



ITO와 AZO 동시 증착법으로 제조된 투명전도막의 특성 연구

김동호*, 김혜리, 이성훈, 변응선, 이건환

재료연구소 기능박막연구그룹

Investigation of Transparent Conductive Oxide Films Deposited by Co-sputtering of ITO and AZO

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

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

(Received May 5, 2009 ; revised June 17, 2009 ; accepted June 30, 2009)

Abstract

Transparent conducting thin films of indium tin oxide(ITO) co-sputtered with aluminum-doped zinc oxide(AZO) were deposited on glass substrate by dual magnetron sputtering. It was found that the electrical properties and structural characteristics of the films are significantly changed according to the sputtering power of the AZO target. The IAZTO film prepared with D.C power of ITO at 100 W and R.F power of AZO at 50 W shows an electrical resistivity of $4.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and a sheet resistance of $30 \Omega/\square$ (for 150 nm thick). Besides of the improvement of the electrical properties, compared to the ITO films deposited at the same process conditions, the IAZTO films have very smooth surface, which is due to the amorphous nature of the films. However, the electrical conductivity of the IAZTO films was found to be deteriorated along with the crystallization in case of the high temperature deposition (above 310°C). In this work, high quality amorphous transparent conductive oxide layers could be obtained by mixing AZO with ITO, indicating possible use of IAZTO films as the transparent electrodes in OLED and flexible display devices.

Keywords: Transparent conductive oxide, Indium tin oxide, Aluminum zinc oxide, Sputtering, Electrical transport properties, Transmittance

1. 서 론

투명전도성 산화물(TCO: Transparent Conducting Oxide) 박막은 높은 전기 전도성과 가시광 영역에서의 높은 광투과율을 동시에 가지기 때문에 LCD, PDP, OLED, 박막태양전지 등과 같은 opto-electronics 분야에 있어서 투명전극으로 널리 사용되고 있다. 산화인듐(In_2O_3)에 주석(Sn)을 치환 고용시킨 ITO (Indium Tin Oxide) 소재는 낮은 전기 비저항($2 \sim 4 \times 10^{-4} \cdot \text{cm}$)과 넓은 밴드갭(3.5~4.3 eV)을 가지고 있고, 스퍼터링 공정을 사용하여 비교적 쉽게 증착이 가능하기 때문에, 가장 널리 사용되는 투명전극 재료이다¹⁾. 그러나 전기 전도도와 광투과율이 우수한 고

품질의 ITO 박막을 제조하기 위해서는 200°C 이상의 고온 공정이 요구되며, 이는 ITO 박막의 과도한 결정립 성장을 야기하여 박막의 표면조도와 에칭특성이 나빠지게 된다. 다결정 ITO 박막의 거친 표면 조도는 박막표면에 dark spot을 생성시켜 디바이스의 성능에 치명적인 결함을 가져올 수 있다. 한편, 평판 디스플레이산업의 확장으로 인해 향후 ITO 박막에 대한 수요가 급격히 증가할 것으로 예측되어 짐에 따라, ITO 박막의 원천재료인 In 자원 고갈에 대한 해결 방안으로 ITO 대체 재료로 AZO(Al-doped ZnO) 또는 GZO(Ga-doped ZnO)와 같은 ZnO 계열의 소재에 대한 연구가 주목을 받고 있다. 하지만 투명전도막의 요구 물성에 있어서 ITO 소재의 특성을 능가하는 대체재가 실용화되기는 당분간 어려울 것으로 예상된다. 따라서 차세대 디스플레이

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

레이에 이용하기 위하여 기존의 ITO 박막에 새로운 물질을 첨가한 박막에 대한 연구도 꾸준히 진행되고 있다. 본 연구에서는 동시 스퍼터링법(co-sputtering)을 이용하여 ITO에 AZO를 혼합한 투명전도막(IAZTO)을 제조하고 그 전기적, 광학적, 구조적 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험장치 및 방법

