cu/ZnO Electrodes by Simultaneous Suppression of Optoelectrical Losses and Pinhole Formation

Eunwook Jeong^{1,2}, Gun-Hwan Lee¹, Young-Rae Cho^{2,*}, and Jungheum Yun^{1,*}

¹Surface technology division, Korea Institute of Materials Science, Changwon 51508, Republic of Korea
²Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

Abstract: We demonstrated an effective method for fabricating a highly efficient flexible transparent electrode in an oxide/metal/oxide configuration based on an ultrathin Cu film. It exhibited low losses in optical transmittance and electrical conductivity while minimizing current loss due to pinhole-related leakages. The Cu film was developed on a chemically heterogeneous ZnO film into a completely continuous and pinhole-free layer with a reduced thickness of approximately 6 nm. This was accomplished using a simple, but highly effective, room-temperature reactive sputtering technique with precisely controlled oxidation of Cu. The pinhole-free morphology of the ultrathin Cu_(O) film is attributed to the dramatically improved wetting ability of Cu_(O) in the presence of a trace amount of oxygen (ca. 2–3 at%). The synthesis of a completely continuous, ultrathin Cu_(O) film in an oxide/metal/oxide configuration, consisting of the Cu_(O) film is sandwiched between top TiO₂ and bottom ZnO films on a polymer substrate, for making a flexible transparent electrode with excellent transparency and no notable current leakage. The superior optoelectrical performance of the TiO₂/Cu_(O)/ZnO electrode clearly exceeded that of the same geometric configuration using a pure Cu film of the same thickness. The optimized electrode exhibited an average transmittance of 80.8% in the spectral range of 400–800 nm and a sheet resistance of 13 Ω sq⁻¹. The proposed TiO₂/Cu_(O)/ZnO electrode was proven as a promising alternative to ITO, and demonstrated excellent mechanical flexibility on flexible polymer substrates.

(Received March 18, 2019; Accepted March 28, 2019)

Keywords: transparent electrodes, flexible substrates, oxide/metal/oxide, copper, pinholes, current leakage

1. 서 론

최근 유연 폴리머 기판상에 구현되는 태양전지나 유기 발광다이오드 등의 광전소자는 기존에 유리 기반 기판상에 제조되는 소자들에 비해 휴대성, 유연성, 대면적 및 대량생산의 용이함 등으로 대표되는 장점들로 인해 활발하게 개

발이 진행되고 있다 [1-3]. 특히, 광전소자의 성능을 결정짓는 핵심 구성요소 중 하나인 투명전극(TCE, transparent conducting electrode)의 경우, 폴리머 기판상에서 우수한 광학적 전기적 특성과 더불어 폴리머 기판의 기계적 변형에 대한 구조적 안정성이 동시에 요구된다. 하지만, 현재 투명전극으로 널리 사용되는 Indium Tin Oxide(ITO)는 우수한 광학적 전기적 특성에도 불구하고, 회소성에 의한 낮은 가격 경쟁력과 높은 온도에서의 열처리 공정의 필요성 및 취성(brittleness)으로 인해 열적 안정성이 낮고 유연한 폴리머 기판에 사용하기에는 적합하지 않다 [4-6]. ITO 투명전극을 대체하기 위한 유연 투명전극의 대안으로 나노

- 정은욱: 박사과정, 이건환·윤정흠: 연구원, 조영래: 교수
*Corresponding Author: Jungheum Yun
[Tel: +82-55-280-3515, E-mail: jungheum@kims.re.kr]
*Corresponding Author: Young-Rae Cho
[Tel: +82-51-510-2389, E-mail: yescho@pusan.ac.kr]
Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

와이어 [6], 금속 미세 패턴 전극 [7,8], PEDOT:PSS [9,10], 그래핀 [11] 및 두 가지 물질을 합성하여 제조하는 하이브리드 전극 [12,13] 등의 다양한 전극 물질과 구조들이 제안되고 있지만, 기존 ITO 수준의 높은 광학적 투과도와 낮은 전기적 저항을 동시에 구현하는 데는 아직 기술적 한계가 존재하는 것이 현실이다.

최근 들어, 상부와 하부의 산화물 박막 사이에 금속 박막이 삽입된 산화물/금속/산화물(Oxide/Metal/Oxide, OMO) 구조로 이루어진 투명전극이 기존의 ITO 전극과 비교될만한 우수한 광학 및 전기적 특성과 금속 박막이 가지는 연성에 의한 우수한 기계적 안정성의 장점들로 인해 유연 투명전극으로 주목을 받고 있다 [14-18]. OMO 투명전극의 광전 특성을 결정하는 금속 박막으로는 주로 낮은 비저항 ($1.59 \text{ m}\Omega \text{ cm}$)을 가지는 Ag가 가장 널리 사용되고 있다 [14-16,19]. 하지만 귀금속에 속하는 Ag의 경우 다른 전도성 금속들에 비해 상대적으로 높은 가격이 큰 단점으로 작용하고 있다. 이에 반해 Cu의 경우 Ag와 유사한 비저항 ($1.68 \text{ m}\Omega \text{ cm}$)을 가지면서도 Ag 대비 월등히 낮은 가격으로 인해 Cu를 OMO 투명전극의 금속 박막으로 적용하려는 연구가 진행되고 있다 [17,20-22]. Cu를 투명전극으로 적용하기 위해서는 그 고유 물질 특성과 연관된 산화에 의한 성능 저하와 상대적으로 낮은 광 투과 특성에 의한 제약의 해결이 요구되며, 최적화된 산화물 박막 사이에 초박형 2차원 Cu 연속 박막으로 이루어진 OMO 구조로부터 이러한 기술적 제약들의 동시 해결이 가능하리라 기대되고 있다 [17,21].

