

라디오파 반응성 마그네트론 스퍼터링으로 증착된 In_2O_3 박막의 특성에 산소 유량비의 변화가 미치는 효과

곽준호 · 조신호*

신라대학교 공과대학 전자재료공학과, 부산 617-736

(2010년 2월 24일 받음, 2010년 3월 19일 수정, 2010년 3월 19일 확정)

산소 유량비의 변화가 라디오파 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법으로 유리 기판 위에 증착된 In_2O_3 투명 전도막의 특성에 미치는 효과를 조사하였다. 증착 온도는 400°C로 고정하였으며, 스퍼터링 가스와 반응성 가스로 각각 아르곤과 산소 가스를 사용하였다. 산소 유량비는 공급되는 혼합 가스양에 대한 산소의 유량으로 선택하여 10%, 20%, 30%, 40%, 50%로 조절하였다. 증착된 박막의 광학, 전기, 구조적인 특성은 자외선-가시광 분광기, 홀 측정 장치, X-선 회절장치와 전자주사현미경으로 조사하였다. 산소 유량비 20%로 증착된 In_2O_3 박막은 430~1,100 nm 파장 영역에서 86%의 투과율과 $1.1 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$ 의 비저항 값을 나타내었다. 실험 결과는 산소 유량비를 적절히 제어함으로써 최적의 조건을 갖는 투명 전도막을 성장시킬 수 있음을 제시한다.

주제어 : In_2O_3 박막, 라디오파 반응성 마그네트론 스퍼터링, 산소 유량비

I. 서 론

최근에 ZnO, CdO, In_2O_3 , SnO_2 와 같은 산화물 반도체를 평판 디스플레이, 태양전지, 광다이오드, 확산 방지막(diffusion barriers), 가스 센서의 투명 전극으로 개발하기 위하여 많은 연구가 진행 중에 있다 [1-3]. 이 중에서, In_2O_3 는 3.7 eV의 직접 전이 밴드갭 에너지를 갖고, 가시광 영역에서 높은 투과도와 적외선 영역에서 높은 반사율을 보이는 넓은 밴드갭 에너지를 갖는 반도체이다 [4]. 특히, In_2O_3 박막은 투명 전도 산화막으로써, 오존 검출을 위한 가스 센서의 활성층, 태양 전지, 열 반사 거울과 액정 디스플레이의 투명 전극, 실리콘 태양 전지의 반사 방지막으로 응용 가능한 물질이지만, 화학양론(stoichiometry)에 따라 서로 다른 결정 구조와 전기적 특성을 갖는 것으로 보고되고 있다 [5]. 전자의 경우에 두 종류의 결정 구조, 즉 체적 입방(body-centered cubic) 구조와 사방육면체(rhombohedral) 구조를 나타내며, 후자의 경우에는 금속, 반도체, 절연체의 전기적 특성을 갖는 것으로 알려져 있다 [6]. 화학양론비를 갖는 In_2O_3 는 절연체이며, 산소가 부족한 비화학양론비로 성장된 박막은 전도성을 띤다. 특히, 도체가 되기 위해서는 증착된 박막에서 자유 전자와 산소 빈자리와 같은 전하 운반자의 밀도가

높아야 하며, 산소가 부족한 형태(InO_x)로 증착되면 산소 빈자리와 같은 본질적인 결함 때문에 n-형의 반도체 특성을 나타낸다 [7].

In_2O_3 박막의 광학 및 전기적 특성을 향상시키기 위하여 지금까지 다양한 증착 방법, 즉 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition) [8], 증발법(evaporation) [9], 분자빔 에피 증착법(molecular beam epitaxy) [10], 스퍼터링법(sputtering) [11], 졸겔법(sol-gel) [12], 유기금속화학기상 증착법(metal-organic chemical vapor deposition) [6], 분무 열분해법(spray pyrolysis) [13] 등이 사용되어 왔다. 이 중에서 rf (radio-frequency: 13.56 MHz) 마그네트론 스퍼터링 방법은 높은 증착율, 대면적 기판에 균일한 증착, 박막의 조성비를 용이하게 조절할 수 있는 장점을 갖고 있다. 그러나, 마그네트론 스퍼터링 증착법의 경우에도 산소 분압, 기판 온도, 증착 압력, 타겟과 기판 사이의 거리, rf 파워와 같은 증착 변수에 따라 In_2O_3 박막의 물리적 특성들은 현저히 달라진다.

