

DC 원통형 반응성 스파터링을 이용한 ITO 형성에 관한 연구

A study on the formation of ITO by reactive DC cylindrical sputtering

조정수, 박정후, 하홍주*, 각병구, 이우근
부산대학교 전기공학과

Cho Jung-Soo, Park Jung-Hoo, Ha Hong-Ju, Kaw Byung-Goo, Lee Woo-Geun
Pusan National University Electrical Engineering dept.

부산대학교 전기공학과 교수
부산대학교 전기공학과 교수
부산대학교 전기공학과 박사과정
부산대학교 전기공학과 박사과정
부산대학교 전기공학과 석사과정

Abstract

Indium Tin Oxide (ITO) thin film is transparent to visible ray and conductive in electricity. It is seen that the samples made by the sputtering process have high transmission rate to visible ray and high adhesion, but the planar type magnetron sputtering process which is very well known in industrial region have a defect of partial erosion on the surface of target and a high loss of target and also since the substrate is positioned in plasma, the damage on thin film surface is caused by the reaction with plasma. In cylindrical magnetron sputtering system, it is known that the loss of target is little, the damage of thin film is very little and the adhesion of thin film with substrate is strong. In this study, we have made ITO thin film in the cylindrical DC magnetron system with the variable of substrate temperature, magnetic field, vacuum conduction and the applied voltage. The general temperature for formation on ITO is asked at 350°C-400°C but we have made ITO at low temperature (80°C-150°C). By studying electrical and optical properties of ITO thin films made by varying several condition, we have searched the optimal condition for formation on the best ITO in low temperature.

1. 서론

가시광(약 380 - 780nm의 파장영역)에 대해 광투과도가 크고, 투명하며 더우기 전기 전도도가 큰 박막을 투명도전박막이라 부르고 있다. 구체적으로는 투과율이 약 80% 이상이고, 저항율이 $\times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 이하의 박막을 투명도전 박막이라 할수 있다. 이들 재료로서 초기에는 SnO₂ 박막을 이용하였다. 이 박막은 자외선 영역까지 투과시키는 우수한 광학적 특성을 나타내었지만, 상당히 큰 전기저항을 나타내어서 현재는 Sn을 첨가한 In₂O₃(ITO : indium tin oxide)막을 중심으로 하여 개발이 주로 진행되고 있다. 투명도전박막은 현재, 액정 표시소자(LCD), 전자루미네선트(ELD), 전자크로믹표시소자(ECD)등의 평판형 표시소자, 태양전지, 액정 혹은 EC조광장치등에 폭넓게 이용되고 있다. 특히 LCD에서는 고품위화, 컬러화 및 대면적화에 따라, 투명도전박막의 저 저항화 및 미세가공화 박막형성온도의 저온화, 대면적 박막화가 연구되고 있다.

본연구에서는 낮은 온도에서도 우수한 투명도전박막을 제작하기 위하여 원통형 DC 마그네트론 시스템을 제작하여 타겟으로 In-Sn합금을 사용하여 반응성 스파터링에 의해 투명도전박막을 제작한후, 이 박막의 전기적 및 광학적 특성을 검토하였다.

