

가열기관 및 비가열 기관에 증착한 ITO 박막의 결정화 거동

Crystallization behavior of ITO thin films sputtered on substrates with and without heating

박주오*, 이준형*, 김정주*, 조상희*

Ju-O park, Joon-Hyung Lee, Jeong-Joo Kim, Sang-Hee Cho

Abstract

ITO thin films were deposited by RF-magnetron sputtering method and crystallization behavior of the films with and without external heating as a function of deposition time was examined. X-ray diffraction results indicated an amorphous state of the film when the deposition time is short about 10 min. When the deposition time was increased over 20 min development of crystallization of the films is observed. Because RF-sputtering transfers the high-energy to the growing film by energetic bombardment, it is believed that considerable activation energy for the crystallization of the film has transferred during deposition, which resulted in the crystallization of ITO thin films without external energy supply.

Key Words : Crystallization; ITO; Sputter; Thin films

1. 서 론

주석을 도핑한 인듐산화물(또는 인듐 주석 산화물 : 이후부터는 ITO로 기술) 박막은 비교적 낮은 비저항과 가시광선 범위에서의 높은 투광도를 가지고 있기 때문에 태양전지, 전자발광체, 액정표시장치와 같은 광전자적인 장치에 널리 사용되어지고 있다[1,2].

ITO 박막은 스퍼터링, 열증착, 화학증기증착, 졸겔 방법, dip-coating process, spray pyrolysis 등의 방법에 의해 제조되며 이들 방법 중에서 마그네트론 스퍼터링법이 공정변수의 조정이 용이할 뿐만 아니라 대면적 기판 위에 양호한 균일성을 가진 박막을 생산할 수 있기 때문에 ITO 박막 제조에 있어서 가장 널리 사용되고 있다[3].

여러 논문에서 증착한 ITO 박막을 결정화하고 비저항을 감소시키기 위해서 박막 증착 동안 열을 가해주거나 또는 약 150°C 이상의 온도에서 후열처리를 해주어야 하는 것으로 알려져 있으며[4], 실제로 생산성의 향상을 위해 산업체에서는 증착 동안 열을 가해주는 in-situ 법으로 박막을 제작하고 있다.

최근에는 유리기관이 충격에 약하다는 취약성을 해소하기 위하여 기관의 변형 온도가 낮은 폴리카보네이트와 같은 고분자 기관에 대한 관심이 높아지고 있다. 그러나 학문적으로는 낮은 공정온도에서의 증착 및 박막의 결정화에 관한 연구가 충분히 이루어져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 기관을 가열하지 않은 상태와 기관을 200°C로 가열한 상태(in-situ)에서 rf-마그네트론 스퍼터링 법으로 ITO 박막을 제작하여 증착시간의 변화에 따른 결정화거동과, 또한 증착 중에 휴식시간을 부여하면서 반복적으로 증착했을 때의 결정화 거동에 관한 실험을 실시했다. 증착 시간을 장기간 증가시켰을 때 생성되어지는 결정화는 스퍼터링된 강력한 에너지를 가진 입자들이 박막 표면과 충돌할 때 이들 입자들이 가지고 있던 운동에너지가 열에너지로 변환되었기 때문으로 설명하였다.

2. 실험방법

고순도의 인듐산화물과 주석산화물의 나노결정분말을 사용하여 ITO 타겟을 일반적인 고상 반응법으로 제조하였다. 인듐산화물과 주석산화물의 혼합비는 중량 비로 90/10 이었으며 이들의 혼합분말을 스테인리스 금형에 넣고 프레스를 사용하여 직경

* : 경북대학교 무기재료공학과
(대구광역시 북구 산격동 1370)
Fax: 053-950-5645
E-mail : parkjo3456@yahoo.co.kr

150 mm의 원판 타겟을 만든 후 300 MPa로 CIP를 실시했다. 소결은 산소분위기 중에서 1550 °C로 10 시간 동안 실시했으며, 소결 후의 타겟 겉보기 밀도는 96 %였다. 최종적으로 타겟은 직경 76 mm, 두께 5 mm로 가공하여 사용했다.

기판으로는 SiO₂가 코팅된 코닝 1737 유리를 사용했다. 챔버의 초기진공은 1.0×10⁻⁶ Torr 였으며, 공정 압력은 아르곤 가스를 유입시켜 10 mTorr로 일정하게 유지했다. 기판과 타겟의 간격은 5 cm, rf-power는 50 W 였으며, 증착 시간은 5~80 min 까지 변화시켰으며, 증착 온도는 room temperature 였다. 즉 박막의 증착 동안이나 증착 후에 기판에 열을 가하지 않았다.

