



반응성 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 증착한 ITO 박막의 전기적 특성 평가

김민제, 정재현, 송풍근*

부산대학교 재료공학부

Electrical Properties of ITO Thin Film Deposited by Reactive DC Magnetron Sputtering using Various Sn Concentration Target

Min-Je Kim, Jae-Heon Jung, Pung-Keun Song*

Department of Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received October 27, 2014 ; revised December 2, 2014 ; accepted December 2, 2014)

Abstract

Indium tin oxide (ITO) thin films (30 nm) were deposited on PET substrate by reactive DC magnetron sputtering using In/Sn(2, 5 wt.%) metal alloy target without intentionally substrate heating during the deposition under different DC powers of 70 ~ 110 W. The electrical properties were estimated by Hall-effect measurements system. The resistivity of ITO thin film deposited using In/Sn (5 wt.%) metal alloy target at low DC power increased with increasing annealing time. However, they increased with increasing annealing time at high DC power. In the case of ITO (Sn 2 wt%), we can't find clear change in resistivity with increasing annealing time. However, carrier density and mobility showed difference behavior due to change of oxygen vacancy.

Keywords : ITO, Reactive DC sputtering, Thin film, Post annealing

1. 서 론

현재 LCD, PDP, OLED, 태양전지, 광센서 등 여러 응용분야에서 투명전도 산화물(TCO, Transparent Conducting Oxide)이 다양하게 쓰이고 있다¹⁻²⁾. 이에 따라 각종 소자의 개발이 가속화 되면서 이러한 소자에 필요한 필수적인 투광성과 전기 전도성이 우수한 투명 전극용 재료의 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 가장 널리 사용되고 있는 투명 전도성 산화물재료는 ITO (Indium Tin Oxide)로 1990년대부터 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 증착면적이 대형화됨에 따라 디스플레이에 사용되기 시

작하였다. ITO는 산화인듐(In_2O_3)과 산화주석(SnO_2)을 혼합하여 사용하며, 산화주석(SnO_2)이 5 - 10 wt.% 함유되었을 경우 투명전극으로서의 특성이 가장 좋기 때문에 상용화된 타깃의 경우 산화주석을 10 wt.% 함유한 조성을 많이 사용하고 있다. 이렇게 투명 전극 재료의 대표적인 물질인 ITO는 디스플레이 산업에 있어 없어서는 안 될 핵심부품 중의 하나이다. 또한, 최근에는 스마트 산업이 발전함에 따라 터치 패널이 차지하는 비중이 증가하고 그 중요성이 커지면서 고감도, 고해상도를 가지는 디스플레이 기술에 대한 요구가 증가하고 있다. 이러한 요구에 따라 차세대 디스플레이로 주목받고 있는 분야가 바로 터치스크린 패널(Touch Screen Panel)이다. 디스플레이용 터치 패널은 저저항막 방식, 정전용량 방식, 적외선 방식, 초음파 방식 등 다양한 방법이 있다. 그 중 정전용량 방식은 고투과율과 내구성, 고감도 등의 장점으로 Apple사의 iPhone, iPad에 적

*Corresponding Author : Pung-Keun Song
Department of Material Science and Engineering, Pusan National University
E-mail : pksong@pusan.ac.kr

