

스퍼터의 산소분압비율에 의존한 ITO/PET박막의 조절

김현후, 신재혁*, 신성호*, 박광자*

두원공대 전자과
*기술표준원 무기화학과

Control of ITO/PET Thin Films Depending on the Ratio of Oxygen Partial Pressure in Sputter

H. H. Kim, J. H. Shin*, S. H. Shin*, K. J. Park*

Doowon Institute of Technology, Electronic Department, Ansong, Kyeonggi-Do
*Agency for Technology and Standards, Division of Inorganic Chemistry,
Kwacheon, Keonggi-Do

Abstract

ITO (indium tin oxide) thin films on PET (polyethylene terephthalate) substrate have been deposited by a dc reactive magnetron sputtering without heat treatments such as substrate heater and post heat treatment. Each sputtering parameter during the sputtering deposition is an important factor for the high quality of ITO thin films deposited on polymeric substrate. Particularly, the material, electrical and optical properties of as-deposited ITO oxide films are dominated by the ratio of oxygen partial pressure. 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 45mm, dc power of 20~30W, 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 $1.5 \times 10^{-3} \Omega$ cm, respectively.

1. 서 론

지금까지 투명전도 재료로서 우수한 특성을 지닌 ITO (indium tin oxide) 박막은 유리기판 위에 증착하여 터치패널 스크린, 위치센서, EL (electroluminescent) 및 LCD의 평판 표시기 및 투명전극 재료 등의 전자소자 뿐만 아니라 전자파 차폐재료, 표면 발열체, 열반사 재료, 성애 방지막 등의

각종 전자재료, 건축재료나 창문재료 등 다양한 분야에서 이용되어 왔다¹⁻³⁾. 그러나, 유리 기판에 제작된 기능소자는 이동 중에 부주의로 인하여 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 기판 위에

ITO막을 증착하거나 기능성 화학물질을 박막으로 코팅한 재료개발이 활발하게 이루어지고 있다. 이와 같이 고분자 기판을 사용할 경우 약간의 문제점을 가지는데 유리 기판 상에 투명전도막은 광학적 및 전기적인 특성을 개선하기 위해 증착과정에서 기판온도를 조절하거나 후열처리를 용이하게 할 수 있지만 고분자 재료를 기판으로 사용할 경우에는 이상의 열처리과정을 사용할 수 없기 때문에 증착된(as-deposited) 상태에서 우수한 투명전도성을 가져야 한다는 제한이 있다. 이러한 제한요소는 ITO를 제작하는 방식과 제작과정이 매우 중요한 변수라고 할 수 있고, 또한 많은 고분자 재료 중에서 acrylic (AC), polycarbonate (PC), 및 polyethylene terephthalate (PET) 등이 주로 기판으로서 고려되고 있다.

투명전도성의 박막재료로는 ITO, SnO₂, In₂O₃, ZnO, CdSnO₄ 등 다양하게 연구⁴⁻⁶⁾되어 왔으나, 현재는 ITO만이 주로 상용화되고 있다. ITO박막은 rf/dc 마그네트론 스퍼터, CVD, 스프레이 방식과 전자빔 증착 등 여러 가지 방식이 보고^{7,8)}되어 왔다. 본 논문에서는 dc 반응성 마그네트론 스퍼터를 이용하여 PET 기판 위에 ITO박막을 증착하였다. 마그네트론 스퍼터의 증착과정에서 기판온도나 후열처리 과정을 배제하고 단지 증착된 상태에서 전기적 및 광학적으로 우수한 특성을 가진 ITO박막을 제조하기 위해 dc power, 작업진공도 및 타겟-기판 거리 등과 같은 스퍼터의 증착조건들 중에서 특히 산소분압의 비율을 변수로 조절하면서 실험하였다. 스퍼터의 증착과정에서 발생하는 고온의 영향을 최소화하기 위해 비교적 낮은 dc power 밀도를 인가하였고, 또한 타겟-기판 거리는 예비실험을 통하여 얻은 결과를 토대로 45mm로 고정하였다. 산소분압의 비율에 따른 ITO박막의 표면을 관측하기 위해 atomic force microscopy (AFM)을 사용하였고, 또한 X-ray photoemission spectroscopy (XPS)을 이용하여 ITO의 정확한 성분분석을 실시하였으며, 산소분압비율에 따른 전

기적 및 광학적 특성을 측정하여 다양한 분야에서 사용되고 있는 투명전도막을 고분자 기판 위에 증착함으로써 각종 기능소자의 응용 가능성을 평가하고자 한다.

