

DC Magnetron Sputtering 법에 의해 ATO 박막 제조시 스퍼터전력 및 산소유량이 전기적 성질에 미치는 영향

이환수 · 이해용 · 윤 천
삼성코닝연구소

Effects of Sputtering Power and Oxygen Flow Rate on the Electrical Properties of ATO Thin Films Made by DC Magnetron Sputtering

Hwan Soo Lee, Hae Yong Lee and Cheon Yoon
Samsung Corning Co. Ltd. 442-390

(1998년 12월 3일 받음, 1999년 4월 13일 최종수정본 받음)

초 록 두께가 각각 600, 1100, 2100 Å 인 Sb이 첨가된 SnO₂ 박막을 직류마그네트론 스퍼터링법에 의해 제조하였다. 스퍼터 전력이 0.24kW 부근에서 가장 낮은 비저항값을 보이고 두께가 증가할수록 비저항이 감소하였으며 ATO 박막의 비저항에 미치는 스퍼터전력의 효과도 막두께에 따라 다르게 나타났다. 두께가 증가함에 따라 비저항이 감소하는 것은 ATO 박막내 전하농도가 커지기 때문임을 알 수 있다. 산소유량이 30sccm 일때 제조된 ATO 박막은 산소유량이 3sccm, 10sccm에서 증착된 막과는 달리 1M HCl내에 장입시 전과 후에 면저항이 큰폭으로 변화하였으며 SAM (Scanning Auger Microprobe) 분석으로부터 HCl 시험 전후에 막표면에 있던 산소원자의 비율이 변화된 것을 알 수 있었다. 이러한 면저항 감소는 산소유량이 30sccm 일때 성막된 ATO 박막을 대기중에 오래동안 놓아둔 경우에서도 일어났으며 이로 부터 HCl은 ATO 박막표면에서 산소의 탈착을 촉진시키는 역할을 한 것으로 이해된다.

Abstract ATO(Sb doped SnO₂) thin films whose thicknesses were 600, 1100 and 2100 Å were prepared by DC magnetron sputtering method. They showed the lowest resistivity at DC sputtering power 0.24kW and had lower resistivity with increasing thickness. The power dependence of resistivity among ATO thin films was also different with thickness. The increase of carrier concentration in ATO thin films was responsible for the decrease of resistivity with thickness increase. ATO thin films which were prepared at 30sccm oxygen flow rate showed a great change of sheet resistance under 1M HCl solution. The investigation of SAM(Scanning Auger Microprobe) revealed that oxygen atomic percentage on the surface of ATO thin films was changed. The decrease of sheet resistance also occurred when ATO thin films, prepared at 30sccm oxygen flow rate, were exposed to air for a long period of time. For this reason, it was considered that the desorption of oxygen on ATO surface was accelerated by HCl.

1. 서 론

SnO₂는 약 3.7eV의 넓은 에너지 갭을 갖는 산화물 반도체로¹⁾ 가시광선 영역에서의 높은 광투과도와 적외선 영역에서의 높은 반사율 특성을 가지며, 낮은 비저항과 높은 내마모성 및 화학적 안정성을 갖는 물질이다. 그 활용으로는 높은 적외선 반사율을 이용한 Heat Mirror나 투명 전도성을 이용한 태양전지, LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel), EL(Electroluminescent Display) 등에서의 투명전극 그리고 가스센서 등으로 응용되고 있다. 이처럼 SnO₂는 TCO(Transparent Conducting Oxide)로서 광범위하게 사용되어지며 오래전부터 연구가 진행되어 왔다. 최근에는 SnO₂가 갖는 높은 기계적, 화학적 안정성에도 불구하고 단점으로 여겨지는 높은 비저항을 낮추기 위하여 도펀트(dopant)를 첨가함으로써 전도성, 투명성 그리고 열적 안정성을 향상시키기 위한 연구가

