

## 반응성 스퍼트링에 의한 ITO의 형성과 유전체 소성공정중의 특성변화에 관한 연구

### The Effect of Dielectric Firing Process in PDP on the Properties of ITO Prepared by Reactive RF Sputtering

남상옥\* 부산대학교 전기공학과  
지성원 부산대학교 전기공학과  
손제봉 부산대학교 전기공학과  
조정수 부산대학교 전기공학과  
박정후 부산대학교 전기공학과

Nam Sang-Ok\* Dept. of Electrical Eng. Pusan National University  
Chi Sung-Won Dept. of Electrical Eng. Pusan National University  
Sohn Je-Bong Dept. of Electrical Eng. Pusan National University  
Cho Jung-Soo Dept. of Electrical Eng. Pusan National University  
Park Chung-Hoo Dept. of Electrical Eng. Pusan National University

#### Abstract

The thin film that is electrically conductive and optically transparent is called conductive transparent thin film. ITO(Indium-Tin Oxide) which is a kind of conductive transparent thin film has been widely used in solar cell, transparent electrical heater, selective optical filter, FDP(Flat Display Panel) such as LCD(Liquid Crystal Display), PDP(Plasma Display Panel) and so on. Especially in PDP, ITO films is used as a transparent electrode in order to maintain discharge and decrease consumption power through the improvement of cell structure.

In this study, we prepared ITO by reactive r.f. sputtering with indium-tin(Sn 10wt%) alloy target instead of indium-tin oxide target. The ITO films deposited at low temperature 150°C and 8% O<sub>2</sub> partial pressure showed about 3.6Ω/□. At the end of firing, the resistance of ITO was decreased, the optical transperance was improved above 90%.

#### 1. 서론

가시광(약 380~780nm의 파장영역)에 대해 광투과도가 높고 전기전도도가 높은 막을 투명도전막이라고 부르며 그 중에서도 광투과율이 80%이상이고 저항율이  $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  이하인 박막을 투명도전박막이라고 부른다. 초기에는 SnO<sub>2</sub>박막이 이용되었다. 이 SnO<sub>2</sub> 박막은 자외선 영역까지 투과시키는 우수한 광학적 특성을 나타내지만 높은 전기저항을 나타내고 있어 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Sn을 첨가한 ITO(Indium Tin Oxide) 박막이 널리 사용되고 있으며 지금도 계속 연구중에 있다.<sup>1)</sup>

ITO는 낮은 저항율과 가시광학 투과율이 높은 반면 적외선영역에서는 투과율이 낮아 자동차, 항

공기 등의 발열 유리, 조명장치, 태양전지, 광스위치 등에 사용되고 있을 뿐만 아니라 액정표시소자(LCD, Liquid Crystal Display), 일렉트로 루미네선트(EL), 그리고 차세대 평판 디스플레이로 주목받고 있는 PDP(Plasma Display Panel) 등의 디스플레이 소자로도 이용되고 있다.<sup>2)</sup>

그림 1은 AC PDP의 단면도를 나타내고 있다. AC PDP에는 형광체를 투과해서 나오는 가시광을 이용하는 투과형과 형광체 표면에서 반사하는 광을 이용하는 반사형의 두가지가 있다. 현재, 투과형의 전극구조는 제작하기 쉬운 장점이 있으나 형광층 자체에서 가시광이 흡수되는 단점을 갖고 있다. 투과형은 방전셀의 내부 전면에 형광체를 도포할 수 있어 휘도 및 시야각이 증가하고 형광체 내

부에서의 가시광 흡수가 없어 휘도를 증가시킬 수 있는 장점을 갖고 있다.<sup>5)</sup>

이러한 반사형의 경우는 형광체표면에서 방출된 가시광이 유리기판, 방전전극 및 유전체층을 통과해야 함으로 방전전극은 가시광의 투과와 전압강하가 발생하지 않도록 저저항의 투명전극이 필요하다.

본 연구에서는 AC PDP에서 투명전극으로 사용되는 ITO를 인듐-틴(weight Sn 10%) 합금타겟을 이용하여 반응성 스퍼터링으로 제작하여 ITO박막의 특성을 조사하고 ITO상에 유전체를 프린팅하여 소성공정을 거치는 동안 저항변화와 소성공정 전후의 광투과율 변화를 연구하였다.

