

Polyimide 막 공정이 ITO Glass의 특성에 미치는 영향

The effect on characteristic of ITO(glass) by polyimide thin film process

김호수*, 김한일**, 정순원***, 구경완**, 한상옥*

(Ho-Soo Kim*, Han-Il Kim**, Soon-Won Jung***, Kyung-Wan Koo**, Sang-Ok Han*)

Abstract

The material that is both conductive in electricity and transparent to the visible-ray is called transparent conducting thin film. It has many field of application such as solar cell, liquid crystal display, transparent electrical heater, selective optical filter, and a optical electric device. In this study, indium tin oxide(ITO ; Sn-doped In_2O_3) thin films were deposited on SiO_2 /soda-lime glass plates by a dc magnetron sputtering technique. The crystallinity and electrical properties of the films were investigated by X-ray diffraction(XRD), atomic force microscopy(AFM) scanning and 4-point probe. The optical transmittance of ITO films in the range of 300-1000nm were measured with a spectrophotometer. As a result, we obtained polycrystalline structured ITO films with (222), (400), and (440) peak. Transmittance of all the films were higher than 90% in the visible range.

Key Words : indium tin oxide thin film(ITO), resistivity, transmission

1. 서론

투명전도막은 가시광(380~780nm의 파장영역)에 대해 광투과도가 크고, 투명하며 전기 전도도가 우수한 박막을 일컫으며, 투과율이 약 80% 이상이고, 저항율이 $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot cm$ 이하가 되어야 한다. 이러한 투명전도막은 투명하기 위해서는 전도전자가 적어야 할 필요가 있으며, 한편 전기전도도가 크기 위해서는 전도전자가 많아야 하는 서로 상반되는 조건을 동시에 만족해야 할 필요가 있다. 이들 재료로 초기에는 SnO_2 박막이 이용되었다. 이 박막은 자외선 영역까지 투과시키는 우수한 광학 특성과는 달리 큰 전기저항을 나타내어 최근에는

Sn을 첨가한 In_2O_3 막(ITO박막: indium tin oxide)을 많이 이용하고 있다. ITO는 In_2O_3 에 5~10% 정도의 SnO_2 를 첨가한 반도체 투명전도막으로 적당히 넓은 band gap을 가지며, 낮은 저항율과 가시광 영역에서는 높은 투과율을 가진다.^[1-3] 이러한 특성으로 인해 ITO는 액정표시소자(LCD), 전자투미네선트(ELD), 전자크로믹표시소자(ECD)등의 평판형 표시소자, 태양전지, 액정 혹은 EC조광장치등에 폭넓게 이용되고 있다. TFT-LCD 제작 공정은 액정 cell 제작 공정(TFT 기판과 color filter기판을 합착) 후에 구동회로를 부착하여 신호 구동이 가능한 액정 cell 상태로 제작하는 공정을 말한다. 전체 공정은 액정 분자의 배향을 위한 배향막 형성 공정과 cell gap 형성 공정, 그리고 액정 주입 및 편광 film 부착 공정으로 크게 나눌 수 있다. 각 공정은 공정의 특성상 서로 상이한 공정들로 연결되어 있다. 이것은 고분자 박막의 형성에서부터 rubbing 공정, 그리고 진공을 이용한 액정 주입 공정 등 광범위한 분야의 지식과 기술을 필요로 한다. TFT-LCD에

* 충남대학교 전기공학과 고전압 및 재료연구실

** 영동대학교 정보·전자공학부

*** 청주대학교 전자공학과

(대전광역시 유성구 궁동 220 충남대학교,

Fax: 042-823-7970

E-mail : lake7875@cnu.ac.kr)

있어서 ITO 박막은 TFT array측의 독립한 각 화소전극과 마주보는 배향면의 공통전극으로 사용되고 있다.^[4]

본 연구에서는 액정용 ITO 막에서 구동소자의 구조 및 하지의 재질에 의해 에칭특성이 우수한 비정질막이 요구됨에도 불구하고 실제의 생산공정 중 유기 배향막 형성을 위해 이용되는 배향막 인쇄공정에서 ITO 막이 결정화되어 저항률 및 에칭특성의 재현성을 얻지 못함을 알고, dc sputtering법을 이용해 시료를 제작하였으며, 구조적, 전기적, 광학적으로 분석하였다.

