

PET 기판상에 증착된 ITO박막의 산소영향

김현후<sup>1</sup>, 박철현<sup>2</sup>, 임기조<sup>2</sup>, 신재혁<sup>3</sup>, 신성호<sup>3</sup>, 박광자<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>두원공대, <sup>2</sup>충북대학교, <sup>3</sup>기술표준원

Oxygen Effects of ITO Thin Films Deposited on PET Substrate

H.H. Kim<sup>1</sup>, C.H. Park<sup>2</sup>, K.J. Lim<sup>2</sup>, J.H. Shin<sup>3</sup>, S.H. Shin<sup>3</sup>, K.J. Park<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>Doowon College, <sup>2</sup>Chungbuk University, <sup>3</sup>Agency for Technology and Standards

**Abstract** - ITO thin films have been deposited on PET substrate by reactive dc magnetron sputtering without substrate heater and post heat treatment. The electrical and optical properties of as-deposited films are dominated by oxygen gas ratio. As the experimental results, the excellent ITO films are prepared on PET substrate at the operating conditions as follows: operating pressure of 5 mTorr, target-substrate distance of 4.5 cm, dc power of 20~30 W, and oxygen gas ratio of 10 %. The optical transmittance is above 80 % at 550 nm, and the sheet resistance and resistivity of films are 24 Ω/square and 1.5×10<sup>-3</sup> Ωcm, respectively.

변수로 실험하였다. 스퍼터의 증착과정에서 발생하는 비교적 고온의 영향을 최소화하기 위해 낮은 dc power 밀도를 인가하였고, 또한 기판-타겟거리는 예비실험을 통하여 얻은 결과를 토대로 45 mm로 고정하였다. 산소가스의 비율을 변화시키면서 증착된 ITO박막의 표면을 관측하기 위해 atomic force microscopy (AFM)을 사용하였고, X-ray photoemission spectroscopy (XPS)을 이용하여 ITO의 정확한 성분분석을 실시하였으며, 전기적 및 광학적 특성을 측정하여 다양하게 응용되는 투명전도막을 고분자 기판위에 증착함으로써 각종 기능소자로의 응용 가능성을 평가하고자 한다.

1. 서 론

2. 본 론

2.1 실험방법

최근 고분자 기판위에 기능성 화학물질을 박막으로 코팅한 재료개발이 활발하게 이루어지고 있다. 보통 유리 기판위에 투명전도성 ITO 박막을 증착한 터치판넬 스크린, 위치센서, EL(electroluminescent) 및 LCD의 평판 표시기, 투명전극재료, 전자파 차폐재료, 표면발열체, 열반사재료, 성애방지막 등의 개발로 인하여 각종 전자재료, 건축재료나 창문재료 등에 이용되고 있다. 그러나, 유리 기판에 제작된 기능소자는 특성상 이동 중에 쉽게 깨질 염려가 있고 무겁기 때문에 사용하기가 불편하며 유연성이 없고 기판 두께를 줄이는데 한계가 있어 많은 주의를 요하는 단점이 있다. 따라서, 활용상의 제한요소를 극복하기 위해 최근에는 가벼우면서 유연한 특성을 가진 고분자 기판위에 ITO막을 증착하려는 시도가 다양하게 이루어져 왔다. 이와 같이 고분자 기판을 사용할 경우 약간의 문제점을 가지는데 유리 기판상에 투명전도막은 광학적 및 전기적인 특성을 개선하기 위해 증착과정에서 기판온도를 조절하거나 후열처리를 용이하게 할 수 있지만 고분자 재료를 기판으로 사용할 경우에는 가능한한 열처리과정없이 증착된 as-deposited 상태에서 우수한 투명전도성을 가져야 한다는 제한이 있다. 이러한 제한 요소는 ITO를 제작하는 방식과 제작과정에서 매우 중요한 변수라고 할 수 있고, 또한 많은 고분자 재료 중에서 acrylic (AC), polycarbonate (PC), 및 polyethylene terephthalate (PET) 등이 주로 기판으로서 고려되고 있다.

