

RF 마그네트론 스퍼터를 사용하여 증착한 IZTO 박막의 Zn/Sn 비율에 따른 효과

김기환¹, 마리아스 푸트리¹, 구창영¹, 이정아², 김정주², 이희영^{1,a}

¹ 영남대학교 신소재공학과

² 경북대학교 신소재공학과

The Effect of Zn/Sn Different Ratio of InZnSnO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

Ki Hwan Kim¹, Maryane Putri¹, Chang Young Koo¹, Jung-A Lee²,
Jeong-Joo Kim², and Hee Young Lee^{1,a}

¹ School of Materials Science and Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

² School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received July 20, 2013; Revised July 23, 2013; Accepted July 24, 2013)

Abstract: Indium Zinc Tin Oxide (IZTO) thin films were developed as an alternative to Indium Tin Oxide (ITO) thin films. ITO material which has been acknowledged with its low resistivity and optical transparency of 85-90% has been used as major transparent conducting oxide (TCO) materials. However, due to the limited source, high price, and instability problems at high temperature of indium, many researches has been focused on indium-saving TCO materials. Mason Group of Northwestern University was reported to expand the solubility limit up to 40% by co-doping with 1:1 ratio of Zn⁺² and Sn⁺⁴ ions. In this study, the properties of IZTO thin films corresponding to Zn/Sn different ratio were investigated. In addition, the effect of substrate temperature variable to the structural, optical and electrical properties of IZTO thin films was investigated.

Keywords: TCO (transparent conducting oxide), IZTO (In₂O₃ZnOSnO₂), RF magnetron sputtering

1. 서 론

투명 전도성 산화막 (TCO)는 $\sim 10^{-4}$ Ω·cm 이하의 낮은 비저항, 90% 이상의 광투과도, 그리고 3 eV 이상의 넓은 광학적 밴드갭을 가지는 박막을 말한다

a. Corresponding author; hyulee@yu.ac.kr

Copyright ©2013 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

[1]. 1907년 Bädeker에 의해 CdO박막이 처음으로 만들어진 이래로 ZnO계, SnO₂계, In₂O₃계 혼합물이 투명전도체 박막으로 알려졌으며, 이러한 산화물들의 첨가는 광투과도와 전기 전도성을 향상시켰다 [3,4]. 이러한 특성으로 인해 태양 전지, 평판 디스플레이, 터치 패널, 그리고 OLED와 같은 다양한 분야에 적용되고 있다 [2]. TCO의 대표적 물질중 하나인 ITO (indium tin oxide)는 평균 광투과율이 90% 이상, 전기 비저항 값이 평균 1×10^{-4} Ω·cm 이하의 전기적 특성 및 미세한 패터닝이 가능하여 가장 많이 사용되고 있다

[5-7]. 하지만 그 주성분인 인듐은 제한적인 매장량, 높은 가격, 고온에서 불안정한 성질의 문제점 등을 가지고 있다 [8]. 이러한 이유로 인해 대체 투명전극 재료 개발에 많은 연구가 집중되고 있다. Al이 도핑된 ZnO(AZO), Zn이 도핑된 In_2O_3 (IZO) 등 다양한 재료들이 많이 연구되고 있는 가운데 Zn이 도핑된 인듐 절약형 ITO 소재를 연구한 Mason 그룹에서는 Sn^{+4} 와 Zn^{+2} 를 1:1의 비율로 co-doping함으로써 고용 범위를 40%까지 확대시킬 수 있었다고 보고된 바 있다 [9,10].

이를 바탕으로 하여 본 연구에서는 타 연구 결과와 비교하여 인듐의 함량을 50 at%까지 줄이고 1:1 도핑이 아닌 Zn과 Sn의 비율을 각각 10 at% 차이로 변화시켜 Zn과 Sn이 박막에 미치는 영향에 알아보았다. 또한 결정이 일어남에 따른 특성 변화를 알아보기 위해 기판온도를 변화시켜 전기적, 광학적 그리고 구조적인 특성 변화를 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 타겟 제작

