

# 活性化된 反應性 蒸發에 의한 $\text{In}_2\text{O}_3$ 薄膜의 電氣 및 光學的 性質

## Electrical and Optical Properties of $\text{In}_2\text{O}_3$ Thin films Prepared by Activated Reactive Evaporation

장 명 진\* · 정 진 원\* · 이 용 현\*\* · 왕 진 석\*  
(Myoung-Jin Chang, Jin-Won Jung, Yong-Hyun Lee, Jin-Suk Wang)

### 요 약

활성화된 반응성 증발법을 이용하여 비저항  $\rho \approx 1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , 이동도  $\mu \approx 4 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 이고 두께가 약  $400 \text{ \AA}$ 인  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막을 실온에서 유리기판에 생성시켰다. 광투과율은 파장  $400 \sim 800 \text{ nm}$  범위에서 80% 이상으로 나타났고 구조는 무정형인 것으로 나타났다. 낮은 저항의  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막은 Ar과  $\text{O}_2$ 의 압력을 적절히 조절함으로써 얻을 수 있을 것으로 분석되었고, 약  $350^\circ\text{C}$ 의 온도로 30분간 열처리로서 정형화할 수 있는 것으로 판단되었다. 또한 증발율, 이동도 및 저항과 캐리어 농도와의 상관관계도 고찰하여 보았다.

### ABSTRACT

Activated reactive evaporation has been used to reproduce the undoped  $\text{In}_2\text{O}_3$  thin films with  $\rho \approx 1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $\mu \approx 4 \times 10^3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$  and the film thickness of  $400 \text{ \AA}$  without heating the glass substrate. Optical transmission is typically 80% in the wavelength ranged from  $400 \text{ nm}$  to  $800 \text{ nm}$  and the structure is noncrystalline.

Further, it has been found that the  $\text{In}_2\text{O}_3$  thin films of low resistivity can be obtained by optimum control of Ar and  $\text{O}_2$  gas pressure and the noncrystalline structure can be crystallized by annealing temperature of  $350^\circ\text{C}$  for 30 minutes. Also, the relations of the growth rate, mobility, resistivity and carrier concentration have been investigated.

\* 충남대학교 전자공학과

\*\* 경북대학교 전자공학과

이 논문은 1989년도 한국학술진흥재단연구비 지원에 의하여 연구되었음.

## 1. 서 론

투명하면서도 전도성을 가진 산화인듐( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), 산화주석( $\text{SnO}_2$ ) 및 산화아연( $\text{ZnO}$ ) 등의 박막은 광전자 소자의 투명전극, 투명 열 반사체로 사용할 수 있어 이 박막들의 생성에 대한 수많은 연구가 수행되고 있다.

일반적으로 산화인듐 박막은 산화주석 혹은 산화아연 박막보다 전도성이 양호한 것으로 알려지고 있다.

지금까지 발표된 산화인듐 박막의 연구결과에 따르면 비저항이 가장 낮게 나타난 것은 주석을 도핑한 ITO(Indium Tin Oxide)로서 활성화된 반응성 증발(ARE: Activated Reactive Evaporation: 이하 ARE라함)법 혹은 스퍼터링(Sputtering)법으로 실현되었다. 증발법을 사용하여 비저항이  $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 인 순수한 산화인듐 박막이  $350^\circ\text{C}$ 에서 생성된 바 있으며, 최근에는 실온에서 이와 유사한 박막을 얻을 수 있었다.