활발히 진행되고 있다.^{2~3)} 첨가물질로는 In, F, Sb 등이 널리 사용되고 있으며 투명전도막으로 ITO 박막이 현재 상용화되어 사용되고 있을지라도 전도성과 내구성이 함께 요구되는 응용분야에서는 Sb가 도핑된 ATO 막이 널리 연구되어지고 있다. 본 연구에서는 산화물 타겟을 사용하여 비교적 성막공정의 조절이 용이한 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 ATO 박막을 증착하고 증착시 DC 파워 및 산소유량의 영향을 고찰하였다. 아울러 이의 응용시 실제 요구되어지는 화학적 안정성을 확인하고자 내화학성 시험을 행하고 이 때 발생하는 면저항 변화의 원인을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 스퍼터 장치 및 타겟

본 연구에서는 그림 1과 같은 DC 마그네트론 스퍼터장치에 의해 ATO 박막을 제조하였다. 사용한 타겟은 Cerac

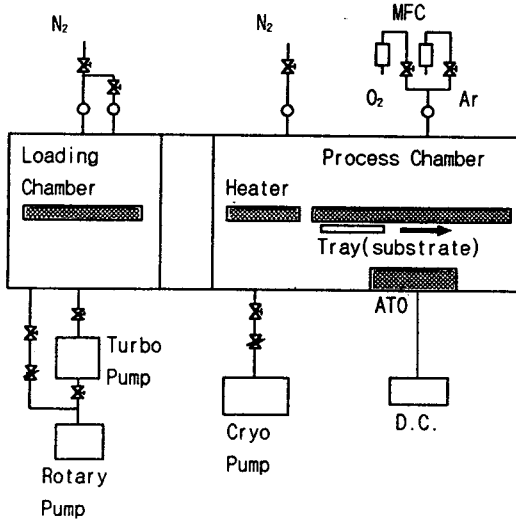


Fig. 1. Schematic diagram of DC magnetron sputtering system.

사에서 만든 SnO₂와 Sb₂O₃의 비가 90(wt%):10(wt%)고 순도 99.9% 이상, 밀도 90% 이상인 산화물 타겟이며 타겟의 크기는 120×550×8mm이다. 프로세스 챔버의 진공도는 3×10⁻⁷Torr 이하를 유지하고 성막시 진공도는 2mTorr였다. 기판온도는 400℃였고 스퍼터전력은 설정전류를 조정하여 0.15~0.55kW로 변화시켰다. 아르곤(Ar) 유량은 100sccm으로 고정시키고 산소유량을 3~30sccm으로 변화시켰다.

2.2 박막의 물성측정

박막의 두께는 Plasmos사의 SD 2000 LA Ellipsometer와 Dek Tak사의 surface profile meter를 이용하여 측정하였다. 박막의 면저항은 Mapson사의 4-point probe를 사용하여 측정하였고 전하이동도, 전하농도 측정은 Bio-rad사의 Hall 측정기를 사용하였다. 내화학성 테스트를 위해서 면저항을 미리 체크한 다수의 시편을 1M 농도의 HCl이 담겨져 있는 용기에 넣고 5분, 40시간, 80시간, 160시간, 200시간, 400시간 순서대로 꺼내어 초순수로 세정한 후 건조하여 면저항 변화를 관찰하였다. 이때 내화학성 테스트는 상온에서 행하였다. 박막의 결정성은 Rigaku사의 X선 회절기로 X선 회절패턴을 구하였고 이 때 사용한 X선은 Cu-Kα(1.5406Å)이며 가속전압 35keV, 전류는 20mA, 2θ를 20~60도 구간에서 측정하였다. 원소들의 조성분석을 위해 SAM (Scanning Auger Microprobe)을 사용하였다. SAM은 Perkin-Elmer사의 PHI 610 모델이며 SAM 분석시 전자총의 전압은 2kV, 전류는 0.1μA였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 증착시 Ar과 O₂를 각각 100sccm, 15 sccm의 조건으로 하고 스퍼터전력에 따라 성막속도의 변화를 나타낸 것이다. 스퍼터전력에 따라 증착속도가 직선적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 그림 3은 막두께를 600, 1100, 2100Å로 일정하게 조절하고 각 두께별로 스퍼터전력을 변화시키며 증착한 후의 비저항을 나타낸 것이다. 본 시스템은 기판의 이송속도를 조절하여 증착시간을 조절하도록 구