증착원으로 4인치 크기의 ITO 소결 타겟(순도: 99.99%, SnO₂ 함량: 10 wt%)과 AZO 소결 타겟(순도: 99.999%, Al₂O₃ 함량: 2 wt%)을 사용하였다. 스퍼터링 파워소스는 ITO와 AZO타겟에 각각 DC 파워와 RF파워를 인가하였으며, 타겟으로부터 약 170 mm 만큼 떨어진 거리에 유리기판을 장착하여 박막시편을 제조하였다. 챔버 내의 초기 진공도를 4×10⁻⁴ Pa이하로 유지한 후 Ar가스를 유입시켜 작업 진공도를 0.4 Pa로 맞추고, 시편의 두께가 150 nm 가 되도록 증착시간을 조정하였다. 본 연구에서는 AZO 함량에 따른 영향을 파악하기 위해 일정한 증착온도(150°C) 조건에서 ITO의 스퍼터링 파워를 100 W로 고정하고 AZO 파워를 0~125 W까지 변화시키면서 시편들을 제조하였다. 또한, 증착온도에 따른 특성 변화를 알아보기 위하여 동일한 스퍼터링 파워(ITO 100 W, AZO 50 W)를 사용하여 기판온도를 100°C에서부터 350°C까지 다르게 설정한 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. 광투과도는 UV/Vis/NIR spectrophotometer(Varian, CARY5000)를 이용하여 파장영역 300~1000 nm 범위에서 측정하였다. 또한, X선 회절분석기(Phillips, X'pert-MPD)를 이용하여 박막의 결정성을 분석하였으며 AFM과 FESEM을 이용하여 표면미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 AZO타겟 파워의 영향

그림 1은 AZO타겟에 인가된 파워의 변화에 따라 제조된 투명전도막의 전기적 특성이 어떤 변화를 보이는지를 나타낸다. 그림 1(a)에서 전기 비저항과 면저항이 AZO 타겟 파워가 35 W에 이르르면 급격히 감소하며 50 W일 때 각각 4.6×10⁻⁴ Ω·cm, 30 Ω/□ 수준으로 떨어짐을 확인할 수 있다. 35 W

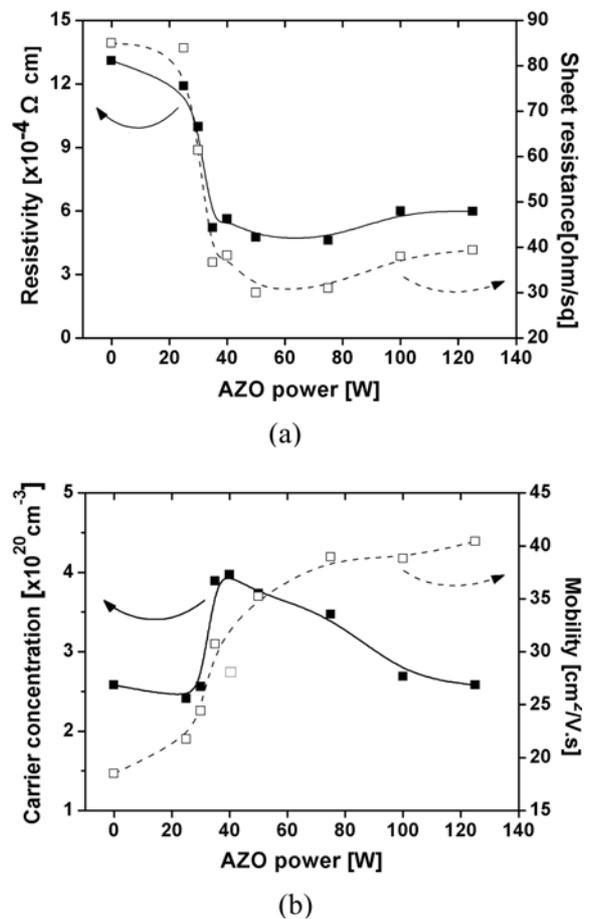


Fig. 1. Electrical transport properties of IAZTO films deposited at various AZO power: (a) resistivity and sheet resistance, (b) carrier concentration and mobility.

