



## 동시 스퍼터링으로 제조한 AZO-ITO 혼합박막의 증착 중 수소 혼입 영향 분석

김혜리, 김동호\*, 이성훈, 이건환

재료연구소 기능박막연구그룹

### Effect of H<sub>2</sub> Addition on the Properties of Transparent Conducting Oxide Films Deposited by Co-sputtering of ITO and AZO

Hye-Ri Kim, Dong-Ho Kim\*, Sung-Hun Lee, Gun-Hwan Lee

Functional Coatings Research Group, Korea Institute of Materials Science(KIMS), 531 Changwon-daero, Changwon, Gyeongnam 641-831, Korea

(Received November 19, 2009 ; revised December 11, 2009 ; accepted December 30, 2009)

#### Abstract

Multicomponent transparent conducting oxide films were deposited on glass substrates at 150 by dual magnetron sputtering of AZO and ITO targets. In the case of mixing a limited amount of ITO (10W), resistivity of TCO films was significantly increased compared to the AZO film; from  $3.5 \times 10^{-3}$  to  $9.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . Deterioration of the electrical conductivity is attributed to the decreases in carrier concentration and Hall mobility. Improvement of the conductivity could be obtained for the films prepared with ITO powers larger than 40 W. The lowest resistivity ( $\rho$ ) of  $7.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  was achieved when ITO power was 100 W. Effects of H<sub>2</sub> incorporation on the electrical and optical properties of AZO-ITO films were investigated in this work. Addition of small amount of hydrogen resulted in the increase of carrier concentration and the improvement of electrical conductivity. It is apparent that the roughness of AZO-ITO films decreases dramatically after the transition of microstructure from polycrystalline to amorphous phase, which gives practical advantages such as an excellent uniformity of surface and a high etching rate. AZO-ITO films grown at sputtering ambient with hydrogen gas are expected to be applicable to optoelectronic devices such as organic light emitting diodes and flexible displays due to their sufficient electrical and structural properties.

*Keywords:* Transparent conducting oxide, Indium tin oxide, Aluminum zinc oxide, Hydrogen, Electrical transport properties

## 1. 서 론

높은 전기 전도성과 우수한 광투과율을 가지는 투명전도성 산화물(TCO: transparent conducting oxide) 박막은 LCD, PDP, OLED, 박막태양전지 등과 같은 opto-electronics 분야에서 투명전극으로 널리 사용되고 있다. 현재 가장 널리 쓰이는 TCO 박막은 산화인듐( $\text{In}_2\text{O}_3$ )에 주석(Sn)을 고용 치환시킨 ITO(indium tin oxide) 소재로 낮은 전기 비저항

( $2\sim 4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ )과 넓은 에너지 밴드갭(3.5~4.3 eV)을 지니고 있으며 스퍼터링 공정을 이용하여 비교적 쉽게 제조할 수 있기 때문에 광범위하게 사용되고 있다<sup>1)</sup>. 그러나 ITO 박막이 낮은 비저항과 높은 투과율을 나타내기 위해서는 300°C 이상의 고온 공정이 요구되며<sup>2)</sup> 최근 In의 고갈에 따른 가격 급등이 문제점으로 대두되면서 이를 해결하기 위한 ITO 대체 재료에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 그 중 ZnO 계열의 AZO(Al-doped ZnO) 또는 GZO(Ga-doped ZnO) 소재에 대한 관심이 높아지고 있다<sup>3-5)</sup>. ZnO 계열의 박막은 독성이 없는 원소로 구

\*Corresponding author. E-mail : dhkim2@kims.re.kr

성되어 있으며 소재 비용이 비교적 저렴할 뿐만 아니라, 저온 증착이 가능하고 수소플라즈마에 대한 안정성이 우수하다는 장점을 지니고 있다<sup>6)</sup>. 그러나 ITO에 비해 여전히 높은 전기 비저항 값을 나타내며, 이를 극복하기 위하여 박막내 산소공공을 증가시키면 화학양론비(stoichiometry)에서 벗어나는 조성을 갖게 됨으로써 대기 중의 수분이나 산소가 흡착되어 박막 특성이 저하되는 문제점을 지니고 있다<sup>7)</sup>. 따라서 ITO와 ZnO 박막의 결점을 동시에 해결할 수 있는 새로운 투명전극 재료로 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 ZnO를 도핑하거나 혼합하는 In-Zn-O계의 혼합박막에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다<sup>8,9)</sup>.