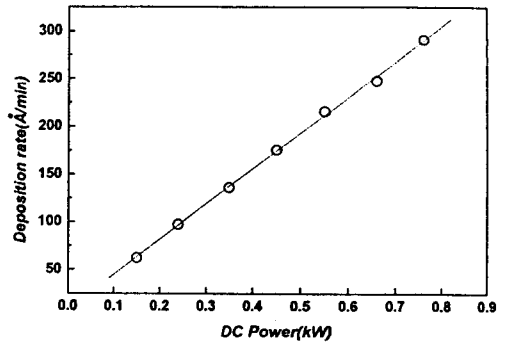


Fig. 2. Variation in the deposition rate with sputtering power Ar/O₂ flow rate : 100/15sccm.

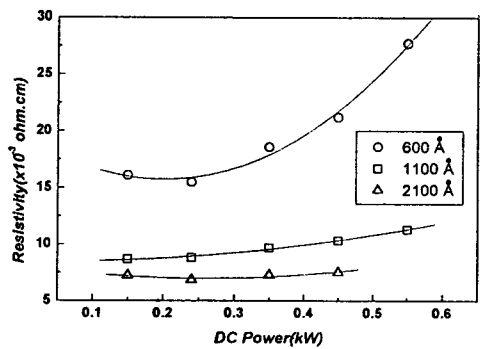


Fig. 3. Relationship between sputtering power and resistivity of ATO films deposited in Ar/O₂(100/15sccm) atmosphere.

성되어 있으며 그림 2의 스퍼터전력별 증착속도를 감안하여 이송속도를 조절함으로써 시편의 두께를 일정하게 유지하였다. 그림 3에서 보면 각 두께별로 모두 스퍼터전력이 0.24kW 부근에서 제일 낮은 비저항 값을 보이는 것을 알 수 있다. 두께가 증가할수록 비저항이 감소하였으며 주목할 만한 것은 ATO 박막의 비저항에 미치는 스퍼터전력의 효과도 두께에 따라 다르게 나타난다는 것이다. 두께가 증가할수록 스퍼터전력과 비저항과의 관계가 점차 완만한 포물선을 나타내고 있다.

그림 4는 이렇게 스퍼터전력에 따라 두께별로 증착된 ATO 박막의 X선회절 패턴을 나타낸다. 스퍼터전력이 증가함에 따라 두께가 600, 2100Å 인 시편들 모두 결정배향성이 향상되어 가는 것을 알 수 있다. 스퍼터전력에 따라 스퍼터링된 입자들의 운동에너지도 달라질 것이므로 결정구조에 대한 스퍼터전력의 영향을 예상할 수 있다. 스퍼터전력이 ATO박막의 우선성장 배향성을 결정짓는 주요한 인자임을 알 수는 있으나 그림 3에서 보이는 것처럼 스퍼터전력과 비저항의 관계가 두께에 따라 점차 완만한 포물선을 나타내고 있는 것을 설명할 만한 차이점을 두 그룹의 시편들간에서는 관찰할 수는 없다. SAM (Scanning Auger Microprobe) 분석에 의해 이들간의 상이한 점을 알아보고자 하였으나 차이점을 발견할 수 없었고 지금까지 연구된 결과로는 이의 원인은 분명하지 않다.

그림 5는 두께별로 증착된 ATO 박막에 대해 Hall 전압을 측정하여 이로부터 비저항, 전하농도, 전하이동도 변화

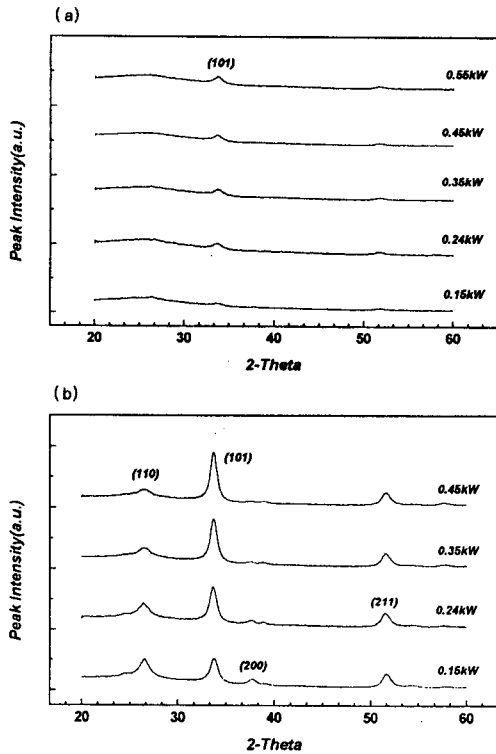


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for ATO thin films of various thickness : (a) 600Å (b) 2100Å

