

반응성 DC sputtering으로 제작한 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 박막의 전기적·광학적 특성

정해원, 이 천, 신재혁*, 송국현*, 신성호*, 박정일*, 박광자*

인하대학교 전기공학과, *국립기술품질원 무기화학과

Electrical and Optical properties of $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ Thin Films Using Reactive DC Sputtering

H. W. Jung, C. Lee, J. H. Shin*, K. H. Song*,
J. I. Park*, K. J. Park*

Department of Electrical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Inorganic Chemistry Division, NITQ, Kyunggi-do 427-010 Korea

Abstract

Transparent conductive thin films have found many applications in active and passive electronic and opto-electronic devices such as flat panel display electrode, solar cell electrode and window heat mirror, etc. Low resistivity and high transmittance of these films can be obtained by controlling deposition parameters which are oxygen partial pressure, substrate temperature and dopant concentration. In this study, non-stoichiometric and Sb-doped thin films of tin dioxide were prepared by reactive DC magnetron sputtering technology. Though the electrical properties of undoped films have been degraded with increase of substrate temperature, the electrical and optical properties have been improved in Sb-doped films. The resistivity of $2.5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, average transmittance of 80% and sheet resistance of $130 \Omega/\square$ at thickness of 2000 Å could be obtained at optimal conditions which were at 400°C of substrate temperature, 58% of oxygen partial pressure and 5% of Sb doping concentration.

1. 서 론

투명전도막은 가시광 영역(약 380~780nm)에서의 광투과율이 80% 이상이고 비저항이 $10^{-3} \Omega\text{cm}$ 정도의 우수한 광학적, 전기적 특성을 가지는 박막으로써, 현재 평판표시소자나 태양전지의 투명전극 및 자외선차단 유리등에 응용되고 있다.

일반적으로 투명한 재료는 에너지밴드 갭 (energy band gap)이 약 3eV 이상으로 크고, 전도전자의 농도가 적어 전기적 특성이 나쁘며, 전기전도성이 우수한 재료는 전도전자의 농도는 크지만 투명하지 못하다. 즉 투명전도막으로 응용되는 재료는 전도전자의 농도는 크며 투명한 2개의 모순된 조건을 동시에 만족해야 한다.^{1,2)}

투명전도막으로 이용되고 있는 재료로는 금속 박막과 산화물 반도체 박막이 있다. 이중 금속 박막의 경우는 낮은 광투과도와 내구성의 문제로 그 이용이 제한되고 있으며 대부분의 투명전도막 재료로서 산화물 반도체가 이용되고 있다. 산화물 반도체 투명전도막으로 이용되고 있는 재료로는 SnO₂(TO)³⁾, Sb를 첨가한 SnO₂(ATO)⁴⁾, F를 첨가한 SnO₂(FTO)⁵⁾ 등의 SnO₂ 계와 Sn을 첨가한 In₂O₃(ITO)⁶⁾, Al을 첨가한 ZnO(AZO)⁷⁾ 등이 있다. 이중 표시소자와 관련된 응용분야에서 많이 사용되고 있는 ITO의 경우는 In원자의 사용으로 인한 높은 제조단가와 수소 plasma 공정에서 특성 저하 등이 단점으로 지적되고 있으며, AZO는 ITO에 비해 제조단가는 낮으나 열적, 화학적 불안정성이 단점으로 지적되고 있다. 이에 비해 TO는 ITO와 비교하여 전기전도성은 떨어지나 제조단가가 낮고 기계적 특성이 우수하며, 열적, 화학적으로 안정한 장점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 SnO₂에 Sb를 첨가하여 우수한 전기전도성과 광투과도를 가지는 투명전도막을 제조하였다.

2. 실험방법

2.1 박막의 증착

SnO₂ 박막을 증착하는 방법으로 DC 마그네트론 sputtering 장비를 사용하였다. 박막 증착에 사용된 기판은 76×26mm(3×1 inch) 크기의 slide glass를 사용하였고, 증착전 기판표면에 존재하는 불순물을 제거하기 위해 methanol 용액에서 5분간 초음파 세척을 한 후, N₂ gun을 사용하여 건조시켜 사용하였다.

