

IZO/Glass 성막 시 SiO가스배리어막의 영향

김도형[†] · 윤한기^{*} · Zhiyong Qiu^{**} · Ri-ichi Murakami^{**}

The Effects of SiO Gas Barrier Film on the Depositing IZO/Glass Thin Film

Do-Hyoung Kim, Han-Ki Yoon, Zhiyong Qiu and Ri-ichi Murakami

Key Words: IZO/Glass Thin Film(IZO/Glass 박막), Hall Effect(홀효과), Scanning Probe Microscope(미세표면관측), Resistivity(저항률), Indium Zinc Oxide(인듐 아연 산화물)

Abstract

In this work, the indium zinc oxide (IZO) films had been deposited on the glass substrate coated with the SiO film. Based on a comparative investigation of the IZO monolayer and IZO/SiO multilayer, it is shown that the thickness of SiO film has a great effect on the mechanical properties of the thin films. The AFM images of the IZO thin film included the SiO film were shown smoother surfaces than monolayer. Resistivity was in inverse proportion to Mobility. If it deposited the SiO film on the substrate, the layer of change was generated between two layer(SiO and substrate). The layer of change influenced resistance because of oxygen content was more than the IZO monolayer.

1. 서 론

TCO(Transparent Conducting Oxide), 투명전도성 산화물 박막은 평판표시소자(FPD)와 박막형 태양 전지 같은 광전자 소자들의 투명전극으로서, 가시광 영역(380~780nm)에서의 높은 투과도와 낮은 전기비저항을 갖는다. 특히, 액정표시소자(LCD), 전기발광소자(ELD), 전자크로믹소자(OECD), 플라즈마표시패널(PDP)등과 같은 FPD(Flat Panel Display)소자들은 대면적화, 교정밀화, 픽셀수의 증가로 설계되고 있어 TCO 박막은 고품질의 FPD소자를 개발하는데 중요한 요소로 부각되고 있다. 또한 열선관재글라스와 전자파차폐 실드글라스를 위한 기능성글라스에 응용되고 있다.

초기에는 광학적 특성이 우수한 Tin Oxide박막

이 이용되었으나, 일반적으로 전기적 특성을 개선하기 위해서 Indium을 첨가하여 GLASS위에 스퍼터링 법으로 성장된 ITO 박막인데, 이것은 낮은 전기비저항과 높은 투과도를 얻기 위해서는 300°C이상의 고온에서 열처리 과정이 필요하게 된다. 만일 저온에서 성막 될 경우, 저온 성막 된 비정질 ITO박막은 습열에 대한 저항력이 작아 전기전도도와 광투과율이 시간의 경과에 따라 현저하게 감소하는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해서 조성 성분비를 변화시키거나 증착 방법을 개선하는 연구가 이루어지고 있으며, 그중에서도 화학적으로 안정하면서 전기전도도와 투과율이 좋은 IZO가 차세대 투명전도성 산화물 박막(TCO)물질로 각광받고 있다. IZO는 저온성막이 가능할 뿐만 아니라 열처리가 불필요하며, 저온 성막 후에 비정질 구조를 갖기 때문에 표면조도와 기판에 대한 부착력이 우수하며, 습열에 대한 저항력도 좋다. 이를 응용하여 가스배리어막을 GLASS기판과 IZO막 사이에 도입하였으며, 그 종류로 SiO와 SiON 가스배리어막을 선택하였다. 이것은 뛰어난 가스배리어 특성이 있어, 투명성

[†] 김도형, 동의대학교 대학원 기계공학과

E-mail : winnekdh@yahoo.co.kr

TEL : (051)890-1642 FAX : (051)890-2232

* 동의대학교 대학원 기계공학과

** 토쿠시마대학교 기계공학과

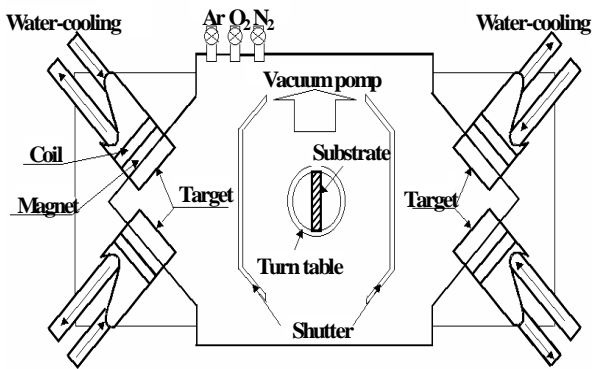


Fig. 1 Schematic diagram of the inclination opposite target type DC magnetron sputtering equipment

이 높고, 아울러 실온에서도 막형성이 가능하다. 그리고 표면형태, 예를 들면 거친 정도를 Glass와 비교하면 뛰어나다.