를 나타낸다. 증착두께에 따라 전하이동도는 거의 차이가 없으나 전하농도는 상대적으로 크게 변한 것을 알 수 있다. 이로부터 두께가 증가함에 따라 ATO 박막의 비저항이 감소하는 것은 전하농도가 증가하기 때문임을 알 수 있다. A. K. Saxena 등은 ITO 박막의 전기적 성질이 막두께에 의존한다고 하였고 증착된 막두께가 증가할수록 전하이동도가 향상되었다고 보고하였다.⁴⁾ A.K. Saxena 등은 이처럼 전하이동도가 두께에 의존하는 것은 매우 두께가 얇은 막의 경우 두꺼운 막보다 막표면 대 부피비율이 클 것이므로 막내에 많은 결함을 갖고 있으며 이러한 결함들은 전하의 산란을 유발한다고 설명하였다.⁴⁾ 그러나 본 연구에서는 막두께가 증가하여도 시편내의 전하이동도는 큰 변화가 없으므로 제조된 ATO막의 두께 600~2100Å 범위에서는 이러한 박막내 결함이나 결정립계 등에서의 산란여부가 막두께가 증가함에 따라 비저항이 감소하는데 있어서 주요한 원인은 아닌 것으로 생각된다. ATO와 같은 비화합양론 조성의 산화물박막은 주석(Sn) 자리를 치환한 안티몬(Sb)과 산소 공공에 의하여 생성된 전하에 의하여 전기전도도를 나타낸다고 알려져 있다.⁵⁾ 두께에 따른 X선회절 패턴에서 알 수 있듯이 600 Å 두께 박막은 결정성이 우수하지 못하며 이때 결정립계나 박막내의 결함들은 첨가된 Sb이 활성화되지 못한 채 트랩(trap) 될 수 있는 우선적인 장소로 작용할 것으로 생각된다. 막두께가 증가하면서 그림 4와 같이 점차 결정성이 향상됨에 따라 이렇게 도우너(donor)로 기여하지 못하고 트랩되는 Sb도 줄어들 것으로 생각된다. 이 경우 그림 5에서 보이는 것처럼 ATO 막두께가 증가함에 따라

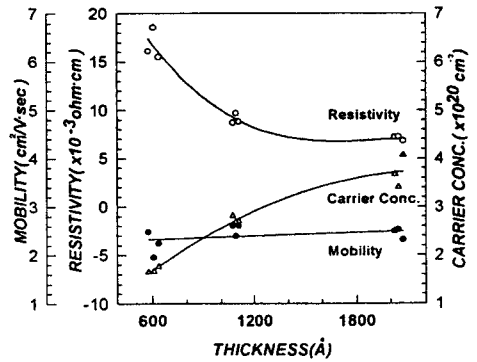


Fig. 5. Thickness dependence of resistivity, mobility and carrier concentration of ATO films.

전하농도도 증가하는 경향을 나타낼 것으로 예상된다. 그림 6은 스퍼터전력 0.24kW에서 Ar의 유량은 100sccm으로 고정시키고 산소유량 변화에 따른 비저항변화를 나타낸 것이다. 증착두께는 700~900 Å이며 산소유량이 10sccm일 때 $1.5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 비저항을 나타내는 것을 알 수 있다. 한편 평판표시소자, 터치패널 등에 응용되는 ATO박막은 내구성, 내화학적인 특성등이 요구되어진다. 산소유량을 변화시키며 제조한 ATO박막을 상온에서 1M HCl내에 장입하고 장입시간에 따라 면저항 변화를 관찰하였다. 5분, 40시간, 80시간, 200시간, 400시간으로 장입시간을 변화시키며 면저항을 측정하였고 그림 7은 이를 나타낸다. 산소유량이 3sccm, 10sccm일때 증착된 샘플은 400시간까지 1M HCl내에 유지하여도 장입전과 후에 면저항의 변화가 거의 없으나 산소유량이 30sccm인 경우 장입초기에 현저히 면저항이 감소한 후 일정한 면저항을 유지하는 것을 알 수 있다. 산소유량이 30sccm일때 증착된 ATO 막의 이러한 면저항의 감소는 1M HCl내에 1분을 유지한 후 측정된 경우에도 관찰할 수 있었다. 이로부터 1M HCl에 장입한 직후 곧 면저항이 감소한 후 일정한 면저항을 유지하는 것을 알 수 있었다.

