한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 31, No. 3, Jun. 1998
<연구논문>

반응성 dc 마그네트론 스퍼터링법으로 제조된 ITO박막에 미치는 산소분압의 영향

신성호, 신재혁, 박광자, 김현후*
무기화학과, 국립기술품질원, 경기도 과천시 427-010
*전자과, 두원공과대학, 경기도 안성시 456-890

Effects of Oxygen Partial Pressure on ITO Thin Films Prepared by Reactive dc Magnetron Sputtering

S. H. Shin, J. H. Shin, K. J. Park and H. H. Kim*

Inorganic Chemistry Department, National Institute of Technology and Quality,
Kwachun-city, Kyeonggi-do, Korea 427-010
*Electronic Department, Doowon Institute of Technology
Ansung-city, Kyeonggi-do, Korea 456-890

Abstract

Transparent conducting ITO (Indium Tin Oxide) thin films were prepared on soda lime glass by reactive dc magnetron sputtering method. The material properties were measured by the X-ray diffraction meter (XRD) and atomic force microscopy (AFM) scanning. As a results, the (400) peak for O_2 gas rate of 2% grows uniquely as the preferred orientation. However, the (400) peak exists at O_2 gas rate of 5% as well as the (222) peak appears abruptly as the main orientation. Both <100> and <111> grain alignments are consisted simultaneously in the XRE pattern of ITO thin films. The electrical characteristics were estimated by the electrical resistivity, optical transmission, and Hall mobility, etc. The resistivity of ITO thin film deposited at 4cm from the substrate center is increased from 2×10^{-4} to $8\times10^{-4}\Omega$ cm as a function of O_2 gas pressure (0~5%). The optical transmission curves with a rising of O_2 gas rate become shifted into longer wavelength range.

1. 서 론

축퇴 산화물 반도체라고 불리는 ZnO, SnO_2, ITO, 및 In_2O_3 등의 투명전도막은 우수한 전기적 혹은 광학적인 특성 때문에 태양전지, 광학소자, 액정표시소자 (LCD), 전열거울(heat mirror)과 전자루미네선트소자 (ELD) 등의 디스플레이용 전극으로 널리 응용되고 있고, 또한 반도체 장비와 고가의 전자장비 등의 정전기 방지용 코팅 막으로서 많은 관심을 끌고 있다[1, 2]. 투명전도막으로 요구되는 필수조건으로는 가시광선영역에서 높은 투명성과 투과율뿐만 아니라 매우 낮은 전기전도도

를 가져야 하며, 이러한 특성을 개선하거나 다양한 소자의 전극으로서 가져야 할 신뢰도 및 내구성 등에 관한 평가가 주로 많이 이루어지고 있다. 박막제조 방식으로는 스프레이(spray)방식, CVD, evaporation, rf 스퍼터링, 및 rf/dc 마그네트론 스퍼터링 등이 주로 이용되고 있으나[3,4]dc 마그네트론 스퍼터링 방식은 박막의 두께나 물성에서 우수한 균일성을 가지며 산업용으로 대용량의 증착이 용이하기 때문에 가장 널리 적용되고 있다. 그러나, 스퍼터링 방식에 있어서 O^- 이온 혹은 O 원자가 타겟에 인가되는 높은 음의 전압(보통 350~400V)에 상당하는 에너지를 가지고 기판에 충돌하기 때문에 박막제조시 국부적인 막손상이 발생한다는 보고가 있었다[5]. 이는 박막 제조공정에서 마그네트론에 의한 국부적인 자장의 분포에 기인하는 것으로 확인되었다. 또한, 반응성 dc 마그네트론 스퍼터 방식에서 스퍼터 타겟으로서 In와 Sn 금속을 사용하고, 고품질의 ITO박막을 제조하기 위해 O_2 가스의 비율에 관한 효과를 관측한 보고도 있었다[6]. 본 연구에서는 낮은 전기저항률과 가시광선 영역에서의 높은 투과도를 갖는 우수한 특성의 ITO박막을 제조하고자 ITO 산화물 타겟에 O_2 가스 주입량의 조절에 의한 반응성 dc 마그네트론 스퍼터링 방식을 이용하였다. 그리고, O_2 가스의 주입으로 인하여 발생할 수도 있는 국부적인 막손상을 해결하기 위해 자장의 분포를 변화시키도록 타겟의 하부에 위치하는 마그네트론의 설치를 용이하게 하였다.

