

# 나노인덴터에 의한 ITO / Glass 박막재의 기계적 특성

윤한기\* · 김도형\*\* · 신도훈\*\*\* · Ri-ichi Murakami\*\*\*

\*동의대학교 기계공학과

\*\*동의대학교 대학원 기계공학과

\*\*\*토쿠시마대학 기계공학과

## Mechanical Properties of ITO / Glass Thin Film by Indentation Method

HAN-KI YOON\*, DO-HYOUNG KIM\*\*, DO-HOON SHIN\*\*\* AND RI-ICHI MURAKAMI\*\*\*

\*Department of Mechanical Engineering, Dong-eui University, Busan, Korea

\*\*Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Dong-eui University, Busan, Korea

\*\*\*Department of Mechanical Engineering, Tokushima University, Tokushima, Japan

**KEY WORDS:** Nano-indentation 나노인덴테이션, Elastic modulus 탄성계수, Hardness 경도, Indium tin oxide 인듐 주석 산화물

**ABSTRACT:** The thin film of indium tin oxide (ITO) was prepared using the inclination opposite target type DC magnetron sputtering equipment onto the glass substrate at room temperature, using oxidized ITO with In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> in a weight ratio of 9:1. The elastic modulus and hardness of the ITO thin films, prepared at different deposition conditions, were determined through anano-indentation experiment. The work pressure was varied from 2.6×10<sup>-1</sup> to 8.3×10<sup>-1</sup>Pa. The results show that the variation of work pressure during film deposition could vary significantly, according to the elastic modulus and hardness of the ITO thin films. It also can be seen that a minimum value exists in the film resistivity for the ITO thin films, prepared according to the variation of work pressure. However, the ITO film produced at room temperature had a microstructure in which a X ray diffraction peak is not clear, regardless of the work pressure.

### 1. 서 론

Indium tin oxide (ITO) 박막은 가시광선 영역에서 높은 투과율과 10<sup>4</sup>Ω·cm 전후의 낮은 저항률을 가지는 투명전도막으로써 태양전지, 터치패널, 액정 디스플레이 및 선박의 무선 전자파 차폐용 등에 투명전극글라스와 열선판재글라스와 전자파차폐 실드글라스를 위한 기능성글라스에 응용되고 있다 (Minami et al., 1995). 이것들은 모두 ITO 박막을 글라스기판에 피복하고 있기 때문에 무거운 충격에 약한 결점을 가지고 있다. 이 결점을 극복하기 위하여 유기기판에 ITO 박막을 피복하는 연구가 행하여지고 있다(Nunes et al., 2003). 예를 들면 DC반응마그네트론 스파터법에 의해 스파터 전압을 내려 Polyethylene terephthalate (PET) 기판의 변질을 억제하면서 실온에서 양호한 ITO 박막을 얻을 수 있는 것을 보고되어 있다(Shin et al., 2003). 또한 기판에 입사하는 증착입자의 운동에너지를 억제함과 동시에 증착입자의 입사 각도를 수직으로 하는 것에 따라 기판온도가 323K 이하에도 양호한 ITO 박막이 얻어지는 것을 보고되어 있다(Hoshi and Kiyomura, 2002). 뿐만 아니라, In 및 Sn의 금속 타겟에 각도를 주는 것으로부터 산소부이온에 기인한

고에너지입자의 기관충격을 제어하는 것으로써 실온에도 양호한 ITO 박막을 얻고 있다(김도형 등, 2005). 일반적으로 양호한 저항율과 투과율을 가지는 ITO 박막은 통상 473K 이상의 기관온도에서 성막 된다. 그러나 이러한 소재를 해양선박용으로 사용 시 강풍과 큰 진동에 견딜 수 있는 기계적 특성을 고려해야 함으로 박막재의 기계적 물성측정 기법 등이 요구되고 있다(정헌재 등, 2004).