OMO 투명전극에서 초박형 2차원 Cu 연속 박막의 형성 유무는 이종의 산화물 박막상에서 진행되는 Cu의 고유한 3차원 성장 거동을 억제하는 것이 필요하다 [17,21-23]. 불연속 금속 박막에서는 높은 광 산란과 낮은 전기 전도도를 초래하고 필요 이상의 두께를 가진 연속 금속 박막에서는 높은 광 반사와 흡수를 초래하는 것을 고려할 때, 3차원 성장 거동의 성공적인 제어를 통해 최소 Cu 두께에서 2차원 연속 박막을 형성하는 것이 투명전극의 광학적 전기적 손실을 최소화하기 위해 요구된다. 이러한 2차원 Cu 연속 박막의 형성은 이종의 산화물 박막 위에 증착되는 Cu의 젖음성(wetting ability)에 의해 결정되며, 젖음성의 향상을 통한 3차원 성장의 억제로부터 완전한 연속 박막의 형성에 필요한 Cu 두께를 최소화할 수 있다. 이를 위한 방편으로 최근 Cu 박막의 진공 스퍼터링(sputtering) 공정에서 극미량 산소나 질소 불순물 가스를 첨가하는 것이 젖음성 향상에 효과적임이 확인되었으며, 이로부터 제작된 OMO는 기존 순수 Cu를 사용하는 동일 전극 구조에 비해 광학

적 전기적 특성이 향상되는 것이 보고되었다 [17,21,22]. 또한 초박형 Cu 연속 박막의 형성 여부는 기존 OMO 기반 투명전극에서 관찰되는 미세 핀홀(pinhole)의 생성을 억제하는 기회를 제공할 것으로 기대된다. 연속 박막 형성의 지연으로 인해 금속 박막에 잔존하는 미세 핀홀은 금속 박막의 전도도 저하에 더해 금속 박막상에 증착되는 상부 산화물 박막에서 핀홀의 형성에 직접적으로 연관이 되는 것으로 보여진다. 이러한 핀홀은 대기 중에 존재하는 산소와 수분이 투명전극 내로 침투하여 금속의 산화를 진행시키는 주요 경로로 작용하는 것으로 보고되고 있다 [24]. 또한, OMO 전극 구조에서 상부 산화물 박막이 광전소자의 캐리어 수송층으로 적용되는 경우 [25], 미세 핀홀의 존재는 광 반응층과 전극의 직접적인 접촉을 발생시켜 광전소자 성능의 심각한 손실을 초래하는 원인으로 작용한다 [26,27]. 이러한 OMO가 적용되는 광전소자의 광전 특성과 장기 신뢰성을 좌우하는 기술적 중요도에 비해, 초박형 투명 금속 박막의 광학적 전기적 특성 최적화에서 핀홀 제어는 심각하게 고려되지 않았으며 현재까지 관련하여 체계적인 연구가 보고되지 않고 있다.

본 연구에서는 OMO 유연 투명전극에서 그 광학적 전기적 특성의 최적화와 핀홀 생성 억제를 동시에 구현할 수 있는 초박형 2차원 Cu 연속 박막을 제조하는 것에 그 목적이 있다. 미량의 산소가 첨가된 $\text{Cu}_{(0)}$ 로부터 ZnO 박막 상에서 기존 순수 Cu 대비 월등히 향상된 젖음성을 확보하였으며, 이로부터 $\text{Cu}_{(0)}$ 는 4 nm의 두께에서 핀홀이 제거된 완전한 연속박막을 형성하였다. 이러한 $\text{Cu}_{(0)}$ 의 2차원 박막 구조는 핀홀의 생성이 억제된 상부 TiO_2 박막을 제공하였다. 하부 ZnO와 상부 TiO_2 박막 사이에 형성된 $\text{Cu}_{(0)}$ 박막으로 이루어져 핀홀 생성이 억제된 $\text{TiO}_2/\text{Cu}_{(0)}/\text{ZnO}(\text{TC}_{(0)}\text{Z})$ 투명전극은 기존 Cu 기반 $\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{ZnO}(\text{TCZ})$ 투명전극보다 확연히 높은 광투과도와 낮은 면저항을 나타내었다. 또한, 굽힘 반경 8 mm에서 실시한 반복적인 굽힘 시험 결과에서 5,000 회 반복 후에도 20% 이하의 저항변화율을 보여주며 기존에 투명전극으로 사용되는 ITO 전극보다 우수한 기계적 안정성을 가지는 것을 확인하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 OMO 투명전극을 구성하는 ZnO, Cu와 $\text{Cu}_{(0)}$, TiO_2 박막은 $125 \mu\text{m}$ 두께의 유연 polyethylene terephthalate (PET, Panac Co., Ltd.) 기판 위에 마그네트론 스퍼터링 시스템(A-Tech System Co., Flexlab System

100)을 이용하여 상온에서 증착하였다. 다층 박막으로 이루어진 OMO 투명전극은 동일 스퍼터링 챔버 내에서 진공 상태를 유지하며 연속적으로 증착하였다. 증착 공정 시작 전 챔버의 기저압력(base pressure)은 2×10^{-6} Torr를 유지하였다. ZnO와 TiO₂ 박막들은 60 sccm의 아르곤(Ar) 가스를 주입시켜 공정압력(working pressure)을 3×10^{-3} Torr로 유지시킨 후 RF 200 W의 전력을 인가하여 4인치 ZnO와 TiO₂ 타겟을 이용하여 증착하였다. 하부 ZnO층과 상부 TiO₂층의 두께는 각각 5 nm와 20 nm로 고정하였다. Cu의 증착은 45 sccm의 아르곤 가스를 주입시켜 공정압력 3×10^{-3} Torr에서 DC 50 W의 전력을 인가하여 4인치 Cu 타겟을 이용하여 증착하였다. Cu₀는 Cu의 증착 조건에서 45 sccm의 아르곤 가스에 0.1 sccm의 산소 가스를 첨가하여 동일 Cu 타겟으로부터 증착하였다. Cu와 Cu₀의 두께는 2 nm에서 10 nm까지 변화시키며 TCZ와 TC₀Z 전극을 제조하였다.

