

논문 16-10-9

## 방전 플라즈마 해석을 통한 PDP용 ITO 투명전도막의 제작 및 특성

### The Fabrication and Properties of Ito Transparent Conducting Film for PDP by the Discharge Plasma Analysis

곽동주\*, 조문수\*, 박강일\*, 임동건\*\*

(Dong-Joo Kwak\*, Moon-Soo Cho\*, Kang-Il Park\*, and Dong-Gun Lim\*\*)

#### Abstract

In this paper, the ITO thin film, which is considered as one of the most currently used material for the high performance transparent conducting films for the PDP cell, was made in a parallel-plate, capacitively coupled DC magnetron sputtering system. Some electrical and optical properties of ITO films were investigated and discussed on the basis of glow discharge characteristics. The optimized thin film fabricating conditions of Ar gas pressure and substrate temperature were derived from the Paschen curve and glow discharge characteristics. The maximum transmittance of 89.61 % in the visible region and optical band gap of 3.89 eV and resistivity of  $1.67 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$  were obtained under the conditions of 300 °C of substrate temperature and 10~15 mtorr of pressure, which corresponds nearly to that of Paschen minimum.

**Key Words** : ITO thin film, DC magnetron sputtering, PDP cell, Discharge characteristics

#### 1. 서론

Plasma Display Panel(PDP)의 저가·고품질화의 실현을 위해서는 이에 부응하는 새로운 물질의 개발을 비롯하여 물질의 박막화 기술, 소자의 구동 방식의 확립 및 설계 기술 등 많은 요소 기술이 요구된다. 이 중 Indium Tin Oxide(ITO) 박막은 투명전도막으로서 평판디스플레이 소자 및 태양전지, 가스센서, 투명열선 등 많은 응용 분야에 그 사용이 확대되고 있다[1-6]. 투명전도막은 높은 전

기전도 특성과 가시광 영역에 대한 광 투과율이 우수한 박막을 말한다. 이 투명전도막은 1907년 Badeker가 스퍼터링법으로 제작한 Cd 산화 막에서 출발하여 그 이후 산업과 과학의 발달과 함께 저항률이  $1 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$  이하, 가시광 영역에서 90 % 이상의 광 투과율을 갖는 고품질의 투명전도막의 필요성이 요구되고 있다.

스퍼터링법은 대면적 및 연속공정이 용이하며, 성막의 치밀성과 부착력, 그리고 평활도의 면에서 우수하다고 알려져 있다[7]. 하지만, ITO와 같은 산화물 박막은 단체 금속 박막과는 달리 박막의 특성이 그 제조 방법에 크게 의존하므로 원하는 특성의 박막을 얻기 위해서는 박막 제조시의 방전 조건 등 박막 형성의 초기 과정에 대한 제어가 필요하다. 즉, 플라즈마 프로세서에 의한 스퍼터링 방법에 있어, 박막의 밀착력을 비롯한 전기·광학적 특성은 성막시 형성된 방전 플라즈마의 특성에

\* : 경성대학교 전기전자공학전공  
(부산시 대연동 110-1,  
Fax: 051-624-5980

Corresponding Author : djkwak@star.ks.ac.kr  
\*\* : 충주대학교 전자공학과  
2003년 2월 13일 접수, 2003년 3월 17일 1차 심사완료,  
2003년 4월 8일 2차 심사완료, 2003년 4월 29일 최종 심사완료

크게 좌우되므로, 이러한 박막 특성의 제어를 위해서는 안정된 방전 플라즈마의 발생 및 상세한 특성 연구 하에 박막의 효율적 제조 조건을 확립해야한다. 이러한 관점 하에서 박막의 기능에 따른 여러 스퍼터 시스템의 유효성 및 각종 스퍼터 장치에서의 글로우 방전 특성 연구가 활발히 추진되어 왔으나, 박막 특성의 재현성 및 신뢰성을 확보하기 위해서는 방전 조건하에서의 플라즈마 특성과 박막의 물성의 상관 관계에 대한 광범위한 연구 결과의 축적이 필요하다. 그러나 투명전도막으로써의 ITO 박막과 방전 플라즈마의 상관 관계에 관한 연구는 매우 미미한 실정이다.