타겟은 2(Φ)×1/4(T) inch 크기의 CERAC社의 Sn타겟(99.999%)과 Sb가 3, 5, 7% 첨가된 Sn타겟(99.5%)을 사용하였다. 기판을 heater holder에 장착하고 진공 펌프를 가동시켜 기본 진공도를 3×10⁻⁵ Torr 이하로 한 후, 순도 99.999%의 Ar과 O₂를 도입하여 작업진공도를 3×10⁻³ Torr로 설정하였다. 증착 전 타겟표면의 오염층

제거를 위해 10분간 shutter를 닫은 채로 presputtering을 행한 뒤 shutter를 열고 증착을 시작하였다. 증착 중 기판의 회전속도는 9 rpm, 기판과 타겟의 거리는 6cm로 고정하였다.

산소분압 및 기판온도에 대한 SnO₂ 박막의 물성 변화를 관찰하기 위해 산소분압은 46~60%로, 기판온도는 200, 300, 400℃로 변화를 주었다. 그리고 Sb를 전혀 첨가되지 않은 것과 Sb를 각각 3, 5, 7% 첨가된 타겟을 사용하여 Sb 첨가량 변화 실험을 하였다. 증착 중 사용된 실험조건은 Table 1에 나타내었다.

2.2 박막의 특성분석

투명전도성 SnO₂ 박막의 전기적 특성 중 비저항과 면저항은 Chang Min社의 4-point probe를 사용하여 측정하였다. 박막의 비저항, 전자농도, 및 전도전자의 이동도는 상온에서 Keithley社의 Hall 효과 측정장치를 이용하여 측정하였다. 박막의 광투과도는 Phillips社의 UV-visible spectro-photometer를 사용하여 200~900nm의 범위에서 glass 기판의 투과도를 포함하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SnO₂ 박막의 전기적 특성

Fig. 1은 Sn타겟을 사용하여 200℃, 300℃, 400

Table 1. Sputtering conditions for SnO₂ thin films

DC power density	1.75 W/cm ²
Target-Substrate distance	60mm
Substrate rotation speed	9 rpm
Total gas pressure	3.0×10 ⁻³ Torr
Base pressure	3.0×10 ⁻⁵ Torr
Substrate temperature	200~400℃
O ₂ partial pressure	O ₂ /(Ar+O ₂) = 46~60%
Target	-Sn(99.999%) -3, 5, 7% Sb-doped Sn(99.5%)

℃의 기판온도에서 산소분압에 따른 비저항의 변화를 나타낸 것이다. 기판온도 200℃의 경우, 산소분압 47.7%에서 $4 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 의 최소 비저항을 나타내며 산소분압에 따른 비저항의 변화가 급격하였다. 이에 비해, 기판온도가 300℃와 400℃로 증가되면서 최소 비저항은 $1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 와 $3 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ 로 증가하였으며, 최소 비저항이 나타나는 산소분압 또한 51%와 52%로 각각 증가하였다. 기판온도가 증가할 수록 산소분압에 따른 비저항 변화 곡선의 기울기는 점차 감소하였다. 이와 같이 높은 기판온도에서 제조된 박막은 낮은 기판온도에서 제조된 박막에 비해 박막내부에서의 산화 반응성이 증가하여 SnO₂ 박막의 전기 전도성에 영향을 주는 산소공극(oxygen vacancy)의 감소로 산소공극의 양이 감소되어 비저항의 증가를 유발하였다⁹⁾.

Fig. 2는 Sb가 3% 첨가된 Sn타겟을 사용하여 기판온도 200℃, 300℃, 400℃에서 산소분압에 따른 비저항의 변화를 나타낸 것이다. 박막의 비저항은 산소분압 54%까지는 감소하며, 그 이상의 산소분압에서는 점차 증가하였다. Sn타겟을 사용하였을 경우에는 달리 최소 비저항이 나타나는 산

