[논 문] 한국재료학회지
*Kor. J. Mater. Res.*
Vol. 17, No. 4 (2007)

# 증착조건과 진공열처리 온도에 따른 ITO/PES 박막의 특성 연구

이재영 · 박지혜 · 김유성 · 천희곤 · 유용주 · 김대일†
울산대학교 첨단소재공학부

# Properties of ITO on PES film in dependence on the coating conditions and vacuum annealing temperatures

Jae Young Lee, Ji Hye Park, Yu Sung Kim, Hui Gon Chun, Yong Zoo You and Daeil Kim†
School of Materials Science and Engineering, Ulsan University,
San 29 Mugeo-dong, Nam-gu, Ulsan 680-749, Korea

(2007년 3월 11일 받음, 2007년 4월 17일 최종수정본받음)

**Abstract** Transparent conducting indium tin oxide (ITO) films were deposited onto the Polyethersulfone (PES) substrate by using a magnetron sputter type negative metal ion source. In order to investigate the influence of cesium (Cs) partial pressure during deposition and annealing temperature on the optoelectrical properties of ITO/PES film the films were deposited under different Cs partial pressures and post deposition annealed under different annealing temperature from 100°C to 170°C for 20 min at $3 \times 10^{-1}$ Pa. Optoelectrical properties of ITO films deposited without intentional substrate heating was influenced strongly by the Cs partial pressure and the Cs partial pressure of $1.5 \times 10^{-3}$ Pa was characterized as an optimal Cs flow condition. By increasing post-deposition vacuum annealing temperature both optical transmission in visible light region and electrical conductivity of ITO films were increased. Atomic force microscopy (AFM) micrographs showed that the surface roughness also varied with post-deposition vacuum annealing temperature.

**Key words** ITO, Flexible substrate, Magnetron sputtering, Figure of merit.

## 1. 서 론

Indium tin oxide (ITO)는 가시 광 영역에서 높은 광 투과율 (>80%) 과 낮은 전기 비저항 값 ($<1\times10^{-3}$ Ωcm) 을 동시에 갖기 때문에 태양전지, 액정 디스플레이 그리고 터치스크린 제품 등의 투명한 전극재료로 폭넓게 활용되어 왔다.[1] 그러나 이러한 디스플레이 응용 분야에서 투명기판으로 활용되고 있는 유리의 경우는 자체의 무게와 경직된 형태에 의해 곡면형상을 가진 디스플레이 제품에 적용하기가 곤란한 단점 때문에 Polyethylene terephthalate (PET) 또는 Polyethersulfone (PES)와 같은 투명 Polymer 재질의 기판위에 ITO 박막을 증착하는 기술에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.[2,3]

최근 이러한 Polymer 재질의 기판위에 ITO 박막을 증착할 수 있는 레이저 빔 또는 보조 이온 빔을 이용하는 저온 증착기술들이 개발됨에 따라 디스플레이 제품에 경제적인 ITO/Polymer 박막을 활용할 수 있게 되었고 새로운 저온 증착기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.[4,5] ITO 박막을 포함한 투명 전도막들은 구조적, 전기적, 광학적인 성질에 대하여 많은 연구가 진행되었지만 열적인 성질에 대한 연구는 상대적으로 적으며 특히 Flexible 디스플레이 제품에 대한 관심이 커지면서 열 충격에 취약한 Polymer 기판위에 증착 된 ITO 박막의 열적 특성에 대한 연구가 필요하게 되었다. 본 연구에서는 최근 새로운 직접 이온 빔 증착 기술로 개발되어진 마그네트론 스퍼터형 금속 음이온 소스 (Magnetron sputter type negative metal ion source; MSNIS) 장치를 이용하여 저온에서 Polyethersulfone (PES)기판위에 ITO 박막을 증착하였으며 증착된 박막을 진공 분위기내에서 후속 열처리를 실시하여 증착조건 특히 세슘의 분압변화와 증착 후 진공열처리 조건이 ITO/PES 박막의 물성에 미치는 영향을 고찰하였다. 전기전도도 및 광 투과도는 홀 효과 측정법과 UV-Vis spectroscopy를 이용하여 측정하였으며 열처리 전후의 결정화 상태 및 표면 형상은 X-RAY Diffraction (XRD) 및 atomic force microscope (AFM)를 이용하여 분석하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 적용된 ITO/PES 박막은 Fig. 1에 나타난