2. 실험방법

2.1 ITO 박막제조

ITO 투명전도막은 sputter-up방식의 구조를 가진 dc 마그네트론 스퍼터링으로 제조하였으며, 기판 바로 위에는 박막제조시에 기판의 온도를 300 ℃까지 조절하기 위해 할로겐 램프를 설치하였다. 타겟의 Ar 스퍼터에 의한 지협적인 erosion은 마그네트론의 자계와 밀접한 관련이 있기 때문에 이를 방지하기 위하여 자석의 설치와 분리를 용이하도록 설계되었다. 내부자석은 지름이 15㎜, 높이가 20㎜인 두 개의 cobalt자석이고, 24개의 외부자석은 지름이 10㎜이며 높이가 20㎜인 cobalt를 사용하였다. 타겟의 순도는 99.99%의 Huruwuchi 화학사 제품이고, 크기는 지름이 100㎜이며 높이가 5㎜인 disk형으로 만들었으며, 타겟의 조성비는 10 wt.% SnO_2와 90 wt.% In_2O_3로 구성되었다. Ar과 O_2 가스는 99.999 %의 순도를 사용하였고, 특히 O_2 가스는 mass flow controller에 의하여 조절하며 0~5 %를 진공로에 주입하였다. 기판인 soda lime 유리는 깨끗이 세척한 직후에 진공조 내에 설치하였고, 박막 증착을 시작하기 전에 플라즈마의 안정화, 타겟표면에 흡착수나 오염층을 제거하기 위해 기판의 shutter를 닫고 10분간의 pre-sputtering을 시행한 후, ITO박막을 제조하였다. 타겟과 기판사이의 거리는 70㎜로 하고 스퍼터의 증착시간은 20min으로 고정하였으며, 증착된 ITO박막의 두께는 α-step를 이용하여 측정하였다. 또한 박막제조 중에 잔류 가스성분(H_2O, N_2, O_2, 및 CO)을 항상 일정치 미만으로 유지하기 위하여 Quadropole gas analyzer (NAG-531)를 진공조에 부착하였다. 표 1은 ITO박막의 스퍼터 동작조건을 자세히 나열하고 있다.

Table 1. Sputtering operation conditions of ITO thin film.

Target	Indium tin oxide (In_2O_3:SnO_2=90:10)
Substrate	Soda lime glass
T/S distance	70 ㎜
Subst. temp.	100~400 ℃
Base pressure	2×10^{-6} Torr
Deposition time	20 min.
dc power	80 W
Pre-sputter time	10 min.

