

ITO 박막의 전기저항과 광투과도 특성에 미치는 ZnO 첨가 효과

Effects of ZnO addition on Electrical Resistivity and Optical Transmittance of ITO Thin Film

채홍철¹, 홍주화^{1,a}

(Hong-Chol Chae¹ and Joo-Wha Hong^{1,a})

Abstract

In₂O₃-ZnO(IZO) and In₂O₃-ZnO-SnO₂(IZTO) thin films were prepared on EAGLE 2000 glass webs in a Ar gas by RF-Magnetron sputtering. Electrical resistivity and optical transmittance of the films were investigated. IZO, IZTO film showed excellent optical transmittance of 85 % at the visible 400~780 nm wavelength. Electrical properties of IZO film have 6.50×10⁻⁴ Ωcm (95 In₂O₃ : 5 ZnO wt.%) and 5.20×10⁻⁴ Ωcm (90 : 10 wt.%), IZTO film have 8.00×10⁻⁴ Ωcm (90 In₂O₃ : 3 ZnO : 7 SnO₂ wt.%) and 6.50×10⁻⁴ Ωcm (90 : 7 : 3 wt.%). Substitution of SnO to ZnO in ITO films showed slightly lower electrical conductivity than ITO film but showed similar optical transmittance.

Key Words : ITO, ZnO, Optical transmittance, Electrical resistivity

1. 서 론

ITO 박막은 In₂O₃에 SnO₂ 를 첨가한 반도체로 투명전도막에 적당한 넓은 band gap을 가지며, 낮은 저항률과 가시광영역에서 높은 투과율을 가진다[1].

광학적 성질과 전기적 성질의 우수하지만 원료 물질인 In의 생산단가가 높고, 수소 플라즈마에 노출되는 경우 열화로 인한 특성변화가 커다란 문제점으로 지적되고 있으며, ITO의 조성 성분비를 변화시키거나 증착방법을 개선하는 연구들이 진행되고 있다. 이런 개선점을 바탕으로 새로운 대체 산화물로서 ZnO가 주목을 받고 있다. ZnO는 80년대부터 가스종류에 따라 전기저항의 변화를 이용한 가스센서[2]로 이용되어 왔고, 우수한 압전 특성과 열적 안정성을 이용한 SAW 소자나 음향 광학 소

자[3] 등에 응용되어 왔다.

ZnO의 특성으로는 적외선 및 가시광선 영역에서의 투과성 및 전기 전도성과 수소 플라즈마에 대한 내구성이 우수하고, 낮은 온도에서 공정이 가능하며 원료가격이 비교적 낮아서 a-Si, CuInSe₂ 계열의 태양전지나 큰면적의 표시장치 등의 투명 전극용 또는 window용 재료로서 사용되어왔다. 그러나 불순물이 첨가되지 않은 ZnO 박막의 경우 대기 중에 장시간 노출되었을 경우 산소의 영향으로 Zn와 O의 정량비가 변함에 따라 전기적 성질의 변화가 발생하고 고온 분위기에서 안정하지 못한 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 Al, In, Ga, B, Ce 등의 불순물 도핑에 의한 연구가 진행되어 왔고[4-7] 현재 안정된 전기적 성질을 가진 ZnO 투명 전극에 관한 상당한 연구 결과들이 보고되고 있다.

본 연구에서는 기존의 투명전도막 재료인 Sn성분을 Zn로 치환하여, Zn의 성분함량변화에 따른 투명전도막의 특성을 조사하기 위하여, Zn이 100% 치환된 In₂O₃(90wt%)-ZnO(10wt%) (IZO) 그리고 Zn이 3%와 7% 치환된 In₂O₃(90wt%)-ZnO(3wt%)-

1. 충북대학교 신소재공학과

(충북 청주시 흥덕구 개신동 12)

a. Corresponding Author : jhhong@chungbuk.ac.kr

접수일자 : 2007. 2. 20

1차 심사 : 2007. 3. 5

심사완료 : 2007. 3. 23

$\text{SnO}_2(7\text{wt}\%), \text{In}_2\text{O}_3(90\text{wt}\%) - \text{ZnO}(7\text{wt}\%) - \text{SnO}_2(3\text{wt}\%)$ (IZTO) 등의 타겟을 제작하여 RF-magnetron sputtering 방법으로 투명전도막을 성막하였다.

