

용액공정 Indium-Tin-Oxide 전극에서 In/Sn Ratio 및 Precursor가 전기적 특성에 미치는 영향

김나영^{*,**}, 김영훈^{**}, 한정인^{*}

동국대학교 화학공학과^{*},
전자부품연구원 플렉서블디스플레이연구센터^{**}

Influence of In/Sn Ratio and Precursor on the Electrical Properties of Solution-processed Indium-Tin-Oxide Electrodes

Na-Young Kim^{*,**}, Yong-Hoon Kim^{**}, Jeong-In Han^{*}

Dongguk University Chemical Engineering^{*},
Korea Electronics Technology Institute, Flexible Display Research Center^{**}

Abstract - Indium tin oxide (ITO) thin films have been deposited onto bare glass substrates by sol-gel process. The solution was prepared by mixing indium precursor and tin precursor dissolved in 2-methoxyethanol at 75°C for 12 hours. Indium tin oxide films were prepared by slowly heat up to 200°C for 10 minutes and annealed at 350°C for 1 hour. In this paper, we researched simple and inexpensive sol-gel process. To find the optimal ratio of In/Sn to reduce electric resistance in ITO made by sol-gel process, we assessed electric properties varying the ratio of In and Sn precursor.

1. 서 론

n-type 반도체로 알려진 ITO는 투명하며 전기전도성이 높은 물질이다. ITO는 비교적 기판에 대한 집착성이 좋으므로 최근 많은 연구가 진행되고 있다. ITO film은 많은 방법으로 만들 수 있다. Reactive beam evaporation[1], DC magnetron sputtering[2-4], evaporation[5], reactive thermal deposition[6], spray pyrolysis[7], laser ablation[8] 그리고 sol-gel법[9-12] 등이 있다.

이 논문에서는 가장 간단하고 저렴한 제조 방법인 sol-gel 공정에 대해 논하였다. sol-gel법으로 제작한 ITO에서 전기 저항을 낮출 수 있는 최적의 In/Sn 조성비를 찾기 위해 In 및 Sn precursor 조성비를 다변화하여 전기적 특성을 평가하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

B2 용액은 indium nitrate hydrate($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0.3 M과 tin(IV) acetate($\text{Sn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$) 0.033 M을 2-methoxyethanol(2ME)에 75°C에서 12 시간 동안 녹였다. B3 용액은 indium nitrate hydrate 0.3 M과 Tin(II) chloride(SnCl_2) 0.033 M을 2ME에 75°C에서 12 시간 동안 녹였다. B4 용액은 indium chloride(InCl_3) 0.3M에 tin(IV) acetate 0.033 M을 2ME에 75°C에서 12시간 동안 녹였다. B5 용액은 indium chloride 0.3 M에 tin(II) chloride 0.033 M을 2ME에 75°C에서 12시간 동안 녹였다.

5 cm × 5 cm bare glass에 용액을 spin coating한 후 hot plate로 상온에서 200°C까지 서서히 baking 하고 200°C에서 10분간 baking한 후 다시 상온까지 식혔다. 다시 350°C에서 annealing하고 저항을 측정하였다.

<표 1> Precursor 종류 별 ITO solution

sample number	Indium nitrate hydrate	Tin(IV) acetate	Indium chloride	Tin(II) chloride
B2	0.3 M	0.033 M	-	-
B3	0.3 M	-	-	0.033 M
B4	-	0.033 M	0.3 M	-
B5	-	-	0.3 M	0.033 M

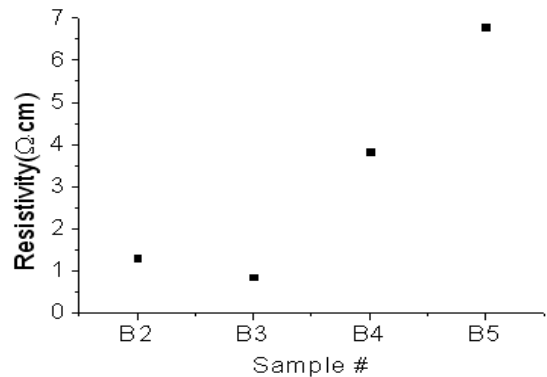
표 1에 제시한 농도별로 sample을 만들어 저항을 측정된 결과 중 가장 낮은 저항을 가졌던 B3 용액을 이용하여 농도 별로 나눠서 다시 실험을 진행하였다. 조성은 표 2에 제시하였다.

