

RF 마그네트론 스퍼터링에 의해 합성된 Nb-doped TiO₂ 투명전극의 특성

김민영¹, 조문성¹, 임동건¹, 박재환^{1,a}

¹ 한국교통대학교 전자공학과

Properties of Nb-doped TiO₂ Transparent Conducting Oxide Film Fabricated by RF Magnetron Sputtering

Min-Young Kim¹, Mun-Seong Cho¹, Donggun Lim¹, and Jae-Hwan Park^{1,a}

Department of Electronics, Korea National University of Transportation, Chungju 380-702, Korea

(Received February 2, 2012; Revised February 22, 2012; Accepted February 23, 2012)

Abstract: TiO₂ (Ti_{1-x}Nb_xO₂, x= 0.04~0.06) transparent conducting oxide film was fabricated by RF magnetron sputtering process and their electrical, optical, stability properties were studied. When the Nb 4 at% sputtering target was used with RF power 120 W, pressure 8 mTorr, post-annealing temperature 600°C, the resistivity of TNO film was 4×10^{-4} Ω-cm. The optical transmittance in the visible wavelength was ca. 86%. TNO films require heat treatment during or after the deposition process. When the film was deposited at room temperature and post-annealed at 600°C, the lowest resistivity was obtained. When the TNO film was exposed to high temperature and humidity, the resistivity of the film was rather decreased. The stability to temperature and humidity implies that the TNO film could be a appropriate candidate for In-free, ZnO-free transparent conducting oxide materials.

Keywords: Ti_{1-x}Nb_xO₂, Transparent conducting oxide, RF magnetron sputtering

1. 서론

태양전지 및 디스플레이 산업의 확대에 따라 투명 전극 소재 및 공정기술 개발의 필요성은 더욱 부각되고 있다. 투명전극 재료는 기본적으로 가시광 영역(400~700 nm)에서 80~90% 이상의 높은 투과도를 가져야 하며 10^{-3} Ω-cm 이하의 낮은 비저항을 갖는 것이 바람직하다. 투명전극 재료로써 현재까지 Sn이 첨가된 Sn:In₂O₃ (ITO)가 양산공정에서 가장 널리 사용되고 있으나, 전세계적으로 희귀 금속인 In이 급속하게 고갈되고 있어 소재 가격이 급등하고 있을 뿐

아니라 향후 수급의 불확실성이 더욱 커지고 있다.

이에 따라 비 In계 투명전극에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 그 중에서 특히 ZnO계가 유력한 대안으로 제시되고 있다 [1-3]. ZnO 기반 투명전극 소재는 친환경적이고 원료가 저렴하며 저온 증착성 및 내 수소 환원성이 뛰어난 것 등이 장점으로 알려져 있다. 그러나 ZnO 기반 투명전극에 대한 연구가 10여 년 이상 이루어져 왔으나 여전히 양산에 적용되지 못하고 있는 것은 몇 가지 단점을 나타내고 있기 때문이다. 첫째로 ITO 투명전극이 보여주고 있는 공정안정성을 보여주지 못하고 있다. 공정변수 변화에 따라 증착두께 및 면저항 등의 특성이 불균일한 측면

a. Corresponding author: pjh@ut.ac.kr

이 있으며, 산 (acid)에 불안정하여 에칭공정에서 안정성이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 또한 ITO 대비 내열, 내습성이 떨어져서 고온, 고습 환경에서 노출될 경우 비저항이 급속히 증가하는 문제점이 있다 [4]. 이와 같은 ZnO 투명전극의 물리화학적 불안정성을 해결하기 위하여 Al, Ga, B, F, Si, Ge, In, Sn, H 등의 원소를 통한 도핑 및 혼합도핑 기법이 다양하게 시도되었으나 ITO에 상응하는 안정성을 아직 제시하지 못하고 있다. 이러한 이유로 In 및 ZnO를 모두 회피할 수 있는 새로운 투명전극 조성계에 대한 연구개발이 필요성이 대두되고 있다. 이러한 새로운 조성계가 갖추어야 할 바람직한 조건으로써 ITO 대비 비슷한 수준의 전도도 및 광투과도 특성을 나타내며, ZnO계 투명전극이 갖지 못한 물리화학적 안정성을 갖출 것 등이 요구된다.

