

## 반응성 DC 마그네트론 스퍼터법에 의한 SnO<sub>2</sub> 박막제조 및 특성

정해원<sup>\*</sup>, 이 천<sup>\*</sup>, 신재혁<sup>\*</sup>, 송국현<sup>\*</sup>, 신성호<sup>\*</sup>, 박정일<sup>\*</sup>, 박광자<sup>\*</sup>  
인하대학교 전자.전기.컴퓨터공학부, <sup>\*</sup>국립기술품질원 무기화학과

### Preparation of SnO<sub>2</sub> Thin Film Using Reactive DC Magnetron Sputtering

Jung H.W., Lee C., Shin J.H.<sup>\*</sup>, Song K.H.<sup>\*</sup>, Shin S.H.<sup>\*</sup>, Park J.J.<sup>\*</sup>, Park K.J.<sup>\*</sup>  
In-ha Univ. Dept. of Electrical Eng., <sup>\*</sup>NITQ., Dept. of Inorganic Chem.

#### <Abstract>

Transparent conductive thin films have found many application in many active and passive electronic and opto-electronic devices as like flat panel display electrode and window heat mirror, etc. Low resistivity and high transmittance of this films can be obtained by controlling deposition parameters, which are oxygen partial pressure, substrate temperature and dopant concentration. In this study, We prepared non-stoichiometric and Sb-doped thin films of tin dioxide by reactive DC magnetron sputtering technology. The lowest resistivity of about  $3.0 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  and 80 % transmittance in the visible light region have been obtained at optimal deposition condition.

#### 1. 서 론

투명전도막은 가시광 영역에서의 높은 광투과도와 높은 전기전도성을 가지는 재료이다. 일반적으로 전기전도성이 우수한 재료는 전도전자가 많고 (약  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  이상) 투명하지 못하며, 투명한 재료는 에너지 밴드갭이 크고(3 eV 이상) 전도전자가 적은 것을 의미한다[1]. 현재 사용되고 있는 투명전도막은 금속박막과 산화물 반도체가 사용되고 있지만 금속 박막의 경우에는 전기전도성은 우수하나 낮은 광투과율로 인해 산화물 반도체가 대부분 사용되고 있다.

산화물 반도체는 비화학양론적 (non-stoichiometric) 조성과 적당한 첨가물의 영향으로 축퇴(degeneracy) 반도체를 형성해야만 전기전도성이 나타나게 된다. 이러한 산화물 반도체중 투명전도막으로 응용되어지는 재료로는 Sb를 첨가한 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(ITO), Sb를 첨가한 SnO<sub>2</sub>(ATO), F를 첨가한 SnO<sub>2</sub>(FTO), Al을 첨가한 ZnO(AZO) 등이 있다.

현재 투명전도막은 저항체, 정전기 방지용 코팅, 가스센서, 액정표시소자 및 태양전지의 전극등 많은 분야에서 응용되고 있으며, 더욱더 우수한 전기적, 광학적 특성이 우수한 박막이 요구되고 있다[2].

현재 투명전도막을 많이 응용되고 있는 ITO는 전기전도성은 우수하나 가격이 비싸고 열화학적으로 불안정하다는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 ITO에 비해 전기전도성은 떨어지나 가격이 싸고 고온의 공정에서도 전기적 특성의 변화가 적은 SnO<sub>2</sub>를 DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 제작하고 특성을 분석하였다.

#### 2. 실험 방법

SnO<sub>2</sub> 박막제작의 기판으로는 76×26 mm(3×1 inch)의 슬라이드 유리를 사용하였으며 증착전 표면의 불순물을 제거하기 위해 메탄을 용액에 담근 채로 5분간 초음파 세척을 하였다.

박막의 증착장비는 박막의 성장속도를 향상 및 대면적 투명전도막제작에 유리한 DC 마그네트론 스퍼터를 사용하였다. 초기 진공도는  $3 \times 10^{-5}$  Torr 이하로 하였으며 성장되는 박막의 균일도를 향상시키기 위해 유리기판이 설치된 heat는 회전가능하도록 제작하였다. 타겟은 2(∅)×1/4(T) inch 크기의 CERAC 社의 Sn 과 3 % Sb가 첨가된 Sn (99.99 %) 을 사용하였으며 반응가스는 Ar(99.999 %)과 O<sub>2</sub>(99.999 %)의 혼합가스를 사용하였다. 표 1 은 박막의 제조 조건을 나타낸 것이다.

