

[논문] 태양에너지

Solar Energy

Vol. 20, No. 2, 2000

이온빔 스퍼터링 증착 ITO 박막의 미세 구조와 전기적 특성

한영건^{1,2}, 조준식¹, 고석근¹, 김동환²

¹한국과학기술연구원 박막기술연구센터

²고려대학교 금속공학과

The electrical properties and microstructure of ITO films deposited by ion beam sputtering

Y.G.Han^{1,2}, J.S.Cho¹, S.K.Koh¹ and D.H.Kim²,

¹*Division of Materials Science Engineering, Korea University, Seoul, Korea*

²*Thin Film Technology & Research Center, Korea Institute of Science and Technology*, Seoul, Korea*

요 약

이온빔 스퍼터링을 이용하여 indium tin oxide (ITO)박막을 증착하였다. Ar 가스만을 이용하여 플라즈마를 형성한 경우와 O₂를 첨가한 경우에 대해 기판온도를 상온에서 200°C까지 증가시키면서 온도의 영향을 관찰하였으며 이온빔 에너지의 변화가 박막의 특성에 미치는 영향을 관찰하였다. Ar 이온만으로 증착한 ITO 박막은 domain 구조를 보였으며 Ar+O₂ 이온으로 증착한 경우 grain 구조를 나타내었다. Ar 이온만으로 증착된 ITO박막의 전기 비저항의 최소값은 100°C 기판온도에서 $1.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 값을 보였으며 산소 첨가의 경우에는 150°C에서 $4.3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 이었다. 모든 박막이 100°C이상의 기판 온도에서 가시광 영역에서의 투과도는 80%이상의 값을 보였다.

Abstract

Better electrical and optical properties of ITO thin films were demanded for the window layer of CdS/CdTe solar cells. To match that demand, an ion beam sputtering system was used for the deposition of ITO thin films. The substrate temperature and ion beam energy were controlled to deposit high quality ITO thin films in two cases of Ar ion sputtering and Ar+O₂ ion sputtering. The microstructure changed from domain structure in ITO deposited by Ar ions to grain structure in ITO deposited by Ar+O₂ ions. The lowest resistivity of ITO films was $1.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ at 100°C substrate temperature in case of Ar ions sputtering. Transmittance in the visible range was over 80% above 100°C substrate temperature.

1. 서 론

Indium tin oxide (ITO)는 cubic bixbyte구조를 가지는 n형 투명 전도성 박막이다. ITO 박막은 가시광 영역에서의 높은 투과도($\geq 80\%$)와 여타의 투명 전도성 박막에 비하여 훨씬 뛰어난 전기 전도도를 가지고 있다¹⁾. 이러한 이유로 ITO 박막은 liquid crystal display(LCDs)의 투명 전극²⁾, 태양 전지의 투명 전극³⁾, anti-reflection coating⁴⁾, 광전기 소자(optoelectronic devices)⁵⁾, heat mirror¹⁾ 그리고 박막형 저항⁶⁾ 등에 응용되고 있다.

ITO 박막의 증착 방법으로는 dc/rf sputtering⁷⁾을 비롯하여 evaporation⁸⁾, chemical vapor deposition(CVD)⁹⁾, spray pyrolysis¹⁰⁾, 등이 쓰이고 있다. 그러나 최근 ITO 박막에 요구되어 지는 특성들은 기존의 증착 방법의 개선이나 전혀 새로운 증착 방법을 필요로 한다. 즉, 액정 표시 소자의 설계상 보다 높은 전기 전도 특성($1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 대의 비저항)이 그리고 color filter 상의 전극 형성을 위해서는 200°C 이하의 저온 증착이 요구되고 있다. 이러한 요구를 충족하기 위해 최근 dc/rf sputtering시 고에너지 입자의 충돌에 의한 막의 손상을 제거하기위해 낮은 에너지에서의 증착이 연구되고 있고¹¹⁾ 수소 첨가를 통한 전도도

향상¹²⁾ 연구도 진행 중이다. 200°C 이하의 저온 증착을 위해서는 몇 가지 새로운 방법들이 소개되고 있다^{13,14)}.

Ion beam sputtering 증착 방법은 플라즈마와 기판을 격리시킴으로써 고에너지 입자가 박막에 충돌하는 것을 최소화하고 이온빔 전류 밀도와 에너지를 각각 조절 가능하게 함으로써 저온 기판에의 우수한 특성을 갖는 ITO 박막의 증착이 가능한 방법으로 ion assisted evaporation¹³⁾이나 pulsed laser ablation¹⁴⁾ 등의 방법과 함께 관심이 집중되고 있다.

실제 ITO 박막의 전기적, 광학적 특성은 증착 방법과 공정 변수에 크게 영향을 받게된다. 이는 증착 방법에 따른 미세 구조의 변화와 여러 가지 공정 변수에 따른 자유 전자 농도의 증감 등에 따른 것으로 볼 수 있다. 일반적으로 스퍼터링에 의한 증착이 선호되고 있는데 그 이유는 이 방법에 의해 증착된 ITO가 갖는 sub-grain(domain) 구조로 인한 뛰어난 전기적 특성과 낮은 표면 거칠기 때문이다. 본 실험에서는 새로운 스퍼터링 방법인 ion beam sputtering 방법을 이용하여 Ar 이온을 사용하였을 경우와 Ar+O₂ 이온을 사용하였을 경우의 미세 구조의 변화 특성을 설명하고 이온빔 에너지가 각각의 경우에서 미세 구조에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다. 그리고

이러한 미세 구조의 변화가 ITO 박막의 전기적 특성에 미치는 영향을 해석하고자 하였다.

2. 실험방법

ITO 박막을 지름 6"의 90 wt% In₂O₃-10 wt% SnO₂ 산화물 타겟을 이용하여 ion beam sputtering system¹⁵⁾에 의해 증착하였다. 증착시 background pressure는 2×10^{-5} Torr였고 working pressure는 3×10^{-4} Torr 이하였다. Ion source로는 5-cm 지름의 cold hollow cathode ion gun이 사용되었다. 이때 플라즈마의 발생을 위해 기본적으로 4 sccm Ar 가스가 사용되었다. 기판은 상용의 2×2 cm²의 cover glass가 사용되었다. 기판은 아세톤(acetone)을 이용하여 초음파 세척기 내에서 5분 동안 세척되었으며 에탄올(ethanol)과 D.I. water를 이용하여 후세척되었다. 그리고 모든 기판은 진공조에 넣기 전에 질소 가스로 blowing하여 건조되었다. 기판과 타겟의 간격은 13 cm로 고정되었다.

실험 조건은 크게 Ar 이온만으로 스퍼터링한 경우와 Ar+O₂ 이온으로 스퍼터링한 경우로 분리하였다. 그리고 각각의 경우에 대해 기판의 온도를 50°C, 100°C, 150°C, 200°C로 변화시켰으며 이온빔의 에너지를 0.7 keV, 1.0 keV, 1.3 keV로 변화시켜 이온빔 에너지가 박막에 미치는 영향을 조사하였다. 이때 이온빔 전류 밀도를 변화시켜 증착 속도를 동일하게 조절하였다. 이온빔 전류 밀도는 이온빔 에너지 증가에 따라 35 μ A, 22 μ A, 16 μ A로 감소시켰다. 기판의 온도는 150°C로 고정하였다.

