

투명전도성 산화물 박막재료의 연구 동향

송풍근 교수 (부산대 재료공학부)

1. 서론

투명전도성 산화물 (TCO ; Transparent Conductive Oxide) 박막은 높은 전기전도성과 가시광영역에서의 높은 투과율을 동시에 가지기 때문에 Opto-electronics 분야에 있어서 다양한 용도로 사용되어지고 있다. 이중에서도 산화인듐 (In_2O_3)에 주석 (Sn)을 치환 고용시켜 제작한 150 nm 정도의 두께를 가지는 ITO 박막은 약 85% 이상의 가시광 투과율과 $10 \Omega/\square$ 이하의 면저항값을 동시에 가지는 투명전도성 박막이기 때문에 액정표시소자 등의 평면형 디스플레이 (FPD ; Flat Panel Display)용의 투명전극 재료로써 가장 널리 사용되어지고 있다.

그림 1은 Liquid Crystal Display (LCD), Plasma Display Panel (PDP) 및 Organic Light Emitting Diode (OLED) 소자의 구조를 개략적으로 나타낸 그림이다. LCD의 소자구조는 액정 유기재료가 2장의 투명전극 사이에 삽입되어 있는 구조이며, 2장의 투

명전극 사이의 전압 인가 여부에 따라서 적층구조를 통과하는 빛이 제어되므로, 투명전극재료는 LCD의 핵심소재라 할 수 있다. PDP는 유리 기판 상에 형성된 2개의 전극이 사용되는데, 하나는 전극의 저항을 감소시키기 위한 버스전극 (Cr-Cu-Cr 등)으로 구성되어 있고, 다른 하나의 전극에 ITO인 투명전극이 사용된다. OLED의 기본구조는 전극간에 전압을 인가하면 양극으로부터 주입된 정공은 정공 수송층을 경유해서 전자 수송층으로 이동하는 한편 전자는 음극으로부터 전자 수송층에 주입되어 정공 수송층과의 계면에서 이들 두 캐리어의 재결합에 의해 형성된 여기자가 기저상태로 천이할 때 발광하는 소자이다. 여기에서 양극에는 투명전극으로 ITO가 사용되어지고 음극으로는 일함수가 낮은 Mg 혹은 Li 등이 사용되어지고 있다.

기능성 유리의 한 종류인 Electro-chromic (EC)은 전압의 인가여부에 의해 투명한 유리 혹은 반사율이 높은 유리로 변하는 소자이다. 따라서 유리의 한 면에 투명전도막이 사용되어지게 된다.

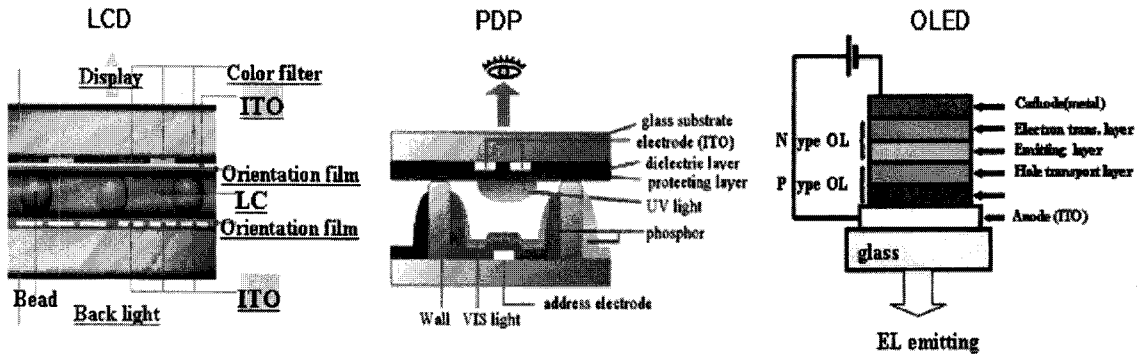


그림 1. LCD, PDP 및 OLED에 있어서 투명전극재료의 역할.

2. ITO타겟의 개발 동향 및 전망

2.1 국내외 개발 현황

투명전극재료인 ITO박막은 대면적에 균일하게 박막형성이 가능하며, 기판재료와 박막과의 부착력이 뛰어나기 때문에 생산라인에서는 DC마그네트론 스퍼터링법이 채택되고 있다. 또한 마그네트론 스퍼터링법에 의한 ITO박막의 제조는 크게 두 가지로 대별할 수 있는데, 첫 번째는 소결체 타겟을 사용하는 방법이며, 그다음은 메탈 타겟과 반응성 가스인 산소를 챔버 내부에 도입하여 기판 상에 산화물을 형성하는 반응성 스퍼터링 (Reactive Sputtering) 방법이다. 그러나 생산 라인에서는 타겟의 코스트는 상대적으로 높은 편이지만 고품질의 ITO박막을 형성하기 쉬우며, 제조공정상 박막물성의 재현성이 높은 소결체 타겟을 선호하고 있다.

이러한 ITO타겟의 국제시장은 일본의 제조 메이커들이 선도적으로 지배하고 있는 실정이며 간단히 소개하자면 다음과 같다. Nikko社は TCO타겟 제조를 선도하는 세계 톱 타겟 메이커로 액정용 ITO타겟 뿐만 아니라 ZnO를 바탕으로 한 차세대 투명 전도막용 타겟을 개발하고 있다. 최근 한국에 최초로 본딩/평가라인 설립으로 해외 전략에 주력하고 있으며, 일본 내 공장은 원료부터 타겟까지의 일괄생산 체제를 갖추고 있다. 또한, 차세대 재료의 개발(반도체용, 광기록용 등)이나 신규 용도개척 (태양전지용

등)에도 주력하고 있다. 특히, 원료 조성비 변경 및 소결조건 등의 최적화를 통한 고품질의 저노출 타겟 개발을 위한 연구에 적극적으로 투자를 하고 있는 실정이다. 최근에는 FPD가 대형화 추세에 있어, 타겟 메이커도 이에 부응하기 위해 타겟 분할면 감소를 통한 또는 대형화 설비 도입을 통한 대형사이즈 타겟 개발을 위한 기술 검토도 활발히 진행하고 있다.

Mitsui社は Nikko社에 비해 상대적인 열세에 있으나 해외 전략 (대만 공장)을 적극적으로 전개해 액정용에서는 생산량 확대에 주력하고 있다. 이외에도 광/자기 기록용의 생산뿐만 아니라 태양전지용 등의 신규용도 개척에도 주력하고 있다. 최근에는 타겟 표면 가공 공정 개선 등을 통한 고품질 타겟 개발을 상용화한 상황이며, 습식성형 등을 통한 타겟 대형화에 대비를 하고 있는 추세에 있다.

