

D.C. 마그네트론 반응성 스퍼터링법에 의한 Sn-doped In₂O₃ 박막의 밀도와 전기적 특성과의 관계

이정일 · 최시경
한국과학기술원, 재료공학과
(2000년 5월 15일 접수)

Relationship between Film Density and Electrical Properties on D.C. Magnetron Reactive Sputtered Sn-doped In₂O₃ Films

Jung-II Lee and Si-Kyung Choi

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced
Institute of Science and Technology, Daejeon, 305-701, Korea
(Received May 15, 2000)

초 록

Sn을 도핑한 In₂O₃(ITO) 박막을 d.c. 마그네트론 반응성 스퍼터링법에 의해서 In-10 wt% Sn 합금 타겟을 사용하여 Ar과 O₂ 혼합 가스 중에서 제작하였다. 산소 분압에 따른 ITO 박막 중의 캐리어 이동도의 거동을 이해하기 위해서, ITO 박막의 전기 저항, 캐리어 농도 및 이동도, 박막의 밀도와 고유 응력을 산소 분압의 변화에 대해서 측정하였다. 캐리어 이동도는 박막의 밀도가 증가하면 급격히 증가하는 것을 실험적으로 명확히 하였다. 박막의 밀도가 이론 값에 가장 근접한 경우에는 평균 자유 행정은 주상의 직경과 동일한 값이었다. 이것은 ITO 박막의 이동도가 결정 크기에 의해서 강하게 영향을 받고 있다는 것을 나타내었다. 그러나, 막의 밀도가 이론 값보다 작은 경우는 평균 자유 행정, 역시 주상의 직경보다도 작은 값을 나타내었다. 박막 내의 기공(pores)과 공공(holes)이 전도 전자의 중요한 산란 원인으로 작용하는 것으로 해석되었다. 박막 중의 잔류 응력의 측정 결과로부터, ITO 박막의 밀도는 산소 중성 입자가 성장하는 박막 표면에 충돌하는 정도에 의해서 제어될 수가 있다는 것을 명확히 하였다.

ABSTRACT

Tin-doped In₂O₃ (ITO) films were fabricated using a d.c. magnetron reactive sputtering of a In-10 wt%Sn alloy target in an Ar and O₂ gas mixture. To understand the behavior of the carrier mobility in ITO films with O₂ partial pressure, the resistivity, carrier concentration and mobility, film density, and intrinsic stress in the films were measured with O₂ partial pressure. It was found experimentally that the carrier mobility increased rapidly as the film density increased. In the ITO film with the density close to theoretical one, the mean free path was the same as the columnar diameter. This indicated that the mobility in ITO films was strongly influenced by the crystall size. However, in the case where the film density was smaller than a theoretical density, the mean free paths were also smaller the columnar diameter. It was analyzed that the electron scattering at pores and holes within the crystalline was the major obstacle for electron conduction in ITO films. The measurement of intrinsic stress in ITO films also made it clear that the density of ITO films was controlled by the bombardment of oxygen neutrals on the growing film

key words : ITO thin film, Film density, Resistivity, Carrier concentration, Mobility, Residual stress

1. 서 론

Sn을 도핑한 In₂O₃(ITO) 박막은 산소의 비 화학 양론 구성비(non-stoichiometry)와 Sn의 첨가로 발생하는 잉여 전자에 의해서 비교적 낮은 전기 저항을 가질 뿐만 아니라, 높은 밴드갭 에너지(3.55 eV-3.75 eV)로 인하여 가시 영역에서 높은 투과도를 동시에 가진다.¹⁾ 이와 같은 특성 때문에, ITO 박막은 Liquid-crystal display(LCD), Electroluminescent display(ELD), 그리고 Light-emitting diodes와 같은 다양한

표시 소자의 투명 전극으로 널리 사용되고 있다.¹⁾ 고품질의 광-전 소자를 제조하기 위해서는 광학적 투명도를 희생시키지 않고, 금속적인 전기 전도도를 확보하는 것이 매우 중요하다. 전기 전도도, σ 는 캐리어 농도, n 과 이동도, μ 에 의존을 한다.

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (1)$$

여기서 e 는 전하이다. 식에서 알 수 있듯이, 높은 전기

전도도를 가진 박막을 얻기 위해서는 캐리어 농도와 이동도가 동시에 향상이 되어야만 한다.

ITO 박막은 공업적으로 d.c. 마그네트론 스퍼터링법에 의해서 제조되고 있다. 이는 전기 저항이 낮고 재현성이 높은 균질한 ITO 박막을 제조할 수가 있기 때문이다. 이 경우에 높은 전기 전도도를 가진 ITO 박막을 얻기 위해서는 In₂O₃-5~10 wt% SnO₂ 타겟을 사용하는 것이 유리하다고 보고되어 있다.²⁾ 스퍼터링법에 의해서 제조된 박막의 캐리어 농도는 ~10²¹ cm⁻³로, 이 값은 산소 공공과 Sn 도핑에 의해서 얻어지는 최대 캐리어 농도의 이론 값과 거의 일치하며, 이동도는 15-40 cm²V⁻¹s⁻¹의 범위에서 관찰된다. 한편, In₂O₃ 단결정³⁾과 zone-confined 시편⁴⁾에서는 실온에서 각각 160 및 103 cm²V⁻¹s⁻¹의 최대 캐리어 이동도가 관찰되는 것으로 보고되어 있다. 그러므로, 캐리어 이동도에 영향을 미치는 인자를 정확하게 제어할 수가 있으면, ITO 박막의 전기 전도도는 더욱 향상될 것으로 기대된다.