Cu, Cu₀와 상부 TiO₂의 표면형상은 고분해능 주사전자현미경(S-5500, Hitachi High-Technology Co.)을 사용하여 관찰하였다. 하부 ZnO, Cu₀ 그리고 상부 TiO₂ 순으로 적층된 OMO 투명전극의 단면구조는 주사투과전자현미경(ARM200F, JEOL)을 사용하여 관찰하였다. 상부 TiO₂층 내 미세 핀홀을 통한 누전은 원자현미경(Nanoscope V Multimode 8, Bruker)의 전도 방식으로 관찰하였다. 박막의 두께는 X선 반사율(X'pert Pro-MRD, Philips)이나 표면 분석기(Dektak XT, Bruker)를 이용하여 측정하였다. OMO 투명전극의 투과 특성은 자외선 및 가시광선 분광법(Cary 5000, Agilent Technologies)을 이용하여 320–800 nm 파장 범위에서 측정하였으며 PET 기판의 영향을 제외한 OMO 투명전극만의 투과 특성을 평가하였다. 또한 OMO 투명전극의 면저항은 4점탐침법(MCP-T600, Hitachi Chemical Co.)을 이용하여 2.5×2.5 cm²의 전극 면적에서 측정하였으며 최소 3개 시편으로부터의 측정값을 평균하여 제시하였다. Cu₀의 화학 조성은 X선 광전자분석법(ESCALAB 200 R, VG Scientific)을 이용하여 측정하였다.

OMO 투명전극의 기계적 안정성은 자체 제작된 굽힘 시험 장비를 이용하여 평가하였다. 제조된 OMO 투명전극 시편은 인장 응력이 가해지는 방향으로 고정된 후 굽힘 반경을 15 mm에서 4 mm까지 감소시키는 비가역적 굽힘 실험으로부터 저항 변화를 실시간으로 측정하였다. 또한 최대 5,000회까지 반복적인 굽힘을 인가하는 가역적 굽힘 실험으로부터 저항 변화를 실시간으로 측정하였다.

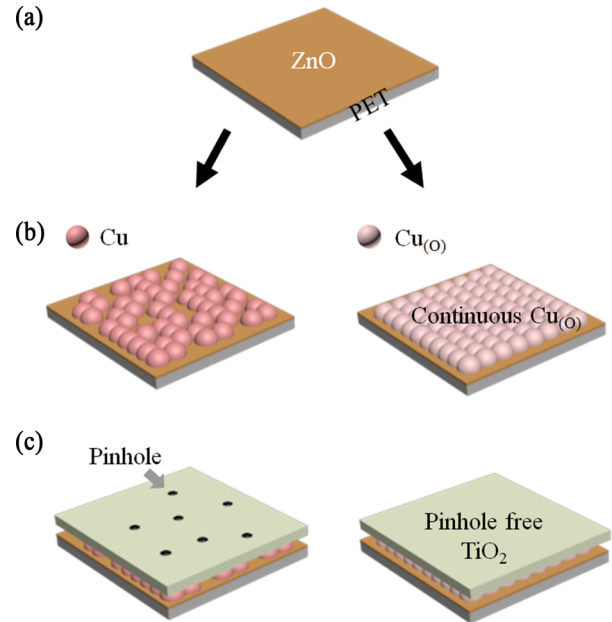


Fig. 1. Schematic illustration of the fabrication of different OMO transparent electrodes on PET substrates demonstrating the clear distinctions in the wetting ability of Cu and the pinhole suppression in top TiO₂ layers. The OMO electrodes were synthesized on PET substrates by sequential sputtering processes of (a) a continuous bottom ZnO layer, (b) Cu and Cu₀ electrodes as different choices for the metal electrode, and (c) a top TiO₂ layer.

3. 실험결과 및 고찰

본 연구의 목적은 우수한 광학적 전기적 특성과 미세 핀홀 형성의 억제를 동시에 달성하는 유연 OMO 투명전극을 제조하는 것이다. OMO 투명전극의 금속층으로 Cu를 사용하고, 태양전지에서 전자 수송층으로 흔히 사용되는 TiO₂를 상부 산화물층으로 적용하였다. 상기 연구 목적을 달성하기 위해 최소 두께에서 Cu의 완전한 2차원 연속 박막 형성이 요구되며, 이를 위해 상대적으로 높은 젖음성을 Cu에게 제공하는 것으로 보고된 [17,21,22] ZnO를 하부 산화물층으로 적용하였다. 그림 1에서 도식화한 것과 같이 ZnO, Cu 또는 미량의 산소가 첨가된 Cu₀ 그리고 TiO₂로 구성된 OMO 투명전극을 순서대로 증착하였다. 광 투과도를 고려하여 하부 ZnO 박막상에 얇은 두께로 증착한 Cu는 부분적으로 핀홀들을 포함하는 불연속적인 층으로 제조되었고, 결과적으로 상부 TiO₂박막에서 미세 핀홀 발생의 원인으로 작용하였다. 반면 동일한 두께에서 연속 박막으로 형성되는 Cu₀에서는 미세 핀홀 형성이 억제되었으며, 이는 Cu₀ 박막에 적용되는 TiO₂에서 핀홀의 형성을 효과적으로 억제하는 핵심 요인으로 작용하는 것이 확인되

