

工學碩士 學位論文

경사 대향 타겟식 마그네트론 스퍼터링법에  
의한 저온 ITO박막의 제작

Deposition of ITO Thin Film at Low-Temperature by  
Inclination Opposite Target Type DC Magnetron  
Sputtering Method

指導教授 金允海

2002年 2月

韓國海洋大學校 大學院

機 械 工 學 科

辛 道 勳

本 論 文 을 辛 道 勳 의 工 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 認 定 함

主 審 : 工 學 博 士 李 明 勳 (印)

委 員 : 工 學 博 士 王 之 錫 (印)

委 員 : 工 學 博 士 金 允 海 (印)

2002年 2月

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

機 械 工 學 科

辛 道 勳

# 목 차

## ABSTRACT

제 1 장 서 론 .....	1
제 2 장 기본 이론 .....	3
2.1 투명 전도막(ITO)의 기초적 성질 .....	3
2.2 투명 전도막의 전기적 성질 .....	6
2.3 투명 전도막의 광학적 성질 .....	10
2.4 투명 전도성 재료의 제조 방법 .....	12
2.5 전자파의 개요 및 차폐관련 표면 처리 기술 .....	15
2.5.1 전자파의 개요 및 차폐 .....	15
2.5.2 차폐관련 표면 처리 기술 .....	21
2.6 아몰퍼스의 정의, 분류 및 제작 방법 .....	23
2.7 ITO막제작을 위한In 및 Sn의 물성 .....	25
2.7.1 In의 물성 .....	25
2.7.2 Sn의 물성 .....	26
제 3 장 실험 방법 .....	28
3.1 ITO 박막의 제작 .....	28
3.1.1 실험 장치 .....	28
3.1.2 실험 재료 .....	29

3.1.3 박막 제작 방법 .....	32
3.2 ITO 박막의 특성 분석 및 평가 .....	34
3.2.1 박막의 결정 구조 분석 .....	34
3.2.2 표면의 몰포로지 관찰 .....	34
3.2.3 ITO박막의 두께 측정 .....	35
3.2.4 박막의 전기 비저항 측정 .....	36
3.2.5 박막의 투과율 측정 .....	37
3.2.6 박막의 전자파 측정 .....	39
3.2.6.1 TRI17302 실드 평가기 .....	39
3.2.6.2 스펙트럼 분석기 .....	41
<b>제 4 장 실험결과 및 고찰 .....</b>	<b>42</b>
4.1 저온 중 산소변화량에 의한 막의 특성변화 .....	42
4.2 저온 중 이온충격에 의한 막의 특성 변화 .....	47
4.3 저온에서 제작한 막의 기관위치에 따른 저항률변화 .....	53
4.4 저온에서 제작한 막의 차폐효과 .....	56
<b>제 5 장 결론 .....</b>	<b>59</b>
<b>참고문헌 .....</b>	<b>61</b>

# Deposition of ITO Thin Film at Low-Temperature by Inclination Opposite Target Type DC Magnetron Sputtering Method

## ABSTRACT

The  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ , ITO, thin film is a transparent conductive film. And the ITO film is one of the materials for widely practical usage in the optical electron field. Because the ITO film has high transparency in visible spectral region and low electrical resistivity, it has excellent electromagnetic shielding effectiveness. In this study, the ITO film was prepared onto plastic film substrate at room temperature by the inclination opposite target type DC magnetron sputtering equipment, in which a metallic indium tin alloy target was used. The effects of oxygen gas flow rate and bias voltage on the electrical resistivity and transparency of the ITO film were discussed. For low electrical resistivity of the ITO film, the electromagnetic shielding effectiveness was studied. The results obtained were as follows:

- (1)The ITO film produced at room temperature had amorphous structure with very smooth surface.
- (2)The electrical resistivity of ITO film deposited at room temperature showed minimum value at the oxygen gas flow rate of 0.4sccm.
- (3)The electrical resistivity of ITO film deposited at room temperature depended on the bias voltage and showed the minimum value in the bias voltage of -70V
- (4)When the optimum coating conditions were selected, the electrical

resistivity of  $3.12 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  was obtained.

- (5) When the bias voltage was  $-70\text{V}$ , the ITO film deposited at room temperature showed the most electromagnetic shielding effectiveness (21dB)

## 제 1 장 서론

최근 광·전자공학분야가 급속히 발전함에 따라, 투명도와 전기전도도가 높은 투명 전도막에 대한 관심이 크게 증가 하고 있다. 투명 전도막에 대한 최초의 보고는 1907년 Badeker가 스퍼터링 방법으로 제작한 Cd박막을 열산화 시켜서 만든 CdO 투명전도막에 관한 것이다.<sup>1)</sup>일반적으로 투명전도막을 제작하는 방법은 크게 두 가지로 구분된다.

첫째는 얇은 금속막을 산화시켜 제작하는 방법이다. 투명금속 전도막으로 Au, Pt, Rh, Ag, Cu, Fe, Ni등을 사용하여 빛의 투과율과 전기전도도를 조절하는데, 투명성을 얻기 위해서는 박막이 매우 얇아야 하지만 반대로 높은 전기전도도를 얻기 위해서는 두꺼워야 한다는 어려움이 있다.

둘째로는 반도체 산화물을 이용하여 제작하는 방법으로 CdO,<sup>2)</sup> ZnO,<sup>3)</sup> ATO(Antimony-doped Tin Oxide),<sup>4)</sup> FTO(Fluorine-doped Tin Oxide)<sup>5)</sup>, ITO(Tin-doped Indium Oxide)<sup>6)~9)</sup>등이 응용되고 있다. 특히, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>(ITO)박막은 가시광선 영역에서 광 투과도가 높고 근적외선 영역에서는 광 반사도가 높을 뿐만 아니라 10<sup>-4</sup> [Ω·cm] 전후의 낮은 저항률을 가지고, 화학적 안정성이 뛰어나 항공기와 자동차 유리의 투명 발열체, 액정 표시소자의 투명 전극, 태양열 소자의 광 흡수체, 각종 전자장비 패널의 전자파 간섭(Electro-Magnetic Interference: EMI), 가스센서, 안경에서 정전기 방지 등에 응용되고 있으며, 전자파 차폐재료 로서도 폭넓게 사용되어지고 있다.<sup>10)~13)</sup>

그러나 위에서 열거한 양호한 특성을 가진 ITO 박막을 얻기 위해서는 통상 200℃이상의 기판온도가 필요하기 때문에 필름 기판 등 내열성이 약한 기판에서의 막 제작이 곤란하다는 문제점이 있다. 따라서 이와 같은 기판에서 막 제작을 하기 위해서는 보다 낮은 저온에서 양호한 특성을 가진 ITO박막의 제작기술이 요구 되어지고 있다. 통상의 DC마그네트론 스퍼터링법으로 저온에서 양호한

저항률을 가진 ITO박막을 얻지 못하는 원인으로는 스퍼터링시 타겟에서 방출되는 전자 혹은 가스에서 방출되는 산소 이온에 기인하는 고 에너지 원자에 의한 기관 충격 때문이라고 생각되어 진다.

그 연구보고의 예를 살펴보면 다음과 같다.

- (1)스퍼터링 전압을 낮춤으로써, 스퍼터링 시 타겟에서 방출되는 산소 음이온<sup>14)</sup>에 기인한 고 에너지 입자에 의한 기관 충격을 제어하면, 기관온도 200°C 이하에서도, 저 저항률의 ITO박막이 제작 가능하다.<sup>15)</sup>
- (2)고밀도 플라즈마 이온빔 증착법에 의해 양호한 ITO박막이 제작 가능하다.<sup>16)</sup>
- (3)대향 타겟 반응 스퍼터링 법에 의해 실온 기관 상에서 ITO 박막 형성을 실험하여 양호한 특성을 가진 ITO박막의 제작이 가능하다.<sup>17)</sup>

이상의 발표된 보고의 예를 구체적으로 정리하여 보면 고 에너지 원자에 의한 기관충격을 제어하는 방법으로서는 아래에 열거한 4가지 방법으로 요약 되어 진다.

- ①산소 가스의 도입량을 최적화 시키는 것
- ②대향 타겟식 스퍼터링 법과 같이 타겟과 기관이 서로 마주 보지 않도록 하는 것
- ③타겟·기관간에 부하시키고 있는 전압을 가능한 한 작게 설정하는것.
- ④스퍼터링 가스압을 높게 설정하는것.

따라서 본 연구에서는 이상의 관점(①,③,④)으로 고 에너지 원자에 의한 기관 충격을 억제해서 저온에서 효율적으로 양호한 ITO박막의 제작을 경사 대향 타겟식 DC마그네트론 스퍼터링 방법에 의해 시도한다. 또한, 실험조건에 따라 제작한 박막들에 대해서는 그 결정 구조 및 몰포로지 분석 그리고 비저항률, 투과율 및 전자파 차폐 효과 등의 특성평가를 행함으로써 ITO박막의 제작설계에 지침을 제공하고자 하였다.

## 제 2 장 기본 이론

### 2.1 투명 전도막의 기초적 성질

투명 전도막이라고 하는 것은 (1)가시광선의 투과율이 높고(가시광의 파장영역 380~780nm에서 투과율이 약 80%이상) (2)전기 전도도가 높은(비저항이 약  $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하) 이 두 가지의 성질을 함께 가진 박막을 투명 전도막이라고 한다.

역사적으로 Au, Ag, Pt, Cu, Rh, Pd, Al, Cr 등의 금속을 3~15nm 정도의 얇은 박막으로 제작해서, 어느 정도의 가시광 투과율을 갖는 투명전극으로 사용했었다. 이들 금속막은 내구성 향상을 위해 투명전도체 박막을 금속막 사이에 적층해서 사용했었는데 금속박막은 광흡수가 크고, 경도가 낮고 안정성이 좋지 않는 등의 본질적인 문제점이 있었다. 그래서 이 문제점을 해결하기 위해 산화물, 질화물, 보론화물을 이용해 투명하고, 전도성이 좋은 박막의 형성방법과 물성이 연구 되어져 왔다. 이들 전기 전도성박막으로써 대표적인 물질을 Table 2.1 에 나타내었다.

Table 2.1 Typical Transparent Conductive Materials

Type	Film Materials
Metal Film	Au, Ag, Pt, Cu, Rh, Pd, Al, Cr
Oxide-semiconductor film	$\text{In}_2\text{O}_3$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{ZnO}$ , $\text{CdO}$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ , $\text{Cd}_2\text{SnO}_2$ , $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ , $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ , $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$
Compound of Spinel-type	$\text{MgInO}_4$ , $\text{CaGaO}_4$ ,
Conductive nitride film	TiN, ZrN, HfN
Compound of Conductive Boron	$\text{LaB}_6$
Etc.	Conductive Macromolecule

어느 정도 전도성을 갖는 대표적인 전기 전도성 산화물박막으로서는  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ 계 등이 보고 되어 지고 있다. 이들 산화물반도체는 3eV이상의 밴드gap을 가지기 때문에, 전자밴드 간 천이에 의한 광흡수는 350~400nm이상의 적외영역에서만 발생하는데 이것은 가시역의 광 에너지가 가전자대의 전자를 밴드 gap그 이상의 전도대 까지 방기하기에 불충분하기 때문에 가시역에서 투명하게 된다.

또한, 비화학양론적 조성으로 산소공공 등의 진성결함이 도너준위를 형성하기 때문에 전도전자 밀도(캐리어 밀도)가  $10^{18} \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$  정도 까지 높아진다. 이들의 전도성산화물의 밴드구조에 대해서는 가전자대는 주로 산소원자 2p궤도이고, 전도대는 금속원자 s궤도로 구성되어져 있다. 캐리어 밀도가  $10^{18} \text{cm}^{-3}$ 보다 높으면 페르미준위가 전도대에 위치한 이른바 축퇴(뒤로 쌓여 있음)상태로 된다. 전도대에 “전도전자”가 존재하고 있기 때문에, 금속에 가까운 상태라고 부를수 있다. 전도대에 전자가 들어간 경우, 이 s궤도가 공간적으로 등방적으로 크게 넓어지기 때문에, 전도전자는 비교적 큰 이동도를 가질 수 있게 된다.

또한  $\text{In}_2\text{O}_3$ 에는 Sn(ITO),  $\text{SnO}_2$ 에는  $\text{Sb}^{18}$ ,  $\text{F}^{19}$ ,  $\text{ZnO}$ 에는  $\text{In}^{20}$ ,  $\text{Ga}(\text{GZO})^{21}$ ,  $\text{Al}(\text{AZO})^{22}$  등을 첨가함으로써, 전도전자밀도를  $10^{20} \sim 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 로 증가시켜, 저항을  $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  정도 까지 저하시키는 것이 가능하다. 이들 불순물 dopant는 예를 들어, ITO(indium tin oxide)의 경우는 3개의 In사이트에 4개의 Sn가, GZO 및 AZO경우는 2개의 Zn사이트에 3개의 Ga 및Al가 치환형 고용되어져, 1원자 당 캐리어를 1개 방출 할 수 있게 된다. 단, 실제적으로는 전체의 dopant가 치환형 고용되는 것이 아니고, 결정립내에서 격자간 원자로 존재하거나, 중성 산화물 중심을 형성하거나, 혹은 결정립계 및 표면에 편석 하는 경우가 있기 때문에, dopant를 치환형고용시켜 도핑효율을 향상시킬까에 대한 연구는 보다 낮은 비저항의 투명전도막을 제작하기 위한 매우 중요한 파라미터가 된다.

이들 불순물이 첨가된 전기전도성 산화물 박막 중에서도 Sn을 첨가한  $\text{In}_2\text{O}_3$ (ITO)박막은 다른 재료와 비교해서 고 투과율성과 고 전기전도성 양 측면에서 가장 뛰어나고, 산 용액에 의한 wet 에칭에 의해서 투명전극미세 패턴의 형성이 용이하다 등의 이유에 의해 여러 가지 광 디스플레이용의 투명전극으로써, 현재 가장 폭넓게 이용되어지고 있다.

이들 산화물 이외의 투명전극, 즉 금속막, 질화막, 브론막등은 예를 들어 Ag막의 경우는  $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}$ , 질화막의 경우는  $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$  및  $\text{ZrO}_2/\text{ZrN}/\text{ZrO}_2$ 와 같이 산화물 박막과 함께 3층구조로 적층시켜 사용되어지는 예가 있다.

이때까지는 이들 다층적층막을 이용한 투명전극의 용도는 Low-E라고 하는 열효율이 좋은 유리, 열선반사유리 및 전자기 실드 유리 등에 한정되어져 사용되어져 왔다. 그러나 STN(super twisted nematic)방식을 이용한 단순 매트릭스 액정소자는 투명전극이 주사 신호용전극과 화소전극을 겸하고 있기 때문에, 최근 산업고도화에 따른 매우 낮은 시트저항을 가진 투명전극의 필요성에 의해 (예를 들어 SVGA의 800화소×600화소의 경우  $3\sim 5\Omega/\square$ 이 필요) Ag, Au, Cu등의 매우 얇은 금속박막을 ITO박막 사이에 적층한 것이 고안되어지고 있다. 금속박막을 삽입함으로써, 낮은 시트저항화와 산화물층의 광 간섭효과에 의한 투과율 향상을 꾀할수 있기 때문이다.