## 2. 실험 장치 및 실험 방법

유전체 속에서 소성공정시 나타나는 특성변화를 관찰하기 위해 일반적인 창유리용료 사용되는 soda석회 유리를 75×13×3mm 크기로 사용하였다. 이 기판 유리를 초음파 세정기로 Aceton 및 Alcohol과 증류수로써 세정한 후 급속 건조시킨 후 전극을 Printing하였다. Ag 페이스트(Noritake NP-4371C)를 사용하여 그림 2에 나타낸 바와 같이 전극간격 3mm, 각 전극폭은 0.2mm로 하였다. Printing한 전극은 약 590℃에서 소성공정을 거치면 Ag전극이 형성된다. 전극이 형성되면 ITO를 형성할 부분을 Mask로 가리고, ITO를 증착하여 가시광 투과율과 두전극사이의 저항값을 측정한다. 기판상에 전원 연결 부분을 제외한 전부분에 유전체를 Printing하였다. 유전체 소성공정에 따른 ITO의 가시광 투과율변화와 저항변화를 관찰하였다.

ITO의 면저항, 증착율을 측정하기 위해서 Slide glass를 사용하였다. 한편, Slide glass 위에 증착된 ITO의 면저항은 4단자법(four point probe)으로 구하였다. ITO의 증착율은  $\alpha$ -step(Talystep, Taylor-Hobson Co.)을 이용하여 구하였다. 저항율은 구해진 면저항값에 시료의 두께를 곱하여 구해진다. 저항율과 두께의 관계식은 식(6)과 같다.

$$\rho = R_s \times d \times 10^7 \quad (1)$$

이때  $\rho$ 는 저항율(resistivity),  $R_s$ 는 면저항(Sheet resistivity),  $d$ 는 박막의 두께(nm)이다. ITO의 광투과율은 Multi-Scanning Spectro System (MTS-49)을 사용하여 유리와 가시광 투과율을 측정하였다.

그림 3은 본 실험에서 ITO박막 형성에 이용한 R.F. 평판형 마그네트론 스퍼터링 시스템의 개략도를 나타내고 있다. 이 시스템은 3개의 타겟을 동시에 스퍼터링 할 수 있는 구조를

가지고 있으며 진공조는 스테인레스(SUS-304) 재질로서 직경 약 40cm의 반원형으로 설계되어 있다. 타겟의 크기는 직경 3인치의 원판형이며  $O_2$ ,  $N_2$ , 및 Ar gas를 각각의 MFC(Mass Flow Controller)를 통해 정해진 유량으로 공급할 수 있다. 타겟과 기판과의 간격은 10cm로 하였으며 기판은 회전할 수 있는 구조로 되어 있고, 필요에 따라 기판은 800℃까지 가열할 수 있다. 3대의 700W용 R.F.전원(ENI Co. OEM-6)이 설치되어 있다.

초기진공은 로타리 펌프와 디퓨전 펌프를 이용하여  $\sim 10^{-6}$ Torr까지 배기하고 기판온도를 일정하게 한 후 타겟표면의 불순물과 산화물층을 제거하기 위해 셔터를 닫은 채로 10분 동안 예비 스퍼터링을 하였다.

산소 분압비를 변화시키면서 각 조건하에서 형성된 ITO박막을 특성을 조사하였다. RF 전력은 타겟재료의 녹는점을 고려하여 50W로 일정하게 유지하였다. 또한 반응성 스퍼터링 동작시 방전조내의 기압은  $4 \times 10^{-3}$ Torr로 일정하게 유지하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3-1. 증착율 특성

그림 4는 RF 전력 50W, 동작압력 4mTorr, 동작시간 15분, 기판온도를 150℃로 일정하게 유지할 경우 Ar에 대한 산소분압비에 따른 증착율 특성을 나타내었다. A영역은 타겟표면에서 산화물 형성속도보다 스퍼터 속도가 크기 때문에 금속특성을 나타내며 C영역은 산화물 특성을 나타낸다.<sup>4)</sup>

그림 5은 기판온도에 따른 증착율 특성을 나타내고 있다. 기판온도가 상승할수록 증착율이 낮아짐을 알 수 있다. 상온에서 약 197Å/min의 증착율이었으나 기판온도가 증가할수록 감소하여 약 147Å/min을 나타내었다. 이는 기판의 온도가 증가함에 따라 그 열에너지에 의해 기판에서 증착된 원자들이 열진동에 의한 확산으로 박막내의 공극이 없어져 보다 치밀한 박막으로 형성되어지기 때문이다.

