

## RF Magnetron Sputtering 방법으로 제조한 $\text{In}_2\text{O}_3$ 박막의 미세구조와 전기적 특성

전용수 · 윤여춘 · 김성수<sup>†</sup>

충북대학교 재료공학과, 컴퓨터 정보통신 연구소

### Microstructure and Electrical Properties of $\text{In}_2\text{O}_3$ Thin Films Fabricated by RF Magnetron Sputtering

Yong-Soo Jun, Yeo-Choon Yoon and Sung-Soo Kim<sup>†</sup>

Department of Materials Engineering, Research Institute for Computer and  
Information Communication Chungbuk National University, Cheongju 361-763

(2002년 1월 31일 받음, 2002년 4월 4일 최종수정본 받음)

**Abstract** Microstructure and electrical properties of  $\text{In}_2\text{O}_3$  transparent thin films are analyzed on the basis of Structure Zone Model (SZM) proposed by Thornton. Thin films are deposited on glass substrate by RF magnetron sputtering with variation of substrate temperature ( $T_s$ ) and argon gas pressure ( $P_{Ar}$ ). Microstructure of Zone I of SZM is observed with lowering of substrate temperature or increasing of argon pressure. The higher electrical resistivity of those specimens is due to micro-pores or voids between columnar grains. At the conditions of  $T_s = 450^\circ\text{C}$  and  $P_{Ar} = 4.2$  mTorr, the Zone II structure of SZM and the lowest electrical resistivity ( $2.1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ ) are observed. The dense structure of columnar grains with faceting on growing surface and preferred orientation of (100) plane are observed in those specimens.

**Key words**: microstructure, electrical property, indium oxide, thin films, structure zone model

### 1. 서 론

인듐, 주석, 아연계 산화물 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ), 그리고 주석이 도핑된 인듐 산화물 (Indium Tin Oxide: ITO) 박막은 가시광 영역 (약 380-780nm 파장)에서의 높은 투광성 (80% 이상)과 낮은 전기비저항 ( $10^{-2}$ - $10^{-4} \Omega\text{cm}$ ) 특성을 보이기 때문에 투명 전도성 재료로 주목받는 재료이다.<sup>1)</sup> 광전자소자, 액정표시소자, 태양전지, 기타 투명 전극 재료로 광범위하게 이용되고 있으며, 향후에도 이에 대한 수요는 계속 늘어날 전망이다. 이러한 투명 전도성 박막을 제조하는 방법에는 CVD (Chemical Vapor Deposition)<sup>2)</sup>, Spray Pyrolysis<sup>3)</sup>와 같은 화학적 증착법, 그리고 Sputtering<sup>4)</sup>, Vacuum Evaporation<sup>1,5)</sup> 등의 물리적 증착법이 사용되고 있다. 이들 투명 전도성박막의 제조방법, 증착 조건, 그리고 전기적 특성에 관해서는 많은 연구가 이루어졌으나, 증착 조건에 따른 박막의 미세구조와 전기적 특성과의 상관관계에 대해서는 체계적인 연구결과가 제시되지 못하였다.

증착 조건에 따른 박막의 성장모형은 Movchan과 Demchishin<sup>6)</sup>에 의해 처음으로 소개했다. 그들은 단지 증착온도 ( $T_s/T_m$ , 여기서  $T_s$ 는 기판온도,  $T_m$ 은 용점)만을 변

수로 취하여 박막의 미세구조를 Zone I, Zone II, Zone III 영역으로 구분했으며, 그 이후에 Thornton<sup>7)</sup>이 아르곤 압력 ( $P_{Ar}$ )을 변수로 첨가하여 Zone I과 Zone II 사이의 천이영역인 Zone T 영역을 도입함으로써 완전한 Structure Zone Model (SZM)을 완성했다. SZM은 주요 증착 변수와 미세구조 사이의 관계를 해석하는데 매우 유용하며, 각 영역의 일반적인 특징들은 증착온도 ( $T_s/T_m$ )에 의해서 다음과 같이 분류할 수 있다.

