



<연구논문>

ISSN 1225-8024(Print)
ISSN 2288-8403(Online)

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 48, No. 6, 2015.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2015.48.6.292>

RF 마그네트론 스퍼터링 법으로 제작한 ITZO 박막의 구조 및 광학적 특성

김동렬^a, 배지환^a, 황동현^b, 손영국^{a*}

^a부산대학교 재료공학부, ^b신라대학교 신소재공학과

Structural and Optical Properties of ITZO Deposited by RF Magnetron Sputtering

Dong Ryeol Kim^a, Ji Hwan Bae^a, Dong Hyun Hwang^b, Young Guk Son^{a*}

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Silla University, Busan 46958, Korea

(Received November 30, 2015 ; revised December 22, 2015 ; accepted December 29, 2015)

Abstract

Indium tin zinc oxide (ITZO) thin films were deposited on glass and quartz substrates by RF magnetron sputtering. The substrate temperature varied from 100°C to 400°C. The structural and optical properties of thin films were investigated by X-ray diffraction (XRD), Field Emission Scanning electron microscopy (FESEM) and UV-Visible transmission spectra. It has been found from X-ray diffraction patterns that increasing the substrate temperature, the amorphous structure changes into polycrystalline structure. The FESEM results showed that all ITZO thin films have a smooth surface. The average optical transmittance (400 - 800 nm) was 82% and 80% at all films deposited at 200°C. The band gap energy ranges 3.41 to 3.57eV and 2.81 to 3.44eV with a maximum value at 200°C all substrates temperature.

Keywords : ITZO, transmittance, RF Magnetron sputtering, thin film

1. 서 론

최근 평판 디스플레이(FPD; Flat panel display), 플렉서블 디스플레이(flexible display)등 디스플레이 분야에 적용 가능한 소자에 대한 연구가 계속 진행되고 있다¹⁻³. 이에 따라 디스플레이 소자에 사용되는 투명 전도성 산화물(TCO; Transparent Conducting Oxide) 과 디스플레이의 기술인 산화물 박막 트랜지스터(oxide thin film transistor)에 대한 연구와 필요성이 점점 중요해지고 있다^{4,5}. 이와 같은 TCO 박막 재료들의 유용성은 가시광선 영역(400 ~ 800 nm)

에서 80% 이상의 광투과도를 가지며, 높은 전기전도도도 $10^3 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 이상을 가져야 한다. 이러한 광학적, 전기적 특성에 의존하기 때문에 안정성과 주어진 소자의 기판과 응용에 적절하게 요구되는 요소와 함께 고려되어야 한다. 이러한 조건을 만족하기 위해 밴드갭 (band gap)이 3.3eV 이상이며, 적외선 영역은 모두 투과 시키고 자외선 영역에서는 높은 반사율을 가져야 한다. 또한 원재료의 유효성과 경제성 또한 가장 적절한 TCO 물질을 선택하는데 있어서 중요한 요소들이다⁶.

현재 이러한 특성을 가진 ITO (Indium Tin Oxide)가 투명 전도 산화물로 많이 사용된다⁷. 하지만 In은 희귀 원소로 고갈에 의한 공급의 한계에 의한 가격상승과 수용성 In의 인체의 유해성 등 환경적인 문제 때문에 ITO의 대체 재료 개발이 필요한 상

*Corresponding Author : Young Guk Son

Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University
E-mail : ykson@pusan.ac.kr

황이다^{8,9)}. 최근 이러한 연구들 가운데 In의 함량을 줄이고 ITO에 Zn를 첨가한 ITZO (Indium Tin Zinc Oxide) 박막은 많은 주목을 받고 있다. ITZO 박막은 전기적 및 광학적 특성이 ITO 박막과 비교해 보았을 때 비슷하거나 우수한 것으로 보고 되고 있으며¹⁰⁻¹¹⁾ 산화물 박막 증착 방법인 spin-coated¹²⁾, 스퍼터링법¹³⁾ 등 다양한 증착 방법에 대한 연구도 계속 이루어지고 있다. 그리고 ITZO를 채널용 투명 산화물 박막에 사용하기 위해 다양한 기판과 온도 및 공정조건을 고려하여 증착 되어야 한다. 일반적으로 석영기판은 Al₂O₃와 같은 기판과 비교하여 높은 결정성을 갖는다고 연구된다¹⁴⁾. 하지만 ITZO의 기판에 대한 연구는 아직 미흡한 부분이다.

