아나타세 TiO_2 도핑 파워가 다성분계 TiO_2 -ITO 투명 전극의 전기적, 광학적, 구조적 특성에 미치는 효과

임종욱 · 최윤영 · 조충기 · 최광혁 · 김한기[†]

경희대학교 정보전자신소재공학과

Effect of Anatase TiO_2 Doping Power on Electrical, Optical and Structural Properties of Multicomponent TiO_2 -Doped ITO Electrodes

Jong-Wook Lim, Yoon-Young Choi, Chung-Ki Cho, Kwang-Hyuk Choi and Han-Ki Kim[†]

Department of Advanced Materials Engineering for Information and Electronics Kyung Hee University

Abstract We report on the effects of TiO_2 doping power on the characteristics of multicomponent TiO_2 -ITO (TITO) electrodes prepared by a multi-target sputtering system with tilted cathode guns. Both as-deposited and annealed TITO electrodes showed linearly increased sheet resistance and resistivity with increasing TiO_2 doping power. However, the TITO electrodes exhibited a fairly high optical transmittance regardless of the TiO_2 doping power due to the high transparency of the TiO_2 . Although the annealed TITO showed much lower sheet resistance and resistivity relative to the as-deposited samples, the electrical properties of the annealed samples exhibited similar dependence on the TiO_2 power to the as-deposited samples. In addition, it was found that doping of an anatase TiO_2 in the ITO electrode prevented the preferred (222) orientation of the TITO electrodes. Although the TITO electrode showed higher sheet resistance and resistivity than that of the pure ITO electrode, it offers a very smooth surface and usage of a low-cost Ti element. It is thus considered a promising multicomponent transparent conducting electrode for cost-efficient flat panel displays and photovoltaics.

Key words TiO_2 , ITO, TITO, multicomponent transparent conducting electrode.

1. 서 론

ITO (Indium tin oxide) 박막은 높은 가시광 투과도 (~85%)와 낮은 비저항($1 \times 10^4 \text{ Ohm-cm}$)을 가진 축퇴된 반도체 (Degenerate semiconductor)로써 평판디스플레이, 태양전지, 터치패널, 발광다이오드의 투명 전극으로 사용되어온 산화물 재료이다.¹⁻²⁾ 그러나 평판 디스플레이, 터치패널, 태양전지 산업의 급속한 팽창은 ITO의 주원소인 인듐(In)의 가격을 급속하게 상승시켰고, 이로 인해 ITO 투명 전극을 기반으로 한 다양한 광전소자의 가격 경쟁력 확보를 위한 저가형 신규 투명 전극 개발에 관심이 모아지고 있다.³⁻⁷⁾ 특히 ITO의 주요 원소인 인듐을 다른 물질로 대체함으로써 인듐의 조성을 줄여 투명 전극의 재료 원가를 낮추려고 하는 다성분계 투명 전극에 관한 연구가 전 세계적으로 진행되고 있다. 대표적인 예로 ITO 박막에 저가의 ZnO, Al-ZnO (AZO), Ga-ZnO 등을 도핑하여 인듐의 사용을 줄일 있는 저가형 다성분계 투명 전극

이 보고되고 있다.⁸⁻⁹⁾ 최근 본 연구 그룹에서도 ITO 박막에 AZO를 도핑시켜 인듐의 사용을 줄일 수 있는 IAZO 다층 투명 전극을 보고하여 다성분계 투명 전극의 가능성을 보고한 바 있다.¹⁰⁾ ITO에 도핑이 가능한 재료로 전도성 아나타세 TiO_2 역시 유망하다. TiO_2 는 매장량이 풍부한 저가형 친환경 소재로, 아나타세 구조를 가질 경우 d 밴드를 통한 전자의 전도가 가능해 금속성 전도 기구를 가진 재료로 알려져 있다.¹¹⁾ 그러나 이러한 특성에도 불구하고 아직까지 아나타세 구조의 전도성 TiO_2 를 ITO 투명 전극에 도핑하여 TiO_2 도핑에 따른 ITO 박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성에 관한 연구는 미진한 상황이다.¹²⁾