최근 소수의 몇몇 연구그룹을 중심으로 TiO₂ 산화물 반도체에 Nb, V 등의 도펀트를 첨가하여 투명전극의 특성을 구현할 수 있는 가능성이 일부 제시되고 있다 [5-7]. Nb 등과 같은 5가 원소가 TiO₂에 첨가될 경우 4가의 Ti 자리를 치환하면서 전도전자를 생성하게 되므로 전도도가 매우 높아지게 된다. 대략적으로 Nb 첨가량이 0~6 mol% 범위에서는 치환 및 전자생성효율이 90% 이상이 되어 전도도는 Nb 첨가량에 따라 거의 선형적으로 증가하는 것으로 보고되고 있다 [7]. 이 가운데 Nb이 도핑된 Ti_{1-x}Nb_xO₂ (TNO, x=0~0.08) 조성은 펄스 레이저 증착법 PLD (pulsed laser deposition) 및 RF 스퍼터링 등의 공정에 의해 구현된 바 있으며 그 전기적, 광학적 특성이 보고된 바 있다. 그러나 이러한 연구사례를 통해 알려진 TNO 투명전극의 비저항은 1.0×10⁻³ Ωcm 전후의 값으로서 ITO 및 ZnO계 투명전극 대비 상당히 높은 편이며 향후 상당히 개선할 필요가 있다. 또한 TNO 박막의 경우 상온에서 증착할 경우 박막의 결정성이 다소 떨어져 충분한 전도도를 확보할 수 없으므로 400~600°C 정도의 온도에서의 후열처리 과정이 필요하다는 점이 단점으로 판단된다. 이러한 후열처리 과정은 양산공정에서 대면적 고속 프로세스를 구현하는 측면에서는 불리한 측면이다.

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링에 의해 TNO 박막을 합성하는 공정에서 후열처리 조건에 따른 박막의 전기적 광학적 특성을 살펴보고자 하였다. 특히 후열처리 없이 스퍼터링 공정중에 기판을 가열하여 충분한 전도도를 확보할 수 있는 가능성에 대해 파악하고자 하였다. 한편 TNO 박막의 전기적 광학적

특성은 어느 정도 보고된 바 있으나 물리 화학적 안정성에 대해서는 국내외적으로 전혀 보고된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 TNO 박막의 내열, 내습 특성에 대해 조사하였으며 이러한 TNO 박막이 기존의 ITO 및 ZnO계 투명전극을 대체할 수 있는 가능성에 대해 종합적으로 검토하고자 하였다.

2. 실험 방법

TNO 박막의 증착을 위하여 먼저 두 종류의 스퍼터링 타겟을 준비하였다. 타겟은 Nb가 4 at% 및 6 at% 첨가된 TiO₂ 조성 (Ti_{0.94}Nb_{0.06}O₂)으로 직경 4" 제품 (Feldco International, USA)이다. 증착을 위한 기판은 일반적인 유리 기판 (Corning 1737)으로 하였다.

먼저 기판을 초음파 세척기를 이용하여 메탄올, D.I water로 각 10분 씩 세척한 후 질소가스로 건조시켰다. 증착 전에 기저진공 3×10⁻⁷ torr로 30분 간 유지한 후 박막의 증착공정을 진행하였다. 공정압력은 4~10 mTorr로 하였으며 공정분위기는 Ar 및 O₂ (0.05~2%)로 하고 전체 유량은 40 sccm으로 고정하였다. 스퍼터링 RF 전력은 100~200 W 사이로 하였으며 공정시간은 박막의 두께가 200 nm에 도달하는 시간으로 설정하였다. 타겟과 기판 사이의 거리는 50 mm로 고정하였으며, 기판의 온도는 상온에서부터 600°C까지 다양한 조건으로 설정하였다. 후열처리의 경우 급속열처리 (RTP)에 의하였다. 양호한 박막의 결정성을 얻기 위하여 O₂가 충분히 공급되는 조건에서 30 nm 정도의 씨앗층을 증착한 후 O₂ 유량을 줄인 상태에서 TNO 박막이 증착되도록 하는 초기공정조건을 도입하였다.

