

## 상온에서 분말타겟의 스퍼터에 의해 증착된 ITO박막

김현후, 이재형\*, 신성호\*\*, 신재혁\*\*, 박광자\*\*

두원공과대학 전자과, \*성균관대학교 전기공학과, \*\*기술표준원 무기화학과

### ITO Films Deposited by Sputter Method of Powder Target at Room Temperature.

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

Electronic Department, Doowon Technical College, Ansong, Kyeonggi-Do

\*Department of Electrical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, Kyeonggi-Do

\*\*Inorganic Chemistry Division, Agency of Technology and Standard,  
Kwacheon, Keonggi-Do

#### Abstract

Indium tin oxide (ITO) thin films have been deposited on PET (polyethylene terephthalate) and glass substrates by a dc magnetron sputter method of powder target without heat treatments such as substrate heater and post heat treatment. During the sputtering deposition, sputtering parameters such as sputtering power, working pressure, oxygen gas mixture, film thickness and substrate - target distance are important factors for the high quality of ITO thin films. The structural, electrical and optical properties of as - deposited ITO oxide films are investigated by sputtering power, oxygen partial pressure and films thickness among the several sputtering conditions. XRD patterns of ITO films are affected by sputtering power and pressure. As the power and pressure are increased, (411) and (422) peaks of ITO films are grown strongly. Electrical resistivity is also increased, as the sputtering power and pressure are increased. Transmittance of ITO thin films in the visible light ranges is lowered with an increase of sputtering power and film thickness. Reflectance of ITO films in infra - red region is decreased, as the power and pressure is increased.

#### 1. 서 론

n-형 산화물 반도체의 전도특성을 가진 ITO는 가시광선 영역에서의 높은 광투과율과 낮은 전기저항률을 나타내기 때문에 태양전지, 액정 디스플레이

레이, 터치스크린과 같은 투명전극재료, 전계발광 소자, 열반사 재료 및 표면발열체 등 다양한 분야에 응용되고 있다.<sup>1-3)</sup> 현재 이와 같은 분야에서 이용되는 투명전도막은 전형적으로 유리기판 위에 다양한 방법으로 제조되어 오고있지만 충격이나

이동시에 파손의 우려가 높으며 기판의 두께와 유연성 등의 제한이 문제점으로 대두되고 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 최근에는 acryl (AC), polycarbonate (PC), polypropylene (PP), 및 polyethylene terephthalate (PET)와 같은 투명 고분자를 기판으로 하여 ITO박막을 증착하는 연구가 활발하게 전개되어 왔다.<sup>4-6)</sup>

투명전도성 박막재료로는 ITO 이외에도 SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, CdSnO<sub>4</sub> 등이 연구되고 있지만 ITO만이 상용화되고 있다. 투명전도막의 제조방법으로는 CVD, e-beam evaporation, spray pyrolysis, 및 스퍼터법 등이 있으나, 대부분의 방식들은 300 °C 이상의 높은 제조온도 또는 열처리 공정이 요구되기 때문에 유연성을 가진 고분자 기판에 제조하기가 용이하지 않다.<sup>7-10)</sup> 그리고, 투명전도막을 고분자 기판 위에 코팅하는 것을 상용화하기 위해서는 대면적의 증착이 가능하고 전기적 및 광학적 특성이 우수하며 경제적으로 저렴하게 제조하여야 한다. 이와 같은 조건을 만족하는 증착방법으로는 마그네트론 스퍼터법이 널리 사용되고 있으며, 다른 방식에서 얻기 어려운 얇은 두께의 박막을 증착할 수 있고 또한 균일성이 우수하다. 그러나 고분자 기판을 사용할 경우에는 온도 상승과 열에 의한 변형이 쉽게 일어나기 때문에 유리기판의 경우와는 달리 스퍼터 power, 기판온도와 열처리 온도 등의 제조조건에 제한을 받게 된다. 또한 상온에서 ITO 박막을 제조하게 되면 전기·광학적 특성의 저하로 인하여 응용분야가 축소됨으로 스퍼터의 증착조건 중에서 다른 적합한 제조조건을 조사하여야 한다.

