

## DC Magnetron Sputtering에 의한 ATO 박막의 제조

### (I) 증착특성

윤 천 · 이혜용 · 정윤중\*

삼성코닝연구소

\*명지대학교 무기재료공학과

(1995년 11월 15일 접수)

## Preparation of ATO Thin Films by DC Magnetron Sputtering

### (I) Deposition Characteristics

C. Yoon, H. Y. Lee and Y. J. Chung\*

Samsung Corning Co. Ltd.

\*Dept. of Inorg. Mater. Eng., Myong Ji Univ.

(Received November 15, 1995)

### 요 약

투명전극재료로 사용되는 Sb 첨가 SnO<sub>2</sub>(Antimony doped Tin Oxide) 박막을 직류마그네트론 스퍼터링법에 의해 제조하여 증착특성을 관찰하였다. 실험조건은 Ar 유량을 100 sccm, 산소유량을 0~100 sccm, 증착온도는 250~400°C, 스퍼터전력 150~550 W이며, 성막중 진공도는 2~7 mTorr였다. 성막속도는 진공도, 산소유량 및 스퍼터전력에 크게 의존하였으나 성막온도에는 큰 영향을 받지 않았다. 스퍼터전력이 낮은 경우에는 (110) 우선성장배향을 갖는 ATO 박막이 증착되었으며, 스퍼터전력이 높을 경우에는 산소유량 증가 및 진공도 감소에 따라 (110) 우선성장배향을 나타내었다

### ABSTRACT

Sb doped SnO<sub>2</sub> (ATO : Antimony doped Tin Oxide) thin films were prepared by a DC magnetron sputtering method using oxide target and the deposition characteristics were investigated. The experimental conditions are as follows : Ar flow rate ; 100 sccm, oxygen flow rates ; 0~100 sccm, deposition temperature ; 250~400°C, DC sputter power ; 150~550 W, and sputtering pressure ; 2~7 mTorr. Deposition rate greatly depends not on the deposition temperature, but on the reaction pressure, oxygen flow rate, and sputter power. When the sputter power is low ATO thin films with (110) preferred orientation are deposited. And when the sputter power is high, (110) preferred orientation appears with decreasing of oxygen flow rate and increasing of sputtering pressure.

**Key words:** DC magnetron sputtering, Deposition characteristics

### 1. 서 론

현재 투명전도막으로 가장 폭넓게 사용되는 것은 산화주석(SnO<sub>2</sub>)과 산화인듐(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 물질로서 가시광영역에서 높은 투과율(>80%)과 낮은 전기 비저항(<10<sup>-4</sup> Ω·cm) 특성을 갖고 있다.

SnO<sub>2</sub>계 박막은 투명전도막으로 사용된 가장 오래된 물질로서 SnO<sub>2</sub> 단독 혹은 안티몬(Sb)을 첨가하여 유리 기판 등에 박을 형성하여 항공기 창유리의 성에방지용,

냉동기 show-case의 결로 방지, solar heat collector 및 solar cell 등의 전극물질로 응용되어 왔으며, ITO(Indium Tin Oxide) 막의 경우는 SnO<sub>2</sub>계 막에 비해 비저항이 더욱 낮고 etching에 의한 pattern 특성이 좋기 때문에 LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel) 등의 각종 표시 소자의 투명전극물질에 응용되고 있다<sup>1,2)</sup>.

이밖에도 최근에는 ITO 막보다 가격이 저렴한 ZnO 막에 대한 연구가 많이 진행되고 있으나, 고온에서의

열적 불안정성과 시간의 경과에 따른 특성의 열화 등의 문제로 상용화되지는 못하고 있다<sup>4-6)</sup>.

이러한 투명전도막으로 사용되는 산화물들은 화학양론 조성에서 3eV 이상의 wide band gap energy를 갖고 있으나, 비화학양론의 조절 또는 적절한 첨가제에 의해서 전자 축퇴(electron degeneracy)를 형성하면 투명전도성을 갖게 된다. 그 예로 화학양론조성의 SnO<sub>2</sub> 박막은 10<sup>8</sup> Ω-cm 정도의 높은 비저항을 갖으나, 비화학양론 조성 또는 Sn 자리에 5가의 Sb를 첨가하거나 산소자리에 1가의 불소(F) 또는 염소(Cl)를 첨가할 경우 10<sup>-3</sup> Ω-cm 정도의 낮은 비저항을 나타낸다<sup>7)</sup>.

