

Indium Zinc Oxide 박막 특성에 대한 O₂ 농도와 열처리 온도의 영향

조한나 · 리유에룡 · 민수련 · 정지원[†]

인하대학교 화학공학과
(2006년 8월 30일 접수, 2006년 10월 25일 채택)

Effect of O₂ Concentration and Annealing Temperature on the Characteristics of Indium Zinc Oxide Thin Films

Han Na Cho, Yue Long Li, Su Ryun Min, and Chee Won Chung[†]

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received August 30, 2006; accepted October 25, 2006)

Indium zinc oxide (IZO) 박막이 radio frequency reactive magnetron sputtering 방법을 이용하여 증착되었으며 여러 가지 공정 변수 중에서 O₂ 농도와 증착 후에 열처리 온도를 선택하여 박막의 광학적, 전기적 그리고 구조적인 특성을 조사하였다. O₂ 농도가 증가할수록 IZO 박막의 증착속도는 감소하였고 저항도는 증가하였으며 투과도는 약간 증가하는 경향을 보였다. Atomic force microscopy 분석의 결과로부터, 순수한 아르곤에서 증착된 박막의 표면이 가장 거칠었고 O₂가 첨가된 조건에서 증착된 박막들은 덜 거칠었다. 순수한 아르곤의 조건에서 증착된 IZO 박막들을 각각 250, 350, 그리고 450 °C에서 열처리하였다. 투과도와 저항도는 순수한 아르곤 조건에서 증착된 시료에서 가장 낮게 나타났고 250 °C의 열처리 온도까지 낮은 저항도가 유지되었다. 박막의 표면은 높은 온도에서 열처리된 시료일수록 더 매끄러운 표면을 가졌다. X-ray diffraction 결과를 통해서 높은 온도에서 열처리된 시료일수록 박막의 결정화가 잘 이루어진 것을 알 수 있었다.

The indium zinc oxide (IZO) thin films were deposited using a radio frequency reactive magnetron sputtering method. Among the various processing variables, O₂ concentration and annealing temperature after deposition were selected and the optical, electrical, and structural properties of IZO thin films were investigated. As the O₂ concentration increased, the deposition rate of IZO thin films decreased, the resistivity increased and the transmittance slightly increased. According to atomic force microscopy analysis, the IZO films deposited at pure Ar showed rough surface and those deposited with O₂ addition exhibited relatively smooth surface. The IZO thin films deposited at pure Ar were annealed at 250, 350, and 450 °C, respectively. The IZO thin film deposited at pure Ar showed the lowest transmittance and resistivity and resistivity greatly increased at the annealing temperature exceeding 250 °C. The higher annealing temperature IZO films were annealed at, the smoother surface the films showed. The x-ray diffraction revealed that IZO films annealed at higher temperature had better crystalline structures.

Keywords: transparent conducting electrode, indium zinc oxide, deposition

1. 서 론

태양전지는 한정된 화석연료를 대체하기 위한 차세대 청정 에너지 원으로 주목 받고 있으며 최근에 태양전지에 관한 많은 연구들이 여러 분야에서 진행되고 있다. 태양전지의 효율적인 에너지 변환 과정에서 전도성 투명전극은 중요한 부분을 차지하고 있으며, 주로 가시광선 영역(380~780 nm)에서 낮은 저항도(resistivity), 높은 투과도(transmittance), 그리고 매끄러운 박막 표면을 얻기 위해서 연구가 활발히 진행되고 있다. 낮은 저항도와 가시광선 파장 영역에서 높은 투과도를 가져야하는 투명전극은 최근에 태양전지, 전장 발광 디바이스, 유기 발광 다이오드 그리고 액정 표시장치 등의 여러 분야에 응용되

고 있다. 현재 태양전지의 투명전극으로서 indium tin oxide (ITO)와 fluorine-doped tin oxide (FTO) 박막이 주로 사용되고 있다. 그러나 ITO 박막은 높은 투과도와 낮은 저항특성을 가짐에도 불구하고 열처리 과정이 필요하다는 단점을 가지고 있으며[1], FTO는 350 °C의 고온 처리 과정에서도 같은 조성을 유지하는 장점이 있지만 80% 이하의 낮은 투과도를 가지고 있다.