본 연구에서는 경사타겟을 대향하게 배치하는 것에 따라 스파터 입자의 충격을 완화시켜, 화합물박막의 성막을 실온에서 가능하게 한 경사대향타겟형 DC 마그네트론 스파터 장치(DC magnetron sputtering)를 사용하여, GLASS기판에 가스베리어 재료인 실리콘계막의 SiO, SiON을 각각 성막하고, 최종적으로 In₂O₃ (90wt.%)와 ZnO(10wt.%)의 소결체의 타겟을 사용하여 성막하였다. IZO/GLASS 박막특성에 미치는 SiO, SiON의 영향과 전기적특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 IZO 박막의 제조

본 실험에서 제작한 TCO 박막인 IZO 박막은 Glass기판 위에 상온에서 Fig. 1의 경사대향타겟형 DC 마그네트론 스파터링(The inclination opposite target type DC magnetron sputtering)방법에 의해 성막 시켰다. 25 mm × 60 mm의 크기를 가지는 Glass기판을 에틸알코올로 5분간 초음파 세척한 후 Chamber내에 있는 치구에 Glass 기판을 설치한 후, Chamber 내부의 Base Pressure를 약 4.5×10⁻³Pa로 유지하면서, 타겟 표면을 순도 99.999%의 AR 가스를 이용하여 10분간 스파터 세척을 하였다. 세척과 Base Pressure의 유지가 이루어진 후에 순도 99.999%의 O₂ 가스를 주입하고 Work Pressure를 5.2×10⁻¹Pa까지 올려 SiO,

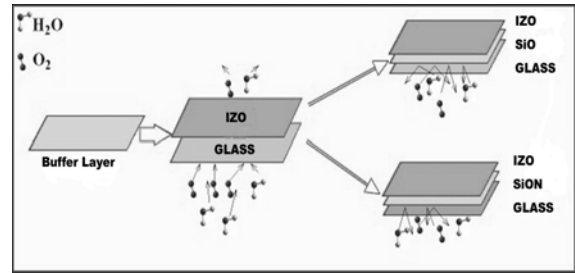


Fig. 2 The Process Thin film of SiO and SiON, After Thin film of IZO on Glass

Table 1 Sputtering condition of IZO film

	SiO	SiON	IZO
Ar (sccm)	60	57.6	40
O ₂ or N ₂ (sccm)	1.0	6.4	0.3
Base pressure (10 ⁻³ Pa)	4.5	4.5	4.5
Work pressure (10 ⁻¹ Pa)	5.2	5.2	3.4
Deposite time (min)	2~12	2~12	20~80

SiON 박막을 각각 성막 시킨 후, 최종적으로, 각각 성막 된 박막위에 Weight Ratio가 9:1인 In₂O₃-ZnO의 소결체를 사용하여 Work Pressure는 3.4×10⁻¹Pa로 조건을 주고 나머지 과정들은 위와 같은 방법으로 반복하여 Fig. 2와 같이 두 종류(SiO, SiON)의 IZO 박막을 성막 시켰다. 타겟과 기판의 거리를 300mm로하고, 기판을 설치한 치구는 방전 중 4.5rpm으로 회전시켰다. 증착된 박막에 대하여 열처리과정은 행하지 않았고, 실온에서 성막을 진행하였다. 시험편은 성분과 두께가 각각 다른 4개의 Galss위에 성막 된 IZO 박막을 제작하였다. 이상의 성막조건을 Table 1에 나타내었다.

2.2 IZO 박막의 전기적 특성 측정방법

금속이나 반도체(半導體) 등의 고체를 자기장 속에 놓고, 자기장의 방향에 직각으로 고체 속에 전류를 흘리면, 두 방향 각각에 직각방향으로 고체 속에 전기장이 나타나는 현상이다. 이것을 홀기전력(起電力)이라 하는데 전하(電荷)를 띤 입자(예를 들면 전자)가 자기장 속을 운동하면, 로렌츠의 힘을 받아 운동방향이 굽어진다. 따라서 고체 속의 전류의 흐름이 한쪽으로 치우쳐 전하의 분포가 비평형이 되기 때문에 전기장이 나타나게 된다. 전류가 같은 방향이라도 전하의 음양(전자

Table 2 kinds of specimen

분 류	조 건
(a)	IZO/SiO(20nm)/Glass
(b)	IZO/SiO(50nm)/Glass
(c)	IZO/SiON(20nm)/Glass
(d)	IZO/SiON(50nm)/Glass

