

논문 17-12-4

PET 기판 위에 증착된 ITO 투명전도막의 전기적 · 광학적 특성

Electrical and Optical Properties of ITO Thin Films Prepared on the PET Substrate

송우창^{1,a}
(Woo-Chang Song^{1,a})

Abstract

ITO films on PET substrate were prepared by DC magnetron sputtering method using powdery target with different deposition conditions. In addition, the electrical and optical properties were investigated. As the sputtering power and working pressure were higher, the resistivity of ITO films increased. The optical transmittance deteriorated with increasing sputtering power and thickness. As the working pressure increased, however, the optical transmittance improved at visible region of light. From these results, we could deposited ITO films with $8 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ of resistivity and 80 % of transmittance at optimal conditions.

Key Words : ITO, TCO, Sputtering, PET substrate, Electrical property, Optical property

1. 서론

ITO(Indium-Tin-Oxide)는 n-type 전도 특성을 갖는 산화물 반도체로서 가시광 영역에서의 높은 광투과율 및 낮은 전기 비저항을 나타내기 때문에 태양전지, 액정디스플레이(liquid crystal display), 터치스크린(touch screen) 등의 투명전극 재료, 전계발광(electro-luminescent)소자, 표면발열체, 열반사 재료 등 다양한 분야에 응용되고 있다.

이들 분야에서 대부분 기판으로 사용하고 있는 유리의 경우 파손의 우려와 유연성, 기판 두께 등에 제한이 있으므로 이러한 문제점들을 해결하기 위해 최근 acryl, polycarbonate(PC), polypropylene(PP), polyethylene terephthalate(PET)와 같은 투명 플라스틱 기판 위에 ITO 박막을 증착하는

기술에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[1-5].

ITO 박막의 제조 방법으로는 chemical vapor deposition(CVD), e-beam evaporation, spray-pyrolysis, sputtering 등이 있으나 대부분의 방법들이 300 ℃ 이상의 높은 제조온도 또는 후 열처리 공정이 요구되므로 제조 가격의 상승뿐만 아니라 유연성이 우수한 플라스틱 기판 및 필름 위에 제조가 어렵다는 단점이 있다. 또한 플라스틱 필름 위에 ITO 박막을 코팅하여 상용화시키기 위해서는 대면적으로 증착이 가능하고, 전기적 · 광학적 특성이 우수하며, 저가격으로 제조하여야 한다. 이러한 조건들을 만족시키는 증착방법으로는 마그네트론 스퍼터링법이 있는데[1,2,6-10], 다른 방법들에서는 얻기 어려운 매우 얇은 두께의 박막 증착이 가능하며, 균일성이 우수하다. 따라서 상용화 기술로는 대부분 마그네트론 스퍼터링법을 채택하고 있다. 그러나 플라스틱 기판의 경우 열에 의해 쉽게 변형되므로 유리 기판을 사용한 경우와는 달리 스퍼터 전력(sputtering power), 기판온도 및 열처리 온도 등의 제조조건에 제한을 받게 된다. 또한 상온에서 ITO 투명박막을 제조할 경우 ITO 고유의 전기 · 광학적 특성의 저하로 인하여 그 응용분야가

1. 삼척대학교 전기제어공학부
(강원 삼척시 교동 산 253)
a. Corresponding Author : swc8384@hanmail.net
접수일자 : 2004. 7. 28
1차 심사 : 2004. 8. 8
2차 심사 : 2004. 10. 9
심사완료 : 2004. 11. 4

축소되기 때문에 기존의 유리 기판을 사용한 경우와는 다른 적합한 증착조건이 조사되어야 한다.