2. 실험방법

투명전도성 ITO박막을 고분자 기판인 PET와 유리 기판 위에 dc 마그네트론 스퍼터(Leybold, AG-L560)를 이용하여 증착하였다. 제조과정에서 열처리는 전혀 사용하지 않았으며, 심지어 반응성 마그네트론 스퍼터 과정 중에 기판표면의 박막증착에서 생성될 수 있는 온도의 영향을 최소화하기 위해 dc power는 10~50W 정도로 비교적 낮게 인가하였다. 박막의 증착에 사용된 PET 기판의 크기는 76×26mm였고, 초음파 세척기에 5분 정도 세정하여 기판표면의 불순물을 제거하고자 하였다. ITO 타겟은 In/Sn=90/10wt%의 합금 조성비를 가진 Cerac사 제품을 사용하였고, 진공챔버에는 turbomolecular 펌프와 로터리 펌프로 구성하였으며, 초기진공도는 3×10⁻⁶ Torr까지 도달하였다. 균일한 두께 및 고른 성분의 박막을 제조하고자 기판 지지대는 최대 30rpm으로 회전이 가능하게 설계되어 있으며, 표 1은 dc 반응성 마그네트론 스퍼터법을 이용한 ITO박막의 상세한 증착조건을 나타낸 것이다.

열처리없이 우수한 특성의 투명전도막을 얻기

Table 1. The sputtering conditions of ITO thin films.

Sputtering conditions	Values
DC power density	0.49~2.47 [W/cm ²]
Base pressure	2×10 ⁻⁶ [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]

위해 스퍼터 증착과정에서의 증착조건은 매우 중요하며, 본 실험에서는 주로 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 측정하였고, 전기 저항률과 표면저항은 4-point probe와 Keithley사의 Hall 효과측정장비를 이용하여 평가하였다. 그리고, 가시광선 영역에서의 광투과도는 Phillips사의 UV visible spectrophotometer를 사용하여 200~900nm영역의 파장에서 관측하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 산소분압비율에 대한 ITO박막의 표면을 조사한 AFM 스펙트럼의 결과를 보여주고 있다. 산소분압비율이 8에서 11%으로 증가한 경우에 PET 기판 위에 증착된 ITO 박막표면의 AFM 스펙트럼을 관측한 결과, 산소분압이 증가할수록 투명전도막의 표면은 거칠어졌다. 이때, 스퍼터의 증착

조건은 dc power가 30W, 작업진공도는 5mTorr, 타겟-기판의 거리는 45mm였다. 구체적으로 AFM의 결과를 선 및 면 거칠기로 변환하여 표 2에 나타내었다. 이를 살펴보면 8%에서의 선거칠기는 3.558nm였고, 10%에서는 8.332nm였다. 그러나, 11%의 산소분압비율에서는 거칠기가 117.110nm로 급격하게 증가하였다. DC 마그네트론 스퍼터 과정에서 반응성 가스로서 산소비율의 변화에 대한 ITO박막의 compressive stress와 저항율을 측정된 보고⁹⁾가 있었으며, 산소분압비율이 증가하게 되면 이들 값들은 모두 증가하는 경향을 나타내고 있다. 또한, stress는 기판과 증착되는 박막사이에 중요한 영향을 미치게 되며, 박막의 두께와 온도 사이클을 결정하는 중요한 변수이다. 산소분압비율의 변화는 스퍼터의 플라즈마 발생에서 뿐만 아니라 ITO 타겟의 표면을 산화시킴으로 인해 타겟으로부터 기판으로 In과 Sn의 증착률에 영향을 미치게 된다. 따라서, 이와 같은 영향으로 인하여 산소분압비율의 증가에 따라 ITO박막의 표면을

Table 2. Line and surface roughness of ITO thin films from the results of AFM.