Zone I 영역 ( $T_s/T_m < 0.1$ )의 미세구조는 voided growth boundary에 의해서 분리된 상부가 둥근 모양을 갖는 주상정 입자를 포함하며, 기판온도가 너무 낮기 때문에 체적 또는 표면확산보다는 atomic shadowing 현상이 주로 일어난다. Zone II 영역 ( $0.3 < T_s/T_m < 0.6$ )의 미세구조는 표면확산에 의해 지배되며, 결정립계에 의해서 분리된 주상정 입자와 광택이 없는 거친 표면의 형상을 특징으로 한다. Zone I과 Zone II 사이의 천이영역인 Zone T 영역 ( $0.1 < T_s/T_m < 0.3$ )은 치밀한 배열의 fibrous grain들로 구성되며, 그 표면은 거울과 같이 반짝이는 specular surface을 나타낸다. 마지막으로 Zone III 영역 ( $0.5 < T_s/T_m < 1$ )에서는 체적확산이 지배적으로 작용하며, 등축정의 입자와 빠른 입자성장을 특징으로 한다.

<sup>†</sup> E-mail: sskim@trut.chungbuk.ac.kr

이러한 SZM은 Ni, Ti, W, Cu, Cr과 같은 금속이나 ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 산화물 박막에 적용된 바 있으나<sup>6,8,9</sup>, 투명전도성 박막의 경우에는 그 실패를 찾아보기가 매우 어렵다. 본 연구에서는 RF magnetron sputter 방법에 의해 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 제조하고, 기판온도와 아르곤 압력을 주요 증착변수로 한 박막의 미세구조와 전기적 특성의 변화를 Thornton의 Structure Zone Model에 근거하여 해석하고자 하였다.

### 2. 실험 방법

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 RF magnetron sputtering 법에 의해서 제조하였다. 15 mm×25 mm의 corning 7959 glass를 기판으로 사용했으며, 스퍼터링 타겟으로 Cerac 사의 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물 타겟 (순도 99.9999%)을 사용하였다. 챔버 내부를 로터리 펌프에 의해서 5×10<sup>-2</sup> Torr까지 배기시킨후, 터보펌프를 이용하여 5×10<sup>-6</sup> Torr 이하로 고진공을 유지시켰다. 초기진공을 유지한 상태에서 MFC(Mass Flow Controller)을 이용하여 챔버의 진공도가 2×10<sup>-2</sup> Torr가 되도록 고순도 아르곤 가스(99.99%)와 산소 가스(99.99%)를 약 9:1의 비로 흘려주었다. 타겟의 표면산화와 오염을 제거하고 플라즈마의 안정화를 위해서 100 W의 RF power와 20 mTorr의 진공압력에서 presputtering을 행하였다. 증착조건은 Table 1과 같다.

박막의 두께는 Tencor 사의  $\alpha$ -step 500 surface profiler를 사용하여 측정하였고, 전기비저항 값은 4-point probe(창민테크의 CMT-SR)법을 이용하여 측정하였다. 박막의 표면과 단면의 미세구조를 관찰하기 위해서 가속전압이 0.2-30 kV이고 분해능이 60 Å인 SEM(Hitachi사의 S2500C)을 사용하였다. 박막의 결정구조와 우선성장방위는 Rigaku사의 X-선 회절기로 분석하였다. 이 때 사용한 X선은 Cu-K $\alpha$ ( $\lambda=1.5406$  Å)이었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. 박막의 미세조직

Fig. 1은 아르곤 압력(P<sub>Ar</sub>)을 4.2 mTorr로 고정한 상태

Table 1. Deposition conditions of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films.

