

## 이온빔 스퍼터링법에 의한 ATO박막의 저온 증착 특성

### Low Temperature Deposition and Characteristics of ATO Thin Films by Ion Beam Sputtering

구창영, 이희영, 홍민기\*, 김경중\*, 김광호\*\*

영남대학교 재료금속공학부,

\*한국표준과학연구원 표면분석그룹, \*\*부산대학교 무기재료공학과

Chang Young Koo, Hee Young Lee,

Min-Ki Hong\*, Kyung Joong Kim\*, Kwang Ho Kim\*\*

Department of Materials Science and Engineering, Yeungnam University,

\*Surface Analysis Group, Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS)

\*\*Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University,

#### Abstract

Antimony doped tin oxide (ATO) thin films were deposited at room temperature by ion-beam sputter deposition (IBSD) technique in oxidizing atmosphere utilizing Sb and Sn metal targets. Effect of Sb doping concentration, film thickness and heat treatment on electrical and optical properties was investigated. The thickness of as-deposited films was controlled approximately to 1500Å or 2000Å, and Sb concentration to 10.8 and 14.9 wt%, as determined by SEM and XPS analyses. Heat treatment was performed at the temperature from 400°C to 600°C in flowing O<sub>2</sub> or forming gas. The resulting ATO films showed widely changing electrical resistivity and optical transmittance values in the visible spectrum depending on the composition, thickness and firing condition.

**Key Word(중요용어):** ATO thin film, Ion-Beam sputter.

#### 1. 서 론

1907년 Bädeker에 의해 CdO 박막이 처음으로 만들어진 이래 투명전도성 산화막은 광전자기술을 급속도로 향상시켰으며, 산업적 응용과 필요에 따라 투명전도성 산화막 제조기술 또한 급격한 발전을 이루어 오고 있다. 투명전도성 산화막은 항공기 유리창 및 자동차 거울의 성에 방지용 코팅막, 태양전지, LCD, PDP 등의 상부전극, 정밀박막저항기, 가스센서, 공구의 내마모 코팅 등 여러 분야에 응용되고 있다.<sup>1-2)</sup>

투명전도성 산화막으로 이용되고 있는 물질로는 ZnO계,<sup>3)</sup> In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계,<sup>4)</sup> SnO<sub>2</sub>계<sup>2,5)</sup>가 있으며, 현재 광전자 분야에서 가장 널리 사용되고 있는 것은 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 중에서 Sn이 10 wt% 정도 doping이 된 ITO 박막이다. ITO 박막은 뛰어난 광학적 특성과 전기적 특성에도 불구하고 주성분 원소인 인듐이 고가인 점과 취약한 내화학적 및 내마모성이 단점으로 알려져 있으며, 이로 인하여 ITO를 대체할 박막의 개발 연구가 활발히 진행중이다.<sup>2)</sup>

SnO<sub>2</sub>계 박막의 경우 제조원가가 ITO에 비하여 월등히 저렴한 점과 내화학적 및 내마모성이 우수하

면서도, 투명전도성 산화막이 만족하여야 할 조건 중 하나인 가시광 영역에서의 광투과율이 평균 85% 이상으로 좋다는 점으로 인하여 ITO를 대체할 재료로 주목을 받았지만, 비저항 값이 순수한 SnO<sub>2</sub> 박막의 경우 10<sup>-2</sup> ~ 10<sup>-1</sup>Ωcm 정도로 높다는 점이 문제점으로 알려져 있다.<sup>2)</sup>

이를 해결하기 위하여 Sb, Cl, F, P 등의 원소를 소량 치환 첨가시킴으로써 비저항을 ITO 박막 수준으로 낮추려는 노력이 많은 연구가들에 의해 진행중이다.<sup>1,2,5)</sup> 박막증착 방법으로는 evaporation, sputtering,<sup>2)</sup> CVD,<sup>6)</sup> spray pyrolysis<sup>5)</sup>, dip-coating 등 다양한 방법이 사용되고 있다.

본 연구에서는 sputtering의 일종인 이온빔 스퍼터링(ion-beam sputter deposition; IBSD)법을 이용하여 증착한 ATO 박막의 전기, 광학적 특성에 관하여 보고하고자 한다.

## 2. 실험 절차

본 연구에서는 이온빔 스퍼터를 사용하여 산화 분위기에서 ATO 박막을 증착하였으며, 사용한 이온 소스는 Ion Tech.사의 Kaufman-type source이다. 증착용 타겟은 순도가 각각 99.9%, 99.99%인 Sn과 Sb(일본 고순도화학)을 사용하였으며, 기판으로는 TFT-LCD용 무알카리 유리(Model: 1737F, 삼성코닝 정밀유리)와 5인치 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 박막의 증착 조건을 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Experimental condition for ion-beam sputter deposition.

