



R.F Sputtering 법으로 증착한 ITO 박막의 미세구조와 전기·광학적 특성

정영희, 이은수, B. Munir, R.A. Wibowo, 김규호*

영남대학교 신소재공학부

Structure and Properties of Sputtered Indium Tin Oxide Thin Film

Y.H. Jung, E.S. Lee, B. Munir, R.A. Wibowo, K.H. Kim*

Yeungnam University, School of Materials Science and Engineering
214-1 Dae-dong, Gyongsan 712-749, Korea

(Received 22 July 2005 ; accepted 10 August 2005)

Abstract

Highly conductive and transparent in the visible region tin-doped indium oxide(ITO) thin films were deposited on Corning glass by r.f sputtering. To achieve high transmittance and low resistivity, we examined various parameters such as r.f power and deposition time. The films crystallinity shifted from (222) to (400) and (440) orientation as deposition time and r.f power increased. Surface roughness RMS value increased proportionally with deposition time. The lowest resistivity was $5.36 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ at 750 nm thickness, 200°C substrate temperature and 125 w r.f power. All of the films showed over 85% transmittance in the visible wavelength range.

Keywords : Transparent conducting oxide, ITO, Sputtering, R.F power, Deposition time

1. 서 론

Sn을 도핑한 In_2O_3 (ITO)는 c-type rare earth structure (or cubic bixbyite structure)의 결정구조를 가지는 III-V족 화합물 n-type 반도체로서 결정구조의 이방성, 비화학양론적(non-stoichiometry) 결합구조와 Sn의 첨가로 발생하는 잉여 전자에 의해서 비교적 낮은 전기 저항을 가질 뿐만 아니라, 높은 밴드갭 에너지(3.55 eV~3.75 eV)로 인하여 가시 영역에서 높은 투과도를 동시에 가진다¹⁾. 이와 같은 특성 때문에 ITO 박막은 Liquid-crystal display(LCD)²⁾, Electroluminescent display(ELD), 그리고 Light-emitting diodes³⁾(LED)와 같은 다양한 표시 소자용 투명전도성 박막, 태양전지(solar cell)용 투명 전극⁴⁾으로 널리 사용되고 있다.

ITO 박막을 제조하는 방법으로는 유기금속 분해

법(MOD)^{5,6)}, Ion Plating법 Electron Beam Evaporation^{7,8)}, Sputtering 법^{9,10)} 등이 있으며, 현재 상업적인 양산을 위해서는 대형 기판에 균일한 박막 제조가 가능하고 고품질의 막을 얻는 것이 가능한 Sputtering 증착 방법이 주로 사용되고 있다. 따라서 본 연구자는 R.F(Radio Frequency) Magnetron Sputtering법을 이용하여 In_2O_3 에 10 wt%의 SnO_2 가 첨가된 타겟(Japan Energy)을 이용하여 Corning glass위에 ITO 박막을 증착하였다. 본 연구에서 인가 전력과 증착 시간을 변화시켜 ITO 박막을 성장시켰고, 증착된 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성에 대해 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 ITO 박막을 제조하고 그 특성 규명의 순서를 그림 1에 나타내었다.

증착용 기판으로는 $10 \times 10 \times 0.7$ (mm) 크기의 Corning

*Corresponding author. E-mail : khokim@yu.ac.kr

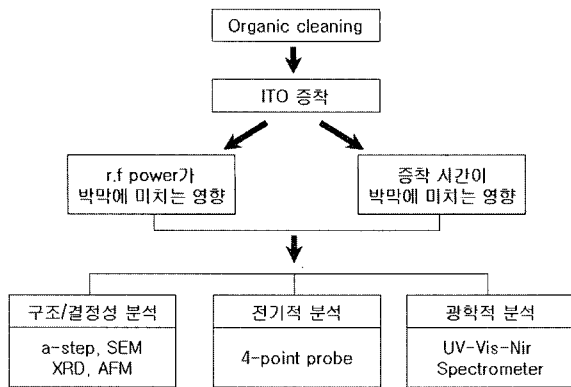


Fig. 1. Experimental procedure of the investigation.