†Corresponding author
E-Mail : dkim84@ulsan.ac.kr (Daeil Kim)

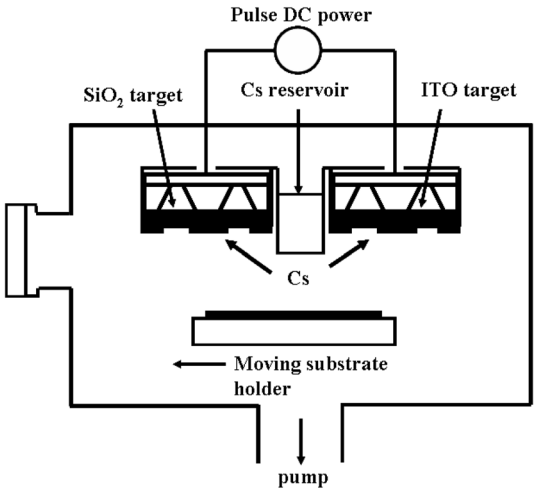


**Fig. 1.** Schematic diagram of magnetron sputtering type negative metal ion beam deposition system.

MSNIS 장치로 고순도의 ITO 타겟(99.99%, $In_2O_3$ (90%)-$SnO_2$ (10%))을 스퍼터링 하여 제작하였다. 챔버 상부에 설치된 ITO 타겟($25\times10\ cm^2$) 으로부터 PES 기판($10\times10\ cm^2$) 기판까지의 거리는 10 cm 로 일정하게 유지하였다. 타겟홀더 측면에 설치된 세슘소스(Cesium source)는 소스내부에 설치된 히터로 작동되며 소스입구의 Shutter에 의해 세슘의 분압(partial pressure)를 조절할 수 있도록 제작되었다.[6)]

시편증착 이전에 최적의 세슘 분압을 구하기 위하여 세슘의 분압을 $1.0\times10^{-3}$ Pa에서 $2.5\times10^{-3}$ Pa 까지 변화하며 증착된 ITO 박막의 투과도와 비저항(Electrical resistivity)을 측정하였다. 증착 중, 반응성 산소와 불활성 아르곤 기체의 유입량은 선행 연구과정을 통해 최적화된 2 sccm 과 20 sccm으로 일정하게 유지하였다.

챔버 내부의 초기 진공도는 $9\times10^{-5}$ Pa 이었으며 최적화된 세슘의 분압과 산소와 아르곤 기체의 주입을 일정하게 유지하고 트로틀 밸브를 조절하여 증착중의 챔버 진공도는 $1.5\times10^{-3}$ Pa로 유지하였다. ITO 타겟에 인가된 전력(Power density) 는 2.5 W/$cm^2$ 이었으며 증착시간을 조절하여 박막의 두께를 100 nm로 일정하게 유지하였다. 기판온도는 K형 열전대를 이용하여 측정하였으며 기판온도는 70℃로 일정하게 유지하였다. 증착 후 100℃, 130℃, 150℃, 그리고 170℃ 에서 20분간 $3\times10^{-1}$ Pa 의 진공 조건에서 기판히터를 이용하여 열처리하였다. 세슘분압과 후속 진공열처리에 따른 ITO 박막의 비저항의 변화는 Hall효과 측정(HMS 3000, Ecopia Co.)을 이용하였으며 광 투과특성은 UV-Vis. spectrophotometer를 이용하였다. 열처리에 따른 박막의 결정화는 X선 회절분석(PANalytical Co.) 장치를 이용하였다. X선 소스는 니켈필터를 통과시켜 얻은 CuKα로 파장은 1.540598Å이었고 필라멘트 전류는 30 mA, scanning 속도는 2 °/min, 가속전압은 40 kV이었다. 표면열처리에 따른 박막의 두께와 평균 거칠기는 원자간력현미경(Atomic force microscope; AFM)으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2 는 증착 중, 산소와 아르곤 기체의 유입량을 2 sccm 과 20 sccm으로 일정하게 유지하며 세슘의 분압을 변화시키며 증착한 ITO 박막의 가시광 영역 투과도 측정결과를 나타내고 있다. Kim 등[7)]은 Solid pellet형태의 세슘소스를 이용한 ITO 박막증착에서 금속음이온의 생성효율은 세슘분압에 비례하며 증가하다가 일정 값에서 포화되며 포화 값 이상으로 세슘분압을 증가하여도 금속음이온의 생성효율은 크게 변하지 않는다고 보고하였다. 또한 Paik[8)]은 진공챔버 내부의 세슘소스로부터 타겟표면으로 주사되어진 세슘은 타겟 표면의 일함수를 줄이게 되고 타겟 표면에서 스퍼터링 된 입자가 표면 음 이온화(surface negative ionization)될 가능성이 커지며 기판에 도달한 금속음이온 입자는 기판에 에너지를 전달하여 밀도가 높은 박막이 증착된다고 보고하였다.

