

RF/DC 동시인가 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착된 ITO 박막의 열처리 특성 연구

문진욱*, 김동원

경기대학교 재료공학과

A Study on the Annealed Properties of ITO Thin Film Deposited by RF-superimposed DC Reactive Magnetron Sputtering

Jin-Wook Moon*, Dong-Won Kim

Department of Advanced Materials Engineering, Kyonggi University, 94-6, Yui-dong,
 Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi-do 443-760, Korea

(Received May 17, 2007 ; accepted June 28, 2007)

Abstract

The ITO films were deposited on glass substrates by RF-superimposed dc reactive magnetron sputtering and were annealed in N₂ vacuum furnace with temperatures in the range of 403 K~573 K for 30 minutes. Electrical, optical and structural properties of ITO films were examined with varying annealing temperatures from 403 K to 573 K. The resistivity of as-deposited ITO films was $5.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ at the sputter conditions of applied RF/DC power of 200/200 W, O₂ flow of 0.2 sccm and Ar flow of 0.2 sccm. As a result of annealing in the temperature range of 403 K~573 K, the crystallization occurred at 423 K that is lower than the crystallization temperature caused by a conventional sputtering method. And the resistivity decreased from $5.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ to $2.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, the carrier concentration and mobility of ITO films increased from $4.9 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ to $6.4 \times 10^{20}/\text{cm}^3$, from $20.4 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ to $41.0 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$, respectively. The transmittance of ITO films in visible became higher than 90% when annealed in the temperature range of 423 K~573 K. High quality ITO thin films made by RF-superimposed dc reactive magnetron sputtering and annealing in N₂ vacuum furnace will be applied to transparent conductive oxides of the advanced flat panel display.

Keywords : Indium tin oxide, RF-superimposed DC reactive magnetron sputtering, OLED, Resistivity, Mobility, Surface roughness, Transmittance

1. 서 론

Indium Tin Oxide(ITO) 박막을 비롯한 투명전도막은 태양전지, 대전 방지막, 열반사막, 면발열체, 광변환 소자, 터치패널 및 각종 평판디스플레이의 투명전극으로 사용되어왔다. 특히 최근에는 휴대전화, 디지털 카메라, 전자수첩, PDA 등의 휴대용 소형기기로의 응용을 중심으로 그 수요가 더욱 증가하고 있다. LCD, OLED 등의 디스플레이 장치에 사용되는 투명전극은 표시품질의 향상과 저전압 구

동이 용이한 우수한 전기적 특성 그리고 높은 광투과율 특성이 요구되고 있다. 이러한 투명전도막 재료 중 Sn을 도핑한 In₂O₃(ITO)막은 산소의 비화학양론 구성비와 Sn의 첨가로 발생하는 잉여 전자에 의해서 비교적 낮은 전기저항을 가질 뿐만 아니라, 높은 밴드갭 에너지(3.55 eV~3.75 eV)를 가지며 자외선 영역에서 밴드갭 천이에 의한 흡수와 가시광선 영역에서의 높은 투과율을 나타낸다. 또한, SnO₂의 양이 5 wt%~10 wt%에서 가장 우수한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 특성 때문에 ITO막은 다양한 분야에 응용되고 있으며, 특히 디스플레이 분야의 응용에 많이 사용

*Corresponding author. E-mail : dwkim@kyonggi.ac.kr

되고 있다¹⁻³⁾.

ITO 박막을 제조하는 방법으로는 화학적 반응을 수반하는 화학기상 증착법과 화학적 반응없이 이루어지는 물리증착법이 있다. 물리증착 방법에는 재료를 증기화하는 방법에 따라 스퍼터링을 포함한 여러 방법이 있으며, 현재 상업적인 양산을 위해서 대형 기판에 균일한 박막 제조가 가능하고 고품질의 막을 얻는 것이 가능한 스퍼터링 증착 방법이 주로 사용되고 있다^{4,5)}. 그중에서도 고속으로 박막 제조가 가능한 마그네트론 스퍼터링 방법이 주로 사용되고 있으나, 일반적인 마그네트론 스퍼터링 방법으로 ITO 막을 제조할 경우에는 음이온 충격에 의한 ITO막 손상으로 저항이 증가되고 차세대 디스플레이 분야의 적용에 있어서 유기물 위에 증착시 유기물이 손상되는 단점이 있어 이를 극복하기 위한 연구가 필요하다⁶⁾.

이러한 단점을 극복할 수 있는 증착 방법으로 RF/DC 동시인가 마그네트론 스퍼터링 증착법을 들 수 있다. 이 증착법은 RF 스퍼터링 증착법의 장점과 DC 스퍼터링 증착법의 장점을 결합한 형태로써 플라즈마에 의한 손상을 줄이기 위한 저전압 스퍼터링이 가능하다. 또한 이 방법은 방전가스의 압력을 내릴 수 있고 박막 원자의 산란을 줄일 수 있으며 이온화를 일으키는 고에너지의 전자를 타겟 근방에서 회전운동을 일으키게 하여 빠른 성막속도를 갖는다^{7,8)}.

일반적으로 ITO 박막에 요구되어지는 특성은 10^{-4} Ωcm 정도의 비저항과 가시광선 영역에서 80% 이상의 투과도이며, 이러한 전기적 특성과 광학적 특성을 동시에 만족시키기 위해서 ITO 박막제조는 고온증착 또는 고온열처리 과정을 필요로 한다. 하지만 차세대 평판 디스플레이의 개발 및 응용, 즉 플렉시블 디스플레이 소자의 제작을 위한 폴리머 기판 위의 증착 및 OLED에의 적용 그리고 CF(Color Filter), OTFT(Organic Thin Film Transistor) 등의 다양한 유기재료의 사용으로 저온증착 또는 저온열처리 기술이 요구되고 있다⁹⁾.