2. 실험 및 결과

2.1 시료의 제작

본 연구에서는 ASAHI사의 1.1mm 두께의 soda-lime glass위에 SiO₂를 1000Å 증착한 것을 이용해 ITO박막을 제작하였다. dc magnetron sputtering 법으로 각각 380Å, 700Å으로 ITO를 증착하여, 초기저항률이 대략 30, 80, 100(Ω/□)인 시료를 제작하였으며, 이를 ITO/glass, 열처리 된 ITO/glass와 Polyimide/ITO/glass로 구분하였다. 열처리는 생산공정과 동일한 조건으로 하기 위해 convection oven에서 Clear air 분위기 속에 그림 1과 같은 조건으로 270℃에서 각각 열처리를 하였다. 이들 시료의 결정성 확인을 위해 XRD(X-ray diffraction)를 사용하고, 광학적 투과율을 측정하기 위해 HITACHI사의 spectrophotometer를 사용하였다. 또한, 박막의 저항률 측정에는 4-point probe를 사용하였다.

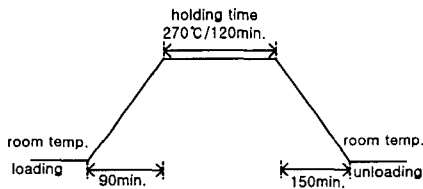


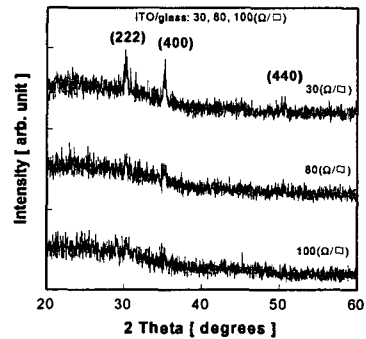
그림 1. 시료의 열처리 조건

Fig. 1. Thermal annealing condition of specimens in convection oven

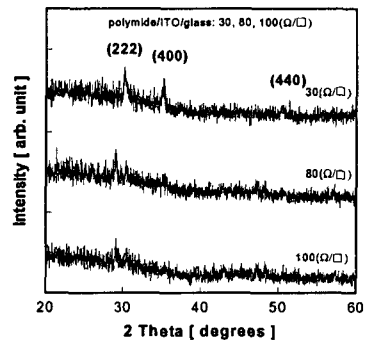
2.2 시료 구조의 특성

그림 2는 제작된 시료에 따른 X선 회절 패턴을 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 모든 시편에서 In₂O₃에 해당하는 입자가 존재하고 있음을 알 수 있는 회절 피크(222), (400), (440)면이 나타남을

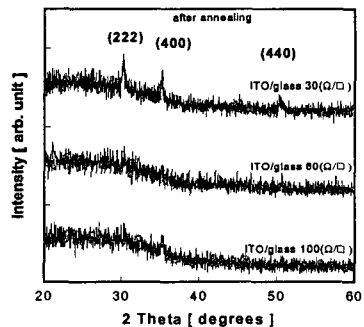
볼 수 있다^[5]. 열처리 전·후 ITO/glass와 Polyimide/ITO/glass 샘플 모두에서 뚜렷한 결정화 변화를 찾아 볼 수 없었으며, 이는 배향막 형성 공정시 Polyimide의 도포나 열처리 공정이 ITO/glass의 결정 변화에 크게 영향이 미치지 않는 것으로 생각된다.



(a)



(b)



(c)

그림 2. 시료에 따른 XRD 패턴

Fig. 2. XRD patterns of ITO thin films. (a) ITO/glass 30, 80, 100(Ω/□) (b) Polyimide/ITO/glass30, 80, 100(Ω/□) (c) after annealing

2.3 시료의 전기적 특성

열처리된 ITO/glass와 Polyimide/ITO/glass, 열처리되지 않은 ITO/glass의 30, 80, 100(Ω/\square)에 따른 전도도를 알아보기 위해 4-point probe로 면적저항률을 측정된 결과를 그림 3에 나타내었다. 모든 조건에서 열처리하기 전보다 면적저항률이 증가하였다. 이는 열처리하면서 공기중의 산소가 제작된 박막 속으로 확산되어 들어가 화학양론적인 In_2O_3 산화막 구조에 가까워지게 되므로 저항률이 증가한 것으로 생각된다.^[6]