ITO 박막의 특성은 크게 전기적, 미세 구조적, 광학적 특성으로 분리하여 조사하였다. 전기적 특성에 대해서는 박막의 비저항, 전자 농도와 이동도를 4-point probe와 Hall effect measurement으로 측정하였다. 미세 구조적 특성은 scanning

electron microscopy (SEM) (Hitachi, S-4200FE)분석을 이용하였고 결정성의 관찰을 위하여 X-ray diffraction (Diffractometer D5000, Seimens, Germany)study를 이용하였다. X-ray source는 0.154nm 파장의 Cu K α 선이 이용되었다. 이때 X-ray tube의 전압과 전류는 30 kV, 40 mA이며 측정 범위는 20° ~ 65° 범위에서 측정하였다. 박막 표면에서의 In과 Sn의 결합상태(chemical state)와 화학 이동(chemical shift)을 알아보기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 분석을 이용하였다. 표면의 탄소 오염과 수화층은 Ar ion sputter gun (E_p=4 keV, current of 5 mA for 60 s)을 사용하여 제거하였다. Charging 효과를 상쇄시키기 위하여 flood gun을 사용하였다. 마지막으로 광학적 특성은 Uv-visible spectrophotometer(HP)를 이용하여 200-800nm 파장의 가시광 영역을 중심으로 투과도를 조사하였고 이로부터 박막의 optical band gap을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Ar 이온만으로 증착한 ITO 박막의 표면사진이다. 그림에서 상온(a)에서 증착한 ITO의 경우 결정립을 관찰할 수 없고 전체적으로 비정질로 보인다. 100°C에서 증착한 박막은 domain(sub-grain)구조로 결정화되었음을 관찰할 수 있다(그림 1b). 이러한 domain 구조는 evaporation 방법에서는 관찰되지 않는 것으로 주로 스퍼터링 증착시 수십 eV의 저에너지 이온 입자의 충돌에 의한 것으로 보고되고 있다¹⁶⁾. 150°C에서는 domain내의 작은 sub-grain들이 보다 큰 grain으로 성장하는 것이 관찰되었으며 200°C의 경우는 이전의 낮은 온도에서 관찰되었던 domain 구조가 사라지고 domain구조와 비정질의 중간 형태로 생각되어 진다. 이는 Higuchi¹⁷⁾ 등이 dc 스

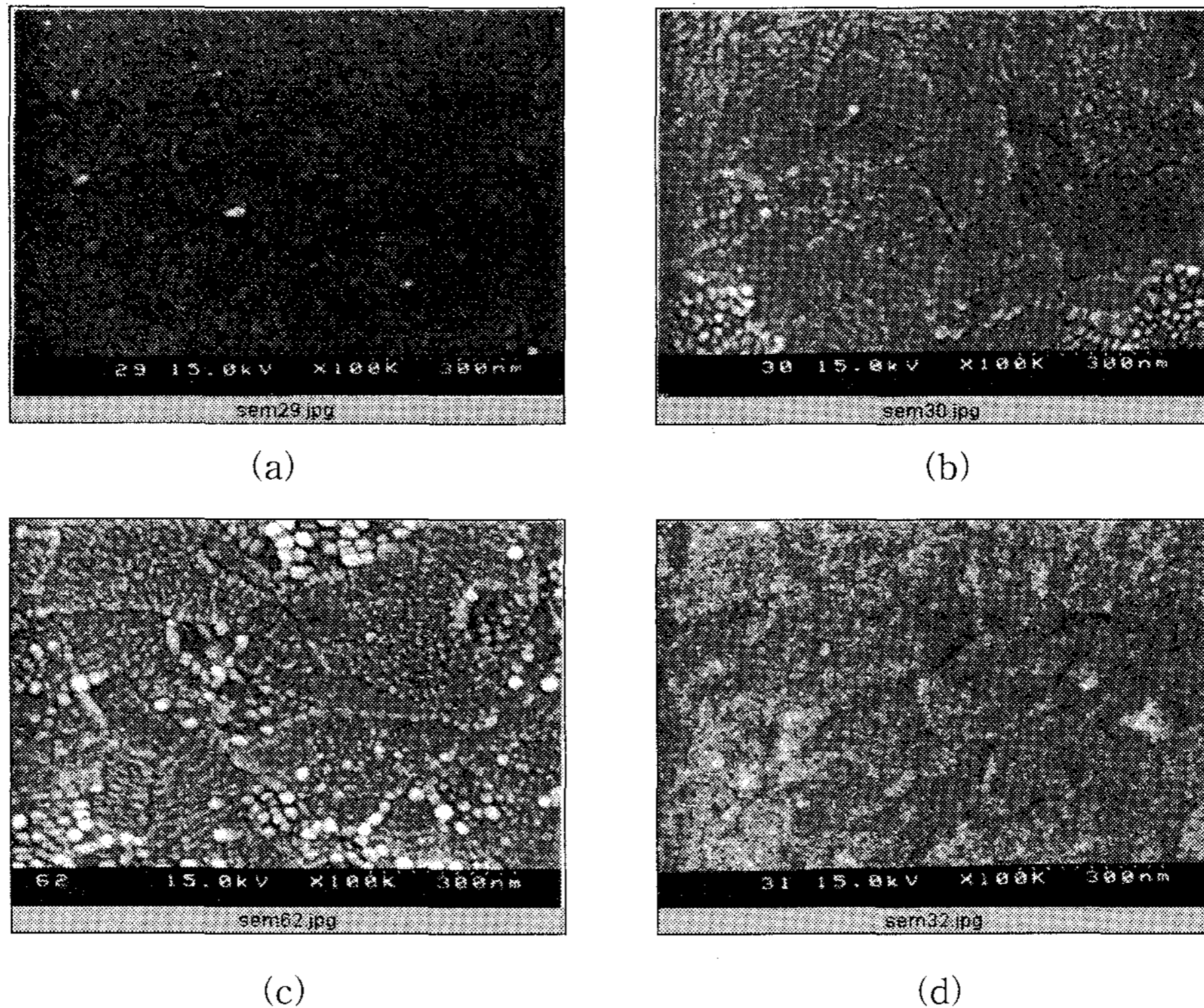


Fig. 1. SEM images of ITO films deposited with 1.3 keV Ar ions at different substrate temperature :
 (a) 25°C (b) 100°C (c) 150°C (d) 200°C

퍼터링을 통해 얻은 결과인 기판온도의 증가에 따른 domain 크기의 증가현상과 다르게 domain 구조 자체가 사라지는 독특한 양상을 보이고 있다. 산소를 첨가하여 증착한 ITO의 기판 온도 100°C에서 증착된 막의 미세 구조를 그림 2-(a)에 나타내었다. 그림 1과 2를 비교하여 가장 큰 변화는 domain구조에서 grain구조로의 변화이다. 이러한 domain 구조와 grain 구조로의 성장의 차이는 크게 결정 방향과 수십 eV의 저에너지 입자에 의한 충돌과 관련지어 생각해 볼 수 있다. 먼저 XRD 분석 결과를 보면 domain 구조는 우선 성장 방향이 없는 것에 반하여 grain 구조는 조밀면 방향인 [111]방향으로 우선 성장하였음을 관찰할 수 있었다. 즉, 산소의 첨가에 따라 O/In의 비율이 증가하였고 전체적으로 막 내의 결합

이 감소하여 ITO 박막의 최고 조밀면인 (111)면으로의 성장이 우선되었기 때문이다. 기판의 온도 변화에 따르는 증착된 막의 XRD 분석 결과는 그림 3에 나타내었다.

Domain(sub-grain) 구조에 대한 정확한 생성 기구는 밝혀지지 않았으나 Shigesato와 Paine은 domain구조의 생성을 비교적 낮은 에너지(20eV)를 갖는 입자의 충돌로 결정 격자의 부분적인 변형이 발생하여 sub-grain boundary를 형성하는 것으로 설명하고 있다¹⁸⁾. 또한 Masayuki Kamei¹⁹⁾ 등은 저에너지 입자에 의한 증착된 막의 resputtering현상이 일어날 때에 [100]방향 보다는 [110]/[111]방향으로 우선적인 resputtering이 일어나기 때문으로 설명하고 있다.