이에 본 연구에서는 AZO 박막 증착시에 ITO를 동시 스퍼터링(co-sputtering)하여 혼합시킨 다성분계 TCO박막을 제조하였다. 또한 ZnO 계열의 박막 내에서 shallow donor로서 작용하는 것으로 알려진 수소의 영향을 알아보기 위하여<sup>10)</sup>, 공정가스 중 수소함량에 따른 AZO-ITO 혼합박막의 전기적, 광학적 특성 및 구조적 특성 변화를 조사하였다.

## 2. 실험장치 및 방법

증착원으로 4인치 크기의 SnO<sub>2</sub> 10 wt% 함량의 ITO 소결 타겟(순도: 99.99%)과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 wt% 함량의 AZO 소결 타겟(순도: 99.999%)을 사용하였으며 각각에 DC와 RF 파워를 인가하였다. 세척한 25×25 mm 크기의 유기기관을 타겟으로부터 약 15 cm 떨어진 곳에 장착하여 150°C의 일정한 증착온도에서 증착시간을 조절하여 박막 두께가 300 nm가 되도록 시편을 제조하였다. 챔버 내 초기 진공도는 4×10<sup>-4</sup> Pa 이하로 유지한 후, Ar 가스를 유입시켜 작업 진공도를 0.4 Pa로 일정하게 제어하였다. 본 연구에서는 ITO 함량에 따른 AZO-ITO 혼합박막의 특성변화를 파악하기 위하여 AZO 파워를 150 W로 고정시키고 ITO 파워를 0~100 W까지 변화시키면서 박막시편을 제조하였다. AZO-ITO 혼합박막에서의 수소첨가 효과를 알아보기 위해 일정한 작업 진공도(0.4 Pa) 조건에서 챔버로 유입되는 공정가스 중의 수소함량을 0~10%까지 변화시켜면서 박막시편들을 제조하였다.

박막의 두께는 surface profiler(Tencor, P-11)를 이용하여 확인하였으며, 4-point probe(Loresta-GP, MCP-600)를 이용하여 면저항을 측정하였고 van der Pauw법을 이용하는 홀계수 측정장치(Ecopia, HMS-3000)를 사용하여 캐리어 농도 및 이동도, 전기 비저항을 측정하였다. 혼합박막의 함량 분석을 위해 SEM(JEOL, JSM 5800) EDS분석을 수행하였고, 광

투과도는 UV/Vis/NIR spectrophotometer(Varian, CARY5000)를 이용하여 파장영역 300~800 nm 범위에서 측정하였다. 또한, X선 회절분석기(Phillips, X'pert-MPD)를 이용하여 박막의 결정성을 평가하였으며 AFM(DI, MultiMode SPM)과 FESEM(Hitachi, S-4800)을 이용하여 표면 미세구조를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 ITO 파워에 따른 특성변화

표 1은 AZO-ITO 혼합박막에 대한 조성분석 결과를 나타낸다. 모든 시편에서 Al와 Sn의 함량이 약 5 at.% 이내로 매우 적으며 ITO 파워가 증가할수록 박막 내 In 함량은 증가하고 Zn 함량이 상대적으로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 그림 1은 ITO 파워에 따른 AZO-ITO 혼합박막의 전기적 특성 변화를 나타낸다. 3.5×10<sup>-3</sup> Ω·cm의 비저항을 가지는 AZO 박막에 소량의 In이 첨가되면 (ITO 파워 10, 20 W 수준), 박막 내 산소 공공의 감소로 인한 캐리어 농도의 감소와 불순물 산란에 의한 이동