각각의 박막에 대해서 전기적 특성조사와 가시광 영역에서의 광투과도 특성, 성막 특성, 그리고 구조적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

ITO 타겟은 일본의 고순도 화학사에서 구입한 In_2O_3 (순도 99.99 %) 분말과 SnO_2 (순도 99.99 %) 분말을 적당한 비율로 섞어 ball mill에 의하여 10시간 정도 골고루 혼합한 후, 다시 하소한 후 30분간 다시 ball mill하여 2 inch target Holder에 넣고, 유압 프레스를 이용하여 25 ton의 압력으로 압착하였다. 그리고 진공 중에서 1400 °C의 상태로 4시간 동안 열처리하여 소결하였다. 그리고 IZO와 IZTO 타겟들도 일본의 고순도 화학사에서 구입한 순도 99.99 %의 분말을 사용하였으며, IZO 타겟은 $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{ZnO}$ 의 혼합 비율을 95 : 5 wt.%, 90 : 10 wt.%로, 그리고 IZTO 타겟은 $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{ZnO} : \text{SnO}_2$ 의 혼합비를 90 : 7 : 3 wt.% 와 90 : 3 : 7 wt.%로 하였다. 타겟의 소결 방법은 ITO와 동일하게 하였으며 제작한 타겟을 이용하여 RF-magnetron sputtering 법으로 성막하였다. 기판은 EAGLE 2000 glass는 삼성 Corning Introduction에서 제작하여 시판하고 있는 것으로서, 두께는 0.5 mm이며, 모든 기판은 5×5 cm의 일정한 크기로 잘라서 증류수와 아세톤에 의한 초음파 세척을 거친 후, dry하였다. 박막의 증착조건을 표 1에 나타내었다.

표 1. 박막의 증착 조건.

Table 1. Deposition conditions of films.

RF-Power	75 W
Substrate	EAGLE 2000
Temperature	Room Temp.(°C)
Ar Gas	20 sccm
Substrate Distance	5 cm
Base Pressure	5.0×10^{-7} torr
Working Pressure	2.5×10^{-3} torr
Deposition Time	2~20 min
O ₂ Gas	4 sccm

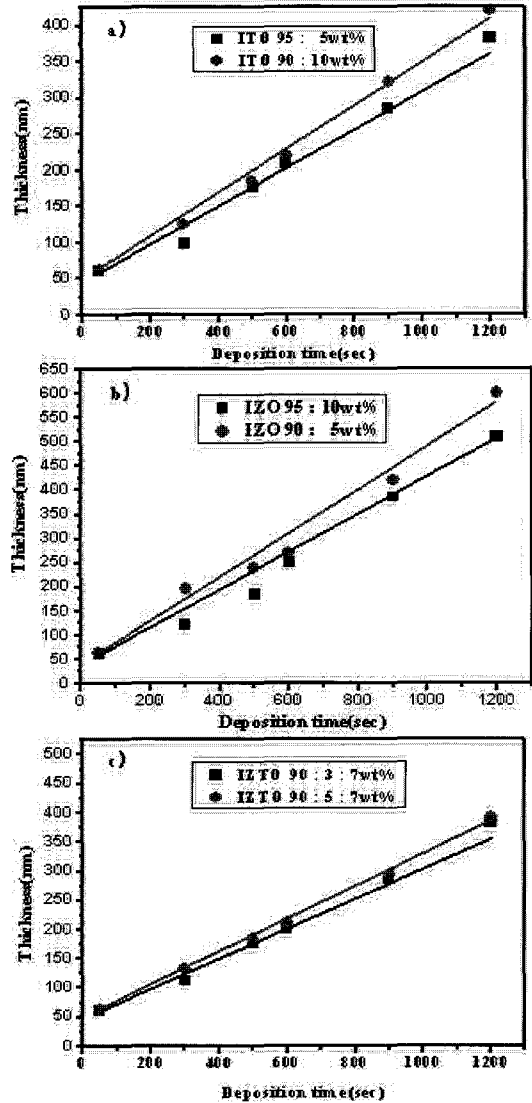


그림 1. EAGLE 2000 유리기판에 성막된 (a) ITO (b) IZO (c) IZTO 박막의 증착시간에 따른 두께 변화.

