

## 진공에서 열처리된 ITO 박막의 특성

이입영 · 이기암

단국대학교 물리학과

(2000년 3월 8일 받음, 2000년 6월 9일 수정본 받음)

전자빔 증착된 Indium Tin Oxide(ITO) 박막의 진공 열처리 효과를 알아보기 위해 진공 및 대기 중에서 열처리 온도(200-335°C) 및 산소 분압 변화( $1 \times 10^{-5}$ - $1 \times 10^{-4}$  torr)에 따른 투과율과 면저항의 변화 및 결정구조를 조사하였다. 시편은 (222) 계열의 면으로 우세 배향된 다결정박막이다. 진공 열처리 변수를 적절하게 조절하여  $62 \Omega/\square$ 의 면저항과 99%(500 nm) 이상의 투과율을 가지는 고품질의 박막을 얻을 수 있었다.

OCIS codes : 120.0120, 310.03010.

### I. 서 론

광전자 분야의 발전에 따라 고품질의 투명전도막이 요구된다. 1907년 Bädeker는 Cd를 sputter하여 열 산화시킨 CdO 투명전도막을 제작하였다.<sup>[1]</sup> 투명전도막의 재료는 SnO<sub>2</sub>(TO), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(IO), CdO, Cd<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, SnO<sub>2</sub>:Sb(ATO), SnO<sub>2</sub>:F(FTO), ZnO(ZO) 및 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SnO<sub>2</sub> (ITO) 등이 있으며,<sup>[2-12,15,16]</sup> ITO(indium tin oxide) 박막은 가시광 투과율이 높고 면저항이 낮으며, 기판에 대한 접착력, 견고도 및 화학적 안정성이 좋기 때문에 광전자, 건축, 자동차 및 항공분야에까지 널리 적용되어지고 있다.

ITO 박막은 광학 현미경의 발열유리,<sup>[2]</sup> 전자기기의 전자기파 차폐,<sup>[10]</sup> 결상기기와 액정 패널(LCD)에서의 전극,<sup>[10,12]</sup> 고감도 광검출기<sup>[12]</sup> 및 감전발색<sup>[13,14]</sup> 등에 사용되어진다. 그리고 적외선 영역에서 반사율이 높아 태양광의 열수집기, 건축유리, 자동차 유리에 열-거울로 사용되어지며 태양전지에서의 선택적 필터로 사용되어진다.<sup>[10,26]</sup>

ITO 박막의 특성은 사용된 증착기술과 증착 후 열처리 기술에 따라 각각 다르게 나타난다.<sup>[1]</sup> ITO 박막 제조기술로는 반응성 전자빔 가열 증착법,<sup>[7-12,15,16]</sup> 스퍼터법,<sup>[19-21]</sup> 저항가열법,<sup>[22]</sup> 졸겔법<sup>[23]</sup> 및 이온도금법<sup>[24]</sup> 등이 있다. 최근 박막기술로는 아크 방전에 기초한 다중 저 전압 전자빔(multiple low voltage electron beam)을 가진 플라즈마 강화된 증착과<sup>[10]</sup> 펄스 레이저 증착<sup>[25]</sup> 등이 있다. 저항가열법과 반응성 전자선 가열 증착법은 비교적 간단하고 적은 비용과 높은 증착속도를 갖는다. 저항가열법은 인듐의 증기압이 상대적으로 높기 때문에 증착 후 박막 조성비가 증착 전 조성비와 다르게 될 수 있다.<sup>[11,15]</sup> Mizuhashi는 저항 가열에 의해 증착된 박막의 후 산화처리에 의한 박막의 수송특성이 반응성 증착보다 더 낮거나 같다고 보고하였다.<sup>[17,18]</sup> 지금까지 보고된 후 산화처리에 대한 환경은 대기 중 열처리에 대해서만 국한되어 왔다. 대기 중 열처리에 의한 산화는 불순물로 인한 비효율적인 산화를 초래할 수 있다.

본 논문에서는 전자빔 가열법으로 낮은 기판온도에서 ITO 박막을 증착하였으며, 진공 하에서 산소 주입을 하여 후 산화

처리를 한 ITO 박막의 특성을 조사하였다.