glass 7059를 사용하였다. 기판의 전처리는 기판 표면의 유기 및 무기 오염 물질을 제거하기 위해서 트리클로르 에틸렌, 아세톤, 메틸알코올 및 증류수 순으로 각 15분간 초음파 세척하였으며, 각 처리 공정 사이에 N₂ 가스로 건조시켰다. 타겟은 In₂O₃와 SnO₂를 혼합하여 제조한 소결체 혼합물 타겟(In₂O₃-10 wt% SnO₂, JEC)을 사용하여 R.F Sputtering 방법으로 증착시켰다. 타겟과 기판과의 거리는 5 cm로 고정하였으며, 로터리 펌프와 터보 분자 펌프로 초기 진공을 1×10⁻⁶ Torr로 배기시킨 다음, 순도 99.999%의 Ar 가스를 흘려주어 2.5×10⁻² Torr의 압력에서 기판 온도를 200°C로 가열하여 증착하였다. 박막 증착시 r.f power(50 W~125 W), 증착시간(5분~20분)을 변화시켜 증착시켰다.

증착된 박막은 α-step을 사용하여 ITO 박막의 두께를 측정하고, SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-4100, Japan) 단면 측정을 통하여 확인하였다. 결정성 및 결정 성장 방향을 조사하기 위하여 XRD(Phillips, Cu-Kα, monochromator, thin film collimator, fixed angle: 2°)를 사용하여 30°~70°까지 X선 회절 분석을 하고, AFM(Atomic Force Microscope)을 사용하여 증착된 박막의 표면거칠기를 분석하였다. 그리고 비저항은 4-point-probe를 사용하였으며, 광학특성을 조사하기 위하여 UV-Vis-Nir Spectrometer로 300 nm에서 1000 nm 파장의 가시광 영역(400 nm~700 nm)의 광투과도를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

기판 온도 200°C에서 시간과 r.f power에 따른 막의 두께는 그림 2와 같다. 실험 조건에 따라 막의 두께는 100 nm~750 nm로 나타났으며, r.f power와 증착 시간이 증가할수록 박막의 두께도 비례적으로 두꺼워졌다.

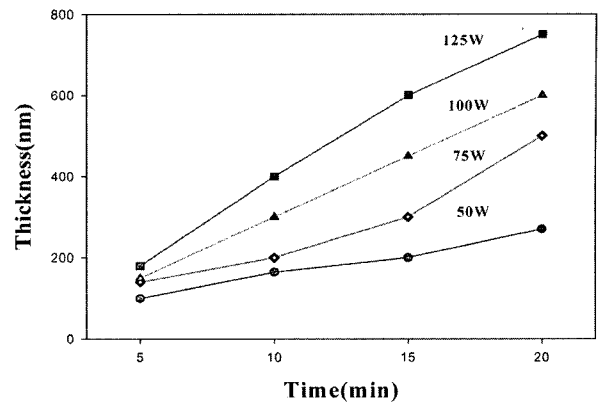


Fig. 2. Thickness of the ITO thin films deposited at various r.f power and time.

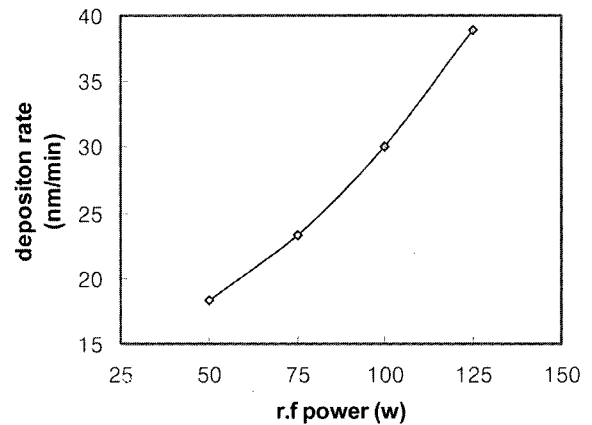


Fig. 3. Deposition rate of ITO thin films at various r.f power.

그림 3은 r.f power의 변화에 따른 박막 증착률의 변화를 나타낸 그래프이다. r.f power가 증가함에 따라 거의 비례적으로 박막의 증착률이 증가함을 알 수 있다. 그 결과 r.f power가 증가하면 박막의 두께도 증가한다는 것을 알 수 있다. ITO 박막 증착시 증착률은 박막의 특성에 큰 영향을 미친다. ITO 박막은 증착시 In₂O₃의 산소가 분리되어 산소가 결핍된 막을 형성하여 이루어지며, 여기에 Sn이 첨가되어 전도 특성을 한층 개선시키는 것으로 알려져 있다. 이런 이유로 ITO 박막의 증착시 낮은 증착률로 증착하였을 경우에는 산소와 충분히 결합하여 캐리어로 작용하는 산소공공의 수가 감소하여 전기 전도 특성이 나빠지게 되고, 반대로 높은 증착률로 증착하였을 경우에는 기판에 손상을 주어 결정 성장이 잘 이루어지지 않아 전기전도도가 나빠지고, 박막의 표면이 거칠어져 광투과율도 떨어진다¹¹⁾.