2.2 박막의 특성분석

투명전도막 ITO의 O_2 가스 주입량의 조절에 따른 제조조건과 결정구조와의 상관관계를 조사하기 위해 X선 회절장치 (Rotaflex, Cu-Kα)를 이용하여 측정하였고, 미세표면상태는 원자간력 현미경 (AFM, DAFM 6300)으로 박막표면의 거칠기와 3차원 형상을 관찰하였다. 전기전도도는 직류전원 공급기 (PAB18-3A, Kikusui Co.)를 사용하여 4-point probe 방식으로 측정하였고, Hall이동도와 캐리어 농도는 Van der Pauw법을 이용한 Hall 상수 측정장비 (Lake-shore EMA-CS electromagnet system과 Keithley 7065)로 평가하였다. 또한, 광투과도는 UV visible spectrophotometer (UV-1600PC, Shimadzu Co.)로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 1은 기판온도 300℃, 가스압력 5mTorr, power 80 W의 조건하에서 산소분압을 0~5 %로 조절하였을 때 ITO박막의 X선 회절 패턴을 나타내고 있다. 산소분압이 0%인 경우에는 (211), (222), (400), (411), (440), (622)면의 회절피크가 미약하게 관측되었지만, 특정면에 대한 배향성은 보이지 않고 있다. 산소분압이 2%로 되면 (400)배향이 주피크로 강하게 성장하는 반면에 (411)과 (622)피크만이 미약하게 나마 관측될 뿐 나머지 피크들은 매우 약화되었으며, 특히 (222)는 감지되지도 않았다. 이상의 결과는 비교적 낮은 산소분압에서 <100>의 grain 정렬이 증가하는 Latz 등의 보고[7]와 일치하고 있으며, 이는 산소결함량(oxygen vacancy content)과 확산비율 변화로 인한 것으로 추측하고 있다. 그러나, 산소분압이 5%로 상승한 XRD 패턴을 살펴보면 2%의 산소분압에서 주 피크였던 (400)배향면 뿐만 아니라 (222)배향이 주피크로 보다 강하게 나타나고 있다. 이와 같은 결과도 Latz의 보고와 일치

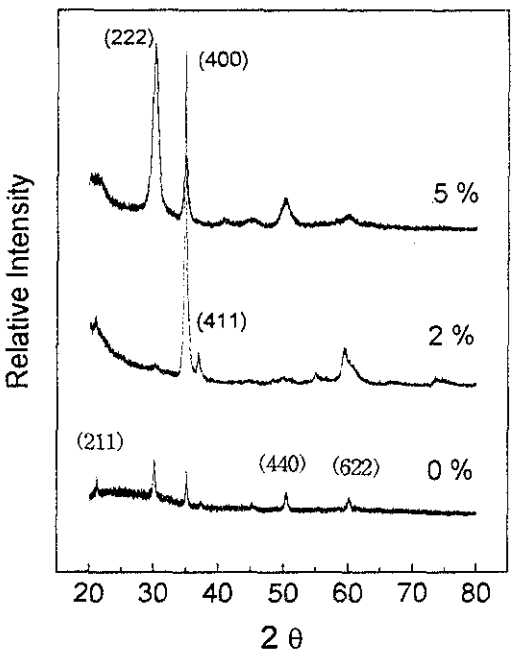
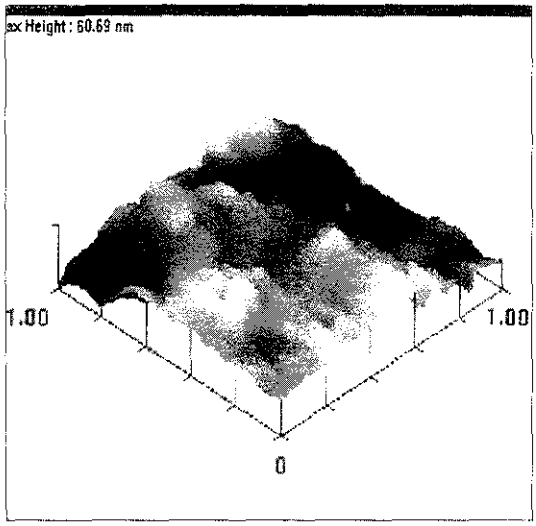


Fig. 1 XRD pattern for the change of oxygen partial pressure.

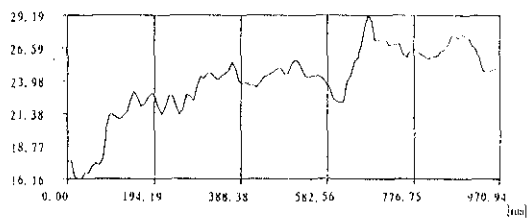
하며, 산소분압이 증가함에 따라 <100>와 <111> 결정성이 동시에 일어나는 경향은 grain 크기가 증가하면서 미세구조(microstructure)에서 크고 작은 grain이 혼재하며, 또다른 특징으로는 triangular grain를 포함한다는 것이다. 따라서, 5%의 산소분압으로 증가하게 되면 미세구조에서 어느 한 방향으로의 독특한 grain 정렬은 없다는 것이다.

