
DC magnetron sputtering 방법으로 형성한 Indium-Tin-Oxide(ITO) 박막의 특성 연구

안명환*

A Study on the Properties of Indium-Tin-Oxide(ITO) Films Deposited by DC magnetron sputtering method

Myung Hwan An

본 연구는 여수대학교 2004년도 학술연구지원비에 의하여 연구되었음

요약

DC 마그네트론 스퍼터링 방법으로 ITO 박막을 형성하였다. 박막 형성 시 스퍼터 전압을 변화시켜 음이온에 의한 손상을 최소화 하였으며, 또한 기판온도와 산소유입량을 변화시켜 비저항 $1.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, 광투과도 90 % 이상의 값을 갖는 양질의 박막을 형성할 수 있었다. 박막 형성 시 O₂ 가스의 유량이 4 sccm 이상으로 산소공급이 과다할 경우 ITO 박막의 비저항이 증가하고, 광 투과도가 포화됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT

High quality indium tin oxide (ITO) thin films have been prepared by DC magnetron sputtering technique. By controlling the deposition parameters such as substrate temperature and oxygen flow rate, we were able to minimize the negative ion damage during the deposition. Films prepared under such conditions were found to possess an excellent electrical resistivity of $1.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ and also found to have a optical transmission above 90 %. We also observe that, increasing the oxygen flow rate above 4 sccm leads to an increase in electrical resistivity of the films while the transmission was found to saturate with the increase in the oxygen gas flow.

키워드

DC 마그네트론, 스퍼터링, ITO, 박막

I. 서 론

Indium-Tin-Oxide(ITO) 박막은 전기전도 및 광 투과 특성이 우수하므로 그 응용 범위가 다양하여 태양전지의 재료나 LED(electroluminescent display), LCD(liquid crystal display)와 같은 FPD(flat panel display)의 응용 및 화소전극으로서 이용되는 전도성 투명전극으로도 많이 사용되고 있다[1~3]. ITO 박막의 제조방법으로는 splay법, 스퍼터링법, CVD(chemical vapor deposition)법, 전자선가열법 등의[4~8] 여러 방법이 있으나 박막의 사용 용도에 따라 제조방법을 고려하여야 한다. 특히 최근에는 LCD 패널의 대형화, 칼라화, 고해상도화에 발맞춰 ITO 박막에 요구되는 제반특성도 엄격해지고 있으며, 상업적인 양산을 위해 서는 대형기판에 고속으로 균일한 박막제조가 가능한 마그네트론 스퍼터링법이 가장 광범위하게 이용되고 있다.

따라서 본 연구는 DC 마그네트론 스퍼터링방법으로 기판의 온도변화와 산소 유입량을 조절하였을 뿐만 아니라, 스퍼터 전압을 조절함으로써 음이온에 의한 손상을 최소화할 수 있었다. 또한 상기의 박막 형성조건들을 변수로 코닝 #7059 기판상에 약 1000 Å 두께로 ITO박막을 형성하여 박막의 전기적, 광학적 특성을 관찰함으로써 양질의 박막을 형성할 수 있는 방법을 제시하였다.

II. 실험방법

ITO 박막을 형성하기 위해 코닝 #7059 기판을 세척하고 순도(99.999 %)의 질소로 분사 건조시켜 진공용기에 장입 하였으며, 용기내의 잔류가스에 의한 오염을 최소로 줄이기 위하여 로터리 펌프와 터보 펌프를 이용하여 초기 진공을 2×10^{-6} torr 이하로 배기 하였다. ITO 박막 형성 방법은 DC 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하였다. 스퍼터 타겟은 상용화된 (Kurt J. Lesker Co.) 고순도(99.99 %)의 Indium Oxide/Tin Oxide, 90/10 Wt%를 사용하였다. 박막 형성시 주입가스는 99.99 %의 순도를 갖는 Ar 가스와 O₂ 가스를 이용하였으며, 가스의 유량은 MFC(mass flow controller)를 통해 정확하게 조절하였고, Ar 가스의 유량은 10 sccm으로 고정하고 O₂ 가스의 유량을 1~10 sccm 까지 변화시켰다. 마그네트론 스퍼터방법으로 ITO 박막을 형성할 때 음이온에 의한 플라즈마 손상을 감소시켜 양질의 ITO 박막을 얻기 위해 공급전압과 기판위치를