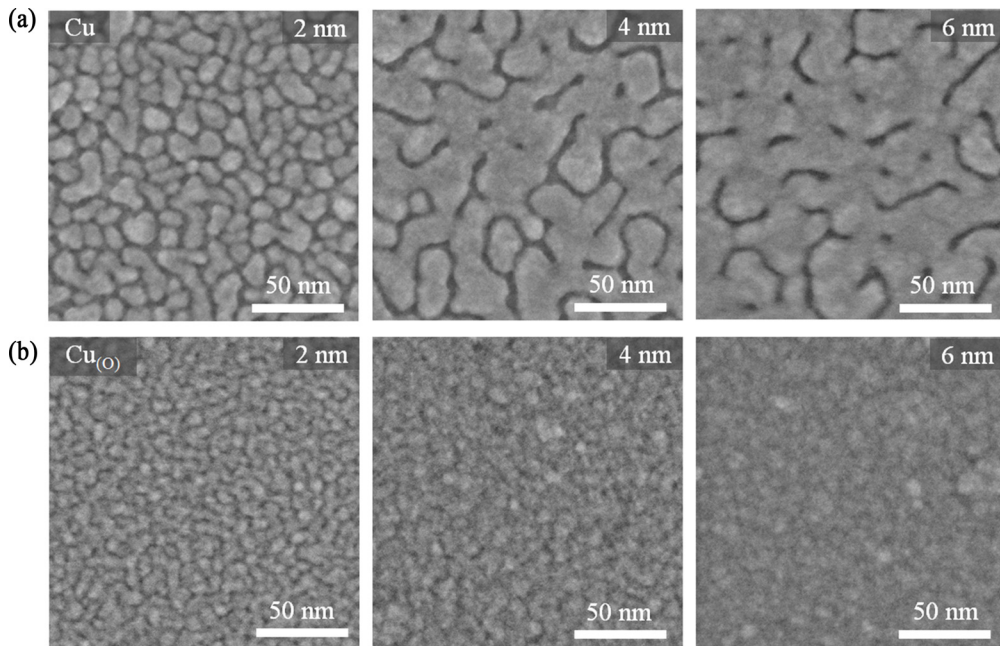


Fig. 2. Field-emission scanning electron microscopy images demonstrating the morphological distinctions between Cu and Cu_(O) evolved on ZnO. Planar images of (a) Cu and (b) Cu_(O) were captured at different thicknesses: 2, 4, and 6 nm.

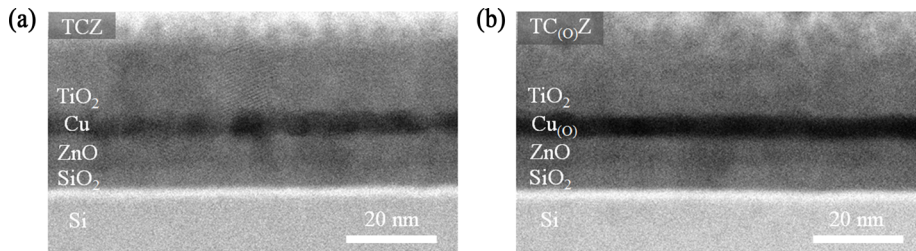


Fig. 3. Cross-sectional scanning transmission electron microscopy images exhibiting a distinct morphological difference between 6-nm Cu and Cu_(O) layers, embedded between 5-nm-thick bottom ZnO and 20-nm-thick top TiO₂ in two different OMO configurations: (a) TiO₂/Cu/ZnO (TCZ) and (b) TiO₂/Cu_(O)/ZnO (TC_(O)Z). The OMOs were deposited on SiO₂-coated Si wafers.

었다.

미세 핀홀 억제에 있어서 Cu_(O)의 효과를 확인하기 위해, Cu와 Cu_(O)의 두께 변화에 따른 표면 형상의 변화를 주사 전자현미경의 초고배율 이미지로부터 비교 관찰하였다 (그림 2). 하부 ZnO 박막상에 증착된 Cu의 경우 나노입자로부터 연속박막의 형성이 지연되는 전형적인 3차원 성장 거동을 나타내었다 (그림 2a). 2-nm Cu에서 관찰되는 비정형 나노입자들은 두께가 4 nm로 증가하면서 서로 유착하는 거동을 나타내고 그 결과로 좁고 긴 형태의 미세 핀홀들이 높은 밀도로 관찰되었다. 미세 핀홀들은 Cu의 두께가 증가하면서 그 크기와 밀도가 감소되기는 하지만, 6-nm Cu에서도 여전히 잔존하는 것이 확인되었다. 이러한 Cu의 성장 거동은 Cu 미세 나노입자들의 높은 표면에너지와 이에 반해 상대적으로 낮은 Cu-ZnO 계면 접착력으로 인한

높은 계면에너지로 인한 결과로써 설명될 수 있다 [22]. 반면, 증착 공정 중 미량(2-3 at%)의 산소가 첨가된 Cu_(O)의 경우, Cu의 3차원 성장 거동은 성공적으로 억제되며 이로 인해 2차원 연속 박막의 형성이 초기부터 진행되는 것이 확인되었다 (그림 2b). ZnO상에서 Cu_(O)의 높은 젖음성으로 인해 2 nm 두께에서도 인접한 미세입자 간의 연결이 상당 수준 진행되는 것이 관찰되었다. 4-nm Cu_(O)는 일부 미세한 크기의 핀홀들은 관찰되었으나, 대부분의 나노입자들이 서로 연결되는 연속박막 형태가 관찰되었다. 6-nm Cu_(O)에서 완전한 2차원 연속박막을 형성하고 핀홀은 관찰되지 않았다. Cu 대비 Cu_(O)의 젖음성 향상의 원인으로서는 미량 첨가된 산소가 Cu 나노입자의 표면 및 계면 에너지를 낮추는 역할을 하며, 이로 인해 Cu 입자들간의 이동이 억제되고 입자들간의 급격한 3차원 결합이 감소되기

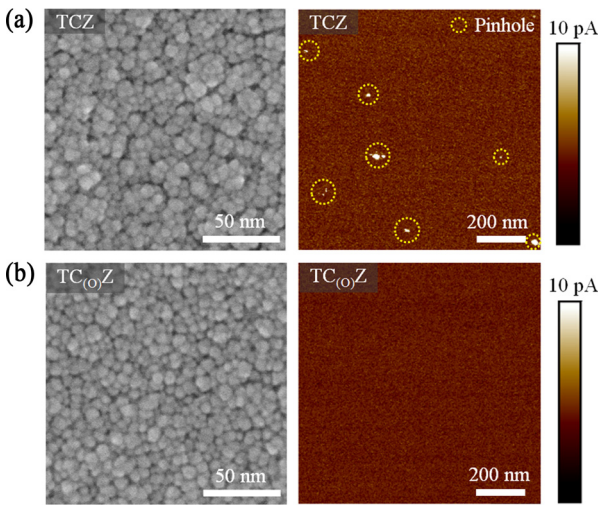


Fig. 4. Nanoscopic pinholes and corresponding pinhole-related current leakages distributed in 20-nm-thick top TiO_2 layers of two different OMO configurations: (a) TCZ and (b) $\text{TC}_{(\text{O})}\text{Z}$ utilizing 6-nm Cu and $\text{Cu}_{(\text{O})}$, respectively. The presence of pinholes was determined from planar morphological images captured using field-emission scanning electron microscopy, whereas the distribution of current leakages was determined from current scan images captured using conductive-mode atomic force microscopy.

