

일반 현미경용 유리에 증착시킨 Indium-Tin Oxide 박막의 제작 및 특성

김여중 · 조길호*

군사과학대학원 재료과학과
*육군사관학교 물리학과
(1999년 11월 29일 접수)

Fabrication and characterization of Indium-Tin Oxide thin film on the commercial glass substrate

Y. J. Kim and K. H. Cho*

Department of Material Science, Advanced Institute of Military Science and Technology, Seoul 139-799, Korea
*Department of physics, Korea Military Academy, Seoul 139-799, Korea

(Received November 29, 1999)

요 약 - 상용 유리 기판 위에 rf-magnetron 스퍼터링을 이용하여 Indium-Tin Oxide(ITO) 박막을 증착시켰다. 기판의 온도는 300°C 및 500°C, 산소 분압을 2, 3, 5%로 하여 두께 2,000~2,400 Å이 되도록 증착시킨 ITO 박막의 특성을 Spectrophotometer, XRD, SEM, AFM 및 4-point probe, Hall effect 측정장치를 이용하여 분석하였다. 최적의 증착 조건은 기판 온도 500°C, 산소 분압 2~3%이었다. 이때 ITO 박막은 투과도 91%, 비저항 $5.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, 전하농도 $1.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 전하 이동도 $150 \text{cm}^2/\text{Vsec}$ 를 나타내었다. 또한 박막의 결정성은 (400) 및 (222) 방향이 주종을 이루었다. 기판을 사전 열처리 및 화학 세척을 하지않고 단순히 초음파 세척만을 해 주었을 때, 투과도는 86%, 전하농도는 $5.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 전하이동도는 $24 \text{cm}^2/\text{Vsec}$ 인 ITO박막을 얻을수 있었다.

Abstract - Indium-Tin Oxide (ITO) thin films were deposited on the commercial glass substrate by rf-magnetron sputtering. The ITO films with the thickness of 2,000~2,400 Å were prepared by changing the oxygen partial pressures of 2, 3, and 5%, as well as by changing the substrate temperature of 300°C and 500°C. Spectrophotometer, XRD, SEM, AFM, 4-point probe and Hall effect system were employed to characterize the ITO films. The optimum deposition conditions were the substrate temperature of 500°C and oxygen partial pressure of 2-3%. At these conditions, the ITO film showed the transmittance of 91%, the resistivity of $5.4 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$, the carrier concentration of $1.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, and the carrier mobility of $150 \text{cm}^2/\text{Vsec}$. In XRD spectra, the (222) and (400) In_2O_3 planes were dominant under the optimum deposition conditions. When the substrate was cleaned only by the method of ultrasonic cleaning without both pre-annealing and chemical treatment of the substrate, the ITO film exhibited the transmittance of 86%, the carrier concentration of $5.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ and the mobility of $24 \text{cm}^2/\text{Vsec}$.

1. 서 론

Indium-Tin oxide(ITO) 박막은 전도성 투과 산화 박막으로서, 무반사 coating의 재료로 잘 알려져 있으며 태양전지의 selective filter나 광학 소자, 열반사 거울 및 액정 표시소자(liquid crystal display)와 FPD(flat panel display)의 ELD(electroluminescent display) 전도성 전극으로 사용될 뿐만 아니라, 반도체 장비와 전

기 전자 장비 등의 정전기 방지용 coating 등에 다양하게 응용되고 있다 [1-4].

이와 같은 ITO 박막을 제작하는 대표적인 방법들로서 전자빔 증착, 열 증착, CVD, Spray Pyrolysis 및 sputtering [5-7] 등이 있으며 이 가운데에서 CVD 및 sputtering이 가장 범용되고 있다. 전도성 투과 박막으로서 요구되는 필수적인 조건으로는 가시광선 영역에서의 높은 광 투과도(80% 이상)와 높은 전기 전도도(비

저항 $10^{-3}\Omega\text{cm}$ 정도)를 갖추어야 하며, 이를 위하여 적절한 dopant를 사용한 산화물 박막이 요구되고 있다.

그러한 물질들로서 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ [5-7], $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ [8], SnO_2 [9] 박막 등이 있으나, 이 가운데에서 ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 산화물)가 가장 광범위하게 이용되고 있다.