표 1. 박막의 제조 조건

DC power density	0.75 ~ 2.25 W/cm <sup>2</sup>
Total gas pressure	2.2 ~ 2.8 mTorr
Target-Sub. distance	60 mm
Substrate temperature	200 ~ 400 °C
O <sub>2</sub> partial pressure	O <sub>2</sub> /Ar+O <sub>2</sub> =40 ~ 60 %
Target	Sn, 3%Sb-doped Sn

이와같은 조건에서 제조된 박막은  $\alpha$ -step을 이용하여 두께 및 성장속도를 측정하였다. 박막의 광학적 특성은 UV-Visible Spectrophotometer를 이용하여 300 ~ 800 nm 범위의 파장에 대해 광투과도를 측정하였으며, 전기적 특성은 4-point probe 와 Hall measurement 장치를 이용하여 비저항, carrier의 밀도 및 이동도를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 성장속도 관찰

반응성 스퍼터법으로 산화물 박막제조시 박막의 성장속도에 영향을 주는 요인으로는 DC power, Ar 가스압, 그리고 반응가스(O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 등)의 부분압력이 있다. 본 실험에서는 막 두께에 있어서의 재현성 있는 박막을 제작하기 위해 우선 DC power의 증가에 따른 막성장속도를 구하였다. 실험결과 DC power를 0.75 ~ 2.25 [W/cm<sup>2</sup>] 으로 변화하였을 경우 막성장속도는 65 ~ 200 Å/min 으로 선형적으로 증가하였다. 다음으로 전체 가스압력의 변화에 따른 박막의 성장속도는 3 mTorr까지는 막 성장속도가 증가하나 그 이상의 가스압력에서는 높은 가스압력으로 인한 스퍼터 입자의 평균자유행로의 감소로 성장속도가 감소하였다. 이 때 O<sub>2</sub> 가스의 부분압력이 증가하면 O<sub>2</sub> 가스가 Ar 가스의 스퍼터 yield에 비해 작기 때문에 막성장속도는 그림 1과 같이 85 Å/min에서 50 Å/min으로 감소하였다.

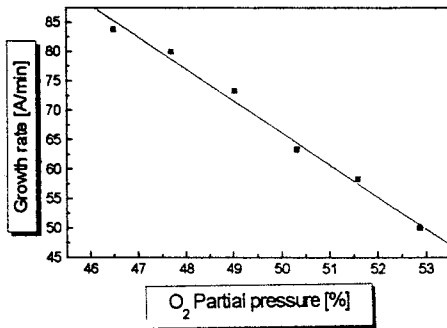


그림 1. 산소분압 변화에 따른 성장속도의 변화 (DC power density 1.7 W/cm<sup>2</sup>)

#### 3.2 전기적 특성 관찰

산화물 축퇴 반도체인 SnO<sub>2</sub>는 화학양론적인 조성을 가질 경우 절연체이지만 산소 vacancy로 인해 생성된 전자의 영향으로 n-type의 전기전도성이 나타난다.

그림 2는 Sn 타겟을 사용하여 산소분압의 변화에 따른 비저항 및 이동도와 carrier농도를 나타낸 것이다. 낮은 산소분압(약 48 % 이하)에서 제조된 박막은 약간의 노란색을 띄면서 큰 비저항을 나타내며 산소분압이 증가하게 되면 비저항이 감소하였다. 그리고 51 % 이상의 높은 산소분압에서는 비저항이 다시 증가하였다. 이의 원인은 낮은 산소분압에서 제조된 박막은 산소성분의 부족으로 노란색의 SnO가 생성되어 비저항이 크게 되며, 산소분압을 증가하면서 제조한 박막은 SnO가 감소하고 SnO<sub>2</sub>가 생성되어 막의 색은 점차 투명해지고 비저항도  $2 \times 10^{-2}$  [ $\Omega$ cm]로 낮아지게 된다. 하지만 그 이상의 산소분압에서는 산소 vacancy의 감소로 비저항이 증가된다. 이러한 결과는 다른 연구 결과와 일치한다[3].

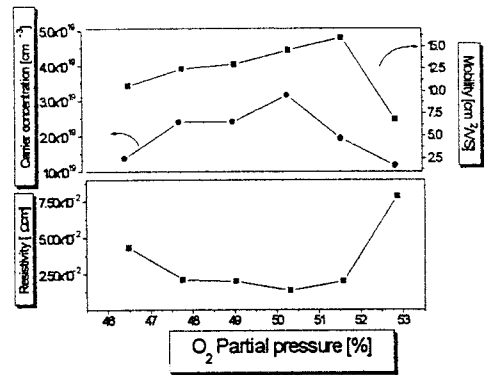


그림 2. 산소분압 변화에 따른 비저항 및 이동도와 carrier농도 변화 (Sn target, working pressure : 2.5 mTorr)

3 %의 Sb가 첨가된 타겟을 사용하여 박막을 제작한 결과, 원자가가 5가인 Sb가 원자가 4가의 Sn 원자와 치환하여 순수 Sn 타겟으로 제조된 박막에 비해서 10배 정도 증가된  $5 \times 10^{20}$  [cm<sup>-3</sup>]의 carrier 농도를 가진 박막이 제작되었다. 그림 3은 3 %의 Sb를 첨가한 Sn타겟을 사용하여 기판의 온도변화와 산소분압의 변화에 따른 비저항의 변화를 나타낸 것이다. 기판온도의 증가로 Sb원자와 Sn원자의 치환되는 정도가 가속되어 최소 비저항은 감소되며, 특히 400 °C의 기판온도에서 제조된 박막은 산소분압의 변화에 관계없이  $3 \times 10^{-3}$  [ $\Omega$ cm]의 낮은 비저항을 나타내었다.