한 예로,  $\text{ITO}/\text{Ag}/\text{ITO}$ 를 450/180/450Å의 막 두께로 무 가열성막에 의해 적층한 경우, 소성전에  $2.6\Omega/\square$ , 200°C에서 대기소성후는  $2.1\Omega/\square$  정도의 매우 낮은 시트저항의 투명전극이 제작 가능하고, 가시광 투과율도 75%정도 이다.이처럼 산화물계와 비산화물계의 투명 전도재료를 조합시킨 투명전극의 개발은 더욱 가속화 되어질 전망이다.

## 2.2 투명 전도막의 전기적 성질

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 불순물 Sn을 첨가시킨 ITO의 저항률은 다음 식으로 얻어질 수 있다.<sup>23)</sup>

$$\rho = \frac{1}{e \cdot n \cdot \mu} \quad (2.1)$$

여기서,  $e$ 는 전하소량,  $n$ 은 캐리어 밀도,  $\mu$ 는 캐리어 이동도이다.

ITO의 모결정인 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 완전히 화학양론비를 만족하는 단결정인 경우, 절대 영도에서는 전도대에 전자가 존재하지 않지만, 가전자대는 완전히 전자로 채워져 있기 때문에 절연적으로 움직인다. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 입방정계에 속하는 cubic bixbyite라고 불리어지는 결정구조를 가진다. Fig. 2.1에 그 일부를 나타내고 있다. 격자 정수 1.0118nm의 단위격자 중에는 In<sup>3+</sup>가 32개, O<sup>2-</sup>가 48개가 존재하고, 전기적으로 중성이다. In이온에서 산소이온은 입방체형에 6배위이고, 2개의 산소결함(quasi-anion-site)이 배위하고 있다. 2개의 산소결함 배위 방식에는 결정학적으로 등가가 아닌 2종류의 b-site와 d-site가 존재한다. 1개의 격자에는 b-site와 d-site 각각 8개, 24개가 존재한다.

In<sup>3+</sup>와 O<sup>2-</sup>의 원자간 거리는, d-site의 경우 0.218Å, b-site의 경우에는 0.213Å, 0.219Å, 0.233Å의 3종류가 각각 동수로 존재한다.

이 결정구조가 붕괴되지 않을 정도의 매우 작은 환원에 의한 비화학양론적 조성으로 산소결함이 발생한다. 이 산소공공이 2개의 전자를 방출하는 도너준위를 형성하기 때문에, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 10<sup>18</sup>~10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup> 정도의 캐리어 밀도를 가지게 된다. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Sn을 도핑하면, 3개의 In사이트에 4개의 Sn이 치환형 고용 된다. 치환된 Sn이 1원자당 1개의 캐리어를 방출하게 되어 10<sup>20</sup>~10<sup>21</sup>cm<sup>-3</sup>의 캐리어 밀도를 안정하게 얻을 수 있게 되는 것이다. 그러나 실제로는 전체가 치환형 고용되는 것이 아니고, 결정립 내에서 격자간 원자로서 존재하고, 중성, 이온성의 산화중심을 형성하고 있기 때문에 캐리어 이동도를

떨어뜨리는 원인이 된다. 따라서 축퇴반도체에 있어서 캐리어 이동도를 떨어뜨리는 원인이 되는 산화물 기구에는 일반적으로 (1)이온화 불순물 산화물 (2)중성 불순물 산화물 (3)격자진동에 의한 산화물 (4)전위에 의한 산화물 (5)결정입계에 의한 산화물이 생각되어 질수 있다. 이들 산화물 기구는 각각 다른 온도의존성을 가지고 있기 때문에, 홀 효과의 저온측정을 행함으로써, 산화에 가장 큰 영향을 주고 있는 요인을 추정할 수 있다. ITO박막의 경우, 저온에서는 이동도의 저온의존성이 거의 없기 때문에, (3)과(4)의 산화물 기구는 중요하지 않다는 결론을 내릴 수 있다.<sup>24)</sup>(5)에 대해서도 다음과 같은 이유에서 캐리어 산화물 기구로써 입계 산화물은 중요하지 않다는 결론을 내릴수 있다.

- ①ITO 박막의 평균자유행로는 자유전자기체모형을 이용해 산출한 결과 결정립경과 비교해서 1자리 수 이상의 작은 값이다.<sup>24)25)</sup>
- ②고 분해능 TEM에 의한 관찰로 결정립계에서의 비정질 및 틈새는 결정립계가 원자층 레벨로 완전히 밀착되어져 있기 때문에 존재하지 않는 것이 확인되어졌다.<sup>26)</sup>
- ③제작방법에 따라 10~1000nm에 걸친 범위의 결정립경이 다른 ITO 박막이 제작가능한데 결정립경과 이동도의 상관관계는 전혀 찾아볼 수가 없다.

따라서 ITO 박막에 있어서 캐리어 이동도는 주로 (1)이온화 불순물 산화물 (2)중성 불순물 산화물에 의해 결정되어진다고 생각할 수 있다. 이온화 불순물 산화물중심은 캐리어를 방출하는 산소 결합 및 치환된 Sn 원자이다. Dingle 이론식에 의하면 캐리어 밀도의 증가에 따라 산화물은 증가하고 이동도는 감소하는데 이때의 이동도 감소는 대략 캐리어 밀도의 2/3승에 반비례하는 정도이기 때문에 이온화 불순물 산화물 기구만으로 이동도가 결정되어진다고 하면 저항률은 단조 감소하게 된다.

한편, 중성 불순물 산화물 중심은 캐리어 방출에 기여하지 않는 Sn 원자, SnO<sub>2</sub>의complex, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 격자중의 격자결합의 complex 등이 생각되어 지고 있기 때문에, 캐리어 밀도의 증가에는 기여하지 않고,

이동도의 저하를 가져온다. 저 저항률화를 위해서는 이 중성불순물 산  
활을 극소치로 억제할 필요가 있다.

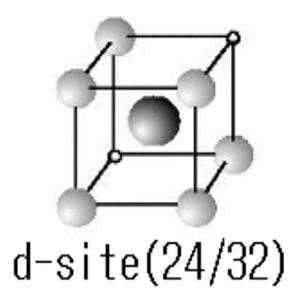
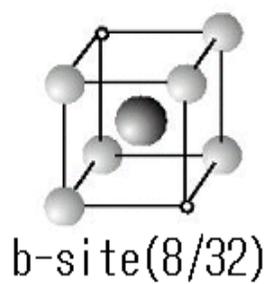
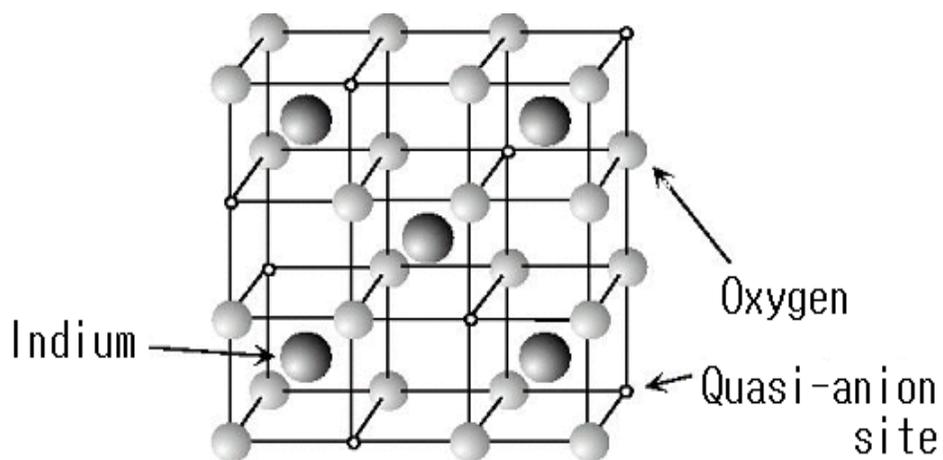


Fig. 2.1 Part of Structure  $\text{In}_2\text{O}_3$

## 2.3 투명 전도막의 광학적 성질

ITO는 자외선 영역에서는 광을 흡수하고, 적외선 영역에서는 광을 반사하고, 가시광 영역에서만 광을 투과시킨다. 가시광 투과 “창”의 단파장측 문지방값은 물질 고유의 에너지 gap에 의해서 제약을 받고, 장파장측 문지방값은 캐리어 밀도의 함수인 플라즈마 주파수에 의해 제약을 받는다.

가시역은 광 파장이 380~760nm, 에너지가 1.6~3.3eV이다. 에너지gap이 3.3eV보다 큰 물질은 가시광 조사에 의한 전자의 밴드천이가 일어나지 않기 때문에 광을 흡수 하지 않는다.

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 밴드 gap 3.75eV의 wide gap 반도체이기 때문에 가시광의 흡수는 일어나지 않고 투명성을 보인다.<sup>27)</sup> 산소 결함 및 doped된 Sn에 의해 생성된 캐리어가 전도대의 바닥을 점유하는 것에 의해 외관상의 밴드gap이 크게 되어, 가시광 투과 “창”의 단파장측 즉, 흡수되어지는 광이 가지는 파장의 문지방값이 이동하는 Burstein-Moss(BM) shift가 관측되어 진다.

가시광 투과 “창”의 장파장 측, 즉 반사되어지는 광이 가진 파장의 문지방 값은 플라즈마 주파수에 의해서 결정 되어진다. 캐리어를 플라즈마로 간주했을 때의 캐리어의 집단적인 종진동의 주파수가 플라즈마 주파수이다. 플라즈마 주파수  $w_p$ 는, 다음 식으로 정의 되어진다.

$$w_p^2 = \frac{n q^2}{em} - \frac{1}{\tau^2} \quad (2.2)$$

여기서,  $n$ 은 캐리어 밀도,  $q$ 는 캐리어 전하,  $e$ 는 유전율,  $m$  캐리어의 유효질량,  $\tau$ 는 완화시간이다.

ITO박막 중에는 전자가 많고 캐리어로써 존재하기 하기 때문에 캐리어 전체를 전자로써 가정하면 플라즈마 주파수에서 계산되어진 플라즈마 공조파장  $\lambda_p$ 는 다음식으로 표현되어진다.

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\left(\frac{n e^2}{e m^*} - \frac{1}{r^2}\right)^{1/2}} \quad (2.3)$$

여기서,  $c$ 는 광속도,  $e$ 는 전자의 전하,  $m^*$ 은 전자의 유효질량이다.  $\lambda_p$ 보다 큰 파장을 가진 빛은 반사된다. ITO에서는 플라즈마 공조 파장  $\lambda_p$ 가 근적외영역에 존재하고 적외선은 반사하지만 가시광은 반사하지 않고 투과한다. 이 플라즈마 반사를 이용해서 열선반사 글라스로써 응용되어 지고 있다. 캐리어 밀도  $n$ 가 증가함으로써,  $\lambda_p$ 의 값은 작아지게 되어 단파장측으로 이동한다. 투명전극으로써, 디스플레이에 사용되어질 때는 가시광의 반사가 있어서는 안되기 때문에 캐리어 밀도의 상한값이 여기서 결정되어져 버린다.

## 2.4 투명 전도성 재료의 제조방법

ITO 박막을 제작하는 방법으로써는 스퍼터링법과 진공증착법으로 대표되는 진공 중 물리 현상을 이용한 물리적 제작법과 스프레이법, CVD법 등 화학 반응을 이용한 화학적 제작법이 있다. Table 2.2 와 같이 분류되어 진다.

**Table 2.2 Process of Transparent Conductive Film**

Physical Manufacturing Process	Sputter Deposition	DC Sputtering Process
		DC Magnetron Sputtering Process
		RF Sputtering Process
		RF Magnetron Sputtering Process
		Opposite Target Sputtering Process
	ECR Sputtering Process	
	Vacuum Metallizing	Resistive Heating Evaporation
		Electron Beam Evaporation
	Ion Plating	Activated Reaction Evaporation
		High Density Plasma Evaporation
Chemical Manufacturing Process	Thermal Spraying	
	CVD	Thermal CVD Process
		Plasma CVD Process

이중에서, ITO박막의 제조 방법으로서 가장 초기 단계에 실용화된 방법<sup>28)</sup>은 전자 빔 가열에 의한 진공증착을 행하는 EB법이다.  $10^{-3} \sim 10^{-2}$ Pa 정도의 산소분압 하에서 ITO 소결체를 전자 빔으로 가열·증발시켜 가열되어진 기판 상에 ITO막을 증착시키는 방법이다. 산화물의 투명전도막을 제작하는 경우는, 통상 산소를 반응가스로써 도입한다. 그러나 저항률은  $2 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 가 한계이고, 또한 낮은 저항률을 얻기 위해서는  $350 \sim 400^\circ\text{C}$  정도의 높은 기판온도가 필요하다. 그리고 산화반응이 늦기 때문에 성막속도의 고속화에 한계가 있다. 이것은 기판표면에서의 In, Sn, O<sub>2</sub>의 반응성에 한계가 있기 때문이라고 생각되어 질수 있다.

본 실험에서는 경사 대향 타겟식 DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용해서 실험을 행하였다. 스퍼터링법은, 투명 전도막을 제작하는 방법으로써, 현재 가장 널리 사용되어지고 있는 방법이다. 기본적으로 진공 중 방전에 의해 플라즈마를 발생시키고 발생된 플라즈마 중에서 양 이온이 음전극인 타겟으로 가속되어 그 표면을 충돌하고, 그 충돌에 의해 타겟 물질이 비산하고, 비산한 타겟 물질(스퍼터 입자)을 기판상에 퇴적시켜 박막을 형성한다. 일반적으로, 방전가스에는 Ar 가스를 이용하고, 방전용의 전력원에는 직류(DC)전원 또는 고주파(RF)전원을 이용한다.

최초에는 동일한 물리적 제작법인 진공증착법과 비교해서 비저항 및 에칭 특성에서 별로 좋지 않았지만, 현재에는 제작방법의 개량에 의해 동등한 박막을 얻을 수 있게 되었다. 특히 타겟 뒤쪽에 배치한 마그네트가 발생하는 자장에 의해, 타겟 표면근방에 플라즈마를 고밀도로 집속해서, 고속 성막을 가능하게 한 마그네트론 스퍼터링법은 공업적인 양산라인에서 넓게 이용되어지고 있다.

스퍼터링법의 박막제작기술로써의 일반적인 특징은 아래와 같다.

- (1)금속·합금·절연물등 광범위한 재료의 박막을 제작 할수 있다.
- (2)적절한 조건의 설정에 의해, 다원적이고 복잡한 조성의 타겟으로

도 거의 동일한 조성의 박막을 제작할 수 있다.