ITO 박막 제작시 가장 중요한 변수는 기판의 재료와 온도, 산소의 함량등이다. 통상 지금까지 연구의 대부분의 경우가 기판을 양질의 유리인 coming 7059나 7740을 사용하였다. 이와 같은 값이 비싸고 대신 열에 강한 유리를 사용하는 이유는, 기판의 온도를 아주 높게 (500°C 이상) 유지하여 박막의 부착율과 질을 높이기 위하기 때문이다. 그러나 태양전지, 벽걸이 TV 등에 필수 소재인 ITO를 값비싼 고급 유리로 사용한다는 것은 상용화 입장에서 재고를 필요로하는 부분이다.

본 연구의 목적은 rf-magnetron 스퍼터링법으로 일반 상용 현미경 유리에 ITO 박막을 증착시킬 때, 기판의 온도 및 증착시 산소 함량의 최적 조건을 구하는데 있다. 또한 기판을 사전 열처리 및 화학 세척하였을 때와 단순히 초음파 세척만을 했을 경우 ITO 박막의 특성을 비교해 보고자 하였다.

2. 실험

본 연구에서는 ITO 박막을 rf-마그네트론 스퍼터링을 이용하여 증착시켰으며 그 장치도는 그림 1과 같다. 기판으로 일반 상용 유리를 사용한다는 결함을 극복하기 위하여 ITO 박막 증착전에 다음과 같은 기판 전처리 과정을 거쳤다. 우선 고온에서 표면으로 확산되어 나올 가능성이 있는 알칼리 이온 [10] 등의 불순물을 제거하기 위해 전기로(furnace)에서 $500^\circ\text{C}/60\text{분}$ 동안 열처리 후, $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 를 1:1:5로 희석된 용액으로

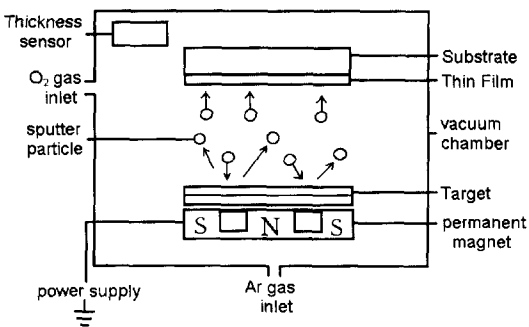


그림 1. Schematic diagram of magnetron sputtering system.

75°C 에서 10분 동안 가열하여 기판표면의 유기물을 제거하였으며, $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ 를 1:1:5로 희석된 용액으로 75°C 에서 10분 동안 가열하여 기판 표면의 무기물이 제거 되도록 하였다. 또한 각 단계마다 5분 동안 증류수로 rinse 후, 질소 가스로 불어 건조시켰다.

이와 같은 기판을 기판 홀더(holder)에 고정된 후, 1 mm 두께의 구리판을 배면에 부착하여 기판에 열이 고르게 전도되도록 하였다. 균일한 박막을 얻기 위하여 기판과 타겟사이 거리를 10 cm, 증착중에 기판을 5 rpm으로 회전되도록 하였다. 스퍼터링 전에 10^{-3} Torr까지는 로터리 펌프로, turbo molecular pump로 2×10^{-6} Torr의 진공도를 얻었으며, 증착시 압력은 5×10^{-3} Torr였다.

사용한 타겟은 미국 CERAC Co.가 제작한 순도 99.99%의 90wt% In_2O_3 -10wt% SnO_2 이었으며, 스퍼터 가스로는 아르곤(99.99%)을 사용하였다. 또한 증착중 주입 산소의 영향을 알아보기 위하여 $\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$ 의 비율을 0.1 sccm까지 제어 가능한 MFC(MKS type 1179A)를 사용하였다.

2×10^{-6} Torr의 초기 진공도를 얻은 후에는 증착과정 초기에 불안정한 플라즈마, 타겟표면의 흡착수 및 오염층 등을 제거하기 위해 약 10분 정도 presputtering을 행한 후, 원하는 아르곤과 산소 가스 주입량을 MFC로 조절하면서 main sputtering을 시작하였으며 rf-power는 100 W로 고정하였다.

기판의 온도는 SiC 재료의 온도가열기를 사용하여 각각 300°C 및 500°C 가 되도록 하였으며 각각의 온도에서 산소 분압($\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$)을 각각 2, 3, 5%로 하여 30분 동안 두께 2,000-2,400 Å ITO 박막을 증착시켰다.