증착한 TNO 박막은 Hall 효과 측정 장치 (HMS-3000)로 비저항, 캐리어 농도 및 이동도를 측

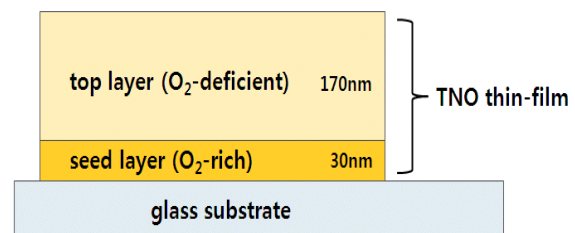


Fig. 1. A schematic illustration of TNO thin film on the glass substrate.

정하였고, UV/VIS 분광기 (HP 8453)로 광투과도를 측정하였다. X-선 회절 분석기 (RIGAKU, RINT 2000) 및 주사전자현미경 (JEOL, JSM-6700)을 이용하여 증착된 GZO 박막의 결정구조 및 미세구조를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

예비실험 결과 스퍼터링 RF 전력이 100 W 미만일 경우 TNO 박막의 증착레이트는 3 nm/min 이하로써 다소 낮은 경향성을 나타내었다. 또한 RF 전력이 200 W 이상일 경우 타겟이 일부 손상되는 현상이 발생하였다. 따라서 스퍼터링 RF 전력은 120~150 W 사이가 가장 적합하였으며 박막의 비저항 역시 가장 낮은 값을 나타내었다. 공정압력은 4~10 mTorr 범위에서 제어하였으며 8 mTorr 공정조건에서 가장 낮은 비저항 값 ($4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$)이 확인되었다. ZnO계 투명전극의 경우 RF 스퍼터링 공정 분위기는 순수 Ar인 경우가 가장 좋은 전기적 광학적 특성을 나타내게 된다 [1]. 그러나 TNO 박막의 경우 미량의 산소가 포함될 경우 우수한 전기적 특성이 나타났다. 이는 증착공정 분위기로써 미량의 산소가 포함될 때 Nb의 도핑 및 활성화가 충분히 일어나는 것과 관련된 것으로 판단된다. 본 연구에서는 Ar 가스 대비 산소가스의 함량을 0.05~5% 범위로 제어하였다. 1% 이하의 산소 미량제어는 가스유량제어기 (MFC)에 의해 제어가 어려우므로, 산소가 2% 포함된 Ar 가스 (O_2 -balanced Ar gas)와 Ar 가스를 혼합하는 방식으로 반응가스를 형성하였다.

본 연구에서는 200 nm 두께의 TNO 박막을 형성함에 있어 2% 산소가 포함된 Ar 분위기 하에서 20~30nm 두께의 씨앗층을 형성함으로써 전체 TNO 박막의 결정성을 향상시키고 비저항을 낮출 수 있음을 확인하였다. 씨앗층 (30 nm) 증착과정에서는 총유량 ($\text{Ar}+\text{O}_2$)은 40 sccm으로 하고, 산소의 함량은 2% 로 하여 TNO 상부층 (170 nm)에 비해 산소가 과량 포함되도록 하였다. TNO 상부층의 증착과정에서는 총유량은 40 sccm으로 고정하고, 산소 함량은 0.05%가 되도록 하였다.

본 연구에서 TNO 박막을 위한 타겟 조성은 2가지 ($\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$, $x = 0.04, 0.06$)로 설정하였으며 Nb 4 at% 타겟에 의해 증착된 TNO 박막의 특성은 표 1과 같다. TNO 박막은 상온에서 증착할 경우 충분한 전

Table 1. The effect of processing parameters on the properties of TNO film (Nb 4 at%).

RF power	O ₂ content		pressure	subs temp	post-annealing (2 h)	resistivity (Ωcm)	optical transmittance
	seed layer	top layer					
120 W	2%	0.05%	8 mTorr	R.T.	-	1.4×10^0	87%
120 W	2%	0.05%	8 mTorr	R.T.	200°C	3.5×10^0	87%
120 W	2%	0.05%	8 mTorr	R.T.	400°C	7.5×10^{-2}	88%
120 W	2%	0.05%	8 mTorr	R.T.	600°C	4.0×10^{-4}	86%
120 W	2%	0.05%	8 mTorr	400°C	-	3.5×10^0	85%
120 W	2%	0.05%	8 mTorr	400°C	200°C	9.5×10^{-1}	82%
120 W	2%	0.05%	8 mTorr	400°C	400°C	1.5×10^{-1}	80%
120 W	2%	0.05%	8 mTorr	400°C	600°C	1.1×10^{-2}	84%

도도를 얻지 못하므로 증착 후 후열처리를 하는 경우가 일반적이다.