### II. 실험

그림 1은 ITO 박막 제작에 사용된 장치의 개략도이다. 증착 장비들은 두 개의 증발원(저항열 증발원과 전자빔 증발원), 행성계 구조로 된 진공조, 진공 펌프로 이루어져 있다. 기판은 회전하면서 균일한 두께를 갖는 박막을 얻을 수 있으며, 박막 두께는 단색화 필터 장치가 부착된 반사형 광학적 두께 측정기 및 수정자 두께 측정기(MAXTEX.INC: TM200R)에 의해 제어된다. 진공도는 페닝게이지와 이온 게이지(ULVAC)로 측정되었다. 할로겐 램프에 의해 가열되며, 자동 온도 조절 장치로 기판온도를 조절하였다. 기판은 증착면이 연마된 유리(SCHOTT, B270)를 사용하였으며, 초음파 세척을 겸비한 중성 세제와 탈이온수조의 교대 세척 후, 4개조의 isopropyl-alcohol을 거쳐 증기 세척조로 완료하였다.

ITO(mixture of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(85%) and SnO<sub>2</sub>(15%),<sup>1)</sup> MERCK, Substance A) 박막은 기판온도 70°C에서 전자빔으로 증착하였다. 초기 진공도가  $0.9 \times 10^{-6}$  torr, 증착하는 동안의 산소분압  $P_{O_2}$ 는  $3 \times 10^{-5}$  torr에서 증착된 박막의 광학적 두께는 250 nm 이었다. 전자빔으로 증착된 ITO 박막은 모두 갈색의 반투명체로서 열처리 조건에 따라 전기전도 및 광 투과율이 변화된다.<sup>[11]</sup> 증착 후 열처리는 같은 시간 동안에 온도 및 산소분압을 달리 하여 이루어졌으며, 진공 중 열처리는 335°C까지 하였다. 표 1에 열처리 조건을 나타내었다.

진공 중에서 산소 가스의 도입 없이 열처리 된 ITO 박막은 투명도를 얻지 못하였다. 대기 중 열처리를 한 후 투명도가 좋아졌는데, 이는 ITO 박막이 산화되었음을 의미한다.<sup>[9,11]</sup> 투과율을 측정하면 ITO 박막의 산화 유무를 알 수 있다. 투과율은 ITO 박막을 온도 및 산소 분압의 변화에 따라 열처리하

1) In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 SnO<sub>2</sub> 의 혼합비는 기초과학지원연구소 대구분소에서 측정되었음

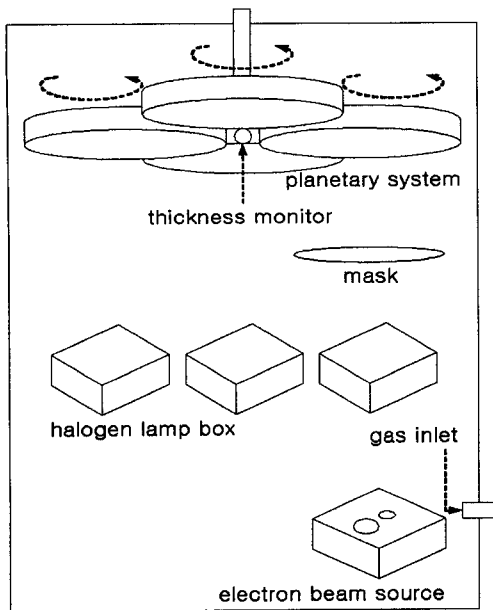


그림 1. 증착장비의 개략도.

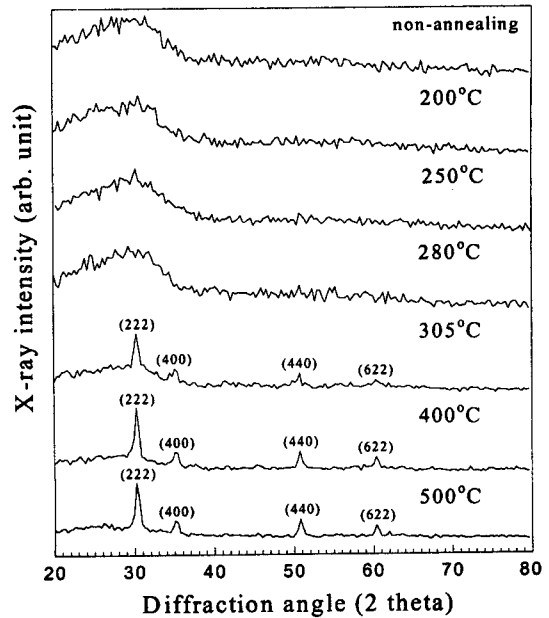


그림 2. 대기 중에서 각각 다른 온도로 열처리된 ITO 박막의 XRD 패턴.