이에 본 연구에서는 디스플레이 소자와 산화물 박막 트랜지스터에 응용하기 위해 RF 마그네트론 스퍼터링법(radio frequency magnetron sputtering)으로 유리와 석영 기판 위에 다양한 기판온도로 증착한 ITZO 박막의 구조적, 그리고 광학적 특성을 비교, 분석하였다.

2. 실험

2.1 타겟 제조

ITZO 타겟은 In₂O₃, SnO₂ 그리고 ZnO을 화학량론적 1:1:1 몰 비로 합성하였다. 초기 물질을 측정하여 에탄올, ZrO₂ 불과 함께 넣고 밀봉한 다음에 300 rpm의 속도로 24시간 동안 볼밀(ball mill) 작업을 수행하였다. 혼합 분쇄된 용액을 비커에 담아서 40°C의 건조기에 20시간 동안 건조한 후, 아케이트 막자사발(agate-mortar)에 넣고 갈아 튜브형 전기로에서 800°C에서 5시간 하소 공정을 실시하고 1000°C에서 5시간 동안 소성하여 1인치 타겟을 제조하였다.

2.2 스퍼터링 공정

ITZO 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 유리와 석영 기판에 증착온도를 변화시키면서 성장시켰다. 챔버의 초기 진공도는 4×10^{-6} torr 이하로 배기하였고 스퍼터링 가스는 Ar를 사용하였다. 기판으로는 두께가 0.5 mm이고, 넓이가 10 mm × 10 mm 코닝 유리(corning E2000), 석영(quartz plate)를 사용하였으며, 표면의 잔류 먼지와 유기물을 제거하기 위하여 아세톤, 메탄올, 증류수의 순서로 각각 15분 동안 초음파 세척을 실시하였으며, 질소 가스를 이용하여 표면의 습기를 제거하였다. 세척 건조된 기판들은 챔버 내의 기판홀더에 장착되었고, 증착시 진공도는 3×10^{-2} torr로 고정하였고 순수한

Ar 가스 분위기에서 70 W의 RF 파워에서 1시간 동안 증착 되었다. 기판온도는 100°C에서부터 200°C, 300°C, 400°C로 각각 변화시켰다. 타겟 표면에 불순물을 제거하기 위해 30분 동안 예비 스퍼터링을 한 후에 본 증착을 수행하였다. 증착된 ITZO 박막의 결정 구조를 확인하기 위하여 파장 0.154 nm를 갖는 Cu-K α 복사선을 사용하여 X-선 회절법(X-ray-diffraction; XRD; BRUKER; D8 ADVANCE)으로 조사하였으며, 박막의 표면 형태는 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy; HITACHI; S-4800)을 사용하여 관측하였다. 화학적 구성 성분은 X-선 분광 분석기(EDAX; HORIBA; 7593-H) 이용하였다. 광학적 특징은 자외선-가시광 분광계(UV-visible transmission spectra; SHIMADZU; UV-1800)을 사용하여 파장 300 nm에서 1100 nm의 영역까지 관측하였고, 이 측정 결과를 사용하여 광학적 밴드갭을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 유리, 석영 기판 각각에 증착온도의 변화 (100°C, 200°C, 300°C, 400°C)에 따라 ITZO를