Base Pressure	< 10 <sup>-5</sup> torr	Cathode Filament Current	3.58 A
Working Pressure (Ar only)	2.2 × 10 <sup>-4</sup> torr	Discharge Current	0.92 A
Working Pressure (Ar + O <sub>2</sub> )	4~5 × 10 <sup>-4</sup> torr	Discharge Voltage	48.8 V
Gas Flow Rate (Ar)	2.2 sccm	Beam Current	45 mA
Gas Flow Rate (O <sub>2</sub> )	13 sccm	Beam Voltage	1 KV

증착시 기판을 가열하지 않고, 실온에서 증착하였으며, 증착후 열처리하는 분위기로 속에서 1기압의 산소 또는 혼합가스(10% H<sub>2</sub> - 90% Ar)를 흘리며 400℃, 500℃, 또는 600℃에서 30분간 행하였다. 또한, 용융점(231.9℃)이 낮은 Sn이 완전히 산화하지 않은 상태에서 휘발하는 것을 억제하기 위하여, 150℃에서 24시간 대기분위기에서 열처리한 후 500℃

에서 30분간 산소분위기에서 열처리도 시도하였다.

제조된 박막의 결정성, 두께 및 미세구조는 XRD(Model: D/MAX-2500, Rigaku Corp., Cu K<sub>α</sub> radiation)와 FE-SEM(Model: S-4100, Hitachi Ltd.)을 사용하여 관찰하였으며, 박막의 조성은 XPS(VSW Scientific Instruments)를 사용하여 결정하였다. 박막의 광투과도와 비저항 값은 UV-Visible Spectrophotometer(Model: UV-160A, Simadzu)와 4-point probe 측정법(Keithley 220 current source; Keithley 617 electrometer)을 사용하였으며, 전하농도 및 이동도는 Hall 측정기 (Model: HL5500 Hall system, BIO-RAD)를 사용하여 결정하였다.

## 3. 결과 및 토의

Fig. 1에 실온에서 1737F 기판 위에 증착한 후, 1기압의 산소분위기에서 각각 400℃, 500℃, 또는 600℃에서 30분간 열처리하여 제조한 ATO 박막의 XRD 회절패턴을 나타내었다. Sb가 각각 10.8 wt%, 14.9 wt% 도핑된 시편 모두에서 두께와 상관 없이 400℃에서 30분간 열처리한 시편에서는 회절패턴이 나타나지 않았으며, 결정화가 일어나지 않은 비정질 상태임을 알 수 있다. 그러나, 500℃와 600℃에서 열처리한 시편에서는 회절패턴이 나타나고 있는데, 이러한 사실은 SnO<sub>2</sub>에 도핑되는 Sb의 농도가 증가할수록 박막의 결정화 정도가 줄어들고 비정질화 된다는 기존의 보고와 다소 반하는 것처럼 보인다.<sup>5,7)</sup>

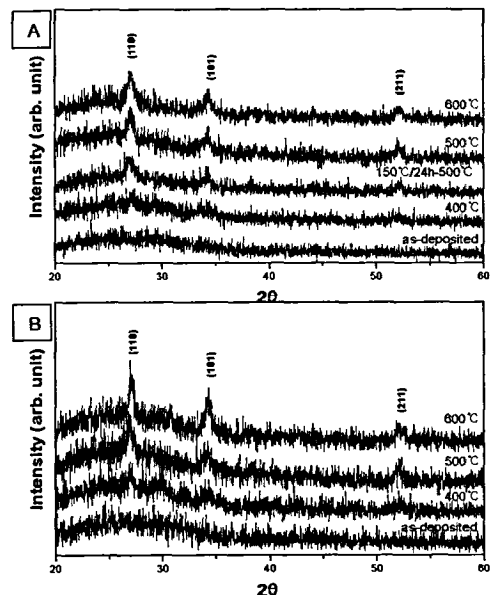


Fig. 1. XRD patterns of ATO thin films on 1737F glass substrate annealed for 30 minutes in oxygen. (a) Sb 10.8wt%, 2000Å, (b) Sb 14.9wt%, 2000Å.

Table 2는 산소분위기에서 열처리한 시편과 혼합가스에서 열처리한 시편에 대하여 박막의 조성과 두께에 따른 비저항 값을 나타낸 것이다. 산소분위기에서 열처리한 경우 400℃에서는 높은 비저항값을 보이고 있으며, 500℃ 이상의 온도에서 열처리한 박막시편의 경우 도핑농도의 증가에 따라 비저항 값이 감소하고 있음을 알 수 있다.