- (3)방전분위기중에 산소등의 활성가스를 첨가함으로써, 타겟 물질과 가스분자의 혼합물 및 화합물의 박막을 제작 할 수 있다.
- (4)타겟 투입전력과 스퍼터링 시간의 control에 의해 용이하게 박막 두께의 제어가 가능하다
- (5)대면적의 기판상에 균일한 두께의 박막을 제작하기에 매우 유리하다.
- (6)스퍼터 입자의 운동에 대한 중력의 영향은 무시 가능하기 때문에, 타겟과 기판의 위치관계에 대한 제어가 필요 없다.
- (7)통상 사용되어지는 압력하에서 스퍼터 입자는 높은 에너지를 가진 채 기판에 입사되어지기 때문에, 진공증착법의 10배 이상의 강한 막 부착력을 가진다. 또한, 스퍼터 입자는 고 에너지에 의해 막 성장면에서 표면 확산을 일으켜서 강하고 조밀한 막으로 된다. 더욱이 고 에너지에 의해 막은 비교적 낮은 온도의 기판상에서도 결정막으로 되기 쉽다.
- (8)박막형성의 초기과정에 있어서 핵발생 밀도가 높아서, 10nm이하의 매우 얇은 연속막의 제작이 가능하다.
- (9)타겟 수명이 길기 때문에, 장시간의 연속운전과 자동화에 적합하다.<sup>29)</sup>

## 2.5 전자파의 개요 및 차폐관련 표면처리 기술

### 2.5.1 전자파의 개요 및 차폐

전자, 통신기술의 발달로 인한 보다 많은 전자파의 이용은 이에 수반하는 불필요한 노이즈 전자파도 함께 증가시키게 되었다. 따라서, 이제 전자파 간섭(Electro-Magnetic Interference:EMI)은 더 이상 간과할수 없는 문제로, 가전 및 통신기기에 EMI규제가 강화되고 있다. 이와 같은 전자파 간섭은 기기로부터 직접 방사하는 방사 노이즈 간섭(radiated EMI)과 전원선을 따라 외부로 누설되는 전도성 노이즈 간섭(conducted EMI)이 있다. 이에 대한 대책으로 적절한 배선의 설계, 접지, 필터링등을 통하여 발생원으로부터 외부로 방출되는 전자파를 억제하거나, 기기의 내성 측면에서 피 방해측에 대한 차폐가 사용되는데, 후자가 최후의 대책수단으로 보다 중요하게 취급되고 있다.

전자파 차폐는 외부로부터 입사하는 전자파를 차폐재에 의해 반사나 흡수를 통해 파가 안쪽으로 투과하는 것을 막는 것을 의미하며 차폐효과(SE)란 외부로부터 입사된 전자파가 매질에서 반사, 감쇠되어지는 정도를 의미한다. 따라서 차폐효과는 입사한 전자파에 대한 투과한 전자파의 비로써 다음식과 같이 표현되어 진다.

$$SE(dB) = 10 \log \frac{P_1}{P_2} \quad (2.4)$$

여기서,  $P_1$ ,  $P_2$ 는 각각 투과전력, 입사전력을 의미한다.

결국, 차폐효과를 크게 하기 위하여 매질 표면에서 반사를 크게 하거나 재료 내부에서 감쇠를 크게 해야 하는데 실제적으로 감쇠를 크게 하기 보다는 전기 전도도가 큰 재료를 사용하여 반사를 크게 하는 것이 용이 하므로 감쇠 보다는 반사에 중점을 두어 차폐재를 설계하고 있다. Shelkunoff의 이론에 의하면 전자파 차폐효과는 흡

수손실, 반사손실, 다중반사 손실의 3종류의 손실을 합한 것으로 나타낼 수 있다.

Fig. 2.2에 나타난 것처럼 전자파가 자유공간을 통하여 단위전력 (기준치 1로 잡음)으로 어떤 매질에 입사되면 표면에서 (2-5)식에서 처럼  $\rho_{am}$  만큼 반사가 일어나는데 이것은 매질의 특성 임피던스( $Z_m$ )와 자유공간의 임피던스( $Z_w$ )차이에 비례한다.  $K=Z_w/Z_m$ 으로 놓으면  $\rho_{am}$ 은 (2-5)식으로 표현된다.

$$\rho_{am} = \frac{Z_m - Z_w}{Z_m + Z_w} = \frac{1 - \frac{Z_w}{Z_m}}{1 + \frac{Z_w}{Z_m}} = \frac{1 - K}{1 + K} \quad (2.5)$$

매질의 배면에서도 특성 임피던스 차에 의해 반사가 일어나는데, 이 반사량을  $\rho_{ma}$ 라 하면  $\rho_{ma}$ 도 (2-6)식과 같이 K의 함수로 표현된다.

$$\rho_{ma} = \frac{Z_w - Z_m}{Z_w + Z_m} = \frac{\frac{Z_w}{Z_m} - 1}{\frac{Z_w}{Z_m} + 1} = \frac{K - 1}{K + 1} \quad (2.6)$$

두 매질간에 임피던스 차가 없다면 파는 전혀 반사되지 않고 매질 내부로 투과되어 들어 갈 것이다. 그러나 임피던스의 차이가 매우 크다면 100% 반사되어 되돌아가게 된다. 따라서 반사되고 남은 일부의 전파만이 (  $1 - \rho_{am}$  )의 크기로 매질 속으로 투과되어 들어가게 되는데 매질 속으로 들어온 전자파는 매질의 손실 특성에 의해 에너지 흡수가 일어나며 그 크기는 거리에 따라  $e^{-\alpha}$  만큼 지수 함수적으로 급격히 감쇠된다. 여기서  $\gamma$ 는 전파상수로써 감쇠상수(  $\alpha$  )와 위상상수(  $\beta$  )의 합으로 나타낼 수 있다.

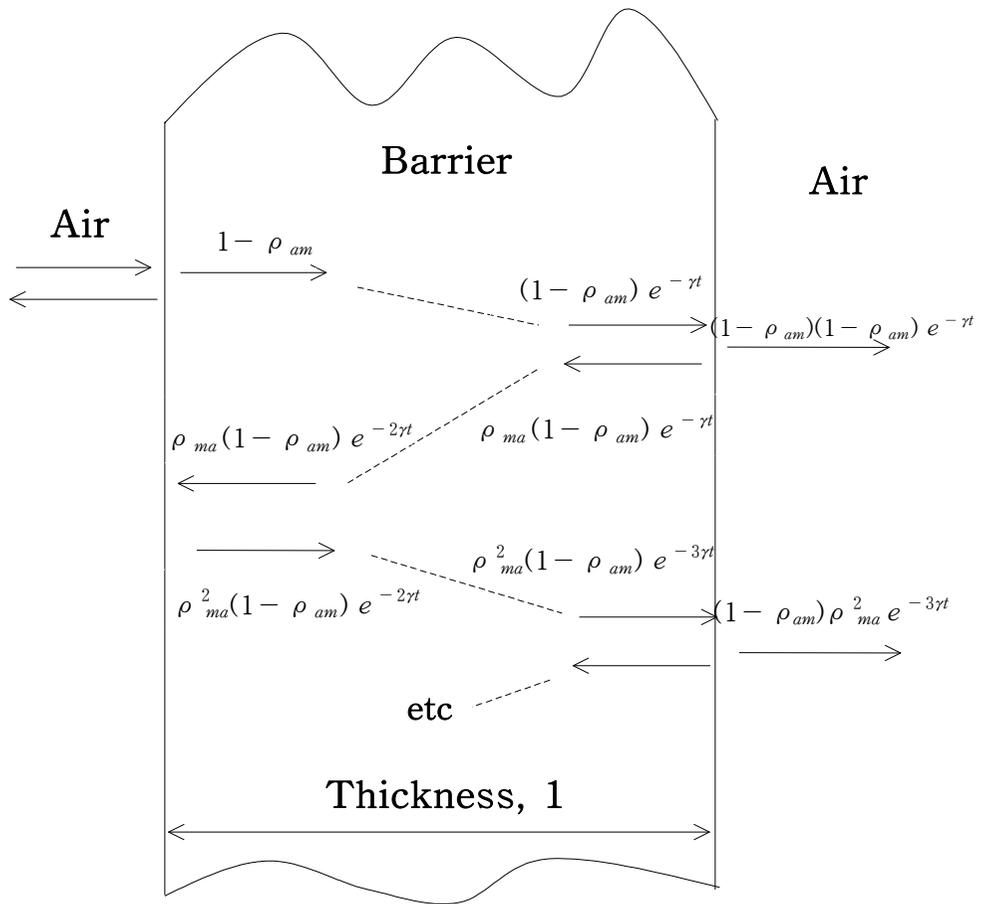


Fig. 2.2 Geometry of shielding effectiveness in a barrier

$$\begin{aligned}
\gamma &= \alpha + j\beta \\
&= \sqrt{j\omega\mu(\sigma + j\omega\epsilon)} \doteq \sqrt{j\omega\mu\sigma} \\
&= (1 + j)\sqrt{\pi f\mu\sigma} \quad (2.7)
\end{aligned}$$

그러나 일반적으로 차폐재는 표면에서 반사량이 매우 크기 때문에 내부에서 에너지 손실이 적다. 매질속을 진행한 전자파가 매질의 배면에 도달하면 또 특성임피던스가 다른 매질을 만나게 되어 (2.6)식에서  $\rho_{ma}$  크기만큼 재 반사가 일어나게 되고 결국 내부에서 다중 적으로 반사가 일어나게 된다. 마지막으로 차폐재를 빠져나온 전자파는 (2.8)식과 같이  $\Gamma_T$  가 된다.

$$\begin{aligned}
\Gamma_T &= (1 - \rho_{ma})(1 - \rho_{am}) e^{-\gamma t} [1 + \rho_{ma}^2 e^{-2\gamma t} + \rho_{ma}^4 e^{-4\gamma t} \dots] \\
&= e^{-\gamma t} (1 - \rho_{ma})(1 - \rho_{am}) (1 - \rho_{ma}^2 e^{-2\gamma t})^{-1} \\
&= e^{-\alpha t} \frac{4K}{(1+K)^2} \left[ 1 - \left( \frac{K-1}{K+1} \right)^2 e^{-2\gamma t} \right]^{-1} \quad (2.8)
\end{aligned}$$

결국 매질 배면을 투과한 전자파를 가지고 삽입손실 값을 취하게 되면 차폐능은 다음 (2.9)식 과 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned}
SE(dB) &= 20 \log \left( \frac{1}{\Gamma_T} \right) \quad (2.9) \\
&= 20 \log \left[ e^{\alpha t} \cdot \frac{(1+K)^2}{4K} \cdot \left\{ 1 - \left( \frac{K-1}{K+1} \right)^2 e^{-2\gamma t} \right\} \right] \\
&= 20 \log e^{\alpha t} + 20 \log \frac{(1+K)^2}{4K} + 20 \log \left\{ 1 - \left( \frac{K-1}{K+1} \right)^2 e^{-2\gamma t} \right\}
\end{aligned}$$

이식을 살펴보면 오직 자유공간의 임피던스와 매질의 임피던스의 비 (K)로 표현되는 반사손실항(R), 재료의 두께(t)와 감쇠상수(  $\alpha$  )에 의해 지수 함수적으로 감쇠하는 흡수 손실항(A), 그리고 보정항(B)으로 되어 있는 것을 알수 있다. 따라서 각각을 다음 식(2.10), (2.11), (2.12)와 같이 나타낼 수 있다.

흡수손실항 (A)은 (2.10)식처럼 나타 낼수 있다.

$$\begin{aligned}
 A_{dB} &= 20 \log e^{at} = 20 \log e^{t/\delta} = 8.686t\sqrt{\pi f \mu \sigma} \\
 &= 131.4 t_{mm} \sqrt{f_{MHz} \mu_r \sigma_r} \quad (2.10)
 \end{aligned}$$

여기에서 감쇠 상수  $\alpha$  는 파가 전송되어질 때 감쇠되어지는 향으로써 전기전도도( $\sigma$ )가  $\omega\epsilon$  보다 매우 큰 금속 매질에 있어서는 감쇠항과 위상항은  $\alpha = \beta = \sqrt{\pi f \mu \sigma}$  로 표현된다. 그러므로 재료두께, 전기전도도, 투자율, 그리고 주파수의 함수로 나타나며, 두께를 크게 하고 전기전도도와 투자율을 크게 하면 흡수손실을 증가하면 주파수의 증가와 함께 차폐효과도 증가하게 된다. 일반적으로 금속 자성체의 경우 전기전도도보다는 투자율의 증가 효과가 크기 때문에 흡수 손실을 키우기 위해서는 투자율이 높은 재료를 사용하는 것이 유리하다.

$$\begin{aligned}
 R_{dB} &= 20 \log \frac{(1+K)^2}{4K} \\
 &= 108.1 - 10 \log \left( \frac{\mu_r f_{MHz}}{\sigma_r} \right) \quad (2.11)
 \end{aligned}$$

반사손실(R)은 재료의 두께에 무관하고 전기전도도, 투자율 그리고 주파수의 함수로 표현되며, 전기전도도의 크기에 비례하여 증가하고, 투자율이 적을수록 증가하게 된다. 그리고 주파수가 증가할수록 차폐효과는 감소하게 된다. 실제 금속재료에서는 높은 전기전도도를 갖고 투자율이 1에 가까우므로 흡수손실보다는 반사손실에 의해 차폐효과가 결정된다. 따라서 전기전도도가 높은 재료가 차폐효과가 크다.

그러나 이식은 매질이 금속( $\sigma \gg \omega\epsilon$ )이고, 전체 두께가 skin depth보다 클 때 ( $t \gg \delta$ )에만 적용 가능하며 이외( $t \ll \delta$ )에는 적용이 불가능하다. 따라서 박막( $t \ll \delta$ )에서도 적용 가능한 수식이 새로 도입되어져야만 한다.(18)식에서 두 매질의 임피던스 비인 K에서 파동임피던스 ( $Z_w$ )는 일정하며 차폐재로 사용된 매질의 임피던스를 skin depth로 표현된 식을 적용해 보면 다음 (2.12)식과

같다.

$$\begin{aligned}
 R_{dB} &= 20 \log \frac{(1+K)^2}{4K} \\
 &= 20 \log \frac{\left(1 + \frac{Z_w}{Z_B}\right)^2}{4 \frac{Z_w}{Z_B}} \\
 &= 20 \log \left[ \frac{\{\sqrt{4\pi f \mu \sigma} + 377\sigma(1 - e^{-\sqrt{\pi f \mu \sigma}})\}^2}{1580\sqrt{4\pi f \mu \sigma}^3(1 - e^{-\sqrt{\pi f \mu \sigma}})} \right] \quad (2.12)
 \end{aligned}$$

다중반사보정항 (B)은 (2.13)식과 같이 표시될 수 있으며 위의 흡수 손실이 10dB 이상 되면 무시할수 있고 파동의 임피던스와 재료의 임피던스의 비가 커질수록 증가한다.

$$B_{dB} = 20 \log \left\{ 1 - \left( \frac{K-1}{K+1} \right)^2 e^{-2\alpha t} \right\} \quad (2.13)$$

K의 모든 값에 대하여  $S_{dB}$ 는 기본적으로 반사손실이다. 즉 파동 임피던스와 금속 임피던스의 미스매치이다. 따라서 피막 차폐재에서는 전기전도도가 좋은 낮은 표면저항을 갖는 재료가 요구된다.<sup>30)</sup>

## 2.5.2 차폐관련 표면 처리 기술

전통적으로 전자파차폐는 전기적 특성이 잘 알려진 금속재료를 사용하여 이루어져 왔다. 그러나 근래에 들어 금속재료에 비해 값이 싸고, 가벼우며, 가공하기가 쉬운 플라스틱 재료 및 복합재료 등이 개발되어 전자 제품의 외장재로 널리 사용되고 있으며, 민수용 전기, 전자제품 등의 외장재로서 급속히 금속재료를 대체해 나가고 있는 실정이다. 그러나 이들 재료는 전자파 차폐효과를 전혀 가지지 않으므로 복사 방출 규제는 물론, 특히 복사내성에 관한 규제에 효과적으로 대응하기 어렵다. 따라서 이들 재료에 도전성을 부과하여 전자파차폐 효과를 갖도록 하기 위해 도전성 도료의 도포, 또는 무전해 도금 등을 하고 있으며, 각종의 도전성 고분자재료 및 복합재료에 대한 연구가 활발히 진행하고 있다.<sup>31)</sup> 차폐방법과 특성에 대해서는 아래와 같이 분류되어 진다.

