

논문 95-4-2-08

## R.F. magnetron sputtering 법으로 제작한 ITO 박막의 특성

鄭雲朝\*, 朴桂春\*\*, 柳龍澤\*\*\*

## Properties of ITO thin films fabricated by R.F. magnetron sputtering

W.J. Jeong, G.C. Park and Y.T. Yoo

## 요 약

Indium Tin Oxide (ITO) 박막을  $\text{In}_2\text{O}_3(90\text{mol}\%) : \text{SnO}_2(10\text{mol}\%)$ 의 조성비를 가지는 타겟을 사용하여 rf 마그네트론 스퍼터링 법으로 제작하였다. 기판온도 100, 200, 300, 400, 500 °C 와 열처리 온도 300, 400, 500 °C로 변화시켜 주면서 제작하였으며 X-ray 회절 패턴, 전기적 특성, 투과도, SEM 사진 등으로 분석하였다. 그 결과 기판온도를 증가시킬수록 결정성, 전기 전도도와 투과도가 향상되었다. 그러나 공기 중에서 열처리 온도를 증가함에 따라 도리어 전도도는 감소하였다. 기판온도 300°C 이상에서 3000 Å 두께를 가지고 성장된 ITO 박막은 약  $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 저항률과 85% 이상의 가시광 투과율을 가졌다.

## Abstract

Indium Tin Oxide (ITO) thin films have been fabricated by the rf magnetron sputtering technique with a target of a mixture  $\text{In}_2\text{O}_3$  (90mol%) and  $\text{SnO}_2$  (10mol%). We prepared ITO thin films with substrate temperature 100, 200, 300, 400, 500°C and post-annealing temperature 300, 400, 500°C. And we analyzed X-ray diffraction patterns, electrical properties, transmission spectra and SEM photographs.

As a result, the crystallinity, electrical conductivity and transmittance of ITO thin films were improved with increasing substrate temperature. But, as increasing post-annealing temperature in air, conductivity of the film was decreased.

When the ITO thin film was fabricated with substrate temperature of 500°C and thickness of 3,000 Å, its resistivity and transmittance were about  $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  and 85% or more, respectively.

## 1. 서 론

ITO 박막은  $\text{In}_2\text{O}_3$ 에  $\text{SnO}_2$ 를 첨가한 반도체로 투명 전도막에 적당한 넓은 band gap을 가지며, 낮은 저항

율과 가시광 영역에서 높은 투과율을 가진다. 이러한 특성 때문에 여러 가지 문자 표시소자의 투명전도층, 태양전지의 창재료, 정전차폐를 위한 반도체 포장재료, 에너지 절약형 창유리등 많은 광전자 소자에 응용되고 있다.<sup>[1]</sup> 이 ITO박막을 제작하는 방법으로는 스프레이법<sup>[2]</sup>, 진공증착법<sup>[3]</sup>, CVD법<sup>[4]</sup>, 스퍼터링법<sup>[5-7]</sup>등이 있는데, 스퍼터링법은 균일한 입자로 균질의 박막을 입힐 수 있어서 초박막(대략 50Å)을 만들 수 있을 뿐만 아니라 재현성이 좋고 낮은 온도에서도 증착시킬 수 있으므로 거의 모든 물질의 박막을 입힐 수 있다는 장점으로 두각을 나타내고 있다.

\* 전남대학교 공과대학 전기공학과  
(Dept. of Elec. Eng. Chonnam Nat'l Univ.)

\*\* 목포대학교 공과대학 전기공학과  
(Dept. of Elec. Eng. Mokpo Nat'l Univ.)

\*\*\* 전남대학교 공과대학 전자공학과  
(Dept. of Electronics Chonnam Nat'l Univ.)  
<접수일자 : 1995년 1월 26일>

본 논문에서는  $\text{In}_2\text{O}_3(90\text{mol}\%): \text{SnO}_2(10 \text{ mol}\%)$ 의 물비를 가지는 타겟을 자체 제작하여 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 증착하였다. 증착시 기판온도를  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ 로 변화시켜 주었고, 또한 증착된 ITO박막을 열처리온도  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ 로 공기 중에서 60분간 가열하여 기판온도와 열처리온도에 따른 구조적, 전기적, 광학적 특성을 연구하여 투명 전도막으로서 최적의 특성을 갖는 증착조건을 알아보았다.