Senthilkumar 등 [4]은 전자빔 증발법으로 유리 기판 위에 250°C에서 성장시킨 In_2O_3 박막의 구조와 광학적 특성이 열처리 온도에 따라서 어떤 영향을 받는 지를 조사하였다. 열처리 온도가 350°C에서 500°C로 증가함에 따라 박막의 결정성이 향상되었으며, 이 결과로써 가시광 영역에

* [전자우편] scho@silla.ac.kr

서 박막의 평균 광학 투과율과 굴절률이 상당히 증가함을 보고하였다. Morikawa 등 [11]은 dc (direct current) 마그네트론 스퍼터링 방법으로 유리 기판 위에 In_2O_3 박막을 성장시킨 후에, 진공과 대기 중에서 각각 열처리를 수행하여 박막의 결정화와 전기 비저항 값 사이의 관계를 조사하였다. Radha Krishna 등 [14]은 증착 온도를 변수로 하여 dc 마그네트론 스퍼터링 방법으로 In_2O_3 박막을 성장시켰다. 기판 온도 100°C 에서 성장된 박막은 비정질이었으며, $200\sim 400^\circ\text{C}$ 에서 증착된 박막은 다결정 박막으로 성장되었음을 발표하였다.

본 연구는 가시광 영역에서 높은 투과율과 낮은 비저항 값을 갖는 최적의 In_2O_3 투명 전도막을 성장시키기 위하여 증착 변수로 반응성 가스인 산소 유량비를 선택하였다. 산소 유량비를 각각 10%, 20%, 30%, 40%, 50%씩 변화시키면서 rf 마그네트론 스퍼터링 방법으로 유리 기판 위에 증착된 In_2O_3 박막의 구조, 전기, 광학적 특성을 측정하여 최적의 성장 조건을 조사하였다.

II. 실험 방법

In_2O_3 박막은 rf 마그네트론 스퍼터링 장치를 사용하여 증착 온도 400°C 에서 유리 기판(Corning 2010, 면적 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$) 상부에 성장되었다. 유리 기판을 시편 고정대에 장착하기 전에 표면의 유기물을 제거하기 위하여 증류수, 아세톤, 메탄올, 증류수의 순서로 각각 10분 동안 초음파 세척하였다. 스퍼터링 타겟으로는 직경 2", 두께 0.25"를 갖는 금속 In (순도: 99.999%)을 사용하였고, 타겟과 기판 사이의 간격은 5 cm로 고정하였다. 챔버의 초기 진공도는 로타리 펌프와 터보 펌프를 사용하여 5×10^{-6} Torr로 배기하였고, 증착시 챔버의 진공도를 2.5×10^{-2} Torr로 유지하였다. 스퍼터링 가스와 반응성 가스로 각각 아르곤과 산소 가스를 사용하였으며, 증착 조건으로는 산소와 아르곤 혼합 가스양에 대한 산소의 유량비, 즉 ($\text{O}_2/\text{Ar}+\text{O}_2$)를 10%, 20%, 30%, 40%, 50%로 조절하여 공급하였다. 이때 공급되는 Ar과 O_2 가스의 양은 각각 독립적인 유량 제어기(mass flow controller)로 조절되었다. 증착시 기판의 온도는 시편 고정대 뒤에 장착되어 있는 할로겐 램프를 가열하여 400°C 로 고정하였고, 시편 고정대를 15 rpm의 속도로 회전시켰다. 타겟 표면의 이물질 제거

하기 위하여 30분 동안 예비 스퍼터링을 수행한 다음에 본 스퍼터링을 수행하였다.