Fig. 2에 따르면 가시 광 파장 550 nm에서 89%의 광 투과도를 확보한 $1.5\times10^{-3}$ Pa의 세슘분압이 가장 우수한 조건임을 알 수 있다. 세슘의 분압증가에 따른 투과도의 향상은 기판에 도달하는 금속음이온의 에너지 전달에 의한 박막의 치밀화 현상에 기인한 것으로 사료되며 Paik 등의 MSNIS 장치를 이용한 diamond like carbon (DLC) 증착 연구에서 보고된 결과와 유사한 결과이다.[8)]

Table 1은 세슘분압 변화에 따른 ITO 박막의 비저항 변화를 나타내고 있다. Fig. 2에 나타난 가시 광 투과도 변화의 경향과 유사한 비저항의 변화가 측정되었다. 증착과정에서 세슘을 챔버 내부로 유입시키지 않은 조건에서 증착된 ITO 박막의 비저항은 $1.7\times10^{-3}\ \Omega$cm 이었으며 세슘의 분압을 $1.5\times10^{-3}$ Pa 로 유지한 상태에서 실

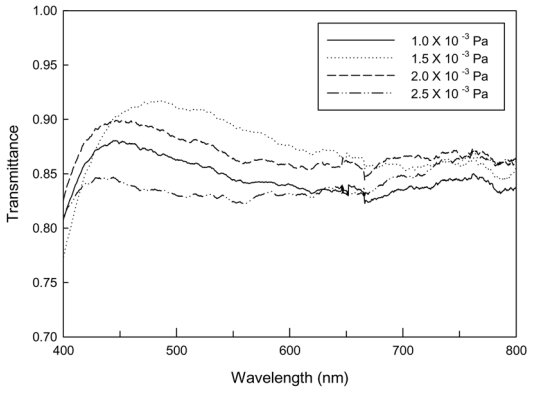


**Fig. 2.** Optical transmittance of ITO films deposited under different cesium partial pressures.

**Table 1.** Variation of the electrical resistivity of ITO film as a function of cesium partial pressure.

| Properties | Cs partial pressure ($\times 10^{-3}$ Pa) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Without Cs | 1.0 | 1.5 | 2.0 | 2.5 |
| Resistivity ($\times 10^{-4}$ Ω cm) | 27 | 8.9 | 6.5 | 7.2 | 8.2 |

**Table 2.** Variation of the electrical resistivity of ITO film as a function of vacuum annealing temperature

| Properties | Vacuum annealing temperature (°C) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 100 | 130 | 150 | 170 |
| Resistivity ($\times 10^{-4}$ Ω cm) | 6.2 | 5.7 | 3.8 | 2.7 |

