

DC Magnetron Sputtering에 의한 ATO 박막의 제조 (II) 전기적 특성

윤 천 · 이혜용 · 정윤중* · 이경희*

삼성코닝연구소

*명지대학교 무기재료공학과

(1995년 11월 17일 접수)

Preparation of ATO Thin Films by DC Magnetron Sputtering (II) Electrical Properties

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

Samsung Corning Co. Ltd.

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

(Received November 17, 1995)

요 약

투명전극재료로 사용되는 Sb 첨가 SnO₂(Antimony doped Tin Oxide) 박막을 직류 마그네트론 스퍼터링법에 의해 제조하여 전기적 특성을 관찰하였다. 실험조건은 Ar 유량을 100 sccm, 산소유량을 0~100 sccm, 증착온도는 250~400°C, 스퍼터전력 150~550 W이며, 성막중 진공도는 2~7 mTorr였으며, 증착된 박막의 두께는 600 Å~1100 Å이었다. 성막온도 증가에 따라 막의 구조가 치밀화되어 비저항이 급격히 감소하였고, 산소유량 및 진공도의 증가는 전하농도를 감소시켜 비저항이 증가하였다. 스퍼터전력 증가는 전하이동도를 감소시켜 비저항의 증가가 관찰되었다.

ABSTRACT

Sb doped SnO₂ (ATO : Antimony doped Tin Oxide) thin films were prepared by a DC magnetron sputtering method using an oxide target and the electrical characteristics of ATO films 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. The thickness of deposited ATO films were 600 Å~1100 Å ranges. The resistivity of ATO films was decreased due to the increase of the crystallinity of ATO films with deposition temperature. The decrease of carrier concentration of films with the increase of oxygen flow rate and working pressure is responsible for the increase of resistivity. Increasing of sputtering power raised the resistivity of films by decreasing the carrier mobility.

Key words: DC magnetron sputtering

1. 서 론

현재 투명전도막으로 가장 폭넓게 사용되는 것은 산화주석(SnO₂)과 산화인듐(In₂O₃) 물질로서 가시광영역에서의 높은 투과율(>80%)과 낮은 전기 비저항(<10⁻⁴ Ω-cm) 특성을 갖고 있다.

SnO₂계 박막은 투명전도막으로 사용된 가장 오래된 물질로서 SnO₂ 단독 혹은 안티몬(Sb)을 첨가하여 유리 기판 등에 막을 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 SnO₂계 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 있다¹⁻³⁾.

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 있다⁴⁻⁶⁾.

이러한 투명전도막으로 사용되는 산화물들은 화학양론 조성에서 3 eV 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_2 박막은 $10^8 \Omega\text{-cm}$ 정도의 높은 비저항을 갖으나, 비화학양론 조성 또는 Sn 자리에 5가의 Sb를 첨가하거나 산소자리에 1가의 불소(F) 또는 염소(Cl)를 첨가할 경우 $10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 정도의 낮은 비저항을 나타낸다⁷⁾.

SnO_2 박막에 대한 연구가 종래에는 주로 CVD, Spray pyrolysis, Reactive sputtering, R.F sputtering 법에 의해 진행되어 왔으나, 산화물 타겟을 사용하여 성막공정의 조절이 다소 용이한 DC Magnetron sputtering 법으로 증착한 Sb 첨가 SnO_2 박막(이하 ATO라 표기 : Antimony doped Tin Oxide)에 대한 연구가 거의 없었다. 따라서 본 연구에서는 종래 연구가 거의 이루어지지 않은 산화물 타겟을 사용하여 DC magnetron sputtering 법으로 ATO 박막을 제조할 경우에 증착변수들이 전기적 특성에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 수직형 DC 마그네트론 스퍼터링 시스템을 사용하여 $300 \times 300 \times 1.1(\text{mm})$ 의 sodalime glass 위에 ATO 박막을 증착하였다. 이 때 ATO 박막의 두께는 $600 \text{ \AA} \sim 1100 \text{ \AA}$ 이었다. 실험방법에 관한 자세한 설명은 이전 논문⁶⁾에 기술하였다.

