

## Surface Treatment of ITO (Indium-Tin-Oxide) thin Films Prepared by Sol-Gel Process

Seung-Yong Jung, Young-Hoon Yun,\*<sup>†</sup> and Seog-Joo Yon

Department of Gemological Engineering, Dongshin University, Jeonnam 520-714, Korea

\*Department of Hydrogen and Fuel Cell Technology, Dongshin University, Jeonnam 520-714, Korea

(Received May 3, 2007; Accepted June 12, 2007)

### 졸-겔 공정에 의해 제조된 ITO (Indium-Tin-Oxide) 박막의 표면처리

정승용 · 윤영훈\*<sup>†</sup> · 연석주

동신대학교 보석공학과

\*동신대학교 수소에너지학과

(2007년 5월 3일 접수; 2007년 6월 12일 승인)

#### ABSTRACT

ITO (Indium-tin oxide) thin films have been prepared by a sol-gel spinning coating method and fired and annealed in the temperature range of 450-600°C. The XRD patterns of the films indicated the main peak of (222) plane and showed higher crystallinity with increasing an annealing temperature. The surface of the ITO thin films were treated with 0.1 N HCl 20% solution at room temperature. The effects of surface treatment on electrical properties and surface morphologies of the ITO films were investigated with the results of sheet resistance and FE-SEM, AFM images. The samples, subsequently treated with acidic solution for 40 sec showed the sheet resistance of 0.982 kΩ/square. The surface treatment using acidic solution diminished the RMS (root mean square) value and the residual carbon content of the ITO films. It seemed that the acid-cleaning of the ITO thin films lead to the decrease of surface roughness and sheet resistance.

**Keywords :** ITO (Indium-tin oxide) films, Surface treatment, Sol-Gel process

#### 1. 서 론

ITO(Indium-Tin-Oxide) 박막은 평판디스플레이(flat panel display, FPD)의 투명전극으로서 사용되고 있으며, solar cell, infrared-reflection window glass 등 다양한 분야에 응용되고 있다.<sup>1-4)</sup> ITO 박막은 평판디스플레이에 있어서 필수적인 소재의 하나로서 전기신호를 전달하면서 발생된 가시광의 빛을 투과, 전달하는 역할을 하며 투광성과 전기전도성이 매우 중요한 특성이다. 이러한 ITO 박막은 sputtering, CVD method, Sol-Gel process<sup>4-6)</sup> 등과 같은 다양한 제조방법으로 폭 넓게 연구되었다. Sol-Gel process는 합성공정이 간단하고 doping level 및 solution concentration 제어가 용이하며 비교적 경제적인 제조공정으로 알려져 있다.

ITO 박막의 표면처리는 중요한 문제로 다루어지고 있으며, ITO 박막의 표면형상은 평판디스플레이에 있어서도, OLED(organic light emitting diodes)의 경우에 있어서 정공 수송층과 ITO 박막의 접촉면 특성에 큰 영향을 미

친다. ITO 박막의 표면처리의 주요한 효과는 다양한 방법을 통해 ITO 박막의 일함수를 최적화하여 ITO와 organic layer의 접경면에서의 장벽을 줄여 정공의 주입을 제어하는 것이다. 또한 ITO 박막이 주변의 오염물질에 노출될 경우에도 일함수의 증가에 따른 악영향을 끼치며, XPS (X-ray Photoelectron spectroscopy)를 이용한 연구에서 보고된 바와 같이 ITO 박막 표면에 불순물 및 상당량의 carbon과 hydrocarbon을 포함하고 있다.<sup>7)</sup> 따라서, OLED 등의 평판디스플레이에서의 ITO 박막의 특성을 최적화하기 위한 방법으로, plasma를 이용하거나 화학적 방법을 이용하여 박막의 오염물질을 최소화하고 표면의 형상을 조절하는 것이 매우 중요하다.