이에 본 연구에서는 평판형 DC 마그네트론 스퍼터 시스템에서 DC 글로우 방전 특성을 상세히 규명하고, 이에 따른 ITO 박막의 비저항 및 광 투과율 등의 물성에 대한 재연성 확보와 특성 향상을 꾀하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 실험장치

그림 1에 실험장치의 개략도를 나타내고 있다. 진공조는 SUS304로 직경 270 mm, 높이 450 mm의 직원통의 형태이며, 방전중 진공조 내의 온도 상승을 억제하기 위하여 진공조를 수냉벽으로 하였다. 진공조는 로터리 펌프(Rotary Pump)와 유확산 펌프(Oil Diffusion Pump)를 사용하여 초기진공을 약  $10^6$  torr까지 배기한 후, Mass Flow Controller(MFC)로 아르곤 가스를 주입하여 원하는 압력을 조절하였다. 동작 가스로는 순도 99.999%의 아르곤 가스를 사용하였으며, 동작압력은 5~50 mtorr의 범위였다. 전극의 구조는 평판형 마그네트론 방식 이었고, 글로우 방전 및 박막 제작 실험을 위해 사용된 ITO 타겟(NIKKO MATERIALS사)은 순도 99.99%, 직경 3인치, 두께 1/4인치,  $In_2O_3$ 와  $SnO_2$ 는 각각 90 mol% : 10 mol%로 제작되었다. 전극 간격은 글로우 방전 실험을 통하여 안정된 글로우 방전 플라즈마의 형성과 우수한 막 특성을 보인 5 cm로 고정하였다. 기판으로는 코닝 글래스 1737을 유기세척법으로 세척하여 사용하였고, 전원 장치는 DC(2000 V, 1000 mA)를 사용하였으며, 전력 해석기(power analyzer)를 통하여 방전 전압과 전류를 측정하였다.

또한, 제작된 ITO박막은  $\alpha$ -step(DEKTAK 3030), X-ray diffractometer(Rigaku Co., D/max 2100H, Japan), 4-point probe(CMT-ST1000), UV

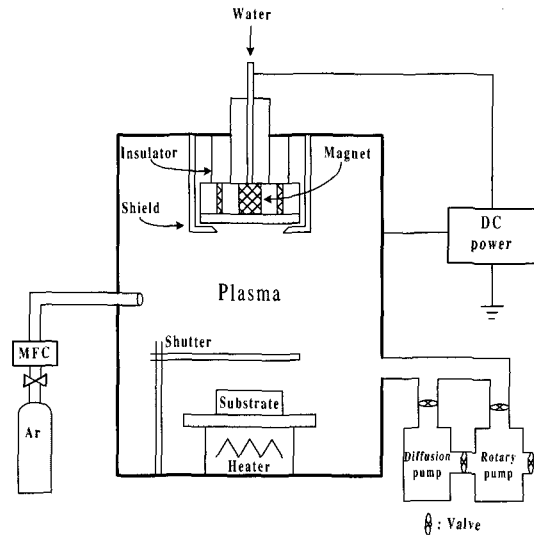


그림 1. DC 마그네트론 스퍼터 장치의 개략도.  
Fig. 1. Schematic diagram of DC magnetron sputtering system.