표 1. ITO 박막의 열처리 조건

		Annealing condition							
in air	Temp. (°C)	200	250	280	305	400	500		
	Time (min.)	30							
in vacuum	Temp. (°C)	200	250	280	305	335			
	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (×10 <sup>5</sup> torr)	10	1	5	10	1	5	10	5
	Time (min.)	30							

여 분광 광도계(VARIAN, CARY-5E)로 측정되었다.

면-저항은 멀티미터(HP 34401 A)를 이용하여 4탐침법으로 측정되었다.

결정구조 분석은 X-선 회절계를 이용하였으며, 2θ 모드로 20°에서 80°까지 변화시키면서 회절 피크를 분석하였다. 대기 및 진공 열처리에서의 온도와 산소분압에 따라 변화되는 결정 성장면을 관찰하였으며, 투과율과 면-저항과의 상관관계를 고찰하였다.

### III. 결과 및 논의

#### 3.1. 결정 구조

그림 2는 낮은 기판온도에서 증착되고 대기 중에서 서로 다른 온도로 열처리된 ITO 박막의 X-선 회절상이다. 열처리 온도가 상온에서 280°C까지는 갓 성장된 박막과 같이 비정질상을 나타내고 있으며, 305°C에서 500°C로 열처리 온도가 증가됨에 따라 회절선들이 뚜렷해지는 것으로 보아 박막이 결정화됨을 알 수 있다. ITO 박막은 [222] 방향으로 우세 배향된

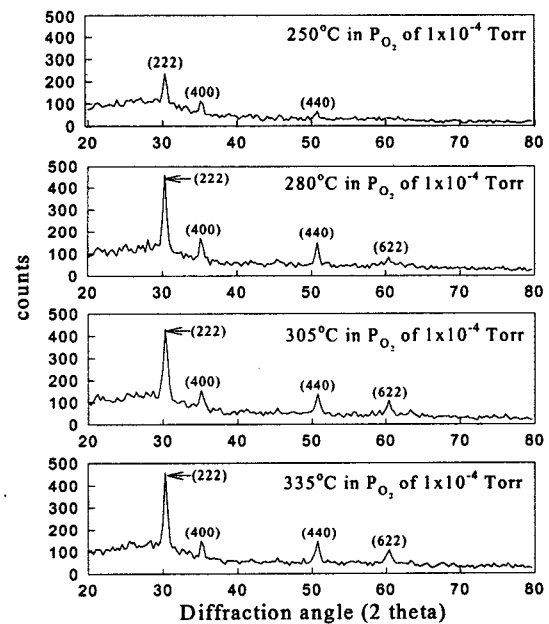


그림 3. 1×10<sup>-4</sup> torr의 산소분압에서 각각 다른 온도로 열처리된 ITO 박막의 XRD 패턴.

입방정(cubic) 구조로 성장되었다.<sup>[8,10-12,15,16,19,20,22,23,26]</sup> 격자상수는 순수한 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 격자상수 10.118 Å보다 약간 증가된 10.135 Å이었다. 이것은 첨가된 주석(tin)이 인듐과 치환된 것으로 판단된다.<sup>[8,10-12,15,16,19,20,22,23,26]</sup> 또한 주석 상(Sn phase)이 없는 것이 그림에서처럼 명백하다.

그림 3은 1.0×10<sup>-4</sup> torr의 산소분압에서 서로 다른 온도로 열처리된 박막으로서 대기 중 열처리된 박막보다 더 낮은 온도인 250°C에서 회절 피크가 뚜렷하게 나타난다. 같은 산소분압에서 온도 증가에 따른 회절선이 대기 중 열처리와 마찬가지로

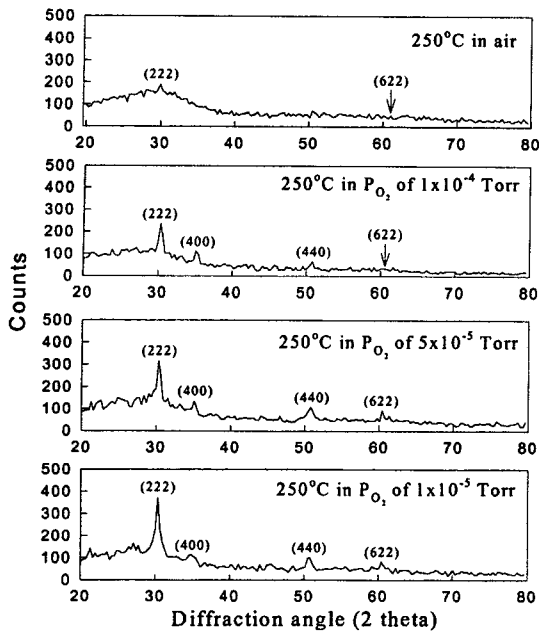


그림 4. 250°C에서 각각 다른 산소분압으로 열처리된 XRD 패턴.

