

DC 마그네트론 스퍼터링을 이용한 IZO 박막의 제조와 특성 연구

박창하, 이학준, 김현범, 김동호*, 이건환

한국기계연구원 재료기술연구소 표면기술연구센터

Preparation and Characterization of IZO Thin Films grown by DC Magnetron Sputtering

Chang-Ha Park, Hak-Jun Lee, Hyeon-Boum Kim, Dong-Ho Kim*, Gun-Hwan Lee

Korea Institute of Machinery and Materials, Surface Technology Research Center,
 Changwon 641-010, Korea

(Received 22 September 2005 ; Accepted 17 October 2005)

Abstract

Indium zinc oxide (IZO) thin films were deposited on glass substrate by dc magnetron sputtering. The effects of oxygen flow rate and deposition temperature on electrical and optical properties of the films were investigated. With addition of small amount of oxygen gas, the characteristic properties of amorphous IZO films were improved and the specific resistivity was about $4.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Change of structural properties according to the deposition temperature was observed with XRD, SEM, and AFM. Films deposited above 300°C were found to be polycrystalline. Surface roughness of the films was increased due to the formation of grains on the surface. Electrical conductivity became deteriorated for polycrystalline IZO films. Consequently, high quality IZO films could be prepared by dc sputtering with $\text{O}_2/\text{Ar} \approx 0.03$ and deposition temperature in range of $150\sim 200^\circ\text{C}$; a specific resistivity of $3.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, an optical transmission over 90% at wavelength of 550 nm, and a rms value of surface roughness about 3\AA .

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

1. 서 론

투명전도성산화막(TCO: transparent conductive oxide)은 LCD, PDP, OLED와 같은 평판형 디스플레이 소자나 광변환소자에서 투명전극으로 사용될 뿐만 아니라, 대전방지막, 열반사막, 면발열체 등의 목적으로 널리 사용되고 있다. 이에 사용되는 TCO 물질은 낮은 전기비저항, 가시광 영역($400\sim 800 \text{ nm}$)에서의 높은 광투과도, 용이한 식각 특성을 지녀야 한다. 현재까지는 ITO(indium tin oxide) 박막이 가장 널리 이용되고 있다. 그러나 우수한 전기적, 광학적 특성을 가진 ITO 박막을 얻기 위해서는 300°C 이상의 고온에서 증착하거나 증착 후 열처리가 필요한

것으로 알려져 있다^{1,2)}. 그러나 고온 성막된 ITO 박막은 전기적 특성은 우수하지만, 식각 특성이 좋지 않고 표면조도가 거칠기 때문에 소자의 제조공정과 제품수명에 치명적인 영향을 줄 수 있다. 특히 OLED 소자나 플렉시블(flexible) 디스플레이 소자 제조에 있어서는 기판온도를 200°C 이상 가열할 수가 없고 표면조도가 소자성능에 많은 영향을 미치기 때문에 ITO를 대체할 투명전도막 개발이 절실히 요구된다. 이와 관련하여, 비교적 저온에서 증착한 IZO(indium zinc oxide) 박막이 가시광 영역에서 90% 이상의 높은 광투과도와 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 전기비저항을 갖는 것으로 보고되고 있다^{3,4)}. 더욱이 비정질 IZO 박막은 우수한 표면조도와 에칭특성을 가진다. 본 연구에서는 DC 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 유리 기판위에 IZO 박막을 제조하고, 산소유

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

량과 증착온도에 따른 박막의 특성변화에 대해 조사한다.

2. 실험장치 및 방법

DC 파워가 인가되는 마그네트론 스퍼터링 코팅 시스템을 사용하여 IZO 박막을 증착하였다. 증착 원으로 $100 \times 800 \times 6 \text{ mm}^3$ 크기의 IZO 소결 타겟 ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{ZnO} = 90:10 \text{ wt\%}$)을 사용하였으며, 기관으로 양면 연마된 유리와 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 4% Deconex 용액과 증류수로 각각 15분간 초음파 세척한 시편을 타겟으로부터 평행하게 80 mm 떨어진 거리에 장착하여 증착하였다. 증착 챔버의 기본 진공도(base pressure)는 $3 \times 10^{-5} \text{ torr}$ 이하로 유지하고, 고순도 Ar 가스와 O_2 가스를 공급하여 작업 진공도(working pressure)를 약 $3 \times 10^{-3} \text{ torr}$ 로 조정하였다. 타겟을 5분 동안 예비 스퍼터링한 후에 IZO 박막을 증착하였으며, 스퍼터링 파워는 1 kW로 고정하였다. 이러한 공정조건에서 박막의 증착속도는 약 5 nm/min로 나타났다.