O ₂ 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

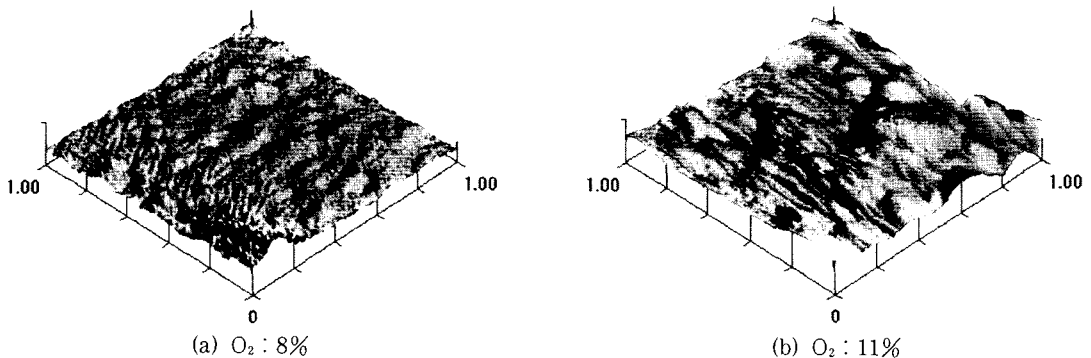


Fig. 1. AFM images of ITO films on PET substrate at different O₂ partial pressures.

더욱 거칠게 하는 것으로 고려된다.

표 3은 산소분압비율의 변화에 대한 In, Sn, 및 O 원자의 성분을 XPS 스펙트럼으로 분석한 결과이다. 산소분압비율이 증가함에 따라 ITO박막에서의 O/(In+Sn)의 비율도 점진적으로 증가하는 경향을 보여주고 있다. 마그네트론 스퍼터과정에서 동일한 작업진공도의 조건 중에서 산소량을 증가시키면 아르곤의 양은 상대적으로 감소하게 되고, 따라서 플라즈마 밀도는 약화되도록 영향을 미칠 뿐만 아니라 타겟으로부터 기판으로 향하는 In과 Sn의 증착률을 저하하게 된다. 그러나, 산소분압비율의 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 지배되지 않는 것으로 고려된다. 이와 같은 결과로 인하여 스퍼터의 증착 조건이 동일한 경우에 박막의 증착속도는 산소분압의 증가에 따라 감소하였다.

그림 2와 3은 각각 산소분압비율의 변화에 대한 ITO박막의 표면저항과 전기 저항률을 나타내고 있다. 이때, dc power는 20W이고, 작업진공도는 5mTorr인 스퍼터 조건에서 산소분압비율의 변화에 대한 박막의 표면저항과 저항률을 측정된 결과, 산소분압이 8에서 10%로 증가하면 표면저항과 저항률은 서서히 감소하였지만 10%의 비율을 넘어서게 되면 매우 급격히 상승하는 경향을 나타내었다. 따라서, 5mTorr의 작업진공도에서 최저

Table 3. Variation in composition of ITO thin films by XPS as a function of O₂ partial pressure at the working pressure of 5mTorr..

O ₂ 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

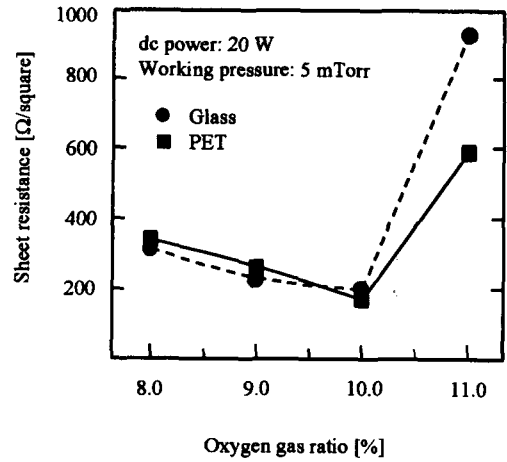


Fig. 2. Sheet resistance verse O₂ partial pressure in ITO/PET thin films.

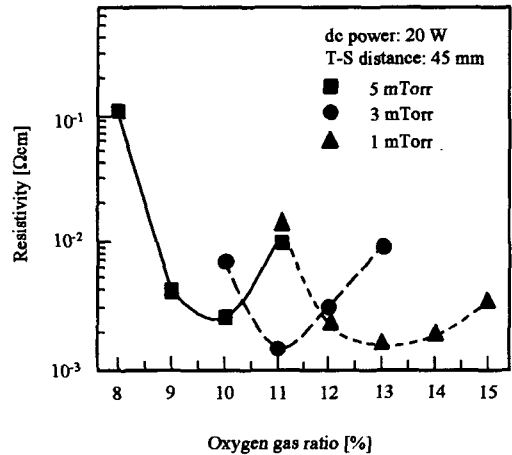


Fig. 3. Resistivity verse O₂ partial pressure with different working pressures in ITO films.