## 2. 실험

### 2-1 시편 제작

본 실험에서 사용한 ITO타겟은 CERAC사에서 구입한 순도 99.99%  $\text{In}_2\text{O}_3(90\text{mol}\%)$  powder와 순도 99.9%  $\text{SnO}_2(10\text{mol}\%)$  powder를 혼합하여 제작하였다. 기판으로는 micro slide(독일, Superior사)를 사용하였으며 증류수 세척→아세톤 세척→초음파 세척→증류수 세척→oven 건조의 과정을 거쳐 기판 세척을 한 후 현미경으로 미세 관찰하여 깨끗한 기판만을 사용하였다.

실험에서 사용된 rf 마그네트론 스퍼터링장치에서 타겟과 기판사이의 거리는 5cm이며 원하는 조건에 도달하기 이전에 스퍼터되는 것을 방지하기 위하여 셔터를 설치하였다. 로터리펌프와 유확산펌프에 의해 초기 진공도인  $6 \times 10^{-6}$ Torr까지 도달된 후 순도 99.999%의 아르곤 가스(working gas)를 주입하였다. 증착 중 진공도는  $5.1 \sim 5.4 \times 10^{-3}$ Torr, rf power는 100W, 증착율은  $8 \text{ \AA}/\text{sec}$ 로 일정하게 유지시켰다.

### 2-2 측정

기판온도에 따른 결정성을 조사하기 위하여 기판을 할로젠 램프를 사용하여 가열하였으며 PID (Proportional Integral Derivative) control에 의해  $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 편차범위 내에서 기판온도를  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ 로 하여 실험하였다. 증착된 박막 결정성의 열처리 온도 의존성을 조사하기 위하여 공기 중에서  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ 의 온도로 각각 60분 동안 열처리하였다. 시편의 기판온도와 열처리온도에 따른 결정성은 X-ray diffractometer(일본, D/MAX-1200, Rigaku사)로 분석하였다. 측정시 사용한 방사선원은 Cu-K $\alpha$  (파장 1.5405Å)였고 회절각( $2\theta$ )은  $20 \sim 80^\circ$ 의

범위에서 조사하였다. ITO박막의 전기적 특성은 4탐침 장치와 Hall effect장치로 측정하였다. Hall 측정용 시편은 박막을  $5\text{mm} \times 5\text{mm}$  크기의 정사각형으로 자르고 네귀퉁이에 Indium을 부착하여 ohmic contact한 후 텅스텐 와이어에 연결하여 측정하였다. 본 연구에서 사용한 Hall 측정장치는 5KG의 자기장을 걸어서 Keithly system 300으로 측정하였다. 광투과도는 UV-visible spectrophotometer(일본, UV 3501, Hitachi사)를 사용하여 측정하였으며 측정범위는  $200 \sim 800\text{nm}$ 로 하였다. ITO박막의 표면사진은 SEM(일본, JSM 5400, Jeol사)으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1 ITO박막의 구조적 특성

rf 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 기판온도와 열처리온도를 변화시키면서 유리기판위에 형성된 ITO 박막의 X선 회절분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig.1 (a)는 기판온도를  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ 로 변화시켜준 ITO 박막의 X선 회절패턴을 나타낸 것이며 Fig.1 (b)는 각각의 기판온도에서 증착된 박막을 공기 중에서 열처리하였을 때 가장 좋게 결정 성장된 열처리온도  $400^\circ\text{C}$ 로 공기 중에서 60분간 가열했을 때의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. Fig.1 (a)를 보면 제작된 ITO 박막의 X선 회절패턴은 기판온도와 열처리온도에 관계없이 모든 시편에서  $\text{In}_2\text{O}_3$ 에 해당하는 입자가 ITO 박막 내에 존재하고 있음을 알 수 있는 회절 피크 (211), (222), (400), (440), (622)면이 나타남을 볼 수 있는데, 이는 조영래 등의 결과와 일치하고 있다.<sup>[8]</sup> 이 회절 피크 중에서 최대강도를 나타내는 (222)면은 기판온도가 높아짐에 따라 계속해서 성장하다가 기판온도  $500^\circ\text{C}$ 에서 가장 크게 성장하였다.  $600^\circ\text{C}$  이상의 기판온도에서는 유리 기판의 변형 및 양질의 ITO 박막 형성의 어려움 때문에 정확한 XRD 결과를 얻을 수 없었다. 기판의 온도를 낮게 하여 제조한 박막에서는 작은 결정질의 입자가 존재한다고 생각되며 기판의 온도를 높게 하여 감에 따라 확산이 용이해져 ITO 박막의 결정화가 진전되고 결정입자가 성장되는 것으로 생각되는데, 이는 W.K.Lee 등의 보고에서도 알 수 있었다.<sup>[10]</sup> Fig. 1 (b)에서는 기판온도  $300^\circ\text{C}$ 의 박막을 열처리하였을 때 가장 좋은 피크가 나타났으며,  $400^\circ\text{C}$

