



투명전도성 박막의 활용을 위한 스퍼터링 증착 기술과 전망

김상모¹ ID, 김경환² ID

¹ 세종대학교 지능기전공학과

² 가천대학교 전기공학과

Sputtering Technology and Prospect for Transparent Conductive Thin Film

Sangmo Kim¹ and Kyung Hwan Kim²

¹ Department of Intelligent Mechatronics Engineering, Sejong University, Seoul 05006, Korea

² Department of Electrical Engineering, Gachon University, Seongnam 13120, Korea

(Received January 18, 2023; Revised January 29, 2023; Accepted January 30, 2023)

Abstract: For decades, sputtering as a physical vapor deposition (PVD) method has been a widely used technique for film coating processes. The sputtering enables oxides, metals, alloys, nitrides, etc to be deposited on a wide variety of substrates from silicon wafers to polymer substrates. Meanwhile, transparent conductive oxides (TCOs) have played important roles as electrodes in electrical applications such as displays, sensors, solar cells, and thin-film transistors. TCO films fabricated through a sputtering process have a higher quality leading to an improved device performance than other films prepared with other methods. In this review, we discuss the mechanism of sputtering deposition and detail the TCO materials. Related technologies (processing conditions, materials, and applications) are introduced for electrical applications.

Keywords: Sputtering, TCO, Film, Deposition

1. 서론

박막(thin film) 증착 기술은 표면처리 기술의 한 분야로 진공증착(vacuum deposition)으로 알려진 표면처리기술에서 기체를 매체로 한 물리적 기상 증착법(physical vapor deposition, PVD)과 화학적 기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD)을 중심으로 발전하면서 산업 전반에 걸쳐서 사용되고 있다. 특히, 나노 기반의 첨단 기술과 접목되면서 비약적으로 발전하면서 박막 증착 기술의

활용 범위가 점차 확대되고 있다 [1,2].

한편, 국내 반도체 및 디스플레이 기술은 전 세계 시장을 선도하고 있으며, 국가 핵심기술로 지정되어 관리되고 있다. 이와 함께 관련 산업을 뒷받침하는 제작 및 공정 장비에 대한 중요성은 더욱더 커지고 있는 상황이다. 최근에는 사물 인터넷(IoT), 로봇 공학, 빅데이터, 자율주행기술, 인공지능(AI) 기술 등의 발달에 따른 전 세계 반도체 수요 확산으로 국내외 반도체 관련 산업은 당분간 성장 추세는 지속될 것으로 전망하고 있다. 특히, 세계 반도체 제조 장비 시장은 2020년 624억 달러에서 2025년까지 연평균 9.0%의 성장률을 증가하여, 2025년에는 959억 달러에 이를 것으로 예상되고 있다 [3].

일반적인 반도체 공정은 포토리소그래피(photo-lithography), 식각(etching), 확산(diffusion), 증착(deposition), CMP (chemical mechanical Polishing)

✉ Sangmo Kim; sangmokim@sejong.ac.kr

Kyung Hwan Kim; khkim@gachon.ac.kr

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

공정과 같은 전 공정(front end process)과, 스크라이빙(scribing), 칩 절단(dicing), 프로빙(probing), 패키징(packaging) 공정과 같은 후공정(back end process)으로 나눌 수 있다. 전 공정은 반도체 공정에서 77%를 차지하고 있으며, 박막 증착 공정은 19%를 차지하고 있어서 중요한 공정 중에 하나이다. 특히, 스퍼터링 시스템(sputtering system)을 이용한 공정은 6%를 차지하고 있으며, 주로 금속 및 전극용 재료를 증착하기 위한 목적으로 사용되고 있다 [4].

4차 산업혁명 시대의 기술뿐만 아니라, 웨어러블 디바이스, 첨단 의료기기, 스마트 카 등의 첨단 IT 융합 제품 분야에서 혁신적인 성능 향상을 통한 제품 경쟁력 확보가 필요한 상황이다. 또한, 현재 습식 표면처리를 통해서 배출되는 유해 화학 물질을 규제가 확산되면서 친환경적인 표면처리 기술의 필요성이 증대되고 있다 [5].

이런 가운데 스퍼터링 증착 기술 기반의 시스템은 고진공(high vacuum)이 유지될 수 있는 챔버(chamber), 공정 가스(Ar, O₂, N₂ 등), 외부 전원(power supply), 그리고 타겟(target)으로 구성되어 있어서, 시스템 구성이 완료되면 반 영구적으로 사용이 가능하며, 화학 물질의 배출 위험이 적고, 운영 및 관리가 용이한 친환경인 표면처리 공정이다 [6].

본 논문에서는 스퍼터링에 대한 종류와 동작 원리를 설명하고, 투명전도성 박막 제작을 위한 스퍼터링 증착 기술과 전망에 대해 기술하였다.

2. 스퍼터링(sputtering) 박막 증착 기술

2.1 스퍼터링 동작 매커니즘

스퍼터링 장치의 구조 및 기본적인 동작 원리를 그림 1에 간략하게 나타내었다. 먼저, 진공 펌프를 이용해서 챔버를 고진공 상태를 유지한 상태에서, Ar, Kr, Xe 등과 같은 비활성 기체(대부분 Ar 가스를 사용함)를 주입하고, 외부 전원을 공급해 주면, 방전된 플라즈마(discharged plasma)가 형성한다. 이때 생성된 플라즈마(plasma) 안에는 Ar, Ar⁺ 이온, 전자 등이 존재하며, 이 중 Ar⁺ 이온이 타겟에 충돌하면서 운동량이 전달되고, 이로 인하여 타겟의 원자가 방출하여 기판에 증착되는 원리이다 [7,8].

이때 방출된 타겟 원자들이 반대편에 위치한 기판(substrate)에 입사되어 계속해서 증착된다. 이때 전달되는 에너지는 원자들이 Ar⁺ 이온의 충돌에 의해 전달되는 에너지보다 높은 운동 에너지를 가지고 있어서 기판 위에

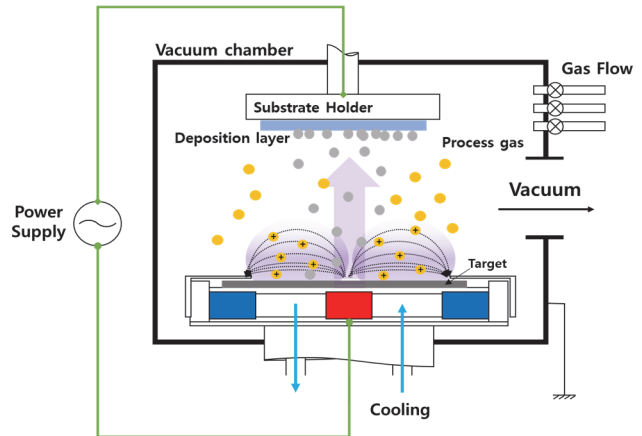


Fig. 1. Schematics of sputtering operation process.

증착된 원자들이 치밀하면서도 기판과 접착력(adhesion)이 좋고 균일한 박막을 형성하는 데 충분하다 [8].

특히, 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)은 타겟의 뒷면에 장착된 영구 자석에 의해서 발생된 자장(magnetic flux)은 플라즈마 내의 전자가 자장의 방향과 수직으로 나선형(helix) 운동을 하면서 가속시킨다. 가속된 전자는 중성 원자와 충돌하면서 플라즈마를 유지시키면서 타겟의 주변에 자장에 의해서 구속시켜서 전자 밀도를 높이고, 양이온이 타겟을 때리게 되는 에너지와 충돌 증가시켜서 증착 속도를 높일 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 불활성의 기체이외에도 O₂, N₂, H₂ 등과 같은 반응성 가스를 주입하여 박막의 특성, 구조, 조성 등을 제어할 수 있다 [8,9].

2.2 다양한 스퍼터링 향상 기술

그림 2에 스퍼터링 기술의 발전 동향을 간략하게 정리하였다. 일반적인 마그네트론 스퍼터링 시스템은 소스 특성과 박막 특성 향상을 위한 방향으로 기술개발이 이루어졌다. 먼저, 첫 번째 소스 특성 향상은 스퍼터링 공정 향상과 타겟(target)의 사용량을 증가시켜서 효율을 향상시키기 위한 기술 개발이다. 스퍼터링 공정 향상 기술에는 고진공 스퍼터링과 함께 불활성 가스를 사용하지 않고도 스퍼터링이 가능한 자기 스퍼터링(self-sustained sputtering)이 개발되었다 [10]. 또한 타겟 수율 향상(타겟의 소모량 개선)은 타겟의 후면에 장착된 영구 자석(permanent magnet, 주로 NdFeB 계열을 사용함)의 배열을 다양하게 장착하거나, 자석의 형태를 변형 혹은 회전을 시켜서 박막 증착 시 타겟의 사용 효율을 향상시켰다 [11,12]. 또한 타

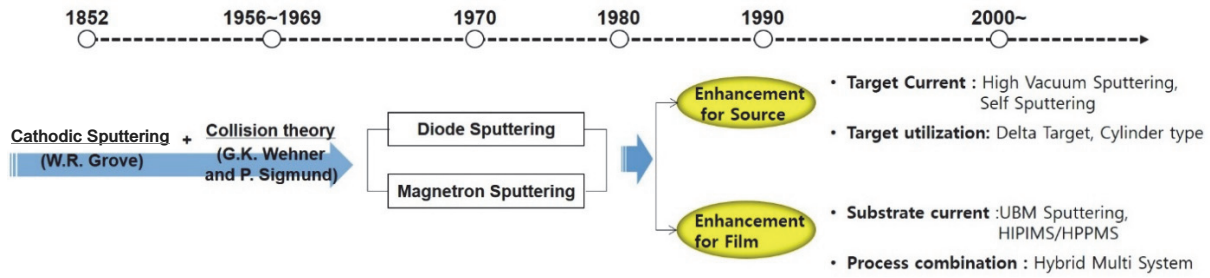


Fig. 2. Technology progress trend for sputtering.

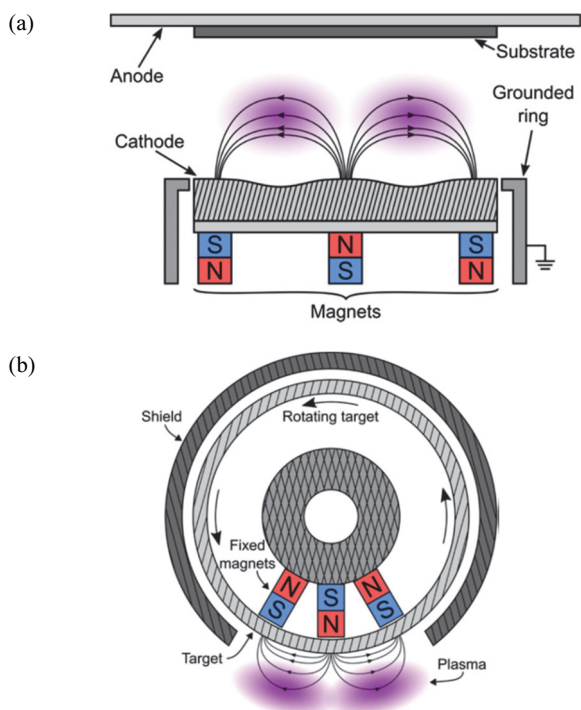


Fig. 3. Schematic diagram of sputtering system with (a) planar target and (b) cylinder target (reprinted with permission [12] with copyright 2020 IOP publishing).