Parameter	Conditions
Substrate	Corning 7059 glass
Substrate Temperature	R.T.-550°C
Substrate- Target Distance	5 cm
Target	In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (99.9999%)
Initial Vacuum	< 5×10 <sup>-6</sup> Torr
Ar Pressure	4.2-20 mTorr
O <sub>2</sub> Pressure	0.76-1.3 mTorr
RF Power	70-200 W
Working Pressure	5-20 mTorr

에서 기판온도(T<sub>s</sub>/T<sub>m</sub>)를 변수로 채택하여 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(T<sub>m</sub>=1910°C)를 유리 기판 위에 증착시킨 박막의 표면과 단면의 SEM 사진이다. 기판온도를 80°C(T<sub>s</sub>/T<sub>m</sub>=0.04)로 낮추었을 경우(Fig. 1(a)), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 결정입자는 주상정 형태로 성장을 하며, 주상정 입자 사이에 많은 양의 미세기공이 존재함을 볼 수 있다. 표면이동도가 매우 작기 때문에 atomic shadowing이 주된 성장기구가 되고, 주상정 입자 사이에 기공 또는 void가 형성된다. 기판온도가 80°C인 경우에 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 성장조직은 Thornton이 제시한 Structure Zone Model에서 Zone I 영역과 일치한다.

Fig. 1(b)는 기판온도를 200°C(T<sub>s</sub>/T<sub>m</sub>=0.11)로 증가시켰을 경우에 관찰된 박막의 미세구조이다. 주상정 사이의 void가 줄어들었으며, 기판온도의 증가에 따라 결정입자가 성장하여 주상정의 폭이 다소 증가하였음을 알 수 있다. 평탄한 표면조직을 보이고 있으나, 입자 사이의 경계는 뚜렷하지 않다. 이는 기판온도 상승에 따른 atomic mobility 증가에 기인하는 것으로 보인다. 기판온도가 200°C인 경우의 박막의 미세구조는 Thornton의 Structure Zone Model에서 Zone T 영역과 흡사하다.

기판온도를 450°C(T<sub>s</sub>/T<sub>m</sub>=0.24)로 더욱 증가시켰을 경우에 관찰되는 미세구조를 Fig. 1(c)에 나타내었다. 입자 크기는 더욱 증가하고, 박막 표면은 각인 면을 포함하는 faceting 현상을 보여주고 있다. 이 경우 facet 면은 입방정에서 표면에너지가 가장 낮은 (111) 면으로 추정된다. 증착 원자의 빠른 표면확산에 의해 faceting 현상이 가속된 것으로 보인다. 단면 조직은 전체적으로 주상정 형태를 유지하며 성장함을 보여주고 있고, 입자 사이에 void는 거의 찾아볼 수 없다. 기판온도가 450°C 경우 Thornton의 Structure Zone Model에서 Zone II 영역의 미세구조 특성이 강하게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 1(d)는 기판온도를 550°C로 높였을 경우에 나타낸 박막의 표면과 단면 조직이다. 전체적으로 주상정 조직을 보이나 결정입자는 더욱 크게 성장하였다. 박막의 성장에 표면확산의 기여도가 더욱 커졌음을 알 수 있다.

Fig. 2는 기판온도를 200°C(T<sub>s</sub>/T<sub>m</sub>=0.11)로 고정하고, 아르곤 압력(P<sub>Ar</sub>)을 4.2-20 mTorr 범위에서 변화시켰을 때 관찰된 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막의 미세구조이다. Fig. 2(a)와 같이 낮은 아르곤 분압에서 증착된 박막의 미세구조는 fibrous grain들이 매우 치밀하게 배열되어 있으며, 그 표면은 평탄함을 보여준다. 200°C의 기판온도에서 아르곤 분압이 감소할수록 Thornton의 Structure Zone Model에서 Zone T 영역에 근접함을 알 수 있다. 하지만 Fig. 2(c) 또는 Fig. 2(d)와 같이 아르곤 압력이 증가하면, 주상정 상부의 결정입자는 dome 형태로 성장을 하며, 표면은 거칠어지는 것을 관찰할 수 있다. 아르곤 압력이 증가함에 따라 Thornton의 Structure Zone Model에서 Zone I 영역의 특성이 강하게 나타났다. 이는 아르곤 압력 증가에 따라 스퍼터 원자의 산란이 커진 데 기인한다.