본 연구에서는 Sol-Gel spin coating method를 이용해 ITO 박막을 합성하였으며, 합성조건에 따른 박막의 전기저항을 측정하였다. XRD pattern을 통해 상분석을 행하였으며, acidic solution을 이용하여 박막에 대해 표면처리를 행하였다. ITO 박막의 표면에 대한 화학적 표면처리 이후, XPS spectra 분석 및 표면형상의 변화, 전기저항에 대해 고찰하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Young-Hoon Yun

E-mail : yunh2@dsu.ac.kr

Tel : +82-61-330-3231 Fax : +82-61-330-2909

## 2. 실험 방법

Indium(III) acetylacetonate(99.99+%, Aldrich, USA)와 Tin(IV) isopropoxide(99%, Alfa Aesar, USA)를 사용하였고 용매로는 2-methoxyethanol(99.0%, Canto Chemical Co. Japan)을 사용하여 ITO solution을 제조하였다. Sn의 첨가량은 8 wt%로 고정하였으며 화합물의 합성 시, 공기 중의 산소나 불순물의 오염을 막기 위해 칭량과 혼합은 Glove box에서 실시하였다. Indium source를 칭량하여 용매에 24 h 동안 용해시키고, tin source를 첨가하여 6 h 동안 혼합하였다. ITO 박막 합성을 위해 7 mm 두께의 유리 기판(soda-lime silicate glass)를 사용하였으며 크기는 1.5×1.5 mm로 절단하여 acetone과 alcohol을 사용하여 ultrasonic세척기에서 세척, 건조시켰다. Spin coater를 사용하여 1200-800 rpm에서 10-30 sec 조건에서 박막을 코팅하였다. 건조는 100°C에서 10 min 건조하였으며 coating과 drying을 5회 반복하였다. 건조된 박막의 잔존 유기물을 제거하고 막의 결정화를 유도하기 위해 대기 중에서 firing을 행하였다. Firing은 tube furnace를 사용하였고 firing시 tube 내부의 잔존 유기물과 가스를 제거하기 위해 진공펌프를 이용하였다. Firing 온도는 450-600°C까지 50°C간격을 두고 실험하였으며 유지시간은 30 min으로 하였다. 본 연구에서는 Ar 분위기를 이용하여 annealing을 행하였고 온도는 firing 과정과 동일하게 하였다. ITO 박막 표면의 잔존 유기물과 박막의 표면형상을 제어하기 위하여 firing과 annealing을 거쳐 제조된 ITO 박막을 0.1 N HCl 20% 용액을 이용하여 표면처리를 하였다. ITO 박막 표면에 대한 etching 처리는 5-60 sec까지 행하였다.

TG-DTA(TG-DTA 2000, MAC Science Co., Ltd, Japan)를 이용하여 유기물 분해온도를 조사하였으며 XRD(Rigaku Co., Japan)를 이용하여 결정상분석을 하였다. XPS(ESCALAB 220i, VG Scientific, UK)를 이용하여 박막의 표면을 분석하였으며 표면처리 전, 후의 전기저항을 4-point probe(Jandel Eng. Ltd., UK)를 이용하여 측정하였다. 또한 박막의 표면형상을 관찰하기 위해 FE-SEM(JSM-6430F, JEOL, Japan)과 AFM(Digital instruments, USA)을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

출발물질을 혼합한 혼합용액을 60°C, 2 h 동안 aging하여 얻은 분말을 600°C까지 승온 시켜 유기물의 분해온도를 관찰하였다. Fig. 1의 TG-DTA 결과에서 나타난 것과 같이, 296°C와 323°C에서 발열반응의 peak들이 관찰되었으며, 출발물질로부터 얻어진 분말에서 200°C-500°C의 영역에 걸쳐서 중량감소와 발열반응의 거동을 나타냈다. 220°C-350°C 영역의 중량감소 및 발열피크는 출발물질들의 열분해와 함께 투명전도성 산화물이 생성되는 과정으