투명전도성 ITO박막을 고분자 기판인 PET와 유리위에 dc 마그네트론 스퍼터(Leybold, AG-L560)를 이용하여 증착하였다. 제조과정에서 열처리하는 전혀 사용하지 않았으며, 마그네트론 스퍼터 과정에서의 생성될 수 있는 고온의 영향을 최소화하기 위해 dc power는 10~50 W 정도로 비교적 낮게 인가하였다. PET 기판은 7.6×2.6 cm로 하였고, 초음파 세척기에 5분 정도 세정하여 기판표면의 불순물을 제거하고자 하였다. ITO 타겟은 In/Sn=90/10 wt%의 합금 조성비를 가진 Cerac사 제품을 사용하였고, 진공챔버는 turbomolecular 펌프와 로터리 펌프로 구성하였으며, 초기진공도는 3×10<sup>-6</sup> Torr까지 도달하였다. 균일한 두께 및 고른 성분의 박막을 제조하고자 기판 지지대는 최대 30 rpm으로 회전이 가능하게 설계되어 있는데 표 1은 dc 마그네트론 스퍼터를 이용한 ITO박막의 상세한 증착조건을 나타낸다. 열처리없이 우수한 특성의 투명전도막을 얻기 위해 증착과정에서의 증착조건은 매우 중요하며, 본 실험에서는 dc power, 작업진공도와 산소분압의 비율을 변화시켜가면서 측정하였다. 증착된 ITO박막을 먼저 XRD로 평가한 결과, 각 기판의 피크 이외에 ITO의 주 피크는 나타나지 않았고, 폭 넓은 비정질(amorphous)의 형상만을 보여주었다. 박막의 표면은 AFM(DAFM 6300, Dongil Co.)를 이용하여 관찰하였고, 조성비와 결정구조는 XPS(ESCALAB-220i, VG Scientific Co.)를 이용하여 알 수 있었다. ITO박막의 두께와 성장속도는 Tencor사의 α-step 500 surface profiler로 측정하

표 1. 마그네트론 스퍼터에 의한 ITO박막의 증착조건

| Sputtering conditions  | Values                         |
|------------------------|--------------------------------|
| DC power density       | 0.49~2.47 [W/cm <sup>2</sup> ] |
| Base pressure          | 2×10 <sup>-6</sup> [Torr]      |
| Working pressure       | 1~5 [mTorr]                    |
| Target-subst. distance | 45 [mm]                        |
| Target material        | In 90 wt%-Sn 10 wt%            |
| Oxygen mixture         | 8~13 %                         |
| Subst. rotation speed  | 10 [rpm]                       |

였고, 비저항과 표면저항은 4-point probe와 Keithley사의 Hall 효과측정장비를 이용하여 평가하였다. 그리고, 가시광선 영역에서의 광투과도는 Phillips사의 UV visible spectrophotometer를 사용하여 200~900 nm영역의 파장에서 관측하였다.

## 2.2 결과 및 토론

산소분압농도가 8에서 11%로 증가한 경우에 PET 기판위에 증착된 ITO 박막표면의 AFM 스펙트럼을 관측한 결과, 산소분압이 증가할수록 투명전도막의 표면은 거칠어졌다. 이때, 증착조건은 dc power가 30 W였고, 작업진공도는 5 mTorr였으며, 타겟-기판거리는 4.5 cm였다. 구체적으로 AFM의 결과를 선 및 면거칠기로 변환하여 표 2에 나타내었다. 이를 살펴보면 8%에서의 선거칠기는 3.558 nm였고, 10%에서는 8.332 nm였다. 그러나, 11%의 산소분압에서는 거칠기가 급격하여 117.110 nm로 증가하였다. Danson 등은 dc 마그네트론 스퍼터에서 산소분압의 변화에 따른 ITO박막의 compressive stress와 저항을 측정하였는데, 산소분압이 증가함에 따라 모두 증가하는 경향을 보고하였다 (3). stress는 박막과 기판사이에 증착되는 박막의 두께와 온도사이클을 결정하는 중요한 변수이며, 또한 산소분압의 변화는 스퍼터의 플라즈마 발생 뿐만 아니라 In과 Sn의 증착률에 영향을 주게된다. 따라서, 이와 같은 영향으로 산소분압의 증가는 ITO박막의 표면을 더욱 거칠게 하는 것으로 고려된다. 표 3은 산소분압의 변화에 대한 In, Sn, 및 O 원자의 성분을 XPS 스펙트럼으로 분석한 결과이다. 산소분압이 증가함에 따라 O/(In+Sn)의 비율도 증가하였다. 마그네트론 스퍼터 과정에서 산소량을 추가하게 되면 플라즈마 밀도는 약화되도록 영향을 미치며, 타겟으로부터 기판으로 향하는 In과 Sn의 증착률을 저하하게 된다. 그러나, 산소분압의 변화에 따른 In/Sn의 변화를 살펴보면 8에서 10%로 산소분압이 상승하면 서서히 감소하다가 10% 이후에는 그 비율이 갑자기 증가하는 경향을 보여주고 있지만 단지 In과 Sn의 비율은 산소변화로 인해 크게 되지는 않는 것으로 고려된다. 이와 같은 결과로 인하여 스퍼터의 증착조건이 동일한 경우에 박막의 증착속도는 산소분압의 증가에 따라 감소하였다.

dc power가 20 W이고 작업진공도는 5 mTorr인 스퍼터 조건에서 산소분압의 변화에 대한 박막의 표면저항과 저항률을 측정된 결과, 산소분압이 8에서 10%로 증가하면 표면저항과 저항률은 일반적으로 감소하였으며 10% 이후에는 매우 급격히 상승하는 경향을 나타내었다. 즉, 5 mTorr의 작업진공도에서 최저 저항률은 10%의 산소분압에서 발생하였지만, 작업진공도가 3 혹은 1 mTorr로 감소하면 최저 저항률은 각각 11과 13%의 산소분압에서 형성하는 경향을 얻었다. 산소분압이 8~10%의 영역에서 표면저항과 저항률이 감소하면서 전기적으로 우수한 특성을 나타내는 것은 플라즈마 증착 과정에서 ITO 산화물이 산소원자를 보다 많이 요구하기 때문이고, 산소분압이 10%이상일 경우에 이들 값들이 증가하는 것은 10%의 산소분압에서 최적의 조건을 만족한 이후 박막에는 과잉의 산소원자를 포함하고 있기 때문으로 해석된다.