증착된 시료의 특성은 Spectrophotometer, XRD, SEM, AFM 및 4-point probe, Hall effect 측정 장치를 이용하여 분석하였다. 이를 통하여 ITO 증착의 최적 조건(기판 온도 및 산소 분압)을 얻어 낸 후, 이 조건하에서 유리 기판을 사전 열처리하지 않고 단순히 화학 세척만을 했을 경우와, 사전 열처리가 없이 단순히 초음파 세척만을 해 주었을 경우에 ITO박막에 미치는 영향을 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

그림 2는 rf power 100 W, 증착 압력 5 mtorr, 기판온도 300°C 및 500°C , 산소분압 3%에서 30분 동안

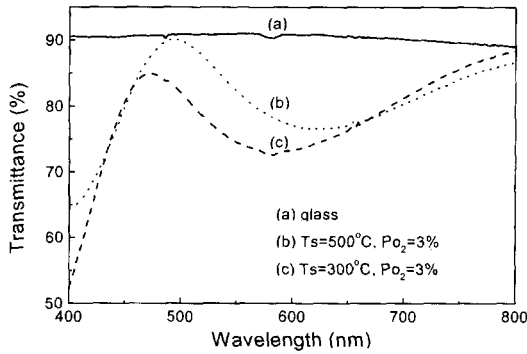


그림 2. Transmittance of ITO films.

증착시킨 두께 2,000 Å의 ITO박막의 가시광선 영역에서의 투과도를 spectrophotometer로 측정할 결과이다. 그림 2(a)는 ITO 박막 증착 전 상용 현미경용 유리의 투과도로서 평균 90%를 나타냈다. 그림 2(b)와 (c)에서 보는 것처럼 기판온도가 올라감에 따라 투과도가 증가함을 알 수 있다. 이것은 기판온도가 높을 경우 격자결함이 줄어들고 결정화가 진행되어 grain size가 커짐으로서 빛의 산란이 감소되었기 때문이라고 생각된다 [9]. 기판 온도 500°C, 산소분압 3%에서 평균 약 82%의 총 투과도를 얻을 수 있었다. 유리 기판 자체의 투과도가 90%인 점을 고려하면, $T(\text{total}) = (\text{기판의 투과도}) \times (\text{ITO박막의 투과도})$ 관계로부터 ITO박막 자체의 투과도는 91%(반사도 9%)를 나타내었다.

그림 3과 4는 기판의 증착 온도 및 산소 분압에 따른 ITO 박막의 면저항 및 전하농도를 나타내고 있다. 두가지 특성 모두 기판 증착 온도가 상대적으로 높은 500°C, 산소분압이 상대적으로 낮은 2~3%에서 더 양호한 전기적 특성을 보여 주고 있다. 기판온도가 높아지면 박막의 결정성이 향상되어 도너를 포획하는 격자

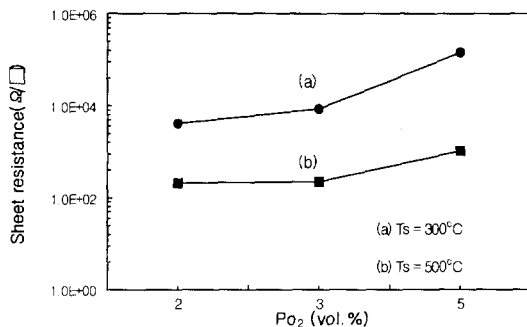


그림 3. Sheet resistance of ITO films.

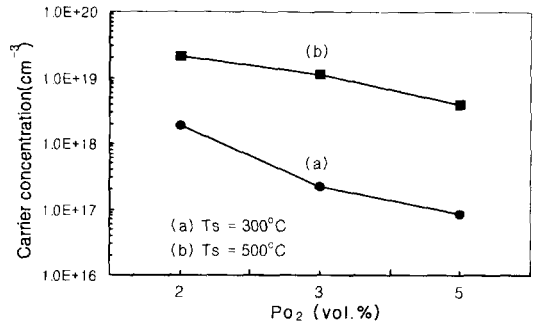


그림 4. Carrier concentration of ITO films.

결함이 감소(도너 site 밀도의 증가)하여 전하 농도가 증가하며 따라서 면저항도 감소된다는 발표 결과 [11]와 잘 일치하고 있다.

