

眞空蒸着法에 의한 In_2O_3 透明電導膜의 製作

(Fabrication of Transparent Conducting Films of In_2O_3 by Vacuum Deposition)

李 基 善 *

(Lee, Ki - Seon)

要 約

電子線加熱 蒸着法에 의해 $\sim 10^{-4}$ Torr 의 酸素 雰圍氣中에서 In_2O_3 透明電導膜을 製作하였으며, 膜의 最適 蒸着條件과 그의 電氣的, 光學的 性質을 測定, 分析하였다.

最適 蒸着條件은 蒸着速度 $3\sim 7 \text{ \AA} / \text{sec}$, 基板溫度 300°C 以上, SnO_2 添加率 $2\sim 5 \text{ wt. \%}$ 이었으며, 이러한 條件下에서 膜의 比抵抗은 $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이었고, 可視光 透過率은 $85\sim 90 \%$ 이었다.

Abstract

Transparent conducting films of In_2O_3 were fabricated by electron beam evaporation method in an oxygen atmosphere of $\sim 10^{-4}$ Torr., and the optimum conditions of film deposition, as well as their electrical and optical properties were measured and analysed.

Evaporation rate of $3\sim 7 \text{ \AA} / \text{sec}$, substrate temperature of over 300°C , and SnO_2 doping of $2\sim 5 \text{ wt. \%}$ were the optimum deposition conditions. Under these conditions, the resistivities of the films were $2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ and the visible transmittances were $85\sim 90 \%$.

1. 序 論

近年의 opto-electronics 分野의 눈부신 발전에 따라 透明도와 電氣傳導도가 높은 透明電極이 不可缺하게 되었다. Mochel^[1], Littleton^[2] 등에 의해 SnO_2 , In_2O_3 의 透明電導膜이 개발된 이래, 많은 研究者에 의해 透明電導膜의 製法, 그의 電氣的, 物理的 및 光學的 性質에 관한 연구가 遂行되어오고 있으며, 比抵抗이 낮고 透過率이 높으면서 物理的, 化學的으로 安定된 薄膜이 개발되어, 電界發光, 液晶, 画像蓄積裝置 等 각종 optical device 의 透明電極으로서 널리 이용되고 있다. 또 SnO_2 , In_2O_3 膜은 투명전극으로서만이 아니라 그의 투명 전도성을 이용하여 새로운 pannel display 裝置의 實用化나,

窓유리의 結露防止用 發熱膜, 熱保存用 熱線反射膜, 太陽熱 集熱器의 選擇透過膜 및 太陽電池 表面의 無反射膜 等으로서, 앞으로 폭넓은 應用이 기대되고 있으므로, 이러한 투명전도막에 대한 관심이 각 산업 분야에서 크게 높아지고 있다.

In_2O_3 膜은, stoichiometric 組成에 있어서는 본래 絶緣體이나, 膜 製作時의 non-stoichiometry 로 인한 酸素 vacancy 의 導入에 의해 n 型 半導體로서의 전도성을 나타내게 되는 것으로 알려져 있다. 진공증착법에 있어서는 蒸着時의 酸素分壓이 이에 적당한 조건을 提供하므로, dopant 의 添加 없이도 높은 전도성을 갖게된다. 여기에 dopant 를 添加하면 전도성을 한층 더 높일 수가 있다. In_2O_3 의 dopant 로서 일반적으로 Sn 의 효과가 알려져 있는 바^[3], 그 전도機構로서 In^{3+} 의 格子點에 있어서 Sn^{4+} 의 置換, 혹은 Sn 이온의 interstitial 說 등이 있으나, 다른 理論도 있어 그 mechanism 은 明確히 알려져 있지 않은 상태이다.^[4,5,6] Sn 以外

* 正會員, 太陽에너지 研究所 太陽光研究室
(Photovoltaics Lab., Solar Energy Research Institute)
接受日字; 1980年 6月 24日

의 dopant로서 W, Mo 化合物도 Sn과 거의 같은 정도의 효과가 있음이 알려져 있다. 그러나 진공 증착법에서는 vossen이 sputtering 膜에서 報告한^[7] Sb, Pb, Ti 등은 전혀 효과가 없는 것으로 되어 있다.