따라서 본 실험에서는 플라즈마에 의한 막 손상을 방지하기 위해 저전압 구동과 동시에 고품질의 ITO 박막을 빠르게 성막하기 위해 RF/DC 동시인가 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 막을 증착하였고 공정변수에 따른 전기적 특성의 영향을 고찰하였다. 또한 ITO 박막의 특성을 개선하기 위해 후속열처리를 진행하여 저온에서의 결정화 거동과 열처리에 따른 전기적, 광학적, 구조적 물성 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용되어진 증착용 유리 기판은 OLED용 코닝 유리로 크기가 50 mm×50 mm인 것을 사용하였다. 준비된 기판은 아세톤, 메탄올, SC1(standard cleaning-one) 순으로 비커에 담아 각 5분간 초음파 세척하고 증류수로 린스한 후, 질소 건으로 물기를 제거하고 373 K에서 5분간 건조하여 사용하였다. ITO 박막을 성막하기 위하여 RF/DC 동시인가 마그네트론 스퍼터링 장비를 사용하였으며, 타겟으로는 In₂O₃ 90 wt.%/SnO₂ 10 wt.%의 조성비를 갖는 고순도(99.99%) ITO 타겟을 사용하였다. 초기진공도를 1.0×10^{-6} Torr까지 형성한 후 도입 산소량의 분압을 측정하기 위해 산소 가스와 아르곤 가스를 유량 조절계를 통해 주입하였다. 원하는 공정 압력에 도달하면 먼저 RF generator에 전압을 인가하여 플라즈마를 형성시킨 뒤 DC 전압을 인가하였다. Pre-sputtering을 5분 동안 수행하여 타겟 표면의 오염물질을 제거하고 플라즈마를 안정화시킨 후 타겟 조성과 증착되는 박막의 조성이 평형상태가 되도록 하였다. 증착은 상온에서 진행되었으며 다구찌 실험 설계법에 의해 실험계획을 세워 진행하였다. 표 1에 RF/DC 동시인가 마그네트론 스퍼터링 조건을 나타내었다.

증착된 ITO 박막 중 전기적 특성이 우수한 시편은 진공 가열로를 이용하여 열처리를 실시하였다. 상온에서 진공 가열로의 알루미늄 튜브에 시편을 장착하고 1.0×10^{-3} Torr까지 진공을 형성한 후 질소가스를 주입하여 1.0×10^{-1} Torr의 진공도를 유지하였다. 승온 속도는 7 K/min, 열처리 시간은 30 min으로 고정하였고 열처리 온도는 403 K~573 K까지의 범위를 두어 실험을 진행하였다.

본 실험에서는 ITO를 RF/DC 동시인가 마그네트론 스퍼터로 증착하여 최적의 증착조건을 확립하고 열처리를 통한 ITO 박막의 특성 변화를 관찰하였

Table 1. Condition of RF-superimposed DC reactive magnetron sputtering

Parameters	Conditions
Target	In ₂ O ₃ (90 wt%)-SnO ₂ (10 wt%)
Ar gas flow rate	20~80 sccm
O ₂ gas flow rate	0.1~0.3 sccm
Base pressure	1.0×10^{-6} Torr
DC power	50 W~200 W
RF power	100 W~300 W
Pre-sputtering time	30 min

다. 성막된 ITO 박막의 두께는 Surface Profiler (Kla-Tencor, P-10)를 사용하여 측정하였고, 박막의 표면형상은 AFM(Seiko, STA 500), 결정성은 XRD (PANalytical, X'pert PRO MPD)로 분석하였으며, 가시광선 영역의 광학적 투과율은 UV-VIS spectrophotometer(Uvikon, 941plus), 비저항, 캐리어 이동도와 농도 등의 전기적 특성은 Hall effect measurement (에코피아, HEM-1000)를 사용하여 각 특성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

다구찌의 실험 설계법은 첫째로 선형 그래프를 이용한 직교배열법을 사용함으로써 인자의 영향과 교호 작용을 효율적으로 배치시킬 수 있어 실험수를 줄일 수 있는 장점이 있으며, 둘째로 인자의 최적 수준을 결정함에 있어서 제품이나 공정 특성 변동의 원인에 제어가 불가능 하거나 쉽지 않은 변수를 고려한 실험 설계를 하게 되어 확고한 결정을 내릴 수 있어 제품의 질을 높일 수 있으며, 셋째로 각 인자의 변동의 크기를 쉽게 알 수 있기 때문에 오차 범위 이내의 실험 설계를 수행할 수 있으므로, 본 실험에서는 다구찌 실험 설계법으로 최소의 실험을 하여 증착공정을 최적화하였다.

표 2는 $L_9(3^4)$ 실험배열에 의한 RF/DC 동시인가 마그네트론 스퍼터링법으로 성막된 ITO 막의 비저항 변화를 나타내었다. RF/DC 전압, 아르곤 가스와 산소 가스를 동시에 변화시키면서 최소의 비저항 값을 갖는 공정조건을 확립하고자 하였으며, 표 2에서 분류한 것과 같이 RF/DC 전압, 아르곤 가스와 산소 가스를 대, 중, 소로 나누어 3수준의 인자로 설정하여 실험을 진행하였다. 실험 진행 후 측정된 면 저항과 박막의 두께를 이용하여 비저항을 측정하였다. 표 2에서 보는 바와 같이 공정조건에