산소유량이 3, 10, 30sccm일때 제조된 시편들에 대해 1M HCl 시험 전과 후에 표층을 스퍼터링에 의해 제거하지 않고 SAM 분석을 하였다. 성막 후 ATO 박막이 그림 1의 장입용챔버 (loading chamber)를 통해 대기중에 노출될 때 막표면에 같은 정도의 기체흡착을 가정한다면 성막조건에 따라 Sn, Sb 그리고 O 원자가 어떠한 비율로 증착직후 ATO 막의 표층을 점유하고 있는지를 SAM분석에 의해 확인할 수 있을 것으로 생각된다. 표 1은 산소유량이 3, 10, 30sccm일때 제조된 시편들에 대해 SAM 분석을 한 결과이다. 산소유량이 30sccm일때 증착된 ATO 박막표층의 산소원자분율이 산소유량이 3sccm, 10sccm일때 증착된 경

Table 1. Comparison with atomic percent of Sn, Sb and O.

O ₂ flow rate	Sn(at%)	Sb(at%)	O(at%)
3sccm	42.9	10.7	46.8
10sccm	42.9	8.7	48.3
30sccm	33.7	6.0	60.1

Table 2. Comparison of Oxygen/Tin ratio before & after 1M HCl

O ₂ flow rate	1M HCl	Sn(at%)	Sb(at%)	O(at%)	O/Sn
10sccm	before	43.4	8.2	48.3	1.11
	after	39.4	9.9	50.5	1.28
30sccm	before	33.7	6.0	60.1	1.78
	after	43.4	7.9	48.6	1.12

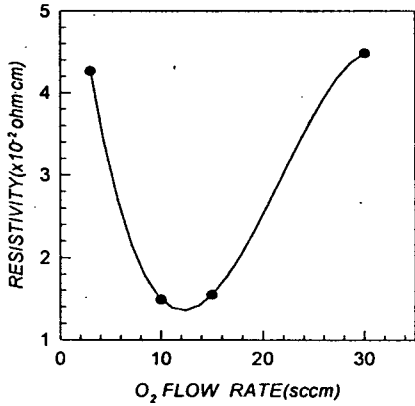


Fig. 6. Resistivity of ATO films deposited at different oxygen flow rate.(Ar 100sccm, DC power 0.24kW)

우보다 큰 것을 알 수 있다. 표 2는 산소유량이 10sccm, 30sccm일때 증착된 시편에 대해 1M HCl내에 장입하기 전과 후에 각각 SAM 분석을 한 결과이다. 1M HCl내에는 상온에서 5분을 장입하였다. 산소유량이 30sccm인 경우 1M HCl 시험 전/후에 O와 Sn의 원자분율비가 1.78에서 1.12로 변화하였지만 산소유량이 10sccm의 경우에는 O/Sn 비가 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

이러한 면저항 변화는 HCl내에 장입후 초순수로 세정한 후에도 ATO 막표면에 존재할 수 있는 Cl에 의한 것으로 생각되지는 않는다. 실제 1M HCl내에서 각각 5min, 400hr을 유지한 시편에 대해 SAM 분석을 한 결과 ATO 박막표면에서 Cl의 양이 크게 차이가 났음에도 HCl 시험후에 거의 동일한 면저항을 나타냈고 1M NaOH 하에서 5분을 유지한 경우에도 1M HCl과 동일하게 산소유량이 30sccm일때 증착된 ATO 박막만 면저항이 감소하였다. 산소유량이 30sccm일때 증착된 경우에는 산소유량이 3sccm, 10sccm인 경우보다 스퍼터증착시 ATO 막표면에 물리적으로 흡착되기 쉬우며 이렇게 표면에 흡착된 산소들이 1M HCl하에서 탈착되는 것이라 생각된다.

