

## ITZO (In-Sn-Zn-O) 박막의 전기적 및 광학적 특성의 두께 의존성

강성준 · 정양희\*

Thickness Dependence of Electrical and Optical Properties of ITZO  
(In-Sn-Zn-O) Thin Films

Seong-Jun Kang · Yang-Hee Joung\*

Department of Electrical &amp; Semiconductor Engineering, Chonnam National University, Yeosu 59626, Korea

## 요 약

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링 법으로 두께를 변화시켜가며 유리기판 위에 ITZO 박막을 제작하여 전기적, 광학적, 구조적 특성을 조사하였다. ITZO 박막의 두께가 증가함에 따라 면저항은 현저하게 감소하는 추세를 보였으나, 비저항은 ITZO 박막의 두께와 무관하게  $5.06 \pm 1.23 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  의 거의 일정한 값을 나타내었다. ITZO 박막의 두께가 증가할수록 투과도 곡선이 장파장 쪽으로 이동하였다. 두께 360 nm 인 ITZO 박막의 가시광 영역에서와 P3HT : PCBM 유기물 활성층의 흡수 영역에서의 재료평가지수는 각각  $8.21 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  과  $9.29 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  로 가장 우수한 값을 나타내었다. XRD 와 AFM 측정을 통해, 두께에 상관없이 모든 ITZO 박막이 비정질 구조이며 표면 거칠기는 0.309에서 0.540 nm 범위로 매우 부드러운 표면을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통해 비정질 ITZO 박막이 유기박막 태양전지에 매우 유망한 재료라는 것을 알 수 있었다.

## ABSTRACT

We prepared ITZO thin films with various thicknesses on glass substrates using RF magnetron sputtering and investigated electrical, optical and structural properties of the thin film. Sheet resistance of ITZO thin film showed a decreasing trend on the increase of film thickness, but its resistivity exhibited a substantially constant value of  $5.06 \pm 1.23 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ . Transmittance of ITZO thin film moved to the long-wavelength with the increase of film thickness. Figure of merit in a visible light and an absorption area of P3HT:PCBM organic active layer of the 360nm-thick ITZO thin film was  $8.21 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  and  $9.29 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ , respectively. Through XRD and AFM measurements, it was confirmed that all the ITZO thin films have amorphous structure and the surface roughness of films are very smooth in the range of 0.561 to 0.263 nm. In this study, it was found that amorphous ITZO thin film is a very promising material for organic solar cell.

키워드 : ITZO 박막, 두께, 유기박막 태양전지, 고주파 마그네트론 스퍼터링, 재료평가지수

Key word : ITZO thin film, Thickness, Organic solar cell, RF magnetron sputtering, Figure of merit

Received 22 March 2017, Revised 24 March 2017, Accepted 22 May 2017

\* Corresponding Author Yang-Hee Joung(E-mail:jyanghee@jnu.ac.kr, Tel:+82-61-659-7314)

Department of Electrical and Semiconductor Engineering, Chonnam National University, Yeosu 59626, Korea

Open Access <https://doi.org/10.6109/jkiice.2017.21.7.1285>

print ISSN: 2234-4772 online ISSN: 2288-4165

© 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.  
Copyright © The Korea Institute of Information and Communication Engineering.

## I. 서 론

최근 화석연료의 고갈 가능성 및 그 사용에 따른 환경 문제 등이 중요한 문제로 부각되면서 신재생 에너지에 대한 관심이 급증하고 그에 따라 태양전지에 대한 연구도 크게 주목받고 있다. 여러 가지 형태의 태양전지 중, P3HT : PCBM 과 같은 유기물 활성층을 갖는 이중접합 구조의 유기박막 태양전지는 프린팅이나 스핀 코팅 등의 간단한 공정으로 제작이 가능하고 저렴한 가격과 기계적 유연성 등의 특징을 가지고 있어 옷이나 가방에 부착하는 웨어러블 디바이스 등에 적용될 수 있어 큰 관심을 끌고 있다[1-3]. 유기박막 태양전지는 활성층의 광자 흡수와 캐리어 포집이 투명 전도막을 통하여 이루어지기 때문에 낮은 면저항과 높은 투과도를 갖는 투명 전도막이 그 성능을 결정하는 중요한 요소이다[4].

