

이온빔 스퍼터링에 의한 ATO 박막의 실온 증착 및 열처리에 따른 특성변화

구창영 · 김경중* · 김광호** · 이희영

영남대학교 재료금속공학부

*한국표준과학연구원 표면분석그룹

**부산대학교 무기재료공학과

(2000년 5월 22일 접수)

Room Temperature Deposition and Heat Treatment Behavior of ATO Thin Films by Ion Beam Sputtering

Chang Young Koo, Kyung Joong Kim*, Kwang Ho Kim** and Hee Young Lee

School of Metallurgical and Materials Engineering, Yeungnam University, Kyongsan, 712-749, Korea

*Surface Analysis Group, Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS), Taejeon, 305-600, Korea

**Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea

(Received May 22, 2000)

초 록

산화분위기에서의 반응성 이온빔 스퍼터링법으로 Sn과 Sb 금속 타겟을 사용하여 실온에서 ATO 박막을 증착하였다. Sb 첨가량, 박막의 두께 및 열처리가 ATO 박막의 전기적 특성과 광학적 특성에 미치는 효과를 연구하고자 하였다. 제조된 ATO 박막의 두께는 약 1500 Å과 2000 Å으로 조절하였으며, Sb 농도는 10.8 wt% 또는 14.9 wt%임이 XPS분석에 의하여 확인되었다. 증착한 박막의 열처리는 400°C~600°C의 온도범위에서 산소 또는 forming gas(10% H₂-90% Ar) 분위기에서 30분간 수행하였다. 이렇게 제조된 ATO 박막은 Sb의 첨가량, 두께 및 열처리 조건에 따라 다양한 전기 비저항 값과 가시광선 대역에서의 광투과도를 나타내었다.

ABSTRACT

Antimony doped tin oxide (ATO) thin films were deposited at room temperature by reactive ion-beam sputter deposition (IBSD) technique in oxidizing atmosphere utilizing Sb and Sn metal targets. Effect of Sb doping concentration, film thickness and heat treatment on electrical and optical properties was investigated. The thickness of as-deposited films was controlled to 1500 Å or 2000 Å, and Sb concentration to 10.8 and 14.9 wt%, as determined by SEM and XPS analyses. Heat treatment was performed at the temperature from 400°C to 600°C in flowing O₂ or forming gas (10% H₂ - 90% Ar). The prepared ATO films showed widely changing electrical resistivity and optical transmittance values in the visible spectrum depending on the composition, thickness and firing condition.

Key words : Tin oxide, ATO, Thin film, Ion-beam sputter deposition (IBSD), Transparent electrode, Reactive sputtering

1. 서 론

1907년 Bädeker에 의해 CdO 박막이 처음으로 만들어진 이래 투명전도성 산화막은 광전자기술을 급속도로 향상시켰으며, 산업적 응용과 필요에 따라 투명전도성 산화막 제조기술 또한 급격한 발전을 이루어 오고 있다. 투명전도성 산화막은 항공기 유리창 및 자동차 거울의 성에 방지용 코팅막, 태양전지, LCD, PDP 등의 상부전극, 정밀박막저항기, 가스센서, 공구의 내마모 코팅 등 여러 분야에 응용되고 있다.¹⁻³⁾

투명전도성 산화막으로 이용되고 있는 물질로는 ZnO계,^{4,10)} In₂O₃계,⁵⁾ SnO₂계^{2,3,6-10)}가 있으며, 현재 광전자분야에서 가

장 널리 사용되고 있는 것은 In₂O₃계 중에서 SnO₂가 10 wt% 정도 doping이 된 ITO 박막이다. ITO 박막은 뛰어난 광학적 특성과 전기적 특성에도 불구하고 주성분 원소인 인듐이 고가인 점과 취약한 내화학적 및 내마모성이 단점으로 알려져 있으며, 이로 인하여 ITO를 대체할 박막의 개발 연구가 활발히 진행중이다.^{2,3)}

SnO₂계 박막의 경우 제조원가가 ITO에 비하여 월등히 저렴한 점과 내화학적 및 내마모성이 우수하면서도, 투명전도성 산화막이 만족하여야 할 조건 중 하나인 가시광 영역에서의 광투과율이 평균 85% 이상으로 좋다는 점으로 인하여 ITO를 대체할 재료로 주목을 받았지만, 비저항 값이 순수한 SnO₂ 박막의 경우 10⁻²~10⁻¹ Ωcm 정도로 높다는 점이 분

제점으로 알려져 있다.³⁾

이를 해결하기 위하여 Sb, Cl, F, P 등의 원소를 소량 치환 첨가시킴으로써 비저항을 ITO 박막 수준으로 낮추려는 노력이 많은 연구기들에 의해 진행중이다.^{1-3,6-7)} 박막증착 방법으로는 evaporation, sputtering,^{2,3,8,10)} CVD,^{11,12)} spray pyrolysis,^{6,7)} dip-coating⁹⁾ 등 다양한 방법이 사용되고 있다.

본 연구에서는 sputtering의 일종인 반응성 이온빔 스퍼터링(reactive ion-beam sputter deposition; RIBSD)법을 이용하여 Sb-Sn-O, 즉 ATO 박막을 제조하였다. 이온빔 스퍼터링법은 기존의 rf 또는 DC sputtering법에 비하여, base pressure와 working pressure가 더 낮은 고진공 하에서 source로부터만 발생하는 plasma를 이용하여 박막을 증착하기 때문에, plasma에 의한 막의 손상을 줄일 수 있으며, 따라서 질이 우수한 치밀한 박막을 제조할 수 있다는 장점이 있다고 알려져 있다.⁴⁾

본 논문에서는 금속 타겟을 사용하여 산화분위기에서 이온빔 스퍼터링법으로 증착한 Sb-Sn-O (또는 ATO) 박막의 전기, 광학적 특성에 관하여 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 이온빔 스퍼터를 사용하여 산화분위기에서 ATO 박막을 증착하였으며, 사용한 이온 소스는 Ion Tech.사의 Kaufman-type source이다. 증착용 타겟은 순도가 각각 99.9%, 99.99%인 Sn(일본 고순도화학)과 Sb(일본 고순도화학)을 사용하였으며, 기판으로는 두께가 0.7 mm인 TFT-LCD용 무알카리 유리(Model: 1737F, 삼성코닝정밀유리)와 5인치 실리콘 웨이퍼를 사용하였다. 박막의 증착 조건을 Table 1에 정리하였다.