spectrophotometer(Hitachi Co. U-3000, Japan) 등의 장비를 사용하여 각각의 특성을 측정하고 평가하였다.  $\alpha$ -step을 사용하여 가스 압력 등의 조건에 따른 ITO 박막의 두께 및 증착률을 조사하였으며, X-ray diffractometer로 기판 온도와 가스 압력에 따른 시편의 결정성 및 결정 방향을 조사하기 위하여  $20^\circ \sim 80^\circ$ 의 범위의 회절각( $2\theta$ )에서 X선 회절분석을 하였다. ITO 박막의 미세 표면상태는 원자간력 현미경(Atomic Force Microscope : AFM)으로 박막의 표면 거칠기 및 3차원 형상을 관찰하였다. 전기 비저항은 4-point probe법을 이용하여 측정하였으며, 광 투과도 및 광 흡수도 등과 같은 광 특성을 측정하기 위하여 UV spectrophotometer로 가시광선 영역인 300 nm에서 800 nm의 파장 범위까지 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 전극 간격을 5 cm로 고정하였을 때, 압력의 변화에 대한 방전 개시 전압의 변화를 나타낸다. 본 연구에서 사용한 5~50 mtorr의 압력 범위에서의 방전 개시 전압은 압력과 전극간 거리의 곱의 함수로 주어지는 전형적인 파센 법칙이 성립함을 알 수 있다. 파센 곡선에서 최소 방전 개시 전압에서의  $(P \cdot d)_{min}$  및 최소 방전 개시 전압

은 각각 50~75 mtorr·cm 및 약 180 V였다. 한편, 압력이 감소함에 따라 전자의 평균 자유 행정 이 증가하여 충돌 직전의 전자 에너지가 커지므로 충돌시 전리작용이 활발하여 방전 개시 전압은 지속적으로 감소하나, 최소 방전 개시 전압시의 압력 이하로 압력이 작아지면 기체 입자 밀도의 감소에 따른 충돌 전리 작용이 현저히 줄어들어 방전 개시 전압은 급격히 상승하며, 글로우 방전의 발생 및 안정적인 방전의 유지가 곤란하다. 따라서 그림 2의 파셴 곡선으로부터 스퍼터를 위한 가장 효율적인 압력범위는 10 mtorr~15 mtorr이며, 이 때 최소 방전 개시 전압은 180 V로 추정된다.

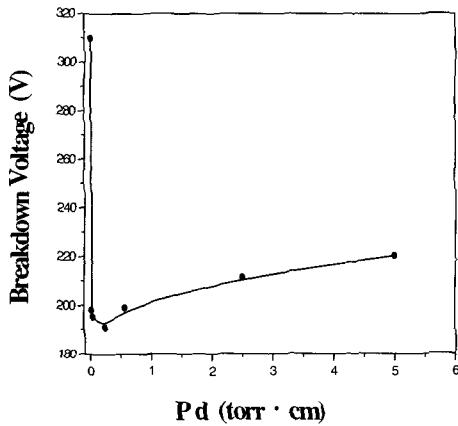
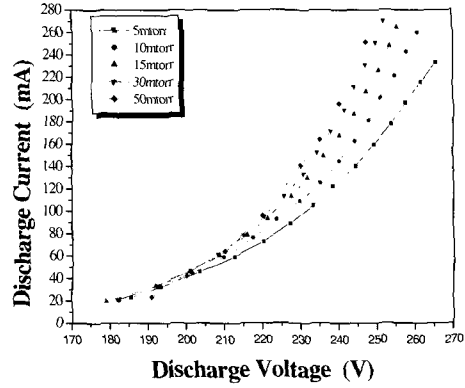
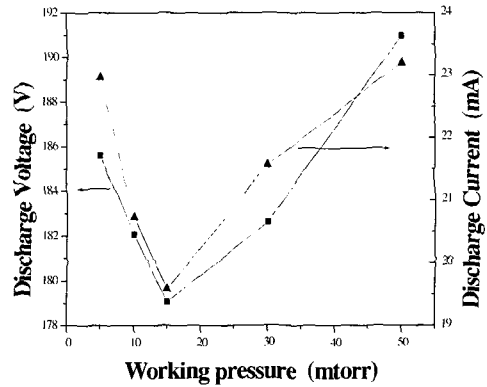


그림 2. ITO 스퍼터링 시스템의 파셴곡선.  
Fig. 2. Paschen curve of ITO sputtering system.

그림 3은 아르곤 가스의 직류 방전 전압-전류 특성을 나타낸다. 그림 3(a)로부터 주어진 조건하의 방전 전류는 압력에 관계없이 약 20 mA~260 mA의 범위였으며, 방전 전압 상승에 대한 방전 전류의 증가 경향은 압력에 관계없이 유사함을 알 수 있다. 또한, 방전 전압이 비교적 낮은 범위에서 증가하면 방전 전류는 완만히 증가하나, 방전 전압이 240~250 V 이상이 되면 전압의 미소증가에 대하여 방전 전류는 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. 이 현상은 본 실험의 가스 압력 범위에서는 방전 특성이 주로 충돌 전리 현상에 기인하기 때문으로 사료된다.