것 전체를 원통형 형태로 제작하여 타겟의 사용률을 극대화시키는 방법도 개발되었다 [13].

그림 3은 일반적인 사각형(planar) 타겟과 원통형(cylinder) 타겟을 사용하는 마그네트론 스퍼터링 시스템의 개략도를 나타낸 것이다. 일반적인 마그네트론 스퍼터링에서 구속 자계는 N-S-N 혹은 S-N-S 사이에 자기장(magnetic field)을 따라서 동일한 형태의 두 곳에서 나타난다 [그림 3(a)]. 자기장에서 가장 높은 지점(cathode fall)에서의 에너지 값(V_p)이 가장 크기 때문에 타겟의 소모량이 가장 높아서 타겟 지름의 절반 정도 위치에서 주로 스퍼

터링이 되며, 사각형 타겟(planar target)을 사용하는 일반적인 스퍼터링의 경우 사용 효율은 20~60% 이내로 알려져 있다. 하지만 원통형 타겟(cylinder target)을 사용하는 스퍼터링의 경우 동일한 두께의 사용하는 타겟에 대비해서 사용 효율이 75% 이상인 것으로 알려져 있다 [12].

두 번째 스퍼터링 향상 기술은 박막 특성 향상 관련 연구이다. 특히, 이온화를 향상(ionization enhancement)을 통한 기판의 전류밀도 증가 기술과 복합공정 기술이 대표적이다. 기판 전류밀도 증가는 마그네트론을 변형한 비평형 마그네트론 스퍼터링(unbalanced magnetron sputtering, UBMS) 기술이 1980년대에 개발되었다 [14]. 그림 4에 장착된 자석 배열에 따른 다양한 구속 자계의 형태를 나타내었다. 일반적인 마그네트론 스퍼터링의 구속 자계는 평형(balanced) 그림 4(a)의 형태를 가지고 있지만, UBMS에서 형성된 구속 자계의 형태를 비평형(unbalanced type I, II)으로 나타낸다 [그림 4(b), (c)].

이러한 형태는 같은 균형의 내부와 외부 극의 형성 또는 강한(약한) 내부 극과 약한(강한) 외부 극을 조절하여 타겟 표면에 형성되는 구속 자계의 자장을 변화시켜서 이온화율을 향상시키는 방법이다. 특히, 타겟이 장착되는 부분의 내부 자석과 외부 자석의 자장의 세기를 다르게 하면, 자장이 내부와 외부 사이를 벗어나 기판 방향으로 자기장이 생기는 현상이 발생하게 된다. 따라서 특별한 장치를 추가하거나 전체적으로 크게 개조하지 않아도, 내부에 장착된 자석을 조절하는 것만으로도 타겟과 음극 주변에만 구속된 플라즈마를 제어하여 전체에 걸쳐서 형성시킬 수 있다 [14,15].

1990년대 후반에는 타겟에 고전류의 펄스 전원(pulsed power)을 인가하여 이온화율을 향상시키는 고전력 펄스 마그네트론 스퍼터링(high power impulse magnetron sputtering, HiPIMS) 기술이 개발되어 연구되고 있다. HiPIMS는 스퍼터링에서 사용되는 일반적인 DC 혹은 RF 전원 대신에, 수십 마이크로 초의 짧은 펄스(impulse)에서

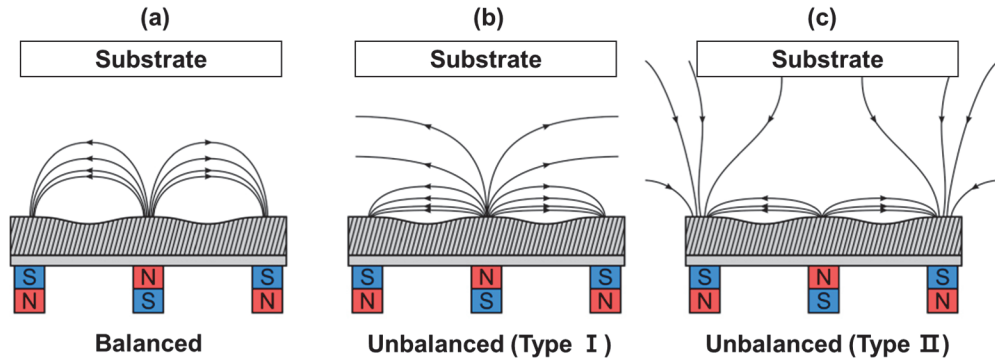


Fig. 4. A schematic of three types of magnet configuration in planar magnetron sputtering discharges: (a) balanced type (conventional magnetron), (b) unbalanced (Type I), and (c) unbalanced (Type II) (reprinted with permission [12] with copyright 2020 IOP publishing).

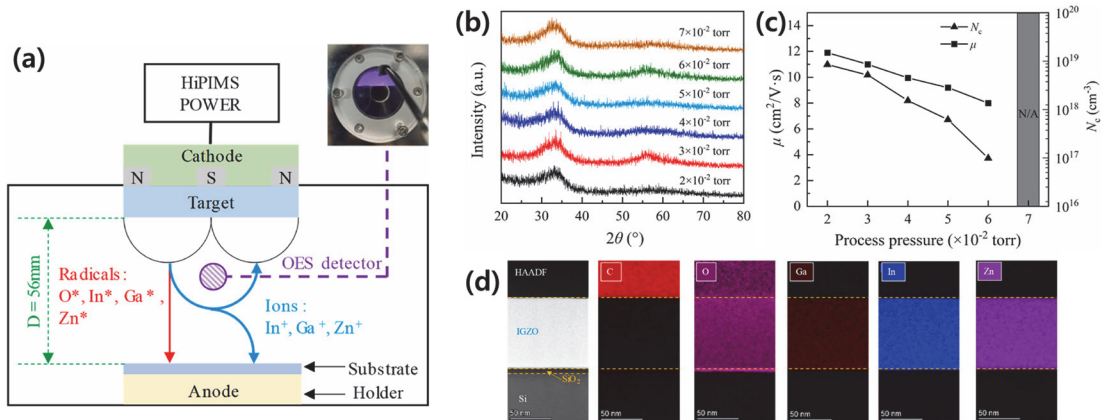


Fig. 5. (a) Schematic diagram of HiPMS, (b) XRD patterns for the IGZO films deposited at different process pressure, (c) carrier density and mobility in IGZO films with process pressure, and (d) cross-sectional TEM images and EDX elemental mapping of the cross-section of IGZO/Si sample (reprinted with permission [16] with copyright 2023 Elsevier).

kW/cm^2 정도의 높은 전력 밀도를 가지는 전원을 사용한다. HiPMS는 Cr, Co, Ti와 같은 금속 재료와 Ti-Al-Si-N, Cr-Al-Si-N 나노 복합체, TiO_2 , ZrO_2 등과 같은 복합 산화물 박막 증착이 가능하다 [16,17].

그림 5는 대표적인 HiPMS 시스템의 간략도[그림 5(a)]와 HiPMS를 이용하여 투명 트랜지스터(transparent thin-film transistor)의 채널층으로 사용된 indium-gallium-zinc-oxide (IGZO) 박막의 특성을 나타내었다. Average power 500 W, pulse length 100 μs 에서 공정 압력에 따라서 제작된 IGZO 박막은 비정질(amorphous) 구조의 박막이 성장됨을 확인하였다 [그림 5(b)]. 그림 5(c)에서 공정 압력에 따른 전기적 특성 결과를 보면, 공정 압력이 증가함에 따라서 캐리어 농도(μ, cm^{-3})와 이동도($N, \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)가 감소됨을 확인할 수 있다. 또한 그림 5(d) TEM images와 EDX mapping image에서 성장된 IGZO

박막의 주요 원소인 In, Ga, Zn가 분포됨을 확인하였다.

복합 공정 시스템에는 기존의 마그네트론 스퍼터링 시스템을 기반으로 한 멀티 전원을 사용하는 DC-RF, HiPMS-DC, HiPMS-RF을 사용한 중첩형 마그네트론 스퍼터링과 같은 다양한 재료를 사용할 수 있는 기술이 개발되었다 [18]. 또한 그림 6(a)에서의 시스템과 같이, 스퍼터링과 아크증착(arc-evaporation)을 조합한 하이브리드 스퍼터링 공정 시스템이 개발되어 연구되고 있다. 일반적인 아크증착법은 이온에너지가 높고 고이온화율과 운동에너지로 밀도가 높아서 기판과의 밀착력이 기판 위에 우수한 막 형성이 가능하다. 주로 부식 방지를 위한 TiN, Cr, ZrO_2 등과 같은 고온에서 견딜 수 있는 표면 코팅에 사용되는 방법이다. 그림 6(b)-(l)은 아크증착-DC 마그네트론 스퍼터링 하이브리드 시스템과 제작된 Cr-TiB_x 박막의 분석 결과를 나타낸 것이다. 이 시스템은 Ti 타겟이 장착된

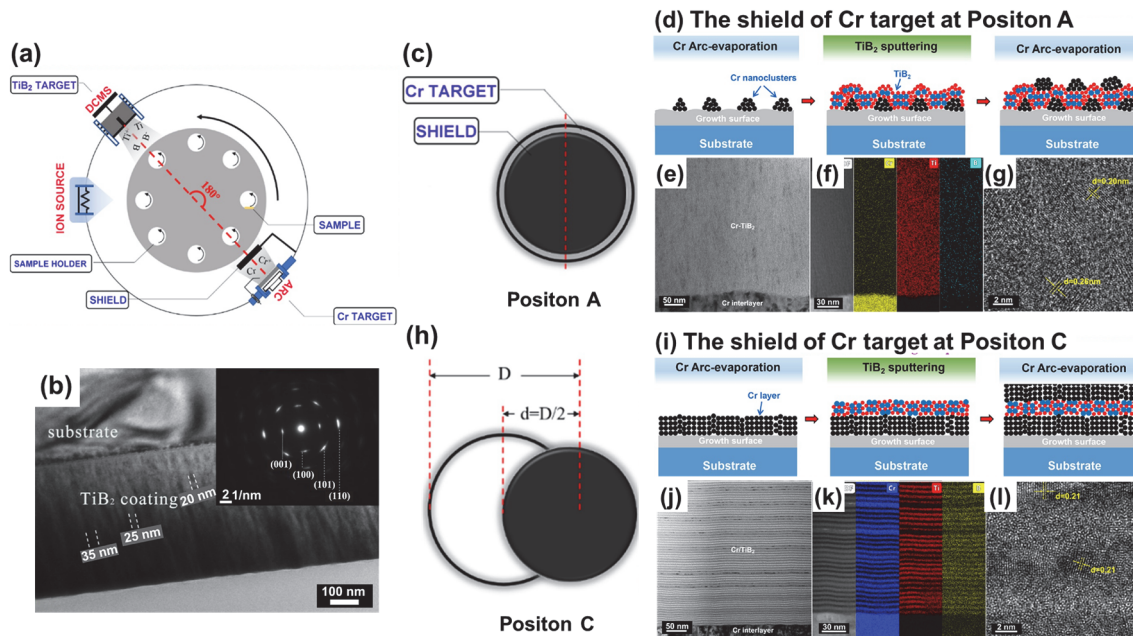


Fig. 6. (a) schematic diagram of the deposition chamber, (b) TEM image of pure TiB_x film, and position A: (c) schematic diagram, (d) film growth mechanism and (e) TEM image, (f) EDX mapping, and (g) high magnification micrograph and position B: (h) schematic diagram, (i) formation mechanism and (j) TEM image, (k) EDX mapping, and (l) high magnification micrograph (reprinted from [18] with copyright 2023 Elsevier).

