

Characterization of transparent ATO conducting films prepared by RF magnetron sputtering

Sung Uk Lee, Yong Seob Park and Byungyou Hong[†]

School of Information and Communication Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received March 17, 2008)

(Accepted April 8, 2008)

Abstract In this study, we synthesized ATO films using RF magnetron sputtering method consisted of SnO₂ target added Sb of 6 wt% and investigated the effect of O₂ on structural, electrical, and optical properties of ATO films. As a result, in case of O₂/Ar ratio of 0.11, we obtained ATO films exhibit the properties such as the resistivity about 8×10^{-3} [Ω -cm], the transmittance of 85.17 %, and retille structure.

Key words ATO, Sputtering, Crystallization, Resistivity, Transmittance, Optical band gap, Surface roughness

RF 마그네트론 스퍼터링 법에 의한 ATO 투명전도막의 특성

이성욱, 박용섭, 홍병유[†]

성균관대학교 정보통신공학부, 수원, 440-746

(2008년 3월 17일 접수)

(2008년 4월 8일 심사완료)

요약 본 연구에서는 ATO 박막의 전도 특성향상을 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여, 6 wt%의 Sb가 첨가된 SnO₂ 박막을 합성을 진행하였으며, 박막합성시 스퍼터링 가스인 아르곤(Ar)과 반응가스인 산소(O₂)의 분압 비율의 증가에 따른 ATO 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성들의 고찰하였다. 결과적으로 산소/아르곤의 비율이 0.11에서 4.8×10^{-3} [Ω -cm]의 비저항과 85.17 %, 그리고 retille 구조의 이상적인 전도특성과 투과특성, 그리고 결정화를 이룬 ATO 박막 얻었다.

1. 서론

투명전도막은 1907년 Badeker가 sputtering법으로 제작한 Cd 산화막에서 출발하였으며, 현재에는 저항률이 1×10^{-4} Ω -cm 이하의 높은 전도특성과 400~800 nm 파장의 가시광 영역에서 85 % 이상의 광 투과율을 갖는 고품질 투명전도막의 필요성이 요구되어지고 있으며, 특히 투명전도막의 제조는 평판 디스플레이(FPD, Flat panel display)의 제조에 있어서 매우 중요한 기술로서, liquid crystal display(LCD), plasma display panel(PDP), electro-luminescence display(EL)와 같은 디스플레이 분야와 solar cell, infrared-reflection window, anti-reflection coating 등 다양한 분야에 응용되고 있다[1-4]. 투명전도막의 증착방법으로는 주로 chemical vapor deposition(CVD), sputtering, ion plating, spray deposition 등이 있으며,

전기적 및 광학적 특성이 다소 떨어지긴 하지만 제조하기 매우 간편한 sol-gel 방법등이 사용되고 있다. 투명전도막의 종류중 본 연구에서는 제조 원가가 ITO에 비하여 월등히 저렴하고 내화학적, 내마모성 등이 우수하며, 가시광선 영역에서의 광투과율이 85 % 이상의 장점들을 가져 ITO를 대체할 재료로 주목받고 있는 SnO₂계 박막을 합성하였으며, 본 연구에서처럼 현재 Sb, Cl, F, P 등의 원소를 소량으로 첨가하여 비저항 값을 ITO 박막 수준으로 낮추려는 노력이 진행중이다[5].

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 법을 이용하여 양질의 Sb가 도핑된 SnO₂ 박막을 스퍼터링 가스인 아르곤과 반응가스인 산소의 비율을 조절하여 합성하였으며, 박막 형성시 산소 비율 변화에 따른 구조적, 광학적, 전기적 특성등을 고찰하였다.

2. 실험 방법

ATO 박막 증착을 위해 RF 마그네트론 스퍼터링을 이

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-290-7141

Fax: +82-31-290-5669

E-mail: byhong@skku.edu

Table 1
Experimental conditions

Target	SnO ₂ : Sb (94 : 6 wt%)
Substrate	Corning glass 7059
Target-Sub. distance	60 mm
Sub. temp. (T _{sub})	RT
RF power	250 W
Base pressure	1.0 × 10 ⁻⁶ Torr
Total working pressure	10 mTorr
Film thickness	200 ± 20 nm
Gas flow ratio (Ar + O ₂)	95 : 5-75 : 25 sccm