이에 본 논문에서는 동시 스퍼터링 공법을 이용해 제작한 TiO_2 -ITO (TITO) 박막의 전기적, 광학적 특성을 연구하였다. 특히 TITO 박막의 전기적, 광학적, 구조적, 표면 특성에 미치는 아나타세 TiO_2 도핑 파워의 영향을 연구하고, 급속 열처리 공정시 다성분계 TITO 박막에서 일어나는 전기적, 광학적, 구조적 특성 변화를 분석하였다. 뿐만 아니라 열처리 온도에 따른 TITO 박막의 표면 특성을 분석하여 저가형 투명 전극 재료로 다성분계 TITO 전극의 가능성을 제시하였다.

[†]Corresponding author
E-Mail : imdlhkim@khu.ac.kr (H. -K. Kim)

Fig. 1. (a) Schematic diagram of multi-targets sputtering system with tilted-cathode guns and (b) picture of the plasma on the anatase TiO_2 and ITO targets.

2. 실험 방법

아나타세 TiO_2 가 도핑된 ITO 투명 전극을 제작하기 위해 Fig. 1(a)와 같은 멀티 타겟 RF-DC 스퍼터 장치를 사용하였다. 기판 방향으로 꺾인 두 개의 캐소드에 3인치 아나타세 TiO_2 타겟과 3인치 ITO 타겟(10 wt% SnO_2 doped In_2O_3 ; 삼성코닝정밀소재)을 각각 장착하여 $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 크기의 유리 기판 상에 동시 스퍼터링(Co-sputtering) 공정을 통해 다성분계 TITO 투명 전극을 상온에서 성막하였다. Fig. 1(b)는 동시 스퍼터링 공정시 아나타세 TiO_2 타겟과 ITO 타겟 상에 형성된 플라즈마 사진을 나타낸다. 이때 ITO 타겟에는 일정한 120 W의 DC 파워를 인가하고, 아나타세 TiO_2 타겟에는 20 W에서 100 W까지의 RF 파워를 인가하여 TITO 박막내 TiO_2 도핑량을 증가시켰다. 작업 압력과 Ar 가스 유량은 각각 2 mTorr와 10 sccm으로 일정하게 유지하였으며, 박막의 균일도를 위해 동시 스퍼터링 공정시 유리 기판을 20 rpm의 일정한 속도로 회전시켰다. 본 동시 스퍼터 공정에서는 반응성 산소 가스를 주입하지 않고 Ar 가스만을 이용하여 TITO 박막을 제작하였다. 성막 시간 조절을 통해 모든 TITO 박막의 두께는 200 nm로 고정시켰다. 또한 상온에서 성막된 다성분계 TITO 투명 전극의 전기적, 광학적 특성을 향상시키기 위하여 진공 급속 열처리 시스템을 이용하여 600°C 에서 5분 동안 급속 열처리를 진행하였다. 제작된 투명 전극의 두께는 profilometer를 이용하여 측정하였다. 다

성분계 TITO 투명 전극의 전기적 특성은 홀 측정기(Hall measurement)를 이용하여 상온에서 측정하였으며, UV/visible spectrometer를 이용하여 투과도를 측정하였다. TiO_2 도핑 파워 증가에 따른 다성분계 투명 전극의 구조와 표면 특성은 X선 회절기(XRD)와 주사전자현미경(FESEM) 분석을 이용하여 진행하였다. 또한 AFM 분석을 통해 다성분계 TITO 투명 전극의 표면 거칠기를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 상온에서 제작된 다성분계 TITO 투명 전극의 TiO_2 RF 파워 증가에 따른 홀 효과 측정 결과를 나타낸다. 상온에서 동시 스퍼터링 공정을 진행하였기 때문에 모든 다성분계 TITO 박막은 비교적 높은 비저항과 면저항을 나타낸다.(Fig. 2(a)) 또한, 아나타세 TiO_2 타겟의 RF 파워가 증가할수록 면저항과 비저항은 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 Fig. 2(b)에 나타난 캐리어의 이동도와 농도의 감소로 설명이 가능하다. Fig. 2(b)에서 알 수 있듯이 TITO 박막에 TiO_2 도핑량이 증가할수록 이동도가 급속하게 감소하게 되는데 이는 도핑된 TiO_2 가 ITO의 이동도를 방해하는 비정질 구조로 존재하기 때문으로 사료된다. 일반적으로 TiO_2 는 아나타세 구조로 존재할 때 높은 전도도를 나타내게 되는데 ITO에 도핑될 경우 낮은 이동도를 가지는 비정질 상태로 존재할 수 있어 TITO 전극의 이동도를 낮추는 원인으로 작용할 수 있다. 또한

