

반응성 이온빔 스퍼터링법에 의해 제조된 ATO 박막

ATO Thin Films Prepared by Reactive Ion Beam Sputtering

구창영*, 김경중**, 김광호***, 이희영*

(Koo Chang Young*, Kyung Joong Kim**, Kwang Ho Kim***, Hee Young Lee*)

Abstract

Antimony doped tin oxide (ATO) thin films were deposited at room temperature by reactive ion-beam sputter deposition (IBSD) technique in oxidizing atmosphere utilizing Sb and Sn metal targets. Effect of Sb doping concentration, film thickness and heat treatment on electrical and optical properties was investigated. The thickness of as-deposited films was controlled approximately to 1500 Å or 2000 Å, and Sb concentration to 10.8 and 14.9 wt%, as determined by SEM and XPS analyses. Heat treatment was performed at the temperature from 400°C to 800°C in flowing O₂ or forming gas. The resulting ATO films showed widely changing electrical resistivity and optical transmittance values in the visible spectrum depending on the composition, thickness and firing condition.

Key Words(중요용어) : tin oxide, ATO, thin film, ion-beam sputter deposition (IBSD), transparent electrode, reactive sputtering

1. 서론

현대 정보통신기술은 광전자기술의 발전과 더불어 급속한 발전을 이룩하였으며, 이러한 발전에는 ITO와 같은 투명전도성 산화박막의 기여에 의한 것이라고 해도 과언이 아니다.

투명전도성 산화박막은 대전방지막, Heat mirror, 정밀박막저항기, 가스센서, 공구의 내마모 코팅, 광전 변환소자 및 각종 Flat panel display의 투명전극 등으로 사용되어지고 있다.¹⁻²⁾

투명전도성 산화막으로 이용되고 있는 물질로는 ZnO계³⁾, In₂O₃계⁴⁾, SnO₂계^{2,5-6)}가 있으며, 현재 광전 분야에서 가장 널리 사용되고 있는 것은 In₂O₃계 중에서 Sn이 10 wt% 정도 doping이 된 ITO 박막

이다.

ITO 박막은 가시광선 영역에서의 평균 광투과율이 90% 대에 이르는 광학적 특성과 전기비저항 값이 10⁻⁴Ωcm대의 뛰어난 전기적 특성에도 불구하고 주성분 원소인 인듐이 고가인 점과 취약한 내화학적 및 내마모성이 단점으로 알려져 있으며, 이로 인하여 ITO를 대체할 박막의 개발 연구가 활발히 진행 중이다.²⁾

한편, SnO₂는 약 3.7eV의 넓은 에너지 갭(Optical energy Band gap)을 가지는 n-type 산화물 반도체로서 가시광선 영역에서의 높은 광투과도와 적외선 영역에서의 높은 반사율 특성을 가지는 것으로 알려져 있어 TCO(Transparent Conducting Oxide)로서 광범위하게 사용되어지고 있는 물질이며, 제조원가가 ITO에 비하여 월등히 저렴하며 내화학적 내마모성이 우수하다는 점 등으로 인하여 ITO를 대체할 재료로 주목을 받았지만, 비저항 값이 순수한 SnO₂

* : 영남대학교 재료금속공학부

** : 한국표준과학연구원 표면분석그룹

*** : 부산대학교 무기재료공학과

박막의 경우 $10^{-2} \sim 10^{-1} \Omega \text{cm}$ 정도로 높다는 점이 문제점으로 알려져 있다.²⁾

SnO_2 의 전기전도성은 Tin과 Oxygen 사이의 비화학양론성(Non-Stoichiometry)에 기인하는데 실제로 비화학양론성을 이용하여 전기전도성을 제어한다는 것은 쉽지 않은 것으로 알려져 있다.

