

ITO Sol의 농도에 따른 특성평가

Properties of ITO Sol as a function of Concentration.

강호민*, 신상현*, 김경우**, 박기운*, 강동현**, 김영호**

(Ho Min Kang*, Sang Hyun Sin*, Kyung Wu Kim**, Ki Woon Park*, Dong Heon Kang**, Young Ho Kim**)

Abstract

ITO(Indium Tin Oxide) powder was synthesized by precipitation method. ITO colloidal solutions for coating on glass were fabricated by ball milling method. ITO colloidal solution with variation of concentration from 2% to 15% were fabricated ITO thin film measured sheet resistance and transmittance. In the result, 15% sol showed the lowest value of sheet resistance, 2% sol showed the highest value of transmittance. In addition, effect of annealing temperature and SiO₂ film were investigated.

Key Words : ITO, Sheet resistance, Transmittance, Sol

1. 서론

정보 통신기술이 고도로 발달함에 따라 인간은 보다 나은 환경에서 간편하게 일을 하게 되고, 이에 부수적으로 TV나 컴퓨터 등 VDT(Visual Display Terminal)의 수요가 기하급수적으로 증가하고 있다. 큰 CDTD 투명전도막은 지금까지 대전방지막, 열 반사막, 면 발열체, 광전변환소자 및 각종 flat panel display의 투명전극 등으로 사용되어 왔다. 특히 최근에는 종래의 CRT에 비해서 소형인 동시에 얇은 LCD(Liquid Crystal Display)가 사무기기 및 소형 TV, 휴대전화, 전자수첩 등의 휴대용 소형기기로의 응용을 중심으로 해서 증가하고 있고 동시에 화소전극으로서 이용되는 투명전극의 수요도 급속히 증가하고 있다. 이와 같은 LCD에 사용되는 투명전극 재

료는 전기적 특성 및 에칭특성이 우수하고 광 투과도가 우수한 재료가 필요하다. 일반적으로 투명하기 위해서는 전도전자가 적어야 할 필요가 있으며, 한편 전기전도도가 크기 위해서는 전도전자가 많아야 한다. 투명 전도막은 이와 같이 상반되는 조건을 동시에 만족해야 할 필요가 있다. 현재는 지금까지 개발된 재료 중 가장 우수한 물성을 나타내는 것은 ITO(Indium Tin Oxide)가 사용되고 있다. ITO 박막의 제법은 일반적으로 아주 조밀한 막을 형성할 때는 진공 증착법, 스퍼터링법 등의 방법이 사용되며, 태양전지의 투명전극, 열선 반사막 등 넓은 면적의 기판에 침적될 때는 dip coating법, CRT에서처럼 대량생산에 이용될 때는 spin coating법이 주로 사용된다.

본 연구에서는 이러한 방법 중 스퍼터링법이나 CVD법은 장비가 고가이고 대면적의 코팅에 부적합하므로 제조비용이 저렴하며, 사용이 간단한 공정으로 코팅 할 수 있는 spin coating을 사용하여 ITO sol의 농도에 따른 특성을 고찰하고자 하였다

* : (주)하주테크
경기도 화성군 봉담읍 와우리 산2-2
Fax : 031-222-0162
E-mail : toplove95@lycos.co.kr

** : 수원대학교 전자재료공학과

2. 실험

2.1 ITO powder 및 졸(sol) 제조

출발원료로는 In metal(99.995%)과 염화주석(SnCl₄·5H₂O, 99.99%, 고순도 화학)을 사용하였으며, 용매로는 HNO₃을 사용하였다. 침전제로는 1M NH₄OH수를 사용하여 PH:8에서 수화물로 공침시키고 여두를 사용해 filtering 하고, UP수로 Cl⁻ 등 불순물을 제거하기 위해 6회에 걸쳐 세정하였다. Sn이 도핑된 In수산화물을 drying oven에서 건조시켰다. 건조된 수화물을 700℃에서 3hr에 걸쳐 열처리(N₂ 분위기)하여 In과 Sn의 비율이 9:1인 In₂O₃-SnO₂의 ITO powder를 합성하였다. 합성된 ITO powder를 에탄올에 잘 분산시켜 ITO sol을 생산하였다.