化合物 透明電導膜의 製造法^[8,9]은 化學的 製膜法和 物理的 製膜法(PVD法)으로 分類할 수 있다. 化學적 製膜법은, SnCl₄, InCl₃, (CH₃)₂SnCl₂, Sn(CH₃)₄ 등의 化合物의 熱分解에 의해 加熱基板에 化合物을 生成시키는 것으로서, spray 法^[10-12], CVD 法^[13-18] 등이 있으며, 또한 (C₂H₅COO)₃In 등을 이용하는 塗布法^[19,20]도 있다. 이 化學적 製膜법은 플라즈마 CVD 法^[21]을 쓰는 경우에는 400°C 以下에서의 製膜도 가능하나 보통 500°C 정도 이상의 反應溫度를 필요로 하므로 소다石灰 유리를 基板으로 사용할 때 平面性을 손상하기 쉽고, 더우기 基板組成의 영향을 받아 膜 特性이 변화하여 白濁現象이 일어나므로 좋은 광학특성을 얻기 어렵다. 또 막 두께의 分布가 均一하지 못하며 工程中에 有害가스를 發生하는 일이 많은 등의 문제점이 있다. 그러나 裝置나 工程이 간단한 잇점을 가지고 있다. PVD法에는 眞空蒸着法과 sputtering 法이 있다.

In₂O₃ 투명전도막의 sputtering에 의한 製作法에 target로서 In을 쓰는 경우^[22,23]와 In₂O₃를 쓰는 경우^[14,24,25]가 있다. In₂O₃ 膜의 電導性은 酸素의 不足에 의해 생기는 缺陷에 크게 의존하며, sputtering 中の 가스組成, 주로 酸素分壓에 강하게 支配된다. 특히 化合物 target의 경우에는 가스放出과 그에 의한 target의 組成變化等도 있어 sputtering을 行하면 膜 特性의 再現性을 기대하기 어렵다^[26].

眞空蒸着에 의한 製膜法에 있어서도 蒸發材料로서 In과 In₂O₃를 사용하는 두 가지 방법이 있다. 그러나 In₂O₃를 종래의 抵抗加熱로 蒸發시킬 때는 高電導性 膜의 製作은 거의 不可能하다. 그 원인은 抵抗加熱用 金屬(W 혹은 Mo)이 In₂O₃와 反應하여 WO₃ 혹은 MoO₃와 In이 生成되어 증발하기 때문인 것으로 생각되며, 이러한 組成과 構造가 투명 전도성을 나타내지 않는 원인으로 판단되고 있다^[27]. In을 出發材料로 하는 方法^[28]도 電導性을 높일 목적으로 dopant로서 첨가하는 Sn과 In 사이에 약 2 order 이상의 蒸氣壓 差가 있기 때문에 均一한 組成의 蒸着膜을 얻기 힘들다. 따라서 일반적으로 In-Sn 合金의 眞空蒸着으로 低抵抗膜을 再現性있게

만드는 것은 곤란하다.

여기서는 以上과 같은 難點을 해결하기 위하여 電子線加熱蒸着法에 의한 In₂O₃ 투명전도막의 製作條件과 그의 電氣的, 光學的 特性을 調査하였다.

2. 實 驗

In₂O₃(Sn) 蒸發材料는 In₂O₃ 粉末과 SnO₂ 粉末을 원하는 重量比로 混合하여 金型을 써서 tablet 모양으로 press 成型하여 만들었다. 加速電壓 10 KV, beam current 500 mA의 電子線加熱裝置는 國內에서 製作한 것으로, 이 裝置의 概要는 Fig. 1과 같다. 基板으로는 현미경용 slide glass를 우선 中性洗劑 용액중에 담갔다가 증류수로 충분히 세척한 후 아세톤 용액에 담가서 超音波장치로 세척한 후 건조시켜 사용하였다. 基板加熱은 기판 上部에 設置한 tungsten heater로 하였으며 溫度는 CA 熱電對로 測定하였다.