Fig. 2. (a) Sheet resistance, resistivity, (b) mobility and carrier concentrations of TiO₂-doped ITO (TITO) electrodes as a function of TiO₂ RF power (20-100 W).

Fig. 3. (a) Sheet resistance, resistivity, (b) mobility and carrier concentrations of rapidly thermal annealed TiO₂-doped ITO electrodes as a function of TiO₂ RF power (20-100 W).

Ti가 동시 스퍼터링 공정시 In과 치환되거나 Sn과 치환되어 캐리어 농도의 감소를 초래하기 때문에 TITO 전극의 캐리어 농도 역시 TiO₂ RF 파워의 증가에 따라 감소하게 된다. 특히 100W의 TiO₂가 동시 스퍼터된 TITO 박막의 경우 상대적으로 낮은 이동도와 캐리어 농도 때문에 ITO 박막보다 높은 면저항 (460.8 Ohm/square)과 비저항 (9.2×10^{-3} Ohm-cm)을 나타내게 된다. 상온에서 제작된 TITO 박막의 전기적 특성을 향상시키기 위해 급속 고온 열처리 공정을 진행하였다.

Fig. 3은 600°C의 진공 분위기에서 5분 동안 급속 열처리된 다성분계 TITO 투명 전극의 TiO₂ 도핑 파워 증가에 따른 홀 효과 측정 결과를 나타낸다. Fig. 2(a)에 나타난 상온 TITO 전극의 전기적 특성과 비교해 볼 때, 급속 열처리 후 다성분계 TITO 전극의 비저항과 면저항이 급격하게 감소함을 알 수 있다. 상온에서 성장된 TITO 투명전극은 210.5~460.8 ohm/sq. 범위의 높은 면저항을 나타내나, 급속 열처리된 TITO 전극은 7.2~25.9 ohm/sq. 범위의 낮은 면저항을 나타낸다. 이러한 전기적 특성의 향상은 급격하게 증가된 캐리어 농도로 설명이 가능하다. 상

온에서 성장된 TITO 전극과 열처리된 TITO 전극은 유사한 캐리어 이동도를 나타내나 열처리된 TITO 전극의 경우 전체적으로 상승된 캐리어 농도를 나타내고 있다. Fig. 3(b)에 나타내듯이 열처리된 TITO 투명 전극은 Fig. 2(b)의 상온 TITO 전극에 비해 급격하게 증가된 캐리어 농도를 나타내고 있다. 이는 ITO 박막의 활성화에 따른 캐리어 농도의 증가로 설명이 가능하다. 일반적으로 ITO 전극은 300도 이상의 온도에서 Sn이 In과 치환하여 캐리어 농도를 증가시켜 전도도가 향상되는 것으로 알려져 있기 때문에 열처리된 TITO 박막의 비저항 감소는 TITO 박막을 주로 구성하고 있는 ITO 박막의 활성화에 기인함으로 설명이 가능하다. 그러나 상온에서 성장시킨 TITO 전극과 마찬가지로 열처리된 TITO 전극도 TiO₂의 RF 파워가 증가할수록 낮은 캐리어 농도를 나타내는데 이는 Ti²⁺가 In³⁺과의 치환될 경우 캐리어의 감소를 통한 캐리어의 보상(Compensation)이 일어나기 때문이다. 따라서 낮은 비저항의 TITO 전극을 제작하기 위해선 낮은 RF 파워를 이용한 TiO₂ 도핑이 바람직함을 알 수 있다. 따라서 20-50 W의 RF 파워 영역을 이용한 TiO₂ 도핑이 다성분계

Fig. 4. (a) Optical transmittance of multicomponent TITO electrodes as a function of TiO_2 RF power and (b) Optical transmittance of rapidly thermal-annealed multicomponent TITO electrodes as a function of TiO_2 RF power.