스퍼터링 공정에 사용된 타겟은 일반적인 산화물 혼합법-고상법을 따라 제작 되었으며, Zn과 Sn의 함량변화에 따른 두 개의 서로 다른 화학적 조성인 IZTO25 Zn-rich ($\text{In}_{0.5}\text{Zn}_{0.3}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_{1.5}$), IZTO25 Sn-rich ($\text{In}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{1.5}$)에 대하여 준비하였다. Zn과 Sn의 함량에 따른 구조적, 전기적 및 광학적 특성에 미치는 영향에 대하여 알아보하고자 두 타겟 모두 인듐의 함량이 50 at%로 고정하였다. 조성비에 따른 In_2O_3 , ZnO, SnO_2 의 혼합된 분말을 에탄올을 매개로 하여 24시간 동안 볼 밀링 후 건조하였으며, PVA 바인더 첨가 후 일축 가압 성형과 냉간 등방 가압법 (cold isostatic pressing, CIP)을 사용하여 성형밀도를 증가시키고, 1,240°C에서 하소, 1,550°C에서 2시간 동안 소결함으로써 박막 증착에 필요한 세라믹 타겟을 제작하였다.

2.2 증착 방법

본 실험에서는 RF magnetron sputtering 방법을 사용하였다. RF magnetron sputtering 방법은 스퍼터 효율이 좋고 절연체의 경우에도 성막 속도가 크다는

Table 1. Deposition condition of IZTO thin film.

Parameters	Conditions
Substrate	Glass (Corning E2000)
Base pressure	2×10^{-5} Torr
Working pressure	5 mTorr
RF power	125 W
Pre-sputtering time	10 min
Deposition time	25 min
Sub. temperatures	RT to 400°C

장점을 가지고 있다.

Rotary pump와 TMP (turbo molecular pump)를 사용하여 $\sim 10^{-6}$ Torr까지 초기 진공을 만들었으며, Ar 분위기에서 플라즈마를 형성시킨 후 균일하게 증착하기 위하여 기판 홀더를 분 당 65 rpm으로 회전시키며 증착하였다. 타겟과 기판 간의 거리는 10 cm로 유지하였으며, 유리 기판의 크기는 15 mm × 15 mm 크기를 사용하여 증착하였다. 증착 시 압력은 5 mTorr, RF 파워는 125 W, 증착 시간을 25분으로 고정하였으며 증착 시 상온에서 400°C까지 기판온도 변화에 따른 IZTO25 Zn-rich 박막과 IZTO25 Sn-rich 박막의 구조적, 전기적, 그리고 광학적 특성에 대해 확인하였다 [11].

2.3 박막의 특성 분석

증착된 박막의 구조적 특성을 측정하기 위해 X-ray diffractometer (Model: PANalytical X'pert pro MPD for thin film)를 이용하여 구조 분석을 실시하였고, 미세구조 관찰을 측정하기 위해 FE-SEM (Model: S-4800, Hitachi Ltd.)를 이용하여 측정하였다. 그리고 두께 측정을 위해 α -step (Model: Dektak 3, VEECO)을 사용하여 측정하였다. 광학적 특성 측정을 위하여 UV-VIS (Model: Cary 5000 UV/VIS/NIR spectrometer)를 사용하였으며, 전기적 특성을 알아보기 위해 4-point probe와 Hall-effect measurement (Model: Ecopia, HMS-3000)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 기판온도 변화에 따른 IZTO25 Zn-rich