투명 전도막으로는 ITO (indium tin oxide) 박막이 우수한 전기 전도성과 가시광 영역에서의 높은 투과도로 인해 가장 널리 사용되고 있다. 하지만 ITO 박막을 유기박막 태양전지에 적용하는 데는 반드시 해결해야 할 문제점이 있다. 우수한 특성의 ITO 박막을 얻기 위해서는 고온 공정 ( $\geq 300^{\circ}\text{C}$ ) 이 필수적인데 유기박막 태양전지는 유기물과 같은 열에 취약한 재료를 사용하므로 저온 증착 공정이 반드시 필요하다. 이러한 ITO 박막의 단점을 해결하기 위한 시도로 전도성 고분자[5], 탄소나노튜브[6], 그래핀[7] 등의 신규 투명 재료 등이 다양하게 연구 중이지만 높은 저항과 낮은 광투과율 등의 문제로 아직까지는 결정질 ITO 박막을 대체할만한 수준의 특성을 확보하지 못하고 있다. 최근에 ITZO (indium tin zinc oxide) 가 ITO 를 대체할 수 있는 차세대 투명 전도막으로 많은 관심을 끌고 있다. ITO 박막에 ZnO 를 도핑한 ITZO 박막은 비정질/결정질 전이온도가 높아져 ITO 박막에 비해 안정한 비정질 구조를 가질 수 있다. 이 비정질 ITZO 박막은 저온 증착이 가능하며 전기적 및 광학적 특성이 ITO 박막과 유사하거나 더 우수한 것으로 보고되고 있다[8,9].

일반적으로 투명 전도막을 유기박막 태양전지와 같은 유기물을 기반으로 하는 광전소자에 적용할 때는 면저항과 투과도가 투명 전도막의 두께에 많은 영향을 받기 때문에 투명 전도막의 두께가 중요한 요소가 된다 [10]. 그러나 이에 대한 연구는 공정 조건에 따른 전기적 및 광학적 특성 연구에 비해 상당히 미흡한 형편이다.

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링 (RF magnetron sputtering) 법으로 ITZO 박막을 제작하여, 두께에 따른 박막의 구조적, 전기적 및 광학적 특성들을 체계적으로 조사하여 유기박막 태양전지의 투명 전도막으로서의 응용 가능성을 조사하였다.

## II. 실험방법

고주파 마그네트론 스퍼터링 법을 이용하여 유리기판위에 ITZO 박막을 증착시켰다. 유리기판 표면에 있는 불순물을 제거하기 위하여 아세톤 (15분)/알코올 (15분)/증류수 1차 (10분)/증류수 2차 (10분) 초음파 세척을 하였고 질소 가스를 이용하여 건조하였다. ITZO( $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2 : \text{ZnO} = 90\text{wt.}\% : 5\text{wt.}\% : 5\text{wt.}\%$ ) 타겟과 유리기판을 스퍼터 챔버내에 고정시킨 후, 초기 진공을  $2 \times 10^{-6}$  Torr 으로 만들었다. 상온에서 공정압력과 RF 파워를 각각 3 mTorr 와 50 W 로 고정시키고 증착시간을 변화시켜가며 ITZO 박막을 제작하였다.

ITZO 박막의 구조적 특성을 조사하기 위해 X-ray Diffractometer (Philips, PW3020) 를 이용하였으며, 박막의 표면형상은 AFM (SII Nano Technology, SPA400) 을 사용하여 조사였다. 광학적 특성은 UV-Vis Spectrometer (Varian, Cary-500) 를 사용하여 측정하였고, 전기적 특성은 Van der Pauw 법을 이용한 Hall effect measurement (Accent, HL5500PC) 를 이용하여 조사하였다.

## III. 결과 및 논의

그림 1은 두께 변화에 따른 ITZO 박막의 비저항과 면저항을 나타낸 것이다. 그림 1 에서 보듯이, ITZO 박막의 두께가 증가함에 따라 면저항은 현저하게 감소하는 추세를 보였으며, 540 nm 두께에서  $11.64 \Omega/\text{sq}$  로 가장 작은 값을 나타내었다. 반면에 비저항은 ITZO 박막의 두께와 무관하게  $5.06 \pm 1.23 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$  의 거의 일정한 값을 나타내었다. 이는 그림 6 의 XRD 결과에서 보듯이, ITZO 박막이 완벽한 비정질 구조를 가지고 있기 때문이며 결정질 ITO 박막과는 상당히 다른 경향이다.  $300^{\circ}\text{C}$  이상의 기판온도에서 증착한 결정질 ITO

박막은 두께가 증가함에 따라 입자들의 크기가 커지고 입자들이 주상 구조로 성장하기 때문에 비저항이 감소한다[11].

