

DC 마그네트론 스파터링의 非對稱 磁石構造에 의한 ITO 薄膜 製造 및 物性에 관한 研究

10-7-8

A Study on Material Properties and Fabrication of ITO Thin Films by Unbalanced-Magnet Structure in Magnetron Sputtering

신성호*, 김현후**, 박광자*

(Sung Ho Shin, Hyun Hoo Kim, and Kwang Ja Park)

Abstract

Transparent conducting indium tin oxide (TC-ITO) thin films are deposited on soda lime glass by a dc magnetron sputtering technique having the unbalanced-magnet structure in order to improve the electrical/material characteristics and to avoid the surface damages. The material properties are measured by the x-ray diffractometer (XRD) and atomic force microscope (AFM). The (400) peak as the preferred orientation of <100> direction for ITO thin films is stabilized with the increase of substrate temperature. The surface roughness estimated by AFM 3D image at the substrate temperature of 400 °C is extremely uniform. The best resistivity of ITO thin films (5500 Å thick) at 400 °C is about $1.3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ on the position of 4 cm from substrate center.

Key Words(중요용어) : Indium tin oxide (ITO), Magnetron sputtering (마그네트론 스파터링), X-ray diffractometer (X선 회절기), Atomic force microscope (원자간력 현미경), Resistivity (비저항률)

1. 서 론

스퍼터링 방식에 의한 산화물 투명 전도막을 제조하는 과정에 있어서 음극의 스파터 타겟으로 향해 진행되는 일부의 Ar^+ 이온은 충돌 직전에 음극 표면에서 방출되는 2차 전자를 받아 중성화된다. 따라서 충돌하기 전에 반발하여 전장의 영향을 받지 않게 되며 산화물 박막의 증착과정에서 기판과 충돌하거나 타겟에서 방출된 산소 음이온이 음극 근방 전장에 가속되어 기판에 충돌하기 때문에 진공 증착 방식에 의해 제조된 박막과 완전히 다른 결정성 뿐만 아니라, 다결정 구조를 가진 박막이 형성될 것으로도 예상되어 왔다. 최근, 마그네트론 스파터링에 의한 ITO, SnO_2 와 ZnO 등의 산화물 박막 제조 시

발생되는 국부적인 막손상 및 물성의 불균일성은 스파터 타겟의 음극에 인가되는 전압(보통 350~400 V)에 해당하는 에너지를 가지고 기판에 충돌하는 O^- 및 O 원자에 기인하는 것으로 확인되고 있다.^{1,2)} 이러한 문제를 해결하기 위하여 타겟 근방의 자장 세기를 증대시켜 스파터 전압을 400 V에서 250 V으로 저하시키고 여기에 RF 전압을 중첩 시키는 방법 등으로 스파터 전압을 110 V까지 저하시켜 비저항 값이 $2 \sim 3 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 인 투명 전도성 indium tin oxide (ITO)를 산업 규모로 제작하고 있다.³⁾

고순도의 박막을 제작하기 위한 방법으로 현재 많은 연구가 진행되고 있는데, RF 전력에 의해 플라즈마 밀도를 제어하고 기판에 입사되는 Ar^+ 이온의 에너지를 기판에 인가되는 DC 전압으로 조절하는 RF/DC 결합형 바이어스 스파터법⁴⁾, 타겟의 내측과 외측의 자속 강도비를 변화시킴에 따라 평판 마그네트론 방전으로 형성된 플라즈마의 상태를 제어하는 자석 개선 방식⁵⁾, 스파터 음극을 RF 코일에 의해 방전을 유지하며 기판 위치에 관계없이 음극의 근방에

* : 국립기술품질원 무기화학과

** : 두원공업전문대 전자과

접수일자 : 1997년 4월 11일

심사완료 : 1997년 7월 10일

서 방전을 국한시켜 저압력에서 스퍼터를 가능하게 하는 Helicon 스퍼터방식⁶⁾, 및 ECR assist 이온화 스퍼터법⁷⁾ 등이 있다. RF 마그네트론 스퍼터링방식에 의한 SnO₂ 투명 전도막은 제조하는 과정에서 스퍼터 타겟의 erosion 부분에 대응하는 기관의 위치에서 박막의 막손상 현상이 발생하였다.⁸⁻¹⁰⁾ 이와 같은 현상은 두께의 불균일성과 전기적 성질의 커다란 차이가 박막 제조 공정과 타겟부근에서 국부적으로 형성되는 자장의 분포에서 부터 기인하는 것을 확인하였다.