### 3-2. 전기적 특성

그림 6의 실선은 산소 유량에 따른 저항율의 변화를 나타내고 있다. 특히 증착율특성과 비교하기 위하여 증착율특성도 점선으로 나타내고 있다. A영역에서는 순수 금속 Mode로서 증착율이 높고 저항율이 낮지만 투과율이 낮고  $O_2$  Flow

rate가 11% 이상의 C영역은 증착율이 현저히 낮고 저항율이 높아 ITO로서 사용할 수 없는 영역에 속한다. 그러므로 O<sub>2</sub> Flow rate가 7~10%의 범위에서 전기적 및 광학적 특성이 동시에 만족시키고 있다.

그림 7은 O<sub>2</sub> Flow rate를 변수로 하여 기판온도 변화시의 저항율특성을 나타내고 있다. 대략 기판온도가 150℃ 이상에서부터 안정된 값을 나타냄을 알 수 있다. 이는 기판온도의 증가에 따라 결정성이 증가하고 기판에서의 반응이 활발해져 결정의 그레인 크기가 증가하고 캐리어의 이동도가 증가하기 때문이다.<sup>5)</sup>

### 3-3. 유전층 소성에 따른 특성변화

그림 8은 기판온도를 상온으로 하여 O<sub>2</sub> Flow rate를 8~14%까지 변화시켜, 얻어진 시료에 대하여 가시광에 대한 투과율 특성을 나타내고 있다. 산소 분압이 8%이었을 경우 가시광 투과율은 거의 0%이지만 약 10%이상의 O<sub>2</sub> Flow rate에서는 투과율이 80% 이상이 되고 있음을 알 수 있다. 12%의 시료가 광투과율이 가장 좋으나 저항율이 높아 ITO로서 사용이 곤란하게 됨을 앞서 지적한 바와 같다.

그림 9는 상온에서 15분간 Sputtering한 ITO 박막상에 유전체 paste를 printing한 후 유전체 소성공정을 거친 시료에 대한 가시광 투과율 특성을 나타내고 있다. 이 경우 ITO만의 투과율 특성은 소성후 시료의 투과율과 유전체 및 기판만의 투과율의 상호관계에서 계산하여 구한 값이다. 그림에서 알 수 있듯이 상온에서 가시광 투과율은 80~90% 범위에 있으나 유전체 소성공정을 거친 시료의 투과율은 거의 90% 이상의 값으로 개선되었다.

그림 10은 그림 2에 나타낸 model전극을 이용하여 산소분압비에 대한 유전체 소성공정중의 ITO박막의 저항 변화를 나타내고 있다. 시료는 RF 50W, 기판온도 상온에서 15분간 Sputtering한 시료를 기준으로 하였다. 소성공정을 거치는 동안 유전체의 소성과정중에 유전체 성분인 PbO의 산화작용으로 인해 ITO의 저항값이 감소하였다.

## 4. 결론

1. O<sub>2</sub>의 유량이 7~10%인 경우의 ITO 저항율 및 투과율 특성이 가장 양호하였으며, 저항율은  $2 \sim 6 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 였다.
2. 위의 조건하에서 증착율은 약 150Å/min이었으며, 가시광 투과율은 약 80%였다.
3. 유전체 소성후에는 가시광 투과율이 90%이

상으로 증가하고 저항은 급격히 하락하는 좋은 특성을 나타내었다. 이와 같이 유전체 소성중에 가시광 투과율이 향상되고 도전율이 증가하는 이유는 유전체 내의 PbO분해로 인한 산화작용에 기인된 것으로 사료된다.

## 참고문헌

1. 高井 治, "透明導電膜理論", 表面技術, Vol.43, No.2, pp.74-81, 1992
2. J.L. Deschamps, "Recent Development Results in Color-Plasma -Display", SID, pp. 315-318, 1994
3. T.Shinoda et al., "Development of Technology for Large-Area Color ac Plasma Display", SID, pp. 161-164, 1993
4. 小林春洋, "스퍼터 박막", 日刊工業新聞社, 1993
5. Kiyotoka et al., "Handbook of Sputter Deposition Technology", Noyes Publications, 1991

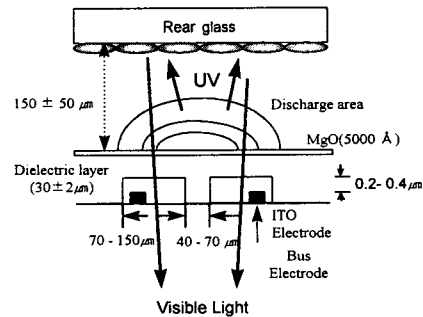


그림 1 AC PDP의 단면도  
Fig. 1 Schematic diagram of AC PDP

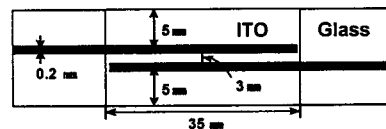


그림 2 ITO가 증착된 시료의 개략도  
Fig. 2 Schematic diagram of the sample deposited ITO thin film