최근에 indium zinc oxide (IZO)라는 전도성 투명전극이 개발되어 연구되고 있는데, 이 박막은 ITO와 FTO와는 달리 열처리 과정을 진행하지 않고도 $1\sim 3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 낮은 저항도와 약 90%의 높은 투과도를 나타내고[1-3], 전극으로 사용되는 전도성 투명전극의 중요한 조건인 매끄러운 표면을 형성한다고 알려져 있다[3]. 이러한 박막의 전기적, 광학적 특성은 박막의 결정화 정도, 결정의 크기, 밀도 등의 박막의 구조적인 특성과 박막 내의 성분비의 차이에 의해 결정된다

[†] 주 저자 (e-mail: cwchung@inha.ac.kr)

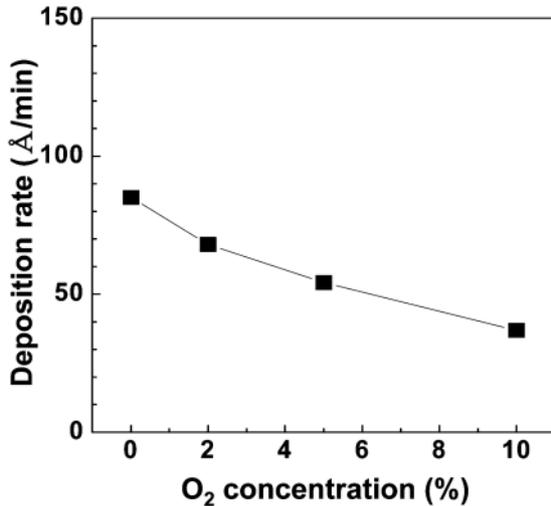


Figure 1. Deposition rates of IZO thin films deposited at various O₂ concentrations; deposition condition: O₂/Ar mixture gas of 20 sccm; rf power of 60 W; gas pressure of 1 mTorr; substrate-to-target distance of 6 cm.

[3]. 열처리 공정을 거치지 않거나 낮은 온도에서의 열처리 공정을 통하여 낮은 저항도를 갖는 IZO 박막을 평면 디스플레이, 태양전지, 그리고 유연한 태양전지(flexible solar cell) 등에 응용하기 위해서 현재 많은 연구가 진행되고 있다.

본 실험에서 IZO 박막은 radio frequency (rf) reactive magnetron sputtering 방법으로 증착되었고 여러 가지 증착변수 중에서 증착 공정에 체임버 내로 유입되는 전체 가스 유량에 대한 O₂의 비율 즉, O₂의 농도를 변화시키고 또한 이러한 조건들 중에서 가장 좋은 전기적 특성을 가지는 조건을 선택하여 태양전지의 공정 조건인 대기 분위기에서 열처리 온도에 따른 박막의 투과도와 저항도를 조사하여 최적의 공정 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험

IZO 박막은 rf reactive magnetron sputtering 방법으로 증착되었고 2 inch의 직경과 1/8 inch의 두께를 갖는 In₂O₃-ZnO 세라믹 타겟이 사용되었으며 In₂O₃ : ZnO 질량비는 9 : 1이었다. 초기 진공을 4×10^{-6} Torr 까지 형성시킨 후, 전체 20 sccm의 O₂/Ar 혼합 가스를 체임버 내로 흘려주어 1 mTorr의 공정압력에서 증착을 진행하였다. 박막의 증착 전에 타겟 표면에 흡착된 불순물을 제거하기 위해서 pre-sputtering 공정을 10 min 동안 진행하였으며 이때 기판은 타겟과 기판사이의 셔터에 의하여 보호되었다. IZO 박막은 유리 기판에 증착되었고 사용된 유리 기판은 아세톤, 에탄올 그리고 deionized water를 이용하여 세척되었다. 또한 기판과 타겟과의 거리는 60 mm로 유지하였고 균일한 박막을 증착하기 위하여 12 rpm으로 기판을 회전시켰으며 기판은 가열되지 않고 실온에서 증착이 되었다.

박막 증착의 주요 공정 변수로서 체임버 내로 유입되는 전체 가스 유량에 대한 O₂ 가스의 비율 즉, O₂의 농도와 증착 후의 박막의 열처리 온도를 설정하였다. 각각 0, 2, 5, 10% O₂와 0, 250, 350, 450 °C로 변화시켜 IZO 박막을 증착한 후에 여러 가지 특성을 조사하였다.