따라서 본 연구에서는 경사타겟을 대향하게 배치하는 것에 따라 스파터 입자의 충격을 완화시켜, 화합물박막의 성막을 실온에서 가능하게 한 경사대향타겟형 DC 마그네트론 스파터 장치(DC magnetron sputtering)를 사용하고, 타겟에 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(90wt%)와 SnO<sub>2</sub>(10wt.%)의 소결체, 글라스기판을 사용하여 ITO 박막을 실온에서 성막 시켰다. 이때 기관온도의 상승을 억제하기 위하여 히터를 사용하지 않고, 타겟과 기관까지의 거리를 300mm로 일정하게 하고 기관을 4.5rpm으로 회전시켜 성막 시켰으며 작업압력(Work pressure)을 2.6×10<sup>-1</sup>~8.3×10<sup>-1</sup>Pa의 범위에서 변화시켜 ITO 박막의 결정성 분석과 기계적 특성에 미치는 작업압력의 영향을 조사하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1 ITO 박막의 제조

교신저자 윤한기 : 부산시 진구 가야동 업광로 995

051-890-1642 hkyoon@deu.ac.kr

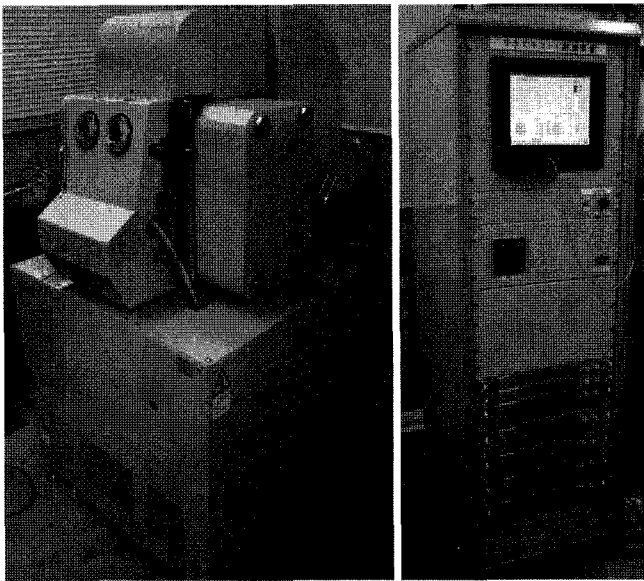


Fig. 1 The inclination opposite target type DC magnetron sputtering equipment and controller

ITO 박막은 Fig. 1의 경사대향타겟형 DC 마그네트론 스퍼터 장치를 사용하여 성막 시켰다. 타겟으로는  $300 \times 62 \times 5 \text{mm}$ 의  $\text{In}_2\text{O}_3(90\text{wt}\%)+\text{SnO}_2(10\text{wt}\%)$ 의 소결체를 사용하였으며  $40 \text{mm} \times 40 \text{mm}$ 의 크기를 가지는 글라스를 사용하였다. 기판을 에틸알코올로 5분간 초음파세척한 후 챔버 내에 있는 치구에 글라스 기판을 설치하였다. 우선 챔버 안을  $4.3 \times 10^{-3} \text{Pa}$  까지 배기한 후 타겟 표면을 순도 99.99%의 Ar 가스를 이용하여 10분간 스퍼터 세척을 하였다. 그 후 타겟 전방의 셔터를 열어 순도 99.99%의  $\text{O}_2$  가스를 주입하여 ITO 박막을 성막 시켰다. 타겟과 기판의 거리를  $300 \text{mm}$ 로 하고, 기판을 설치한 치구는 방전 중  $4.5 \text{rpm}$ 으로 회전시켰다. 작업압력은  $2.6 \times 10^{-1} \sim 8.3 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 의 범위에서 계통적으로 변화시켰으며 기판온도의 상승을 방지하지 위하여 히터를 사용하지 않고, 실온에서 성막 하였다. 또한 증착속도에 의한 기판온도의 상승을 피하기 위하여 타겟의 전류를 낮게 억제하고 방전시간을 30분으로 하였다. 성막중의 챔버 내의 온도는 거의 일정했다. 이상의 성막조건을 Table 1에 나타내었다. 시험편으로 글라스기판 7개를 제작하였고, 실험결과의 평균치를 이용하여 특성치를 산출하였다.