본 논문에서는 전형적인 대칭 (balanced) 마그네트론 스퍼터방식에서 타겟의 국부적인 소모에 의한 타겟의 비효율성, 위치에 따른 박막 두께 및 전기적 성질의 불균일성을 개선시켜 낮은 비저항값을 갖는 투명 전도성 박막을 제조하기 위해 타겟의 하부에 놓인 자석의 분포와 자장의 세기를 변화시킨 비대칭 (unbalanced) 마그네트론 스퍼터링을 ITO박막 제조에 이용하여 박막의 균일성이 우수하고 비저항값이 우수한 고순도의 투명 전도막을 제조하고자 한다.

2. 실험 방법

ITO투명 전도막은 sputter-up 방식을 가진 DC 마그네트론 스퍼터링으로 제조하였으며, 기관의 상부에는 할로젠 램프를 설치하여 기관의 온도를 조절할 수 있게 하였다. 타겟의 국부적인 erosion을 방지하기 위해 그림 1 에서 보여 주는 것처럼 의도적으로 자석의 설치와 분리를 용이하게 하도록 설계되었으며, 타겟과 기관 사이에 자력선을 보여준다. 내부자석의 중앙에서 3 cm 정도 떨어진 타겟 바로 위에서는 2000 gauss였으며, 타원형의 외부 자석은 cobalt 로서 크기는 10 mm의 지름과 20 mm의 높이로 24개이며, 내부자석은 지름이 15 mm이고 높이가 20 mm 인 두 개의 cobalt 자석이다.

타겟의 순도는 99.99 %의 후루우치 화학사제품으로 크기는 100 mm 지름에 5mm 높이의 disk-type 이고, Ar 과 O₂ 가스 (99.999 %)를 사용하였으며, soda lime 유리를 깨끗히 세척한 후에 박막을 증착하였다. 진공조내에 잔류가스나 특히 내벽에 존재하는 수분의 영향을 최소화하기 위해 진공조 외부를 충분히 baking 하였고, 박막 증착과정에서 플라즈마의 안정화, 타겟표면의 흡착수 및 오염층의 제거를 위해 10분 정도의 pre-sputtering 을 행한 후, 초기 진공도가 2×10⁻⁶ torr 까지 펌핑하였다. 또한, 고순도의 박막을 제조하기 위해 Quadropole gas analyzer (NAG-531)를 설치하여 잔류 가스 성분

(H₂O, CO, O₂, N₂ 등)의 양을 측정하면서 항상 일정치 미만으로 유지한 후에 동작 가스를 주입하였다. 박막의 스퍼터 동작 조건은 표 1에 자세히 나타내었다.

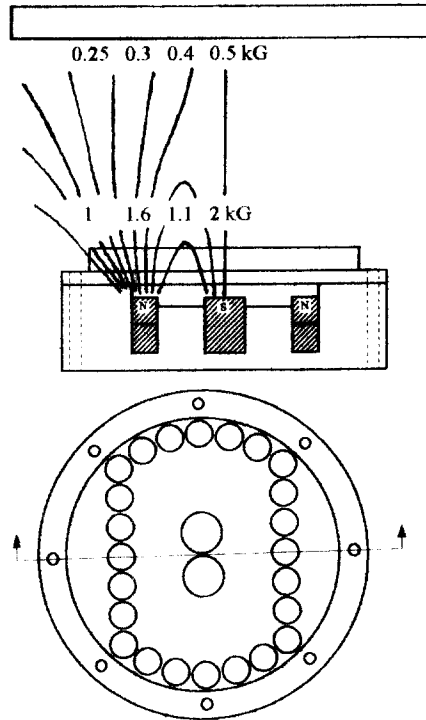


그림 1. 마그네트론 스퍼터링의 비대칭 타겟 구조와 자력선.