Fig. 1. Thickness increase with deposition time for (a) ITO (b) IZO and (c) IZTO films deposited on the EAGLE 2000 glass.

3. 결과 및 고찰

3.1 성막 특성

그림 1 은 상온에서 CG 위에 성막된 (a) ITO, (b) IZO, (c) IZTO 박막에 대한 증착률(deposition

rate)을 조사하기 위하여 박막의 두께를 증착 시간에 대한 함수로 나타낸 것이다. 모든 박막들은 증착 시간이 증가함에 따라 두께가 거의 선형적으로 변하는 것을 볼 수 있다.

각 박막의 증착 속도에 대해서 살펴보면, ITO박막의 경우, 성분 조성비가 95 : 5 wt.%일 때 약 3.96 Å/sec의 증착 속도를 보이며, 90 : 10 wt.%일 때는 약 4.51 Å/sec의 증착 속도를 보임으로써 SnO₂ 성분이 많이 포함된 시료의 증착 속도가 증가한 것으로 나타났다. 이에 반해 IZO 박막은 시료의 조성 성분비가 95 : 5 wt.%일 때 약 5.02 Å/sec의 증착 속도를 보이며, 90 : 10 wt.%일 때는 약 4.21 Å/sec의 증착 속도를 나타냄으로써, ZnO 성분이 많이 포함된 시료의 증착 속도가 감소한 경향을 보여준다. 그리고 IZTO 박막의 경우는 성분 조성비가 90 : 7 : 3 wt.%일 때, 약 3.97 Å/sec의 증착속도와 90 : 3 : 7 wt.%일 때, 약 3.32 Å/sec의 증착 속도를 나타냄으로써, ZnO 성분에 비하여, SnO₂ 성분이 상대적으로 적게 포함된 시료의 증착 속도가 오히려 약간 큰 것으로 나타났다. 이 경우 스퍼터링 수율(sputtering yield)은 타겟(Targer)의 species와 bombarding species 그리고 에너지와 입사각(incident angle)에 의존하고 bombarding 입자의 질량이 타겟 원자 또는 분자의 질량 보다 크거나 같을 때 최대가 되므로, 본 실험에서 얻어진 sputter yield는 SnO₂ 와 ZnO의 분자의 질량 차이에 의해서 증착 속도의 차이점을 보인 것으로 사료된다.

3.2 박막의 특성

3.2.1 구조적 특성

그림 2 는 a-ITO 와 p-ITO 박막의 X-ray 회절 패턴을 나타낸 것이다. a-ITO 박막의 경우, 2θ=30°이하에 넓은(broad) 피크가 나타나는 전형적인 비정질 패턴을 나타내는 반면, p-ITO 박막은 (211), (222), (400), (440) 그리고 (622) 방향의 결정 피크들이 관측됨으로써, 다결정 구조를 갖고 있음을 확인할 수 있다.

따라서 ITO 박막은 기판 온도가 증가함에 따라 결정성을 가지며, 이러한 특성은 전기 전도도와 광투과도에 많은 영향을 줄 것으로 사료된다.

그림 3 은 상온에서 CG 위에 성막된 IZO 박막들의 X-ray 회절패턴을 나타낸 것이다.