그림 4는 r.f power를 100 w로 고정하고 증착 시간을 변화시켜 증착된 ITO 박막의 X선 회절 패턴이다. 증착된 모든 박막에서 Cubic In₂O₃의 주요 peak인 (222), (400), (440), (622)을 모두 나타냈으

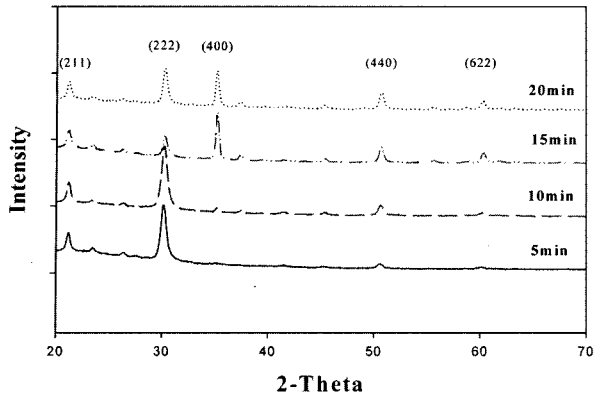


Fig. 4. XRD patterns of ITO thin films deposited at various deposition time and r.f power 100w.

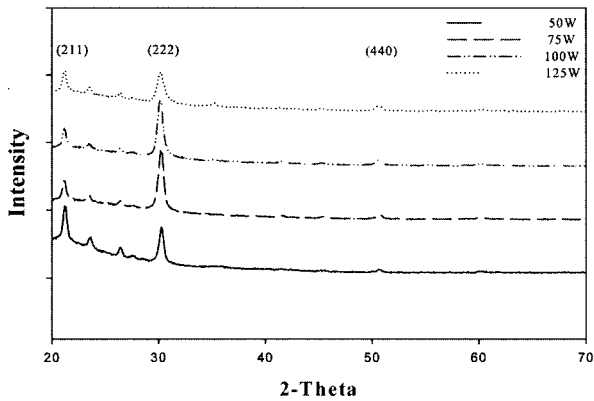


Fig. 5. XRD patterns of ITO thin films deposited at various r.f power (Film thickness was 150 nm).

며, In_2O_3 의 결정질 박막임을 확인할 수 있다. (211)에서도 주요 peak가 나타나지만 이 peak는 In_2O_3 의 peak이 아니라 기판 고정에 사용되는 실리콘의 peak이라 생각된다. 증착 시간이 증가할수록 나타나는 peak의 수도 많아지고, 회절 강도도 커지는 것을 확인할 수 있다. (222) peak 우선 배향이었던 박막이 시간이 증가할수록 (400) peak이 주 peak임을 확인할 수 있다. 이는 증착 시간이 증가할수록 증착된 박막이 <100>배향성을 갖는 것으로 판단된다¹²⁻¹⁴.

그림 5는 박막 두께를 150 nm으로 고정시키고, r.f power를 변화시켜 증착한 박막의 X-선 회절 패턴이다. 동일 두께에서 r.f power가 증가할수록 (222) peak의 회절 강도가 높고, 반치폭(FWHM, Full Width at Half Maximum) 값이 줄어들어 결정성이 향상되는 것을 확인할 수 있고, 125 W에서 (222) peak과 함께 약한 (440) peak이 나타났다. 이는 인가된 전력이 증가할수록 sputter된 입자가 높은 에너지를 가진 상태로 기판 위에 증착되어 표면 원자들이 격자의 평형위치로 이동하여 회절강도가 높게 나타난 것이다. 따라서 인가 전력이 증착 박막의 결정성에 영향을 준 것으로 판단된다.