IZO 박막의 증착속도를 측정하기 위해서 surface profilometer (alpha-step)가 사용되었으며, 투과도를 측정하기 위해서 UV/Visible

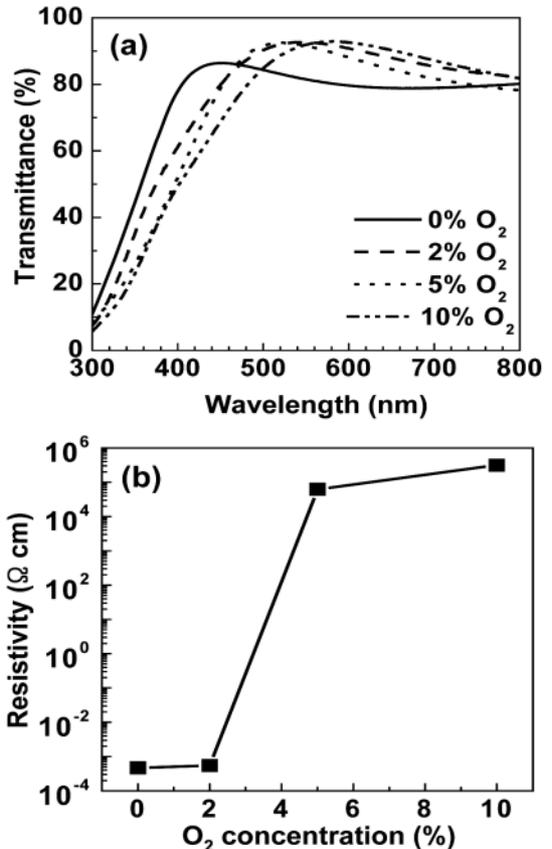


Figure 2. (a) Transmittance and (b) resistivity of IZO thin films deposited at various O₂ concentrations; deposition condition: O₂/Ar mixture gas of 20 sccm; rf power of 60 W; gas pressure of 1 mTorr; substrate-to-target distance of 6 cm.

spectrophotometer를 사용하였다. 그리고 four-point probe를 사용하여 IZO 박막의 저항도를 측정하였으며, 증착 공정의 변수에 따른 표면의 거칠기를 조사하기 위해서 atomic force microscope (AFM)가 사용되었다. 열처리 온도에 따른 박막의 결정화 정도를 분석하기 위해서 X-ray diffraction (XRD)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 박막의 전기적 특성과 광학적 특성을 측정하기 위해 IZO 박막의 두께를 1000 Å으로 동일하게 증착하였으며 이 증착 공정은 상온에서 진행되었다. IZO 박막은 체임버 내의 O₂ 농도, rf power, 기판과 타겟간의 거리, 그리고 증착 온도의 변화 등에 의하여 특성이 변하는 것으로 알려져 있다[1-6]. 또한 증착된 박막의 밀도가 높을수록 낮은 저항값을 갖는 박막이 형성되는 것으로 보고되어 있다[3]. 이러한 근거를 바탕으로 좀 더 조밀한 박막을 얻기 위해서 선행되었던 실험을 바탕으로 하여 타겟과 기판과의 거리가 가깝고 증착속도가 느린 조건인 낮은 rf power의 조건에서 증착을 진행하였다. O₂ 농도 변화에 따른 증착속도를 Figure 1에 나타내었다. O₂의 농도가 증가할수록 증착속도가 85 Å/min에서 36 Å/min로 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 O₂의 양이 증가할수록 타겟 표면의 산화도가 증가하기 때문이고 [5], 또 다른 이유는 O₂ 가스의 증가에 따라 상대적으로 아르곤이 줄어들기 때문에 아르곤 양이온에 의한 sputtering 효과가 감소하여서