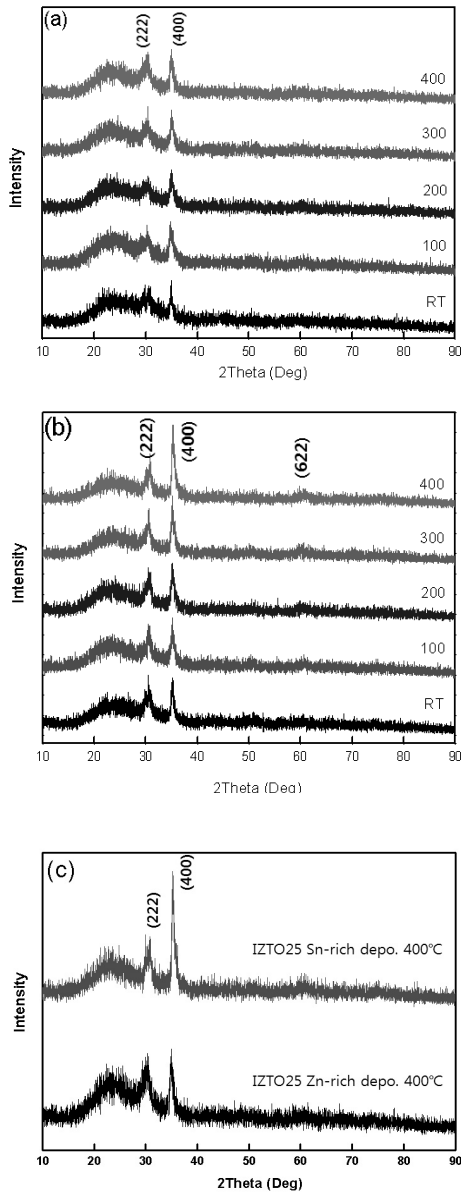


Fig. 1. XRD patterns of (a) Zn-rich, (b) Sn-rich and (c) compare to Zn-rich and Sn-rich IZTO25 thin films deposited at different substrate temperature from room temperature to 400°C.

박막과 IZTO25 Sn-rich 박막의 X-ray 패턴을 보여주고 있다. 두 박막 모두 Bixbyite 구조를 나타내고 있으며 상온에서 부터 400°C까지 모든 온도 구간에서 결정화가 일어났음을 확인할 수 있다. Zn-rich 박막과 Sn-rich 박막의 XRD 강도를 비교해 보면 Sn-rich 박막의 (400)

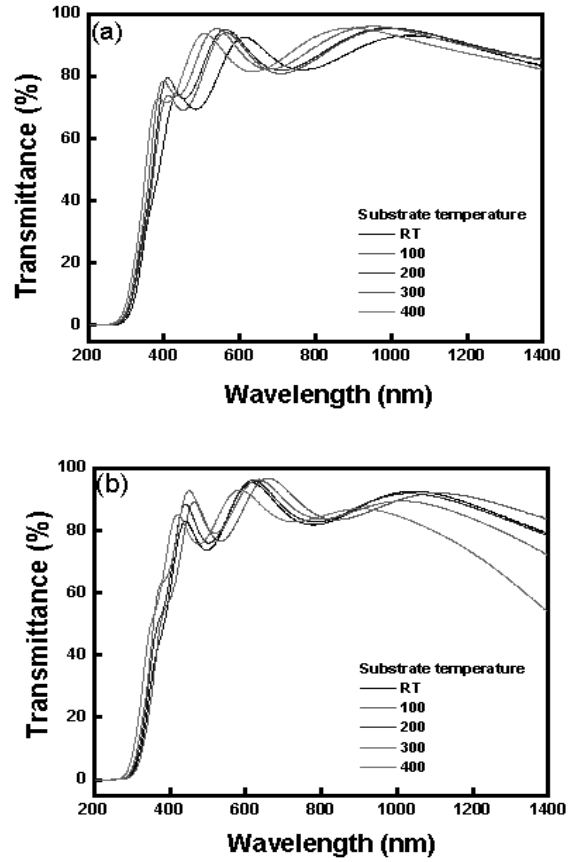


Fig. 2. Optical transmittance spectra of (a) Zn-rich and (b) Sn-rich IZTO25 thin films at different substrate temperature from room temperature to 400°C.

결정 배향성이 비교적 더 높게 나타났으며 기판 온도가 증가함에 따라 (400) 배향성이 더 강화됨을 확인할 수 있다. 또한, IZTO15와 IZTO25의 선행 연구를 통한 결과와 비교해 보면, Zn이 많이 첨가될수록 결정화 온도가 높아지게 되는데, 이는 Zn^{2+} 이온이 확산과 이온 배열을 방해하여 에너지 배리어를 증가시키기 때문에 결정화 온도가 높아지기 때문이다 [12]. 이러한 이유로 인하여 Zn-rich 박막은 Zn의 방해 효과에 의하여 (400) 배향성과 결정성이 Sn-rich 박막에 비하여 상대적으로 낮게 일어났음을 알 수 있다.