부근에서의 전기 전도성 향상은 이동도의 증가와 더불어 캐리어 농도의 급격한 증가 때문으로 판단된다(그림 1(b)). 캐리어 농도의 변화는 ITO 박막에 AZO가 첨가되면서 나타나는 도핑효과(주로 Zn) 때문으로 생각되는데, 실제 박막의 증착속도를 비교해보면 35 W 이상에서 증착율의 차이가 확인된다. Minami 등은 ITO에 Zn가 첨가되면 박막이 증착되는 과정에서 Zn₂In₂O₅와 같이 새로운 조성을 지닌 물질이 생성되고 이에 의해 산소 공공(vacancy)이 증가하여 캐리어 농도가 증가한다고 보고한 바 있다²⁾. 그러나 본 연구에서는 ITO에 혼입되는 AZO의 함량이 낮은 수준(50 W 기준 10% 내외)이며 AZO 혼합에 따른 박막의 비정질화가 야기되므로(그림 2), 캐리어 농도의 증가는 새로운 결정상의 형성에 따른 것이라기보다는 Zn interstitial defect에 의한 것으로 판단된다. AZO 타겟 파워가 50 W 이상으로 더욱 증가하면 캐리어 농도가 점차 감소하는 경향을 보인다. 이는 ZnO의 산소 결합에너지(binding energy)가 In₂O₃보다 크기 때문에, 박막에

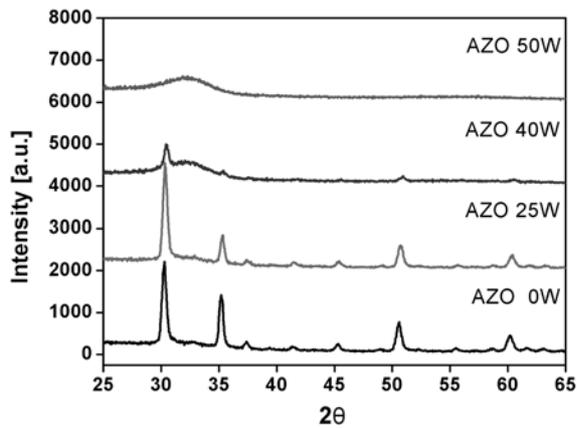


Fig. 3. XRD patterns of IAZTO thin films deposited at various AZO power.

ZnO의 함량이 증가할수록 박막의 산소 공공이 감소하고 이로 인한 캐리어 발생이 억제되는 것으로 생각된다³⁾.

한편, 이동도는 본 실험범위에서 AZO 파워가 증가함에 따라 지속적으로 증가하는 경향을 나타낸다. 이는 박막의 구조적 특성을 분석함으로써 설명할 수 있다. 그림 2는 박막의 X-선 회절(XRD) 패턴을 나타낸 것으로, ITO 박막의 경우 같은 공정조건에서 결정성이 뚜렷이 관찰되나 AZO 함량이 증가할수록 결정성이 점차 감소되고 50 W 이상에서는 거의 비정질(amorphous) 형태의 박막이 형성된다는

것을 알 수 있다. 결정성이 높은 박막의 경우 결정립계(grain boundary)가 뚜렷하고 그로 인한 산란(scattering)으로 캐리어의 이동이 방해되지만, 비정질 형태에서는 그와 같은 경계면 산란효과가 약해져서 이동도가 커지게 된다. 그리고 높은 AZO 파워에서 관찰되는 캐리어 농도의 감소도 자체 산란의 영향을 감소시키므로 그림 1(b)와 같은 이동도 변화가 나타나는 것으로 판단된다.

그림 3은 AZO 파워가 0 W와 50 W일 때 제조한 박막 시편들의 표면을 관찰한 FESEM 사진과 AFM 이미지이다. XRD 분석에서 확인한 바와 같이, 결정성을 지닌 ITO 박막은 100 nm 내외의 결정립이 표면에서 관찰되며 표면의 거칠기(R_{rms})도 약 1.6 nm로 확인되었다. 반면, AZO 파워가 50 W인 경우 표면이 매우 균질한 비정질 박막($R_{rms} = 0.2$ nm)이 형성됨을 확인할 수 있다.