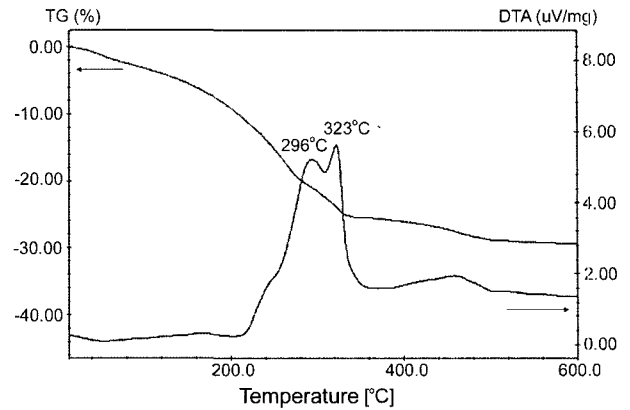


Fig. 1. TG-DTA profiles of starting materials.

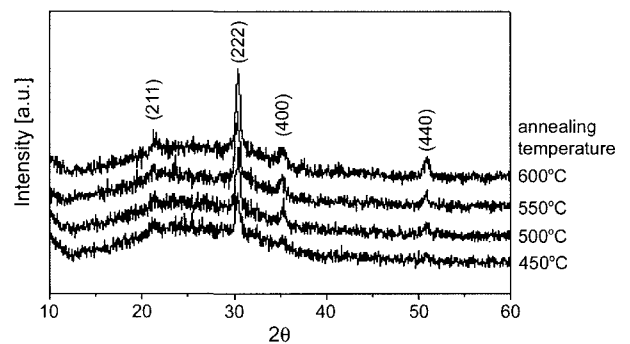


Fig. 2. XRD patterns of ITO thin films with annealing temperature.

로 판단되었고, 450°C부근에서의 broad peak의 발열거동은 결정화 과정이 일어나는 것으로 추정되었다.<sup>8)</sup>

유리기판 위에 합성된 ITO 박막의 annealing 온도에 따른 XRD pattern들을 Fig. 2에 나타냈다. ITO 박막들의 XRD pattern에서는 ITO 박막의 전형적인 (222) peak이 main peak으로 나타났으며, (211), (400), (440)의 weak peak들이 관찰되었다. ITO 박막에 대한 annealing 온도가 증가할수록 main peak, (222) peak intensity가 증가하였으며, (211)과 (440)의 weak peak들이 출현하였다. 이에 따라 ITO 박막의 결정도가 다소 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 XRD pattern들의 결과는 sol-gel 공정에 의해 합성된 ITO 박막에 대한 다른 연구결과와 유사한 경향을 나타냈다.<sup>4)</sup>

ITO 박막의 sheet resistance를 4-point probe를 이용하여 측정하였다. Fig. 3은 firing을 행한 thin film과 Ar 분위기에서 annealing을 실시한 ITO 박막들에 대해 각각의 온도에 있어서의 sheet resistance 결과를 나타낸 것이다. Annealing 처리를 하지 않은 샘플들의 경우 firing 온도가 증가할수록 sheet resistance가 감소하였으나, annealing을 행한 경우보다 높게 나타났다. Annealing 처리된 ITO 박막의 경우, 450°C에서 높은 sheet resistance를 나타냈으나,

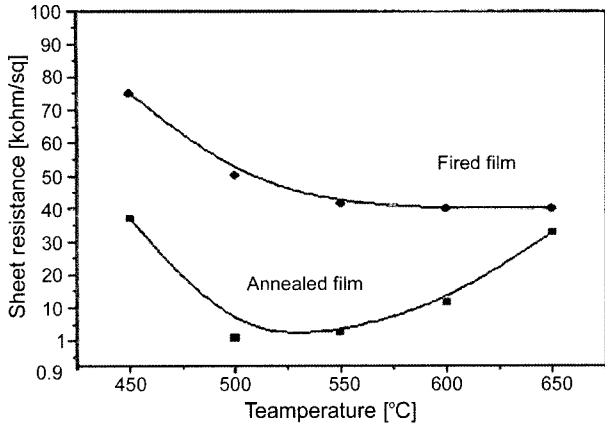


Fig. 3. Sheet resistance of ITO films with firing and annealing temperature.