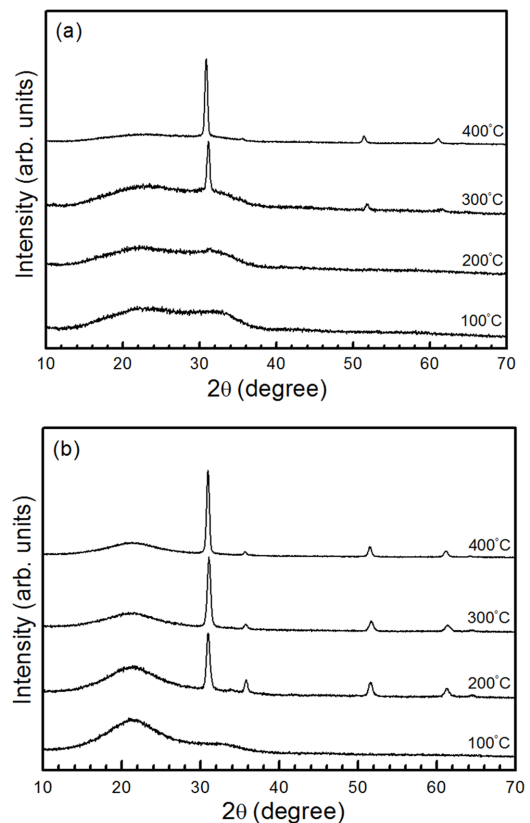


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of ITZO thin films grown on glass: (a) and quartz: (b) substrates deposited at various temperatures.

증착한 박막의 X-ray 회절 패턴을 나타낸 것이다. 두 기판 모두 낮은 온도 구간에서는 비정질 구조가 나타났지만 증착 온도가 증가 할 수록 결정화가 진행되었다. XRD 피크가 유리 기판에서 낮은 각도로 이동한 이유는 박막의 약간에 결함 때문에 생긴 현상이다¹⁵⁾. 그림 1(a) 유리에서는 300°C의 증착온도에서 결정화가 진행 되었고 2θ = 약 30.5°, 51.2°, 61°에서 (222), (240), (622) 면이 나타났다. 그림 1(b) 석영의 경우 200°C 의 증착온도에서 결정화가 진행 되었고 2θ = 약 30.5°, 35.5°, 51.2°, 61°에서 (222), (400), (240), (622)면이 나타났다. 두 기판 모두 In₂O₃의 cubic 구조가 나타났고(JCPDS card no. 06-0416) 이는 In₂O₃가 증착과정에서 결정을 형성함을 알 수 있고 ITZO에서 Sn, Zn의 양이 결정화에 영향을 거의 주지 않으며 ITZO (In, Sn, Zn) 조성비에 따른 박막증착에서 (222) 면으로 성장하는 실험 결과와 동일하였다¹⁶⁾. 유리에서는 200°C 에서 비정질이 형성 되어 ITO의 결정화가 시작되는 온도인 150 ~ 200°C에서 결정화가 되지 않았고 석영기판에서는 온도가 증가 할수록 ITO의 결정화 온도와 우선성장 방향성이 비슷하게 나타났다. 이는 ITZO가 유리, 석영 기판에서 결정화 온도가 각각 다르다는 것을 알 수 있다.

기판온도 변화에 따른 결정립의 크기를 관찰하기 위하여 XRD 측정 결과를 사용하여 Scherrer 식 (1)에 의해 박막의 결정립 크기를 계산하였다¹⁷⁾.

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

λ는 X-선의 파장(0.154 nm), B는 2θ에서의 ITZO 박막의 회절피크의 반치폭 (단위: 라디안), θ는 Bragg 회절각을 나타낸다. 기판온도 상승에 따라 결정화가 진행된 시편의 반치폭 값은 감소하는 경향을 나타내었고, 기판온도 증가에 따라 결정화가 시작되는 ITZO 박막의 평균 결정입도의 크기는 유리의 경우 300°C (15.3 nm), 400°C (19.6 nm), 석영의 경우 200°C (14.0 nm), 300°C (16.3 nm), 400°C (18.6 nm)로 결정 크기 또한 증가함을 알 수 있었고 XRD 회절 패턴의 결과와도 일치하였다. 이러한 결과는 ITZO 박막의 결정성에 기판과 기판온도가 영향을 미친 것으로 판단된다.