2. 실험 방법

박막제작장치의 개략도는 그림1과 같다. 진공조 내부의 음극타겟(Target)으로 In-Sn합금을 사용하였으며, 타겟직경은 22mm, 길이 8cm의 원통상이며, 진공조 외부에 코일을 설치하여 진공조 내부 자계를 800G까지 제어할 수 있도록 하였다. 진공조 내부 rotary pump와 diffusion pump를 사용하여 초기 배기 약 10^{-6} Torr까지 배기한 후, Ar과 O₂가스를 주입하여 약 10^{-3} Torr범위에서 실험을 행하였다. 타겟에 전계를 인가하면 음극에서 양극을 향하여 전계가 형성되고 이 때 자계를 인가하여 플라즈마를 형성시키면 양극주와 타겟사이에서는 자계와 직교하는 전계가 형성된다. 이 전자계내에서 고 에너지를 얻은 전자는 타겟표면 근방에서 사이클로트론(Cyclotron)운동을 하게 된다. 그 결과 전자는 타겟근방에 구속된 채로 상하운동을 반복하게 되므로, 전자에 의한 충돌 효율이 크게 증가하여, 동작 기체(Ar)의 이온 생성효율이 높게된다. 이러한 특성으로 인하여 전리효율이 높기 때문에 고진공($10^{-3} \sim 10^{-4}$ Torr)에서도 타겟주위에 강력한 플라즈마의 형성이 가능하며, 고진공에서도 박막을 형성할 수 있으므로 동작가스에 의한 박막의 손상이 크게 감소하고, 또 플라즈마 외부에 기판이 위치하여 플라즈마에 의한 박막의 손상을 최소화할 수 있으므로 우수한 박막을 얻을 수 있다.

박막의 표면 저항률 (surface resistivity)은 4 point probe 법을 이용하여 측정(Napson Co. RG-8)하였다. 박막의 캐리어 이동도(mobility)는 Van der Pauw법에 의한 Hall 측정방법으로 구하였다. 접촉식 단차 측정기(DEKTA 3030)를 이용하여 측정하였으며, 1000Å이하의 시료는 ellipsometer를 사용하여 두께를 측정하였다. 가시광선 영역에서 광투과율의 측정은 UV-Spectrophotometer (Varian Techtron Model635)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림2는 Ar과 O₂의 비율을 93:7, 자계를 500G 기판온도 140°C에서 증착시 진공도의 변화에 대한 ITO의 증착율의 변화를 나타내고 있다. 압력이 낮은 1mTorr 근방에서 증착율이 낮은 이유는 고진공에서 전자의 평균자유행정이 길기 때문에 전계로부터 전자가 얻는 에너지

는 충분하다고 볼 수 있으나 진공조내에 Ar 밀도가 희박하므로 전리된 전체 Ar+수가 적기 때문에 증착율이 감소하게 된다. 그러므로 압력이 증가하면 증착율도 증가하게된다. 그러나 3mTorr이상이 되면 증착율이 다시 감소하기 시작하는데, 이것은 Ar의 밀도는 충분하지만 전자의 평균자유행정이 감소하므로 전계로부터 전자가 얻는 에너지가 Ar을 전리하는데 필요한 충분한 에너지를 확보하는데 어려움이 있기 때문으로 생각된다.

그림3은 Ar:O₂ = 93:7, 자계 500G 및 진공도를 1mTorr로 일정하게 유지할 경우 기판온도변화에 따른 저항율의 변화를 나타내고 있다.

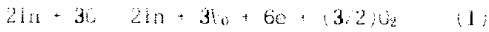
한편 그림4는 동일 실험조건하에서 온도를 변수로 하여 얻어진 시료의 가시광에 대한 투과율 특성을 나타내고 있다.

그림3에서 알수 있는 바와같이 기판온도가 증가하여 약 140°C에 이르기까지 저항율은 급격히 감소하며 그 이후 저항율은 거의 포화되는 특성을 나타내고 있다. 투과율 특성인 그림5에도 기판온도가 증가하여 약 140°C에 이르기까지 투과율이 크게 증가하지만 그 이후의 투과율 변화는 감소하여 거의 포화되고 있음을 알수 있다. 이와 같이 기판온도가 상승하면 저항율이 크게 감소하고 투과율이 증가하는 이유는 다음과 같이 설명할수 있다. 즉, 기판의 온도가 낮으면 기판에 입사되는 입자는 비정질(amorphous)상으로 기판상에 퇴적하게 되지만 온도가 상승함에 따라 기판에 입사되는 입자는 기판상에서 활발한 이동이 가능하게 되므로 결정핵을 중심으로 다결정화 하거나 구조가 치밀하게 되기 때문으로 생각된다.

