

ITiO박막의 전기적 특성 향상을 위한 공정변수의 최적화

최우진*, 성열문*, 광동주*
경성대학교 전기공학과*

Optimization of process parameters for improvement of electrical properties of ITiO film

Woo-Jin Choi*, Youl-Moon Sung*, Dong-Joo Kwak*
Department of Electronical Engineering, KyungSung University*

Abstract - To develop the transparent conducting oxide(TCO) films is one of the essential technologies to improve various properties of electro-optical devices such as dye-sensitized solar cells(DSCs). ITiO thin film is considered one of the candidates as TCO electrodes of DSCs because it shows many advantages such as the high transparency in long wavelength range above 700nm and excellent properties of electrical necking between nanoporous TiO2 and ITiO transparent electrode. This paper presents the effect of sputtering processes on the structural, electrical and optical properties of ITiO thin film deposited by r.f. magnetron sputtering. The effect of doping concentration of Ti on the chemical compounds and C axis-orientation properties of were mainly studied experimentally.

The morphology and electrical properties were greatly influenced by deposition processes, especially by the doping concentration of Ti. The $3.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ of minimum volume resistivity were obtained under the experimental conditions of gas pressure 7mTorr, substrate temperature 300oC, and 2.5% of Ti doping concentration.

1. 서 론

염료 감응 태양전지의 투명 전도막은 우수한 전기·광학적 특성 위에 장파장 영역에서의 투광성이 우수하여 적외선 영역의 광에 의한 태양전지의 효율 상상을 기대할 수 있는 투명전도막의 연구 개발이 필요하며, 특히 광전극으로 사용되는 나노 TiO₂와의 양호한 결합력도 우수하여야 한다. 이에 최근 장파장 영역에서의 투광성이 우수한 ITiO(Indium oxide doped with titanium) 박막에 대한 연구가 주목 받고 있다[1]. ITiO 박막은 ITO의 Indium의 뛰어난 특성 위에 가볍고, 탄성 및 기계적 강도가 뛰어난 Titanium 원자를 불순물로 도핑한 것으로 내마모성 및 내부식성 등의 면에서 우수하며, 온도 변화에 대한 저항의 변화가 적은 장점도 보유하고 있어 체계적인 연구가 수반되어 성능의 개선이 이루어지면 염료 태양전지를 비롯한 각 중 광소자의 투명전도막으로의 응용이 가능할 것으로 생각된다. 또한, ITiO 박막은 ITO의 Indium의 뛰어난 특성 위에 가볍고, 탄성 및 기계적 강도가 뛰어난 Titanium 원자를 불순물로 도핑한 것으로 내마모성 및 내부식성 등의 면에서 우수하며, 온도 변화에 대한 저항의 변화가 적은 장점도 보유하고 있어 체계적인 연구가 수반되어 성능의 개선이 이루어지면 염료 태양전지를 비롯한 각 중 광소자의 투명전도막으로의 응용이 가능할 것으로 생각된다[2,3].

이에 본 연구에서는 염료 태양전지의 투명전도막으로의 적용 가능성을 타진하기 위하여 r.f. 스퍼터링법에 의한 ITiO 박막을 개발하고 ITiO 박막의 전기·광학적 특성에 미치는 Ti 불순물 농도, 방전전력 및 가스압력의 영향을 고찰하였다.

2. 본 론

2.1 실험 및 방법

ITiO 박막은 r. f. 마그네트론 스퍼터 방법에 의해 제작되었으며, 타겟에 대한 Ti 도핑농도는 각각 2.5wt%, 6.7wt%, 10wt%로 하였다. 기판으로는 Corning glass 1737을 유기세척법(아세톤, 메탄올, 증류수의 순서로 각각 10분씩 초음파 세척을 한 후 질소로 건조)으로 세척하여 사용하였다.

진공조는 SUS304로 직경 270mm, 높이 450mm의 직원통의 형태이며, 방전 중 진공조 내의 온도 상승을 억제하기 위하여 진공조를 수냉벽으

로 하였다. 본 연구에서는 기판 및 스퍼터 원자를 플라즈마 입자들의 높은 열에너지로부터 보호하고 증착률 및 전기적 특성을 개선하기 위하여 PET 기판을 타겟에서 6cm 떨어진 곳에 위치하였다. 제작된 ITiO 박막의 두께 및 제 특성 실험의 방법은 전보[1, 2]와 같으며, 구체적인 박막 제조 조건은 표 1과 같다.