ITO 산화물은 전류가 통하기 때문에 DC 스퍼터 타겟으로 사용이 가능하고 금속합금 타겟의 경우와는 달리 산소 가스를 공급할 필요가 없고, 재현성이 우수한 물성을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 그러나 합금타겟에 비해 취급상의 주의가 요구되는데 스퍼터 power가 높을 경우에 타겟이 파괴되는 현상이 발생하기도 한다. 본 논문에서는 타겟

제작의 비용을 줄이고, 타겟 이용의 효율을 높이기 위해 세라믹 산화물 타겟 대신에 분말 타겟을 이용하여 유리 및 고분자 기판 위에 ITO 박막을 dc 마그네트론 스퍼터법에 의해 제조하였다. 최적의 증착조건을 제시하고자 스퍼터의 제조조건 중에서 스퍼터 power, 스퍼터 압력, 박막의 두께의 변화에 따른 ITO박막의 물성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

분말 타겟을 이용한 ITO박막은 고분자 기판과 유리 위에 dc 마그네트론 스퍼터 (Leybold, AG-L560)를 이용하여 증착하였다. 분말 타겟의 준비 과정은 90 wt% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 10 wt% SnO<sub>2</sub> 분말을 Ball mills로 균일하게 혼합하여 지름 2 inch의 copper holder에 넣고 press하여 사용하였다. 박막의 증착 전에 전처리과정으로 기판 표면의 불순물을 제거하기 위해 초음파 세척기를 이용하여 메탄올 내에서 20분 동안 세척한 후, DI water로 세정하고 질소가스로 건조하였다. 진공조의 초기 진공도는 turbo 펌프와 mechanical 펌프를 이용하여 10<sup>-6</sup> Torr 이하로 배기한 후, 순도 99.999%의 아르곤 가스를 주입하여 작업 진공도를 조절하였다. 증착되는 박막의 두께와 조성비가 균일하도록 기판은 7 rpm으로 회전시켰고, ITO의 분말 타겟을 사용하기 때문에 잉여의 산소가스는 별도로 사용하지 않았다.

마그네트론 스퍼터의 증착과정에서 제조조건은 우수한 특성의 ITO박막을 얻기 위하여 매우 중요하며, 본 실험에서 주로 dc power, 스퍼터 압력 및 박막의 두께를 변화시켜가면서 실험하였다. 증착된 박막의 두께와 성장속도는 Tencor사의 surface profiler ( $\alpha$ -step 500)로 사용하여 탐침법으로 측정하였고, 결정구조를 조사하기 위해 X-ray diffractometer (XRD; Simens Co.)를 사용하였다. 박막의 표면저항과 저항률은 four-point probe를 이용하여 측정하였고, 광투과도는 UV visible

spectrophotometer (UNICAM, Phillips Co.)를 사용하여 기판에 수직으로 입사하여 평가하였으며, 가시광선 영역 (200~900 nm)의 파장에서 관측하였다. 또한, 열반사 재료로서의 응용가능성을 조사하기 위해 적외선 영역에서의 반사율은 FT-IR spectrophotometer를 이용하여 2.5~20  $\mu\text{m}$ 의 파장 범위에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Power의 변화

스퍼터 power가 증가함에 따라 ITO 박막의 증착률은 지수함수적으로 커지는 경향을 나타내었다. 스퍼터 증착과정에서 ITO 박막의 증착속도는 기판에 도달하는 스퍼터된 입자들의 에너지에 크게 의존한다. 그러나 높은 power의 경우 오히려 전기적 물성의 저하를 초래할 수 있으며, 특히 플라스틱 기판의 경우, 스퍼터 원자 및 고에너지 입자(2차전자, 산소 음이온 및 반발 Ar 원자 등)의 충격력이 power가 증가함에 따라 급격하게 증가하며, 그 결과로 기판온도의 상승이라는 역효과에 의해 고분자 기판의 휘어짐이나 용융 등이 발생할 수 있으므로 최적 power의 설정은 매우 중요하다. 한편, 스퍼터 power에 관계없이 분말 타겟을 사용한 경우 세라믹 타겟보다 상대적으로 낮은 증착속도를 나타내었는데, 이것은 분말 타겟의 밀도가 세라믹 타겟의 밀도보다 매우 작기 때문으로 간주된다.