Tosoh社は 다른 경쟁업체와 마찬가지로 액정용 중심으로 생산량 확대뿐만 아니라 신규용도 (광기록용, 태양전지용 등) 개척에도 주력하고 있다. 일반적으로 ITO 타겟은 노출 문제로 인해 사용효율이 30% 정도로 미비한 것이 가장 큰 문제로 대두되고 있어, 최근에는 이의 해결을 위해 Tosoh社 및 Nikko社は 원통형상의 이형타겟 기술 검토를 진행하고 있는 상황이다.

일본의 Nikko社, Tosoh社 및 Sumitomo Metal Mining (SMM)社들은 산·학·연 공동연구를 통해 타겟의 두께 조정 또는 조성비 변경을 통한 사용시간이 향상된 타겟과 타겟 주요 조성 변경을 통한 옛



특성이 개선된 타겟 개발을 활발히 연구하고 있다. 특히, 에칭 특성용 소재로 ZnO계열이 후보 조성으로 가장 각광받고 있는데, 이는 저온에서 성막이 가능하며 ITO 타겟보다 에칭이 잘되는 장점을 갖고 있을 뿐만 아니라 원료 가격이 저렴하기 때문이다. 하지만, 내마모 특성 및 안정성이 취약하여 비정질 실리콘 박막태양전지의 전면 전극을 제외하고는 아직까지 실용화가 이루어지고 있지 않은 상황이다.

국내 ITO타겟의 주요 생산업체로는 삼성코닝으로부터 SMM으로부터 2001년 기술을 도입 받아 현재까지 ITO타겟을 생산하여 국내·외에 공급하고 있다. 일반적으로 ITO는 구성성분이 고온에서 승화하기 쉬워 소결에 의한 밀도 향상이 곤란한 재료로 널리 알려져 있으며, 스퍼터링 시 노즐이 발생하는 문제점을 갖고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 수단으로 소결체 밀도를 올리거나 SnO₂를 균일하게 분산하는 방법들이 알려져 있다. 국내 업체들은 이러한 수단들을 통해 현재 상대밀도가 99% 이상인 고밀도 타겟을 상용화하였다. 또한, 가공 공정 등의 개선을 통해 타겟 표면을 개선한 고품질 타겟의 상용화가 이루어진 상황이다. 최근에는 국내업체들도 FPD 대형화를 대비해 분할 면 감소를 통한 대형사이즈 타겟 개발 검토를 활발히 진행하고 있는 실정이다.

2.2 ITO 타겟의 시장 전망

세계 투명 전도막용 타겟 시장은 일본 업체를 중심으로 2003년 1,700억 원 규모에서 2006년 약 4,500억 원 규모로 지속적으로 성장하고 있으며, 2003년 380톤에서 2006년 1,100톤의 규모로 증가 추세에 있다. 타겟 응용면에서는 FPD용(LCD, PDP)이 반도체용 및 기록용에 비해 압도적인 우위를 나타내고 있으며, 이러한 경향은 타겟 전체 시장의 50% 이상을 차지하고 있는 LCD용을 중심으로 지속적으로 확대될 것으로 보인다. 투명 전도막용 타겟은 현재 LCD, PDP 및 OLED 등의 핵심 부품으로써, 평판형 디스플레이의 성막에 주로 사용되며, In₂O₃을 기반으로 하는 ITO(In₂O₃:SnO₂)가 상대적으로 우수한 전기적, 광학적 특성으로 전체 투명 전도막용 타겟 시장의 90% 이상을 차지하고 있다.

세계 ITO투명 전도막용 타겟시장은 국내업체 생

산제품의 품질수준 열세로 인하여, 현재 일본 업체 점유율 85%, 국내 업체 점유율 15%로 미미한 수준이며, 국내시장의 경우도 일본 업체점유율 70% 이상으로, 심각한 대일 무역 적자의 요인으로 작용하고 있기 때문에 고품질 투명 전도막용 고효율 타겟 개발은 매우 시급한 당면 과제이다. 현재 삼성전자, LG 디스플레이 등의 국내업체뿐만 아니라, 대만, 중국 등의 업체에서도 현 수준보다 전기적/광학적 특성 및 사용효율이 향상된 투명 전도막용 ITO 타겟에 대한 조속한 개발 및 안정적인 공급에 대한 요구가 지속적으로 제기되고 있다.

따라서 이러한 요구에 부응하는 고품질 투명 전도막용 타겟 개발하기 위해 차별화된 투명 전도막용 타겟의 개발, 특히 투명 전도막용 타겟의 90%를 차지하는 고품질/고효율 ITO타겟의 개발성공을 통해 현재 일본 업체 위주의 시장구조를 극복하여, 향후 10년간 국내 및 세계시장 점유율의 주도권 확보, 심각한 대일무역 적자 해소 및 소재분야의 원천 특허 확보 등이 가능할 것으로 판단된다.

2.3 고효율 ITO 타겟의 개발

앞에서도 언급한 바와 같이 스퍼터링법은 대면적의 기판에 균일하게 박막을 형성하는 방법이지만, 스퍼터링용 ITO 타겟을 사용하여 연속증착을 실행할 경우 그림 2에 나타난 바와 같이 타겟 표면에 노즐이라고 불리어 지는 돌기물이 형성된다 [1]. 일단 타겟 표면에 노즐이 형성되면, 우선 증착속도가 감소하며, 박막 증착 시 최저 비저항을 얻기 위해 필요한 최적 산소첨가량이 변화하여 박막의 비저항이 증가하며, 또한 이상방전(Arcing)이 발생하여 ITO박막 내에 수십 내지 수백 개의 원자의 클러스터로 구성된 입자들이 혼입되어 박막물성을 저하시키는 원인으로 작용한다. 따라서 생산현장에서는 이러한 현상이 발생하면 제조라인을 멈추고 타겟 표면을 Cleaning하거나 혹은 타겟을 교환해야만 하기 때문에 박막 코스트에 매우 불리한 환경을 초래한다.