<표 1> 박막 제조 조건.
<Table 1> Detailed thin film fabricating conditions

Target	ITiO(99.9%), (3인치Φ × 1/4인치T) Ti도핑농도 : 2.5wt%, 6.7wt%, 10wt%
Substrate	Corning glass(10mm×30mm×0.25mm)
Target-Substrate distance	60mm
Sputter gas	Ar (99.999%)
Sputter gas pressure	1~50 mTorr
Presputtering time	Upper 15min
Sputtering time	20~30min.
RF power	150~300W

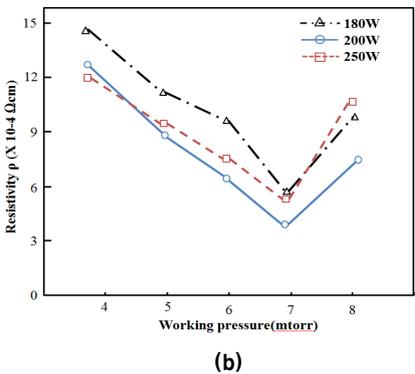
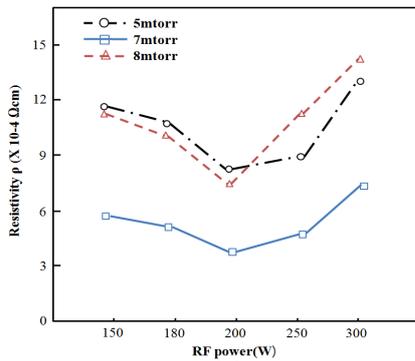
2.2 실험결과 및 고찰

ITiO 박막의 구조적, 전기적 특성은 가스압력을 비롯하여, 방전전력, Ti 도핑농도, 그리고 기판 온도에 매우 큰 영향을 받았다. ITiO 박막의 XRD 회절 특성 결과, 주어진 조건하에서 (400)면의 우선배향특성을 확인할 수 있었으며, 박막의 제 특성에 미치는 기판온도의 영향에 대해서는 200°C 이하의 기판온도 조건하에서는 결정은 원활하게 성장하지 않았으며, 약 300°C 이상의 기판온도 조건하에서 활발한 결정립의 성장을 확인할 수 있어, ITiO 박막의 비화학양론적 구조로의 성장에 기판 온도의 영향이 매우 크게 작용함을 알 수 있었다.

그림 1(a) 및 (b)는 각각 Ti 농도 2.5wt%, 기판온도 300°C 조건하에서 방전전력과 가스압력의 변화에 대한 ITiO 박막의 체적저항을 특성을 나타낸다. ITiO 박막의 체적저항율은 가스압력 7mTorr를 기준으로 주어진 전력조건 150W~300W의 범위에서 약 $3.8 \times 10^{-4} \sim 8.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 의 범위로 매우 양호한 특성을 얻었다. 또한, 주어진 가스압력조건하에서 방전전력이 증가함에 따라 저항율은 감소하였으나 방전전력이 약 200W에서부터 다시 증가하는 경향을 보였다. 방전 전력이 증가함에 따라 체적 저항율이 감소하는 것은 스퍼터율이 증가하고 결정 성장이 촉진되어 박막 성장 과정 중에 격자 결함의 발생 및 이에 따른 캐리어 증가에 기인하는 것으로 생각된다. 한편, 200W의 방전전력 및 300°C의 기판온도, 그리고 Ti 도핑농도 조건하에서 가스압력의 변화에 대한 ITiO 박막의 체적저항율은 가스 압력의 변화에 매우 민감하게 변화하여, 4~8mTorr의 작은 압력의 범위 내에서 약 $13.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 에서 $3.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 로 변화하였다. 특히 4mTorr이하의 압력 조건하에서는 방전플라즈마의 형성이 어려웠으며, Ti 농도가 2.5wt%일 때 기판온도 300°C, 가스압력 7mTorr 및 방전전력 200W의 조건하에서 $3.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 의 최소 저항율을 나타내었다.

한편, 일정한 방전전력 조건하에서 가스압력의 변화에 대한 ITiO 박막의 증착률은 압력이 증가할수록 증착률이 감소하였는데 이는 가스압력이 증가하면 방출된 스퍼터 원자가 반응기 내의 기체 분자

에 산란되어 기관에 도달하게 되는 원자 수가 감소하여 막 성장이 감소하였기 때문이다. 또한, 두께 특성의 고찰 결과, 박막의 성장이 활발한 압력의 범위는 5~10 mtorr로 파센곡선 및 방전 특성에서 가장 효율적인 방전이 발생하는 압력 범위와 거의 일치함을 알 수 있었다. 한편, ITiO 박막 증착시 증착물은 박막의 특성에 큰 영향을 미친다. ITiO 박막은 증착시 산소가 분리되어 산소가 결합된 막을 형성하여 이루어지며, 여기에 Ti 원자가 doping되어 전기전도 특성을 개선시키는 것으로 알려져 있다. 이런 이유로 ITiO 박막의 증착시 낮은 증착률로 증착 하였을 경우에는 캐리어로 작용하는 산소공공의 수가 감소하여 전기전도 특성이 나빠지게 되며, 반대로 높은 증착률로 증착 하였을 경우에는 기관에 손상을 주어 결정성장이 잘 이루어지지 않아 전기전도도가 나빠지고 박막의 표면이 거칠어 광 투과율도 떨어진다 [4]. 본 실험의 경우, 스퍼터를 위한 가장 효율적인 5~10 mtorr 범위의 압력에서 증착률은 30~35 nm/min로 매우 우수한 스퍼터 증착률을 보였다.