## 2.2 ITO 박막의 기계적 특성 평가

ITO박막의 기계적 특성 경도와 탄성계수를 평가하기 위하여 연속 강성측정 (Continuous stiffness measurement, CSM) 방식의 나노인덴터 (Nano indenter XP, MTS)를 사용하였다. 인덴터의 최대변위를  $160 \text{nm}$ 로 정하였으며, 탄성계수 및 경도는 시험횟수를 8회 실시한 후 평균값을 취하였다. Fig. 2는 압입 시험의 변형 양상을 나타낸 그림으로써,  $h$ 는 총변형량,  $h_s$ 는 탄성 변형량을 나타내며,  $h_c$ 는 접촉 깊이를 나타낸다. 탄성계수를 구하기 위하여 다음과 같은 Oliver와 Pharr (Herbert et al., 2001)이 제시한 식 (1)과 식 (2)를 적용하였다.

Table 1 Sputtering condition of the ITO thin films

Sputtering condition	
Substrate temperature	Room temperature
Sputtering time	30min
$\text{O}_2/(\text{Ar}+\text{O}_2)$	1.0%
Coil current	5.0A
Target current	0.65A
Anode voltage	20V
Bias voltage	-30V
Base pressure	$5.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$
Work pressure	$2.6 \sim 8.3 \times 10^{-1} \text{Pa}$

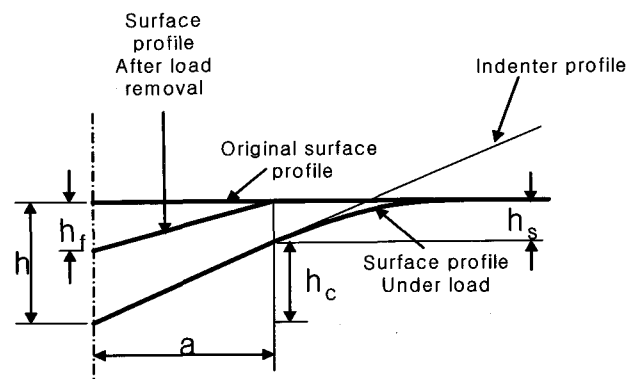


Fig. 2 Schematic representation of a section through an axisymmetric indentation used in analysis

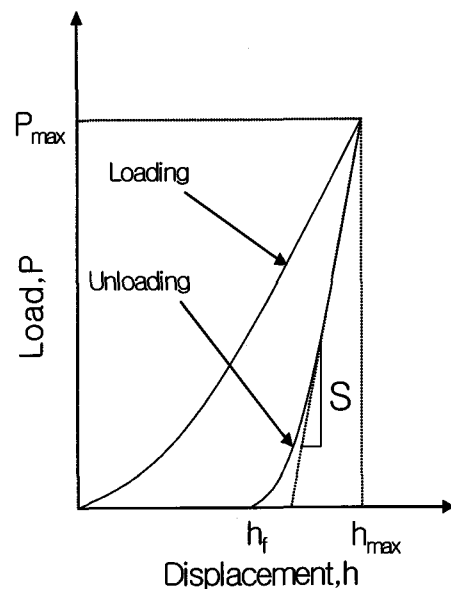


Fig. 3 Schematic representation of indentation load-displacement data during on complete cycle of loading and unloading

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (1)$$

여기서,  $A$ 는 접촉투영면적,  $S$ 는 강성을 나타내는 것으로 Fig. 3에서 보는바와 같이 하중제거 곡선의 최대하중 부분의 기울기로 부터 구하였으며, 식 (1)에 적용하여 환산탄성계수  $E_r$ 을 산출하였다. 압자의 형상 보정상수  $\beta$ 는 삼각뿔 형태의 Berkovich tip을 사용하였기 때문에 1.034을 적용하였다(Han, 2002). 환산탄성계수  $E_r$ 과 시편의 탄성계수  $E_s$ , 압자의 탄성계수  $E_i$ 의 관계는 다음과 같다.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2)$$

여기서,  $\nu_s$ 와  $\nu_i$ 는 각각 시편과 압자의 포아송비(Poisson's ratio)이며, 본 실험에서 사용된 나노인덴터의 다이아몬드 압자의 탄성계수와 포아송비는  $E_i = 1141 \text{ GPa}$ ,  $\nu_i = 0.07$ 이며, ITO박막의 포아송비는  $\nu_s = 0.25$ 을 적용하였다. 또한, 경도는 식 (3)과 같이 압입하중과 접촉투영면적(Contact area)으로 계산할 수 있다.

$$H = \frac{P}{A} \quad (3)$$

여기서,  $H$ 는 경도,  $P$ 는 압입하중이며 접촉투영면적  $A$ 는 접촉 깊이(Contact depth)  $h_c$ 의 함수로  $A = 23.897 h_c^2$ 의 실험적 관계를 가진다.  $h_c$ 는 총변형량  $h$ 와 탄성변형량  $h_s$ 의 차이로 식 (4)와 같다.

$$h_c = h - h_s = h - \epsilon \frac{P}{S} \quad (4)$$

압자선단 형상상수  $\epsilon$ 은 삼각뿔 모양의 0.75을 적용하였다(Han, 2002).