아울러 200 °C에서 in-situ 열처리에 의해 증착된 박막 및 상온에서 간헐적인 스퍼터링에 의해 증착된 박막을 제작하여 이들의 결정화 거동을 비교 분석하였다.

박막의 결정구조는 Cu-Kα를 사용한 X-선 회절 분석으로 조사하였다.

3. 결과 및 토의

기판에 열을 가하지 않는 상태에서 증착 시간에 따른 ITO 박막의 X-선 회절분석결과를 그림 1에 나타내었다. 그림 1(a, b)에서 나타난 바와 같이 10분보다 짧은 증착 시간의 ITO 박막은 비정질 상태인 것으로 나타났다.

20분 이상 증착을 한 경우 결정화가 되었음을 암시하는 회절 peak이 나타났으며, 증착시간이 증가함에 따라 이들 peak의 강도는 증가하였다. 40분 증착에서는 ITO bulk 의 전형적인 (222), (400), (440), (622) 회절면이 나타났으며 증착 시간이 증가함에 따라 (400) 면의 우선배향성이 그림 1(c, d, e)에서와 같이 관찰되었다. [100] 우선배향은 박막이 산소 결핍상태에서 제조되었을 때 흔히 관찰되는 것으로 보고되어있다[5,6].

본 연구에서 스퍼터링 가스로 순수한 아르곤만을 사용했기 때문에 산소결핍상태가 만족되어진 것으로 믿어지며 따라서 [100] 우선 배향성 조건이 만족된 것으로 생각된다.

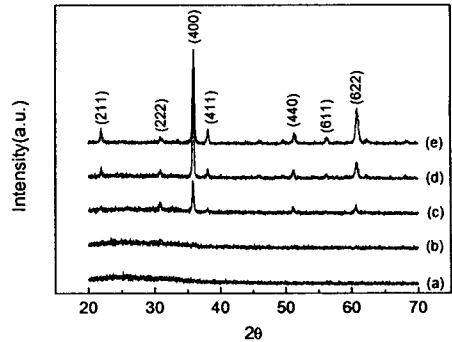


그림 1. 증착 변화에 따른 ITO 박막의 X 선 회절 패턴. (a) 5 (b) 10 (c) 20 (d) 40 (e) 80분.

Fig.1. X-ray diffraction patterns of ITO thin films as a function of deposition time (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 40 and (e) 80 min.

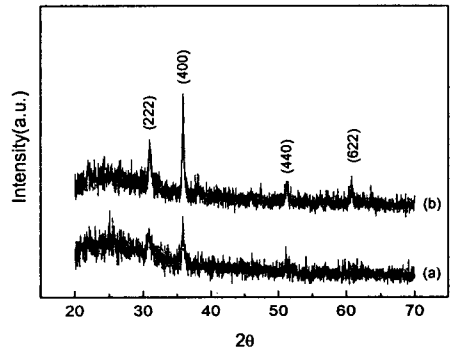


그림 2. 가열상태의 유리 기판 위에 증착한 ITO 박막의 X 선 회절 패턴. (a) 5분 (b) 10분.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns ITO films deposited for 5 and 10 min on glass substrate during in-situ heating. (a) 5min, (b) 10min.

일반적으로 박막의 두께가 X-선회절강도에 영향을 미치기 때문에 얇은 박막은 결정화가 되었더라도 회절 peak이 나타나지 않을 수도 있다. 이러한 관점에서 5분, 10분 동안 증착한 박막의 X-선회절 peak이 이들 박막이 결정화되었음에도 불구하고 나타나지 않을 수도 있다. 이를 확인하기 위해 200°C로 유지된 유리 기판 위에서 ITO 박막을 5분, 10분 동안 증착시켰다.

그림 2에 기판을 가열한 상태로 5분~10분 증착한 박막의 X-선 회절분석결과를 나타내었다. 그림 1(a, b)와 달리 비교적 날카로운 ITO peak이 관찰되었다. 이것은 박막이 외부로부터의 가열에 의해 잘 결정화되었다는 것을 나타내고 있다. 따라서 박막 두께에 따른 회절 강도에 대한 영향은 무시할 수 있다.

외부의 열 공급이 없이 결정화가 일어나는 것은 예외적이며, 이것은 약 150°C 이상의 열에너지가 ITO 박막 결정화에 필요하다는 사실과 일치하지 않는다[4,7,8].