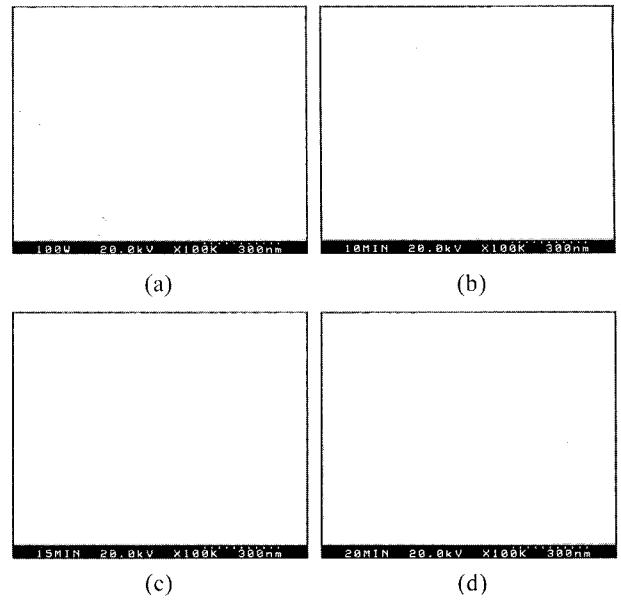


Fig. 6. Surface morphologies of ITO thin films deposited at various time and r.f power 100w; (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min.

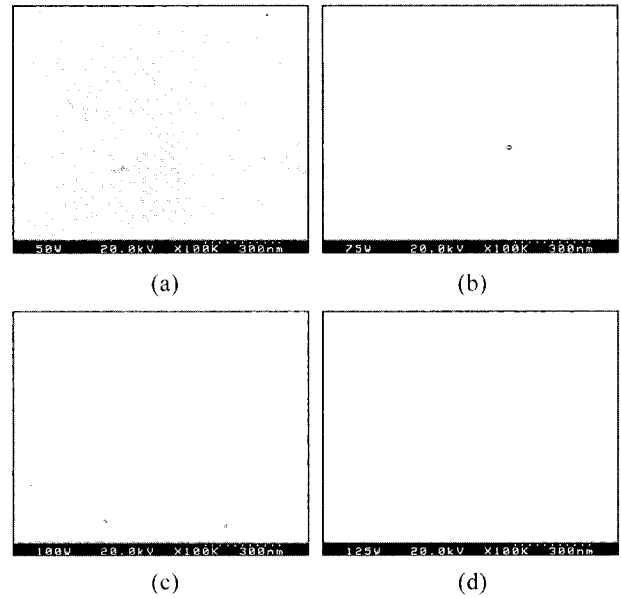


Fig. 7. Surface morphologies of ITO thin films deposited at various r.f power (Film thickness was 150 nm); (a) 50 W, (b) 75 W, (c) 100 W, (d) 125 W.

그림 6는 증착 시간의 변화를 주어 증착된 ITO 박막을 SEM으로 관찰한 것이고 그림 7은 r.f power를 변화시켜 증착한 박막을 SEM으로 관찰한 것이다.

그림 6, 7에서 r.f power와 증착시간이 증가할수록 결정립이 성장하는 것을 볼 수 있다. grain이 작은 경우 계면 면적의 증가와 전하 운반자인 전자의 이동도가 감소하여¹⁵⁻¹⁷ 저항이 증가하게 되어 전기적 특성은 grain의 크기가 클수록 좋을 것으로 예상된다.

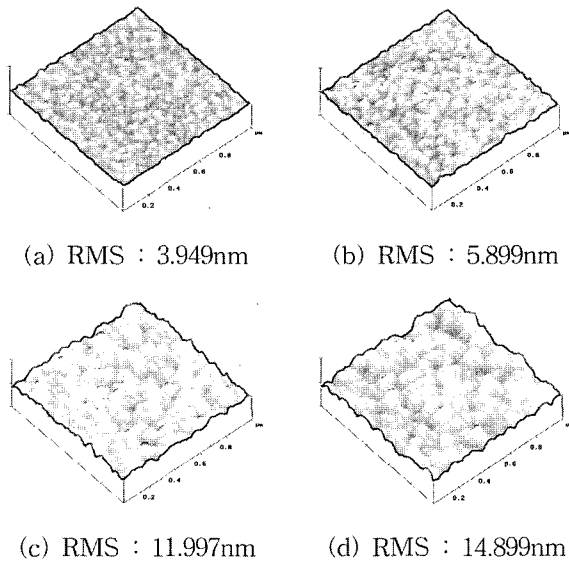


Fig. 8. AFM images of ITO thin films deposited at various time and r.f power 100w; (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, (d) 20 min.