일반적으로, 스퍼터링에 의해서 제조된 ITO 박막은 일정한 산소 분압의 조건에서 최소의 전기 저항을 나타내는 것으로 관찰되고 있다.⁵⁻⁸⁾ 식(1)과 스퍼터링법에 의한 ITO 박막에서 관찰되는 최대의 캐리어 농도를 고려하면, 이 관찰 결과는 ITO 박막 제조시에 박막 중의 캐리어 이동도를 극대화시키는 실험적인 인자가 존재하고 있다는 것을 나타내고 있다. 그러므로, 이들의 인자가 정확하게 포착된다면, ITO 박막의 전기 전도도를 크게 향상시킬 수가 있을 것이다.

본 연구에서는 d.c. 마그네트론 반응성 스퍼터링법에 의해서 제작한 ITO 박막에서 산소 분압에 따른 캐리어 이동도의 변화 거동을 이해하기 위해서, ITO 박막의 전기저항, 캐리어 농도 및 이동도, 막의 밀도와 막 중의 잔류 응력을 산소 분압의 변화에 대해서 추적하였다. 박막 중의 캐리어 이동도는 박막의 밀도와 밀접한 관계가 있다는 것을 실험적으로 명확히 하였다. 이 실험 결과를 근거로 해서, 전도 전자의 산란 원에 대해서 논의한다. 또한, ITO 박막의 밀도는 증착 시에 중성의 산소 입자가 성장하는 박막에 충돌하는 정도에 의해서 제어될 수가 있다는 것도 논의한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 d.c. 마그네트론 반응성 스퍼터링법에 의해서 ITO 박막을 제조하였다. 로타리 펌프와 터보 분자 펌프로 구성된 진공 증착 장치와 In-10 wt% Sn 합금 타겟을 사용하였다. Ar과 O₂의 혼합 가스를 작업 가스로 사용하였고, 이들의 유량 속도는 Mass flow Controller(MFC)를 사용하여 각각 조절하였다. 160 mA의 일정 전류 모드에서 작동하는 전력 공급 장치에 의해서 d.c. 방전을 지속시켰다. 초기 진공은 2×10⁻⁶ torr이었고, 합금 타겟의 산화를 최소화시키기 위해서 Ar과 O₂는 각각 타겟과 기판 가까이에서 도입하였다. 이 경우는 Ar과 O₂의 혼합 가스 중의 O₂ 분

압을 정확하게 기술하는 것이 어렵기 때문에, O₂/(Ar+O₂) 유량비(이후: O₂ 분압)를 O₂ 분압 대신에 사용하였다. 5 mtorr의 일정 작업 압력과, 25 sccm의 일정한 전체 유량 속도 하에서 O₂ 분압을 0.08에서 0.16까지 변화시켰다.

기판 재료는 석영 및 코닝 유리를 사용하였으며, 전자는 ITO 박막의 투과도를 측정하기 위해서이고, 후자에서는 다른 물성치를 측정하였다. 증착 전에 10분간 예비 스퍼터링하여 타겟 표면의 불순물을 제거하였다. 기판의 온도와 박막의 두께는 각각 423 K와 1500±100 Å으로 일정하게 유지하였다. 또한, 423 K에서 증착한 후 바로 이 온도의 진공에서 30분간 열처리하여 그 효과를 조사하였다. 주어진 O₂ 분압에서 5개 이상의 시편을 제작한 후에 측정된 물성치를 평균하였다.

저항과 홀 계수의 측정은 4-point probe법과 Van der pauw 법을 동시에 적용하였고, 홀계수를 사용하여 캐리어 농도와 이동도를 계산하였다. Shimazu-UV-VIS 주사 분광 광도계를 사용하여 박막의 투과도를 측정하였고, 450에서 800 nm의 범위에서 측정된 투과도는 증착 조건과 관계없이 90% 이상임을 확인하였다. 이 경우 표면 처리를 전혀 하지 않은 석영 유리 기판을 참고 물질로 사용하였다.

박막의 밀도는 Bede Scientific Instruments Ltd의 D3 System diffractometer를 사용하여 소각 입사 X-선 반사법(Grazing Incidence X-ray Reflectivity: GIXR)으로 측정하였다.^{9,10)} Cu의 특성 X-선을 사용하였고, 전압 전류 조건은 각각 40 kV, 40 mA이었다. 밀도의 계산에서는 박막의 조성이 Table 1에 나타난 바와 같이 Auger Electron Microscopy(AES)의 측정 범위내에서 일정하다고 가정하였다. 박막 중의 잔류 응력은 X-선 회절에 의한 sin²ψ 방법¹¹⁾에 의해서 평가하였고, 40 kV, 100 mA의 Cu 특성 X-선을 ITO의 (622)면에 0.002 °/sec의 속도로 주사하여 측정하였다. X-선 회절 도형으로부터 계산된 ITO 박막의 격자 정수는 산소 분압과는 무관하게 일정한 값을 나타내었다(Table 1). 박막의 표면과 단면의 미세 조직은 Scanning Electron Microscopy(SEM)를 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 산소 유량비에 따른 ITO 박막의 전기 저항을

Table 1. The Atomic Concentration, Lattice Parameter, and the Calculated Mean Free Path with O₂/(Ar+O₂) Flow Ratio

		O ₂ /(Ar+O ₂)			
		0.10	0.12	0.14	0.16
Atomic concentration (%)	In	35.5	34.9	36.1	36.3
	Sn	4.1	3.5	3.9	3.9
	O	60.4	61.6	60.0	59.8
Lattice Parameter (Å)		10.187	10.194	10.204	10.179
Mean free path (Å)		216	449	118	12

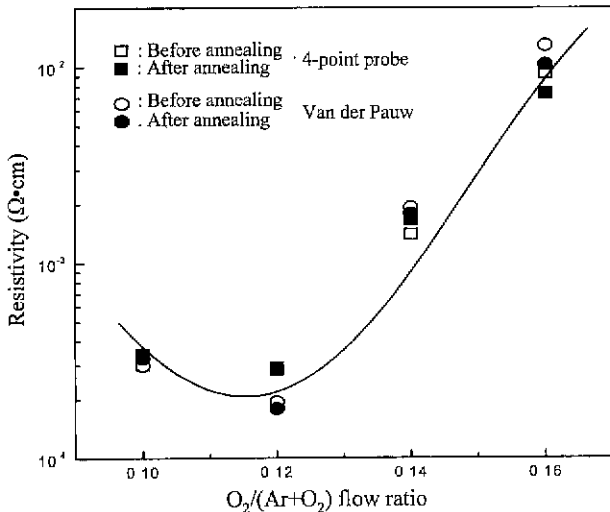


Fig. 1. Variation of resistivity in ITO films as a function of $O_2/(Ar+O_2)$ flow ratio.