용되면서 터치 시장에서의 비중을 높이고 있다. 또한, 정전용량 방식의 터치패널은 다른 방식에 비해 멀티터치 적용에 이점을 가지고 있어 앞으로도 주목될 것으로 예상된다. 하지만, 정전용량 방식은 다른 터치 패널에 비해 낮은 면저항을 요구하고 있다. 일반적으로 저항막 방식의 경우 4인치 급 디스플레이 기준으로 $150 \Omega/\square$ 의 면저항이 요구된다. 정전용량 방식의 경우 10포인트 이상 터치 포인트 및 수많은 신호를 전달하기 위해서는 $10 \Omega/\square$ 이하의 저항이 요구된다. 스퍼터링법으로 면저항 $10 \Omega/\square$ 이하를 가지는 ITO 박막을 제작하는 것은 매우 고난이도 기술이다. 현재 생산라인에서는 전기적 및 광학적 특성이 우수한 ITO 박막을 제조하기 위하여 거의 대부분 소결체의 단일 타깃을 사용하는 방법을 채택하고 있다. 하지만 이러한 공정은 뛰어난 박막물성은 획득할 수 있지만 가격경쟁력 측면에서는 그 한계성이 존재하기 때문에, 최근 산업현장에서는 더욱 제조비용이 저렴한 새로운 공정에 대한 관심이 높아지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 산업적으로 많이 쓰이는 DC 스퍼터링법과 비교하여, 높은 증착율과 가격이 저렴한 메탈 금속을 사용하기 때문에 제조비용 측면에서 상대적으로 우위성을 가지는 반응성 DC 스퍼터링법을 이용하여 ITO 막을 제작하였다³⁻⁵⁾. 다양한 DC 파워에서 ITO 필름을 PET위에 증착한 후, 대기 중에서 열처리를 실시하여 증착조건과 열처리 시간에 따른 전기적 물성 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 크기의 PET 기판 위에 반응성 DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 30 nm 두께의 ITO 박막을 증착하였다. PET기판은 초음파 세척기내에서 에탄올 및 이온교환수를 이용하여 전처리 과정을 행하였다. 증착 전 챔버 내의 작업압력은 약 $1.0 \times 10^{-6} \text{ torr}$ ($1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)까지 배기하였으며, 증착 압력은 $\text{Ar} + \text{O}_2$ 분위기에서 0.28 Pa 를 유지하였다. 반응성 스퍼터링의 경우, 박막의 증착속도는 반응성 가스인 산소의 투입량의 변화에 따라 이력곡선(hysteresis curve)을 나타내는 것이 특징이다.³⁻⁴⁾ 즉 산소 첨가량이 적을 경우 증착속도는 매우 크지만 산소첨가량이 어느 정도 증가하면 증착속도가 갑자기 크게 감소하는 천이 영역이 존재하게 된다. 이것은 타깃의 표면이 sputtering yield가 큰 metal mode에서 sputtering yield가 작은 oxide mode로 변하기 때문이다. 따라서 본 실험에서는 선행연구를 통해 타깃 표면이 완전히 oxide mode로

전환되어 증착물의 큰 변화가 없는 영역인 산소 유량 [$\text{O}_2/(\text{Ar} + \text{O}_2)$] 25%로 유지하여 증착하였다. 또한 반응성 스퍼터링에서 나타나는 전형적인 특징인 증착속도에 대한 이력곡선을 제거함으로써 일정한 박막 두께를 얻기 위하여 챔버내에 산소 주입 전 Ar gas만을 이용하여 pre-pre sputtering을 15분간 실시하여 타깃 표면은 항상 금속상태가 되도록 하였다. 최종적으로 박막물성의 재현성을 높이기 위하여 증착 전 산소 주입 후에 pre sputtering을 10분 실행하여 방전의 안정성을 확보하였다⁶⁾.

증착 중 DC 파워는 70 W 부터 110 W 까지 10 W 씩 증가시키며 증착을 진행하였다. 스퍼터링 타깃으로는 직경 3 inch 크기의 In/Sn (Sn 2, 5 wt.%) 합금 타깃을 Cu backing plate에 접합하여 사용하였다. 열처리하는 대기 분위기의 전기로 내에서 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 120°C 에서 6 또는 12시간동안 유지한 후, 자연냉각 시켰다. 박막의 전기적 특성은 Hall-effect measurements system (ECOPIA, HMS3000)을 통해 측정하였으며, 증착 시 DC 파워와 열처리 시간에 따른 비저항, 캐리어 농도, 및 이동도를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

In에 Sn을 2 또는 5 wt% 첨가한 두 종류의 금속 합금 타깃을 이용하여 산소 분위기에서 반응성 스퍼터링법으로 증착한 ITO 박막을 대기 중에서 후 열처리를 실시하여 전기적 특성을 비교하였다. 그림 1, 2, 3은 In/Sn 5 wt.% 타깃을 이용하여 다양한 DC파워에서 증착한 ITO 박막의 후 열처리 시간에 따른 비저항, 캐리어 밀도 및 이동도의 변화를 각각 나타낸다. 검은색은 열처리를 하지 않은 박막,

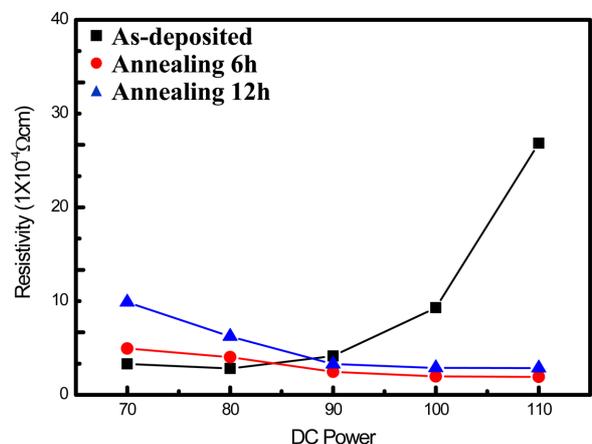


Fig. 1. Resistivity in relation to DC power and annealing time for the ITO thin film deposited by reactive DC magnetron sputtering using In-Sn (5 wt%) metal alloy target.