따라 비저항의 변화가 큼을 알 수 있다. ITO 박막을 상온에서 증착할 때 발생하는 전기적인 특성의 변화는 Sn 도너와 함께 산소 공공이 캐리어의 농도를 결정하기 때문이다. 산소 공공은 결정학적인 결함이기 때문에 전자의 이동도 저하에 영향을 미친다. 일반적으로 산화물 타겟을 스퍼터링하게 되면, 타겟에 포함된 산소의 일부는 가스로 방출되고 진공펌프에 의해 챔버 외부로 배기된다. 이러한 점 때문에 산소가 결핍된다. 스퍼터링법에 의한 ITO 박막의 증착시 이러한 결핍을 보상하기 위해서 스퍼터링 중에 산소가 도입된다. 도입산소량을 증가시키면 성막된 박막조성이 화학양론 조성비에 가까워지고 결정학적인 결함이 작아지기 때문에 캐리어 전하의 이동도는 상승한다. 반면, 이때 산소공공이 감소하고, 산소공공에 의한 캐리어 농도는 저하된다. 결국 캐리어 이동도와 농도, 이 두 가지 요인의 조화에 따라 특정한 공정조건을 가지게 될 때 ITO 박막의 비저항 값은 최소값을 가지게 된다¹⁰⁾. 따라서 표 2의 실험에서 $6.1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 로 가장 낮은 비저항 값을 갖는 8번 실험의 RF/DC 파워 300/100 W, 산소 가스량 0.2 sccm, 아르곤 가스량 30 sccm인 공정 조건은 캐리어 농도와 이동도가 적절한 조화를 이루는 공정조건이라고 판단할 수 있다. 전체적으로 전압이 증가할수록 아르곤 가스 대비 산소 가스량이 증가할수록 비저항이 낮아짐을 보였다.

그림 2는 망소특성으로서의 S/N(signal to noise) 비 분석그래프를 나타내었다. S/N 비는 다구찌 실험 설계법에서 가장 중요한 개념의 하나로 통신 등의 분야에서 성능비교에 사용되는 신호대 노이즈비의 유사개념으로 사용된다. 다구찌 실험 설계법의 경우 신호는 출력 혹은 특성치에 대응하고 노이즈는 특성치로부터 벗어난 양을 취한다. 특성치가 목표치에 가까우면 S/N비는 커진다. 따라서 S/N비의 변동이 심한 인자일수록 특성에 많은 영향을 준다

Table 2. Resistivity variation of ITO films by RF-superimposed DC reactive magnetron sputtering with $L_9(3^4)$ orthogonal array

Experiment No.	RF/DC Power	O ₂ content	Ar flow rate	Rs (Ω/cm)	Thickness (Å)	ρ (×10 ⁻⁴ Ωcm)
1	100/50	0.1	30	299466	233	6977.6
2	100/100	0.2	65	737.1	800	59.0
3	100/150	0.3	80	129.5	1382	17.9
4	200/50	0.1	65	211667	436	9198.4
5	200/100	0.2	80	252.3	1329	33.6
6	200/150	0.3	30	35.1	1835	6.4
7	300/50	0.1	80	1773	667	118.3
8	300/100	0.2	30	34.8	1753	6.1
9	300/150	0.3	65	117.6	1674	19.7

Table 3. Resistivity variation of additively experimented ITO films by Table 2. data

Experiment No.	RF/DC Power	O ₂ content	Ar flow rate	Rs (Ω/cm)	Thickness (Å)	ρ (×10 ⁻⁴ Ωcm)
1	200/150	0.15	20	42.0	1352	5.7
2	200/150	0.2	30	61.9	1242	7.7
3	200/150	0.25	40	298.9	1205	36.0
4	200/175	0.15	30	37.8	1441	5.4
5	200/175	0.2	40	71.4	1374	9.8
6	200/175	0.25	20	39.5	1490	5.9
7	200/200	0.15	40	45.1	1544	7.0
8	200/200	0.2	20	32.7	1637	5.4
9	200/200	0.25	30	49.8	1499	7.5

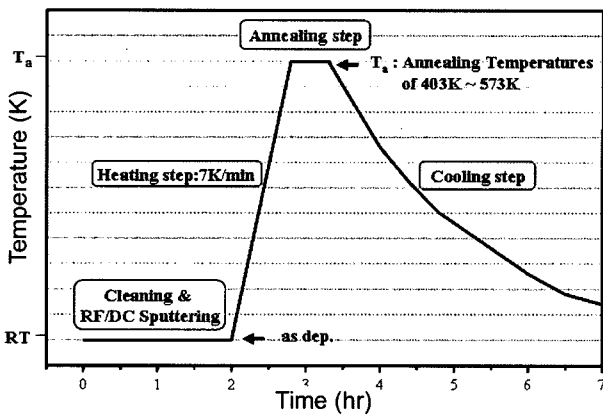


Fig. 1. The diagram of experimentation process.

고 설명할 수 있다. 따라서 그림에서 보이듯이 산소 가스량, 아르곤 가스량, RF/DC 전압의 순으로 전기적 특성에 많은 영향을 미침을 알 수 있다.

표 2의 결과를 토대로 다시 공정변수인 RF/DC 전압, 아르곤 가스, 산소 가스를 세분화하여 추가 실험을 진행하여 표 3과 같은 결과를 얻었다. 표 3은 표 2와는 달리 RF/DC 전압을 증가시켰고, 아르곤 가스 대비 산소 가스량을 증가시켰으며, 아르곤 가스와 산소 가스의 변화폭을 줄여서 실험한 결과 대체적으로 낮은 비저항을 보였다. 표 3의 8번 실험

은 본 실험에서 열처리 없이 진행된 상온 증착으로 얻은 최소의 비저항인 $5.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 를 가짐으로써, 공정조건은 RF/DC 파워 300/100 W, 산소 가스량 0.2 sccm, 아르곤 가스량 30 sccm으로 최적화 되었다. 그림 3의 망소특성으로서의 S/N(Signal to Noise)비 분석그래프를 살펴보면 앞선 표 2의 실험에서는 산소 가스량의 영향을 가장 많이 받은 반면, 표 3의 실험에서는 산소 가스량의 변화는 미미하지만 아르곤 가스량의 영향을 가장 많이 받았음을 알 수 있다.