박막의 표면형상과 단면을 관찰하기 위하여 AFM (NI, SPA400)과 주사전자현미경(JEOL, JSM-5800)을 이용하고, 증착두께를 확인하기 위하여 Surface profiler(Tencor, P-11)를 이용하였다. X선 회절분석기(Phillips, X'pert-MPD)를 이용하여 박막의 결정성을 분석하였고, 박막의 캐리어 농도 및 이동도, 전기비저항을 측정하기 위하여 van der Pauw법을 이용하는 홀계수 측정장치(Ecopia, HMS-3000)를 사용하였다. 광투과도는 UV/VIS/NIR spectrophotometer (Varian, CARY5000)를 이용하여 파장영역 300~800 nm 범위에서 측정하였다.

본 논문에서는 IZO 박막의 특성이 산소분압과 증착온도에 따라 어떤 영향을 받는지 파악하기 위하여, 공급 가스의 질량비(O_2/Ar)는 0~0.08까지 변화시키고 증착온도는 상온에서 400°C까지 변화시켰다. 각 공정조건에서 대략 30분간 증착한 약 150 nm 두께의 IZO 박막 시편을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산소분압의 영향

기관을 가열하지 않은 상태에서 산소가스의 혼합비를 바꾸어 제조한 IZO 박막의 전기적 특성 변화를 조사하였다. 그림 1(a)를 보면, 아르곤에 대한 산소의 비가 0에서 0.04까지 증가할 때 캐리어 농도는 $2.8 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 에서 $4.5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 까지 증가하지만 그 이상에서는 혼합비가 증가할수록 감소하였다. 이는

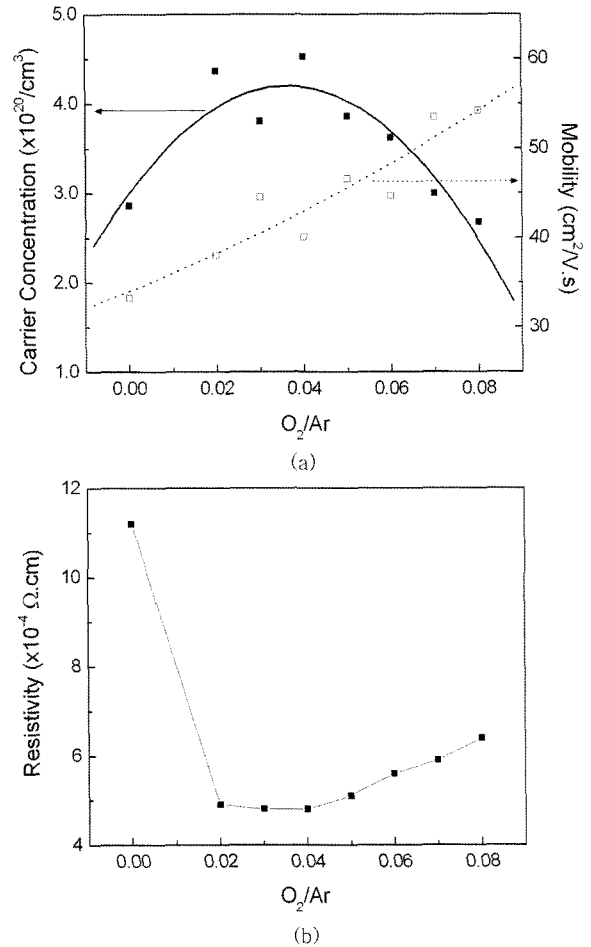


Fig. 1. Electrical transport properties of IZO films deposited at various oxygen flow rates: (a) carrier concentration and mobility, and (b) resistivity.