그림3 및 4에서 기판의 온도가 상승하면 저항율이 감소하게 되고 투과율이 증가하여 ITO의 특성으로는 바람직하지만, 증착온도의 상승은 박막 트랜지스트(TFT)나 태양전지등의 제작공정등에서 박막 증착온도는 가능한 낮을 수록 유리하며, 특히 전점 실용화되고 있는 고분자등을 기판으로 사용한 소자등에서는 증착온도는 약 150°C이하로 저온화되어야 할 필요가 있다. 따라서 본 연구에서도 이러한 점을 고려하여 저항율 및 투과율이 거의 포화되는 기판온도인 140°C에서 박막을 형성하여 그 특성을 고찰하였다.

그림 5는 아르곤에 대한 산소의 분압비 95:5, 93:7, 90:10에서 진공도의 변화에 따른 저항율의 변화를 나타내고 있다. ITO의 도전성은 주로 산소의 공공(vacancy:V_O)과 주석(Sn)의 도우니 역할에 기인 되는

것으로 설명되고 있다. 산소에 의한 전도 기전은 식(1)과 같다.



여기서 V_o 는 산소를 트랩하고 있는 공공을 나타내고 있으며, 이와 같은 반응에 의하여 발생된 전자는 전도에 기여한다. 반면 또 하나의 전도는 주석(Sn)의 Sn^{4+} 이온이 In^{3+} 이온과 치환하여 도우너로 작용하여 N형 반도체처럼 행동하는 것으로 이해되고 있다. 그러나 반도체와는 달리 도우너로 작용하는 Sn의 양이 수%에서 수십%에 까지 이르고 있으므로 반도체와 같이 해석하기도 힘든 난점이 있다. 식(2)는 주석이 도우너로 작용 할 때의 결합 형태를 나타내고 있다.



식(2)에서 주석은 전자하나를 방출하여 도우너로 작용하고 있다. 전도에 기여하는 이 두가지를 결정하는데 있어 반응 진공도와 실제로 산화물을 형성 시키는 산소 분압의 역할은 매우 크며 특히 스파트링으로 형성되는 박막의 경우 우수한 도전성을 나타내는 최적의 산소 분압이 존재하며, 그것은 주로 전도에 기여하는 캐리어의 생성비율과 박막의 그레인크기, 산화의 정도에 의하여 결정되는 캐리어의 이동도에 의하여 결정되고 있다. 그림 5에서 산소분압비 95:5의 곡선은 이러한 극소점의 특성을 잘 나타내고 있다. 이 영역에서의 산소의 분압에 의한 박막의 저항을 특성 변화는 매우 민감하여 여기서 산소의 비율을 더욱 증가 시킨 곡선 93:7에서는 산소분압의 증가로 인하여 곡선 95:5에서 산소분압이 적은 영역인 고진공 영역의 저항특성은 나타나지 않고 산소분압이 큰 후반부의 특성만이 나타나고 있다. 더욱 산소 분압을 증가시킨 곡선 90:10에서는 곡선 93:7의 후반부 특성인 저진공으로 갈수록 급격하게 저항이 증가하는 특성을 나타내고 있다.

표 1은 그림 5의 곡선 93:7에서 증착된 박막의 이동도와 캐리어 밀도를 나타내고 있다. 성장조건이 고진공으로 갈수록 이동도와 캐리어 밀도가 동시에 증가하고 있음을 알 수 있으며 따라서 투명도와 저항율이 동시에 증가하는 전이점은 1mTorr보다 고진공 영역에 있을 것으로 생각되며 이것은 그림 6과 아주 잘 일치하는 결과이다. 고진공으로 갈수록 큰 에너지를 가진 아르곤 이온의 충돌이 일어나고, 이 충돌에 의하여 타겟에서 튀어나온 입자는 높은 진공도로 인하여 작용가스와 거의 충돌없이 높은 에너지의 상태로 기판에 증착되어 저진