#### 3.3 광학적 특성 관찰

SnO<sub>2</sub> 박막이 투명전도막으로 응용되기 위해서는 가시광영역에서 80 % 이상의 높은 광투과도를 나타내어야 한다.

#### 4. 결 론

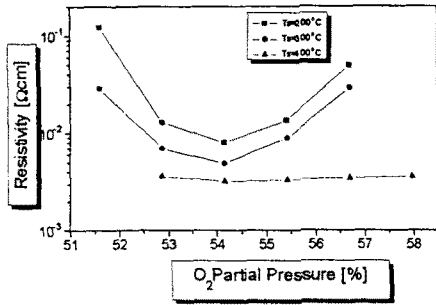


그림 3. 기판온도와 산소분압에 따른 비저항의 변화  
(3% Sb-doped Sn target, working pressure 2.5mTorr)

이 때 광투과도는

$$T_{\lambda} = (1 - R_{\lambda})^2 \exp(-\alpha_{\lambda}t)$$

로 나타내며  $R_{\lambda}$  반사계수이고  $\alpha$ 는 carrier 농도에 관계된 흡수계수이다.

그림 4는 산소분압의 변화에 따른 투과율을 300 ~ 900 nm 범위의 파장에서 측정한 것이다. 낮은 산소분압에서 제조된 박막은 노란색의 SnO 상의 영향으로 500 ~ 600 nm 정도의 범위에서 65 % 정도의 낮은 투과율을 나타냈으며, 48 % 이상의 높은 산소분압에서는 85 % 이상의 높은 광투과도를 나타내었다.

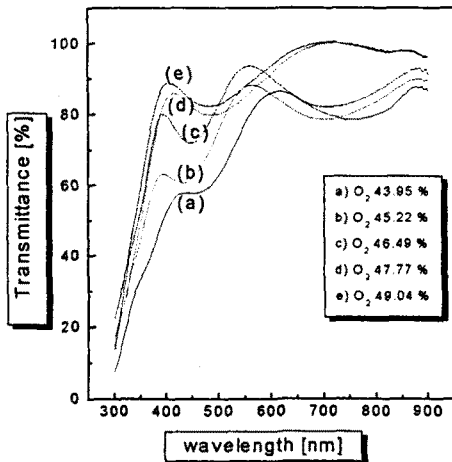


그림 4. 산소분압에 따른 투과율의 변화  
(target Sn, working pressure : 2.5 mTorr,  $T_s$  : 300 °C)

본 연구에서는 Sn 타겟과 3 %의 Sb가 첨가된 Sn 타겟을 사용하여 Ar + O<sub>2</sub> 의 혼합가스 분위기에서 반응성 DC 스퍼터링법으로 투명전도성 SnO<sub>2</sub> 박막을 제작하였다.

1. 박막의 성장속도는 DC power가 증가함에 따라 선형적으로 증가하며, 산소 분압이 증가하게 되면 감소한다.
2. Sn 타겟을 사용하여 제작된 박막의 전기적 특성은 산소분압에 의해 많은 영향을 받으며 50 % 의 산소분압에서  $2.0 \times 10^{-2}$  [ $\Omega\text{cm}$ ]의 비저항을 나타내었다.
3. 3 %의 Sb가 첨가된 Sn 타겟을 사용하여 제작된 박막은 기판온도가 증가되면 비저항이 감소하며, 400 °C에 제조된 박막은  $3.0 \times 10^{-3}$  [ $\Omega\text{cm}$ ]의 낮은 비저항을 나타내었다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] K.L.Chopra, S.Major and D.K.Dandya, "Transparent conductors-A status reviews", Thin solid films, 102, pp. 1~46, (1983)
- [2] S.Kimura, R. makabe, S.Mochizuki, "SnO<sub>2</sub>膜の製法とその應用", 大板工業試驗所季報, 39卷2號, (1988)
- [3] R.G Goodchild, J.B.Webb, D.F. Williams, "Electrical properties of highly conducting and transparent thin films of magnetron sputtered SnO<sub>2</sub>", J.Appl.Phys, 57, pp. 2308~2311, (1985)