스퍼터 power에 따른 ITO 박막의 결정구조를 알아보기 위하여 XRD의 결과를 그림 1에 나타내었다. 그림에서 낮은 power에서는  $\text{In}_2\text{O}_3$ 에 대응하는 어떠한 피크도 관찰되지 않았는데, 이는 증착된 ITO 박막이 비정질 형태의 결정구조로 성장하는 것을 의미한다. 그러나 power가 증가함에 따라 cubic phase  $\text{In}_2\text{O}_3$ 의 (222)면에 대응하는 피크가 나타나기 시작하며, 55 W 이상의 power에서는 (411)면에 해당하는 강한 피크와 (422)면 피크가

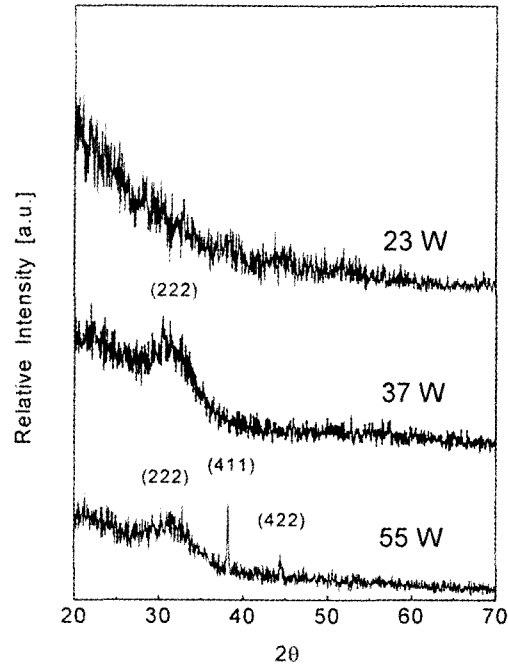


Fig. 1. XRD patterns of ITO films on PET as a function of sputtering power.

관찰되었다. 이러한 결정구조 및 우선방위의 변화는 타겟으로부터 스퍼터된 입자의 에너지에 관계된다. 즉, power가 높을수록 기판 표면에 도달하는 입자의 에너지가 증가하고, 기판에서 결정성장이 촉진됨을 알 수 있다.

그림 2는 스퍼터 power에 따른 ITO 박막의 저항률을 나타낸 것이다. 기판의 종류에 관계없이 power가 높아짐에 따라 저항률은 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 낮은 power에서는 유리 기판 위에 증착된 ITO 박막이 PET 기판 위에 증착된 박막보다 작은 저항값을 나타내지만 37 W 이상에서는 오히려 PET 기판 위에 증착된 박막의 저항률이 작은 것으로 조사되었다.

그림 3은 유리와 PET 기판에 증착된 ITO 박막의 광투과율을 power의 변화에 따라 나타낸 것이다. 유리 기판 위에 증착된 ITO 박막의 경우 낮은 sputtering power에서는 흡수단 이상의 파장 영역에