그러나 SnO_2 에 적절한 Dopant를 첨가하면 controlled valency 기구에 의해 전기전도성을 비교적 정확하게 조절할 수 있을 뿐만 아니라 물질 자체의 높은 광학적 특성을 유지하면서도 전기전도성 또한 더 향상시킬 수 있어 보다 우수한 투명전극 재료로서의 활용이 기대되어진다.^{1-2,5)}

ATO박막의 전기적 특성 및 광학적 특성을 향상시키기 위하여 여러 가지 증착, 제조방법이 이용되고 있으며, 대표적인 박막증착 방법으로는 (r.f. d.c) sputtering,²⁾ CVD,¹²⁾ spray pyrolysis⁵⁾, CSD(dip-coating)⁶⁾ 등 다양한 방법이 사용되고 있다. 그러나 이와 같은 방법으로 제조한 ATO 박막의 전기, 광학적 특성도 여전히 ITO 박막에 비하여 특성치가 낮은 것으로 평가, 보고되고 있다.

이에 본 연구에서는 sputtering의 일종인 이온빔 스퍼터링(Ion Beam Sputter Deposition; IBSD)법을 이용하여 ATO 박막을 제조하고자 하였다.

이온빔 스퍼터링법은 기존의 rf 또는 DC sputtering법에 비하여, base pressure와 working pressure가 더 낮은 고진공 하에서 source로부터만 발생하는 plasma를 이용하여 박막을 증착하기 때문에, plasma에 의한 막의 손상을 줄일 수 있으며, 따라서 질이 우수한 치밀한 박막을 제조할 수 있다는 장점이 있다고 알려져 있으나³⁾ 아직까지도 이온빔 스퍼터링법으로 제조한 ATO 박막의 특성에 대한 결과는 보고되지 않고 있다.

2. 실험 및 측정

본 연구에서는 이온빔 스퍼터를 사용하여 산화분위기에서 ATO 박막을 증착하였으며, 사용한 이온 소스는 Ion Tech.사의 Kaufman-type source이다. 증착용 타겟은 고순도의 Sn과 Sb metallic target(일본 고순도화학)을 사용하였으며, 기판으로는 TFT-LCD용 무알카리 유리(Model: 1737F, 삼성코닝 정밀유리)와 5인치 실리콘 웨이퍼를 사용하였다.

증착시 기판을 가열하지 않고, 실온에서 증착하였으며, 증착후 열처리하는 분위기로 속에서 1기압의 산소 또는 포밍가스(10% H_2 - 90% Ar)를 흘리며 400°C ~ 800°C에서 30분간 행하였다. 또한, 용융점(231.9°C)이 낮은 Sn이 완전히 산화하지 않은 상태에

서 휘발하는 것을 억제하기 위하여, 150°C에서 24시간 대기분위기에서 열처리한 후 500°C에서 30분간 산소분위기에서 열처리도 시도하였다.

제조된 박막의 결정성, 두께 및 미세구조는 XRD(Model: D/MAX-2500, Rigaku Corp., Cu K α radiation)와 FE-SEM(Model: S-4100, Hitachi Ltd.)을 사용하여 관찰하였으며, 박막의 조성은 XPS(VSW Scientific Instruments)를 사용하여 결정하였다. 박막의 광투과도와 비저항 값은 UV-Visible Spectrophotometer(Model: UV-160A, Shimadzu)와 4-Point Probe 측정법(Keithley 220 Current Source; Keithley 617 Electrometer)을 사용하였으며, 전하농도 및 이동도는 Hall 측정기 (Model: HL5500 Hall System, Bio-Rad)를 사용하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XPS 분석

반응성 이온빔 스퍼터링법으로 제조한 ATO 박막 시편에 대하여 증착 조건에 따른 Sb의 도핑농도를 알고자 XPS 분석을 실시하였으며, XPS 분석으로부터 증착된 ATO 박막의 Sb 도핑농도는 14.9wt%와 10.8wt%임을 확인할 수 있었다.

3.2 XRD 분석

Fig. 1에 실온에서 Corning 1737F 유리기판 위에 증착한 후, 1기압의 산소분위기에서 각각 400°C ~ 800°C에서 30분간 열처리하여 제조한 ATO 박막의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 그림으로부터 실온에서 증착한 박막과 증착 후 400°C에서 30분간 열처리한 박막시편은 조성에 관계없이 모두 비정질 상태를 알 수 있다.

