

## 수소 유량에 따른 IZO 박막의 구조적 및 전기적 특성

홍경림\* · 이규만\*\*

\*\*한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부

### Structural and Electrical Characteristics of IZO Thin Films Deposited at Different Hydrogen Flow Rate

Kyoung-Lim Hong\* and Kyu-Mann Lee\*\*

\*\*Dept. of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education

#### ABSTRACT

We have investigated the effect of the hydrogen flow rate on the characteristics of IZO thin films for the TCO (transparent conducting oxide). For this purpose, IZO thin films are deposited by RF magnetron sputtering at 300°C with various H<sub>2</sub> flow rate. To investigate the influences of the ambient gases, the flow rate of hydrogen in argon was varied from 0.1 sccm to 1 sccm. The IZO thin films deposited at 300°C show crystalline structure having an (222) preferential orientation. The electrical resistivity of the crystalline-IZO films deposited at 300°C and hydrogen gas of 0.8sccm was  $3.192 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ , the lowest value. As the hydrogen gas flow rate increased, the resistivity tended to decrease. The XPS profiles showed that the number of oxygen vacancy decreased as the hydrogen flow rate increased. The transmittance of the IZO films deposited at 300°C were showed more than 80%.

**Key Words** : IZO Thin Film, RF-Magnetron Sputtering, Hydrogen Flow Rate

#### 1. 서 론

고도의 정보화 사회에 도래한 현재, 디스플레이 기술에 대한 관심과 수요가 계속해서 증가하고 있다. 특히, 언제 어디서든 쉽게 정보를 얻을 수 있어야 한다는 요구에 맞춰져 디스플레이 산업은 경량화, 박막화, 소형화, 고화질 등의 다각화된 특징들이 요구되고 있다. 이에 따라 기존 디스플레이 산업의 주종을 이루었던 CRT가 아닌 PDA (Personal Digital Assistants), PMP (Portable Multimedia Player), PDP (Plasma Display Panel), FED(Field Emission Display), LCD (Liquid Crystal Display), OLED (Organic Light Emitting Diode) 등으로 발전해왔으며 현재는 Flexible Display에 대한 개발 및 연구가 집중되고 있다. 이와 더불어 디스플레이 소자의 공통 기반기술인 고품위 투명 전도성 산화물(Transparent Conducting

Oxide)박막 재료의 개발 및 제조 기술들에 대한 연구가 급속히 증가하고 있다 [1-6].

현재 투명전극으로 사용하는 소재로는 TCO (Transparent Conducting Oxide), 은나노 와이어 (Silver Nanowire), 탄소나노튜브 (Carbon Nanotube), 그래핀 (Graphene), 전도성 고분자 (Conducting Polymer) 등이 연구 되고 있다. 투명 전도성 산화물 (Transparent Conducting Oxide) 박막 중 가장 널리 사용되고 있는 물질은 ITO (Sn doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이다. ITO 박막은 n형 반도체의 특성을 나타내는 산화물 반도체로 넓은 밴드갭과 함께 가시광선 영역에서 높은 투과율을 보이며 전기 전도성 역시 좋기 때문에 박막형 디스플레이 분야에서 다양하게 사용되어지고 있다[7-8]. 그러나 낮은 비저항과 높은 투과도를 갖는 ITO 박막을 얻기 위해서는 300°C 이상의 고온에서 증착하여야만 하고, 원료물질인 In의 수급량 부족으로 인한 문제점과 독성, 스퍼터링 시 음이온 충격에 의한 박막손상과 그에 따른 저항 증가의 문제점을

†E-mail: kmlee@koreatech.ac.kr

가지고 있다. 또한 유기발광소자의 투명전극으로 쓰일 경우에는 유기물과의 계면 부적합성, 액정 디스플레이 소자 제작 시 400°C 정도의 높은 온도와 수소 플라즈마 분위기 속에 장시간 노출되게 되는데 이 경우 투명 전도막 표면에 In이나 Sn이 환원되어 나타남으로서 전기 및 광학적 특성이 현저히 저하된다는 단점을 가지고 있다[8].