주상정 입자의 성장방향은 이동 원자의 입사 방향과 아르곤 압력에 의존한다. 본 실험에 사용된 sputter 장비의 경

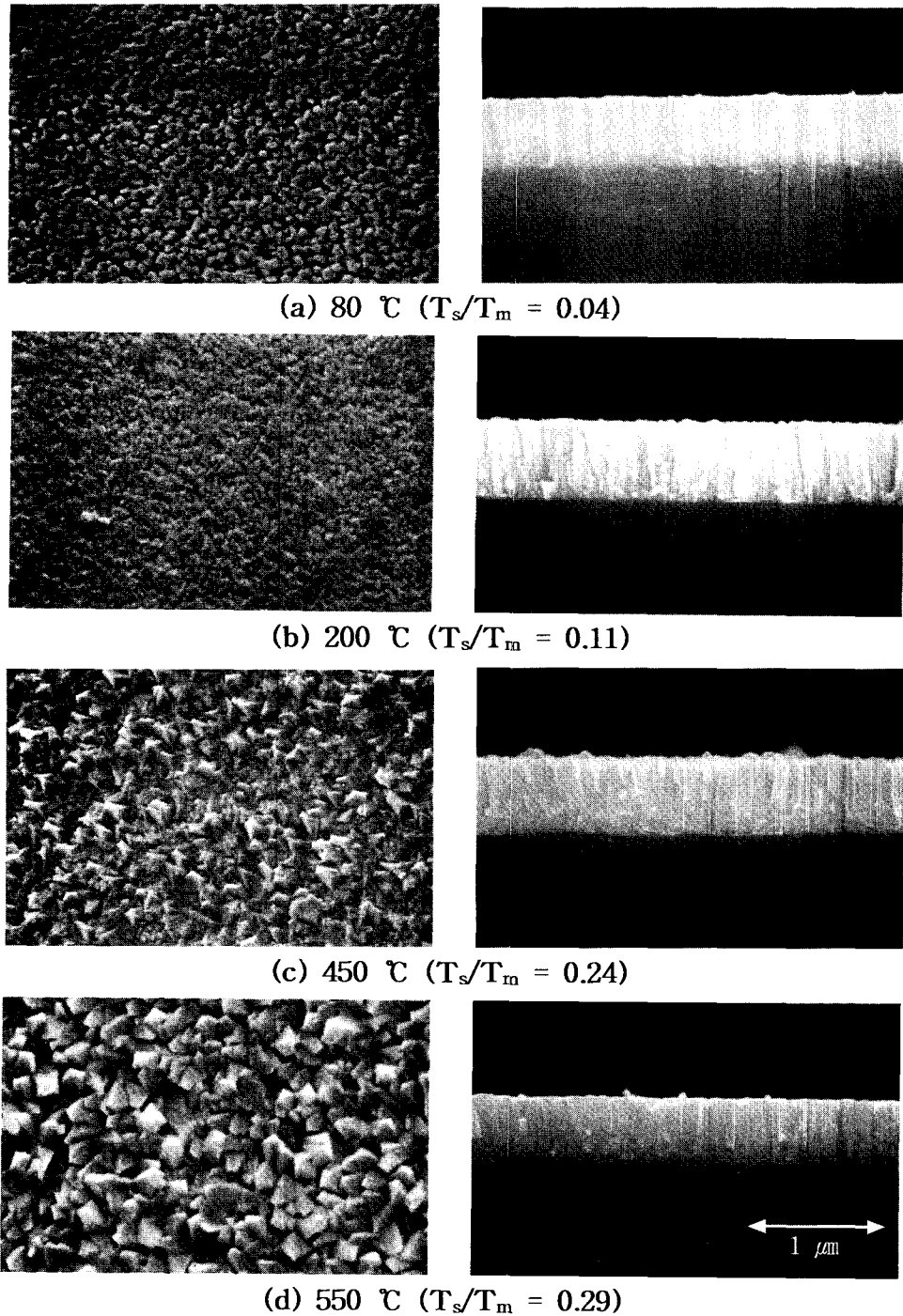


Fig. 1. Variation of microstructure of  $\text{In}_2\text{O}_3$  films as a function of substrate temperature; (a) 80 °C, (b) 200 °C, (c) 450 °C, and (d) 550 °C.

우 타겟과 기판과의 각도가 약 60°의 경사를 이루고 있는데, 아르곤 압력이 작은 경우 이동 원자의 산란이 작기 때문에 Fig. 2(a)에서와 같이 주상정 입자는 원자의 입사 방향을 따라 성장하게 된다. 아르곤 압력의 증가에 따라 원자의 산란이 커지면 기판으로의 입사방향이 무질서해지고, 따라서 주상정 입자는 수직 방향으로 성장한다. 이와 같은 주상정 입자의 성장방향 역시 아르곤 압력이 커질수록 Zone I의 미세구조에 근접한다는 것을 간접적으로 제시해 주고 있다.

Fig. 3은 4.2 mTorr의 아르곤 분압 ( $P_A$ )에서 기판온도 ( $T_s/T_m$ )를 변화시키면서 증착한  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막의 X-선 회절 분석 결과이다. 상온에서 증착시킨  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막의 경우  $2\theta = 30.5^\circ$ 에서 가장 강한 peak가 나타났으며, 이는 JCPDS의 standard sample의 경우와 일치하였다. 기판온도가 낮은 경우 표면확산에 의한 원자 이동은 무시할 수 있기 때문에, 스퍼터 원자의 입사에 따라 무질서하게 성장한 박막은 우선성장방위를 보이지 않는다. 기판온도의 증가에 따라 표면확산의 기여도가 커지면 우선성장방위가 (100) 면으로