Fig. 1. Magnetic field line and unbalanced target structure of magnetron sputtering.

표 1. ITO 박막의 스퍼터 동작 조건.

Table 1. Sputter operating conditions of ITO thin films.

Target	Indium tin oxide
Substrate	Soda lime glass (26 mm × 76 mm)
Target-Subst. distance	70 mm
Substrate temperature	100~400℃
Gas mixture	Ar + O ₂ (2%)
Base pressure	2×10 ⁻⁶ torr
Process pressure	3×10 ⁻³ ~5×10 ⁻² torr
Deposition time	20 min.
Pre-sputtering time	10 min.
DC power	80 W

ITO 박막 제조공정과 결정구조와의 상관관계를 조사하기 위해 박막용 X선 회절 장치 (Rotaflex, Rigaku, Cu K)를 이용하여 측정하였고, 2θ 의 영역은 $20\sim 80$ 도까지의 회절 패턴과 $0.12^\circ/\text{초}$ 의 스캔속도로 측정하였다. ITO의 미세표면상태는 원자간력 현미경 (Atomic Force Microscope, DAFM 6300, 동일 교역(주))으로 박막의 표면 거칠기와 3차원 형상을 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 기판 온도의 변화에 따른 ITO박막의 X선 회절 패턴을 나타내고 있다. 박막의 스퍼터 작동 조건은 다음과 같다: dc power 는 80 W, 주입산소량은 2 %, 및 스퍼터 가스 압력은 5×10^{-3} torr 였다. 기판 온도가 100°C 인 경우 (211), (400), (411), (440), 및 (622) 면의 회절 피크가 관측되었지만, 특정면에 대한 배향성은 보이지 않았다. 기판 온도가 상승함에 따라 (440) 피크는 사라지고, 400°C 에 도달하면 (211) 배향도 사라진다. 반면에 (400)피크는 온도의 증가에 따라 강하게 주배향면으로 성장하고 있으며, 또한 (411) 피크는 약하게 증가하는 경향을

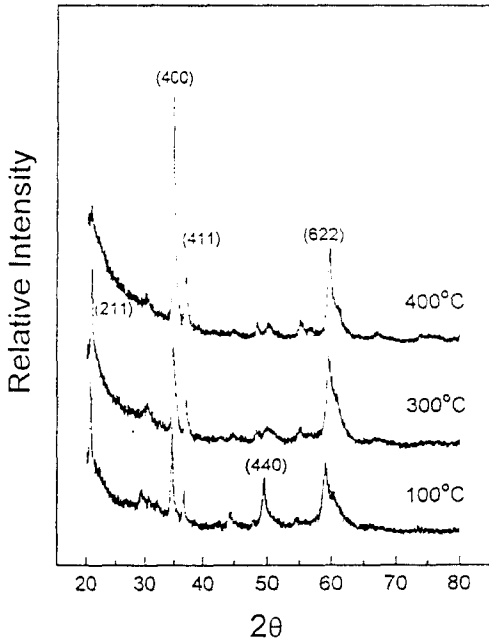


그림 2. 기판 온도 변화에 따른 X-ray diffraction patterns.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns with the change of substrate temperature.