반면, IZO (Indium Zinc Oxide) 박막은 저온에서 증착이 가능하고 추가적인 열처리 없이도 가시광선 영역에서 90% 이상의 투과율과  $\sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  반이하의 낮은 비저항을 가지고 있다. 즉 IZO 박막의 경우 상온에서 증착하여도 우수한 전기적, 광학적 표면 특성을 나타내며 증착 후에도 후 열처리가 불필요하기 때문에 Flexible display에 사용되는 다양한 유기물 기판에 이용할 수 있으며 일함수가 높아 양극재료로 사용할 수 있기 때문에 고효율의 유기 발광 소자로도 이용 가능하다. 또한 IZO 타겟의 안정성으로 인해 연속 공정에서도 타겟의 품질 저하 없이 안정한 IZO 박막을 성장시킬 수 있고 스퍼터링 공정 시 플라즈마 안정성도 뛰어나 ITO를 대체할 수 있는 TCO 물질로 주목받고 있다. 이러한 IZO 박막은 sol-gel, CVD(Chemical Vapor Deposition), Thermal Evaporation, Magnetron sputtering, Electron beam sputtering 등으로 제작할 수 있다[9-11].

이번 연구에서는 R.F. magnetron sputtering을 이용하여 IZO 박막을 증착하였으며 수소 유량의 변화가 박막의 구조적, 전기적 특성에 어떠한 영향을 미치는 지에 대해 분석하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 IZO 박막은 지름이 3 inch인  $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  (90/10wt%) 타겟을 사용하여 R.F. magnetron sputter 방법으로 코팅용 유리기판인 Corning 7059 glass 위에 증착 하였다. 박막이 증착되는 유리기판은 아세톤과 메탄올로 각각 10분씩 초음파 세척하고 증류수로 행군 뒤 질소가스로 건조시켰다. IZO 타겟과 기판의 거리는 9cm이며 플라즈마 생성을 위한 Ar가스 및 reactive sputtering을 위한 반응성 가스인  $\text{H}_2$ 가스는 MFC(Mass Flow Controller)를 이용하여 유량을 조절하였다. 박막의 두께는 200nm로 고정했으며 최적의 실험 조건을 찾기 위해 증착 막에 영향을 줄 수 있는 공정조건들은 선행 실험을 통해 찾은 최적의 조건으로 고정하였으며 아래 Table 1에 나타내었다.

IZO박막의 구조적인 특성을 규명하기 위해서 X-ray diffraction (RIGAKU, RTP300RC)과 FESEM (JEOL, JSM7500F) 분석을 시행하였으며 표면학적 이해를 위해 AFM (PUCOTECH, MOD-1M) 분석을 시행하였다. 광학적 투과도는 Ultraviolet - spec trophotometer (Varian, cary-500)으로 측정

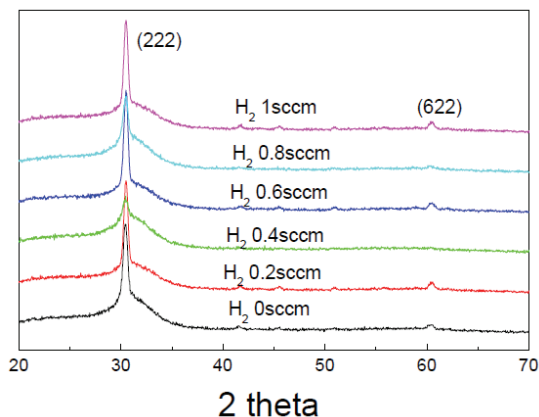
하였으며 비저항, 전하 농도, 전하 이동도 등의 전기적 특성은 Hall effect measurement (HMS-3000)로 측정하였다. 성분 분석 및 전기적 특성의 추가적 분석을 위해 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy, Thermo, K-ALPHA)를 이용하여 분석하였다.