이러한 타겟 표면의 노즐의 생성 기구에 대해서는 아직 명확하게 검정 되지는 않았지만, 그림 3에 나타난 바와 같은 기구으로써 해석되고 있다. 먼저 타겟 표면에 입자들이 부착되거나 혹은 타겟 내부에

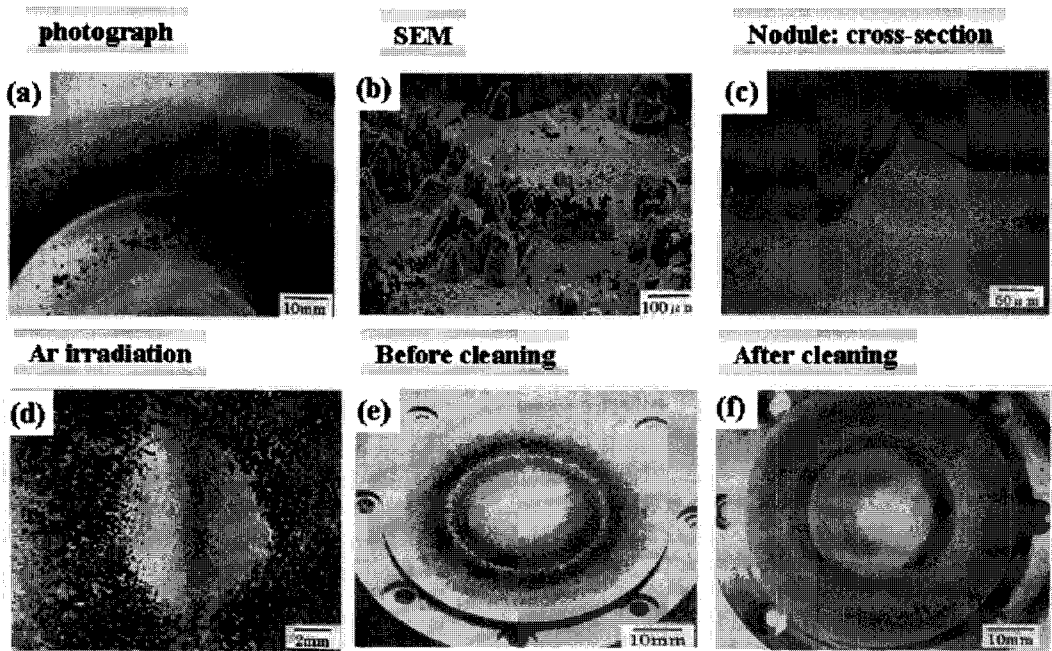


그림 2. 타겟 표면에 형성된 노듈의 형상.

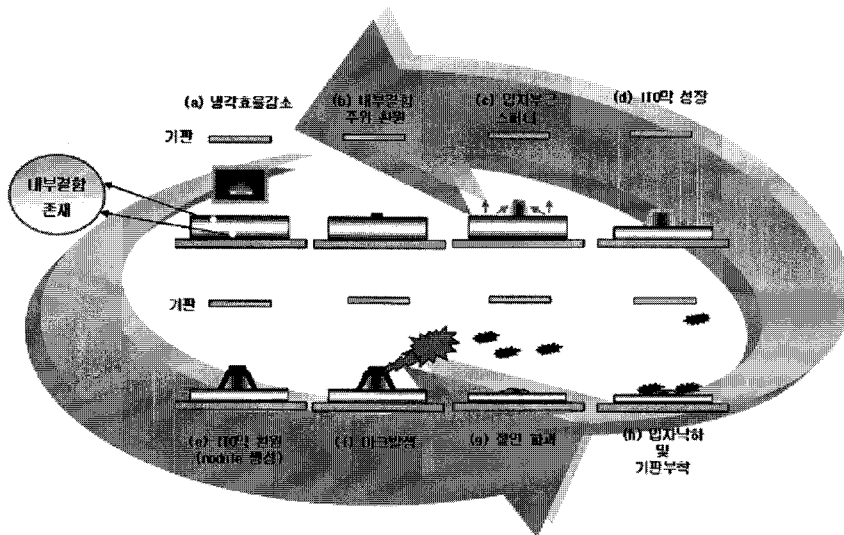


그림 3. 타겟 표면에 형성되는 노듈의 생성기구.

존재하는 결함에 의해 타겟표면의 냉각 효율이 저하되었을 경우, 스퍼터링 중 타겟 표면은 이온의 가속 충격에 의하여 매우 높은 온도로 상승한다. 그러므로 이들 부위 및 입자들은 온도 상승과 함께 상대적으로 증기압이 높은 산소의 증발에 의해 우선적으로

환원되어 고저항을 띄게 됨으로 이들 부위는 스퍼터되지 않고 남게 된다. 그리고 이들 남은 부위는 타겟으로부터 스퍼터된 입자들에 의해 ITO박막이 퇴적된 다음 이들 ITO박막도 온도상승에 의해 환원되어 고저항으로 되고 결국 노듈을 형성하게 된다. 이러



한 노출에 아크가 발생하면 노출이 절연파괴를 일으켜 입자들을 생성하게 되고 이들 입자들은 성장 중인 박막 내에 혼입된다. 아크에 의한 절연파괴가 발생하면 동시다발적으로 입자들은 형성되고 일부는 다시 타겟 표면에 부착되어 반복적으로 절연파괴를 일으키게 된다. 타겟 표면의 냉각 효율을 저하시키는 원인으로서는 타겟의 소결밀도, 타겟 내의 Micro Pore 크기, 2차상의 분산정도, 타겟과 Backing Plate의 본딩을 등이 우선적으로 고려되어 진다.

한 가지 예로서 기존의 상용화된 ITO타겟과 타겟의 Micro Pore 크기를 제어한 타겟을 각각 사용하여 제작한 ITO박막에 대하여 타겟의 사용률에 따른 전기적 특성의 변화를 그림 4에 나타낸다. 기존의 타겟의 경우, 타겟 사용률이 20% 이상이 되면 ITO박막의 비저항은 크게 증가함을 확인 할 수 있으며, 개선된 타겟의 경우 타겟 사용률 30%까지는 ITO박막의 비저항은 크게 변하지 않음을 확인 할 수 있다. 이것은 상기에 언급한 바와 같이 Micro Pore 크기의 제어에 의해 타겟표면의 냉각효율의 향상에 따른 노출의 형성이 억제되었기 때문이라고 생각된다.