ITO 증착 후 열처리는 표 3의 실험번호 8번 공정으로 유리기판 위에 증착된 시편을 사용하여 진공 가열로에서 진행하였다. 열처리조건은 질소 분위기에서 1.0×10^{-1} Torr의 진공도를 유지하였으며, 승온 속도는 7 K/min로 고정하였고 특정 온도에서 30분간 열처리 하였다. 열처리 온도 범위를 403 K~573 K까지로 제한하였는데 ITO 박막은 차세대 디스플레이 분야의 개발과 응용에 있어서 폴리머 기판 위의 증착과 OTFT, CF 등의 고온에 취약한 유기재료의 사용으로 저온에서의 증착과 열처리가 요구되기 때문이다.

열처리 온도에 따른 ITO 박막의 결정구조를 알아보기 위하여 X-선 회절검사를 하여 그 결과를 그

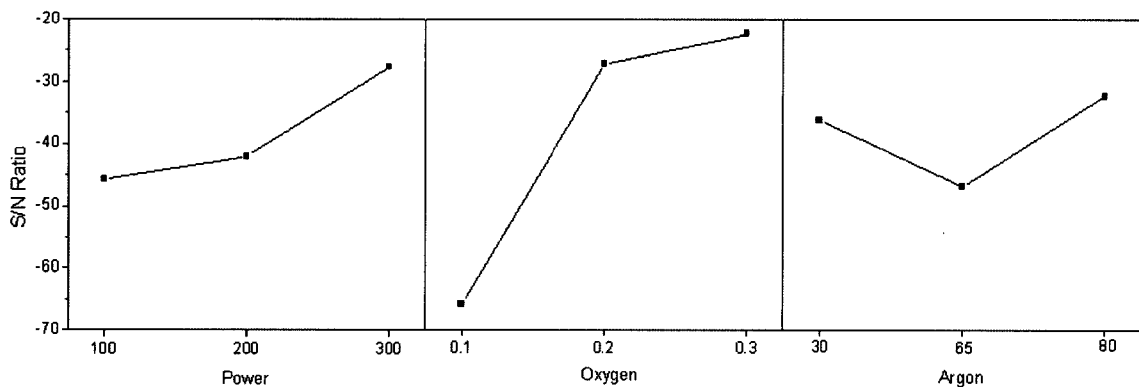


Fig. 2. Main effects plot for S/N ratios in Table 2.

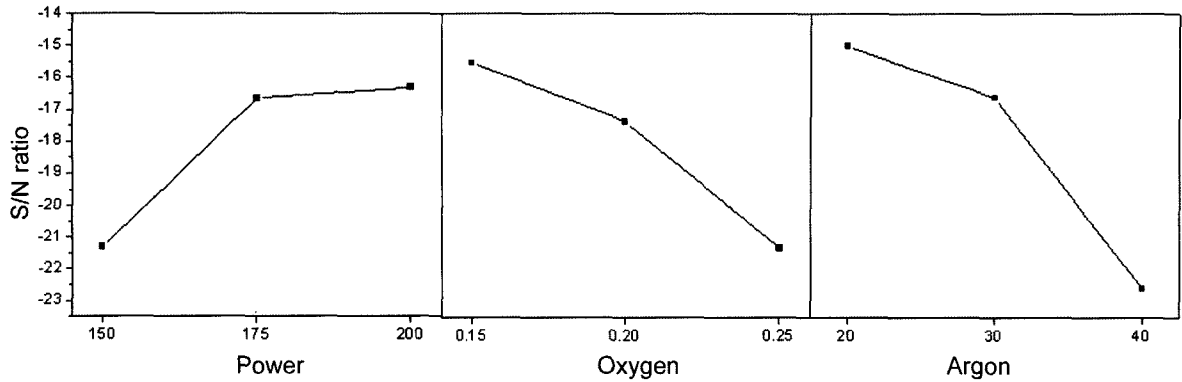


Fig. 3. Main effects plot for S/N ratios in Table 3.

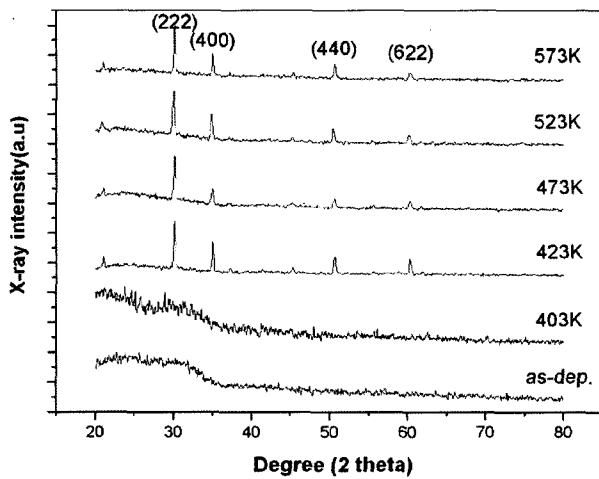


Fig. 4. XRD patterns of annealed the ITO films at different temperatures.