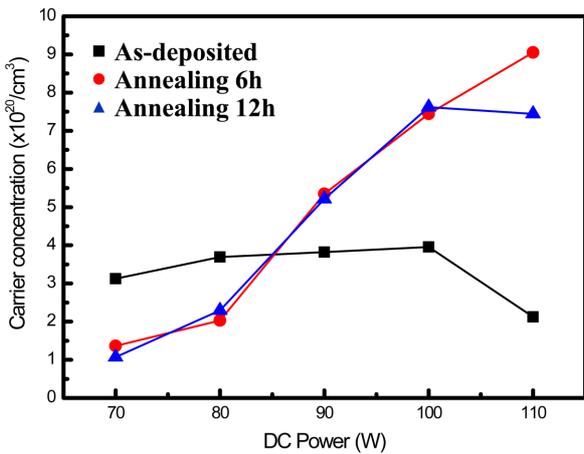


Fig. 2. Carrier concentration in relation to DC power and annealing time for the ITO thin film deposited by reactive DC magnetron sputtering using In-Sn (5 wt%) metal alloy target.

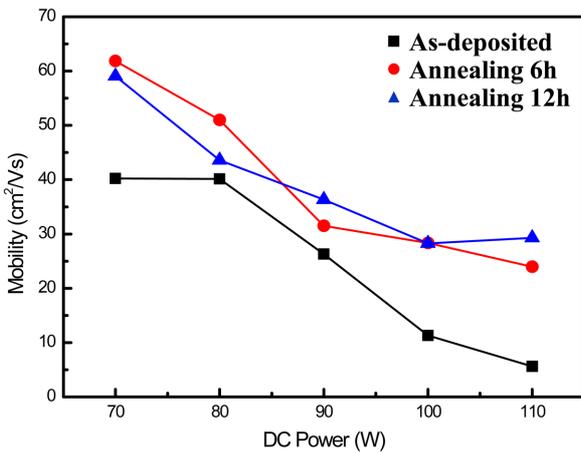


Fig. 3. Hall mobility in relation to DC power and annealing time for the ITO thin film deposited by reactive DC magnetron sputtering using In-Sn (5 wt%) metal alloy target.

붉은색은 6시간, 파란색은 12시간 열처리 한 결과이다.

상온에서 증착한 박막의 경우, 비저항은 DC 파워 80 W까지는 거의 같은 값을 나타내지만 90 W 이상에서는 크게 증가함을 확인 할 수 있었다. 박막의 전기비저항은 캐리어 밀도와 이동도에 의존하는데, 그림 2의 캐리어 밀도를 보면 DC 파워 증가에 따라 큰 변화는 보이지 않지만, 이동도는 크게 감소함을 확인 할 수 있다. 따라서 열처리 하지 않은 경우, DC 파워 90 W 이상에서 전기 비저항의 큰 증가는 이동도의 감소에 기인한 것으로 생각된다.

일반적으로 산화물반도체의 경우, 박막의 전기적 특성은 박막의 미세구조 및 결정성에 크게 의존하는 것으로 보고되어 있다⁵⁻⁶⁾. 또한 이러한 산화물 반도체 박막의 미세구조 및 결정성은 스퍼터링 공

정 중 발생하며 일반적으로 수 eV 정도의 운동에너지를 가지는 스퍼터 원자들과 비교하여 매우 높은 수십 ~ 수백 eV 정도의 운동에너지를 가지는 고에너지 입자 (아르곤 중성원자 또는 산소음이온)들의 충격에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다^{5,7)}. 이러한 고에너지 입자들의 초기 에너지는 방전 중의 캐소드에 인가되는 전압에 의존하게 된다.