용하였으며, 타겟으로는 안티몬(Sb)이 6 wt% 포함된 SnO₂ target을 사용하였다. 박막 증착은 2 × 1 cm의 glass (coming glass 7059) 기판을 사용하였으며, 유리 기판은 증착 전 표면에 이물질을 제거하기 위해 아세톤, 에탄올, DI-water로 각각 10분씩 초음파 세척을 하였다. 본 실험에서 base pressure를 1.0 × 10⁻⁶ Torr까지 압력을 낮췄으며, 합성 압력은 아르곤과 산소의 혼합가스를 10 mTorr로 유지하였으며, RF 소스에서 250 W의 RF파워를 인가하여 플라즈마를 생성하였다. 플라즈마가 생성된 후 5분 동안 pre-sputtering을 실시하였으며, 산소의 분압의 변화에 따른 Sb가 도핑된 SnO₂(ATO) 박막 모두 200 ± 20 nm로 증착하였다. 실험을 위한 자세한 증착변수들은 Table 1에 나타내었다.

증착된 ATO 박막의 두께는 Surface profiler(alpha-step: TENCOR, 500)를 이용하여 측정하였으며, 정하였다. 탐침식 두께측정을 위해서는 증착된 면과 증착되지 않은 면과의 단차를 만들어야 하는데 이 단차를 만들기 위해 glass의 일부분을 홀더를 사용하여 기판에 고정하였다. ATO의 전기적특성중 하나인 비저항(Resistivity) 값과 홀 이동도(Mobility), 그리고 캐리어 농도(carrier concentration)는 Hall effect measurement(ECOPIA)를 이용하여 측정하였다. 또한 박막의 결정성 분석을 위해서 x-ray diffractometer(XRD: Bruker AXS D8 Discover)를 사용하였으며, 광학적 특성인 광투과도는 UV-spectrophotometer(Hitachi U 300)를 이용하여 측정하였다. 성장되어진 박막의 표면 이미지 측정은 Atomic Force Microscope[AFM: SEIKO 400N] 장비를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

산소 유량의 변화에 따른 ATO 박막의 구조적 특징을 알아보기 위해 먼저 XRD 패턴을 확인하였으며, 그 결과를 Fig. 1(a)에 나타내었다. XRD의 결과에서 보듯이 아르곤에 대한 산소의 비율의 변화에 따른 피크의 강도

는 SnO₂ 박막의 rutile structure로써 (110)면이 우선 배향성이 나타났으며[6], 결과에서 보듯이, 산소/아르곤의 비율이 0.11까지는 (110)면의 피크의 강도가 증가하였지만, 그 이상의 산소의 비율이 증가되면 (110)면의 피크의 강도는 감소하는 것을 확인할 수 있듯이, 스퍼터링시 증가되어지는 산소의 비율은 결정성의 감소를 야기한다. 다시말해, 산소/아르곤의 비율이 0.11까지는 타겟으로부터 sputtering 되어지는 금속의 비율이 상대적으로 산소보다 많기 때문에 성장되어지는 박막내에는 산화금속물인 SnO₂ 결합의 형성비율이 증가하여 rutile structure를 이루는데 도움을 주지만 스퍼터링 가스인 아르곤에 비해 산소의 분압 비율이 증가하게 되면, 플라즈마내에 산소의 이온화율이 증가하게 되어 기판에 도달되어지는 산소 이온의 비율을 더욱 크게 하여 rutile 구조 사이에 존재하는 oxygen vacancy에 산소들이 더욱 많이 포함되게 되어 박막의 결정성을 방해하는 요인으로 작용한다고 판단된다. Fig. 1(b)는 XRD 스펙트라의 FWHM을 이용하여 성장되어진 박막의 grain size를 구하였으며, 결과에서 확인할 수 있듯이, 산소/아르곤의 비율의 증가에 따라 grain size는 변화를 하였으며, 산소/아르곤의 비율이