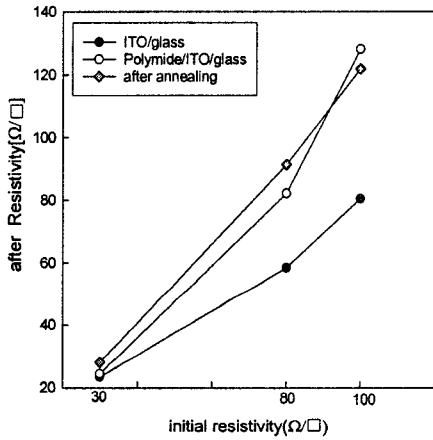
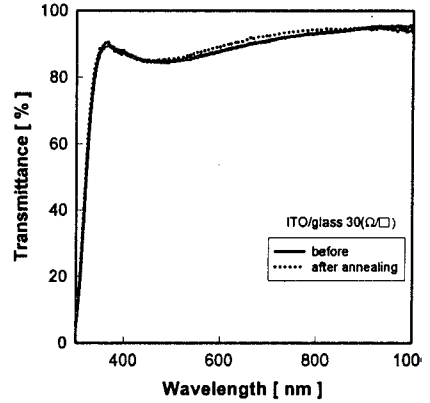


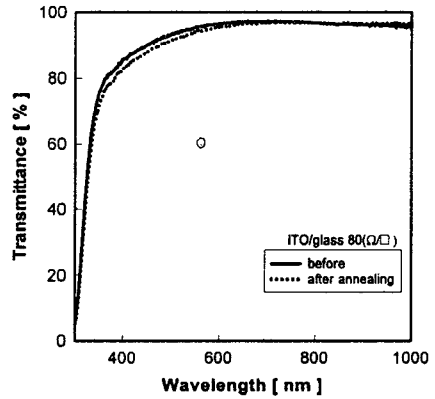
그림 3. 시료에 따른 ITO 박막의 저항률 변화
Fig. 3. The resistivity variation of ITO thin films

2.4 시료의 광학적 특성

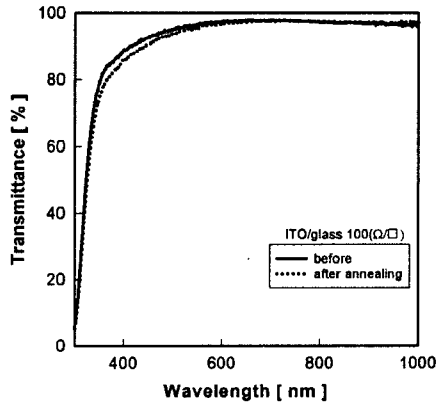
그림 4는 그림 2와 그림 3에서 사용된 동일한 시료에 대하여 ITO/glass의 열처리 전·후에 대하여 UV-visible spectrophotometer로 300~1000 nm의 파장 범위에서 광 투과율을 측정된 것이다. 먼저 열처리되지 않은 ITO/glass의 기판에 대한 투과율을 측정하였으며, 이를 열처리된 ITO/glass의 박막 투과율에 대한 background로 사용하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 자외선 영역에서부터 blue 영역까지는 서서히 투과율이 증가하고 있으며, 그 이상의 파장에서는 거의 일정한 투과율이 나타났다. 그림 4의 (b), (c)에서 열처리 후 투과율이 감소하는 경향을 나타내고 있으며 이는 열처리에 의한 그림 3에서와 같은 저항률의 증가와 같은 이유로 판단되며, 그림 5에서 볼 수 있는 표면의 거칠기 변화에 따른 것으로 생각된다.