그림 2는 유리, 석영 기판 및 증착온도의 변화 (100°C, 200°C, 300°C, 400°C)에 따라 ITZO를 증착한 박막의 표면을 FE-SEM으로 관찰한 결과이다. 두 기판 모두 온도에 따라 증착 된 시편의 표면은 매우 작은 결정 입자가 연속적으로 분포되어 있었으며 결정화가 시작되는 온도에서 차이가 있었지만

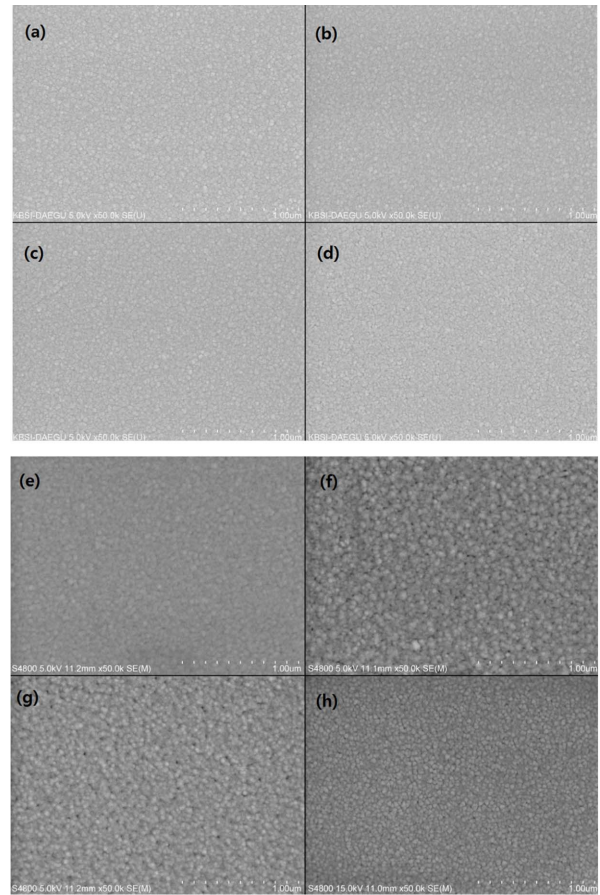


Fig. 2. FE-SEM images of ITZO thin films grown on glass: (a) 100°C, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C and quartz: (e) 100°C, (f) 200°C, (g) 300°C, (h) 400°C substrates deposited at various temperatures.

기판온도가 100°C 에서 400°C로 증가함에 따라 결정크기는 증가하였으며, 균일하고 치밀한 표면 구조를 형성하여 기판온도 증가에 따른 결정성 향상을 보여준다. XRD 회절패턴으로 결정입도의 크기와 비교 분석한 결과, 크기는 다소 차이가 있었으나 온도 변화에 따른 경향성은 동일하였다. 식 (1)을 통해 얻은 결정립 크기와 FESEM 측정에 의한 비교 결과는 표 1에 표기하였다.

그림 3은 유리, 석영 기판 및 증착온도 변화에 따른 ITZO 박막의 투과도 곡선을 나타낸 것이다. 투과도 파장은 300~1100nm에서 관측 하였다. 이때, 투과 스펙트럼에서 관측 되는 진동은 박막과 기판에서 반사되는 입사 빔의 간섭 현상에 의해 형성되는 간섭무늬이다. 그림 3(a) 유리의 경우 온도가 100°C, 200°C, 300°C, 400°C 증가함에 따라 평균 투과율은 76%, 78%, 76%, 74%으로 나타났으며 200°C 에서 가장 높은 투과율이 나타났다. 그림 3(b) 석영의 경우는 온도가 증가함에 따라 평균 투과율

Table 1. Estimated FWHM and particle size of ITZO films grown at various substrate temperatures.