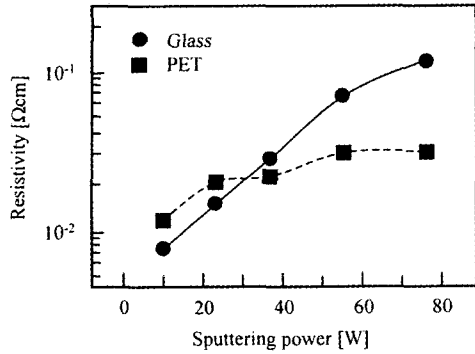
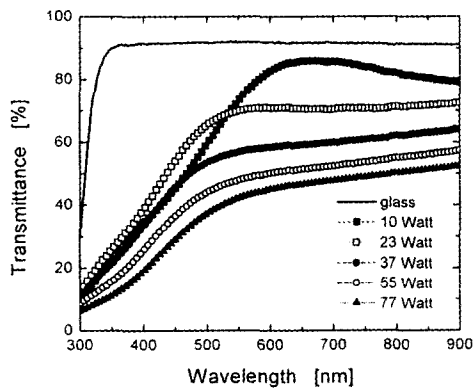
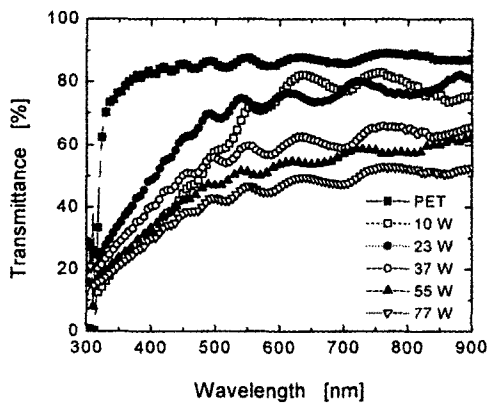


Fig. 2. Resistivity verse sputtering power in ITO films deposited on glass and PET substrates.



(a) glass Substrate



(b) PET Substrate

Fig. 3. Transmittances with changes of sputtering power in ITO films deposited on (a) glass and (b) PET substrates.

서 80% 이상의 광투과율을 나타내었으나, power가 증가함에 따라 가시광선 영역에서의 투과율은 감소하였고, 흡수단이 단파장 쪽으로 이동함을 관찰할 수 있다. 이러한 흡수단의 이동은 밴드갭의 변화를 의미한다. 그리고, PET 기판 위에 증착된 ITO 박막의 광투과율은 power가 10 W에서 23 W로 증가함에 따라 향상되지만 그 이상에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. Power가 증가함에 따라 유리 기판의 경우와 동일하게 가시광선 영역에서의 투과율은 감소하였다.

그림 4는 스퍼터 power의 변화에 대한 유리 기판에 증착된 ITO 박막의 IR 반사율을 나타낸 것이다. ITO 박막의 IR 영역에서 반사율은 스퍼터 power가 증가할수록 감소함을 알 수 있다. Frank 등<sup>28)</sup>은 IR 반사율을 다음 식으로 표현하였다.

$$R = 1 - \frac{4\epsilon_0 c_0}{e} \frac{1}{N d \mu} \quad (1)$$

여기서, R은 반사율, N은 캐리어 농도, d는 박막 두께, 그리고  $\mu$ 는 자유 캐리어의 이동도이다. 위 식에서 ITO박막의 두께가 일정할 경우, IR 영역에서의 반사율은 캐리어 농도와 이동도의 곱에 따라 증가함을 알 수 있다. 그림 2에서 볼 수 있듯

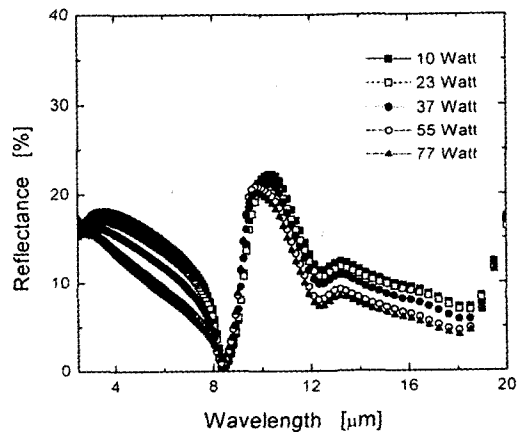


Fig. 4. Reflectances of ITO films on PET substrates as a function of sputtering power.

이 높은 스퍼터 power에서 증착된 박막의 경우 낮은 스퍼터 power에서보다 높은 저항률 즉, 낮은 캐리어 농도와 이동도 곱을 가진다. 따라서 스퍼터 power가 높아짐에 따라 반사율이 감소하는 것은 박막의 저항률이 증가하기 때문임을 알 수 있다.