성장된 박막의 미세 표면 형상과 두께는 주사전자현미경(scanning electron microscopy: SEM, FE-SEM, Hitachi)을 사용하여 조사하였는데, 박막의 두께는 약 450 nm이었다. In_2O_3 박막의 결정 구조는 X-선 회절법(X-ray diffraction: XRD, XRD-6000, Shimadzu)으로 관측하였으며, 박막의 광학적 특성은 자외선-가시광 분광기(UV-VIS spectrophotometer, UV2410PC)를 사용하여 파장 $300\sim 1,100\text{ nm}$ 범위에서 측정하였다. 이 측정 결과를 사용하여 광학 밴드갭 에너지를 계산하였으며, 박막의 전기적 특성은 van der Pauw 방법을 이용하는 Hall 측정 장치(HMS5500, Ekopia)를 사용하여 비저항, 전하 운반자의 농도, 홀 이동도를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 400°C 에서 유리 기판 위에 서로 다른 산소 유량비로 성장한 In_2O_3 박막에 대한 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다. 모든 In_2O_3 박막의 경우에 일곱 개의 피크가 관측되었다. 주 피크는 2θ 의 값이 30.48° 와 35.43° 인 곳에서 발생하였고, 상대적으로 매우 작은 피크들은 21.48° , 37.64° , 51.02° , 55.90° , 60.58° 에서 일어났다. 전자는 In_2O_3 의 (222)면과 (400)면에서 회절된 피크이며, 후자는 (211), (411), (440),

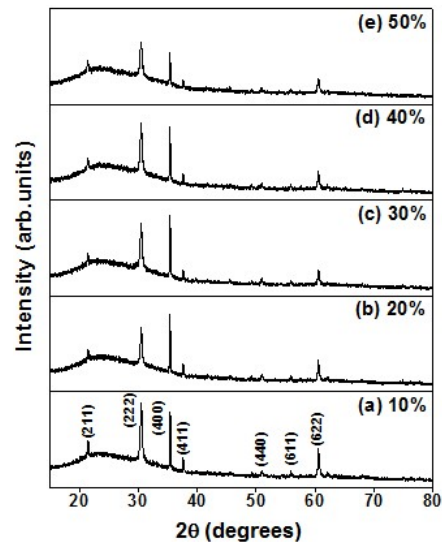


Figure 1. XRD patterns of In_2O_3 thin films deposited at several oxygen flow ratios with (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40% and (e) 50%.

(611), (622)면들에서 각각 발생한 회절 피크들이다 [15]. 산소 유량비 10%에서 성장된 박막의 경우에 (222)면의 회절 피크의 세기가 (400)면의 회절 피크보다 상대적으로 약간 증가하였다. 산소 유량비가 20%와 30%로 증가함에 따라 (400)면의 회절 피크의 세기는 (222)면의 회절 신호의 세기보다 더욱 증가하였으나, 산소 유량비 40%와 50%에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 상대적으로 (211), (411), (440), (622)면에서 발생하는 회절 피크의 세기는 더욱 감소하여 기준 신호와 거의 구별되지 않았다. 이 모든 회절 피크는 격자 상수 $a = 1.015 \text{ nm}$ 를 갖는 In_2O_3 입방 구조(JCPDS #06-416)에 대응된다 [15]. 이 실험 결과는 전자빔 증발법으로 성장된 In_2O_3 박막에서 열처리 온도가 증가함에 따라 (222)면으로 우선 성장하는 실험 결과와 동일하였다 [4]. 산소 유량비 10%에서 증착된 In_2O_3 박막의 경우에 (222)면에서 발생하는 회절 피크의 반치폭은 0.37° 이었으며, 이 결과를 잘 알려진 Scherrer의 식에 대입하여 계산한 결정 입자의 크기는 약 25 nm 이었다.

Fig. 2는 서로 다른 산소 유량비로 증착한 In_2O_3 박막의 표면과 측면을 SEM으로 촬영한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2(a)와 (f)에서 보듯이, 산소 유량비 10%에서 성장된