림 4에 나타내었다. X선 회절 분석 결과, 열처리 하지 않은 시편에서는 In_2O_3 에 대응하는 어떠한 피크도 관찰되지 않았는데, 이는 증착된 ITO 박막이 비정질 형태의 결정구조를 가지고 성장했음을 의미한다. $2\theta=20^\circ$ 와 30° 사이에서 관찰되는 넓은 폭의 피크는 유리 기판에 기인한 것이다. 일반적으로 상온에서 증착된 ITO 박막은 비정질 형태로 성장된다고 알려져 있다. 기판온도가 낮은 경우, 기판에 도달하는 원자들 또는 입자들의 이동도가 감소하고, 그 결과 이들 입자 사이의 상호작용이 감소하여 비정질 형태의 박막이 성장된다. 이러한 비정질 형태의 박막은 구조적으로 많은 결함을 가지고 있으며 비화학양론적 조성비로 구성되어 진다¹¹⁾. 150°C 의 온도에서 열처리를 한 경우 $2\theta=30.8^\circ, 35.7^\circ, 51.3^\circ, 61^\circ$ 에서의 회절 피크들이 나타나는데, 이는 정방정상(Cubic Phase) In_2O_3 의 (2 2 2), (4 0 0), (4 4 0), (6 2 2)면에 해당하므로 150°C 에서 ITO 박막의 결정구조가 비정질에서 다결정질로의 결정화가 일어났음을 의미한다. 열처리에 의해 $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$ 와 SnO_{2-x} 같은 비화학양론적 조성은 산화 될 수 있으며, 안

정한 다결정 형태로 재배열하게 된다¹²⁾. Ryabova 등은 열처리에 의해 In_2O_3 매트릭스 내에서 Sn 원자의 확산의 결과로 ITO 박막의 균질성(homogeneity)이 증가하였다고 보고하였다¹³⁾. 또한 진공분위기에서 열처리 시 비정질 ITO 박막의 X선 회절 피크가 상압에서의 열처리 한 경우보다 낮은 온도에서 관찰되며 피크가 샤프하게 관찰된다고 보고되고 있다¹⁴⁾. 따라서 본 실험결과에서 비정질 ITO 박막의 결정화 온도가 낮은 것은 열처리 시 진공분위기가 형성된 것이 큰 영향을 미친 것으로 보인다. 한편, 열처리 온도가 300°C 까지 증가함에 따라 (2 2 2)면에서 가장 큰 세기의 회절 피크를 가졌다. 이는 열처리 된 박막이 (2 2 2)면 방향으로의 강한 우선성장 방향을 가짐을 의미한다.

그림 5는 열처리 온도에 따른 비저항, 캐리어 농도와 이동도 등의 전기적 특성 변화를 나타내었다. 열처리를 통하여 얻어진 최소의 비저항은 300°C 에서 $2.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 이었고 그림 5(a)에서 보는 바와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 비저항이 감소하였다. 이러한 비저항의 감소는 그림 5에서 (b)와 (c), 즉 캐리어 농도와 캐리어 이동도가 증가한 것으로 설명할 수 있다. 그림 5(b)에서 캐리어 농도의 증가는 ITO 박막이 전자에 의해서 전도가 이루어지는 n형의 축퇴 반도체(degenerate n-type semiconductor)이기 때문이다^{15,16)}. 즉, 박막내의 전자의 농도를 증가시키면 전도특성이 향상될 수 있다. ITO 박막의 전자농도는 크게 두 가지 요인에 의해서 결정되는데 산소공공 형성시 발생되어 국지화되는 전자와 도핑된 Sn 원자가 In자리에 치환될 때 생성되는 전자에 의해 증가된다¹⁷⁾. 산소공공의 농도는 성막 시에 조절될 수 있는 산소 분압과 같은 공정조건에 의해 결정되는 인자이고 열처리 등과 같은 후속 처리에서는 크게 변하지 않는 특성이 있다. 비정질로 생성된 ITO 박막은 내부의 Sn 원자가 In 자리에 치환되지 못하고 혼재된 상태로 존