### (1)도전성 플라스틱

플라스틱에 도전성 filler를 반죽한 것으로써 성형과 차폐를 일체화 시킬수 있는 장점이 있다.

### (2)도전성 도료

금속분말, 탄소 분말 등을 도전 filler로 하여 각종 합성수지와 혼합한 도료로 분무기 등으로 증착 시킨 것으로써 복잡한 형상에도 증착가능, 설비비 감소, 양산 가능, 각종 합성수지에 증착가능 등 장점을 갖고 있는 반면 박리의 위험성이 있고 균일한 증착막이 만들어지기 어려운 단점이 있다.

①은류 : 도전성 양호(80dB)한 장점이 있는 반면 가격이 비싼 단점이 있다.

②니켈류 (혼합성 우수) : 도전성과 가격대비가 양호한 장점이 있다.

③탄소류 : 저가격(50dB-70dB)의 장점이 있는 반면 도전성이 불량한 단점이 있다.

④동류 : 도전성과 가격대비가 양호(65dB-75dB)한 장점이 있는 반면 산화하기 쉬운 단점이 있다.

⑤은, 동복합류 : 도전성 양호한 장점이 있는 반면 고가(은류보다 저가)인 단점이 있다.

### (3)사출

금속을 아크열로 순간적으로 용해시키고 동시에 고압증기로 기화시켜 플라스틱에 분무한 것으로 도전성이 양호한 장점이 있는 반면 밀착성의 문제, 사출장치의 고가, 아연의 독성 등 단점이 있다.

### (4)진공 증착

진공 용기내에서 Al등의 저비등점 금속을 증발시켜 플라스틱면에 박막을 형성한 것으로써 도전성이 양호한 장점이 있는 반면 용기의 크기에 따라 제품의 크기가 제한되는 단점이 있다.

### (5)스퍼터링

진공 용기내에서 Ar이온을 금속에 고에너지로 충돌시켜 박막을 형성시킨 것으로써 설비가 고가인 단점이 있다.

### (6)수지도금

ABS등의 도금처리 가능한 플라스틱에 도금시킨 것으로써 도전성이 양호한 장점이 있는 반면 적용재료에 제한, 설비 고가, 특수기술 필요, 공해대책이 필요한 단점이 있다.

## 2.6 아몰퍼스의 정의, 분류 및 제작 방법

아몰퍼스 라고 하는 것은 본래 “물질의 비결정상태” 를 표현하는 말이다. 그러나, 일상적으로 사용되어 지고 있는 아몰퍼스라고 하는 말은 아몰퍼스 태양전지 혹은 아몰퍼스 자성체, 더욱이 광섬유등 재료고체로써의 아몰퍼스- 새로운 소재로써 비정성의 물질을 의미하고 있다.<sup>32)</sup>

보통은 아몰퍼스는 결정구조를 가지지 않는 고체의 정의이다. 비결정과 동의어로 사용되어 지고 있는데, 엄밀히는 비정질 이라고 하는 것은 결정이 아닌 물질을 의미하고 있기 때문에 액체등도 포함되어 질수 있다고 생각되어 질수 있다. 따라서 아몰퍼스 라고 하는 것은 이른바 “유리” 와 같은 상태의 것이다. 그러나 유리라고 하는 말은 용액동결 법으로 제작되어진 것에 한해 사용되어지는 예가 많다. 그러면, 아몰퍼스 라고 하는 것은 어떤 것일까?

구조적으로는 결정과 같이 원자배열이 규칙적이지 않고, 단거리질서는 가지지만, 자유에너지가 극소치를 가지는 비 평형준안정상태이다. 아몰퍼스 상태에서는 여러 가지 원자의 공간배치에 대응하는 자유에너지의 극소치가 무수히 존재한다. 따라서 그사이의 포텐셜장벽이 적당한 크기로 근방의 극소치로 변이 가능할 때, 외부에서 어떤 자극, 예를 들어 전계를 가하거나, 광 조사를 하거나, 온도를 올림으로써, 아몰퍼스 상태로 여러 가지 다른 원자 배치를 가진 상태로 변이가 가능하다.

응용적 관점에서 보면, 단결정 재료와 비교해서 저렴한 가격으로 대 면적 박막화가 가능한 특징이 있다. 또, 조성을 자유자재로 바꿀 수 있기 때문에 필요에 따라 다양한 성질을 가진 재료를 만들 수가 있다.<sup>29)</sup>

아몰퍼스 물질도 결정과 같이 전기적 성질에 따라 금속, 반도체, 절연체로 구별이 된다. 또한, 결정질이 산화물, 불소화물, 실리콘, 카본, 카르코젠화물, 금속 과 같이 구성원소, 즉 화학조성에 의해

분류 되어지는 것과 마찬가지로 아몰퍼스도 화학조성에 의해 분류 되어질 수 있다. 아몰퍼스 합금박막 제작에는 수많은 방법이 알려져 있다. 비평형 아몰퍼스 상태 제작에는 (1) 금속가스응집 (2)금속 액체의 응고 (3)금속결정에 결함을 도입하는 3가지 경로가 있다. 또한, 초급냉, 용체냉각, 증착, 스퍼터링, 충격압축 등 재료제조 경로에 화학반응을 동반하지 않는 물리적 프로세스 와 CVD, 플라즈마 CVD, 플라즈마 중합, 도금, 용융전해, 양극산화등과 같이 화학반응을 동반하는 화학적 프로세스가 있다.

## 2.7 ITO막 제작을 위한 In 및 Sn의 물성

### 2.7.1 In의 물성

인듐(In, 원자 번호: 49, 원자량: 114.82)은 상온에서 안정한 고체 금속으로써 가장 부드러운 금속이다. 통상의 정제는 전해에 의한 것이기 때문에, 순도 99.9% 이상이 된다. 화합물에 있어서는 통상 +3가인데, +1가 및 +2가의 인듐을 포함한 화합물도 알려져 있다.

인듐과 산소족원소의 화합물은  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}$ ,  $\text{In}_2\text{S}$ ,  $\text{In}_2\text{Se}$ ,  $\text{In}_2\text{Te}$  등이 다. 인듐의 물성을 Table 2.3 에 나타내었다.

Table 2.3 General properties of In

Melting Point	156.17°C
Boiling Point	2000°C
Density	7.31g/cm <sup>3</sup>
Thermal Conductivity	81.6W/(m · K) at 27°C
Specific Heat	233J/(kg · K) at 25°C
Heat of Fusion	3.28kJ/mol
Heat of Vaporization	226kJ/mol
Atomic Volume	15.7W/D
First Ionization Energy	557kJ/mol
Electrical Resistivity	80nΩ · m at 20°C
Crystal Structure	Tetragonal

## 2.7.2 주석(Sn)의 물성

주석(기호: Sn, 원자번호:50, 원자량:118.6)은 천연상태인 SnO<sub>2</sub>로 생산한다. 광석을 로에서 탄소, 규석, 석탄석등과 혼합용련, 환원해서 만들어 진 것을 용리, 전해법등에 의해 정제해서 금속을 얻는다. 저온형  $\alpha$  주석과 고온형  $\beta$  주석이 알려져 있다. 전이온도는 18°C이고, 전이속도는 전이온도에서 작고, 저온에서 증대해서 48°C에서 극대가 된다. 그 외 161°C와 용점사이에 사방정계주석이 있다는 보고가 있지만, 212°C까지의 X선회절상으로는 이 전이가 확인되지 않고 있다.  $\alpha$  주석은 회색주석이라고 불리어 지고, 입방정계, 다이아몬드형구조 이다.  $\beta$  주석은 백색주석이라고 불리어 진다. 통상 은백색광택이 있는 금속상 주석은  $\beta$  주석이다. 정방정계이다.

$\beta$  주석은 열팽창에 이방성이고 전성이 풍부하고. 또한 -30°C이하로 유지하면  $\alpha$  주석이 된다. 이때, 금속상 주석은 종물상으로 팽창하기 때문에 부숩지기 쉽게 된다. 냉지에서 볼수 있는 tin pest 현상이 바로 이것이다.

공기중에서는 안정하지만, 고온에서는 타서 산화 주석이 된다. 할로젠과 함께 격렬하게 작용해서, 할로젠화물이 된다. 산에는 수소를 발생하고 녹아 주석염으로 되고, 초산으로는 불용성 메타주석산을 만든다. 또한, 수산화 알카리 수용액에 녹아 아 주석산염을 만든다. 주석의 물성은 Table 2.4와 같다.<sup>33)</sup>

Table 2.4 General properties of Sn

Melting Point	231.9°C
Boiling Point	2270°C
Density	7.29g/cm <sup>3</sup>
Thermal Conductivity	67W/(m · K)
Specific Heat	221.9J/(kg · K) at 25°C
Heat of Fusion	7.1kJ/mol
Heat of Vaporization	258kJ/mol
Atomic Volume	16.3W/D
First Ionization Energy	707kJ/mol
Electrical Resistivity	110nΩ · m at 0°C
Crystal Structure	Tetragonal
Magnetic Susceptibility	0.027×10 <sup>-6</sup> (cgs) at 18°C

## 제 3 장 실험 방법

### 3.1 ITO박막의 제작

#### 3.1.1 실험 장치

본 연구에서는 Fig. 3.1에 보이는 바와 같이 경사 대향 타겟식 DC마그네트론 스퍼터링 장치를 이용했다. 이장치는 타겟표면에 평행한 자계를 가해 전계와 직교자계의 작용에 의해 전자가 도핑 되어지고, 높은 밀도의 플라즈마를 타겟근방에 집속함으로써, 저온기관상 저가스압 분위기에서 고속으로 성막이 가능한 마그네트론 스퍼터링 방법이다.

본 연구에서 사용되어진 DC 마그네트론 스퍼터링 장치는 복수의 경사 대향 타겟을 배치함으로써, 다원소막을 고속으로 증착가능한 특징이 있다. 이전의 스퍼터 법과 비교해서 여러 종류의 막을 손쉬운 제어로 증착가능하고, 응용범위가 넓다. 장치의 기본사양은 아래와 같다.

(1) 방식: 비평형 마그네트론 스퍼터링 방식

(2) 목적 : 다원소막의 성막

(3) 장치 구성 : 본체, 제어유닛의 separate형 장치 구성

(4) 장치내 압력 :

배기시간:  $2.6 \times 10^{-3} \text{Pa}$  까지 50분이내

도달진공도:  $1.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$

(5) 제어 방식 :

DC 전원제어, 진공계제어, 히터 제어, 가스유량 제어, 밸브 스위치류의 조작, 파넬컴퓨터에 의한 매뉴얼제어(자동화대응)등

(6) 타겟부 :

형식: DC마그네트론 방식(수냉기구 부착)

치수:  $300 \times 62 \times t5$ (타겟 크기)

(7) 유틸리티:

전기 : 200V 50/60Hz 3P 배선용량100A

냉각수: 가동시 0.1MPa 이상 14L/min이상 25℃ 이하

압력공기 :0.3~0.5Mpa

반응가스: Ar 0.3Mpa 순도 99.998%이상

N<sub>2</sub> 0.3Mpa 순도 99.998%이상

O<sub>2</sub> 0.3Mpa 순도 99.998%이상

타겟금속 : 300×62×t5

본 연구에 이용된 경사 대향 타겟식 DC마그네트론 스퍼터링 장치는 4개의 대향타겟이 각도를 가지고 부착되어져 있기 때문에, 스퍼터된 입자를 효율 좋게 증착시킬수 있다. 본 연구 장치의 챔버내의 모식도는 Fig. 3.2에 보인다.

### 3.1.2 실험 재료

마그네트론 스퍼터링법에서 기판에 증착시킬 타겟재료 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> (10wt %)(300mm×62mm×5mm) 소결체를 이용했다. In과 Sn의 일반적인 특성은 2.7절에 서술한바와 같다. DC 마그네트론 스퍼터링법의 타겟상의 전계, 전자분포와 전자의 궤적을 Fig. 3.3에 나타내었고 Fig. 3.4에 실제 사용된 타겟의 형태를 나타내었다.



Fig. 3.1 The inclination opposite target type DC magnetron sputtering equipment

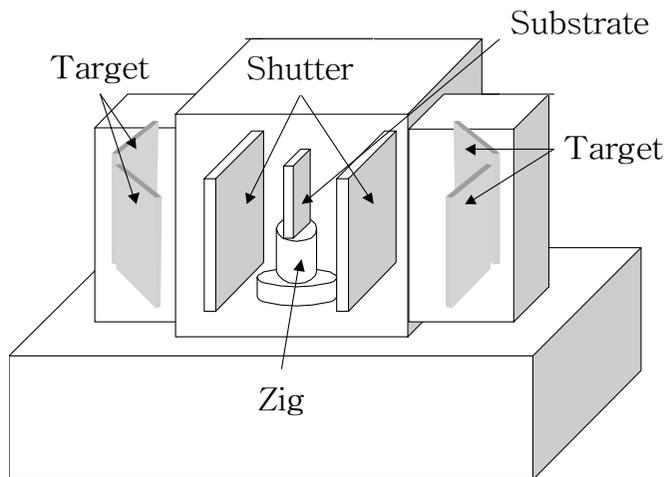


Fig. 3.2 Schematic diagram of inclination opposite target type DC magnetron sputtering equipment

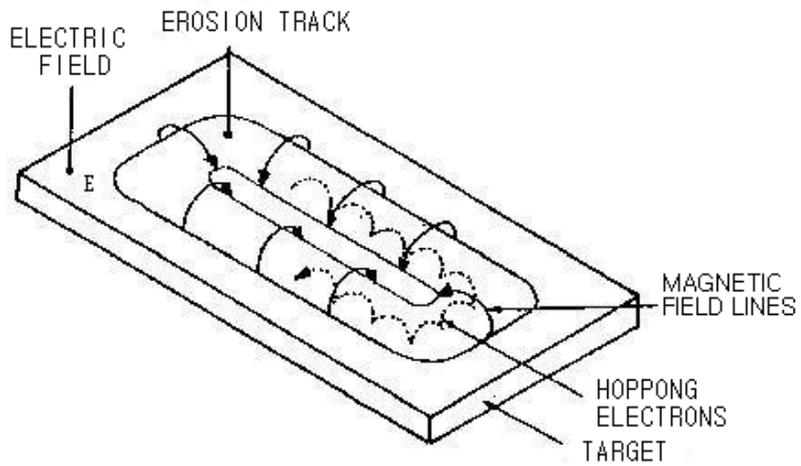


Fig. 3.3 Applied fields and electron motion in the planar magnetron



Fig. 3.4 Shape of used Target

### 3.1.3 박막 제작 방법

기본적인 막제작 프로세스는 아래의 절차로 행해졌다.