때문으로 설명된다 [22]. Cu와 $\text{Cu}_{(\text{O})}$ 의 이러한 구조적 차이는 주사투과전자현미경을 이용하여 확인한 TCZ와 $\text{TC}_{(\text{O})}\text{Z}$ 투명전극의 단면이미지로부터 명확히 구분되었다 (그림 3). 하부 ZnO와 상부 TiO_2 사이에 형성된 6-nm Cu에서는 3차원 나노입자들의 배열로 이루어진 박막 구조가 관찰되었다. 나노입자간 불완전한 연결로 인해 발생하는 입자 사이의 불연속적인 영역은 그림 2에서 확인한 Cu 박막 내의 미세 핀홀로 예상되었다. 반면, 동일 두께로 형성된 $\text{Cu}_{(\text{O})}$ 에서는 2차원 연속박막의 구조가 관찰되었다. 미량의 산소 첨가에 의한 3차원에서 2차원에서의 성장 거동 변화는 나노입자간의 불완전한 연결로 인해 발생하는 핀홀을 제거할 수 있음이 확인되었다.

Cu와 $\text{Cu}_{(\text{O})}$ 의 성장 거동이 상부 산화물 박막 내 핀홀 형성에 미치는 영향을 확인하기 위해 TCZ와 $\text{TC}_{(\text{O})}\text{Z}$ 투명전극의 상부 TiO_2 의 표면으로부터 측정된 주사전자현미경의 고배율 이미지와 원자현미경의 전도 스캔 이미지를 비교 분석하였다 (그림 4). 이를 위해 하부 ZnO와 상부 TiO_2 박막의 두께는 각각 5 nm와 20 nm로 고정하였고, Cu와 $\text{Cu}_{(\text{O})}$ 의 두께는 6 nm로 선택하였다. TCZ와 $\text{TC}_{(\text{O})}\text{Z}$ 의 주사전자현미경 이미지에서 TiO_2 입자들 사이에 핀홀로 추정되는 미세구조들의 존재가 관찰되었다. 좁고 긴 형태의 미세구조로 국한할 경우 $\text{TC}_{(\text{O})}\text{Z}$ 대비 TCZ의 TiO_2 표면에서 그 존재가 증가하는 것이 확인되었으나, TiO_2 을

관통해서 하부 금속 박막까지 연결되는 핀홀의 존재 유무를 주사전자현미경의 이미지로는 확인하기 어려웠다. 하지만 이러한 핀홀의 존재 유무는 원자현미경의 전도 스캔 이미지에서 누설 전류의 분포로부터 명확히 확인되었다. 1 V의 바이어스 전압을 인가한 경우 TCZ의 TiO_2 는 1 mm^2 영역에서 최소 6개 이상의 누설 전류 지점이 관찰되었다. 박막 내에 존재하는 핀홀을 통한 전류의 높은 누설을 고려할 때 [29], 관찰된 누설 전류는 TiO_2 을 관통하여 Cu층까지 이어지는 핀홀의 존재를 간접적으로 확인시켜준다. 따라서 TCZ의 TiO_2 에 대한 주사전자현미경의 이미지로부터 강조되는 좁고 긴 형태의 미세구조는 불연속 Cu 박막에서 존재하는 핀홀과 연결된 TiO_2 내에서의 핀홀로 보는 것이 타당할 것이다. 반면, $\text{TC}_{(\text{O})}\text{Z}$ 의 TiO_2 에서는 이러한 누설 전류가 동일 원자현미경의 전도스캔 조건에서 전혀 관찰되지 않았으며, 이는 $\text{TC}_{(\text{O})}\text{Z}$ 에서 핀홀의 생성이 완전히 억제됨을 의미한다. 앞서 설명한 것과 같이 이러한 핀홀의 억제에는 $\text{Cu}_{(\text{O})}$ 의 2차원 연속 박막 형성에 의해 기인됨이 확인되었다.

유연 PET 기판상에 제조된 TCZ와 $\text{TC}_{(\text{O})}\text{Z}$ 의 광학적 전기적 특성 비교로부터 OMO 기반 투명전극에서 기존 Cu 대비 초박형 2차원 $\text{Cu}_{(\text{O})}$ 연속 박막의 우월성을 재차 확인하였다. 이를 위해 TCZ와 $\text{TC}_{(\text{O})}\text{Z}$ 의 ZnO와 TiO_2 를 각각 5 nm와 20 nm로 고정하고, Cu와 $\text{Cu}_{(\text{O})}$ 의 두께를 2 nm에서 10 nm까지 변화시키며 광 투과도와 면저항 값을 측정하였다 (그림 5). 가시광선 영역 (400–800 nm)에서 측정된 광 투과도 특성의 경우, TCZ와 $\text{TC}_{(\text{O})}\text{Z}$ 전극 배열에 관계없이 600 nm를 기준으로 단파장 영역에서 심각한 광 투과 특성 저하가 동일하게 관찰되었다. 이러한 특성은 Cu 물질의 고유한 광 흡수 특성에 의해 발현되는 것으로 알려져 있으며, 이를 최소화하기 위해서는 Cu의 두께를 감소시키는 것이 요구된다 [17]. 또한 600 nm 이상의 장파장 영역에서 가장 높은 광 투과도는 Cu가 연속박막을 형성하는 최소두께에서 확보되는 것으로 알려져 있다 [17]. TCZ의 경우, 연속 박막을 형성하는 Cu의 최소 두께인 8 nm에서 최고 평균 투과도인 ca. 76%를 가시광선 영역에서 확보하였다 (그림 5a). 8 nm 보다 얇은 두께에서는 불연속적인 Cu 박막 구조로부터 발생하는 산란에 의한 광 손실이 투과도를 감소시키는 원인으로 파악된다 [20,29]. 반면, $\text{TC}_{(\text{O})}\text{Z}$ 는 $\text{Cu}_{(\text{O})}$ 가 4 nm일 때 최고 평균 투과도인 ca. 83%를 확보하였으며 (그림 5b), 이는 $\text{Cu}_{(\text{O})}$ 의 경우 4 nm 두께에서 연속 박막을 형성하는 것을 의미한다. $\text{Cu}_{(\text{O})}$ 두께가 4 nm로부터 증가함에 따라 광 투과도는 가시광선 영역에서 급격히 감소하는 것이 관찰되었다. $\text{TC}_{(\text{O})}\text{Z}$ 에서 핀홀