증착시 기판을 가열하지 않고, 실온에서 증착하였으며, 증착 후 열처리하는 분위기로 속에서 1기압의 산소 또는 forming gas(10% H₂-90% Ar)를 흘리며 400°C, 500°C, 또는 600°C에서 30분간 행하였다. 또한, 용융점(231.9°C)이 낮은 Sn이 완전히 산화하지 않은 상태에서 휘발하는 것을 억제하기 위하여, 150°C에서 24시간 대기분위기에서 열처리한 후

Table 1. Deposition Condition for Reactive Ion-beam Sputtering

Base Pressure	$< 10^{-8}$ torr	Cathode Filament Current	3.58 A
Working Pressure (Ar only)	2.2×10^{-4} torr	Discharge Current	0.92 A
Working Pressure (Ar + O ₂)	45×10^{-4} torr	Discharge Voltage	48.8 V
Gas Flow Rate (Ar)	2.2 sccm	Beam Current	45 mA
Gas Flow Rate (O ₂)	13 sccm	Beam Voltage	1 KV

500°C에서 30분간 산소분위기에서 열처리도 시도하였다.

제조된 박막의 결정성, 두께 및 미세구조는 XRD(Model: D/MAX-2500, Rigaku Corp., Cu K α radiation)와 FE-SEM(Model: S-4100, Hitachi Ltd.)을 사용하여 관찰하였으며, 박막의 조성은 XPS(VSW Scientific Instruments)를 사용하여 결정하였다. 박막의 광투과도와 비저항 값은 UV-Visible Spectrophotometer(Model: UV-160A, Shimadzu)와 4-Point Probe 측정법(Keithley 220 Current Source; Keithley 617

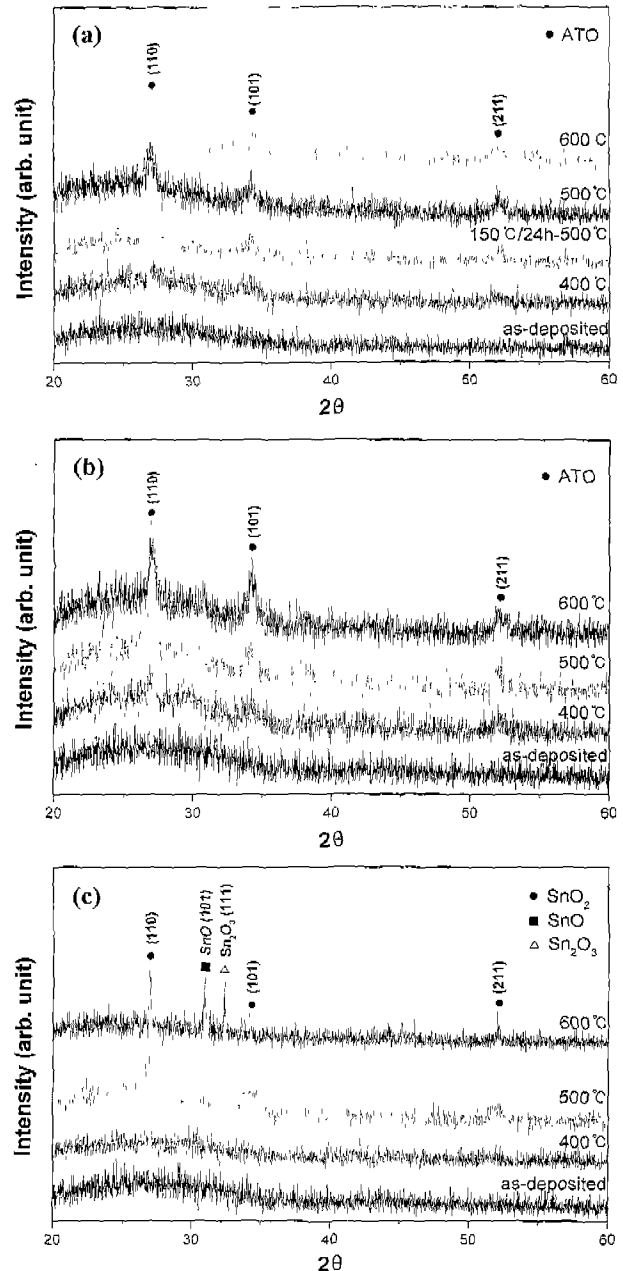


Fig. 1. XRD patterns of ATO thin films on 1737F glass substrate annealed for 30 minutes in oxygen. (a) Sb 10.8 wt%, 2000 Å, (b) Sb 14.9 wt%, 2000 Å, 10% H₂-90% Ar. (c) Sb 10.8 wt%, 2000 Å.