사용한 target은 Cerac사 제품으로 SnO_2 와 Sb_2O_3 의 비가 90 : 10(wt%)인 순도 99.9% 이상, 밀도 90% 이상의 산화물 target이며, target의 크기는 $120 \times 550 \times 8 \text{ mm}$ 이다.

박막의 전기비저항, 전하농도, 및 전하이동도는 Bio-Rad사의 Hall 측정기를 사용하여 van der Pauw 방법으로 측정하였다. 산란기구를 규명하기 위해 저온 hall measure system을 이용하여 10 K ~ 300 K의 온도 범위에서 전하이동도와 전하 농도를 측정하였다. 저온 hall measure system은 전류원으로 Keithley사의 모델 236을, 전압측정을 위해 Keithley사의 모델 196을 사용하였으며, 전류의 방향과 전압측정을 바꾸어 줄 수 있도록 릴레이를 이용한 스캐너를 A-bus adapter를 통하여 IBM PC와 연결시켰다.

3. 결 과

Fig. 1은 성막온도증가에 따른 비저항, 전하농도 및

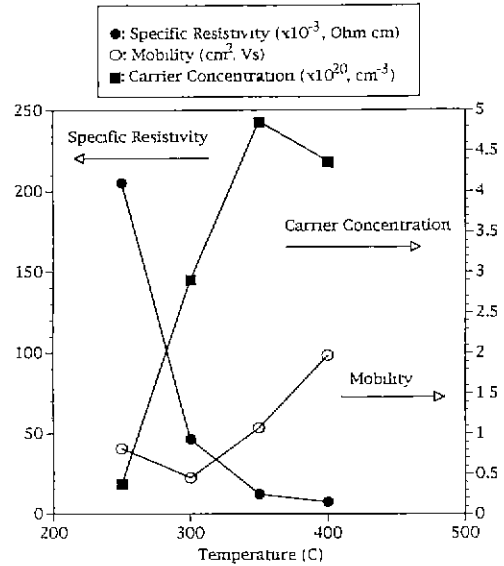


Fig. 1. Resistivity, mobility and carrier concentration of ATO films deposited at different deposition temperature.

(3 mTorr, Ar 100 sccm, O_2 20 sccm, DC power 350 W)

전하이동도의 변화를 나타낸 것이다. 성막온도증가에 따라 비저항이 250°C의 $2.05 \times 10^{-1} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 에서 400°C의 $7.2 \times 10^{-3} \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이러한 비저항감소의 원인은 전하농도 및 전하이동도의 감소에 의한 것으로 관찰되었다. 성막온도가 350°C에서 400°C로 증가하였을 경우 전하농도가 감소하였으나 전하이동도가 증가하여 비저항이 감소하였다. 따라서 본 성막온도범위에서 성막온도증가에 따른 결정성의 향상에 의한 전하이동도 증가가 주요인으로 작용하여 비저항이 감소함을 관찰하였다.

Fig. 2는 산소유량변화에 따른 ATO 박막의 비저항의 변화를 나타낸 것이다. 전하농도는 산소유량증가에 따라 지속적으로 감소하는 결과를 나타내었고, 전하이동도는 산소유량에 따라 큰 변화가 관찰되지는 않으나 산소유량 20 sccm에서 다른 조건보다 높게 관찰되었다. 따라서 최소 비저항은 전하이동도가 최고치를 나타낸 산소유량 20 sccm에서 관찰되었다. ATO 박막의 전도기구는 controlled valence 기구 및 Sn과 O 사이의 비화학양론에 의해 설명될 수 있다^{7,8)}. Controlled valence 기구는 식 (1)로 표시되며 Sb의 첨가량이 증가함에 따라 전하농도가 증가하는 것을 예상할 수 있으며, 산소분위기의 변화에 따라서는 식 (2) 및 식 (3)에 의하여 산소분압이 낮을 경우에 전하농도가 증가함을 예상할 수 있다. 따라서 본