한편, ITO의 경우 산화물 자체가 전류를 통하기 때문에 스퍼터링 타겟으로 사용이 가능하다. 산화물을 타겟으로 사용할 경우 In-Sn 합금을 타겟으로 사용할 경우와는 달리 별도의 산소 공급이 필요하지 않고 재현성이 우수한 물성을 얻을 수 있는 장점이 있다. 그러나 합금 타겟에 비해 취급상의 주의가 요구되며, 지나치게 스퍼터 전력이 높을 경우 타겟이 파괴되는 현상이 발생될 수 있으므로 실험 도중 많은 주의가 요구된다. 또한 ITO와 같이 타겟 가격이 비싼 경우 타겟 이용의 효율성은 박막 제조 비용 측면에서 매우 중요하게 된다. 일반적으로 스퍼터링 타겟의 국부적인 소모로 인해 이용 효율은 보통 20 % 이하이다[11]. 따라서 타겟 이용 효율의 향상은 박막의 제조 비용을 감소시키고, 타겟 교환에 소비되는 시간을 줄여주게 된다. 본 연구에서는 타겟 제작에 드는 비용을 줄이고, 타겟 이용의 효율성을 높이기 위해 기존의 세라믹 타겟 대신 분말 타겟을 사용하여 PET 기판 상에 ITO 박막을 DC magnetron sputtering법에 의해 제조하고, 스퍼터 전력 및 압력과 같은 제조조건에 따른 박막의 전기적, 광학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

ITO 박막을 증착할 기판으로 PET와 비교를 위해 slide glass를 사용하였다. 유리 기판은 아세톤, 메탄올 순서로 20분간 초음파 세척하고, D. I. water로 rinse한 후 질소 gun으로 물기를 제거하여 사용하였다. PET 기판의 경우 세척액과의 화학적 반응을 방지하기 위해 메탄올만을 이용하여 20분간 초음파 세척하였다.

ITO 박막 제조를 위해 DC magnetron sputtering 장비를 사용하였다. 타겟으로는 ITO ($In_2O_3+10 \text{ wt}\% \text{ SnO}_2$) powder를 2 inch의 copper holder에 넣고 press하여 사용하였다. 시편 제조를 위해 먼저 chamber 안을 mechanical pump와 turbo pump를 이용하여 10^{-6} Torr 이하로 배기한 후 아르곤 가스를 주입하여 원하는 압력을 유지시켜 시편을 제조하였다. ITO 박막의 물성은 스퍼터 전력 및 압력, 기판온도, 열처리 등과 같은 제조조건에 따라 크게 변화하기 때문에 최적의 증착조건을 조사하기 위해 제조조건을 변화시켜가며 박막을 제조하였다. 단, 기판온도의 경우 PET film을 기판으로 사용할 경우 변형을 방지하기 위해 가열

하지 않았다. 표 1에 ITO 박막 제조에 사용된 제조조건을 나타내었다.

표 1. ITO 박막의 제조조건.

Table 1. Prepared condition of ITO films.

Deposition parameter	Condition
Target-substrate distance	6 cm
Sputtering power	10~80 Watt
Working pressure	2~20 mTorr
Substrate rotation speed	6 rpm.
Base pressure	3×10^{-5} Torr
Substrate temperature	room
Thickness	50~400 nm

3. 결과 및 고찰

박막의 증착률은 막 두께를 증착시간으로 나눈 값으로 정의되며, 박막 두께 조절은 특히 정밀한 다층 코팅의 경우 매우 중요하게 된다[12]. 그림 1은 스퍼터 전력에 따른 ITO 박막의 증착률을 나타낸 것이다. 스퍼터 전력이 증가함에 따라 ITO 박막의 증착률은 지수적으로 커지는 경향을 나타내었으며, 이와 유사한 결과가 이전 연구에서 보고되었다[12-14].

이것은 전력 증가에 따라 분말 타겟에 전달되는 에너지가 커지고, 그 결과 타겟으로부터 보다 많은 입자들이 스퍼터 되어 기판 표면에 도달하기 때문이다.