저항률은 10%의 산소분압비율의 조건에서 발생하였다. 그러나, 작업진공도를 3 혹은 1mTorr로 감소시킨 실험의 결과에서는 유사한 양상의 곡선을 가진 전기 저항률을 나타내었지만, 저항률의 최저점은 각각 11과 13%의 산소분압에서 형성하는 경향을 보여 주었다. 즉, 작업진공도가 감소함에 따라 최저점의 전기저항률을 나타내는 산소분압비율은 상승하고 있다. 이는 5mTorr의 작업진공도에

서 산소분압비율이 8에서 10%로 증가함에 따라 표면저항과 저항률이 감소하면서 전기적으로 우수한 특성을 나타내고 있으며 플라즈마 증착과정에서 ITO 박막의 조성비에 보다 많은 산소원자를 요구하면서 안정화되어 가기 때문이고, 산소분압이 10% 이상일 경우에 이들 값이 증가하는 것은 10%의 산소분압비율에서는 최적의 박막조성조건을 만족하지만 이후 ITO 산화물 박막에는 과잉의 산소원자를 공급하고 있기 때문으로 해석된다.

산소분압비율에 대한 광투과도의 의존성을 살펴본 실험의 결과는 그림 4와 5에서 보여주고 있다. 그림 4는 5mTorr의 작업진공도로서 산소분압이 8

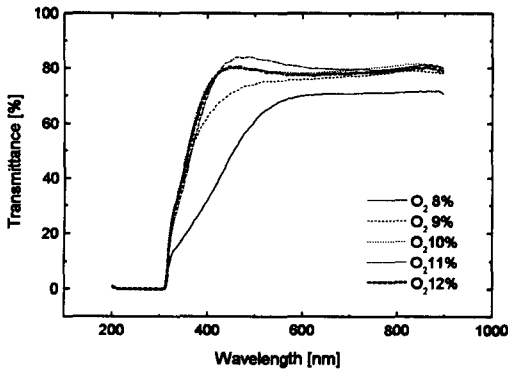


Fig. 4. Variation in transmittance of ITO films deposited as a function of O₂ partial pressure at the working pressure of 5mTorr.

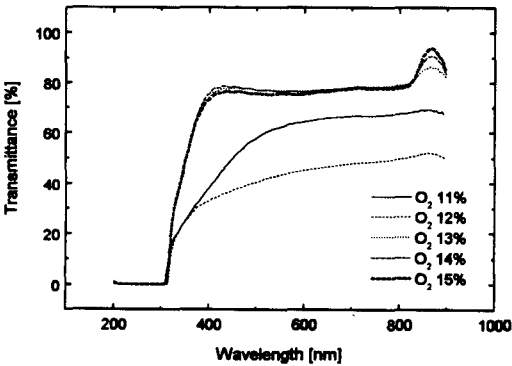


Fig. 5. Variation in transmittance of ITO films deposited as a function of O₂ partial pressure at the working pressure of 1mTorr.

에서 12%로 증가함에 따라 파장이 550 nm일 경우에 광투과도는 70%에서 서서히 증가하게 되며, 산소분압이 10%이상인 경우에는 거의 동일하게 80%정도의 광투과도를 나타내었다. 또한, 그림 5는 작업진공도가 1mTorr인 경우이며, 역시 산소분압비율이 낮은 조건인 11에서 12%에서는 광투과도가 비교적 낮았지만 13%이상일때는 80% 정도의 광투과도를 보여주고 있다. 이상의 광투과도 결과에 있어서 작업진공도가 낮아지게 되면 전반적으로 광투과도가 감소하는 경향을 보여주었으며, 전기 저항률의 실험결과와 유사하게 전기저항값이 최소값을 나타내는 조건하에서 광투과도도 높은 값을 나타내었고, 550nm에서 약 80% 이상의 값을 보여주고 있다. 따라서, 광투과도에서도 낮은 산소분압비율의 ITO 박막은 보다 많은 산소의 조성비를 필요로 하고 있으며, 높은 산소분압비율을 공급할 경우에는 ITO의 조성비에서 안정적인 특성을 나타내고 있는 것으로 고려된다.