**Table 1.** Sputtering conditions of IZO thin films

Deposition parameters	Conditions
Target	$\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}(90/10\text{wt}\%)$
Substrate	Glass (corning 7059)
Initial pressure(torr)	$3.0 \times 10^{-5}$
Working pressure (torr)	$3.0 \times 10^{-3}$
Film thickness(nm)	200
Substrate temperature(°C)	300
RF power(W)	70
Deposition time(min)	35
Gas ambient(sccm)	Ar:40, $\text{H}_2$ flow rate: 0.0-1.0

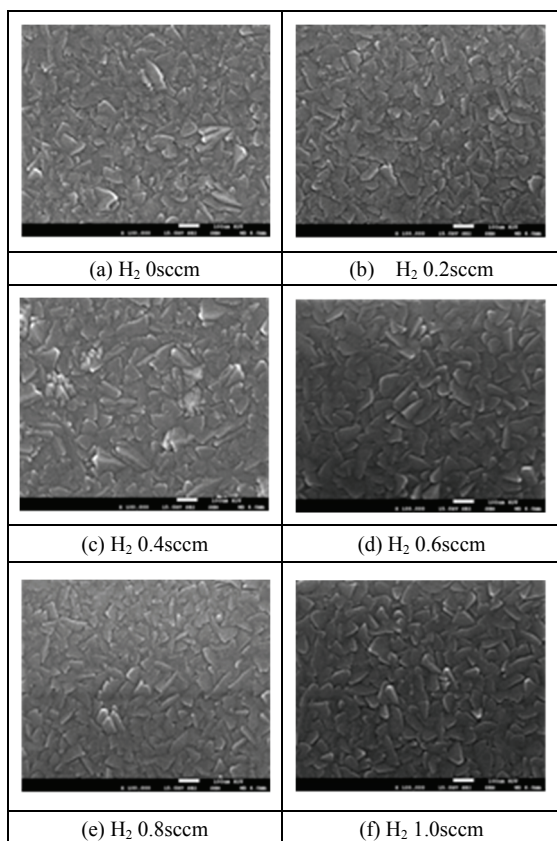
## 3. 결과 및 고찰

Fig 1은 챔버 내의 가스 분위기(Ar 및 Ar+ $\text{H}_2$ ) 및 기판 온도 (300°C)에 따라 증착된 IZO 박막의 X-ray diffraction pattern의 결과를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 볼 수 있듯이 모든 수소 유량에서  $2\theta$  각이 약 30.5°인 부근에서 c-축 우선성장을 통한 Bixbyte 구조의  $\text{In}_2\text{O}_3(222)$ 에 해당하는 Main peak가 존재하며 수소 가스 유량이 증가할수록  $\text{In}_2\text{O}_3(622)$ 의 Sub peak가 존재함을 볼 수 있다. 다만 수소가스 유량이 4sccm에서 상대적으로 피크 강도가 낮게 관찰되었다.

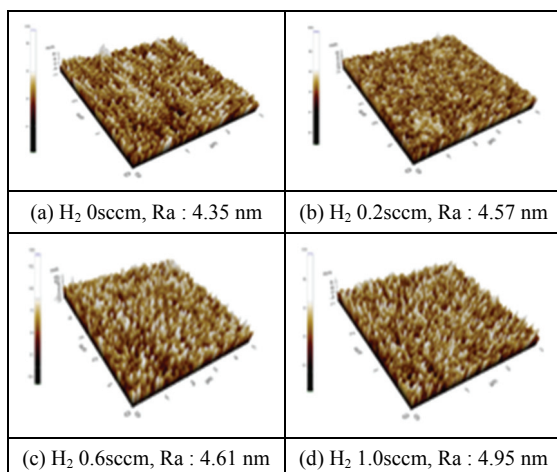


**Fig. 1.** XRD patterns of IZO thin films deposited with various  $\text{H}_2$  flow rate at 300°C.

Fig 2는 수소 가스 유량을 달리하며 300°C에서 증착한 IZO 박막의 표면 FE-SEM 이미지이다. 모든 수소 분위기



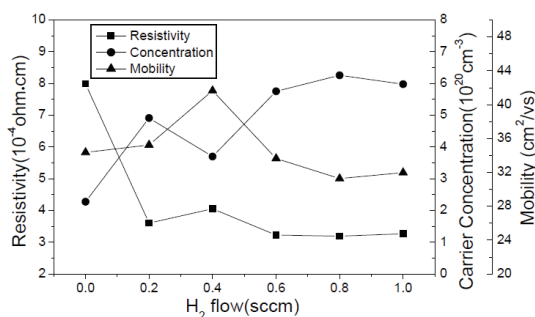
**Fig. 2.** Field effect scanning electron microscope images of IZO thin films deposited with various H<sub>2</sub> flow rate at 300°C.