3. 비정질 투명전도성 박막의 연구동향

a-Si TFT (Amorphous Silicon Thin Film Transistor) 액정이 노트 PC용으로 탑재되기 시작하여 모니터 시장까지 상용화가 되기까지 20년이란 세

월을 넘기고 있다. 이러한 TFT 액정 패널의 기능을 다양하게 부여할 때 가장 중요한 역할을 하는 재료중의 하나가 투명전도성 박막이다. LCD의 프로세스에서는 지금까지 박막의 우수한 특성 때문에 상용화되어진 결정질 ITO를 중심으로 다방면에 걸쳐서 연구개발이 진행되어 왔다. 하지만 수년전부터 액정 패널의 대형화, 고정세화 및 낮은 코스트의 관점으로부터 옛칭기술에 대한 관심이 고조되고 있다. 한편 OLED 및 Flexible 디스플레이용으로 투명전도막이 사용되어질 경우 전기적 광학적 특성은 물론 박막 표면의 조도가 매우 낮아야 하며 동시에 기판의 변형을 초래하지 않는 저온에서의 증착이 요구되고 있다. 따라서 이러한 요구에 부응하여 최근에 비정질상의 투명전도막에 대한 관심이 매우 고조되고 있다.

비정질 ITO박막의 증착 기술로서 EB (Electron Beam) Evaporation을 사용하면, 기판온도가 ITO의 결정화온도 (약 150-160 °C) 이하일 경우 반드시 비정질의 ITO박막이 형성된다. 하지만 박막의 제조 코스트를 고려하여 대량생산을 전제로 대면적의 기판에 ITO박막을 형성하기 위해서는 스퍼터링법이 우위성을 가지는 것은 명확한 사실이다. 하지만 스퍼터링법은 EB Evaporation법과는 상이하게 타겟으로부터 스퍼터된 입자들이 수 eV 정도의 운동에너지를 가지고 있기 때문에 결정화 온도 이하의 기판온도에서도 부분적으로 박막표면이 결정화된 층과 기판부근의 비정질 층의 2층 구조의 박막이 형성되며, 결국 옛칭 시 이들 두층들간의 옛칭속도에 의해 박

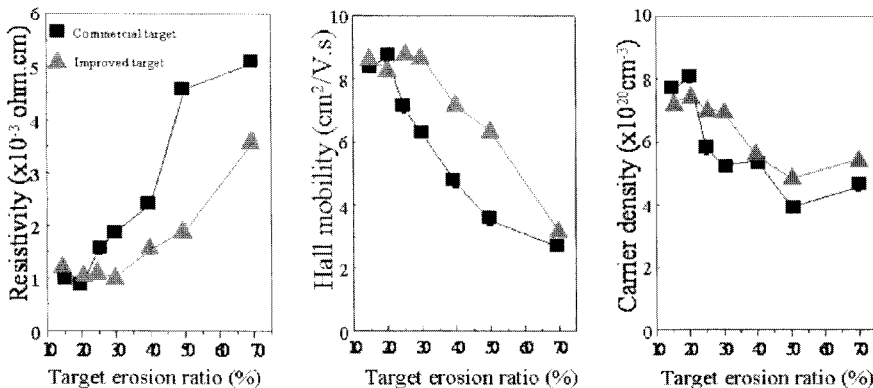


그림 4. 상용화된 ITO타겟과 Micro Pore 크기를 제어한 타겟을 사용하여 제작한 ITO박막의 타겟 사용률에 따른 전기적 특성 변화.

막이 기판으로부터 박리되어 버리는 연구결과가 보고되고 있다 [2]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 Ando 등은 프로세스 중 챔버 내에 H₂O를 버블링시켜 도입함으로써 비정질 ITO박막의 형성에 성공하였으나 생산라인에 적용하기에는 공정상의 복잡성 및 증착된 박막의 내구성 등이 문제점으로 남아 있는 상황이다 [3]. 따라서 부가적으로 복잡한 공정의 도입 없이 단순한 공정 변수의 제어에 의한 비정질 ITO 박막 형성 기술을 소개하고자 한다.

그림 5는 스퍼터링 가스로써 Ar, Xe, He의 서로 다른 불활성 가스를 사용하여 스퍼터 압력을 변화시켜 실온의 유리기판위에 증착한 ITO박막의 XRD패턴을 나타낸다. ITO박막의 미세구조는 스퍼터 압력이 증가함에 따라 비정질에 가까워짐을 확인할 수 있으며, 또한 스퍼터 가스 종류에 따라 비정질 박막이 형성되는 압력이 서로 상이함을 알 수 있다. 이것은 앞에서 언급한 바와 같이 스퍼터링 프로세스의 특징상 스퍼터입자들은 어느 정도의 운동에너지를 가지고 기판에 입사하기 때문에, 기판에 도달 후 자기확산(Self Diffusion) 혹은 Migration이 가능하기 때문에 기판온도가 결정화 온도 이하임에도 불구하고 어느 정도 결정질의 미세구조를 형성한다. 한편 스퍼터 입자들은 기판에 도달하기 전에 타겟과 기판과의 사이에서 충돌 산란 과정을 경험해야 하기 때문에 최초에 가졌던 운동에너지를 어느 정도 잃어버리게 된다 [4]. 이러한 현상은 스퍼터 압력이 증가함에 따라 더욱 현저하게 나타날 것이며, 그 결과 기판에 도달한 스퍼터입자들은 결정구조를 형성하기

위한 안정한 격자 사이트까지 확산을 하지 못하기 때문에 결국 비정질의 구조를 형성하게 된다고 생각한다. 이러한 결과는 그림 5에서 알 수 있듯이 스퍼터링 가스의 질량이 증가할수록 이들 가스분자와의 충돌산란에 따른 에너지 손실이 크기 때문에 비정질 박막이 형성되는 스퍼터링 압력이 감소함을 확인할 수 있다. 이들 스퍼터 원자들의 충돌산란에 따른 에너지 손실은 Monte Carlo Simulation을 이용하여 정량적으로 평가할 수 있다 [5,6].

하지만 스퍼터압의 조절에 의한 스퍼터 원자의 에너지를 저감시켜 박막의 미세구조 제어를 통하여 얻어진 비정질 ITO박막은 표면의 조도는 우수하지만 전기적 특성이 저하되어 실용화하기에는 다소 어려운 실정이다.

한편, Idemitsu광산이 개발한 Indium Zinc Oxide (IZO)는 In₂O₃에 ZnO를 10.7 wt% 첨가하여 제작한 소결체 타겟으로써 안정한 조건에서 비정질 박막을 증착할 수 있으며, 박막의 전기적 특성, 광학적 특성이 우수하며 표면의 조도 또한 매우 낮으므로 식각 특성이 뛰어난 점 등으로 Flexible기판에 대한 응용이 매우 기대되는 재료이다. 하지만 다결정 ITO 박막과 비교하여, 전기 전도성이 높은 점, 타겟이 고가이므로 박막 코스트가 높은 점, 그리고 박막의 화학적 내구성이 떨어지는 점 등이 지적되고 있다.