나타낸 것이다. 그림에서 알 수가 있듯이, 일정 산소 분압에서 증착된 ITO 박막의 전기 저항은 측정 방법이나, 증착 후 30분간의 열처리에 무관하게 일정한 값을 나타내나, 산소 분압에는 크게 의존한다. 즉, 0.12의 산소 분압에서 최소의 전기 저항을 나타낸다. 본 연구에서는 30분간의 열처리에 의해서 전기 저항이 달라질 것을 기대하였지만 실험 결과는 그렇지 않았다. 이에 대해서는 뒤에 기술하는 밀도 측정 결과의 고찰에서 다시 논의한다. 본 실험에서와 같이 일정한 산소 분압에서 전기 저항이 최소치를 나타내는 것은 일반적으로 관찰되는 현상이다.⁵⁻⁸⁾ Fig. 2는 Fig. 1의 전기 저항을 측정한 시편에서 측정한 박막의 캐리어 농도 및 이동도를 나타낸 것이다. 열처리 전후 모두, 캐리어 농도는 산소 분압에 대해서 단조롭게 감소한다. 반면에 캐리어 이동도는 산소 분압이 0.12인 경우에 최대 값을 나타낸다. 식(1)에서 알 수가 있듯이, 가장 낮은 전기 전도도는 캐리어 농

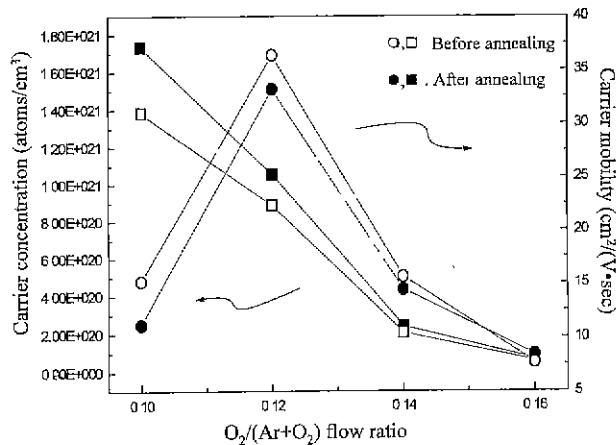


Fig. 2. Dependence of the carrier concentration and mobility in ITO films on $O_2/(Ar+O_2)$ flow ratio.

도와 이동도에 의해서 결정되기 때문에 산소 분압이 0.12에서 가장 낮은 전기 저항 값을 나타낸다. ITO 박막 중의 산소 공격자점(vacancy)은 이중 이온의 도너로서 작용하며, 전기 전도에 최대 2개의 전자를 제공한다.



ITO 박막 중의 산소 공격자점의 농도는 산소 분압이 증가함에 따라서 감소하는 것은 당연하다. 보고¹²⁾에 의하면, $In_2O_3-10 \text{ wt\% SnO}_2$ 타겟을 사용하여 ITO 박막을 제작한 후, 573 K에서 30분 동안 열처리 한 후에 측정된 박막의 캐리어 농도는 $1.5-1.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 이었다. 이 캐리어 농도는 본 연구의 경우 산소 분압이 0.14와 0.16에서 관찰되며, 이는 이 조건에서 제작된 ITO 박막은 산소 공격자점이 거의 존재하지 않는 것을 나타내고 있다. 그러므로, 산소 분압에 대한 캐리어 농도의 단조로운 감소는 박막 중의 산소 공격자점의 감소에 기인한 것이다. 그러나, 산소 분압에 따른 박막 중의 산소 농도의 계통적인 감소는 AES 분석의 한계내에서는 관찰되지 않았다(Table 1). 한편, ITO 박막 중의 캐리어 이동도가 산소 분압이 0.12일 때에 최대치를 가지는 것은 매우 흥미있는 현상이다. 그림에서 알 수가 있듯이, 열처리 전후에 캐리어 농도 및 이동도의 측정 결과는 산소 분압이 낮은 쪽에서 약간의 차이가 난다. 이 원인에 대해서는 아직 명확하지가 않다.