℃, 500℃ 기판온도의 것은 도리어 열처리함에 따라 결정 성장이 방해되어 피크가 감소됨을 보였다.

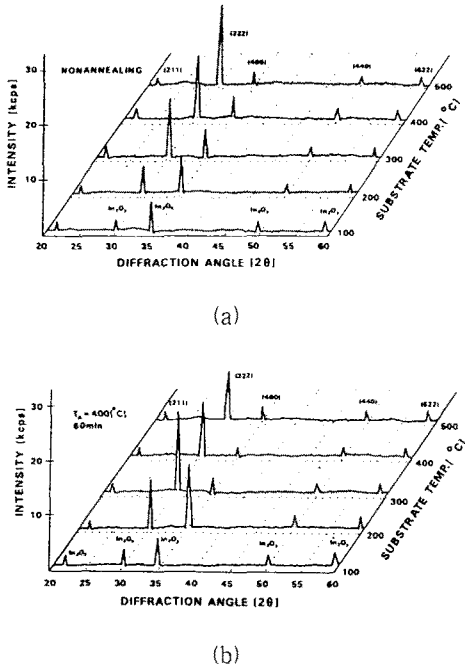


그림 1. X-ray 회절 패턴

- (a) 열처리 하지 않았을 때
- (b) 400℃에서 열처리 했을 때

Fig. 1. Patterns of X-ray diffraction.

- (a) nonannealing
- (b) annealing at 400℃.

### 3-2 ITO 박막의 전기적 특성

ITO 박막은 제조시  $In_2O_3$ 의 산소가 분리되어 산소 결핍된 막을 형성하여 이루어지며, 여기에 Sn이 첨가되어 그 전도특성을 한층 더 개선시키는 것으로 알려져 있다.<sup>[9]</sup> 본 실험에서는 8Å/sec의 증착율로 두께 3000~4000Å 정도의 ITO박막을 형성하였다.

기판온도와 열처리온도에 따른 전도도를 알아보기 위하여 4탐침장치로 표면저항율을 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 일부조건을 제외하고는 전부 열처리하기 전보다 표면저항률이 증가하였다. 이는 열처리하면서 공기중의 산소가 ITO 박막 속으로 확산되어 들어가 화학양론적인  $In_2O_3$  산화막 구조에 가까워지게 되므로 저항률이 증가하는 것으로 생각된다.<sup>[11]</sup>

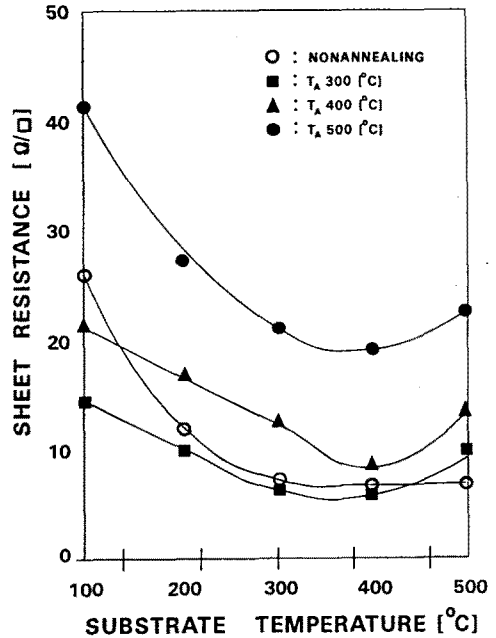


그림 2. 기판온도와 열처리 온도에 대한 면저항

Fig. 2. Sheet resistance vs. substrate and annealing temperature.

