

전자빔 조사에 따른 In₂O₃/Ti 적층박막의 전기적, 광학적 특성 변화

문현주* · 전재현** · 송영환* · 오정현* · 공태경* · 최동혁** · 손동일** · 김대일*[†]
*울산대학교 첨단소재공학부, **동국실업주식회사

Influence of Electron Irradiation on the Structural Electrical and Optical Properties of ITO/Ti bi-layered Films

Hyun-Joo Moon*, Jae-Hyun Jeon**, Young-Hwan Song*, Jung-Hyun Oh*, Tae-Kyung Gong*,
Dong-Hyuk Choi**, Dong-Il Son**, Daeil Kim*[†]

*School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan 680-749, Ulsan, Korea

**Dongkook Ind. Co., Ltd. Ulsan 683-804, Korea

Abstract We have considered the influence of electron irradiation on the optical and electrical properties of In₂O₃/Ti bi-layered films prepared with RF and DC magnetron sputtering. The In₂O₃/Ti thin films irradiated at 600 eV shows the lowest resistivity of $6.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$. The optical transmittance in a visible wave length region also influenced with the electron irradiation energy. The film that electron irradiated at 600 eV shows 82.9% of optical transmittance in this study. By comparison of figure of merit, it is concluded that the opto-electrical performance of In₂O₃/Ti bi-layered film is improved with electron irradiation.

(Received October 13, 2015; Revised October 19, 2015; Accepted October 29, 2015)

Key words : In₂O₃, Ti, Magnetron sputtering, Electron irradiation, Figure of Merit

1. 서 론

산화인듐(In₂O₃) 박막은 높은 가시광 투과도와 낮은 전기비저항을 동시에 갖는 투명전극재(Transparent Conducting Oxide; TCO)로서 박막형 태양 전지(Solar cell) 및 다양한 디스플레이 소자의 전극 재료로 활용되고 있다[1]. 최근에는 유연성을 갖는 표시소자에 다양한 TCO 박막을 적용하기 위하여 유리기판 대신 Poly Carbonate(PC), Poly Ethylene Terephthalate(PET) 그리고 Poly Ether Sulfon(PES) 기판을 이용한 투명전극 증착에 대한 연구가 보고되고 있다[2-4]. 그러나 PC, PET, PES 등의 고분자 기판을 사용한 TCO 증착은 열처리 온도에 제약을 받기 때문에 박막의 전기적, 광학적 물성을 개선시키는 방법으로 TCO/metal[2], TCO/Oxide[5], TCO/Metal/TCO[6] 등의 적층형태의 증착기술이 연구되고 있으며, 전자빔(Electron Irradiation) 표면조사를 이용한 표면개질 기술 또한 제시되고 있다[7].

본 연구에서는 박막의 증착율과 화학적 조성비를 용이하게 조절 할 수 있는 Direct current(DC) 및 Radio Frequency(RF) 마그네트론 스퍼터를 이용하여 유리기판에 10 nm의 Ti 완충막을 증착하고 상부에 90 nm의 In₂O₃ 박막을 연속으로 증착하였다. 또한 In₂O₃/Ti 적층박막을 제작한 후에 고효율 열처리 기술인 전자빔을 표면에 조사하고 박막의 전기광학적 특성 변화를 X선 회절분석기(X-ray Diffractometer; XRD), 원자간력현미경(Atomic Force Microscope; AFM), 자외선-가시광 분광기로 측정하여, 최적의 In₂O₃/Ti 박막 특성을 확보할 수 있는 전자빔 조사 조건을 도출하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 상온에서 유리기판(Corning 1747, $3 \times 3 \text{ cm}^2$)에 RF와 DC 마그네트론 스퍼터, 직경 3 인치인 In₂O₃(순도 99.99%) 및 Ti(순도 99.5%) 타

[†]Corresponding author. E-mail : dkim84@ulsan.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

Table 1. Experimental conditions

Parameters	Condition	
Thickness (nm)	In ₂ O ₃ , 100, 90	Ti, 10
Base Pressure (Torr)	6×10^{-7}	
Deposition Pressure (Torr)	1×10^{-3}	
Target Power Density (W/cm ²)	RF 3.5	DC 1.5
Ar Gas Flow Rate (sccm)	10	
Deposition Rate (nm/min)	6	1
Electron beam energy (eV)	500, 600, 700, 800	
Electron irradiation pressure (Torr)	1×10^{-4}	

겟을 사용하여 두께 100 nm의 In₂O₃ 단층박막과 In₂O₃ 90 nm/Ti 10 nm 적층박막을 제작하였다. 증착 이전에 유리기판은 초음파 세척기를 이용하여 에탄올과 증류수에 각각 10분씩 세척하고 질소가스로 건조하였다.