기판온도 500°C, 산소분압 2, 3%에서 전하이동도는 138 및 150 cm²/Vsec이고, 산소분압 5%에서는 61 cm²/Vsec으로 급격히 감소하였다. 한편 기판온도 300°C에서는 산소분압에 관계없이 전하이동도가 20~38 cm²/Vsec로서 매우 낮은 편이었다. Takao Nagatomo [12]는 그의 연구에서 180 cm²/Vsec의 높은 전하이동도를 나타낸 것은 c(222) 결정면의 우선 방향성에 기인한 것이라고 하였으며, 또한 ITO 박막의 결정성은 c(400) 및 c(222) 방향이 주종을 이루며 실험 조건에 따라 그 중의 어느 하나가 주된 결정성을 갖는다고 하였다. 본 연구에서는 그림 5의 XRD 측정결과에서 알 수 있는바와 같이 기판온도 300°C에서는 c(222)가 주 결정 방향을 이루고 있으나, 이 경우 전하 이동도는 매우 낮은 편으로서 Nagatomo [12]의 연구 결과와 다소 상치된 결과를 얻었다. 한편 전기적 특성이 양호한 증착 조건(기판온도 500°C, 산소분압 2~3%)에서는

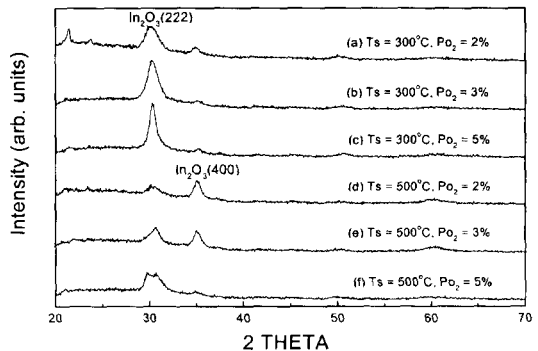


그림 5. X-ray diffraction of ITO films.

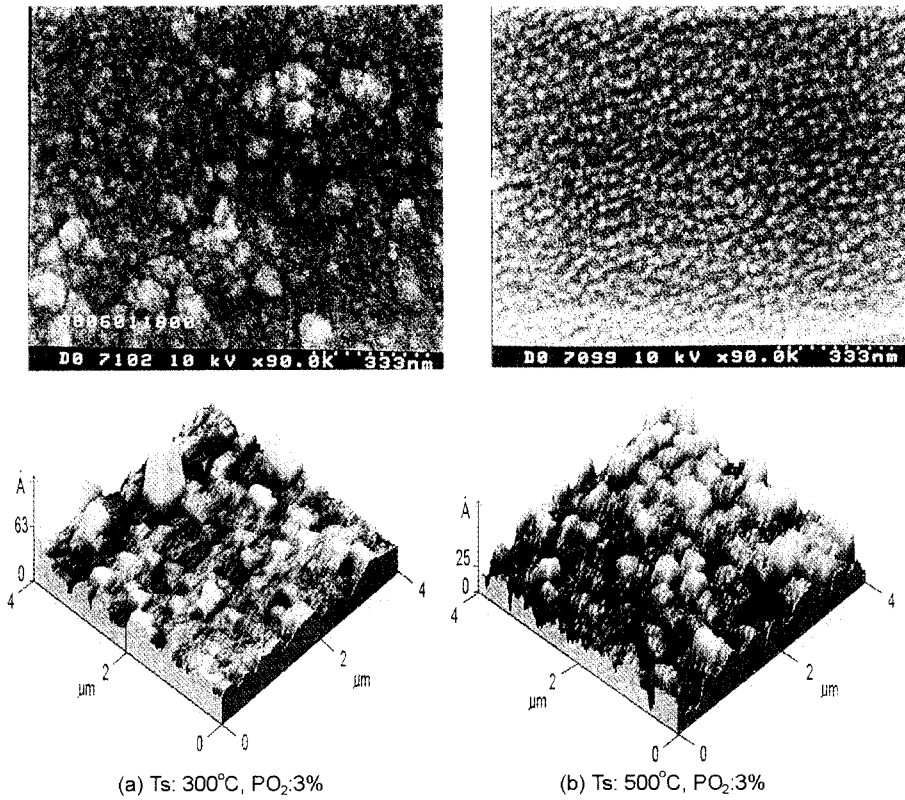


그림 6. SEM and AFM images of ITO films on commercial glass.

c(222)방향이 감소하고 대신 c(400)방향이 두드러지게 나타났다. Cs⁺이온 전을 이용한 직접 금속 증착 방법으로 증착된 ITO박막의 경우에는 c(222)결정구조가 비저항을 낮추며, 대신 c(400) 및 c(622)결정구조가 오히려 비저항을 높인다는 결과 [13]가 발표된바 있다. 이와 같은 결과와 본 실험 결과를 비교해 볼때, 어느 특정 결정 방향이 더 양호한 전기적 특성을 나타낸다는 견해에 대해서는 좀더 체계적인 연구가 필요하다고 생각된다.