Electrometer)을 사용하였으며, 전하농도 및 이동도는 Hall 측정기 (Model: HL5500 Hall System, Bio-Rad)를 사용하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD/XPS 분석

Fig. 1(a), (b)에 실온에서 Corning 1737F 유리기판 위에 증착한 후, 1기압의 산소분위기에서 각각 400°C, 500°C 및 600°C에서 30분간 열처리하여 제조한 ATO 박막의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 그림으로부터 실온에서 증착한 박막과 증착 후 400°C에서 30분간 열처리한 박막시편은 조성에 관계없이 모두 비정질 상태임을 알 수 있다. SnO₂ 구조에 해당하는 회절패턴은 500°C 이상의 온도에서 열처리한 시편에서 나타나고 있으나, 회절선의 강도는 크지 않은 것으로 보인다. Fig. 1(c)에는 수소-아르곤 혼합가스, 즉 forming gas 분위기에서 열처리한 시편의 회절패턴을 나타내었는데, 500°C 이하의 온도에서는 산화분위기에서 열처리한 박막시편과 같은 양상을 보였으나, 600°C에서는 환원반응으로 인하여 SnO와 Sn₂O₃가 석출된 것으로 나타났다. 이와 비슷한 결과는 Kaplan 등에 의하여 Vacuum Arc Deposition법으로 증착한 Sb-Sn-O 박막에 대하여 보고된 바 있다.¹³⁾ 한편, Fig. 2에는 유리기판 대신에, 단결정 실리콘 웨이퍼 위에 박막을 증착한 후, 같은 조건에서 산화 열처리하여 제조한 박막시편의 XRD 회절패턴으로 1737F 유리기판을 사용한 경우와 대체로 비슷한 결과를 보이고 있다. 이는 실리콘 웨이퍼의 표면에 유리질의 자연 산화막이 존재하기 때문으로 보인다. 두 종류의 기판에 대해서, 결정화는 실온에서 증착 후 대략 500°C 이상의 온도에서 열처리하여야 시작되고 있음을 알 수 있다. 또한, 박막의 비저항을 더욱 감소시키기 위하여 시도한 환원분위기에서의 열처리에 의해서는 500°C에서는 산화 열처리와 비슷한 결정화 거동이 나타나지만, 600°C에서는 환원반응으로 인하여 SnO, Sn₂O₃와 같은 이차상이 생성을 확인하였다.

XPS 분석을 통하여 박막의 조성이 결정되었는데, 실온에서 증착된 Sb가 10.8wt% 도핑된 것으로 분석된 두께 2000 Å ATO 박막에 대한 XPS 스펙트럼을 Fig. 3에 예를 들어 나타내었다.

한편, Fig. 4(a)와 (b)에는 실리콘 웨이퍼 위에 증착된 박막시편을 산소분위기와 환원분위기에서 열처리한 것의 대표적인 표면 미세구조를 나타내었는데, Sb의 도핑농도에 관계없이 비슷한 조직을 나타내고 있으며, 결정립의 크기가 수십 nm 이하의 매우 미세한 조직임을 알 수 있다. 이러한 결과는 1737F 유리기판을 사용한 경우에도 결정립의 크기만 더 작을 뿐 비슷하게 나타났다. 이상에서의 결과를 종합하면, 즉 XRD 회절패턴과 SEM 표면사진을 함께 고려해 볼 때, 본 연구에서 사용한 공정조건에서는 ATO 박막의 결

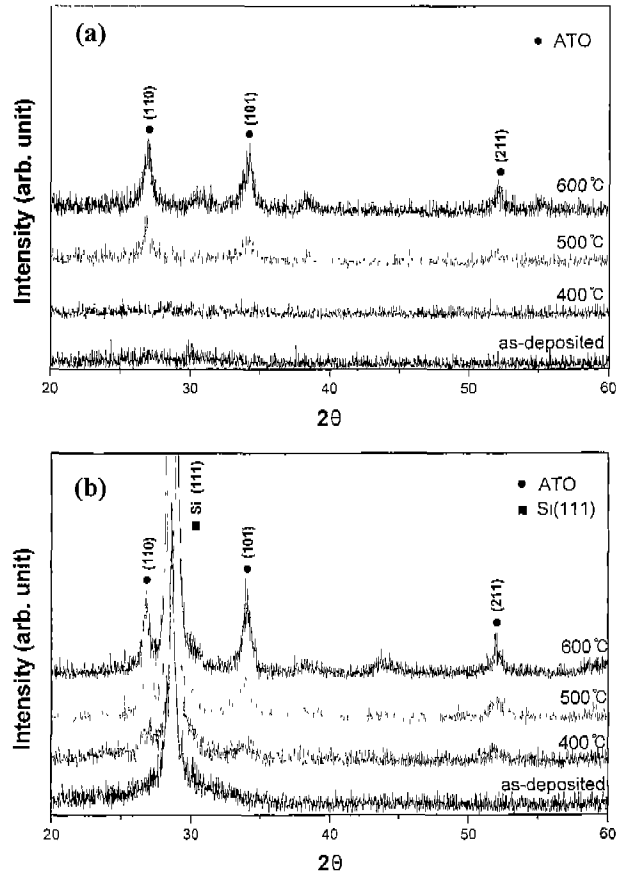


Fig. 2. XRD patterns of ATO thin films on Si wafer annealed for 30 minutes in oxygen. (a) Sb 10.8 wt%, 2000 Å and (b) Sb 14.9 wt%, 2000 Å.

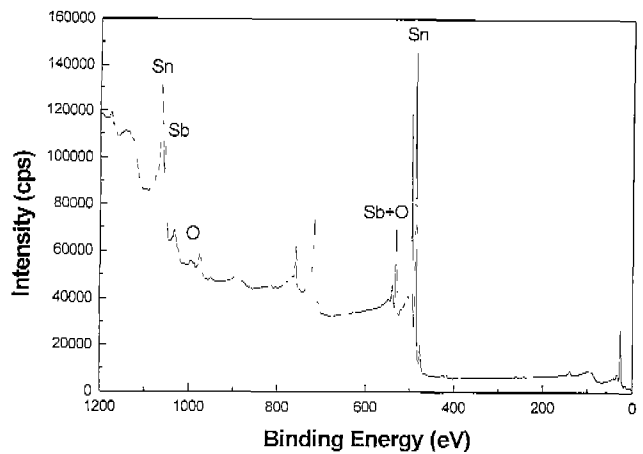


Fig. 3. XPS spectra for as-deposited ATO thin films. (Sb 10.8 wt%, 2000 Å).