Flexible 기판에 대한 응용하기 위해서는 소자가 Bending 시 기계적 내구성은 TCO박막의 내부 응력에 매우 의존한다. 따라서 ITO박막과 IZO박막을 실온에서 증착한 후, XRD를 이용한 미세구조와 내부

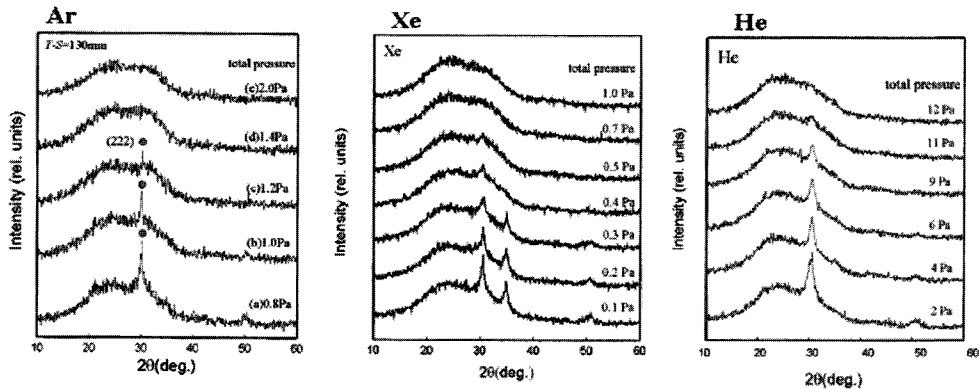


그림 5. 다양한 스퍼터 가스를 사용하여 스퍼터압력을 변화시켜 제작한 ITO박막의 미세구조의 변화.



응력을 관찰한 결과를 그림 6(a)에 나타낸다.

XRD패턴에서 알 수 있듯이 ITO박막의 경우 50 nm 두께에서는 글래스 기판의 영향에 의해 비정질 구조를 나타내지만 두께의 증가와 함께 박막표면의 결정층이 증가함을 알 수 있다. 그러나 IZO박막의 경우 두께 750 nm까지 안정하게 비정질 구조를 유지하고 있음을 확인 할 수 있다 [7].

그림 6(b)는 ITO박막과 IZO박막의 내부응력을 측정 한 결과를 나타낸다. 내부응력 측정용 샘플은 두께 10 μm, 길이 50 mm, 폭 5 mm의 Micro Sheet Glass기판에 각각의 박막을 증착하였으며, 내부응력 (σ)은, Cantilever법을 사용하여 다음과 같은 식에 의하여 평가 되었다.

$$\sigma = \frac{Eb^2}{3(l-\nu)l^2d} \delta$$

여기서, b와 l은 Micro Sheet Glass의 두께와 길이, d는 박막의 두께, δ는 Bending 시 Sheet Glass의 변위, E와 ν는 Young's Modulus와 Poisson's Ratio를 각각 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 ITO박막의 경우, 박막의 두께가 100 nm까지는 압축응력의 큰 변화는 관찰 되지 않으나, 박막의 두께가 210 nm 이상 증가할 경우 압축응력은 ITO박막의 결정화와 함께 크게 증가함을 확인 할 수 있다. 한편, IZO박막의 경우 성장 중인 박막표면에 입사하는 스퍼터입자 혹은 고에너지 입자들의 충격을 받아 약간의 압축응력이 존재하지만, 박막의 미세구조는 비정질 구조를 나타내기 때문에 두께가 증가함에도 불구하고 압축응력은 거의 일정함을 알 수 있다 [7].

그림 7은 스퍼터압력을 변화시켜 증착한 ITO와 IZO박막의 미세구조 및 내부응력의 변화를 나타낸다. ITO박막의 경우, 스퍼터압력이 1.5 Pa 이상에서

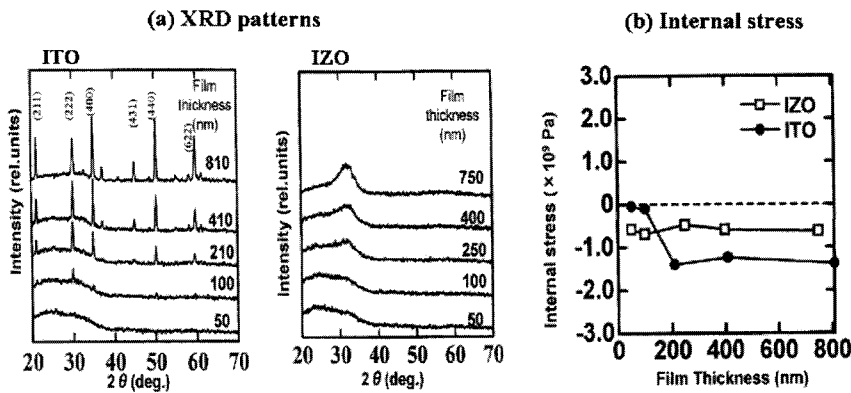


그림 6. Flexible기판위에 증착한 ITO와 IZO박막의 두께에 따른 미세구조 및 내부응력.

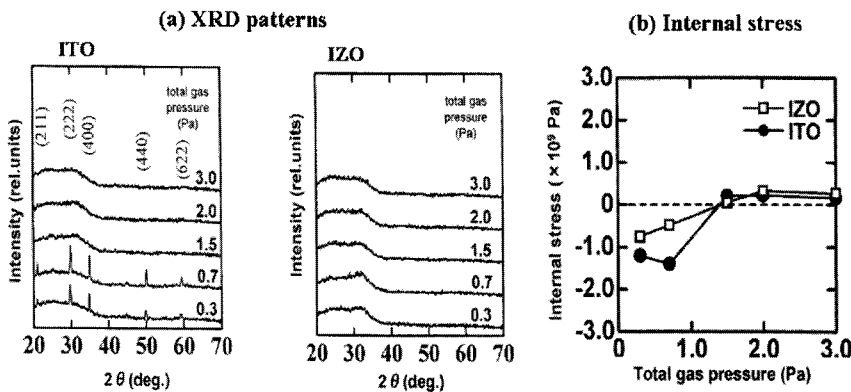


그림 7. 스퍼터압력에 따른 ITO와 IZO박막의 미세구조 및 내부응력의 변화.