는 음)에 따라 발생하는 전기장의 방향이 달라진다. 또 입자의 농도에 따라서도 전기장의 세기가 달라지는 성질이 있다. 이 효과를 이용해서 고체 속에서 전류를 운반하는 전자(특히 자유전자라고도 한다)의 농도나 움직이기 쉬운 정도를 측정하고, 특히 반도체에서는 자유전자와 함께 자유양공(自由陽孔)에 대한 식별 및 측정도 할 수 있다. 이러한 원리 및 구조를 활용하여 IZO 박막의 특성을 살펴보고자 홀효과측정장비(Hall Effect Measurement System)를 사용하였다. 본 연구에서는 상록코리아에서 제조된 모델명 HEM-2000이 사용되었다. 그리고, AFM(Atomic Force Microscope) Mode 원자간의 척력을 사용하여 캔틸레버의 휘어지는 정도를 측정하며, 레이저 광선을 캔틸레버에 비추고 캔틸레버 윗면에서 반사된 광선의 각도를 포토다이오드(Photodiode)를 사용하여 측정하므로 바늘 끝이 0.01nm 정도로 미세하게 움직이는 것까지 측정가능하다. 원자간의 인력에 의해 고유진동수가 변하게 되어 진폭과 위상에 변화가 생기고 그 변화를 lock-in amp로 측정할 수 있다. 위와 같은 원리 및 구조를 활용하여 IZO 박막의 특성을 살펴보고자 미세표면분석장치(SPM)를 사용하였다. 본 연구에서는 일본의 NITECH에서 제조된 모델명 SPA-400이 사용되었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 IZO/Glass박막 표면분석

TCO 박막의 표면조도는 표시소자의 수명과 밀접한 관계가 있다. TCO 박막의 하나인 IZO 막은 별도의 열처리 없이도 상온에서 우수한 특성을 가진다. 하지만 단순히 IZO 단일막의 경우에는 산소 및 수분에 의한 열화(劣化)가 나타나 특성저하를 일으킨다고 나타난다. 그래서 이 연구에서

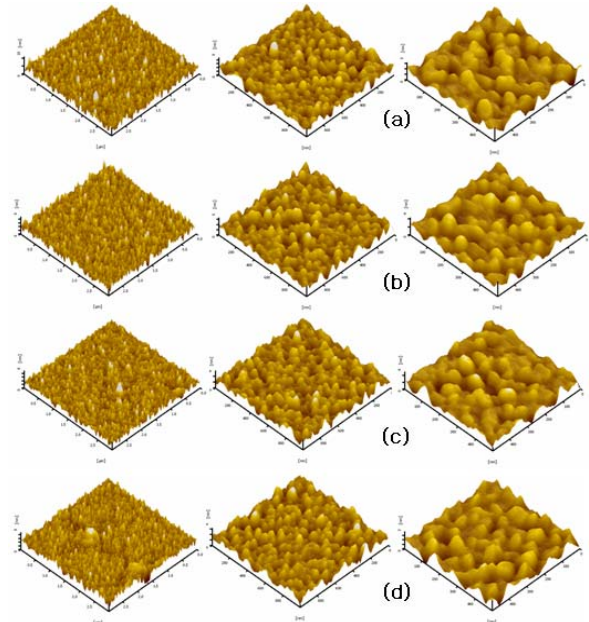


Fig. 3 AFM image of IZO-SiO or IZO-SiON film deposited on Glass substrate

는 Fig. 2 와 같이 Glass와 IZO막 사이에 SiO 또는 SiON 가스베리어막을 피복시켜 그 특성을 알아보고자 하였다. 각 시편 (a), (b), (c), (d)의 조건에 대해서는 Table 2에 나타내었다. Fig. 3는 AFM분석에 의한 IZO 복합막의 표면형상의 거칠기를 보여주고 있다. 표면조도를 평가할 수 있는 RMS값은 시편(a), (b), (c), (d)에 대해서 약 1.231, 1.128, 0.843, 1.101(nm)로 SiO보다 SiON이 비교적 좋은 값을 보여주고 있으며, (c)의 경우에는 시편의 측정 중 손상으로 인한 오류 값으로 보여지며, 시편(C)와 시편(d)의 중간정도의 값으로 예상된다. 결과적으로 ITO박막의 경우와 IZO 단일막의 RMS 값과 비교해볼 때, 표면이 매우 균질한 비정질구조임을 가시적으로 확인 할 수 있었다. 또한 최대높이가 아주 날카로운 tip 몇 개를 제외하고는 어떠한 균열이나 틈새도 관측되지 않았다. 저온 성장된 ITO박막의 경우 30nm이상의 날카로운 tip들이 표면 성장되기 때문에 OLED와 같은 표시소자 제작에 있어서 누설전류의 원인이 되어 소자의 수명에 치명적이며 표면저항의 증가 원인이 될 수 있는 것을 IZO 복합막의 경우 약 5-10nm이상의 tip들이 표면 성장되기 때문에 이러한 문제점들을 보완할 수 있다. 결과적으로 IZO 복합막은 ITO나 IZO 단일막과 비교하여 매끈한 표면형상을 나타내었으며, 표시소자 제작에 있어