증착 후 두께측정기(Dektak-150, Varian)을 사용하여 증착율을 측정하였고, 전자빔 조사는 유도결합플라즈마(Inductive Coupled Plasma, ICP) 안테나에 RF 3 W/cm²를 인가하며, 특정 에너지를 갖는 전자빔을 30분간 박막표면에 조사하였다. 박막증착 및 전자빔 조사 조건은 Table 1에 나타내었다.

전자빔 조사에너지에 따른 박막의 결정성 변화는 X선 회절분석기(X'pert pro MRD, philips, 한국기초과학지원연구원, KBSI 대구센터)로 측정하였으며, In₂O₃(222) 회절피크의 반가폭(Full Width at Half Maximum, FWHM)과 Scherrer 관계식을 이용하여 박막의 결정립 크기를 구하였다[8, 9].

가시광 영역(380~780 nm)의 광투과도 분석은 자외선-가시광 분광기(측정영역 200~900 nm, Cary 100 Cone, Varian)를 사용하였으며, 표면거칠기(Root mean square; RMS)는 원자간력현미경(측정영역 $2 \times 2 \mu\text{m}^2$, XE-100, Park system)을 이용하였고, 전기적 특성은 Van der Pauw 법을 적용한 Hall 효과 측정기(HMS-3000, Ecopia)로 측정하였다.

3. 실험결과

Fig. 1은 전자빔 조사 에너지에 따른 In₂O₃/Ti 적

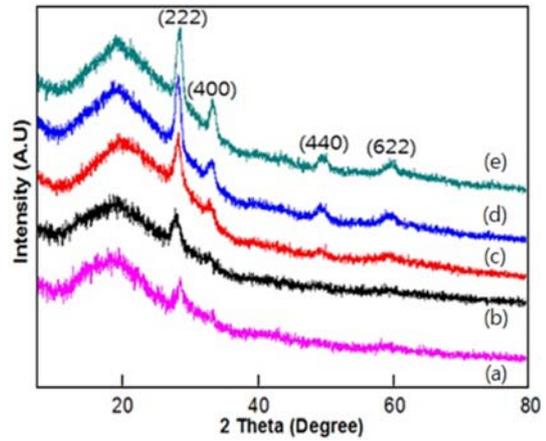


Fig. 1. XRD pattern of In₂O₃/Ti bi-layered films prepared under different electron irradiation energies. (a) As deposited film, (b) Electron irradiated film at 500 eV, (c) 600 eV, (d) 700 eV, and (e) 800 eV.

Table 2. Variation of grain size as a function of electron irradiation energy

Condition		Grain size (nm)
As deposited In ₂ O ₃ /Ti film		1.85
Electron irradiated In ₂ O ₃ /Ti film	500 eV	1.94
	600 eV	3.12
	700 eV	4.84
	800 eV	6.09

층박막의 X선 회절패턴 결과이다. 상온에서 증착된 박막에서 약한 회절피크가 검출되었으며, 전자빔 에너지가 증가함에 따라 상대적으로 강한 In₂O₃(222) 회절피크가 측정되었다.

Table 2에 Scherrer관계식[9]으로 구한 박막의 결정립 크기(D)를 나타내었다.

$$D = 0.9 \lambda / B \cos\theta \quad [9]$$

위 식에서 λ 는 X선(Cu-K α 선, $\lambda=0.15406$ nm)의 파장, B는 In₂O₃(222) 피크의 반가폭이며 θ 는 X선 회절각도를 의미한다.

500 eV 전자빔이 조사된 박막의 결정립 크기는 1.94 nm이었으며, 800 eV 전자빔이 조사된 박막의 결정립 크기는 6.09 nm로 증가하였다. 이러한 결정립 크기의 증가는 전자빔 조사에 따른 박막의 결정화에 의한 것으로 사료된다[10].