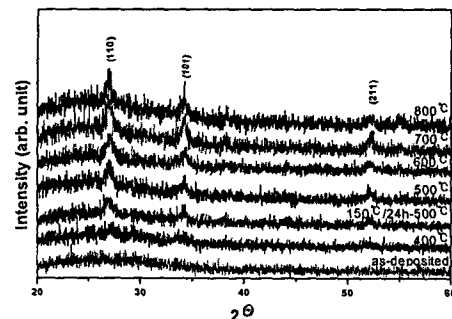


Fig. 1. XRD patterns of ATO thin films on 1737F glass substrate annealed for 30 minutes in oxygen. (Sb 10.8wt%, 2000Å)

SnO₂ 구조에 해당하는 회절패턴은 500°C 이상의 온도에서 열처리한 시편에서 나타나고 있으나, 회절선의 강도는 크지 않은 것으로 보인다.

3.3 미세구조분석

Fig. 2에 Si wafer를 기판으로 사용한 ATO 박막의 대표적인 시편들에 대한 SEM 분석 결과를 나타내었다. (a)와 (b)는 도핑농도 Sb 10.8wt%, 막의 두께는 2000Å으로 동일한 ATO 박막을 산화분위기와 환원분위기에서 500°C 30분간 열처리한 시편의 미세구조 사진으로 열처리 분위기에 상관없이 결정립의 크기가 수십 nm이하로 매우 작게 결정성장이 일어난 것으로 나타났으며, 이러한 결정 성장 결과는 1737F 유리기판을 사용한 경우에도 결정립의 크기만 더 작을 뿐 비슷하게 나타났다.

또한 산화분위기 400°C ~ 800°C에서 각 30분간 열처리한 박막 시편의 경우 400°C에서는 결정립을 찾아볼 수 없었으며, 500°C 이상의 온도에서는 열처리 온도가 증가하였음에도 결정립의 크기는 거의 동일한 것으로, 열처리 온도 증가에 따른 결정성장 특성을 나타내지 않았다.

이러한 결과는 앞에서 고찰한 XRD 회절패턴 분석결과와 같이, 본 연구에서 사용한 공정조건에서는 ATO 박막의 결정화가 부분적으로 일어나긴 했으나 결정립 성장은 거의 일어나지 않은 것으로 나타나, CVD 등 다른 증착 방법들에 의하여 제조된 박막에 비하여 결정화 정도가 떨어지는 것을 알 수가 있다.⁷⁾

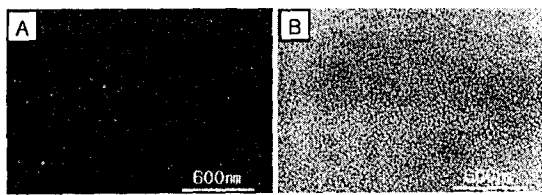


Fig. 2. SEM photographs of ATO thin films; (a) annealed for 30 minutes in O₂ at 500°C (Sb 10.8wt%, 2000Å), (b) annealed in forming gas at 500°C (Sb 10.8wt%, 2000Å),

3.4 전기, 광학적 특성

Table 1은 제조된 ATO 박막시편의 비저항 측정값을 나타낸 것이다. 산화분위기에서 열처리한 경우 400°C에서는 높은 비저항 값을 보이고 있으며, 500°C 이상의 온도에서 열처리한 박막시편의 경우

Sb도핑 농도의 증가에 따라 비저항 값이 감소하고 있음을 알 수 있다.

환원분위기에서 30분간 열처리한 시편의 비저항 값을 산화분위기에서 열처리한 경우와 비교하여 볼 때, 500°C 이하의 경우에는 대체로 큰 차이가 없으나, 600°C의 경우 전체적으로 박막의 비저항이 10⁶Ω cm대 이상으로 증가하여 측정이 되지 않았는데, 이는 박막의 환원반응이 과도하게 일어나서 절연체인 SnO, Sn₂O₃ 상이 생겼으며, 이 과정에서 Sn의 일부가 휘발하였기 때문으로 보인다.

Table 1. Electrical resistivity values of ATO thin films on 1737F glass substrate.