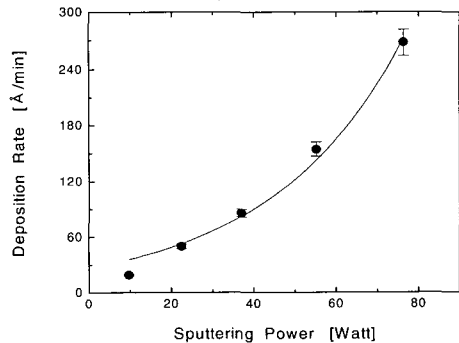


그림 1. 스퍼터 전력에 따른 ITO 박막의 증착률.
Fig. 1. Deposition rate of ITO films deposited at various sputtering powers.

그러나 지나치게 높은 스퍼터 전력의 경우 오히려 전기적 물성의 저하를 초래할 수 있으며, 특히 플라스틱 기판의 경우 스퍼터된 원자 및 고에너지 입자 (2차전자, 산소 음이온 및 반발 Ar 원자 등) 충격력이 전력이 증가함에 따라 급격하게 증가하며, 그 결과 기판온도의 상승이라는 역효과에 의해 기판의 휘어짐이나 용융 등이 발생할 수 있으므로 최적 스퍼터 전력의 설정은 매우 중요하다.

스퍼터 전력에 따른 ITO 박막의 결정구조를 알아보기 위하여 X-선 회절검사를 하여 그 결과를 그림 2에 나타내었다. XRD 검사 결과 낮은 스퍼터 전력에서는 In₂O₃에 대응하는 어떠한 peak도 관찰되지 않는데, 이것은 증착된 ITO 박막이 비정질 형태의 결정구조를 가지고 성장했음을 의미한다. 그러나 전력이 증가함에 따라 cubic phase In₂O₃의 (222)면에 대응하는 peak가 나타나기 시작하며, 55 Watt 이상의 power에서는 (411)면에 해당하는 강한 peak 및 (422)면 peak가 관찰되었다. 이러한 결정구조 및 우선방위의 변화는 타겟으로부터 스퍼터된 입자의 에너지에 관계된다. 즉, 스퍼터 전력이 높을수록 기판 표면에 도달하는 입자의 에너지가 증가하고, 기판에서 결정성장이 촉진됨을 알 수 있다.

그림 3은 스퍼터 전력에 따른 ITO 박막의 비저항 변화를 나타낸 것이다. 기판의 종류에 관계없이 전력이 높아짐에 따라 비저항은 증가하는 경향을 나타내었다. 스퍼터 전력에 따른 비저항 증가는 고에너지 음이온들의 충돌에 의한 ITO 박막의 손상 때문으로 생각된다. 보통 DC 스퍼터링의 경우 -350 V에서 -450 V 정도의 전압이 타겟에 인가된다. 타겟 위에서 생성된 산소 이온과 같은 음이온들은 negative potential에 의해 가속되어 기판과의 충돌에 의해 ITO 박막의 손상을 가져온다. 또한 낮은 전력에서는 유리 기판 위에 증착된 ITO 박막이 PET 기판 위에 증착된 박막보다 작은 비저항 값을 나타내지만 37 Watt 이상의 경우 오히려 PET 기판 위에 증착된 박막의 비저항이 작은 것으로 조사되었다. PET 기판의 경우 유리 기판보다 거칠기가 증가할 것으로 생각되는데, 이러한 표면 거칠기는 막의 전도도에 영향을 미친다. 일반적으로 표면 거칠기가 증가할수록 surface scattering의 증가로 인해 비저항은 증가한다. 따라서 PET 기판 위에 증착된 ITO 박막의 경우 표면 거칠기의 증가로 인해 비저항이 유리기판의 경우보다 커지는 것으로 생각된다.