### 3. 2. 압력의 변화

그림 5는 스퍼터 압력에 따른 ITO 박막의 XRD 회절 pattern을 나타낸 것이다. 5.8 mTorr 이하의 낮은 압력에서는 낮은 power에서 제조된 ITO 박막에서와 같이 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 해당하는 피크는 관찰되지 않았으나 압력이 8.9 mTorr로 증가함에 따라 cubic In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 (411)면 피크가 관찰되었다. 압력을 더욱 증가시키면 power변화의 경우에서의와 유사하게 (411)면 피크의 세기는 더욱 커지고, 8.9 mTorr에서는 관찰되지 않았던 (422)면 피크가 나타났

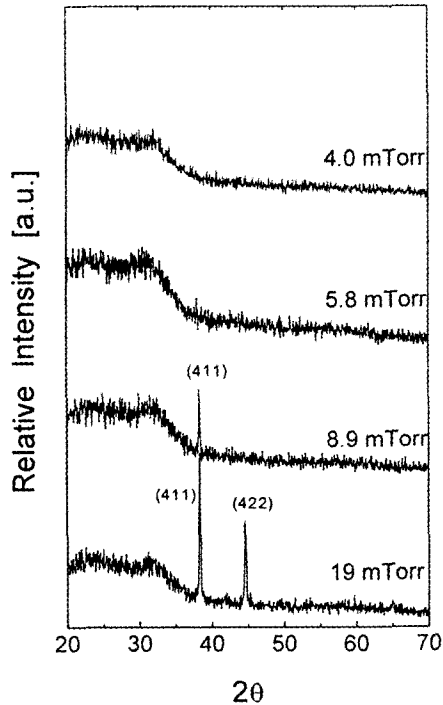


Fig. 5. XRD patterns of ITO films on PET as a function of sputtering pressure.

다. 이러한 결과로부터 낮은 압력의 경우, 증착된 ITO 박막은 비정질 형태의 결정구조를 가지나 압력이 증가함에 따라 (411)면으로의 우선 방위를 가지고 성장함을 알 수 있다.

그림 6은 압력에 따른 ITO 박막의 저항률을 나타낸 것이다. 유리 기판과 PET 기판에 증착된 시편 모두 5.8 mTorr까지는 압력이 높아질수록 저항률은 감소하지만 그 이상의 압력에서는 오히려 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고, 그림에서 보듯이 유리 기판에 증착된 ITO 박막이 PET에 준비한 것보다 전기 저항률이 다소 낮게 나타났다.

그림 7은 서로 다른 압력에서 증착한 ITO 박막의 광투과율을 나타낸 것이다. 4.0 mTorr 이하의 압력에서 제조된 시편은 기판의 종류에 관계없이 80% 이하의 광투과율을 나타내지만, 압력이 증가함에 따라 크게 향상됨을 알 수 있다. 즉, 8.9 mTorr 이상에서 90% 이상의 투과율을 나타내어 우수한 광투과도의 특성을 보였다. 또한 8.9 mTorr 이상의 압력에서는 약 90% 이상의 투과율을 나타내어 PET 기판에 증착된 ITO 박막이 우수한 광투과 특성을 보이고 있다.

그림 8은 스퍼터 압력의 변화에 따른 ITO 박막의 반사율을 나타낸 것이다. 압력이 4 mTorr에서 5.8 mTorr로 높아짐에 따라 IR 영역에서의 반사율은 증가한다. 그러나, 5.8 mTorr 이상의 압력에

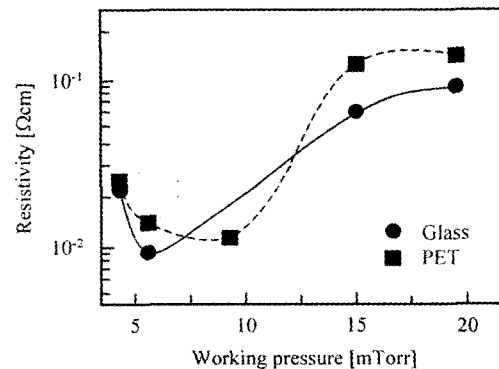


Fig. 6. Resistivity verse sputtering pressure in ITO films deposited on glass and PET substrates.