마그네트론 스퍼터링과 반대편에 Cr 타겟이 장착이 아크 증착기(Arc-evaporation)로 구성되어 있다. 그림 6(c)와 (d)는 Cr 타겟과 shield의 위치에 따른 간략도를 나타낸 것이다. 그림 6(e)-(g)와 (j)-(l)의 TEM image와 EDX mapping을 통해서 position에 상관없이 모두 Cr-TiB₂ 박막이 형성됨을 확인할 수 있다. 하지만 position에 따른 박막의 성장은 그림 6(d)와 (i)에 볼 수 있듯이, A의 경우 Cr의 아크 증착 시 기판 위에 Cr nanoclusters로 섬상 구조(island structure)처럼, 연속된 막을 형성하지 못한 상태에서 스퍼터링에 의해서 TiB₂이 증착되고, 반면에 그림 6(h)의 경우는 아크 증착에 의해서 Cr 박막이 균일한 형태에서 TiB₂ 박막이 증착되고, 다시 아크 증착에 의해서 Cr 박막이 연속적이고 균일한 박막이 성장하게 된다.

대향 타겟식 스퍼터링(facing targets sputtering, FTS) 시스템은 타겟이 장착된 두 개의 캐소드(cathode 혹은 sputter gun)이 서로 마주 보는 배치를 하고 있으며 영구 자석이 타겟 뒷면에 배치되어 있으며 자계는 타겟의 수직면을 따라서 형성된다. 두 타겟을 통해서 외부 전원이 인가 되면, 수직 자계에 의한 전자의 회전운동과 동시에 하나의 타겟은 맞은편 타겟에서 방출된 전자가 반사되어 두 개의 타겟 사이를 왕복 운동하게 되면서 공정 가스(Ar)와 반복된 충돌로 플라즈마가 두 타겟 사이에 형성된다. 타겟 사이

에 수직으로 분포된 자계 분포는 플라즈마 내의 입자들을 좀 더 효율적으로 구속할 수 있어서, 타겟 원소 이외에 다른 입자들이 기판에 도달하는 것을 최대한 억제할 수 있는 장점을 가지고 있다 [19]. 또한 10^{12} cm^{-3} 이상의 고밀도 플라즈마가 형성되어 있어서 일반적인 마그네트론 스퍼터링 장치보다 공정 가스의 이온화율이 높아서 1 mTorr 이하의 낮은 공정 압력에서도 스퍼터링이 가능하다 [20]. 그림 7(a)와 (c)는 FTS의 구조의 간략도와 방전 사진을 나타낸 것이다. 그림 7(b)의 COMSOL multiphysics simulation에 의하여 분석된 FTS 내부 자계 분석 결과를 보면, 자계가 타겟의 중앙에 집중되어서 스퍼터링 중에 발생하는 타겟 원소이외에 박막에 불필요한 입자와의 충돌을 억제할 수 있다. 또한 그림 7(d)는 일반적인 마그네트론 스퍼터링과 FTS 장치와의 박막 증착 시 기판의 온도 변화를 나타낸 것이다. 일반적인 마그네트론 스퍼터링과 FTS에서 1시간 동안 스퍼터링 후 기판의 온도를 확인 결과, FTS는 기판 온도가 80°C 이하에 유지되었지만, 일반적인 스퍼터링은 85~90°C [그림 7(d)②]에서 기판 온도가 유지됨을 확인하였다. 이것은 고에너지 입자에 의한 기판 및 박막의 손상을 최소화할 수 있어서 고분자 기판 혹은 유기물 위에 박막 증착이 가능함을 의미한다 [21].

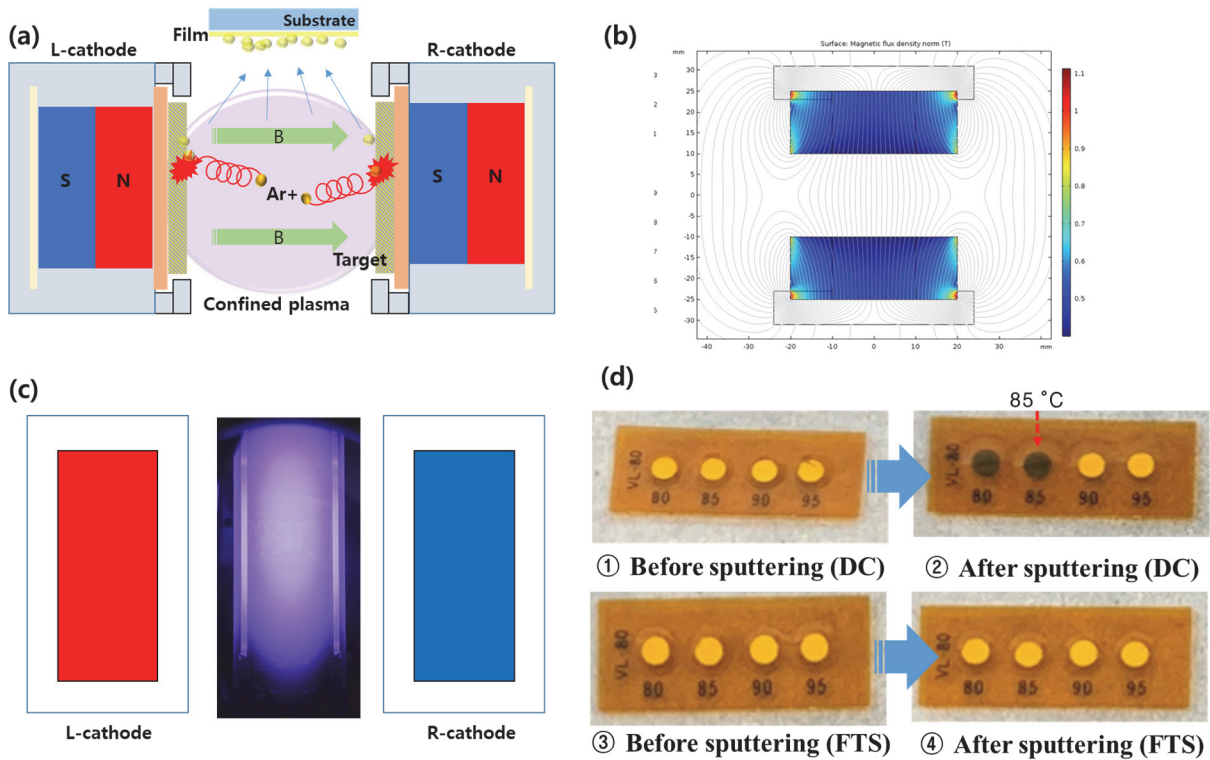


Fig. 7. (a) Schematic of the facing targets sputtering (FTS) system, (b) magnetic simulation resulted by COMSOL Multiphysics, (c) photo of discharged plasma, and (d) color changes of thermal sensitive label attached in each substrates of conventional sputtering system and FTS: before and after sputtering: ①, ② before and after DC sputtering and ③, ④ before and after FTS sputtering (reprinted from [19] with copyright 2022 MPDI).

2.3 스퍼터링의 공정변수

2.3.1 인가 파워(input power)

스퍼터링 시 발생하는 플라즈마 내부에 존재하는 이온화된 양이온(일반적으로 Ar^+)이 타겟에 충돌할 때, 이온당 방출되는 원자 또는 분자 수를 스퍼터링률(sputtering yield, [atom/ion])이라고 한다. 스퍼터링률은 에너지가 높을수록 타겟에 전달되는 에너지가 커지기 때문에 증가하게 된다. 여기서 에너지는 전압(Vp)을 의미하며 방전 전압(포텐셜 에너지)이라고 한다. 전압이 클수록 타겟(음극) 쪽으로 향하는 양이온은 더욱더 큰 가속을 받아서 타겟과의 충돌 시 큰 충돌 에너지를 전달하게 된다. 따라서 충돌 에너지로부터 전달받은 운동에너지를 가진 타겟의 입자는 높은 에너지를 가지고 기판에 증착되어 기판과 높은 밀착력(adhesion)을 가지면서도 균일하고 치밀한 박막이 형성될 수 있다 [22].

그림 8은 RF 마그트론 스퍼터링에서 증착한 투입 전력

(input power)에 따른 Al doped ZnO (AZO) 박막의 FE-SEM 사진[그림 8(a)-(e)]과 grain size [그림 8(f)], 전기적 특성[그림 8(g), (h)]을 비교한 결과이다.

인가된 전력이 증가하면 높은 에너지를 가진 타겟의 입자가 기판에 도달한 후에도 충분한 에너지를 가지고 있어서, 증착된 입자가 균일한 박막을 형성할 수 있다. 그림 8(f)를 보면 grain 사이즈가 증가하면서, grain boundary가 감소하게 되고, 그림 8(g)와 (h) 결과와 같이 전기적 특성이 개선됨을 알 수 있다. 하지만 수천 eV 이상의 높은 에너지를 가지는 양이온은 타겟 내부에 주입되어서 타겟 원자가 스퍼터링이 되지 않은 현상이 발생하기도 한다. 또한 타겟 원자가 너무 높은 에너지로 기판에 도달하게 되면, 성장하고 있는 박막을 손상시키거나 기판의 온도를 상승시키는 문제가 발생할 수 있다. 그림 8(e)에서 투입전력이 1,200 W 이상이 되면, grain size는 감소하고 박막의 저항이 증가하고 캐리어 농도와 이동도가 감소함을 알 수 있다.