산소분압에 대한 광투과도의 의존성을 살펴보면 산소분압이 8에서 12%로 증가함에 따라 파장이 550 nm일

표 3. XPS 결과에 의한 ITO박막의 성분

| O <sub>2</sub> 비율 | In    | Sn   | O     | O/(In+Sn) | In/Sn |
|-------------------|-------|------|-------|-----------|-------|
| 8 %               | 45.40 | 1.67 | 52.90 | 1.12      | 27.18 |
| 9 %               | 44.71 | 1.77 | 53.70 | 1.15      | 25.26 |
| 10 %              | 43.85 | 1.89 | 54.06 | 1.18      | 23.20 |
| 11 %              | 39.19 | 1.40 | 59.41 | 1.46      | 27.99 |

경우에 광투과도는 70%에서 서서히 증가하게 되며, 산소분압이 10%이상인 경우에는 거의 동일하게 80% 정도의 광투과도를 나타내었다. 이상의 결과는 작업진공도가 5 mTorr에서의 결과이며, 만일 작업진공도를 낮추게 되면 전반적으로 광투과도가 감소하는 경향을 보여 주었다. 한편, 전기저항값이 최소값을 나타내는 조건하에서 광투과도는 최대인 것으로 나타내었고, 약 80% 이상이였다.

작업진공도 1 mTorr의 조건하에서 산소분압을 11에서 15%로 변화한 경우에 캐리어 농도와 이동도를 살펴보면 산소분압이 11에서 13%까지 증가함에 따라 캐리어 농도는 약  $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 에서  $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 으로 갑자기 증가하는 반면에 이동도는 20에서  $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 급격하게 저하하지만 산소분압이 13에서 15로 증가하면 캐리어 농도는 서서히 감소하고 이동도는 천천히 증가하는 결과를 보여주었다. 이는 전기저항률과 표면저항에서 보여준 결과와 매우 흡사하게 일치하는 결과였다.

## 3. 결 론

PET의 고분자 기판위에 dc 마그네트론 스퍼터를 이용하여 ITO박막을 증착한 결과 우수한 특성의 투명전도막을 제조하였다. 열처리 조건없이 증착된 as-deposited 상태에서 우수한 전기적 및 광학적 특성을 가진 박막을 만들기 위해 스퍼터의 증착조건 중에 산소분압비율을 변수로 실험하였다. 이상의 결과를 요약해 보면 다음과 같다.

AFM의 결과를 토대로 투명전도막 ITO의 표면은 산소분압이 증가함에 따라 거칠어지고 있다. 이같은 현상은 산소량의 증가로 인하여 타겟으로부터의 In이나 Sn의 증착률이 저하하기 때문으로 고려된다. 박막의 표면저항과 저항률은 산소분압의 증가에 대해 감소하다가 다시 급격히 상승하는 경향을 보여주었으며, 이때 최소값은 작업진공도에 따라 조금씩 감소하였다. 이와 같은 최소값은 ITO 산화물이 처음에는 산소원자를 보다 많이 요구하다가 최저값이후에 다시 증가하는 것은 박막의 산화물에 산소가 과잉으로 공급되어 일어나는 것으로 고려된다. 산소분압비에 대한 광투과율을 분석한 결과에서 광투과율은 산소분압이 증가하면 약간 증가하는 것을 보여주었다. 그리고, 캐리어 농도와 이동도의 결과는 전기저항률이나 표면저항에서 나타난 결과와 잘 일치하고 있음을 보여주었다.

실험결과로서 광투과율은 약 80%이상이고, 표면저항과 저항률은 각각  $24 \Omega/\text{square}$  및  $1.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 를 나타내는 우수한 전기적 성질 및 광학적 성질을 가진 박막을 제작할 수 있었다.

## (참 고 문 헌)

- [1] I. A. Kulkarni et al. J. Vac. Sci. Technol. A16(3), (1998) 1636
- [2] P. Lippens et al. Thin Solid Films. 317, (1998) 405
- [3] N. Danson et al. Surf. Coatings Technol. 99, (1998) 147

표 2. AFM에 의한 ITO박막의 선·면거칠기

| O <sub>2</sub> 비율[%] | 선 거칠기   | 면 거칠기   |
|----------------------|---------|---------|
| 8                    | 3.558   | 10.127  |
| 9                    | 6.428   | 14.799  |
| 10                   | 8.332   | 68.479  |
| 11                   | 117.110 | 319.479 |