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 ITO / Glass 박막의 결정성 분석

기판표면에 도달하는 스파터된 입자의 운동에너지와 밀접한 관계가 있는 작업압력 ( $P(w)$ :Work pressure)과 성장된 ITO 박막의 결정성의 관계를 조사하기 위하여 X선 회절을 측정하였다. Fig. 4는 타겟 전류 0.65A, 작업전압 -30V에서  $P(w)$ 를 변화시켰을 때의 ITO 박막의 X선 회절 선도를 나타내고 있다. 그림을 살펴보면  $P(w)$ 를  $2.6 \times 10^{-1} \sim 8.3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 로 변화시켜도 ITO 박막의 X선 회절 선도는 글라스 기판과 동일한 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었으며 명확한 결정성을 표시한 회절 피크는 확인할 수 없었다. Utsumi et al. 은 DC 마그네트론 스파크법을 사용하여

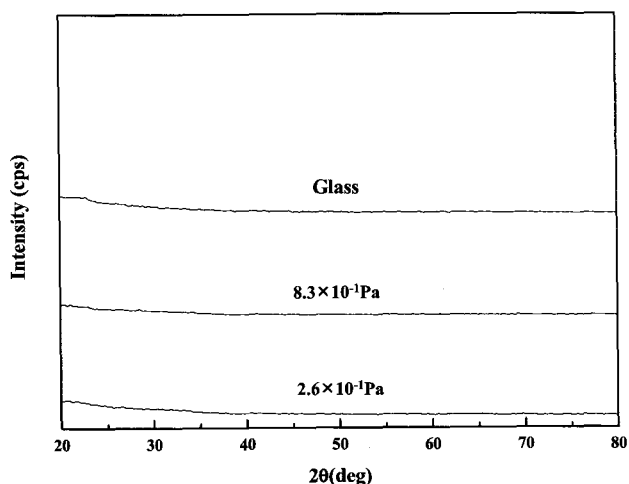


Fig. 4 X-ray diffraction diagram of the ITO thin films deposited at room temperature under  $P(w)$  of  $2.6 \times 10^{-1}$  and  $8.3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$  and glass substrate