본 실험에서는 활성화된 반응성 증발법으로서 투명도가 높고 전도성이 높은 순수한  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막을 실온에서 생성해내고 실험조건의 변화에 따른 전기 및 광학적 성질을 분석하여 최적 생성 조건의 도출에 기여코자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 실험 장치 구성

산화박막의 생성 방법으로는 스퍼

터링, 이온화된 빔증착(Ionized-cluster Beam Deposition), 열분해식(Spray Pyrolysis) 및 화학증발법등이 있으나, 이 중 화학증발법은 결정성이 좋으나 고온, 기판재질 선택의 제한성, 화학정량론적인 결정 성장의 문제점 및 안정된 전원공급의 문제점을 갖고 있다. 이를 개선하기 위한 연구결과로서 금속원(Metal Source)를 기상화시키고 이에 가스를 공급시켜 반응시킴으로서 화합물을 성장시킬 수 있음이 밝혀졌고, 이 활성화된 반응성 증발(ARE) 방법에 플라즈마 현상(Plasma phenomena)을 응용함으로써 반응물질을 기상상태에서 보다 활성화시켜 반응확율을 증가시킬 수 있음이 확인되었다.

이 ARE방식의 기본 장치는 그림1과 같으며, 이 ARE장치는 전자빔으로 고상의 금속원을 녹여 기상으로 하고, 또한 전자빔에 의해 생성된 낮은 에너지의 이차전자를 전극에서 발생된 전계로 가속시켜 이 전자들을 금속 또는

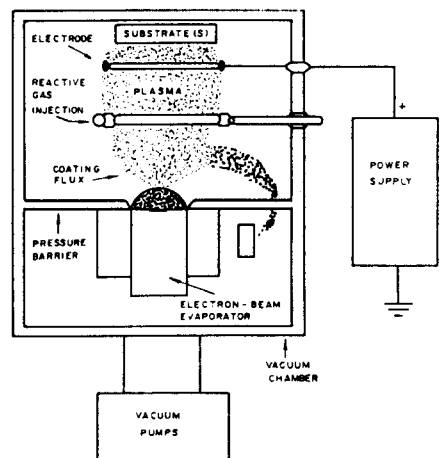


그림 1. 기본적인 ARE 장치 개략도  
Fig. 1. Schematic diagram of basic ARE

본 실험에서는 그림2와 같이 저항식 가스 원자들에 충돌시킴으로써 이온화 즉 플라즈마 상태로 활성화시켜 반응 물질의 반응 확율을 높이며 따라서 높은 성장율을 얻게 된다.

본 실험에서는 그림2와 같이 저항식으로 가열되는 증발원에 의해 인듐 금속체를 증발시키고 증착시 외부에서 반응가스를 주입시켜 화합물 반응을 일으키게 하며, 여기에 방출장치로서 열전자를 방출시켜 반응물질(In, O<sub>2</sub>)이 플라즈마 상태에서 반응 확율을 높힐 수 있도록 구성하여 박막을 생성하였다.

증착기는 대륙진공의 모델 DSVC-300M을 사용하였고, 열전자 방출극은 전자빔용 토륨 텅스텐선(Thoriated Tungsten Wire)를 사용하였으며, 증발원으로는 몰리브덴(Molybdenum) Boat와 탄탈(Tantalum) Boat, 인듐(In)은 선(Wire)형, 기판은 유리를 사용하였다.

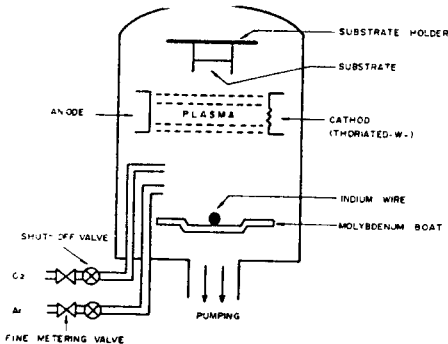


그림 2. ARE 장치 개략도  
Fig. 2. Schematic diagram of ARE

## 2.2 실험 요소

ARE방식에 따른 박막의 전기적, 광학적특성 및 결정성등의 생성특성에 직접적인 영향을 미칠 수 있는 요소로는 반응가스종류, 유량과 분압, 금속체 증발을, 기판온도, 글로우 방전전압과 플라즈마 전류, 이온충격에너지, 각 구성품의 장착 방식등을 고려할 수 있으며, 본 실험에서는 Ar과 O<sub>2</sub> 가스를 사용하여 유량조절에 따른 분압, 글로우 방전전압, 플라즈마 전류 및 증착시간 변화를 실험요소로 선택하였다. 즉 O<sub>2</sub> 및 Ar가스 주입량 변화에 따라 증착기 내의 분위기를 변화시켜 가며 플라즈마 전류 및 양극과 기판간의 전압을 측정하고 증착시간에 따른 각각의 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 생성하였다.