SnO<sub>2</sub> 박막에 대한 연구가 종래에는 주로 CVD, spray pyrolysis, reactive sputtering, R.F. sputtering 법에 의해 진행되어 왔으나, 산화물 타겟을 사용하여 성막이 좀더 용이한 DC magnetron sputtering 법으로 증착한 Sb 첨가 SnO<sub>2</sub> 박막(이하 ATO라 표기 : Antimony doped Tin Oxide)에 대한 연구가 거의 없었다. 따라서 본 연구에서는 종래 연구가 되지 않은 산화물 타겟을 사용하여 DC magnetron sputtering 법으로 ATO 박막을 제조할 경우에 증착변수들이 증착특성에 미치는 영향을 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 스퍼터 장치

본 연구에서 사용한 스퍼터장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 챔버는 장입용챔버(loading chamber)와 반응용챔버(process chamber)로 구분되어 있고 장입용챔버의 펌핑은 로터리펌프와 터보모레큘러펌프로 이루지

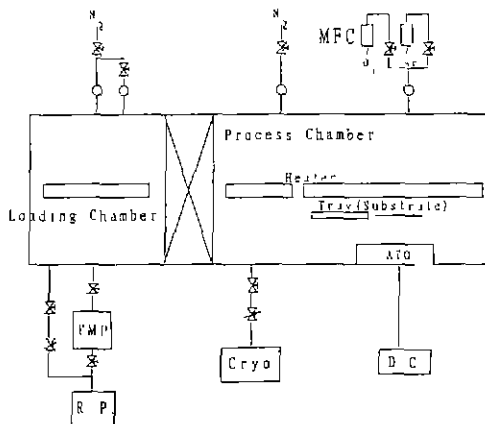


Fig. 1. Schematic diagram of DC magnetron sputtering system.

며, 반응용챔버는 로터리펌프와 cryo 펌프로 1×10<sup>-6</sup>까지 진공을 유지할 수 있게 되어있다. 반응용챔버는 투명전도막의 대면적 성막에 주로 사용되고 있는 수직형 스퍼터시스템으로 타겟과 기판이 수직하게 마주보고 있다. 성막과정은 타겟에 전원이 공급되어 플라즈마가 형성된 상태에서 기판이 tray에 부착되어 타겟 전면의 플라즈마 영역을 지나가며 이루어지게 되어있다. 즉 성막시간을 조절하려면 tray speed를 바꾸어 주어야 한다. 성막 중에 타겟이 과열되어 열에 의한 증발이나 타겟 내의 확산등이 일어나지 않도록 하기 위해 타겟 홀더의 뒷면에 냉각수를 흘려서 타겟이 과열되지 않도록 되어있다. 또한 타겟면에 수평한 자기장을 형성하여 전자를 타겟 표면 위에 머물도록 하여 플라즈마의 발생 양을 증진시키고 스퍼터링의 속도를 높일 수 있는 마그네트론 스퍼터링을 사용하였다. 즉 본 장치는 수직형 DC 마그네트론 스퍼터링 시스템이다.

### 2.2. 박막의 증착

#### 2.2.1. 타겟과 기판

본 연구에서 ATO 성막 실험에 사용한 타겟은 Cerac 사 제품으로 SnO<sub>2</sub>와 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 비가 90 : 10(wt%)인 순도 99.9% 이상, 밀도 90% 이상의 산화물 타겟이며 타겟의 크기는 120×550×8 mm이다.

기판으로 300×300×1.1(mm)의 소다라임유리를 사용하였다. 먼저 기판을 TCE, 아세톤, 알코올, 증류수 순으로 초음파 세정기에서 5분간 세정한 후 질소가스로 건조시킨 후 사용하였다.