조절함으로서 최적의 공급전압과 기판위치에서 시료를 제작하였다. 기판의 온도는 300 K에서 700 K 까지 변화시켰다. 기판 온도변화에 따라 형성한 박막의 두께는 a-step (AS-500, KLA-Tencor)을 이용하여 측정하였다. 이들 시료의 결정성은 XRD (Philips PW1710 computer-controlled diffractometer, Cu-Kα)로, 광학적 투과율은 Hitachi사의 spectrometer로, 비저항은 8×8 mm 정사각형 시료로 Four Point Probe(Signatone, S-30L)를 이용하여 측정하였고, 전자농도와 이동도는 비저항 측정시료의 모서리에 ohmic 접촉 후 10,000 gauss의 자장과 10 mA의 정전류를 이용하여 Van der Pauw 방법으로 상온에서 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

DC 마그네트론 스퍼터방법으로 ITO 박막을 형성할 때 플라즈마 내에 존재하는 음이온에 의한 손상은 박막의 비저항 증가와 애칭 특성 등의 질적인 저하를 가져오게 된다. 따라서 본 실험에서는 박막 형성시 증착실 내에 공급한 Ar과 O₂ 가스가 분해되어 형성된 음이온이 타겟에 공급한 전압에 의해 형성된 전기장의 영향을 받아 기판에 충돌함으로써 기판에 손상을 주게 되는 원인이 되는데, 그와 같은 손상을 최소한으로 줄이고자 스퍼터 전압(타겟에 공급한 전압) 및 기판과 타겟의 거리를 조절하였다. 플라즈마가 erosion 영역에 국부적으로 존재하기 때문에 기판으로의 이온의 입사도 erosion 바로 위(그림 1의 화살표 부위) 영역이 크다고 예측할 수 있다. 그림 1은 음이온에 의한 손상이 발생하는 기판의 위치 의존성을 확인 할 수 있는 결과이다. 특히 스퍼터 전압 -400V인 조건에서 제조한 시료에서는 erosion 바로 위의 위치에서 음이온에 의한 손상이 원인이라 생각되는 비저항의 급격한 증가가 관찰되었다. 이는 음이온이 스퍼터 전압에 비례하는 에너지로 기판으로 입사하여 기판상의 ITO 박막에 손상을 주기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 가능한 한 스퍼터 전압을 줄이고 erosion 영역에서 박막을 형성함으로써 ITO 박막의 비저항을 현격하게 낮출 수 있음을 확인 할 수 있었다. 식 (1)은 이온 충격 에너지에 의한 인듐산화물의 분해반응 모델을 보여주고 있다.

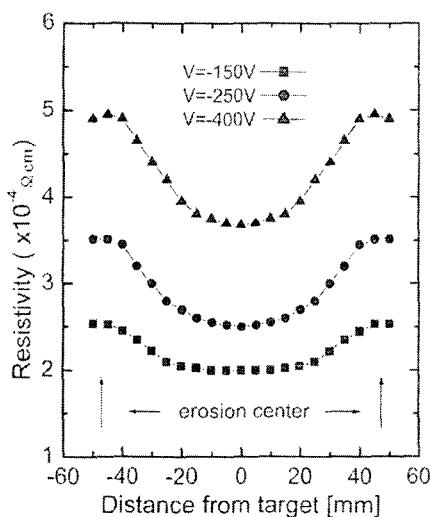


그림 1. 스퍼터전압과 타겟으로부터의 거리에 따른 비저항.

Fig. 1. Dependence of resistivity on the distance from the target and applied voltage.



ITO 박막에 고에너지 입자가 충돌하면서 (1)식의 분해 반응에 의해 박막 중에 흑색 절연성 저금산화물인 InO가 발생함이 보고된 바 있다[9]. 이와 같이 음이온 충격에 의한 ITO 박막의 비저항 증가는 박막의 기본조성인 In_2O_3 에 고에너지 입자가 충돌하면서 막중에 흑색 절연성 저금산화물인 InO가 생성됨으로써 막중의 전자밀도 및 이동도 변화를 초래하여 발생한 것으로 생각한다.