(a) 방전 전압-전류 특성



(b) 방전개시 전압-전류

그림 3. 아르곤 가스의 직류 방전 전압-전류 특성.

Fig. 3. DC discharge voltage vs. discharge current characteristics of Ar gas.

한편, 그림 3(b)는 주어진 압력 조건하에서의 방전 개시 전압 및 이 때의 방전 전류를 나타낸 것으로, 압력이 증가함에 따라 방전 개시 전압 및 전류는 감소하여 압력이 약 15 mtorr에서 최소치를 나타낸 후, 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 그림 2의 파셴곡선의 결과와 일치하는 것으로, 박막의 형성 과정에서 방전 전압 및 전류가 스퍼터율을 비롯하여 광 투과율, 비저항 등의 박막의 제 특성에 큰 영향을 미친다는 점을 감안 할 때, 성막시 에너지 효율 및 우수한 박막 특성을 얻기 위한 전류 밀도의 제어라는 관점 하에서 대단히 중요한 결과로 생각된다. 본 실험의 경우 전류 밀도의 제어가 용이하고 안정적인 증착물을 얻기 위

한 방전 전압의 구간은 240~250 V이며, 이때 방전 전력은 약 40 W였다.

이상의 방전 특성에 대한 고찰 하에 PDP 투명 전극용 ITO 박막을 직류 스퍼터 방식에 의해 제작하였다. 박막형성 시 방전 전력은 40 W로 고정하였으며, 증착 시간은 20분으로, 이때 얻어진 박막의 두께는 디스플레이용 투명전극에 적합한 수 백 nm를 유지 할 수 있었다. 이러한 조건하에 계산된 ITO 박막의 증착률은 압력 조건에 따라 6~34 nm/min의 범위였다. 우선 박막의 두께 특성에 미치는 가스압력의 영향을 고찰하였으며, 기판온도 300 °C의 경우 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 스퍼터 가스 압력과 ITO 박막 두께의 관계는 압력이 증가할수록 두께가 감소하는 것을 알 수 있는데, 이는 압력이 증가하면 방출된 스퍼터 원자가 반응기 내의 기체 분자에 산란되어 기판에 도달하게 되는 원자 수가 감소하여 막 성장이 감소하였기 때문이다[8]. 또한, 두께 특성의 고찰 결과, 박막의 성장이 활발한 압력의 범위는 5~15 mtorr로 곡선 및 방전 특성에서 가장 효율적인 방전이 발생하는 압력 범위와 거의 일치함을 알 수 있었다.

한편, ITO 박막 증착시 증착률은 박막의 특성에 큰 영향을 미친다. ITO 박막은 증착시  $In_2O_3$ 의 산소가 분리되어 산소가 결핍된 막을 형성하여 이루어지며, 여기에 Sn이 첨가되어 전기전도 특성을 개선시키는 것으로 알려져 있다. 이런 이유로 ITO 박막의 증착시 낮은 증착률로 증착 하였을 경우에는  $In_2O_3$ 가 산소와 충분히 결합하여 캐리어로 작용하는 산소공공의 수가 감소하여 전기전도 특성이 나빠지게 되며, 반대로 높은 증착률로 증착 하였을 경우에는 기판에 손상을 주어 결정성장이 잘 이루어지지 않아 전기전도도가 나빠지고 박막의 표면이 거칠어 광 투과율도 떨어진다[9]. 본 실험의 경우, 스퍼터를 위한 가장 효율적인 10~15 mtorr 범위의 압력에서 증착률은 20~30 nm/min로 막의 특성을 고려한 전형적인 스퍼터 증착률을 보였다. 압력 변화에 따른 ITO 박막의 결정구조 변화를 조사하기 위해 X-ray Diffractometer (XRD)에 의한 해석을 하였다.