- (1)기판을 아세톤 비이커에 넣고, 초음파 세척을 충분히 행한다. 세척후는 열풍건조를 행했다.
- (2)경사대향 타겟형 DC마그네트론 스퍼터링 장치를 기동한다.(①장치의 전원을 넣고,Program을 기동한다.②4개의 스위치(쿨링 타워, 순환펌프)를 누른다.③「메인 조작」을 누르고,「장치기동배기」시트를 선택하고,「준비」를 누른다. 약30분을 기다린다.)
- (3)기판을setting한다.(①「챔버개방」시트를 선택하고,「자동리그」를 누른다. 챔버내가 대기개방 되어진다.②기판을 챔버내에 투입하고, 문을 닫는다)
- (4)배기(①「배기」를 누르고, 챔버내를 배기한다.②진공도가  $5.53 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 이 되면, 처리 완료 부저가 울린다.)
- (5)히터가열(①「그외 수동조작」시트를 선택한다.②「히터가열」시트를 선택하고, 설정온도를 입력한다.③「히터가열 개시」를 누른다. 자동으로 냉각수가 흐르고, 가열이 개시되어진다.)
- (6)스퍼터를 방전한다.(①「그외수동조작」시트를 선택하고,「와크회전」을 ON하고,「샷터」OPEN한다.③「스퍼터 방전」시트를 선택하고, 가스유량을 설정하고, 각종 파라미터를 설정한다. ④「스퍼터 방전개시」를 누르고, 스퍼터를 개시한다.⑤설정 스퍼터 방전시간이 되면 방전완료되고, 처리완료의 부저가 울린다.)
- (7)냉각(①「그외 수동조작」시트를 선택하고,「와크회전」을 OFF하고,「챔버」를 CLOSE 한다.②「히터 가열」시트를 선택하고,「처리 중지」를 누른다.③「측정부」를 누르고, 현재의 히터 온도가 150℃이하로 될 때까지 기다린다.)
- (8)기판을 꺼집어낸다.(①「챔버개방」시트를 선택하고,「자동리그」

를 선택 한다. 챔버내가 대기 방출되어지면 챔버를 열고 와크를 빼어 낸다.②연속적으로 coating를 행하는 경우는 다시 와크를 집어 넣고, 처리를 완료할 때는 빨리 문을 닫는다.)

- (9)완료(①「장치기동 배기」시트를 선택하고, 「정지」를 누르고, 처리완료 부저가 울리면, 「완료」를 누르고, 약 60분을 기다린다. ②처리완료부저가 울리면, 「프로그램완료」를 누르고 프로그램을 완료한다.③장치본체의 전원을 끄고, 4개의 스위치(쿨링타워, 순환펌프)를 끈다.

그리고 Table 3.1은 실온상 플라스틱 필름상에 제작한 ITO박막의 스퍼터 파라메타(Sputter parameter)를 나타내고 있다.

**Table 3.1 Sputtering conditions for deposition of ITO film**

Sputtering conditions	
Substrate Temperature	room temperature
Sputtering Time	30~120(min)
Initial Vacuum	$<5.53 \times 10^{-3} \text{Pa}$
Ar gas flow rate	$> 50 \text{sccm}$
O <sub>2</sub> gas flow rate	0~1.0sccm
Sputtering Vacuum	$4.4 \sim 4.6 \times 10^{-1} \text{Pa}$
Coil current	5A
Anode voltage	1V
Substrate voltage	0~-80V
Target current	0.15~0.45A

## 3.2 ITO 박막의 특성 분석 및 평가

### 3.2.1 박막의 결정구조 분석

박막의 구조는 많은 경우에 장치의 특성과 밀접한 관계가 있으며, 박막의 결정화 정도에 따라 물성이 크게 바뀔수 있다. 박막의 결정에 대한 정보를 얻기 위한 방법에는 X-ray를 이용한 것으로 XRD, Laue X-ray Back Reflection, 전자를 이용한 것으로 TEM, IR을 이용한 것으로 FTIR, 가시광선 Laser를 이용한 것으로 Raman Spectroscopy가 있다.

본 실험에서 사용한 XRD는 박막의 구조를 알아내는데 가장 널리 사용되는 방법이다. 측정원리는 X-ray를 시편에 입사하면 박막의 결정면에서 회절되며 방출되는 X-ray를 회전하는 감지기를 통해 검출하여 투과되는 X-ray와 감지기와의 각도와 강도와의 관계를 통해 결정구조 및 결정성을 측정한다. 이 방법은 비 파괴적이며 적은 양의 시편으로도 측정이 가능하며 많은 정보를 알 수 있어 상 확인이 비교적 용이하다. 또한 시편의 제작이 까다롭지 않으며 간단하게 측정 할 수 있는 장점을 가지고 있다.

### 3.2.2 표면의 물포로지 관찰

박막의 표면 Morphology 관찰은 원자간력 현미경(Atomic Force Microscope)으로 관찰하였다. 전도성이 없으면 측정 불가능한 SEM의 결점을 보충하기 위해 AFM이 개발되어졌다. 접근하는 두개의 물체 간에는 반드시 힘이 작용하기 있기 때문에, 외팔보의 선단에 있는 탐침을 시험편표면에 근접시키면, 외팔보는 탐침시료간의 힘에 의해 인력의 경우에는 시료방향으로, 반력의 경우에는 그 반대 방향으로 굽어진다. 외팔보의 탄성계수는 통상적으로 미지 값이기 때문에, 이 미소한 변위(굽힘)를 측정함으로써, 표면의 3차원적 미

세형상도 얻을수 있다. AFM(Fig. 3.5)은 때때로 SFM으로도 불리어진다.



Fig. 3.5 AFM(Atomic Force Microscope) equipment

### 3.2.3 박막의 두께 측정

박막의 두께는 투명도전막의 물성을 결정하는 없어서는 안될 중요한 인자이다. 박막의 두께를 측정하는 방법으로는 Elipsometer, Stylus, Crystal Oscillators, VAMFO, CARIS, Gravimetric Technique, SEM, TEM, Color Chart, RBS등이 있다. 이중 SEM, TEM, RBS는 두께 측정용이라기 보다 다른 특성을 조사하기 위한 측정법이고, Color Chart는 투명한 박막의 대략적인 두께를 짐작하기 위한 부수적인 방법이다.

Stylus는 대표적인 두께 측정 방법중의 하나로 박막에 step을 형성한 후 표면을 따라 이동하는 stylus로 step의 높이를 직접적으로 측정하는 방법을 말한다. stylus는 반경  $10\mu\text{m}$ 의 diamond needle stylus를 사용한다.  $200\text{\AA} \sim 65\mu\text{m}$ 범위 내에서 측정 가능하며, 분해능은  $10\text{\AA}$ 정도이다. step을 형성하기 어려운, 즉 에칭이 어려운 물질

에 대해서는 측정하기 곤란한 단점을 가지고 있다. 본 실험에서는 Sloan DEKTAK 3030을 사용하여 측정하였다.

### 3.2.4 박막의 전기 비저항 측정

전기 비저항을 측정하는 방법에는 2 단자법과 4단자법, 반데르포법등이 있으나 일반적으로 4단자법이 가장 많이 사용되고 있다. 특히 4단자법은 시료의 파괴없이 측정이 가능하므로 박막의 비저항 측정 및 면저항 측정에 많이 이용되어 지고 있다.

4단자법의 기본적인 성질은 전류단자와는 별도로 전압용 단자를 사용함으로써, 접촉저항 및 특히 측정위치에 따른 저항값의 오차를 줄일수 있다.

Fig. 3.6에 장치의 측정원리를 나타낸다.

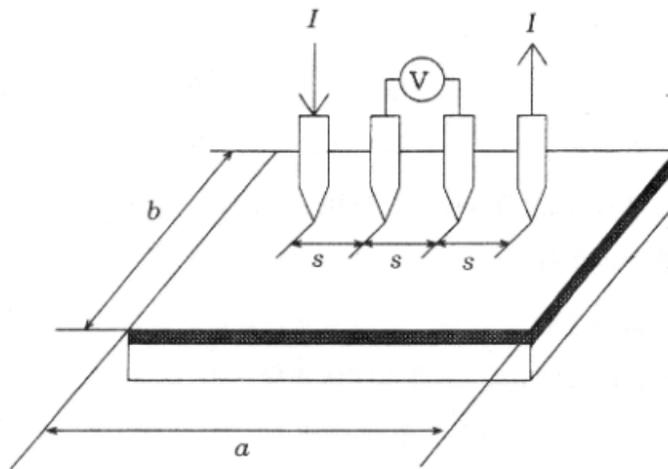


Fig. 3.6 Measurement of electrical resistivity by four-point probe methode

측정 방법 : 일직선상에 평행하게 설치되어진 4개단자의 외측 2개로부터 전류  $I$ 를 흘려 내부 2개의 단자 사이에 발생하는 전위차  $V$ 를 측정해서 저항치  $R$ 을 산출한다.

전기전도는 전자전도와 이온전도로 나눌 수 있는데 일반적으로 전자 전도성 세라믹의 전도율측정에는 직류측정법이 이용되어진다. 이온 전도체에서는, 직류전압을 인가함으로써 이동한 전하 이온은 전극에서 산화, 환원반응을 일으키던지 혹은 전극에 퇴적되어진다. 그 때문에 분극현상이 일어나기 쉬워서 본래의 전도율 측정이 곤란하게 된다.

본 실험에서는 4단자법을 이용해서 저항률을 구했다. 이 방법은 4개의 탐침을 일직선상에 나열해서 일정하중을 가하고, 양단의 탐침에 전류  $I$ 를 흘려 중앙에 있는 2개의 탐침의 전압 $V$ 를 측정하는 것이다. 다음 식에 의해 시트저항을 구할 수 있다

$$R_{sheet} = \frac{\pi}{\ln 2} \cdot \frac{V}{I} \quad (3.1)$$

그리고 저항률  $\rho$  는 위 식에서 구해진  $R_{sheet}$  에 막두께  $d$  를 곱하면 된다.

$$\rho = R_{sheet} \cdot d \quad (3.2)$$

전류  $I$ 는 1mA로 고정해서 측정을 행했다. 이 방법은 증착 및 합금 등의 방법으로 시료 상에 전극을 형성할 필요가 없고, 간단하게 시료의 파괴 없이 측정이 가능하다. 실제, 집적 회로 프로세스 도중에 저항률 체크에도 사용되어 지고 있다.<sup>34)</sup>

### 3.2.5 박막의 투과율 측정

본 실험에서 제작한 ITO박막에 대한 투과율 측정은 일본분광사제품V-550형 자외가시분광광도계를 사용해서 가시광 영역에서 측정했다. Fig. 3.7은 이 분석장치의 외관도를 보여주고 있다. 광원에는

적외부로서 파장이 190~350nm의 영역에서는 중수소방사관, 가시근적외 영역으로서 파장이 330~900nm에서는 텅스텐용 소램프를 사용했다. 광의 측정영역 200~900nm로 했다.<sup>35)</sup>



Fig. 3.7 V-550 spectrophotometer

### 3.2.6 박막의 전자파 측정

#### 3.2.6.1 TRI17302 실드 평가기

TRI17302 실드 평가기는 자계 및 전계에 대한 도전성 플라스틱 실드재의 실드 효과를 측정하는 기기이다. 이 TRI17302 실드 평가기는 송신, 수신용의 2개의 TEM 셀로 형성되어져 있고, TEM셀내의 임피던스가  $377\Omega$ 이 되는 것을 이용해, 원방계에 대한 실드 효과를 측정한다. 또, 2개의 TEM셀을 이용하기 있기 때문에 외부에서의 전파의 영향을 받지 않고 측정이 가능하다. Fig.3.8 및 Fig.3.9는 본 실험에서 사용된 TRI17302 실드 평가기의 실제전경 사진과 측정시의 장치 연결 개략도를 각각 나타내고 있다.

본 실험에 사용한 ADVANTEST재의 TRI17302실드재 평가기의 상세규격은 아래와 같다.

- (1) 주파수 실드 : 10MHz~1000MHz
- (2) 측정 dynamic range : 10MHz~100MHz 40dB 이상  
100MHz~1000MHz 50dB 이상
- (3) 입출력 단자 : N형
- (4) 입출력 adapter : BNC-N 변환기(JUG-201A/U), SMA-N 변환기(HRM-554S)
- (5) 입출력 임피던스 : 약  $50\Omega$
- (6) 측정시편 치수 : (150mm $\pm$ 1mm) $\times$ (50mm $\pm$ 1mm) 장방형  
두께 5mm이하
- (7) 중량 : 약 5kg



Fig. 3.8 TEM-CELL equipment

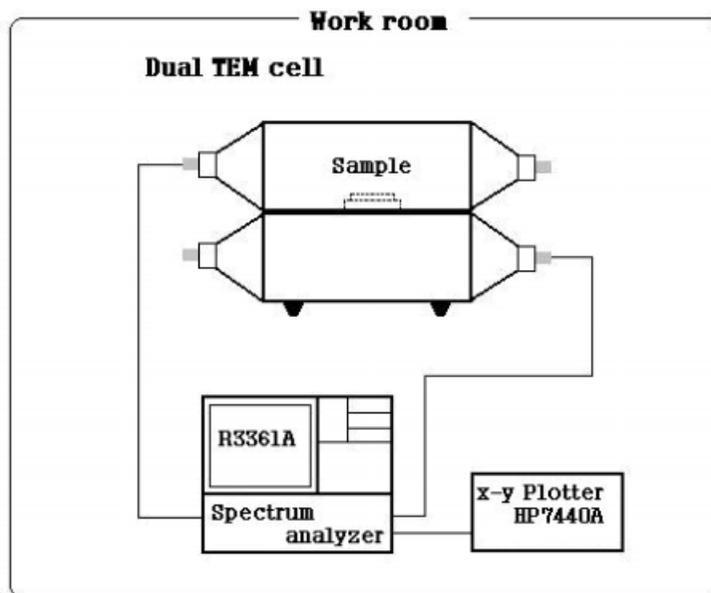


Fig. 3.9 Schematic diagram of TEM-CELL

### 3.2.6.2 스펙트럼 분석기

본 실험에 사용된 Spectrum analyzer는 방사노이즈의 대책 및 그 평가에 최적인 EMI Receiver System이다. 이것은 Spectrum analyzer, power 앰퍼 및 X-Y 플로터로 구성되어 있다. Spectrum analyzer는 ADVANTEST제 R3361A이다. 이 Spectrum analyzer는 측정주파수 범위가 9kHz~2.6GHz, 입력 범위가 -130~+25dBm 측정표시 범위가 115dB이다.