O₂를 첨가하여 성장시킨 막에서는 기판온도

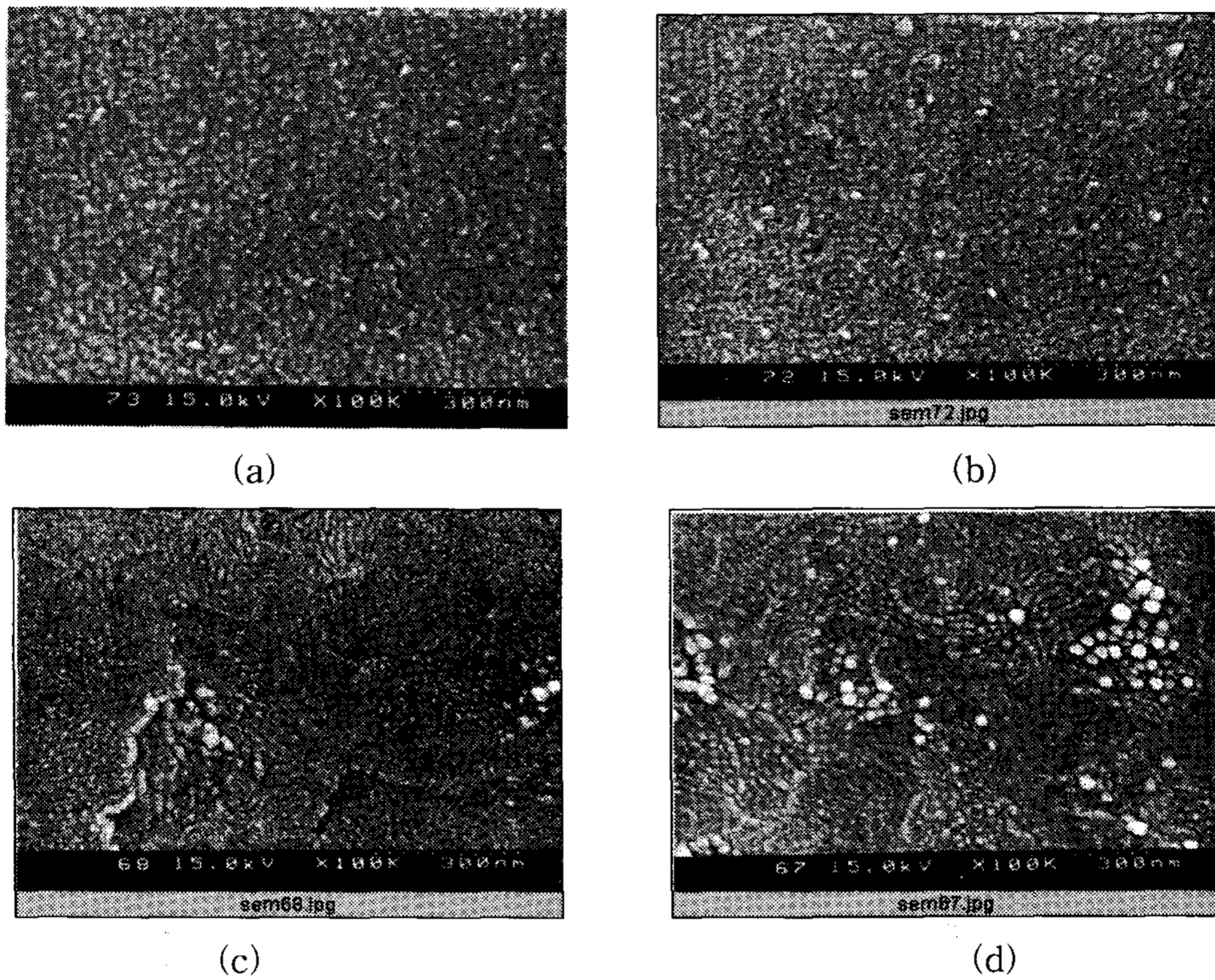


Fig. 2. SEM images of ITO films prepared by Ar+O₂ ions sputtering at 100°C(a), 150°C(b) and deposited at 150°C with 0.7 keV Ar ions (c) and 1.0 keV Ar ions (d)