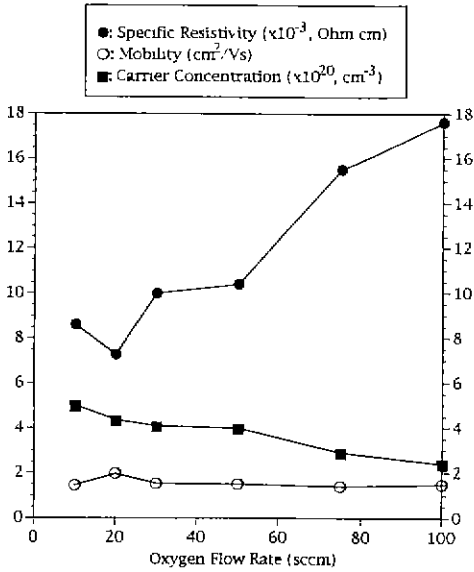


Fig. 2. Resistivity, mobility and carrier concentration of ATO films deposited at different oxygen flow rate. (3 mTorr, 400°C, Ar 100 sccm, DC power 350 W)

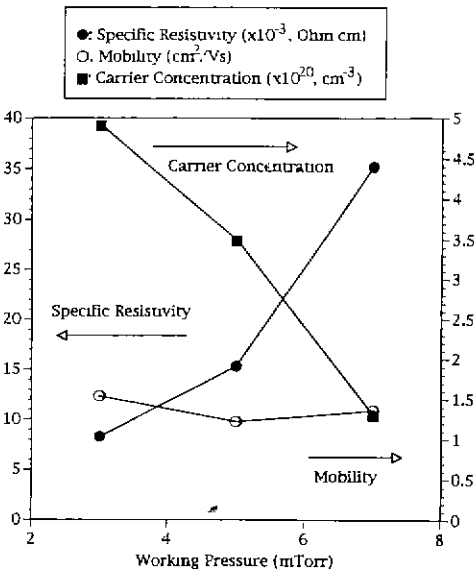


Fig. 3. Resistivity, mobility and carrier concentration of ATO films deposited at different working pressure. (400°C, Ar 100 sccm, O₂ 15 sccm, DC power 350 W)

연구에서와 같이 일정한 조성의 타겟을 사용한 경우에 Controlled valence 기구에 의해 생성된 전하의 농도는 일정할 것으로 유추할 수 있으며, 산소공공의 농도가 산소유량 증가에 따라 감소하게 되어 전하농도가 감소하게 된다.

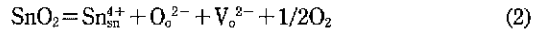


Fig. 3는 성막 중 진공도가 ATO 박막의 전기 비저항에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 진공도가 낮아질수록 전하농도가 크게 감소하여 비저항이 증가하였으며, 전하이동도는 큰 변화가 없이 거의 일정하게 관찰되었다. ATO 중첩특성조사에서 진공도의 증가는 동일조건에서 산소유량을 증가시키는 것과 같은 효과가 있다고 관찰⁹⁾ 되었으며, Fig. 3의 진공도 증가에 따른 전하농도의 감소도 산소유량 증가효과에 증가효과에 의한 전하농도의 감소로 해석할 수 있다.