정화가 부분적으로 일어나긴 했으나 결정립 성장은 거의 일어나지 않은 것으로 보인다. 이러한 결과는 CVD 등 다른 증착 방법에 의하여 제조된 박막에 비하여 결정화 정도가 다소 떨어지는 것을 나타낸다.¹²⁾

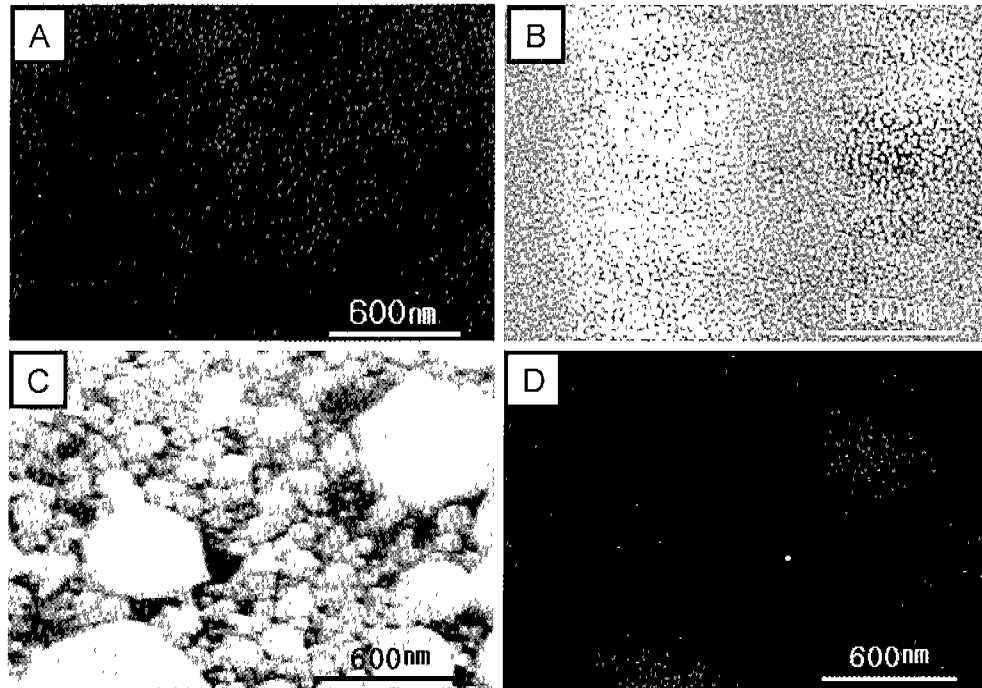


Fig. 4. SEM photographs of ATO thin films; (a) annealed for 30 minutes in O₂ at 500°C (Sb 10.8 wt%, 2000 Å), (b) annealed for 30 minutes in forming gas at 500°C (Sb 10.8 wt%, 2000 Å), (c) annealed for 30 minutes in forming gas at 600°C (Sb 10.8 wt%, 2000 Å on glass), and (d) Sn K_α X-ray image map of (c).

Table 2. Electrical Resistivity Values of ATO Thin Films on 1737F Glass Substrate

(Unit : 10⁻³ Ωcm)

Temp.	Sb 10.8 wt%, 2000 Å		Sb 14.9 wt%, 2000 Å	
	O ₂ anneal	H ₂ -Ar anneal	O ₂ anneal	H ₂ -Ar anneal
400°C	254.5 ± 11.7	650.4 ± 5.7	83.1 ± 0.1	92.5 ± 4.5
500°C	19.1 ± 0.1	35.6 ± 0.2	12.3 ± 0.2	15.6 ± 0.1
600°C	23.9 ± 0.2	N/A	15.8 ± 0.2	N/A
150°C/500°C	24.6 ± 0.8	N/A	12.5 ± 0.4	N/A

3.2. 비저항특성 분석

Table 2는 제조된 ATO 박막시편의 비저항 측정값을 나타낸 것이다. 산소분위기에서 열처리한 경우 400°C에서는 높은 비저항 값을 보이고 있으며, 500°C 이상의 온도에서 열처리한 박막시편의 경우 Sb도핑 농도의 증가에 따라 비저항 값이 감소하고 있음을 알 수 있다. Forming gas 분위기에서 30분간 열처리한 시편의 비저항 값을 산소분위기에서 열처리한 경우와 비교하여 볼 때, 500°C 이하의 경우에는 대체로 큰 차이가 없으나, 600°C의 경우 전체적으로 박막의 비저항이 10⁶ Ωcm대 이상으로 증가하여 측정이 되지 않았는데, 이는 L. Kaplan,¹³⁾ H. Bisht¹⁴⁾ 그리고 P. Grosse¹⁵⁾ 등의 연구 결과에서도 보이는 바와 같이 박막의 환원반응이 과도하게 일어나서 절연체인 SnO, Sn₂O₃ 상이 생성됨과 동시에 Sn의 일부가 휘발하였기 때문으로 보인다. 이러한 추측은 박막 표면을 주사전자현미경으로 관찰하였을 때, 산소분위기에서 열처리한 시편과 비교하였을 때 표면에 성분 원

소의 휘발에 의한 것으로 보이는 기공이 많이 나타나는 것과 주변의 다른 결정립에 비하여 과다하게 성장한 입자로부터 Sn 원자에 해당하는 K_α X선이 더 많이 나온다는 사실에 의하여 뒷받침된다(Fig. 4(c),(d)).