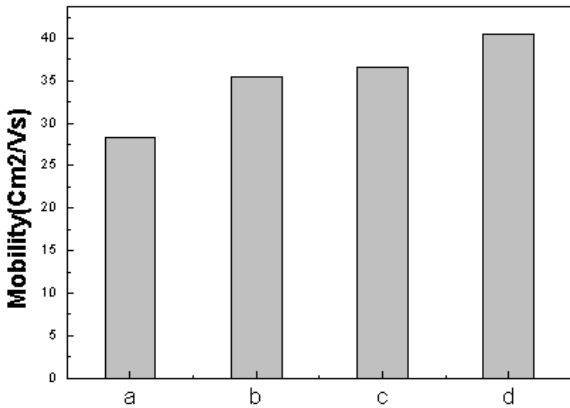


Fig. 4 Mobility of IZO-SiO or IZO-SiON film deposited on GLASS substrate

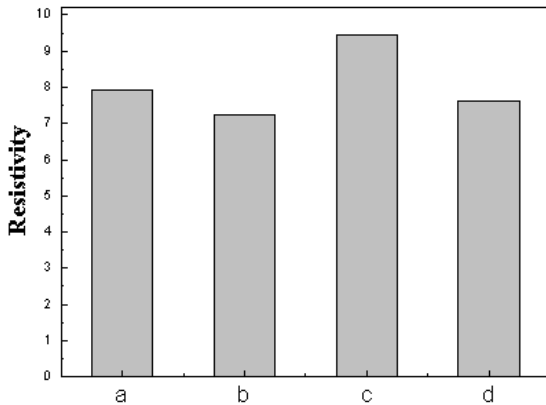


Fig. 5 Resistivity of IZO-SiO or IZO-SiON film deposited on Glass substrate

서 문제점들을 보완할 수 있을 것으로 예상된다.

3.2 IZO/Glass 박막 전기적 특성

IZO 단일막 사이에 SiO 또는 SiON의 가스베리어막을 도입한 경우 저항면에서 약 $7-10(\Omega \text{ cm}) \times 10^{-4}$ 정도로서 특별히 큰 차이를 나타내고 있지 않았다. 세밀하게 분석한다면, SiO의 가스베리어막을 도입한 IZO 복합막의 저항이 약간 낮은 특성을 보여주었다. 하지만, IZO 복합막의 저항은 IZO 단일막보다 높게 분석되었다. 그 원인을 검토한 결과, Mobility가 작아지면 상대적으로 저항은 커지게 되는 반비례의 관계가 성립됨을 알 수 있다. 그 예로 Fig. 4에서 (a)는 (b)보다 Mobility가 작게 나타나며 그에 비해 Fig. 5에서 Resistivity는 (b)보다 (a)가 높음을 알 수 있다. (c)와 (d)의 경우도 비슷한 경향이 나타난다. 그리고,

SiO 또는 SiON의 경우, SiO, SiON 층상에 IZO 층을 성막 할 때에, 높은 에너지의 IZO 입자가 SiO, SiON 층의 표면에 충돌하게 된다. 따라서, IZO 복합막에는 IZO와 SiO, SiON 층의 경계면으로 저항이상층이 존재하게 되고, SiO, SiON 층에서부터 산소의 영향을 받아, 저항이상층에서의 산소 함유량은, 보통의 IZO 층과 다르게 된다. 또한, 그 층에서는 전자산란도 강하게 발생된다. IZO 단일막에는 보통 저항이상층이 존재하지만 아주 얇은 반면, SiO 및 SiON 복합막에서의 저항이상층은 두껍고, 산소의 영향이 강하다. 이러한 분석결과로부터 전기저항률은 SiO 또는 SiON을 IZO/Glass 사이에 성막 시킨 경우 IZO 단일막보다 좋지 못한 특성을 갖게 된다고 생각된다. 하지만, 검토한 바와 같이 저항이상층에서의 산소유량을 조정하게 되면, 이를 보완할 수 있을 것으로 기대되어진다.