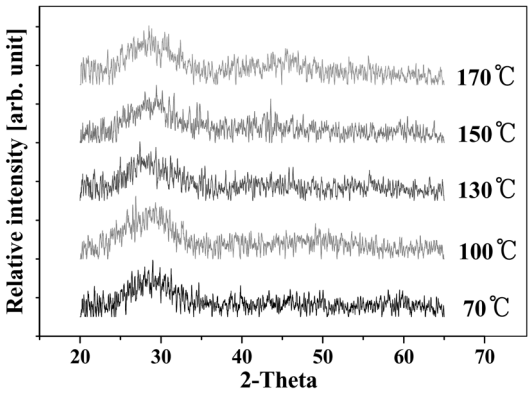


**Fig. 3.** XRD spectra of the ITO films after vacuum annealing treatments.

온에서 증착된 ITO 박막의 비저항은 가장 낮은 $6.5\times10^{-4}$ Ω cm 이었다.

앞선 연구결과에 의하면,[7] 챔버내부로 유입된 세슘의 분압이 증가할수록 ITO 타겟표면에 고착되어 지는 세슘의 양이 많아지고 임계값을 초과할 경우 스퍼터링된 타겟입자의 이온화가 감소되는 경향을 보인다. 이온화 감소는 박막의 밀도를 감소시킬 수 있기 때문에 궁극적으로 ITO 박막의 전기적 광학적 특성이 저하될 것으로 사료되어 본 연구에서는 이상적인 세슘의 분압을 $1.5\times10^{-3}$ Pa 로 정하였다.

Table 2는 증착 후 진공열처리 온도조건에 따른 ITO 박막의 비저항의 변화를 보이고 있다. 상온 70°C부터 130°C까지의 온도변화 따른 비저항의 변화는 크지 않았으며 후속 열처리 온도를 170°C 까지 상승함에 따라 ITO 박막의 비저항은 열처리 전 $6.5\times10^{-4}$ Ω cm에서 $2.7\times10^{-4}$ Ω cm 까지 향상되었다. 일반적으로 ITO박막의 비저항은 크게 전하의 이동도와 밀도에 의존한다. Lin 등[9]은 150°C 이상의 온도에서 ITO박막을 열처리할 경우, 전하밀도의 증가로 인해 전기전도도가 크게 증가함을 보고하였다. XRD 분석 결과, ITO 박막은 비정질 상태이므로 전하의 이동도 증가에 의한 전도도 증가 보다는 열처리에 따른 전하밀도의 증가가 원인인 것으로 예측된다.

Fig. 3은 증착 후 진공열처리 온도에 따른 ITO 박막의 결정화를 분석하기위해 실시한 XRD 분석 결과이다. 후속 열처리 과정 이후에도 모든 시편이 비정질 상태에 있음을 알 수 있었다. Kim 등[10]은 일반적으로 80 nm이하의 두께를 갖는 ITO 박막이 폴리머기판에 증착 될 경우에는 결정화가 어렵다고 보고하였다. 그러나 본 연구에서는 후속 진공 열처리 과정이 진행되었기 때문에 ITO 박막의 결정화에 변화가 있을 것으로 예견하였으나 모든 시편이 비정질 상태로 판명된 것은 얇은 ITO 박막의 두께 (100 nm)로 인한 결과로 사료되며 추후 두께변화에 따른 XRD 분석을 실시하여 두께가 ITO/PES박막의 결정화에 미치는 영향을 깊게 고찰할 예정이다.