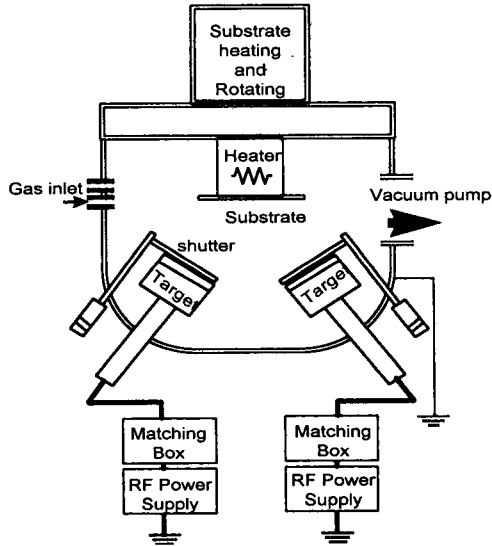


그림 3 r.f.마그네트론 스퍼터링 장치의 개략도  
 Fig. 3 Schematic diagram of r.f. magnetron sputtering system

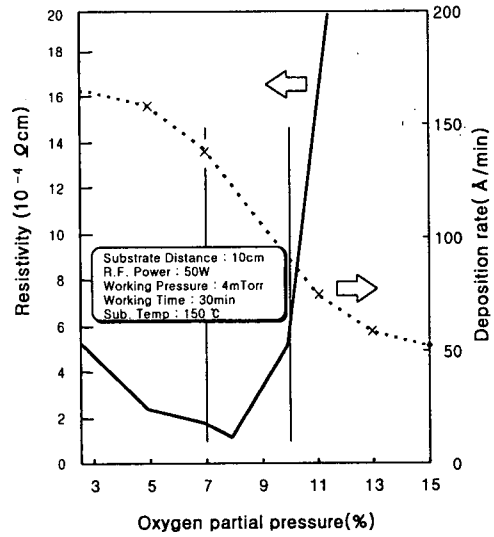


그림 6 산소분압비에 따른 저항율 특성  
 Fig. 6 Resistivity versus O<sub>2</sub> partial pressure

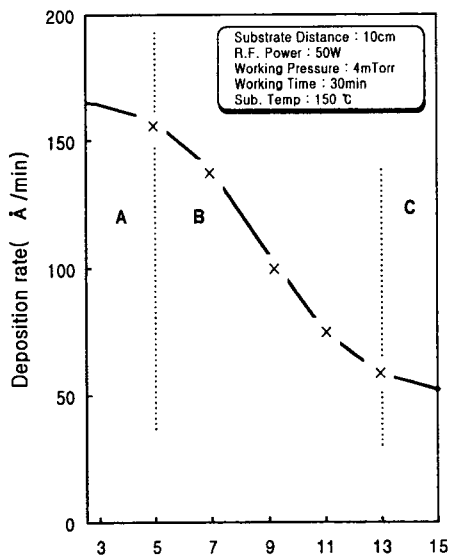


그림 4 산소분압비에 따른 증착율 특성  
 Fig. 4 The deposition rates versus O<sub>2</sub> partial pressure