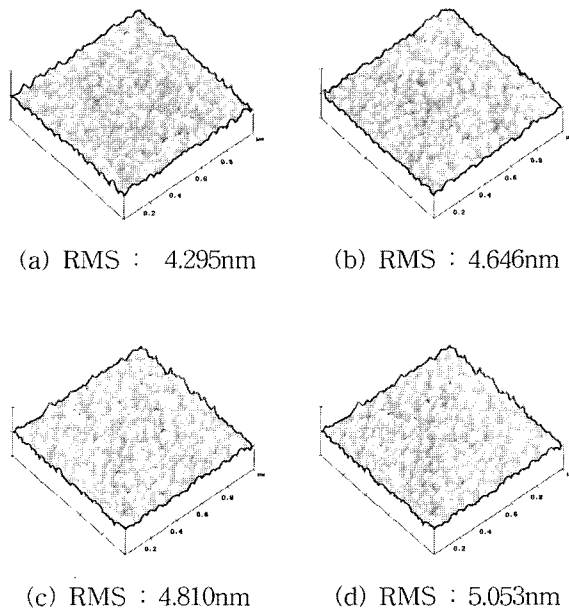


Fig. 9. AFM images of ITO thin films deposited at various r.f power (film thickness was 150 nm); (a) 50 W, (b) 75 W, (c) 100 W, (d) 125 W.

그림 8는 시간의 변화에 따라 증착된 박막의 표면 거칠기를 측정된 것이다. 5분에서 20분으로 증착 시간이 변함에 따라 RMS 값은 3.949 nm, 5.899 nm, 11.997 nm, 14.899 nm로 증가하였다. 이것은 증착시간의 증가에 따라 두께가 두꺼워지면서 입자성장이 우세하여 거친 표면을 나타내는 것으로 판단된다. RMS 값이 작은 박막이 빛에 대한 산란과 반사가 적어 광투과도가 좋을 것으로 예상된다.

그림 9는 박막의 두께가 150 nm로 일정할 때, r.f

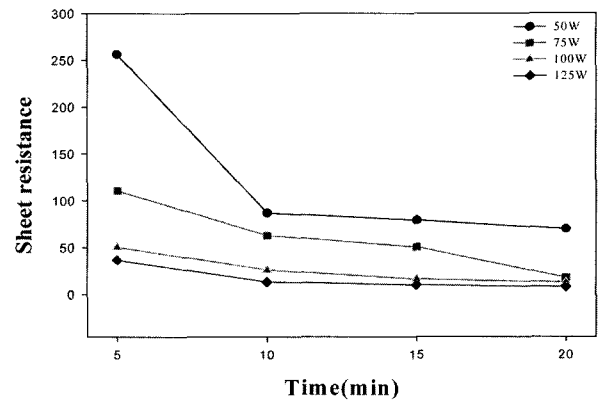


Fig. 10. Sheet resistance of ITO thin films deposited at various r.f power and time.

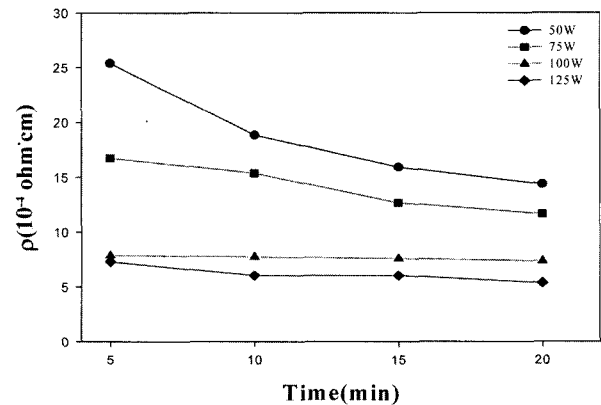


Fig. 11. Resistivity of ITO thin films deposited at various r.f power and time.

power의 변화에 따라 증착된 박막의 AFM 관찰 결과이다. r.f power가 50 W에서 125 W로 변함에 따라 4.295 nm, 4.646 nm, 4.810 nm, 5.053 nm로 RMS 값이 변화폭은 크지 않지만, 증가하는 경향을 보인다. 이것은 전력이 높을수록 높은 에너지의 입자들을 기판에 증착되므로 박막의 결정성장에 영향을 주어서 RMS 값이 증가한 것이라고 판단된다.