본 연구에서는 상온증착 후 후열처리를 하는 방법과 증착 중에 기판을 가열하는 두 가지 방법으로 TNO 박막을 합성한 후 그 전기적 광학적 특성을 측정하였다. 후열처리 온도는 200~600°C 범위였으며 진공분위기에서 2시간 열처리하였다.

증착 시 기판을 가열하지 않는 경우 후열처리를 통해 비저항을 $10^{-4} \Omega\text{cm}$ 대역까지 낮출 수 있었으며 이는 투명전극으로 충분히 활용할 수 있는 값이다.

한편 후열처리 온도는 200~400°C 영역은 불충분하며 600°C가 가장 적합한 것으로 판단된다. 한편 상온에서 TNO 박막을 증착할 경우 1~10 Ωcm 대역의 높은 비저항이 얻어졌으며 이 경우 400~600°C 온도에서 후열처리를 하더라도 비저항이 충분히 낮게 조절되지 않았다. 이를 통해 합성공정 중에 기판을 가열하는 것은 바람직하지 않으며 상온에서 증착한 후 후열처리를 통해 전기적 특성을 향상시키는 것이 효과적임을 알 수 있다. RF 전력 120 W, 공정압력 8 mTorr, 기판온도 상온, 후열처리 600°C (진공, 2 h)의 조건에서 가장 낮은 비저항인 $4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 값을 얻었으며 이때 가시광선 평균 광투과도는 86%로 나타났다.

한편 타겟 조성이 Nb 6 at%인 경우 증착된 TNO 박막의 특성을 표 2에 나타내었다. 대체적으로 Nb 4 at% 조성과 유사한 경향성을 나타내었으나 비저항 수준은 다소 높게 나타나고 있다. 광투과도 측면에서는 타겟조성과 무관하게 일정한 수준의 값을 나타내고 있다.

기판의 열처리 조건에 따른 비저항 변화를 이해하기 위하여 공정조건 변화에 따른 TNO 박막의 미세

Table 2. The effect of processing parameters on the properties of TNO film (Nb 6 at%).

RF power	O ₂ content		pressure	subs temp	post-annealing (2 h)	resistivity (Ωcm)	optical transmittance
	seed layer	top layer					
120 W	2%	0.05%	8 mTorr	R.T.	-	2.3×10^0	86%
120 W	2%	0.05%	8 mTorr	R.T.	200°C	2.7×10^0	86%
120 W	2%	0.05%	8 mTorr	R.T.	400°C	1.3×10^{-1}	87%
120 W	2%	0.05%	8 mTorr	R.T.	600°C	2.0×10^{-3}	87%
120 W	2%	0.05%	8 mTorr	400°C	-	7.5×10^0	83%
120 W	2%	0.05%	8 mTorr	400°C	200°C	3.5×10^{-2}	83%
120 W	2%	0.05%	8 mTorr	400°C	400°C	7.7×10^{-1}	84%
120 W	2%	0.05%	8 mTorr	400°C	600°C	5.1×10^{-2}	83%

구조 및 결정구조 변화를 조사하였다. 먼저 그림 2에는 열처리 조건 변화에 따른 TNO 박막의 표면구조 변화를 나타내었다. 증착 시 기판을 가열하지 않는 경우 (a)는 결정립이 매우 미세하여 결정성장이 거의 이루어지지 않은 상태를 보여준다. 기판온도를 400°C로 가열한 (b) 경우는 30~40 nm 정도로 입성장이 나타난 것을 볼 수 있다. (c)~(d)의 경우는 기판은 가열하지 않은 채 증착한 후 400~600°C (2 h) 후열 처리를 한 것으로써 40~50 nm 정도로 입성장이 이루어진 것을 볼 수 있다. 이러한 열처리에 따른 입성장 거동은 후열처리 온도를 400~600°C로 하였을 때 TNO 박막의 비저항이 크게 낮아지는 표 1~2의 결과와 일치하는 경향성을 보여주는 것이다. 증착 중에는 가열을 하더라도 플라즈마 및 입자 충돌 등의 방해가 일어나지만 후열처리 과정에서는 이러한 방해 요인 없이 온도요인에 의해서 입성장에 더 유리한 조건이 조성되는 것으로 판단된다.