그림 6에서 알 수 있듯이 성막시 산소의 첨가는 ATO 박막의 비저항을 변화시켰다. ATO 박막의 전도기구는 Sn과 O 사이의 비화화양론 및 Sb 첨가에 기인한다고 알려져 있으므로⁵⁾ 산소유량과 비저항은 밀접한 관계가 있다. 산소유량이 3sccm, 30sccm일때 증착된 ATO 박막의 비저항은 산소유량이 10sccm인 경우보다 3배가량 높은 비저항값을 나타냈다. 그러나 이러한 비저항 증가의 기구는 산소유량이 3sccm일때와 30sccm일때에 대해 각각 다름을 1M HCl 시험을 통하여 추측할 수 있다. 본 연구에서는 산소유량이 최적범위인 10~15sccm 보다 적은 경우인 3sccm일때에

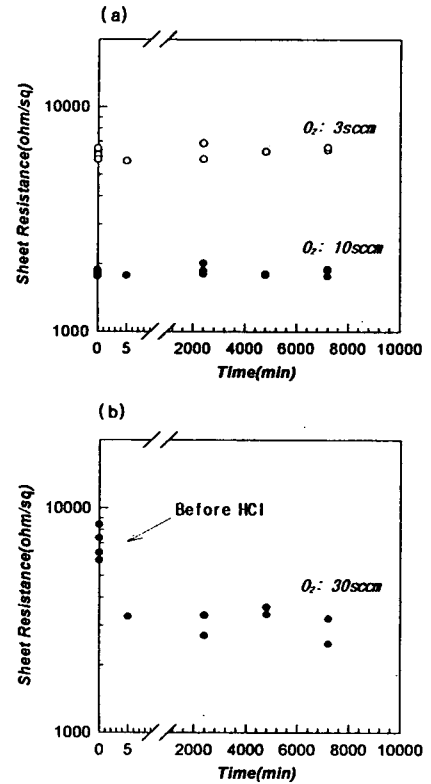


Fig. 7. Variation in the sheet resistance of ATO films deposited at different oxygen flow rate with dipping time in 1M HCl: (a) O₂ flow rate 3, 10sccm (b) O₂ flow rate 30sccm

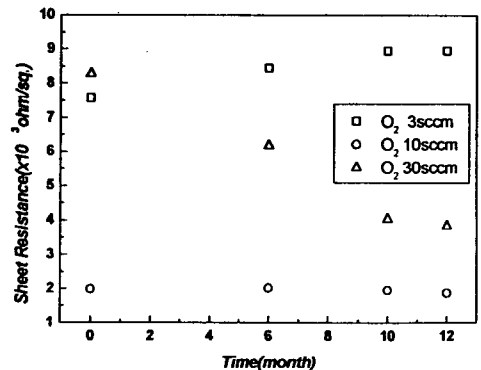


Fig. 8. Variation in the sheet resistance of ATO films deposited at different oxygen flow rate in the air with time.

는 이러한 비저항의 증가는 ATO 박막내의 비화화양론 조성과 직접적으로 관계가 있을 것으로 생각되나 산소유량이 최적범위보다 많은 30sccm에서 증착된 경우에는 큰폭의 비저항 증가는 주로 ATO박막의 표면에 흡착된 산소에 기인하는 것으로 생각된다. D.F. Cox 등은 산소등 기체가 박