2.2 박막의 제조

ITO 막은 glass substrate(2×2cm)위에 코팅 용액(2%,5%,10%,15%)을 이용하여 spin coating법으로 제조하였으며, SiO₂막은 ITO막 제조 후 그 위에 코팅하여 SiO₂/ITO 이중막을 형성 시켰다. Glass substrate는 박막제조에 앞서 DI-Water, Acetone, IPA(Iso-Propyle Alcohol)에 각각 5분씩 Ultra-Sonic으로 세척하였다. 세척한 glass는 질소건조로 1차 건조 후 drying oven에서 2차 건조하였다. 2%와 5%sol은 200rpm으로 40초간, 10%와 15%sol은 800rpm에서 40초간 spin coating하였다. Coating된 glass는 상온, 50, 150, 200, 250℃에서 각각 1시간씩 열처리하고, SiO₂의 영향을 알아보기 위해 5%, 10%로 coating된 glass위에 SiO₂를 coating하고 250℃에서 1시간 동안 열처리하였다.

2.3 물성분석.

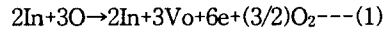
ITO 단일막의 광투과율 측정에는 Shimadzu사의 UV-160 Spectrophotometer (Model:UV-3101pc)를 사용하여 300nm-800nm까지 가시광선 영역에서의 투과율을 측정하였다. 면저항의 측정은 4-point probe (model:CMT-1000)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

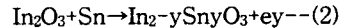
3.1 농도의 영향

ITO 농도에 따른 박막의 면저항 변화를 알아보기 위하여 ITO sol의 농도를 변화 시켰다.

Fig.1은 농도를 변화시킬 때 그에 따른 면저항의 변화를 나타낸 것이다. ITO의 전도성은 주로 산소의 공공(Vacancy:V_o)과 주석(Sn)의 도우너(donor)에 의한 것이다. 산소에 의한 전도 기구는 식(1)과 같다.



여기서 V_o는 산소를 트랩하고 있는 공공을 나타내고 있으며, 이와 같은 기구에 의하여 발생된 전자는 전도에 기여한다. 한편 또 하나의 전도기구는 Sn이온이 In이온과 치환하여 도우너로 작용하여 n형 반도체처럼 거동하여 전도에 참여한다고 알려져 있다. 그러나 반도체와는 달리 도우너로 작용하는 Sn의 양이 수%에서 수십%에까지 이르고 있으므로 반도체와 같이 해석하기도 힘든 난점이 있다. 식(2)는 주석이 도우너로 작용 할 때의 전도기구를 나타내고 있다.



식(2)에서 주석은 전자하나를 방출하여 도우너로 작용하고 있다. 따라서 이러한 전도성 원리를 가지는 ITO의 충진율이 좋아지면서 전기적 성질이 우수해 진다는 것을 알 수 있었다.

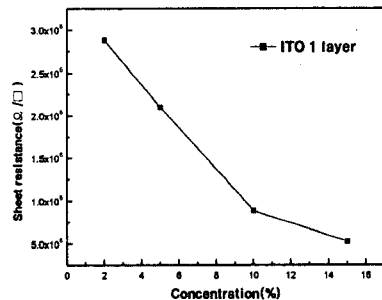


그림 1. sol 농도에 따른 면저항의 변화
Fig. 1. Sheet resistance variations of ITO thin film with variation of sol concentration.

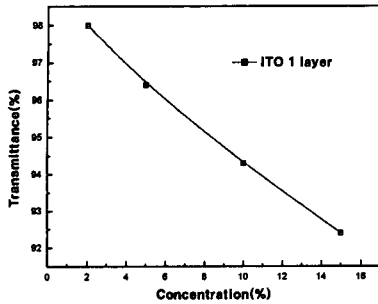


그림 2. Sol 농도에 따른 투과율의 변화
Fig. 2. Transmittance variations of ITO thin film with variation of sol concentration.

3.2 SiO₂가 미치는 ITO 박막의 영향

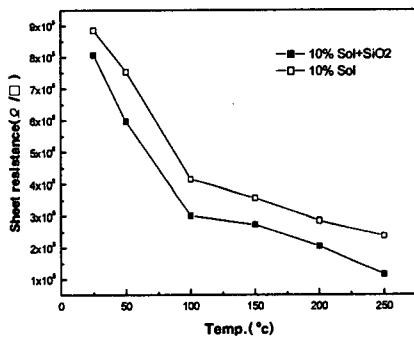
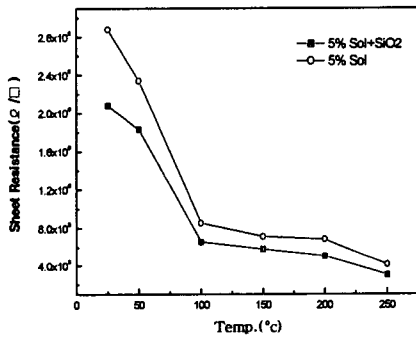


그림 3. SiO₂ Coating이 면저항에 주는 영향.
Fig. 3. Effect of sheet resistance by SiO₂ coating.