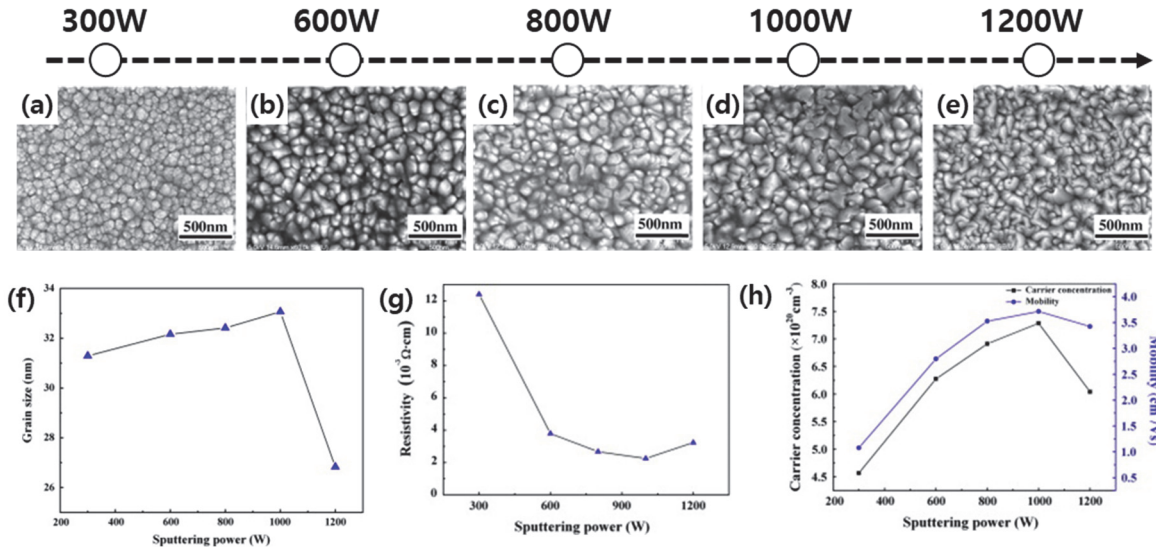


Fig. 8. (a)-(e) FE-SEM images of AZO (Al doped ZnO) films on the amorphous silicon (a-Si) as a function of input power by RF magnetron sputtering, (f) grain size of AZO films, and (g)-(h) electrical properties of AZO films properties of AZO films on the silicon wafer: (g) resistivity (R), (h) hall mobility (μ) and carrier concentration (N) (reprinted from [22] with copyright Elsevier).

2.3.2 온도(substrate temperature)

기판의 온도는 박막의 미세구조를 제어하여 최종적인 막의 결정상(crystalline phase)과 특성을 결정하는 데 직접적인 영향을 주는 요소이다 [10,24]. 스퍼터링률에 의해 타겟에서 떨어져 기판으로 이동한 입자들은 소비된 운동 에너지 이외에 남은 에너지로 핵생성(nucleation)과 성장거동(film growth)이 시작된다. 기판 표면에서 입자들은 서로 뭉쳐서 큰 덩어리 형태의 클러스터(cluster)로 성장하고, 섬상구조(island structure)를 거쳐서 균일한 막이 형성된다. 이때 기판의 온도는 타겟에서 기판으로 운동하는 입자에 추가적인 에너지를 전달함으로써, 입자들이 클러스터 형태로 뭉쳐서 큰 입자로 성장하여 박막 형성 속도를 증가시키는 데 기여한다. Thornton *et al.* [23]은 스퍼터링에 의해서 증착시킨 박막의 온도에 따른 미세구조 변화에 대한 모델을 제시하였다. 기판온도(T_s)와 박막의 녹는점(T_m)의 비(T_s/T_m)에 따라 네 가지 영역(Zone 1-3, Zone T)으로 나누어 각각의 미세구조 차이를 설명하였다 [24].

① Zone 1 ($T_s/T_m < 0.2$)

기판 온도가 낮기 때문에 기판 위에 도달한 입자들(adatom)은 이동 속도가 매우 낮아서 기공이 많은 주상정(column)이 형성되고, 표면 미세조직은 일반적으로 둥근 돔 형태를 가진다. 또한 주상정 간 수십 nm의 결정립계로 인해 밀도가 낮은 박막이 형성된다(그림 9 기판온도: 100°C).

② Zone T (transition region)

주상정 미세구조가 사라지고 결정이 형성되지 않는 지역이다. 스퍼터링 시 공정 압력(working pressure)이 낮을수록 타겟에서 스퍼터링된 입자는 기판으로 운동하는 동안 주변의 다른 입자들과 충돌 횟수가 감소하고, 평균자유행로(mean free path, MFP)가 증가한다. 따라서 스퍼터링된 입자들이 최대한 에너지가 소비되지 않고, 높은 운동 에너지를 유지한 상태로 기판 표면에 도달하게 되면, 표면에서의 확산이 용이해지면서 박막 성장이 쉽게 이루어지고, Zone 1에 비해 기공이 감소하고 미세한 조직이 형성된다 (그림 9 substrate temperature: 200°C).

③ Zone 2 ($0.3 < T_s/T_m < 0.45$)

그림 9에서 400°C 이상의 기판 온도가 상승하면, 기판 표면에서의 입자이동도가 증가한다. 스퍼터링되어 날아온 입자가 기판 위에서 증착되는 것을 방해하는 현상을 그림자 효과(shadowing effect)라고 한다. Zone 2에서는 표면 확산(surface diffusion)으로 인해 그림자 효과의 영향이 없고, 전체적으로 치밀한 주상정 형태가 형성되고 결정의 크기도 증가한다.

④ Zone 3 ($T_s/T_m > 0.45$)

높은 기판온도에 의해 결정립계(grain boundary)의 확산이 활성화되며, 주상정 미세 구조에 재결정화가 일어난다. 또한 등축방향 결정립(grain)이 형성되며, 박막의 표면

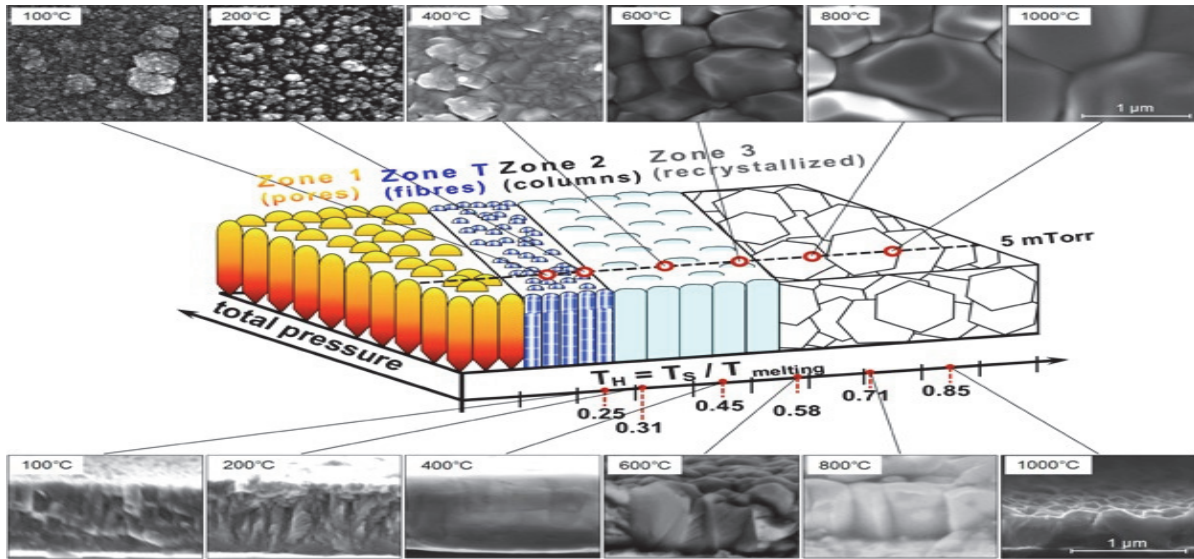


Fig. 9. Structure-zone diagrams (center) and FE-SEM images of Cu_2O films deposited at the various substrate temperature (100~1,000°C) (reprinted from [24] with copy-right 2015 John Wiley and Sons).

이 매끄러운 형태를 가진다. 온도가 증가함에 따라 결정 크기가 증가한다. 그림 9의 800°C 이상의 용융점에 가까운 기판 온도가 상승하면, Cu_2O 의 FE-SEM 단면 사진과 같이 주상정 형태가 사라지고, 박막내 재결정 현상이 발생한다.

2.3.3 공정 압력(working pressure)

공정 압력은 스퍼터링 시 입자들의 운동을 제어하는 중요한 요소이며, 압력 변화에 의해서 입자의 평균자유행로에 영향을 미치게 된다 [10]. 압력이 낮으면 평균자유행로는 길어지고, 스퍼터링된 입자의 충돌 확률은 낮아지게 되어 충돌로 인한 에너지 손실을 최소화할 수 있다. 또한 에너지 손실이 최소화된 상태에서 기판 표면에 도달한 입자는 박막 성장에 유리한 요소로 작용한다. 하지만 반대로 높은 공정 압력은 입자의 충돌 확률을 높아지게 되고, 기판으로 이동하는 과정에서 에너지 손실이 발생하며 증착률이 현저하게 감소하게 된다. 따라서 박막의 결정성을 제어하고, 증착률을 높이기 위해서는 공정 가스의 양을 조절하여 적절한 압력 조건을 설정해야 한다.

그림 10은 다양한 공정 압력(3, 5, 10 mTorr)에서 제작된 ITO 박막의 구조 및 전기적 특성을 결과를 나타낸 것이다. FE-SEM 사진에서 관찰된 ITO 박막의 단면과 표면 사진(그림 10(a)-(i))을 관찰한 결과, 증착된 ITO 박막이 주상 구조(micro-column) 형태를 가짐을 확인할 수 있다. 성장된 ITO 박막은 (2 2 2), (4 0 0), (4 1 1), (4 4 0), (6 2 2) 다결정 구조를 가지고 있으며 공정 압력에 따라서 (400)과

(622)면 우선 배향과 결정성에 변화가 관측되었다. 일반적인 다결정(polycrystalline)의 결정립(grain)은 인접한 결정립의 결정방위와는 다른 방위를 가지고 있어서 다른 결정립들을 무질서하게 배열하려는 경향을 갖고 있다. 따라서 ITO 박막은 공정 압력이 증가하면서 (622) 피크가 감소하면서 (440) 피크가 증가하여 우선방향이 변화하는 현상이 나타날 수 있다. 박막 내부의 결정립은 서로 다른 우선 성장 방향(preferred orientation)을 가지고 있으며, 이 부분에서 각각의 결정립들이 만나는 지점에는 결정립계(grain boundary)가 형성된다 [25].

공정 압력의 증가는 박막 표면의 거칠기(average roughness, Ra)의 감소(3.074→2.862→1.505 nm)하면서, 결정립계도 증가하게 된다. 결정립계 증가는 결함(dislocation)의 이동도(mobility)가 감소함을 의미하여, 특히 결정립계는 캐리어 이동 시 산란 중심(scattering center)로 작용하여 박막의 저항을 증가시키게 된다 [25,26]. 그림 10(j) 공정 압력에 따른 결정립계와 그림 10(k)에서 보면, 공정 압력이 증가함에 결정립계가 증가하고, ITO 박막의 비저항값이 증가함을 확인할 수 있다.