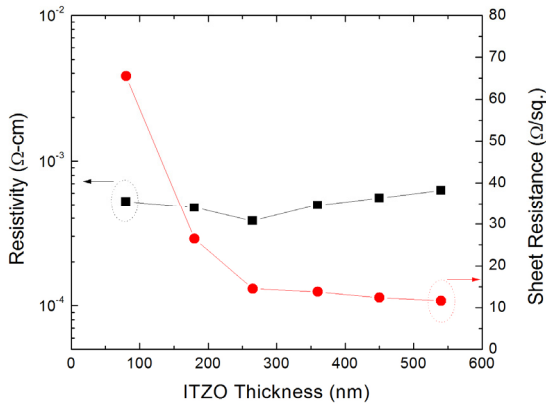


Fig. 1 Resistivity and sheet resistance of the ITZO thin films with various thickness

그림 2 는 두께를 변화시키며 증착한 ITZO 박막의 투과도 곡선을 나타낸 것이다.

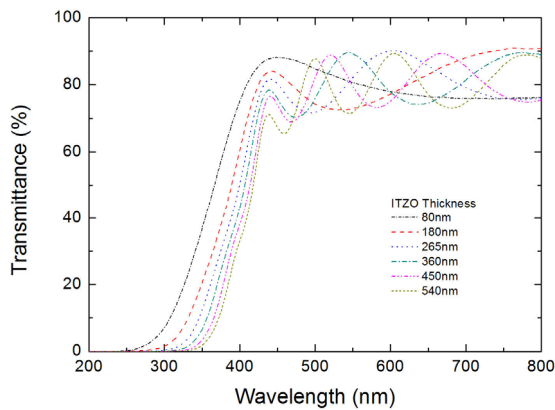


Fig. 2 Optical transmission spectra of the ITZO thin films with various thickness

그림 2 에서 보듯이, ITZO 박막의 두께가 증가함에 따라 간섭 효과 때문에 투과도 곡선의 변화가 더 심하게 나타난다. ITZO 박막의 두께가 80, 180, 265, 360, 450, 540 nm 일 때, 가시광 영역 (400~800 nm) 에서의 평균 투과도는 각각 80.7, 82.2, 80.1, 80.4, 78.5, 78.0 % 로 나타났다. P3HT : PCBM 유기물 활성층의 흡수 영

역 (450~600 nm) 에서의 평균 투과도는 ITZO 박막의 두께에 따라 각각 82.9, 76.5, 80.3, 81.4, 78.7, 77.8 % 를 나타내었다. 간섭 효과에 기인한 투과도 곡선의 변화 때문에 ITZO 박막의 두께와 투과도의 상관관계를 정확히 결정하기는 어렵지만, ITZO 박막의 두께가 증가함에 따라 흡수단이 장파장으로 이동하는 것은 명확하게 볼 수 있다.

ITZO 박막의 에너지 밴드갭 ( $E_g$ ) 은 광자 에너지 ( $h\nu$ ) 의 함수로서 흡수계수 ( $\alpha$ ) 의 변화로부터 유추할 수 있으며, 식 (1) 을 이용하여 구할 수 있다.

$$\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

여기서,  $h$  는 플랑크 상수이고  $\nu$  는 광자의 진동수이다.

그림 3 은 ITZO 박막의 두께 변화에 따른 흡수계수와 광자 에너지의 관계를 나타낸 것이다.

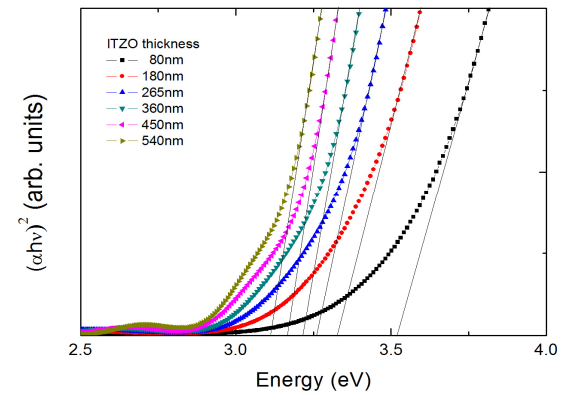


Fig. 3 Plot of  $(\alpha h\nu)^2$  vs  $h\nu$  of ITZO films with various thickness

각각의 관계 곡선에서 접선의 기울기를 그어  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  되는 지점의 수치가 에너지 밴드갭이 된다. ITZO 박막의 두께가 증가할수록 에너지 밴드갭은 이 3.52 에서 3.11 eV 로 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 전자-전자간과 전자-불순물간 산란 때문이라고 보고되고 있다[12].