SiO₂막 coating은 두 가지 측면에서 유용하다. 먼저 SiO₂ coating으로 ITO막의 접착력을 증대시키면서 ITO 막을 보호하는 역할을 하고, 두 번째는 저항을

낮추는 역할을 한다. 그림.3을 보면 sol 농도와는 상관없이 둘 다 SiO₂ coating의 영향으로 저항이 감소함을 알 수 있다. SiO₂를 coating하게 되면 기존의 ITO박막과 SiO₂막이 병렬로 연결한 효과를 나타내므로 저항을 줄이는데 기여하게 된다. 병렬연결과 함께 코팅하면서 생긴 표면 결함을 채워 주므로 이 또한 저항의 감소를 가져다준다.

3.3 온도의 영향

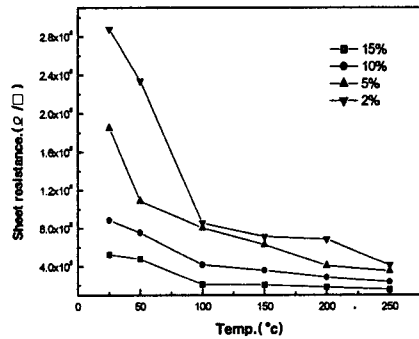


그림 4. 열처리 온도변화에 따른 면저항의 변화.
Fig. 4. Variation of sheet resistance by annealing temperature.

일반적으로 제조온도가 증가함에 따라 ITO막의 비저항은 감소한다. 그림.3, 그림.4 모두 열처리 온도를 250°C로 증가시켰을 때 가장 양호한 전기 비저항을 나타냈는데, 이는 상온에서 비정질 상태로 존재하던 ITO박막의 결정성이 향상되었기 때문이다. 결정성 향상은 이동도의 증가 및 첨가원소 Sn에 의한 carrier 전자 밀도의 증가를 가져온다. 하지만 이러한 결정성의 향상은 박막의 전기 비저항을 감소시킨 주된 원인이라고는 말할 수 없다. 다른 이유로는 미세구조의 변화로 이해가 가능하다. 즉 온도가 상대적으로 낮게 되면 원자가 표면을 이동할 확률이 그만큼 떨어지게 되고, 그 대신에 atomic shadowing 현상에 의해서 growth open boundary에 의한 많은 수의 void를 생성하기 때문에 이런 경우에는 상대적으로 높은 전기 비저항 값을 갖는다고 생각된다.

4. 결론

spin coating으로 안정적인 ITO 박막을 제조 할

수 있었으며 결정화 온도가 증가할수록 면저항은 감소하는 것을 알 수 있었다. 그리고 ITO sol의 농도가 높아질수록 면저항은 감소하고 상대적으로 투과율(가시광선)은 낮아진다는 것도 알 수 있었다. SiO₂ 막은 ITO coating막을 보호하고 ITO막의 균질성을 높이므로써 면저항을 줄일 수 있었다.

참고 문헌

- [1] YS Kim, YS Jun, SS Kim, "Fabrication of Indium Tin Oxide(ITO) Transparent Thin Films and Their Microwave Shielding Properties", Korea Journal of materials Research, Vol.9, No.11, pp.1055-1061(1999)
- [2] HJ Ha, JS Cho, CH Park, "The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic materials, Vol.6, No.6, pp.699-705(1995)
- [3] Li-Jian meng, M.p.dos Santos, "properties of Indium tin Oxide (ITO) Films Prepared by Rf Reactive Magnetron Sputtering at Different Pressures", Thin solid Films, Vol.303, pp.155-161(1997)
- [4] Wolfram Scharff, Klaus Hammer, "Application of Optical, mechanical Resistant Coatings." High Performance Ceramic Films and Coatings, pp.695-711(1991)
- [5] Hideaki Yasui and Yoshiyuki Tsuda, "ITO thin Films Prepared by magnetron Sputtering method Using ITO Target," Jan., Mech. Soc., pp.593-598(1993)
- [6] S. Taraki, K.Matsumoto and K. Suzuki, "Properties of Highly Conducting ITO Films Prepared by Ion Plating," Applied Surface Science, pp.919-925(1998)