Unit: 10⁻³Ω cm.

Temp.	Sb 10.8wt%		Sb 14.9wt%	
	O ₂ anneal	H ₂ -Ar anneal	O ₂ anneal	H ₂ -Ar anneal
400°C	254.5 ± 11.7	650 ± 5.7	83.1 ± 0.1	92.5 ± 4.5
500°C	19.1 ± 0.1	35.6 ± 0.2	12.3 ± 0.2	15.6 ± 0.1
600°C	23.9 ± 0.2	N/A	15.8 ± 0.2	N/A
150°C / 500°C	24.6 ± 0.8	N/A	12.5 ± 0.4	N/A

Fig. 3는 대표적인 ATO 박막에 대한 열처리 온도에 따른 광투과특성을 나타낸 것이다.

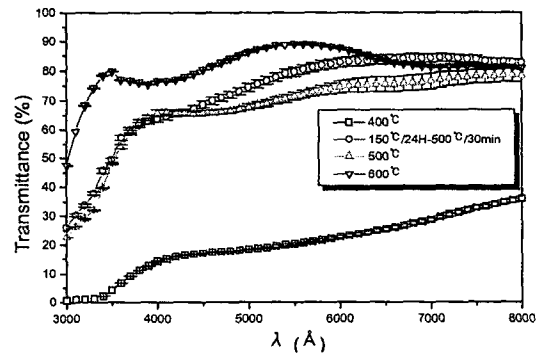


Fig. 3. Optical transmittance spectra of ATO thin films; annealed for 30 minutes in oxygen. (Sb 10.8wt%, 2000Å)

그림으로부터, 같은 조성 시편의 경우 400°C에 비해 500°C이상의 온도에서 투과도가 급격하게 증가한 것을 알 수 있다. 이는 박막의 산화 및 결정화에 의한 것으로 해석된다.

4. 결론 및 요약

Sn과 Sb 금속타겟을 사용한 반응성 이온빔 스퍼터링법으로 ATO 박막을 유리기판(Corning 1737F)과 실리콘 웨이퍼 위에 실온에서 증착할 수 있었다. 증착된 박막은 비정질이였으며, 결정화 및 입성장이 일어나도록 하기 위해서는 500°C 이상의 온도에서 열처리하여야 함을 알 수 있었다. 열처리 온도가 증가함에 따라서 전기 비저항은 감소하고 광투과도는 증가하는 경향을 보였다

감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단 학술연구조성비 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1]. K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, "Transparent Conductors-A Status Review", *Thin Solid Films*, 102, 1-46 (1983).
- [2]. 김충완, 김광호, 이환수, 이해용, "Sputtering 방법에 의해 제조된 Sb가 도핑된 주석산화물 박막의 특성에 관한 연구", *요업학회지*, 33(7), 735-742 (1996).
- [3]. Takaaki Tsurumi, Shuichi Nishizawa, Naoki Ohashi, and Takeshi Ohgaki, "Electric Properties of Zinc Oxide Epitaxial Films Grown by Ion-Beam Sputtering with Oxygen-Radical Irradiation", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38(6A), 3682-3688 (1999).
- [4]. Radhouane Bel Hadj Tahar, Takayuki Ban, Yutaka Ohya, and Yasutaka Takahashi, "Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties", *J. Appl. Phys.*, 83(5), 2631-2645 (1998).
- [5]. Masahiko Kojima, Hisao Kato, and Mitsuru Gatto, "Crystallization of amorphous Sb-Sn-O films", *Philosophical Magazine B*, 73(2), 289-296 (1996).
- [6]. M. A. Aegerter, A. Reich, D. Ganz, G. Gasparro, J. Pütz, and T. krajewski, "Comparative study of SnO₂: Sb transparent conducting films produced by various coating and heat treatment techniques", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 218, 123-128 (1997).
- [7]. 김근수, 서지운, 이희영, 김광호, "PECVD법에 의해 제조된 Sb-doped SnO₂ 박막의 증착거동 및 전기적 특성", *한국세라믹학회지*, 37(2), 194-200 (2000).