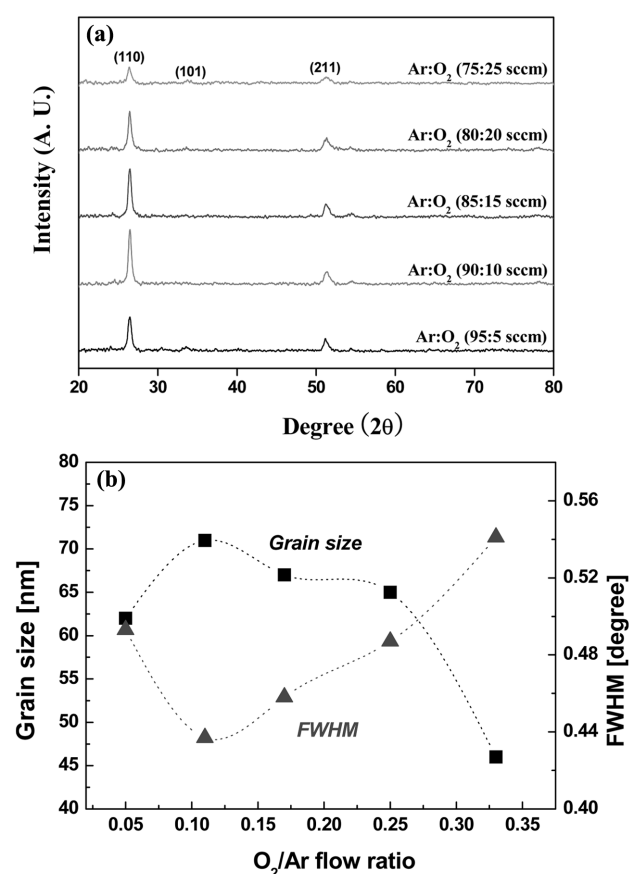


Fig. 1. (a) X-ray diffraction patterns of the ATO films with the variation of O₂/Ar flow ratio. (b) Grain size and FWHM of the ATO films with the variation of O₂/Ar flow ratio.

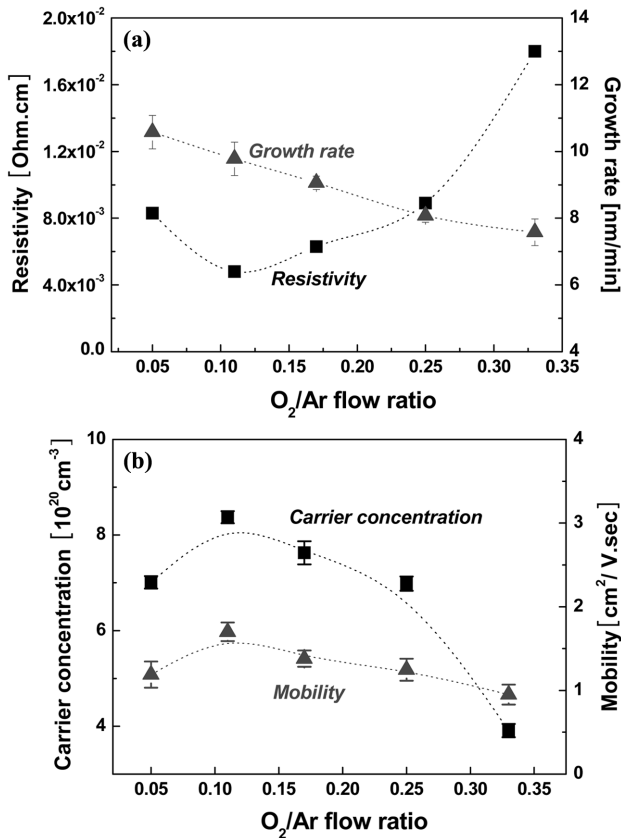


Fig. 2. (a) Resistivity and deposition rate of the ATO films with the variation of O₂/Ar flow ratio. (b) Carrier concentration and mobility of the ATO films with the variation of O₂/Ar flow ratio.

0.11 일때 가장 큰 grain size를 나타내는 것을 확인하였고, 그 이상의 산소 비율의 증가에서는 grain size가 점점 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는, 산소 분압 비율의 증가에 따른 플라즈마 밀도(density)의 증가는 타겟으로부터 스퍼터링되어진 금속의 mean free path를 감소시키고, 기판에 도달되어지는 비율을 감소시킴으로써 박막내에 금속의 비율을 감소시키고, 상대적으로 다량 이온화되어진 산소이온을 포함함으로써, 박막의 grain size를 감소시키고 비정질(amorphous) 형태를 유도하게 한다.