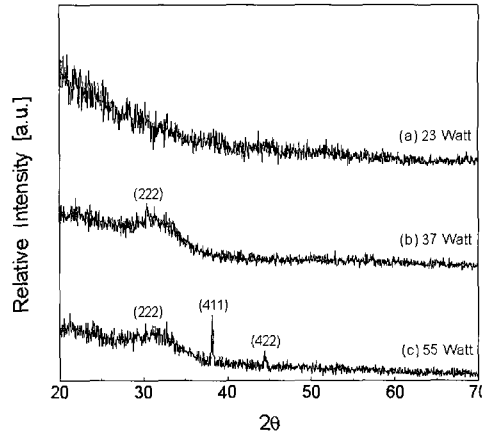


그림 2. 스퍼터 전력에 따른 ITO 박막의 X-선 회절 패턴.

Fig. 2. XRD patterns of ITO films deposited at various sputtering powers.

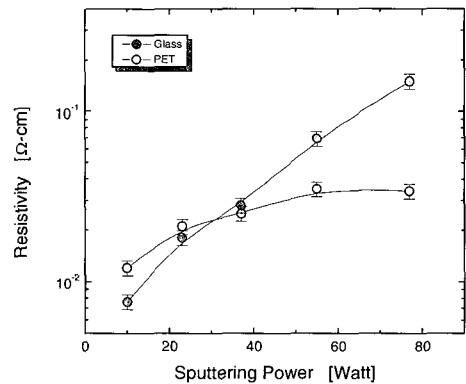


그림 3. 스퍼터 전력에 따른 ITO 박막의 비저항.

Fig. 3. Dependence of electrical resistivity of ITO films on sputtering power.

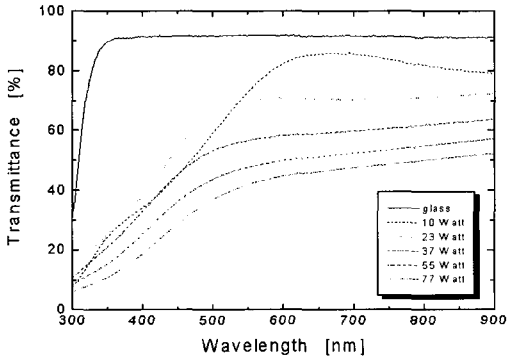
그림 4는 각각 유리 기판과 PET 기판에 증착된 ITO 박막의 광투과율을 스퍼터 전력에 따라 나타낸 것이다. 유리 기판 위에 증착된 경우 낮은 전력에서는 흡수단 이상의 파장 영역에서 80 % 이상의 광투과율을 나타내었으나, 전력이 증가함에 따라 가시광 영역에서의 투과율은 감소하였고, 흡수단이 단파장 쪽으로 이동함을 관찰할 수 있다. 이러한 흡수단의 이동은 밴드갭의 변화를 의미한다. 한편, PET 기판 위에 증착된 ITO 박막의 광투과

율은 스퍼터 전력이 10 Watt에서 23 Watt로 증가함에 따라 향상되지만 그 이상의 전력에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 스퍼터 전력 증가에 따른 투과율의 감소는 ITO 박막 내 산소 농도의 감소로 설명될 수 있다[15]. 즉, 높은 스퍼터 전력의 경우 기판은 보다 많은 충돌을 겪게 되며, 박막 성장 중 산소는 ITO 박막으로부터 re-sputter될 수 있다. 그 결과 박막 내 산소의 양은 감소하여 막의 투과율은 감소하게 된다.

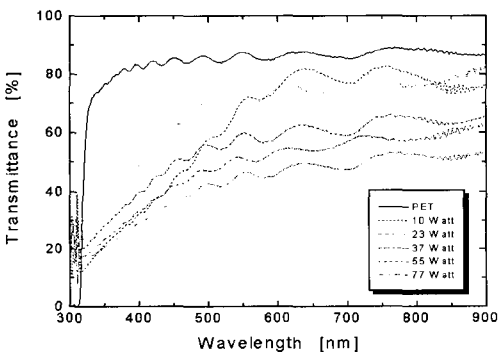
그림 5는 스퍼터 압력에 따른 ITO 박막의 증착률을 나타낸 것이다. 스퍼터 압력이 높아짐에 따라 ITO 박막의 증착률이 감소함을 볼 수 있다. 보다 높은 압력에서 스퍼터된 입자들과 가스 원자들 사

이의 더욱 많은 충돌이 발생하여 증착률이 감소한다.