<표 2> 농도 별 ITO solution

sample number	Indium nitrate hydrate	Tin(II) chloride
B6	0.3 M	0.033 M
B7	0.264 M	0.066 M
B8	0.231 M	0.099 M
B9	0.198 M	0.132 M
B10	0.165 M	0.165 M
B11	0.132 M	0.198 M
B12	0.099 M	0.231 M
B13	0.066 M	0.264 M

2.2 Precursor에 따른 ITO 박막의 전기적 특성

B2 용액은 평균적으로 1.31 Ω·cm 정도의 비저항이 측정되었다. B3 용액은 0.86 Ω·cm 정도로 가장 낮은 수치의 비저항이 측정되었고, B4 용액은 3.83 Ω·cm 정도로 다소 불안정한 수치를 보였다. B5 용액은 6.79 Ω·cm 정도인 가장 높고 불안정적인 비저항을 보였다. 그림 1에서는 각 샘플들의 평균적인 비저항을 제시하였다.

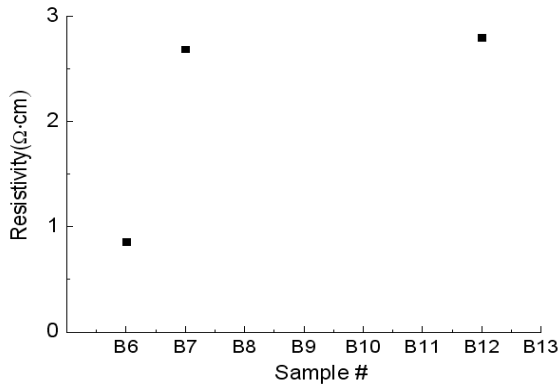


<그림 1> Precursor 종류별 ITO solution의 비저항

2.3 조성별 ITO 박막의 전기적 특성

B6 용액이 0.86 Ω·cm 으로 가장 낮은 수치의 비저항이 측정되었다. B7 용액은 2.69 Ω·cm 의 비저항이 측정되었고, B12 용액은 2.80 Ω·cm 의 비저항이 측정되었다. 나머지 용액인 B8, B9, B10, B11, B13은 비저항이 측정되지 않았다.

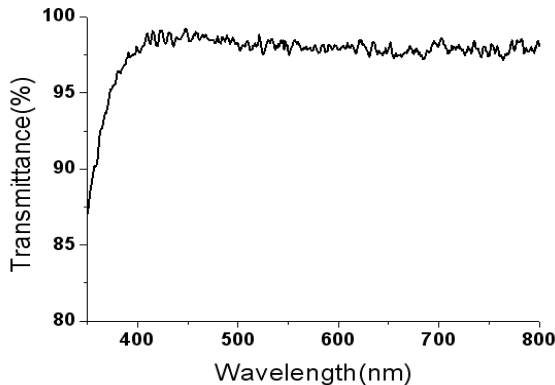
B6 용액은 indium nitrate hydrate와 tin(II) chloride의 비율이 9:1 인데 이것은 ITO sputtering의 target에도 사용되는 비율이다. 이 비율을 사용하는 이유는 [13]에도 명시되어 있는 바와 같이 강하게 결정화 되는 비율이기 때문이다. 생성된 ITO 파티클 들은 좋은 분산패턴과 좁은 분포도(파티클 사이즈의 평균 크기 분포) 그리고 In_2O_3 가 가지는 형태와 같은 cubic C타입과 유사한 단일 표면을 가진다. 또한 불순물인 Cl^- 이온도 거의 없다.