Fig. 5는 실온에서 증착한 ATO 박막시편을 고온에서 바로 열처리를 할 경우, 증착 중 덜 산화된 채 박막 내에 남아있을 수 있는 성분 금속의 휘발을 억제하고자 150°C에서 24 시간 산화 열처리를 시킨 후, 산소분위기에서 500°C에서 30분간 급속 열처리한 시편의 조성에 따른 비저항 측정결과를 나타낸 것이다. Table 2에 나타낸 측정값과 Fig. 5로부터, 바로 열처리한 시편의 경우와 유사한 결과, 즉, 400°C에서는 모두 높은 비저항을 보이고 있으며, 500°C 이상의 온도에서 열처리한 박막시편의 경우에는 도핑농도의 증가와 두께 증가에 따라 비저항 값이 감소하는 결과를 얻었다. 저온(150°C)에서의 산화열처리를 거치지 않고 바로 고온에서 열처리한 시편의 비저항 값과 저온 산화열처리를 거쳐서 고

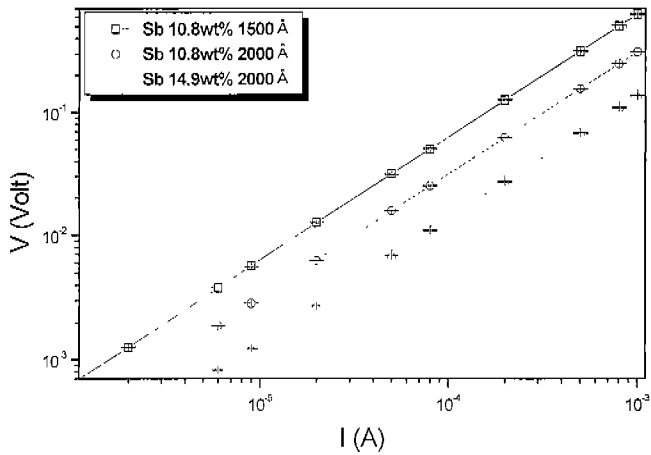


Fig. 5. Electrical resistivity as a function of Sb doping concentration and film thickness for ATO samples annealed at 500°C, 30 minutes in oxygen after pre-heating treatment at 150°C, 24 hour in air.

온에서 열처리한 시편의 비저항 값이 거의 같다는 사실로부터, 저온에서 장시간의 산화열처리가 실온 증착한 ATO 박막시편 중에 일부 존재할 수 있는 금속성분의 Sn과 Sb의 산화에 별다른 영향을 미치지 못했음을 알 수 있다.

Table 3은 4-Point Probe 비저항 측정법과 Hall 효과 실험을 통하여 결정한 ATO 박막의 전기 비저항, 전하나트개의 이동도, 전하밀도 값을 조성과 두께, 그리고 열처리 분위기에 따라 나타낸 것이다. Table에 나타난 결과로부터 500°C, 산소분위기에서 열처리한 시편은 같은 조성일 경우 박막의 두께가 두꺼워질수록 전하밀도와 이동도가 증가하는 것을 볼 수 있으며, 같은 두께의 경우 Sb의 도핑농도가 높아질수록 전하밀도는 급격히 증가하나 이동도가 감소함으로 인해 전체적인 비저항 값은 크게 향상되지 않음을 볼 수 있다. 또한 대기 중에서 장시간 산화열처리 후 고온 열처리한

시편의 경우에도 바로 고온 열처리한 시편과 비교하였을 때 특성에 큰 변화가 없음을 알 수 있다. Forming gas에서 500°C, 30분간 열처리한 박막시편의 전기적 특성 또한 두께가 두꺼워질수록 전하이동도가 향상되었고, 도핑농도가 증가할수록 전하농도가 증가하여, 산소분위기에서 열처리한 박막시편의 경우와 비슷한 경향을 나타내고 있다. 이를 요약하면, 본 연구에서 사용한 조건에서는 전체적으로 박막의 두께가 두껍고 도핑농도가 높을수록 전기 비저항 값은 낮아지고 있음을 알 수 있다.

3.3. 광투과도 분석

Fig. 6에는 열처리를 거친 ATO 박막 시편에 대해서, 가시광선 대역에서 측정된 광투과도를 나타내었다. 그림으로부터, 같은 조성을 갖는 시편의 경우 400°C에 비해 500°C에서 투과도가 급격하게 증가한 것을 알 수 있다. 이는 Lynn Davis 등의 연구결과에서 보이는 것처럼 박막의 산화 및 결정화에 의한 것으로 해석된다.^{7,16)}

Fig. 6(d)에는 500°C에서 30분간 산소분위기에서 열처리한 시편의 각 조성별 광투과도를 비교하여 나타내었다. Sb가 14.9 wt% 도핑된 두께 2000 Å의 시편이 가장 낮은 투과율을 보이고 있으며, 전기 비저항 값을 함께 고려하면 전체 조성과 두께별로 볼 때, Sb가 10.8 wt% 도핑된 두께 2000 Å의 시편이 전기, 광학적으로 가장 특성이 좋다고 말할 수 있다. 그러나 여전히 가시광선 영역에서의 광투과율이 70% 정도로 낮으며, 비저항 역시 $10 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 이상으로 높아서 LCD, ELD와 같은 평판 표시소자의 전극으로 사용하기에 적합한 물성을 얻지는 못하였다.