지로 더 예리해짐을 알 수 있다.

그림 4는 250°C에서 서로 다른 산소분압하에서 열처리된 것으로 산소 분압이 감소할 수록 회절선의 강도가 더 세어진다. 열처리 온도가 증가하거나 산소분압이 감소할 수록 결정화가 잘 이루어진다. 이것은 열처리 온도가 증가할수록 박막입자의 이동도가 증가되고, 산소분압이 감소할수록 결정질의 금속상태가 더 많이 존재하기 때문인 것으로 분석된다.

### 3.2. 투과율

#### 3.2.1. 열처리 온도변화에 따른 투과율

ITO 박막의 투과율 변화는 증착된 박막의 광학적 두께에 따른 광 간섭과 열처리 조건에 따라 다른 거동을 보인다.<sup>[10]</sup> ITO박막은 가시광 영역에서 흡수 없게 제작하는 것이 가능하다.<sup>[8,11]</sup> 증착된 ITO 박막의 광학적 두께가 기준파장 500 nm에 대해서  $\lambda/2$ 인 250 nm이므로 흡수없이 최적의 조건에서 열처리 되어 완전한 산화가 이루어졌다면, 투과율 측정시 500 nm에서 100%에 근접한 즉, 증착되지 않은 기판의 투과율과 같을 것이다.

그림 5는 대기 중에서 서로 다른 온도로 열처리된 박막의 투과율을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가될 때 투과율이 전반적으로 증가된다.<sup>[9,11,19,20,22,23]</sup> 열처리 온도 280°C 이상의 박막에서 투과율은 흡수없는 설계치에 근접하며 파장 500 nm에서 거의 구별되지 않는다.

그림 6은  $5.0 \times 10^{-5}$  torr의 산소분압에서 서로 다른 온도로 열처리된 박막의 투과율을 나타낸 것이다. ITO 박막은 대기중 열처리와 같은 온도인 280°C에서 100%에 근접한 투과율을 보이고 있다.

그림 7은  $1.0 \times 10^{-4}$  torr의 산소분압에서 서로 다른 온도로 열처리된 박막의 투과율이다. 열처리 온도가 280°C 이상인 박막에서 파장 500 nm에서의 투과율은 100%에 근접하지만 200

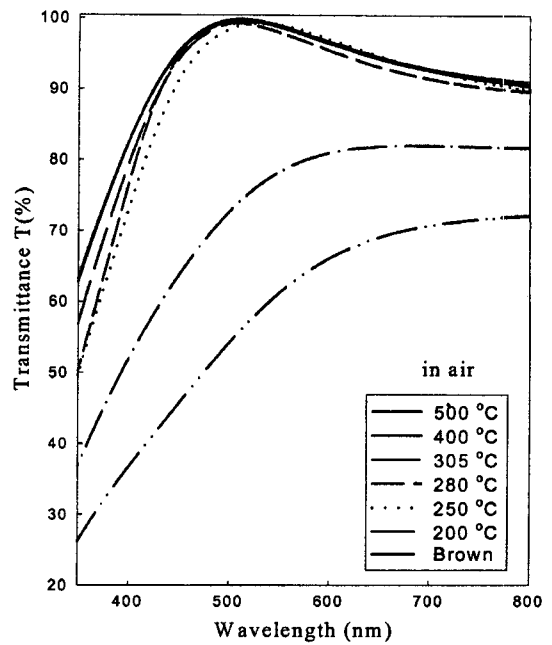


그림 5. 대기 중에서 각각 다른 온도로 열처리된 ITO 박막의 투과율.

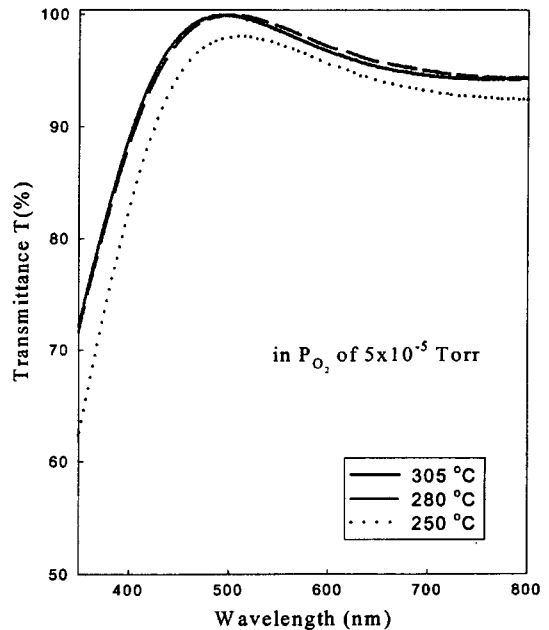


그림 6.  $5 \times 10^{-5}$  torr의 산소분압에서 각각 다른 온도로 열처리된 ITO 박막의 투과율.