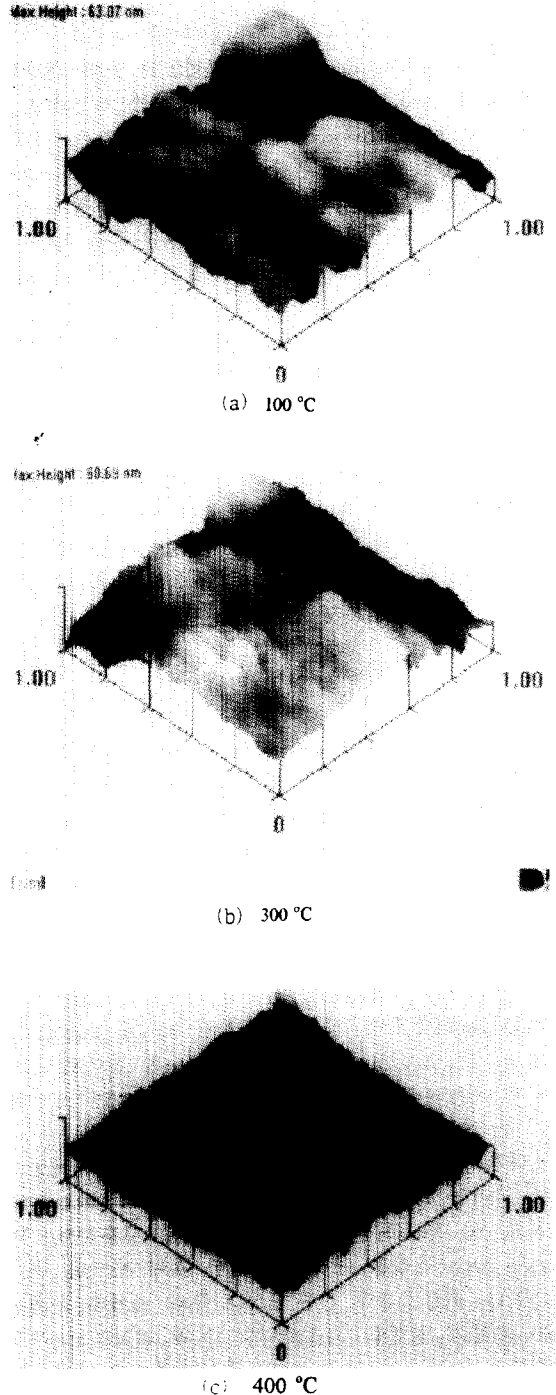


그림 3. 기판 온도에 대한 원자간력 현미경 (AFM) 3차원 표면형상.

Fig. 3. AFM 3D-images as a function of substrate temperature.

보여 주고 있다. 100 °C인 경우 30° 부근에서 약하게 나타났던 (222) 피크도 기판 온도의 상승으로 거의 나타나지 않았다. 이상의 기판 온도에 따른 X선 회절 측정 결과를 종합적으로 분석해 보면, 온도가 증가함에 따라 (400)피크는 안정화되는 듯하며, 결국 ITO박막에서 <100>방향의 배향면으로 성장하고 있음을 보여 주었다.

기판 온도의 변화에 따른 ITO박막의 미세 표면 상태를 조사하기 위해 원자간력 현미경(AFM)으로 측정된 3차원 형상을 그림 3에서 보여 주며, AFM으로 분석한 면적은 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 이다. 그림 3(a)에서 보여 주듯이 기판 온도가 100 °C일 경우, 박막 표면은 거칠고, 불균일한 상태를 나타내며, 그림 3(b)와 (c)에서와 같이 기판 온도가 상승함에 따라 표면 상태는 확실히 양호해지고 있다. 기판 온도가 400 °C가 되면 ITO의 표면은 상당히 균일하게 보여 주고 있다. 또한, 그림 4는 기판 온도의 함수로서 AFM의 결과를 분석한 선거칠기와 면거칠기를 나타낸다. 기판의 온도가 100 °C에서 300 °C로 증가함에 따라 선 거칠기와 면거칠기는 각각 13 nm 에서 1.3 nm 와 17 nm 에서 3 nm 로 급격히 낮아졌다. 또한, 300°C 이후에는 선거칠기와 면거칠기는 포화된 듯 거의 변화가 없었다. 스퍼터에 의한 증착과정에서 기판온도에 따른 박막표면의 미세구조는 구조영역모델 (structure zone model; SZM)로 설명할 수 있으며, 기판온도가 100 °C에서 400 °C로 증가하면, 다공구조(porous structure; Zone I)에서 천이구조(transition structure; Zone II)로 접근하는 영역이다.¹¹⁾ 기판온도의 증가에 대한 표면상태와 거칠기는 이런 영역에서 양호해지며, 이상의 AFM결과는 SZM과 잘 일치하는 것으로 고려된다. 따라서, X선 회절 측정 및 AFM의 표면 분석 결과로부터 기판 온도가 상승함에 따라 ITO박막의 결정성은 확실히 향상되었으며, 표면 상태의 개선에 좋은 영향을 미치는 것으로 나타났다.