그림 5는 방전 전력 40 W, 기판온도 300 °C에서 압력에 따른 회절피크를 나타낸 것으로, 그림으로부터 ITO 박막의 주성장면인 (400)면을 비롯하여 (222), (331), (622)면의 회절피크가 관찰되며, 스퍼터 가스 압력이 감소할수록 (400)배향이 강하게 주배향면으로 성장하고 다른 면들은 성장이 억제됨을 알 수 있다. 이것은 압력이 감소할수록 스퍼터된 원자의 평균자유행정길이가 길어지게 되어,

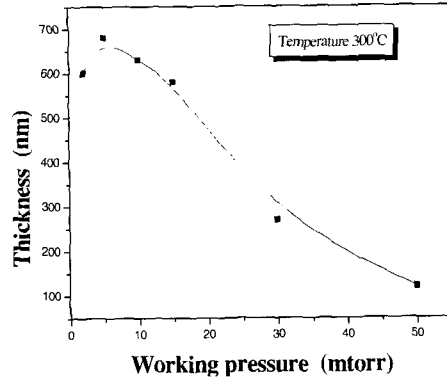


그림 4. 압력 변화에 대한 ITO 박막의 두께변화.  
Fig. 4. Variation of ITO film thickness as a function of working pressure.

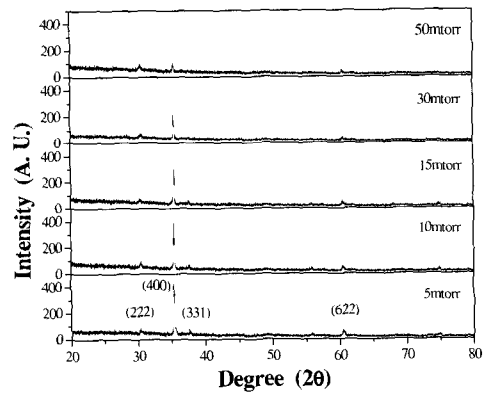


그림 5. 압력 변화에 대한 ITO 박막의 X-ray 회절 패턴.  
Fig. 5. X-ray diffraction pattern of ITO films as a function of working pressure.

원자가 가지게 되는 에너지가 커진 결과로 생각되어진다.

그림 6에는 가스 압력 변화에 대한 표면 거칠기를 나타내었다. 5 mtorr에서 15 mtorr까지는 압력이 상승할수록 표면 거칠기 값은 15.93 nm에서 17.21 nm로 증가하였고, 15 mtorr에서 50 mtorr까지는 17.21 nm에서 1.028 nm로 감소하였다. 측정 결과 표면 거칠기 값은 10 mtorr와 15 mtorr에서 각각 16.74 nm, 17.21 nm로 높게 나타나는데, 이는 XRD 데이터에서 보여준 주배향면으로 강하게 성장하는 300 °C, 10~15 mtorr와 일치하는 것으로 결정화가 크게 진행되어진 결과로 해석된다.

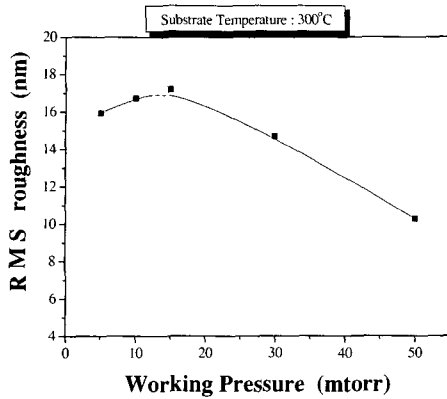


그림 6. 압력 변화에 대한 표면 거칠기.  
Fig. 6. RMS roughness for different working pressure.