°C에서는 73%로서 매우 낮다. 따라서 투과율이 매우 좋은 ITO 박막을 얻기 위해서는 산화되기에 충분한 산소 분위기일 지라도 열처리 온도는 280°C 이상 유지되어야만 한다는 것을 확인할 수 있다.

#### 3.2.2. 산소분압 변화에 따른 투과율

그림 8은 250°C에서 서로 다른 산소분압으로 열처리된 박막의 투과율이다. 진공 중에서 열처리된 박막보다 같은 온도로 대기중 열처리된 ITO박막의 투과율이 더 높다. 이것은 250°C

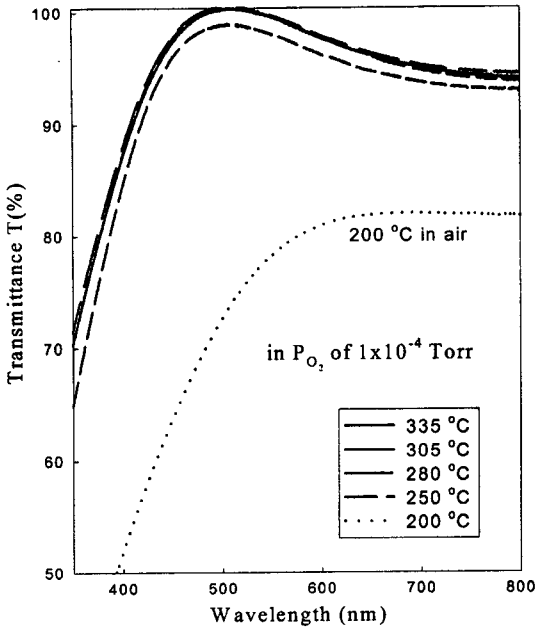


그림 7.  $1 \times 10^{-4}$  torr의 산소분압에서 각각 다른 온도로 열처리된 ITO 박막의 투과율.

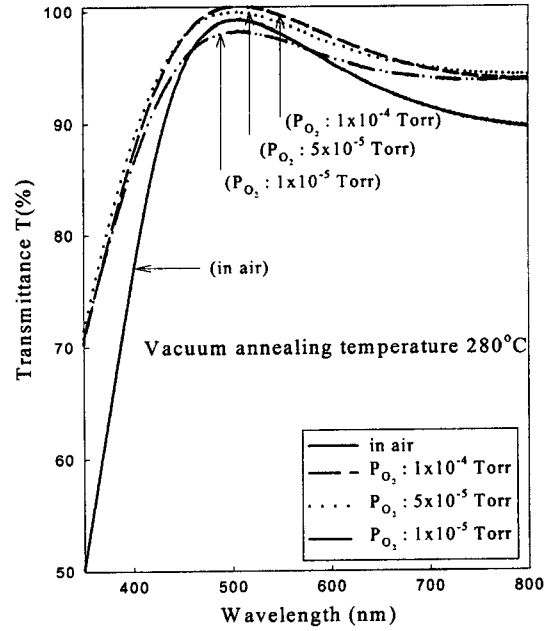


그림 9. 280°C에서 각각 다른 산소 분압으로 열처리된 ITO 박막의 투과율.

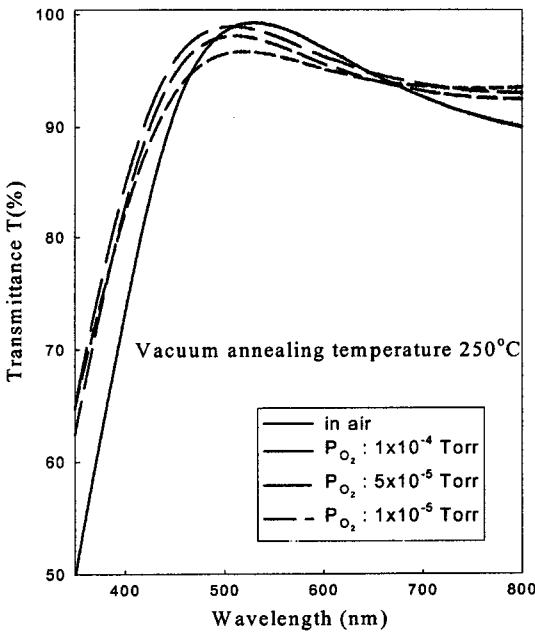


그림 8. 250°C에서 각각 다른 산소분압으로 열처리된 ITO 박막의 투과율.

