

유기금속분해법에 의한 ITO 박막의 제조 및 특성

고성민·이병수
전북대학교 재료공학과

Characterization of ITO Films Prepared by Metal Organic Decomposition

Sung Min Koh and Byung Soo Lee

Dept. of Materials Engineering, Jonbuk National University

초 록 유기금속분해법(MOD, Metal Organic Decomposition)에 의하여 ITO 박막을 제조하고 SnO₂의 조성과 소성온도의 변화에 따른 박막의 특성변화를 고찰하였다. SnO₂의 양이 변하여도 ITO는 In₂O₃의 결정구조를 유지하고 있었으며, 이로부터 Sn이 In자리를 치환하여 고용체를 형성함을 알 수 있었다. SnO₂를 9wt.% 첨가 하였을때 비저항이 $2.5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 로 가장 낮은 값을 보였으며, 이는 타 연구자들의 결과치 보다 약 10배정도 큰 값이다. 이러한 비저항값의 차이는 작은 입경으로 인한 이동도의 감소 때문인 것으로 판단되었다. 투광도는 SnO₂의 첨가량 및 소성온도에 크게 의존하지 않았으며 가시영역에서 90% 이상을 보였다. 광흡수단으로부터 계산된 optical energy gap은 4.51-4.96eV 이었다.

Abstract Thin films of Indium tin oxide (ITO) were prepared by the process of metal organic decomposition. Light transmittance and electrical transport properties of the films were studied with varying the firing temperature and SnO₂ content. XRD study showed that tin substituted indium in the In₂O₃ lattice. The resistivity had the minimum value of $2.5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ when the content of SnO₂ was 9wt.%. This value was higher by a factor of 10 than the previously reported results. This difference was attributed to the low mobilities presumably caused by the fine grain size. The transmittance of ITO films in the visible range was over 90%, and the optical energy gap calculated from the absorption edge was in the range of 4.51 and 4.96eV.

1. 서 론

In₂O₃는 direct band gap이 3.7eV, indirect bad gap이 2.6eV인 N-type인 반도체 재료로서, 여기에 Sn을 doping하면 전기저항값이 크게 저하되며 특히 SnO₂의 양이 10wt.% 부근에서 가장 낮은 값을 보인다¹⁾. 이와같은 ITO (In_{2-x}Sn_xO₃)의 낮은 전기비저항값과 가시영역에서 투광도가 우수한 특성을 이용하여 태양전지용 투명전극, IR반사막 및 filter로서 응용이 가능하다^{2~4)}. 최근들어 ITO 박막의 제조는 RF sputtering^{1,5~6)}, DC sputtering^{7~9)}법이 가장 널리 사용되고 있으며 이 외에도 spray pyrolysis¹⁰⁾, MOD¹¹⁾와 같은 기타 방법이 사용되고 있다. 그러나 이들 연구는 대부분이 9-10wt.%의 SnO₂가 첨가된 ITO에 국한돼 있어서

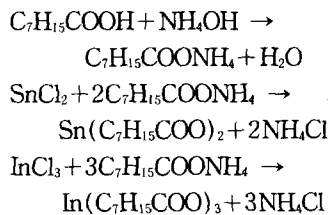
SnO₂의 변화에 따른 ITO의 특성에 대한 자료가 미흡한 실정이다. 유기금속분해법(MOD)은 타 연구자¹¹⁾에 의하여 이미 시도된 바가 있다. Xu¹¹⁾ 등은 MOD법에 의하여 제조된 In_{1.91}Sn_{0.09}O₃ 박막의 전기비저항값이 $4.2-13.2 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 로 발표 하였으며 이는 기타 방법^{1,5~10)}에 의한 경우에 비하여 10배 이상 큰 값이다. 더우기 sputtering법에 의하여 제조된 ITO (10wt.%) 박막을 10% H₂+90% N₂ 분위기 하에서 열처리 하였을때 $2 \times 10^{-5} \Omega\text{-cm}$ 의 낮은 비저항값을 얻은 결과⁹⁾에 비하면 2 order 이상의 차이가 난다. 본 연구에서는 이러한 차이의 원인을 규명하고, 기존 연구에서 미흡했던 SnO₂의 양에 따른 특성변화를 알아보고자 MOD법을 이용하여 SnO₂의 양을 변화시키면서 ITO박막을 제조하고 그 특성을 조

사하였다.