공상태에 비하여 더욱 치밀하고 균일한 박막을 형성하며, 또한 고진공상태이므로 작용가스가 박막에 입자와 함께 증착되는 확률도 크게 감소하므로 그레인의 크기는 증가하고 박막은 격자결합이 적고 치밀한 상태로 증착되는 것으로 생각된다. 따라서 그레인과 그레인 사이의 계면이 감소하여 캐리어의 이동도와 캐리어밀도 밀도가 동시에 증가하는 것으로 생각된다.

그림 6은 인가전압 275V, 기판온도 140°C에서 아르곤에 대한 산소의 분압비 97:3, 95:5, 90:10에서 진공도를 변수로 하여 얻은 가시광선에 대한 투과율특성중 파장 550nm를 비교한 것이다. 투과율은 산소의 비율이 증가함에 따라, 저진공도로 갈수록 투과율이 증가하는 것을 알 수 있다. 즉 산소의 절대량이 증가할수록 투명도는 증가하고 있다. 그것은 산소에 증가에 의하여 충분한 산화물을 형성하기 때문인 것으로 생각되며 일정한 비율 이상에서는 포화되는 특성을 보이고 있다. 그러나 지나친 산소분압의 증가는 급격한 저항율의 증가를 가져오므로 일정한 영역에서 산소분압은 제한되어야 한다.

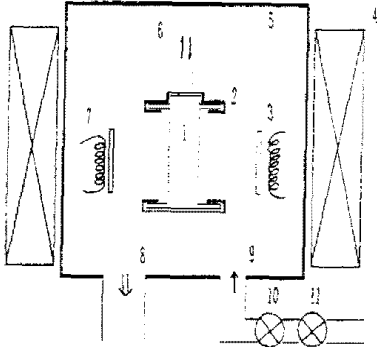
4. 결 론

인듐과 주석의 합금을 타겟으로 하여, 저온의 기판 온도에서 원통형 반응성 마그네트론스파트링에 의하여 형성한 ITO의 특성은 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 전기적 및 광학적 특성이 우수한 ITO 시료는 Ar:O₂의 분압비가 93:7에서 얻었다. 산소 분압비가 이보다 낮아지면 순수 금속박막의 스파트링 비율이 증가되어 투명도가 저하되며, 산소 분압비가 이보다 높아지면 전도성이 저하하였다.
2. Ar:O₂의 분압비가 93:7의 조건하에서 전기적 및 광학적 특성이 최적인 시료의 저항율은 $1.6 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ 이었고, 가시광선에 대한 투과율은 85%였다. 이 경우 인가전압 275V, 자계 500G, 기판온도 140°C이었고, 진공도는 1mTorr로써 ITO의 형성이 가능하였다.
3. 박막 프로세스(process)의 진공도가 증가할수록 기판내 혼입되는 동작가스의 량이 감소할 뿐만 아니라, 스파트된 입자의 평균자유 행정(average free path)이 길게되고 기판에 전달되는 에너지가 크게 되어, 형성되는 ITO박막의 그레인 크기(grain size)가 증가하게 됨을 알 수 있었다.

표 1. 진공도에 대한 전기적 특성

진공도(Vacuum)	9-8	8-6	4-3	2-1
Mobility (μ) (cm^2/Vs)	6	10	14	18
Carrier Concentration (10^{22} 개/ cm^3)	3	8.6	18	22
Resistivity (Ω cm)	3.2×10^{-3}	3.5×10^{-4}	2.1×10^{-4}	1.6×10^{-4}



1.cathode 2.anode 3.substrate 4.magnet coil 5.vacuum chamber
6.cooling water inlet 7.heater 8.exhaust to pump 9.gas inlet
10.lock valve 11.stop valve