10% H<sub>2</sub> - 90% Ar 혼합가스 분위기에서 30분간 열처리한 시편의 비저항 값을 산소분위기에서 열처리한 경우와 비교하여 볼 때, 500℃ 이하의 경우에는 대체로 큰 차이가 없으나, 600℃의 경우 전체적으로 박막의 비저항이 10<sup>6</sup>Ωcm대 이상으로 급격히 증가하였는데, 이는 박막의 환원반응이 과도하게 일어나서 성분 금속원소가 일부 휘발하였기 때문으로 보인다.

Table 2. Electrical resistivity values of ATO thin films on 1737F glass substrate.

Unit : 10<sup>-3</sup>Ωcm

Temp.	Sb 10.8wt%, 2000Å		Sb 14.9wt%, 2000Å	
	O <sub>2</sub> anneal	H <sub>2</sub> -Ar anneal	O <sub>2</sub> anneal	H <sub>2</sub> -Ar anneal
400℃	254.5 ± 11.7	650.4 ± 5.7	83.1 ± 0.1	92.5 ± 4.5
500℃	19.1 ± 0.1	35.6 ± 0.2	12.3 ± 0.2	15.6 ± 0.1
600℃	23.9 ± 0.2	N/A	15.8 ± 0.2	N/A

한편, Fig. 2(a)에는 실리콘 웨이퍼 위에 증착된 박막시편을 산소분위기에서 열처리한 것을 대표적으로 나타내었는데, Sb의 도핑농도에 관계없이 비슷한 조직을 나타내고 있으며, 5만배 이상의 높은 배율에서 결정립의 크기가 수십 나노미터로 결정성장이 작게 나타났다. 이러한 결과는 1737F 유리기판을 사용한 경우에도 마찬가지로 나타났다.

이상에서의 결과를 종합하면, 즉 XRD 회절패턴과 SEM 표면사진을 함께 고려해 볼 때, 본 연구에서 사용한 조건에서는 ATO박막의 결정화가 부분적으로 일어나긴 했으나 결정립이 수십 나노미터 이하의 크기로 아주 작은 것으로 박막의 결정성은 CVD 등 다른 증착방법에 비해 떨어지는 것으로 보인다.<sup>8)</sup>

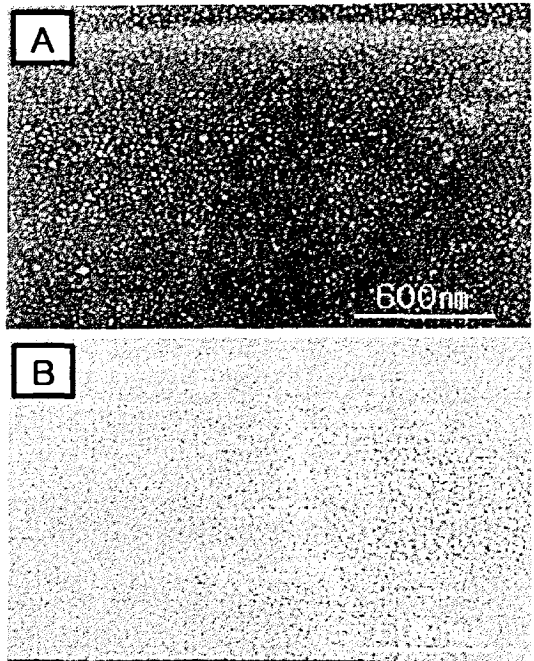


Fig. 2. SEM photographs of ATO thin films ; (a) annealed for 30 minutes in O<sub>2</sub> at 500℃ (Sb 10.8wt%, 2000Å), (b) annealed in forming gas at 500℃ (Sb 10.8wt%, 2000Å).

Fig. 3에는 열처리를 거친 ATO박막 시편에 대해서, 가시광선 대역에서의 광투과도를 나타내었다. 그림으로부터, 같은 조성 시편의 경우 400℃에 비해 500℃에서 투과도가 급격하게 증가한 것을 알 수 있다. 500℃에서 30분간 산소분위기에서 열처리한 시편의 각 조성별 광투과도를 보면, Sb가 14.9wt% 도핑된 두께 2000Å의 시편이 가장 낮은 투과율을 보이고 있으며, 전기 비저항 값을 함께 고려하면 전체 조성과 두께별로 볼 때, Sb가 10.8wt% 도핑된 두께 2000Å의 시편이 전기, 광학적으로 가장 특성이 좋다고 말할 수 있다. 그러나 여전히 가시광선 영역에서의 광투과율이 70%정도로 낮으며, 비저항 역시 10 × 10<sup>-3</sup>Ωcm 이상으로 높아서 LCD, ELD와 같은 평판 표시소자의 전극으로 사용하기에 적합한 물성을 얻지는 못하였다.