SEM을 사용하여 관찰한 ITO 박막의 전형적인 미세 구조를 Fig. 3에 나타낸다. Fig. 3(a)와 (b)는 열처리 전의 산소 분압에 따른 ITO 박막의 표면 형상과 단면의 미세 구조를 각각 나타낸 것이고, Fig. 3(c)는 열처리 후의 표면 형상의 변화를 나타낸 것이다. 이 사진에서 알 수가 있듯이, d.c. 마그네트론 반응성 스퍼터링에 의해서 제작한 ITO 박막의 표면 형상은 산소 분압에 크게 의존한다. 열처리 전의 경우, 산소 분압이 가장 낮은 0.10에서 제작한 시편의 표면은 크기가 약 60-120 nm인 정사각형에 가까운 입체의 형태를 나타내고 있고, 이 표면 조직은 Kamei 등¹³⁾도 관찰하였다. 절단면은 입체가 명확하지는 않지만, 입자와 주상의 혼합 조직을 나타낸다. 그러나, 산소 분압이 0.12 및 0.14로 증가하면, 단면의 미세 조직은 박막에서 일반적으로 관찰되는 주상 조직으로 바뀌며, 주상의 직경은 약 500 Å이다. 표면은 잘 발달된 cleavage면을 가진 입자의 영역과 사각형 입자의 영역으로 구성되어 있으나, 0.14의 경우가 표면이 좀 더 거칠고 cleavage면을 가진 입자의 영역이 증가한다. 다시 산소 분압이 0.16으로 증가하면, ITO 박막의 표면은 잘 발달된 cleavage면(입자의 크기는 약 500 Å)을 나타내는 입자로만 구성되어 있고, 단면의 주상 조직은 다소 붕괴된 모습을 나타낸다. 증착 후 바로 그 온도의 진공에서 30분간 유지한 후 관찰한 단면 미세 구조는 열처리 전과는 거의 변함이 없고, 표면의 미세 조직은 Fig. 3(c)에서 알 수가 있듯이 약간의

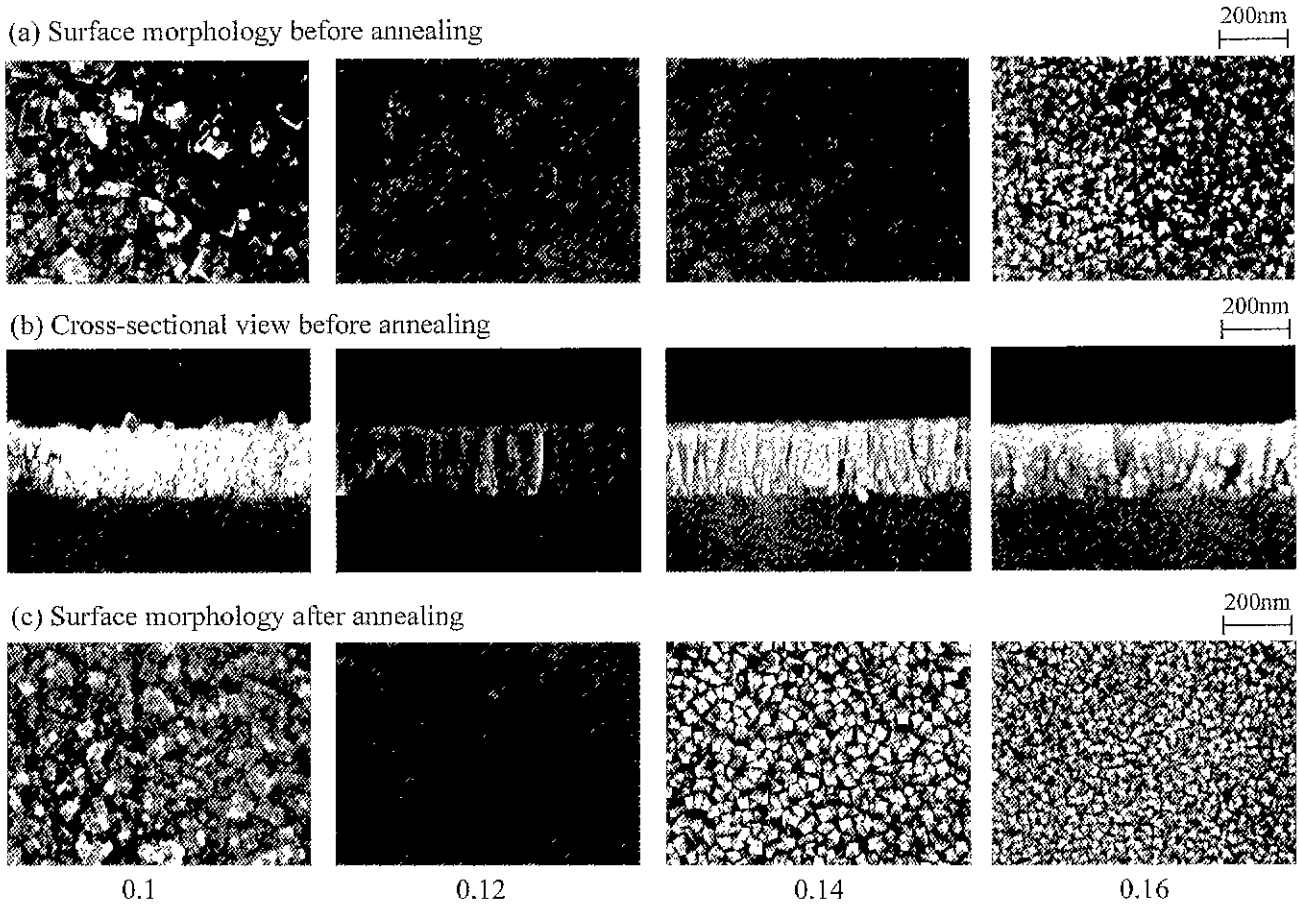


Fig. 3. Typical SEM surface morphology and cross-sectional view of ITO films as a function of O₂/(Ar+O₂) flow ratio.

변화를 보인다. 즉, 산소 분압이 0.10에서는 표면의 정사각형 형태의 결정 입계 구조가 열처리 전보다는 명확하지 않고, 0.12에서는 육각형의 전형적인 결정 입계 구조를 나타낸다. 한편 0.14의 경우는 0.16과 마찬가지로 cleavage 면을 나타내는 입자만으로 변한다.