3.4. 고찰

투명전도막이 갖추어야 할 기본적인 조건 가운데 하나인 낮은 전기비저항을 구현하기 위하여 SnO₂에 Sb, F, Cl과

Table 3. Measured Resistivity, Hall Mobility and Carrier Concentration Values of ATO Films Annealed at 500°C

Annealed in O ₂ for 30 minutes			
ATO thin films	Resistivity (Ohm · cm)	Mobility (cm ² /V · sec.)	Carrier Concentration (cm ⁻³)
Sb 10.8 wt%, 1500 Å	30.1×10^{-3}	3.65	5.69×10^{19}
Sb 10.8 wt%, 2000 Å	18.8×10^{-3}	5.24	6.34×10^{19}
Sb 14.9 wt%, 2000 Å	19.8×10^{-3}	2.57	1.23×10^{20}
Sb 10.8 wt%, 2000 Å 150°C, 24 hour before 500°C, 30 min	23.4×10^{-3}	5.07	5.27×10^{19}
Annealed in 10% H ₂ - 90% Ar for 30 minutes			
ATO thin films	Resistivity (Ohm · cm)	Mobility (cm ² /V · sec.)	Carrier Concentration (cm ⁻³)
Sb 10.8 wt%, 1500 Å	68.0×10^{-3}	1.00	9.15×10^{19}
Sb 10.8 wt%, 2000 Å	39.2×10^{-3}	5.29	3.01×10^{19}
Sb 14.9 wt%, 2000 Å	16.2×10^{-3}	3.88	9.93×10^{19}

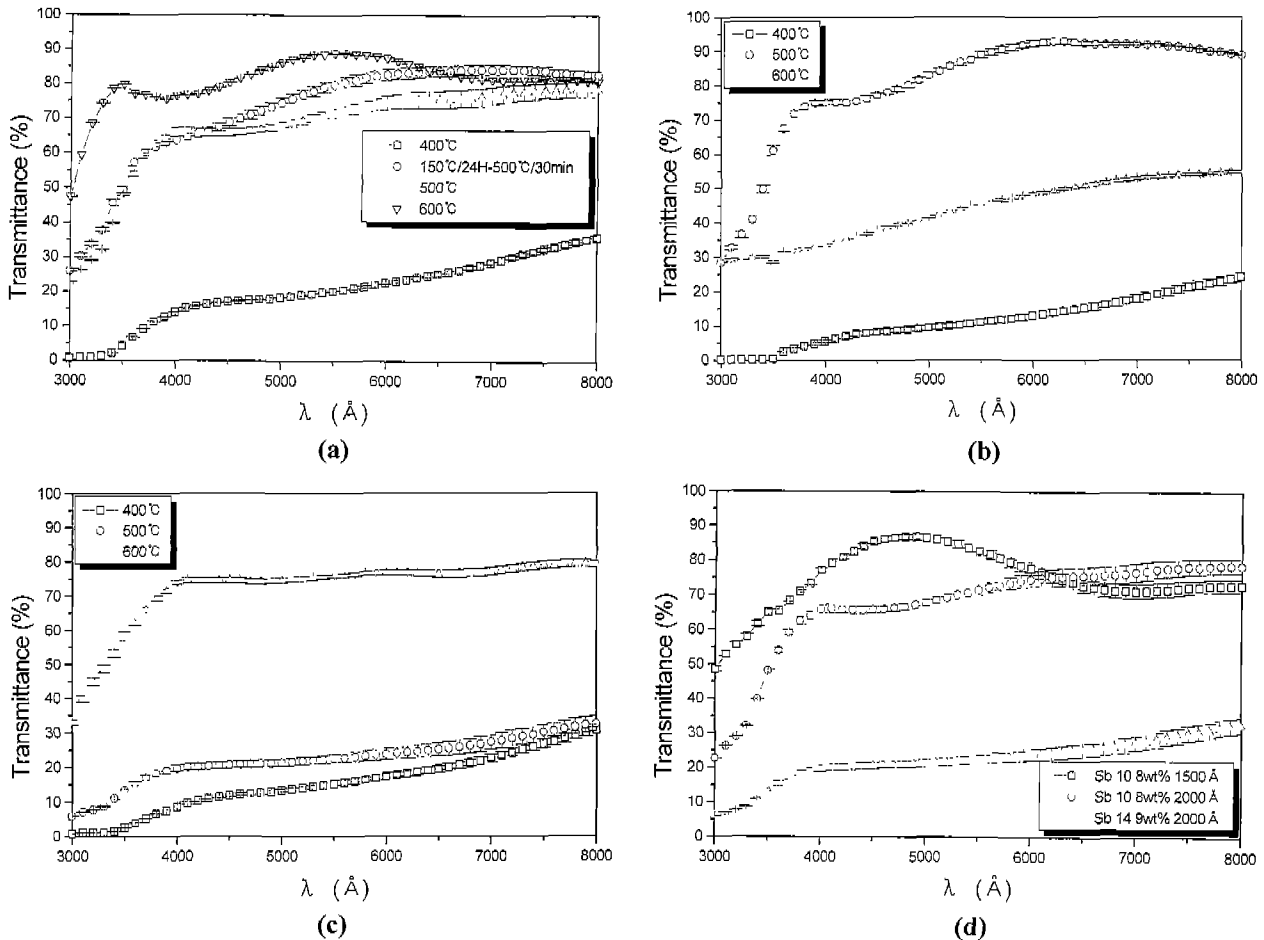
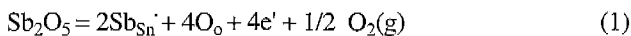
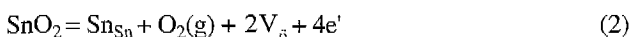


Fig. 6. Optical transmittance spectra of ATO thin films; (a) annealed for 30 minutes in oxygen. (Sb 10.8 wt%, 2000 Å), (b) annealed for 30 minutes in forming gas. (Sb 10.8 wt%, 2000 Å), (c) annealed for 30 minutes in oxygen. (Sb 14.9 wt%, 2000 Å), and (d) annealed at 500°C for 30 minutes in oxygen (different Sb concentration and thicknesses).