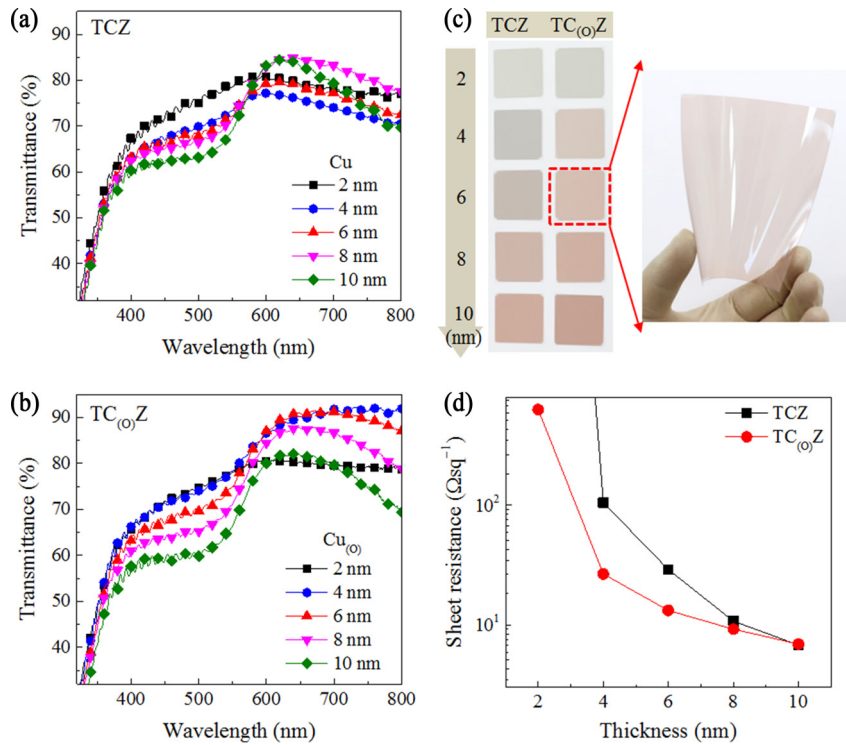


Fig. 5. Optoelectrical characteristics of TCZ and TC(O)Z transparent electrodes deposited on flexible PET substrates. Comparison of total transmittance spectra in the visible spectral range between (a) TCZ and (b) TC(O)Z with different Cu and Cu(O) thicknesses, respectively. (c) Visual comparison of optical transparency of TCZ and TC(O)Z transparent electrodes corresponding to the conditions given in (a-b) and a photograph of an optimized TC(O)Z configuration, 20-nm TiO₂/6-nm Cu(O)/5-nm ZnO, coated on a PET substrate with an area of 10 × 10 cm². (d) Variation in the sheet resistance of TCZ and TC(O)Z as a function of Cu and Cu(O) thicknesses.

의 완전한 제거를 위해 Cu(O)의 두께를 6 nm로 증가하는 경우 평균 투과도는 80.8%로 저하되었다. TCZ 대비 TC(O)Z 투명전극의 상대적으로 높은 광 투과도는 앞서 확인된 것과 같이 Cu(O)가 Cu에 비해 얇은 두께에서 연속박막을 형성하는데 기인한다. Cu와 Cu(O) 박막 두께 변화에 좌우되는 TCZ와 TC(O)Z 투명전극의 광 투과도는 시각적으로도 명확히 확인되었다 (그림 5c).

Cu와 Cu(O)의 성장 거동의 차이는 앞서 확인한 OMO 투명전극의 전기적 특성에서도 절대적 영향을 미치는 것이 확인되었다. TCZ와 TC(O)Z 투명전극의 면저항을 비교한 경우, Cu와 Cu(O) 두께가 8 nm 이하인 경우, TC(O)Z가 TCZ보다 우월한 전기적 특성을 보여주었다. 4-nm Cu(O) 연속박막을 적용한 TC(O)Z로부터 26 Ω sq⁻¹의 낮은 면저항이 측정되었으며, 이는 동일 두께의 불연속 Cu 박막을 적용한 TCZ의 면저항인 105 Ω sq⁻¹에 비해 월등히 낮은 값이었다. 핀홀이 완전히 제거된 6-nm Cu(O)를 적용하는 경우 TC(O)Z의 면저항은 13.2 Ω sq⁻¹로 확인되었다. TCZ와 비교하여 TC(O)Z의 우수한 전기적 특성은 Cu와 Cu(O) 박막의 두께가 증가할수록 그 차이가 점진적으로 감소하지만

박막 두께가 8 nm 이상으로 증가할 때까지 지속되었다. 이러한 결과는 상대적으로 얇은 두께에서 연속박막을 형성하는 Cu(O)가 전류의 이동 경로를 제공하는데 유리하기 때문에 파악된다 [16,30].