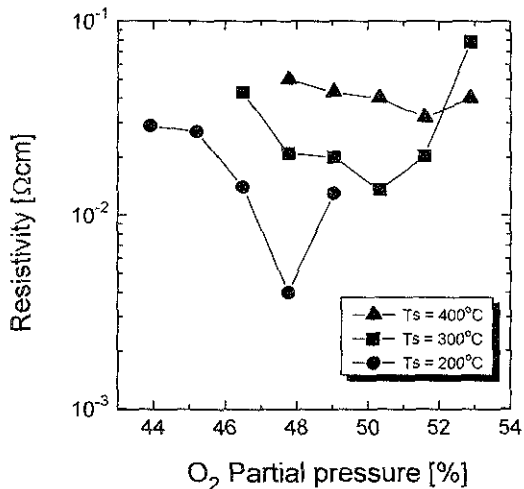


Fig. 1 Resistivity of SnO₂ thin film as a function of substrate temperature and oxygen partial pressure.

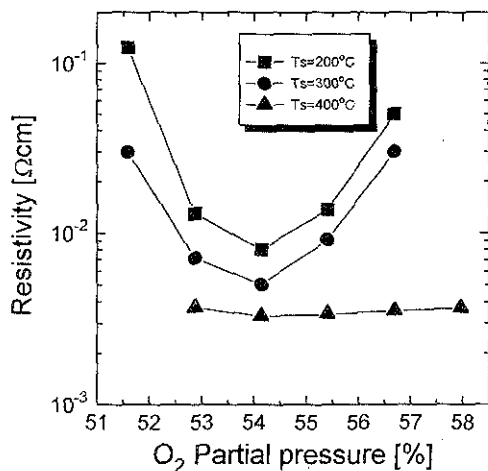


Fig. 2 Resistivity of SnO₂:Sb(3%) thin film as a function of substrate temperature and oxygen partial pressure.

소분압은 기판온도의 변화에 상관없이 54%로 일정하였으며, 기판온도가 200℃에서 400℃로 증가될 수록 최소 비저항은 $7 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 에서 $3 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 로 감소하였다. 이상의 결과에서처럼 Sb를 첨가한 경우에는 첨가하지 않은 경우와는 다르게 높은 기판온도에서 낮은 비저항을 가지는 박막이 얻어졌다. Sb를 첨가물로 사용한 경우에는 Sb원자가 Sn원자의 위치에 치환되어 전자농도를 증가시켜야 한다. 그러나 기판온도가 낮은 경우에는 Sb원자가 Sn원자와 치환되기 위한 충분한 에너지를 공급하지 못하기 때문에 이로 인해 기판온도가 높은 경우와 비교하여 비저항이 증가되었다고 사료된다. 이와같은 실험결과는 B. Stjerna 연구팀의 연구결과와 유사하였다⁹⁾.

Fig. 3는 기판온도 400℃, 산소분압 58%에서 Sb 첨가량에 따른 비저항 및 전자농도와 전도전자 이동도의 변화를 나타낸 것이다. Sb를 전혀 첨가하지 않은 경우에 비해 Sb를 3%첨가 하면, Fig. 3의 (b)와 같이 전자농도는 약 10배 정도 증가하지만 5%이상의 Sb를 첨가하면, 더 이상의 전자농도 증가는 관찰되지 않았다. 이동도는 Sb의 첨가량에 따라 $7\text{cm}^2/\text{VS}$ 에서 $3\text{cm}^2/\text{VS}$ 로 선형적으로 낮

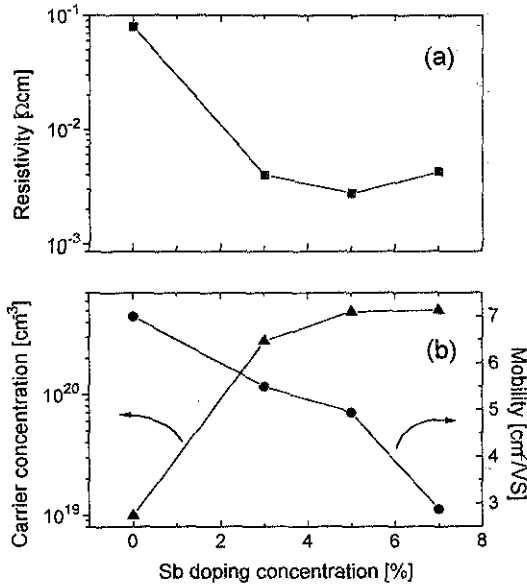


Fig. 3 Resistivity, concentration and mobility of SnO₂ thin film as a function of Sb concentration.