이상의 미세 조직에 대해서는 평균 자유 행정을 회보 전자 가스 모델¹⁴⁾(highly degenerate electron gas model)을 사용하여 계산하였다.

$$L = (3\pi^2)^{1/3} (h e^{-2}) \sigma^{-1} n^{-2/3} \quad (3)$$

여기서, h 는 프랭크 정수이다. 계산된 평균 자유 행정은 열처리 전후와는 무관하며, 열처리 전후의 평균값을 Table 1에 나타낸다. 공격자점, 공공, 기공, 전위, 결정 입계 및 상간 경계등은 모두 평균 자유 행정에 크게 기여한다. Kamel¹⁵⁾는 결정 입계 혹은 결정 방위가 ITO 박막의 캐리어 이동도를 결정하는 중요한 원인이 아니라고 보고하였다. 본 연구에서는 산소 분압이 0.12일 때, 즉 캐리어 이동도가 최대일 때는 주상의 직경과 평균 자유 행정이 거의 같은 크기를 가진다. 이 실험적 사실은 입계에 의한 전도 전자의 산

란이 캐리어 이동도를 결정하는 중요한 원인일 수도 있다는 것을 나타내고 있다. 그러나 산소 분압이 0.12 이외의 모든 조건에서는 결정의 크기나, 주상의 직경에 비해 평균 자유 행정이 작다. 그러므로, 이들의 경우에는 결정 내에 자유 전자의 산란이 일어나는 근원이 존재하는 것으로 생각된다. 재료의 전기적 특성은 밀도와 밀접한 관계가 있기 때문에 본 연구에서는 X-선 반사법에 의해서 밀도 측정을 시도하였다.

밀도 측정 결과를 산소 분압의 변화에 대해서 Fig. 4에 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이, 열처리에 의한 밀도의 증가 효과는 그다지 크지는 않는 것 같다. 산소 분압이 0.12인 경우의 박막이 이론 밀도에 가장 가까운 최대의 밀도 값을 나타내지만, 다른 경우는 낮은 밀도 값을 나타낸다. 놀랍게도, ITO 박막의 캐리어 이동도와 밀도는 산소 분압에 대해서 동일한 경향을 나타낸다. 이것은 캐리어 이동도와 밀도의 관계를 나타내는 Fig. 5에서 더욱 명확하다. 캐리어 이동도는 박막의 밀도 증가에 대해서 급격하게 증가하는 것을 알 수가 있다. 이 그림에는 비교를 위해서 평균 자유 행정도 밀도에 대해서 나타내었다. 산소 분압이 0.12인 경우, 즉 밀도가 이론 값에 가장 가까운 경우에는 평균 자유 행정은 주상의 직경과 크기가 정확하게 일치한다. 이것은 입계에 의

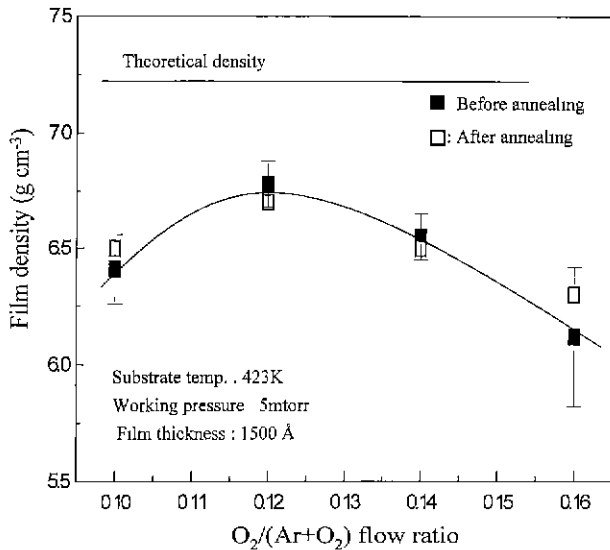


Fig. 4. Dependence of film density which was determined by X-ray reflection on $O_2/(Ar+O_2)$ flow ratio.

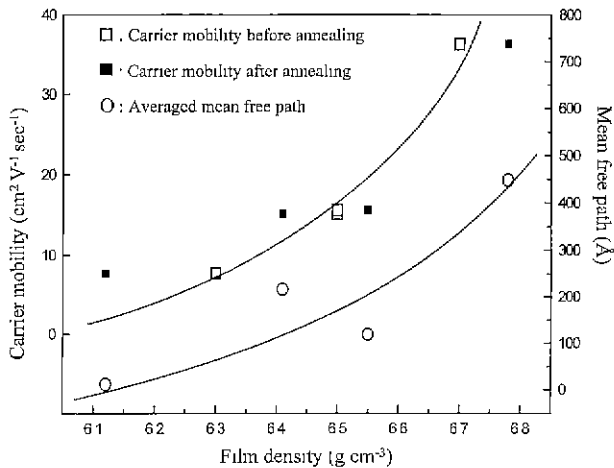


Fig. 5. Plotting of carrier mobility versus film density of ITO thin film.

한 자유 전자의 산란이 캐리어 이동도를 결정하는 중요한 인자인 것을 명확히 나타내고 있다. 실제 본 연구에서 측정된 최대 밀도 값은 측정상의 오차 등을 고려하면, 이론 밀도에 더욱 근접할 것으로 생각한다. 그러므로, 박막의 밀도가 벌크 밀도에 근접하다면, 캐리어 이동도는 결정의 크기를 제어함으로써 크게 향상시킬 수가 있을 것이다. 전술한 바와 같이, Fig. 1의 전기 저항의 측정 결과가 열처리 전후에 큰 차이를 나타내지 않는 것은 Fig. 4에서도 알 수가 있듯이 열처리 전 후에 박막의 밀도 변화가 크게 일어나지 않기 때문이다. 이에 대한 원인은 아직 명확하지가 않다.