Fig. 3은 Hall 측정방법으로 구한 기판의 온도변화에 따른 박막의 전기적 특성의 변화를 나타내었다. 기판의 온도가 높아짐에 따라 캐리어농도가 증가하여 전기저항율이 상당히 감소하고 있음을 볼 수 있다. 기판온도를 높게 하여 제조한 ITO 박막에서는 원자의 확산속도가 빨라져 결정입자의 성장과 결정화의 진행에 따라 이동도와 캐리어 농도가 증가하기 때문이다.<sup>[9]</sup>

Fig. 4는 Fig. 3에서의 ITO 박막을 공기중에서 300℃로 열처리 하였을 경우의 저항률, 캐리어농도, Hall 이동도의 관계를 나타내었다. 기판온도 400℃까지는 열처리함에 따라 XRD 결과에서도 알 수 있듯이 결정성이 성장되면서 이동도가 증가하여 저항률이 낮아짐을 볼 수 있다. 기판온도 500℃에서는 도리어 저항률이 증가하였다. 이때 저항률의 증가는 막 표면에서 산소의 화학적 흡수에 따른 캐리어 농도 감소와, 열처리에 따라 도리어 결정성이 나빠짐으로 인해 이동도의 감소가 크기 때문이라 생각된다. 이는 Fig. 2의 결과와도 일치하고 있다. 그 밖의 열처리 온도(400℃, 500℃)에서는 산소 흡착에 기인해서 대체적으로 ITO 박막의 저항률은 상승함을 알 수 있었으며, 차후의 연구에서는

다른 열처리 분위기 즉, 질소나 수소 분위기 중에서의 열처리가 수행되어야 할것으로 생각된다.

Fig. 5는 제작된 ITO 박막의 Hall 이동도와 캐리어 농도를 측정하여 서로의 관계를 나타내었다. 전반적

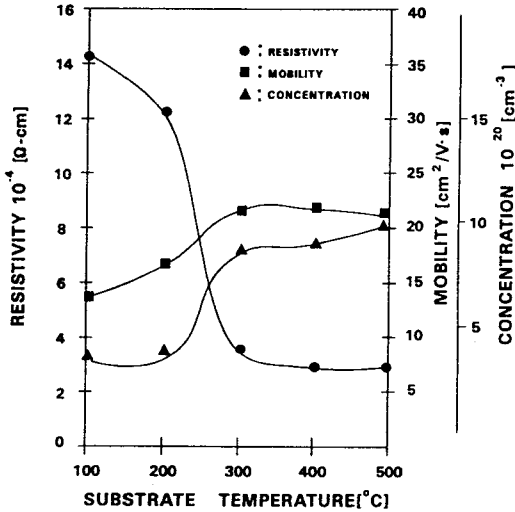


그림 3. 저항률, 캐리어 농도, 이동도의 기판온도에 대한 의존도

Fig. 3. Dependence of resistivity, carrier concentration, and mobility on substrate temperature.

으로 캐리어농도가 증가할수록 Hall 이동도는 증가하였다. 10<sup>20</sup>~10<sup>21</sup>cm<sup>-3</sup>의 높은 캐리어농도를 가지는 다결정 진도막에서 Hall 이동도는 입자 경계면 산란과 이온화된 불순물산란에 의해서 제한을 받게 된다.<sup>[11]</sup> 본 연구에서도 캐리어농도가 8×10<sup>20</sup>이상이면 불순물산란에 의해서 제한을 받아 이동도가 감소함을 볼 수 있었다.

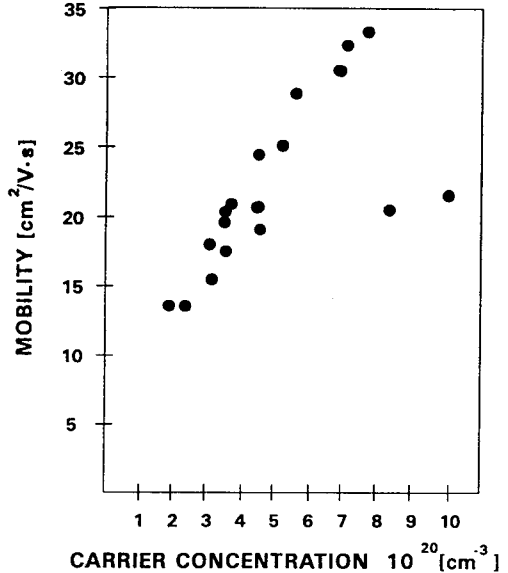


그림 5. 이동도와 캐리어 농도와의 관계

Fig. 5. Mobility vs. carrier concentration.