따라서 본 실험에서는 박막 형성 시 erosion 센터 영역을 피하여 기판을 위치하였고, -150V의 저전압 스퍼터방법을 이용하였으며, 또 다른 증착변수로 기판온도 및 산소 유량을 변화시켜 시료를 제작하여 전기적 광학적 특성을 분석하였다. 그림 2는 박막 형성 시 Ar 가스 10 sccm, O_2 가스 4 sccm의 유량을 유입하여 기판온도변화에 따라 제작한 시료의 비저항을 보여주고 있다. 이와 같이 기판온도 증가에 따라 비저항이 크게 감소하는 원인은 기판 표면에 도달하는 증착질(species)이 기판에서 공급되는 열에너지의 도움으로 충분한 이동과 함께 적절한 site에 결합함으로써 산소결핍의 현상이 줄을 뿐만 아니라 결정화가 진행됨으로써 막중의 전자농도(carrier density)와 이동도를 증가시킨 것으로 생각한다. 이러한 원인은 그림 3의

Hall 측정 결과로 예측할 수 있다. 그림 3은 그림 2의 시료들에 대한 Hall 측정 결과로 기판온도에 따른 전자농도와 이동도를 보여주고 있다. 기판온도가 증가함에 따라 그림 2의 비저항은 감소하는 반면 그림 3의 전자농도는 증가함을 볼 수 있다.

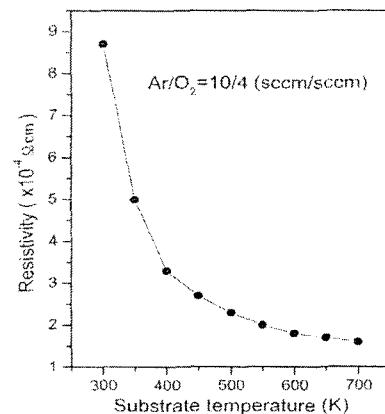


그림 2. 기판온도에 따른 비저항

Fig. 2. Dependence of resistivity on substrate temperature.

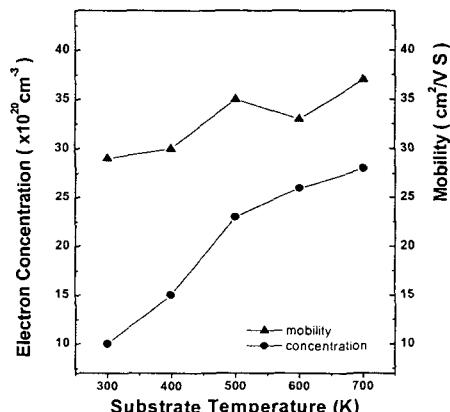


그림 3. 기판온도에 따른 전자농도와 이동도
Fig. 3. Dependence of electron concentration and mobility on substrate temperature.

그림 4는 기판온도 300 K (그림 4 a), 500 K (그림 4 b), 700 K (그림 4 c)에서 제작한 각각의 시료의 X-ray 회절스펙트럼을 보여주고 있다. 그림 4에서 In_2O_3 에 의한

[222], [400], [622] 배향면의 회절 피크가 기판온도 증가에 따라 증가함을 볼 수 있다. 이 결과로 박막 형성 시 기판온도의 증가는 박막의 결정을 향상시켜 양질의 ITO 박막을 형성할 수 있음을 예측할 수 있다. 또한 마그네트론 스퍼터링 방법으로 박막 형성 시 스퍼터 타겟의 소스 재료만으로는 산소의 결핍(oxygen vacancy)은 저급 산화물인 InO, SnO 또는 금속성 In, Sn가 생성되어 막중의 전자밀도와 이동도 감소로 인한 비저항 증가의 원인이 될 것이다. 식(2)은 박막 형성 시 산소량이 충분하지 않을 경우 반응식을 보여주고 있다.

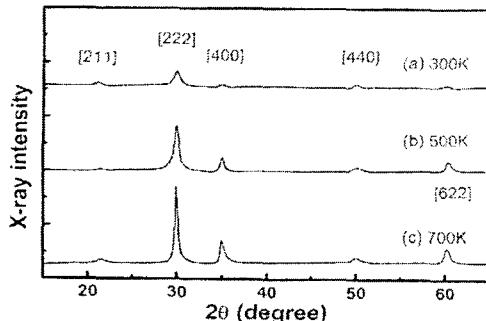


그림 4. 기판온도에 따른 X-ray 회절무늬
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of ITO films deposited at different substrate temperature.

따라서 본 실험에서는 박막 형성 시 산소의 유량을 1~10 sccm 까지 추가적으로 증착실 내에 유입하여 박막을 형성하였고, 형성한 박막의 전기적, 광학적 특성 변화에 대한 결과를 그림 5와 6에 나타내었다.