그림 6은 산소분압비율의 변화에 따른 캐리어 농도와 이동도를 각각 나타내고 있다. 작업진공도 5mTorr의 조건하에서 산소분압을 11에서 15%로

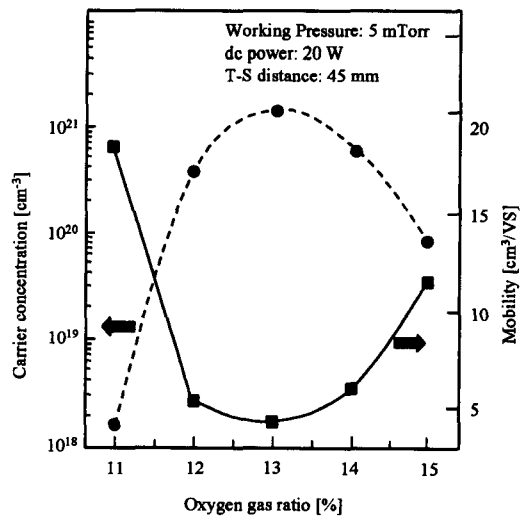


Fig. 6. Variation in carrier concentration and mobility of ITO thin films deposited as a function of O₂ partial pressure.

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 감소하는 반면에 이동도는 점차 증가하는 결과를 보여주었다. 이는 전기저항률과 광투과도의 결과에서 보여준 양상과 매우 흡사하게 일치하는 결과였다.

3. 결 론

PET의 고분자 기판 위에 dc 반응성 마그네트론 스퍼터법을 이용하여 ITO 박막을 증착한 결과, 우수한 특성의 투명전도막을 제조하였다. 열처리 조건없이 증착된 상태에서 우수한 전기적 및 광학적 특성을 가진 박막을 만들기 위해 스퍼터의 증착조건 중에 산소분압비율을 변수로 실험하였다. 이상의 결과를 요약해 보면 다음과 같다.

1) AFM의 결과를 토대로 투명전도막 ITO의 표면은 산소분압이 증가함에 따라 거칠어지고 있다. 이같은 현상은 산소량의 증가로 인하여 타겟으로부터의 In이나 Sn의 증착률이 저하하기 때문으로 고려된다.

2) 박막의 표면저항과 저항률은 산소분압의 증가에 대해 감소하다가 다시 급격히 상승하는 경향을 보여주었으며, 이때 전기 저항률의 최소값은 작업진공도의 감소에 따라 조금씩 증가하였다. 이와 같은 최소값은 ITO 산화물이 처음에는 산소원자를 보다 많이 요구하다가 최소값 이후에 다시 증가하는 것은 박막의 산화물에 산소가 과잉으로 공급되어 일어나는 것으로 고려된다.

3) 산소분압비율에 대한 광투과율을 분석한 결과에서 광투과율은 산소분압비율이 증가하면 점차 증가하는 경향을 보여주었다. 그리고, 캐리어 농도와 이동도의 결과는 전기저항률이나 광투과도에서 나타난 결과와 잘 일치하고 있음을 보여주었다.

실험결과로서 광투과율은 550nm의 파장에서 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 ITO/PET박막을 제작할 수 있었다.

참고문헌

1. A. Kulkarni et al, J. Vac. Sci. Technol. A16 (3), (1998) 1636
2. P. Lippens et al, Thin Solid Films, 317, (1998) 405
3. T. Karasawa and Y. Miyata, Thin Solid Films, 223, (1993) 135
4. T. Minami et al, Jpn. J. Appl. Phys. 27(3), (1988) L287
5. 신성호, 박광자, 김현후, 한국진공학회지, 5(2), (1996) 139
6. 신성호, 신재혁, 박광자, 김현후, 한국표면공학회지, 31(3), (1998) 171
7. K. L. Chopra et al, Thin Solid Films, 102, (1983) 1
8. J. C. Manificier et al, Mater. Res. Bull. 14 (1979) 163
9. N. Danson et al, Surf. Coatings Technol. 99, (1998) 147