그림 2(a)는 기판 온도를 실온에서 400°C까지 변화하여 증착한 IZTO25 Zn-rich 박막의 광투과도 데이터이며 (b)는 기판 온도 변화에 따른 IZTO25 Sn-rich 박막의 광 투과도 데이터이다. 그림 2에서 oscillation은 박막의 표면으로부터 반사 효과에 의한

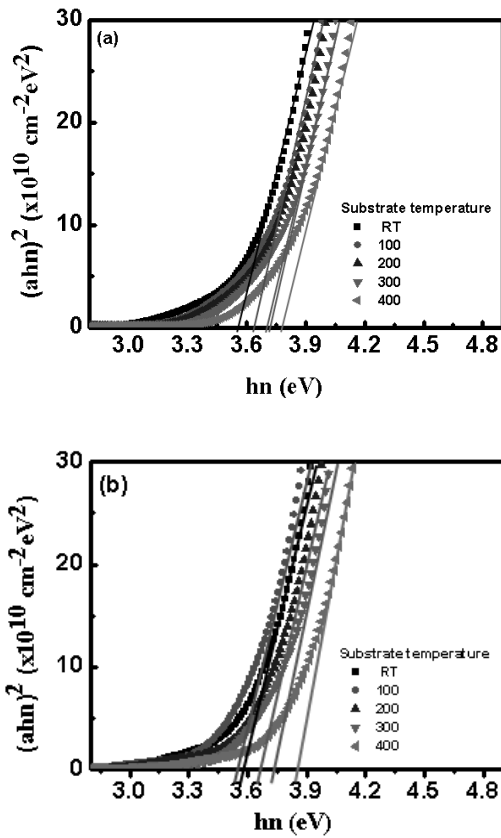


Fig. 3. Square of absorption coefficient as function of (a) Zn-rich and (b) Sn-rich IZTO25 thin films photon energy at different substrate temperature.

간섭에 의해 나타난다 [13]. 기판 온도가 증가함에 따라 400~800 nm의 가시광 영역에서 평균 투과도가 증가하였으며, IZTO25 Sn-rich 박막의 가시광 영역에서의 평균 광투과도는 83% 이상으로 IZTO25 Zn-rich 박막의 가시광 영역에서의 평균 광투과도인 78% 보다 더 높은 평균 광투과도 값을 나타내고 있다. 보고된 바에 의하면 기판 온도 증가에 따른 결정성 증가와 그에 따른 투과도의 증가는 막의 균질성에 기인할 수 있다 [8].

그림 3은 기판 온도 변화에 따른 IZTO 필름의 광학적 밴드갭을 나타낸 그래프이다. 광학적 밴드갭은 Tauc's plot 이라 불리우며, 광학적 흡수계수를 계산한 값을 그래프로 나타낸 것을 말한다 [11,14]. 그림 3을 보면 기판 온도가 올라감에 따라 밴드갭이 3.52~3.87 eV까지 커짐을 확인할 수 있다. Sn이 많이 첨

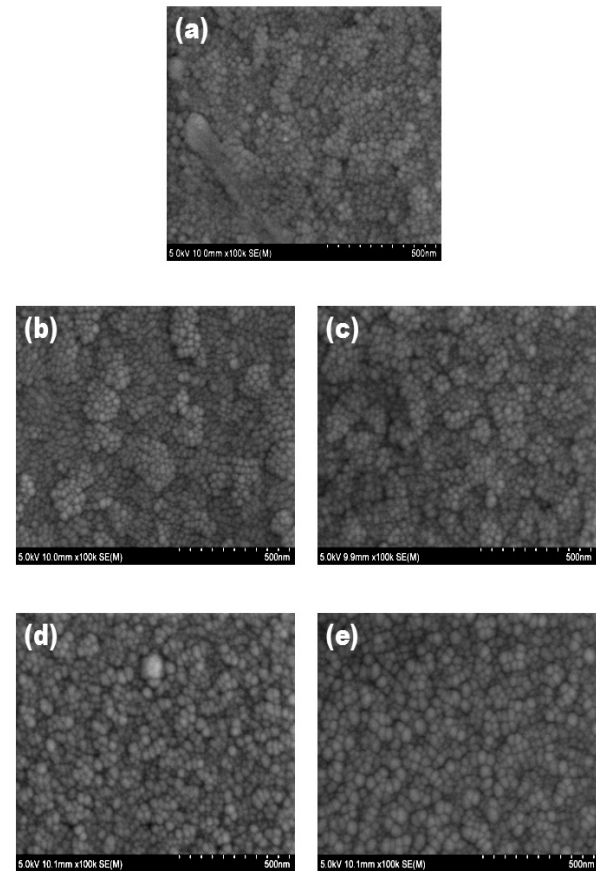


Fig. 4. FE-SEM image of IZTO25 Sn-rich thin films deposited at different substrate temperature (a) RT, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C.