ATO 박막의 전도특성은 Sn과 O 사이의 비화학양론 및 Sb의 첨가와 산소 공공으로 인해 생기는 donor sites에 기인하게 된다. Fig. 2(a)과 2(b)에서 보듯이, 산소/아르곤의 비율이 0.11일 경우 가장 낮은 비저항 값을 나타내었으며, 또한 가장 높은 carrier concentration과 mobility를 나타내었다. 이러한 결과는 Fig. 1의 결과에서 알 수 있듯이, 성장되어진 박막내에 포함되어진 금속의 양 즉, grain size 또는 결정화 정도에 좌우되며, 결론적으로 합성되어진 박막의 결정화의 증가는 박막의 비저항 값을 낮추는 역할을 하지만, 산소/아르곤 비율의 증가에 따른 비저항

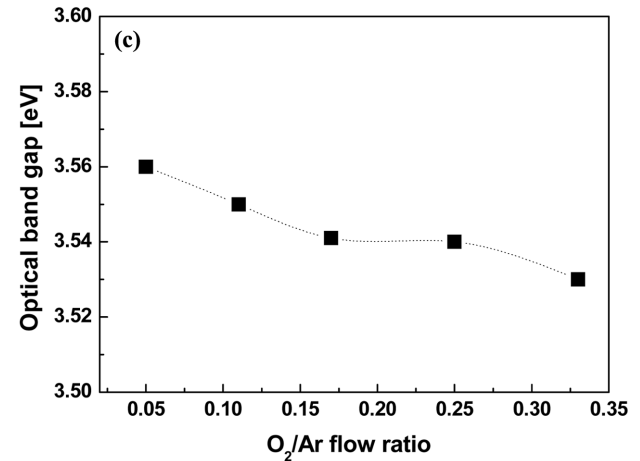
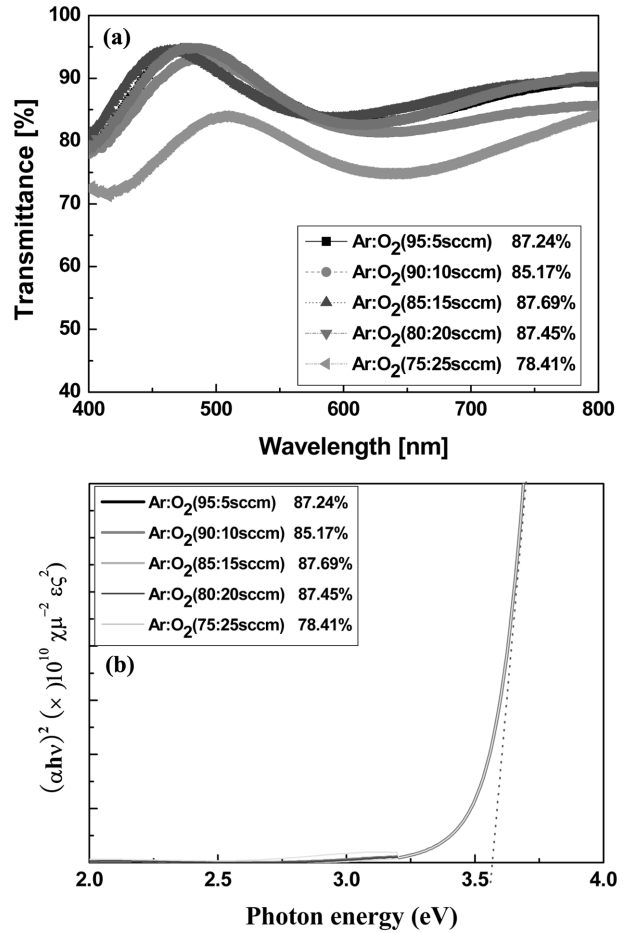


Fig. 3. (a) Transmittance of the ATO films with the variation of O₂/Ar flow ratio. (b) A method to find optical band gap of the ATO films with the variation of O₂/Ar flow ratio. (c) Optical band gap of the ATO films with the variation of O₂/Ar flow ratio.