는 비정질 구조를 나타내었으나 IZO박막의 미세구조는 스퍼터압력에 의존하지 않고 비정질 구조를 유지하고 있음을 확인 할 수 있다. 한편 두종류의 박막 모두 스퍼터압력이 증가함에 따라 내부응력인 압축응력은 감소를 보였는데 이것은 박막의 밀도 감소에 기인한다고 생각된다.

4. ITO 대체 신규의 TCO 박막 재료

최근 ITO에 대체 가능한 TCO재료에 대한 관심이 고조되고 있는 가운데 ZnO를 베이스로 한 3가의 도펀터인 Ga 혹은 Al를 첨가한 GZO 혹은 AZO박막에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. ZnO를 베이스로 하는 재료는 ITO와 비교하여 원재료가 풍부하여 저렴하고, 독성이 없으며 수소분위기에 내구성이 뛰어나기 때문에 공정상의 장점 등이 있다. 저자는 최근 ZnO를 베이스로 한 연구를 다수 행하고 있지만, 지면 관계상 ZnO를 베이스로 하는 박막을 스퍼터링법으로 제작할 경우 공정상 이해를 돕기 위한 기초적 실험결과의 한 예를 소개 하고자 한다. 그림 8은 Ga₂O₃가 5.7 wt% 첨가된 ZnO (GZO)타겟을 사용하여 마그네트론 스퍼터링법으로 유리기판위에 증착 중의 챔버 내부의 H₂O분압을 변화시켜 제작한 GZO박막의 (a) 전기적 및 (b) 광학적 특성을 나타낸다. 챔버 내부의 잔류 H₂O분압은 질량분석기로 모니터링하면서 증착을 행하였다. 배기압력은 챔버 내

부의 잔류 H₂O분압에 비례하기 때문에 스퍼터가스로써 순수한 Ar 가스만을 사용하였을 경우, GZO박막의 비저항은 H₂O분압의 증가와 함께 캐리어 밀도의 감소에 기인하여 크게 상승하지만, H₂가스를 8.8% 혼합하여 증착한 경우 H₂O분압의 증가와 상관없이 GZO박막의 비저항은 일정함을 확인 할 수 있었다. 스퍼터 박막은 성장 중 산소음이온 혹은 반사중성 아르곤 원자 등의 고에너지 입자들의 충격을 받으면서 성장하기 때문에 다수의 Dangling Bond를 포함한 결함을 가지고 있다. H₂O분자 중 OH라디칼은 이러한 결함에 선택적으로 흡착하기 때문에 캐리어인 전자를 Trap하는 원인을 제공한다. 하지만, 수소를 첨가한 경우, 이들 Dangling Bond는 수소분자에 의해 Terminate되어서 H₂O분자는 흡착 사이트에 대한 우선권을 상실하기 때문에 전기적 특성이 안정화 되었다고 생각된다 [8].

한편 그림 8(b) 투과율의 결과를 보면 역시 H₂를 첨가하여 증착한 박막은 H₂O분압의 영향을 받지 않으며, 투과율은 일정하며 적외선 영역에서의 반사율을 보면 Drude이론에 의하여 캐리어 밀도의 변화와 잘 일치함을 알 수 있다. 또한 플라즈마 임피던스를 저감시켜 캐소드 전압을 감소시킴으로써 스퍼터링 중의 고에너지 입자들의 에너지를 감소시키면 GZO 박막의 전기적특성의 H₂O분압에 대한 의존성이 감소함을 확인할 수 있다.

그림 9는 H₂O분압이 다른 조건에서 순수한 Ar과 수소를 첨가하여 증착한 GZO박막에 대하여 Photon 에너지와 흡수계수의 2승의 관계로부터 광학적 밴드갭 에너지를 계산한 결과이다. 순수한 Ar을 사용

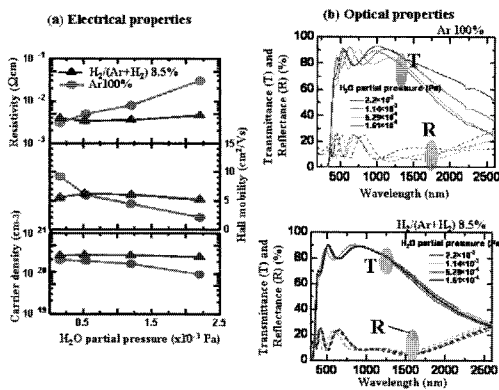


그림 8. H₂O분압에 따른 GZO박막의 미세구조 및 투과율의 변화.

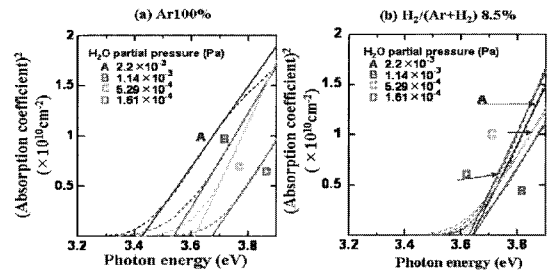


그림 9. H₂O분압에 따른 GZO박막의 광자에너지와 흡수계수 2승과의 관계.

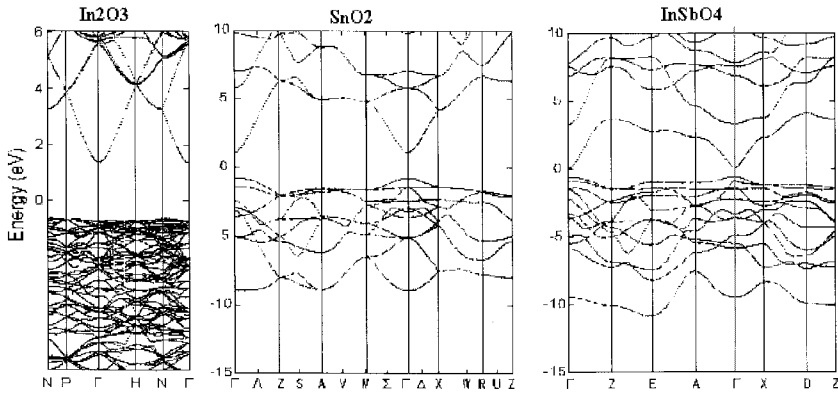


그림 10. 국지화된 원자궤도를 바탕으로 밀도 분포함수 계산법에 의한 In₂O₃, SnO₂ 및 InSbO₄의 밴드 구조.