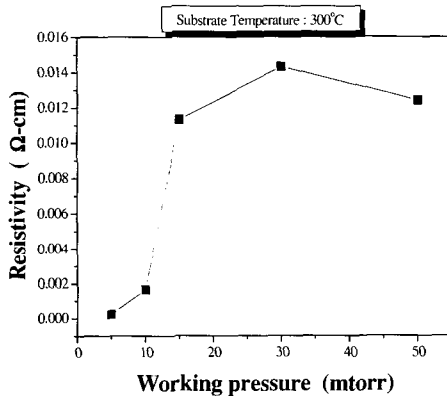


그림 7. 압력 변화에 대한 ITO 박막의 비저항 변화.  
Fig. 7. Variation of ITO thin film resistivity for different working pressure.

그림 7은 방전 전력 40 W, 기판온도를 300 °C에서 스퍼터 가스 압력에 따른 비저항의 변화를 조사하였다. 그림으로부터 ITO 박막의 비저항 특성은 가스 압력이 감소할수록 비저항이 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있었다. 이는 스퍼터된 입자들의 에너지 값이 증가하여 증착된 박막의 결정성 등이 개선되었던 결과로 생각된다. 가장 낮은 비저항값은 300 °C, 5 mtorr에서 얻어 졌으며, 이때 비저항 값은  $2.36 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$ 였다. 5 mtorr에서 증착된 박막의 비저항 값보다는 다소 높으나 박막 두께 특성 및 XRD 분석 결과 등을 고려하여 10 mtorr가 최적조건으로 생각되며, 이는 파센 곡

선의 최소 방전 압력에 해당하는 압력 범위와 일치하였다.

그림 8은 압력 조건을 최적조건인 10 mtorr 로 고정한 후 기판온도를 가변 하여 제작한 박막의 광 투과도 스펙트럼의 측정결과이다. 기판온도가 높아질수록 가시광선영역에서 광 투과도가 높아지고 자외선영역에서 optical edge가 짧은 파장 쪽으로 이동함을 알 수 있다. optical edge가 짧은 파장 쪽으로 이동하는 이유는 기판의 온도가 높아질수록 전자의 농도가 증가하여 일어난 현상으로 사료된다[10]. 본 실험의 경우, 기판온도가 높아질수록 가시광선영역에서 광 투과도가 향상되는 이유는 결정성이 개선되고 결정입자가 성장하였기 때문으로 생각된다. 그림 8의 광 투과도 스펙트럼의 투과도를 400 nm에서 800 nm까지 평균하여 나타낸 결과, 300 °C일 때 광 투과도의 평균이 89.61 %로 가장 좋았다. 또한 광 투과도 스펙트럼을  $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$  그래프로 변환하여 optical band gap을 구한 결과, 기판온도가 높아질수록 optical band gap이 증가한다. 이는 높은 기판 온도에서 증착된 ITO 박막일수록 전기전도도에 기여하는 캐리어의 수가 증가하기 때문으로 생각되어진다. 계산된 optical band gap은 기판온도가 300 °C일 때 3.89 eV로 가장 높았다.

우수한 PDP용 투명전극을 제작하기 위해서는 높은 투과도를 가져야 하는 동시에 낮은 비저항 값을 가져야한다.

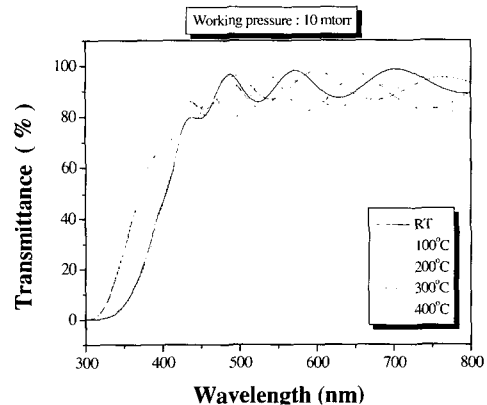


그림 8. 기판온도 변화에 대한 ITO 박막의 광 투과도 스펙트럼.  
Fig. 8. Optical transmittance spectra of ITO films with substrate temperature variations.

표 1. 기판온도에 따른 광 투과도와 비저항의 변화.

Table 1. Variation of ITO film transmittance and resistivity for different substrate temperature.