TITO 투명 전극 제작을 위해 바람직하다.

Fig. 4(a)는 상온에서 제작한 TITO 투명 전극의 TiO_2 RF 파워 증가에 따른 투과도를 나타낸다. TiO_2 가 도핑되지 않은 ITO와 TiO_2 가 도핑된 ITO는 전체적으로 유사한 투과도를 나타내나, 400 nm 파장 영역에서는 TiO_2 가 도핑 파워가 증가할수록 향상된 투과도를 나타낸다. 또한 550 nm 파장에서도 TITO의 투과도가 TiO_2 도핑 파워가 증가할수록 증가됨을 알 수 있다. 뿐만 아니라 TiO_2 RF 파워가 증가할수록 TITO 전극의 흡수단위(Absorption edge) 단파장으로 이동함을 관찰할 수 있다. Fig. 4(b)는 600°C에서 급속 열처리된 TITO 투명 전극의 TiO_2 RF 파워 증가에 따른 투과도를 나타낸다. 상온에서 제작한 TITO 투명 전극에 비해 단파장 영역에서 전체적으로 향상된 투과도를 나타내고 있다. 그러나 상온에서 성막한 TITO 박막의 흡수단과 달리 TiO_2 도핑파워가 증가할수록 장파장 쪽으로 흡수단이 이동함을 발견할 수 있었다. 또한 400-500 nm 파장 영역도 장파장 쪽으로 이동을 하는데 이는 도핑된 TiO_2 의 투과도가 450-550 nm 범위에서 높게 나타나기 때문으로 사료된다. Table 1에 상온에서 제작한 TITO 전극과 600°C 급속 열처리한 TITO 전극의 550 nm에서의 투과도와 가시광 영역 (400-800 nm)에서의 평균 투과도를 정리하였다. 550 nm의 파장에서 투과도는 열처리에 따라 감소하지만 가시광 영역에서의 평균 투과도는 급속 열처

Fig. 5. Figure of merit value of the rapidly thermal-annealed multicomponent TITO electrodes as a function of TiO_2 RF power.

리에 따라 증가함을 알 수 있다.

Fig. 5는 600°C에서 급속 열처리된 TITO 투명 전극의 TiO_2 RF 파워 증가에 따른 figure of merit 값을 나타낸 것이다. TiO_2 이 RF 파워가 증가함에 따라 figure of merit 값이 감소하는 것을 알 수 있는데, 이는 TITO의 비교적 일정한 투과도에 비해 TiO_2 파워가 증가할수록 먼저향이 증가하였기 때문이며, 특히 50W 이상의 파워를 인가하였을 경우 figure of merit 값이 급격히 감소함을 볼 수 있다. 따라서 20-50W 사이의 파워를 인가할 때가 높은 투

Table 1. Optical transmittance of as-deposited and 600°C annealed TITO electrodes as a function of TiO_2 doping power.

TiO_2 doping power (W)	Transmittance of as-deposited TITO (%)		Transmittance of annealed TITO (%)	
	550 nm	400-800 nm	550 nm	400-800 nm
0 W	84.96	76.23	80.39	83.96
20 W	84.56	76.38	79.77	83.86
50 W	85.19	76.32	79.11	82.13
80 W	88.12	76.31	80.61	79.37
100 W	87.83	76.04	81.39	78.21

Fig. 6. XRD plots of (a) as-deposited TITO and (b) rapidly thermal-annealed TITO electrodes as a function of TiO_2 RF power.

Fig. 7. Surface FESEM images of the (a) as-deposited ITO, (b) as-deposited TITO, (c) rapidly thermal-annealed ITO and (d) TITO electrodes at 600°C for 5 min.