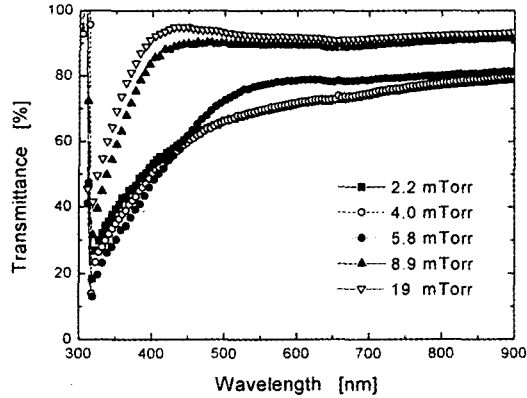


Fig. 7. Transmittances with changes of sputtering pressure in ITO films deposited on PET substrates.

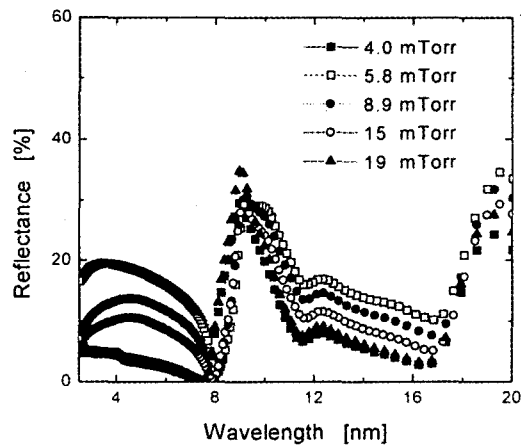


Fig. 8. Reflectances of ITO films on PET substrates as a function of sputtering pressure.

서는 압력이 증가하더라도 반사율은 오히려 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 반사율의 변화는 전기 저항률의 경우와 유사한 경향을 나타내는데, 이는 반사율이 저항률 또는 캐리어 농도와 이동도의 곱에 비례하므로 저항률이 낮을수록 IR 영역에서 높은 반사율을 나타내기 때문이다.

### 3. 3. 두께의 변화

그림 9는 ITO 박막의 두께에 따른 XRD pattern을 나타낸 것이다. 1000Å 이하의 두께에서는  $\text{In}_2\text{O}_3$

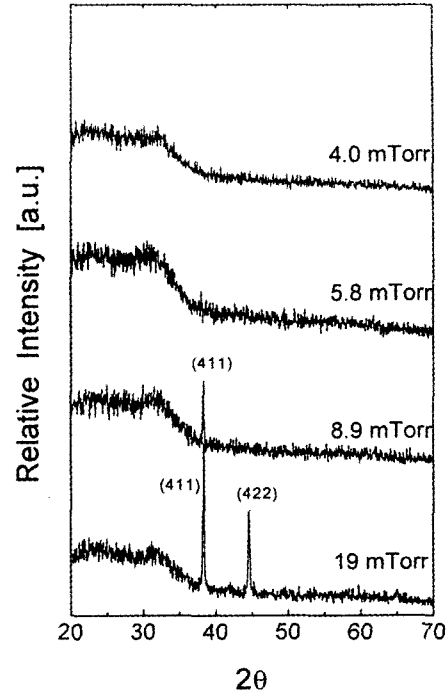


Fig. 9. XRD patterns of ITO films as a function of film thickness.

의 (222) 및 (411), (422)면에 해당하는 매우 약한 피크가 관찰된다. 두께가 1300Å으로 다소 증가한 경우의 XRD 결과는 (222)면 피크의 세기가 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 (411), (422)면의 피크는 없어지고 (400) 및 (440)면에 대응하는 피크가 나타남을 볼 수 있다. 박막 두께를 더욱 증가시키면 (222) 및 (400), (440)면의 피크 세기는 더욱 커지고 이들 이외에  $\text{In}_2\text{O}_3$ 의 (211), (431), (622)면에 해당하는 피크들이 관찰되었다. 특히, (222)면 피크 세기의 증가가 두드러지고, 결과로서 (222)면을 우선방위로 ITO 박막이 성장함을 알 수 있다.

