

Sol-Gel 법을 이용한 ITO 박막의 제조

김지홍 · 이재호[†] · 김영환

홍익대학교 금속 · 재료공학과

(1999년 9월 8일 접수 : 2000년 1월 11일 채택)

Fabrication of ITO Thin Film by Sol-Gel Method

Gie-Hong Kim, Jae-Ho Lee[†] and Young-Hwan Kim

Dept. of Metallurgical Engineering and Materials Science Hongik University, Seoul 121-791 Korea

(Received September 8, 1999 : Accepted January 11, 2000)

초 록

가시광선 영역에서의 높은 투과성과 우수한 전도성을 가진 전도성 ITO 박막은 그 전기적 광학적 특성에 의해서 태양 전기 기관의 전극 재료나 Display 소자의 투명전극으로 개발되고 있다. 이들의 제작은 현재 sputtering이 주종을 이루나 이들의 높은 생산비를 절감할 목적으로 sol-gel법을 이용하여 ITO 박막을 만들었다. ITO 제조용 sol은 유기질 sol로는 indium tri-iso-propoxide를 ethylene glycol monoethyl ether에 녹인 후 SnCl₄를 dopant로 사용하여 제조하였다. Acetyl acetone을 넣어 sol이 수화되는 현상을 억제하였다. 무기질 sol로는 indium acetate를 n-propanol에 용해하여 사용하였다. Spin 방법을 이용하여 코팅하였으며 500°C에서 열처리하였다. 가시 광선 영역에서의 투과도는 90% 이상을 얻었으며 비저항은 0.01 Ω·cm가 측정되었다.

Abstract : Transparent conducting ITO thin films have been studied and developed for the solar cell substrate or LCD substrate. ITO thin film has been mostly fabricated by high cost sputtering method. In this research, sol-gel method is applied to fabricate ITO thin film at lower cost. The research is focused on the establishment of process condition and development of precursor. Organic sol was made of indium tri-isopropoxide dissolved in ethylene glycol monoethyl ether. The hydrolysis was controlled by addition of acetyl acetone. Tin(IV) chloride was added as dopant. Inorganic sol was made of indium acetate dissolve in normal propanol. Spin coating technique was applied to coat ITO on borosilicate glass. The resistivity of ITO thin film was approximately 0.01 Ω·cm and the transmittance is higher than 90% in a visible range.

Key words : ITO, sol-gel, Indium Tri-iso-propoxide, Indium acetate

1. 서 론

가시광선 영역에서의 높은 투과도와 우수한 전도성을 가진 산화물 박막은 전기적 광학적 특성에 의해서 태양전기 기관의 전극 재료나 display 소자의 투명 전극으로 개발되고 있다.¹⁾ 먼저 광학적 특성인 가시광선 영역에서의 높은 투과도는 재료 특성상 밴드갭이 3 eV 이상으로 넓는데 기인하고 전기적 특성은 산소 공공이 형성되면서 만들어진 자유전자에 의해 얻어진다.²⁾ 이러한 특성은 Cd, In, Sn, Zn 등의 산화물에서 얻을 수 있다.³⁾ 이외에도 전자, 광전, 기계 분야에서 이러한 특성을 이용하여 항공기나 자동차 유리의 투명 발열체, 정전기 방지 유리, 열 차단 박막, 저 반사 유리, 태양 발전의 광흡수체, 가스센서 등에도 응용되고 있다.⁴⁻⁷⁾ 또한 산화물 박막의 경우 dopant 첨가에 따른 전도도 조절이 용이하다. 그 밖의 장점으로는 반응성이 매우 적으며 높은 내산화 특성을 가지고 있다. 대표적인 혼합물은 ITO (인듐에 주석을 첨가한 산화물)나 ATO(주석에 안티몬을 첨가한

산화물)가 있다.⁸⁾

이러한 전도성 산화물 박막의 제조는 sputtering, 진공 증착, CVD, PECVD, sol-gel process, spray pyrolysis 등이 사용될 수 있다.^{4,9-11)} CVD법으로 제조할 경우 특성의 균일성을 얻기 어려우며 고온에서 작업을 해야 하는 단점이 있으며 습식법 중 spray pyrolysis는 그 제조 단가가 매우 낮지만 박막 제조할 때 높은 잔류 응력이 남아 후 처리가 꼭 필요하며, 막 질이 다공성인 문제점이 있다.^{2,4,12,13)} Sputtering에 의해서 박막을 제조했을 경우 막의 균일성과 재현성에서 우수한 특성을 나타내지만 제조단가가 비싸서 생산비를 고려할 경우 단가 절감이 요구되는 방법이다.^{9,14)}