Table 3은 증착 후 진공 열처리된 ITO/PES 박막의 투과도 측정 결과를 나타내고 있다. 열처리 전의 최적화된 조건에서 증착된 ITO/PES박막의 투과도는 89%였고 후속 170°C 열처리 후에도 투과도의 변화는 크지 않았으며 열처리 공정을 통해 구한 최대 광 투과도는 91.5%로서 약 2.5% 향상됨을 알 수 있었다. 일반적인 투광성 박막은 열처리에 의해 결함밀도가 감소되며 박막구조의 동질성(Structural homogeneity)이 향상되어 투과도가 향상된다. Fallah 등[11]의 연구결과와 비교하면 유리기판과 폴리머 기판위에 증착된 모든 ITO 박막의 전기 전도도와 가시광 투과도가 향상되는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 AFM을 이용하여 측정한 진공열처리 온도에 따른 ITO/PES 박막의 표면분석 결과이다. Fig. 4(a)는 세슘의 분압을 $1.5\times10^{-3}$ Pa 로 유지한 상태에서 증착된 ITO/PES 박막의 표면으로서 평균 거칠기 값이 0.5 nm 이었으며 Fig. 4(b)는 170°C 진공 열처리 후의 ITO/PES 박막의 표면으로서 평균 거칠기 값이 1.3 nm 로 측정되었다. 열처리에 따라서 박막 표면의 거칠기가 약 2.6배 증가함을 알 수 있었다. 170°C 진공 열처리 조건에서 표면 거칠기가 증가한 것은 PES 기판의 열 변형에 따른 것으로 확인되었으며 150°C의 진공열처리 온도조건은 PES 기판에 영향을 미치지 않았다.

진공열처리 공정이 ITO 박막의 전기전도도 및 광학적 특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 G. Haacke이 제시한 수식을 이용하여 계산된 Figure of merit ($\phi_{TC}$) 값을 Table 4에 나타내었다.[12]

**Table 3.** Variation of the optical transmittance of ITO film as a function of post deposition vacuum annealing temperature. (observed at 550 nm)

| Properties | Vacuum Annealing Temperature (°C) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 70 | 100 | 130 | 150 | 170 |
| Transmittance (%) | 89 | 89.1 | 89.8 | 91.5 | 91.3 |

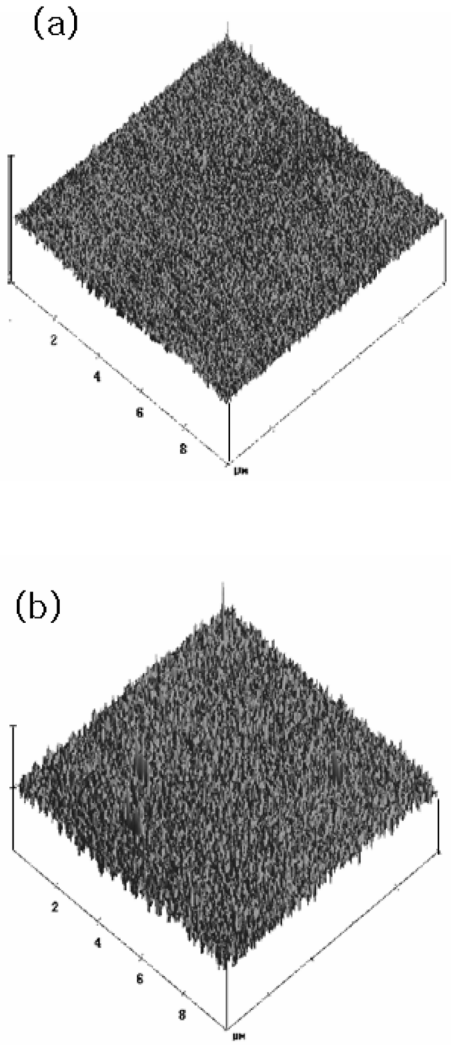


**Fig. 4.** The AFM image of the ITO films deposited on the PES substrate as a function of post deposition vacuum annealing temperatures. (a) as- prepared ITO films, (b) after annealing treatment at 170°C.

**Table 4.** Variation of the figure of merit as a function of post deposition vacuum annealing temperature.

| Properties | Vacuum Annealing Temperature (°C) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 70 | 100 | 130 | 150 | 170 |
| Figure of merit ($\times 10^{-3}\ \Omega^{-1}$) | 4.8 | 5.09 | 5.98 | 10.8 | 14.9 |