IZO 박막의 전하 운반자(charge carrier)역할을 담당하는 산소공백(oxygen vacancy)이 과량의 산소공급으로 감소하기 때문에 나타나는 것으로 보인다. 한편, 본 실험 범위에서는 이동도가 산소의 혼합비에 따라 선형적으로 증가하는 것으로 나타났다. 그림 1(b)는 산소와 아르곤가스의 혼합비에 따른 IZO 박막의 비저항값 변화를 나타낸다. 아르곤 가스만을 주입하여 스퍼터링한 시편의 비저항 값이 $11.2 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ 로 높게 나타났으며, 산소/아르곤의 비율이 0.02에서 0.04사이일 때 제조한 시편의 비저항 값이 가장 작은 것으로 나타났다(약 $4.8 \times 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$). 그러나 그 비율이 0.04 이상으로 커지면 캐리어 농도의 감소로 인하여 IZO 박막의 전도성이 감소하였다.

그림 2는 산소와 아르곤가스의 혼합비에 따른 IZO 박막의 광투과도를 나타낸다. 산소를 공급하지 않고 제조한 시편을 제외하고 모든 시편에서 우수한 광투과도가 확인되었다. 파장 550 nm에서의 광투과도

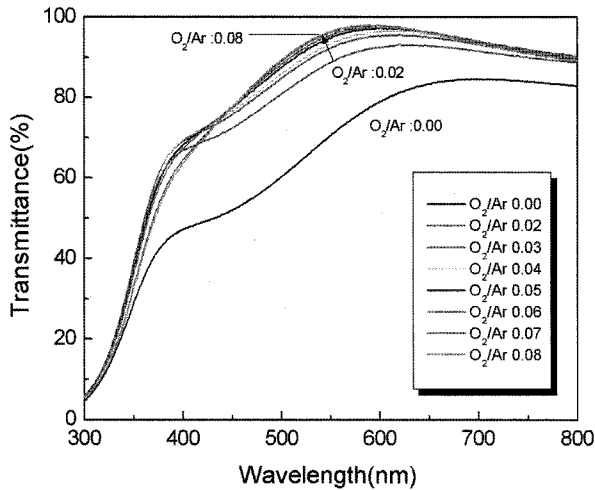


Fig. 2. Transmittance of IZO films depending upon the oxygen flow rate.

는 70%에서 산소를 미량 첨가함으로써 급격히 개선되어 산소/아르곤의 비율이 0.02이상에서는 90% 이상으로 나타났으며, 산소 공급이 증가함에 따라 투과도는 계속 향상되었다. IZO 박막의 전기저항과 광투과도를 확인해 본 결과, 공정가스로 산소를 미량 첨가하였을 때 투명전도성 박막의 특성이 최적화됨을 알 수 있다.

3.2 증착온도의 영향

산소/아르곤의 비율을 0.03으로 고정하고 여러 가지 증착온도에서 IZO 박막 시편을 제조하였다. 그림 3은 증착온도에 따른 IZO 박막의 전기적 특성 변화를 보여준다. 캐리어 농도는 증착온도가 150°C에 이르기까지는 약간 증가하지만 더 높은 온도에서는 뚜렷한 감소 양상을 보였다. 이는 박막의 표면 및 내부에 존재하는 결함(defect)이 증착온도가 증가할수록 감소하고, IZO의 구성물질 중 아연(Zn) 성분이 증기압이 상대적으로 높아 300°C 이상의 고온에서 증착한 시편의 Zn doping level이 감소되기 때문으로 생각된다. 홀 이동도는 증착온도가 증가할수록 점차 증가하는 경향을 보였으며, 그 최대값은 300°C에서 약 60 cm²/V·s로 측정되었다. 그림 3(b)에 나타난 바와 같이, IZO 박막의 전기비저항은 상온에서부터 200°C이하의 온도에서 증착한 시편의 경우 5×10⁻⁴ Ω·cm보다 작은 값을 보였으며 최소값은 증착온도가 150~200°C일 때 약 3.4×10⁻⁴ Ω·cm으로 나타났다. 이 값에 해당되는 박막의 면저항 값은 약 22.7 Ω/□로 비정질 IZO 박막이 지니는 전기전도성으로 매우 우수한 것으로 평가된다. 그러나 300°C 이상에서 증착한 시편에서는 저항값이 매우 크게 나타났다. 이러한 전기적 특성의 변화를 파악하기 위