**Fig. 3.** AFM morphologies of the IZO films with various H<sub>2</sub> flow rate at 300°C.

에서 다각형 모양의 IZO 박막의 결정입자를 확인할 수가 있다. 수소 가스 유량이 증가할수록 다각형의 형태가 뚜렷해 짐을 볼 수 있으며 결정성이 향상됨을 알 수 있다. 본 실험에서 수소의 도입량이 증가할수록 결정성이 증가하게 되는 것은 챔버 내의 수소 도입량이 많아질수록 비화학 양론에 의한 금속 성분들 증가되고 과량의 수소가 도입되게 되면 고농도의 수소플라즈마 분위기에 노출된 박막 표면에 In이나 Zn가 환원되어 나타나기 때문이다[12]. 수소 가스 유량이 증가할수록 표면 거칠기 값이 증가하는데 표면 거칠기의 증가는 Fig. 3의 AFM morphologies 를 통해 확인할 수 있다. 수소 가스 유량에 따라 표면 거칠기 값이 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 4는 수소 가스 유량(H<sub>2</sub> : 0~1.0sccm)에 따라 증착된 IZO 박막의 전기적 특성을 나타내었다. 수소유량을 달리 하여 증착된 IZO 박막의 비저항은 H<sub>2</sub> 0.8sccm일 때 최저값인 3.192x10<sup>-4</sup>Ωcm였다. 300°C에서 증착된 IZO 박막의 경우 수소 가스 유량이 증가함에 따라 캐리어 농도가 증가하는 경향을 보인다. 이는 수소가 유입됨에 따라 챔버 내에 형성된 환원성 분위기 때문에 IZO의 산소가 환원되어 캐리어 생성기구인 산소공공이 형성되고 이 산소공공에 의하여 캐리어가 발생되기 때문이다[13]. 다만, 수소가스 유량이 4sccm에서 비저항이 증가하였는데, 이는 Fig. 1의 결과를 바탕으로 박막의 결정성이 상대적으로 감소함으로써 전하농도는 감소하고 이동도가 증가하였기 때문이라고 판단된다.



**Fig. 4.** Resistivity( $\rho$ ), carrier concentration( $N$ ), and carrier mobility( $\mu$ ) of IZO thin films with various H<sub>2</sub> flow rate.

Fig. 5는 IZO 박막의 성분 중 산소 성분인 O1s의 XPS spectra를 “XPSPEAK41” 프로그램을 이용하여 fitting한 결과이다. Binding energy의 크기에 따라 high, middle, low 3개의 peak로 나뉘지는데 low peak (~530 eV)은 물질을 이루고 있는 격자 산소와 관련된 peak이다. Middle peak (~ 531 eV)은

oxygen vacancy와 관련된 peak로 middle peak의 면적비가 증가한다는 것은 산소 공공의 양이 증가됨을 뜻한다. High peak (~532 eV)는 -OH기 등과 같은 표면 성분과 관련된 peak이다[14-15]. 본 연구에서는 hall measurement 결과 (Fig. 4)를 통해 수소유량이 증가할수록 캐리어 농도가 증가함을 확인하였고 이는 수소에 의해 챔버 내에 환원성 분위기가 형성되어 캐리어 생성기인 산소공공이 증가하였기 때문이라고 판단하였다. 그래서 이를 확인하고자 모든 IZO 박막의 XPS분석을 실시한 뒤, O1s XPS spectra를 fitting 하였다. Fig. 5를 보게 되면 수소유량이 증가할수록 산소공공과 관련된 peak인 middle peak의 면적비가 증가함을 확인할 수가 있다. 이는 수소유량이 증가함에 따라 산소공공의 양이 증가함을 나타내는 것으로 증착 시 주입된 수소에 의해 챔버 내에 환원성 분위기가 형성되어 산소공공이 증가한다는 hall measurement의 결과를 뒷받침해주는 내용이 된다.