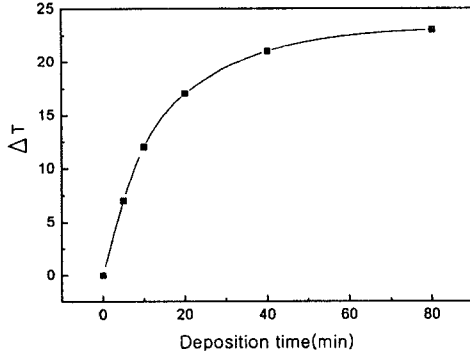


그림 3. 기판 뒷면에 부착된 thermocouple로 측정된 증착시간변화에 따른 기판온도의 증가.

Fig. 3. Change of substrate temperature (ΔT , °C) measured at the back of the substrate using a thermocouple as a function of deposition time.

증착시 증착시간 증가에 따른 기판의 온도 변화는 기판 뒤에 열전온도계를 접촉하여 측정하였으며, 이들 온도증가량을 그림 3에 나타내었다. 증착시간이 증가됨에 따라 기판의 온도가 증가하였다.

이들 온도증가에 대한 하나의 원인으로써 플라즈마의 영향을 고려할 수가 있다. 플라즈마는 두 개의 범주로 구분할 수가 있다. 하나는 열 플라즈마이고 다른 하나는 cold 플라즈마이다. 열 플라즈마의 경우 중심에서의 가스온도는 20,000-30,000 K로써 매우 높은 반면 cold 플라즈마는 room temperature 정도로 온도가 낮기 때문에 높은 온도를 피해야만 하는 폴리머, 생물 및 화학 중간물의 process에 대한 응용이 증가되고 있다[9,10].

더욱이 이 연구에서 타겟과 기판 사이의 거리가 비교적 길어 플라즈마에 의한 열 가열은 더욱 무시할 수 있다. 또 하나의 기판온도 상승 원인으로서는 스퍼터링 동안에 강력한 운동에너지를 가진 스퍼터된 입자들이 박막과 충돌할 때 이들이 가지고 있던 운동에너지가 열에너지로 변화됨에 따라 기판온도가 상승되는 경우이다.

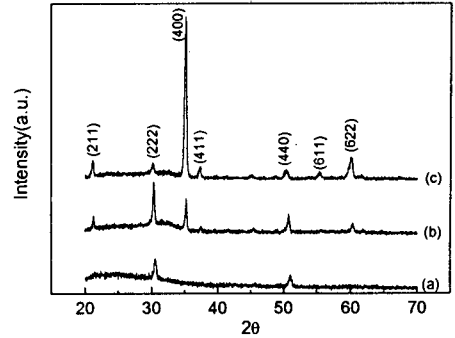


그림 4. 연속적인 스퍼터링과 스퍼터링 중에 냉각 시간을 부여하면서 증착한 ITO 박막의 X 선 회절 패턴. (a) 1분씩 스퍼터링 40회 (b) 2분씩 스퍼터링 20회 (c) 40분 동안 연속적인 스퍼터링 1회.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of ITO thin films deposited by (a) 1 min sputtering repeated 40 times, (b) 2 min sputtering repeated 20 times with a cooling interval of 10 min., and (c) 40 min continuous sputtering.

본 연구에서 기판으로 사용한 유리의 열전도성은 실리콘이나 다른 금속에 비해 매우 낮으므로 증착되는 동안 유리 위의 ITO 박막은 그림 3에서 측정된 온도보다 매우 높은 온도에 노출되었을 것으로 믿어진다[10].

따라서 80 분까지 증착을 한 경우 강력한 운동에너지를 가진 입자들의 연속적인 충돌에 의해 박막이 충분히 결정화될 수 있었으며, 증착 시간이 짧을수록 박막을 결정화시킬 수 있는 에너지가 충분히 축적되지 못하였을 것이다.