4. 결론

본 연구에서는 경사대향타겟형 DC 마그네트론 스파터 장치(DC magnetron sputtering)를 사용하여, Glass기판에 가스베리어 재료인 실리콘계막의 SiO, SiON을 각각 성막하고, 최종적으로 In₂O₃ (90wt%)와 ZnO(10wt.%)의 소결체를 타겟으로 사용하여 IZO 복합막을 성막 한 후, IZO/Glass 박막 특성에 미치는 SiO, SiON의 영향과 전기적 특성을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 도출 할 수 있었다.

(1) AFM 분석결과에 따르면 표면조도는 SiO, SiON 둘다 부드러운 표면 나타내고 있었으며, 이는 표면이 매우 균질한 비정질구조임을 가지적으로 확인 할 수 있었고, SiO보다 SiON이 비교적 좋은 표면을 가짐을 확인 할 수 있었다.

(2) 홀효과 분석결과 전기저항률은 가스베리어막 SiO, SiON을 도입한 IZO 복합막 모두 낮은 저항을 보여줌을 확인 할 수 있었고, 그중 SiO의 가스베리어막을 도입한 IZO 복합막의 저항이 SiON의 가스베리어막을 도입한 IZO 복합막에 비해 약간 낮아 좋은 저항률을 보여줌을 확인 할 수 있었다.

(3) 전기저항은 Mobility가 작으면 상대적으로 커지는 현상을 확인할 수 있었으며, 이것은 전기

저항과 Mobility는 반비례 관계임을 알 수 있었다.

(4) IZO/Glass 박막사이에 SiO, SiON을 도입할 때 저항이상층이 생기며, 두 가스베리어막으로부터 산소의 영향을 받아, 저항이상층에서의 산소 함유량은, 보통의 IZO 단일막과 다르다는 것을 확인 할 수 있었다.

참고문헌

- (1) Burag Yaglioglu, Yen-Jung Huang, Hyo-Young Yeom, David C. Paine, 2005, "A study of amorphous and crystalline phases in In₂O₃-10 wt.% ZnO thin film deposited by DC magnetron sputtering", Thin Solid Films Vol. 496, pp. 89~94.
- (2) Jae-Suk Hong, Byoung-Rho Rhee, Hwa-Min Kim, Koo-Chul Je, Young-Jin Kang, Jeung Sun Ahn, 2004, "Enhanced properties of In₂O₃-ZnO thin films deposited on soda lime glass due to barrier layers of SiO₂ and TiO₂", Thin Solid Films Vol. 467, pp. 158~161.
- (3) Hoshi, Yoichi and Kiyomura, Takakazu, 2002, "ITO Thin Films Deposited at Low Temperatures Using a Kinetic Energy Controlled Sputter - Deposition Technique," Thin Solid Films, Vol. 411, pp. 36~41.
- (4) Utsumi, K., Iigusa, H., Tokumaru, R., Song, P. K. and Shigesato, Y., 2003, "Study on In₂O₃ - SnO₂ Transparent and Conductive Films Prepared by D.C. Sputtering Using High Density Ceramic Targets," Thin Solid Films, Vol. 445, pp. 229~234.
- (5) Zeng, K., Zhu, F., Hu, J., Shen, L., Zhang, K., Gong, H., 2003, "Investigation of Mechanical Properties of Transparent Conducting Oxide Thin Films," Thin Solid Films, Vol. 443, pp. 60~65.
- (6) N. Ito, Y. Sato, P.K. Song, A. Kaijio, K. Inoue and Y. Shigesato, 2006, "Electrical and optical properties of amorphous indium zinc oxide films", Thin Solid Films, Volume 496, Issue 1, 1 February 2006, Pages 99~103.
- (7) Won Mok Kim, Dae Young Ku, In-kyu Lee, Yong Woon Seo, Byung-ki Cheong, Taek Sung Lee, In-ho Kim and Kyeong Seok Lee, 2005, "The electromagnetic interference shielding effect

of indium-zinc oxide/silver alloy multilayered thin films", Thin Solid Films, Volume 473, Issue 2, 14 February 2005, Pages 315~320.

- (8) Young Soo Song, Jung Koo Park, Tae Wan Kim and Chee Won Chung, 2004, "Influence of process parameters on the characteristics of indium zinc oxide thin films deposited by DC magnetron sputtering", Thin Solid Films, Volume 467, Issues 1-2, 22 November 2004, Pages 117~120.