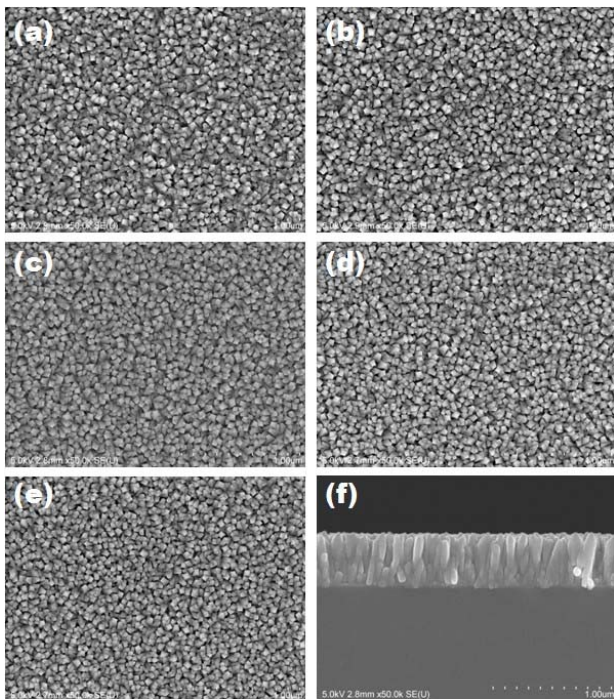


Figure 2. SEM surface images of In_2O_3 thin films deposited at several oxygen flow ratios of (a) 10%, (b) 20%, (c) 30%, (d) 40%, (e) 50%, and (f) side-view for a sample with 10%.

In_2O_3 박막의 경우에 평균 40 nm 의 크기와 450 nm 의 높이 분포를 갖는 사다리꼴 형태의 결정 입자들이 서로 비교적 넓은 공극을 형성하면서 유리 기판 위에 성장되어 있음을 관측할 수 있다. 산소 유량비 20%에서 성장한 박막의 경우에 결정 입자는 산소 유량비 10%에서 성장한 시편과 비교하여 크기가 약간 증가하여 평균 50 nm 이었으나, 입자들의 크기가 균일하며 입자들 사이의 공극이 메워져 결정성이 향상되었음을 알 수 있다. 산소 유량비 30%의 경우에는 결정 입자의 크기가 비교적 불균일하며 서로 용해되는 현상을 나타내었으나, 산소 유량비가 더욱 증가함에 따라 결정 입자의 밀도가 증가하면서 더욱 선명한 모서리를 갖으며 입자들 사이의 공극이 완전히 메워지는 입방체 형태의 입자들이 형성되었다 [Fig. 2(d)–(e) 참조]. SEM으로 측정된 결정 입자의 크기가 XRD 데이터를 이용하여 Scherrer의 식으로 계산한 결정 입자의 크기보다 약간 큰 이유는 SEM은 박막 표면의 상을 촬영하는 것이고, XRD는 박막에 수직인 결정 두께를 측정하는 데, 결정 입자가 완전한 구형이 아니기 때문에 이러한 현상이 발생하는 것으로 사료된다.

Fig. 3은 자외선-가시광 분광기를 사용하여 유리 기판을 기준으로 서로 다른 산소 유량비에서 증착한 In_2O_3 박막에서 측정된 광학 흡수율(absorbance)과 투과율(transmittance) 스펙트럼을 나타낸 것이다. In_2O_3 박막의 밴드갭 에너지에 대응되는 파장 355 nm 부근에서는 강한 광흡수 현상으로 인하여 박막의 투과율이 현저히 감소하였으며, 산소 유량비가 증가함에 따라 파장의 흡수단(absorption edge)이 단파장(blueshit) 쪽으로 이동하였다. 이 결과는 Tan 등 [16]이 제시

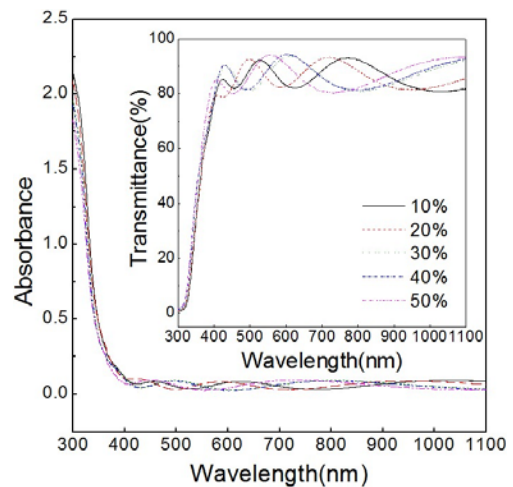


Figure 3. Absorbance and transmittance spectra of In_2O_3 thin films grown at various oxygen flow ratios.