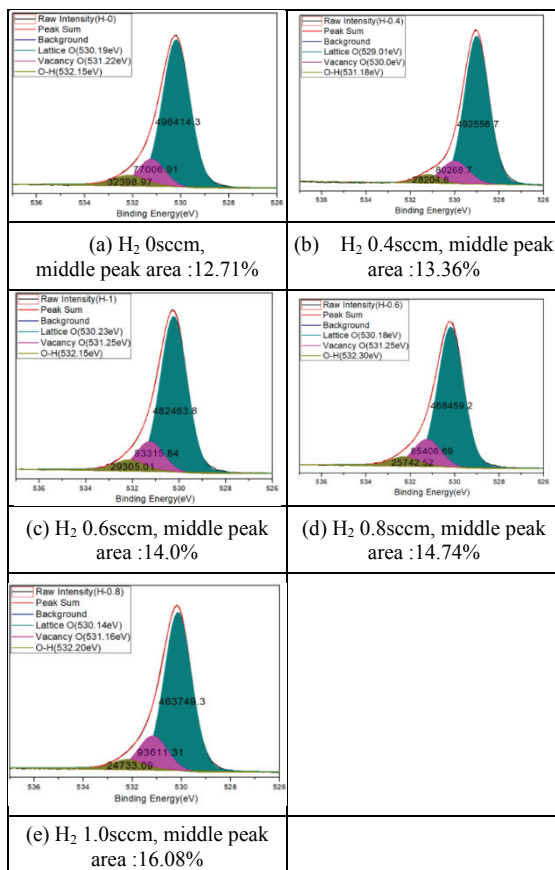


Fig. 5. O1s XPS fitting images of IZO thin films deposited under various H<sub>2</sub> flow rate at 300°C.

Fig 6은 수소 가스 유량에 따라 300°C에서 증착된 IZO 박막의 광투과도를 나타내었다. 수소 가스 유량과 관계없이 400-800nm 범위의 가시광 영역에서 약 80% 이상의 평균 투과율을 보였으며, TCO의 허용 투과율을 만족하는 결과로 투명전극으로써 응용이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 특히 수소유량이 4sccm에서 투과도 특성이 우수 한데 이는 Fig 1과 Fig 4의 결과로부터 박막의 결정성이 감소함으로써 비정질 특성이 반영되었기 때문으로 판단 된다.

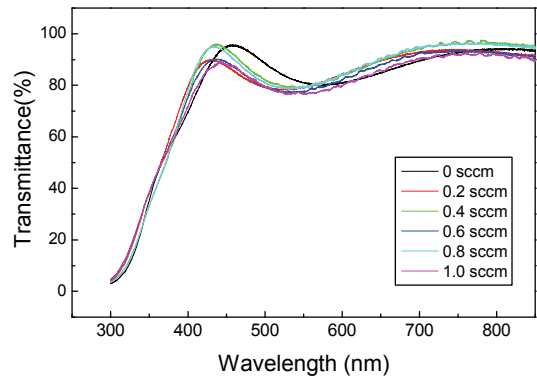


Fig. 6. Optical transmittance spectra of IZO thin films with various H<sub>2</sub> flow rate at 300°C.

#### 4. 결 론

(1) 300°C에서 증착된 IZO 박막의 경우 결정질 구조를 가지며 (222)면으로 우선성장하였다.

(2) XPS 결과를 보면 수소 가스 유량이 증가할수록 oxygen vacancy와 관계된 middle peak의 면적이 점점 증가됨을 볼 수 있는데 이는 챔버 내에 수소 가스가 유입됨에 따라 증착시 환원성 분위기가 조성되었고 이로 인해 IZO 박막이 성장할 때 IZO의 산소가 환원되어 산소 공공이 늘어났으며 그 결과 middle peak의 면적이 증가하였다.

(3) 수소 가스 유량을 달리하며 300°C에서 증착하여 얻은 결정질 IZO 박막의 경우 수소 가스가 0.8sccm 유입되었을 때 비저항이  $3.192 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 로 가장 낮은 값을 가졌으며 이는 수소 가스가 유입됨에 따라 챔버 내 환원분위기가 조성되어 산소 공공이 늘어나 캐리어 농도가 증가하였기 때문이다.