한편 본 실험에서 관찰한 결과 캐소드에 인가하는 DC 파워가 증가할수록 캐소드 전류-전압은 단조롭게 증가함을 확인할 수 있었으며, DC 파워가 70 W에서 110 W로 증가시킨 경우, 캐소드 전압은 340 V에서 370 V까지 증가함을 확인 하였다.

따라서 그림 3에서 열처리를 하지 않은 박막에 대하여 DC 파워의 증가에 따른 홀 이동도의 감소는 증착 중 성장하는 박막 표면에 입사하는 고 에너지 입자들의 충격에너지의 증가에 따른 박막 손상에 의한 박막의 결정성의 저하에 기인한다고 생각된다. 그러나 이러한 고 에너지 입자들의 충격에 의한 박막의 결정성을 비교하기 위하여 XRD 측정을 통하여 관찰 하였으나, 박막의 두께가 매우 얇은 30 nm 정도이며, 실온에서 증착한 박막이기 때문에 모두 비정질 구조로 나타났다. 따라서 박막의 결정성에 대한 상대적인 평가는 어려웠다⁷⁾.

한편 ITO 박막의 결정성은 박막의 화학양론 조성에도 매우 의존한다. 성장 중인 박막 표면에 고 에너지 입자들의 충격이 있는 경우, ITO 박막의 구성 원소인 In 및 Sn과 비교하여 상대적으로 질량이 작고 가벼운 산소원자가 금속과 산소간의 결합을 끊고 박막을 이탈하게 되며, 이러한 현상을 “re-sputtering”이라고 한다. 따라서 캐소드에 인가되는 전압이 증가함에 따라 고 에너지 입자들의 박막 충격에너지는 증가하게 되고, 보다 많은 산소원자들은 re-sputtering에 의해 박막을 이탈하게 된다. 그 결과 박막은 화학양론 조성을 벗어난 산소가 부족한 조성이 되어 결국 박막의 결정성을 저하하게 될 것으로 예상 된다. 따라서 그림 3에서 열처리를 하지 않고 실온에서 증착한 ITO 박막의 비정향의 증가 및 홀 이동도의 큰 감소는 고 에너지 입자들의 충격으로 re-sputtering된 산소의 증가에 따른 조성결함에 의한 박막결정성의 저하에 기인한 것으로 판단된다⁷⁻⁹⁾.

먼저 비저항의 경우, 실온에서 증착한 박막은 DC 파워 90 W 이상에서 큰 증가를 보이지만, 열처리한 박막은 DC 파워의 증가와 함께 단조롭게 감소함을 확인할 수 있었다. 전술한 바와 같이, 열처리를 하지 않은 박막의 경우, 파워에 따른 박막의 비저항의 변화는 캐리어 밀도보다는 홀 이동도의 변화에 크게 의존하는 것으로 나타났다. 하지만 열처리를

행한 박막의 경우, 홀 이동도는 마찬가지로 파워 증가에 따라 감소하지만 캐리어밀도는 오히려 파워증가에 따라 크게 증가하여, 그 결과 비저항은 감소한 것으로 확인 되었다.

이러한 캐리어 밀도의 향상은 열처리에 의해 박막 결정성이 향상되어 도펀터인 Sn이 전기적으로 활성화되어 보다 많은 캐리어를 생성하였기 때문이라고 판단된다. 또한 열처리를 행한 경우, 파워에 따른 이동도의 감소는 박막 결정성의 저하 보다는 캐리어밀도의 증가에 따른 이온화불순물 산란에 더욱 의존했기 때문이라고 판단된다⁸⁻⁹⁾.

그림 4, 5, 6은 Sn 2 wt%를 함유한 In-Sn 합금타깃을 이용하여 다양한 DC파워에서 증착한 ITO 박막의 후 열처리 시간에 따른 비저항, 캐리어 밀도 및 이동도의 변화를 각각 나타낸다. 검은색은 열처리를 하지 않은 박막, 붉은색은 6시간, 파란색은 12시간 열처리 한 결과이다. 그림 4에 나타낸 바와 같이 열처리를 하지 않은 ITO박막의 경우 DC파워의 증가에 따라 비저항은 조금은 증가하지만 큰 변화는 관찰할 수 없었다. 이것은 그림 1에서 나타낸 Sn 5 wt%를 함유한 합금타깃을 사용하여 증착한 ITO박막의 비저항은 DC파워 90 W이상에서 크게 증가한 결과와 비교해 볼 때 뚜렷한 차이를 나타낸다. 그리고 6시간 열처리를 행한 경우, 열처리를 하지 않은 박막과 비교하여 비저항의 큰 차이는 관찰할 수 없었으나, 12시간 열처리를 행한 경우 DC파워 전 영역에서 상대적으로 높은 비저항을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다.