그림 10은 r.f power와 증착시간에 따른 표면저항값을 나타낸 것이고, 그림 11은 두께의 변화에 따라 비저항값으로 환산한 것이다.

그림 10은 r.f power와 증착시간에 따른 표면저항값을 나타낸 것이고, 그림 11은 두께의 변화에 따라 비저항값으로 환산한 것이다. r.f power와 증착시간이 증가함에 따라 표면저항값이 낮아졌으며, 비저항값도 같은 경향을 보이고 있다. r.f power이 50 W에서 5분 증착한 박막에서는 250 Ω/sq의 높은 표면저항값과 $25 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항값을 나타내고 있지만, 그 외에는 100 Ω/sq 이하의 낮은 표면저항값을 나타내고, 비저항값은 $5.36 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 감소하는 것을 확인할 수 있다. ITO 박막에서는

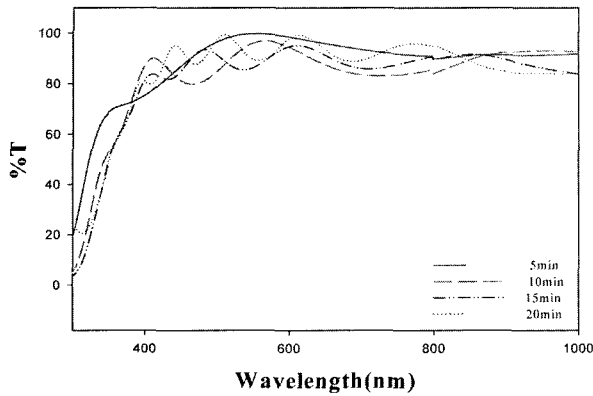


Fig. 12. Transmittance of ITO thin films with deposited time and r.f power 100w.

막의 두께가 증가하면 박막의 결정성 증가와 입자 크기 증가로 인해 비저항값이 감소하는 것으로 알려져 있으며, 아주 얇은 박막에서는 결정 구조가 비정질로 되려는 경향을 보이며, 막의 두께가 전자의 평균 자유 경로에 가까워 막 표면의 산란에 의해 저항이 증가하게 된다.

그림 12은 증착 시간의 변화에 따라 증착된 박막의 투과도를 나타낸 것으로 85% 이상의 투과도를 나타냈으며, 증착시간이 증가하여 막의 두께가(100 nm 이상) 두꺼워지게 되면 박막의 두께 간섭에 의한 투과율 곡선이 최대·최소점을 가지는 투과 곡선을 볼 수 있다^{18,19)}. 증착 시간이 증가할수록 그림 8에서 볼 수 있듯이 표면 거칠기의 증가와 막의 두께의 증가로 박막의 투과도가 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 표면 거칠기가 클수록 표면에서 빛의 산란이 많이 일어나고, 두께가 두꺼울수록 박막 내부에서 빛의 반사와 굴절이 많이 일어나므로 투과도가 떨어진다. 그리고 시간이 증가할수록 투과곡선이 장파장쪽으로 이동되는 것을 알 수 있다.

그림 13는 막의 두께를 150 nm으로 고정시키고, r.f power를 변화시켰을 때의 투과도를 비교한 것이

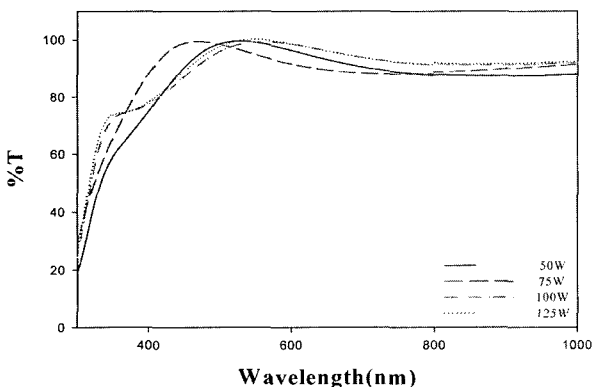


Fig. 13. Transmittance of ITO thin films deposited at various r.f power (Film thickness was 150 nm).