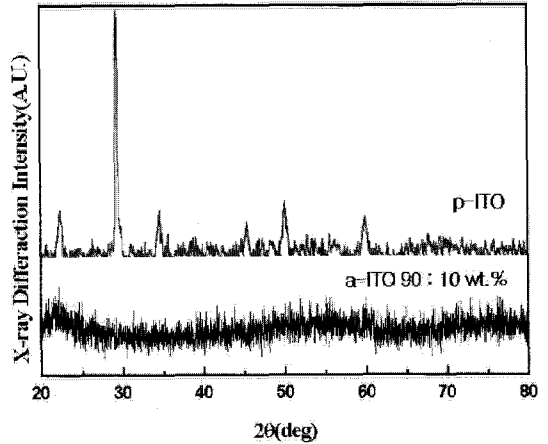


그림 2. a-ITO 와 p-ITO 박막의 X-ray 회절패턴.
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of a-ITO and p-ITO films.

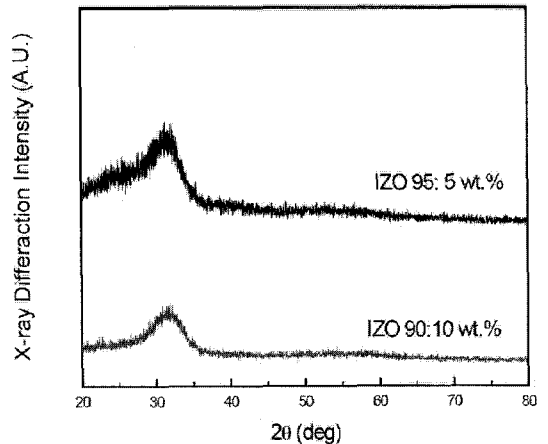


그림 3. EAGLE 2000 유리기판위에 증착된 IZO 박막의 X-ray 회절패턴.
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of IZO films deposited on the EAGLE 2000 glass.

본 실험에서 제작한 IZO 박막들은 그림에서 보는 바와 같이 2θ=30°근방에 넓은(broad) 피크가 관측됨으로써, 모두 비정질을 나타내고 있다. 일반적으로 IZO 박막의 결정성은 성분 조성비, 산소분압, chamber 압력, 그리고 기판온도에 의존하는 것으로 알려져 있으며, 본 실험에서 제작한 IZO의 전기전도는 비정질구조를 보임으로써 전기전도도가 우수한 것으로 사료된다.

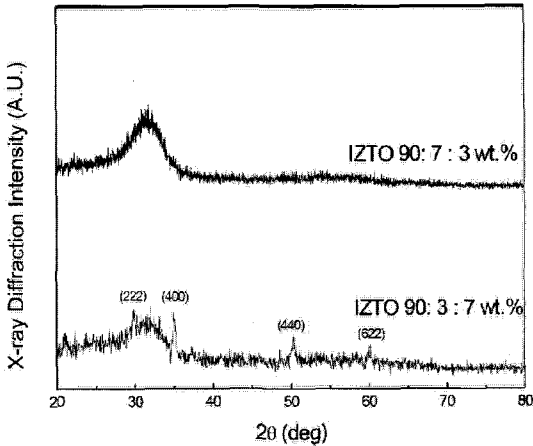


그림 4. EAGLE 2000 유리기판위에 성막된 IZTO 박막의 X-ray 회절패턴.

Fig. 4. X-Ray diffraction patterns of IZTO films deposited on the EALGA 2000 glass.

그림 4 는 상온에서 CG 위에 성막된 IZTO 박막들의 X-ray 회절 패턴을 나타낸 것이다.