(4) 300°C에서 증착된 IZO 박막 모두 가시광선 영역에서 약 80% 이상의 광투과도를 보였으며 TCO로써 필요한 광학적 특성을 가지고 있음을 나타내었다.

## 감사의 글

이 논문은 2018학년도 한국기술교육대학교 교수교육연구진흥과제 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

## 참고문헌

1. K. Ishibashi, K. Hirata, and N. Hosokawa, "Mass spectrometric ion analysis in the sputtering of oxide targets", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 10, pp.1718-1722, 1992.
2. K. Tominaga, T. Ueda, T. Ao, M. Kataoka, and I. Mori, "ITO films prepared by facing target sputtering system", *Thin Solid Films*, 281-282, pp. 194 (1996).
3. Y. Hoshi, H. Kato, and K. Funatsu, "Structure and electrical properties of ITO thin films deposited at high rate by facing target sputtering", *Thin Solid Films*, 445, pp. 245-250, 2003.
4. J. H. Heo, D. S. Han, Y. L. Lee and K. M. Lee," Electrical and Structural characteristics of ITO thin films deposited under different ambient gases", *Journal of the Semiconductor & Display Equipment Technology*, Vol. 7, No. 4, pp. 7-11, 2008.
5. J. H. Heo, Y. L. Lee and K. M. Lee," Electrical and structural characteristics of AZO thin films deposited by reactive sputtering", *Journal of the Semiconductor & Display Equipment Technology*, Vol. 8, No. 1, pp. 33-38, 2009.
6. M. G. Lee and K. M. Lee, "Structural and Electrical Characteristics of IGZO thin Films deposited at Different Substrate Temperature", *Journal of the Semiconductor & Display Equipment Technology*, Vol. 15, No. 1, pp. 1-5, 2016.
7. P. K. Song, H. Akao, M. Kamei, Y. Shigesato, I. Yasui, "Preparation and Crystallization of Tin-doped and Undoped Amorphous Indium Oxide Films Deposited by Sputtering", *Japanese Journal of Appl. Phys.*, Vol. 38, Part 1, Number 9A, PP. 5224-5226, 1999.
8. D. H. Zhang and H. L. Ma, "Scattering mechanisms of charge carriers in transparent conducting oxide films", *Appl. Phys.*, Vol. A62, pp. 487-492, 1996.
9. Y. S. Jung, J. Y. Seo, D. K. Lee and D. Y. Jeon, "Influence of DC magnetron sputtering parameters on the properties of amorphous indium zinc oxide thin film", *Thin Solid Films*, 445, pp. 63-71, 2003.
10. K. H. Noh, M. K. Choi, S. H. Park, and H. R. Joo, "Amorphous Transparent Conducting film  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Zn}$ ", *Hankook Kwanghan Hoeji*, 13, pp.455-459, 2002.
11. D. C. Paine, B. Yaglioglu, Z. Beiley, and S. Lee, "Amorphous IZO-based transparent thin film transistors", *Thin Solid Films*, 516, pp.5894-5898, 2008.
12. L. Raniero, I. Ferreira, A. Pimentel, A. Goncalves, P. Canhola, E. Fortunato, and R. Martins, "Role of hydrogen plasma on electrical and optical properties of ZGO, ITO and IZO transparent and conductive coatings", *Thin Solid Films*, 511-512, pp. 295-298, 2006.
13. N. Ito, Y. Sato, P.K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, and Y. Shigesato, "Electrical and optical properties of amorphous indium zinc oxide films", *Thin Solid Films*, 496(1), pp.99-103, 2006.
14. K. K. Banger, Y. Yamashita, K. Mori, R. L. Peterson, T. Leedham, J. Rickard, and H. Sirringhaus, "Low-temperature, high-performance solution-processed metal oxide thin-film transistors formed by a 'sol-gel on chip' process", *Nature Materials*, 10, pp. 45-50, 2011.
15. Y. S. Jung, J. Y. Seo, D. W. Lee, and D. Y. Jeon, "Influence of DC magnetron sputtering parameters on the properties of amorphous indium zinc oxide thin film", *Thin Solid Films*, 445, pp.63-71, 2003.

접수일: 2019년 8월 6일, 심사일: 2019년 9월 17일,  
게재확정일: 2019년 9월 23일