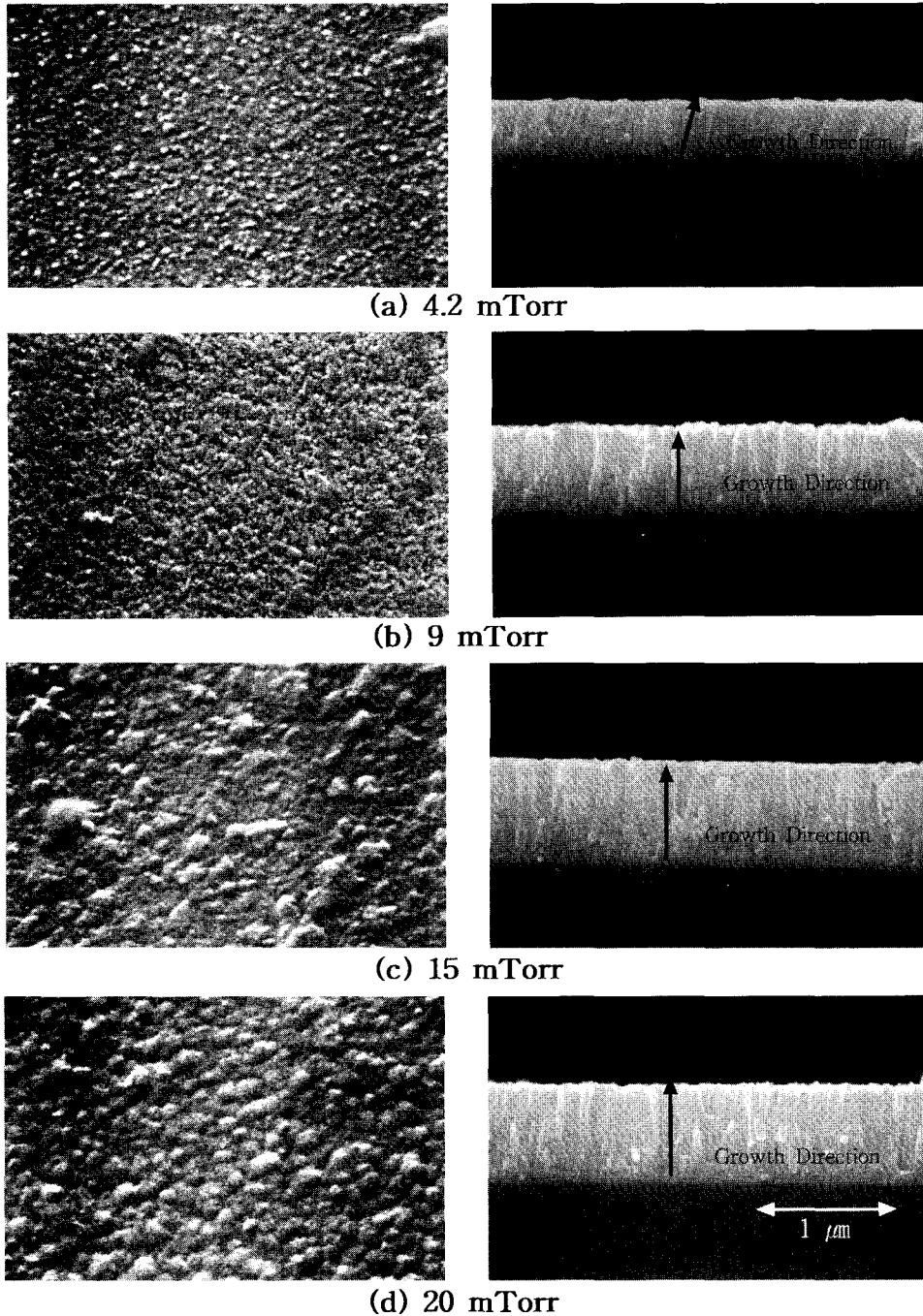


Fig. 2. Variation of microstructure of  $\text{In}_2\text{O}_3$  films as a function of argon gas pressure; (a) 4.2 mTorr, (b) 9 mTorr, (c) 15 mTorr, and (d) 20 mTorr.

바뀌는 것을 관찰할 수 있다. Lee<sup>10)</sup>는 입방정 구조의 박막에서 우선성장방위가 기판온도의 증가에 따라 낮은 표면에너지에 갖는 (111) 면에서 표면에너지가 큰 (100)이나 (110) 방향으로 변한다고 하였다. 본 실험결과는 이들의 이론과 일치하는 것으로 보인다.

### 3-2. 증착변수에 따른 전기비저항의 변화

Fig. 4는 기판온도 증가에 따른  $\text{In}_2\text{O}_3$  박막의 전기비저항의 변화를 나타낸 것이다. 기판온도가 증가하면서 전기비저항은 서서히 감소하여 450°C에서 가장 낮은 값 ( $2.1 \times 10^{-2}$

$\Omega\text{cm}$ )을 나타내었다. 이 결과는 Fig. 1에 제시한 미세조직의 변화와 잘 일치한다. 기판온도가 낮아 Zone I의 미세조직을 취하면 atomic shadowing 현상에 의해 주상정 입자 사이에 많은 수의 void를 형성하기 때문에 높은 전기비저항을 보인다. 기판온도가 증가하면서 표면확산의 기여도가 커지면 void는 감소하고 조밀한 입자구조 (Zone II의 미세조직)를 취함으로써 전기비저항은 감소한다. 550°C의 기판온도에서 전기비저항이 약간 상승한 것은 입자의 조대화 또는 기판과 박막 사이의 계면반응 때문인 것으로 사료