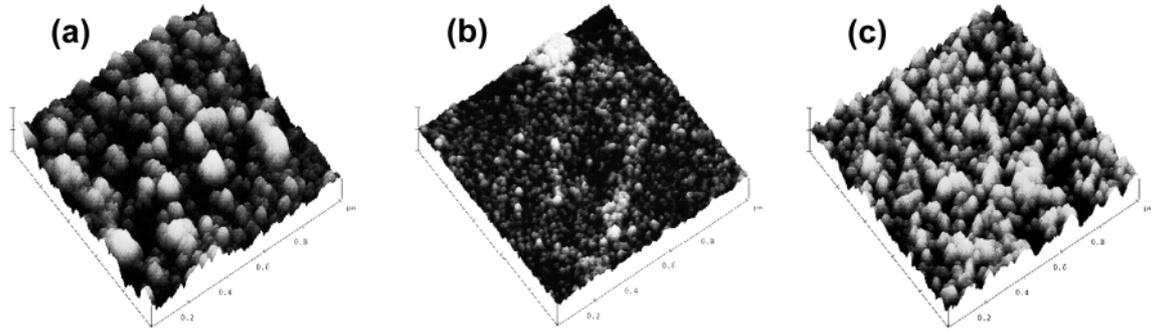


Figure 3. AFM images of IZO thin films deposited at (a) 0%, (b) 5%, and (c) 10% O₂ concentrations; deposition condition : O₂/Ar mixture gas of 20 sccm; rf power of 60 W; gas pressure of 1 mTorr; substrate-to-target distance of 6 cm.

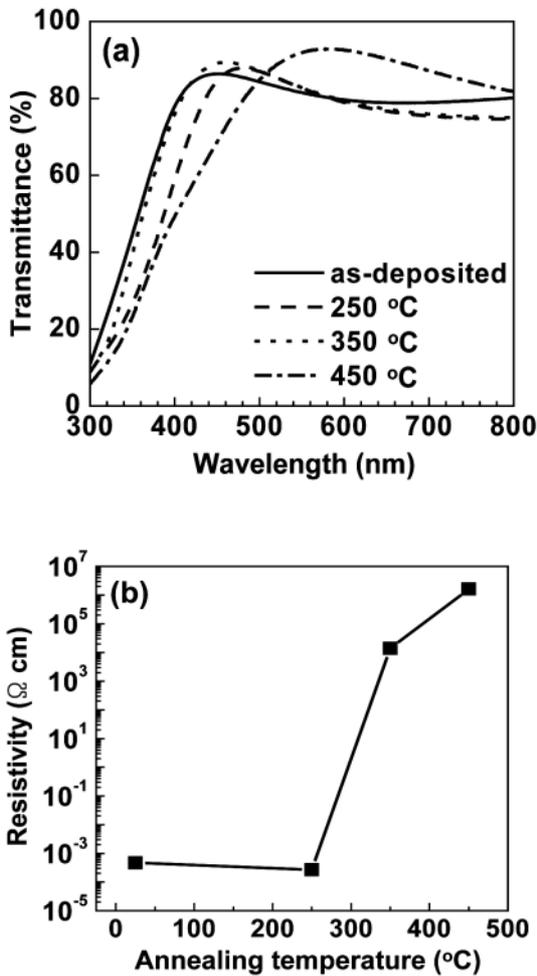


Figure 4. (a) Transmittance and (b) resistivity of IZO thin films deposited at various annealing temperatures; deposition condition: pure Ar gas of 20 sccm; rf power of 60 W; gas pressure of 1 mTorr; substrate-to-target distance of 6 cm.

증착속도가 줄어든 것이라고 예상된다.

Figure 2(a)와 (b)는 각각 O₂ 농도 변화에 따른 IZO 박막의 투과도와 저항도를 보여준다. O₂의 농도가 증가할수록 특히, 500~800 nm의 파장에서 투과도가 증가하는 결과가 관찰되었다. 이것은 증착 후에

형성된 각 IZO 박막의 색이 O₂ 농도가 증가할수록 순수한 아르곤 조건에서의 무색으로부터 점점 노란색을 띠는 것으로 설명할 수 있다. 그리고 O₂가 첨가된 조건에서 증착된 박막은 첨가되지 않은 박막보다 투과도가 증가한 것을 확인할 수 있다. Figure 2(b)는 저항값이 각각 $4.67 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 에서 $3.16 \times 10^5 \Omega\text{cm}$ 로 O₂ 농도의 증가에 따라 저항값이 급격히 증가함을 보여준다. IZO 박막은 donor인 두 개의 전자를 생성하는 산소 빈자리(oxygen vacancy)를 가지며, 이 산소 빈자리가 증가함에 따라서 carrier의 농도가 증가하며 저항이 감소하게 된다[3]. 그러므로 공정중의 O₂ 농도가 증가하면 증착된 박막 내에 산소 빈자리가 감소하고 이에 따라 carrier 농도가 감소하여 저항값이 증가하는 것을 알 수 있다.