유기금속분해법의 장점으로는 (1) 우선 다른 박막제조공정에서 쓰이는 진공장비나 CVD에서 쓰이는 carrier gas의 유입이 필요치않는등 박막제조공정이 단순할뿐만 아니라, (2) 화합물이 비교적 낮은 온도에서 열분해되기 때문에 박막을 쉽게 얻을 수 있고, 따라서 (3) 아주 미세한 입경을 가진 박막의 제조가 가능하며, 이후 열처리에 의하여 미세조직의 제어가 가능하다. 이와같이 박막을 쉽게 얻을 수 있는 것은 유기금속화합물(MOC, Metal Organic Compound)의 용액내에 입자가 존재하지 않아서 다른 화합물들간의 혼합이 분자수준에서 이루어지기 때문이다. 이와 같은 MOC들간의 완전한 혼합과 좋은 반응성은 또한 아주 치밀한 미세조직을 가지는 박막이 형성되는 중요한 요인이 된다. 대부분의 경우 이론밀도에 가까운 치밀한 박막을 얻을 수 있다¹²⁾.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용한 시약은 특급시약으로서 SnCl₂와 InCl₃ 이었으며, 이들을 이용하여 Indium 2-ethyl hexanoate(In 2EH)와 tin 2-ethyl hexanoate(Sn 2EH)를 합성하였다. 이와같은 전구체를 합성하게된 이유는 합성이 비교적 용이하며 화합물내에 금속함량이 적절하고 또한 일반적인 용매에 쉽게 용해되기 때문이다. In과 Sn의 화합물은 다음과 같은 반응에 의하여 합성하였다^{11, 12)}.



화합물의 합성시 공기중의 산소나 습기에 의하여 불필요한 반응이 일어날것을 고려하여 globe box를 사용 하였으며, 생성물에 침투된 수분은 분자체(molecular sieve)를 이용하여 제거하였다.

유기금속분해법의 공정은 우선 MOC를 합성한 후 이들을 원하는 양론의 몰비에 맞추어서 혼합하여 formulation을 만든다. 이 formu-

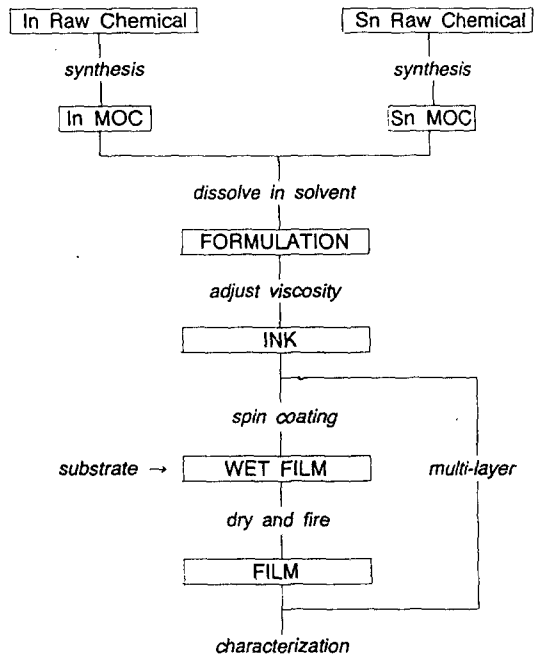


Fig. 1. Flow diagram of the MOD pocessing for the ITO films.

lation을 후속공정의 조건에 맞도록 점도를 조절하고 스펀코터(spin coater)를 이용하여 코팅한후 열처리하여 박막을 제조한다. 본 실험에서 사용한 MOD 법의 공정도를 Fig. 1에 개략적으로 나타내었다.