2.3.4 공정가스(working gas)

스퍼터링 시 플라즈마의 형성을 위해서는 이온화가 쉽고, 타겟이나 박막과의 반응이 없는 불활성 기체인 아르곤(Ar), 크립톤(Kr), 제논(Xe) 등과 같은 기체를 이용한다. 스퍼터링률(sputtering yield), 가격 및 운영상의 측면을 고

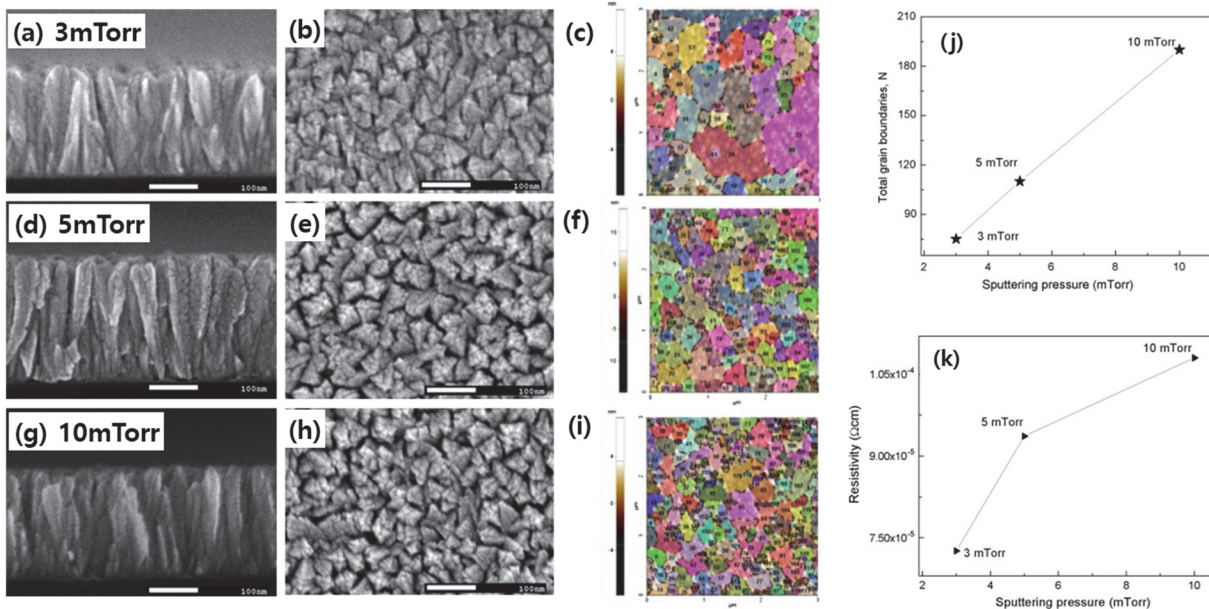


Fig. 10. (a)-(i) FE-SEM images and Watershed analysis of AFM, (j) gran boundary, and (k) resistivity of the ITO film grown at the various working pressure (3, 5, 10 mTorr) (reprint from [25] with 2014 copyright Elsevier).

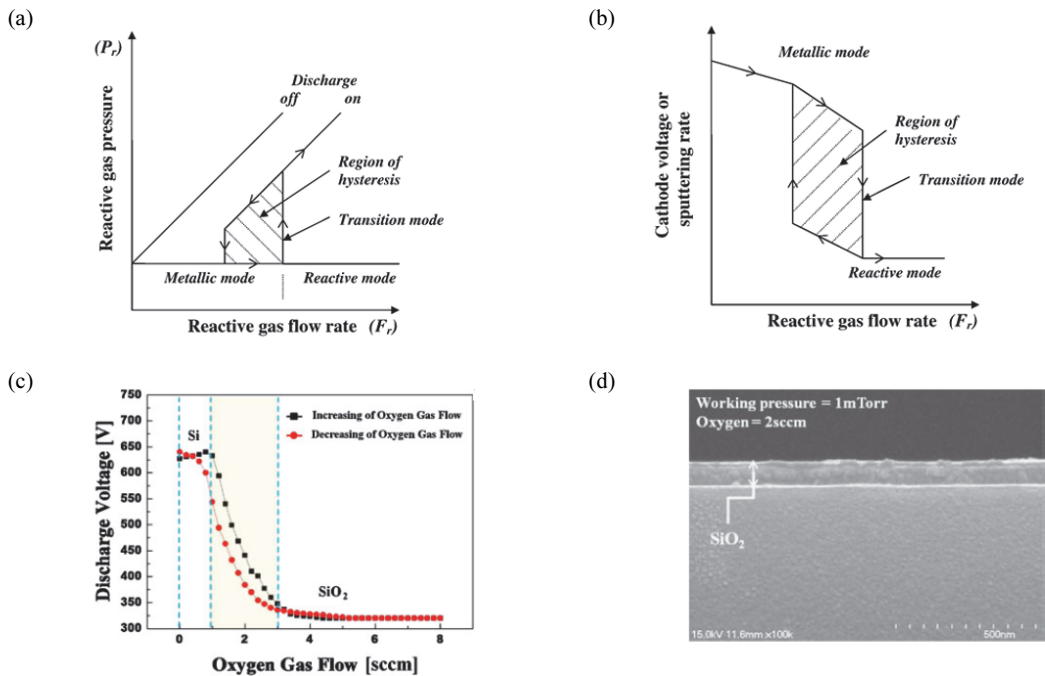


Fig. 11. Hysteresis behavior of (a) reactive gas pressure and (b) sputtering rate or target (cathode) voltage as a function of reactive gas flow rate (reprinted [27] with 2009 copyright Elsevier), (c) hysteresis behavior of oxygen gas flow rate in the sputtering with silicon metal target and (d) cross section FE-SEM images of SiO₂ film prepared at the 2 sccm of oxygen gas flow (reprinted [28] with 2011 copyright IOP publishing).

려하여 주로 Ar 가스를 이용한다. 또한 Ar 가스 이외에 기판 위에 코팅되는 박막의 조성을 변화시키기 위해서 반응성 가스인 산소, 질소, 메탄, 아세틸렌, 일산화탄소 등을 Ar 가스와 적절한 비율로 주입한다. 이 과정을 반응성 스퍼터링(reactive sputtering)이라고 한다. 이러한 반응성 퍼터링 공정은 기판 또는 캐소드상에서 일어나며, 반응 기체의 압력에 따라 기판 상으로 화합물로서 이동한다 [10,27]. 그림 11은 반응성 가스인 산소 유량에 따른 방전 전압의 변화를 나타낸 그래프로 산소 포화 히스테리시스(oxygen poisoning hysteresis) 곡선 혹은 간단히 히스테리시스(hysteresis)라고 한다. 특히, 반응성 가스에 따른 전압의 변화를 target poisoning 현상이라고 한다. 일반적인 금속 타겟을 장착한 스퍼터링에서 공정가스인 Ar 분위기에서는 기판에 형성되는 박막은 금속 물질이 증착되며 금속 모드(metal mode)라고 한다. 하지만 반응성 가스가 주입되기 시작하면 기판에 성장한 물질은 반응성 가스와 결합하기 시작(transition mode)하면서 금속 물질에 산화물 혹은 질화물 등의 화합물이 성장하기 시작하는데 이를 반응성 모드(reactive mode)라고 한다. 이때 금속에서 화합물로 변화하면서 방전 전압은 급격하게 감소하게 된다. 이는 반응성 가스가 타겟 표면에서 반응하여 표면이 미세한 두께로 화합물로 변화하게 되면서 2차 전자의 방출량이 감소하기 때문에 발생하는 현상으로 이를 통해서 금속에서 화합물로 transition 구간을 확인할 수 있고, 증착된 박막의 종류를 예상할 수 있다. 그림 11(c)에서 실리콘(Si) 금속 타겟을 사용한 스퍼터링에서 pure Ar 분위기에서 방전 전압이 650 V에서 산소가 주입되면서 방전 전압은 350 V 이하로 급격히 떨어지는데, 이때 기판에 증착되는 물질은 금속 실리콘에서 산화물 SiO_x 가 증착된다.

3. 투명전도성 산화물(transparent conductive oxides, TCOs)

Au, Ag, Pt, Cu, Al, Cr 등과 같은 금속을 10 nm 전후로 두께로 얇은 박막으로 만들면 400~800 nm의 가시광선 영역에서 약간의 투명도를 가지는 박막을 투명전극으로 사용이 가능하다. 하지만 금속막은 근본적으로 광흡수가 크고, 경도가 낮고, 화학 및 물리적 안정성이 좋지 않은 단점을 가지고 있어서 제한된 분야에서만 사용되었다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 복합 산화물을 이용하여 투명하면서도 전기 전도성이 좋은 박막을 개발하여 사용하였다. 일반적으로 투명 전도성 산화물(transparent conducting oxide, TCO)이라고 불리는 산화물 박막은 가시광선영역에

서 80% 이상의 높은 투과율을 가지고 있으며, $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 낮은 비저항(resistivity), 캐리어 농도가 $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 으로 높은 전기전도성을 가지고 있다. 또한 에너지 밴드갭(energy band gap, E_g)이 ~3.5 eV 정도이기 때문에 자외선 영역은 모두 투과시키고 적외선 영역의 높은 반사율을 가지고 있다 [29]. 투명전도성 산화물을 다양한 분야에서 사용하기 위해서는 여러 패턴 제작이 용이해야 하며, 이를 위해서는 구성 재료의 내화학성 및 내마모성을 가지고 있고, 적절한 식각(etching) 특성을 가지고 있어야 한다. 또한 기판과의 접착력이 좋아서 박리 현상(peeling)이 없어야 하고 낮은 내부 응력(internal stress)을 가져야 한다 [30]. 투명전도성 산화물은 전기전도에 기여하는 캐리어(carrier)의 종류에 따라서 전자(electron, e^-)에 좌우되는 경우 n형과 홀(hole, h^+)이 캐리어로 작용하는 p형 물질로 나눌 수 있다. TCO 재료는 주로 전기적 특성이 좋은 전도체(conductor)의 역할로 디스플레이, 태양전지, 센서의 전극용 재료로 사용되었다. 하지만 전류와 전압을 제어하는 스위칭 소자의 역할을 담당하는 반도체 재료로 사용하기 위해서 다양한 재료가 연구되고 있다 [30,31].

n형 TCO 재료에는 주로 In_2O_3 기반의 다성분 금속 산화물인 $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$, $\text{CdO-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 등과 같은 재료가 있고, 인듐(indium) 이슈로 인한 indium-free 소재로 원소가 도핑된 SnO_2 , ZnO 등이 있다. 최근에는 5.0 eV 이상의 와이드 밴드갭(wideband gap), 8 MV/cm 높은 항복전압을 가지고 있는 산화갈륨(Ga_2O_3) 재료가 주목을 받고 있다. p형 TCO 재료는 SrCu_2O_2 , CuAlO_2 , CuGaO_2 , SrCu_2O 등의 삼성분계(ternary blended) 및 이들 물질에 F, Sb, Al, P, Mg 등의 도펀트(dopant)를 첨가하는 등의 다양한 연구가 진행되고 있다. p형은 n형에 비해 높은 전기적 특성과 홀 이동도(hall mobility) 등을 가진다. 투명한 디바이스 투명한 태양전지, 투명 트랜지스터, 투명 다이오드, Active channel 등에 TCO를 적용하기 위해서는 다양한 p형 물질이 필요하지만, p형 물질의 합성 조건이 매우 까다로워서 하나의 상(single phase)을 얻기 매우 힘든 것으로 알려져 있다 [32].