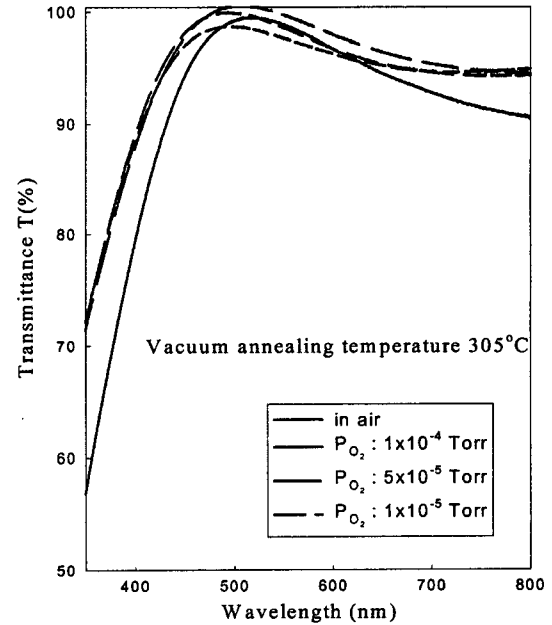


그림 10. 305°C에서 각각 다른 산소분압으로 열처리된 ITO 박막의 투과율.

에서  $\text{In}_2\text{O}_3$ 의 합성에 충분치 않은 산소분압 때문에 완전한 산화가 이루어지지 않고 다음과 같은 반응식에 의해 In이 석출된 것으로 판단된다.

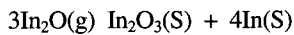


그림 9와 10은 각각 280°C와 305°C에서 서로 다른 산소분압으로 열처리된 박막의 투과율이다.  $1 \times 10^{-5}$  torr를 제외하고는 두 산소분압 모두 대기 중 열처리에서의 투과율보다 높다. 이것은 임계온도 이상에서는 후-산화처리에 필요한 산소는

정량적이며 대기중 열처리에서의 비효율적인 산화를 의미한다. 그림 9에서 진공 열처리의 완전한 산화를 위한 최저 조건은 열처리 온도가 280°C, 산소분압이  $5 \times 10^{-5}$  torr임을 알 수 있다. 그림 8, 9, 10을 보면, 대기중 열처리된 ITO 박막의 투과율 대역폭이 진공 열처리된 박막의 투과율 대역폭보다 감소하며 장파장대로 약간 이동하는 공통적인 현상을 볼 수 있다. 이러한 원인은 박막이 대기 중에 노출되었을 때 수분이 기공(void) 안으로 침투되어 박막 전체의 굴절률이 더 높게 나타난 것으로 분석된다. 이것은 XRD 패턴에서 나타난 것 처럼 대

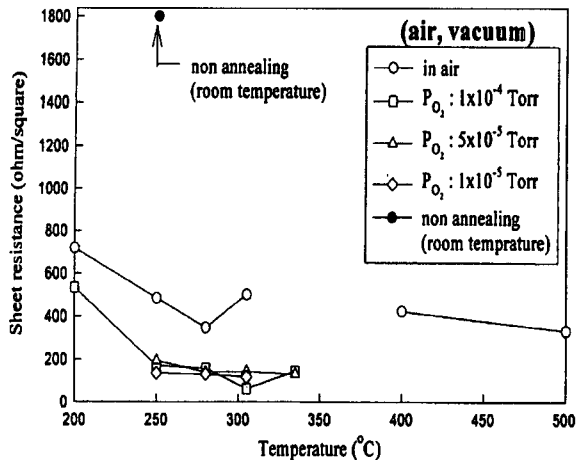


그림 11. 각각 다른 산소분압과 온도에서 열처리된 ITO 박막의 면저항.