그림 2(a)는 ITO박막의 미세표면을 조사하기 위해 산소분압이 2%인 경우에 AFM으로 관측한 3차원 형상을 보여주고 있으며, 분석면적은 1×1 μm^2이다. 박막의 표면은 상당히 균일하게 분포하고 있음을 보여주고 있다. 그림 2(b)는 AFM의 결과를 분석하여 2차원의 거칠기로 나타낸 것이다. 300℃의 기판온도에서 선거칠기와 면거칠기는 각각 1.3 및 3nm로 양호하다는 것을 알 수 있다.

그림 3(a)은 산소분압의 변화에 대한 각기 다른 기판위치에서의 비저항률을 나타내고 있으며, 증

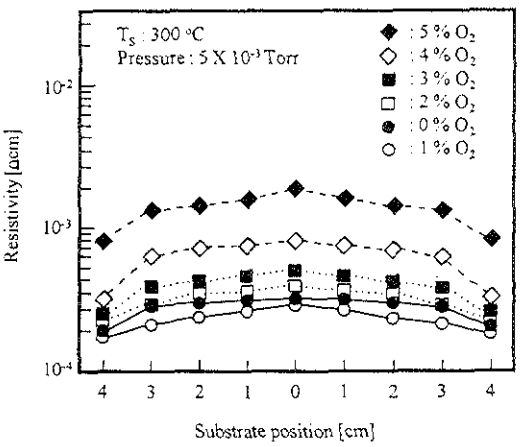


(a)

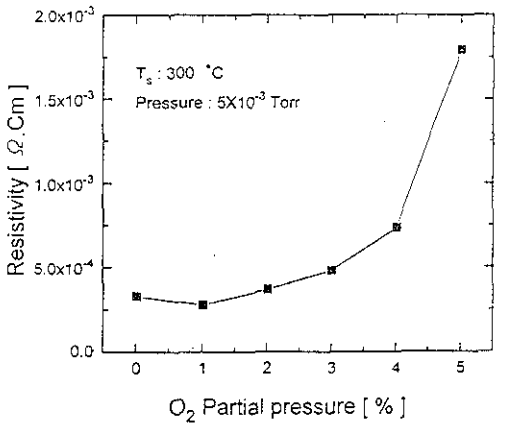


(b)

Fig. 2 Surface micro-structure of ITO thin film using AFM
(a) 3 dimension surface micro-structure,
(b) surface roughness



(a)



(b)

Fig. 3. (a) Electrical resistivity with a rising of oxygen gas pressure
(b) Resistivity on the position of 3 cm from substrate center

착조건은 기판온도 300℃, 가스압력 5mTorr, power 80W로 고정하고 측정하였다. 비저항률은 산소분압이 상승함에 따라 증가하는 경향을 보여주고 있고, 낮은 산소분압의 조건일수록 비저항률이 평활 하게 분포하고 있음을 관측할 수 있었다. 그러나, 산소분압의 비율이 0%인 경우보다 1%의 산소분압일 경우에 가장 낮은 비저항률의 분포를 보여주었다. 이때, 최저의 비저항값은 기판의 중심에서 4cm정도 떨어진 위치에서 1.7×10^{-4} Ωcm이었고, 기판중심에서의 비저항률은 2.9×10^{-4}Ωcm이었다. 그림 3(b)는 기판 중심에서 3cm 떨어진 지점에서의 비저항률을 산소분압의 변화에 따라 나타내었다. 이와 같은 결과는 XRD 패턴에서 산소의 분압이 증가함에 따라 나타난 결과와 잘 일치하고 있으며, 낮은 산소분압에서 <100>결정성이 강하고, 증가되는 산소분압에서는 특징적인 결정성을 나타내지 않는 경향을 전기적인 분석에서도 잘 나타내고 있다.