Fig. 3.10 Spectrum analyzer equipment

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 4.1 저온중 산소변화량에 의한 막의 특성변화

ITO 막에 있어서는  $\text{Sn}^{+4}$ 이온과 함께 산소결함 도너가 캐리어 전자밀도를 결정하는 중요한 요인으로 되어 있다. 또, 산소공공은 결함이기 때문에 캐리어 전자의 이동도저하에 영향을 미친다.

산소 결함 도너는 성막중에 도입한 산소 가스량에 의해 정밀히 제어 가능하다. 산소가스의 도입량을 증가시키면, 막조성이 화학량론적 조성에 가까워져 가기 때문에 캐리어 전자의 이동도는 상승한다. 그러나 이때, 역으로 산소결함도너에 의해 캐리어 전자밀도는 저하한다. 따라서, 이양자를 적절하게 조절함으로써, 어떤 도입량에 있어서 비저항은 최소치를 가진다. 이때의 산소도입량을 최적산소도입량, 산소 분압을 최적산소분압이라고 부른다. 실제 양산 라인에서는 이 최적 산소량의 조건을 설정해서 막 제작을 행한다. 그런데, 막중의 산소농도가 지나치게 감소하면 산소공공이 지나치게 증가해서, 결정성이 나쁘게 되고, 이동도가 저하함과 동시에 산소공공이 유효한 캐리어를 발생시키지 못해서, 캐리어 밀도도 저하해 버린다.

산소의 최적산소량은 성막조건, Ar가스량, 석출속도 등에 의존하기 때문에, 각각의 조건에 있어서 최적산소조건을 구하지 않으면 안된다. 또, 대면적기판에서의 막제작에 있어서는 도입산소 흐름의 균일성, 복수대의 cathode를 사용하는 경우는 각 cathode의 도입량 조절 등에 있어서도 주의를 하지 않으면 안된다.<sup>34)</sup>

Fig. 4.1에 실온에서 제작한 ITO박막의 저항률에 미치는 산소유량의 영향(경사 대향 타겟식 DC마그네트론 스퍼터링법)을 나타내고 있다. 이때 제작온도는 상온(30°C)을 유지했고, 코일전류 5A, Anode전압 1V로 가능한 한 낮은 값을 설정해 증착속도를 늦게하고, 제작시간을 120분으로 했다. 그리고 타겟전류는 0.15~0.45A로 변화를 시켜 실험한 결과 0.35A일때 가장 좋은 결과를 얻을 수 있

었다. 따라서 타겟전류를 0.35A, Ar유량 75sccm, bias전압 -70V로 고정을 시키고 산소유량을 변화시켜 산소를 최적 유량을 조사했다.

Fig. 4.1에서 알 수 있듯이 실온에서 산소의 최적 산소 유량은 0.4sccm임을 알 수 있다.

이때의 저항률은 대략  $3.12 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$  정도였다.

막중의 산소농도가 최적이지 않으면, 산소 공공이 증가해서 캐리어 전자의 이동도가 저하함과 동시에 산소공공이 유효하게 캐리어를 발생시키지 못해 캐리어 밀도는 저하하게 된다. 따라서 저항률은 높아지게 된다.

Fig. 4.2에 실온에서 제작한 ITO박막의 투과율에 미치는 산소유량의 영향을 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 광의 파장이 380~760nm, 에너지 1.6~3.3eV인 가시광 영역에서 최적의 산소유량(4sccm)일때, 투과율이 70%이상으로 투명성이 양호함을 알 수 있었다. 한편, 산소 도입량이 최적이지 않으면, 캐리어 전자밀도를 결정하는 중요한 요인이 되는 산소결함 도너가 발생하지 않고, 또한 산소공공은 결합이기 때문에 캐리어 전자의 이동도저하에 영향을 주기 때문에 가시광 영역에서도 투과율은 저하하게 된다. 하지만, 본 실험에서 나온 결과로 미뤄볼 때 0.1~1sccm까지의 산소도입량 변화에서는 그다지 큰 투과율 변화는 관찰되지 않음을 알수 있었다. 또한 산소를 전혀 투입하지 않은 경우에도 어느 정도 양호한 투과율을 가진 막이 제작 가능하였다.

Fig. 4.3에 실온에서 제작한 ITO박막의 저항률과 투과율에 미치는 산소유량의 영향을 나타내고 있다. 그림에서 알수 있는 바와 같이 산소유량이 0.3~0.5sccm 정도에서 저항률이  $3.12 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$  투과율이 520nm에서 약 75%이상의 ITO박막이 제작가능 하였다.

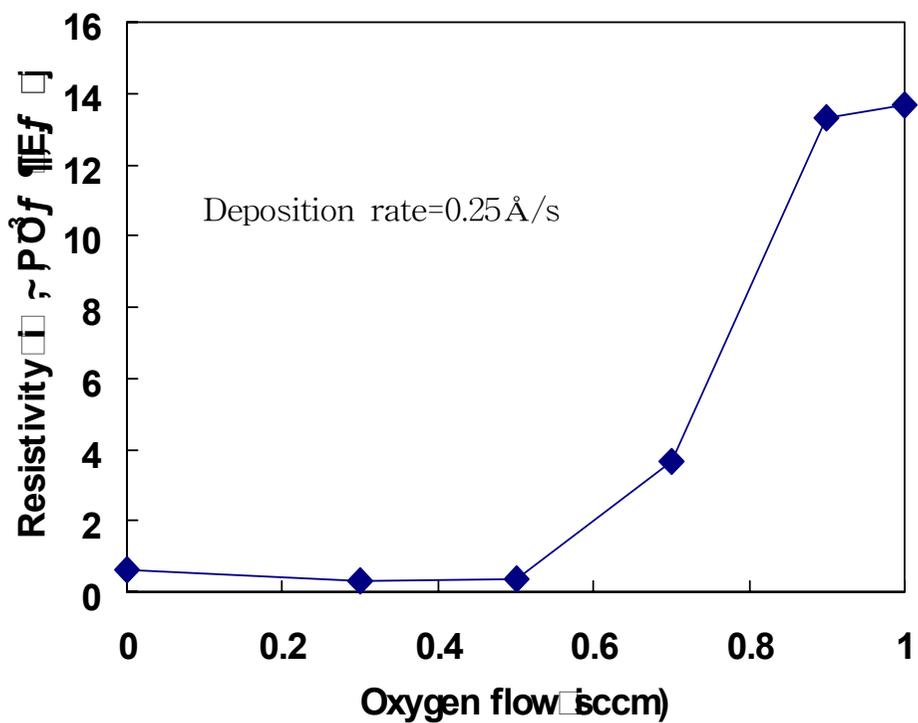


Fig. 4.1 Effect of the amount of oxygen on the resistivity of the ITO Films deposited at room temperature

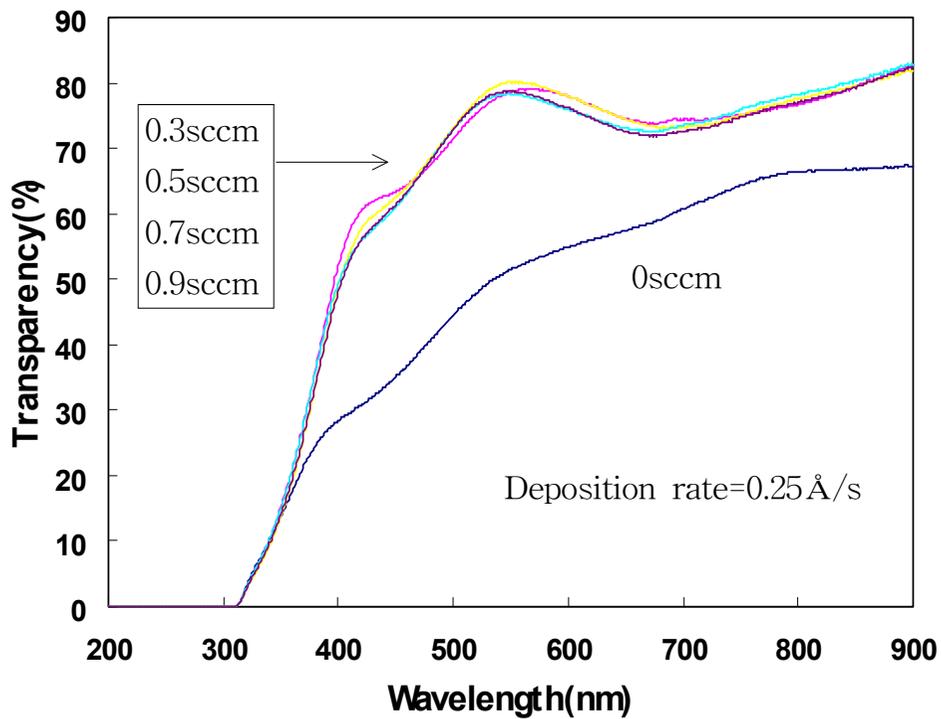


Fig. 4.2 Effect of amount of oxygen on transparency of the ITO film deposited at room temperature

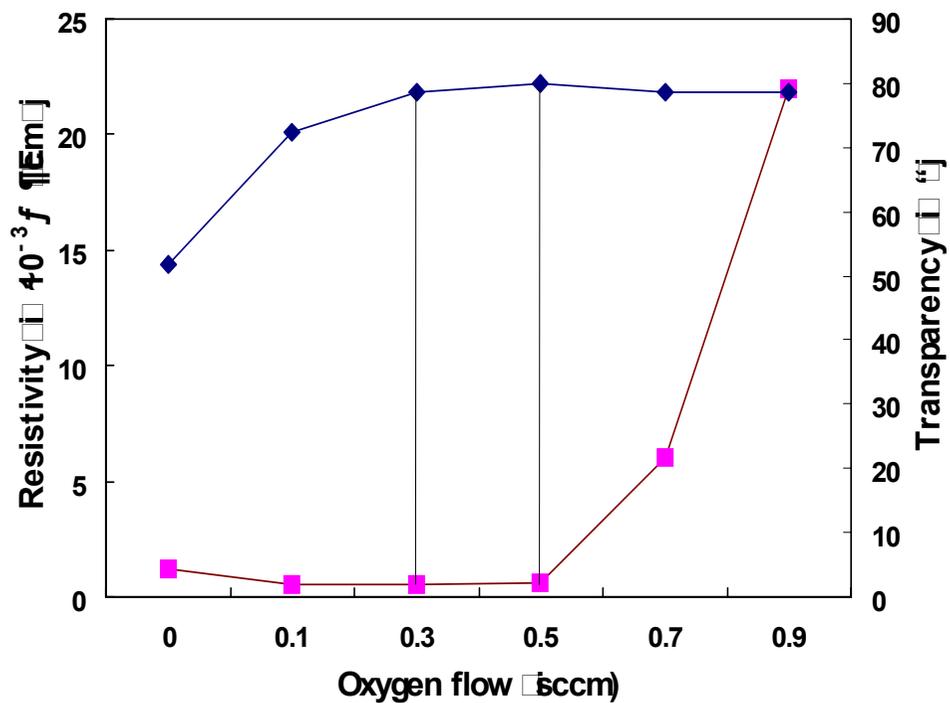


Fig. 4.3 Effect of the amount of oxygen on the transparency and the resistivity of the ITO film deposited at room temperature

## 4.2 저온중 이온충격에 의한 막의 특성 변화

Fig. 4.4는 기판표면에 -30V, -80V의 bias전압을 부하해서 이온충격을 가했을때 얻어진 막의 X선 회절 선도를 Fig. 4.5는 이들 막의 표면 AFM상을 나타내고 있다.(이때의 파라미터값은 성막온도는 상온(30°C)를 유지했고, 코일 5A, Anode전압 1V로 가능한 한 낮은 값을 설정해 증착속도를 늦게해서, 성막시간을 120분으로 했다. 그리고 Ar 유량 75sccm, O<sub>2</sub>유량을 0.4sccm, 타겟 전류를 0.35A로 고정을 시켰다.)

이들 결과에서 알 수 있듯이 bias 전압을 크게 해서 이온 충격에너지를 증가시키더라도 X선 회절선도에는 명료한 회절 피크가 관찰되지 않는 아몰퍼스 구조를 보임과 동시에 전압에 따른 현저한 변화도 나타나지 않고 있음을 알 수 있었다. 따라서 이온충격에 의한 막의 결정성은 그다지 변화가 없음을 알 수 있었다. 즉 고에너지 입자에 의한 막 표면의 충격이 결정화를 촉진하는 효과는 적음을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서 사용된 경사 대향 타겟식 스퍼터링법에서의 ITO박막의 결정화 억제 원인은 고 에너지 입자에 기인한 막 표면의 충격이 억제되어진 때문이 아닌 퇴적입자의 경사 입사 효과 등 다른 현상에 의해 억제되고 있음을 생각할 수 있다.

또한, 박막의 결정화 온도는 150~200°C 부근이고, 일반적으로 200°C 이상의 가열성막을 행함으로써 다결정의 ITO박막이 얻어질 수 있다. 그러나 저온에서도 완전한 아몰퍼스(비정질)ITO박막을 제작하기는 쉽지 않다. 챔버 내의 잔류 H<sub>2</sub>O분압의 저하와 함께 박막이 미 결정화되어, 미결정이 혼재하는 불균일 구조의 박막으로 되는 문제가 있다. ITO박막의 에칭 속도는 150~200°C 부근에 있는 결정화 온도 전후에서 가장 크게 변화한다. 특히 결정화 온도 부근에서는 아몰퍼스와 결정이 혼재하는 박막이 되기 때문에, 에칭특성은 매우 불안정해서 재현성이 없게 된다. 따라서 에칭속도가 안정한 균일한 박막을 제작하기 위해서는 아몰퍼스가 얻어 질수 있는 온도

또는 충분히 결정화가 되는 박막이 얻어질 수 있는 200°C 이상의 온도에서 박막을 제작할 필요가 있다.

한편, Fig. 4.5에 알 수 있듯이 막 표면의凹凸은 bias 전압(에너지의 이온충격)의 변화에 따라 현저하게 변화하고 있음을 알 수 있는데 bias 전압 -70V까지凹凸의 크기는 계속 작아지다가 -80V에서 다시 커짐을 알 수 있었다. 또한, 막의 형상도 이온충격에 의해 크게 변하고 있음을 알 수 있었다. 실온에서 제작한 ITO막의 저항률에 미치는 이온충격의 영향은 Fig. 4.6 보이는 바와 같이 ITO막의 저항률은 bias 전압(충격이온의 에너지)에 의해 크게 변화 한다. 즉, 막의 이동도는 충격 이온의 에너지가 bias 전압 -70V 이상이 되면 급격히 감소한다. 막의 투과율은 Fig. 4.8과 같이 bias 전압 -70V까지의 변화에 대해 그다지 큰 변화를 보이지 않지만, -80V에서 투과율 곡선의 형태에 약간의 변화를 보이고 있다.

막의 투과율과 캐리어 밀도는 산소유량을 최적화함으로써 개선되어 질수 있는데, 이동도는 bias 전압 -80V 이상의 에너지 이온충격이 있는 경우에는 산소유량을 최적화 하더라도 큰 이동도의 막을 제작할 수 없음을 알 수 있었다. 즉 80eV 이상의 에너지 이온충격을 가한 경우에는 저 저항률의 막은 얻어질 수 없었다.