다. r.f power의 영향을 받지 않고 모두 가시광영역 내에서 85% 이상의 투과도를 나타냈다. 그리고 r.f power가 증가함에 따라 투과곡선이 왼쪽인 단파장 쪽으로 이동된 것을 관찰할 수 있다. 이것은 r.f power의 증가에 따라 박막의 결정성이 향상되고, 이로 인해, 전자 농도의 증가로 에너지 밴드갭을 증가시켜 투과 곡선이 단파장쪽으로 이동함으로써 가시광 영역내의 투과도가 높아진 것으로 생각된다^{15,18)}.

4. 결 론

1) 인가전력(r.f power)과 증착 시간이 증가할수록 증착된 박막의 두께는 선형적으로 증가하였다.

2) X-선 회절 패턴을 통하여, 실험 조건에서 증착된 박막은 Cubic In₂O₃의 주요 peak인 (222), (400), (440), (622)을 모두 나타내는 In₂O₃의 결정질 박막임을 확인할 수 있었고, 인가 전력(r.f power)과 증착시간이 증가함에 따라 결정성장이 (222) peak 우선 배향에서 (400), (440) peak 우선 배향으로 바뀌었으며 <100>, <111> 결정방향으로 성장이 이루어 졌다.

3) 동일한 r.f power에서 시간이 증가할수록 박막의 결정립이 커지는 것을 SEM 표면 조직 사진으로 확인해 볼 수 있다.

4) 인가 전력이 동일할 때, AFM 관찰에서, 증착 시간이 증가할수록 박막의 RMS 값이 증가하여 표면 거칠기값이 증가하였다. 또한 박막 두께가 일정하고, r.f power가 증가함에 따라 박막의 RMS의 값의 변화는 그다지 크지 않았지만, 증가하는 경향이 나타났다.

5) 200°C로 기판을 가열하여 r.f power 125 w에서 20분 동안 두께 750 nm 증착시킨 ITO 박막에서 5.36×10⁻⁴Ω·cm의 가장 낮은 비저항값을 얻었다.

6) 모든 실험 조건에서의 광투과도는 85% 이상이었으며, 막이 두꺼워질수록 장파장쪽으로 이동하였다. 그리고 일정한 두께(150 nm)에서 r.f power의 변화에 따라 증착된 박막은 85% 이상의 투과도를 가졌고, r.f power의 증가에 따라 투과곡선은 단파장 쪽으로 이동한 그래프가 나타났다.

참고문헌

1. I. Hamberg, C. G. Granqvist, J. Appl. Phys., 60 (1986) R123.
2. M. S. Lee *et al.*, J. Korea Mat. Sci., 8(5) (1998) 383.
3. M. Green. W. C. Smith, J. A. Weiner, Thin Solid Films, 38 (1976) 89.
4. J. C. Manificier, Thin Solid Films, 90 (1982) 297.

5. Y. Shigesato, S. Takaki, T. Haranoh, *J. Appl. Phys.*, 71(7) (1992) 3356.
6. H. J. Ha, J. S. Cho, C. H. Park, *한국전기전자재료학회지*, 8(6) (1995) 699.
7. B. S. Chiou, S. T. Hsich, W. F. Wu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(7) (1994) 1740.
8. C. May, J. Strumpfel, *Thin Solid Films.*, 351 (1999) 48.
9. M. Buchanan, J. B. Webb, D. F. Williams, *Appl. Phys. Lett.*, 37(2) (1980) 213.
10. S. H. Shin, H. H. Kim, K. J. Park, *전기전자재료학회지*, 10(7) (1997) 700.
11. K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandya, *Thin Solid Films*, 102 (1983) 1.
12. Y. Shigesato, S. Takaki, T. Haranoh, 71(7) (1992) 3356.
13. Jin Ma, S. Y. Li, J. Q. Zhao, H. L. Ma, *Thin Solid Films*, 307 (1997) 200.
14. Kuniyoshi Itoyama, *J. Appl. Phys.*, 17(7) (1978) 1191.
15. S. M. Koh, B. S. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, 5(8) (1995) 1045.
16. S. TaKaki, K. Matsumoto, K. Suzuki, *Applied Surface Science.*, 33/34 (1988) 929.
17. H. J. Ha, J. S. Cho, C. H. Park, *한국전기전자재료학회지*, 8(6) (1995) 699.
18. J. S. Lim, J. S. Lee, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 35(1) (1998) 17.
19. S. Laux, N. Kaiser, A. Zoller, R. Gotzelmann, H. Lauth, H. Bernitzki, *Thin Solid Films*, 335 (1998) 1.