한편, 박막의 밀도가 벌크 밀도에 비해서 낮은 경우는 평균 자유 행정은 결정의 크기 혹은, 주상의 직경보다도 작다. 이것은, 밀도가 낮은 경우에는 결정 내에 전도 전자의 또 다른 산란의 근원이 존재하는 것을 강력하게 나타낸다. 대

부분의 증착 방법에 의해서 제조된 박막의 밀도는 그 재료의 벌크 밀도와는 크게 차이가 나는 것으로 인식되고 있다.¹⁶⁾ 가스의 존재나 결정의 무질서는 점결함을 만들 수가 있고, 박막 중의 공공과 기공, 그리고 결정 내의 공격자점의 합체는 박막의 밀도를 감소시킨다. 전술한 바와 같이, 산소 분압이 증가함에 따라서 박막중의 산소 공격자점의 농도는 감소하고, 주상의 직경도 크게 변하지는 않는다. 그러므로, 막의 밀도 변화에 영향을 미칠 수 있는 가장 가능한 인자는 공공과 기공이고, 결정 내의 이들의 결함이 전도 전자의 산란의 근원이라고 결론 지을 수가 있다.

최대 밀도가 0.12에서 얻어지는 이유를 명확히 이해하기 위해서 X-선 회절 기법을 이용해서 박막중의 잔류 응력을 평가하였다. 이는 박막의 밀도는 잔류 응력과 밀접하게 관련되기 때문이다.¹⁷⁾ 박막에서 측정된 전체 잔류 응력, σ_{tot} 은 다음의 2항으로 나타낸다.¹⁸⁾

$$\sigma_{tot} = \sigma_{in} + \sigma_{th} \quad (3)$$

여기서, σ_{in} 은 고유 응력으로, 기판과 박막사이의 격자 불일치와 증착하는 과정에서 생기는 결함에 의해서 발생하는 응력이고, σ_{th} 는 열 응력으로 다음의 관계¹⁹⁾에 의해서 직접 계산이 가능하다.¹⁹⁾

$$\sigma_{th} = E_f(\alpha_s - \alpha_f)\delta T / (1 - \nu_f) \quad (4)$$

여기서, α 와 α_f 는 각각 기판과 박막의 열팽창 계수, δT 는 증착 온도와 응력 측정 온도의 차이, $E_f/(1 - \nu_f)$ 는 ITO 박막의 2축 탄성 계수이다. 이 탄성 계수는 In-10 wt% Sn 합금 타겟으로 제조한 ITO 박막에서 180 GPa인 것으로 보고되고 있다.²⁰⁾ 또한, ITO 박막과 코닝 유리의 열팽창 계수는 각각 $10.2 \times 10^{-6}/^\circ C$ ²⁰⁾, $37.8 \times 10^{-7}/^\circ C$ ²¹⁾인 것으로 보고되고 있다. 계산된 열 응력은 0.15 GPa이며, 인장 성분이다. 식(3)에서 계산한 고유 응력을 산소 분압에 대해서 Fig. 6에 나타낸다. 그림에서 알 수가 있듯이 본 연구에서 제조된 ITO 박막은, 열처리 전의 경우는 모두 압축의 고유 응력을 나타내며, 산소 분압이 0.12인 경우에 가장 큰 압축의 고유 응력을 나타낸다. 산소 분압에 대한 이 고유 응력의 거동은 Vink등²²⁾에 의해서 관찰된 것과 동일하다. 한편, 30분간의 열처리에 의해서 박막 중의 응력은, 밀도 측정 결과와는 달리, 모든 경우 거의 무응력 상태를 나타낸다. 이 실험 결과는 증착 후 열처리에 의해서 전기적 특성의 변화 없이 ITO 박막 중의 잔류 응력을 제어할 수가 있다는 것을 나타낸다.

기상법에 의해서 제조된 박막 내에는 통상, 막내에 불순물이 존재하지 않으면, 인장의 고유 응력이 존재하며, 스퍼터링법에 의한 박막 내에는 박막 내에 불순물이 존재하지 않더라도 압축의 고유 응력이 발생한다.²³⁾ 스퍼터링에 의한 박막 내의 압축의 고유 응력은 원자 피닝(atomic peeing)효

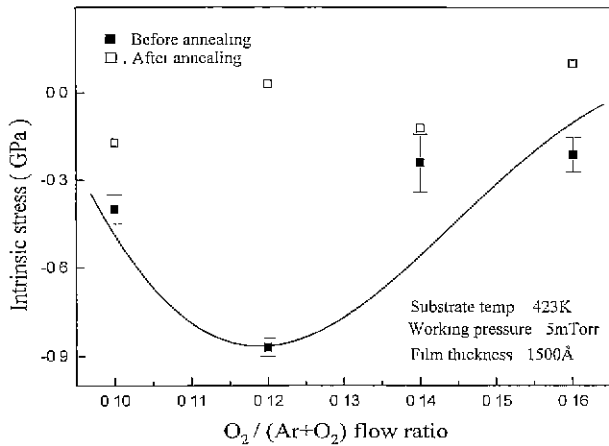


Fig. 6. Variation of intrinsic stress in ITO film with $O_2/(Ar+O_2)$ flow ratio.