과도와 낮은 면저항을 유지하면서도 인듐의 양을 상대적으로 줄일 수 있는 최적의 공정 조건임을 알 수 있다.

Fig. 6(a)는 상온 TITO 전극과 열처리된 TITO 전극의 TiO_2 RF 파워 증가에 따른 X선 회절 분석 결과를 나타낸다. 상온에서 성막한 TITO 투명 전극의 경우 (222) 방향의 우월면을 가진 일반적인 ITO 박막과 달리 (400) 방향의 우월면을 나타낸다. Bixbite 구조를 가지는 ITO의 경우 스퍼터 공법으로 제작될 경우 일반적으로 (222) 우월면을 가지는 박막으로 성장하는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 실험에서 제작한 TiO_2 가 도핑된 ITO 박막의 경우 상온에서 (400) 우월면 성장을 하는 것으로 분석되었다. 이는 TITO 성막 공정 시 반응 산소 가스를 사용하지 않고 Ar만을 사용하여 공정을 진행하였기 때문이다.¹³⁻¹⁴⁾ 또한 TiO_2 RF 파워가 증가하여도 TiO_2 가 도핑 되지 않

은 ITO 박막과 유사한 (400) 우월면 성장을 함을 발견할 수 있었다. RF 파워에 상관없이 TITO 박막은 (222), (400), (440), (622) peak을 나타내는데, 이는 상온에서 도핑된 TiO_2 가 TITO 박막의 구조적 특성에 영향을 주지 않음을 말해준다. 즉, TiO_2 의 경우 비정질 상태로 섞여 있어 상온에서 성장된 TITO 박막은 상온에서 성장시킨 ITO 박막과 유사한 구조를 나타내게 된다. 그러나 급속 열처리를 진행할 경우 Fig. 6(b)에 나타내듯이 (400) 우월면을 가지는 ITO와 TITO 박막이 (222) 우월면을 가지는 ITO와 TITO 박막으로 변화함을 알 수 있다. 뿐만 아니라 상온 TITO 박막과 달리 TiO_2 RF 파워가 증가할수록 상대적으로 (222) peak의 강도가 감소하는데, 이는 열처리 시 아나타제 구조를 가지는 TiO_2 가 bixbite 구조를 가지는 ITO의 (222)면 성장을 억제하기 때문으로 사료된다.

Fig. 7(a)와 (b)는 각각 상온에서 제작한 ITO, TITO (100 W TiO_2 도핑) 투명 전극의 표면 주사전자현미경 사진을 나타낸다. X선 회절 결과에서 예측할 수 있듯이 TITO 표면은 TiO_2 가 도핑 되지 않은 ITO 표면과 유사한 표면 특성을 나타내는데 이는 두 박막이 TiO_2 의 도핑에 상관없이 유사한 (400) 우월면 성장 구조를 가지기 때문이다. 특히 ITO 박막의 (400) 우월면 성장으로 인해 ITO와 TITO 박막이 매우 거친 표면을 나타냄을 알 수 있다. 그러나 급속 열처리를 한 ITO, TITO 투명의 경우 상온에서 제작한 ITO, TITO 투명 전극과 매우 다른 표면 특성을 나타내게 된다. Fig. 7(c)에서 알 수 있듯이 열처리된 ITO는 (222), (400) 우월면 성장으로 인해 상온에서 성장된 ITO와 다른 표면 구조를 나타내고 있으며, 급속 열처리된 ITO 박막의 결정화에 따른 표면 응집 때문에 매우 거친 표면을 나타내고 있다. 그러나 TITO 박막의 경우 Fig. 7(d)에 나타내듯이 급속 열처리 후에도 매우 평탄한 표면을 나타내는데 이는 도핑된 TiO_2 의 열적 안정성에 기인함을 알 수 있다. 표면 거칠기를 비교하기 위해 AFM 분석을 진행하여 표면 특성을 비교하였다. 600°C 급속 열처리된 ITO의 경우 (222) 우월면 성장으로 인해 3.21 nm의 높은 RMS 거칠기를 나타내었으나, TITO는 (222) 우월면 성장이 억제되어 1.52 nm의 매우 낮은 RMS 표면 거칠기를 나타낸다. 이와같은 평탄한 TITO 투명 전극의 표면 특성은 유기태양전지나 유기발광다이오드 특성 시 누설전류를 줄일 수 있는 매우 중요한 요소로 작용할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 TiO_2 가 도핑된 ITO 박막의 전기적, 광학적, 구조적, 표면 특성 평가를 통해 다성분계 TITO 투명 전극의 저가형 투명 전극으로 가능성을 제시하였다. 아 나타세 TiO_2 가 ITO 박막에 도핑될 경우 비정질 TiO_2 의 존재로 RF 파워에 증가에 따라 비저항, 면저항은 증가시키지만 ITO와 유사한 투과도가 유지됨을 알 수 있었다. 이러한 TITO 투명 전극의 전도도와 투과도는 급속 열처리를 통해 급격히 향상시킬 수 있는데 600°C에서 5분 동안 급속 열처리된 TITO 투명 전극의 경우 $6.0 \times 10^{-4} \sim 5.1 \times 10^{-4}$ ohm-cm 영역의 비저항과 79.77-81.39% 영역의 투과도를 나타내었다. 특히 20-50 W 구간의 RF 파워로 TiO_2 를 도핑할 경우 매우 낮은 면저항과, 비저항, 높