T _g (glass), T _q (quartz) (°C)	FWHM Value (deg)	Crystallite Size by XRD (nm)	Grain Size By FESEM (nm)
T _g 300	0.538	15.3	17.1
T _g 400	0.420	19.6	21.5
T _q 200	0.588	14.0	15.2
T _q 300	0.505	16.3	17.4
T _q 400	0.442	18.6	20.7

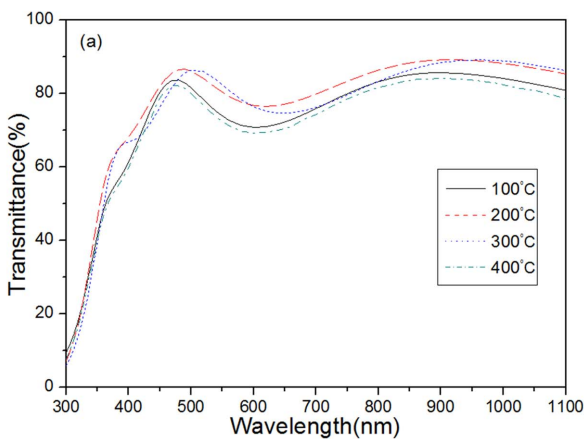
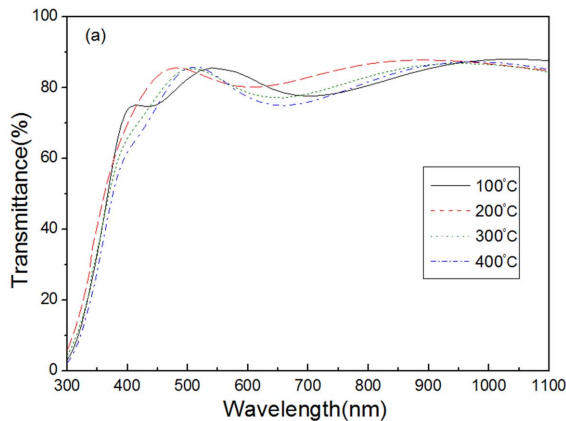


Fig. 3. Optical transmittance spectra of ITZO thin films grown on glass: (a) and quartz: (b) substrates deposited at various temperatures.

은 74%, 78%, 77%, 73%로 측정됐고 200°C에서 가장 높은 투과율이 나타났다. 가시광선 영역 (400 ~ 800 nm)에서는 유리, 석영 모두 200°C에서 각각 82%, 80%로 가장 좋은 평균 투과율이 나타났고 유리가 석영에 비해 좋은 투과도가 관측되었다. 그리고 두 기판에서 온도에 상승에 따라 광 투과율은 증가하다가 어느 지점에 도달하면 투과율은 감소하는 경향을 보였다. 투과도 결과값에서 나타나는 투과전극으로 기판 및 기판온도 변수가 적지 않은 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 박막의 광학적 특성을 분석하기 위하여 EDAX 분석을 수행하였다.

Table 2. Chemical composition of ITZO films grown at various glass and quartz substrate temperatures

Glass Substrate Temperature (°C)	In (Atomic %)	Zn (Atomic %)	Sn (Atomic %)
100	27.95	20.46	51.57
200	24.00	17.18	57.67
300	27.94	13.47	58.58
400	31.45	7.95	60.59

Quartz Substrate Temperature (°C)	In (Atomic %)	Zn (Atomic %)	Sn (Atomic %)
100	27.11	21.21	51.66
200	24.58	20.37	55.03
300	27.41	12.43	60.14
400	28.90	6.67	64.41