Substrate Temp. (°C)	T(%)	$\rho$ ( $10^{-3}$ ) ( $\Omega$ -cm)
100	85.36	14.3
200	88.94	11.3
300	89.61	1.67
400	85.48	2.15

표 1은 기판온도에 대한 광 투과도와 비저항의 측정결과를 나타내었다. 10 mtorr, 300 °C에서 증착된 박막의 경우 89.61 %의 가장 높은 투과율을 가졌을 뿐만 아니라  $1.67 \times 10^{-3} \Omega$ -cm의 낮은 비저항 값을 가졌다.

이상으로부터 최적화 된 방전 조건인 10 mtorr, 300 °C의 공정에서 가장 높은 투과도와 낮은 비저항 값을 구할 수 있었다. 이는 파센곡선 및 방전 특성에서 가장 효율적인 방전이 발생하는 압력 범위와 거의 일치함을 알 수 있다.

#### 4. 결론

우수한 방전 조건을 확립하는 것이 우수한 특성의 박막을 얻는 것이므로, 본 연구에서는 평판형 직류 마그네트론 스퍼터 시스템의 DC 글로우 방전 조건에 따른 PDP Cell용 ITO 투명 전도막의 특성을 조사하였다.

파센 곡선으로부터 5 cm 전극의 거리에서 가장 효율적인 박막의 형성압력은 10~15 mtorr 정도의 범위이고, 최소 방전 개시 전압은 180 V이다. 또한, X-ray 회절 패턴에서 살펴보면, ITO 박막의 주성장면인 (400)면을 비롯하여 (222), (331), (622)면의 회절피크가 관찰되며, 스퍼터 가스 압력이 감소할수록 (400)배향이 강하게 지배향면으로 성장하고 다른 면들은 성장이 억제됨을 알 수 있다. 기판온도 300 °C, 10~15 mtorr의 압력 조건하에서 가시광 영역에서 최대 투과율과 낮은 전기 비저항은 막두께 630 nm에서 각각 89.61 %와  $1.67 \times 10^{-3} \Omega$ -cm이다. 이는 최적화 된 방전 조건인 10 mtorr, 300 °C의 공정에서 가장 우수한 박막이 얻어졌음을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R01-2002-00000342-0)지원으로 수행되었음.

#### 참고 문헌

- [1] R. Tueta and M. Braguier, "Fabrication and characterizations of indium tin oxide thin films for electroluminescent applications", *Thin Solid Films*, Vol. 80, No. 1, p. 143, 1981.
- [2] J. L. Deschamps, "Recent development of technology for color-plasma-display", *SID*, p. 315, 1944.
- [3] J. M. Meek and J. D. Craggs, "Electrical Breakdown of Gases", Oxford, England, Clarendon Press, p. 80, 1953.
- [4] H. Murakami, "A pulse discharge panel display for producing a color TV picture with high luminance and luminous efficiency", *IEEE Trans. Electron Devces.*, Vol. ED-29, p. 888, 1982.
- [5] J. C. Manificier and J. P. Fillard, "Deposition of  $In_2O_3$  layers on glass substrates using a spraying method", *Thin Solid Films*, Vol. 77, p. 67, 1981.
- [6] 한국전기전자재료학회, "반응성 직류마그네트론 스퍼터링에 의한 ITO 박막 형성에 관한 연구", *전기전자재료학회논문지*, 8권, 6호, p. 699, 1995.
- [7] 한국전기전자재료학회, "DC 마그네트론 스퍼터링의 비대칭 자석구조에 의한 ITO 박막 제조 및 물성에 관한 연구", *전기전자재료학회 논문지*, 10권, 7호, p. 700, 1997.
- [8] 한국전기전자재료학회, "ITO/p - InP 태양전지 제작", *전기전자재료학회논문지*, 7권, 3호, p. 243, 1994.
- [9] Mali Venkatesan, Susan McGee, and Uday Mitra, "Indium tin oxide thin films for metallization in microelectronic device", *Thin Solid Films*, Vol. 170, issue 2, p. 151, 1989.
- [10] A. J. Steckl and G. Mohammed, "The effect of ambient atmosphere in the annealing of indium tin oxide films", *J. Appl. Phys.*, Vol. 51, p. 3890, 1980.