막표면에 흡착될 때 결정립계 또는 각종 결함에 포획됨으로써 전위장벽으로 작용하거나 또는 화학적으로 흡착됨에 의해 저항을 증가시킨다고 보고하였다.⁶⁾ Shanthi 등은 이렇게 흡착된 기체들은 수소 분위기하에서 또는 진공하에서 열처리시 비저항이 감소하는 것은 이렇게 흡착된 기체들이 막표면으로 부터 탈착되기 때문이라고 설명하였다.⁷⁾ 본 연구에서 이러한 면저항 감소는 스퍼터증착시 표면에 흡착된 산소가 HCl내로 탈착되 들어감으로써 일어난 것으로 생각되며 면저항의 감소가 일어난 시편에 대해 Hall측정을 행하여 전하이동도, 전하농도의 감소를 확인할 수 있었다. 그림 8은 위에서 논의된 ATO박막을 대기중에 놓아두고 시간이 경과함에 따라 면저항이 어떻게 변화하는지를 나타낸 것이다. 3sccm, 10sccm의 산소유량에서 성막된 시편들은 시간이 경과해도 면저항 변화가 거의 없는데 비해 산소유량이 30sccm하에서 성막된 시편들은 12개월이 경과한 후 면저항이 1/2로 감소하였다. 이는 1M HCl에 시편들을 장입한 경우와 동일하며 이로부터 HCl은 박막표면에서 산소의 탈착을 촉진시키는 역할을 한 것으로 이해된다.

4. 결 론

직류마그네트론 스퍼터링법에 의해 제조된 안티몬(Sb)이 첨가된 SnO₂ 박막은 스퍼터전력이 0.24kW 부근에서 가장 낮은 비저항값을 보였다. 두께가 증가할수록 비저항이 감소하였으며 두께에 따라 ATO 박막의 비저항에 미치는 스퍼터전력의 효과도 다르게 나타났다. 두께가 증가함에 따라 비저항이 감소하는 것은 ATO박막내 전하농도가 커지기 때문인 것을 알 수 있었다. 산소유량이 30sccm 일때 제조된 ATO 박막은 산소유량이 3sccm, 10sccm에서 증착된 막과는 달리 1M HCl내에 장입 전과 후에 면저항이 큰폭으로 감소하였다. 이러한 면저항의 감소는 ATO 박막을 대기 중에 오래동안 놓아둔 경우에서도 관찰할 수 있었으며 이로부터 HCl은 ATO 박막표면에서 산소의 탈착을 촉진시키는 역할을 한 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. H. De Waal and F.Simonis, *Thin Solid Films*, **77**, 253 (1981).
2. G. Beensh-Marchwicka, L. Krol-Stepniewska and A. Misiuk, *Thin Solid Films*, **113**, 215 (1984).
3. A.Ya Kuznetsov, *Sov. Phys. Solid State*, **2**, 30 (1960).
4. A.K. Saxena, S.P. Singh, R. Thangaraj and O.P. Agnihotri, *Thin Solid Films*, **117**, 95 (1984).
5. C.A. Vincent, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 515 (1972).
6. D.F. Cox, T.B. Fryberger, J.W. Erickson and S. Semancik, *J.Vac. Sci. Technol.*, **A5**(4), 1170 (1987).
7. E. Shanthi, A. Banerjee, V. Dutta and K.L. Chopra, *Thin Solid Films*, **71**, 237 (1980).
8. D.F. Cox and S. Semancik, *J.Vac. Sci. Technol.*, **A4**(3), 627 (1986).
9. S. K. Sen, S. Sen and C.L. Bauer, *Thin Solid Films*, **82**, 157-164 (1981).
10. 김충완, 김광호, 이환수, 이해용, *요업학회지*, **33**(7), 735 (1996).
11. K.H. Kim, S.W. Lee, D.W. Shin and C.G. Park, *J. Am.Ceram.Soc.*, **77**(4), 915 (1994).
12. K. Suzuki, *Vacuum/Japan*, **21**, 158 (1978).
13. H. Hoffmann, J. Pickl and M. Schmidt, *Appl. Phys.*, **16**, 239 (1978).
14. J.L. Vossen, *RCA Review* **32**, 289 (1971).
15. K.L. Chopra, *Thin Film Phenomena*, McGraw-Hill, 440 (1969).
16. N. Miyata and H. Kitahara, *Thin Solid Films*, **125**, 33 (1985).
17. G.B. Hoflund, D.F. Cox and G.L. Woodson, *Thin Solid Films*, **78**, 357 (1981).
18. A.G. Sabnis and L.D. Feisel, *IEEE Trans. Parts, Hybrids Packag.*, **12**(4), 357 (1976).