성분 조성비가 90 : 3 : 7 wt.%인 경우, (222), (400), (440) 그리고 (622) 방향의 결정 피크들이 관측되는 것을 볼 수 있는데, 이들은 앞의 p-ITO 박막에서 관측된 것과 같음을 알 수 있다. 그러나 성분 조성비가 90 : 7 : 3 wt.%인 박막은 비정질 구조를 나타내고 있음을 알 수 있다. 여기서 그래프에는 나타내지 않았지만, IZTO (90 : 3 : 7 wt.%) 박막은 ZnO 성분에 비하여 SnO₂ 성분이 상대적으로 많이 포함됨으로써, ITO 박막과 비슷한 특성을 나타내는데, 그 이유는 100 °C 이상의 비교적 낮은 온도에서도 상변화가 쉽게 일어나는 것을 다른 실험으로부터 확인하였다. 이에 반해 ZnO 성분이 상대적으로 많이 첨가된 IZTO (90 : 7 : 3 wt.%) 박막은 400 °C 이상의 온도에서 다결정구조로의 상전이가 일어남으로써, IZO 박막들과 비슷한 특성을 나타내는 것을 또한 확인하였다.

3.2.2 전기적 특성

그림 5 는 상온에서 제작된 ITO박막의 면저항을 두께의 함수로 나타낸 것으로써, 실험값과 이론값을 비교하여 나타내었다.

박막들의 두께는 그림 1.의 증착 속도를 이용하여, 증착 시간을 2분, 5분, 8분, 10분, 20분을 기준으로 각 박막들을 제작하고, 제작 후, 이들의 두께를 α -step으로 측정하여 보정하였다. 한편, 두께에

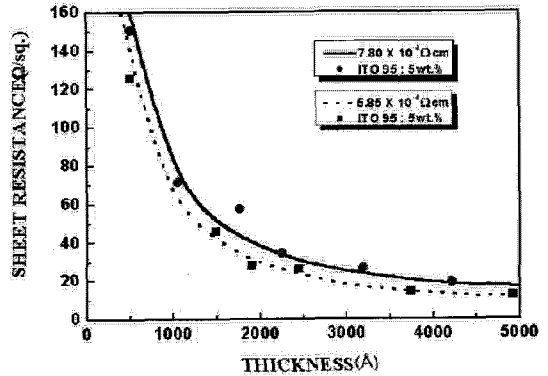


그림 5. EAGLE 2000 유리기판위에 성막된 ITO 박막의 두께 증가에 따른 면저항 변화.

Fig. 5. Sheet resistance change with thickness increase of ITO films deposited on the EAGLE 2000 glass.

따른 면저항의 이론값은 $R = \rho / t$ 로 주어진다. 여기서 ρ 와 t 는 각각 ITO 박막의 비저항과 두께를 나타낸다. 따라서 ρ 값과 주어진 두께에 따라 면저항을 계산하여, 실험 data와 fitting 한 결과, ITO 박막의 성분비가 95 : 5 wt.%인 경우의 비저항 이론값인 $7.80 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ (실선)과 잘 일치하는 반면, 성분비가 90 : 10 wt.%인 경우의 비저항 이론값인 $5.85 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ (점선)과 일치하는 것을 볼 수 있다. 따라서 ITO 박막의 전기 전도성은 SnO₂의 성분비가 5 wt.% 보다는 10 wt.%의 박막이 더 우수한 것으로 나타났다. 이는 Sn의 함량이 증가할수록 ITO박막의 전기 전도성이 높아지는데 더 많이 기여하는 것으로 사료된다. 따라서 본 실험에서는 다층막 구조의 박막제작 시 base 층으로는 전기전도성이 상대적으로 우수한 ITO (90 : 10wt.%)박막을 사용하였다.

그림 6 는 상온에서 제작된 IZO박막의 면저항을 두께의 함수로 나타낸 것으로써, 실험값과 이론값을 비교하여 나타내었다.

성분비가 95 : 5 wt.%인 IZO 박막의 실험값은 비저항의 값이 $6.50 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 로부터 계산된 이론값 (점선)과 잘 일치하는 반면, 성분비가 90 : 10 wt.%의 IZO 박막은 비저항 값이 $5.2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 로부터 계산된 이론값 (실선)과 일치하는 것을 볼 수 있다. 따라서 IZO 박막은 ZnO 성분이 많이 포함된 IZO (90 : 10 wt.%) 박막의 전기전도성이 더 우수한 것으로 나타났다.