그림 4는 제조된 투명전도막의 광투과도를 나타낸다. 파장 550 nm에서의 광투과율이 모두 90% 이상으로 우수하게 나타났으며, AZO 함량이 높아질수록 가시광영역에서의 광투과율은 높아지고 단파장에서 나타나는 광흡수대가 장파장으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 ITO와 같은 반도체 박막의 경우 캐리어 농도가 증가할수록 광학적 밴드갭(E_g)이 증가하는 경향(Burstein-Moss effect)을 보인다⁴⁾. 본 실험에서도 AZO 파워 35 W 이상에서

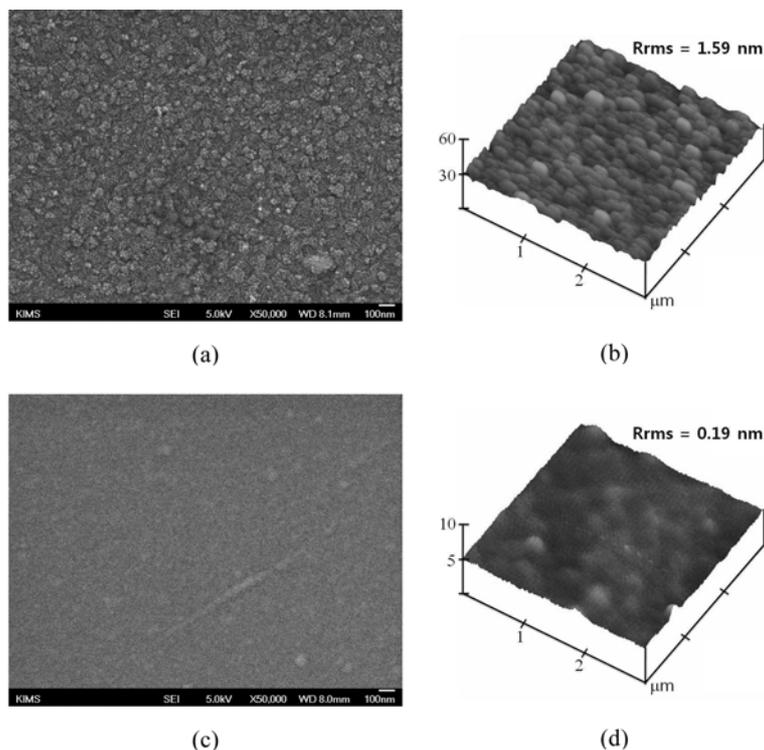


Fig. 3. FESEM images ($\times 50,000$) of IAZTO films and AFM 3-D images ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) of IAZTO thin films deposited at AZO 0 W ((a), (b)) and 50 W ((c), (d)).

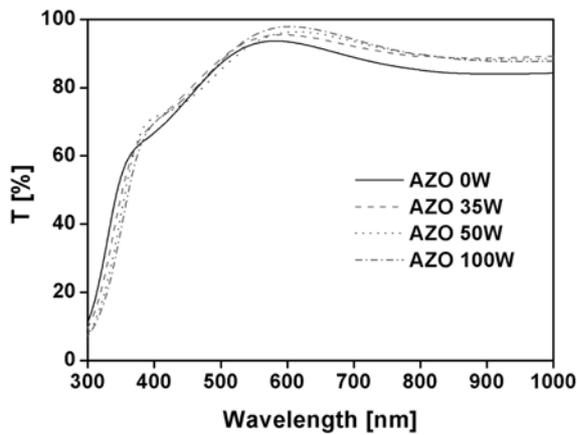


Fig. 4. Transmittance of IAZTO films deposited at various AZO power.