그림 4는 산소분압의 변화에 따른 ITO박막의 분광 투과율을 나타낸다. 산소분압이 증가함에 따라 흡수단이 장파장 측으로 이동하는 것을 확인할

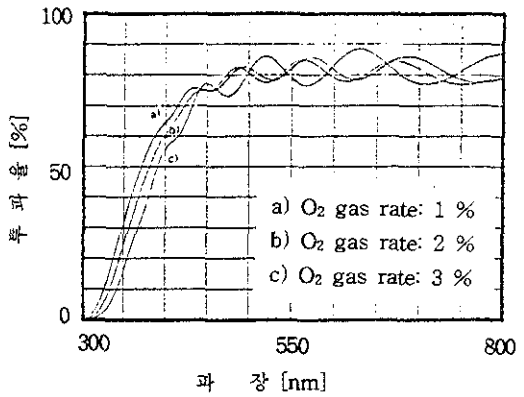


Fig. 4. Optical transmission of ITO thin films for the change of oxygen partial pressure

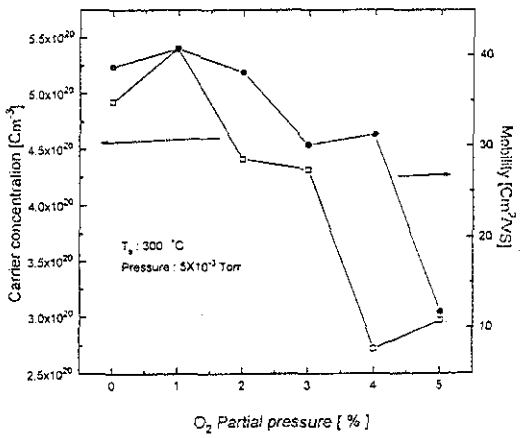


Fig. 5 Carrier concentration and Hall mobility with the change of oxygen partial pressure

수 있다. 이는 산소분압이 증가할수록 전기적인 성질이 저하되는 것과 잘 일치하고 있으며, 변형 결함의 발생으로 인한 캐리어 농도의 감소로서 장파장 측으로 이동하는 Burstein-Moss 현상으로 설명할 수 있다[8]. ITO 투명전도막이 0.1㎛ 이상의 두께일 때 나타나는 가시영역에서의 간섭반사에 의한 투과율 감소현상을 관측하였지만 제작된 박막의 두께가 550nm로 투과율은 80~85%의 비교적 양호한 결과를 나타내었다.

그림 5는 산소분압의 변화에 대한 캐리어 농도와 Hall 이동도를 보여주고 있다. 일반적으로 산소분압이 증가할수록 캐리어 농도와 Hall이동도는 각각 낮아지는 경향을 나타내고 있다. ITO박막에서 주캐리어인 전자는 산소결함과 Sn을 대치한 In의 이온화에 의해 발생한다. 일정한 Sn의 농도 하에서 산소분압이 증가할 경우에 산소결함은 감소하게 되며, 따라서 전자밀도는 낮아지기 때문에 비저항률은 증가하게 된다. 또한, 그림 4의 분광특성에서도 산소분압의 증가에 따라 장파장으로 이동하는 Burstein-Moss 현상이 캐리어 농도의 감소로 야기되고 있다는 것과 명확하게 일치한다. 그러므로, 그림 3에서 산소분압의 증가에 대한 비저항값이 높아지는 것도 캐리어 농도의 감소에 따른 영향이라는 것을 쉽게 간파할 수 있다. 그러나, 1%의 낮은 산소분압을 주입한 경우에 캐리어 농도와 Hall 이동도가 약간 증가하는 양상을 나타내고 있으며, 그림 3의 비저항률을 나타낸 결과와 일치하고 있다. 가장 높은 값을 나타내고 있는 캐리어 농도와 Hall 이동도의 값들은 각각 5.4×10^{20} cm^{-3}과 41cm^2/Vsec이었다. 산소분압이 4%인 경우 Hall 이동도는 약간 증가하였지만, 캐리어 농도는 낮은 결과를 나타내고 있다. 이는 전자가 이동하는 것을 방해하는 요소로서 산소결함의 감소에 의한 것으로 추측한다. 일반적으로 전기전도도는 캐리어 농도와 이동도에 비례하지만, 증가된 4%의 산소분압에서의 결과는 전도대 아래에 존재하는 산란의 중심(scattering center)의 영향으로 인해 Fermi준위가 에너지 갭의 중앙으로 이동하려고 한다는 Buchanan의 보고[9]로 설명할 수 있다. 따라서, 발생되는 전자의 수는 작아지고 캐리어 농도도 역시 감소하였을 것으로 추측된다.