그림 7 은 상온에서 제작된 IZTO 박막의 면저항을 두께의 함수로 나타낸 것으로써, 실험값과 이

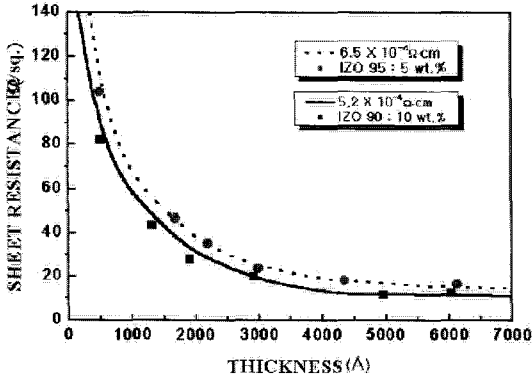


그림 6. EAGLE 2000 유리기판위에 성막된 IZO 박막의 두께증가에 따른 면저항 변화.
 Fig. 6. Sheet resistance change with thickness increase of IZO films deposited on the EAGLE 2000 glass.

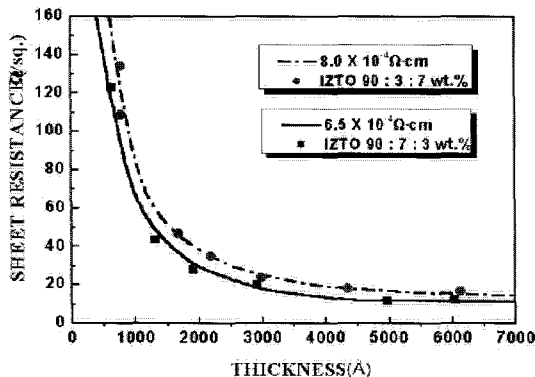


그림 7. EAGLE 2000 유리기판위에 성막된 IZTO 박막의 두께증가에 따른 면저항 변화.
 Fig. 7. Sheet resistance change with thickness increase of IZTO films deposited on the EAGLE 2000 glass.

론값을 비교하여 나타내었다. 성분비가 90 : 3 : 7 wt.% 인 박막의 비저항 이론값(실선)은 $8.00 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 이며 본 실험의 결과와 잘 일치하고 있으며, 성분비가 90 : 7 : 3 wt.%의 경우 비저항 이론값은 $6.50 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 이며 계산된 이론 값(실선)과 실험 결과가 잘 맞는 것을 볼 수 있다. 따라서 IZTO 박막은 ZnO 성분이 SnO₂ 성분에 비하여 상대적으로 많이 포함된 IZTO (90 : 7 : 3 wt.%) 박막의 전기 전도성이 더 우수한 것으로 나타났다.

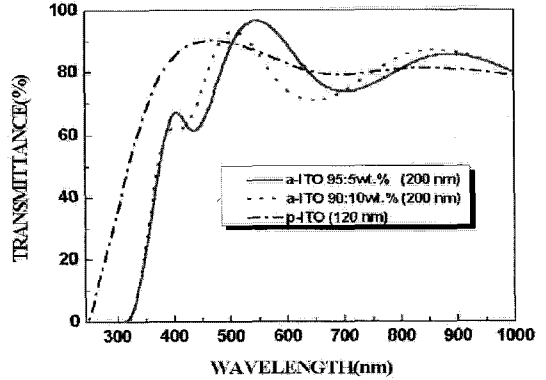


그림 8. 120 nm 두께 p-ITO 박막과 200 nm 두께인 두 가지 다른 조성의 a-ITO 박막의 광투과도.
 Fig. 8. Optical transmittance of p-ITO film with 120 nm thickness and a-ITO films with 200 nm thickness in two different compositions.