상용되고 있는 박막제조 방법인 CVD나 sputtering법에 의해서는 박막 형성의 대형화 복잡화가 매우 어렵다. 최근 이러한 복잡하고 대형화된 면적에 박막을 형성시키기 위한 방법으로 sol-gel법이 주목을 받고 있는데 sol-gel 법은 용액 상태에서 박막을 형성하기 때문에 기판 위에서의 용액의 움직임 조절하고 초기 sol을 조절함으로써 미세구조를 조절할 수 있고 큰 면적과 복잡한 형상에 균일한 막을 형성시킬 수 있다.^{2,4,12)} 박막을

[†]E-mail: jhlee@hongik.ac.kr

형성하는 방법으로는 spin coating, dip coating, spray coating 법 등이 있는데 장치가 단순하며 공정 온도가 낮아 경제적이다.¹⁵⁾ 본 연구에서는 이중 spin coating법을 이용하여 ITO 박막을 성장하였다.

제조 방법에 따른 미세구조의 차이를 관찰해 보면 주로 건식법에 의해서 제조된 경우는 미세구조가 주상정으로 나타나고 본 연구 방법에서 사용된 sol-gel법에 의해서 제조할 경우는 구형입자가 무질서하게 충전 되어 있는 구조를 이루고 있다. 이러한 미세구조의 차이는 입자 성장에 영향을 미친다. 즉 CVD나 sputtering에 의한 박막은 입자의 성장이 동시에 진행되며 외부로부터 성장에 필요한 물질이 원자 단위로 전달되므로 입자가 편향적으로 자라나기 쉬운 제조 공정인 반면, 습식법은 기판에 졸을 코팅하여 젤 상태의 박막을 얻는 것이기 때문에 마치 일반적인 분말 충전체에서의 입성장 또는 소결과 같은 과정을 거친다고 할 수 있다.^{11,12,15)}

2. 실험 방법

2.1. Sol의 제조

Indium nitrate($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)를 methanol, ethanol, isopropanol 등 다른 용매에 넣어 녹인 후 0.1~0.4 M의 용액을 만들어 사용하였다.¹⁶⁾ Sol의 pH를 변화시키기 위하여 질산을 첨가하여 수화물의 침전을 억제하면서 용액을 만들어 추후 사용하였다. 또한 indium acetate를 normal propanol에 녹여 사용하였다.

유기질 sol은 Indium tri-isopropoxide을 이용하여 sol을 제작하였다. Indium tri-isopropoxide를 ethylen glycol monoether 용액에 녹인 후 여기에 dopant로 SnCl_4 첨가하였다.¹⁷⁾ 이 sol 용액을 상온과 50°C에서 장시간 교반하여 sol이 안정화가 된 후 사용하였다. 수화 반응을 억제하기 위하여 acetyl acetone 용액을 첨가하였다. 첨가된 acetyl acetone의 양에 따라 ITO 박막의 생성이 달라지므로 용매중의 비를 0~80%까지 변화하면서 sol을 제조하였다.

2.2. 코팅방법 및 순서도

ITO의 기판으로는 Corning 7059를 사용하였다. 아세톤으로 유리기판에 남아있는 잔여 유기물 및 불순물을 초음파 세척한 후 증류수, 용매의 순서로 세척하였다. 세척이 끝난 기판위에 sol 용액을 떨어뜨리고 spin coater를 저속의 200 RPM에서 20초간 회전하여 용액을 균일하게 유리 표면위에 덮은 후 1500 RPM에서 10초간 회전하여 균일한 막을 얻었다. 잔류 용매의 증발과 박막의 안정화를 위하여 100~150°C에서 10~30분 동안 건조시켰고 위의 공정을 반복하여 박막의 두께를 증가시켰다. 건조 온도는 사용된 용매의 끓는점을 근거하여 변화시켰다. 건조된 시편은 500~700°C에서 열처리하였다. 열처리가 끝난 시편은 박막의 전기 비저항은 일반적으로 four point probe와 박막내의 공공의 측정을 위해 Hale measurement를 사용하였으며 측정된 면저항(Ω/\square)을 측정된 두께로 환산하여 계산하였다. 박막의 투과도는 UV-VIS spectrophotometer를 이용하여 파장(250~1000 nm) 영역에서 측정하여 가시광선 영역(400~700 nm)에서의 투과도를 측정하였다. 박막의 결정상과 표면성장 상태를 XRD와 SEM을 이용하여 관찰하였다. 이러한 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 분석 결과