한 경우 H₂O분압의 증가와 함께 광학적 밴드갭은 캐리어 밀도의 감소에 기인하여 감소함을 확인 할 수 있다. 하지만 수소를 8.5% 첨가한 경우 H₂O분압이 증감함에도 불구하고 광학적 밴드갭의 변화는 거의 일정함을 알 수 있다 [8].

그림 10에는 국지화된 원자궤도를 바탕으로 밀도 분포함수 계산법에 의해 평가한 In₂O₃, SnO₂ 및 InSbO₄의 밴드 구조를 나타낸다. $\Gamma \rightarrow Z$ 의 계산결과 캐리어의 유효질량 (m_e)은 In₂O₃, SnO₂ 및 InSbO₄에 대하여 각각 0.200, 0.238, 0.242인 것으로 나타났으며, 이 결과 InSbO₄는 SnO₂와 유효질량이 근접한 것으로 평가되었기에 전기전도성에 대한 가능성을 기대할 수 있다 (이 경우 InSbO₄의 결정구조는 In은 (0,0,0)위치에, Sb는 (1/2,1/2,1/2)위치에 존재한다고 가정하였다).

In과 Sb의 비가 4:6인 InSbO₄ 소결체 타겟을 사용하여 400 °C의 Si-wafer기판위에 60%의 산소를 첨가하여 InSbO₄박막을 증착 하였다. 또한 전기적 특성을 개선하기 위하여 400 °C에서 1200 °C까지 대기압의 분위기 중에서 열처리 하였다. 이들 박막에 대하여 XRD를 이용한 미세구조 관찰과 전기적 특성을 조사한 결과를 그림 11에 나타낸다. 미세구조를 보면 열처리 온도 1100 °C까지 InSbO₄의 결정구조는 비교적 안정하게 유지되며, 1200 °C 이상에서는 Sb₂O₄상으로 상분리가 일어남을 알 수 있다. 그리고 ITO박막 및 ATO(SnO₂:Sb)박막과 고온에 대한 전기적 특성의 열적 안정성을 비교 평가한 결과를 그림

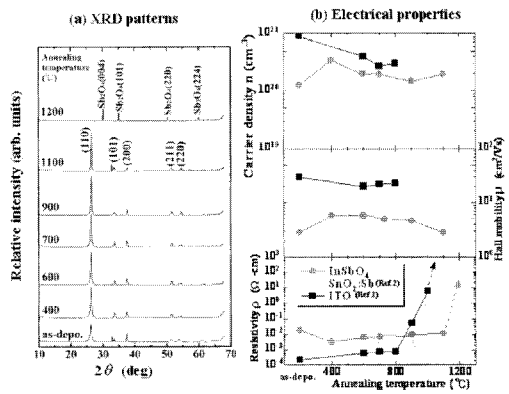


그림 11. 열처리 온도에 대한 InSbO₄박막의 미세구조 및 전기적 특성의 내구성.

11(b)에 나타낸다.

ITO박막의 경우 800 °C까지는 온도상승과 함께 비저항이 조금 증가하지만 그이상의 온도에서는 비저항이 급격하게 증가함을 알 수 있다. ATO박막의 경우 900 °C까지는 비저항이 다소 감소하는 경향이 있지만 그 이상의 온도에서는 급격하게 증가함을 확인할 수 있다. 하지만 InSbO₄박막의 경우 1100 °C까지 박막의 비저항의 큰 변화는 관찰되지 않고 안정하였으며 그이상의 온도에서는 매우 증가하여 저저항 모듈에 의한 측정이 불가능했다. 이것은 XRD결과로부터 Sn₂O₄상의 석출에 의한 것이라고 생각된다. 이상에서 InSbO₄박막은 $9 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ 정도의 비저항이 얻어졌으며, 가전자제어를 통한 캐리어 밀도를 증가시키기 위하여 7 at%의 Sn을 도펀터로 첨가한 경우 비저항은 $3.3 \times 10^3 \Omega \text{cm}$ 로 감소하였고 이때

캐리어 밀도 및 홀이동도는 각각 $4.1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 및 $5.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이고, 투과율은 가시광역에서 약 80% 이상임을 확인 할 수 있었다. 따라서 InSbO_4 박막은 실용화되기 위해서는 버저항이 더욱 개선되어야만 하지만 고온에서 안정한 투명전극재료가 요구되어지는 분야에 대한 응용이 기대되는 재료이다 [9].

OLED 및 Flexible디스플레이용으로 투명전극이 사용되어질 경우 기판은 Polymer기판을 사용하기 때문에 기판의 변형을 막기 위해 반드시 저온 공정이 요구되어 진다. 하지만 실온에서 ITO박막을 Polymer기판위에 증착할 경우 전기적 특성의 저하가 발생하기 때문에 이점을 개선할 필요가 있다. 따라서 Polymer기판의 변형이 발생하지 않으며 전기적 특성을 개선시킬 수 있는 기판온도 범위를 조사

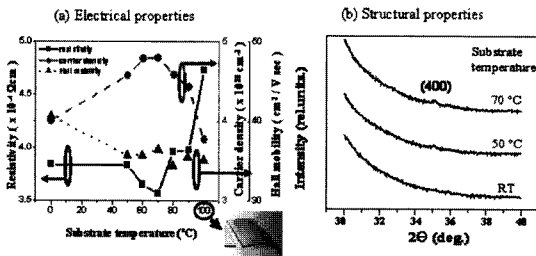


그림 12. PET기판위에 기판온도를 변화시켜 증착한 ITO박막에 대한 전기적 특성과 미세구조.

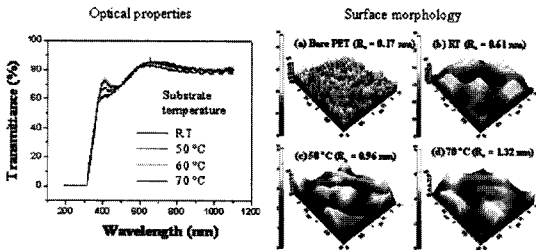


그림 13. PET기판위에 기판온도를 변화시켜 증착한 ITO박막의 투과율 과 표면형상.