기 중 열처리에서는 305°C부터 회절선이 나타나지만 진공 중 열처리에서는 250°C부터 나타나고 전체적인 회절선의 강도가 더 강해지고 예리해진다는 것은, 진공 열처리에서 박막입자들의 이동도가 증가되어 결정화도가 높고 더 조밀한 박막으로 조성되었음을 알 수 있고, 이것이 결국은 수분흡착을 작게 하는데 기여한 것으로 판단된다. 또한 그림 8, 9, 10에서 주목할 것이 대기 중에서 열처리된 박막 모두 350 nm에서 투과율이 급격하게 감소하고 있다는 점이다. 이것은 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 흡수선(420 nm)과 SnO<sub>2</sub>의 흡수선(350 nm) 차이로 인해 상대적으로 기판상에서의 이동도가 낮은 대기 중 열처리된 박막에서 Sn<sup>4+</sup> 이온에 의한 In<sup>3+</sup> 이온의 치환율이 낮아 흡수가 증가된 것으로 판단된다.

### 3.3. 면저항

그림 11은 대기와 진공 중에서 열처리된 ITO박막의 온도와 산소분압에 따른 면저항을 나타낸 것이다. 전체적으로 대기 중 열처리보다 진공 중 열처리된 박막의 면저항이 모두 낮다. 이것은 투과율에서 언급했듯이 진공 중에서 열처리된 박막의 조밀도가 증가되어 대기 중에서 열처리된 박막보다 낮은 면저항을 가질 수 있고, 충분치 않은 산소분압의 열처리 분위기에서 박막 내에 산화되지 않은 금속성 원자들이 존재하기 때문이라고 판단된다. 산화되지 않은 금속성 원자들에 기인하여 산소분압 1×10<sup>-5</sup> torr에서 열처리 온도가 높다하더라도 광 흡수가 약간 일어난다. 열처리되지 않은 ITO박막의 면저항은 1.8 kΩ/□이었고, 열처리된 시편의 면저항이 모두 낮았다. 대기 중 열처리된 박막의 면저항은 열처리 온도가 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 보인다. 진공 열처리된 박막의 면저항 또한 열처리 온도가 증가됨에 따라 감소한다. 이러한 경향은 결정성의 향상과 결정크기의 증가에 기인된다는 H. L. Ma의 결과와 일치되며, 열처리 온도가 증가됨에 따라 Sn<sup>4+</sup>이온에 의한 In<sup>3+</sup>이온의 치환이 증가되어 donor처럼 작용했기 때문이라고 분석되었는데, 이는 Nagatomo와 Yao등 여러 연구자들에 의해 보고된 것과 일치한다.<sup>[8,11,12,15,16]</sup>

## IV. 결 론

ITO 박막을 전자빔으로 증착하였으며, 고품질의 투명전도막을 얻기 위해서 증착 후 열처리 방법으로 제작하였다. 열처리 온도가 증가됨에 따라 투과율이 증가되었고, 면저항은 낮아졌다. 진공 열처리에서 산소분압이 증가할 때 투과율이 증가되었으며, 면저항은 산소분압이 감소할 때 낮아졌다. 대기 중 열처리보다는 진공 열처리에서, 열처리 온도 증가에 따라 또한 산소분압이 감소함에 따라 X선 회절 피크의 강도가 더 강해지고 더 예리해진다. 열처리 온도가 같을 때 진공 중에서 열처리한 시료의 투과율과 면저항이 대기 중 열처리한 박막의 투과율과 면저항보다 더 우수하다.

가시광 영역에서 ITO 박막의 투과율을 흡수없는 설계치로 제작하기 위한 최저 열처리 온도는 280°C이고, 산소분압은 5×10<sup>-5</sup> torr이었다. ITO 박막의 기하학적 두께가 125 nm일 때 면저항은 62 Ω/□로서 낮았다. 진공 열처리보다 대기 중 열처리에서 ITO 박막의 굴절률이 더 높게 나타났다. 이것은 대기 중 열처리에서 ITO 박막의 조밀도가 낮게 형성되어 대기 중에 노출되었을 때 기공 안으로 수분의 침투가 이루어져 박막 전체의 굴절률이 더 높게 나타난 것으로 분석되었다. 이것은 XRD 패턴에서처럼 진공 열처리에서 박막입자들의 이동도가 증가되어 결정화도가 높고 더 조밀한 박막으로 조성되었음을 알 수 있고, 이것이 결국은 수분흡착을 작게 하는데 기여한 것으로 판단되며, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 흡수선(420 nm)과 SnO<sub>2</sub>의 흡수선(350 nm) 차이로 인해 상대적으로 기판상에서의 이동도가 낮은 대기 중 열처리된 박막에서 Sn<sup>4+</sup>이온에 의한 In<sup>3+</sup>이온의 치환율이 낮아 단파장대에서 흡수가 증가된 것으로 판단된다. 면저항 또한 이러한 조밀도의 영향으로 대기중 열처리된 박막보다 모두 낮았다.