그림 6은 산소 분압 3%에서 기판온도가 각각 300°C 및 500°C일 경우 ITO 박막의 SEM 및 AFM 형상이다. 이 경우에서도 기판 온도 500°C의 경우가 표면이 더 균일하고 모든 grain이 더 고른 성장을 하고 있음을 보여 주고 있다.

표 1은 rf-magnetron 스퍼터링법을 이용하여 상용 유리 기판에 기판 온도와 산소 분압을 변화시키며 증착시킨 ITO 박막의 특성 결과를 보여주고 있다. 투과도

표 1. 기판 온도 및 산소 분압에 따른 ITO 박막의 특성

구 분	300°C			500°C		
	2%	3%	5%	2%	3%	5%
상용						
투과도 ¹⁾ (%)	86	86	87	92	90	91
면저항(Ω/\square)	4200	8500	145000	210	226	1050
비저항($\Omega\cdot\text{cm}$)	8.4×10^{-2}	1.7	2.9	5.0×10^{-3}	5.4×10^{-3}	1.4×10^{-2}
현미경용						
전하 농도 (cm^{-3})	1.9×10^{18}	2.2×10^{17}	8.5×10^{16}	1.1×10^{19}	1.0×10^{19}	4.0×10^{18}
유리						
전하이동도 (cm^2/Vs)	38	20	22	138	150	61
결정 방향	(222)	(222)	(222)	(222) (400)	(222) (400)	(222)
표면거칠기 (Å)	36	63	46	17	25	20

1) ITO 박막 투과도 $T = T(\text{total})/T(\text{유리기판})$ 관계식으로 산출한 것임

표 2. 기판의 사전 열처리 및 화학 세척에 따른 ITO 박막의 특성 ($T_s = 500^\circ\text{C}$, $\text{Po}_2 = 3\%$)

구 분	면저항 (Ω/\square)	비저항 ($\Omega\text{-cm}$)	투과도 (%)	전하 농도 (cm^{-3})	전하이동도 (cm^2/Vsec)	결정 방향	두께 (\AA)
열처리(O)+화학약품 처리	226	5.4×10^{-3}	90	1.08×10^{19}	150	(222) (400)	2,400
열처리(X)+화학약품 처리	210	4.6×10^{-3}	86	3.0×10^{19}	33	(222)	2,200
열처리(X)+초음파 세척	173	3.6×10^{-3}	86	5.4×10^{19}	24	(222)	2,000

의 경우, 기판온도와 산소분압이 미치는 영향은 크게 차이가 없으나, 전기적 특성은 기판온도와 산소분압에 매우 민감함을 나타내었다. 전기적 및 투과도 특성을 동시에 고려할 때 기판온도 500°C 및 산소 분압 2~3%가 ITO박막의 최적 증착 조건임을 알 수 있었다.

기판을 코닝 7059, face target 스퍼터링에 의한 Lee [14]의 결과와 본 연구를 비교하여 볼 때, 투과도의 경우는 서로 비슷한 결과를 나타내었고, 전기적 특성에서는 Lee의 결과(비저항 $5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$, 전하 농도 $4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 전하 이동도 $50 \text{cm}^2/\text{Vsec}$)가 더 양호함을 보여주고 있다. 이는 ITO 박막의 사용 목적과 제작 비용등을 고려하여 기판의 적절한 선택이 필요함을 암시 해주고 있다.