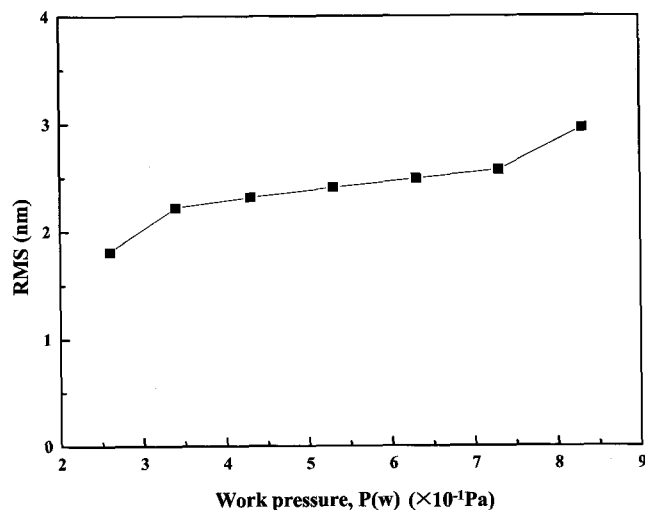


Fig. 5 RMS data on each work pressure

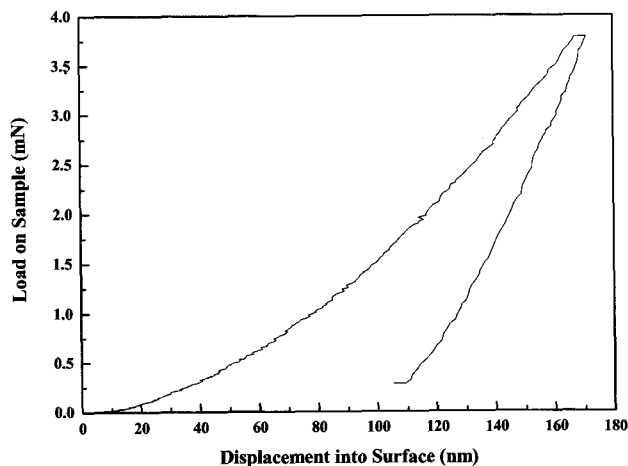


Fig. 6 Typical nano-indentation load-displacement curves of ITO thin films deposited on glass substrates

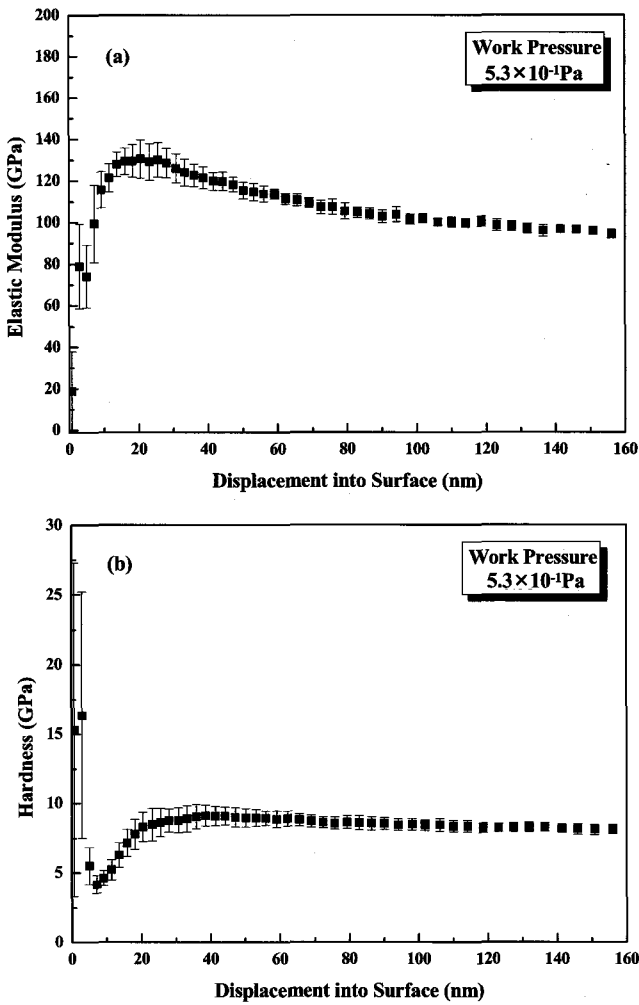


Fig. 7 (a) Elastic modulus and (b) hardness of ITO thin films as function of indentation depth showing the effects of the glass substrates on the film properties measured by nano-indentation

실온에서 유리 기판 위에 성막 시킨 ITO 박막에서 기판과 타겟의 거리를 130mm, 스파터 가스압이 0.3~1.4Pa인 경우, In 입자의 평균운동에너지가 0.13eV 이상이 되면 ITO 막의 회절 피크가 나타나며, 또한 스파터 가스압이 증가할수록 In 입자의 운동에너지는 증가한다고 보고하고 있다 (Utsumi et al., 2003). 따라서 본 연구에서는 가장 큰 운동에너지가 나타날 것이라고 예상되는 가스압  $2.6 \times 10^{-1}$  Pa에서도 0.13eV보다 낮은 운동에너지를 나타내기 때문에 ITO 박막의 회절 피크가 나타나지 않았다고 생각되어진다.