그림 6은 스퍼터 압력에 따른 ITO 박막의 XRD 회절 pattern을 나타낸 것이다. 5.8 mTorr 이하의 낮은 스퍼터 압력에서는 낮은 스퍼터 전력에서 제조된 ITO 박막에서와 같이 In_2O_3 에 해당하는 어떠한 peak도 관찰되지 않았으나 압력이 8.9 mTorr로 증가함에 따라 cubic In_2O_3 의 (411)면에 해당하는 peak가 관찰되었다.



(a)



(b)

그림 4. 스퍼터 전력에 따른 ITO 박막의 광투과율: (a) 유리기판, (b) PET 기판.

Fig. 4. Optical transmittance of ITO films deposited at various sputtering powers: (a) glass and (b) PET.

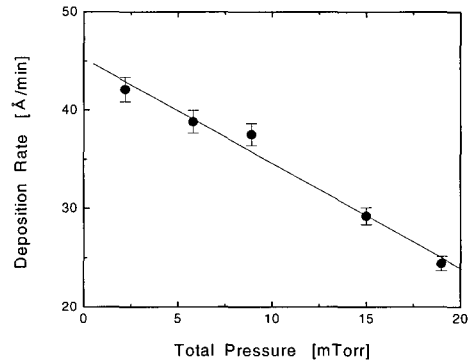


그림 5. 스퍼터 압력에 따른 ITO 박막의 증착률.

Fig. 5. Deposition rate of ITO films deposited at various sputtering pressures.

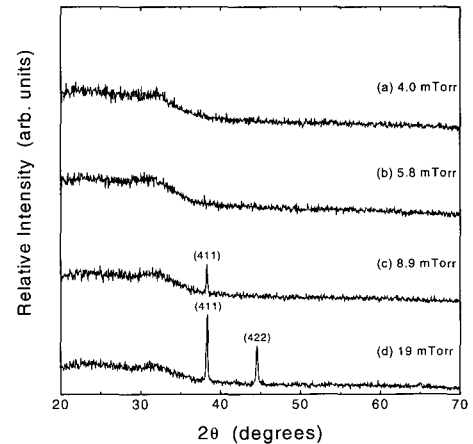


그림 6. 스퍼터 압력에 따른 ITO 박막의 X-선 패턴.

Fig. 6. XRD patterns of the ITO films deposited at different sputtering pressures.

압력을 더욱 증가시키면 스퍼터 전력의 경우에서와 유사하게 (411)면 peak 세기는 더욱 커지고, 8.9 mTorr에서는 관찰되지 않았던 (422)면에 해당하는 peak이 나타났다. 이러한 결과로부터 낮은 스퍼터 압력의 경우 증착된 ITO 박막은 비정질 형태의 결정구조를 가지나 압력이 증가함에 따라 (411)면으로의 우선 방위를 가지고 성장함을 알 수 있다.

스퍼터 압력에 따른 비저항의 변화를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 박막의 비저항은 유리기판과 PET 기판 모두 스퍼터 압력 5.8 mTorr 까지 증가하는 동안에는 감소하였지만 5.8 mTorr 보다 높은 압력에서는 증가하는 경향을 나타내었다.