500°C에서 1.084 kΩ/square로 급격한 sheet resistance 감소를 나타냈으며, 500°C 이후부터는 sheet resistance가 다시 점차 증가하는 경향을 나타냈다. 이와 같은 firing 온도와 annealing 온도에 대한 ITO 박막들의 sheet resistance의 변화는, 500°C 이상의 온도에서 firing을 거친 박막들은 annealing 이전에 상대적으로 더 치밀해지며, Ar 분위기에서의 annealing 과정에서 박막 내의 oxygen들이 표면 밖으로 제거될 가능성이 작아진다. 즉, ITO 박막 내부에서 oxygen vacancy의 생성 가능성이 낮아지며, 이와 동시에 free electron의 생성 또는 carrier 농도가 상대적으로 작아지는 결과가 되기 때문에 높은 firing 처리를 거친 박막은 annealing 이후에 상대적으로 높은 sheet resistance를 나타낸 것으로 판단된다.<sup>8)</sup>

Fig. 4에 Ar 분위기에서 annealing된 ITO 박막들의 FE-SEM의 image들을 나타내었다. FE-SEM을 이용하여 ITO 박막의 표면 미세구조를 관찰한 결과 500°C이상에서 열처리된 박막은 약 20-30 nm의 입자크기를 갖으며 표면이 치밀하게 형성된 것을 확인 할 수 있었으나 450°C의 경우에는 표면의 입자들이 치밀한 박막을 형성하지 못한 것으로 관찰되었다. 박막 형성과정에서 densification 과정이

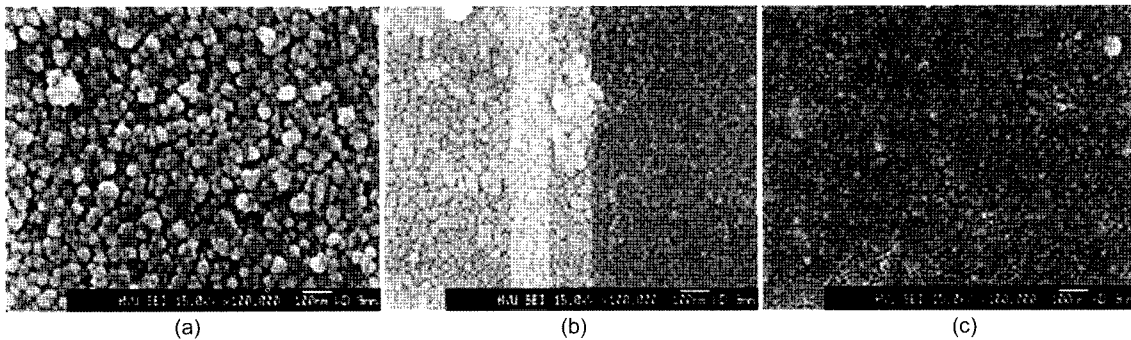


Fig. 4. FE-SEM images of ITO films annealed with temperature. Annealing temperature : (a) 450°C, (b) 500°C, and (c) 600°C in Ar atmosphere