膜의 製作은 다음과 같은 순서로 행하였다. 우선 眞空상자內를 2×10⁻⁶ Torr 以下로 排氣한 후 數次 酸素가스(99.99%)를 leak valve를 통해 注入시켰다가 다시 排氣시킨 후 最終적으로 眞空상자內의 酸素分壓이 3~6×10⁻⁴ Torr 정도가 되도록 調整하였다. 그런 다음 約 30 秒間 電子銃 위에 shutter를 덮은 채 試料를 豫備蒸發시키다가 shutter를 열어서 基板 위에 蒸着을 行하였다. 이는 混合 蒸發材料를 쓰는 경우, 이와 同一한 組成의 蒸着膜을 얻기 위해서이다. 蒸着速度는 電子銃의 beam current를 변화시켜 調整하였다. 증착막 시료는 比抵抗測定用, 分光測定用 및 두께測定用的 3 개의 試料

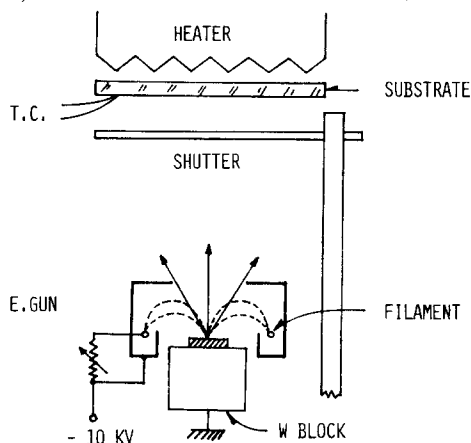


그림 1. 電子線加熱 蒸着裝置의 概要
Fig. 1. Schematic diagram of electron beam evaporation system.

동시에 제작하였으며, 증착막의 두께는 sodium lamp의 D-line을 이용한 多重干涉法으로 측정하였다. 膜의 저항측정은 고정밀도의 Digital Meter, type 2501 (橫河 電氣製作所)을 써서 4端子法으로 測定하였으며, 膜의 透過率은 波長範圍 0.185~2.5 μm의 Multi-Purpose Spectrophotometer, type MPS-5000 (島津製作所)을 사용하여 測定하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 蒸着速度

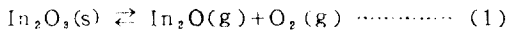
일반적으로 蒸着速度가 느릴수록 epitaxy 나 薄膜의 grain 成長에 効果的이라고 알려져 있으나, 너무 느리면 不連續薄膜이 되기 쉽고 또 蒸着中 주변 기체分子들에 의한 汚染이 클 우려가 있다. 또한 蒸着速度가 너무 크면 連續薄膜을 얻기는 容易하나 grain 成長에는 非效果的이다.

本 實驗에서는 여러가지 증착속도로 薄膜을 製作해본 결과 5×10⁻⁴ Torr의 酸素 分壓下에서 3~7 Å/sec의 증착속도가 가장 적당하였다. 그 以上에서는 膜의 黑化에 의한 吸收의 증가, 또는 白濁現象에 의한 散亂이 생겨 膜의 透明度를 해치고, 그 以下에서는 膜의 比抵抗이 增加하였다. 증착속도가 너무 느릴 때 膜의 比抵抗이 증가하는 理由는 蒸着 途中眞空상자內的 酸素(酸素分壓 5×10⁻⁴ Torr)와 지나치게 充分히 反應하여 거의 stoichiometry에 가까운 In₂O₃ 膜을 형성하기 때문인 것으로 判斷된다.

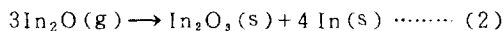
理想的인 In₂O₃ 透明電導膜의 製作에는 膜中の 적절한 grain의 成長과 In₂O₃의 적절한 non-stoichiometry가 要求된다.