## 감사의 글

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 연구비(KRF-99-1999-015-DI0031)에 의하여 지원되었음(본 연구에 도움을 주신 서울광학산업(주)의 이지용사장님께 깊이 감사드립니다.).

## 참고문헌

- [1] K. Bädeker, Ann. Phys. (Leipzig) **22**, 749 (1907).
- [2] J. L. Vossen **9**, 1 (1981).
- [3] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, and K. L. Chopra, J. Appl. Phys. **51**, 6243 (1980).
- [4] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, and K. L. Chopra, J. Appl. Phys. **53**, 1615 (1982).
- [5] T.-C. Chen, T.-P. Ma, and R. C. Dadeker, Appl. Phys. Lett. **43**, 901 (1983).
- [6] J. B. Webb and D. F. Williams, Appl. Phys. Lett. **39**, 640 (1981).
- [7] R. Oesterlein and H.-J. Krokoszinski, Thin Solid Films **175**, 241 (1989).

- [8] T. Nagatomo, Y. Maruta, and O. Omoto, *Thin Solid Films* **192**, 17 (1990).
- [9] H.-J. Krokoszinski and R. Oesterlein, *Thin Solid Films* **187**, 179 (1990).
- [10] K. Suzuki, N. Hashimoto, T. Oyama, J. Shimizu, Y. Akao, and H. Kojima, *Thin Solid Films* **226**, 104 (1993).
- [11] F. M. Amanullah, K. J. Pratap, and V. H. Babu, *Thin Solid Films* **254**, 28 (1995).
- [12] H. L. Ma, D. H. Zhang, P. Ma, S. Z. Win, and S. Y. Li, *Thin Solid Films* **263**, 105 (1995).
- [13] J. S. E. M. Svensson and C. G. Granqvist, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1566 (1986).
- [14] W. Estrada, A. M. Andersson, and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* **64**, 3678 (1988).
- [15] P. Manivannan and A. Subrahmanyam, 1510-1515 (1992).
- [16] J. L. Yao, S. Hao, and J. S. Wilkinson, *Thin Solid Films* **189**, 227 (1990).
- [17] M. Mizuhashi, *Thin Solid Films* **76**, 97 (1981).
- [18] M. Mizuhashi, *J. Appl. Phys.* **22**, 615 (1983).
- [19] Y. Shigesato, S. Takaki, and T. Haranou, *Appl. Surf. Sci.* **48/49**, 269 (1991).
- [20] R. N. Joshi, V. P. Singh, and J. C. McClure, *Thin Solid Films* **257**, 32 (1995).
- [21] W.-F. Wu and B.-S. Chiou, *Appl. Surf. Sci.* **68**, 497 (1993).
- [22] P. Thilakan and J. Kumar, *Thin Solid Films* **292**, 50 (1997).
- [23] Y. Djaoued, V. H. Phong, S. Badilescu, P. V. Ashrit, F. E. Girouard, and V.-V. Truong, *Thin Solid Films* **293**, 108 (1997).
- [24] S. Takaki, K. Matsumoto, and K. Suzuki, *Appl. Surf. Sci.* **33/34**, 919 (1988).
- [25] J. P. Zheng and H.S. Kwok, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 1 (1993).
- [26] Daoyang Huang, Fang C. Ho, and Robert R. Parsons, *Appl. opt.* **35**, 5080 (1996).
- [27] Ki-Seon Lee, *J. Korea Inst. Electron. Eng.* **17**, 43 (1980).

### Properties of indium tin oxide thin films annealed in vacuum

Im-Young Lee and Ky-Am Lee

*Department of Physics, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea*

(Received March 8, 2000, Revised manuscript received June 9, 2000)

Post-deposition vacuum annealing effects in electron-beam-evaporated indium tin oxide (ITO) films have been investigated by the change of transmittance, sheet resistance and crystalline structure with annealing temperature (200-335°C) and oxygen partial pressure ( $1 \times 10^{-5}$ - $1 \times 10^{-4}$  torr) in air and vacuum. The samples were polycrystalline films with a preferred orientation in the (222) plan. High quality films with sheet resistance as low as  $62 \Omega/\square$  and transmittance over 99% (absentee layer at 500 nm) have been obtained by suitably controlling the vacuum annealing parameters.

OCIS codes : 120.0120, 310.0310.