그림 3에는 기판온도 및 후열처리 조건에 따른 TNO 박막의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 기판온도를 상온으로 하여 증착한 TNO 박막의 TiO₂ (rutile) 회절피크는 나타나지 않으나, 600°C로 후열 처리하였을 경우 rutile 상이 나타나고 있음을 볼 수 있다. 그림 3(b)에서 기판온도를 400°C로 하여 증착한 TNO 박막의 회절피크는 나타나지 않으나 600°C로 후열 처리하였을 경우 rutile 상이 강하게 나타나고 있음을 볼 수 있다.

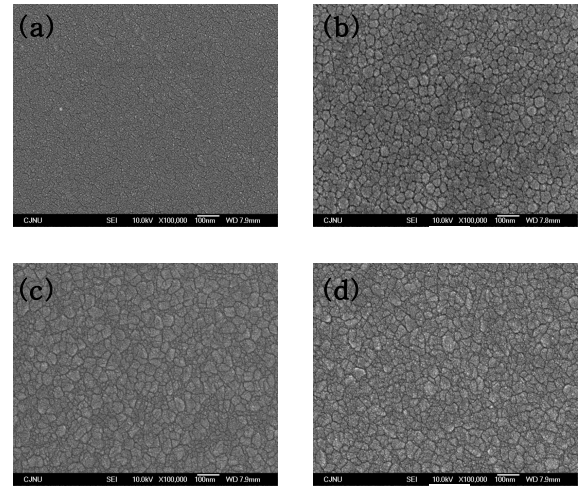


Fig. 2. The effect of heat-treatment on the surface morphology of the TNO films. (a) subs= RT without post-annealing, (b) subs= 400°C without post-annealing, (c) subs= RT and post-annealing= 400°C, (d) subs=RT and post-annealing= 600°C.

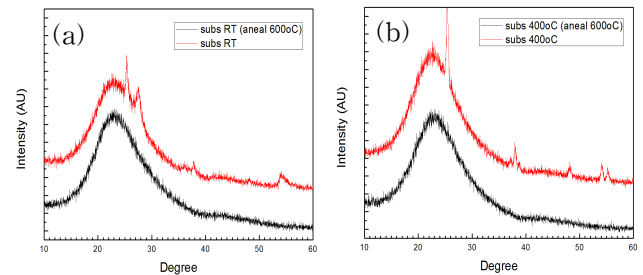


Fig. 3. XRD diffraction patterns for TNO films. (a) subs= RT. (b) subs= 400°C.

이상의 결과를 통해 기판온도 보다는 후열처리 조건이 결정성 증가에 더 크게 작용함을 알 수 있으며 표 1~2의 결과에서 증착 시 기판온도의 가열보다 후열처리를 하였을 경우 비저항이 더욱 크게 낮아지는 경향성과 부합하는 결과이다.

본 연구에서 합성된 TNO 박막의 가시광 영역 (380~720 nm) 광투과도는 RF 스퍼터링 조건에 따라 82~87% 정도로 확인되었다. 광투과도의 측정은 기판 및 대기조건을 제로로 보정한 상태에서 박막의 광투과도만을 평가하였다. 그림 4에는 기판온도를 400°C로 하고 후열처리를 none, 400°C, 600°C로 한 경우 광투과도를 나타내었다. 후열처리 조건과 시편의 광투과도

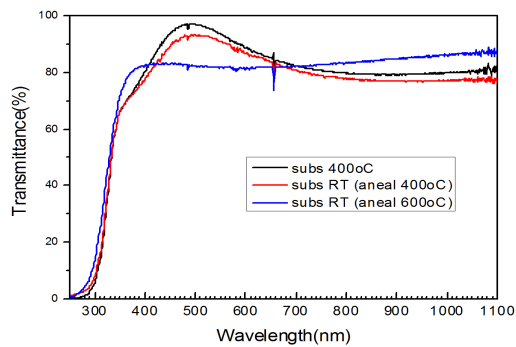


Fig. 4. Optical transmittance of the TNO films.