이상의 결과에서 알 수 있듯이, 통상의 직류 마그네트론 스퍼터링 방법으로 저 저항률의 막이 얻어질 수 없었던 원인은 스퍼터링시에 타겟에서 방출되는 양자와 가스에서 방출되는 산소 음이온에 기인하는 고 에너지 원자에 의한 기관충격이라고 생각할 수 있다.

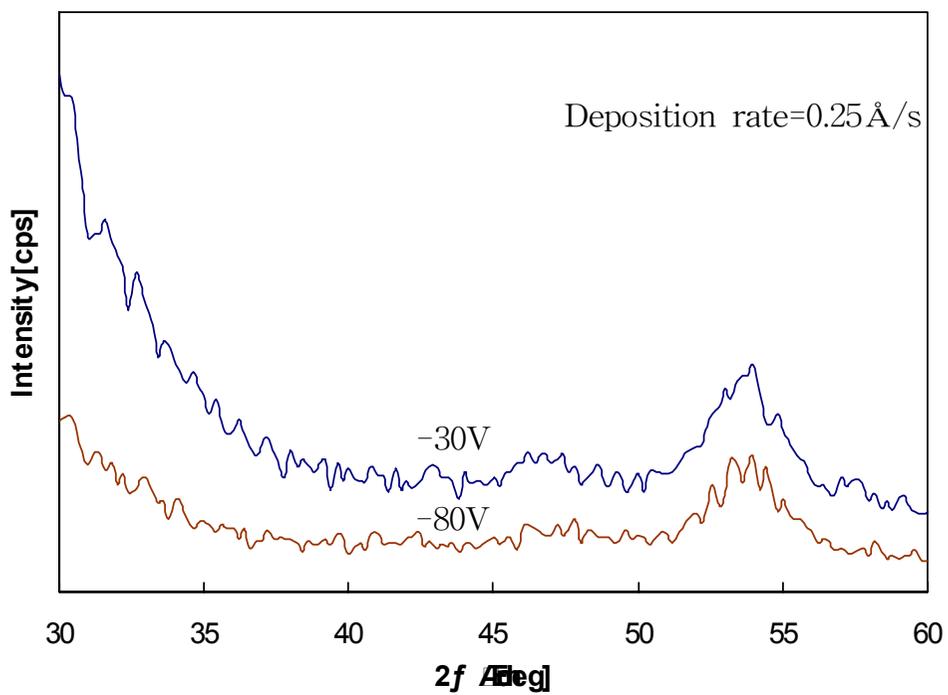
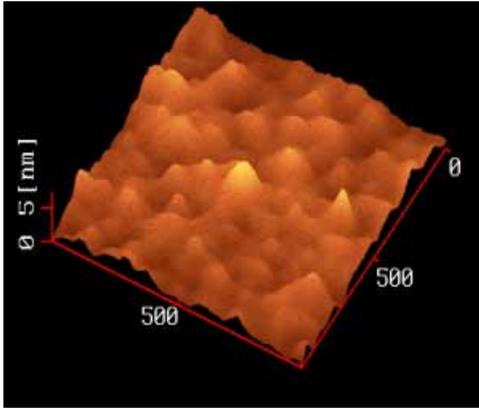
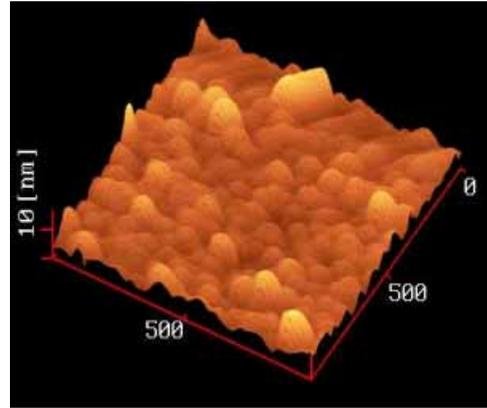


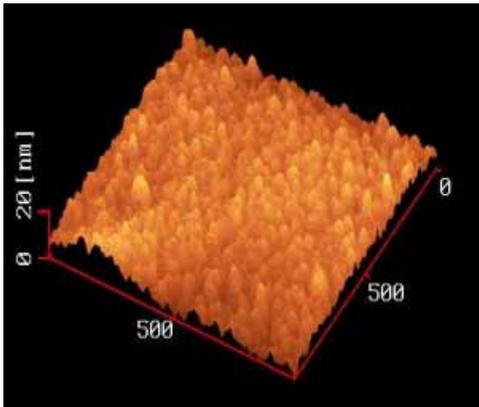
Fig. 4.4 X-ray diffraction diagram of the film deposited at bias voltage at the -30V and -80V



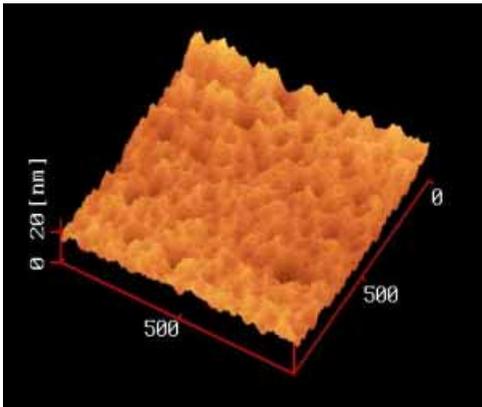
(a) -30V



(b) -50V



(c) -70V



(d) -80V

Fig. 4.5 Surface AFM images of the film deposited at bias voltage of -30V, -50V , -70V , -80V

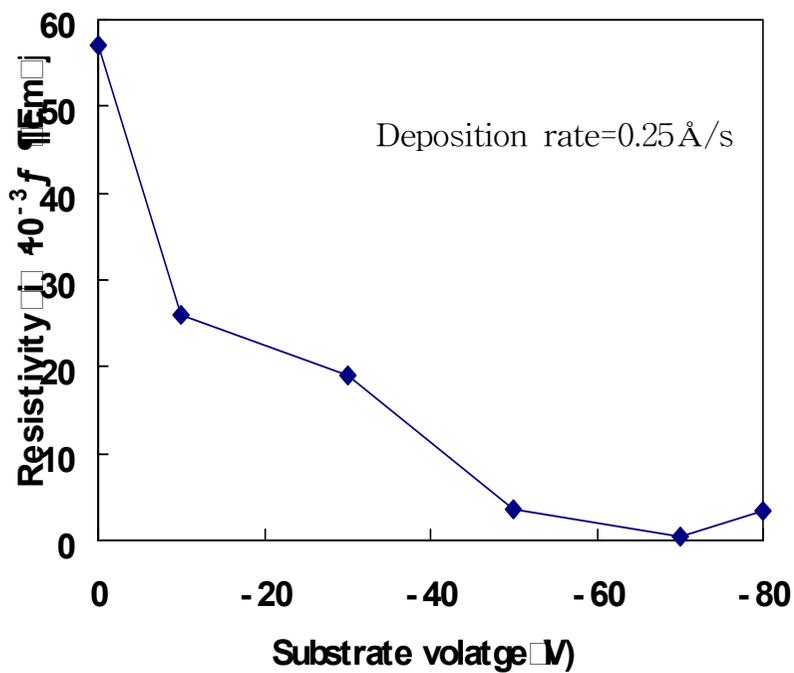


Fig. 4.6 Effect of bias voltage on the transparency of the ITO film deposited at room temperature

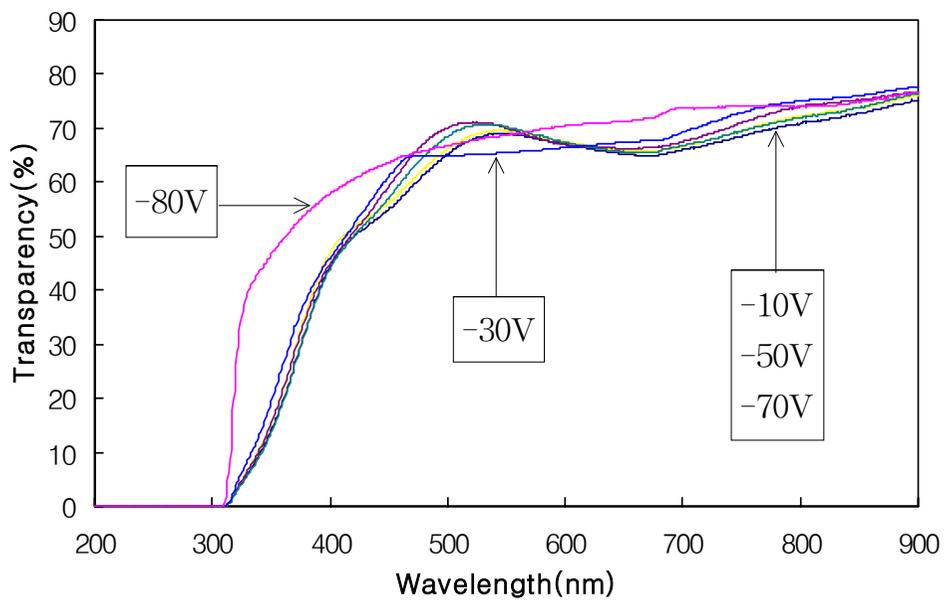


Fig. 4.7 Effect of bias voltage on transparency of ITO film deposited at room temperature

### 4.3 저온에서 제작한 막의 기판위치에 따른 저항률 변화

Fig. 4.8은 앞서 구한 최적의 파라미터 값을 설정해 제작한 막의 기판위치에 의한 변화 곡선이다. 이와 같이 기판위치에 의한 저항률의 변화 현상은 ①타겟의 침식(erosion)현상 ②산소 공급과잉에 의한 막의 산화촉진과 깊은 관련을 가지고 있다.

본 실험에서는 가능한 한 도입산소량을 최소한으로 유지하였기 때문에 ②원인은 무시 가능하다. 따라서 ① 타겟의 침식(erosion) 현상의 관점에서 본 실험의 결과를 고찰하였다.

마그네트론 스퍼터링법은 타겟 근방의 직교전자계에 의해 환상에 플라즈마를 집속시킨다. 타겟 표면에서는 이 환상에 집속되는 플라즈마에 대향한 부분이 현저히 스퍼터 되어진다. 이렇게 강하게 스퍼터 되어진 부분을 침식(erosion)이라고 부른다. 이 침식부에서는 스퍼터 입자의 방출 외에 2차전자의 방출,  $+ \cdot -$  2종류의 2차 이온 및 타겟을 충격한 양이온의 산란 반사등이 일어난다. 산란 반사된 것에는 정전하를 가진 채 산란 반사되어진 것(산란반사 이온)과, 전하를 잃고 산란 반사되어진 것(고에너지 중성산란 입자)두가지가 있다.

이들 중에서 음 2차이온과 고 에너지 중성산란 입자는, 타겟(음극) 전면에 형성되는 음극강하부의 전계에 상당하는 에너지를 가지고, 타겟에 대향 배치되어진 기판상에 형성된 막을 충격한다. 이 충격은 기판상에 형성된 막을 다시 스퍼터링 시킬 정도이기 때문에<sup>36)37)</sup> 이것에 의한 막의 데미지는 무시 할 수가 없다. 따라서 기판상의 막은 막에 데미지를 입히는 고속입자가 발생하는 침식 영역에 대향하는 부분과 그렇지 않은 부분(타겟 중심)이 존재하게 된다.

Fig. 4.8에서 알 수 있듯이 막의 저항률이 중심 부근(0cm)과 비교해서 침식 영역(4~6cm)에 대향하는 부분의 막의 저항률이 다소 증가했음을 알수 있었다. 보통, 고주파 스퍼터링 법과 DC 마그네트론 스퍼터링 법으로 동일한 조건에서 막을 제작할 경우 통상은 DC 마

그네트론 스퍼터링법으로 제작한 막이 큰 저항률 분포를 나타낸다.  
하지만 본 실험에서 사용된 경사 대향 타겟식 DC 마그네트론 스퍼터링 법은 타겟에서 방출된 산소 음이온에 의한 기판 충격의 영향이 적기 때문에 그다지 큰 저항률 분포를 나타내고 있지 않음을 알 수 있었다.

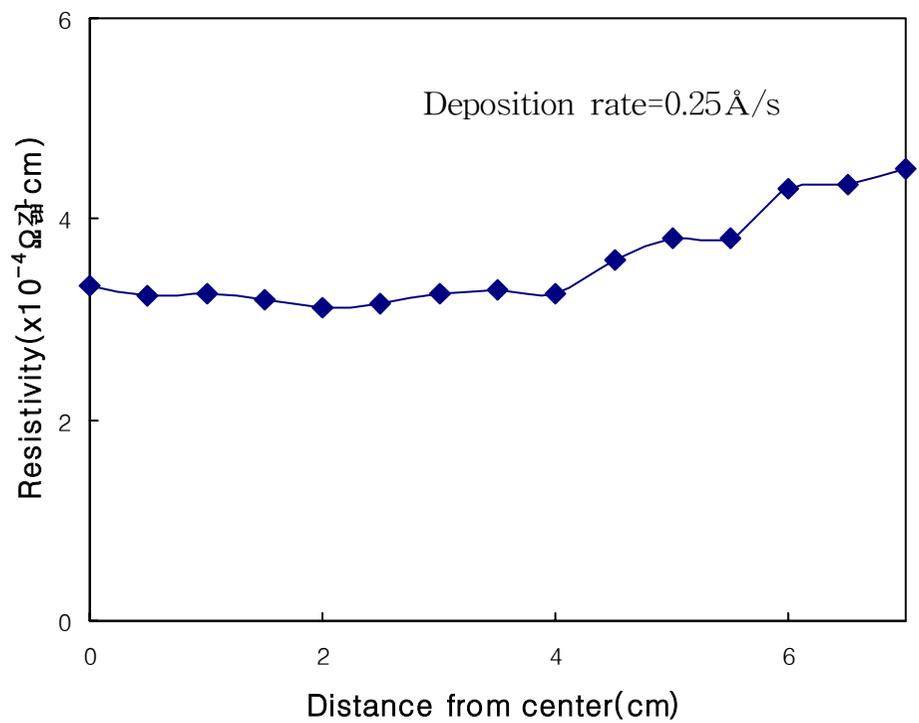


Fig. 4.8 Variation of low resistivity of ITO film deposited at room temperature from the center of substrate

#### 4.4 저온에서 제작한 막의 차폐효과

Fig. 4.9와 Fig. 4.10은 실온에서 제작한 ITO막의 bias 전압에 따른 차폐효과의 변화를 나타내고 있다. Fig. 4.9는 TEM-cell을 이용하여 주파수 범위 1000MHz~1GHz까지 차폐효과를 조사하였고, Fig. 4.10은 free space method를 이용하여 주파수 범위 40GHz~60GHz까지 차폐효과를 조사하였다.