3.2.3 광학적 특성

그림 8 은 본 실험에서 제작한 a-ITO 박막(두께 200 nm)과 구입한 p-ITO 박막(두께 120 nm)의 광투과도 스펙트럼을 나타낸 것이다.

a-ITO 박막의 두께가 p-ITO 박막에 비하여 상당히 두꺼움에도 불구하고, 가시광 영역에서의 평균 85 % 이상의 우수한 투과율을 나타내고 있다. 그러나 a-ITO 박막의 경우 p-ITO 박막에 비하여 흡수단이 장파장 쪽으로 상당히 이동한 것을 볼 수 있는데, 이는 박막 두께 차이에 의한 것으로써, 일반적으로 박막의 경우 두께가 두꺼울수록 흡수가 증가하는 Beer-Lambert 법칙에 의해 설명될 수 있다. 가시광 영역이 400~780 nm 정도 범위를 가지고 있기 때문에 빨간색과 보라색의 투과도가 약간 떨어지는 경향을 보이고 있으나, 가시광 영역에서 전체적으로 85 % 이상의 높은 투과율을 보이고 있다.

그림 9 은 상온에서 CG 위에 성막된 IZO 박막의 광 투과 스펙트럼을 나타낸 것이다. 증착 시간은 10분으로써, 두께는 IZO (95 : 5 wt.%) 박막은 약 300 nm, IZO (90 : 10 wt.%) 박막은 약 250 nm 정도이다. IZO (95 : 5 wt.%) 박막의 가시광영역에서의 평균 투과율이 80 %에 약간 못 미치고 있으나 이는 박막의 두께가 두껍기 때문이다. 반면 IZO (90 : 10 wt.%) 박막은 가시광 영역에서 평균 85 % 정도의 투과율을 나타내고 있다.

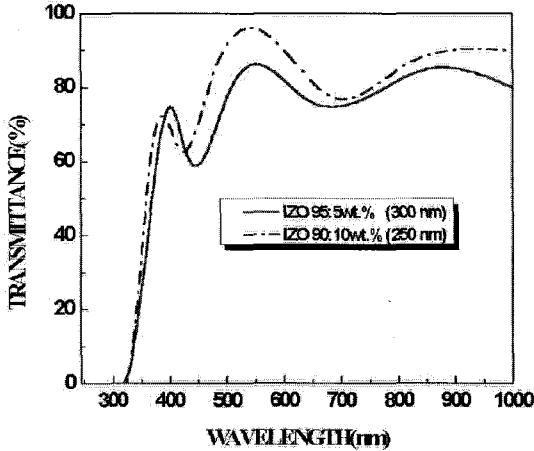


그림 9. EAGLE 2000 유리기판위에 성막된 IZO 박막의 광투과도.

Fig. 9. Optical transmittance of IZO films deposited on the EAGLE 2000 glass.

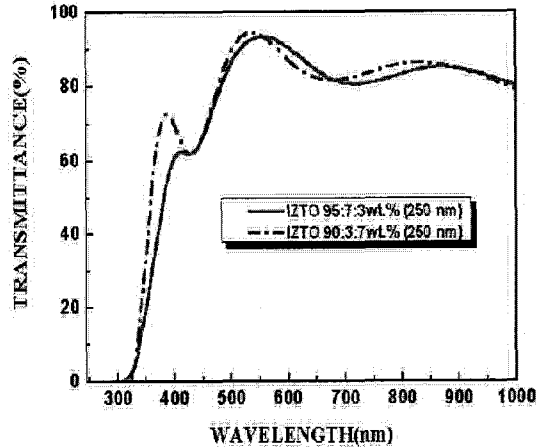


그림 10. EAGLE 2000 유리기판위에 성막된 IZTO 박막의 광투과도.

Fig. 10. Optical transmittance of IZTO films deposited on the EAGLE 2000 glass.

이상 본 실험에서 제작한 IZO 박막과 ITO 박막을 비교할 경우, 상온에서 성막 했을 때, IZO 박막은 ITO 박막에 비하여 sputtering yield가 높으면서, 전기 전도성이 우수하며, 가시광 영역에서의 평균 투과율은 서로 비슷한 것으로 확인되었다.

그림 10 은 상온에서 CG 위에 두께가 약 250Å로 성막 된 IZTO 박막들의 광투과 스펙트럼을 나타낸 것이다.