AZO 함량이 커질수록 캐리어 농도가 감소하고 그에 따른 밴드갭의 감소(광흡수대의 장파장 이동)가 나타난다. 그러나, ITO 박막(AZO 파워 0 W)의 결과와 비교해보면 이러한 변화는 캐리어 농도의 영향만으로 설명하기 어려우며 $Zn_2In_2O_5$ 을 포함한 다 성분계 물질의 특성($E_g = 2.9\sim 3.6$ eV)을 감안해야 할 것으로 판단된다⁵⁾.

3.2 증착온도의 영향

그림 5는 ITO 파워 100 W, AZO 파워 50 W 조건에서 기판온도를 달리하여 제조한 박막시편들의 전기적 특성변화를 나타낸다. 그림 5(a)에 보이는 바와 같이, 박막의 전기 전도성은 280°C까지는 증착온도가 높을수록 향상되지만 그 이상의 온도에서는 급격히 나빠진다. 이는 증착온도 상승에 따른 이동도의 감소에도 불구하고 280°C까지는 캐리어 농도의 증가로 전도성이 향상되지만, 그 이상의 온도에서는 캐리어 농도 또한 감소하기 때문에 전도성의 급격한 저하가 일어나는 것으로 판단된다(그림 5(b)). 일반적으로 ITO 박막은 증착온도가 높을수록 캐리어 농도와 이동도가 증가하는 경향을 보이는데, 이는 온도상승에 따른 Sn^{4+} 의 고용 치환효과 개선과 결정립 성장에 기인한 것으로 알려져 있다^{6,7)}. ITO에 AZO를 첨가한 본 연구에서도 캐리어 농도와 이동도가 증착온도 상승에 따른 박막의 결정성 변화에 결정적인 영향을 받는 것으로 확인되었다. 그림 6(inset)에 나타낸 바와 같이 증착온도 280°C 이하에서는 비정질로 성장되는 혼합박막은 증착온도가 310°C 이상일 경우 뚜렷한 결정성을 나타냈다. 특히 ITO 박막과는 달리, 결정성이 나타나기 시작하는 온도이상에서는 캐리어 농도의 급격한 감소가 확인된다. 이는 증착 시 기판에 전달된 원자들의 움직임이 원활해지면서 격자내 vacancy나 interstitial

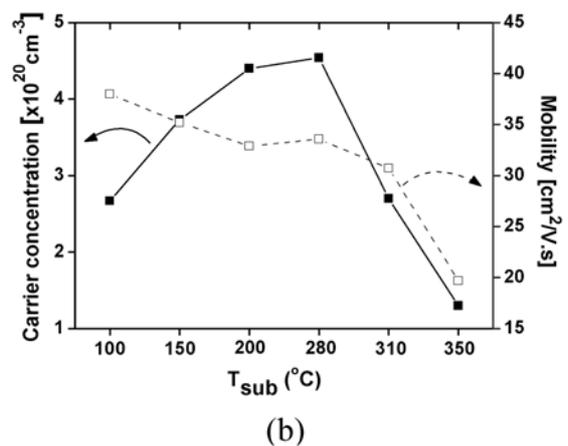
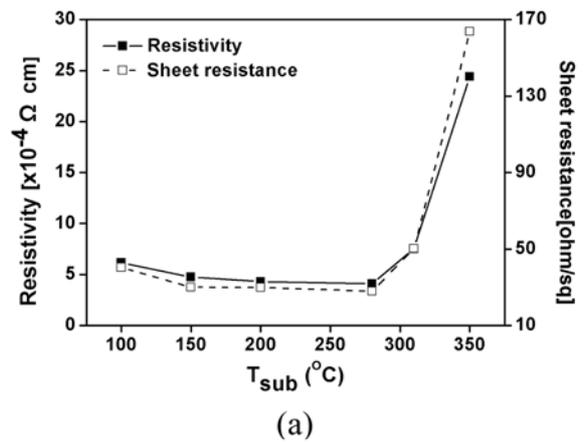


Fig. 5. Variations of the electrical transport properties of IAZTO films deposited at various temperatures: (a) resistivity and sheet resistance, (b) carrier concentration and mobility.