그림 12(a)는 n형과 p형 TCO 물질의 에너지 밴드 구조를 나타낸 것이다. n형 TCO의 경우 페르미 준위(fermi level, E_f)는 CB (conduction band)에 가까이 위치해 있다. 여기에 도핑(doping)을 하게 되면 페르미 준위는 점점 상승하게 되고(highly doped), 계속해서 전자 농도가 점점 증가하면 처음의 에너지 밴드갭(Initial band gap)보다 높은 준위(second gap)로 페르미 준위가 이동하게 되면서 광학적 에너지 밴드갭(E_g)이 커지게 된다. 이것을 Burstein-

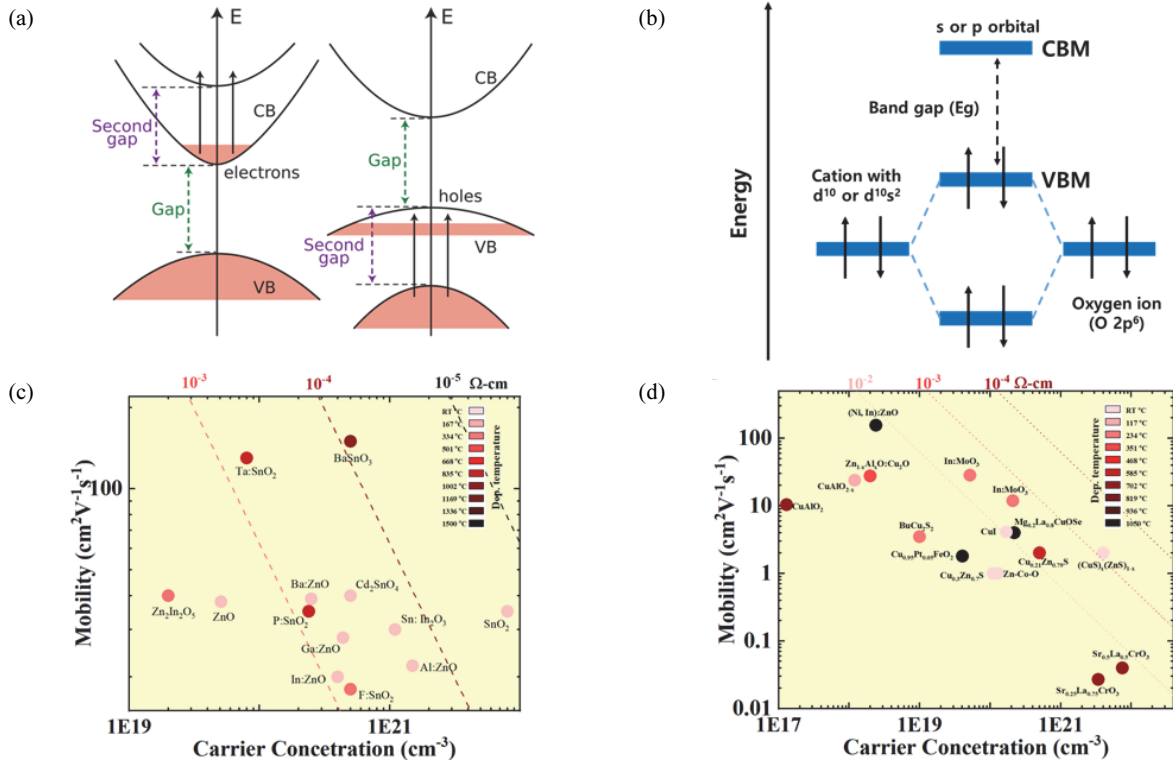


Fig. 12. (a) New transitions in highly doped TCOs for n-TCOs (Right); electronic transitions from CB to higher energy states and for p-TCOs (Left); electronic transitions from lower energy states to the hole state created at the top of VB (if the second band gap is large enough, the absorption edge can shift to blue wavelengths) (re-printed from [31] with 2016 copyright AIP publishing), (b) schematic energy diagram showing the hybridization of O 2p with Cu 3d, and relation between the mobility and carrier concentration for (c) n-type TCOs (c) and (d) p-type TCOs (reprinted from [32] with 2022 copyright MPDI).

Moss shift (B-M shift) 혹은 blue-shift라고 한다. 대표적인 n형 TCO인 ITO ($In_2O_3:Sn$), IZO ($In_2O_3:Zn$) 물질 등이 있으며, 도핑에 사용된 Sn, Zn, Pb, Cd 등의 천이원소들은 전자궤도 중 d 궤도가 비어 있어 그 바깥쪽 궤도에서 전자(electron)를 받아들이며, 산소와 결합력이 약하므로 산화물을 형성하여도 약간의 전도성을 가지게 된다.

반면, p형 TCO 물질은 다수 캐리어가 정공(hole)이고, 억셉터 준위(acceptor level)가 가전자대(valence band, VB) 바로 위에 놓이게 되고, 정공 농도가 증가하게 되면, 페르미 준위는 가전자대에 가까워지게 된다. 결국, 그림 12(a)와 같이 오른쪽에 에너지 밴드갭 형태로 새로운 에너지 밴드갭(second gap)만큼 전체 에너지 준위가 내려가게 된다.

일반적으로 산소 원자에 2p 준위는 금속 원자의 원자 궤도보다 더 낮은 준위를 갖는다. 따라서 다수 캐리어(홀)은 산소 원자에 의해서 격자 이동이 불가능해진다. 만약, 금속성 양이온의 최외각 오비탈(orbital)의 에너지 준위가 산소 이온의 2p 준위의 에너지 준위와 일치하면 그림 12(b)

와 같은 금속-산소 이온 사이에서 공유 전자가를 가지는 화학 결합을 형성된다. 각각의 원자 궤도에서 전자쌍에 의해 형성되고, 그 결과 비결합된 준위에 위치한다. p형 TCO에서 양이온은 d^{10} 전자 배치를 가진 Ag^+ , Cd^{2+} , In^{3+} , Sn^{4+} S^{5+} 혹은 $d^{10}s^2$ 전자배치를 가지는 In^+ , Sn^{2+} , Sb^{3+} 재료들이 사용 가능하다. 그림 12(c)와 (d)는 다양한 n형과 p형 TCO 물질들의 전기적 특성인 이동도(mobility)와 캐리어 농도(carrier concentration) 관계를 나타낸 것이다. 일반적인 TCO 물질의 전기적 특성 다음과 같은 식 (1)에 의해서 계산될 수 있다.

$$\rho = \frac{1}{n\mu e} \tag{1}$$

박막의 비저항(ρ)은 캐리어 농도 n (cm^{-3}), 이동도 μ ($cm^2/V.s$) 전자의 전하($1.60 \times 10^{-19} C$)에 의해서 결정된다. 표 1과 표 2에 다양한 n형과 p형 TCO 물질의 특성을 정리하였다.

Table 1. Properties of N-type transparent conductive oxide (TCO) materials.

Materials	Method	ρ (Ω -cm)	n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	T (%)	Eg (eV)	Ref.
ITO	RF	1.5×10^{-3}	1.0×10^{20}	380	>90	3.54	[33]
ZnO	RF	3.2×10^{-3}	5.1×10^{19}	38	>85	-	[34]
ZnO:Al	RF	2.0×10^{-4}	1.5×10^{21}	22	>85	-	[34]
ZnO:B	RF	6.4×10^{-4}	2.5×10^{20}	39	>85	-	[34]
ZnO:Ga	RF	5.1×10^{-4}	4.4×10^{20}	28	>85	-	[34]
ZnO:In	RF	8.1×10^{-4}	4.0×10^{20}	20	>85	-	[34]
Zn ₂ In ₂ O ₅	RF	3.9×10^{-4}	5.0×10^{20}	>10	>85	2.9	[35]
Cd ₂ SnO ₄	RF	1.5×10^{-5}	> 10^{21}	50	>85	2	[36]

ρ : Resistivity, n: Carrier concentration, μ : Hall mobility, T: Transmittance (400~800 nm), Eg: Energy band gap.

Table 2. Properties of P-type transparent conductive oxide (TCO) materials.

Materials	Method	σ (S/cm)	n (cm^{-3})	μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	T (%)	Eg (eV)	Ref.
BaCu ₂ S ₂	RF	17	> 10^{19}	3.5	90	3	[37]
CuAlO _{2-x}	RF	5	1.3×10^{17}	>24	35	-	[38]
CuScO ₂	RF	30	-	-	40	3.3	[39]
Ca:CuYO ₂	RF	8	-	-	55	0.59	[40]
Cu:ZnS	RF	752	6×10^{20}	0.6~1.6	75	2.5	[41]
Mg:CuCrO ₂	RF	180	-	<1	35	3.1	[42]
ZnO:Rh ₂ O ₃	RF	1.9	-	-	45	2.1	[43]

σ : Conductivity, n: Carrier concentration, μ : Hall mobility, T: Transmittance (400~800 nm), Eg: Energy band gap.

4. 스퍼터링 박막 증착 기술의 응용

4.1 초박막(ultra-thin film) 기술

상용화 ITO 코팅된 기판은 결정질 ITO (crystalline ITO) 박막으로 보통 120~150 nm 두께가 코팅되어 있으며 비저항이 3×10^{-4} (Ω -cm) 이하의 특성을 가지고 있다. 터치패널, 휴대폰 등에는 150~270 Ω /sq 수준의 ITO 박막을 사용된다. 특히, 각종 IT 융합 기기가 스마트화, 대형화, 고화질 등의 성능 향상을 위해서는 최대한 낮은 저항의 전극이 필요하다. 하지만 스퍼터링법만으로 금속 재료 수준의 면저항을 가지는 ITO 박막을 제조하기 상당히 어렵다. 또한 면저항과 투과율은 trade-off 관계로 저항을 낮추기 위해서는 박막의 두께가 두꺼워져야 하는데, 이로 인하여 박막의 광투과율은 감소하는 현상이 발생된다 [32,44].