3-2. 基板溫度

眞공증착법에 의한 In₂O₃의 蒸發^[29] 및 蒸着은 다음과 같은 反應式에 의해 行하여진다고 믿어지고 있다.



그러나 基板上에서의 酸素壓이 In₂O₃의 合成에 充分히 못할 때에는 (2)式에 의해 膜中에 In이 析出된다.



다른 研究者의 X-線回折 研究結果^[30]에 의하면 室溫蒸着膜의 경우 tetragonal 構造의 In의 回折 peak가 弱하게 나타나지만 基板溫度를 上昇시키면 cubic 構造의 In₂O₃의 回折 peak가 크게 나타나며

여기에 酸素를 注入하여 ~10⁻⁴ Torr의 壓力으로 해주면 In peak는 없어지고 In₂O₃의 回折 peak만 남게된다. 따라서 In을 包含하지 않은 In₂O₃ 膜을 얻기 위해서는 適當한 基板加熱과 酸素分壓이 要求됨을 알 수 있다.

Fig. 2에 蒸着速度 5Å/sec, 막의 두께 1500Å인 膜의 波長 0.55μm에서의 透過率과 sheet resistance의 基板溫度 依存性을 酸素注入 有無의 경우에 對하여 測定한 結果를 보이고 있다. 여기서 透明 電導性의 In₂O₃ 膜을 製作하기 위해서는 320°C 以上の 基板加熱과 ~10⁻⁴ Torr의 산소분압이 必要함을 알 수 있다.

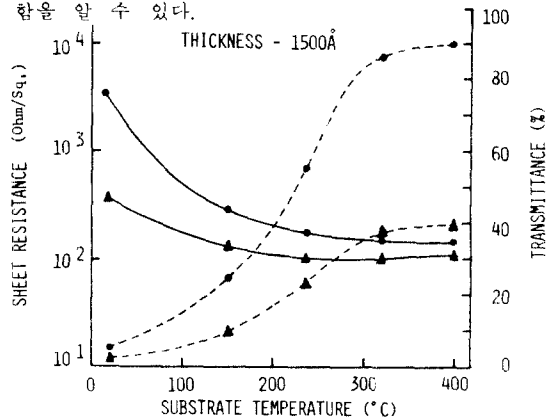


그림 2. In₂O₃ 膜의 膜抵抗 및 波長 0.55μm에 대한 透過率의 基板溫度 依存性

—: 膜抵抗,: 透過率

▲: 殘留氣壓, ~3×10⁻⁶ Torr.

●: 酸素分壓, ~5×10⁻⁴ Torr.

Fig. 2. Substrate-temperature dependence of sheet resistance and transmittance at 0.55μm, for the In₂O₃ films at two different oxygen pressure.

—: sheet resistance,

.....: transmittance

▲: residual gas pressure, ~3×10⁻⁶ Torr.

●: O₂ pressure, ~5×10⁻⁴ Torr.

3-3. SnO₂의 添加率

In₂O₃ 膜의 電氣傳導는 膜 生成過程에 있어서 non-stoichiometric composition에 크게 의존하며 酸素 vacancy가 donor 中心으로서 作用하는 것과 格子間에 들어간 金屬이온이 電子를 供給하는 것에 의한 것으로 생각되고 있다. 不純物로서 Sn을 添加한 경우, Sn⁴⁺ 혹은 Sn²⁺ 이온이 In³⁺ 이온과의 置換 및 格子間에 Sn 혹은 In 이온이 들어가는 것을 생각할 수 있으나, 不純物 添加量과 함께 carrier 濃度

가 증가하는 것으로부터 Sn⁴⁺가 In³⁺와 置換 혹은 格子間에 들어가는 것으로 생각되고 있다. 이와 反面 Fan 等^[4]은 In₂O₃ 膜에 Sn을 doping 하면 格子定數가 增大하나, Sn⁴⁺의 이온半徑이 In³⁺의 이온半徑보다 작으므로 Sn⁴⁺가 In³⁺와 置換하는 것은 아니라고 報告하고 있어, In₂O₃ 膜의 電導 mechanism은 明確히 밝혀져 있지는 않다.