Table 1. Elemental composition data of the AZO-ITO films measured by EDS

Power (W)		Atomic percent (%)			
AZO	ITO	Al at%	Zn at%	In at%	Sn at%
150	0	3.0	97.0	0.0	0.0
	10	3.1	85.1	11.0	0.8
	20	2.7	75.6	19.5	2.1
	30	2.2	67.6	28.1	2.1
	40	2.1	61.0	33.8	3.0
	50	1.2	56.0	38.2	2.7
	70	2.2	46.6	48.5	2.7
	100	0.8	39.7	55.1	4.4

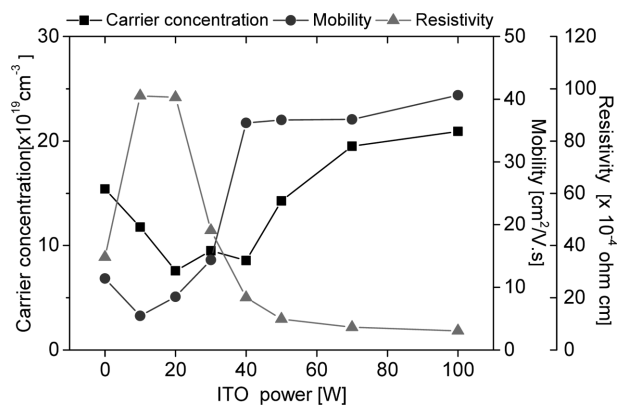


Fig. 1. Carrier concentration, mobility and electrical resistivity of AZO-ITO films deposited at various ITO power.

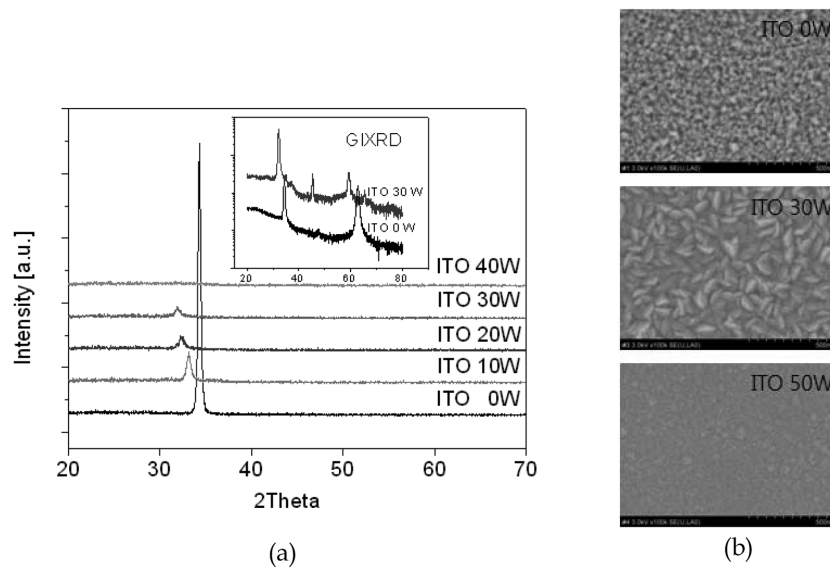


Fig. 2. X-ray diffraction patterns and FESEM surface images ( $\times 100,000$ ) of AZO-ITO thin films deposited at ITO power 0 W, 30 W, 50 W.

도 감소로 인하여 비저항이  $9.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 급증한다. 본 연구에서 제조된 다성분계 TCO박막은 ITO 파워 40W 이상에서 전기전도성의 개선효과가 관찰되었다. 특히, 40 W에서는 이동도의 급격한 상승이 확인되며, 그 이상에서는 ITO 파워의 증가와 더불어 캐리어 농도의 꾸준한 증가도 확인된다. 이에 비저항이 ITO 파워가 증가함에 따라 계속적으로 감소하여 AZO(150W)-ITO(100W)의 혼합박막은  $7.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항을 보인다.