#### 2.2.2. 박막의 증착

각 조건에서의 증착실험을 위해 반응용챔버를 3×10<sup>-6</sup> Torr 이하로 배기시킨후 기판을 장입하였으며, 증착시의 진공도는 2~7 mTorr 사이에서 조절되었다. 이 때 Ar 유량을 100 sccm으로 고정시키고 산소유량을 0~100 sccm으로 변화시켰다. 증착온도는 250~400°C로 변화시키고, 스퍼터전력은 설정 전류의 조절에 의해 150~550 W로 변화시켰다. 두께효과를 배제하고 스퍼터전력의 효과를 관찰하기 위해서는 tray speed를 변화시켜 일정 두께의 박막을 제조하였다. 방전의 안정화와 타겟 표면의 오염층 제거를 위해 5분간 pre-sputtering을 실시한 후 증착을 실시하였다.

### 2.3. 물성 측정

#### 2.3.1. 박막의 두께 측정

박막의 두께는 DekTak사(모델 3030) surface profile meter를 사용하여 측정하였다. 이 측정을 위해서 박막

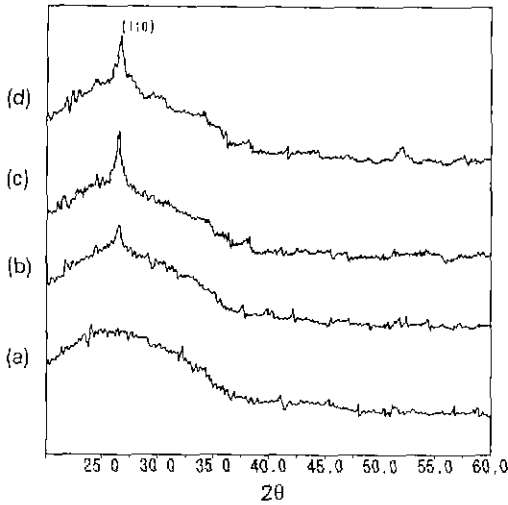


Fig. 2. XRD patterns of ATO films deposited at different deposition temperatures. (a) 250°C, (b) 300°C, (c) 350°C, (d) 400°C (3 mTorr, Ar 100 sccm, O<sub>2</sub> 20 sccm, DC power 350W).

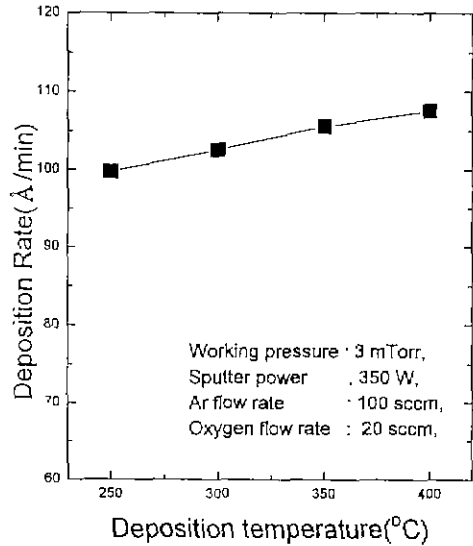


Fig. 3. Variation of deposition rate of ATO films with deposition temperature (the same conditions as in Fig. 2).

면의 일부분만 남기고 셀로판 테이프를 부착하였으며, 가리워지지 않은 부분에 Zn 분말을 묻힌 후 묽은 염산에 넣어 에칭하는 방법으로 기판의 표면에 단차를 만들어 두께를 측정하였다.

2.3.2. 박막의 결정성 분석

박막의 결정성을 분석하기 위해 1×1 cm<sup>2</sup> 크기의 시편을 준비하여 Rigaku사의 X선 회절기로 XRD 패턴을 구하였다. 이 때 사용한 X선은 Cu-Kα(1.5406 Å)이며 가속전압 35 keV, 전류를 20 mA에서 2θ를 20~60도 구간에서 측정하였다.

2.3.3. 박막의 미세구조 관찰

박막의 미세구조 관찰을 위하여 박막의 표면을 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였으며, 일부 시편은 WDS를 이용하여 조성분석도 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 증착온도 및 진공도의 영향

Fig. 2와 3은 증착온도변화에 따른 증착된 박막의 X선회절결과 및 증착속도의 변화이다. Fig. 2에서 기판온도증가에 따라 250°C의 비정질상태가 관찰되며 300°C에서는 약간의 결정상이 형성되고 350°C와 400°C에서는 SnO<sub>2</sub> 결정상이 형성됨을 알 수 있다. 형성되는 박막의 결정성은 기판에 도달하는 입자들의 에너지에 의한 표