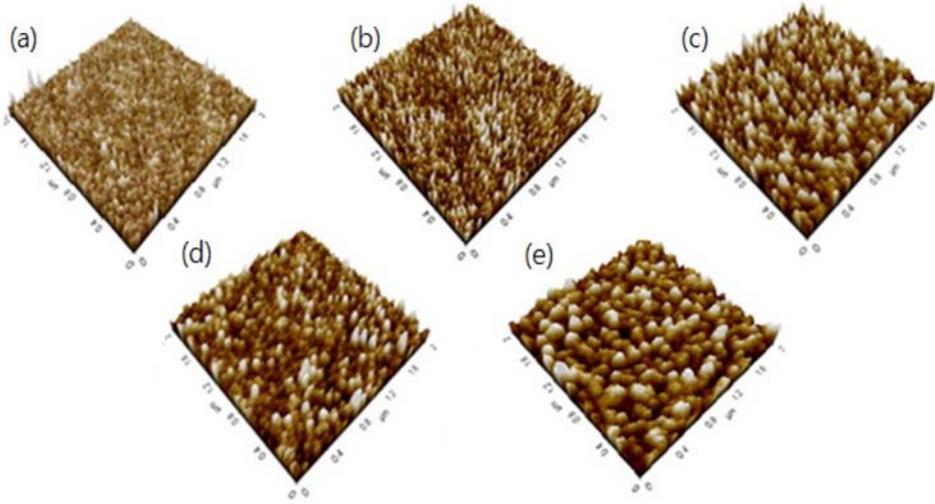


Fig. 2. AFM images and surface (RMS) roughness of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ bi-layered films prepared under different electron irradiation energies. (a) As deposited film, RMS : 0.62 nm. (b) Electron irradiated film at 500 eV, RMS : 0.55 nm, (c) 600 eV, RMS : 0.41 nm (d) 700 eV, RMS : 0.50 nm, and (e) 800 eV, RMS : 0.58 nm.

Fig. 2는 전자빔 조사에너지에 따른 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 적층 박막의 표면거칠기 변화를 측정된 결과이다. 투명전극용 박막의 거친 표면은 전기비저항의 증가와 가시광 흡수의 원인이 되므로 In_2O_3 박막의 표면거칠기는 투명전극 소재 활용에 중요한 요소이다. 전자빔 조사 이전의 표면거칠기는 0.62 nm이었으나, 500 eV의 전자빔 이 조사된 박막의 표면거칠기는 0.41 nm로 감소함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 전자빔 조사에너지에 따른 박막의 가시광 투과도를 측정된 결과이다. 전자빔을 조사하지 않은 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 적층박막의 평균 가시광투과도는 70.4%였으나 전자빔 에너지가 증가함에 따라 투과도는 최대 82.9%까지 증가하였다.

이는 Fig. 2의 결과와 같이 전자빔 조사에 의하여 상대적으로 평탄한 표면은 거친 표면보다 광 흡수율이 낮으며[11], 전자빔 조사에너지가 증가함에 따라 가시광이 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 박막을 투과하면서 발생하는 결정립계에서 흡수현상이 줄어들기 때문에 상대적으로 가시광투과도가 향상된 것으로 사료된다[6].

Table 3에 전자빔 조사에너지에 따른 박막의 전기적 특성변화를 나타내었다. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 적층박막이 In_2O_3 단층박막($6.5 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$)보다 상대적으로 낮은 비저항을 보임으로써, 하부 Ti 완충박막이 상부 In_2O_3 박막의 전기전도도를 향상시킴을 알 수 있었

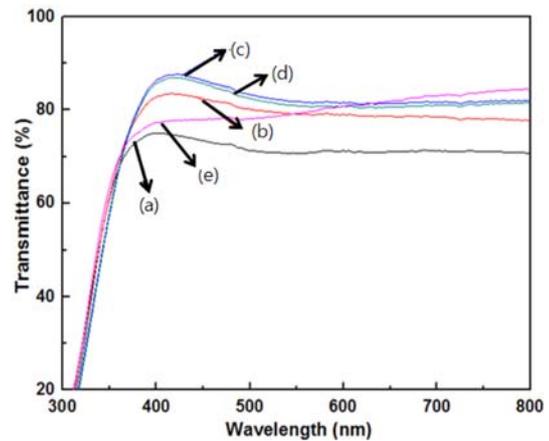


Fig. 3. Optical transmittance of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ bi-layered films prepared under different electron irradiation energies. (a) As deposited film, (b) Electron irradiated film at 500 eV, (c) 600 eV, (d) 700 eV, and (e) 800 eV.

다. 또한 전자빔 조사 이전의 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ti}$ 박막의 비저항은 $2.6 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 로 측정되었으나 600 eV 전자빔 이 조사된 박막에서 더 낮은 비저항($6.9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$)이 측정되었다. 이는 D. Kim의 선행연구와 같이 전자빔 조사로 인해 In_2O_3 박막의 전기전도도가 향상되는 결과와 일치하는 경향을 보였다[7]. 이러한 전기전도도 개선효과는 특정에너지를 갖는 전자빔 조사에 따른 박막의 결정립 성장으로 결정립계에서 포획 또는 산란되는 전자의 수가 감소하기 때문

Table 3. Variation of electrical properties of In₂O₃ and In₂O₃/Ti films prepared under different electron irradiation energies

Condition		Carrier Concentration ($\times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$)	Mobility ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$)	Resistivity ($\times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$)
As deposited In ₂ O ₃ film		2.1	4.7	6.5×10^{-3}
As deposited In ₂ O ₃ /Ti film		3.0	10.1	2.6×10^{-3}
Electron irradiated In ₂ O ₃ /Ti film	500 eV	3.4	13.6	1.9×10^{-3}
	600 eV	4.0	25.9	6.9×10^{-4}
	700 eV	4.9	17.8	7.2×10^{-4}
	800 eV	0.4	5.2	3.5×10^{-2}