합성된 In 2EH와 Sn 2EH의 금속함유량과 열분해 특성은 TGA로 확인하였다. 이 결과를 이용하여 ITO 중에서 SnO₂가 무게비로 0, 3, 6, 9, 12%가 되도록 혼합하여 formulation을 만들고, 이들을 각각 ITO-0, ITO-3, ITO-6, ITO-9, ITO-12으로 명명하였다. Formulation의 점도는 xylene을 이용하여 조절 하였으며, 이들을 2000rpm에서 20초동안 스펀코팅 하였다. 기판은 사파이어를 사용하였으며, 전 실험과정을 통하여 스펀코팅과 소성을 2회 반복하여 2 layer로 박막을 제조하였다. 스펀코팅된 wet film을 200°C에서 10분간 건조한후 500, 600, 700 및 800°C로 온도를 변화시키면서 10분간 소성 하였다.

박막의 두께는 박막형성 전후의 무게차이에 의해서 계산하였으며, 결정성은 X선 회절패턴으로 확인하였다. 박막의 전기전도 특성은 Hall coefficient 측정에 의하여 계산하였으며, 광학적 특성은 UV/VIS Spectrophotometer를

이용하여 파장범위 190-800nm에서 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

MOC의 열분석 및 박막의 결정성

합성된 In 2EH와 Sn 2EH의 TGA결과 용매는 모두 80°C 부근에서 증발되었으며, 열분해온도는 각각 313°C와 333°C로 확인되었다. 합성된 In 2EH와 Sn 2EH의 금속함량은 각각 4.7wt.%와 7.3wt.%이었다.

Fig. 2는 700°C에서 소성한 ITO 박막의 SnO₂ 조성에 따른 X선회절 pattern의 변화를 나타낸 것이다. SnO₂의 양이 증가함에 따라 회절피크의 강도가 감소되기는 하였지만 ITO-0(In₂O₃) 회절피크의 위치변화가 없는 것으로 보아 Sn은 In자리를 치환하여 고용체를 형성함을 알 수 있다. Fig. 3은 ITO-9 박막의 온도에 따른 X선 회절패턴의 변화를 나타낸 것이다. 소성온도는 600°C, 700°C 및 800°C로 변화 시켰으며, 온도가 증가할수록 회절피크의 강도가 증가하고 폭이 좁아지는 것으로 보아 입성장 외에는 큰 변화는 없는 것으로 생각된다.

전기적 성질

실험범위 내에서 ITO 박막의 전자농도는 $4.8 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ (ITO-0, 800°C) - $1.4 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ (ITO-9, 500°C), 이동도는 $0.41 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ (ITO-0, 500°C) - $10.6 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ (ITO-0, 700°C) 그리고 전기비저항은 $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (ITO-9, 600°C) - $0.21 \Omega \cdot \text{cm}$ (ITO-12, 800°C)의 범위에 있었다. 전자농도와 이동도는 Hall coefficient(R_H)와 전기저항을 측정하고 이로부터 계산된 비저항값을 이용하여 $R_H = -1/ne$ 식에 의하여 구하였다.

ITO-9의 소성온도 변화에 따른 전자농도, 이동도 및 전기비저항값의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 소성온도에 따라 전자농도는 $2.3 - 14 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 그리고 이동도는 $0.41 - 2.88 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 의 범위에 있었다. 비저항값은 600°C 일때가 $2.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 가장 낮은 값을 보였다. 이는 sputtering에 의하여 제조된 ITO의 경우 $1.5^{-6} \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{1.5-9}$ 에 비하여 10배 정도의 큰 값을 나타내고 있다. Xu¹⁾등은 sputtered ITO에 비하여 MOD ITO에서 큰 비저항값을 보이는 이유는 MOD ITO 박막을 공기중에서 소성했기

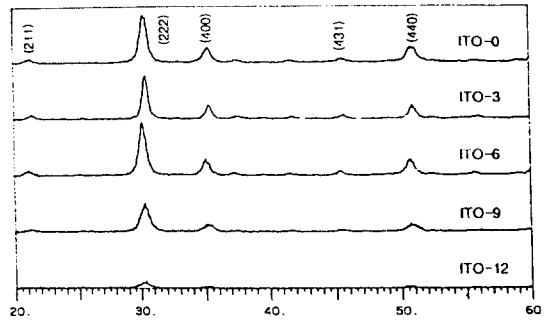


Fig. 2. Change of XRD patterns of ITO films fired at 700°C with SnO₂ content.