그림 8은 서로 다른 스퍼터 압력에서 증착한 ITO 박막의 광투과율을 나타낸 것이다. 4.0 mTorr 이하의 압력에서 제조된 시편은 기판의 종류에 관계없이 80 % 이하의 광투과율을 나타내지만 sputtering 압력이 증가함에 따라 크게 향상됨을 알 수 있다. 또한 8.9 mTorr 이상의 압력에서 유리 기판과 PET 기판의 경우 각각 80 %와 90 % 이상의 투과율을 나타내어 유리 기판보다 PET 기판에 증착된 ITO 박막이 보다 높은 광투과 특성을 보였다. 그림 7, 8과 같이 높은 압력에서 ITO 박막의 비저항이 증가하는 이유 및 높은 광투과 특성을 보이는 것은 스퍼터 압력이 높아지면서 박막 내 산소 농도가 증가하기 때문으로 생각된다.

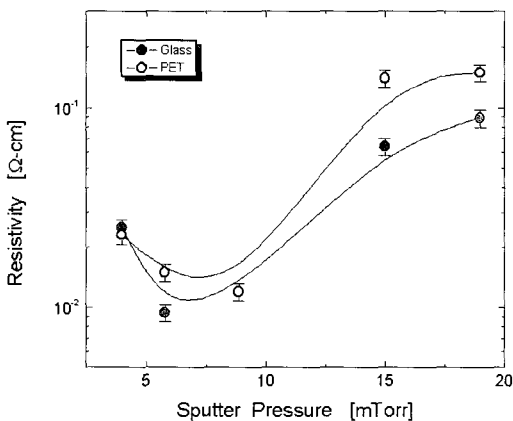
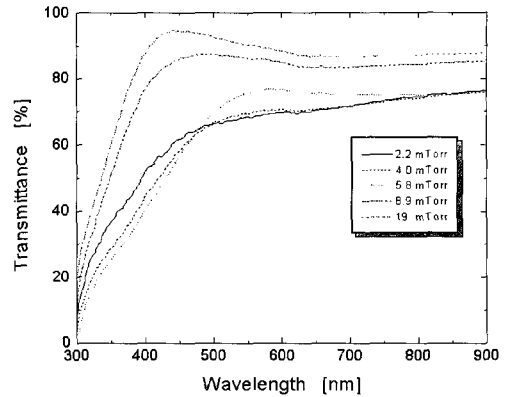
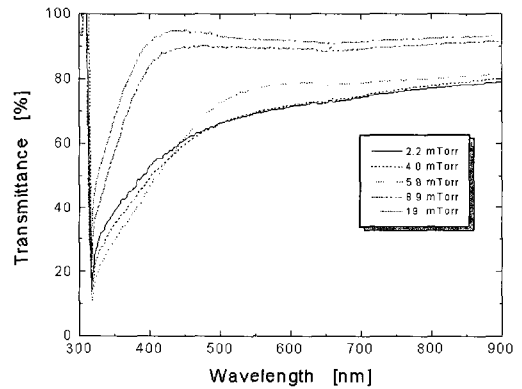


그림 7. 스퍼터 압력에 따른 ITO 박막의 비저항.
Fig. 7. Variation of electrical resistivity of ITO films deposited at different sputtering pressure.



(a)



(b)

그림 8. 스퍼터 압력에 따른 ITO 박막의 광투과율.
Fig. 8. Optical transmittance of ITO films deposited at different sputtering pressures: (a) glass and (b) PET.

4. 결론

분말 타겟을 이용하여 PET 및 유리 기판 상에 DC magnetron sputtering법에 의해 ITO 박막을 제조하여 증착조건에 따른 박막 특성을 조사한 결과 ITO 박막의 증착속도는 스퍼터 전력에 따라 증가하였으나 스퍼터 압력이 높아짐에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 낮은 스퍼터 전력에서 증착된 ITO 박막은 비정질 형태의 결정구조를 가지나 전력이 높아짐에 따라 기판에서 결정성장이 촉진되어 (411)면으로의 우선 방위를 가지고 성장함을