아졌다. 비저항은 Sb 첨가량 5% 까지 감소하여 $2.5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 의 최소값을 나타낸 후 5% 이상의 첨가량에서는 다시 증가하였다. 이와 같은 비저항의 변화는 Sb 첨가량에 따른 전자농도와 이동도의 변화로부터 해석될 수 있다. 즉, Fig. 3의 (b)와 같이 Sb 첨가량이 증가함에 따라 이동도는 선형적 감소하는데 반해, Sb를 5% 이상 첨가한 경우에는 전자농도가 더 이상 증가하지 않으므로 이동도의 감소로 인해 비저항이 증가하게 됨을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과에 대해 K. Suzuki¹⁰⁾ 등은 과량의 Sb를 첨가한 경우 Sb₂O₃의 산화물이 발생하며, 이것이 전기적 특성의 저하를 유발한다고 보고하였다.

Fig. 4는 기판온도 400°C에서 Sb가 5% 첨가된 Sn타겟을 사용하여 제조된 박막의 산소분압에 따른 비저항 및 전자농도와 전도전자의 이동도 변화를 나타낸 것이다. 박막의 최소비저항은 58%의 산소분압에서 $2.5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 를 나타내었다. 전자농도는 산소분압 56.7%에서 최대값 $6.2 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$

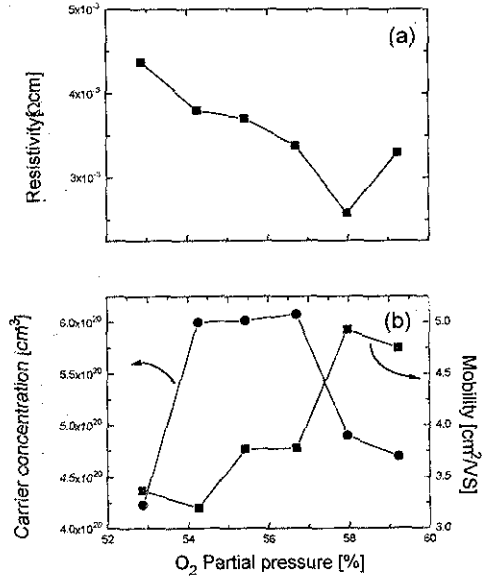


Fig. 4 Resistivity, concentration and mobility of SnO₂:Sb(5%) thin film as a function of oxygen partial pressure.

을 나타낸 후 감소하였고, 이동도는 산소분압 58%에서 최대값 $5.0 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 를 나타낸 후 전자농도의 경우와 마찬가지로 감소하였다. 산소분압에 따른 전기적 특성의 변화는 SnO₂ 박막에 있어서 SnO 상의 함유량과 산소공극량의 변화로 설명할 수 있다. SnO 상의 존재는 SnO₂ 박막의 비저항 증가를 유발하는 인자로서, 본 연구팀의 연구결과 낮은 산소분압에서 제조된 SnO₂ 박막은 높은 산소분압에서 제조된 것에 비해 상대적으로 많은 SnO 상이 함유되어 있고 산소분압이 증가됨에 따라 이 SnO 상의 함유량이 감소됨을 XRD 분석결과에서 알 수 있었다(Fig. 5). 반면 산소분압이 지나치게 높을 경우에는 산소공극량이 감소하여, Fig. 4의 (b)와 같이 전자농도의 감소를 유발하므로 비저항은 다시 증가된다⁹⁾.

3. 2 SnO₂ 박막의 광학적 특성

Fig. 6은 200nm~900nm의 파장범위에서 산소분압에 따른 광투과도의 변화를 나타낸 것이다.