Table 3. The effect of processing parameters on the properties of TNO film (Nb 4 at%).

temp	relative humidity	resistivity change (%)	
		after 12 h	after 48 h
80°C	90%	-10%	-15%
250°C	-	-3%	-10%

과도는 커다란 관련성을 보이지는 않았으나 기판온도를 상온으로 하여 증착한 후 후열처리를 하지 않거나, 후열처리 온도가 낮은 경우 더 높은 광투과도를 나타내고 있다.

TNO 박막의 내습특성을 평가하기 위해 증착된 TNO 박막을 항온항습조에 넣어 일정 시간 경과된 이후 비저항 변화를 조사하였다. RH 90% (80°C) 조건에서 48시간 경과 후 TNO 박막의 비저항은 15%가 감소하여 오히려 개선된 결과를 나타내었다. 이는 ZnO계 투명전극의 경우 습도 노출에 취약하여 비저항이 급속하게 증가하는 것과 대비되는 결과이다 [4]. 이러한 우수한 내습특성은 기존에 연구되었던 ZnO계 투명전극에 비해 큰 장점으로 판단된다. 한편 TNO 박막의 내열특성을 평가하기 위해 250°C 조건에서 12~48시간 경과 후 비저항 변화를 조사하였다. TNO 박막의 경우 내열특성이 우수하여 비저항이 증가하지 않았을 뿐만 아니라 오히려 감소하는 경향성을 나타내었다. 이러한 결과의 원인으로는 TNO 박막의 경우 후열처리 과정을 통해 결정성을 향상시키고 비저항을 낮추게 되므로 후열처리 이후 200~300°C 정도의 온도에 노출되는 것은 오히려 도움이 되기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결론

RF 마그네트론 스퍼터링 공정에 의해 Nb이 도핑된 TiO_2 ($\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$, $x = 0.04 \sim 0.06$) 투명전극을 합성하고 전기적, 광학적 특성과 함께 내열내습 특성을 조사하였다. Nb 4 at% 타겟에 의해 증착된 TNO 박막의 경우 RF 전력 120 W, 공정압력 8 mTorr, 기판온도 상온, 후열처리 600°C (진공, 2 h)의 조건에서 가장 낮은 비저항인 $4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 값을 얻었으며 이때 가시광선 평균 광투과도는 86%로 나타났다. TNO 박막은 증착 중 또는 증착 이후 열처리가 필요하였으며 상온증착 후 600°C로 후열 처리할 경우 가장 낮은 비저항이 얻어졌다. TNO 박막을 고온, 고습한 환경에 장시간 노출시킬 경우 그 비저항은 오히려 감소하는 경향성을 나타내어 기존의 ZnO계 투명전극에 비해 내열내습 특성이 우수하였다. TNO 박막은 기존에 비 In계 투명전극으로 연구되어 왔던 ZnO계 투명전극을 대체할 가능성이 커 보이며 비저항을 좀 더 낮추는 후속 연구가 필요해 보인다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단 기초연구사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2010-0025743).

REFERENCES

- [1] S. B. Park, J. Y. Kim, B. G. Kim, J. Y. Lim, I. H. Yeo, S. K. Ahn, S. Y. Kweon, J. H. Park, and D. G. Lim, *J. KIEEME*, **23**, 374 (2010).
- [2] K. I. Park, B. S. Kim, D. G. Lim, S. H. Lee, and D. J. Kwak, *J. KIEEME*, **17**, 738 (2004).
- [3] S. Y. Oh, E. K. Kim, T. Y. Lee, H. I. Kang, B. S. Kim, and J. T. Song, *J. KIEEME*, **20**, 776 (2007).
- [4] J. H. Kang, D. W. Kim, J. H. Kim, Y. S. Lim, M. H. Lee, W. S. Seo, H. J. Choi, K. H. Seo, and M. G. Park, *Thin Solid Films*, **519**, 6840 (2011).
- [5] M. Dabney, M. Hest, C. Teplin, S. Arenkiel, J. Perkins, and D. Ginley, *Thin Solid Films*, **516**, 4133 (2008).
- [6] M. Hojo and K. Okimura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48**, 08HK06 (2009).
- [7] T. Hitosugi, N. Yamada, S. Nakao, Y. Hirose, and T. Hasegawa, *Phys. Status Solidi*, **A207**, 1529 (2010).