실험요소중의 하나인 가스의 주입량 조절에 있어, 실험장비의 Fine metering valve와 증착기의 pumping장치는 유입 가스의 정밀 자동조정이 불가능하기 때문에 유입가스의 변화율이 10%이내로 유지된 표본만을 선택하였다.

## 2.3 특성 측정

제작된 샘플에 대한 전기적 특성으로는 면저항, 캐리어 형 및 농도를 측정하고 광학적 특성으로서는 광투과율을 측정하였고, 박막두께를 측정하였으며, 결정성 판단을 위해 X-선 회절시험을 실시하였다. 저항측정은 4Point Probe 장치로 측정하였으며, 광투과율은 분광 광도계(Spectrophotometer, U·V/Visible Spectrophotometer DMS 200. Varian), 박막두께는 Alpha-Step

(Temcor Instrument 200), X-선은 Rigaku 2028을 사용하였으며, 호울 효과(Hall effect)는 직접 제작한 장치를 사용하여 조사되었다.

### 3. 실험결과 및 분석

#### 3.1 전반적인 결과

박막의 주요 전기적 특성중 하나인 면저항은 가장 낮은 것이  $244\Omega/\square$  정도로 1980년 P.Nath와 R.F.Bunshah의 실험결과( $80\Omega/\square$ )에 비해 상당히 높게 나타났다. 캐리어농도는  $10^{19} \sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$  정도로 나타났으며, 이동도는 시료에 따라  $5 \sim 4 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 까지 광범위하게 나타나고 있다. 광투과율은 최대 90%로 나타났다.

#### 3.2 실험 결과 고찰

각 시료의 전기적 특성과 광학적 특성간의 관계를 고찰해 보면,

##### 가. 주입가스비와 면저항

본 실험에서 사용한 Ar와  $O_2$ 가스의 공급비와 면저항( $R_s$ )의 관계로서는 그림 3에서와 같이 가스공급비( $Ar/O_2$ )가 작아질수록 면저항이 감소됨을 볼 수 있으며, 이는 일정분위기내에서 공급되는 산소양이 많아질수록 이온화된 In과의 반응성이 향상될 수 있음을 보여준다. 따라서 Ar과  $O_2$ 의 적절한 정밀조절로서 면저항이 양호한 박막을 생성해 낼 수 있을 것으로 판단된다.

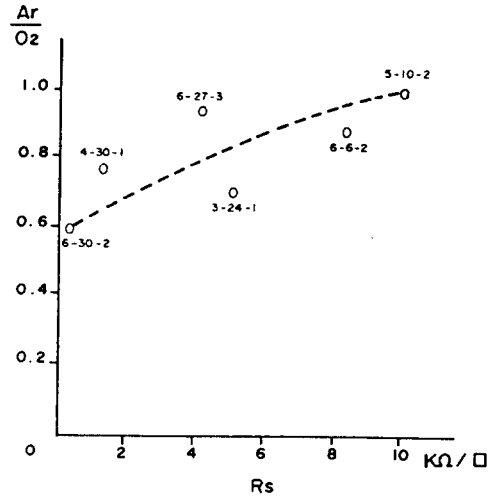


그림 3. 가스 주입비와 면저항과의 관계  
Fig. 3. Relation Between gas insertion rate and sheet resistance

##### 나. 광투과율

각 시료의 광투과율(Specular Transmittance)는 그림 4에서와 같이 파장 350~800nm 사이에서 최대 90% 정도를 나타내고 있으며, P.Nath/R.F. Bunshah의 연구결과보다는 약 5% 정도가 떨어지고 있다. 광투과율은 박막의 두께와 상관관계가 있으나 본 실험 장치로서는 박막의 두께 제어가 어렵기 때문에 인디움의 양과 Boat의 가열 조건 변화에 따라 증착율을 조절하여 어느 정도의 요구 두께를 제어할 수 밖에 없었다.