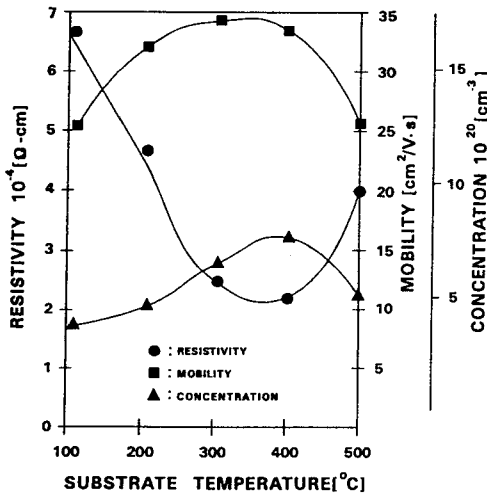


그림 4. 저항률, 캐리어 농도, 이동도의 열처리 온도 300°C에 대한 의존도

Fig. 4. Dependence of resistivity, carrier concentration and mobility on annealing temperature of 300 °C

### 3-3 ITO 박막의 광학적 특성

Fig. 6은 rf power 100W, 두께를 3000Å으로 일정하게 하고 기판온도를 100°C, 300°C, 500°C로 변화시켜 준 ITO 박막을 UV-visible spectrophotometer로 200nm~800nm의 파장범위에서 광투과율을 측정하였다. 기판온도가 높아질수록 가시광영역에서 광투과도가 높아지고 자외선영역에서 absorption edge가 짧은 파장 쪽으로 이동하고 있음을 볼 수 있다. 기판온도가 높아질수록 가시광영역에서 광투과도가 향상되는 이유는 박막의 결정화와 입자의 성장에 기인한 것으로 생각되며, absorption edge가 짧은 파장 쪽으로 이동하는 이유는 기판의 온도가 높아질수록 전자의 농도가 높아져서 일어난 현상으로 생각된다.

불순물 도핑농도가 높은 반도체에서 광학적 밴드 갭은 Burstein-Moss(BM) 효과에 의한 band gap widening 과 many-body 효과등에 의한 band gap narrowing에 의해 설명되어진다.<sup>[12~15]</sup> BM shift는 식

(1)에 나타난 바와 같이 캐리어 농도  $N^{2/3}$  에 비례해서 커지게 되는데, 실제의 측정된 값은 계산된  $\Delta E^{BM}$ 에 비해 작게 되어 BM 효과만으로는 밴드갭의 이동을 완전히 설명할수 없게 된다. 이러한 밴드갭의 감소에 대해 K.F. Berggren<sup>[15]</sup>등은 식(2)와 같이 캐리어 농도  $N^{1/3}$ 에 비례해서 밴드갭이 감소한다고 설명하고 있다. 결국, 밴드갭 이동의 캐리어 농도에 대한 의존도는 many-body 효과와 BM 효과의 결과로서 나타나게 되는데, 본 연구에서 제작된 ITO 에서는 BM 효과의 우위로 인해 밴드갭이 증가하였다고 생각된다.

$$\Delta E^{BM} = \frac{\hbar^2}{8m_{vc}^*} (3\pi^2 N)^{2/3} \quad (1)$$

$N$  = 캐리어 농도

$$m_{vc}^* = \frac{1}{m_v^*} + \frac{1}{m_c^*}$$

$$\Delta E^{EX} = - \left( \frac{e}{2\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right) \left( \frac{3N}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Fig. 7은 rf power 100W, 두께를 3000Å으로 일정하게 하고 기판온도를 100°C, 200°C, 300°C로 변화시켜 준 ITO 박막의 광 흡수계수를 측정하였다. 이때의 근사적인 광학적 에너지 밴드갭은 (3)식으로부터 외삽법(extrapolation)으로 산출되는데<sup>[16]</sup> 그 크기는 3.3eV ~ 3.7eV이며, 기판온도가 높을수록 광학적 에너지 갭이

증가함을 알 수 있었는데, 이는 높은 기판온도에서 증착된 막일수록 전기전도에 기여하는 캐리어의 수가 증가하기 때문으로 생각된다.