면이동도와 기판의 온도 등에 의해 좌우되는 것으로 알려져 있으며, 본 결과에서는 ATO 박막의 결정성 확보를 위한 최저온도는 350°C로 판단되며, ATO 박막의 우선성장배향성은 (110) 방향으로 관찰되었다. Fig. 3에서 기판온도 증가에 따른 증착속도의 변화가 미미하며, 오히려 미세한 증가를 관찰하였다. 이 결과는 일반적으로 스퍼터링에 의한 박막 제조시 증착온도의 증가는 막구조의 치밀화에 의해 증착속도의 감소를 나타낸다는 것과 일치하지 않는다. 보다 우수한 결정성을 갖는 박막을 제조하고, 위의 증착속도의 변화를 설명하기 위하여는 증착온도를 400°C 이상으로 증가시킬 필요가 있겠으나, 이 경우에는 Na 이온의 확산 등 기판의 안정성에 문제가 있을 수 있으므로 후후의 실험을 증착온도를 400°C로 고정하여 실험하였다.

3.2. 진공도의 영향

진공도가 증착특성에 미치는 영향을 파악하기 위해 진공도를 3, 5, 7 mTorr로 변화시켰을 경우의 증착속도의 변화 및 X선회절결과를 관찰하였다. 스퍼터파워가 350 W일 때 증착 중의 진공도가 3 mTorr에서 7 mTorr로 감소함에 따른 우선성장배향성의 변화는 관찰할 수 없었으며 모든 조건에서 (110) 방향의 우선성장배향성피 증착속도의 감소를 관찰할 수 있었다(Fig. 4와 5). 그런데 스퍼터전력을 525 W로 증가시켰을 경우는 증착속도의

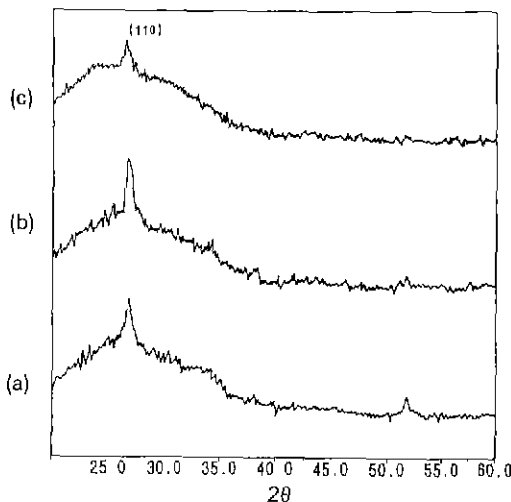


Fig. 4. XRD patterns of ATO films deposited at different working pressure. (a) 3 mTorr (b) 5 mTorr, (c) 7 mTorr (400°C, Ar 100 sccm, O<sub>2</sub> 15 sccm, DC power 350W)

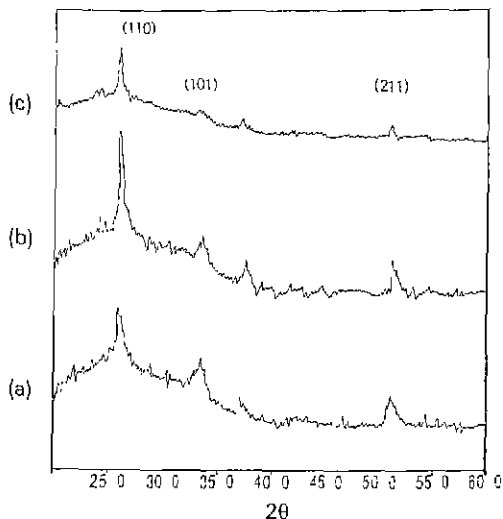


Fig. 6. XRD patterns of ATO films deposited at different working pressure. (a) 3 mTorr (b) 5 mTorr, (c) 7 mTorr (400°C, Ar 100 sccm, O<sub>2</sub> 15 sccm, DC power 525W).