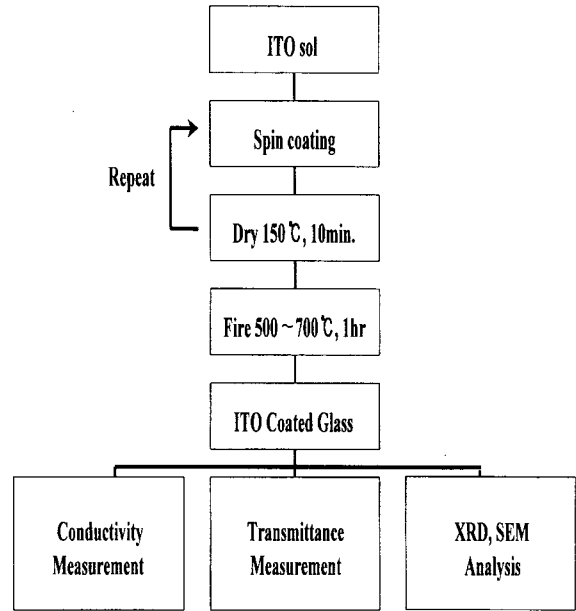


Fig. 1. Flow chart of coating procedure.

열처리 온도가 표면의 결정 성장에 미치는 영향을 관찰하였다. Fig. 2는 열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과이다. 열처리 온도가 700°C일 때 indium oxide(In_2O_3)의 (222) 주 peak가 더 잘 발달됨을 알 수 있다. 이는 indium oxide의 결정화가 더 잘 일어남을 보여주고 있다. 그러나 700°C는 기판인 Corning 7059 유리 기판의 anneal 온도를 넘고 열팽창 등으로 표면에 많은 균열이 발생하였다. 이후 열처리 온도는 500°C로 낮추어서 실험하였다. 실제로 습식법의 일종이 spray pyrolysis로 제작된 시편의 XRD 분석을 한 결과 indium oxide의 결정화가 이루어지지 않은 비정질 상태에서 높은 전도도($90 \Omega/\square$)를 나타냈으며 이는 결정화가 전도도 특성기구의 필요 조건이 아니라는 설명이 가능하다.

Spin coating으로 코팅 할 때 전도도를 나타내는 최소 두께가 있으므로 전도도가 나타나는 5회와 10회 두 경우에 대하여 XRD 분석을 하였다. 10회 실시한 경우 indium oxide (222) 주 peak가 더 잘 발달됨을 알 수 있다. 또한 sputtering과는 달리 sol-gel법에 의한 제작된 박막의 경우 우선 성장 방향 없

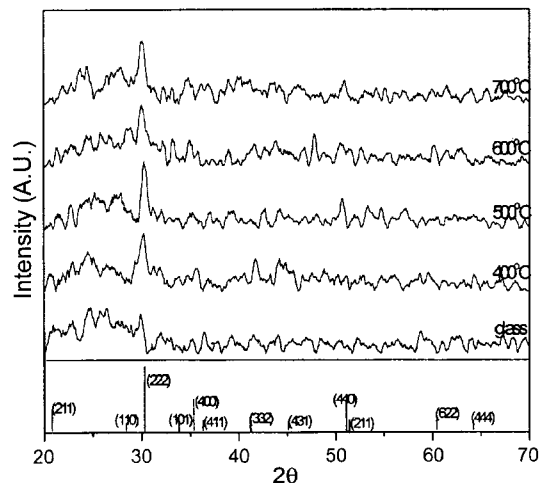


Fig. 2. XRD patterns with heat treatment temperature.

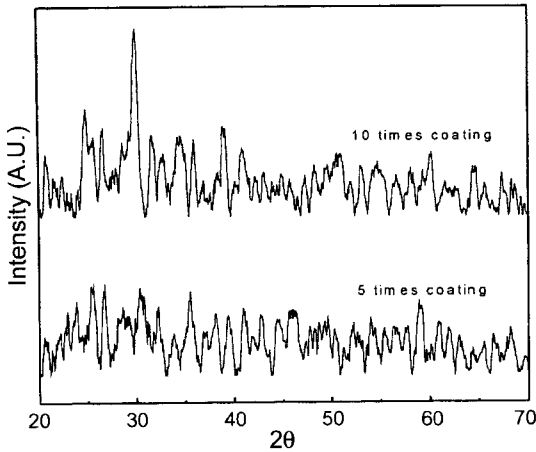


Fig. 3. XRD patterns with number of coatings.