그림 5는 산소 비율이 2% 이고, 기판 온도가 300 °C 인 조건하에서 스퍼터 가스 압력의 변화에 대한 AFM의 결과를 분석한 표면 거칠기를 나타낸다. 스퍼터 증착과정에서의 가스 압력에 대한 AFM의 결과는 압력이 낮아질수록 표면상태가 균일해짐을 보여 주었다. 그림에서 보듯이, 압력이 5×10^{-2} torr 에서 1×10^{-2} torr 로 낮아지면 선거칠기와 면거칠기는 급격히 줄어들었으며, 각각 5×10^{-2} torr 와 3×10^{-3} torr 의 가스 압력하에서의 선거칠기값은 75 nm 에서 11 nm 로 줄었으며, 면거칠기는 55 nm 에서 4 nm 로 각각 줄어들었다. 기판온도가 고정되었을때,

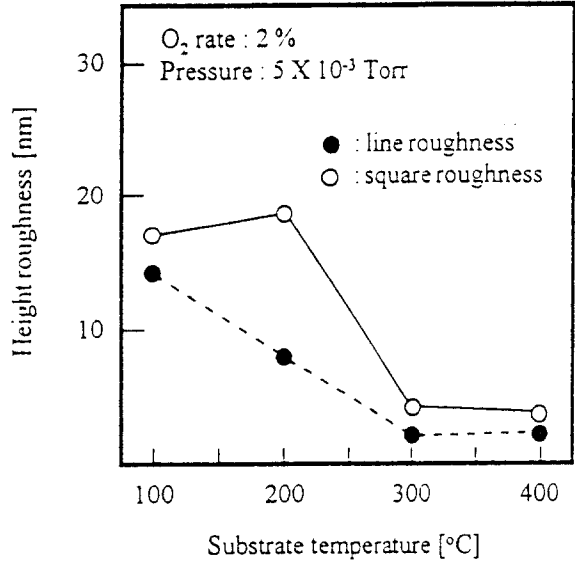


그림 4. 기판 온도에 대한 원자간력 현미경 (AFM)에 의한 표면 거칠기.

Fig. 4. Surface roughness estimated by AFM as a function of substrate temperature.

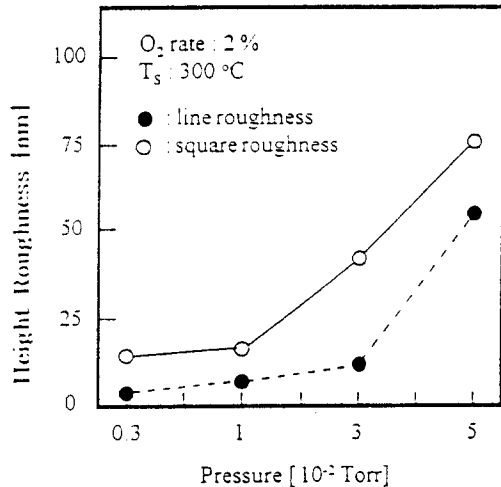


그림 5. 가스 압력에 대한 원자간력 현미경 (AFM)에 의한 표면 거칠기.

Fig. 5. Surface roughness estimated by AFM as a function of gas pressure.