같은 도우너 불순물을 첨가하거나, 환원분위기에서 열처리를 하여 전도전자의 농도를 증가시키는 방법이 알려져 있다.^{1,4,9)} 본 연구에서는 도우너 첨가제로 Sb를 선택하였으며, 환원열처리를 통하여 추가적인 비저항 감소가 일어나는지를 알아보고자 하였다. 두 경우에 있어서, 전하나르개, 즉 전도전자가 생성되는 반응식은 다음과 같다.



또는



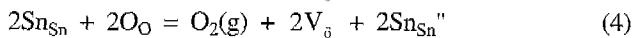
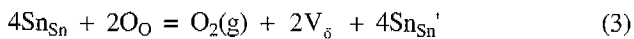
식 (1)은 도우너로 첨가된 Sb가 고용도 한계 이내에서 Sn이온을 치환하고, 잉여전하는 전자에 의하여 보상되는 경우를 가정한 것이다. 또한, 위의 두 식에서 도우너는 모두 이온화한 것으로 간주하였다.

본 연구의 결과, 반응성 이온빔 스퍼터링법으로 제조된 ATO 박막의 경우 식 (1)에 의한 도핑효과가 우세한 것으로 나타났으며, 환원열처리에 의하여 생성되어 도우너로 작용

할 수 있는 산소공공은 전하나르개 농도의 증가에 별다른 영향을 미치지 못하는 것으로 관측되었다. 환원열처리에 의한 비저항감소 및 전하나르개 증가 효과가 이처럼 미미하다는 연구결과는 Spray Pyrolysis법으로 제조된 ITO 박막에 대하여서도 최근 보고되었다.¹⁴⁾ 또한, Grosse 등은 FTO 박막의 경우 환원열처리를 함에 따라서 처음에는 비저항 값이 감소하여 최소값에 도달하지만, 열처리온도나 시간이 증가함에 따라서 SnO₂의 분해가 일어나며 비저항이 증가한다고 보고한 바 있다.¹⁴⁾ 이러한 점들을 종합하였을 때, 본 연구 결과, 즉 IBSD법으로 제조한 ATO 박막에 대해서 도우너 첨가에 의하여 전하나르개의 농도가 최대값인 대략 10²⁰ cm⁻³ 정도에 도달한 이후 환원열처리 등에 의하여 추가적인 농도증가가 일어나지 않는다는 실험결과는 비슷한 박막에 대한 선행연구 결과와 일치함을 알 수 있다.

환원열처리에 의하여 식 (2)에 따라 두드러진 전도전자의 농도증가가 발생하지 않은 것은 다음과 같이 정성적으로 설명할 수 있다. 첫째로는, 식 (2)에 따라 전도전자의 농도가 증가하면 동시에 산소분압도 증가하게 되며, 식 (1)은 산소

분압이 감소, 즉 전도전자가 도우너 이온과 결합하여 전도전자의 농도를 감소시키는 방향으로 반응이 진행될 것으로 예상할 수 있다. 두 번째 가능성은 환원열처리가 지속됨에 따라 식 (2)에 의한 전도전자 생성반응 이외에 다음 식 (3), (4)와 같이 이온화된 산소공공이 전도전자가 아닌 환원된 양이온, 즉 Sn^{3+} 또는 Sn^{2+} 이온에 의하여 보상되기 때문으로도 설명할 수 있다.¹⁵⁾



식 (3), (4)에 의한 반응이 일어남은 본 연구에서 확인되었다(Fig. 1, Fig. 4).

한편, Table 3의 측정결과를 보면 도핑농도가 10.8%에서 14.9%로 증가함에 따라 전도전자의 농도는 증가하였으나, 이동도는 오히려 감소하여 비저항 값의 감소에 도핑농도의 증가가 큰 효과가 없는 것으로 나타났다. 이와 유사한 연구 결과는 DC 스퍼터링 및 PECVD로 제조된 ATO 박막에 대하여 보고되었으며, 도핑농도가 약 8%로 알려진 Sb의 고용한계를 초과함에 따라 Sb_2O_5 이차상이 입계에 석출되며 이로 인한 입계산란에 의하여 이동도가 감소되는 것으로 설명되었다.^{3,12)} 이차상의 존재는 선행연구자와 마찬가지로 본 연구에서도 XRD 등의 분석에 의하여 확인되지는 않았다. Kojima 등은 Sb가 고용한계보다 매우 큰 $[\text{Sb}]/[\text{Sn}] = 0.38$ 로 과잉 첨가된 박막이 비정질상태에서 결정질로 바뀔 때 따라 Sb_2O_5 이차상이 입계에 석출하여, ATO 박막의 광투과도가 현저히 감소함을 보고한 바 있다. 따라서, Fig. 6에 나타난 도핑농도의 증가에 따른 광투과도의 감소도 같은 이유로 설명할 수 있는 것으로 생각된다.