이 고르게 성장해 있음을 볼 수 있다. 이는 CVD나 sputtering에 의한 박막은 입자의 성장이 동시에 진행되며 외부로부터 성장에 필요한 물질이 원자 단위로 전달되므로 입자가 편향적으로 자라나기 쉬운 미세구조가 주상정으로 나타나고 sol-gel법에 의해서 제조할 경우는 구형입자가 무질서하게 충전 되어 있는 구조를 이룬다는 이론과 잘 일치하고 있다.^{11,12,15)}

3.2. 표면저항 분석 결과

Indium acetate를 이용한 무기질 sol 용액(IO sol)과 이 용액에 Sn을 doping한 ITO sol 용액을 사용한 경우의 표면 저항을 Fig. 4에 나타냈다. Doping이 되지 않은 경우 전자 농도의 감소로 표면 저항이 증가함을 알 수 있다. IO 용액의 경우 10회 코팅한 경우 일반적으로 5회 코팅한 박막보다 표면 저항이 낮았으나 정확하게 비례하지는 않았다. 무기질 sol의 경우 시간이 지남에 따라 표면 저항이 증가하였는데 이는 분자군의 크기가 작은 무기질 sol의 수화반응에 기인하는 것으로 추측된다.

Indium tri-isopropoxide를 이용한 유기물 sol 용액에 SnCl₄를 dopant를 첨가한 sol 용액을 제조하였으며 수화를 방지하기 위하여 acetyl acetone의 첨가량을 변화하면서 표면저항을 측정하였다. Fig. 5는 상온에서 각각 sol을 제조 교반한 경우 시간에 따른 표면저항을 관찰한 것이다. 유기질 sol 용액 제조 후 시간에 따른 표면 저항의 변화로 5~7일이 경과할 때까지 저항이 낮아졌다가 그 후 변화가 완만히 일어남을 알 수 있다. 이로부터 초기에는 indium tri-isopropoxide의 완전한 혼합이 이루어지지 않다가 시간이 지남에 따라 완전한 혼합이 일어남을 알 수 있

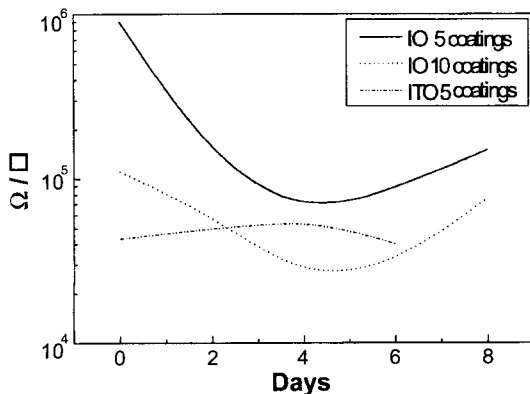


Fig. 4. Sheet resistance of ITO thin film prepared with inorganic sol.

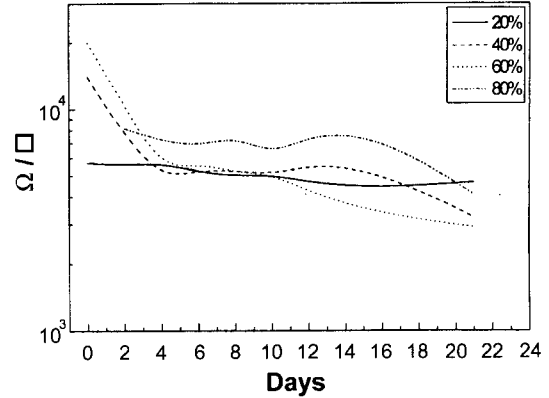


Fig. 5. Sheet resistance of ITO thin film prepared with organic sol.

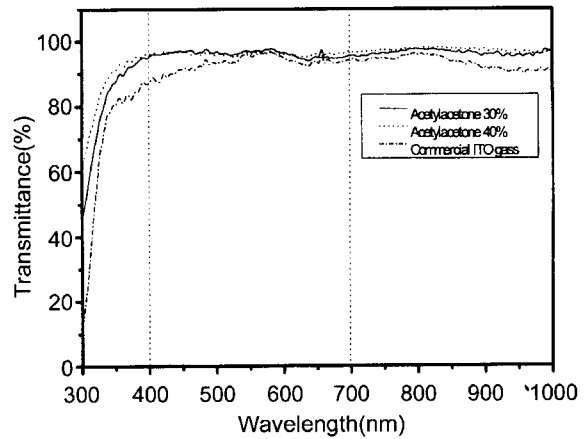


Fig. 6. Transmittance of ITO thin film.