알 수 있었다. 전기 비저항의 경우 기판의 종류에 관계없이 스퍼터 전력이 증가함에 따라 커짐을 관찰할 수 있었다. ITO 박막의 가시광 영역에서의 광투과율은 기판의 종류에 관계없이 스퍼터 전력 증가에 따라 저하되었다. 또한, 10 W 및 5.8 mTorr의 스퍼터 전력 및 압력에서 $7.6 \times 10^{-3} \Omega$ -cm의 비저항 및 80 %의 광투과율을 갖는 최적의 ITO 박막을 제조할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] Bi-Shiou Chiou, Shu-Ta Hsieh, and Wen-Fa Wu, "Deposition of indium tin oxide films on acrylic substrates by radio-frequency magnetron sputtering", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 77, p. 1740, 1994.
- [2] A. K. Kulkarni, K. H. Schulz, T. S. Lim, and M. Khan, "Electrical, optical and structural characteristics of indium-tin-oxide thin films deposited on glass and polymer substrates", Thin Solid Films, Vol. 270, p. 1, 1997.
- [3] T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu, and S. Takata, "Physics of very thin ITO conducting films with high transparency prepared by DC magnetron sputtering", Thin Solid Films, Vol. 270, p. 37, 1995.
- [4] Wen-Fa Wu and Bi-Shiou, "Deposition of indium tin oxide films on polycarbonate substrates by radio-frequency magnetron sputtering", Thin Solid Films, Vol. 298, p. 221, 1997.
- [5] A. K. Kulkarni, T. S. Lim, M. Khan, and Kirk H. Schulz, "Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films deposited on polyethylene terephthalate substrates by rf sputtering", J. Vac. Sci. Technol., Vol. A16(3), p. 1636, 1998.
- [6] E. Terzini, P. Thilakan, and C. Minarini, "Properties of ITO thin films deposited by RF magnetron sputtering at elevated substrate temperature", Mat. Sci. Eng., Vol. B77, p. 110, 2000.
- [7] I. Baía, B. Fernandes, P. Nunes, M. Quintela, and R. Martins, "Influence of the process parameters on structural and electrical properties of r.f. magnetron sputtering ITO films", Thin Solid Films, Vol. 383, p. 244, 2001.
- [8] M. J. Brett, R. W. McMahon, J. Affinito, and R. R. Parsons, "High rate planar magnetron deposition of transparent, conducting, and heat reflecting films on glass and plastic", J. Vac. Sci. Technol., Vol. A1(2), p. 352, 1983.
- [9] B. S. Chiou and S. T. Hsieh, "R. F. magnetron-sputtered indium tin oxide film on a reactively ion-etched acrylic substrate", Thin Solid Films, Vol. 229, p. 146, 1993.
- [10] 박강일, 김병섭, 임동건, 이수호, 광동주, "Bias 전압에 따른 ZnO:Al 투명 전도막의 전기적 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 7호, p. 738, 2004.
- [11] Y. K. Yang, "A method of increasing the utilization ratio of planar magnetron sputtering targets", Surf. and Coat. Technol., Vol. 37, p. 315, 1989.
- [12] Wen-Fa Wu and Bi-Shiou Chiou, "Properties of radio-frequency magnetron sputtered ITO films without in-situ substrate heating and post-deposition annealing", Thin Solid Films, Vol. 247, p. 201, 1994.
- [13] C. V. R. Vasant Kumar and Abhai Mansingh, "Effect of target-substrate distance on the growth and properties Rf-sputtered indium tin oxide films", J. Appl. Phys., Vol. 65(3), p. 1270, 1989.
- [14] M. A. Martínez, J. Herrero, and M. T. Gutiérrez, "Post-deposition annealing effects in RF reactive magnetron sputtered indium tin oxide thin films", Sol. Energy Mater. and sol. cells, Vol. 26, p. 309, 1992.
- [15] W.-F. Wu, B.-S. Chiou, and S.-T., "Effect of sputtering power on the structural and optical properties of RF magnetron sputtered ITO films", Hsieh, Semicond. Sci. Technol., Vol. 9, p. 1242, 1994.