값의 증가와 mobility의 감소는 플라즈마내에 이온화된 산소 밀도의 증가에 따라 스퍼터링 되어진 금속 이온들의 mean free path의 감소와 관련되며[7], ATO 박막의 전기적 전도 특성 향상을 위해서는 스퍼터링 가스인 아르곤에 대한 적절한 산소의 분압이 요구될 것이라 판단

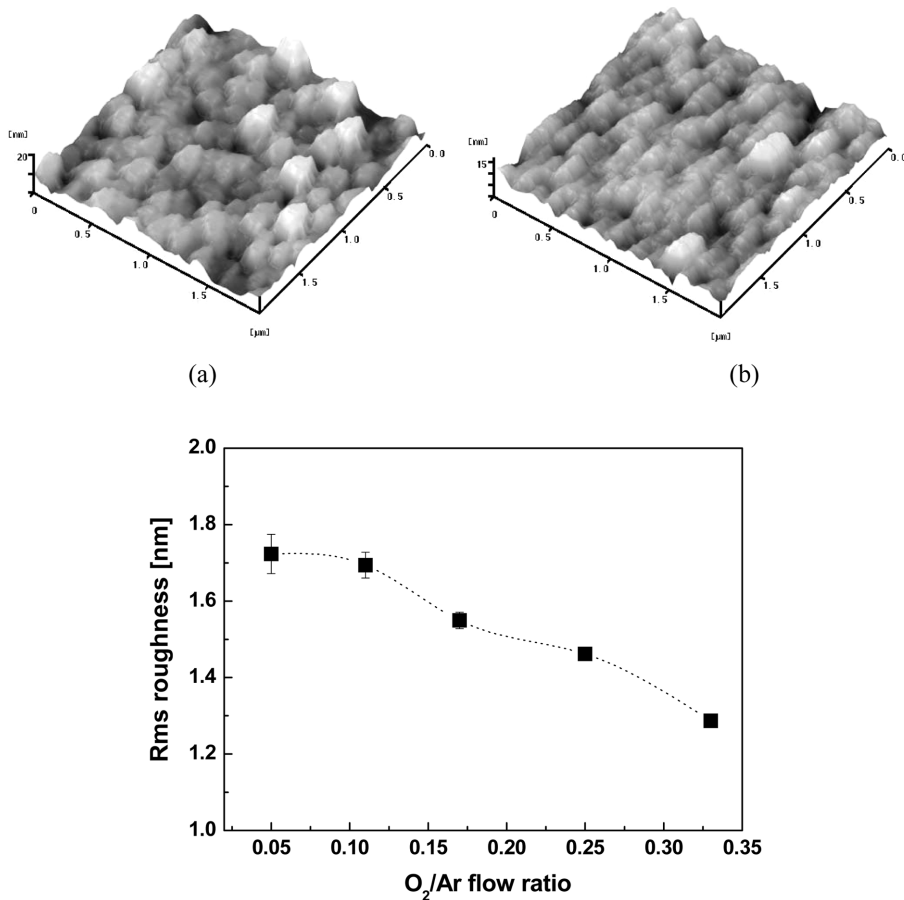


Fig. 4. Surface image of ATO films synthesized at the O₂/Ar flow ratio of 0.05 (a) and 0.33 (b) and rms surface roughness with the variation of O₂/Ar flow ratio (c).

된다.

투명전극의 특성을 만족하기 위해 UV visible을 사용하여, 투과도(Transmittance)를 측정하였다. 산소/아르곤의 비율의 증가에 따른 가시광선 영역에서의 투과도의 변화를 Fig. 3(a)에 나타내었다. 결과에서 보듯이, 산소/아르곤의 비율이 0.25까지는 가시광선 영역에서 아주 좋은 투과도를 나타내었으며, 그 변화는 거의 나타나지 않았다. 그러나 산소/아르곤이 비율이 0.25 이상에서 투과도가 다소 감소되는 것을 확인하였다. 이러한 것은 박막 성장시 플라즈마 내에 이온화되어진 산소밀도의 증가에 의한 결과라 판단되며, 이것은 박막의 결정화를 방해하며, 또한 과잉되어진 산소들에 의해 박막내 grain boundary 나 microcrack 등의 결함(defect) 부위에 흡수되어 광학적 불순물로써 에너지 준위를 만들고, 이러한 부분적 결함에서 빛을 흡수하게 되거나 원자등에 부딪혀 산란을 하게 되어 투과도 감소를 야기하게 된다[8]. 즉 비정질화되어진 박막에 빛이 통과되어질 때 증가되어지는 scattering에 의해 투과도의 감소를 야기한다고 할 수 있다. Fig. 3(b)는 투과도를 이용하여 optical band gap을 구하는 방법을 나타내었으며, 이를 이용하여 산소/아르곤

분압 비율의 증가에 따라 구해진 optical band gap의 값을 Fig. 3(c)에 나타내었다. 결과에서 보듯이, optical band gap은 약 3.56 정도를 나타내었으며 산소/아르곤의 비율 증가에 따라 다소 감소하는 경향을 보였지만 거의 유사한 band gap을 나타내는 것을 확인하였다.