그림 12(a)와 (c)에서 ITO 박막(thickness<50 nm)에 Ni, Cu, Ag 금속을 도핑한 결과 일함수(work-function)가 도펀트 금속을 역할을 함으로써, 일함수가 4.28 eV에서 5.18 eV 사이로 변화됨을 확인할 수 있다. Non-doped ITO 박막의 가시광선 영역에서의 광투과율이 80%인 데 반

해, metal-doped ITO 박막의 경우 90%에 가까운 광투과율 특성을 가짐을 확인할 수 있다. 개선된 ITO 박막이 적용된 organic light-emitting diode (OLED), UV light-emitting diode (LED), organic photovoltaic cell (OPV)에 적용하여 에너지 변환 특성을 비교한 결과, 그림 12(d)-(f)의 I-V 특성 곡선에서 볼 수 있듯이, 50 nm 이하의 초박막 ITO를 사용한 모두 소자에서 에너지 변환 효율이 개선되어 소자 성능이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

4.2 Deep ultraviolet (UV) 광투과성 제어기술

Deep UV (ultraviolet)은 300 nm 이하의 빛의 영역으로 UV-C가 이 영역에 해당된다. UV-C는 생물의 유전자 변이, 피부암 등을 인체에 해로운 영향을 주지만, 빛이 태양으로부터 지구 표면에 도달하기 전에 성층권의 오존에 의해서 대부분 흡수된다. 하지만 자외선 영역의 빛은 일상에서 살균, 오존 탐지, 표면이나 물 오염 제거, 단백질 분석, DNA sequencing (DNA 시퀀싱), 화재 감지, 광학 센서, 이미지 색조 측정 등 디스플레이, 의료 항공, 군사, 우주산업 등에서 응용되어 많은 연구가 진행되고 있다. 주로

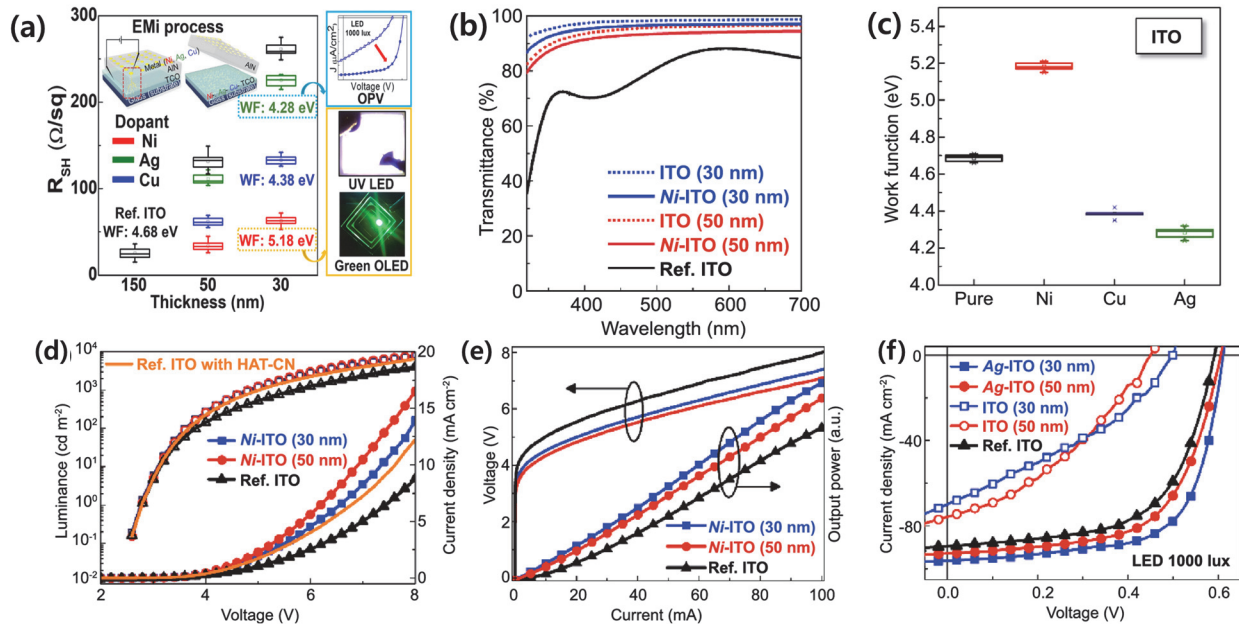


Fig. 13. (a) Resistance and work-function of various thickness of ITO and doped Metal (Ni, Ag, and Cu), (b) transmittance of Ni:ITO and pure ITO films, (c) work function of metal doped ITO (Ni, Cu, Ag), and current-voltage (I-V) characteristics of (d) OLED, (e) inorganic UV LED, and (f) OPV (reprinted [44] with 2021 copyright Springer Nature).

가시광선 전체 영역에 걸쳐서 구현이 가능한 넓은 밴드갭 (wide band gap, WBG)을 가지는 투명한 반도체 재료들이 연구되고 있다 [32,45]. 투명 전도성 산화물 재료는 대부분은 3.5 eV 이상의 에너지 밴드갭(E_g)을 가지고 있어서 가시광선 영역에서 높은 광투과성을 특성을 가진다. 따라서 deep UV에서 광투과성을 가지기 위해서 TCO 물질에 금속을 도핑하거나, 다층박막(TCO-metal-TCO), 구조 변화를 통해서 흡수 대역과 투과 영역을 제어할 수 있다 [30-32]. 대표적인 TCO 재료인 ITO ~ 4.5 eV, FTO ~ 4.7 eV, AZO ~ 4.2 eV 일함수(work-function)를 가지고 있고, 산화갈륨(Ga_2O_3)은 에너지 밴드갭(E_g)이 4.8 eV (β 상) 이상을 가지고 있어서 deep UV spectrum 재료로 주목을 받고 있다 [45].

그림 13은 Si 금속이 도핑된 Ga_2O_3 의 구조적, 광학적, 전기적 특성의 변화 결과를 나타낸 것이다. Si doped Ga_2O_3 (SGO)는 monoclinic 구조[그림 13(a)]를 가지고 있으며, T_d -coordinated Ga site에 T_d 에 Ga_I (yellow)와 O_h 에 Ga_2 (cyan)가 자리를 잡고 있다. Si 도핑 농도가 증가하면, 그림 14(b)처럼 일반적인 n형 TCO에서 보이는 에너지 밴드갭(E_g)이 확장되는 현상이 나타난다. Si 도핑효과로 3.2 eV 일함수[그림 13(e)]를 가지게 되었고, 가시광선 영역의 평균 투과율은 80.1%, 자외선 영역에서의 평균 투과율은 67.4% 광투과성을 가지게 되었다 [그림 13(c)]. 특히,

그림 13(d)와 (f)의 도핑에 따른 전기적 특성 결과를 보면, Si 도핑 농도가 증가할수록 전기적 특성이 개선되었고, 1% Si 원소 도핑을 통해서 Ga_2O_3 의 전도성(σ) 2,500 S/m, 캐리어 농도(n_e) $2.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 이동도(μ)가 $60.3 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 전기적 특성을 가지게 되었다.

4.3 자연모사 기술(nature-inspired technology)

자연모사 기술은 주변 환경 적응에 최적화된 동식물의 독특한 기능에서 인간이 사용할 수 있는 기술관련 아이디어를 얻어 구현해 내는 기술이다. 만약, 스퍼터링 박막 증착 기술이 다양한 공정기술 및 나노 기술 접목하여 자연 모사 기술을 구현해 낸다면, 다양한 주변 환경 조건에 맞춰서 반응하면서도 다양한 기능을 가지는 신개념의 코팅 기술로 발전할 수 있는 가능성을 가지고 있다. 따라서 자연의 동식물에서 증착 기술을 이용하여 인공적으로 구현할 수 있다면, 친수/소수 표면 제어, 저마찰 코팅, 저반사 코팅 [anti-reflection (AR) coating], 내방열성 등의 기능성 박막 제조가 가능할 것이다.

그림 14는 마그네트론 스퍼터링에서 기판온도 350°C , 공정 압력 2 Pa, 입력 전력 77 W 공정 조건에서 3시간 동안 증착된 ITO 박막을 관찰한 결과이다. 증착된 ITO 박막

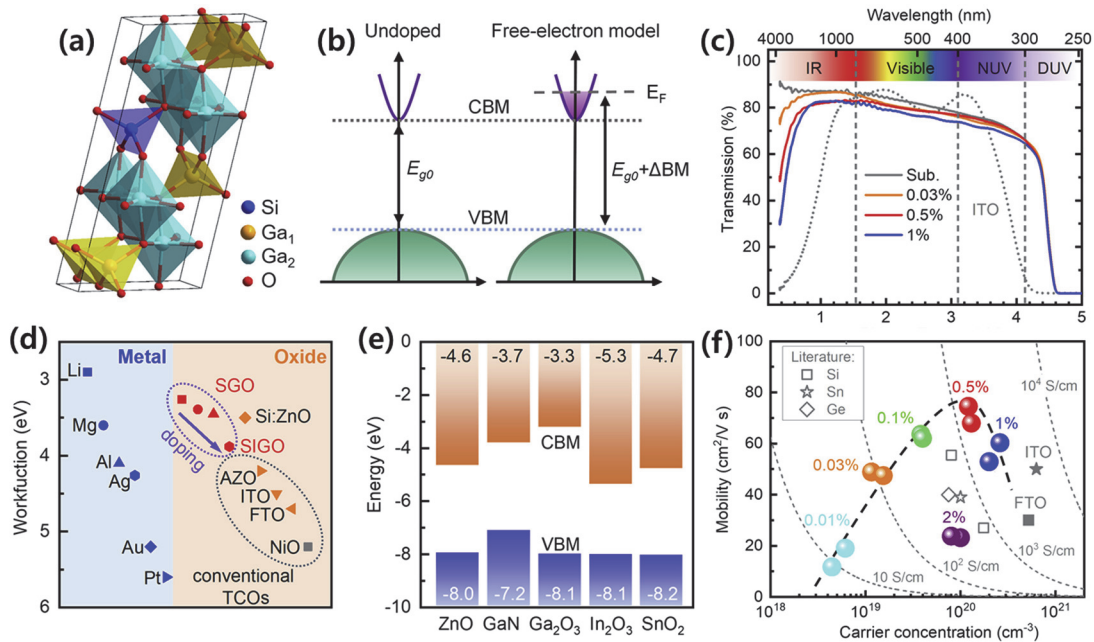


Fig. 14. (a) Crystal structure of monoclinic Ga₂O₃ doped with silicon atom, (b) schematic diagram of the change in electronic structure for undoped and degenerately doped Ga₂O₃, (c) the optical transmission (250~4,000 nm) of Ga₂O₃ substrate and approximately 200 nm-thickness 0.03%, 0.5 and 1% Si doped Ga₂O₃ thin films (on Ga₂O₃ substrate), (d) hall mobility as a function of carrier concentration for the Si doped Ga₂O₃ thin films deposited by pulsed laser deposition, and (e) valence band and conduction band (CB) with respect to the vacuum level (VL) for ZnO, GaN, ITO, and SnO₂ relative to the vacuum level (VL) taken from the recent calculation (re-printed [45] with 2022 Elsevier).