한 성장 온도가 증가함에 따라 흡수단이 단파장 쪽으로 이동하는 것과 유사하였다. In_2O_3 박막의 투과율은 산소 유량비에 큰 차이를 보이지 않았고, 파장 영역 400~1,100 nm에서 최저 80%에서 최고 95%로 진동하였다. 이때 관측되는 투과율의 진동은 박막과 기판에서 반사되는 입사 빛의 간섭 현상에 의해 형성되는 간섭 무늬로써, 박막과 유리 기판 사이의 경계면이 광학적으로 미끄러운 평면으로 되어 있음을 의미한다 [17]. 파장 430~1,100 nm에서 산소 유량비 10%, 20%, 30%, 40%, 50%로 증착된 박막의 평균 투과율은 각각 86.0%, 86.0%, 86.4%, 86.9%, 87.1%이었다. 산소 유량비가 증가함에 따라 평균 투과율이 증가함을 알 수 있다. SEM 데이터를 살펴보면, 산소 유량비 50%일 때 결정 입자의 크기 분포가 매우 균일하며 미세 튼의 형성이 거의 없어서 입사 빛이 박막 내부에서 산란되는 확률이 작아서 투과율이 증가하는 것으로 판단할 수 있다. 본 연구에서 성장된 In_2O_3 박막의 가시광과 근적외선 영역에서 측정된 높은 투과율은 이 박막을 태양전지와 광전소자의 투명 전극으로 응용할 가능성을 제공한다.

일반적으로 직접 전이하는 반도체의 경우에 광학 흡수 계수 a 와 입사 광자의 에너지 $h\nu$ 사이의 관계는 포물선 관계식 [18], $ah\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ 으로 표현할 수 있다. 여기서 E_g 는 광학 밴드갭 에너지, A 는 상수를 나타낸다. 광학 밴드갭 에너지는 x 축을 입사 광자의 에너지 $h\nu$, y 축을 $(ah\nu)^2$ 의 값으로 표시한 Fig. 4에서 구할 수 있다. In_2O_3 박막의 광학 밴드갭 에너지는 Fig. 4에서 급격히 증가하는 흡수단 영역의 데이터 값에 대한 접선을 $a=0$ 인 지점에 직선으로

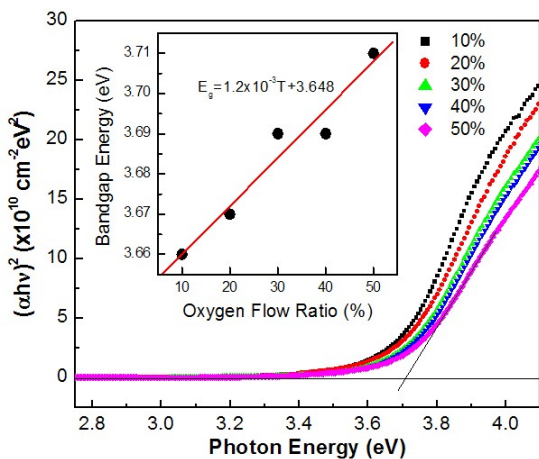


Figure 4. Plot of $(ah\nu)^2$ vs photon energy $h\nu$ for the In_2O_3 thin films grown at various oxygen flow ratios. Inset shows the optical band gap as a function of oxygen flow ratio.

그어서 만나는 지점의 x 축 좌표로 결정하였다. 산소 유량비가 각각 10%, 20%, 30%, 40%, 50%으로 증가함에 따라 박막의 광학 밴드갭 에너지는 각각 3.66, 3.67, 3.69, 3.69, 3.71 eV으로 증가하였다. Fig. 4의 삽입 그림은 산소 유량비의 변화에 대한 밴드갭 에너지의 증가 계수를 나타낸 것이다. 실험 데이터를 가장 잘 맞추는 선은 $E_g = 1.2 \times 10^{-3} T + 3.648$ eV이었으며, 여기서 T 는 산소 유량비를 나타낸다. 산소 유량비가 10% 증가함에 따라 밴드갭 에너지는 평균 12 meV 증가함을 의미한다.