〈그림 2〉 농도 별 ITO solution의 비저항

2.4 제작된 ITO 박막의 광학적 특성

위 실험의 결과 가장 저항이 낮게 측정된 B6의 투과도를 측정하였다. UV-Vis spectrum 장비를 사용하였으며 350 nm부터 800 nm까지의 파장영역의 빛을 조사하였다. 투과도는 평균적으로 97.7%가 측정되었다.



〈그림 3〉 B6용액의 투과도

3. 결 론

ITO film은 저가의 sol-gel법에 의해 만들어졌다. 두 종류의 indium precursor와 두 종류의 tin precursor로 4가지의 용액을 만들어 가장 낮은 조합의 용액을 선택하여 그 용액을 조성비 별로 만들었다. 최소 저항은 indium nitrate hydrate와 tin(II) chloride의 비율이 9:1인 B6용액 0.86 Ω·cm 정도가 나왔으며 투과도는 97.7%가 측정되었다.

[참 고 문 헌]

- [1] I. A. Rauf, R. F. Egerton, and M. Sayer, "Texture generation by postdeposition annealing in a temperature gradient", Journal of Applied Physics, Volume 84, 4057, 1998
- [2] Li-jian Menga, and M.P. dos Santosb, "Properties of indium tin oxide (ITO) films prepared by r.f. reactive magnetron sputtering at different pressures", Thin Solid Films, Volume 303, Pages 151-155, 1997
- [3] T. Suzuki, J. Mater. "Ion-beam sputtering apparatus for deposition of multilayered films", Sci. Lett., 7, 79, 1988
- [4] S. Bhagwat, R.P. Howson, "Use of the agnetron-sputtering technique for the control of the properties of indium tin oxide thin films", Surf. Coat. Technol., 111, 163, 1999
- [5] George, C.S. Menon, "A broadband low profile microstrip circular patch antenna", Indian J. Pure Appl. Phys., 33, 700, 1995
- [6] P. Thilakan, S. Kalainathan, J. Kumar and P. Ramasamy, "Deposition and characterization of indium oxide and indium tin oxide semiconducting thin films by reactive thermal deposition technique", J. Elec-tron. Mater., 24, 719, 1995
- [7] M. Rami, E. Benamar, C. Messaoudi, D. Sayah, "Highly

- Conducting and Transparent Sprayed Indium Tin Oxide.", A. Ennaoui, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 35 ,211, 1998
- [8] C. Cali, M. Mosca, G. Taragia, "Deposition of indium tin oxide films by laser ablation: Processing and characterization", Solid State Electron., 42, 877, 1998
- [9] Y. Djaoued, V.H. Phong, S. Badilescu, P.V. Ashrit, F.E. Girouard, V.V. Truong, "Sol-gel-prepared ITO films for electrochromic systems", Thin Solid Films, 293 ,108, 1997
- [10] O. Yamamoto, T. Sasamoto, M. Inagaki, "Indium tin oxide thin films prepared by thermal decomposition of ethylene glycol solution", J. Mater., Res. 7, 2488, 1992
- [11] M. Toki, M. Aizawa, "Sol-Gel Formation of ITO Thin Film from a Sol Including ITO Powder", J. Sol]Gel Sci. Technol., 8, 717, 1997
- [12] T.F. Stoica, T.A. Stoica, V. Vanca, E. Lakatos, M. Zaharescu, "Spectroellipsometric study of the sol - gel nanocrystalline ITO multilayer films", Thin Solid Films, 348, 273, 1999
- [13] 배국진, 류정, 김문선, 이종호, 정창기, 이화술, 홍성철, Kenji Ogino, 이용철, "Sn에 대한 In의 조성비가 초임계 SAS공정을 이용한 ITO 나노입자 제조에 미치는 영향", Theories and Applications of Chem . Eng., Vol. 11, No. 1, 112, 2005