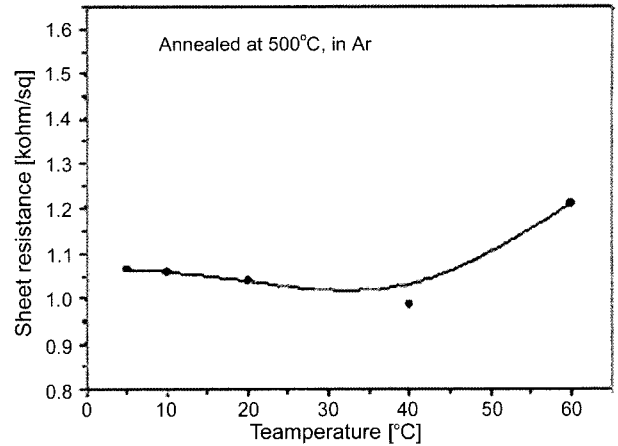


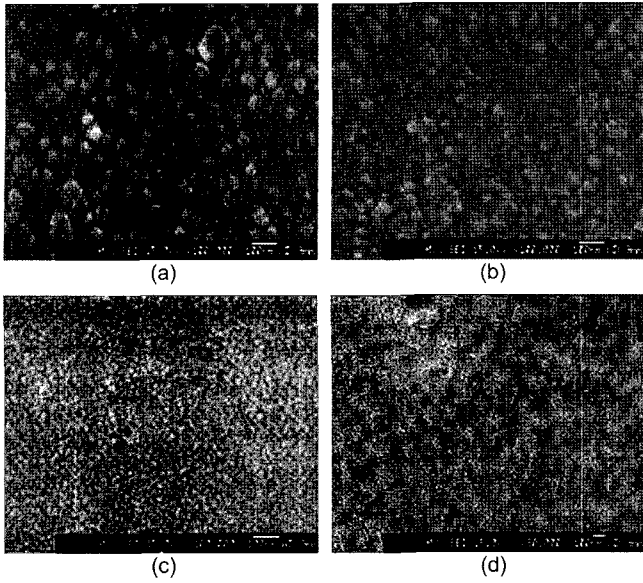
Fig. 5. Sheet resistance of ITO thin films etched by 0.1 N HCl 20% solution.

충분히 이루어지지 못한 것으로 판단되었다.

500°C에서 annealing하여 제작된 ITO 박막을 표면형상을 제어하고 표면의 불순물을 제거하기 위해서 0.1 N HCl 20% 용액을 이용하여 표면처리한 후 sheet resistance를 측정하였다. Fig. 5는 ITO 박막에 대한 surface treatment 시간에 따른 sheet resistance 변화를 나타낸 것이다. ITO 박막에 대한 etching 시간이 증가할수록 sheet resistance의 낮아졌으며, 60 sec 이상에서 다시 sheet resistance가 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 과도한 etching으로 인한 박막 표면의 불균일한 침식이 발생한 것에 기인한 결과로 추정되었다. Table 1에 ITO 박막의 acid-cleaning 시간에 따른 RMS 값의 변화를 나타내었다. AFM을 이용하여 ITO 박막의 RMS 값을 조사한 결과, 표면처리 이전의 thin film의 경우 RMS가 3.463 nm 였고, etching 시간이 증가할수

Table 1. RMS Variation of the ITO Films with Acid-Cleaning Time

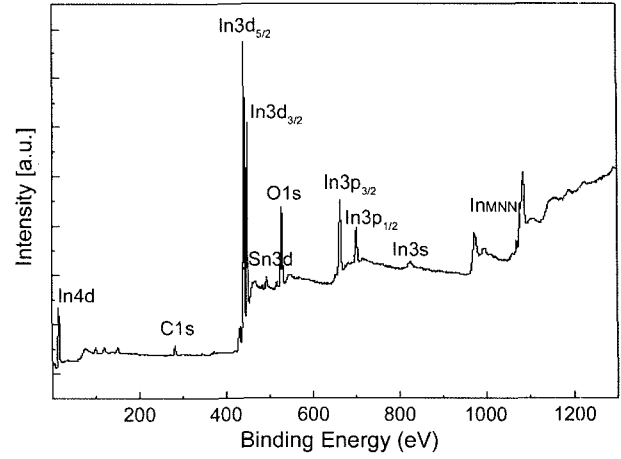
	non-etched	5 sec	10 sec	20 sec	40 sec	60 sec
RMS [nm]	3.463	2.223	2.054	1.776	1.197	3.385



**Fig. 6.** Surface morphologies of ITO films etched by 0.1 N HCl 20% solution. Etching time: (a) 10 sec, (b) 20 sec, (c) 40 sec, and (d) 60 sec.