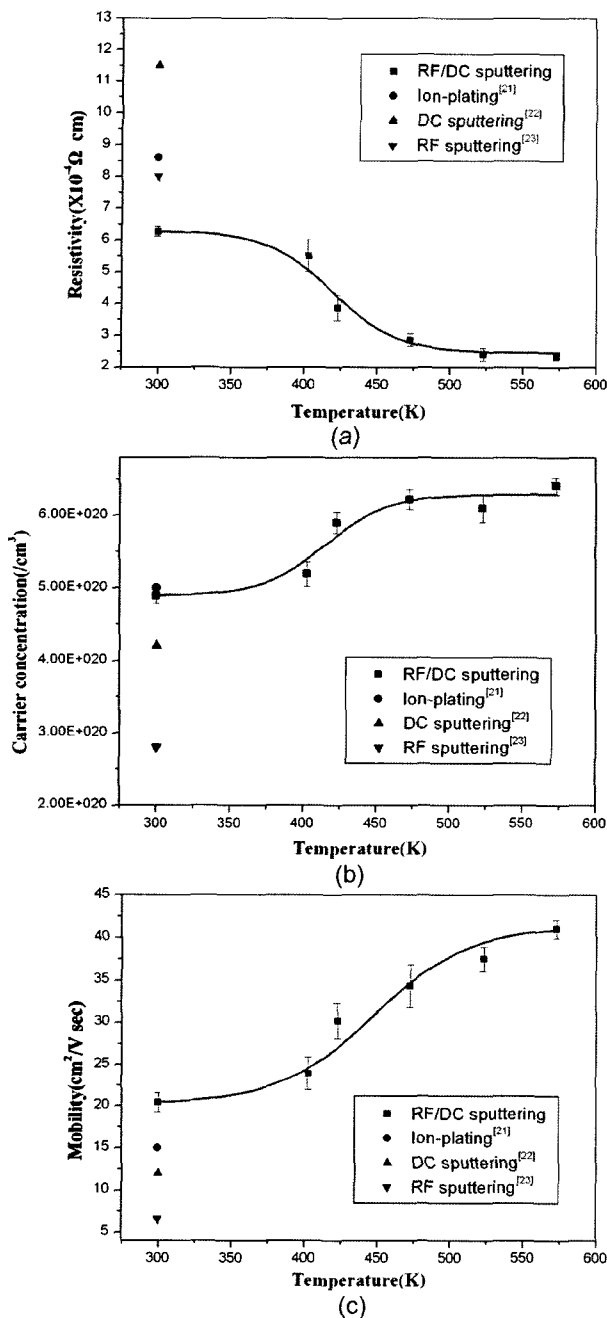


Fig. 5. (a) Specific resistivity, (b) carrier concentration, (c) mobility of annealed the ITO films at different temperatures.

재하기 때문에 충분한 캐리어 전자를 제공하지 못하여 낮은 전도 특성을 나타내게 된다. 그러므로 후속 열처리를 실시하여 ITO 박막을 결정화시키게 되면 활성화 되지 못했던 Sn 원자가 In 자리에 원활하게 치환되어 다수의 캐리어 전자를 생성하게 되어 그 전기적 특성이 향상된다^{18,19}. 따라서 열처리에 의해 Sn 원자가 In 자리에 원활하게 치환되어 농도가 증가하였음을 의미한다. 또한, 그림 5(c)에서 캐리어 이동도의 증가는 다결정 ITO 박막 내에서의 이온화된 불순물 산란과 결정입계 산란의 두

기구에 의해 표현될 수 있다²⁰. 앞선 그림 4에서 볼 수 있듯이 열처리 전 비정질 상태의 ITO 박막은 423 K 이상의 열처리 온도에서 결정화되는데, 이것은 박막 내에 입자가 열처리에 의해 성장함을 의미한다. 이러한 입자 성장은 결정입계의 수를 감소시키고, 그 결과 결정입계 산란은 작아져 캐리어의 이동도가 향상되게 된다. 본 실험에서 열처리 온도가 증가함에 따라서 캐리어 이동도가 증가한 것으로 보아 온도의 증가로 입자가 성장하였음을 확인할 수 있었다.

본 실험의 연구 결과와 기존의 RF, DC 스퍼터링과 이온 플레이팅 등의 증착방법과의 전기적 특성을 비교한 결과 RF/DC 동시인가 스퍼터링 증착법으로 성장된 ITO 박막의 캐리어 농도와 이동도 등이 우수하였다. 이는 실험에서 사용한 증착방법이 플라즈마에 의한 막 손상을 방지하여 ITO박막의 전기적 특성 개선에 효과적임을 잘 보여준다²¹⁻²³.

그림 6은 AFM으로 관찰한 열처리에 의한 표면 이미지 변화이다. 일반적으로 ITO 박막은 열처리 조건에 따라 막 전체에 걸쳐 비정질에서 결정질로 변화하기 때문에 무기박막의 핵생성과 결정성장을 조사할 수 있는 좋은 재료로 알려져 있다^{24,25}. 안정한 핵이 생성된 이후, 핵은 온도조건과 과포화 정도에 의해 정해진 속도로 성장을 하게 되어 아결정을 이루고, 그 아결정립들이 군집하여 결정립을 형성한 것으로 AFM 이미지와 표면 거칠기의 변화를 통해 간접적인 예측이 가능하다. 열처리 없이 증착하여 비정질이었던 ITO 박막은 RMS 0.270의 우수한 표면 거칠기를 가졌으며 423K의 열처리로 인해 결정화가 일어나면서 RMS 0.358 nm를 나타내었고, 그림에서 보는바와 같이 박막의 표면이 거칠어짐을 알 수 있다. 열처리 온도의 증가에 따라 473 K 0.683 nm, 523 K 1.263 nm, 573 K 1.587 nm으로 표면 거칠기가 증가하는데 이러한 표면 거칠기의 증가는 열처리 온도 증가에 따라 ITO 박막의 입자가 조대해 졌다는 것을 의미한다. 열처리 온도의 증가에 따라 표면 거칠기가 증가하지만 전체적으로 낮은 표면 거칠기를 보여준다. 응용적 측면에 있어서 OLED용 ITO 박막은 ITO 박막 위에 수십 nm의 유기물이 증착되기 때문에 표면이 불균일하고 거친 ITO 박막은 국부적으로 높은 전계가 형성되어 빠르게 소자가 열화되기 때문에 흑점(dark spot) 등의 비발광부분이 생겨나고 동작수명이 감소하게 된다²⁶. 따라서 OLED 제작시 ITO의 표면 거칠기는 중요한 특성이 되는데 본 실험에서 낮은 표면 거칠기를 보여 OLED와 같은 차세대 디스플레이 분야의 응용에도 활용이 가능할