(a)



(b)



(c)

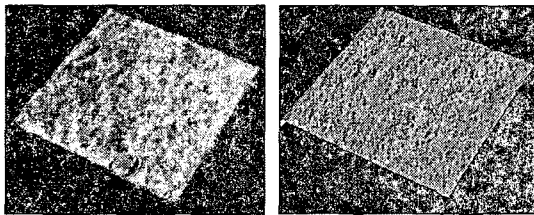
그림 4. 시료의 열처리에 따른 광투과율 변화
Fig. 4. Transmission variation of ITO thin films
(a) ITO/glass 30 (b) ITO/glass 80(Ω/\square)
(c) ITO/glass 100 (Ω/\square) in after annealing

2.5 시료의 미세 표면 변화

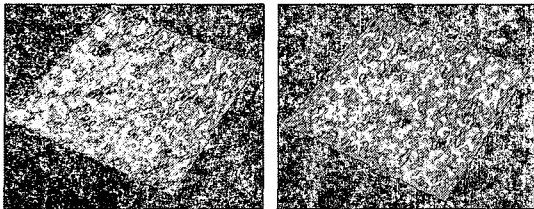
열처리되지 않은 ITO/glass의 30, 80, 100(Ω/\square)에 따른 박막의 미세 표면 상태를 조사하기 위해 원자간력 현미경(AFM)으로 측정된 3차원 형상을 그림 5에서 보여주며, AFM으로 분석한 면적은 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 이다. 열처리에 따른 표면의 큰 미세 변화가 있음을 그림 5의 (c), (d), (f)에서 관찰 할 수 있으며, 이는 그림 3의 저항률 변화와 그림 4의 투과율 감소의 원인 중의 하나로 생각된다. 또한 그림 5의 (a), (c), (f)에서는 마치 휠락 현상과 비슷한 모습을 볼 수 있는데 이것은 상대적으로 다른 시료에 비해 두께가 큰 30(Ω/\square)에서 많이 발견되었으며, 열처리 공정 중 ITO의 결정화 단계에서 발생한 것으로 생각되며, 추후 이 부분에 대한 구체적인 분석이 필요할 것으로 생각되어진다.

3. 결론

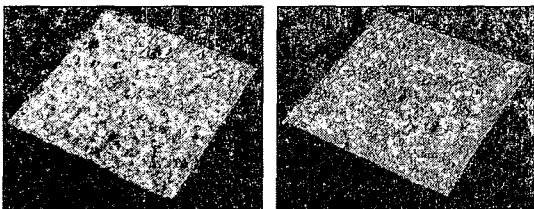
dc magnetron sputtering 법을 이용하여 30, 80, 100 (Ω/\square) 이하의 저항값을 목표로 시료를 제작하였으며, 배향막 인쇄 공정중의 ITO 박막의 저항률 증가 원인을 분석하기 위해 열처리 전 ITO/glass, 열처리 된 ITO/glass, Polyimide/ITO/glass 등으로 구분하여 구조적, 전기적, 광학적으로 분석하였다. 각각의 시료들 사이의 결정성 변화는 거의 찾아 볼 수 없었으며, 열처리 후 저항률의 증가와 광투과율의 감소 경향을 살펴 볼 수 있었다. 그 결과 열처리에 의해 공기중의 산소가 박막 속으로 확산되어 들어가 저항률이 증가한 것으로 생각되고, 투과율이 감소되었을 것으로 생각되며, 미세 표면변화에서 볼 수 있었던 열처리에 따른 거칠기의 증가 또한 원인 되었을 것으로 생각되며, 추후 좀더 구체적인 분석이 필요할 것으로 사료된다.



(a) ITO/glass 30(Ω/\square) (b) ITO/glass 80(Ω/\square)



(c) after annealing 30(Ω/\square) (d) after annealing 80(Ω/\square)



(e) after annealing 100(Ω/\square) (f) Polyimide 30(Ω/\square)

참고 문헌

- [1] J. Szczyrbowski, K. Schmalzbauer and H. Hoffmann, *Thin Solid Films*, 137, p 169, 1986
- [2] Hamberg and C. G. Grandqvist, *J. Appl. Phys.* 59(8), p 2950, 1986
- [3] P. K. Nomura, K. Konishi and H. Matsuda, *J. Electrochem. Soc.* 138(2), p 631, 1991
- [4] 일본 학술진흥회. LCD device Handbook. pp 3~247. 1990
- [5] 조영래, 나종갑, 장평우, 이택동. *Korean Physical Society*. Vol. 27. pp632~637. 1987
- [6] K. L. Chopra. S. Major and D. K. Pandya. *Thin Solid Films*. Vol. 102. pp 1~46. 1983

그림 5. 원자간력 현미경(AFM) 3차원 표면형상.

Fig. 5. AFM 3D-images of ITO thin films.