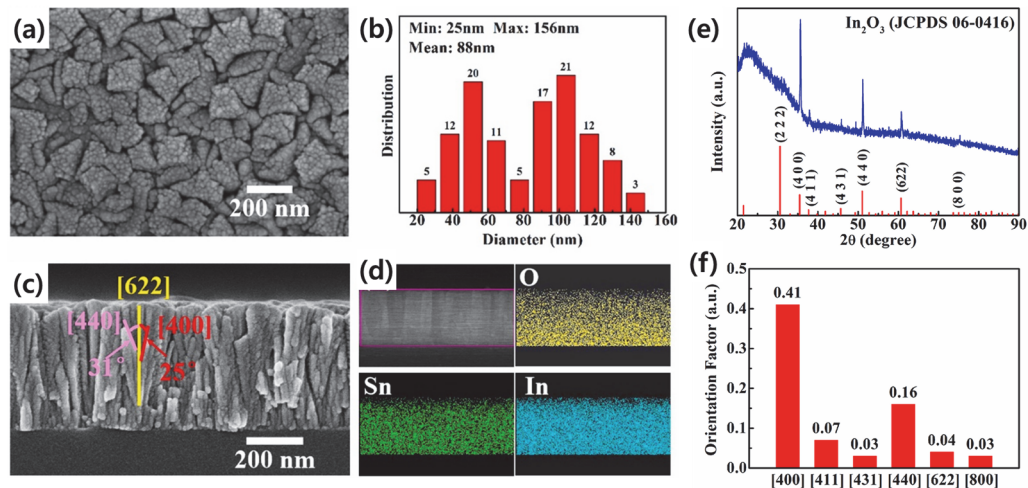


Fig. 15. (a) Surface and (c) cross-sectional view FE-SEM images, and (b) particle size distribution measured from FE-SEM images, (d) EDS element mapping distribution of leaf-like structured ITO film, (e) XRD pattern, and (f) orientation factor of ITO thin film (reprinted [46] with 2022 copyright Elsevier).

의 두께는 그림 14(c) FE-SEM 단면 사진으로부터 약 450 nm 두께로 성장하였고, 표면 FE-SEM 사진[그림 14(a)]에서 나뭇잎(leaf) 형태로 기판의 수직 형태로 성장되었음

을 확인할 수 있다. 그림 13(b)의 입자의 크기 분포도 보면, ITO 입자의 크기는 25 nm에서 156 nm 범위에 분포하고 있음을 알 수 있다. 표면은 여러 개 나뭇잎이 촘촘하게 연

결되어 있으며, 큰 입자는 한 개의 나뭇잎으로 형성되어 있다. 그림 14(e)와 (f)는 성장된 ITO 박막의 XRD 패턴과 orientation factor를 나타낸 것으로 기판 위에 성장된 ITO 박막의 결정면 사이의 각도는 (400)과 (440), (400)과 (622), (440)과 (622) 사이의 각도는 45°, 25.3°, 31.4°로 계산할 수 있다. 따라서 나뭇잎 형태 ITO 박막은 (622) 방향의 결정면을 따라서 성장하였고, (400)과 (440) 면으로 우선 성장한다고 할 수 있다. 또한 성장된 ITO 박막은 가시광선 영역에서 80% 이상의 광투과율 특성을 보이고, 3.07 eV 에너지 밴드갭(Eg)을 가졌다.

5. 결론 및 향후 연구 개발 전망

스퍼터링법은 대표적인 진공 증착 기술로, 고품질 박막 제작에 있어서 최적화된 방향으로 시스템이 발전해 왔다. 특히, 스퍼터링법을 이용하여 제작된 박막은 디스플레이, 반도체, 태양전지, 센서 등 다양한 분야에서 응용되고 있다.

이러한 스퍼터링 박막 증착 기술은 1) 기존 물질 이외에 다양한 물질의 증착 가능, 2) 우수한 특성을 가지는 초박막 제작, 3) 선택적 광투과율을 가지는 박막 제작, 그리고 4) 자연 모사 구현이 가능한 박막 제조 공정 개발을 위하여 앞으로 관련 연구 개발이 지속적으로 진행될 것으로 전망한다.

ORCID

Sangmo Kim
Kyung Hwan Kim

<https://orcid.org/0000-0002-7371-208X>
<https://orcid.org/0000-0002-8219-750X>

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No.2021R1F1A1064416).

REFERENCES

- [1] O.S.I. Fayomi, I. G. Akande, O. P. Abioye, and O. B. Fakehinde, *Proc. Manuf.*, **35**, 1007 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.06.049>]
- [2] G. R. Seong, S. H. Cho, K. H. Kim, Y. J. Shin, S. M. Jeong, T. G. Kim, and S. Y. Bae, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **36**, 74 (2023). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2023.36.1.74>]
- [3] Q. Wang, N. Huang, H. Cai, X. Chen, and Y. Wu, *Water Cycle*, **4**, 12 (2023). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watcyc.2022.12.001>]
- [4] J. I. Jeong and J. H. Yang, *J. Korean Magn. Soc.*, **21**, 185 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.4283/JKMS.2011.21.5.185>]
- [5] N. Schalk, M. Tkadletz, and C. Mitterer, *Surf. Coat. Technol.*, **429**, 127949 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127949>]
- [6] E. Aydin, C. Altinkaya, Y. Smirnov, M. A. Yaqin, K.P.S. Zaroni, A. Paliwal, Y. Firdaus, T. G. Allen, T. D. Anthopoulos, H. J. Bolink, M. Morales-Masis, and S. De Wolf, *Matter*, **4**, 3549 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matt.2021.09.021>]
- [7] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **184**, 383 (1969). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.184.383>]
- [8] G. Bräuer, *Compr. Mater. Process.*, **4**, 57 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00403-9>]
- [9] J. G. Han, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 043001 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/4/043001>]
- [10] J. Fu, P. Ding, F. Dorleans, Z. Xu, and F. Chen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A17**, 2830 (1999). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.581950>]
- [11] J. Nomoto, H. Makino, K. Inaba, S. Kobayashi, and T. Yamamoto, *J. Appl. Phys.*, **124**, 065304 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5038162>]
- [12] J. T. Gudmundsson, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **29**, 113001 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6595/abb7bd>]
- [13] J. H. Kim, T. Y. Seong, K. J. Ahn, K. B. Chung, H. J. Seok, H. J. Seo, and H. K. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, **440**, 1211 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.318>]
- [14] B. Window and N. Savvides, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A**, **4**, 453 (1986). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.573904>]
- [15] D. A. Golosov, *Vacuum*, **139**, 109 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.02.018>]
- [16] M. J. Zhao, Z. Z. Chen, C. Y. Shi, Q. Z. Chen, M. Xu, W. Y. Wu, D. S. Wu, S. Y. Lien, and W. Z. Zhu, *Vacuum*, **207**, 111640 (2023). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111640>]
- [17] A. Anders, *J. Appl. Phys.*, **121**, 171101 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4978350>]
- [18] W. Dai, Y. Liang, Q. Wang, and B. Li, *Thin Solid Films*, **764**, 139613 (2023). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139613>]
- [19] S. Kim and K. H. Kim, *Coatings*, **10**, 321 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings10040321>]
- [20] H. Lei, M. Wang, Y. Hoshi, T. Uchida, S. Kobayashi, and Y. Sawada, *Appl. Surf. Sci.*, **285**, 389 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.065>]
- [21] O. Kamiya, Y. Onai, H. O. Kato, and Y. Hoshi, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **18**, 359 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9240-6>]
- [22] A. von Keudell, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **9**, 455 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0963-0252/9/4/302>]

- [23] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, **11**, 666 (1974). [DOI: <https://doi.org/10.1116/1.1312732>]
- [24] H. Stein, D. Naujoks, D. Grochla, C. Khare, R. Gutkowski, S. Grützke, W. Schuhmann, and A. Ludwig, *Phys. Status Solidi A*, **212**, 2798 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.201532384>]
- [25] S. Najwa, A. Shuhaimi, N. Ameer, K. M. Hakim, M. Sobri, M. Mazwan, M. H. Mamat, Y. Yusnizam, V. Ganesh, and M. Rusop, *Superlattices Microstruct.*, **72**, 140 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.03.023>]
- [26] Y. Ren, P. Liu, R. Liu, Y. Wang, Y. Wei, L. Jin, and G. Zhao, *J. Alloys Compd.*, **893**, 162304 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162304>]
- [27] K. Danisman, S. Danisman, S. Savas, and I. Dalkiran, *Surf. Coat. Technol.*, **204**, 610 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.08.048>]
- [28] J. S. Hong, S. M. Kim, and K. H. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 08KE02 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.50.08KE02>]
- [29] K. McLellan, Y. Yoon, S. N. Leung, and S. H. Ko, *Adv. Mater. Technol.*, **5**, 1900939 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1002/admt.201900939>]
- [30] H. Hosono, *Thin Solid Films*, **515**, 6000 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.125>]
- [31] V. A. Ha, D. Waroquiers, G. M. Rignanese, and G. Hautier, *Appl. Phys. Lett.*, **108**, 201902 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4950803>]
- [32] S. K. Maurya, H. R. Galvan, G. Gautam, and X. Xu, *Energies*, **15**, 8698 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.3390/en15228698>]
- [33] A. Bhorde, A. Jadhavar, R. Waykar, S. Nair, H. Borate, S. Pandharkar, R. Aher, D. Naik, P. Vairale, G. Lonkar, and S. Jadkar, *Thin Solid Films*, **704**, 137972 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137972>]
- [34] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, L781 (1985). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.24.L781>]
- [35] T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu, and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L971 (1995). [DOI: <https://doi.org/10.1143/JJAP.34.L971>]
- [36] G. Haacke, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 622 (1976). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.88589>]
- [37] S. Park, D. A. Keszler, M. M. Valencia, R. L. Hoffman, J. P. Bender, and J. F. Wager, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4393 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1485133>]
- [38] A. N. Banerjee and K. K. Chattopadhyay, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, **50**, 52 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2005.10.001>]
- [39] N. Duan, A. W. Sleight, M. K. Jayaraj, and J. Tate, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 1325 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1289906>]
- [40] R. Manoj, M. Nisha, K. A. Vanaja, and M. K. Jayaraj, *Bull. Mater. Sci.*, **31**, 49 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s12034-008-0009-1>]
- [41] S. K. Maurya, Y. Liu, X. Xu, R. Woods-Robinson, C. Das, J. W. Ager, and K. R. Balasubramaniam, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **50**, 505107 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa95b3>]
- [42] R. Nagarajan, A. D. Draeseke, A. W. Sleight, and J. Tate, *J. Appl. Phys.*, **89**, 8022 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1372636>]
- [43] S. Narushima, H. Mizoguchi, K. Shimizu, K. Ueda, H. Ohta, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, *Adv. Mater.*, **15**, 1409 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200304947>]
- [44] D. Y. Kang, B. H. Kim, T. H. Lee, J. W. Shim, S. Kim, H. J. Sung, K. J. Chang, and T. G. Kim, *Nano-Micro Lett.*, **13**, 211 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00735-y>]
- [45] J. Zhang, J. Willis, Z. Yang, X. Lian, W. Chen, L. S. Wang, X. Xu, T. L. Lee, L. Chen, D. O. Scanlon, and K.H.L. Zhang, *Cell Rep. Phys. Sci.*, **3**, 100801 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2022.100801>]
- [46] L. Cao, T. Wang, K. Ma, Z. Zhang, F. Luo, H. Zhou, D. Liu, M. Miao, B. Luo, and Y. Xu, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **42**, 2836 (2022). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.01.056>]