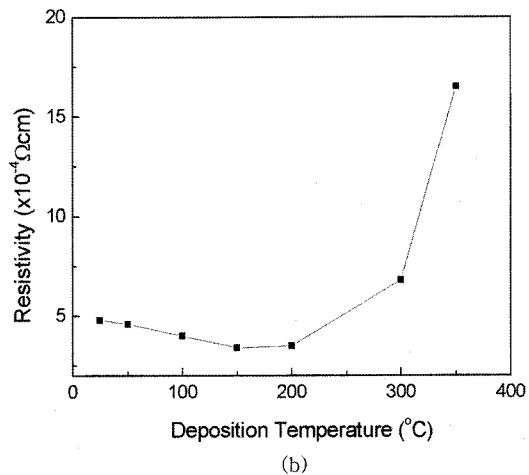
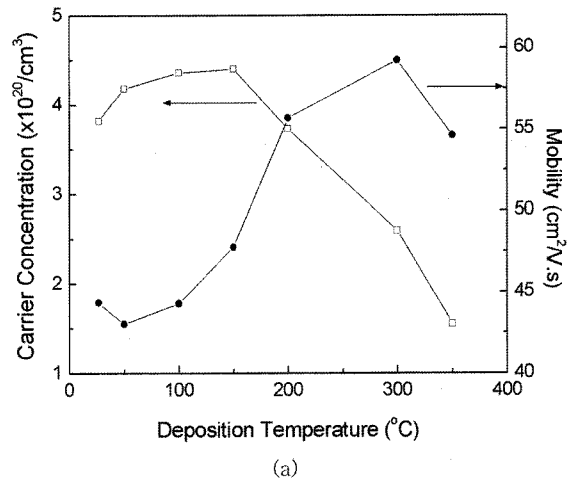


Fig. 3. Variations of the electrical transport properties of IZO films deposited at various temperatures: (a) carrier concentration and mobility, and (b) resistivity.

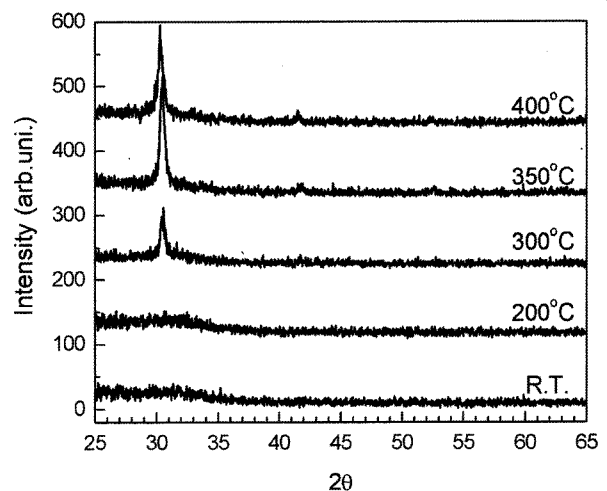
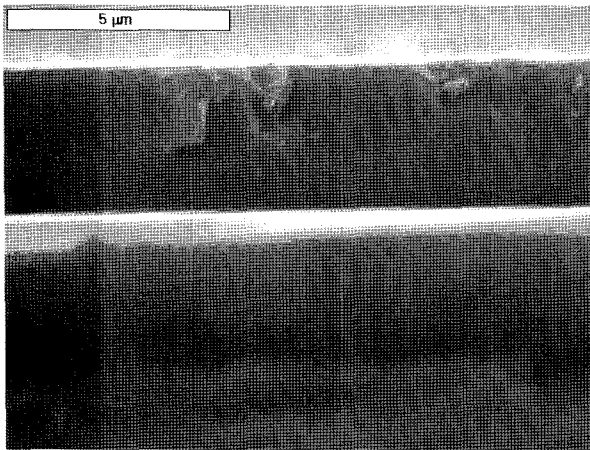
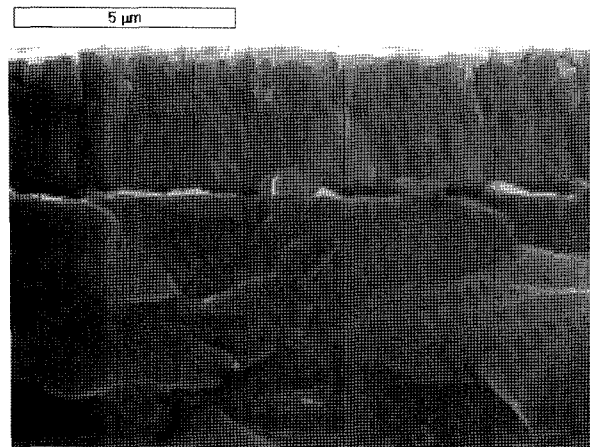


Fig. 4. XRD patterns of IZO thin films deposited at various deposition temperatures.