ITO 파워에 따른 이동도 변화는 박막의 구조적 특성변화와 관련하여 설명할 수 있다. 그림 2(a)는 ITO 파워 0~40 W에서 제조한 AZO-ITO 혼합박막의 XRD 결과를 나타낸다. AZO 박막에서 wurtzite-type ZnO 물질의 (002) 회절 피크가 확인되며, ITO가 첨가됨에 따라 회절 강도가 급격히 감소되고 회절각이 저각으로 이동함을 알 수 있다. 결정성이 낮은 박막시편에 대한 보다 자세한 정보를 얻기 위해 GIXRD(glancing incidence XRD) 측정을 수행해 본 결과, 그림 2(a)의 삽입그림에 나타난 바와 같은 여러 가지 회절 피크들이 추가로 관찰된다. 이는 Liu 등<sup>10)</sup>과 Minami<sup>11)</sup> 등에 의해 보고된 바 있는 3성분계의 homologous compounds인  $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{k+2}$  ( $k=3\sim 7$ ) 계열의 물질상으로 판단된다. 실제 ITO 파워 30W에서 제조된 박막의 표면 형상을 관찰해보면 (그림 2(b)), 표면에 plate 형태의 비교적 큰 grain들이 확인된다. 한편, 비정질 구조를 지닌 박막시편(ITO 파워 50 W)의 표면형상은 매우 평탄하며 AFM으로 측정된 표면거칠기( $R_{\text{rms}}$ )가 1.86 nm 수준으로 매우 낮은 값을 보였다. 다결정질 박막소재는 일반적으로 결정립계(grain-boundary)가 많아지는 경우 이동

도의 감소가 나타난다. 그러나, 본 연구에서와 같은 In-Sn-Zn계열의 산화물 반도체 소재는 비정질구조를 가지고 있더라도 conduction band minimum (CBM)을 구성하는 s-orbital들의 중첩으로 전자 캐리어의 이동이 크게 방해받지 않는 것으로 알려진 바 있다<sup>12)</sup>. 따라서 ITO 파워 40 W 이상에서 비저항 개선의 결정적 원인이 되는 것으로 판단되는 이동도의 급증이 박막의 비정질화와 직접적인 관계가 있는 것으로 확인된다.

### 3.2 수소함량에 따른 특성변화

#### 3.2.1 구조적 특성변화

그림 3(a)는 AZO 박막의 수소 첨가에 따른 구조적 변화를 나타낸 것으로 수소 함량이 증가할수록 (002) 회절 피크의 강도가 크게 감소하며 반치폭(FWHM: Full Width at half maximum) 값이 증가한다. 반치폭 값의 증가는 결정립의 크기 감소를 의미하므로 AZO 박막은 수소함량이 증가함에 따라 결정립의 크기가 감소함을 알 수 있다<sup>13)</sup>. 이는 수소가 박막내에서 불순물로써 격자구조 사이에 위치하여 주변 원자 간 격자 구조의 흐트러짐을 가져오기 때문으로, 결정립 크기 감소와 박막의 비정질화를 야기하는 것이다<sup>14)</sup>. 그림 3(b)에 나타난 바와 같이, AZO(150 W)-ITO(30 W) 혼합박막은 수소 2% 첨가 조건에서 회절 피크가 사라지고 다결정질에서 비정질화되는 것이 확인된다. 또한 수소 첨가에 의한 격자변형으로 (002)피크의 회절각이 낮은 값으로 이동한다. 이러한 peak의 이동은 Bragg law에 의해 결정면간 거리 (interplanar spacing)의 증가와 격자 상수의 증가를 의미한다<sup>15)</sup>.