과에 의해서 설명이 된다. 이것은 타겟 표면에서 반사된 고 에너지의 입자가 성장하는 박막의 표면에 충돌하는 효과를 말한다. 본 연구의 경우에는 Ar과 산소가 In-10 wt% Sn 합금 타겟의 표면에서 반사된 고 에너지의 입자로서 작용한다. 반사된 중성 입자의 유량이 Mt/Mi 에 비례하는 것은 잘 알려진 사실이다.^{24,25)} Mt , Mi 는 각각 타겟 물질과 스퍼터링 가스의 원자 질량이다. $M_{ITO}/M_O = 7.9 > M_{ITO}/M_{Ar} = 2.9$ 이기 때문에 압축의 고유 응력의 생성에는 산소 중성 입자의 충돌이 Ar의 그것보다도 더 크게 기여한다. 최근에, Ar/ O_2 혼합 가스 중의 Zn의 반응성 스퍼터링에서 고 에너지를 가지는 산소 중성 입자가 산화된 ZnO 표면의 스퍼터링에 의해서 생성된다고 보고하고 있다.²⁶⁾ 고 에너지를 가지는 산소 중성 입자가 성장하는 박막의 표면에 충돌하는 효과는 산소 분압이 커질수록 커진다. 그러므로, 산소 분압 0.12에서 최대의 압축의 고유 응력이 발생하는 것은 고 에너지의 산소 입자가 성장하는 박막의 표면에 충돌하는 것에 기인하고, 이 충돌에 의해서 ITO 박막의 밀도는 증가한다. 그러나, 산소 분압이 0.12 이상에서는 산소 분압이 증가함에 따라서 압축 응력과 밀도 모두 다시 감소한다. 이 현상은 고 에너지의 입자에 의한 ITO 박막의 재 스퍼터링에 의해서 설명이 가능하다.

Fig. 7은 산소 분압에 따른 ITO 박막의 증착 속도와 X-선 회절에 의한 (222) 및 (400) 회절피크의 적분 강도 비를 나타낸 것이다. 증착 속도는 산소 분압이 0.14와 0.16의 경우가 0.10과 0.12에 비해서 상당히 크다. 이것은 In-10 wt% Sn 합금 타겟의 표면 산화 면적이 0.12와 0.14의 산소 분압에서 급격히 증가하는 것을 나타낸다. 그러므로, 이 산소 분압 이상에서는 높은 에너지의 산소 중성 입자가 타겟 표면에서 더욱 많이 생성된다.²⁶⁾

한편, 산소 분압이 0.12인 경우, ITO 박막의 주상은 기판에 대해서 (222) 우선 배향의 경향이 강하지만, 열처리에 의해서는 (222) 우선 배향성은 관찰되지 않지만 단면의 미

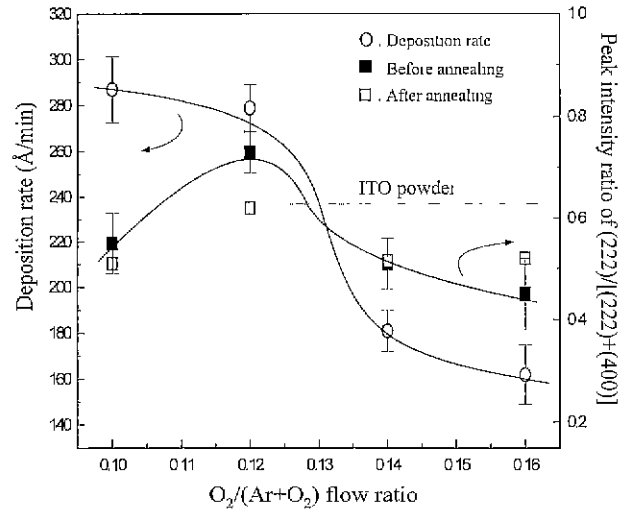


Fig. 7. Variation of deposition rate and ratio of integrated intensity of (222) to (400) peaks with $O_2/(Ar+O_2)$ flow ratio for ITO films.

세 조직은 여전히 잘 발달된 주상 조직을 나타내고 있다 (Fig. 3(b)). 그러나, 산소 분압이 0.12 이상에서는 열처리와 관계없이 ITO 박막은 (400) 우선 배향의 주상 조직을 나타낸다. 입방정 구조를 가진 박막에서 (222)면의 재 스퍼터링 속도가 (400)면의 그것보다도 크다는 사실은 잘 알려져 있다.²⁷⁾ 즉, (400)면이 (222)면 보다도 높은 에너지의 중성 입자의 충돌에 대해서 더 큰 저항을 가진다. 본 연구에서는 재 스퍼터링이 일어나는 산소 중성 입자의 임계 에너지는 0.12와 0.14의 산소 분압 사이에 존재하는 것으로 생각된다. 왜냐하면, 이 이후의 산소 분압에서 ITO 박막은, X-선 회절 결과도 (400) 우선 배향을 나타내고, 박막의 표면도 cleavage 면을 가진 입자의 영역이 급격히 증가하기 때문이다.

임계 에너지 이상의 에너지를 가진 중성 입자가 성장하는 박막에 충돌하게 되면 결정 내에 재 스퍼터링에 의해서 공공과 기공이 당연히 생성될 것이며, 이들 결함의 생성에 의해서 ITO 박막의 밀도는 감소한다. 결정 입계를 포함한 이들의 결함은 인장 응력 성분의 발생원으로 작용하며, 이 현상은 결정 입계 완화 모델²⁵⁾로 알려져 있다. 그러므로, 이들의 모든 결함이 산소 분압 0.12 이상에서 압축의 고유 응력의 완화에 크게 기여한다.

4. 결 론

Sn을 도핑한 In₂O₃(ITO) 박막을 d.c. 마그네트론 반응성 스퍼터링법에 의해서 In-10 wt% Sn 합금 타겟을 사용하여 Ar과 O_2 혼합 가스 중에서 증착하였다. 이들 박막의 전기 저항, 캐리어 농도 및 이동도, 밀도와 박막중의 고유 응력을 산소 분압의 변화에 대해서 측정하였다. ITO 박막의 전도도와 캐리어 이동도는 산소 분압이 0.12일 때 최대 값을 나