다. 또한 acetyl acetone의 첨가량이 박막의 표면 저항을 결정하는 중요한 요인은 아니다.

3.3. 투과도 측정

용액 중의 acetyl acetone의 농도에 따른 가시광선 영역에서의 투과도를 Fig. 6에 나타내었다. 투과도가 가시광선 영역에서 모두 90%를 넘고 농도의 변화가 투과도에 미치는 영향은 미미한 것으로 나타났다. Spray pyrolysis법에 의해 제조된 상용화된 ITO 박막의 투과도와 비교하였을 때 보다 우수한 투과도를 나타냈다. 일반적으로 LCD나 태양전기 기관의 투명 전극 재료는 85% 이상의 투과도를 요구하므로 매우 고무적인 특성이다. 그러나 실제로 전도도와 투과도는 상반되는 특성으로 전도도가 증가하면 박막 내에 공공의 농도가 증가하게 되고 따라서 공공의 분산효과로 인해서 투과도가 감소될 것으로 예상되어 진다.

4. 결 론

1. Spin coating을 5회 실시할 경우 2000~2500 Å의 두께를 얻을 수 있었으며 반복코팅을 실시할 경우 일정한 두께 증가율을 보였다.
2. 열처리 온도가 높을수록 결정화가 촉진되었으나 결정화가 표면저항을 낮추는 필수요건이 아니었다. 또한 고온에서 열처리 시 산화피막이 열팽창 계수 차이에 의하여 균열이 일어남이 관찰되었으며 열처리 온도로는 500°C가 최적인 것으로 나타났다.
3. Indium tri-isopropoxide를 ethylene glycol monoethyl ether를 용매로 사용하고 acetyl acetone를 이용하여 8%Sn-ITO

박막을 얻을 수 있었다. 유기질 sol은 5일 이후 완전 혼합되어 높은 전도도를 나타냈으며 얻어진 비저항은 $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$, 투과도는 가시광선 영역에서 90%이상의 결과를 얻었다. 전반적으로 유기질 sol을 사용한 경우가 무기질 sol을 사용한 경우보다 높은 전도도를 나타냈다.

감사의 글

본 논문은 97년도 교육부 신소재 연구사업의 지원에 의해 수행되었기에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. P. Chatelon, C. Terrier, E. Bernstein, R. Berjon and J. A. Roger, *Thin Solid Films*, **247**, 162 (1994).
2. Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, *J. Electrochemical Society*, **123**, 199C (1976).
3. S. Park, H. Zheng and J. D. Mackenzie, *Materials Letters*, **22**, 175 (1995).
4. T. M. Racheva and G. W. Critchlow, *Thin Solid Films*, **292**, 299 (1997).
5. S. G. Ansari, P. Borojerdian, S. R. Sainkar, R. N. Karekar, R. C. Aiyer and S. K. Kulkarni, *Thin Solid Films*, **295**, 271 (1997).
6. M. Labeau, A. M. Gas'Kov, B. Gautheron and J.P. Senateur, *Thin Solid Films*, **248**, 6 (1994).
7. C. Terrier, J. P. Chatelon and J. A. Roger, *Thin Solid Films*, **263**, 37 (1995).
8. R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya and Y. Takahashi, *J. of Applied Physics*, **83**, 2631 (1998).
9. B. Stjerna and C. G. Granqvist, *Solar Energy Materials*, **20**, 225 (1990).
10. L. Kaplan, A. Ben-Shalom, R. L. Boxman, S. Goldsmith, U. Rosenberg, M. Nathan, *Thin Solid Films*, **253**, 1 (1994).
11. L. I. Popova, M. G. Michailov and V. K. Gueorguiev, *Thin Solid Films*, **186**, 107 (1990).
12. Y. Takahshi and Y. Wada, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 267 (1990).
13. J. S. Maudes and T. Rodriguez, *Thin Solid Films*, **69**, 183 (1980).
14. S. S. Park, J. D. Mackenzie, *Thin Solid Films*, **258**, 268 (1995).
15. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Ch. 13, Academic press (1990).
16. J. J. Xu, A. Shaikh and R. Vest, *Thin Solid Films*, **161**, 273 (1988).
17. Y. Takahashi, H. Hayshi an Y. Ohya, *Materials Research Soc. Symp. Proc.*, **271**, 401 (1992).