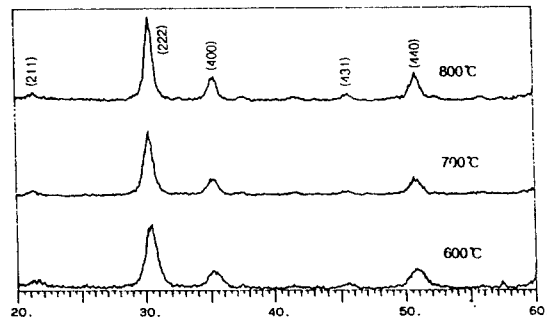


Fig. 3. Change of XRD patterns of ITO-9 films fired at 600°C, 700°C and 800°C.

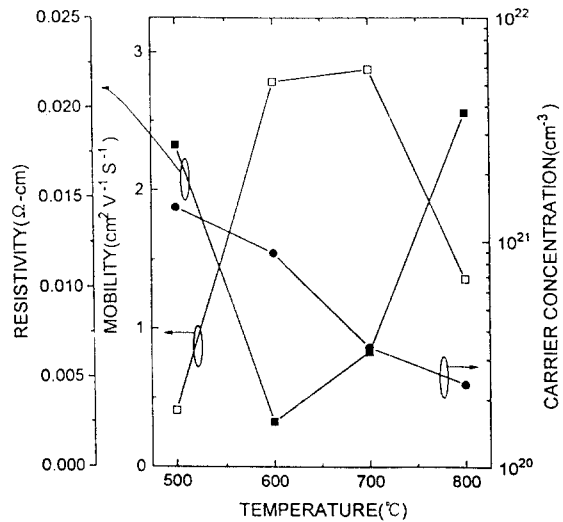


Fig. 4. Carrier concentration, mobility and resistivity changes of ITO-9 films with firing temperature.

때문이라고 보고 하였다. 이러한 분석은 sputtered ITO의 경우 전자농도는 산소분압에 역비례 하며^{1, 6)} 따라서 일반적으로 낮은 산소분

압 하에서 제조되는 sputtered ITO가 높은 전자농도를 가지는데에 기인한다는 것을 시사하고 있다. 그러나 sputtered ITO^{1,5-7)}의 경우 전자농도값은 $5.69-11.8 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 로 본 실험결과와 잘 일치하나 이동도값은 $18.8-40.2 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 로 큰 차이가 나기 때문에, 이러한 비저항값의 차이는 전자농도가 아닌 이동도의 차이에 기인한다고 생각된다. 더우기 이동도는 입경에 비례하여 증가 한다는 연구 결과^{1,11)}와 Fig. 5에 보인 600°C로 소성한 ITO-9의 전자현미경 사진은 이를 잘 뒷받침 해주고 있다.

소성온도를 700°C와 800°C로 고정하고 SnO₂의 양에 따라 전기특성이 어떻게 변하는지를 Fig. 6에 보였다. 이동도는 ITO-0가 가장 큰 값($8.85, 10.6 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$)을 나타냈으며 SnO₂의 양이 3wt.%까지는 급격하게 감소되다가 그 이후에는 큰 변화를 보이지 않고 있다. 이와같이 ITO-0 즉 In₂O₃의 경우가 가장 높은 이동도값을 보여주는 것은 고용체 내에서 불순물로 작용하는 Sn이 존재하지 않아서 이러한 불순물에 의한 전자산란이 일어나지 않기 때문이라고 생각된다. 전자농도는 SnO₂의 양이 증가함에 따라서 서서히 증가하여 9wt.% 부근에서 가장 큰 값을 보이고 있으며 이후에는 급격하게 감소함을 알 수 있다. 전자농도의 최대치와 최소치는 약 2 order의 차이를 나타내고 있음을 알 수 있다(700°C : $5.9 \times 10^{18}-3.4 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 800°C : $4.8 \times 10^{18}-2.6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$). 비저항값의 변화는 전자농도의 변화와 비슷한 양상을 보이고 있는데, 이는 SnO₂의 양에 따라서 이동도는 완만하게 변화하는데 비하여 전자농도는 지수함수적으로 큰 변화를 나타내기 때문에 비저항값의 변화도 당연히 전자농도의 변화에 크게 영향을 받게 되는 것이다.