타내었다. 캐리어 이동도는 박막의 밀도가 증가하면 급격하게 증가하는 것이 실험적으로 확인되었다. 박막의 밀도가 이 른 밀도에 가장 가까운 경우(산소 분압 : 0.12)는 평균 자유 행정과 주상의 직경은 거의 비슷한 크기이었다. 그러나, 밀도 값이 이 른 밀도보다 작은 다른 경우의 평균 자유 행정 은 주상의 직경이나 결정의 크기보다도 작았다. 결정 내의 공공과 기공이 전도 전자의 산란의 중요한 근원인 것으로 해석되었다. ITO 박막의 고유 용력의 측정에 의해서 박막 의 밀도는 산소 증성 입자가 성장하는 박막에 충돌하는 정 도에 의해서 제어할 수가 있음을 명확히 하였다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 두뇌 한국 사업에 의해서 일부 수행 되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, "Transparent Conductors-A Status Review," *Thin Solid Films*, **102**, 1 (1983).
2. R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya and Y. Takahashi, "Tin Doped Indium Oxide Thin film: Electrical Properties," *J. Appl. Phys.*, **83**, 2631 (1998).
3. R. L. Weiher, "Electrical Properties of Single Crystals of Indium Oxide," *J. Appl. Phys.*, **33**, 2834 (1962).
4. I. A. Rauf, "Structure and Properties of Tin-Doped Indium Oxide Thin Films Prepared by Reactive Electron-Beam Evaporation with a Zone-Confining Arrangement," *J. Appl. Phys.*, **79**, 4057 (1996).
5. J. C. C. Fan, F. J. Bachner and G. H. Foley, "Effect of O₂ Pressure during Deposition on Properties of rf Sputtered Sn-Doped In₂O₃ Films," *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 773 (1977).
6. H. Nanto, T. Minami, S. Orito and S. Takada, "Electrical and Optical Properties of Indium Tin Oxide Thin Films Prepared on Low-Temperature Substrates by rf Magnetron Sputtering under an Applied External Magnet Field," *J. Appl. Phys.*, **63**, 2711 (1988).
7. H. L. Ma, D. H. Zhng, P. Ma, S. Z. Win and S. Y. Li, "Preparation and Properties of Transparent Conducting Indium Tin Oxide Films Deposited by Reactive Evaporation," *Thin Solid Films*, **263**, 105 (1995).
8. M. bender, W. Scelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker and J. Stollenwerk, "Dependence of Oxygen Flow on Optical and Electrical Properties of DC-magnetron Sputtered ITO Films," *Thin Solid Films*, **326**, 72 (1998).
9. M. Huppaufl, K. Bange and B. Lengeler, "Density, Thickness and Interface Roughness of SiO₂, TiO₂ and Ta₂O₃ on BK-7 Glasses Analyzed by X-ray Reflection," *Thin Solid Films*, **230**, 191 (1993).
10. L. G. Parratt, "Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-ray," *Phys. Rev.*, **95**, 359 (1954).
11. I. C. Noyan and J. B. Cohen, *Residual Stress*, Springer, New York (1987).
12. Y. Shigesato and D. C. Pame, "A Microstructural Study of Low Resistivity Tin-Doped Indium Oxide Prepared by D.C. Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **238**, 44 (1994).
13. M. Kamei, Y. Shigesato and S. Takaki, "Origin of Characteristic Grain-subgrain Structure of Tin-doped Indium Oxide Films," *Thin Solid Films*, **259**, 38 (1995).
14. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th Ed., John Wiley Sons (1976).
15. M. Kamei, T. Yagami, S. Takaki and Y. Shigesato, "Heteroepitaxial Growth of Tin Doped Indium Oxide Films on Single Crystalline Ytria Stabilized Zirconia Substrates," *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2712 (1994).
16. H. K. Pulker, *Coatings on Glass*, Elsevier, Amsterdam (1984).
17. H. M. Choi, S. K. Choi, O. Anderson and K. Bange, "Influence of Film Density on Residual Stress and Resistivity for Cu Thin Films Deposited by Bias Sputtering," *Thin Solid Films*, **358**, 202 (2000).
18. V. Orlinov and G. Sarov, "Mechanical Stresses in D.C. Reactive Sputtered Fe₂O₃ Thin Films," *Thin Solid Films*, **68**, 333 (1980).
19. N. Marechal, E. Quesnel and Y. Pauleau, "Characterization of Silver Films Deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering," *J. Vac. Technol.*, **A12**, 707 (1994).
20. D. G. Necrinek and T. J. Vink, "Depth Profiling of Thin ITO Films by Grazing Incidence X-ray Diffraction," *Thin Solid Films*, **278**, 12 (1996).
21. D. Bhattacharyya and M. J. Carter, "Effect of Substrate on the Structural and Optical Properties of Chemical-bath-deposited CdS Films," *Thin Solid Films*, **288**, 176 (1996).
22. T. J. Vink, W. Walrave, J. L. C. Daams, P. C. Baarslag, J. E. A. M. van den Meerakker, "On the Homogeneity of Sputter-Deposited ITO Films Part I. Stress and Microstructure," *Thin Solid Films*, **266**, 145 (1995).
23. F. M. D'Heurle and J. M. E. Harper, "Note on the Origin of Intrinsic Stresses in Films Deposited via Evaporation and Sputtered," *Thin Solid Films*, **171**, 81 (1989).
24. G. L. Huffman, D. E. Fahnlne, R. Messier and L. J. Pilione, "Stress Dependence of Reactively Sputtered Aluminum Nitride Thin Films on Sputtering Parameters," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A7**, 2252 (1989).
25. H. Windischmann, "Intrinsic Stress in Sputter-Deposited Thin Films," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **17**, 547 (1992).
26. K. Tominaga, T. Murayama, Y. Sato and I. Moti, "Energetic Oxygen Particles in the Reactive Sputtering of Zn Targets in Ar/O₂ Atmospheres," *Thin Solid Films*, **81**, 343-344 (1999).
27. D. Dobrew, "Ion-beam-induced Texture Formation in Vacuum-Condensed Thin Metal Films," *Thin Solid Films*, **92**, 41 (1982).