그림 4에 ITZO 박막의 두께에 따른 가시광 영역에서 평균 투과도와 재료평가지수와 P3HT : PCBM 유기물 활성층의 흡수 영역에서의 평균 투과도와 재료평가지수를 각각 나타내었다. 재료평가지수 (Figure of merit,

$\Phi_{TC}$  는 투명 전도막의 성능을 비교하는 매우 유용한 도구이다. 면저항과 가시광 영역에서의 평균 투과도를 이용하여 Haacke 에 의해 제안된 식 (2) 에 의해 재료평가 지수를 구할 수 있다[13].

$$\phi_{TC} = T^{10}/R_{sh} \quad (2)$$

여기서, T 는 가시광 영역에서의 평균 투과도이고  $R_{sh}$  는 ITZO 박막의 면저항이다.

두께 360 nm 인 ITZO 박막의 면저항은 13.75  $\Omega$ /sq. 이고 가시광 영역에서의 평균 투과도와 P3HT : PCBM 유기물 활성층의 흡수 영역에서의 평균 투과도는 각각 80.4 와 81.4 % 이었다. 이때 재료평가지수는 각각  $8.21 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  과  $9.29 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  로 가장 큰 값을 나타내었다. 이를 토대로 유기박막 태양전지에 적용하기에 가장 적합한 ITZO 박막의 두께가 360 nm 을 알 수 있었다.

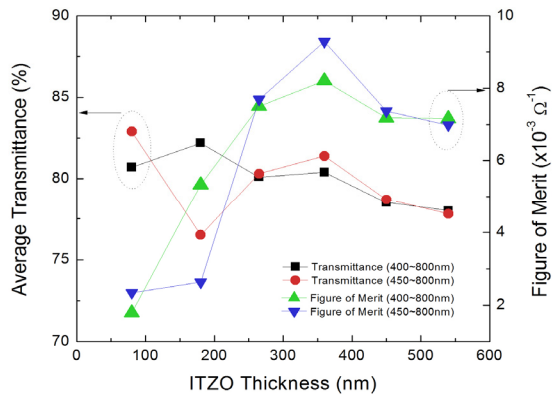
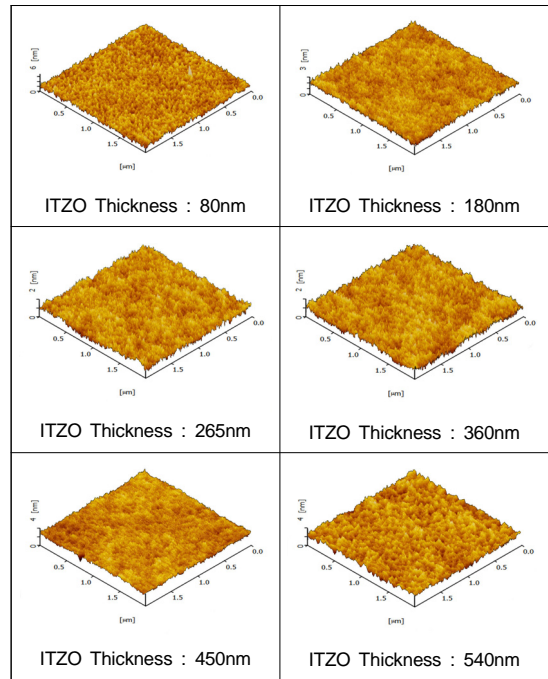


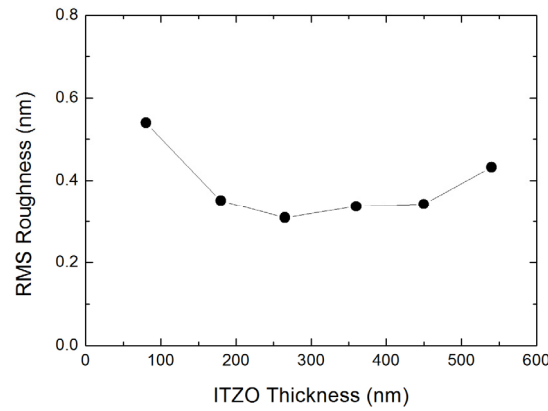
Fig. 4 Average transmittance and figure of merit of the ITZO thin films with various thickness in wavelength ranges of 450-600 nm and 400-800 nm

그림 5 (a) 와 (b) 에 AFM 으로 관찰한 두께에 따른 ITZO 박막의 3차원 표면형상과 표면 거칠기를 각각 나타내었다.