유연 광전소자에 적용하기 위해 폴리머 기판 위에 제조한 투명전극의 굽힘 환경에 대한 구조적 안정성은 소자의 신뢰성을 확보하기 위해 필수적으로 요구되는 특성이다. PET 기판에 증착된 TC(O)Z와 160-nm ITO 투명전극의 구조적 안정성을 굽힘 실험 장치를 이용하여 비교 평가하였다. 투명전극의 양쪽 끝부분을 굽힘 장치의 금속으로 이루어진 연결부분에 고정시킨 후 굽힘 반경을 비가역적 및 가역적으로 감소시키는 방법으로 굽힘 실험을 진행하였다 (그림 6a). 비가역적인 굽힘 실험법으로는 굽힘 반경을 15 mm에서 6 mm까지 지속적으로 감소시키면서 TC(O)Z와 ITO 투명전극의 저항변화를 관찰하였다 (그림 6b). 굽힘 반경이 11 mm 이상에서는 두 투명전극에서 저항변화가 관찰되지 않았으나, 굽힘 반경이 10 mm에 도달하면서 ITO 전극에서 급격한 저항 증가가 관찰되었다. 이러한 결과는 인장 응력의 증가에 의해 ITO 전극 내에서 발생하는 치명

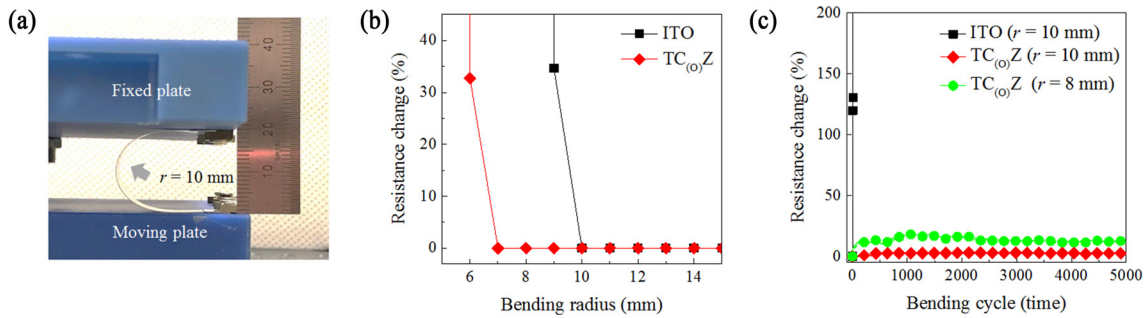


Fig. 6. Superior mechanical flexibility of $TC_{(O)}Z$ transparent electrodes fabricated on flexible PET substrates. (a) A photograph of the test system used for bending tests. (b) Change in the electrical resistance of 20-nm TiO_2 /6-nm $Cu_{(O)}$ /5-nm ZnO and conventional 160-nm ITO by decreasing the bending radius, r , of PET substrates to subject the electrodes to increased tensile stresses. (c) Change in the electrical resistance of the electrode samples as a function of the number of bending cycles of PET substrates that were bent using two minimum bending radii of 8 and 10 mm.

적인 균열로 인한 전기적 단락을 의미한다. 반면, $TC_{(O)}Z$ 투명전극에서는 굽힘 반경을 7 mm로 감소시킬 때까지 이러한 급격한 저항변화가 관찰되지 않았다. 반복적인 기계적 변형에 대한 투명전극의 안정성을 확인하기 위해 최소 굽힘 반경을 10 mm와 8 mm로 고정한 후 굽힘을 5,000회까지 진행하면서 실시간으로 저항변화를 측정하였다 (그림 6c). ITO 전극의 경우, 최소 굽힘 반경 10 mm 조건에서 수 차례의 굽힘만으로도 급격한 저항증가를 보이며 구조적 안정성을 전혀 보여주지 못하였다. 하지만 $TC_{(O)}Z$ 투명전극의 경우, 최소 굽힘 반경 10 mm 조건에서 5,000회의 반복적 굽힘 실험 후에도 3% 이내의 저항변화를 나타내며 우수한 구조적 안정성을 보였다. 더욱이, 최소 굽힘 반경을 8 mm로 줄여서 진행한 실험에서도 5,000회 후 20% 이내의 저항변화로 비교적 안정적인 기계적 안정성을 가지는 것을 확인하였다. 일반적으로 전극 내부에 발생하는 미세 균열은 반복 굽힘 실험이 진행될수록 발달하는 것으로 이해되며 이로부터 소자의 급격한 성능 저하를 유발하는 것으로 알려져 있다 [31,32]. 전극 내부의 미세 핀홀이 미세 균열의 시작점으로 알려져 있으므로 [33], $TC_{(O)}Z$ 투명전극에서 관찰되는 굽힘에 대한 우수한 구조적 안정성은 핀홀 생성이 억제된 $Cu_{(O)}$ 와 TiO_2 구조에 의해 기인되는 것으로 파악된다.

4. 결 론

기존의 ITO기반 투명전극을 대체하여 유연 광전소자에 적용되기 위해 차세대 투명전극에 요구되는 기술적 특성은 (1) ITO에 상응하는 우수한 광학적 전기적 특성을 구현하는 동시에 (2) 산화와 전류손실을 발생시키는 투명전극 내 미세 핀홀의 생성을 억제하는 것이다. 본 연구에서는 $Cu_{(O)}$

박막의 형성을 통해 $TiO_2/Cu_{(O)}/ZnO$ 다층 투명전극에서 핀홀을 효과적으로 제어하면서도 기존 Cu 박막 대비 향상된 광 투과도와 전기전도도를 확보하였다. 이는 극미량의 산소가 첨가된 $Cu_{(O)}$ 의 증착으로부터 핀홀이 완전히 제거된 2차원 초박형 연속박막을 제조하고, 이는 이후 형성되는 TiO_2 박막에서 핀홀 형성을 억제하는데 기여하였다. 6-nm $Cu_{(O)}$ 박막을 적용한 $TiO_2/Cu_{(O)}/ZnO$ 투명전극으로부터 80.85%의 평균 투과도와 $13.2 \Omega \text{ sq}^{-1}$ 의 면저항을 확보하면서도 핀홀에 의한 전류손실을 성공적으로 제거하였다. 또한, $TiO_2/Cu_{(O)}/ZnO$ 투명전극에서 핀홀의 제거는 ITO 전극 대비 반복적인 기계적 변형에 대해서도 우수한 안정성을 제공하였다.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was funded by the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) and the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE) of the Republic of Korea (No. 20173030014370).