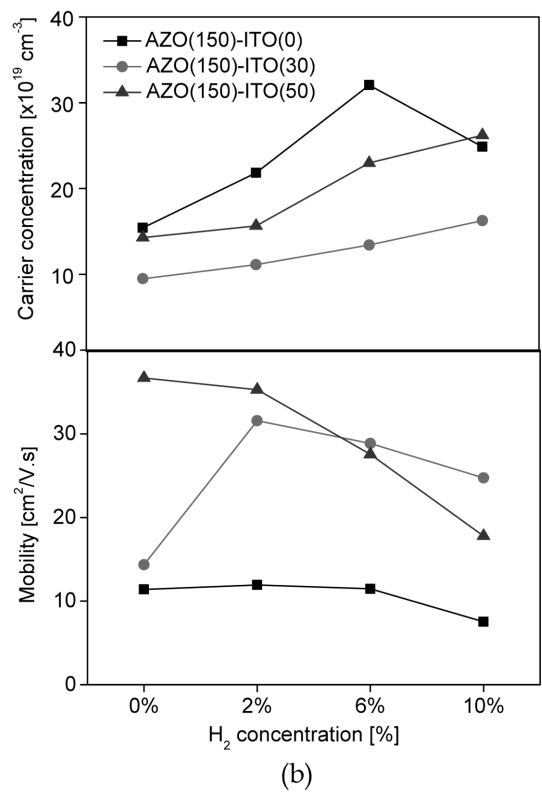
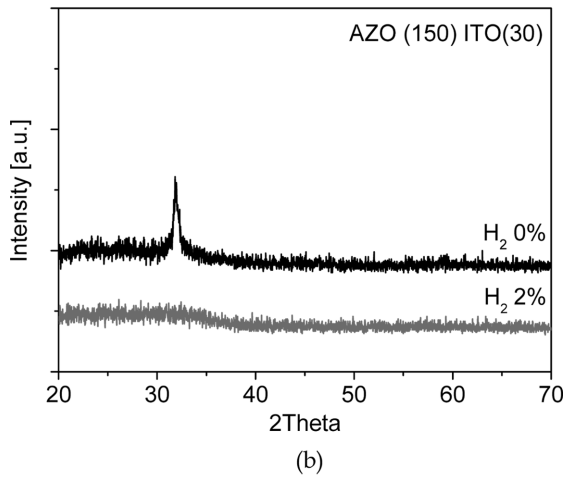
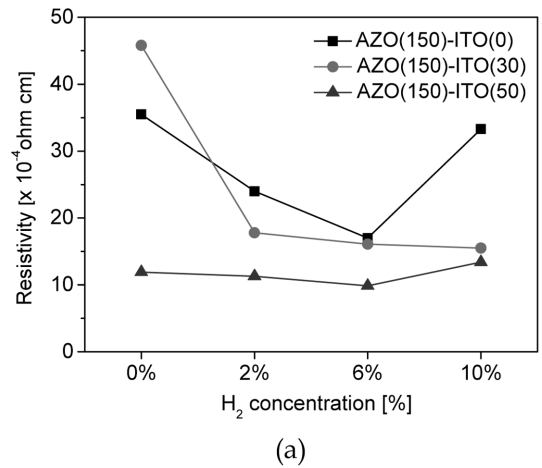
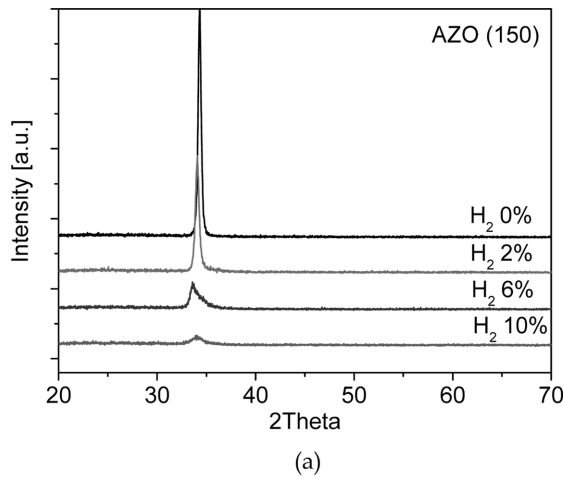


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the films deposited at various H<sub>2</sub> concentration: (a) AZO(150 W), (b) AZO(150 W)ITO(30 W).