Fig. 3은 In₂O₃에 대한 SnO₂의 混合 重量比의 變化에 따른 蒸着膜의 抵抗特性을 보인 것이다. 여기서 膜의 比抵抗은 SnO₂ 添加率 約 4 wt.% 근처에서 無添加膜에 비해 約 1/5 以下인 2×10⁻⁴ Ω·cm의 最低值를 가지며, 10 wt.% 附近부터는 急上昇하고 있다. 膜의 carrier 濃度は 0~5 wt.%까지는 In 원자와 Sn 원자의 置換反應이 점차로 증가하나 5

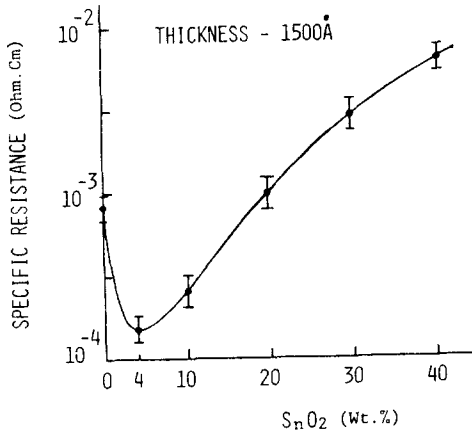


그림 3. SnO₂ 添加率에 따른 In₂O₃ 膜의 比抵抗의 變化

Fig. 3. Specific resistance of In₂O₃ films as a function of SnO₂ addition.

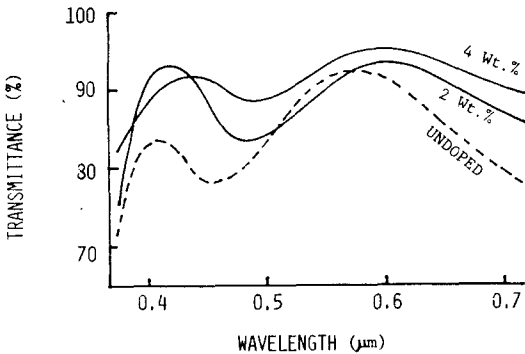


그림 4. 1500 Å 두께의 In₂O₃ 膜의 可視光領域 透過率에 미치는 SnO₂ 添加 效果

Fig. 4. Effect of SnO₂ addition on the visible spectral transmittance of 1500 Å thick In₂O₃ films.

wt.% 이상에서는 飽和하는 傾向이 있어, Sn 원자는 中性不純物로 存在하는 것으로 알려져 있다.

3-4. 光學的 特性

Fig. 4는 SnO₂ 添加率에 따른 可視波長 領域에서의 透過率을 測定한 結果로서, 蒸着速度는 5 Å/sec, 基板溫度는 320 °C, 膜의 두께는 1500 Å 이었다. 透過率은 SnO₂의 添加에 의해 確實히 改善되며, SnO₂ 添加率 約 4 wt.% 近處에서 全 可視波長領域에 걸쳐 85%以上 90%까지의 透過率을 갖는 가장 좋은 特性이 얻어지며, 10 wt.% 以上에서는 漸次하게 特性이 떨어지고 있다.

이 膜을 發熱膜으로 使用하는 경우의 溫度限界는 約 100 °C 程度이나 SiO₂, SiO₂ 膜의 over coating^[31]에 의해 200 °C 以上으로 높일 수가 있으며, 다시 MgF₂, CeF₃, 또는 Al₂O₃ 膜과 的 3重 反射防止膜을 만들면 可視領域에서 約 反射率 0.2%, 透過率 98%의 높은 透光性을 얻을 수 있어, 高性能의 選擇 透過膜을 製作할 수가 있다. 여기서는 遠赤外線領域에서의 透過率 혹은 反射率을 測定치는 않았으나, 이 領域에서는 可視光領域에서와는 對照的으로 透過率이 크게 떨어지는 것으로 알려져 있다.