REFERENCES

1. S. Günes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **107**, 1324 (2007).
2. T. Sekitani and T. Someya, *Adv. Mater.* **22**, 2228 (2010).
3. Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.-T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, *Adv. Mater.* **22**, E135 (2010).
4. T.-H. Han, Y. Lee, M.-R. Choi, S.-H. Woo, S.-H. Bae, B. H. Hong, J.-H. Ahn, and T.-W. Lee, *Nat. Photonics* **6**, 105 (2012).
5. Z. Liu, K. Parvez, R. Li, R. Dong, X. Feng, and K. Müllen,

- Adv. Mater.* **27**, 669 (2015).
6. S. De, T. M. Higgins, P. E. Lyons, E. M. Doherty, P. N. Nirmalraj, W. J. Blau, J. J. Boland, and J. N. Coleman, *ACS Nano* **3**, 1767 (2009).
 7. M. G. Kang, M. S. Kim, J. Kim, and L. J. Guo, *Adv. Mater.* **20**, 4408 (2008).
 8. K. Tvingstedt and O. Inganäs, *Adv. Mater.* **19**, 2893 (2007).
 9. D. A. Mengistie, M. A. Ibrahim, P.-C. Wang, and C.-W. Chu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 2292 (2014).
 10. Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, *Adv. Funct. Mater.* **21**, 1076 (2011).
 11. X. Huang, Z. Zeng, Z. Fan, J. Liu, and H. Zhang, *Adv. Mater.* **24**, 5979 (2012).
 12. Z. Liu, K. Parvez, R. Li, R. Dong, X. Feng, and K. Müllen, *Adv. Mater.* **27**, 669 (2015).
 13. D. Lee, H. Lee, Y. Ahn, Y. Jeong, D.-Y. Lee, and Y. Lee, *Nanoscale* **5**, 7750 (2013).
 14. Z. Zhao and T. L. Alford, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **157**, 599 (2016).
 15. J. Yun, W. Wang, T. S. Bae, Y. H. Park, Y.-C. Kang, D.-Ho Kim, S. Lee, G.-H. Lee, M. Song, and J.-W. Kang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 9933 (2013).
 16. W. Wang, M. Song, T.-S. Bae, Y. H. Park, Y.-C. Kang, S.-G. Lee, S.-Y. Kim, D. H. Kim, S. Lee, G. Min, G.-H. Lee, J.-W. Kang, and J. Yun, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 1551 (2014).
 17. G. Zhao, W. Wang, T.-S. Bae, S.-G. Lee, C. Mun, S. Lee, H. Yu, G.-H. Lee, M. Song, and J. Yun, *Nat. Commun.* **6**, 8830 (2015).
 18. C. Guillén and J. Herrero, *Thin Solid Films* **520**, 1 (2011).
 19. W. H. Jo and D. Choi, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 91 (2019).
 20. A. Dhar and T. L. Alford, *ECS Solid State Lett.* **3**, N33 (2014).
 21. G. Zhao, S. M. Kim, S.-G. Lee, T.-S. Bae, C. Mun, S. Lee, H. Yu, G.-H. Lee, H.-S. Lee, M. Song, and J. Yun, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 4180 (2016).
 22. G. Zhao, M. Song, H.-S. Chung, S. M. Kim, S.-G. Lee, J.-S. Bae, T.-S. Bae, D. Kim, G.-H. Lee, S. Z. Han, H.-S. Lee, E.-A. Choi, and J. Yun, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 38695 (2017).
 23. C. Zhang, D. Zhao, D. Gu, H. Kim, T. Ling, Y. R. Wu, and L. J. Guo, *Adv. Mater.* **26**, 5696 (2014).
 24. W. Fan, B. Kabius, J. M. Hiller, S. Saha, J. A. Carlisle, O. Aucielle, R. P. H. Chang, and R. Ramesh, *J. Appl. Phys.* **94**, 6192 (2003).
 25. H. W. Choi, N. D. Theodore, and T. L. Alford, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **117**, 446 (2013).
 26. W. Qiu, U. W. Paetzold, R. Gehlhaar, V. Smirnov, H.-G. Boyen, J. G. Tait, B. Conings, W. Zhang, C. B. Nielsen, I. McCulloch, L. Froyen, P. Heremans, and D. Cheyns, *J. Mater. Chem. A* **3**, 22824 (2015).
 27. W. Qiu, T. Merckx, M. Jaysankar, C. Masse de la Huerta, L. Rakocevic, W. Zhang, U. W. Paetzold, R. Gehlhaar, L. Froyen, J. Poortmans, D. Cheyns, H. J. Snaith, and P. Heremans, *Energy Environ. Sci.* **9**, 484 (2016).
 28. P. Macech and J. E. Pemberton, *Langmuir* **23**, 9816 (2007).
 29. R. Doremus, *Thin Solid Films* **326**, 205 (1998).
 30. S. Schubert, M. Hermenau, J. Meiss, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 4993 (2012).
 31. B.-J. Kim, H.-A.-S. Shin, S.-Y. Jung, Y. Cho, O. Kraft, I.-S. Choi, and Y.-C. Joo, *Acta Mater.* **61**, 3473 (2013).
 32. B. J. Kim, D. H. Kim, Y.-Y. Lee, H.-W. Shin, G. S. Han, J. S. Hong, K. Mahmood, T. K. Ahn, Y.-C. Joo, K. S. Hong, N.-G. Park, S. Lee, and H. S. Jung, *Energy Environ. Sci.* **8**, 916 (2015).
 33. Y. Leterrier, L. Me'dico, J.-A.E. Mañson, U. Betz, M. F. Escola, M. Kharrazi Olsson, and F. Atamny, *Thin Solid Films* **460**, 156 (2006).