록 RMS가 점점 감소하였으며 40 sec에서는 최소인 1.197 nm를 나타냈으나 60 sec 이상에서는 다시 증가하였다. 이는 over etching으로 인한 박막의 불균일한 침식이 발생한 것을 나타내주는 근거가 되는 것으로 판단하였으며 sheet resistance의 증가에 영향을 끼친 것으로 추정되었다.

Fig. 6은 표면처리 후, 박막의 etching 시간에 따른 표면의 미세구조 형상 변화를 FE-SEM image로 나타낸 것이다. Etching 시간이 40 sec까지 증가할수록 surface mor-

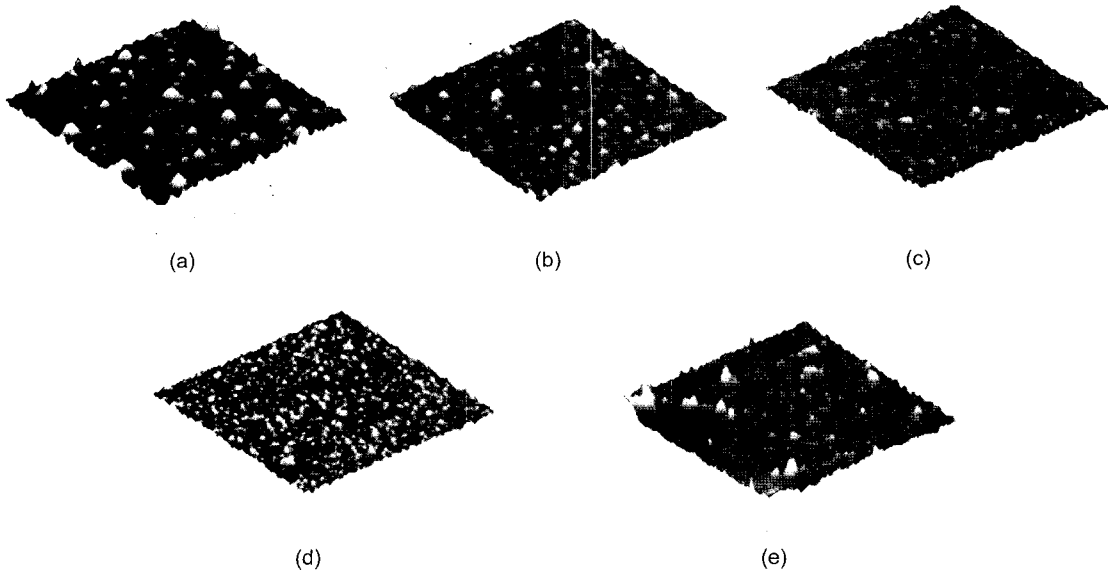


**Fig. 8.** XPS spectrum of ITO film prepared at 500°C in Ar.

phology는 smooth하게 변하는 경향을 나타냈으나, 60 sec에서는 surface morphology가 rough하게 변화되는 것으로 관찰되었다. 이것은 박막의 over etching으로 인한 표면의 불균일한 침식이 발생하는 것으로 판단되었다.

Fig. 7은 표면처리된 ITO 박막에 대한 AFM image를 나타내고 있다. 표면처리된 박막들의 RMS 값의 변화에서도 나타난 것과 같이, AFM image에서도 etching 시간이 증가하면서 박막 표면의 roughness가 감소하는 경향을 나타냈으며, 40 sec까지 etching된 박막의 경우, 상대적으로 fine하며, flat한 박막의 표면형상을 나타냈다. 60 sec에서 다시 표면의 roughness 증가 및 침식이 일어남을 관찰할 수 있었으며, 이와 같은 roughness의 증가는 sheet resistance의 증가에 영향을 끼친 것으로 판단되었다.

Fig. 8는 ITO 박막에 대한 XPS 분석을 통한 wide scan



**Fig. 7.** AFM images of ITO thin films etched by 0.1 N HCl 20% solution. Etching time : (a) 0 sec, (b) 5 sec, (c) 10 sec, (d) 40 sec, and (d) 60 sec.