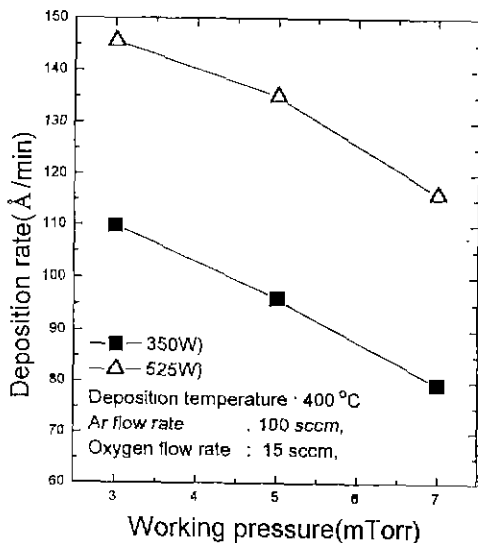


Fig. 5. Variation of deposition rate of ATO films with working pressure. (400°C, Ar 100 sccm, O<sub>2</sub> 15 sccm, DC power 350W (■); 525W (△))

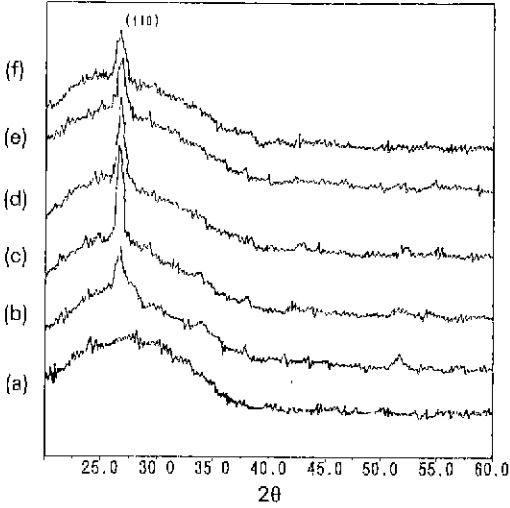
감소는 동일하게 관찰되나(Fig. 5) X선회절결과에서 우선성장배향성에 변화가 있음을 Fig. 6에서 알 수 있다. 증착 중 진공도가 높을 때는(3 mTorr) (110) peak와 (101) peak가 공존하나, 진공도가 감소하면(7 mTorr) (101) peak가 감소하였다. 이러한 진공도 변화에 따른 우선배

향성의 변화는 스피터전력과도 연관성이 있는 것으로 판단된다. Fig. 4와 Fig. 6에서 스피터전력과 진공도가 높을 경우 (110) peak와 (101) peak가 동시에 관찰되며 이외의 증착조건에서는 (110) 방향의 우선성장배향성을 갖는다고 할 수 있다.

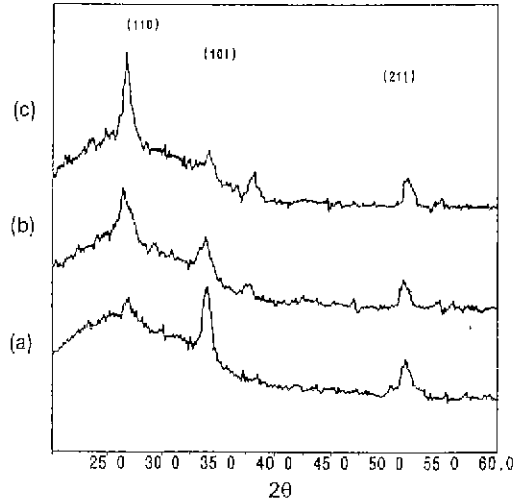
### 3.3. 산소유량의 영향

Fig. 7과 8은 스피터전력 350 W의 조건에서 산소유량을 변화에 따른 증착층의 X선회절결과 및 증착속도의 변화를 나타낸 것이다. 산소를 전혀 첨가하지 않았을 경우에는 SnO<sub>2</sub>상 형성이 되지 않고 비정질상이 관찰되었고, 산소유량 15 sccm에서 (110) 우선배향성을 갖는 ATO 박막을 관찰하였다. 산소유량 50 sccm까지는 결정성의 큰 변화를 관찰할 수 없으나, 75 sccm 및 100 sccm의 경우 다시 결정성이 악화되는 것을 알 수 있다. 이러한 X선회절결과의 변화는 증착속도의 변화와 연관성을 가지고 있다. 즉 결정성이 관찰되기 시작하는 유량까지는 증착속도가 증가하지만, 이 이상의 산소가 공급되면 증착속도가 감소하였다. 즉 ATO 박막 증착시 위의 실험조건에서 최적 산소유량 범위는 10~20 sccm/min인 것으로 유추할 수 있다.