Fig. 5는 ITO 박막 표면의 Atomic force microscope(AMF) 결과 중 표면조도를 나타내는 RMS 데이터를  $P(w)$ 의 변화에 따라 정리한 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이  $P(w)$ 가 높은 ITO 박막이 낮은 ITO 박막보다 거친 표면을 나타내는 것을 알 수 있다. 이것은  $P(w)$ 를 증가시키면 플라즈마 가스 입자와 타겟에서 나오는 입자 사이에 간섭으로 In 입자의 운동 에너지가 감소하여 기판에 입자들이 고르게 증착되지 못하여 ITO 박막의 표면이 거

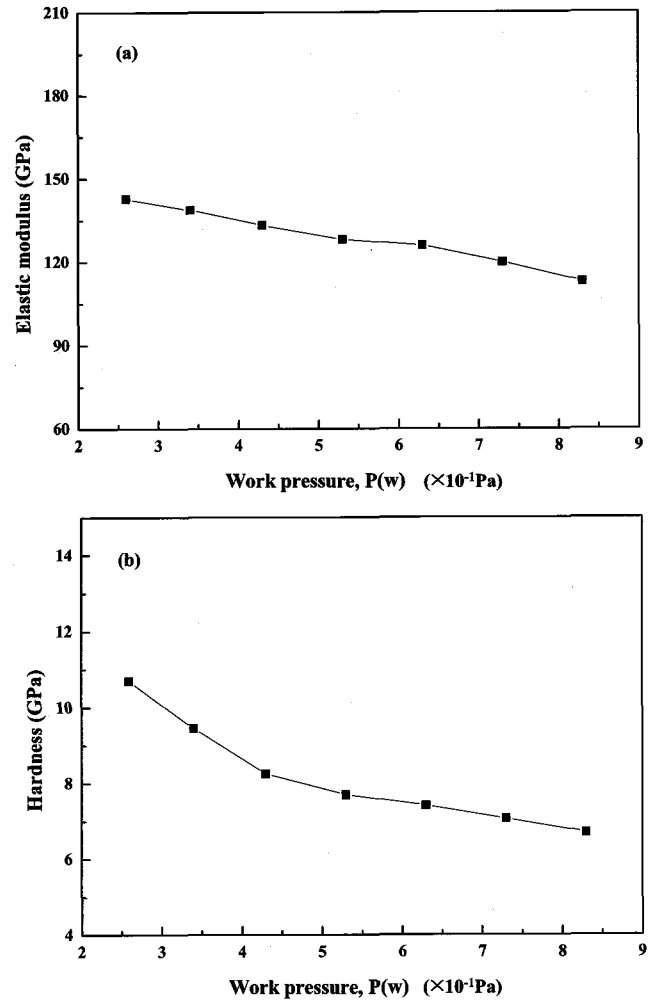


Fig. 8 (a) Elastic modulus and (b) hardness of ITO thin films on glass substrates as function of work pressure

칠게 된 것이라 생각된다.

### 3.2 ITO/Glass 박막의 기계적 특성

ITO 박막에서 측정된 하중-하중선변위 (Load-load line displacement) 선도를 Fig. 6에 나타내고 있다. 이것은 산화 세라믹 재료의 전형적인 인텐테이션 양상을 보여주고 있다 (Zeng et al., 2003). Fig. 7(a)와 (b)는  $P(w)$ 가  $5.3 \times 10^{-1}$  Pa에서 성막된 ITO 박막의 탄성계수와 경도를 나타낸 그림이다. 이것은 인텐테이션 깊이에 따른 값으로써 깊이가 증가할수록 선도가 수평이 되는 것은 기판의 영향을 받은 것으로 판단된다. 그림에서 알 수 있듯이 10~30nm의 깊이에서 글라스의 영향이 미치지 않는 것을 알 수 있으며, 10~30nm의 범위에서 측정된 데이터가 ITO 박막의 고유한 탄성계수와 경도라 생각되어진다.

탄성계수와 경도의 값은 각 시험편의 10~30nm 깊이에서 측정된 값의 평균을 취하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림을 살펴보면  $P(w)$ 가 증가할수록 탄성계수 및 경도의 값은 감소하는 경향을 보였다. 이것은 표면조도 결과에서 In 입자의 운동에너지가 클수록 매끄러운 표면을 나타내기 때문에  $P(w)$