표 2는 유리, 석영 기판에서 다양한 온도로 증착한 ITZO 박막의 화학적 구성 성분을 EDAX 분석을 통해 나타낸 결과이다. 두 기판 모두 온도가 상승함에 따라 zinc의 atomic %는 감소하고 tin의 atomic %는 증가하였다. 반면 indium의 atomic %의 경우 200°C 가장 낮은 atomic %가 나타났고, indium의 구성비가 온도의 영향에 따라 변화하는 경향을 나타내었다. indium이 가장 낮은 부분에서 투과도는 가장 좋게 나타났고, indium이 높게 나타날수록 200°C 이후 우선성장 되는 방향과 결정성이 좋아지는 현상과 동일하게 나타났다. 이는 ITZO 박막의 구성비에서 indium의 양이 증가할수록 투과율이 감소하는 경향과 동일하게 나타났다¹⁶⁾. 또한 박막의 성분비 변화 역시 기판온도에 의존함을 보여주는 결과로 사료된다.

그림 4는 ITZO 박막의 $(ahv)^2$ 와 (hv) 의 관계와 이것에 대한 광학적 에너지 밴드갭의 변화를 그래프로 나타낸 것이다. 흡수계수 α 와 입사광의 에너지 hv 의 관계식은 $ahv = A(hv - E_g)^{1/2}$ 로 주어진다 여기서 E_g 와 A 은 각각 광학적 밴드갭 에너지와 물질의 상수를 나타낸다. 따라서 그래프에서 나타나는 직선 부분을 연장하여 hv 축과 교차하는 점으로부터 박막의 띠틈간격을 구할 수 있다¹⁸⁾. 띠틈간격의 변화는 그림 4(a) 우리의 경우 기판온도가 100°C, 200°C, 300°C, 400°C에

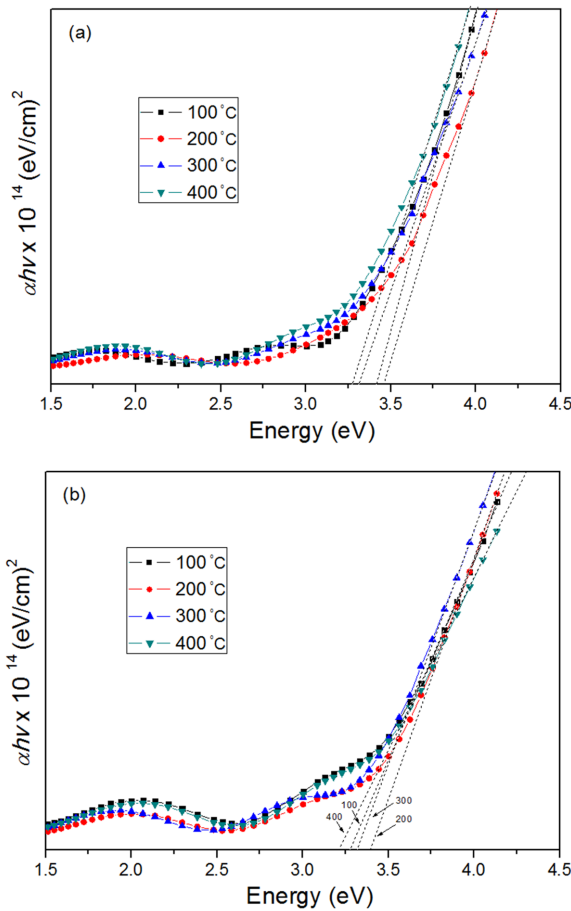


Fig. 4. Optical band gap of ITZO thin films grown on glass: (a) and quartz: (b) substrates deposited at various temperatures.

서 각각 3.33 eV, 3.49 eV, 3.41 eV, 3.29 eV가 나타나 100°C에서 200°C로 온도가 상승하였을 때 3.49 eV로 증가하였으나 이후 감소 하였고 그림 4(b) 석영의 경우 기판온도가 100°C, 200°C, 300°C, 400°C에서 3.27 eV, 3.40 eV, 3.31 eV, 3.22 eV로 나타났다. 석영 역시 유리와 같이 온도가 증가함에 따라 밴드갭이 3.40eV로 증가하였고 두 기판 모두 200°C 이후 감소하는 추세를 나타내었다. 이와 같은 띠편 변화는 기판 및 기판온도가 박막의 광학적 특성에 영향을 미친 것으로 판단된다¹⁹⁾.