두께에 따른 ITZO 박막의 표면 거칠기 (rms roughness) 는 0.309 에서 0.540 nm 범위로 조사되었다. 이는 일반적인 다결정 ITO 박막에 비해서는 상당히 낮은 값이며, ITZO 박막의 낮은 증착온도와 안정한 비정질 구조 때문이다.



(a)



(b)

Fig. 5 (a) AFM surface images and (b) rms roughnesses of the ITZO thin films with various thickness

그림 6 은 ITZO 박막의 두께 변화에 따른 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 모든 ITZO 박막은 두께에 상관없이  $2\theta$  값  $33^\circ$  부근에서 완만한 피크를 나타냄을 볼 수 있는데, 이는 ITZO 박막이 비정질 구조를 가짐을 의미하는 것이다.

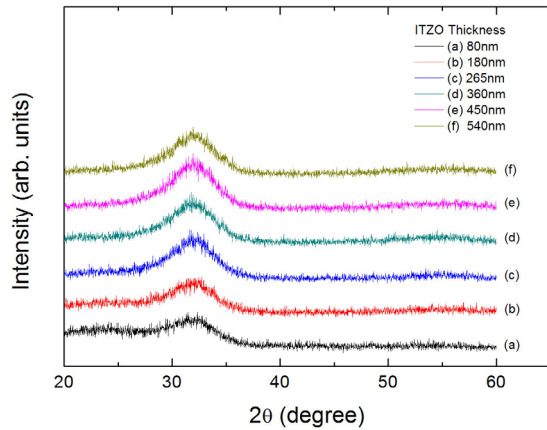


Fig. 6 XRD patterns of ITZO thin films with various thickness

ITZO 박막이 비정질 구조를 갖는 이유는 ITO 에 ZnO 가 첨가됨에 따라 서로 다른 구조를 가지는 물질이 서로의 결정화를 방해하기 때문인 것으로 판단된다. 특히 ZnO 가  $\text{In}_2\text{O}_3$  에 비해 상대적으로 강한 결합 에너지를 가지고 있기 때문에 소량의 ZnO 로도 박막의 결정화를 효과적으로 방해할 수 있었던 것으로 생각된다. 따라서 비정질 구조의 ITZO 박막은 구조적으로 안정하며, 이는 유기박막 태양전지와 같은 열에 취약한 소자에 적용할 때 매우 큰 장점으로 작용할 수 있다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 고주파 마그네트론 스퍼터링 법으로 상온에서 두께를 변화시켜가며 유리기관 위에 ITZO ( $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2 : \text{ZnO} = 90\text{wt.}\% : 5\text{wt.}\% : 5\text{wt.}\%$ ) 박막을 제작하여 전기적, 광학적, 구조적 특성을 조사하였다. ITZO 박막의 두께가 증가함에 따라 면저항은 현저하게 감소하는 추세를 보였으며, 540 nm 두께에서  $11.64 \Omega/\text{sq.}$  로 가장 작은 값을 나타내었다. 반면에 비저항은 ITZO 박막의 두께와 무관하게  $5.06 \pm 1.23 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  의 거의 일정한 값을 나타내었다. ITZO 박막의 두께가 증가할수록 투과도 곡선이 장파장 쪽으로 이동하였으며, 두께 360 nm 인 ITZO 박막의 면저항은  $13.75 \Omega/\text{sq.}$  이고 가시광 영역에서의 평균 투과도와 P3HT : PCBM 유기물 활성층의 흡수 영역에서의 평균 투과도는 각각

80.4 와 81.4 % 이었다. 이때 재료평가지수는 각각  $8.21 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  과  $9.29 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$  로 가장 우수한 값을 나타내었다. XRD 측정을 통해 두께에 상관없이 모든 ITZO 박막이 비정질 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. ITZO 박막의 표면을 AFM 으로 관찰한 결과, 표면 거칠기는 0.309 에서 0.540 nm 범위로 매우 부드러운 표면을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

본 연구를 통해 비정질 ITZO 박막이 유기박막 태양 전지 분야에서 매우 유용하게 사용될 수 있으리라 생각된다.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This study was financially supported by Chonnam National University, 2016.