은 투과도를 유지하면서도 인듐의 양을 상대적으로 줄일 수 있음을 알 수 있었다. 이러한 다성분계 TITO 투명 전극의 우수한 전기적, 광학적 특성은 고가의 ITO 박막의 대체 가능성을 나타낸다.

감사의 글

본 연구는 경기도 GRRC 과제 (과제번호 20101593)에 의해 지원받아 진행되었음에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. -H. Park, K. J. Ahn, K. I. Park, S. I. Na and H. -K. Kim, J. Phys. Appl. Phys., **43**, 115101 (2010).
2. H. Kim, C. M. Gilmore, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi and D. B. Chrisey, J. Appl. Phys., **86**, 6451 (1999).
3. C. G. Granqvist and A. Hultaker, Thin Solid Films, **411**, 1 (2002).
4. L. Hao, X. Diao, H. Xu, B. Gu and T. Wang, Appl. Surf. Sci., **254**, 3504 (2008).
5. P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, Z. G. Li, L. J. Pillione and R. F. Messier, Appl. Phys. Lett., **81**, 1800 (2002).
6. H. Kim, J. S. Horwitz, G. Kushto, A. Pique, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore and D. B. Chrisey, J. Appl. Phys., **88**, 6021 (2000).
7. B. Kang, L. W. Tan and S. R. P. Silva, Appl. Phys. Lett., **93**, 133302 (2008).
8. J. -H. Bae and H. -K. Kim, Thin Solid Films, **516**, 7866 (2008).
9. M. Bazzani, A. Neroni, A. Calzolari and A. Catellani, Appl Phys Lett., **98**, 121907 (2011).
10. Y. -S. Park, H. K. Park, S. -W. Cho, J. -A. Jeong, K. -H. Choi, H. -K. Kim, J. Y. Lee, J. H. Lee, H. D. Bae, Y. H. Tak and W. J. Cho, Electrochem. Solid State Lett., **11**, J85 (2008).
11. J. -H. Park, S. J. Kang, S. I. Na, H. H. Lee, S. W. Kim, H. Hosono and H. -K. Kim, Sol. Energ. Mater. Sol. Cell., **95**, 2178 (2011).
12. S. H. Paeng, M. W. Park and Y. M. Sung, Surf. Coating. Tech., **205**, S210(2010).
13. J. H. Kim, J. H. Lee, Y. W. Heo, J. J. Kim and J. O. Park, J Electroceramics, **23**, 169-174 (2009).
14. P. Thilakan, C. Minarini, S. Loreti and E. Terzini, Thin Solid Films. **388**, 34 (2001).