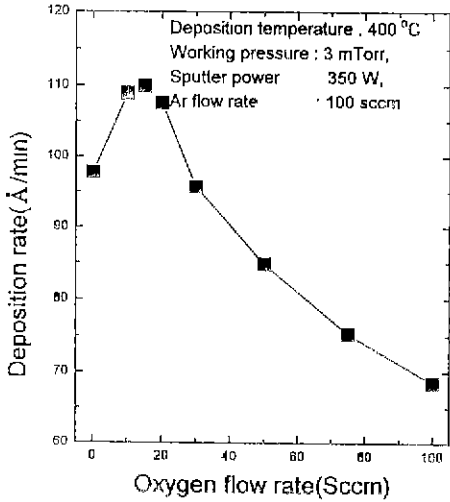
Fig. 9는 Fig. 7 조건에서 스피터전력을 525 W로 증가시켰을 경우 산소유량증가에 따른 X선회절결과의 변화를 나타낸 것이다. 이 경우 산소유량에 따른 증착속도의 변화는 거의 없었다. 산소유량이 10 sccm에서 20 sccm



**Fig. 7.** XRD patterns of ATO films deposited at different oxygen flow rate.  
 (a) 0 sccm, (b) 15 sccm, (c) 30 sccm, (d) 50 sccm, (e) 75 sccm, (f) 100 sccm.  
 (3 mTorr, 400°C, Ar 100 sccm, DC power 350W)

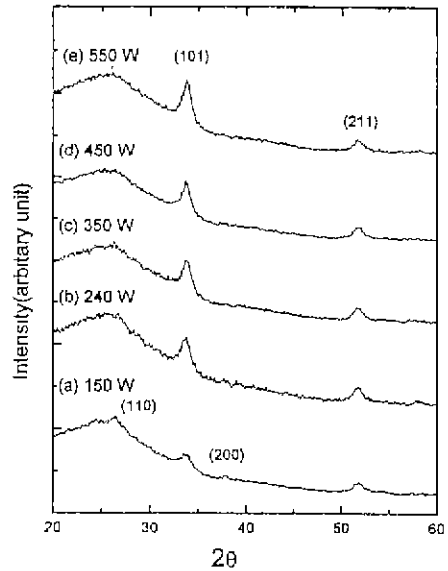


**Fig. 9.** XRD patterns of ATO films deposited at different oxygen flow rate.  
 (a) 10 sccm, (b) 15 sccm, (c) 20 sccm, (3 mTorr, 400°C, Ar 100 sccm, DC power 525W)



**Fig. 8.** Variation of deposition rate of ATO films with oxygen flow rate (the same deposition conditions as in Fig. 7).

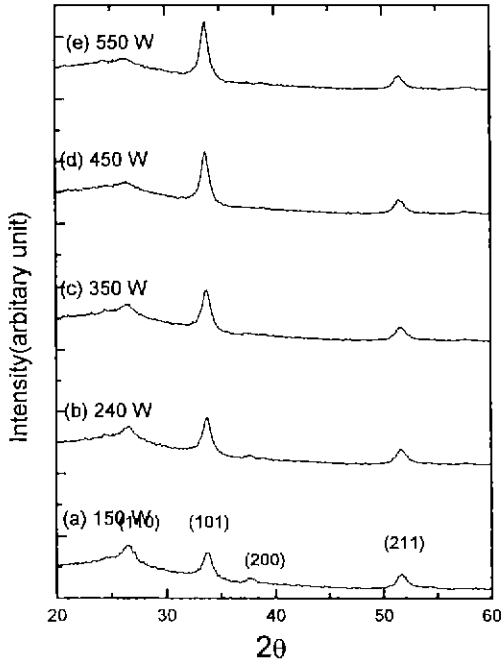
으로 증가함에 따라 (110) 방향으로 우선배향성장점을 관찰할 수 있다. 위의 두 결과를 비교하여 보면 다른 증착 조건은 유사하나, 스퍼터전력이 350 W인 경우는 (110) 우선배향성을, 525 W인 경우는 (101)에서 (110) 방향으로의 우선배향성의 전이를 관찰할 수 있었다.