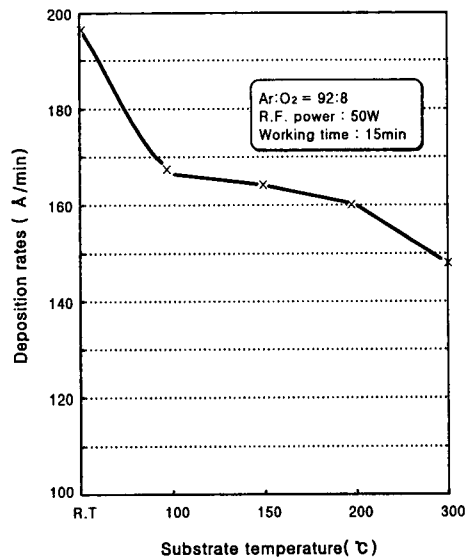


그림 5 기판온도에 대한 증착율 특성  
 Fig.5 Deposition rates versus substrate temperature

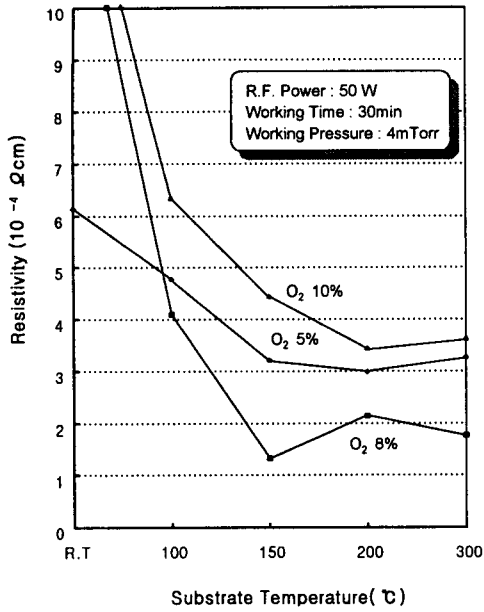


그림 7 기판온도에 대한 저항을 변화  
Fig. 7 Resistivity versus substrate temperature

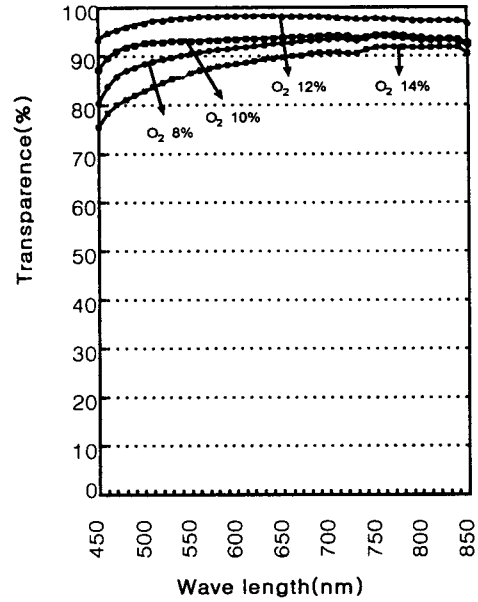


그림 9 유전체 소성후 산소분압비에 대한 ITO의 가시광 투과율  
Fig. 9 The transparence of ITO versus O<sub>2</sub> partial pressure after dielectric firing processing

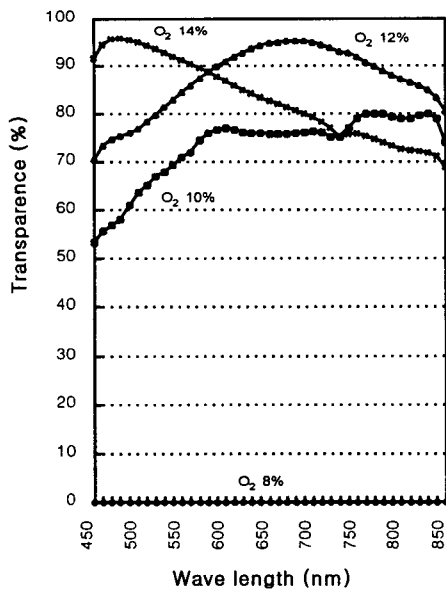


그림 8 유전체 소성전 산소분압비에 대한 ITO의 가시광 투과율  
Fig. 8 The transparence of ITO versus O<sub>2</sub> partial pressure before dielectric firing processing

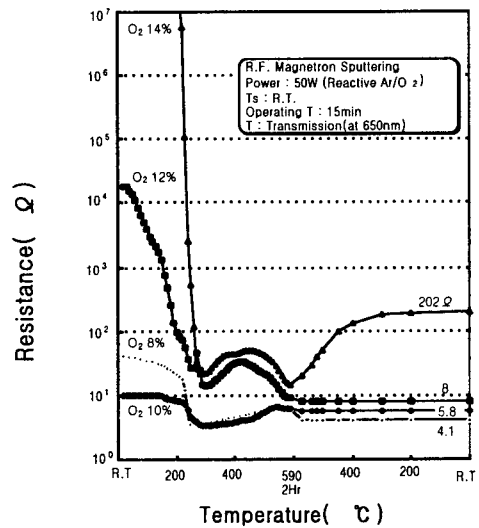


그림 10 유전체 소성시 ITO의 저항변화  
Fig. 10 The variation of ITO resistance versus temperature of the dielectric firing process