

## 증착 후 열처리 온도에 따른 $\text{In}_2\text{O}_3$ 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성 변화

이영진 · 이학민 · 허성보 · 김유성\* · 채주현\* · 공영민 · 김대일<sup>†</sup>  
울산대학교 첨단소재공학부, \*뉴옵틱스 기술연구소

### Effect of Annealing Temperature after Deposition on the Structural, Electrical and Optical Properties of $\text{In}_2\text{O}_3$ Films

Y. J. Lee, H. M. Lee, S. B. Heo, Y. S. Kim\*, J. H. Chae\*, Y. M. Kong, Daeil Kim<sup>†</sup>  
School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, 680-749, Korea  
\*New Optics, R&D Team, Miryang, Gyeongnam, 627-803, Korea

**Abstract** We have investigated the structural, electrical and optical properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$  thin films deposited by RF magnetron sputtering and then annealed at 150°C and 300°C in vacuum. The structural and electrical properties are strongly related to annealing temperature. All the annealed  $\text{In}_2\text{O}_3$  films are grown as a hexagonal wurtzite phase and the largest grain size is observed in the films annealed at 300°C. The sheet resistance decreases with a increase in annealing temperature and  $\text{In}_2\text{O}_3$  film annealed at 300°C shows the lowest sheet resistance of  $174 \Omega/\square$ . The optical transmittance of  $\text{In}_2\text{O}_3$  films in a visible wavelength region also depends on the annealing temperature. The films annealed at 300°C show higher transmittance of 76% than those of the films prepared in this study.

(Received September 27, 2011; Revised October 14, 2011; Accepted October 20, 2011)

**Key words:**  $\text{In}_2\text{O}_3$ , Annealing, Optical transmittance, Sheet resistance, XRD

### 1. 서 론

최근  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 그리고 GZO 같은 산화물 반도체를 평판 디스플레이와 태양전지의 투명전극 또는 특정가스 검출을 위한 센서 소재로 개발하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다[1-3]. 이 중에서,  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막은 가시광 영역에서 높은 가시광 투과도와 적외선 영역에서 높은 반사율을 보이는 넓은 밴드갭 에너지를 갖는 투명산화막으로서, 비화학양론비로 성장된 박막은 전자가 전기전도의 주도적 역할을 수행하는 N형 반도체 특성을 나타낸다. 이러한  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막의 광학 및 전기적 특성을 향상시키기 위하여 펄스 레이저 증착[4], 전자선 증발[5], 그리고 마그네트론 스퍼터링[2] 등의 다양한 기술이 개발되어 왔다.

최근 Senthilkumar 등[6]은 전자빔증발법(Electron beam evaporation)으로 유리기판 위에 250°C에서 성장시킨  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막의 구조가 열처리 온도에 따라

서 어떤 영향을 받는 지를 조사하고, 열처리온도가 증가함에 따라 결정성이 향상됨을 보고하였고, Morikawa 등[7]은 직류 마그네트론 스퍼터링 방법으로 유리기판 위에  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막을 성장시킨 후에, 진공과 대기 중에서 각각 열처리를 수행하여 박막의 결정화와 전기 저항의 관계를 연구하였으며, Krishna 등[8]은 증착온도를 변수로 하여 DC 마그네트론 스퍼터링 법으로  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막을 증착하고, 200°C 이상의 기판온도에서 증착된 박막은 다결정으로 성장됨을 발표하였다.

본 연구에서는 높은 증착율, 두께 균일도 그리고 박막의 조성비를 용이하게 조절할 수 있는 장점을 갖는 Radio Frequency(RF) 마그네트론 스퍼터를 이용하여 두께 100 nm의  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막을 증착하고 진공 열처리를 통하여 낮은 전기 비저항과 높은 가시광 투과율을 갖는  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막을 제작하고 증착 후 열처리 온도에 따른  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막의 구조적, 전기적,

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail : dkim84@ulsan.ac.kr

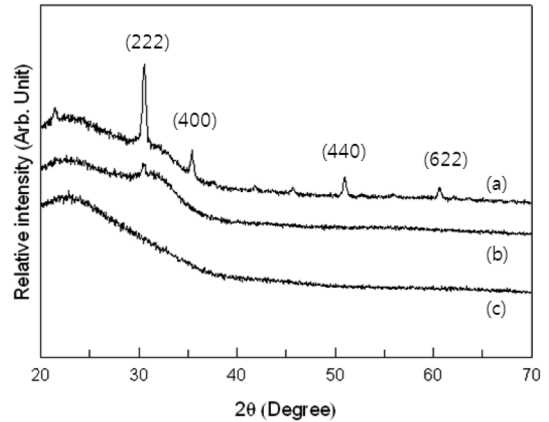
광학적 특성 변화를 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