Figure 3은 O₂ 농도가 각각 0%, 5%, 그리고 10%인 조건에서 증착된 박막 표면의 AFM 사진이다. 박막의 root mean square (RMS) 값들은 각각 2.290, 0.782, 그리고 1.792 nm를 가졌으며 이 결과는 박막들의 표면 거칠 정도가 투과도와 유사한 경향을 가짐을 보여준다. 이 결과의 주된 요인은 박막의 증착 속도와 관련하여 설명될 수 있다. 박막의 증착속도는 주로 아르곤 양이온에 의한 sputtering 에너지의 크기에 의존하며, 또한 이 sputtering 에너지는 타겟에 인가되는 rf power, 플라즈마 내에 존재하는 아르곤 양이온의 밀도, 그리고 공정 압력의 크기에 의존한다. 이 실험에서 증착속도 감소의 주된 요인은 O₂ 가스의 농도 증가에 의해 상대적으로 아르곤의 농도가 감소하여 플라즈마 내에 아르곤 양이온의 밀도가 감소하는 것이라고 생각된다.

Figure 4는 순수한 아르곤 조건에서의 증착 후, 열처리를 하지 않은 박막과 250, 350 그리고 450 °C에서 열처리된 IZO 박막의 투과도와 저항도이다. 이때 열처리는 대기에서 진행되었으며 열처리 공정은 각 시료마다 실온(25 °C)에서 시작되어 5 °C/min의 속도로 온도를 증가시킨 후, 실제 열처리 온도에서 30 min씩 진행되었다. 각 박막의 투과도는 450 °C를 제외하고 거의 비슷한 경향을 보였다. 이 실험에서도 높은 온도에서 열처리된 시료일수록 박막의 색이 노란색을 띠는 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 저항도는 각각 4.67×10^{-4} , 2.68×10^{-4} , 1.4×10^4 , 그리고 $1.64 \times 10^6 \Omega\text{cm}$ 로 증가하는 결과를 보였으며 350 °C에서 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Figure 5는 박막 증착 후에 열처리 온도에 따른 박막의 AFM 사진이다. 박막은 순수한 아르곤 가스를 사용하여 증착되었으며, 각각의 사진은 열처리되지 않은 시료, 350와 450 °C에서 열처리된 시료이다. 각 시료의 RMS 값은 2.290, 1.129, 그리고 0.249 nm이며 높은 온도에서 열처리된 시료일수록 더 매끄러운 표면을 가짐을 보여준다. 이는 열처리 온도와 시간이 길수록 박막을 구성하는 원자들의 재배열 효과

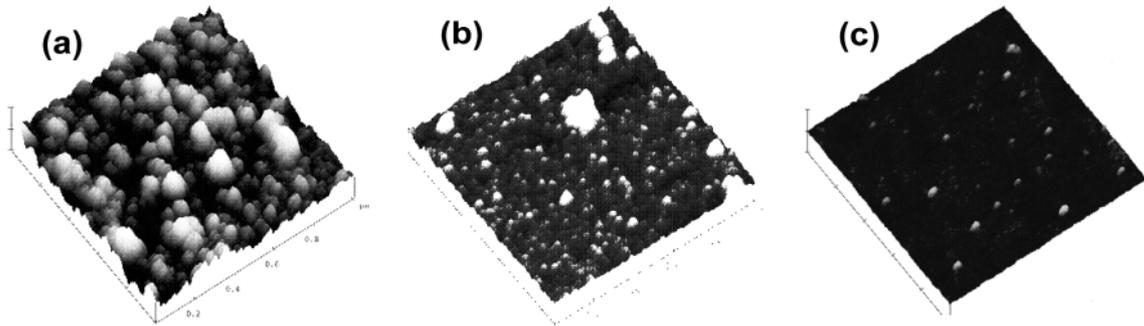


Figure 5. AFM images of annealed IZO thin films; (a) as-deposited (b) 350 °C, and (c) 450 °C; deposition condition: pure Ar gas of 20 sccm; rf power of 60 W; gas pressure of 1 mTorr; substrate-to-target distance of 6 cm.