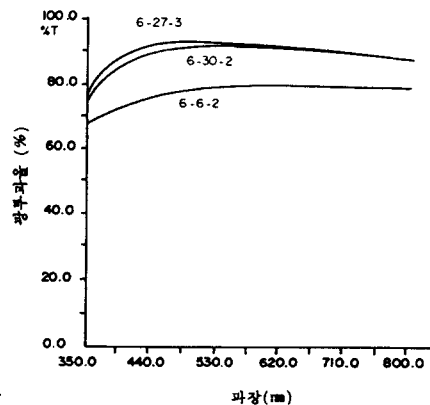


그림 4. 파장에 따른 광투과율  
Fig. 4. Specular transmittance vs wavelength

또한 그림 5에서와 같이 면저항이 클수록 광투과율이 다수 양호해짐을 볼 수 있으나 큰 변화는 나타나고 있지 않다.

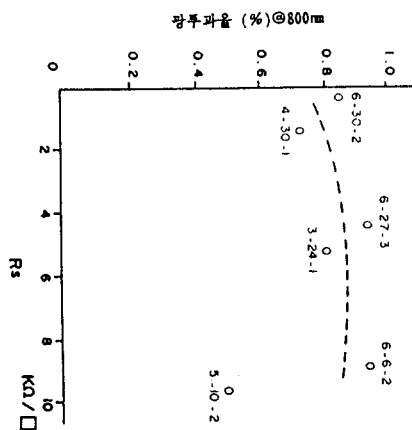


그림 5. 광투과율과 면저항  
Fig. 5. Specular transmittance vs sheet resistance

다. 이동도와 증착율 및 광투과율  
이동도와 증착율의 관계는 그림 6에서와 같이 증착율이 높을수록 이동도가 작아짐을 알 수 있다.

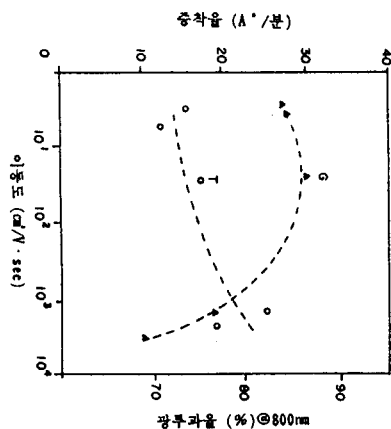


그림 6. 이동도와 증착율 및 광투과율  
Fig. 6. Growth rate and specular transmittance vs mobility

이는 증착율 증가에 따라 비정상적 반응의 기회가 많아져서 나타난 결과로 판단되며, 이동도가 커질수록 광투과율은 증가됨을 볼 수 있다.

또한 증착율에 따른 광투과율은 증착율이 높을수록 광투과율은 낮아지는 것으로 나타났다(증착율 16Å/분으로 낮을때 광투과율 86%로 최대).

라. 이동도와 비저항 및 캐리어 농도  
그림 7에서와 같이 이동도와 비저항의 관계는 이동도가 커짐에 따라 비저항은 증가되는 경향을 나타내고 있으며, 캐리어의 농도는 감소되는 것으로 나타나 있다. 이동도는 비저항과 캐리어 농도의 곱에 반비례하기 때문에 대칭적으로 나타나고 있다.