4. 결 론

dc 마그네트론 스퍼터링 방식을 이용한 ITO 투명전도막은 우수한 특성으로 제조할 수 있었으며, 이상의 결과를 간단히 요약하면 다음과 같다.

1) ITO박막의 X선 회절 패턴에 의한 결정구조를 분석해 보면, 산소분압이 2 %로 되면 (400)배향이 주피크로 강하게 성장한다. 그러나, 산소분압이 5%로 상승하게 되면 2%에서 주 피크였던 (400)배향면과 (222)배향이 혼재하는 경향을 나타내고 있다.

2) AFM으로 관측한 3차원 형상의 결과로 부터 박막의 표면은 상당히 균일하게 분포하고 있음을 나타낸다.

3) 비저항률은 산소분압이 상승함에 따라 증가하는 양상을 보여주며, 1%의 산소분압일 경우에 가장 낮은 비저항률의 분포를 보여주었다. 이때, 기판중심에서의 비저항률은 $2.9\times10^{-4}\Omega$cm이었고, 기판의 중심에서 4cm정도 떨어진 위치에서의 비저항값은 $1.7\times10^{-4}\Omega$cm이었다.

4) ITO박막의 분광 투과율은 산소분압이 증가함에 따라 흡수단이 장파장 측으로 이동하는데, 이는 변형결함의 발생으로 인한 캐리어 농도의 감소로서 장파장 측으로 이동하는 Burstein-Moss 현상으로 설명할 수 있다. 두께가 550nm인 ITO박막에서의 투과율은 80~85%의 양호한 결과를 보여준다.

5) 산소분압이 상승하면 캐리어 농도 및 Hall이동도는 저하하는 경향을 나타내었고, 분광 투과율 결과에서 산소분압의 증가에 따라 장파장으로 이동하는 Burstein-Moss 현상이 캐리어 농도의 감소로 발생하는 것과 일치한다. 비저항값의 변화도 캐리어 농도의 감소와 연관되는 것임을 쉽게 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Y. Shigesato, S. Takaki, and T. Haranoh, J. Appl. Phys., 71-7 (1992) 3356
2. S. Major, A. Banerjee, and K. Chopra, Thin Solid Film, 108 (1993) 333
3. S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota, and K. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol., A8 (1990) 1403
4. I. Hamberg and C. Granqvist, J. Appl. Phys., 60 (1986) 11
5. 신성호, 김현후, 전기전자재료학회, 9 (1996) 490
6. M. Hoheisel, A. Mitwalsky, and C. Mrotzek, Phys. Stat. Sol, 123 (1991) 461
7. R. Latz, K. Michael and M. Scherer, Jpn. J. Appl. Phys., 30 (1991) L149
8. E. Burstein, Phys. Rev., 93, p632, 1954
9. M. Buchanan, J. Webb and D. Williams, Appl. Phys. Lett., 32 (1980) 213