3.2.2 전기적 특성 및 광학적 특성변화

그림 4(a)는 AZO-ITO 박막의 수소 첨가에 따른 비저항 변화를 나타낸다. 그림 3에서 다결정질 구조임이 확인된 AZO박막과 ITO 30 W의 혼합박막은 수소 2%에서 비저항이 급격히 감소하는 반면 비정질 구조인 ITO 50 W 박막은 수소 함량에 관계없이 거의 일정한 비저항을 나타낸다. 이러한 비저항 변화에 대한 상세한 분석을 위해 캐리어농도와 이동도 측정결과를 그림 4(b)에 제시하였다. 저항의 감소는 주로 수소첨가에 따른 캐리어 농도 상승 때문인 것으로 확인된다. 일반적으로 수소는 다결정질 산화물박막 소재에서 defect passivation 역할을 할 뿐만 아니라, 치환형 수소가 n형 반도체특성을 지닌 ZnO계 재료에서 안정한 shallow donor로써 역할을 한다고 알려져 있다. 또한 수소가 박막 내에서 산소와 결합해 OH 기를 만들어 산소공공의 증가에 따른 캐리어 농도 증가효과를 가져온다<sup>16)</sup>.

반면, 이동도는 수소가 2% 첨가된 AZO(150 W)-

Fig. 4. Variations of the electrical transport properties of AZO-ITO films deposited at various H<sub>2</sub> concentration: (a) resistivity, (b) carrier concentration and mobility.

ITO(30 W) 혼합박막을 제외하면 수소함량이 증가함에 따라 감소한다. 수소첨가에 따라 박막 내 불순물이 증가되고 이로 인한 불순물 산란효과 때문에 이동도가 점차 감소하는 것으로 판단된다. 하지만 AZO(150 W)-ITO(30 W)의 혼합박막의 경우, 수소 2% 첨가로 이동도가 14 cm<sup>2</sup>/V.s에서 31.5 cm<sup>2</sup>/V.s로 급증하는데 이는 앞에서 언급한 바 있는 박막의 구조적 특성변화에 의한 것으로 판단된다. 그림 3(b)에서 확인된 것처럼 수소 첨가로 인해 비정

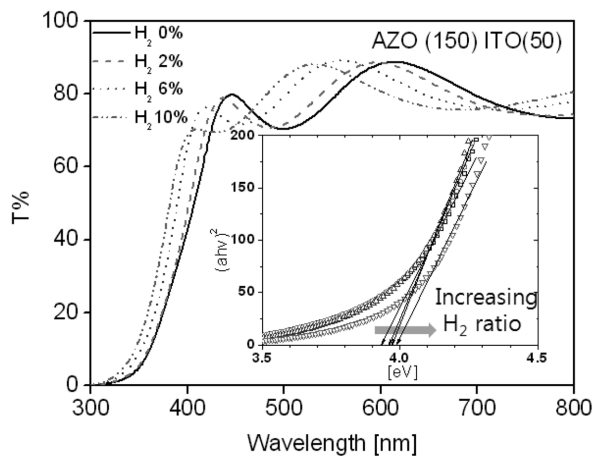


Fig. 5. Optical transmittance of AZO(150 W)ITO(50 W) film prepared with various H<sub>2</sub> concentration. The insert is optical band gap of the film deposited with various H<sub>2</sub> concentration.

질화로의 전이(transition)가 유도되고 이로 인해 이동도의 증가가 나타난 것으로 판단된다.