만일 결정화를 위한 충분한 열에너지가 증착 시간 동안에 축적되지 않는다면 박막은 결정화되지 않을 것이다. 이런 관점에서부터 우리는 증착 도중 간헐적으로 냉각시간을 부여할 경우 결정화는 훨씬 떨어질 것으로 생각하였다. 이를 위하여 ITO 박막을 1분 동안 스퍼터링 하고, 스퍼터링을 10분 동안 중지하여 냉각을 실시했다. 그 다음 1분 동안 다시 스퍼터링을 한 후 다시 10분 동안 냉각하였다. 이러한 공정을 40번 연속하여, 전체 스퍼터링 시간이 40분이 될 때까지 되풀이하였다. 두 번째 증착조건은 앞의 방법에서 증착 시간만 변화시켜 2분씩 스퍼터링을 20번, 세 번째는 40분 동안 스퍼터링을 연속적으로 1번 실시하여 전체 스퍼터링 시간이 각각 모두 40분이 되게 조절하였다.

이렇게 제작한 박막의 X-선 회절 분석결과를 그림 4에 나타내었다. X-선 peak의 강도는 기대했던 것처럼

럼 동일한 증착시간 중 간헐적인 냉각시간이 길수록 결정화 정도가 크게 감소되었다. 이것은 스퍼터링된 입자가 가지고 있던 운동에너지가 충돌 시에 열에너지로 변환된 후 냉각 기간동안에 기판 홀더를 통해 냉각되었기 때문으로 믿어진다. 이처럼 증착 시에 냉각 시간을 부여한 샘플에서는 기판의 온도 변화가 거의 없었다.

이러한 결과로부터 연속적인 스퍼터링 입자들의 충돌은 외부로부터 열에너지 공급이 없음에도 불구하고 결정화를 위한 에너지의 근원이 될 수 있음을 밝혔다.

4. 결론

ITO 박막을 rf 마그네트론 스퍼터링 법으로 외부의 열 공급 없이 증착했을 때 증착시간이 짧은 초기에는 비정질이였으나, 연속적으로 오랜 시간 동안 증착을 하면 결정화가 되었다. 이것은 rf 마그네트론 스퍼터링 과정 중 강력한 운동에너지를 가진 입자들이 박막과 충돌하는 과정에서 성장하는 막에 결정화를 이룰 수 있을 정도의 충분한 활성화 에너지를 전달하였기 때문으로 믿어진다.

전체적인 증착 시간이 동일할 때 충돌 이온들로부터 박막의 표면까지 전달된 전체 운동에너지가 같다고 가정하면, 운동에너지 그 자체는 결정화에 직접적으로 기여 할 수가 없고 열 에너지로 변환된 다음 어떤 재료의 결정화 온도에 이르는 온도까지 열에너지가 축적된다면 그 재료는 외부로부터의 열에너지 공급없이 결정화가 가능할 것이다. ITO 의 경우 다른 재료들에 비하여 결정화 온도가 150℃ 정도로 낮은 경우에는 본 실험에서와 같이 외부로부터의 추가적인 열 에너지 공급없이 결정화시킬 수 있었다.

참고 문헌

[1] I. Hamberg, C. G. Granqvist, J. Appl. Phys., 60, p. 123 (1986)
 [2] S. J. Wen, G. Counturier, G. Campet, J. Portier, J. Clavier, Phys. Stat. Sol.,130, p. 407 (1992)
 [3] C. V. R. Vasant Kumar, A. Mansingh, J. Appl. Phys.,65, p. 1270 (1989)
 [4] E. Terzini, P. Thilakan, C. Minarini, Mat. Sci. and Eng.,B77, p. 110 (2000)
 [5] A. Kachouane, M. Addou, A. Bougrine, Materials Chemistry and Physics.,70, p. 285 (2001)
 [6] Y. Han, D. Kim, J. S. Cho, Solar Energy Materials & Solar Cells.,65, p. 211 (2001)
 [7] T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu, S. Takata, Thin Solid Films,270, p. 37. (1995)

[8] T. J. Vink, W. Walrave, J. L. C. Daams, P. C. Baarslag, J. E. A. M. van den Meerakker, Thin Solid Films 266 p. 145 (1995)
 [9] Cold Plasma in Materials Fabrication, edited by Alfred Grill, IEEE Press, New York, 1994.
 [10] Z. Wang, X. Hu, Thin Solid Films,392, p. 22 (2001)
 [11] W. Morscheidt, K. Hassouni, N. Bauduin, F. Arefi-Khonsari, J. Amouroux, Plasma Chemistry and Plasma Processing, Vol. 23, No. 1, March 2003, 117
 [12] F. Massines, C. Mayoux, R. Messaoudi, A. Rabehi, P. Segur, Proceedings of Int. Conf. Gas Discharges & Their Applications, Swansea, U. K., 1992, pp. 730-733.
 [13] M. Laroussi, IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 28, No. 1, February 2000, 184-188.