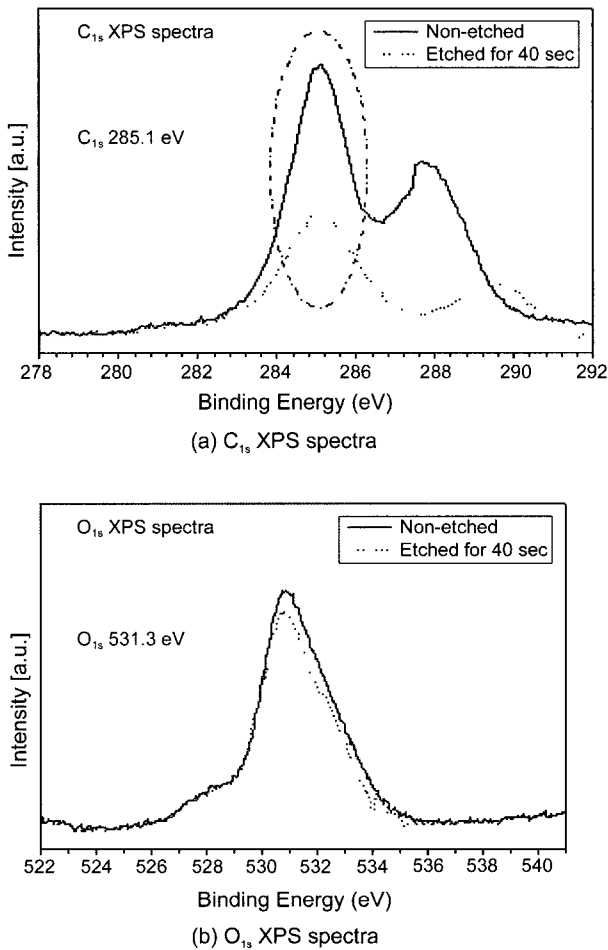


Fig. 9. O-1 s, C-1 s XPS spectra of ITO film etched by 0.1 N HCl 20% solution.

결과를 나타낸 것이다. XPS 분석을 통해 ITO 박막 표면 부위의 residual carbon의 존재를 확인할 수 있었으며 surface treatment에 의해 박막의 표면형상 제어와 불순물 제거로 박막의 저항을 낮출 수 있을 것으로 판단되었다. XPS를 이용하여 박막의 불순물의 제거로 인한 전기저항의 변화를 관찰하고자 박막의 O 1s와 C 1s의 narrow scan 분석을 하였다. Fig. 9에 표면처리된 ITO 박막의 XPS 분석을 통한 narrow scan 결과를 나타냈다. 박막의 O 1s spectra의 경우 core-level에서의 binding energy의 shift는 관찰되지 않았으나 O 1s의 경우 peak intensity의 미약한 감소와 534 eV 부근의 shoulder peak에서의 변화를 ITO 박막 표면에서의 hydroxyl radical 감소로 설명하는 연구결과가 보고되었으나, ITO 박막 표면에 hydroxyl species의 존재 여부와 XP spectra 분석을 통해 -OH termination을 확인할 수 있는지의 가능성은 명확하지 않다.<sup>7-8)</sup> 한편, O 1s의 XP spectrum에서 532 eV 부근의 peak의 굴곡은 ITO 박막 표면에 chemisorbed oxygen의 존재에 기인하는 것으로 추정된다.<sup>9)</sup> C 1s XPS spectra의 경우 두드러지게 core

-level에서의 peak intensity가 현저히 감소하였고, peak shape 변화가 나타남으로서, residual carbon content가 상당히 감소한 것으로 판단하였다.