**Fig. 10.** XRD patterns of ATO films deposited at different sputter power.  
 (a) 150W, (b) 240W, (c) 350W, (d) 450W, (e) 550W, (2 mTorr, 400°C, Ar 100 sccm, O<sub>2</sub> 15 sccm, film thickness 600 Å)

### 3.4. 스퍼터전력의 효과

앞 절에서 진공도 및 산소유량의 효과가 결정배향성에 미치는 영향이 스퍼터전력과 연관되어 있음을 알 수



**Fig. 11.** XRD patterns of ATO films deposited at different sputter power (a) 150W, (b) 240W, (c) 350W, (d) 450W, (e) 550 W, (2 mTorr, 400°C, Ar 100 sccm, O<sub>2</sub> 15 sccm, film thickness 1100 Å)

있었다. 따라서 일정 조건에서 스퍼터전력을 변화시켰을 경우의 증착된 박막의 X선회절패턴의 변화와 증착속도 변화를 관찰하였다. 스퍼터전력을 200 W, 270 W, 350 W로 증가시키에 따라 증착속도가 증가하여 박막의 두께가 615 Å, 847 Å, 1076 Å으로 증가하였다. 또한 이에 따라 결정성도 향상되는 것으로 관찰되었으나, 본 결과로서 스퍼터전력 변화에 따른 ATO 박막의 결정성 변화를 논하기는 어렵다고 판단되어 박막의 두께 영향을 배제하고 스퍼터전력에 의한 결정의 우선배향성 변화를 확인하기 위해 박막의 두께를 600 Å, 1100 Å으로 일정하게 하면서 스퍼터전력을 변화시켰을 때의 XRD 분석결과를 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다. 스퍼터전력 증가에 따른 (110) 방향의 감소와 (101) 방향의 성장을 확실히 확인할 수 있었다.

### 3.5. 미세구조 관찰

증착온도변화와 산소유량변화에 따른 표면형상을 SEM으로 관찰하였으나, 평균 입경이 200 Å 이하로 매우 작아 증착변수 변화에 따른 표면형상의 큰 변화는 관찰할 수 없었다.

### 3.6. 고찰

실험결과로부터 진공도, 산소유량, 그리고 스퍼터전력의 변화가 증착되는 ATO 박막의 우선성장배향성에 영향을 미침을 관찰할 수 있었다.

일반적으로 ATO 박막의 경우 산소유량증가에 따라 우선배향성이 (101) 방향에서 (110) 방향으로 변화한다고 G. Beensh-Marchwicka<sup>3)</sup> 등과 K. Suzuki<sup>6)</sup> 등의 보고자들에 의해서 보고되고 있으며, 이의 원인을 결정구조 내에서 산소의 최밀충진면이 (110) 방향이기 때문으로 설명되고 있다. 이러한 산소유량에 따른 우선성장배향성의 변화는 스퍼터전력이 525 W일 때(Fig. 9) 관찰되었다. 그러나 유사조건에서 진공도 변화에 따른 우선성장배향성의 변화 혹은 스퍼터파워가 증가에 따른 (110) 우선성장배향성 감소의 원인을 고찰할 필요가 있다.

B. Stjerna<sup>9)</sup> 등은 금속타겟을 이용한 반응성 R.F. 스퍼터링으로 SnO<sub>2</sub> 박막을 제조할 경우에 R.F. 전력 증가에 따라 박막의 증착속도가 빨라지며, R.F. 전력에 따른 최적산소유량도 증가한다고 보고하였다. 이러한 스퍼터전력에 따른 최적산소유량의 증가는 Fig. 10의 X선회절패턴의 변화를 설명할 수 있게 한다. 즉 일정 산소유량에서 스퍼터전력만을 증가시키는 것은 상대적으로 산소유량을 감소시키는 효과를 나타내므로 스퍼터전력 증가에 따라 (110) 우선성장배향성이 감소하였다.