스퍼터전력이 ATO 박막의 전기적 성질에 미치는 효과를 관찰하기 위해 동일한 두께를 갖는 박막을 제조하여 이의 전기적 특성을 비교하였다. Fig. 4와 Fig. 5에 박막의 두께가 각각 600 Å, 1100 Å으로 일정할 경우에 스퍼터

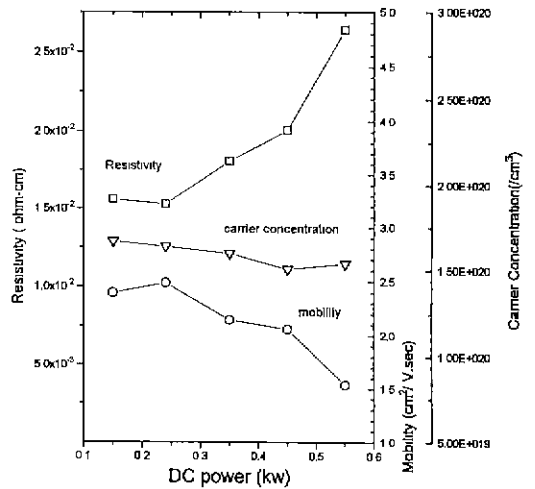


Fig. 4. Resistivity, mobility and carrier concentration of ATO films deposited at different sputter power. (2 mTorr, 400°C, Ar 100 sccm, O₂ 15 sccm, 600 Å)

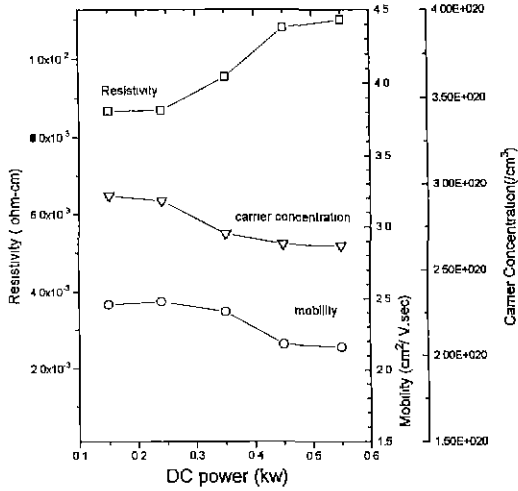


Fig. 5. Resistivity, mobility and carrier concentration of ATO films deposited at different sputter power. (2 mTorr, 400°C, Ar 100 sccm, O₂ 15 sccm, 1100 Å)

전력이 ATO 박막의 비저항, 전하농도, 및 전하이동도에 미치는 영향을 나타내었다. 스퍼터전력 증가에 따라 ATO 박막의 전하농도 변화는 미미하나, 전하이동도가 급격히 감소하여 박막의 비저항이 증가함을 알 수 있다. R.F. 스퍼터링으로 ATO 박막 제조 시에도 스퍼터전력 증가에 따른 전하이동도의 감소가 K. Suzuki 등에 의해 보고¹⁰⁾ 되었다. K. Suzuki 등은 이러한 전하이동도의 감소를 구조적 변화와 연결하여 설명하였으며, 구체적인 증거를 제시하지는 못하였다. 따라서 본 연구에서는 스퍼터전력 증가에 따른 전하이동도 감소의 직접적인 원인을 고찰하여 보았다.

SnO₂계 박막의 경우 불순물산란(이온화 또는 중성 산란)¹¹⁾ 또는 결정입계산란¹²⁾이 주된 산란기구라고 보고되고 있다. Fig. 2의 산소유량과 전하이동도의 관계는 산란기구에 관한 고찰을 가능하게 한다. 즉 일정 증착 조건에서 과잉의 산소가 공급될 경우 증착속도의 감소 및 결정성 악화가 관찰된다고 이전의 논문에서 보고하였으므로 결정입계산란기구가 작용한다면 산소유량증가에 따라 전하이동도가 감소하여야 한다. 이는 본 실험 결과와 일치하지 않는다. 따라서 본 실험에서 증착된 ATO 박막의 산란기구는 결정입계산란과는 무관함을 유추할 수 있다. 이온화불순물산란기구와 중성불순물산란기구에서의 전하이동도의 온도의존성이 상이하므로 산란기구의 규명을 위해서는 이동도의 온도의존성을 조