Figure of merit $(\phi_{TC}) = (T)^{10} / R_s$

여기서 T 는 550 nm의 파장에서 측정된 투과도 값이며 Rs는 시편의 면저항을 의미한다. Figure of merit 값은 ITO와 같은 투광성 전도산화막 (Transparent conducting oxide film)의 품질을 측정할 수 있는 중요 척도로서 높은 Figure of merit 값을 갖는 ITO 박막이 보다 높은 전기 전도도와 투광성을 갖고 있음을 알 수 있다.[13] Dawar 등[14]은 다양한 증착기술로 제작된 ITO 박막의 Figure of merit 값을 조사하였으며 일반적으로 $8.7\times10^{-3}\ \Omega^{-1}$ 에서 $6.9\times10^{-2}\ \Omega^{-1}$ 사이의 값을 갖는다고 보고하였다. 본 연구에서는 Table 4의 결과와 같이 증착 후 후속 열처리 온도가 증가함에 따라 Figure of merit 값이 증가하였으며 170°C에서 진공 열처리된 ITO/PES 박막이 최대 $1.49\times10^{-2}\ \Omega^{-1}$ 의 Figure of merit 값을 나타내었다. 따라서 170°C에서 진공 열처리된 ITO/PES 박막이 가장 우수한 전기 광학적 특성을 갖고 있음을 알 수 있었고 진공열처리 온도 또한 ITO/PES 박막의 물성변화에 중요한 인자임을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 마그네트론 스퍼터형 금속 음이온 소스를 이용하여 PES기판위에 ITO박막을 증착하고 세슘 부분압 변화와 후속 열처리 공정에 따른 전기 광학적 물성의 변화를 고찰하였다.

1. 세슘의 분압이 증가함에 따라서 박막의 투과도와 전기전도도가 향상됨을 알 수 있었고 $1.5\times10^{-3}$ Pa의 세슘 분압이 가장 우수한 조건임을 알 수 있었다.

2. 증착 후 진공 열처리온도가 증가함에 따라 박막의 거칠기는 0.5 nm에서 1.3 nm까지 증가하여 약 2.6배 증가함을 보였으며 모든 박막은 열처리 이후에도 비정질상태로 존재함을 XRD 분석을 통해 알 수 있었다.

3. 증착 후 진공열처리 온도가 증가함에 따라 기판의 전기비저항은 $6.5\times10^{-4}\ \Omega$ cm에서 $2.7\times10^{-4}\ \Omega$ cm 까지 향상되었으며 가시 광 투과도 또한 89%에서 91.5%로 향상되었다. 이를 통해 진공 열처리 공정이 ITO 박막의 전기전도 및 광 투과특성을 향상시키는데 크게 기여함을 확인할 수 있었다.

## 감사의 글

이 논문은 2004년 울산대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

## 참 고 문 헌

1. K. Chopre, S. Major and D. Pandya, Thin Solid Films, **102**, 1 (1983).
2. G. Sanon, R. Rup and A. Mansingh, Thin Solid Films, **190**, 287 (1990).
3. I. Hamberg and C. Granqvist, J. Appl. Phys., **60**, R123 (1986).
4. D. Morgen, Y. Aliyu and A. Salehi, Thin Solid Films, **312**, 268 (1998).
5. A. Kulkarni, K. Schulz, T. Lim and M. Khan, Thin Solid Films, **308**, 1 (1997).

6. D. Kim, Vacuum, **81**, 279 (2006).
7. D. Kim and S. Kim, J. Vac. Sci. Technol., A**20**(4), 1314 (2002).
8. N. Paik, Appl. Surf. Sci., **226**, 412 (2004).
9. L. Lin, F. Lai, Y. Qu and R. Gai, Mat. Sci. Eng. B. **138**, 166 (2007).
10. D. Kim, M. Park, H. Lee and G. Lee, Appl. Surf. Sci., **253**, 409 (2006).
11. H. Fallah and M.Ghasemi, Mat. Res. Bull. 42, 487 (2007).
12. G. Haacke, J. Appl. Phys., **47,** 4086 (1976).
13. M. Bender, W. Seelig, C, Daube and J. Stollenwerk, Thin Solid Films, **326**, 67 (1998).
14. A. Dawar and J. Joshi, J. Mater. Sci. **19**, 1 (1984).