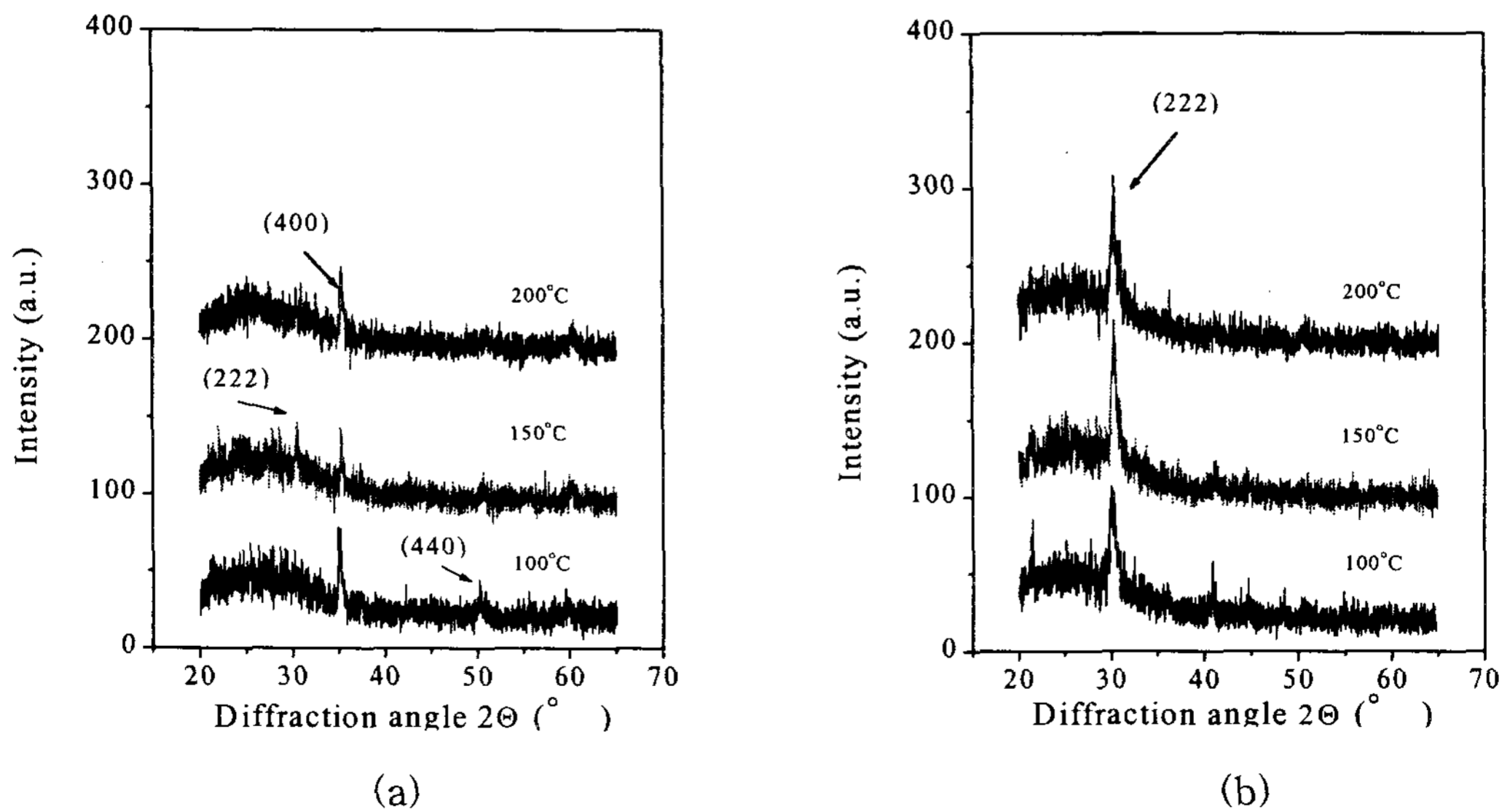
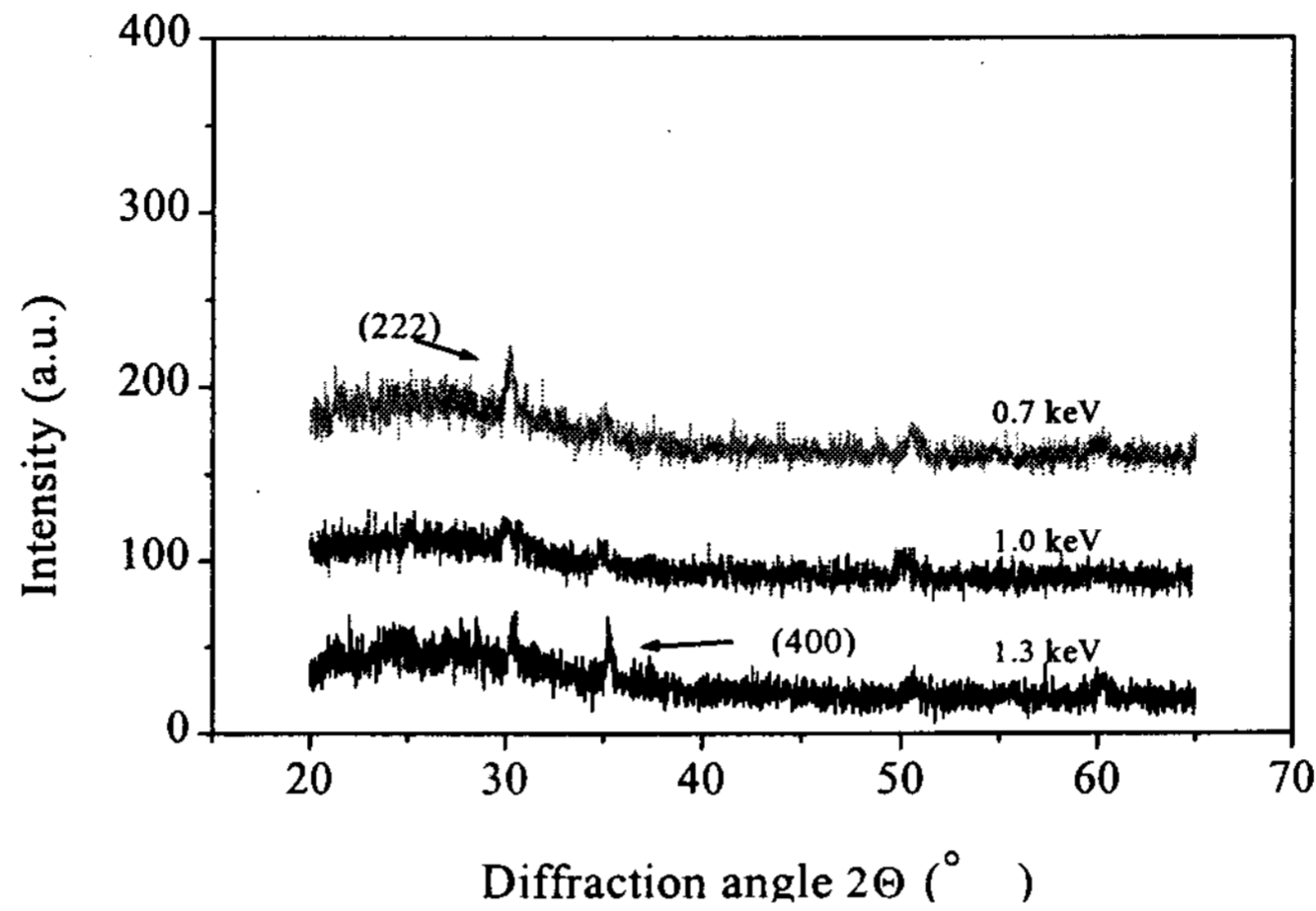
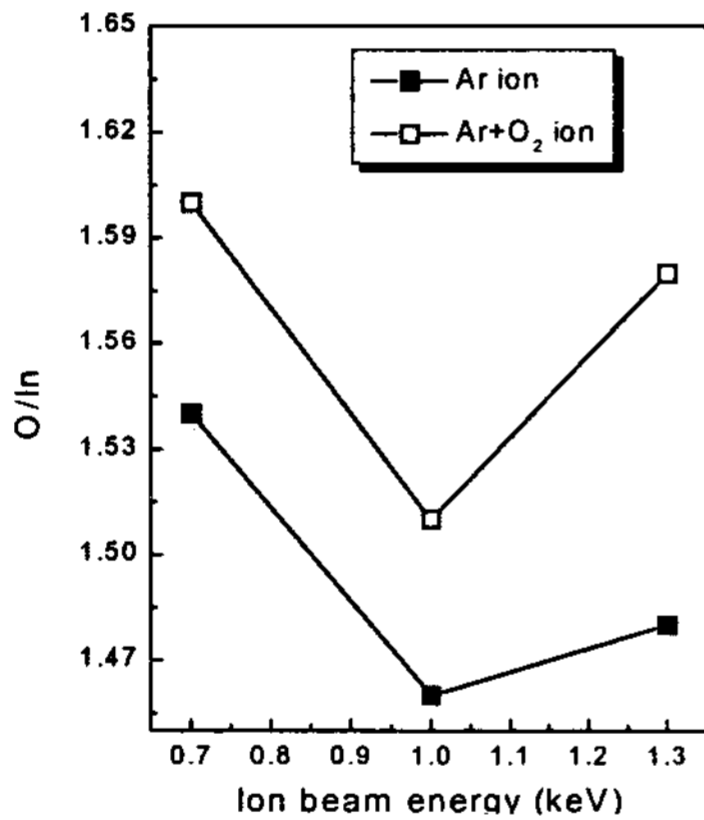


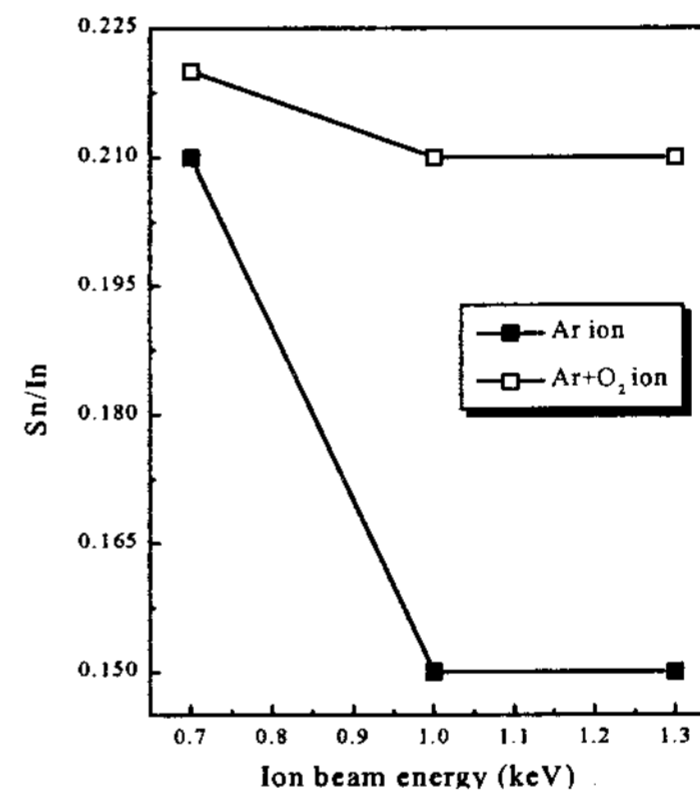
Fig. 3. XRD analysis results of ITO films deposited by Ar ions (a) and Ar+O₂ ions (b) as a function of the substrate temperature