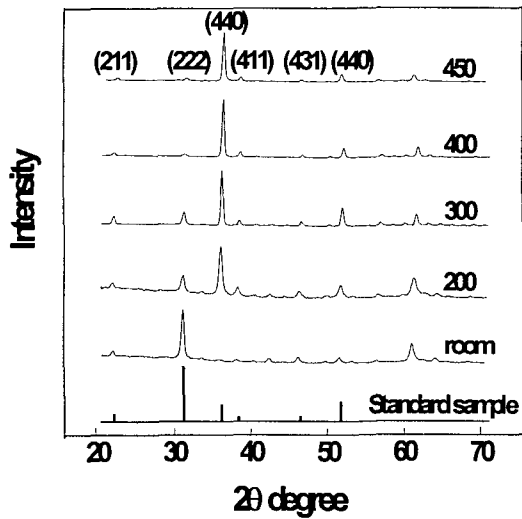


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $In_2O_3$  films deposited at various substrate temperature.

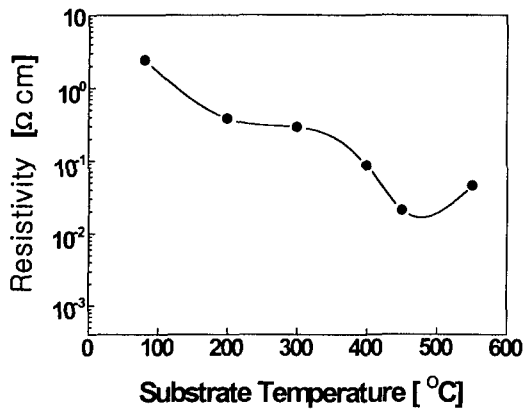


Fig. 4. Electrical resistivity of  $In_2O_3$  films vs substrate temperature.

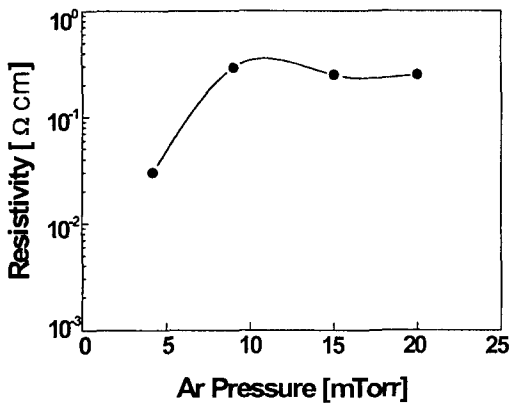


Fig. 5. Electrical resistivity of  $In_2O_3$  films vs Ar pressure.

된다.

일반적으로 기판온도 증가에 따른 전기비저항의 감소를 결정성의 향상으로 설명하곤 하였다.<sup>5,11)</sup> 하지만 Fig. 3의 X-선 회절 패턴에서 알 수 있는 바와 같이 낮은 기판온도에서도 결정화가 이루어졌다. 따라서 기판온도 증가에 따른  $In_2O_3$  박막의 전기비저항의 변화는 미세조직이 주된 영향을 미친 것으로 판단된다.

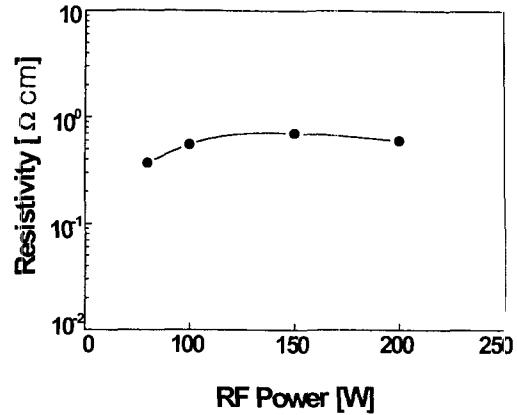


Fig. 6. Electrical resistivity of  $In_2O_3$  films vs RF power.