$\text{In}_2\text{O}_3$  박막은 상온에서 유리기판(Corning 1797, 면적  $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ )에 고순도 Ar가스와 RF 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하여 증착되었다. 증착 전에 유리기판은 아세톤, 메탄올, 증류수의 순서로 5분 동안 초음파 세척하였고 스퍼터링 타겟으로는 직경 3인치를 갖는  $\text{In}_2\text{O}_3$ (순도: 99.95%)을 사용하였고, 타겟과 기판 사이의 간격은 6 cm로 고정하였다. 챔버의 초기진공도는  $7 \times 10^{-7}$  Torr로 배기하였고, 증착 공정의 진공도는  $1.5 \times 10^{-3}$  Torr로 유지하였다. 타겟 표면의 이물질 제거를 위하여 5분 동안 예비 스퍼터링을 수행한 후, 본 스퍼터링을 실시하였다. 성장된 박막의 표면거칠기와 두께는 주사전자현미경(JSM-820M JEOL)과 표면조도측정기(Dektak, Varian)을 사용하여 측정하였고, 증착박막의 두께는 평균 100 nm이었다. 증착 후 박막의 열처리에는  $1 \times 10^{-4}$  Torr의 진공 열처리로서 150°C와 300°C에서 30분간 실시하였으며, 열처리에 따른 결정구조의 변화는 X선 회절기(X'pert PRO MRD, Philips, 기초과학지원연구원 대구센터)로 측정하였고, 자외선-가시광 분광기(Cary 100 cone, Varian)를 사용하여 가시광 투과도를 측정하였다. 박막의 면저항은 4단자 법으로 측정하였고 열처리 온도에 따른 박막의 전기적 및 광학적 물성변화는 Figure of Merit[9] 수치를 비교하여 분석하였다.

## 3. 결 과

Fig. 1는 열처리 전과 150°C, 300°C 열처리 후의  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다(222). 회절 피크의 반가폭(Full Width Half Maximum, FWHM) 수치를 측정하고 Scherrer[10]의 식을 사용하면 박막의 평균 결정립의 크기(D)를 구할 수 있다. Scherrer 관계식은  $D = 0.9 \lambda / (B \cos \theta)$ 이고 여기서  $\lambda$ 는 입사되는 X선의 파장, B는(222) 피크의 반가폭이며  $\theta$ 는 Bragg 회절 각도를 의미한다. 본 연구에서 측정된 열처리에 따른  $\text{In}_2\text{O}_3$  결정립의 크기를 Table 1에 나타내었다.



**Fig. 1.** XRD patterns of the  $\text{In}_2\text{O}_3$  film as a function of annealing temperature; (a) annealed at 300°C, (b) annealed at 150°C and (c) as deposited  $\text{In}_2\text{O}_3$  film.

**Table 1.** Grain size of  $\text{In}_2\text{O}_3$  film as a function of annealing temperature

$\text{In}_2\text{O}_3$ thin film	Grain size (nm)
As deposition	Amorphous
Annealing at 150°C	20
Annealing at 300°C	24

150°C에서 열처리된  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막의 반가폭(FWHM)은 0.40°이였으나, 300°C에서 열처리된 박막은 0.38°로 감소하였다. 상온에서 증착된  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막은 비정질구조였으나, 150°C에서 열처리된 박막의 결정립 크기는 20 nm이었고, 300°C에서 열처리된 박막의 결정립 크기는 24 nm였다. 증착 후 열처리로 인하여 박막의 결정성이 향상되었음을 알 수 있다. 열처리로 인한 결정성의 향상은 열에너지가 충분히 공급되어 원자의 표면 이동과 같은 결정화 과정을 거치게 되면서 더 치밀한 박막이 되었기 때문이라고 사료된다.