그림 5는 Sn 2 wt% 함유한 In-Sn합금 타깃을 사용하여 증착한 박막의 증착 파워 및 열처리 시간에 따른 캐리어밀도 변화를 나타낸다. 증착 시 DC파워가 증가함에 따라 박막의 캐리어 밀도는 조금씩 증가함을 확인 할 수 있다. 이것은 파워 증가에 따른 고에너지 입자들의 기판 입사에너지의 증가에 의해 생성되는 산소공공이 증가했기 때문이라고 생각된다. 또한 열처리 및 열처리 시간에 따라 캐리어밀도는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 증착 중 박막에 생성된 산소공공이 대기 중 열처리에 의해 소멸되는 것을 의미한다.

한편, Sn 5 wt%함유한 타깃을 사용하여 증착한 박막의 열처리에 따른 캐리어밀도(그림 2 참고)와 비교해 보면, Sn 2 wt%의 경우 캐리어밀도가 상대적으로 작은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이것은 Sn 5 wt%의 경우 도펀터 함량이 많기 때문에 열처리에 따른 결정화에 의해 전기적으로 활성화된 Sn의 양이 증가하였기 때문이라고 생각된다.

그림 6은 Sn 2 wt%함유한 타깃을 사용하여 증착

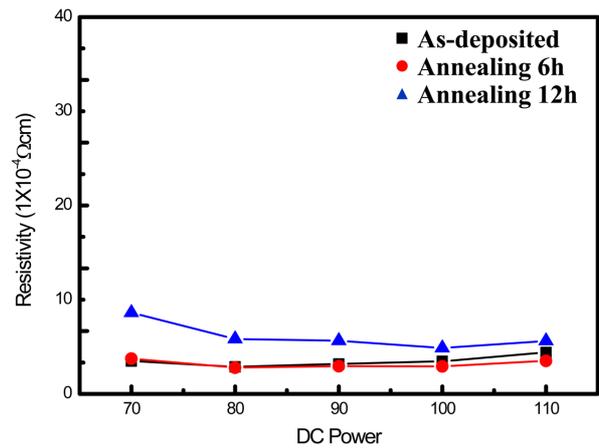


Fig. 4. Resistivity in relation to DC power and annealing time for the ITO thin film deposited by reactive DC magnetron sputtering using In-Sn (2 wt%) metal alloy target.

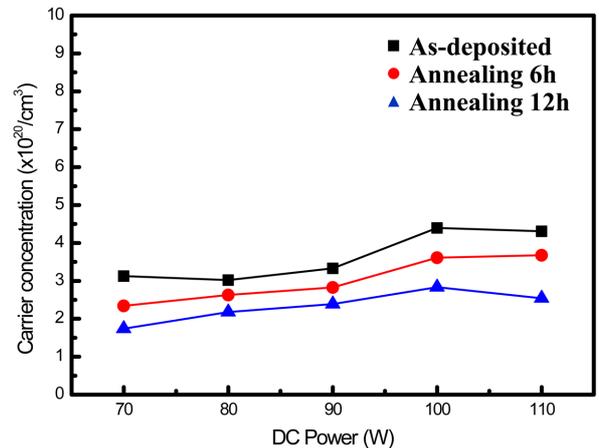


Fig. 5. Carrier concentration in relation to DC power and annealing time for the ITO thin film deposited by reactive DC magnetron sputtering using In-Sn (2 wt%) metal alloy target.

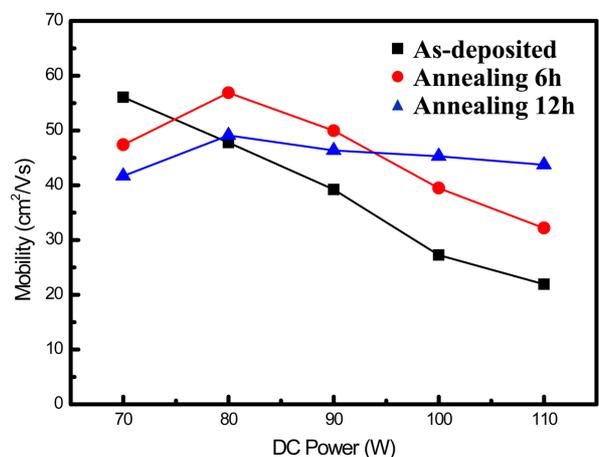


Fig. 6. Hall mobility in relation to DC power and annealing time for the ITO thin film deposited by reactive DC magnetron sputtering using In/Sn (2 wt.%) metal alloy target.