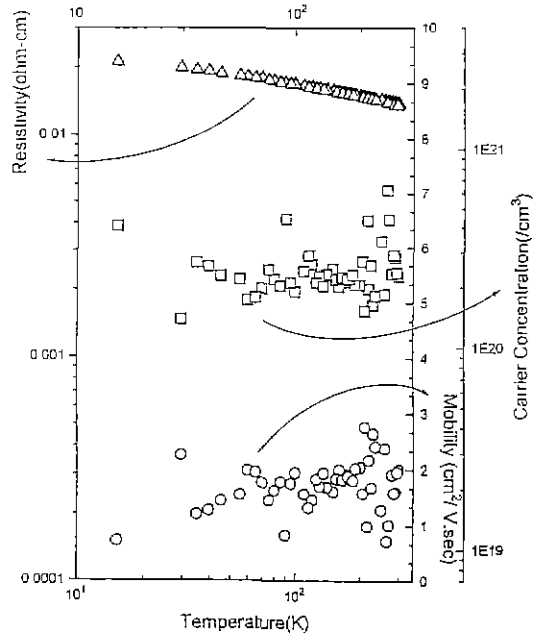


Fig. 6. Dependence of resistivity, carrier concentration and mobility on temperature. (2 mTorr, 400°C, Ar 100 sccm, O₂ 15 sccm, 240 W, 600 Å)

사하여야 한다. Fig. 6에 240 W의 스퍼터전력 하에서 성장된 ATO 박막의 전하농도 및 이동도의 온도의존성을 나타내었다. 그림에서 측정값의 편차는 크게 나타나지만 온도에 따른 변화경향이 거의 없는 것으로 관찰되었다.

일반적으로 산란기구에 따라 전하이동도의 온도의존성이 다른 양상을 나타내는데 이온화불순물산란에 의해 전도기구가 지배될 경우 전하이동도는 온도증가에 따라 감소하고, 중성불순물 산란의 경우에 전하이동도는 온도에 무관하며 중성불순물농도에 의존한다고 보고되고 있다¹¹⁾. 즉 본 실험에서 제조된 ATO 박막의 전도기구는 스퍼터전력 증가에 따라 증가하는 중성불순물산란에 의해 지배되는 것으로 해석되었다.

4. 결 론

1. 성장온도 증가에 따라 막의 구조가 치밀화되어 비저항이 크게 감소하였다.
2. 산소유량 증가에 따라 전하농도는 지속적으로 감소하고, 전하이동도는 산소유량 20 sccm에서 최대치를 나타내어 비저항은 산소유량 20 sccm에서 최소치를 나타내었다.

3. 진공도 감소에 따라 전하농도가 감소하여 비저항이 증가하였다.
4. 스퍼터전력의 증가에 따른 전하이동도의 급격한 감소에 의해 비저항이 증가하였다.

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 SnO₂ Materials I. Preparation and Defect Structure," *Jr. of Electrochem Soc.*, **123**, 199c (1976).
4. K. Adachi, "The Textured SnO₂ 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_x Thin Films," *Thins 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. C. Yoon, H.Y. Lee, and Y.J. Chung, "Preparation of ATO Thin Films by DC Magnetron Sputtering (I) Deposition Characteristics," *J. Kor. Ceram Soc.*, **33(4)**, 441 (1996).
9. Z.M. Jarzebski and J.P. Marton, "Physical Properties of SnO₂ Materials: I. Preparation and Defect Structure," *J. Electrochem Soc.*, **123**, 199C (1976).
10. K. Suzuki, M. Mizuhashi and H. Sakata, "Tin Oxide Films Prepared by Magnetron Sputtering," *Vacuum Japan*, **21**, 158 (1978).
11. A. Fujisawa, T. Nishino, and Y. Hamakawa, "Hall Effect Measurement on Polycrystalline SnO₂ Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 552 (1988).
12. E. Shanthu, A Banerjee, and K.L. Chopra, "Electrical and Optical Properties of Tin Oxide Films deped with F and (Sb+F)," *J. Appl. Phys.*, **53**, 1615 (1982).