박막의 투광도

박막의 광학적성질을 알아보기 위하여 190-820nm의 파장범위에서 투광도를 측정 하였다. 먼저 ITO를 입히지 않은 사파이어 기판에 대한 투광도를 측정하였으며, 이를 이후 ITO 박막의 투광도에 대한 background로 사용하였다.

Fig. 7에 800°C로 소성한 ITO-3, ITO-6 및 ITO-12에 대한 투광도의 변화를 나타내었다. 자외선 영역에서부터 blue 영역까지는 서서히

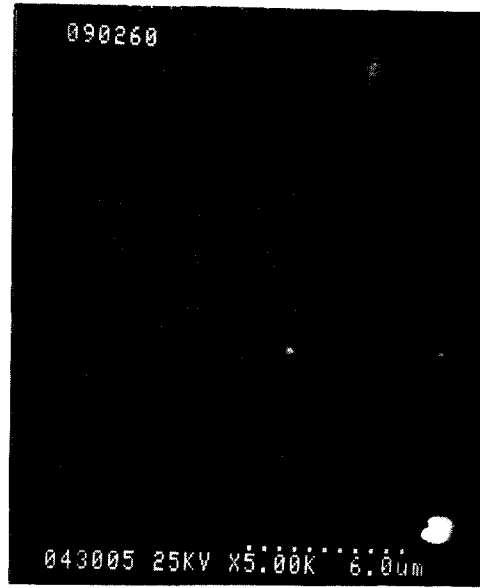


Fig. 5. Scanning electron micrograph showing ITO-9 film fired at 600°C

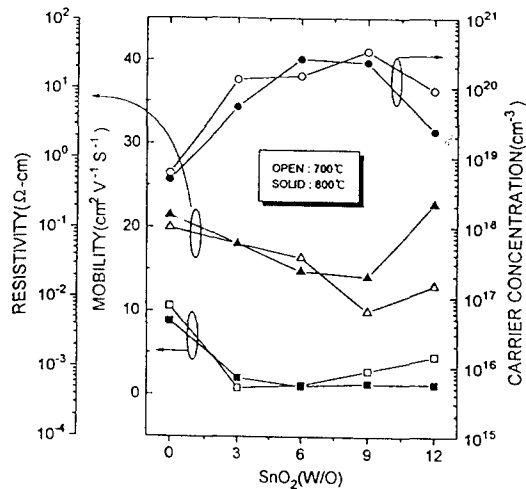


Fig. 6. Changes of carrier concentration, mobility and resistivity of ITO films with SnO₂ content (fired at 700 and 800°C).

투광도가 증가하고 있으며, 그 이상의 파장에서는 SnO₂의 양에 관계없이 모두 90% 이상의 투광도를 보여 주고 있다. 이 결과는 sputtering^{1,5-9)}에 의하여 제조된 ITO 박막의

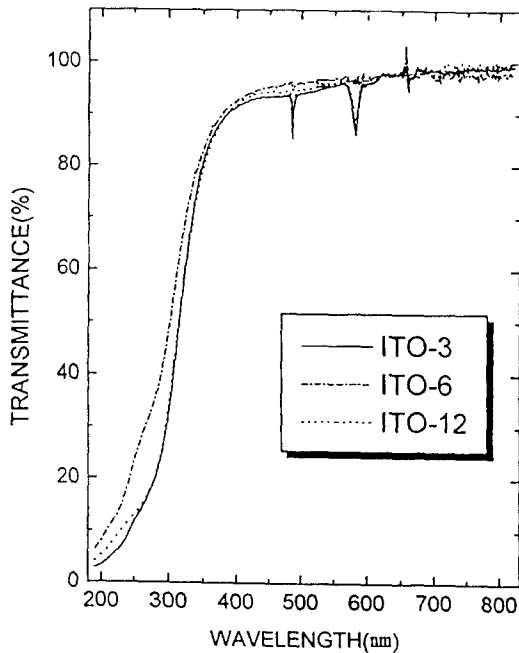


Fig. 7. Optical transmittance of ITO-3, ITO-6 and ITO-12 films fired at 800°C.