가 증가할수록 우수한 기계적 특성을 가지게 된다고 판단된다. 그러므로 ITO 박막 성막 시  $P(w)$ 의 조건은 플라즈마 상태에 발생할 수 있는 분위기에서 최저 압력 조건으로 선택하는 것이 바람직하다고 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 경사대향타겟형 DC 마그네트론 스퍼터 장치를 사용하여  $300 \times 62 \times 5$  mm의 크기를 가지는  $\text{In}_2\text{O}_3(90\text{wt}\%) + \text{SnO}_2(10\text{wt}\%)$ 의 소결체를 타겟으로 사용하여 글라스 기판에 ITO 박막을 성막시켰으며, ITO 박막의 기계적 특성에 대한 작업압력의 영향을 조사하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 작업압력이 감소할수록 In 입자의 운동에너지는 증가하며,  $2.6 \times 10^1 \sim 8.3 \times 10^1$  Pa에서 성막된 ITO 박막의 X선 회절 선도는 글라스 기판과 동일한 비정질 재료의 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

(2) AFM 측정결과 In 입자의 운동에너지가 큰 ITO 박막이 운동에너지가 작은 박막보다 양호한 표면조도를 가진다.

(3) 나노 인덴테이션 실험결과 ITO 박막은 산화 세라믹 재료의 전형적인 인덴테이션 양상을 보였으며, 탄성계수와 경도의 경우 박막값이 10~30 nm에서 측정된 값이 고유한 ITO박막의 기계적 특성임을 확인하였다.

(4) 작업압력이 증가할수록 탄성계수 및 경도의 값은 감소하는 경향을 보였다. 즉, In 입자의 운동에너지가 클수록 우수한 기계적 특성을 나타내었다.

#### 후 기

본 결과물은 지역협력연구센터(RRC), 지역기술혁신센터(TIC)인 동의대학교 전자세라믹스센터의 지원을 받았습니다.

#### 참 고 문 헌

김도형, 윤한기, Shin D.H., Murakami, Ri-ichi (2005). "PET에 성막된 ITO 박막재의  $\text{O}_2$ 가스 분압비에 의한 광학적 및 전과차폐 특성", 한국해양공학회 2005년도 추계학술대회 논문집, pp 278-282.

정헌채, 김동현, 윤한기, 임희섭, 유윤식 (2004). "NI 법에 의한 기계적 특성에 미치는 ZnO 박막의 기판재의 영향", 한국해양공학회 2004년도 춘계학술대회 논문집, pp 342-346.

Han, J.H. (2002). "Principal and Application of Nanoindentation Test", Journal of the KSME, Vol 42, No 11, pp 48-54.

Herbert, E.G., Pharr, G.M., Oliver, W.C., Lucas, B.N. and Hay, J.L. (2001). "On the Measurement of Stress-Strain Curves by Spherical Indentation", Thin Solid Films, Vol 398-399, pp 331-335.

Hoshi, Y. and Kiyomura, T. (2002). "ITO Thin Films Deposited at Low Temperatures Using a Kinetic Energy Controlled Sputter-Deposition Technique", Thin Solid Films, Vol 411, pp 36-41.

Minami, T., Sonohara, H., Kakumu, T. and Takata, S. (1995). "Physics of Very Thin ITO Conducting Films with High Transparency Prepared by DC Magnetron Sputtering", Thin Solid Films, Vol 270, pp 37-42.

Nunes de Carvalho, C., Lavareda, G., Fortunato, E. and Amaral, A. (2003). "Properties of ITO Films Deposited by R.F.-PERTE on Unheated Polymer Substrates-Dependence on Oxygen Partial Pressure", Thin Solid Films, Vol 427, pp 215-218.

Shin, D.H., Murakami, R., Minamiguchi, J. and Kim, Y.H. (2003). "A study on the Deposition of ITO Films at Low temperature by Inclination Opposite Target type DC Magnetron Sputtering Method", International journal of Modern Physics B, Vol 17, No 8&9, pp 1229-1234.

Utsumi, K., Iigusa, H., Tokumaru, R., Song, P.K. and Shigesato, Y. (2003). "Study on  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  Transparent and Conductive Films Prepared by D.C. Sputtering Using High Density Ceramic Targets", Vol 445, pp 229-234.

Zeng, K., Zhu, F., Hu, J., Shen, L., Zhang, K. and Gong, H. (2003). "Investigation of Mechanical Properties of Transparent Conducting Oxide Thin Films", Thin Solid Films, Vol 443, pp 60-65.

2006년 10월 23일 원고 접수

2007년 1월 5일 최종 수정본 채택