한 ITO박막의 증착 파워 및 열처리 시간에 따른 홀 이동도의 변화를 나타낸다. 열처리를 하지 않은 박막의 경우 증착파워의 증가와 함께 이동도는 크게 감소함을 확인 할 수 있다. 이것은 전술한 바와 같이 고에너지 입자들의 기관충격에너지의 증가에 의한 박막의 결정성 저하에 기인한 것으로 생각된다. 하지만 열처리를 행한 박막의 경우 80 W이상에서는 대부분 상대적으로 높은 이동도를 나타낸다. 이것은 열처리에 따른 박막의 결정성의 증가에 의한 것으로 생각 된다. 또한 그림 3에 나타낸 Sn 5wt%와 비교해 보면 상대적으로 이동도는 높은 값을 나타내는 것을 확인 할 수 있다. 이 결과에 대해서는 두 가지의 원인을 예상할 수 있다. 첫째 Sn 2 wt%의 경우 불순물의 함유량이 적기 때문에 열처리에 의한 박막의 결정화도가 높을 것으로 생각된다. 두 번째로는 Sn 2wt%의 경우 그림 5에 나타낸바와 같이 캐리어밀도가 낮기 때문에 이온화불순물 산란에 의한 영향이 상대적으로 작기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

In에 Sn을 2 또는 5 wt% 첨가한 두 종류의 금속 합금타깃을 이용하여 산소 분위기에서 반응성 스퍼터링법으로 증착한 ITO 박막을 대기 중에서 열처리를 행한 후 전기적 특성을 비교하였다. Sn 5 wt%를 함유한 타깃의 경우, 열처리를 하지 않은 박막의 비저항은 증착중의 파워의 증가에 따라 크게 증가함을 확인 할 수 있었다 이것은 증착공정 중 발생하는 고 에너지 입자들의 충격에 의한 박막 손상에 기인하는 것으로 생각되며, 이러한 현상은 박막의 후열처리를 통하여 크게 개선됨을 확인 할 수 있었다. 한편 Sn 2 wt%를 함유한 합금 타깃의 경우, Sn 5 wt% 타깃과 비교하여 상대적으로 박막의

비저항의 변화폭은 작은 것으로 확인 되었으며, 이것은 캐리어밀도 및 이동도의 변화 폭이 작기 때문이라고 생각된다. 따라서 스퍼터로 30 nm 두께를 가지는 초박막 ITO를 증착할 경우 비저항의 공정 변수 의존성을 포함한 실험의 재연성에 있어서는 Sn 5 wt%타깃 보다는 Sn 2 wt%타깃이 더 우수성을 가진다고 생각된다.

후 기

이 논문은 부산대학교 자유과제학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

References

1. Y. S. Park, S.H. Lee, P.K. Song, J. Kor. Inst. Sur. Eng., 40 (2007), 107.
2. J.H. Jung, S. H. Cho, P. K. Song, J. Kor. Inst. Sur. Eng., 46 (2013) 16.
3. J. H. Kim, C. G. Kang, Y. T. Kim, W. S. Cheong, P. K. Song, J. Nanosci. Nanotechnol, 13 (2012) 1.
4. S. Honda, M. Watamori, K. Oura, Thin Solid Films, 281 (1996) 206.
5. C. MENG, B. Xuedong, G. Jun, S. Chao, H. Rongfang, W. Lishi, J. Mater. Sci. Technol., 16 (2000) 281.
6. S. W. Kang, H. J. Lee, S. H. Cho, W. S. Cheong, G. H. Lee, P. K. Song, J. Nanoelectron. Optoelectron., 7 (2012) 494.
7. S. W. Kang, S. H. Cho, W. S. Cheong, G. H. Lee, P. K. Song, J. Nanoelectron. Optoelectron., 9 (2014) 1.
8. A. S. A. C. Diniz, Renewable Energy., 36 (2011) 1153.
9. N. Oka, Y. Kawase, Y. Shigesato, Thin Solid Films., 520 (2012) 4101.