4. 요약 및 결론

Sn과 Sb 금속타겟을 사용한 반응성 이온빔 스퍼터링법으로 ATO 박막을 유리기판(Corning 1737F)과 실리콘 웨이퍼 위에 실온에서 증착할 수 있었다. 증착된 박막은 비정질이었으며, 결정화 및 입성장이 일어나도록 하기 위해서는 500°C 이상의 온도에서 열처리하여야 함을 알 수 있었다. 열처리 온도가 증가함에 따라서 전기 비저항은 감소하고 광투과도는 증가하는 경향을 보였으나, 500°C 이상에서는 온도증가에 따라 큰 변화를 보이지 않았다. 같은 열처리 조건에서는, Sb 도핑농도가 큰 경우 더 작은 비저항 값이 나타났지만, 광투과도는 오히려 감소하였으며, 박막 두께의 증가에 따라서도 광투과도가 감소하였다. 본 연구에서 행한 실험조건에서 특성이 가장 좋은 것으로 나타난 시편은 Sb가 10.8 wt% 도핑되고 500°C에서 산화 열처리한 두께 2000 Å의 박막으로, 비저항 값은 $18.7 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$, 파장 6000 Å에서의 광투과율은 70% 정도로 관측되었다. 광투과율을 그나지

저해시키지 않으면서도 비저항을 더 낮출 수 있는지 알아보기 위하여 forming gas를 사용하여 환원분위기에서 열처리를 시도하였으나 효과적이지 않은 것으로 나타났다. 환원열처리에 의하여 비저항 값, 전도전자의 농도, 이동도 등이 뚜렷이 변화하지 않은 것은 이온화된 산소공공이 전도전자 뿐만 아니라 환원된 Sn^{2+} 또는 Sn^{3+} 이온에 의하여서도 보상되기 때문으로 설명하였다. 도핑농도의 증가에 따라 전도전자의 농도는 증가하나, 이동도가 감소하였으며, 이는 Sb_2O_5 이차상의 입계석출 가능성으로 설명되었다. 또한, 고온 열처리시 일어날 수 있는 잔류금속원소의 휘발을 억제하기 위하여 행한 2단계 산화열처리는 박막의 비저항 및 광투과도 특성에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 이로 미루어 실온에서 증착된 박막은 비정질의 산화막이며 잔류금속성분이 존재하지 않는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단 학술연구조성비에 의하여 지원되었음. (과학기술기초 중점연구 - 신소재분야, 과제번호: 1998-017-E00135)

REFERENCES

1. K. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, "Transparent Conductors-A Status Review," *Thin Solid Films*, **102**, 1-46 (1983).
2. 윤 천, 이혜용, 정운중, 이경희, "DC Magnetron Sputtering에 의한 ATO 박막의 제조(II): 전기적 특성," *요업학회지*, **33(5)**, 514-518 (1996).
3. 김충완, 김광호, 이환수, 이혜용, "Sputtering 방법에 의해 제조된 Sb가 도핑된 주석산화물 박막의 특성에 관한 연구," *요업학회지*, **33(7)**, 735-742 (1996).
4. T. Tsurumi, S. Nishizawa, N. Ohashi and T. Ohgaki, "Electric Properties of Zinc Oxide Epitaxial Films Grown by Ion-Beam Sputtering with Oxygen-Radical Irradiation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38(6A)**, 3682-3688 (1999).
5. Radhouane Bel Hadj Tahar, T. Ban, Y. Ohya and Y. Takahashi, "Tin Doped Indium Oxide Thin Films: Electrical Properties," *J. Appl. Phys.*, **83(5)**, 2631-2645 (1998).
6. M. Kojima, H. Kato and M. Gatto, "Optical and Electrical Properties of Amorphous Sb-Sn-O Thin Films," *Philosophical Magazine B*, **73(2)**, 277-288 (1996).
7. M. Kojima, H. Kato and M. Gatto, "Crystallization of Amorphous Sb-Sn-O Films," *Philosophical Magazine B*, **73(2)**, 289-296 (1996).
8. N. Miyata and H. Kitahata, "Preparation and Properties of Antimony-doped Tin Oxide films Deposited by R.F. Reactive Sputtering," *Thin Solid Films*, **125**, 33-38 (1985).
9. M. A. Aegerter, A. Reich, D. Ganz, G. Gasparro, J. P. tz and T. krajewski, "Comparative Study of SnO_2 : Sb Transparent Conducting Films Produced by Various Coating and Heat Treatment Techniques," *J. of Non-Crystalline Solids*, **218**,

- 123-128 (1997).
10. S. J ger, B. Szyszka, J. Szczyrbowski and G. Br Uer, "Comparison of Transparent Conductive Oxide Thin Films Prepared by A.C. and D.C. Reactive Magnetron Sputtering," *Surface and Coatings Technology*, **98**, 1304-1314 (1998).
 11. S. C. Ray, M. K. Karanjai and D. Dasgupta, "Preparation and Study of Doped and undoped Tin Dioxide Films by the Open Air Chemical Vapour Deposition Technique," *Thin Solid Films*, **307**, 221-227 (1997).
 12. 김근수, 서지윤, 이희영, 김광호, "PECVD법에 의해 제조된 Sb-doped SnO₂ 박막의 증착거동 및 전기적 특성," *한국세라믹학회지*, **37**(2), 194-200 (2000).
 13. L. Kaplan, A. Ben-Shalom, R. L. Boxman, S. Goldsmith, U. Rosenberg and M. Nathan, "Annealing and Sb-doping of Sn-O Films Produced by Filtered Vacuum arc Deposition: Structure and Electro-optical Properties," *Thin Solid Films*, **253**, 1-8 (1994).
 14. H. Bisht, H.-T. Eun, A. Mehrrens and M. A. Aegerter, "Comparison of Spray Pyrolyzed FTO, ATO and ITO Coatings for Flat and Bent Glass Substrates," *Thin Solid Films*, **351**, 109-114 (1999).
 15. P. Grosse, F. J. Schmitte, G. Frank and H. K Stlin, "Preparation and Growth of SnO₂ Thin Films and Their Optical and Electrical properties," *Thin Solid Films*, **90**, 309-315 (1982).
 16. L. Davis, "Properties of Transparent Conducting Oxides Deposited at Room Temperature," *Thin Solid Films*, **236**, 1-5 (1993).