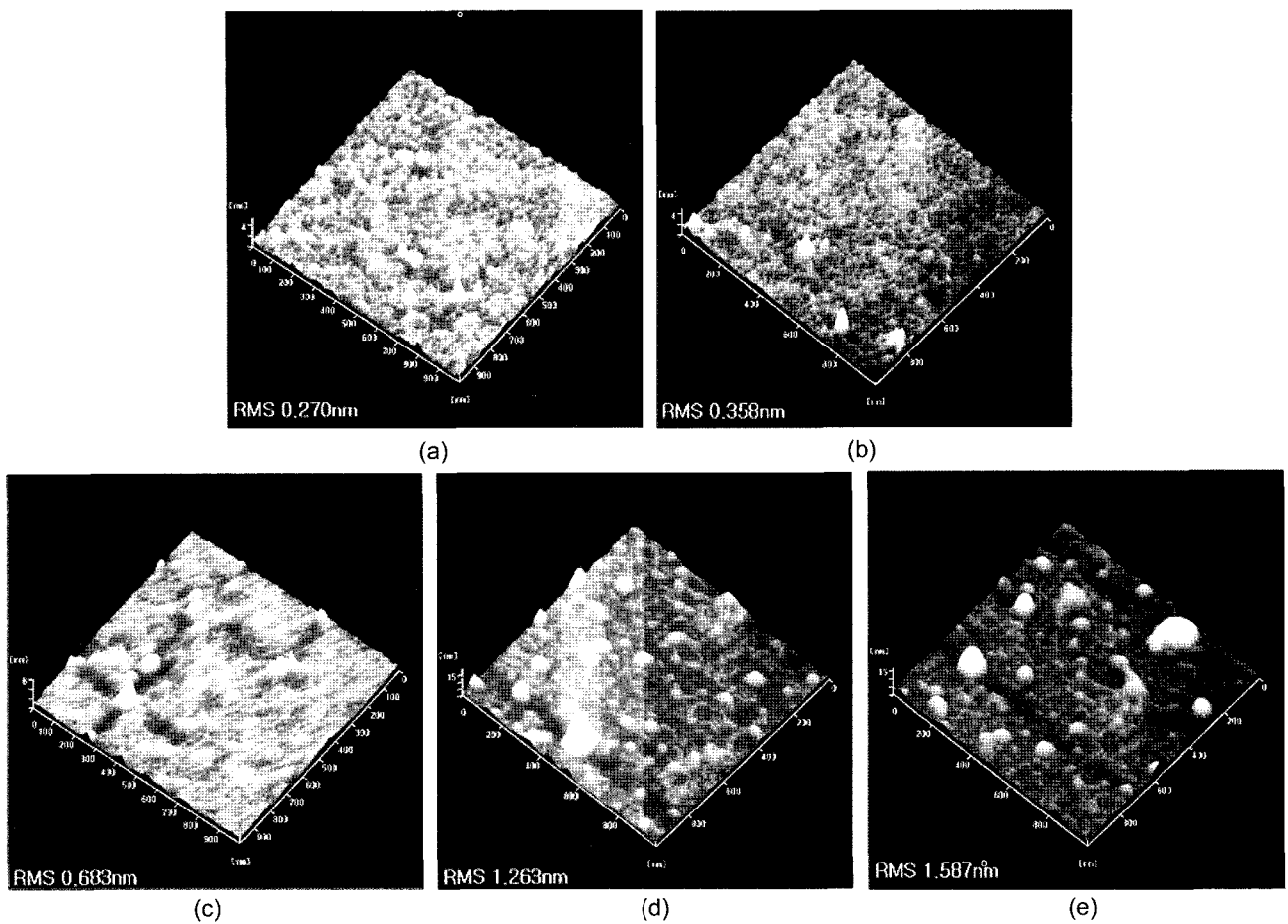


Fig. 6. AFM image of annealed the ITO films at different temperatures. (a) as-dep., (b) 423 K, (c) 473 K, (d) 523 K, (e) 573 K.

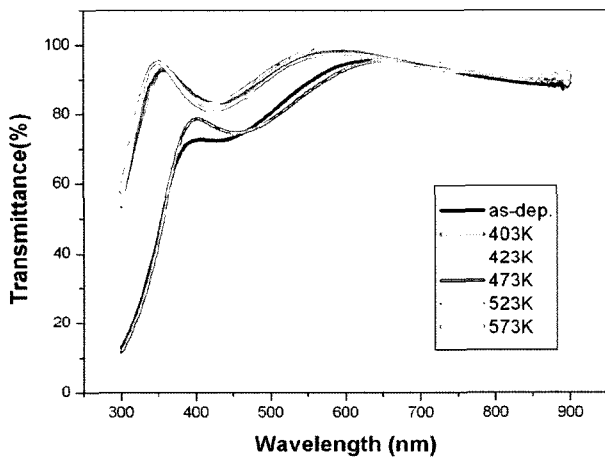


Fig. 7. Optical transmittance of annealed the ITO films at different temperatures.

것으로 사료된다.

그림 7은 ITO 박막의 광학적 투과율을 열처리 온도에 따라 나타낸 것이다. ITO 박막은 가시광 영역에서의 높은 투과율을 보이는데 이는 넓은 밴드갭에 기인한다. 또한, 증착된 박막의 광학적 두께에 따른 광 간섭과 열처리 조건에 따라 다른 거

동을 보인다. ITO 박막의 밴드갭은 열처리 후에 증가하는데 이러한 밴드갭의 증가는 결정성의 향상으로 설명될 수 있다. 열처리 전 가시광 영역에서의 평균 투과율은 80%였으나, 열처리 후 90% 이상으로 증가하였다. 이러한 투과율의 증가는 상대적으로 단파장영역에서 두드러지게 나타남을 알 수 있다. 가시광 영역에서의 높은 투과율은 LCD, OLED, PDP 등의 각종 디스플레이 소자의 표시 품질을 향상과 저 소비전력 구동을 하게 함으로써 디스플레이 분야의 응용에 그 활용 가치가 높다고 판단된다.

차세대 디스플레이 분야에 요구되는 ITO 박막의 특성을 관찰한 결과 본 실험에서 제조된 ITO 박막은 캐리어 농도와 이동도의 증가에 따른 낮은 비저항과 가시광선 영역에서의 높은 투과율, 낮은 표면 거칠기를 보여 차세대 디스플레이 분야의 응용에 적합하다고 판단된다.