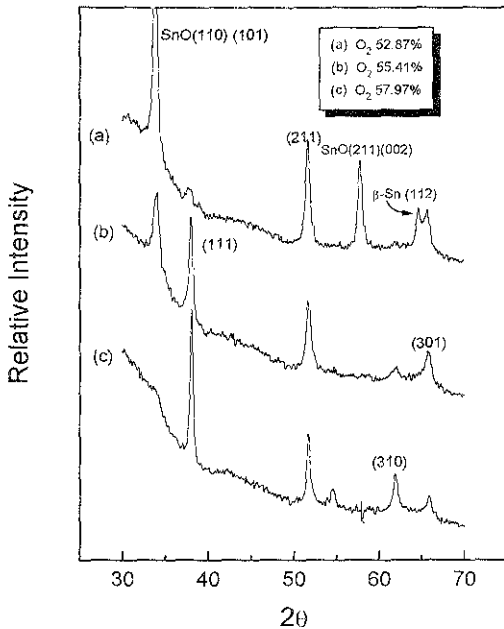


Fig. 5 XRD pattern of SnO₂:Sb(5%) thin film as a function of oxygen partial pressure.

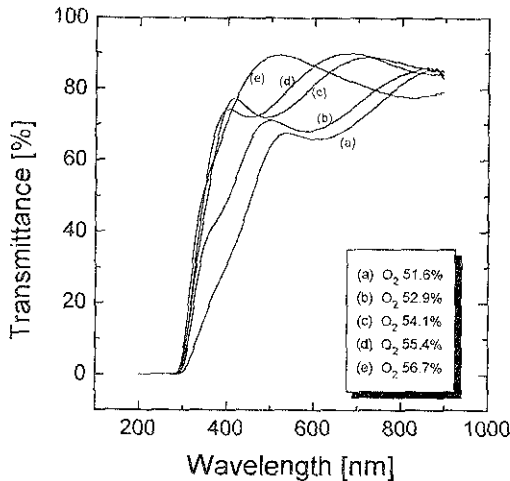


Fig. 6 Transmittance of SnO₂ thin film as a function of oxygen partial pressure.

분석에 사용된 박막은 400°C의 기판온도에서 3% Sb가 첨가된 Sn타겟을 사용하여 2000Å의 두께로 제조하였으며, 측정된 광투과도는 slide glass의 광흡수를 포함한 결과이다. 51.6%의 낮은 산

소분압에서 제조된 SnO₂ 박막은 550nm의 파장에서 평균 70% 정도의 낮은 광투과도를 나타내었으나, 54.1%이상의 높은 산소분압에서는 80%에서 85%의 광투과도를 나타내었다. 산소분압 증가에 따른 광투과도의 변화는 SnO₂ 박막에 존재하는 노란색의 SnO 상의 함유량 변화에 기인하였다. 즉, 낮은 산소분압에서 제조된 SnO₂ 박막내에는 높은 산소분압에서 제조된 것에 비해 상대적으로 많은 SnO 상이 존재하며, 이것이 광투과도의 감소를 유발하였다⁹⁾.

Fig. 7은 200~900nm의 파장에서 Sb 첨가량에 따른 광투과도의 변화를 나타낸 것이다. 분석에 사용된 박막은 기판온도 400°C, 산소분압 58%에서 2000Å의 두께로 제조하였으며, 측정된 광투과도는 slide glass의 광흡수를 포함한 결과이다. 5%까지 Sb를 첨가한 경우, 550nm의 파장에서 80% 정도의 광투과도를 나타내었으나, 7%의 Sb를 첨가한 경우에는 70% 정도의 낮은 광투과도를 나타내었다. 즉, Sb의 첨가량이 7% 정도로 지나치게 높으면 광투과도의 감소를 유발한다. K. Suzuki⁴⁾ 등의 연구팀은 과잉의 Sb를 첨가한 경우 Sb₂O₃의 산화물이 발생하며 이것이 광투과도의 저하를

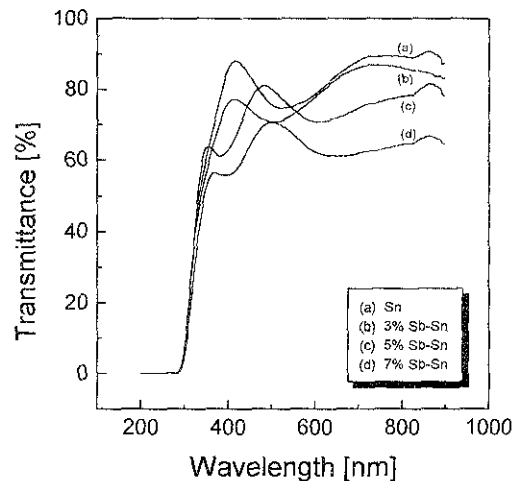


Fig. 7 Transmittance of SnO₂:Sb thin film as a function of Sb concentration.