#### REFERENCES

- [ 1 ] H. F. Meng, *Polymer Electronics*, New York, CRC Press, 2012.
- [ 2 ] M. Helgesen, R. Sondergaard, and F. C. Krebs, "Advanced Materials and Processes for Polymer Solar Cell Devices," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 20, pp. 36-60, Jan. 2010.
- [ 3 ] F. C. Krebs, S. A. Gevorgyan, and J. Apstrup, "A Roll-to-Roll Process to Flexible Polymer Solar Cells : Model Studies, Manufacture and Operational Stability Studies," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, pp. 5442- 5451, Aug. 2009.
- [ 4 ] L. Hao, X. Diao, H. Xu, B. Gu, and T. Wang, "Thickness Dependence of Structural, Electrical and Optical Properties of Indium Tin Oxide (ITO) Films Deposited on PET Substrate," *Applied Surface Science*, vol. 254, pp. 3504-3508, Mar. 2008.
- [ 5 ] S. I. Na, S. S. Kim, J. Jo, and D. Y. Kim, "Efficient and Flexible ITO-Free Organic Solar Cells Using Highly Conductive Polymer Anodes," *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 4061-4067, Nov. 2008.
- [ 6 ] R. Jackson and S. Graham, "Specific Contact Resistance at

- Metal/Carbon Nanotube Interfaces,” *Applied Physics Letters*, vol. 94, pp. 012109-1-012109-3, Jan. 2009.
- [ 7 ] J. Wu, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans, “Organic Solar Cells with Solution-Processed Grapheme Transparent Electrodes,” *Applied Physics Letters*, vol. 92, pp. 263302-1-263302-3, Jul. 2008.
- [ 8 ] J. A. Jeong, H. K. Kim, and S. I. Na, “Low Resistance and High Transparent Amorphous ITZO Electrode Cosputtered by Linear Facing Target Sputtering for Organic Photovoltaics,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 12, pp. J80-J82, Jun. 2009.
- [ 9 ] J. H. Bae, J. M. Moon, S. W. Jeong, J. J. Kim, J. W. Kang, D. G. Kim, J. K. Kim, J. W. Park, and H. K. Kim, “Transparent Conducting Indium Zinc Tin Oxide Anode for Highly Efficient Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes,” *Journal of Electrochemical Society*, vol. 155, pp. J1-J6, Jan. 2008.
- [10] H. Kim, J. S. Horwitz, G. Kushto, A. Pique, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, and D. B. Chrisey, “Effect of Film Thickness on the Properties of Indium Tin Oxide Thin Films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 88, pp. 6021-6025, Nov. 2000.
- [11] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, “Electrical, Optical, and Structural Properties of Indium-Tin-Oxide Thin Films for Organic Light-Emitting Devices,” *Journal of Applied Physics*, vol. 86, pp. 6451-6461, Dec. 1999.
- [12] J. Kim and Y. R. Park, “Large and Abrupt Optical Band Gap Variation in In-Doped ZnO,” *Applied Physics Letters*, vol. 78, pp. 475-477, Jan. 2001.
- [13] G. Haacke, “New Figure of Merit for Transparent Conductors,” *Journal of Applied Physics*, vol. 32, pp. 4086-4089, Aug. 1976.



강성준(Jun-Seong Kang)

1994년 8월 인하대 전자재료공학과 졸업(공학석사)  
1999년 2월 인하대 전자재료공학과 졸업(공학박사)  
2000년 -현재 전남대학교 전기 및 반도체공학과 교수  
※관심분야 : II-VI 화합물 반도체, 기능성 박막



정양희(Yang-Hee Joung)

1985년 8월 인하대 응용물리학과 졸업(공학석사)  
1993년 8월 인하대 전자재료공학과 졸업(공학박사)  
1988-1995년 LG반도체 선임연구원  
1995-현재 전남대학교 전기 및 반도체공학과 교수  
※관심분야 : VLSI 공정 및 반도체 물성