한 결과를 소개한다. 그림 12는 PET 기판위에 기판 온도를 변화시켜 증착한 ITO박막에 대한 전기적 특성과 미세구조를 평가한 결과를 나타낸다. 기판온도가 70 °C일 경우 상대적으로 가장 낮은 버저항값이 얻어 졌으며 이것은 캐리어 밀도의 증가에 기인한다고 생각된다. 기판온도 100 °C에서 증착한 ITO박막은 버저항이 크게 증가하였으며, 이것은 오른쪽 하단에 삽입한 사진으로부터 확인 할 수 있듯이 기판의 변형에 의한 것이라고 생각된다. 그림 12(b)에 나타난 ITO박막의 미세구조를 보면 기판온도 70 °C까지는 아직 박막의 완전한 결정화는 일어나지 않고 비정질에 가까운 구조임을 알 수 있다. 그림 13은 ITO박막의 가시광역 투과율과 AFM을 이용한 표면형상을 관찰한 결과이다. 기판온도에 따른 투과율의

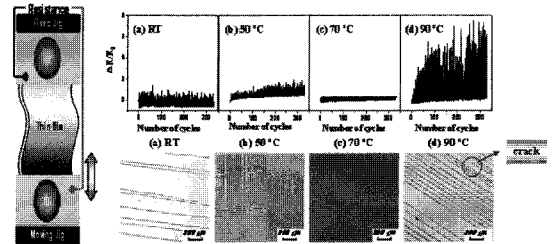


그림 14. PET기판위에 증착한 ITO박막의 밴딩에 대한 내구성 테스트.

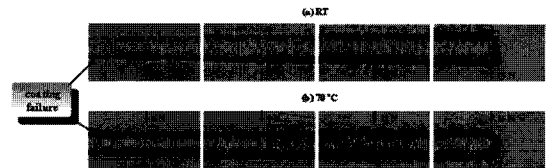


그림 15. Stainless Steel기판위에 RT와 70 °C에서 증착한 ITO박막의 부착력 시험.



큰 변화는 관찰되지 않았다. 하지만 박막의 표면조도는 기판온도의 증가와 함께 증가함을 확인 할 수 있었으며 이것은 XRD결과로부터 알 수 있듯이 박막표면이 부분적으로 결정화가 일어났기 때문이라고 생각된다.

PET기판위에 증착한 ITO박막의 밴딩에 대한 내구성을 테스트하기 위하여 사용한 장치의 모식도를 그림 14에 나타낸다. ITO박막의 기계적 내구성은 밴딩횟수에 대한 박막의 저항값의 변화, 즉 최초 저항값에 대한 변화한 저항값의 비로부터 평가하였다. 그림 14 상단에는 각각의 기판의 온도에 대한 ITO박막의 밴딩 횟수에 대한 저항값의 변화를 나타낸다. 기판온도 70 °C에서 증착한 박막은 밴딩 횟수가 약 330회 정도까지 진행되어도 박막의 저항값의 크게 변하지 않고 상대적으로 안정함을 보였다. 그림 14 하단에는 각각의 샘플에 대해서 밴딩 시험 후 광학현미경으로 박막의 표면을 관찰한 사진이다. RT와 90 °C에서 증착한 박막은 밴딩시험 후 큰 크랙의 크랙이 발생했음을 알 수 있었지만, 기판온도 70 °C에서 증착한 ITO박막은 상대적으로 크랙의 크기도 작으며 그 수도 적은 것을 확인할 수 있었다. 따라서 기판온도 RT와 90 °C에서 증착한 박막에 대하여 밴딩시험 후 저항값의 변화폭이 컸던 것은 이러한 크랙이 원인이라고 생각된다 [10].

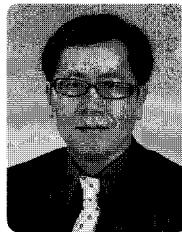
그림 15는 Stainless Steel기판위에 RT와 70 °C에서 증착한 ITO박막의 부착력 시험을 한 결과를 나타낸다. 인가한 힘의 증가에 따라 박막의 박리는 현저하게 증가하였지만 RT와 비교하여 70 °C에서 증착한 ITO박막은 상대적으로 박막의 부착력이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

[1] K. Nakamura et al., VACUUM, Vol. 66, 221, 2002.
 [2] T. J. Vink, W. Walrave, J. L. C. Daams, P. C. Baarslag and J. E. A. M van der Meerakker, Thin Solid Films, Vol. 266, 1995, 145.
 [3] M. Ando, M. Takabatake, E. Nishimura, K. Onisawa and T. Minemura, J. Non-crst. Solids, Vol. 28, 1996, 198.

[4] P. K. Song, Y. Shigesato, I. Yasui, C. W. Ow-Yang, D. C. Paine, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 37, 1998, 1870.
 [5] P. K. Song, H. Akao, M. Kamei, Y. Shigesato, I. Yasui, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, 1999, 5224.
 [6] P. K. Song, Y. Shigesato, M. Kamei, I. Yasui, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, 1999, 2921.
 [7] T. Sasabayashi, N. Ito, E. Nishimura, M. Kon, P. K. Song, K. Utsumi, A. Kaijo, Y. Shigesato, Thin Solid Films, Vol.445, 2003, 219.
 [8] P. K. Song, M. Watanabe, M. Kon, A. Mitsui, Y. Shigesato, Thin Solid Films, Vol. 411, 2002, 82.
 [9] P. K. Song, Y. Shimada, Y. Shigesato, T. Hattori, M. Ishida, K. Saegusa, Thin Solid Films, Vol.442, 2003, 184.
 [10] K. E. Cheon, D. Y. Lee, Y. R. Cho, P. K. Song, J. Kor. Phys. Soc., Vol.53, No.1, 2008, 396.

저|자|약|력



성 명 : 송등근

◆ 학 력

- 1988년 부산대 무기재료공학과 공학사
- 1990년 부산대 대학원 무기재료공학과 공학석사
- 1999년 동경대 대학원 응용화학학과 공학박사

◆ 경 력

- 1999년 - 2004년 Aoyama Gakuin Univ. 주임교수
- 1999년 - 2004년 일본학술진흥회 광전자 산화물재료 제166위원회 간사
- 1999년 - 현재 일본응용물리학회 정회원
- 2000년 - 2001년 일본 투명산화물박막 응용제품의 국제동향 조사연구위원회 기술위원
- 2000년 - 2002년 일본 정보처리기기용 디스플레이의 시험평가 방법의 표준화 위원회 기술위원
- 2004년 - 2007년 한국표면공학회 사업이사
- 2004년 - 현재 부산대 재료공학부 부교수
- 2007년 - 현재 부산대 ILC 인력양성센터 센터장
- 2007년 - 현재 한국재료학회 편집위원
- 현재 부산대 산업대학원 부원장
- 현재 한국표면학회 학술이사