그림 1. 실험장치의 개략도

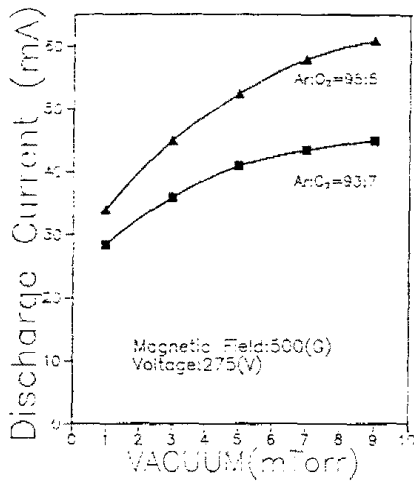


그림 2. 진공도에 대한 방전전류의 변화

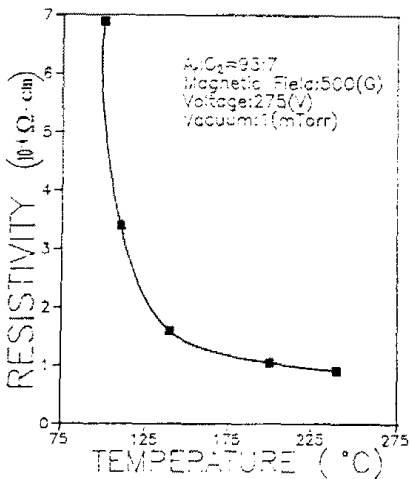


그림 3. 기판온도에 따른 저항율의 변화

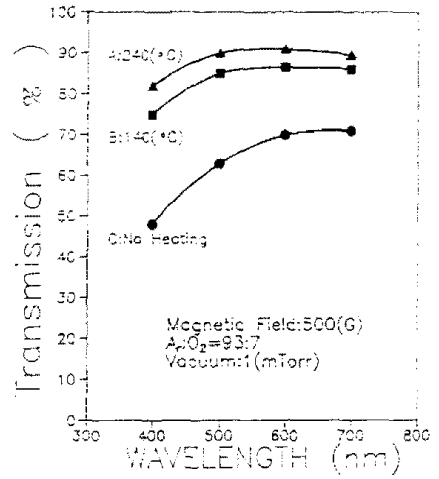


그림 4. 기판온도에 따른 투과율의 변화

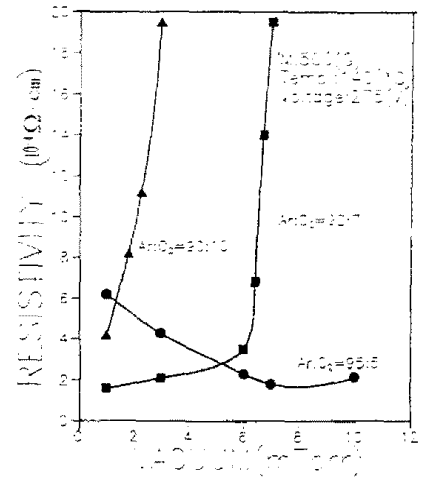


그림 5. 진공도에 대한 저항율의 변화

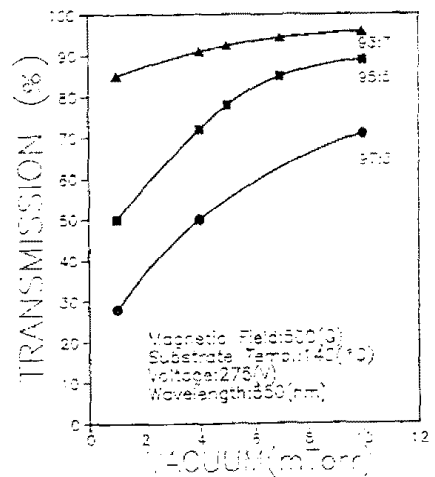


그림 6. 진공도에 대한 투과율의 변화