그림 5는 기판온도 700 K, Ar 가스 10 sccm, 공급전압 -150 V에서 산소가스 유입량 변화에 따라 제작한 시료의 비저항을 나타내었다. 산소가스의 유입량이 4 sccm일 경우가 가장 좋은 비저항 값을 보이고 있으며, 그 이상의 유량에서는 오히려 비저항이 크게 증가하였다. 이 결과는 박막 형성 시 추가적인 산소의 유입이 없을 경우 박막 내의 산소결핍이 초래됨으로써 비저항이 증가하는 원인이 될 것이며, 또한 4 sccm 이상의 산소 유입으로 박막의 조성에 적합하지 않은 필요 이상의 산소 유입은 오히려 박막 내에서 전기적 결함(defects)으로 작용함으로써 비저

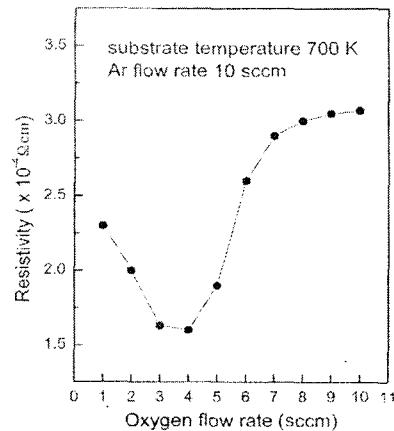


그림 5. 산소유량에 따른 비저항
Fig. 5. Dependence of resistivity on the oxygen flow rate.

항이 증가함을 보여주고 있다.

ITO 박막의 비저항 및 굴절율과 광 투과도 실험에서 보고된[10] 바에 의하면 박막 형성 시 산소 유량 증가에 따라 적외선 영역의 광장에서 박막의 비저항 변화와 굴절율 감소 및 광 투과율 증가의 원인을 Drude와 Forouhi and Bloomer 모델로 설명하였고, 이에 관련하여 에너지-밴드-갭(energy-band-gap)을 계산하였다. 그림 5의 산소유량에 따른 비저항 변화와 그림 6의 적외선 영역(2000 nm)의 광투과도 결과를 이들의 결과와 절대적으로 비교 할 수는 없으나 유사한 결과를 얻었다.

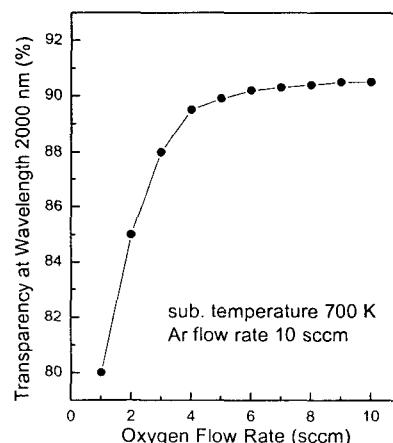


그림 6. 산소유량에 따른 광투과도
Fig. 6. Dependence of optical transparency on the oxygen flow rate.

그림 6은 그림 5와 같은 조건에서 형성한 시료의 광 투과율을 적외선 영역인 2000 nm에서 보여주고 있으며, 그림 7 또한 그림 5와 같은 조건에서 형성한 시료의 산소유입에 따른 전자농도와 이동도를 보여주고 있다. 그림 5의 비저항과 그림 7의 전자농도와 이동도는 산소유입량 4 sccm을 기점으로 일관된 변화를 보이고 있음을 알 수 있으나, 그림 6의 광 투과도는 포화되는 현상을 보인다. 이 결과들은 박막 형성 시 산소유입량 4 sccm을 기점으로 박막의 광학적 특성과 전기적 특성에 차이가 있음을 시사하고 있다. 그 원인은 박막 형성 시 추가적으로 유입한 산소의 유량에 의해 박막 내에서 In과 Sn에 결합하는 산소의 조성에 영향을 줌으로써 박막의 전기적 특성인 비저항 및 전자농도와 이동도 변화를 초래하였고, 4 sccm 이상의 유량에서 광 투과율이 포화되는 것은 산소유입량 증가가 박막 내의 자유전자 밀도의 변화에는 기여하지 못함으로써 전도대(conduction-band)와 가전자대(valence band) 사이의 에너지-밴드-갭(energy band gap)에 큰 변화가 없기 때문으로 생각한다.