Fig. 2는 열처리에 따른 표면의 형상변화를 나타낸 SEM 측정 결과이다. 상온에서 증착된  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막의 표면에서는 결정립이 발견되지 않았으나, 증착 후 150°C에서 열처리된 박막은 표면에 생성된 결정립을 확인할 수 있었고, Fig. 2(C)에서 보여주는 바와 같이 300°C에서 열처리된 박막은 표면에 상대적으로 결정립의 밀도가 150°C보다 증가하였음을 알 수 있었다.

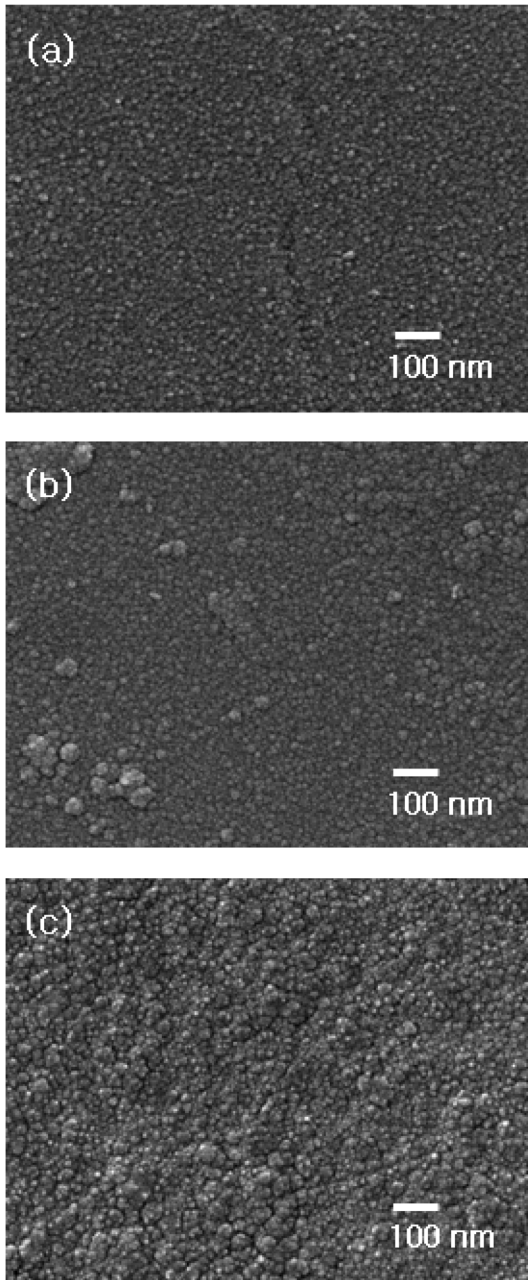


Fig. 2. SEM micro structures of the  $\text{In}_2\text{O}_3$  film as a function of annealing temperature; (a) as deposited  $\text{In}_2\text{O}_3$  film, (b) annealed at  $150^\circ\text{C}$ , (c) annealed at  $300^\circ\text{C}$

Fig. 3은 투명 전자소자로의 응용을 위해 열처리에 따른  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막의 가시광 투과도를 측정된 결과이다. 400~800 nm 파장영역에서 열처리 이전의  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막의 평균적인 투과도는 74%이었으나  $300^\circ\text{C}$  열

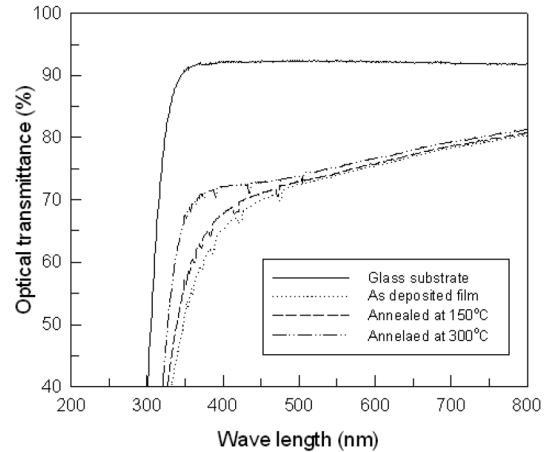


Fig. 3. Optical transmittance of the  $\text{In}_2\text{O}_3$  film as a function of annealing temperature.