가된 IZTO25 Sn-rich 박막을 400°C에서 증착한 경우 약 3.9 eV의 밴드갭 에너지 값을 나타내며 동일한 온도에서 증착한 Zn-rich 박막 (~3.7 eV) 보다 더 높은 에너지 값을 나타내고 있다. SnO₂의 밴드갭 에너지가 ZnO의 밴드갭 에너지보다 크기 때문에 이러한 결과를 확인할 수 있다 [15,16]. 기판 온도 증가에 따른 밴드갭 에너지의 증가는 캐리어 농도의 증가에 의한 결과이다. 이는 Burstein - Moss effect를 통해 설명할 수 있다 [17,18]. 캐리어 농도는 plasma absorption 현상에 의해 근적외선 영역에서 IZTO 박막의 광학적 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 보고된 바 있다 [17].

그림 4는 FE-SEM을 사용하여 상온에서 400°C까지 기판 온도 증가에 따른 Sn-rich 조성에 대한 박막의 표면 이미지를 나타내었다. 기판 온도가 증가함에

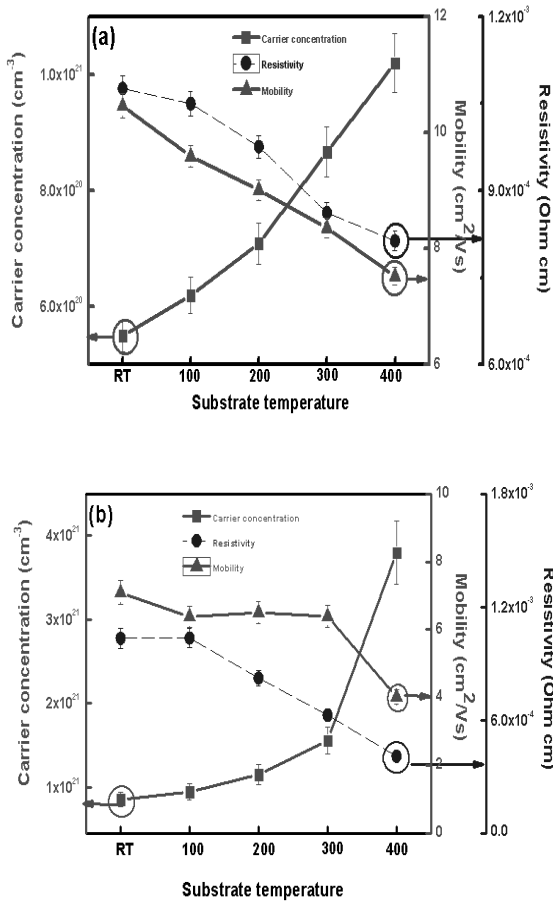


Fig. 5. Resistivity, carrier concentration and mobility of (a) Zn-rich and (b) Sn-rich IZTO25 thin film as a function of substrate temperature.

따라 평균 입자 크기가 증가했다. 이는 열에너지의 증가로 인한 결과이다 [5].

그림 5는 IZTO25 Zn-rich와 IZTO25 Sn-rich 조성의 박막을 기판 온도 변화에 따라 증착하여 캐리어 농도, 전자 이동도, 전기 비저항의 변화를 나타내었다.

그림 5(a)에서 Zn-rich 박막의 가장 낮은 전기 비저항 값은 5 mTorr, 400°C에서 증착하였을 때 $8.13 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 값을 가진다. 그림 5(b)에서 Sn-rich 박막의 가장 낮은 전기 비저항 값은 5 mTorr, 400°C에서 증착하였을 때 $4.08 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 값을 가진다. 기판 온도가 증가할수록 캐리어 농도가 증가하는 이유는 In 이온 자리에 interstitial location과 grain boundary로 부터 Sn 확산의 증가로 인해 일어난다. 그리고

Zn-rich 박막이 Sn-rich 박막보다 비저항 값이 높은 이유는 Zn-rich 박막은 역선택으로 도핑된 많은 양의 Zn에 대한 전하 보정 때문에 Sn-rich 박막보다 더 높은 전기 비저항 값을 가진다 [18]. Sn-rich 조성의 박막이 Zn-rich 조성의 박막보다 더 낮은 전기 비저항을 가지며, Sn이 Zn보다 IZTO계에서 더 많은 영향을 미치는 것을 확인하였다 [1].