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. XRD(a) and XPS(b/c) analysis results of ITO films deposited only by Ar ions as a function of ion beam energy at 150°C substrate temperature

100°C 이상에서 grain 구조의 결정이 관찰되었으며 기판 온도의 상승에 따른 domain 구조는 관찰되지 않았다. 이상으로부터 산소가 결핍된 상태에서 기판 온도와 이온빔 에너지에 의한 기판 위의 원자에 공급되는 에너지가 어느 임계값을 가질 경우에는 증착된 ITO 박막은 domain 구조가 되고 그 임계 에너지를 초과할 때에는 grain 구조로 성장함을 알 수 있었다. 또한, 산소가 첨가된 경

우에는 박막의 성장 과정에서 낮은 기판 온도에서도 바로 grain 구조로의 성장이 우선되는 것으로 여겨진다.

이온빔 에너지 변화에 따른 Ar 이온만으로 증착한 ITO 박막의 표면 미세 구조의 변화는 그림 2-(b)와 2-(c)에 나타내었다. 그림에서 0.7 keV에서 증착된 막의 경우 domain boundary가 명확하지 않고 sub-grain들의 크기도 미세한 것을 볼

수 있다. 그러나 이온빔 에너지가 1.0 keV를 거쳐 1.3 keV(그림 1-(c))로 증가함에 따라 boundary가 명확해 지고 내부의 sub-grain들의 크기도 증가하는 것이 관찰되었다. 이러한 변화는 XPS 조성 분석과 XRD 결정 성장 방향으로 비교 분석하였다. 그림 4에서 (222)/(400)의 상대적 비는 1.3keV에서 0.7keV로 이온빔 에너지가 감소함에 따라 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 [111] 방향으로 우선 성장한 막이 grain 구조를 갖는 것과 관련하여 낮은 이온빔 에너지에서는 domain boundary의 형성이 명확하지 않음을 의미한다. XPS 분석 결과 O/In 의 비가 1.0 keV에서 최소값을 보이나 에너지가 낮아짐에 0.7 keV에서는 최대치를 나타내었다. 즉 0.7 keV에서는 막의 결함이 줄어들어 [111] 방향으로의 성장이 용이하다고 생각할 수 있다. 이 결과를 위의 Ar+O₂ 이온으로 증착한 경우와 비교하여 보면 결국 0.7 keV와 1.3 keV 에너지에서 증착한 경우가 1.0 keV 에 비하여 산소의 상대적 비가 증가하고 이에 따라 [111] 방향으로의 성장이 보다 쉬워지게 되어 domain 구조가 명확하지 않은 것으로 생각되어 진다. Ar+O₂ 이온으로 증착한 ITO의 경우 에너지 변화에 따른 막의 미세 구조의 변화는 관찰되지 않았다. 이는 이온화된 산소는 100eV 이상의 높은 에너지를 가지고 가속되며 타겟에서 resputtered된 산소 이온 입자의 기관에의 충돌로 인해 Ar 이온에 의한 에너지 효과가 나타나지 못한 것으로 생각된다.

그림 5는 Ar 이온만으로 증착된 ITO 박막과 Ar+O₂ 이온으로 증착한 ITO 박막의 기관의 온도에 따른 비저항, 전자 농도와 이동도의 변화를 보여 주고 있다. 먼저 상온(25°C)의 경우를 보면 산소 0.5 sccm을 첨가한 경우($1.4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$)의 비저항이 Ar 만으로 스퍼터링한 경우($1.7 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$)에 비하여 더 낮은 값을 보이는데 이는 전자 이동도 값의 차이로 설명되어진다.

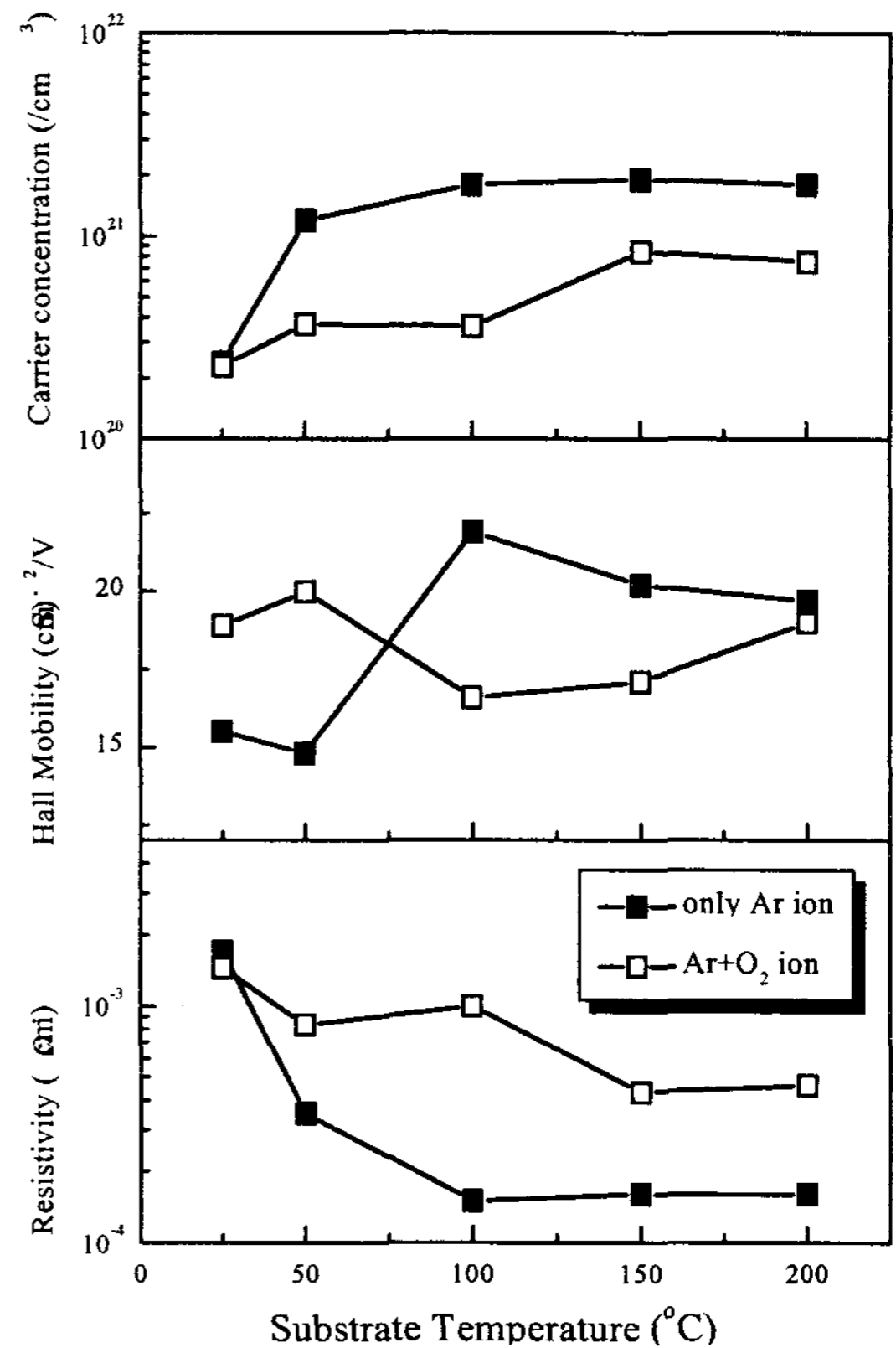


Fig. 5. Resistivity, Hall mobility and carrier concentration changes of ITO films deposited by 1.3 keV Ar ion sputtering with the substrate temperature