Fig. 4(a)와 4(b)는 각각 산소/아르곤의 분압의 비율이 0.05와 0.33에서 성장되어진 ATO 박막의 표면 이미지를 나타내었으며, 산소/아르곤의 비율 증가에 따른 박막 표면 rms 거칠기의 변화를 나타내었다. 결과에서 보듯이, 산소의 비율의 증가는 박막의 표면을 부드럽게 만들었으며, 이러한 결과는 플라즈마내에 이온화되어진 산소 밀도의 증가는 타겟으로써 스퍼터링되어진 금속의 mean free path를 감소시켜 박막형성시 금속의 포함을 감소시키고, 결정화를 방해하며, grain size를 감소를 야기하며, 박막의 부드러운 표면과 관계되어진다. 또한 기판 주위에 증가되어진 산소이온들의 증가는 박막 형성시 인가되어진 RF power에 의해 resputtering의 비율을 증가되어지고 박막의 표면을 더욱 부드럽게 유도하게 된다. 결론적으로, ATO 박막 형성시 산소 분압의 증가는 박막의 결정화를 감소시키지만 박막표면의 거칠기를 감소하는

효과를 가진다.

4. 결 론

본 연구에서는 ATO 박막의 전도 특성향상을 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여, 6 wt%의 Sb가 첨가된 SnO₂ 박막을 합성을 진행하였으며, 박막합성시 스퍼터링 가스인 아르곤(Ar)과 반응가스인 산소(O₂)의 분압 비율의 증가에 따른 ATO 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성들의 고찰하였다. 결과적으로 산소/아르곤의 비율이 0.11에서 4.8×10^{-3} [$\Omega\text{-cm}$]의 비저항과 85.17%, 그리고 rutile 구조의 이상적인 전도특성과 투과특성, 그리고 결정화를 이룬 ATO 박막 얻었으며, 본 연구에서 산소/아르곤의 비율 증가는 플라즈마내에 이온화되어진 산소 밀도의 증가에 따라 타겟으로부터 스퍼터링 되어진 금속의 mean free path 감소에 따른 박막의 결정화가 방해되고, 상대적으로 기판 주위에서 증가되어진 산소 이온들의 화학적 결합과 resputtering에 의해 박막의 grain size가 감소되어 박막이 비정질화 되었으며, 투과도를 저해하는 원인이 되었다.

참 고 문 헌

- [1] N.S. Murty and S.R. Jawelakar, "Characterization of antimony-doped tin oxide films for solar cell applications", Thin Solid Films 108 (1983) 277.
- [2] S.M. Park, K. Ebihara, T. Ikegami, B.J. Lee, K.B. Lim and P.K. Shin, "Enhanced performance of the OLED with plasma treated ITO and plasma polymerized thiophene buffer layer", Curr. Appl. Phys. 7 (2007) 474.
- [3] C.M. Lampert, "Heat mirror coating for energy conserving window", Solar Energy Mater. 6 (1981) 1.
- [4] A. Chaturvedi, V.N. Mishra, R. Dwivedi and S.K. Srivastava, "Selectivity and sensitivity studies on plasma treated thick film tin oxide gas sensors", Microelectron. J. 31 (2000) 283.
- [5] C.A. Vincent, "The nature of semiconductivity in polycrystalline tin oxide", J. Electrochem. Soc. 119 (1972) 515.
- [6] Y. Wang, J. Ma, F. Ji, X. Yu and H. Ma, "Structural and photoluminescence characters of SnO₂:Sb films deposited by RF magnetron sputtering", Journal of Luminescence 114 (2005) 71.
- [7] K. Suzuki and M. Mizuhashi, "Structural, electrical and optical properties of r.f.-magnetron-sputtered SnO₂:Sb film", Thin Solid Films 97 (1982) 119.
- [8] S. Li, X. Qiao and J. Chen, "Effects of oxygen flow on the properties of indium tin oxide films", Materials Chemistry and Physics 98 (2006) 144.
- [1] N.S. Murty and S.R. Jawelakar, "Characterization of antimony-doped tin oxide films for solar cell applica-