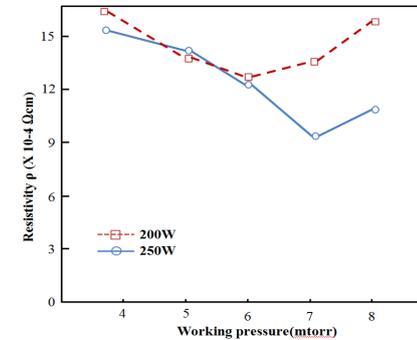
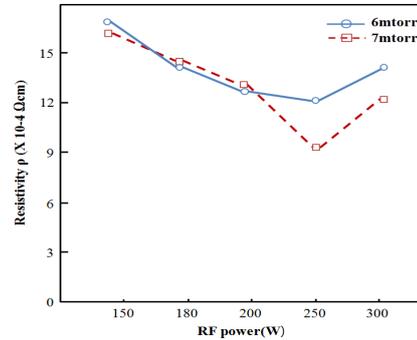


〈그림 1〉 Ti 농도 2.5wt%의 ITiO 박막의 체적저항율에 미치는 (a)방전전력 효과 및 (b) 가스압력효과

그림 2는 Ti 도핑 농도 6.7wt%, 기관온도 300°C 조건하에서 방전전력과 가스압력의 변화에 대한 ITiO 박막의 체적저항율 특성을 나타낸다. Ti농도 2.5wt%에 비해 최적저항율이 높게 나온 것을 알 수 있다.

Ti 도핑 농도가 6.7wt%로 증가한 경우 도핑 농도가 2.5wt%의 경우에 비해 모든 가스압력 및 방전전력의 범위에서 체적저항율은 증가하였으며, 기관온도 300°C, 가스압력 7mtorr 및 방전전력250W의 조건하에서 $9.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 의 최소 저항율을 나타 내었다. 또한 도핑농도가 10wt%일 때에는 기관온도 300°C, 가스압력 10 mtorr 및 방전전력250W의 조건에서 최소저항율 $13.9 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 로 급격히 증가하고 있음을 나타내었다. 이렇게 도핑농도가 증가할수록 체적저항율 특성이 나빠지는 것은 과도한 Ti 원자의 도핑으로 인해 ITiO 박막의 불완전한 결합구조에 기인하는 것으로 생각된다. ITiO 박막과 같은 산화물 반도체 박막의 경우 원자의 구성이 화학양론적 구성을 하여 물질의 전기전도성을 확보하기 어렵다. 그러나 Ti 금속 원자를 도핑하면 물질이 형성되는 과정에서 비화학양론적 구성을 하게 되며, 이는 결정화를 촉진시키고 결정 입자의 크기를 성장시켜 전기전도특성을 향상시키게 된다. 이는 ITiO 박막의 XRD 회절 패턴 및 박막의 AFM 이미지의 결과에서도 확인할 수

있는 것으로 도핑농도 2.5wt%의 결과에 비하여 도핑농도가 그 이상으로 증가할수록 XRD 회절 피크의 강도가 매우 약해지며, 그레인 사이즈도 급격하게 감소하고 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구의 결과 물질의 비화학양론적 구성의 최적의 도핑농도는 2.5wt%였다.



〈그림 2〉 Ti 농도 6.7wt%의 ITiO 박막의 체적저항율에 미치는 (a)방전전력 효과 및 (b) 가스압력효과

한편, ITiO 박막의 광학적 특성은 자외선 영역의 optical edge 및 광 투과율이 유사함을 알 수 있었다. 본 실험의 경우 방전 전력과 Ti 도핑 농도와는 무관하게 400~800nm 영역의 가시광 영역에서 평균 90% 정도의 우수한 투과율을 보였으며, 저항률이 가장 우수한 200W의 방전전력 및 300°C의 기관온도 그리고 2.5wt%의 도핑농도의 증착조건에서의 광 투과율은 90.7%였다.

3. 결 론

본 연구에서는 r.f. 스퍼터링법에 의한 ITiO 박막을 개발하고 ITiO 박막의 전기·광학적 특성에 미치는 Ti 불순물 농도, 방전전력 및 가스압력의 영향을 고찰하였다. ITiO 박막의 Ti농도는 2.5wt%, 6.7wt%, 10wt%로 실험하였고 Ti농도가 적을수록 체적저항율이 좋게 나타내는 것을 알 수 있었다. Ti농도 2.5wt%일 때, 기관온도 300°C, 가스압력 7mtorr 및 방전전력 200W의 조건에서 $3.8 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 의 최소 저항율을 나타내었다.

[참 고 문 헌]

[1] X. Hao, et. al., Mater. Sci. and Engin. Vol. B90, pp. 50, 2002
 [2] J. Vossen, et. al., RCA Rev. Vol. 32, pp. 289, 1971
 [3] J. H. Heo, et. al., IEEE, Vol.37, pp.1586-1592, 2009
 [4] Uthanna S, et. al., Optical Materials 2002 19 461