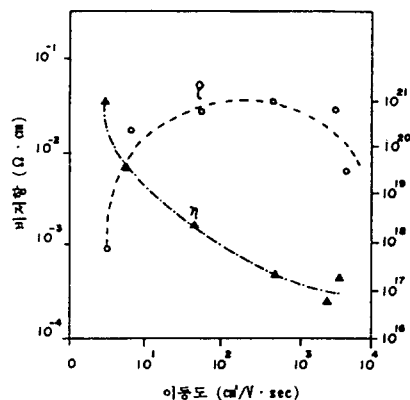


그림 7. 이동도와 비저항 및 Carrier 농도  
Fig. 7. Resistivity and carrier concentration vs mobility

마. 결정성

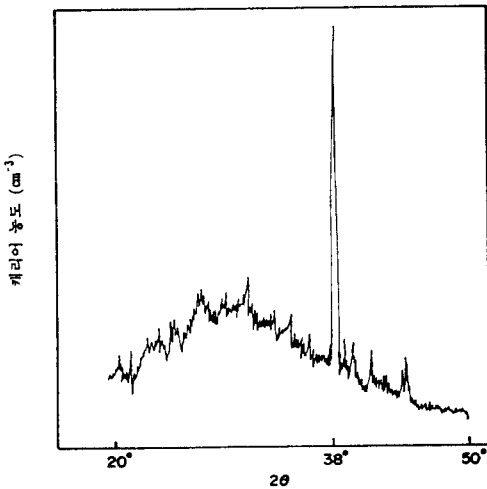
X선 회절 시험결과 그림 8(a)에서와 같이 피크점이 나타나 있지 않다. 이는 생성된 결정 구조가 무정형임을 알 수 있다. 이 표본을 N<sub>2</sub> 분위기속에서 350°C의 온도로 30분간 열처리한

후 X-선 회절 시험결과 그림 8-(b)와 같이  $2\theta=38^\circ$  에서 피크치를 나타내고 있어 결정화되었음을 보여주고 있고 면저항도 크게 감소한 결과로 나타났다. 따라서 실온에서  $In_2O_3$ 를 증착한 후 열처리로서 전기적 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.



a. 열처리전

그림 8. X-Ray 회절 시험 결과  
Fig. 8. Result of X-ray diffraction



b. 열처리후

#### 4. 결 론

활성화된 반응성 증발법으로 기판을 가열하지 않은 상태에서 비저항이  $1.5 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , n형 캐리어 농도가  $7.2 \times 10^{16} \sim 1.2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ , 이동도가  $5.1 \sim 4.0 \times 10^3 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 인 두께 약  $320 \sim 420 \text{\AA}$ 의 투명한 산화인듐 ( $In_2O_3$ ) 박막을 생성하였다.

실험치를 분석한 결과

1.  $O_2$ 와 Ar의 적절한 분압조절로서

도 면저항이 작은 투명 박막을 생성해 낼 수 있으며,

2. 광투과율은 파장이  $400 \sim 800 \text{nm}$  사이에서 80% 이상을 보였다.

3. 증착율이 낮을수록 이동도가 커지게 나타나고 있으며, 이동도가 커짐에 따라 비저항은 증가되고, 캐리어의 농도는 감소된다.

4. X-선 회절실험결과에서 생성된  $In_2O_3$  박막은 무정형임이 판명되었으나, 후열처리로서 정형화될 수 있음을 알 수 있었다.

본 실험을 수행하면서 주입가스(Ar 및  $O_2$ )의 분압조절이 매우 어려웠으며 앞으로 MFC(Mass Flow controller)를 장착하여 적절한 분압의 용이한 조절이 가능해지면 보다 정확하고 많은 실험자료로서  $In_2O_3$ 의 물성연구 및 최적생성에 대한 효과적인 연구를 수행할 수 있을 것으로 판단된다. 차후로 본 실험에 연계하여 다양한 일정비율로 혼합된 주입가스를 사용하여 박막을 생성하고 후열처리 결과에 따른 박막 특성 변화에 대한 연구가 기대된다.

#### 참 고 문 헌

- 1) P. Nath, R.F. Bunshah, B.M. Basol and O.M. Staffsud : Thin Solid Films 72, 463 (1980).
- 2) R.F. Bunshah : Thin Solid Films 80, 255(1981)
- 3) R.F. Bunshah : Physics of Thin Films 13 (1983)
- 4) K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pendya : Thin Solid Films 102, 1 (1983)
- 5) P.Nath and R.F. Bunshah : Thin Solid Films 69, 63 (1980)

(1991년 8월 21일 접수)