그림 5는 AZO(150W)-ITO(50W) 증착조건에서 수소 첨가량의 변화에 따른 박막의 광투과도 변화를 나타낸다. 제조된 모든 시편은 가시광 영역에서 대략 80% 이상의 광투과도를 보이며 수소함량이 증가함에 따라 가시광 영역에서의 광투과도 상승과 함께 광흡수대가 단파장쪽으로 이동함을 확인할 수 있다. 박막 시편의 투과도와 반사도 측정값을 이용하여 광흡수계수( $\alpha$ )를 결정하고 직접 천이형 반도체 물질에 대한 수식  $(ahv)^2 = c(hv - E_g)$ 에 적용하면 밴드갭( $E_g$ )을 산출할 수 있다. 그림 5의 삽입그림에 제시한 바와 같이 제조된 박막은 3.9~4.0 eV 이상의 상당히 넓은 밴드갭을 가지고 있으며 Burstein-Moss<sup>17)</sup> 효과에 의해 수소 첨가에 따른 캐리어 농도 상승으로 밴드갭이 증가함을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 AZO-ITO 혼합박막을 동시 스퍼터링을 통해 제조하고 ITO 파워에 따른 다성분계 투명 전도막의 특성 변화와 수소 첨가에 따른 특성 변화를 분석하였다. 비저항  $3.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 AZO 박막에 ITO를 소량 첨가하면 캐리어 농도와 이동도의 감소로 인해 비저항이 증가한다. 그러나 ITO 파워를 40 W 이상으로 증가시키면 비저항은 계속적으로 감소하여, AZO(150W)-ITO(100W)조건에서 증착된 혼합박막은  $7.3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항을 나타냈다. 또한 ITO 파워 40 W 이상에서는 비정질 TCO박막이 형성되면서 이동도의 급격한 증가와 우수한 표면 평탄도를 지닌 박막을 제조할 수 있음을

확인하였다. 한편, 제조된 TCO 박막의 전기적·구조적 특성을 보다 개선시키기 위하여 증착 공정 가스 중 수소를 첨가하여 특성변화를 조사해 본 결과, ZnO 박막 내에서 shallow donor 역할을 하는 것으로 알려진 수소의 영향으로 전기전도성이 개선됨을 확인하였다. 그리고 AZO-ITO 혼합박막의 비정질화가 수소첨가로 인하여 보다 용이하게 유도된다는 사실을 확인했다. 결론적으로, 본 연구의 성과는 비교적 낮은 온도에서 투명전도성이 우수할 뿐 만 아니라 표면의 조도가 매우 우수한 다성분계 TCO박막을 제조할 수 있음을 제시하고 있으며, OLED 및 flexible 디스플레이의 투명전극소재로 활용 가능성을 제시하였다.

#### 참고문헌

1. T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu, S. Takata, Thin Solid Films, 270 (1995) 37.
2. H. Morikawa, M. Fujita, Thin Solid Films, 339 (1999) 309.
3. Y. Weifeng, L. Zhuguang, P. Dong-Liang, F. Zhang, H. Huolin, X. Yannan, W. Zhengyun, Appl. Surf. Sci., 255 (2009) 5669.
4. V. Assuncao, E. Fortunato, A. Marques, H. Aguas, I. Ferreria, M. E. V. Costa, R. Martins, Thin Solid Films, 427 (2003) 401.
5. Luo Jie, 박세훈, 송풍근, 한국표면공학회지, 42 (2009) 122.
6. H. C. Weller, R. H. Mauch, G. H. Bauer, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 27 (1992) 217.
7. S. Y. Myong, K. S. Lim, Appl. Phys. Lett., 82 (2003) 3026.
8. T. Minami, T. Kakumu, Y. Takeda, S. Takaya, Thin Solid Films, 317 (1998) 326.
9. 김동호, 김혜리, 이성훈, 변용선, 이견환, 한국표면공학회지, 42 (2009) 128.
10. D.-S. Liu, C.-H. Lin, B.-W. Huang, C.-C. Wu, Jpn. J. Appl. Phys., 45 (2006) 3526.
11. T. Minami, T. Kakumu, Y. Takeda, S. Takaya, Thin Solid Films, 317 (1998) 318.
12. H. Hosono, J. Non-Cryst. Solids, 352 (2006) 851.
13. X. T. Hao, F. R. Zhu, K. S. Ong, L. W. Tan, Semicond. Sci. Technol., 21 (2006) 48.
14. C. G. Van de Walle, Phys. Rev. Lett., 85 (2000) 1012.
15. Q.-B. Ma, Z.-Z. Ye, H.-P. He, S.-H. Hu, J.-R. Wang, L.-P. Zhu, Y.-Z. Zhang, B.-H. Zhao, J. Crystal Growth, 304 (2007) 64.
16. C. G. Van de Walle, J. Neugebauer, Letter to Nature, 423 (2003) 626.
17. I. Hamberg, C. G. Granqvist, J. Appl. Phys., 60 (1986) 123.