즉, Ar+O₂ 이온으로 증착한 경우 이동도가 18.9 cm²/V·s로써 Ar 이온만으로 증착한 경우의 15.5 cm²/V·s에 비하여 높다. 이러한 차이의 원인은 전자의 이동을 방해하는 scattering factor중에서 격자 결함에 의한 scattering의 차이로 생각할 수 있다. 즉, 산소의 첨가에 의한 결함의 감소 때문에 lattice defects scattering이 감소하여 산소를 첨가한 경우가 높은 전자 이동도를 가지게 된다. 기관의 온도가 50°C로 상승한 경우 비저항을 비교하면 Ar 만으로 증착된 ITO 박막에서는 상온 증착의 경우로부터 $3.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 으로 급격한 감소를 보이는데 반해 산

소를 첨가한 경우에는 $8.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 으로 감소 폭이 적음을 알 수 있다. 이는 전자 농도가 Ar만으로 증착한 경우 $1.2 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 으로 급격히 증가함을 보이고 산소 첨가의 경우 $3.7 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 으로 그 증가폭이 적다는데 원인이 있다. 전자 이동도의 경우를 보면 여전히 산소 첨가의 경우가 훨씬 높은 값을 보이고 있는데 이는 Ar만으로 증착한 경우 전자 농도의 증가에 따라 ionized impurity scattering이 증가하여 오히려 이동도가 감소한데 반하여 산소를 첨가한 경우에는 lattice defect scattering 감소와 결정성의 향상에 의하여 이동도가 증가하였기 때문이다. 하지만, 50°C의 기판 온도에서는 비저항이 전자 농도에 보다 지배적인 것으로 생각된다. 기판의 온도가 다시 100°C로 증가하면 앞의 두 가지 경우의 비저항 값의 차이가 증가한다. Ar만으로 증착된 박막의 비저항 값은 $1.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 이고 산소 첨가의 경우 $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 이다. 즉, 100°C Ar만으로 증착된 막의 전자 농도는 $1.8 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 이고 동시에 전자 이동도 역시 상당히 높은 $21.9 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 다. 특히 50°C의 이동도로부터 이러한 이동도의 급격한 증가는 증착된 막이 비정질에서 결정화되면서 특히 높은 이동도를 나타내는 domain(sub-grain)구조로 변화하였기 때문이다. Domain 구조의 높은 이동도에 대한 설명은 grain boundary scattering현상으로 설명이 가능하다. 실제로 이동도 그래프 상의 산소 첨가 경우의 $16.6 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 은 Ar만의 증착에 비하여 오히려 적은 전자 농도를 갖고 있음에도 상당히 낮은 값을 보이는데 이는 그림 1의 100°C domain구조에서의 $\sim 3000 \text{ \AA}$ 의 domain의 크기와 그림 2의 100°C에서의 100Å이하의 grain의 크기 비교를 통해 결정립계의 potential energy 차이로 이해된다. 즉, Ar만으로 증착된 ITO 박막이 산소를 첨가한 경우에 비하여 훨씬 높은 전자 농도를 가짐에도 거대 결정립에 의해 grain boundary scattering이 감소함으로써 높은

이동도를 갖는 것이다. 기판의 온도가 150°C가 되면 Ar만으로 증착된 ITO 박막의 비저항은 100°C에서 증착된 박막에 비하여 그다지 크게 변하지 않고 오히려 약간의 증가 현상을 볼 수 있는데 이는 전자 이동도의 감소에 의한 것일 것으로부터 확인할 수 있다. 이는 증착된 막의 domain 내의 작은 sub-grain 들이 성장하면서 새로운 boundary를 형성하여 grain boundary scattering이 증가하였기 때문으로 생각된다. 그러나 산소를 첨가한 경우의 막에서는 전자의 농도와 이동도가 동시에 증가함으로써 비저항이 100°C의 $1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 에서 $4.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 으로 큰 폭의 감소를 보이고 있다. 이 경우 전자 농도의 증가는 기판 온도의 증가에 의한 산소 정공의 형성과 doping된 Sn의 활성화에 인한 것으로 생각되어지고 전자 이동도의 증가는 100°C의 미세한 결정으로부터 결정립 크기의 성장에 기인하는 것으로 생각되어진다. 이러한 결정립의 성장은 앞장의 미세 구조적 특성에서 제시되었다. 기판의 온도가 200°C가 되면 결정립이 보다 성장하여 이동도가 더욱 증가한 것을 볼 수 있다. 그러나 150°C에 비하여 전자 농도의 증가는 거의 없다. 200°C Ar만으로 증착된 막에서는 150°C와의 변화를 거의 감지할 수 없을 정도였다. 이상의 결과를 요약하면 Ar만으로 증착된 ITO박막의 경우 100°C의 기판 온도에서도 충분한 전자 농도의 증가를 보였고 특히 이 기판온도에서는 막의 domain 구조로 인하여 상당히 높은 전자 이동도를 보여주었다. 그러나 산소를 첨가해 증착된 ITO 박막의 경우에는 온도에 따른 전자 농도의 증가 현상을 볼 수 있었으나 산소 첨가에 의한 전자 농도의 감소 영향 또한 무시하지 못할 정도였다.

그림 6은 이온빔 에너지에 따른 ITO 박막의 비저항, 전자 농도 및 이동도의 변화를 보여주고 있다. 이때 기판의 온도는 모든 경우에 있어서 150°C로 고정하였으며 이온빔 에너지 감소에