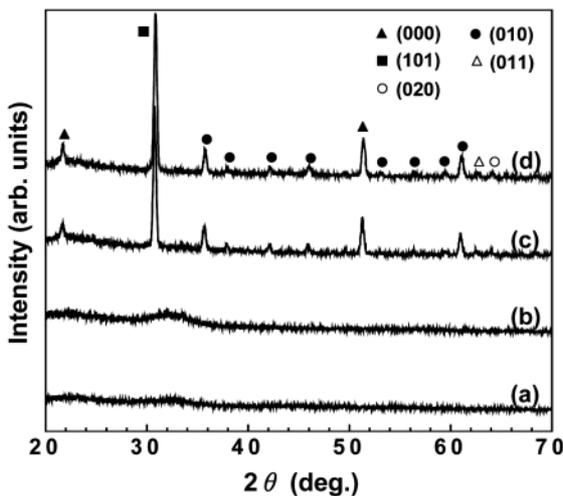


Figure 6. X-ray diffraction patterns of annealed IZO thin film; (a) as-deposited, (b) 250 °C (c) 350 °C, and (d) 450 °C; deposition condition: O₂/Ar mixture gas of 20 sccm; rf power of 60 W; gas pressure of 1 mTorr; substrate-to-target distance of 6 cm.

가 크기 때문이라고 예측된다. 투과도와 관련하여 매끄러운 박막일수록 높은 투과도를 갖는 것을 확인할 수 있다.

Figure 6은 열처리 온도에 따른 IZO 박막의 결정화 정도를 조사하기 위해 측정된 XRD 결과이다. 열처리 전의 박막과 250 °C에서 열처리된 박막은 결정성 peak가 관찰되지 않은 비정질 구조를 나타냈으나 350과 450 °C에서 열처리된 시료는 많은 결정성 peak들이 관찰된 것을 확인할 수 있다. 비결정성 박막은 결정성 박막보다 Hall mobility가 높다고 알려져 있다[6]. Figure 4에서의 결과와 같이 열처리 온도가 증가할수록 박막의 결정성이 증가하고 Hall mobility가 감소하므로 박막의 저항이 증가하는 것으로 생각된다. 그리고 AFM 결과와 관련지어 350과 450 °C에서 열처리된 시료들의 표면관찰을 통해서도 박막이 구

조적으로 많은 변화가 있었음을 알 수 있다.

4. 결 론

IZO 박막은 rf reactive magnetron sputtering 방법에 의해 증착되었으며 여러 가지 공정 변수 중에서 증착공정 시의 O₂ 농도와 증착된 박막의 열처리 온도를 공정 변수로 선택하여 각각의 전기적, 광학적 특성을 측정하고 박막 표면과 내부 구조를 관찰하였다. O₂ 농도가 증가할수록 박막의 투과도와 저항도는 증가하였으며 RMS 값은 대체적으로 감소하였다. 또한 열처리 온도가 증가할수록 투과율과 저항도는 증가하였고 RMS 값 또한 감소하였다. 그리고 XRD 분석을 통하여 IZO 박막의 결정화는 특정온도(약 250~350 °C)에서 진행됨을 예측할 수 있었다. 이 실험을 통하여 순수한 아르곤 조건에서 증착하고 250 °C에서 열처리하여 85%의 투과도와 $2.68 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 저항도를 가지는 IZO 박막을 얻을 수 있었다. 이러한 공정조건에 의하여 제조된 IZO 박막은 열에 약한 poly-carbonate 기판을 사용하는 유연한 태양전지의 투명 전극으로서 응용이 가능하리라고 예상된다.

참 고 문 헌

1. T. J. Vink, W. Walrave, J. L. C. Daams, P. C. Baarslag, and J. K. A. M. van den Meerakker, *Thin Solid Films*, **266**, 145 (1995).
2. Y. S. Song, J. K. Park, T. W. Kim, and C. W. Chung, *Thin Solid Films*, **467**, 117 (2004).
3. H. C. Pan, M. H. Shiao, C. Y. Su, and C. N. Hsiao, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **23**, 1187 (2005).
4. C. V. R. V. Kumar and A. Mansingh, *J. Appl. Phys.*, **65**, 1270 (1989).
5. E. Leja, A. Kolodiez, T. Pisarkiewicz, and T. Stapinski, *Thin Solid Films*, **76**, 283 (1981).
6. D. Y. Ku, I. H. Kim, I. Lee, K. S. Lee, T. S. Lee, J. H. Jeong, B. Cheong, Y. J. Baik, and W. M. Kim, *Thin Solid Films*, in press.