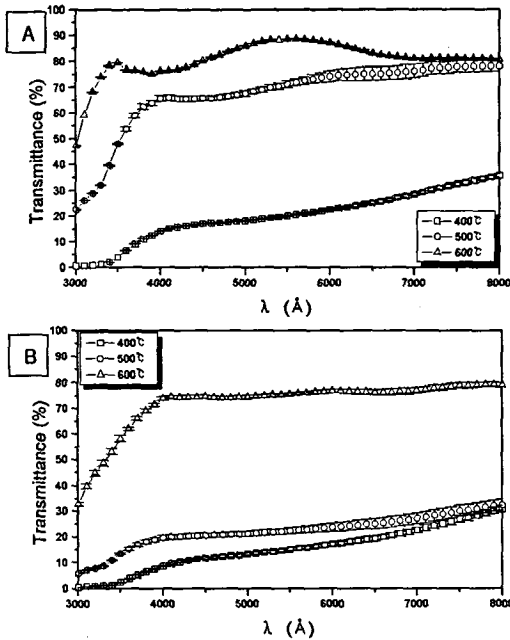


Fig. 3. Optical transmittance spectra of ATO thin films annealed for 30minutes in oxygen. (a) Sb 10.8wt%, 2000Å, in oxygen. (b) Sb 14.9wt%, 2000Å

감사의 글

본 연구는 한국 학술진흥재단 연구비 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

4. 결론 및 요약

Sn과 Sb 금속타겟을 사용하여 이온빔 스퍼터링 방법으로 ATO 박막을 유리기판과 실리콘 웨이퍼 위에 실온에서 증착할 수 있었다. 증착된 ATO 박막은 비정질이었으며, 이를 결정화 및 입성장을 시킴과 동시에 완전히 산화시킬 목적으로 400°C, 500°C, 600°C 산소분위기에서 30분간 조성별로 열처리를 실시하였다. 온도가 증가함에 따라 비저항은 낮아지고 광투과도는 증가하였으나, 500°C 이상에서는 큰 변화를 보이지 않았다. 같은 열처리 조건인 경우, Sb 도핑농도가 큰 경우 비저항 값은 작았지만 광투과도는 좋지 않은 것으로 나타났다.

1. K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, "Transparent Conductors-A Status Review" *Thin Solid Films*, 102, pp.1-46, (1983).
2. C. W. Kim, K. H. Kim, H. S. Lee and H. Y. Lee, "Study on properties of Antimony-doped Tin Oxide thin films prepared by sputtering" *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 33, No. 7, pp.735-742, (1996).
3. Takaaki Tsurumi, Shuichi Nishizawa, Naoki Ohashi and Takeshi Ohgaki, "Electric Properties of Zinc Oxide Epitaxial Films Grown by Ion-Beam Sputtering with Oxygen-Radical Irradiation" *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, No. 6A, Vol. 38, pp.3682-3688, (1999).
4. Radhouane Bel Hadj Tahar, Takayuki Ban, Yutaka Ohya, and Yasutaka Takahashi, "Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties" *J. Appl. Phys.*, Vol. 83, No. 5, pp.2631-2645, (1998).
5. Masahiko Kojima, Hisao Kato, and Mitsuru Gatto, "Optical and electrical properties of amorphous Sb-Sn-O thin films" *Philosophical Magazine B*, Vol. 73, No. 2, pp.277-288, (1996).
6. Sekhar C. Ray, Malay K. Karanjai, Dhruva Dasgupta, "Preparation and study of doped and undoped tin dioxide films by the open air chemical vapour deposition technique" *Thin Solid Films*, 307, pp.221-227, (1997).
7. Masahiko Kojima, Hisao Kato, and Mitsuru Gatto, "Crystallization of amorphous Sb-Sn-O films" *Philosophical Magazine B*, Vol. 73, No. 2, pp.289-296, (1996).
8. Keun Soo Kim, Ji Youn Seo, Hee young Lee and Kwang Ho Kim, "Deposition behaviors and electrical properties of Sb-doped SnO2 films by plasma enhanced chemical vapor deposition" *Journal of Korean Ceramic Society*, Vol. 37, No. 2, pp.194-200, (2000).