$$(ah\nu)^{1/2} = c(h\nu - E_g) \quad (3)$$

$\alpha$  = 흡수계수  
 $c$  = 비례상수

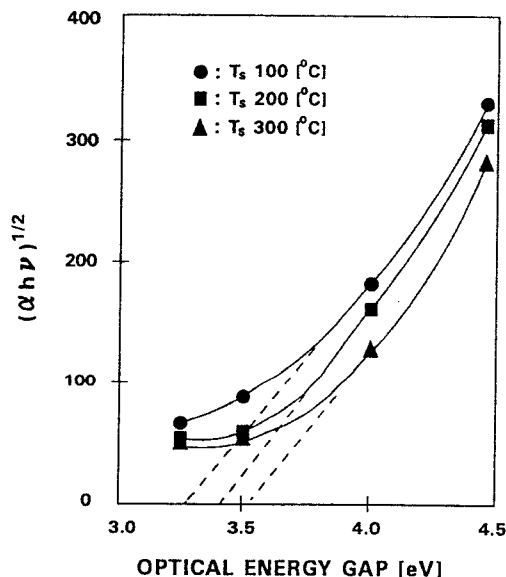


그림 7. 광 흡수와 기판 온도와의 관계

Fig. 7. Optical absorption vs. substrate temperature.

### 3-4 ITO 박막의 SEM 사진

Photo. 1은 rf power 100W, 두께는 3000Å으로 일정하게 하고 기판온도를 100°C, 200°C로 변화시켜줄때 ITO박막의 SEM의 표면사진이다. 기판온도 100°C에서는 미세한 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자를 관찰할 수 있었는데 이때의 grain size의 크기는 거의 300Å ~ 400Å이었다. 200°C에서는 이 미세한 입자가 조금 더 성장함을 알 수 있었다. 그 이상의 온도에서는 입자의 형태를 구분할 수 없을 정도로 표면이 매끄러웠다. 기판온도가 낮을 때에는 확산속도가 늦어 상당히 미세한 결정 입자로 존재하던 부분이 기판온도를 높게 하면 원자들의 확산이 용이해져 결정입자의 성장이 이루어졌다고 본다.

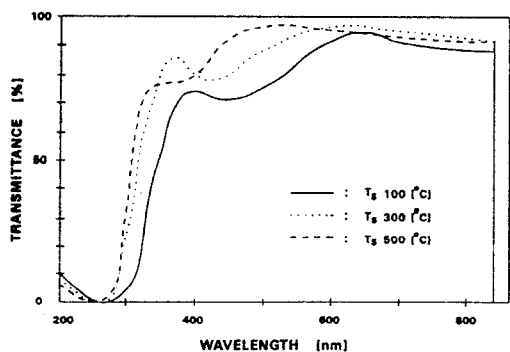
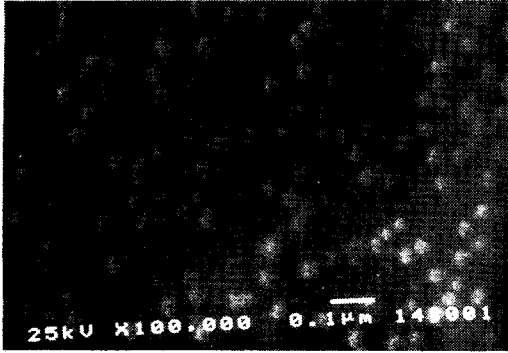


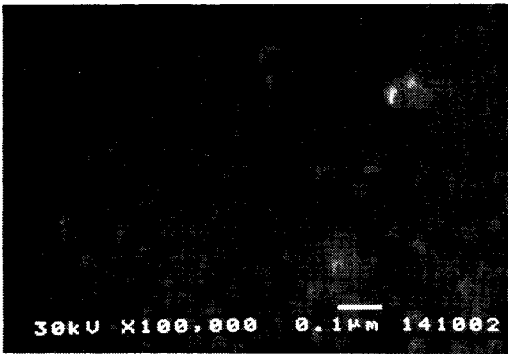
그림 6. ITO 박막의 투과도

Fig. 6. Transmittance spectra of ITO thin film :

$T_s$  : 100°C,  $T_s$  : 300°C,  $T_s$  : 500°C.



(a)



사 진 1. ITO 박막의 SEM 사진.

Photo. 1. SEM photograph of ITO thin film.