IZTO 박막들 역시 ITO 또는 IZO 박막들과 비슷하게 가시광 영역에서 평균 85 % 이상의 우수한 투과율을 나타내고 있다.

여기서 특기할 사항은 IZO 박막에 SnO₂ 가 첨가됨으로써, IZTO 박막은 IZO 박막보다는 약간 넓은 광학적 띠틈 (wideband gap)을 갖는 것이 확인되었다.

그리고 ITO, IZO 그리고 IZTO 박막들이 가시광 영역에서 우수한 투과율을 나타내는 것은 이들 박막의 주 network인 In₂O₃가 3.7 eV의 넓은 띠틈를 갖고 있기 때문이다.

4. 결론

RF-magnetron sputtering 법을 사용하여 EAGLE 2000 glass 위에 단층으로 Zn로 100 % 치환된 IZO 박막과 3 %, 7 % 치환된 박막을 제조하여 투

명전도막의 특성을 전기적, 광학적, 구조적으로 조사하였다. Sn이 100 % Zn으로 치환된 IZO 박막의 경우 조성 성분비가 90 : 10 wt.%에서 비저항값이 5.2×10^{-4} Ω 정도로 전기전도성이 매우 우수한 것으로 나타났으며, 또한 X-ray 회절패턴 분석결과 성분비에 관계없이 비정질구조임을 확인하였다. Sn이 일부 Zn으로 치환된 IZTO 박막의 경우 성분비가 90(In) : 7(Zn) : 3(Sn) wt.%의 경우 비저항값은 6.5×10^{-4} Ω 정도로 우수한 것으로 나타났으며, X-ray 회절패턴 분석결과 비정질 구조임을 확인하였다. 광학적 특성으로는 가시광영역(400~780 nm)에서 IZO, IZTO 박막은 85 % 이상의 매우 우수한 투과율을 나타내었다.

실험 결과 전기적 특성에서 기존의 ITO 투명전도막의 면저항 값보다는 IZTO 박막에서 6.50×10^{-4} Ω cm 정도로 약간 큰 것으로 나타났지만, 가시광영역에서 높은 투과율과 우수한 면저항 특성을 보이고 있기 때문에 IZTO 박막은 저온 성막시킬 수 있는 가장 유망한 투명전도성 물질일 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 충북대학교 2006년도 학술연구지원사업의 연구결과로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, "Transparent conductors", Thin Solid Films, Vol. 102, Iss. 1, 8, p. 1, 1983.
- [2] F. C. Lin, Y. Takao, Y. Shimizu, and M. Egashira, "Zinc-oxide varistor gas sensors : I, Effect of Bi₂O₃ content on the H₂-sensing properties", J. Am. Ceramic Society, Vol. 78, p. 2301, 1995.
- [3] Wu, M. S., Azuma, A., Shiosaki, T., and Kawabata, A., "Low-loss ZnO optical waveguides for SAW-AO applications", IEEE Trans, Ultrasonics, Ferroelectrics, Freq. Control, Vol. 36, p. 442, 1989.
- [4] Y. Morinaga, K. Sakuragi, N. Fujimura, and T. "Effect of Ce doping on the growth of ZnO thin films", J. Crystal Growth, Vol. 174, p. 691, 1997.
- [5] N. Horio, M. Hiramatsu, M. Nawata, K. Imaeda, and T. Torii, "Preparation of zinc oxide/metal oxide multilayered thin films for low-voltage varistors", Vacuum, Vol. 51, Iss. 4, 1, p. 719, 1998.
- [6] 이세종, 윤형우, 김병섭, 이성욱, 박민우, 광동주, "DC 마그네트론 스퍼터법으로 제조한 ZnO:Al 투명전도막의 특성", 대한금속재료학회지, 42권, 9호, 2004.
- [7] 이광배, 이경행, 주병권, "직류 마그네트론 스퍼터링 방법에 의한 투명 전도성 Ga-doped ZnO 박막 제작 및 최적화", 새물리, 47권, 6호, p. 461, 2003.