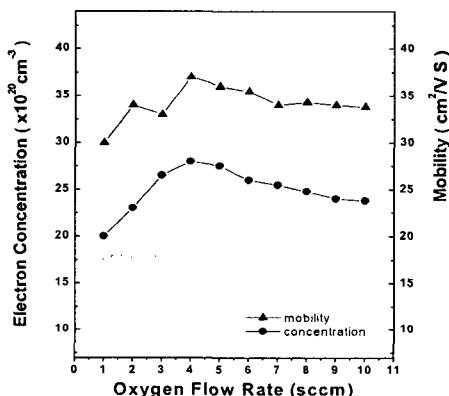


그림 7. 산소유입량에 따른 전자농도 및 이동도
Fig. 7. Dependence of electron concentration and mobility on the oxygen flow rate.

IV. 결론

저전압 DC 마그네트론 스퍼터링 방법에 의해 산소 유입량 및 기판온도 변화에 따라 우수한 전기적 광학적 특성을 갖는 양질의 ITO 박막을 제작할 수 있었으며, 연구

결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 기판과 타겟의 위치를 조절하여 erosion 바로 위 영역에서 음이온에 의한 손상이 가장 크게 나타남을 알 수 있었으며, 이 손상은 스퍼터 전압에 민감한 함수임을 알 수 있었고, 저 전압(-150V)에 의해 음이온에 의한 손상을 최소화함으로써 양질의 박막을 제조할 수 있었다.
- (2) 기판의 온도변화에 따른 박막의 비저항값은 온도가 증가함에 따라 현저하게 낮아졌다.
- (3) 박막 형성 시 산소 유량을 추가로 공급함으로써 보다 양질의 박막을 형성할 수 있었으며, 4 sccm 이상의 과다한 산소의 공급은 오히려 박막의 질을 저하시킬 수 있었다.
- (4) 기판온도 700 K, 공급전압 -150 V, Ar/O₂의 유량비 10/4(sccm/sccm)에서 비저항 $1.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, 광투과도 90 % 이상의 값을 갖는 양질의 박막을 형성 할 수 있었다.

참고문헌

- [1] Kentaro Utsumi, Osamu Matsunaga, Tsutomu Takahatai, "Low resistivity ITO film prepared using the ultra high density ITO target" Thin solid film, Vol. 334, pp. 30-34, 1998.
- [2] Dong-Joo Kwak, Moon-Soo Cho, Kang-II Park, Dong-Gun Lim, "The Fabrication and Properties of ITO Transparent Conducting Film for PDP by the Discharge Plasma Analysis" Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 16, No. 10, pp. 902-907, October 2003.
- [3] C.J. Lee, S.K. Park, J.I. Han, W.K. Kim and M.G. Kwak, "Improvement of ITO properties on the polymer substrates for plastic film LCDs" IDMC 2000, 21.4/Lee, pp. 515~518, 2000.
- [4] I. Baia, B. Frenandes, P. Nunes, M. Quintela, R. Martins, "Influence of the process parameters on structural and electrical properties of r.f. magnetron sputtering ITO films" Thin Solid film, 383, pp.244-247 2001.
- [5] V. Teixeira, H.N. Cui, L.J. Meng, E. Fortunato, R. Martins, "Armorphous ITO thin films prepared by DC

- sputtering for electrochromic applications" Thin Solid film, 420-421, pp. 70-75 2002.
- [6] Kyung-Cheol Lee, Cheon Lee and Yong-Feng Lu, "ITO Thin Film Ablation Using KrF Eximer Laser and its Characteristics" Transactions on Electrical and Electronic Materials, Vol. 1, No. 4, pp. 20-24 2000.
- [7] B.J. Choei, K.W. Kim, "ITO 투명전도막의 제조 및 그 특성" Bulletin of Institute Electronis Engineers of Korea, V.5, No.1, pp. 309-312 1992.
- [8] Li-Jian Meng, Eddie Crossan, Andrei Voronov, Frank Placido, "Indium-tin-oxide thin film prepared by microwave-enhanced d.c. reactice magnetron sputtering for telecommunication wavelengths" Thin Solid film, 422, pp.80-86 2002.
- [9] J.H. Sim, S.H. Sim, J.I Park, "투명전도서 ITO 박막의 현황과 과제" Journal of the Electrical and Electronic Material Engineering, V.12, No.7, pp. 40-48 1999.
- [10] M. Bender, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker, J. Stollenwerk, "Dependence of oxygen flow on optical and electrical properties of DC-magnetron sputtered ITO films" Thin Solid film, 326, pp.72-77 1998.

저자소개

안 명 환(An Myung-Hwan)

전남대학교 정보소재공학과 부교수

※ 관심분야: 유전체 박막 및 전기전자재료 물성