(a) 100°C (b) 200°C

#### 4. 결 론

기판온도 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C로 변화시키면서 증착하고, 또한 열처리온도 300°C, 400°C, 500°C로 공기 중에서 가열하여 ITO 박막을 제작하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기판온도가 높아질수록 결정화가 촉진되며, 이동도와 캐리어 농도의 증가를 가져와 ITO 박막의 저항률을 감소시키는 경향을 보이는데, 300°C 이상의 기판온도에서는 거의 일정하였으며, 이때의 저항률은 약  $2.4246 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  이었다.

2. 이 박막을 공기중에서 열처리하게 되면 공기중의 산소가 표면에 흡착되어 비화학양론적 조성을 이루고 있던 ITO 박막이 화학양론적 조성에 가까워지게 됨에 따라 저항률은 높아졌으며, 가장 낮은 저항률은 기판온도 400°C, 열처리 온도 300°C에서 생성된 박

으로서  $2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$  이었다.

3. Hall 이동도와 캐리어농도의 관계에서  $8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 까지는 캐리어농도가 증가할수록 Hall 이동도도 증가하나 그 이상의 캐리어 밀도에서는 불순물산란이 일어나서 이동도가 저하되었다.

4. 기판온도가 증가할수록 결정 입자가 성장하여 가시광영역에서 광투과도는 거의 85%이상이며, optical edge가 단파장 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 제작된 박막의 에너지 밴드갭은 투명전도막으로 양호한 3.3 eV~3.7 eV의 값을 가졌다.

#### 참고 문헌

- [1] K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, Thin Solid Films, Vol.102, pp.1~46, 1983.
- [2] V. Vasu and A. Subrahmanyam, Thin Solid Films, Vol.193/194, pp.696~703, 1990.
- [3] Takao Nagatomo, Yukihiro Maruta and Osamu Omoto, Thin Solid Films, Vol.192, pp.17~25, 1990.
- [4] Toshiro Maruyama and Kenji Tabata, Jap. J. Appl. Phys, Vol.29, No.2, pp.L355~L357, 1990.
- [5] M. Fujinaka and A. A. Bserezin, Thin Solid Films, Vol.101, pp.7~10, 1983.
- [6] C. V. R. Vasant Kumar and Abhai Mansingh, J. Appl. Phys. Vol.65, No.3, pp.1270~1280, 1989.
- [7] H. Nanto, T. Minami, S. Orito, and S. Takata, J. Appl. Phys. Vol.63, No.8, pp.2711~2716, 1988.
- [8] 조영래, 나중잡, 장평우, 이택동, Korean Physical Society, Vol. 27, pp.632~637, 1987.
- [9] M. Mizuhashi, Thin Solid Films, Vol.70, pp.91~100, 1980.
- [10] W. K. Lee, T. Machino and T. Sugihara, Thin Solid Films, Vol.224, pp.105~111, 1993.
- [11] Mali Venkatesan, Susan Mcgee and Uday Mitra, Thin Solid Films, Vol.170, pp.151~162, 1989.
- [12] A. J. Steckl and G. Mohammed, J. Appl. Phys. Vol.51, No.7, pp.3890~3895, 1980.
- [13] I. Hamberg and C. G. Granqvist, Physical

Review B, Vol.30, No.6, pp.3240~3249, 1984.

[14] Alain P. Roth, James B. Webb, and Digby F. Williams, Physical review B, Vol.25, NO.12, pp.7836~7839, 1982.

[15] K. F. Berggren and B. E. Sernelius, Physical review B, Vol.24, NO.4, pp.1971~1986, 1981.

[16] Jacques I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Dover Publications, New York, pp.34~86, 1971.

---

著 者 紹 介

---



**정 윤 조**  
 1964년 3월 25일생. 1987년 전남대학교 전기공학과 졸업(공학사), 1989년 전남대학교 대학원 전기공학과 졸업 (공학석사). 현재 전남대학교 대학원 전기공학과 박사과정 재학중. 주관심 분야 : 압전소

자, 화합물 반도체.

**박 계 춘**  
 『센서 학회지 제2권 제1호』 논문 93-12, p.94 참조.  
 현재 목포대학교 전기공학과 전임강사.

**유 용 택**  
 『센서 학회지 제2권 제1호』 논문 93-12, p.94 참조.  
 현재 전남대학교 전자공학과 교수.