해 박막의 결정성을 분석하고 표면형상을 관찰하였다. 그림 4는 증착온도에 따른 IZO 박막의 XRD 패턴



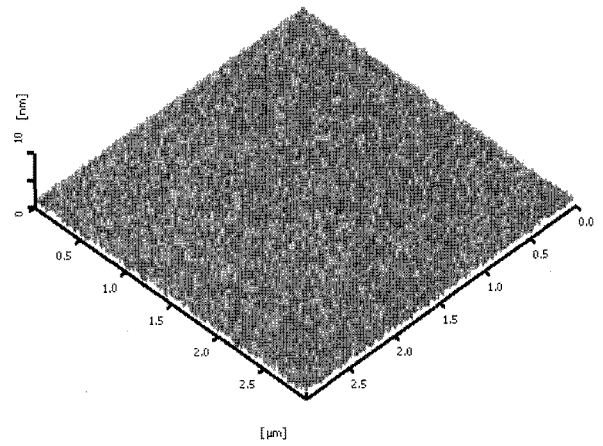
(a)



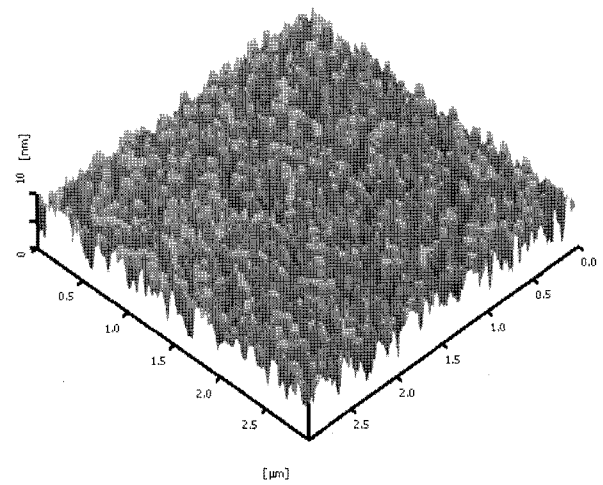
(b)

Fig. 5. Cross-sectional SEM images ($\times 10,000$) of IZO films deposited at (a) room temperature and (b) 350°C .

의 변화를 나타낸다. 상온에서 200°C 까지의 증착 온도에서 제조된 박막에서는 아무런 특성 피크가 나타나지 않았으나, 300°C 이상에서는 (222) 결정면의 특성 피크가 뚜렷이 관찰되었다. 즉, 300°C 미만에서 증착한 IZO 박막은 비정질(amorphous)이지만, 그 이상의 온도에서 증착된 시편은 결정성을 지닌 다결정(polycrystalline) 상으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 그림 5는 상온과 350°C 에서 증착된 IZO 박막의 단면을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 상온에서 증착한 비정질 박막에서는 어떠한 결정립도 관찰되지 않았으나, 350°C 에서 제조한 박막을 보면 기판에 수직인 방향으로 성장된 그레인 이 확연히 관찰된다. IZO 박막의 결정성이 증대됨에 따라 표면형상과 거칠기도 많은 변화를 나타내었다. AFM으로 측정된 박막의 표면형상을 비교해보면(그림 6), IZO가 결정화됨에 따라 그레인이 성장하고 표면의 거칠기가 매우 커짐을 확인할 수 있다. 그림 7에 거칠기의



(a)



(b)

Fig. 6. AFM 3-D images ($3 \times 3 \mu\text{m}^2$) of IZO thin films deposited at (a) room temperature and (b) 350°C .

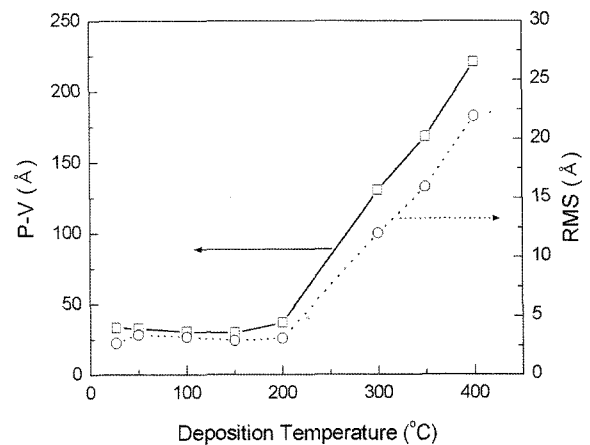


Fig. 7. Surface roughness of IZO films depending upon the deposition temperature: P-V(peak to valley) and RMS values.