결과적으로, ITO 박막의 acid-cleaning에 의한 표면처리에 따라, ITO 박막의 surface roughness 감소와 residual carbon content가 감소하여, 박막의 sheet resistance를 다소 감소시킨 것으로 추정되었다. 한편, XPS spectra의 결과에서 표면처리된 박막의 O 1s spectrum의 532-534 eV 부근의 shoulder peak 경계가 다소 감소하는 경향이 OH radical의 감소에 대한 근거로서 다른 연구결과에서 보고되고 있으므로, 표면처리 효과에 의해 박막의 surface roughness의 감소 및 표면 부위의 OH radical 및 residual carbon 등의 불순물의 제거가 박막의 sheet resistance의 저하에 기여한 것으로 판단되었다.<sup>8)</sup>

#### 4. 결 론

Sol-Gel spinning coating법을 이용하여 ITO 박막을 합성하였고 450-650°C 범위에서 firing과 Ar 분위기에서의 annealing 처리를 행하여 박막을 제조하였다. 500°C에서 annealing에 의해 완성된 ITO 박막은 1.084kΩ/square의 값을 나타냈으며, FE-SEM image에서 비교적 치밀한 미세구조 형상을 나타냈다. 합성된 ITO 박막에 대해 acidic solution을 이용하여 표면처리 후 박막의 sheet resistance를 조사하였으며, 40 sec 조건까지 etching 시간이 증가하면서, 저항이 감소하는 경향을 나타냈다. 표면처리 후, surface roughness가 감소하였으며, etching 시간, 40 sec에서 RMS가 최소값인 1.197 nm를 나타냈으며 RMS가 낮아질수록 sheet resistance가 함께 감소하는 것을 알 수 있었다. 40 sec 이상에서 RMS가 증가하면서 sheet resistance가 다시 증가하는 것은 over etching으로 인한 표면의 불균일한 침식이 발생한 것으로 추정되었으며, 박막의 XPS 분석결과에서 residual carbon content의 감소 및 organic residue의 제거에 따른 영향으로 판단되었다. ITO 박막에 대한 acid-cleaning에 의한 표면처리는 surface roughness의 감소와 표면 부위의 OH radical 및 residual carbon 등의 불순물의 제거에 의해 박막의 sheet resistance가 변화되는 것으로 판단되었다.

#### REFERENCE

1. K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, "Transparent Conductors-A Status Review," *Thin Solid Films*, **102** 1-46 (1983).
2. W. Göpel, K. Schierbaum, H.-D. Wiemhöfer, and J. Maier, "Defect Chemistry of Tin(IV)-Oxide in Bulk and Boundary Layers," *Solid State Ionics*, **32-33** 440-43 (1989).
3. T. Maruyama and K. Fukui, "Indium-Tin Oxide thin Films

- Prepared by Chemical Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, **70** 3848-51 (1991).
4. M. J. Alam and D. C. Cameron, "Investigation of Annealing Effects on Sol-gel Deposited Indium Tin Oxide thin Films in Different Atmospheres," *Thin Solid Films*, **420-421** 76-82 (2002).
  5. M. Quass, H. Steffen, R. Hippler, and H. Wulff, "Influence of Microstructure on Oxygen Diffusion in Plasma-deposited In/Sn Films," *Thin Solid Films*, **420-421** 306-11 (2002).
  6. E. S. Raj and K. L. Choy, "Microstructure and Properties of Indium tin Oxide Films Produced by Electrostatic Spray Assisted Vapour Deposition Process," *Materials Chemistry and Physics*, **82** 489-92 (2003).
  7. J. A. Chaney, S. E. Koh, C. S. Dulcey, and P. E. Pehrsson, "Surface Chemistry of Carbon Removal from Indium Tin Oxide by Base and Plasma Treatment, with Implications on Hydroxyl Termination," *Applied Surface Science*, **218** 258-66 (2003).
  8. H. Tomonaga and T. Morimoto, "Indium-Tin Oxide Coatings Via Chemical Solution Deposition," *Thin Solid Films*, **392** 243-8 (2001).
  9. M. D. Stove, J. Tousekova, and J. Tousek, "X-ray Photoelectron Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy and Optical Transmission Studies of Indium Tin Oxide and Cadmium Sulphide thin Films for Solar Cells," *Thin Solid Films*, **299** 67-71 (1997).