Fig. 5는 서로 다른 산소 유량비로 유리 기판 위에 두께 450 nm로 증착된 In_2O_3 박막의 전기적 특성 변화를 나타낸 것이다. 산소 유량비 10%에서 증착된 In_2O_3 박막의 경우에 전하 운반자의 농도는 $1.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 홀 이동도는 $6.5 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$, 비저항 값은 $6.8 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ 이었다. 산소 유량비가 증가함에 따라 전하 운반자의 농도가 증가하였으나, 산소 유량비 30%에서 급격히 감소하여 최소값을 나타내었고, 다시 산소 유량비가 증가함에 따라 증가하는 추세를 보였다. 반면에, 전기 비저항 값은 점차적으로 감소하다가 산소 유량비 30%에서 최대값을 나타내었다. 산소 유량비 30%에서 전하 운반자 농도가 최소값을 갖고 전기 비저항 값이 최대값을 갖는 근거로는 XRD 데이터에서 산소 유량비 30%에서 우선 성장이 (222)면 보다 (400)면에서 회절 피크의 세기가 더 크고, 불균일한 결정 입자 때문인 것으로 사료된다. 위의 결과를 토대로 하여 박막의 전기 비저항 값 ρ 은 $\rho \sim (n\mu)^{-1}$ 의 관계식을 만족함을 알 수 있었다. 여기서

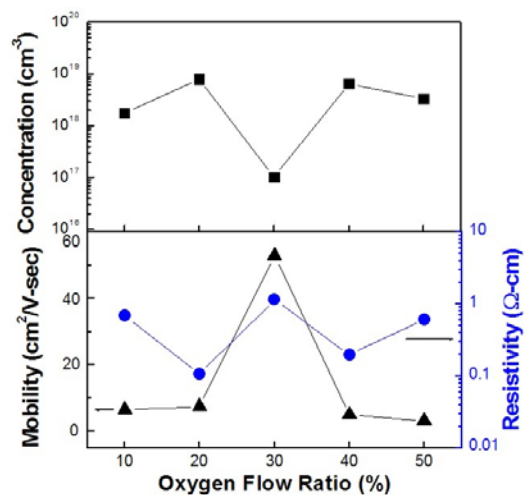


Figure 5. Carrier concentration, Hall mobility and electrical resistivity of In_2O_3 thin films deposited at several oxygen flow ratios.

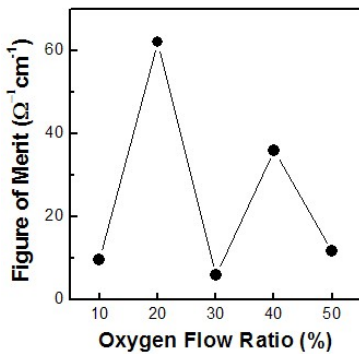


Figure 6. Figure of merit of In₂O₃ thin films deposited at various oxygen flow ratios.

n 은 전하 운반자의 농도, μ 는 홀 이동도를 나타낸다 [18]. 투명 산화막의 질은 두 중요한 요소인 광학 투과율과 전기 전도도의 크기에 따라 좌우된다. 일반적으로 이 두 요소는 서로 반비례 관계를 갖기 때문에, 투명 산화막의 특성은 품질 지수(figure of merit) F , 즉 $F = (-\rho \ln T)^{-1}$ 에 의해서 결정된다 [4]. 여기서 ρ 는 전기 비저항, T 는 파장 영역 430 ~ 1,100 nm에서의 평균 투과율을 나타낸다. Fig. 6은 서로 다른 산소 유량비로 성장된 In₂O₃ 박막의 품질 지수를 나타낸 것이다. 산소 유량비 10%와 30%에서 성장된 박막의 품질 지수 값은 각각 최대값 62.2 Ω⁻¹cm⁻¹와 최소값 5.9 Ω⁻¹cm⁻¹을 나타내었다. 이 결과로부터 산소 유량비가 20% 일 때 최적의 투명 전도 산화막이 성장됨을 알 수 있었다.

IV. 결 론

서로 다른 산소 유량비를 공급하면서 rf 마그네트론 스퍼터링 방법으로 두께 450 nm를 갖는 In₂O₃ 투명 산화막을 유리 기판 위에 성공적으로 증착하였다. 박막의 구조, 전기, 광학적 특성이 산소 유량비의 함수로 측정되었다. XRD와 SEM 데이터로부터 박막은 (222)면으로 우선 성장되고, 산소 유량비 30%로 성장된 박막의 결정성이 다른 산소 유량비보다 훨씬 낮은 결과를 보여주었다. 광학 밴드갭 에너지는 산소 유량비가 증가함에 따라 증가하였고, 전기 비저항 값은 산소 유량비 20%로 증착된 박막의 경우에 최소값을 주었다. 실험 결과는 산소 유량비의 양이 In₂O₃ 박막의 구조, 전기 및 광학적 특성을 선택적으로 제어하는데 중요한 변수임을 제시한다.