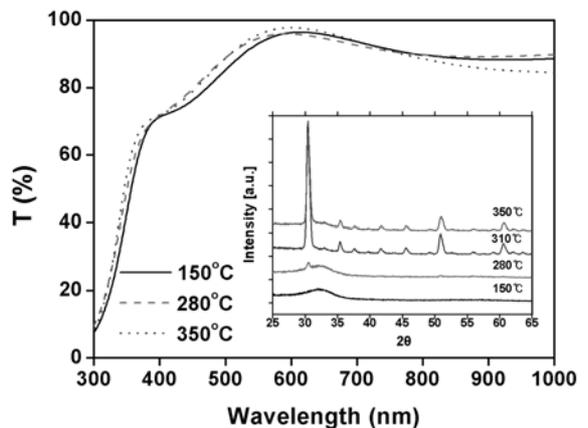


Fig. 6. Transmittance and XRD patterns of IAZTO films deposited at various temperatures.

defect가 감소하고, In_2O_3 결정구조에서 dopant 역할을 하는 Sn^{4+} 와 Zn^{2+} 가 서로 전하 상쇄(charge compensation) 효과를 나타내기 때문으로 예상된다^{8,9)}. 그림 6에서는 증착온도 상승에 따른 IAZTO 박막의 결정화도 증가와 그에 따른 광투과도 개선효과를 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 동시 스퍼터링법을 이용하여 ITO에 AZO를 혼합한 투명전도막을 제조하고 AZO 파워에 따른 박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성 변화를 조사하였다. ITO타겟에 DC 100 W의 파워를 인가하고 AZO타겟에 RF 50 W를 인가하여 제조한 투명전도막은 면저항이 $30 \Omega/\square$ 수준(두께 약 150 nm)으로 ITO만을 스퍼터링하여 제조한 박막보다 우수한 전기 전도성을 나타냈으며, 높은 광투과도 뿐만 아니라 매우 우수한 표면조도를 지닌 것으로 확인되었다. 이는 AZO첨가에 따른 캐리어 농도 변화와 결정화도 변화(비정질화)가 투명전도막의 전기적, 구조적 특성에 결정적인 영향을 미쳤기 때문으로 판단된다. 한편, IAZTO박막은 증착온도가 310°C 이상일 때 결정성의 증가와 함께 전기 전도성의 급격한 저하가 나타났다. 결론적으로, 본 연구에서는 ITO에 AZO를 혼합함으로써 우수한 전기적·광학적 특성을 가지는 동시에 매우 낮은 표면조도를 지닌 투명전도막을 제조할 수 있었으며, 이는 OLED나 Flexible 디스플레이용 투명전극으로 사용될 수 있는 가능성을 제시하였다.

참고문헌

1. Y.-S. Park, H.-K. Park, S.-W. Cho, J.-A. Jeong, K.-H. Choi, H.-K. Kim, J.-Y. Lee, J.-H. Lee, H.-D. Bae, Y.-H. Tak, W.-J. Cho, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11 (2008) J85.
2. T. Minami, T. Kakumu, Y. Takeda, S. Takata, *Thin Solid Films*, 317 (1998) 326.
3. T. Minami, T. Yamamoto, Y. Toda, T. Miyata, *Thin Solid Films*, 373 (2000) 189.
4. A. V. Mudryi, A. V. Ivaniukovich, A. G. Ulyashin, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 6489.
5. T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu, S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 34 (1995) L971.
6. J. Dutta, S. Ray, *Thin Solid Films*, 162 (1988) 119.
7. R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *J. Appl. Phys.*, 83 (1998) 2631.
8. K.-H. Seo, D.-H. Park, J.-H. Lee, J.-J. Kim, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 601.
9. A. Ambrosini, G. B. Palmer, A. Maignan, K. R. Poeppelmeier, M. A. Lane, P. Brazis, C. R. Kannewurf, T. Hogan, T. O. Mason, *Chem. Mater.*, 14 (2002) 52.