Fig. 5는 기판온도를 200°C ( $T_s/T_m=0.11$ ) 로 고정한 상태에서 아르곤 압력의 증가에 따른  $In_2O_3$  박막의 전기비저항의 변화를 나타낸 것이다. 전기비저항은 아르곤 압력의 증가에 따라 높아지는 경향을 보였다. Fig. 2에 제시한 바와 같이, 아르곤 압력의 증가는 Structure Zone Model의 Zone 1 영역에 해당하는 미세조직을 촉진하기 때문에 전기비저항이 증가한 것으로 보인다.

Fig. 6은 아르곤 분압과 기판온도를 각각 4.2 mTorr와 200°C ( $T_s/T_m=0.11$ ) 로 고정한 상태에서, RF power 증가에 따른  $In_2O_3$  박막의 전기비저항의 변화를 나타낸 것이다.  $In_2O_3$  박막의 전기비저항은 RF Power의 변화에 따라 그다지 큰 차이를 보이지 않았다. 아르곤 분압과 기판온도가 일정하면 미세조직의 큰 변화가 관찰되지 않았고, 이에 따라 전기비저항의 큰 변화가 없었던 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 RF magnetron sputtering 방법에 의해 제조한  $In_2O_3$  박막의 미세구조와 전기적 특성에 관해 조사하였다. 박막의 미세구조에 주된 영향을 미치는 증착 변수는 기판온도 ( $T_s/T_m$ )와 아르곤 압력 ( $P_{Ar}$ ) 이었고, 관찰된 미세구조는 Thornton<sup>7)</sup>이 제시한 Structure Zone Model에 상당히 일치하였다. 기판온도가 낮거나 아르곤 압력이 높을수록 Structure Zone Model의 Zone I에 해당하는 미세구조를 보였다. 이 경우 주상정 입자 사이에 미세기공 또는 void가 존재함으로써 높은 전기비저항을 나타내었다.  $T_s/T_m=0.24$ ,  $P_{Ar}=4.2$  mTorr에서 전형적인 Structure Zone Model의 Zone II조직이 관찰되었으며, 이 때 가장 낮은 전기비저항 ( $2.1 \times 10^{-2} \Omega cm$ )을 얻었다. 표면확산이 활성화되면서 주상정 입자의 faceting 현상과 조밀화된 입계구조, 그리고 (100) 면의 우선성장방위가 관찰되었다. 이러한 증착조건과 미세구조와의 상관관계는 ITO 또는  $SnO_2$ 와 같은 다른 투명 전도성 박막에도 적용이 가능할 것이다.

#### 감사의 글

이 논문은 정보통신부에서 지원하는 대학기초연구지원 사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandaya, Thin Solid Films, **102**, 1 (1983).
2. J.C. Lou, M.S. Lin, J.I. Chyi, and J.H. Shieh, Thin Solid Films, **103**, 167 (1983).
3. P. Grosse and F.J. Schmitte, Thin Solid Films, **90**, 309 (1982).
4. Jin-Young Kim, Yong-Eui Lee, Hae-Seok Cho, Dong-Heon Lee, Young-Jin Kim, and Hyeong-Joon Kim, Korean Journal of Materials Research, **5**(3), 280 (1995).
5. K.G. Gopchandran, B. Joseph, J.T. Abraham, P. Koshy, and V.K. Vaidyan, Vacuum, **48**(6), 547 (1997).
6. B.A. Movchan and A.V. Demchishin, Fiz. Metal. Metalloved., **28**(4), 653 (1969).
7. John A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. A, **4**(6), 3059 (1986).
8. John A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. **11**(4), 666 (1974).
9. Hyung J. Lee, J. Appl. Phys., **57**(1), 4037 (1985).
10. Dong-Nyung Lee, J. of Mater. Sci., **24**, 4375 (1989).
11. M.K. Jayaraj, S. Loreti, A. Agati, and A. Parretta, Phys. Stat. Sol, **155**, 115 (1996).