그림 10은 일정 조건에서 PET 기판에 증착된 ITO 박막의 광투과율을 박막 두께에 따라 나타낸 것이다. 이때 박막 두께는 증착시간을 변화시켜 조절하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 두께가 증가할수록 광투과율은 급격히 저하되어 3000Å 이상

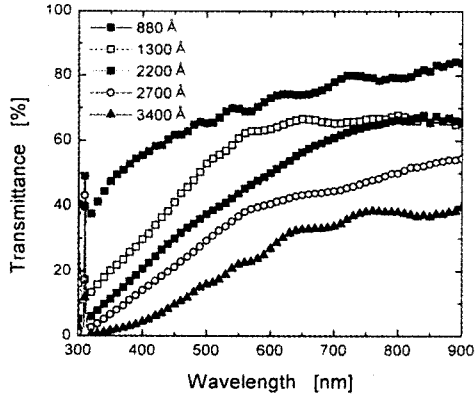


Fig. 10. Transmittances with changes of ITO film thickness on PET substrates.

의 두께에서는 40% 이하의 광투과율을 나타내었다. 한편, 일정 제조조건에서 증착된 ITO 박막의 저항률은 막이 두꺼워질수록 감소하는 경향을 확연하게 보여주고 있다.

#### 4. 결 론

ITO 분말 타겟을 이용한 유리 및 PET기판 위에 dc 마그네트론 스퍼터법에 의해 스퍼터의 증착조건에 따라 ITO박막의 특성을 조사하였다.

1) 낮은 power와 압력에서 증착된 박막은 비정질의 결정구조를 갖지만 power와 압력이 증가함에 따라 결정성장이 촉진되어 (411)면의 우선방위로 성장하였다. 그러나, ITO 박막의 두께에 대한 변화에서는 우선방위가 (222)면으로 바뀌었다.

2) 전기 저항률의 경우, power와 압력이 증가함에 따라 기판의 종류에 관계없이 증가함을 관측하였다. 증착조건이 일정할 경우에는 박막의 두께가 두꺼워지면 저항률은 감소하는 나타내었다.

3) 가시광선 영역에서 광투과율은 power와 두께의 증가에 따라 저하하는 경향을 보여주었다. 그러나, 스퍼터 압력의 증가에 따른 광투과율은 상승하여 8.9 mTorr 이상에서는 90% 이상의 투과율을 나타내었다.

4) 박막의 IR 영역에서의 반사율은 power와 압력이 증가하면 낮은 캐리어와 이동도의 곱으로 인하여 감소하였다.

#### 참 고 문 헌

1. B. S. Chiou, S. T. Hsieh, and W. F. Wu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, pp1740-1744, 1994.
2. T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu, and S. Takata, *Thin Solid Films*, 270, pp37-42, 1995.
3. 신성호, 신재혁, 박광자, 김현후, *한국표면공학회지*, 32, pp583-589, 1999.
4. W. F. Wu and B. S. Chiou, *Thin Solid Films*, 298, pp221-227, 1997.
5. A. K. Kulkarni, K. H. Schulz, T. S. Lim, and M. Khan, *Thin Solid Films*, 308-309, pp1-7, 1997.
6. A. K. Kulkarni, T. S. Lim, M. Khan, and K. H. Schulz, *J. Vac. Sci. Technol.*, A16(3), 1998.
7. R. L. Weiher and R. P. Ley, *J. Appl. Phys.*, 37, pp37-41, 1996.
8. J. C. C. Fan and J. B. Good Enough, *J. Appl. Phys.*, 48, pp3524-3528, 1997.
9. G. Jorgensen, *Proc. 36th Ann. Tech. Conf. SVC, Dallas*, pp23, 1993.
10. Y. K. Yang, *Surf. Coat. Technol.*, 37, pp315, 1989.