4. 결론

In의 함량을 50 at%로 고정된 뒤 Zn과 Sn의 함량에 변화를 주어 Zn과 Sn의 역할을 알아보고자 IZTO25 Zn-rich($\text{In}_{0.5}\text{Zn}_{0.3}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_{1.5}$), IZTO25 Sn-rich($\text{In}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Sn}_{0.3}\text{O}_{1.5}$) 조성의 세라믹 타겟을 직접 제작하여서 증착하였다. 조성에 상관없이 모든 온도 구간에서 결정화가 일어남을 확인하였다. 또한 ZnO의 밴드갭 에너지가 SnO_2 의 밴드갭 에너지보다 작기 때문에 Zn-rich 조성의 박막이 Sn-rich 조성의 박막에 비해 더 작은 밴드갭 에너지 값을 가졌다. 기판 온도가 400°C일 때 Sn-rich 박막의 전기 비저항 값은 Zn-rich 박막보다 더 낮은 $4.08 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 전기 비저항 값을 가진다.

즉 Sn의 함량이 증가하면, 전기 비저항이 감소하고 광투과도가 증가하여 Sn의 함량이 IZTO계에 좀더 많은 영향을 미친다는 것으로 볼 수 있다. 결론적으로 인듐의 양을 50 at% 줄였음에도 불구하고, Zn과 Sn의 조성비를 변화시켜 증착한 박막은 우수한 전기적 특성 및 광학적 특성 값을 얻을 수 있었고 이러한 결과를 바탕으로 ITO의 대체 가능성을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

- [1] H. C. Ma, Damisih, M. Putri, J. H. Cheon, J. H. Kim, and H. Y. Lee, *J. Korean Phys. Soc.*, **61**, 1994 (2012).
- [2] Damisih, H. C. Ma, J. J. Kim, and H. Y. Lee, *Thin Solid Films*, **520**, 3741 (2012).
- [3] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, **102**, 1 (1983).
- [4] J. I. Song, J. S. Park, H. Kim, Y. W. Heo, J. H. Lee, J. J. Kim, G. M. Kim, and B. D. Choi, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 022106 (2007).
- [5] T. Minami, *Thin Solid Films*, **516**, 1314 (2008).

- [6] T. S. Sathiaraj, *J. Microelectron.*, **39**, 1444 (2008).
- [7] H. J. Cho, S. U. Lee, B. Y. Hong, Y. D. Shin, J. Y. Ju, H. D. Kim, M. Park, and W. S. Choi., *Thin Solid Films*, **518**, 2941, (2010).
- [8] J. A. Lee, J. H. Lee, Y. W. Heo, J. J. Kim, and H. Y. Lee, *Current Appl. Phys.*, **12**, S89 (2012).
- [9] G. B. Palmer, K. R. Poeppelmeier, and T. O. Mason, *Chem. Mater.*, **9**, 3121 (1997).
- [10] A. Ambrosini, S. Malo, K. R. Poeppelmeier, M. A. Lane, C. R. Kannewurf, and T. O. Mason, *Chem. Mater.*, **14**, 58 (2002).
- [11] Damisih, H. C. Ma, D. J. Yoon, J. J. Kim, and H. Y. Lee, *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*, **6**, 1 (2011).
- [12] Y. S. Jung, J. Y. Seo, D. W. Lee, and D. Y. Jeon, *Thin Solid Films*, **445**, 63 (2003).
- [13] Ferdyano Finanda, Damisih, H. C. Ma, and H. Y. Lee, *Journal of Ceramic Processing Research*, **13**, 181 (2012).
- [14] V. S. Vidhya, V. Malathy, T. Balasubramanian, V. Saaminathan, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, *Curr. Appl. Phys.*, **11**, 286 (2010).
- [15] G. S. Heo, I. G. Gim, J. W. Park, K. Y. Kim, and T. W. Kim, *J. Solid State Chem.*, **182**, 2937 (2009).
- [16] K. J. Saji and M. K. Satiaraj, *Thin Solid Films*, **516**, 6002 (2008).
- [17] M. Nisha, S. Anusha, A. Antony, R. Manoj, and M. K. Jayaraj, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 1430 (2005).
- [18] D. J. Son, Y. D. Ko, D. G. Jung, J. H. Boo, S. H. Choa, and Y. S. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **32**, 847 (2011).