4. 결 론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 증착법으로 유리, 석영 기판에 기판온도를 변화시켜 박막을 제작한 후 그에 따른 구조 및 광학적 특성에 대한 조사를 하였다. XRD 측정을 통해 두 기판 모두 비정질 구조가 나타나다가 300°C, 200°C에서 유리, 석영기판에서 결정화가 시작되었다. FE-SEM를 통

해 박막 표면을 관찰 결과 두 기판 모두 부드러운 표면을 가졌다. 광학적 특성을 측정한 결과 유리와 석영 모두 가시광선 영역에서 200°C 일때 각각 82%, 80%로 나타났다. 그리고 이러한 결과로 광학적 밴드갭의 결과를 얻을 수 있었다. 본 연구를 통해 ITZO 박막 제작에 있어서 기판 및 온도가 박막의 구조 및 광학적 특성에 영향을 미치는 중요한 변수임을 확인하였다.

References

1. J. W. Seo, Y. H. Joung, S. J. Kang ; J. Kor Inst. Inf. Commun. Eng., 17 (2013) 1874.
2. Y. S. Kim, W. J. Hwang, K. T. Eun, S. H. Choa ; Appl. Surf. Scie., 257 (2011) 8134.
3. S. H. Kwon, Y. M. Kang, Y. R. Cho, S. H. Kim, P. K. Song ; Surf. Coat. Technol., 205 (2010) 312.
4. S. Tomai, H. Hayasaka, M. Sunagawa, E. Kawashima, S. Ishii, M. Nishimura, M. Kasami, K. Yano, D. Wang, M. Furuta ; Electrochem. Solid State Lett., 12 (2013) 107.
5. M. H. Kim, H. S. Lee ; Solid State Elec., 96 (2014) 14.
6. S. Y. Lee, Y. R. Denny, K. I. Lee, N. S. Park, H. J. Kang ; New Physics: Sae Mulli, 6 (63) (2013) 675.
7. H. Koseoglu, F. Turkoglu, M. Kurt, M. D. Yaman, F. G. Akca, G. Aygun, L. Ozyuzer ; Vacuum 120 (2015) 8.
8. S. S. Lee, N. R. Lee, K. I. Kim, T. W. Hong ; Clean Tech., 18 (2012) 69.
9. S. H. Kim, D. I. Kim ; Cera. Int., 41 (2015) 2771.
10. H. C. Cheng, C. Y. Tsay ; J. Alloys and Comp., 507 (2010) L1.
11. D. M. Lee, J. K. Kim, J. C. Hao, H. K. Kim, J. S. Yoon, J. M. Lee ; J. Alloys and Comp., 583 (2014) 535.
12. B. Z. Zhang, Z. Y. Wu, Y. D. Tao ; Cera. Int., 40 (2014) 7842.
13. Z. S. Hosseini, A. Mortezaali, A. Lraji zad ; Sensors And Actuators A 212 (2014) 81.
14. Teresa Oh ; Kor. J. Mater. Res., 23 (2013) 582
15. K. C. Lee, K. M. Jo, J. H. Lee, J. J. Kim, Y. W. Heo ; J. Kor. Inst. Surf. Eng., 47 (2014) 239.
16. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffractions, (Addison-Wesley, Reading, 1978) p. 102.
17. D. H. Hwang, J. H. Ahn, Y. K. Son ; J. KIEEME 24 (2011) 764.
18. M. Nisha, S. Anusha, Aldrin Antony, R. Manoj, M. K. Jayataj ; Appli. Surf. Scie. 252 (2005) 1433.