처리 후 76%로 증가한 것을 알 수 있었다. 이러한 가시광 투과도의 향상은 열처리로 인하여 결정립의 크기가 증가하고 결정립계(Grain boundary)는 상대적으로 감소하여 가시광이  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막을 투과하면서 발생하는 흡수현상이 줄어들기 때문에 박막의 가시광 투과도를 향상된 것으로 사료된다. 이와 같이 박막 성장 후 열처리 효과로 인해 광학적 투과도의 향상은 디스플레이 또는 태양전지의 투명전도막으로 응용하기에 매우 적합한 것을 알 수 있다.

Table 2는 열처리 온도에 따른  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막의 면저항과 평균 가시광 투과도, 그리고 Figure of Merit 수치를 비교한 결과이다. Figure of Merit[11]은 투명전도막 소재의 전기적 및 광학적 물성을 비교할 수 있는 척도로서 관련 수식은 다음과 같다.

$$\text{Figure of Merit (FOM)} = T^{10} / R_{\text{sh}}$$

위 수식에서  $T$ 는 가시광 영역에서 투과도이며,  $R_{\text{sh}}$ 는 박막의 면저항 값이다.  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막의 특성은 가시광 투과율과 전기전도도에 민감하게 의존하지만, 일반적으로 투과도와 전기전도도는 서로 반비례 되는 관계를 갖기 때문에 적절한 가시광 투과도와 면저항의 선택적인 제어가 필요하다.

본 연구에서 열처리 이전의 박막에서 측정된 FOM 수치는  $1.82 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 이었으나,  $300^\circ\text{C}$  열처리 이후에 측정된 FOM 수치는  $3.99 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 로 증가하여 박막의 전기적, 광학적 완성도가 향상되었

**Table 2.** Figure of merit of  $\text{In}_2\text{O}_3$  film as a function of annealing temperature

$\text{In}_2\text{O}_3$ thin film	Figure of merit ( $\Omega^{-1}$ )	Sheet resistance ( $\Omega/\square$ )	Transmittance (%)
As deposition	$1.82 \times 10^{-5}$	3060	74
Annealing at 150°C	$5.18 \times 10^{-5}$	1163	75
Annealing at 300°C	$3.99 \times 10^{-4}$	174	76

음을 알 수 있었다. 이 결과로부터 증착 후 진공 열처리 온도와  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성은 비례 관계에 있으며, 300°C 진공 열처리 이후에 최적의 투명전도 박막이 성장됨을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

상온에서 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착된  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막의 진공열처리에 따른 구조적, 전기적 그리고 광학적 특성 변화를 연구하였다. 본 연구에서는 300°C에서 30분간 열처리한 박막에서 상대적으로 우수한 구조적, 전기적, 광학적 특성을 얻을 수 있었다.

어닐링 이전의 박막에서 측정된 FOM 수치는  $1.82 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ 이었으나, 300°C 어닐링 이후에 측정된 FOM 수치는 결정립 성장에 따른 면저항 감소와 광 투과도의 증가로 인하여  $3.99 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 로 증가하였다. 박막증착 후, 적절한 후속 열처리 과정은 박막을 구성하는 구조적, 전기적, 광학적 물성을 개선 시킬 수 있었다.

#### 참고문헌

1. S. B. Heo, H. M. Lee, C. W. Jung, S. K. Kim, Y. J. Lee, Y. S. Kim, Y. Z. You and D. Kim : J. Kor. Soc. Heat Treat, **24** (2011) 31.
2. J. H. Kwak and S. H. Cho : J. Korean Vacuum Soc, **19** (2010) 224.
3. Daeil Kim : J. Kor. Soc. Heat Treat, **24** (2011) 140.
4. F. O. Adurodija, L. Semple and R. Bruning : Thin Solid Films, **492** (2005) 153.
5. V. Korobov, M. Leibovitch and Y. Shapira : Appl. Phys. Lett, **65** (1994) 2290.
6. V. Senthilkumar and P. Vickraman : Curr. Appl. Phys, **10** (2010) 880.
7. H. Morikawa and M. Fujita : Thin Solid Films, **359** (2000) 61.
8. B. R. Krishna, T. Subramanyam, B. Srinivasulu and S. Uthanna : Opt. Mater, **15** (2000) 217.
9. G. Haacke : J. Appl. Phys, **47** (1976) 4086.
10. B. D. Cullity : Elements of X-ray diffractions, Addition-Wesley, Reading, MA, (1978) 102-121.
11. Daeil Kim : Appl. Surf. Sci, **257** (2010) 704.