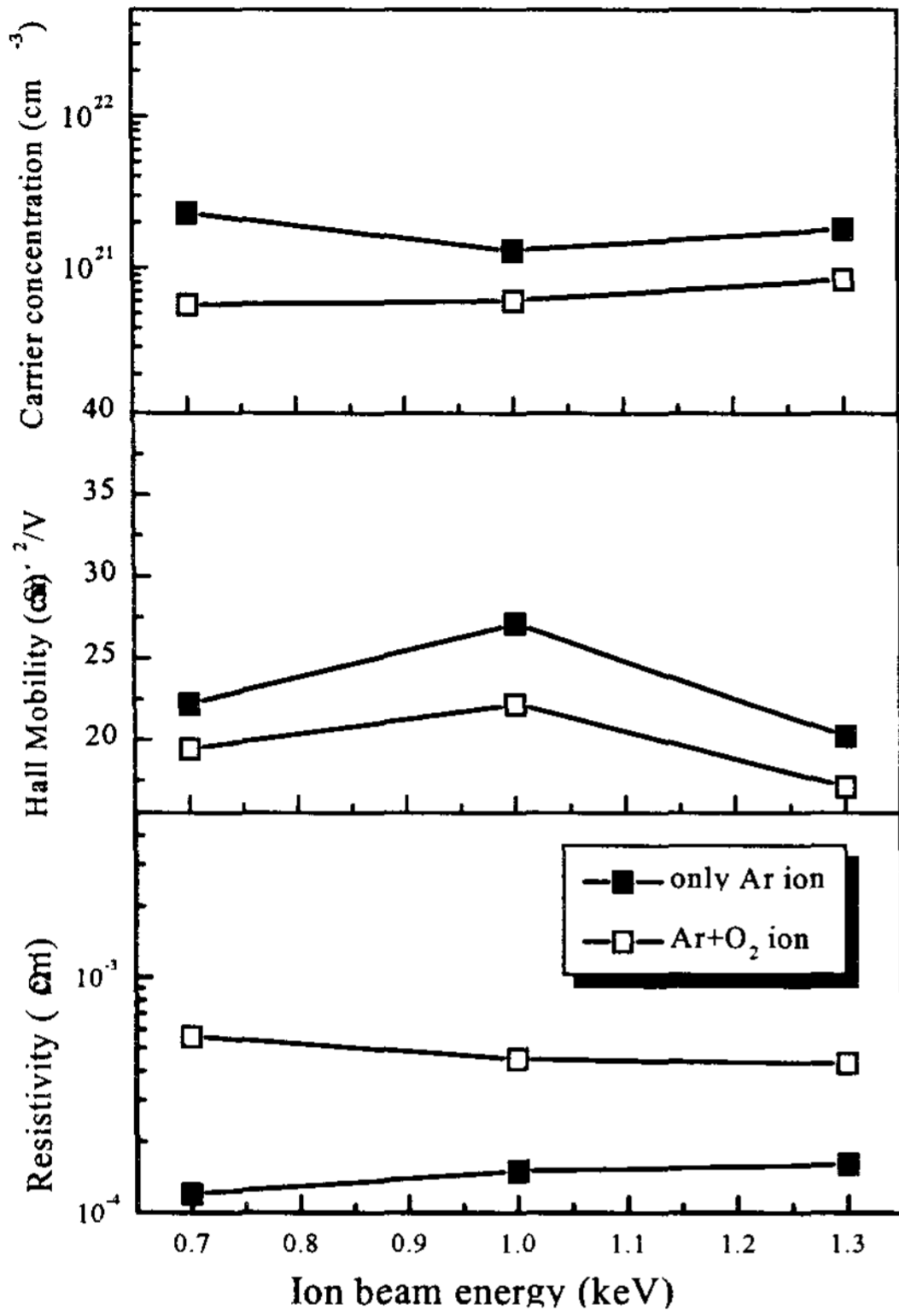
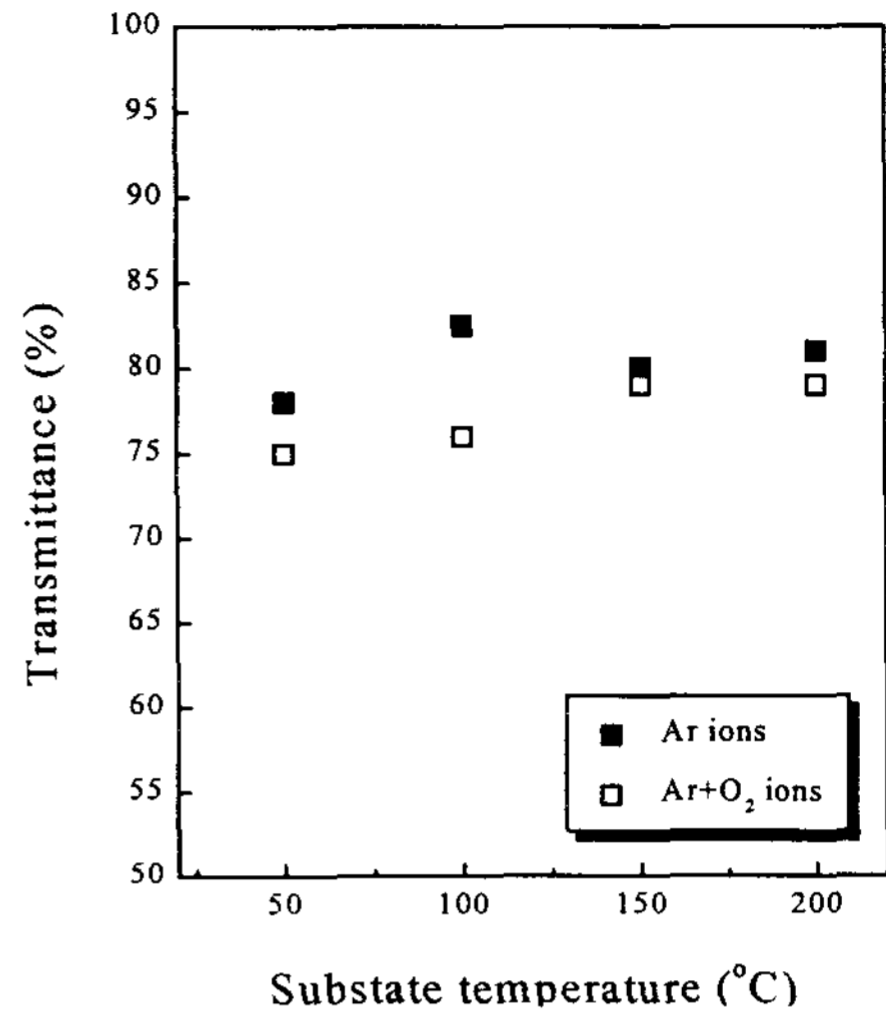
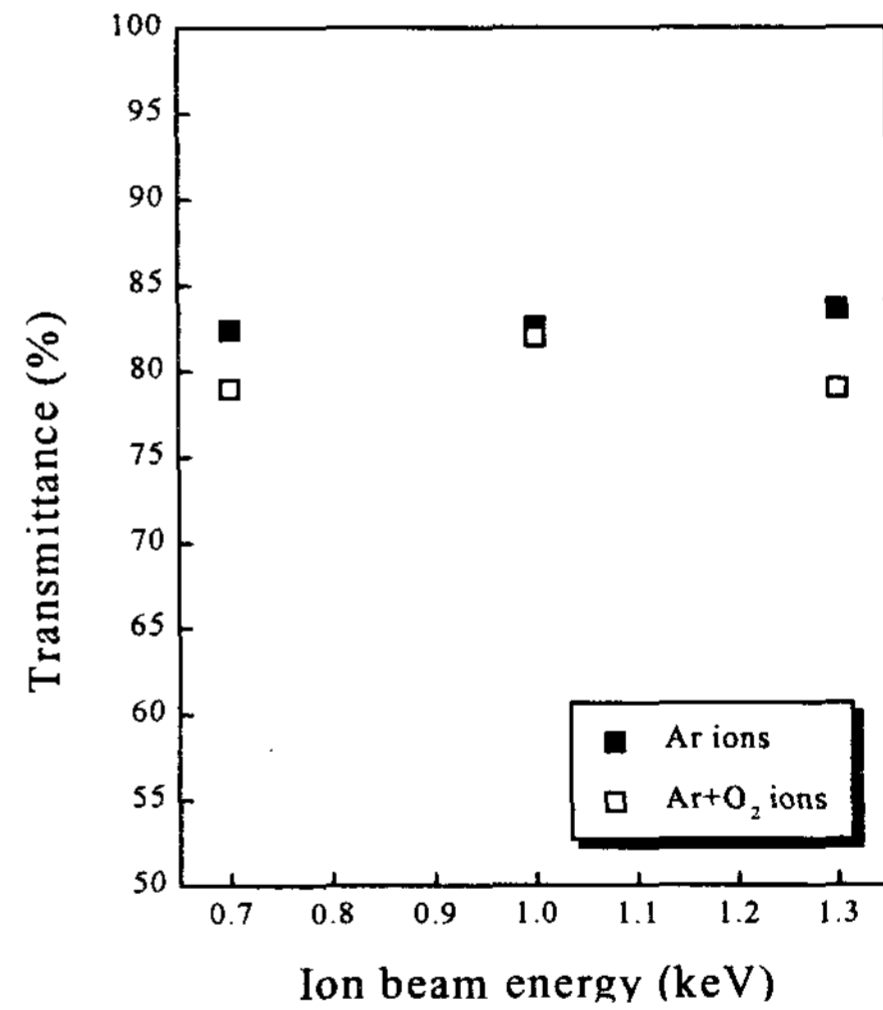