경우와 거의 일치한다. ITO-3와 ITO-12는 전파장영역에서 투광도가 거의 일치하고 있으며 ITO-6는 단파장영역에서 약간 높은 투광도를 보여준다. ITO-6를 제외하고는 모두 490nm와 580nm 부근에서 약간의 광흡수가 일어나고 있는것을 알 수 있다. 그림으로부터 외삽한 ITO 박막의 광흡수단은 ITO-3와 ITO-12의 경우 275nm에서 ITO-6의 경우 250nm로 감소되었으며, 이는 optical energy gap 4.51eV와 4.96eV에 해당된다. 이러한 결과는 전자농도가 증가하면 optical energy gap이 증가한다는 Burstein Moss shift¹³⁾와도 잘 일치하고 있는것을 알 수 있다(ITO-3 : $5.33 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, ITO-6 : $2.6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, ITO-12 : $2.4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$).

4. 결 론

MOD법을 이용하여 ITO 박막을 제조하고 그 특성에 대해 연구한 결론은 다음과 같다.

SnO_2 의 양이 변화여도 ITO는 In_2O_3 의 결정 구조를 유지하고 있었으며, 이로부터 Sn이 In 자리를 치환하여 고용체를 형성함을 알 수 있었다. 본 실험을 통하여 확인할 수 있었던 최소 비저항치는 $2.5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 로써 SnO_2

9wt.% 소성온도 600°C 일때 이었으며, 이는 타 연구자들의 결과치 보다 약 10배정도 큰 값이다. 이러한 비저항값의 차이는 작은 입경으로 인한 이동도의 감소때문인 것으로 판단되었다. 투광도는 SnO_2 의 첨가량 및 소성온도에 크게 의존하지 않았으며 가시영역에서 90% 이상을 보였다. 광흡수단 으로부터 계산된 optical energy gap은 4.51-4.96eV 이었다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 학술진흥재단의 공모 과제 연구비에 의하여 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Szczyrbowski, K. Schmalzbauer and H. Hoffmann, *Thin Solid Films*, 137 (1986), 169
2. R.B. Goldner and H.M. Haskal, *Appl. Opt.*, 14 (1975), 2328
3. J.B. DuBow, D.E. Burk and J.R. Sites, *Appl. Phys. Lett.*, 29 (1976), 494
4. K.S. Seeharsha, K.J. Bachman, P.H. Dchmidt, E.G. Spencer and F.A. Thiel, *Appl. Phys. Lett.*, 30 (1977), 645
5. Y. Ohhata, F. Shinoki and S. Yoshida, *Thin Solid Films*, 59 (1979), 255
6. F.T.J. Smith and S.L. Lyt, *J. Electrochem. Soc.*, 128, 11 (1981), 2388
7. J. Bhattacharya, S. Chaudhuri, D. De and A. Pal, *Thin Solid Films*, 128 (1985), 231
8. S. Nishikawa, *Thin Solid Films*, 135 (1986), 219
9. A.J.P. Theuwissen and G.J. Declerck, *Thin Solid Films*, 121 (1984), 109
10. R. Pommier, C. Gril and J. Marucchi, *Thin Solid Films*, 77 (1981), 91
11. J.J. Xu, A.S. Shaikh and R.W. Vest, *Thin Solid Films*, 161 (1988), 273
12. R.W. Vest, Purdue Univ. W. Lafayette In., Final Tech. Report, Contract No. N00163-79-C-0352, Nov., 1980
13. E. Burstein, *Phys. Rev.*, 93 (1954), 63
T.S. Moss, *Proc. Phys. Soc., London*, B67 (1954), 775