가스압력의 변화에 대한 박막의 미세구조도 SZM의 결과와 잘 일치하고 있다.¹¹⁾

그림 6는 기판 온도의 변화에 대한 기판의 중심에서부터 1 cm 씩 각기 다른 위치에서의 비저항률을

보여 주고 있다. 100 °C의 기판 온도에서는 비저항률이 기판의 중심부와 외곽 부위 사이에 상당한 편차를 보여줄뿐 만 아니라, 비교적 높은 값을 나타내는데, 타겟과 대응하는 기판의 중심부와 중심에서 4 cm 떨어진 부분에서의 비저항률은 각각 8×10^{-3} 및 $9.6 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 로 측정되었다. 기판의 온도가 증가함에 따라 비저항값이 기판의 위치에 무관하게 전반적으로 감소하고 있으며, 낮은 온도에서 부분적으로 큰 차이를 보여 주던 값이 역시 조금씩 감소하고 있음을 보여 주고 있다. 그림에서 보여 주듯이, 400 °C의 기판 온도에서 기판의 중심 부분의 비저항값은 $2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 이었고, 중심으로부터 4 cm 떨어진 외측 부분에서의 비저항값은 $1.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 로 매우 낮은 비저항값을 보여 주었으며, 또한 기판의 위치에 따른 차이도 감소하였다. 기판의 중심부분에서 비저항값이 비교적 높은 이유는 SnO₂ 투명 전도막을 제조하는 과정에서 스퍼터 타겟의 erosion 부분에 대응하는 기판의 위치와 중심부에서 박막의 막상현상⁹⁻¹⁰이 발생하면서 전기적 성질이 크게 저하하는 것과 유사하지만, 마그네트론의 구조개선에 의해 SnO₂ 투명 전도막의 비저항률보다 상당히 개선되었음을 확인하였다.

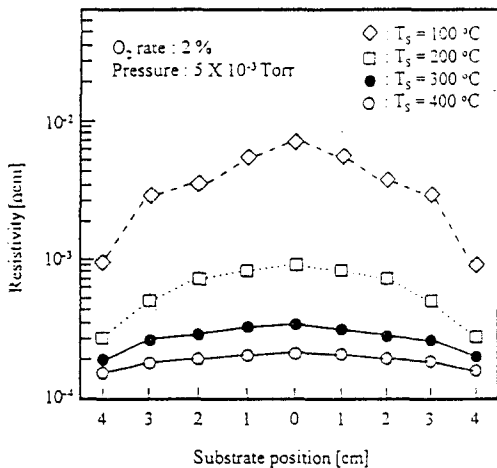


그림 6. 기판 온도 변화에 따른 기판의 부분별 비저항률.

Fig. 6. Resistivity on substrate location with the change of substrate temperature.

그림 7은 기판온도의 변화에 따른 각각의 기판위치에서의 투과율을 보여주고 있다. 100 °C의 기판온도에서 기판 중심의 투과율은 73 %로 비교적 낮았다. 기판의 중앙으로부터 4 cm 정도 떨어진 곳에서

기판온도가 200 ~ 400 °C일때 85 % 이상의 높은 투과율을 보여주었고, 타겟의 erosion부위와 맞대응하는 기판부분(기판의 중앙에서 2 cm거리)에서는 80 ~ 84 %정도의 투과율을 나타내었다. 이는 X선 회절실험과 AFM의 표면상태의 결과와 관련되며, 표면의 거칠기가 향상되면 빛이 표면에서 산란이 줄어들기 때문에 투과율은 향상되는 것으로 여겨진다.

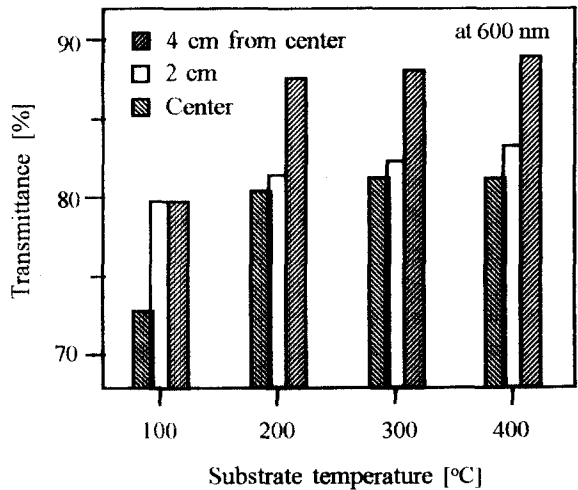


그림 7. 기판위치에 따른 기판온도의 변화에 대한 투과율.

Fig. 7. Transmittance as a function of substrate temperature on several substrate location.