참고문헌

- [1] S. Cho, Trans. Electr. Electron. Mater. **10**, 185 (2009).
- [2] 김희수, 한국진공학회지 **18**, 384 (2009).
- [3] T. Moriga, M. Mikawa, Y. Sakakibara, Y. Misaki, K. Murai, I. Nakabayashi, K. Tominaga, and J. B. Metson, Thin Solid Films **486**, 53 (2005).
- [4] V. Senthilkumar and P. Vickraman, Curr. Appl. Phys. **10**, 880 (2010).
- [5] P. Malar, B. C. Mohanty, and S. Kasiviswanathan, Thin Solid Films **488**, 26 (2005).
- [6] Ch. Y. Wang, V. Cimalla, H. Romanus, Th. Kups, M. Niebelschutz, and O. Ambacher, Thin Solid Films **515**, 6611 (2007).
- [7] M. Bender, N. Katsarakis, E. Gagaoudakis, E. Hourdakis, E. Douloufakis, V. Cimalla, and G. Kiriakidis, J. Appl. Phys. **90**, 5382 (2001).
- [8] F. O. Adurodija, L. Semple, and R. Bruning, Thin Solid Films **492**, 153 (2005).
- [9] V. Korobov, M. Leibovitch, and Y. Shapira, Appl. Phys. Lett. **65**, 2290 (1994).
- [10] Z. X. Mei, Y. Wang, X. L. Du, Z. Q. Zeng, M. J. Ying, H. Zheng, J. F. Jia, Q. K. Xue, and Z. Zhang, J. Cryst. Growth **289**, 686 (2006).
- [11] H. Morikawa and M. Fujita, Thin Solid Films **359**, 61 (2000).
- [12] W. Y. Chung, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Miura, D. Lee, and N. Yamazoe, Sens. Act. B **65**, 312 (2000).
- [13] V. Brinzari, G. Korotcenkov, and V. Matolin, Appl. Surf. Sci. **243**, 335 (2005).
- [14] B. Radha Krishna, T. K. Subramanyam, B. Srinivasulu Naidu, and S. Uthanna, Opt. Mater. **15**, 217 (2000).
- [15] T. Gao and T. Wang, J. Cryst. Growth **290**, 660 (2006).
- [16] S. T. Tan, X. M. Sun, X. H. Zhang, S. J. Chua, B. J. Chen, and C. C. Teo, J. Appl. Phys. **100**, 033502 (2006).
- [17] Y. M. Lu, C. M. Chang, S. I. Tsai, and T. S. Wey, Thin Solid Films **447-448**, 56 (2004).
- [18] 조신희, 한국진공학회지 **18**, 377 (2009).

Influence of Oxygen Flow Ratio on the Properties of In_2O_3 Thin Films Grown by RF Reactive Magnetron Sputtering

Junho Kwak and Shinho Cho*

Department of Electronic Materials Engineering, Silla University, Busan 617-736

(Received February 24, 2010, Revised March 19, 2010, Accepted March 19, 2010)

Indium oxide (In_2O_3) thin films have been prepared on glass substrate by using radio-frequency reactive magnetron sputtering with changing the oxygen flow ratio. The substrate temperature was kept at a fixed value of 400°C , and the sputtering gas and reactive gas were supplied with argon and oxygen, respectively. The oxygen partial flow ratio was varied by controlling the amount of oxygen with respect to the total mixed gases, 10%, 20%, 30%, 40%, and 50%. The optical, electrical, and structural properties of the deposited thin films were investigated by using ultraviolet-visible-near infrared spectrophotometer, Hall measurement, and X-ray diffractometer and scanning electron microscopy. The In_2O_3 thin film deposited at 20% of oxygen flow ratio showed an average transmittance of 86% in the wavelength range of 430~1,100 nm, an electrical resistivity of $1.1 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$. The results show that the transparent conducting films with optimum conditions can be achieved by controlling the oxygen flow ratio.

Keywords : In_2O_3 thin film, RF reactive magnetron sputtering, Oxygen flow ratio

* [E-mail] scho@silla.ac.kr