유발한다고 보고하였다.

Fig. 8은 SnO₂ 박막의 두께에 따른 면저항(sheet resistance)과 광투과도의 변화를 나타낸 것이다. 분석에 사용된 박막은 이전의 실험의 결과에서 전기적, 광학적 특성이 모두 최적을 보이는 조건인 Sb 첨가량 5%, 기판온도 400°C, 산소분압 58%에서 제조되었다. 박막의 두께가 900 Å에서 4800 Å으로 증가함에 따라 면저항은 650 Ω/□에서 80 Ω/□로, 광투과도는 83%에서 60%로 감소하였다. 투명전도막에 있어서는 80%의 광투과도를 유지하면서 최소의 면저항을 나타내는 것이 최적의 조건이다. 본 연구에서 제조된 SnO₂ 박막은 두께 2000 Å에서 광투과도 80%, 비저항 $2.5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 를 나타내었다.

4. 결 론

반응성 DC 마그네트론 sputtering법을 이용하여 투명전도성 SnO₂ 박막을 증착하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Sb를 첨가하지 않은 SnO₂ 박막은 200°C의 낮은 기판온도에서 가장 우수한 전기적 특성이 관

찰되었고, 기판온도가 증가함에 따라 전기적 특성이 저하되었다. Sb를 첨가할 경우에는 400°C의 높은 기판온도에서 우수한 전기적 특성이 관찰되었다.

2) Sb를 첨가한 경우 전자농도의 증가는 첨가하지 않은 것에 비해 10배 정도 증가하였으나, Sb를 5% 이상 첨가한 경우에는 더 이상의 전자농도 증가는 관찰되지 않았다. 전도전자의 이동도는 Sb 첨가량이 증가함에 따라 선형적으로 감소하였다.

3) Sb 첨가량 5%, 기판온도 400°C, 산소분압 58%의 제조조건이 투명전도성 SnO₂ 박막 제조에 있어서 최적의 조건이며, 이 조건에서 제조된 SnO₂ 박막은 두께 2000 Å에서 비저항 $2.5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, 면저항 130 Ω/□, 광투과도 80%를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Z. M. Jarzebski : Oxide Semiconductor Pergamon Press (1973) 252-256.
2. H. Ida, N. Shiba, T. Mishuku, IEEE Electron Device, 5, EDL-4, (1983) 157-159.
3. T. Minami, H. Nanto and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys., 27, 3 (1988) 287-289.
4. K. Suzuki, M. Mizunashi, Thin Solid Films, 97 (1982) 119-127.
5. B. Stjerna, E. Olsson and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys., 76, 6 (1994) 3797-3817.
7. B. H. Lee, I. G. Kim, S. W. Cho, S. H. Lee, Thin Solid Films, 302 (1997) 25-35.
8. T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys., 24, 10 (1985) 781-784.
9. 정해원, 반응성 DC 마그네트론 Sputtering에 의한 투명전도성 SnO₂ 박막 제조 및 특성, 인하대학교 공학석사학위논문 (1997) 31-38.

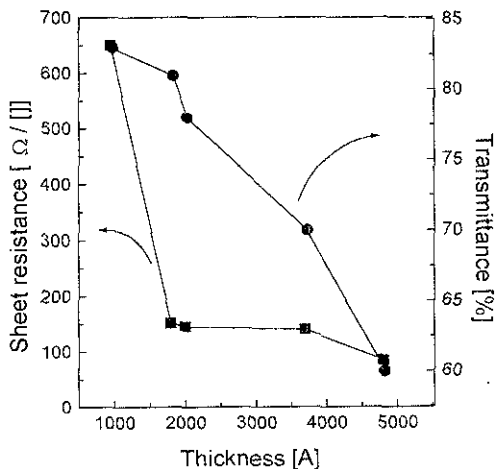


Fig. 8 Sheet resistance and transmittance of SnO₂:Sb(5%) thin film as a function thickness.