4. 결 론

타겟의 하부에 설치되는 자석의 분포와 자장의 세기를 조절한 구조개선의 비대칭-DC 마그네트론 스퍼터링방식으로 우수한 특성의 ITO박막을 제조할 수 있었다. 이상의 결과를 간단히 요약해 보면,

- (1) X선 회절에 의한 ITO박막의 결정구조를 분석해 보면 기판의 온도가 상승할수록 (440)와 (211)피크는 감소하며, 반면에 (400) 배향피크가 지배향면으로 강하게 성장하고 있음을 보여 주었다.
- (2) AFM의 표면측정 결과, 기판 온도가 증가하면 박막의 표면은 균일하고 양호한 상태를 보여 주었고, 구체적으로 선거칠기와 면거칠기가 낮아짐을 알 수 있었다. 스퍼터 가스압력의 변화에 대한 AFM의 표면 거칠기에서는 압력이 낮아질수록 요철과 같은 표면상태에서 균일한 표면으로 개선되었다. 이같은 결과는 구조영역모델과 일치하고 있음을 확인할 수 있었다.

(3) 기판의 온도 변화에 따른 박막의 비저항값은 온도가 높을수록 낮아졌고, 기판의 위치에 따른 비저항값의 차이도 적어졌다. 측정된 ITO 박막의 최저 비저항값은 400 oC의 기판 온도에서 $1.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 였으며, 85 % 이상의 투과율을 가진 매우 양호한 투명 전도막을 형성하였다.

참 고 문 헌

1. K. Tominaga, T. Yuasa, M. Kume, and O. Tada, Influence of Energetic Oxygen Bombardment on Conductive ZnO Films, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 24, No. 8, p944-949 (1985)
2. K. Tominaga and Y. Shintani, 酸化亞鉛のスパッタリングにあける高速粒子のエネルギー-評價とその成長膜への影響, 應用物理, Vol. 62, No. 12, p1230-1233 (1993)
3. 石橋 桃他, ULVAC Technical Journal, Vol. 43, 5 (1995)
4. T. Ohmi et al., Study on Further Reducing the Epitaxial Silicon temperature down to 250 oC in Low-Energy Bias Sputtering, J. Appl. Phys., Vol. 69, p2062-2071 (1991)
5. O. Tsuda et al, Preparation of Cubic Boron Nitride Films by Radio Frequency Bias Sputtering, J. Vac. Sci. Technol., A13, p2843-2847 (1995)
6. 天野公夫, ULVAC Technical Journal, Vol. 42, 26 (1995)
7. S. M. Rossnagei, Directional and Preferential Sputtering Bias Physical Vapor Deposition, Thin Solid Films, Vol. 263, p1-12 (1995)
8. S. H. Shin, K. H. Song, K. J. Park, T. Tshida, and O. Tabata, Damageless Magnetron Sputtering Deposition of SnO₂:Sb Thin Films with Compensation Methods, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 403, p423-428 (1996)
9. 신성호, 김현후, 산화물 Target 의 RF 마그네트론 스퍼터링에 의한 비손상 SnO₂ 박막의 제조, 전기전자재료학회지, Vol. 9, no. 5, p490-497 (1996)
10. 신성호, 김현후, 박광자, RF 마그네트론 스퍼터링법에 의한 투명전도성 SnO₂ 박막의 제조, 한국진공학회지, Vol. 5, No. 2, p139-146 (1996)
11. J. Thornton, Influence of Substrate Temperature and Deposition Rate on Structure of Thick Sputtered Cu Coatings, J. Vac. Sci. Technol. Vol. 12, No. 4, p830-835 (1975)

시시 소개

신성호



1982년 2월 한양대학교 공업화학과 졸업.
1984년 2월 동 대학교 대학원 졸업(석사).
1992년 2월 동 대학교 대학원(공박) 1991년 12월-현재 국립공업기술원.

김현후



1959년 3월 11일생. 1982년 2월 단국대학교 전기공학과 졸업. 1984년 2월 한양대학교 전기공학과 공학석사. 1987년 12월 Louisiana주립대 전기공학과 공학석사. 1994년 5월 New Jersey Institute of Technology 전기공학과 공학박사. 현재

두원공업전문대 전자공학과 조교수.

박광자



1942년생. 서울대학교 화학과 졸업(1966년 이학사, 1973년 석사). 1991년 아주대학교 공업화학과 공학박사. 1982년-85년 문교부 도서편찬심의회 위원. 1985년-현재 한국표면공학회 이사. 1988년-현재 공업표준심의회 위원. 1991년-현재 통상부 공업기반기

술개발전문위원회 위원. 현재 국립기술품질원 무기화학과장.