상용 유리 기판을 증착전에 불순물 제거를 위하여 시도한 사전 열처리 및 다단계 화학 세척을 해 주었을 경우와 기판을 사전 열처리 없이 증착했을 경우에 대한 2차 실험 결과는 표 2와 같다. 투과도의 경우는 열처리 해 주었을 때가 더 양호한 특성을 보인 반면에, 전기적 특성은 열처리 해 주지 않은 경우가 약간 양호한 특성을 보여주고 있다. 특히 열처리 없이 아세톤 분위기에서 단순 초음파 세척만을 하였을 경우, 다단계 화학 세척 해 준 경우보다 더 양호한 전기적 특성을 보여주고 있다. 이는 상용 유리 기판의 경우 불순물 제거를 위하여 다단계 화학 세척 과정을 거치는 것보다 사전 열처리 없이 단순 초음파 세척 만으로도 양호한 전기적 특성을 지닌 ITO 박막을 성장 시킬수 있음을 보여주는 결과라고 하겠다.

그러나 우리기판의 여러가지 화학 세척 방법이 ITO 박막의 특성에 미치는 영향과 기판의 열처리시 예상되는 알카리 이온의 확산이 전하농도 및 이동도에 미치는 영향등을 알아보기 위하여 정밀한 조성 분석을 통한 추가적인 연구가 필요할 것이알고 본다.

4. 결 론

Indium-Tin Oxide 박막을 상용 현미경용 유리에 증

착시키기 위하여 마그네트론 스퍼터링법을 사용하였다. 90wt% In_2O_3 :10wt% SnO_2 의 타겟을 사용하였으며 기판온도 300°C 및 500°C , 산소 분압을 각각 2, 3, 5%에서 증착시킨 ITO 박막의 면저항, 비저항, 투과도, 전하 농도, 전하 이동도 등을 분석한 결과 다음과 같은 결론에 도달하였다.

(1) 마그네트론 스퍼터링법을 이용한 ITO 박막의 최적조건은 기판온도 500°C , 산소분압 3%이었다. 이 때 박막의 실 투과도는 91%, 면저항 $226 \Omega/\text{cm}^2$, 비저항 $5.4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, 전하농도는 $1.0 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 전하이동도는 $150 \text{cm}^2/\text{Vsec}$ 이었으며 박막의 결정성은 (400) 및 (222) 방향이 주종을 이루었다(표 1참조).

(2) 상용 유리 기판의 경우 사전 열처리($500^\circ\text{C}/60\text{분}$) 해 주었을 경우, 그렇지 않은 경우보다 약 4~5%의 투과도 증대가 있는 반면, 전기적 특성은 열처리 없는 경우가 더 양호하였다. 또한 다단계 화학 세척 과정보다 아세톤 분위기에서 단순 초음파 세척 해 주었을 경우가 더 양호한 전기적 특성을 나타내었다(표 2참조). 그러나 열처리 및 화학세척 방법등이 ITO 박막에 미치는 영향을 좀 더 정확히 알아보기 위하여 정밀한 조성분석을 통한 추가적인 연구가 필요하다고 본다.

참고문헌

- [1] E. Burstein, Phys. Rev. **93**, 632 (1954).
- [2] R. L. Weiher, J. Appl. Phys. **33**, 2834 (1962).
- [3] D. B. Fraser and H. D. Cook, J. Electrochem. Soc. **119**, 1368 (1972).
- [4] N. Basu, A. K. Batabyal, and A. K. Barua, J. Appl. Phys. **54**, 6 (1983).
- [5] Ph. Parent, H. Dexpert, and G. Tourillon, J. Electrochem. Soc. **139**, 1 (1992).
- [6] S. Ishibashi, Y. Higushi, Y. Ota, and K. Nakamura, J. Vac. Soci. Technol. A **8**, 1399 (1990).
- [7] T. J. Couatts, X. Li, M. W. Wanlass, K. A. Emery and T. A. Cessert, IEEE Electron Lett. **26**, 660 (1990).
- [8] H. W. Lehmann and R. Winder, Thin Solid Films **27**, 359 (1975).
- [9] S. Yamanaka and T. Oohashi, Jpn. J. Appl. Phys. **8**,

- 1058 (1969).
- [10] H. Kenko and K. Miyake, *J. Appl. Phys.* **53**, 3629 (1982).
- [11] S. H. Shin and H. H. Kim, *J. Korea Physical Society* **10**, 453 (1997).
- [12] Takao Nagatomo, Yukihiro Maruta and Osamu Omoto, *Thin Solid Films* **192**, 17 (1990).
- [13] K. H. Cho and Y. J. Kim, *육사논문집* **54**, 423 (1998).
- [14] W. K. Lee, T. Machino and T. Sugihara, *Thin Solid Films* **224**, 105 (1993).