350 W에서 산소유량에 따른 우선성장배향성의 변화가 관찰되지 않는 것은 이 때의 스퍼터전력이 상대적으로 낮아 우선성장배향의 변화가 관찰되는 산소유량이 525 W의 경우(10~20 sccm 사이)보다 적기 때문이라고 유추할 수 있다. 산소유량 10 sccm에서도 산소가 충분히 공급되어 Fig. 7과 같이 (110) 우선성장배향만을 나타낸다.

Fig. 6에서 진공도가 감소함에 따라 (110) 우선성장배향성이 관찰되는데 이는 증착 중 진공도가 감소함에 따라 산란 효과가 커져 기판에 도달하는 입자들의 양이 감소하여 이에 필요한 산소가 충분히 공급되기 때문으로 설명할 수 있다. Fig. 4에서 진공도에 관계없이 (110) peak만이 관찰되는 것은 이 때의 스퍼터전력이 상대적으로 낮아 진공도가 가장 높은 경우인 3 mTorr에서도 충분한 산소가 공급되어 (110) 우선성장배향만을 나타낸다. 즉 진공도를 낮추는 것은 동일조건에서 산소유량을 증가시키는 것 또는 스퍼터전력을 감소시키는 것과 유사한 효과가 있음을 알 수 있다.

산화물 타겟을 이용한 DC 스퍼터링법으로 ATO 박막을 제조할 경우 산소유량과 스퍼터전력은 반응성 스퍼터링의 경우처럼 증착층의 성질에 크게 영향을 준다.

ATO 박막의 우선성장배향성을 결정짓는 주요인은 스퍼터전력임을 알 수 있었다. 스퍼터전력과 진공도는 타겟에서 기판에 도달하는 입자의 양과 관련된 변수이며, 이에 따라 적정량 이상의 산소가 공급되어야 (110) 우선배향성을 갖는 박막이 증착된다. 즉 증착 중에 공급되는 산소유량 및 진공도는 이차적 요인으로 작용하는 것으로 밝혀졌다.

#### 4. 결 론

직류마그네트론 스퍼터링법으로 산화물타겟에서 ATO 박막을 제조할 경우 증착되는 ATO 박막의 결정성은 증착온도에 의해 주로 지배되었다. 스퍼터전력이 낮을 경우에는 (110) 우선성장배향성을 갖는 ATO 박막이 증착되었으며, 스퍼터전력이 높을 경우에는 산소유량 증가 및 진공도 감소에 따라 (110) 우선성장배향성을 나타내었다. 증착속도는 온도보다 산소유량, 스퍼터전력, 증착 중 진공도 등에 의해 지배됨을 관찰하였다. 이러한 증착변수가 박막특성에 미치는 영향은 추후 전기적 성질과 연계하여 다시 설명될 것이다.

#### REFERENCES

1. K.L. Chopra, S. Major, and D.K. Pandya, "Transparent

Conductors-A Status Review," *Thin Solid Films*, **102**, 1 (1983).  
 2. E. Kamijo, "Application of Optical Thin Films," *New Glass*, **10**(2), 10 (1995).  
 3. Z.M. Jarzebski, "Physical Properties of SnO<sub>2</sub> Materials I. Preparation and Defect Structure," *Jr. of Electrochem. Soc.*, **123**, 199c (1976).  
 4. K. Adachi, "The Textured SnO<sub>2</sub> Film for an a-Si Solar Cell," *New Glass*, **10**(2), 34 (1995).  
 5. B. Beensh-Marchwicka, L. Krol-Stepniewsk and A. Misiuk, "Influence of Annealing on the Phase composition, Transmission and Resistivity of SnO<sub>x</sub> Thin Films," *Thin Solid Films*, **113**, 215 (1984).  
 6. H. De Waal and F. Simons "Tin oxide Coatings: Physical Properties and Applications," *Thin Solid Films*, **77**, 253 (1981)  
 7. C.A. Vincent, "The Nature of Semiconductivity in Polycrystalline Tin Oxide," *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 515 (1972).  
 8. K. Suzuki, M. Mizuhashi and H. Sakata, "Tin Oxide Films Prepared by Magnetron Sputtering," *Vacuum/Japan*, **21**, 158 (1978)  
 9. B. Stjerna and C.G. Granqvist, "Optical and Electrical Properties of SnO<sub>x</sub> Thin Films made by Reactiv R.F. Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **193/194**, 704 (1990).