4. 結 論

電子線加熱에 의한 眞空蒸着法으로, 抵抗加熱法에서의 W, Mo 等の 混入을 防止하고, In₂O₃와 SnO₂의 混合 蒸發材料과 同一組成의 蒸着膜을 製作할 수 있었으며, 本 研究를 통해 얻어진 結論을 要約하면 다음과 같다.

- 1) 증착속도는 3~7 Å/sec 일때 가장 좋은 電氣的 및 光學的 特性을 얻을 수 있었다.
- 2) 좋은 特性의 In₂O₃(Sn) 透明 電導膜의 製作에는 基板加熱이 必須的이며, 基板溫度는 320 °C 以上이 適當하였다.
- 3) 膜 蒸着時 酸素注入이 透過率 改善에 效果的이었으며, ~10⁻⁴ Torr의 酸素分壓이 適當하였다.
- 4) 不純物로서 SnO₂의 添加率은 約 4 wt.% 程度가 가장 効率的이었으며, 0.5 μm의 波長에서 85~90%의 透過率과 比抵抗 2×10⁻⁴ Ω·cm의 透明 電導膜을 얻었다.

參 考 文 獻

1. J. M. Mochel, U. S. Patent 2564706 (1951), 2564707 (1951), 2564987 (1951), British Patent 842628 (1956).

2. J. T. Littleton, U. S. Patent 2118795 (1938).
3. 勝部能之, 勝部倭子: 日本特許 第 930703 號 (1975).
4. J. C. C. Fan and F. J. Bachner, J. Electrochem. Soc., 122, 1719 (1975).
5. J. L. Bosnell and R. Waghorn, Thin Solid Films, 15, 141 (1973).
6. 鈴木巧一, 水橋 衛, 坂田浩伸, 眞空, 21, 158 (1978).
7. J. L. Vossen, R. C. A. Rev., 32, 289 (1971).
8. 水橋 衛, 眞空, 22, 253 (1979).
9. 勝部能之, 第 16 回眞空夏委大學ラキスト, 159 (1976).
10. 難波 進, 田村一二三, 吉澤達夫, 理研報告 35, 183 (1959).
11. 長友隆男, 木本 修, 應用物理, 47, 618 (1978).
12. James K. Davis, U. S. Patent 2564677 (1951).
13. A. F. Carrolland, J. Electrochem. Soc., 123, 1889 (1976).
14. J. Kane, Thin Solid Films, 29, 155 (1975).
15. 武藤隆二郎, 古内重正, 應用物理, 41, 134 (1972).
16. B. J. Baliga, J. Electrochem. Soc., 123, 941 (1976).
17. 川保榮一, 神戸 哲, 大嶋建次, 應用物理, 46, 490 (1977).
18. 川保榮一, 神戸 哲, 大嶋建次, 應用物理, 47, 16 (1978).
19. A. Tsunashima, Chem. Lett., 855 (1978).
20. 松下 徹, 關谷 忠, 山井 巖, 日本化學會誌, 880 (1972).
21. D. E. Carlson, J. Electrochem. Soc., 122, 1334 (1975).
22. Y. T. Sihvonen, Rev. Sci. Instrum., 31, 992 (1960).
23. J. A. Thornton, J. Vac. Sci. & Tech., 13, 117 (1976).
24. J. L. Vossen, Thin Solid Films, 13, 281 (1972).
25. J. L. Vossen, R. C. A. Rev., 29, 149 (1968).
26. D. B. Fraser, J. Electrochem. Soc., 119, 1368 (1972).
27. 木村三郎, 勝部能之, 勝部倭子, 佐藤義幸, 大工試季報, 28, 8 (1977).
28. 堀 芳郎, 土井啓輔, 上澤育三, 應用物理, 34, 507 (1965).
29. D. Chatterji, J. Am. Ceram. Soc., 55, 576 (1972).
30. 勝部能之, 簿膜研究會 第 75 回研究資料, p. 9 (1975).
31. 勝部能之, 勝部倭子, 日本特許 第 775804 號 (1975).