4. 결 론

OLED 등 차세대 디스플레이 분야의 개발과 응

용에 있어서 플라즈마에 의한 막 손상을 방지하기 위하여 저전압 구동을 하면서 성막 속도가 빠른 RF/DC 동시인가 마그네트론 스퍼터링 증착법으로 유리판위에 ITO 박막을 증착하였다. 상온 증착에서 최적 공정조건은 인가전압 RF/DC 파워 200/200 W, 도입산소량 0.2 sccm, 아르곤 가스량 20 sccm이었고, 이때 열처리 없는 상태에서의 비저항 값은 $5.4 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 이었다. 다구찌 실험 설계법의 S/N비로 ITO 박막의 증착시 전기적 특성에 영향을 주는 요인을 분석한 결과 산소 가스량과 아르곤 가스량이 ITO 박막의 증착시 전기적 특성에 가장 큰 영향을 미치는 요소였다.

고품질의 박막을 얻기 위하여 진행한 후속 열처리에서는 423 K에서 30분간 열처리하였을 때 결정화가 발생했으며, 진공분위기에서의 열처리가 저온 결정화에 영향을 주었다. 열처리 온도가 증가할수록 Sn 원자가 In 자리에 원활하게 치환되어 캐리어 농도가 증가 하고 입성장에 의하여 캐리어 이동도가 증가하여 573 K에서 비저항 $2.4 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 인 가장 우수한 전기적 특성을 보였다. 또한 열처리 온도 증가에 의한 입성장으로 표면이 점점 거칠어져 573 K에서 RMS 1.587 nm로 나타났으나, 전체적으로 우수한 표면 평활성을 나타내었다. 가시광선 영역에서의 광학적 투과율은 150°C 이상의 열처리에서는 모두 90% 이상으로 증가하는 등의 ITO 박막의 전기적, 광학적 특성이 뚜렷하게 향상되었다. 게다가 기존의 RF 및 DC 스퍼터링과 이온 플레이팅 증착 방법과의 전기적 특성을 비교하였을 때 RF/DC 동시인가 마그네트론 스퍼터링 증착법이 플라즈마에 의한 막 손상을 줄여 전기적 특성 개선에 효과적이었다.

따라서 고품질 ITO 박막은 RF/DC 동시인가 마그네트론 스퍼터링 증착법으로 성막하고 후속 열처리를 통하여 제조할 수 있다. 질소분위기 진공하에서의 열처리는 ITO 박막의 전기적, 광학적 특성 향상에 효과적이고 또한 저온 결정화가 가능함으로써 향후 상업화와 응용측면에서도 매우 실용적일 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 경기대학교 일반대학원 연구원 장학지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. E. Costellamo, Handbook of Display Technology, Academic Press, New York (1992).
2. M. J. Alam, D. C. Cameron, Thin Solid Films, 420 (2002) 76.
3. C. G. Granqvist, A. Hultaker, Thin Solid Films, 411 (2002) 1.
4. K. Zhang, F. Zhu, C. H. A. Huan, A. T. S. Wee, J. Appl. Phys., 86 (1999) 974.
5. J. K. Sheu, Y. K. Su, G. C. Chi, M. J. Jou, C. M. Chang, Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 3317.
6. Y. Hoshi, H. O. Kato, K. Funatsu, Thin Solid Films, 445 (2003) 245.
7. M. Bender, J. Trube, J. Stollenwerk, Appl. Phys. A, 69 (1999) 397.
8. M. Stowell, J. Muller, M. Ruske, M. Lutz, T. Linz, Thin Solid Films, (2007) doi:10.1016/j.tsf.2006.11.166.
9. Y. Hoshi, T. Kiyomura, Thin Solid Films, 411 (2002) 36.
10. B. M. Koo, S. J. Jung, Y. H. Han, J. J. Lee, J. H. Joo, 한국표면공학회지, 37 (2004) 146.
11. I. Hamberg, C. G. Granqvist, J. Appl. Phys., 60 (1986) 123.
12. S. Muranaka, Y. Bando, T. Takada, Thin Solid Films, 151 (1987) 355.
13. L. A. Ryabova, V. S. Salun, I. A. Serbinov, Thin Solid Films, 92 (1982) 327.
14. I. Y. Lee, K. A. Lee, 한국광학회지, 11 (2000) 152.
15. W. Wang, J. Xu, X. Kiu, Y. Jing, G. Wang, X. Lu, Thin Solid Films, 365 (2000) 116.
16. H. Kim, C. M. Gilmore, J. Appl. Phys., 86 (1999) 6451.
17. K. L. Chopra, S. Major, D. K. Pandya, Thin Solid Films, 102 (1996) 146.
18. S. E. Dyer, O. J. Gregory, P. S. Amons, A. B. Dlot, Thin Solid Films, 288 (1996) 279.
19. L. Bardos, M. Libra, Vacuum, 39 (1989) 33.
20. J. C. Manificier, J. P. Fillard, J. Appl. Phys., 77 (1991) 67.
21. H. Omoto, A. Takamatsu, T. Kobayashi, Vacuum, 80 (2006) 783.
22. Y. Hu, X. Diao, C. Wang, W. Hao, T. Wang, Vacuum, 75 (2004) 183.
23. H. C. Lee, Applied Surface Science, 252 (2006) 2647.
24. H. Morikawa, H. Sumi, M. Kohyama, Thin Solid Films, 281 (1996) 202.
25. M. Kamei, Y. Shigesato, S. Takaki, Thin Solid Films, 259 (1995) 38.
26. Y. H. Tak, K. B. Kim, H. G. Park, K. H. Lee, J. R. Lee, Thin Solid Films, 411 (2002) 12.