Fig. 6. Resistivity, Hall mobility and carrier concentration changes of ITO films deposited at 150°C substrate temperature with the ion beam energy

의한 증착 속도의 변화를 없애기 위해 이온빔 전류 밀도를 증가시켰다. 그림에서 Ar 이온만으로 증착된 ITO 박막의 경우 이온빔 에너지의 감소에 따라 점차적으로 비저항의 감소가 보이며 이는 0.7 keV에서의 높은 전자 농도에 의한 것을 그림 6에서 확인할 수 있다. 그리고 이러한 전자 농도의 증가는 고에너지 입자의 충돌에 의한 성장 막에의 결함 생성이 감소하였기 때문으로 생각된다. 그림 6의 전자 농도의 에너지에 따른 변화 양상은 앞에서 설명한 In에 대한 O의 상대적인 비의 변화와 관련하여 설명할 수 있다. 앞의 그림 4의 (b)를 보면 이온빔 에너지에 따른 전자 농도의 변화는 산소 공공에 의한 전자의 기여와



(a)



(b)

Fig. 7. Transmittance spectra changes of ITO films as a function of the substrate temperature(a) and the ion beam energy(b)

거의 무관함을 알 수 있다. Ar만으로 증착된 박막의 전자 이동도는 1.0 keV에서 최대를 갖는데 이는 1.3 keV의 고에너지에서는 박막 내에 많은 결함이 생성되기 때문인 것으로 생각되고 0.7

keV에서는 상대적으로 높은 전자 농도에 기인한 것으로 생각된다. 그림에서 산소를 첨가한 경우를 보면 전자 이동도는 Ar만의 경우와 유사하나 전자 농도의 경우 이온빔 에너지에 따라 점진적인 증가를 보였고 결과적으로 비저항은 점차적으로 감소하였다. 전자 농도의 증가 원인은 In에 대한 Sn의 비의 상대적 증가²⁰⁾를 원인으로 생각할 수 있다. 즉 산소 첨가의 경우 [111] 방향으로 우선 성장하며 이로 인한 Sn의 In에 대한 용해도 증가로 Sn에 의한 전자 기여가 에너지가 높아짐에 따라 상대적으로 높아진 것으로 생각된다.

그림 7은 각각 기판 온도(a)와 이온빔 에너지(b)에 따른 증착된 ITO 박막의 550nm 파장에서의 투과도의 변화(기판을 포함한 투과도)를 나타낸다. 그림에서 (a)를 보면 Ar 이온만을 이용해서 100°C 이하의 기판 온도에서 증착한 막의 투과도는 80%에 미치는 못했지만 그 이상의 온도에서 증착된 막에서는 80% 이상의 값을 보였다. 그러나 100°C에서 최대치를 보이고 다시 감소하는 경향을 나타내었다. Ar+O₂ 이온으로 증착한 경우에는 전체적으로 온도에 비례하여 증가하는 경향을 나타내고 있다. 특히 산소를 첨가한 경우에 전체적으로 투과도가 감소하였음을 볼 수 있다. 이러한 원인은 크게 두가지로 생각된다. 첫째, 산소 첨가에 의한 Sn/In의 상대적 양의 증가(그림 4c 참고)로 Sn rich의 경우 Sn₃O₄ like phase의 형성에 의한 막의 투과도 감소²¹⁾가 보고된 바 있다. 둘째, grain 구조가 domain 구조에 비하여 훨씬 표면 거칠기가 크므로 많은 표면 산란 효과에 의한 투과도 감소이다. 그림 7-(b)의 이온빔 에너지의 경우를 보면 Ar 이온만으로 증착한 경우에는 에너지 증가에 따라 약간의 투과도의 증가는 보이지만 83% 정도의 거의 일정한 값을 보이는데 반해 Ar+O₂ 이온을 사용한 경우에는 1.0 keV에서만 80% 이상의 값을 보였다. 이상으로부터 계산된²²⁾ optical band gap은 약 4.2 eV의 값을

보였다.

4. 결 론

Ar 이온만으로 증착한 경우 증착된 ITO 박막은 domain 구조를 보였으며 스퍼터링 가스에 산소를 첨가한 경우 미세한 grain 구조를 보였다. 이러한 변화는 산소에 의한 증착되는 막의 결함 감소로 인한 ITO의 (111) 면으로의 성장이 우선적으로 일어나는 것으로 생각된다. domain 구조를 가지는 Ar 이온만으로 증착된 ITO 막에서 100°C 이상의 기판 온도면 충분한 전자 농도($1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$)를 얻을 수 있었다. 또한 이때의 전자 이동도도 적은 grain boundary scattering으로 상당히 높은 값을 가졌다. 이온빔 에너지에 따라서는 Ar 이온만으로 증착한 경우 오히려 낮은 에너지에서 증착한 경우가 낮은 비저항 값을 보였으며 이는 고에너지 입자에 의한 막의 손상에 의한 것으로 생각된다. 그러나 산소가 첨가된 경우에는 에너지 증가에 비례하여 비저항이 감소하였고 이는 막에의 고에너지 입자에 의한 손상이 줄어들고 오히려 산소 공공의 생성이나 Sn의 활성화가 일어났기 때문으로 여겨진다. 전체적으로 증착된 ITO 박막의 가시광 영역에서의 투과도는 80% 이상을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. I. Hamberg and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys. **60**, 1986, R123.
2. M.S. Lee et al, J. Korea mat. Sci. **8(5)**, 1998, 383.
3. J. C. Manificier, Thin Solid Films **90**, 1982, 297.
4. V. K. Jain and A. P. Kulshreshtha, Sol.

- Energy Mater. **4**, 1981, 151.
5. M. Green, W. C. Smith and J. A. Weiner, Thin Solid Films, **38**, 1976, 89.
 6. J. P. Marton and D. A. Lepic, J. Electrochem. Soc. **121**, 1974, 234
 7. S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal, and A. K. Barua, J. Appl. Phys. **54**, 1983, 3497.
 8. S. Takaki, K. Matsumoto, and K. Suzuki, Appl. Surf. Sci. **33/34**, 1988, 919.
 9. T. Maruyama and T. Kitamura, Jpn. J. Appl. Phys. **28**, 1989, 1096.
 10. H. Dislich, J. Non-Cryst. Solids **57**, 1988, 371.
 11. Y. Hoshi and R. Ohki, Electrochimica Acta, **44**, 1999, 3927.
 12. Keran Zhang, Furong Zhu, C.H.A. Huan and A.T.S. Wee, J. Appl. Phys., **86**, 1999, 974.
 13. J.S. Cho, K.H. Yoon and S.K. Koh, J. Electrochem. Soc.(accepted for publication)
 14. F.O. Adurodiya et al. Thin Solid Films, **350**, 1999, 79.
 15. J.L. Vossen and W. Kern, Thin Film Process, Academic Press, (1978)
 16. M. Higuchi, M. Sawada and Y. Kuronuma, J. Electrochem. Soc., **140**, 1993, 1773.
 17. M. Higuchi, S. Uekusa, R. Nakano, and K. Yokogawa, J. Appl. Phys. **74**, 1993, 6710.
 18. Y. Shigesato and D. C. Paine, Thin Solid Films, **238**, 1994, 44.
 19. M. Kamei, Y. Shigesato, and S. Takaki, Thin Solid Films, **259**, 1995, 38.
 20. C.H. Yi, I.Yasui and Y. Shigesato, Jpn. J. Appl. Phys., **34**, 1995, 1638.
 21. J. C. C. Fan, J. B. Goodenough, J. Appl. Phys. **48** (1977) 352420
 22. B. Stjerna, E. Olsson, and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys., **76**, 1994, 3797.