RMS 값과 P-V(Peak to Valley) 값을 증착온도에 따라 도시하였다. 200°C 이하의 비교적 낮은 온도에서

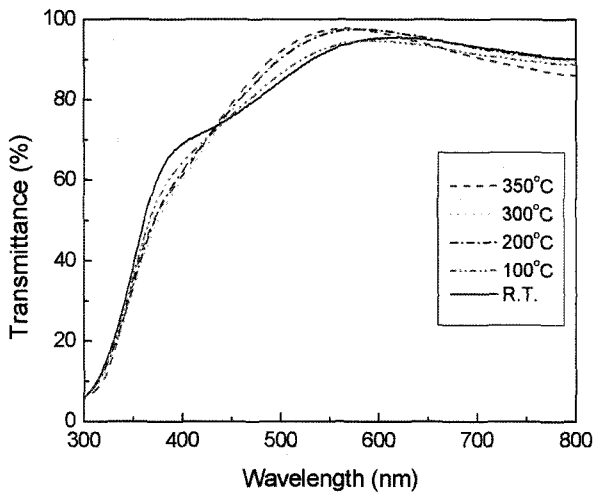


Fig. 8. Transmittance of IZO films deposited at various temperatures.

증착한 IZO 박막의 표면 거칠기는 RMS 값이 약 3\AA 이고 P-V 값은 40\AA 으로 측정되었다. OLED와 같은 디스플레이 소자에 활용될 투명전극 물질이 지녀야 하는 중요한 특성 중의 하나인 표면 거칠기 문제에 있어, 본 연구에서 제조된 비정질 IZO 박막이 매우 우수한 특성을 지닌 것으로 판단된다. 그러나 300°C 이상의 고온에서 증착된 시편은, 앞에서 언급한 바와 같이 IZO의 결정화로 인하여 그 거칠기가 매우 증가됨을 알 수 있다.

그림 8은 증착온도에 따른 IZO 박막의 광투과도 변화를 나타낸다. 모든 시편들이 파장 550 nm 에서 90% 이상의 광투과도를 나타냈으며, 증착온도에 따른 영향은 그다지 크지 않았다. 다만, 고온에서 증착한 IZO 박막이 파장 $450\sim 600\text{ nm}$ 범위에서 약간 광투과도가 증가된 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 유리 기판위에 IZO 박막을 증착하고, 산소유량과 증착온도에 따른 IZO 박막의 특성 변화를 조사하였다. 공정가스로 투입되는 산소/아르곤의 비율이 약 0.03일 때 IZO 박막의 전기저항과 광투과도가 최적의 특성을 나타냈으며, 기판을 가열하지 않고도 전기비저항이 약 $4.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 인 우수한 비정질 IZO 투명전도막을 얻을 수 있었다. 증착온도에 따른 IZO 박막의 구조적 변화를 확인해 본 결과, 300°C 이상에서 IZO의 결정화와 그에 따른 표면 거칠기의 증가가 나타났다. 이러한 구조적 변화에 따라 IZO 박막의 전기적 특성도 많은 영향을 받아, 300°C 이상의 증착온도에서 제조된 IZO 박막의 전기비저항은 크게 증가하였다.

결론적으로, 산소/아르곤의 비가 대략 0.03이고 증착온도가 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 일 때 얻어진 IZO 박막이 우수한 전기전도성을 지녔을 뿐만 아니라, 90% 이상의 광투과도를 가지며, 표면의 거칠기 ($\text{RRMS} \approx 3\text{\AA}$) 도 매우 작은 우수한 투명전극 재료임을 확인하였다.

참고문헌

1. R. N. Joshi, V. P. Singh, J. C. McClure, *Thin Solid Films*, 257 (1995) 32.
2. H. Morikawa, M. Fujita, *Thin Solid Films*, 339 (1999) 309.
3. Y. S. Jung, J. Y. Seo, D. W. Lee, D. Y. Jeon, *Thin Solid Films*, 445 (2003) 63.
4. Y. S. Song, J. K. Park, T. W. Kim, C. W. Chung, *Thin Solid Films*, 467 (2004) 117.