Fig. 4.12에서 알 수 있는 바와 같이 주파수가 증가함에 따라 전자파 차폐효과 선도는 아래로 내려가서 1GHz에서 가장 최소가 되고 있다. bias 전압이 -70V일때 약 -21dB정도의 전자파 차폐효과를 나타내고 있다. 그리고 주파수 범위를 40GHz~60GHz로 해서 측정 한 결과도 Fig. 4.13에서 알 수 있는 바와 같이 bias 전압-70V일때 최고의 차폐효과를 내고 있음을 알수 있었다.

전자파가 도전체에 입사가 되면, 도전체와의 상호 작용에 의해 고주파전류가 유기되어 진다. 이 유기되어진 고주파전류가 도전체를 효율 좋게 흐르는지 아닌지에 따라 전자파 차폐효과가 결정되어진다.

즉, Fig. 4.6에 보인 바와 같이 bias전압이 -70V일 때 전기 저항이 최소이기 때문에 ITO막에 생긴 고주파 전류는 -70V의 bias전압에서 제작된 막이 가장 흐르기 쉽게 된다. 따라서 Fig. 4.9, Fig. 4.10의 전자파차폐효과의 bias전압의존성은 ITO막의 비저항치 변화와의 관계로 설명되어 질수 있다.

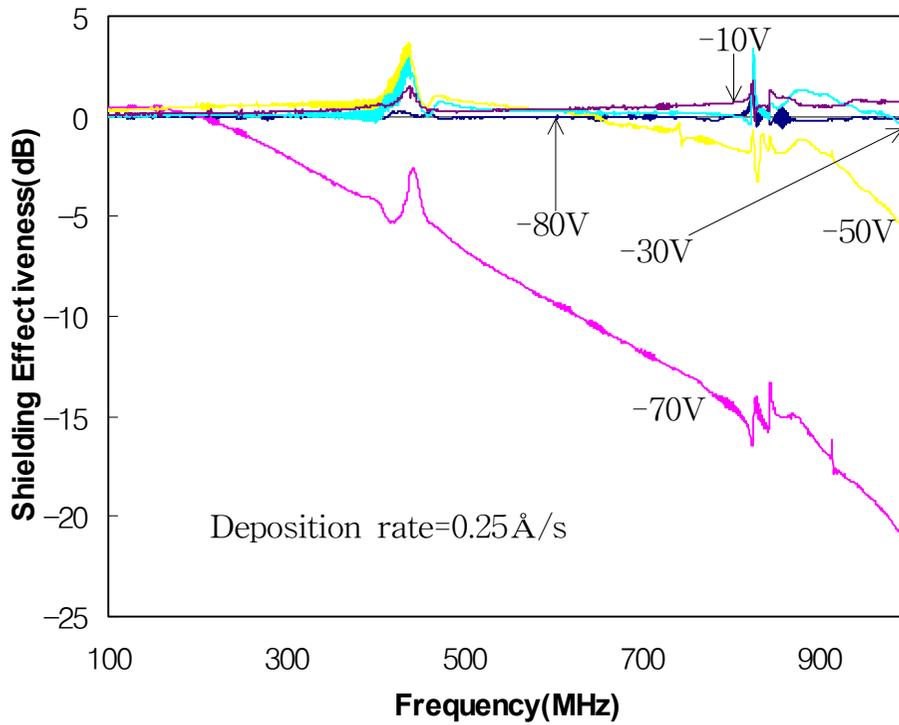


Fig. 4.9 Shielding effectiveness of the film deposited at bias voltage of -80, -70, -50, -30, -10V (100MHz~1GHz)

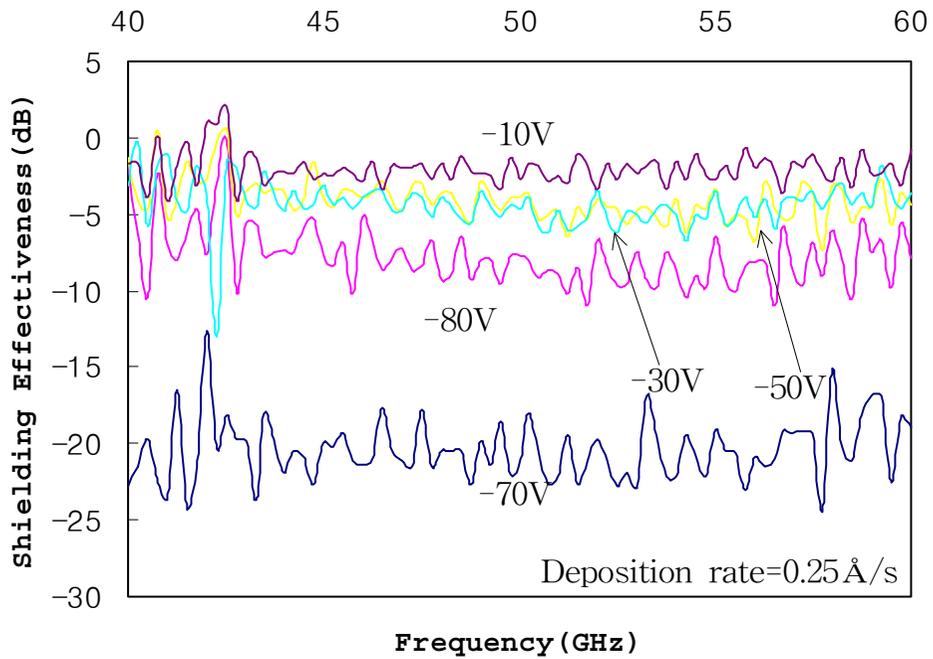


Fig. 4.10 Shielding effectiveness of the film deposited at bias voltage of -80, -70, -50, -30, -10V (40~60GHz)

## 제 5 장 결론

본 연구에서는 경사 대향 타겟식 DC 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 저온증 필름기판상에 양호한 비 저항치, 투과율 및 전자파 차폐효과를 가진 ITO박막을 제작하였다. 그 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1)증착조건이 기판온도 30℃, 성막시간 120min, 타겟전류 0.35A, Bias전압 -70V, Anode전압 1V, 코일전류 5A, Ar gas flow 75sccm, O<sub>2</sub> gas flow 0.4sccm 일때  $3.12 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항을 갖는 투명전도막을 필름 기판상 에서 제작할 수 있었다.

(2)ITO 박막의 전기 비저항은 산소의 유량, bias 전압에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 즉, bias 전압(에너지의 이온충격) -70V이상 일 때는 고 에너지 입자에 의한 기판충격으로 막의 표면 평활성을 열화시킴과 동시에 이동도의 감소를 가져와서 저항률을 증가시킴을 알수 있었다. 따라서, 저 기판온도에서 저저항의 ITO박막을 얻기 위해서는 bias 전압의 파라미터가 매우 중요한 것임을 알 수 있었다. 그러나 각각의 파라미터들이 제조과정에 있어서 독립적으로 영향을 미치는 것이 아니고 파라미터간의 복잡한 관계를 가지고 있기 때문에 더 많은 파라미터에 관한 영향을 분석할 필요가 있다고 생각되어 진다.

(3)Bias전압 -30V,-80V에서 제작한 ITO 박막의 X선 회절선도의 결과로 알 수 있듯이 고에너지 입자에 의한 막 표면의 충격이 결정화를 촉진하는 효과는 적음을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서 사용된 경사 대향 타겟식 DC 스퍼터링법에서의 ITO박막의 결정화 억제 원인은 고 에너지 입자에 기인한 막 표면의 충격이 억제되어진 때문이 아닌 퇴적입자의 경사입사 효과 등 다른 현상에

의해 억제되고 있음을 생각할 수 있다.

(4)ITO 박막의 전자파 차폐효과에 대해서 전자파 차폐분석을 행하였다.

$3.12 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 전기 비저항을 갖는 ITO 박막에서 광대역 주파수에서 20dB정도의 차폐값이 나왔다. 이 값은 99%이상의 전자파를 차폐할 수 있는 양으로 전자 파 차폐재로 이용 가능 할 것으로 기대된다.

## 참고문헌

- 1) K. Badeker, Ann. Phys.(Leipzig)22,749(1907)
- 2) J.L.Vossen “Transparent conducting films” ,in Physics of Thin Films,9. 1-64(1981)
- 3) J.B. Webb and D.F.Williams “Transparent and highly conductive films of ZnO prepared by rf reactive magnetron sputtering” ,Appl. Phys. Lett,39,640-642(1981)
- 4) E.Shanthi, V.Dutta, A. Banerjee and K.L.Chopra “Electrical and optical properties of undoped and antimony doped tin oxide films” ,J.Appl. Phys.,51,6243-6251(1980)
- 5) E.Shanthi,V.Dutta,A.Banerjee and K.L.Chopra “Electrical and optical properties of tin oxide films doped with F and (Sb+F)” ,J.Appl.Phys.,53,1615(1982)
- 6) A.Nagashima,熱物性置 測定法,養賢堂,東京,166(1991)
- 7) H.K.Pulker, “Coating on glass” , Elsevier, Amsterdam, 441(1996)
- 8) Daoyang Huang, Fang C. Ho and Robert R. Parsons, “Effects of surface compression strengthening on properties of indium tin oxide films deposited on automobile glass” , Appl. Opt., 35,5080(1996)
- 9) John A. Woollam, W. A. Mc Gahan and B. Johs, “Spectroscopic ellipsometry studies of indium tin oxide and flat panel display multilayer materials” ,Thin Soild Films. 241,44(1994)
- 10) J. L. Vossen, Physics of thin films, p. 9,Academic press New York,1977
- 11) T. Kamimori, J. Nagai and M. Mizuhashi, “Electro chromic devices for transmissive and reflective light control” , Sol. Energy Master, vol. 16, no. 1-3,1989
- 12) 澤田 豊, “透明導電膜” ,機能材料 3月号, 1990

- 13) 河原秀夫ほか1名 “光を制御するニューガラス” ,応用物理,vol. 62, no.4,1993
- 14) K.Ishibashi,K.Hirata,and N.Hosokawa, “Mass spectrometric Ion analysis in the sputtering of oxide targets,” J.Vac.Sci.and Technol.,vol.A10,no.4,pp.1719-1722,1992
- 15) S.Ishibashi,Y.Higuchi,Y.Ota, and K.Nakamura, “Low resistivity indium-tin oxide transparent conductive films.II.Effect of sputtering voltage on electrical property of films,” J,Vac.Sci.Technol.,vol,A8,no.3,pp.1403-1406,1990
- 16) 重里有三ほか1名,低比抵抗ITO低温成膜,” 應用物理, vol.64,no.12, pp.1225-1229,1995
- 17) 星 陽一ほか1名1,對向ターゲット式反應スパッタ法によるITO薄膜の 低温形成,” 信學論(C-II),vol.J72-C-II,no.4,pp231-236,April1989.
- 18) H.Kaneko and K.Miyake:J.Appl.Phys.,53,3629(1982)
- 19) Hirata, Kato,Hyodo and Kawahara :第46回應用物理學會講演子稿集,論文番號3a-S2,(1985)
- 20) S.Major,A.Banerjee and K.L.Chopra: Thin Solid Films,108,333(1983)
- 21) 光井 彰 외1: 月刊ディスプレイ,3月号,11(1998)
- 22) T.Minami, H. Nanto and S.Takata:Jpn.J.Appl.Phys.,23,L280(1984)
- 23) O.F.Hagena and W.J.Obert,J.Chem.Phys.,56(1972)1793
- 24) Y.Shigesato,D.C.Paine and T.E.Haynes, J.Appl.Phys.,73(1993)3805
- 25) Y.Shigesato and D.C.Paine, Appl. Phys. Lett.,62(1993)1268
- 26) Y.Shigesato and D.C.Paine,Thin Solid Films,238(1994)44
- 27) R.L.Weisher and R.P.Ley,J.Appl.Phys.,37(1966)299
- 28) 日本學術振興會透明酸化物光 電子材料第166委員會, 透明導電膜の技術,(オーム、1999)第5章
- 29) 權田俊一 監修, 薄膜製作應用ハンドブック,(1995),(株)エヌ・ティー・エス
- 30) 김영식, RF 마그네트론 스퍼터로 제조한 ITO투광성 박막의 전기 전도도 및 전자파 차폐 특성, 석사학위 논문, 충북대학교,(1998)
- 31) 특허기술정보센터, 전자파차폐코팅기술에 관련된 한국, 일본, 미

- 국, EP의 특허정보를 종합정리·분석한 특허정보자료, 특허기  
술 정보센터(2000)
- 32) 作花濟夫, 아몰파스, (1983), pp85-97, 共立出版
- 33) General Catalogue High Purity Chemicals, 1999, (株)高純度科學  
研究所
- 34) 澤田 豊(監修), 透明導電膜の新展開, (1999), シーエムシー社
- 35) V-550型紫外可視分光光度計取扱説明書, (1996), 日本分光
- 36) D.W.Hoffman : Intrinsic resputtering- theory and experiment,  
J.Vac.Sci.Technol.A, 8, 5, 3707-3712 (1990)
- 37) K.Ishibashi, K. Hirata and N. Hosokawa: Mass spectrometric  
ion analysis in the sputtering of oxide targets, J. Vac. Sci. Technol.  
A, 10, 4, 1718-1722 (1992)

## 후기

무엇보다도 이 논문이 완성되기까지 끊임없는 지도와 관심으로 지켜봐주신 김윤해 지도교수님께 깊은 감사의 마음을 전합니다. 또한 바쁜신 와중에서도 더욱 좋은 논문이 되도록 심사해주신 이명훈 교수님과 왕지석 교수님께도 진심으로 감사드립니다.

1년간의 일본생활 중 항상 넉넉하신 웃음으로 좀더 나은 연구결과를 위해 싫은소리 마다하지 않으셨던 무라카미 교수님과 참다운 삶이 어떠한 것인가를 몸소 실천으로 보여주시고 저에게 삶의 걸음마를 가르쳐주신 구로이와 가족께 진심으로 감사드리며, 너무 힘들어 가는 길을 포기하고 싶을 때 다시 일어설 수 있는 힘을 주었던 사랑하는 나의 학부 동기들과 동아리 선·후배님들께 감사드립니다. 또한 항상 재연회를 위해서 힘써 주시고 계신 종합해사의 정하돈 부사장님, 우남마린의 김한준 사장님, 현재 재연회 회장이신 한국해양수산연구원의 배창원 교수님, 에이스산업의 박종태 사장님, 블루오션의 손진호 사장님, 대항항공 항공우주사업부의 한중원 부장님, 제트코리아의 최병근 사장님, 그리고 로이드 선급 오용진 검사관님께도 머리 숙여 깊은 감사를 드립니다. 언제나 사람 좋은 웃음으로 관심과 충고를 잊지 않았던 용직씨와 찬공씨 그리고 항상 옆에서 물심양면으로 도움을 주셨던 복합재료실험실후배님들 정주, 순철, 철문, 인승, 영준, 돈원, 성민, 수현, 상훈, 혜륜, 영곤, 희옥, 미경, 병훈, 지은, 막내 상훈이에게 고마운 마음을 전합니다.

언제나 보잘것없는 저를 믿어주시고 염려해주신 아버님과 어머님께 글로 써나마 사랑하는 저의 마음을 전하고 싶습니다. 그리고 남동생 상훈이, 여동생 지은이에게도 사랑한다는 말 전합니다.