Table 4. Figure of merit of In₂O₃ and In₂O₃/Ti films prepared under different electron irradiation energies

Condition		Transmittance (%)	Sheet resistance (Ω / \square)	Figure of Merit (Ω^{-1})
As deposited In ₂ O ₃ film		76.1	650	1.0×10^{-4}
As deposited In ₂ O ₃ /Ti film		70.4	260	1.1×10^{-4}
Electron irradiated In ₂ O ₃ /Ti film	500 eV	79.8	190	5.5×10^{-4}
	600 eV	82.9	69	2.2×10^{-3}
	700 eV	82.2	72	1.9×10^{-3}
	800 eV	80.3	3,500	3.1×10^{-5}

에 상대적으로 전하농도와 이동도가 증가된 결과로 사료된다.

Table 4는 전자빔 조사에너지에 따른 박막의 Figure of merit(FOM) 비교 결과이다. Figure of merit은 투명전도성 소재의 전기적 및 광학적 물성을 비교 할 수 있는 척도로 가시광 투과도와 전기 전도도는 서로 반비례 관계를 가짐으로 가시광 투과도와 전기전도도의 선택적 제어가 필요하며 수식은 다음과 같다[12].

$$\text{Figure of merit (FOM)} = T^{10} / R_{\text{sh}}$$

위 식에서 T는 평균 가시광 투과도이며 R_{sh}는 면저항을 나타낸다. 본 연구에서 전자빔 조사 이전의 In₂O₃/Ti 박막의 FOM 수치는 $1.1 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 이었으나, 600 eV 전자빔이 조사된 In₂O₃/Ti 박막의 FOM 수치는 $2.2 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 로 증가하여 박막의 광학적 전기적 완성도가 전자빔 조사에 의하여 향상되었음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF와 DC 마그네트론 스퍼터를 이

용하여 유리기판에 10 nm 두께의 Ti 완충층을 증착하고 상부에 90 nm의 In₂O₃ 박막을 증착 한 후, 적층화 및 전자빔 조사에너지에 따른 박막의 광학적, 전기적 특성변화를 고찰하였다.

In₂O₃/Ti 적층박막의 결정화는 전자빔 에너지가 증가함에 따라 향상되었으며 표면거칠기는 0.41 nm로 감소하였다. 전자빔 조사 이전의 In₂O₃/Ti 박막의 비저항은 $2.6 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 로 측정되었으나 600 eV 전자빔이 조사된 박막에서 더 낮은 비저항($6.9 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$)과 상대적으로 높은 82.9%의 가시광 투과율이 측정되었다.

본 연구를 통하여 In₂O₃/Ti 적층박막을 증착하고 600 eV의 전자빔을 표면에 조사할 경우, 기존의 In₂O₃ 단층박막 보다 개선된 전기적, 광학적 특성을 확보 할 수 있음을 알 수 있었다.

Acknowledgement

이 논문은 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의 인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2013H1B8A2032122).

References

1. S. Karthikeyan, A. E. Hill and R. D. Pilkington : Thin Solid Films, **550** (2014) 140.
2. Y. S. Kim, J. H. Park and D. Kim : Vacuum, **82** (2008) 57.
3. M. H. Ahn, E. S. Cho and S. J. Kwon : Vacuum, **101** (2014) 221.
4. P. H. Lei, C. M. Hsu and Y. S. Fan : Organic Electronics, **14** (2013) 236.
5. F. F. Ngaffo, A. P. Caricato and F. Romano : Appl. Surf. Sci., **255** (2009) 9684.
6. D. Kim : Appl. Surf. Sci., **256** (2010) 1774.
7. S. B. Heo, J. Y. Chun, Y. J. Lee, H. M. Lee and D. Kim : J. Kor. Soc. Heat Treat., **25** (2012) 134.
8. S. Song, T. Yang, J. Liu, Y. Xin, Y. Li, S. Han, Appl. Surf. Sci., **257** (2011) 7061.
9. B. D. Cullity : Elements of X-ray diffractions, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978) 102-121.
10. D. Kim : J. Kor. Soc. Heat Treat., **24** (2011) 199.
11. Y. S. Kim, S. B. Heo, H. M. Lee, Y. J. Lee, I. S. Kim, M. S. Kang, D. H. Choi, B. H. Lee, M. G. Kim and D. Kim : Appl. Surf. Sci., **258** (2012) 3903.
12. G. Haacke : J. Appl. Phys., **47** (1976) 4086.