

진공 열처리에 따른 ITO 박막의 특성 변화

허성보**** · 김소영* · 김승홍* · 김선경* · 김유성** · 김대일*†

*울산대학교 첨단소재공학부, **뉴옵틱스 기술연구소, ****한국생산기술연구원

Effect of Vacuum Annealing on the Properties of ITO Thin Films

Sung-Bo Heo****, So-Young Kim*, Seung-Hong Kim*, Sun-Kyung Kim*,
Yu-Sung Kim**, Daeil Kim*†

*School of materials science and Engineering, University of Ulsan 680-749, Korea

**R&D Team, New optics LTD., Miryang, 627-803 Korea

***Korea Institute of Industrial Technology, Yansan 626-821, Korea

Abstract ITO thin films deposited on glass substrate with RF magnetron sputtering were vacuum annealed at 100, 200 and 300°C for 30 minutes and then effect of annealing temperature on the structural, electrical and optical properties of ITO films were investigated. The structural properties are strongly related to annealing temperature. The annealed films above 100°C are grown as a hexagonal wurtzite phase and the largest grain size is observed in the films annealed at 300°C. The electrical resistivity also decreases as low as $4.65 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ with a increase in annealing temperature and ITO film annealed at 300°C shows the lowest sheet resistance of 43.6 Ω/\square . The optical transmittance in a visible wavelength region also depends on the annealing temperature. The films annealed at 300°C show higher transmittance of 80.6% than those of the films prepared in this study.

(Received January 28, 2013; Revised February 13, 2013; Accepted February 20, 2013)

Key words: ITO, Magnetron sputtering, Annealing, Figure of merit, XRD.

1. 서 론

최근 In_2O_3 그리고 ZnO 같은 산화물 반도체를 평판 디스플레이용 투명전극 재료로 개발하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다[1, 2]. 특히, 미량의 Sn 이 첨가된 In_2O_3 (ITO) 박막은 가시광 영역에서 높은 광 투과율을 보이는 투명전도막으로서, N형 반도체의 전기전도 특성을 갖는다[3].

이러한 투명전극의 전기전도도 및 가시광 투과율을 최대화하기 위하여 Senthilkumar[4]는 전자빔 증발법(Electron beam evaporation)으로 증착한 In_2O_3 박막의 결정성이 열처리 온도에 따라 향상됨을 보고하였고, Krishna[5]는 마그네트론 스퍼터링으로 In_2O_3 박막을 증착하고, 증착온도를 변수로 하여 200°C 이상의 기판온도에서 증착된 박막은 다결정체로 성장됨을 발표하였다.

본 연구에서는 증착율과 박막의 조성비를 용이하게

조절할 수 있는 장점을 갖는 Radio Frequency (RF) 마그네트론 스퍼터와 5 Wt %의 SnO_2 가 첨가된 In_2O_3 타겟을 이용하여 ITO 박막을 증착하고 열처리에 따른 박막의 구조적, 광학적 및 전기적 특성 변화를 X-ray Diffractometer(XRD), UV-Vis. spectrometer 그리고 Van der Pauw 법으로 분석하여 ITO 박막의 특성을 개선할 수 있는 열처리 조건을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터와 직경 3인치의 고순도 $\text{ITO}(\text{In}_2\text{O}_3, 95 \text{ Wt. \%} - \text{SnO}_2, 5 \text{ Wt. \%})$ 타겟을 이용하여 두께 100 nm의 박막을 유리 기판(Corning 1797, 면적 $30 \times 30 \text{ mm}^2$)에 증착하였다. 증착 전에 기판은 아세톤, 메탄올, 증류수의 순서로 초음파 세척하고 질소가스로 건조하였으며, 타

†Corresponding author. E-mail : dkim84@ulsan.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

Table 1. The deposition conditions of ITO films

Parameters	Condition
Base pressure (Torr)	8.4×10^{-7}
Deposition pressure (Torr)	1.0×10^{-3}
Power density (W/cm^2)	RF, 3.0
Deposition rate (nm/min)	12
Ar/O ₂ gas flow rate (sccm)	5/0.03
Annealing temperature	100, 200, 300°C

갯과 기판 사이의 간격은 6 cm로 고정하였다. Table 1에 자세한 증착조건을 나타내었다.

증착 후, 박막의 표면거칠기와 증착율은 원자간력 현미경(Atomic Force Microscope, XE-100, Park System)과 표면조도측정기(Dektak, Varian)을 사용하여 측정하였고 열처리하는 1×10^{-4} Torr의 진공 열처리로에서 기판의

변형이 발생하지 않는 100, 200, 300°C에서 30분 간 실시하였으며, 열처리에 따른 결정구조의 변화는 X선회절기(XRD, X'pert PRO MRD, Philips, 기초과학지원연구원 KBSI 대구센터)로 측정하였으며, In₂O₃(222) 회절피크의 반가폭(Full Width Half Maximum, FWHM) 수치와 Scherrer 관계식을 이용하여 박막의 결정립 크기를 구하였다[6]. 가시광 투과도와 박막의 비저항은 자외선-가시광 분광기(Cary 100 cone, Varian)와 Hall 효과 측정장치(HMS-5000, Ecopia)로 분석하였고 열처리 온도에 따른 박막의 전기적 및 광학적 물성 개선은 Figure of Merit[7] 수치를 비교하여 평가하였다.

3. 결 과

Fig. 1은 열처리 이전과 100, 200, 300°C 열처리 후의 ITO 박막의 X선 회절패턴을 보여주고 있다. 상온에서 증착된 박막과 100°C에서 열처리된 박막은 비정질이었으나, 200°C에서 열처리된 박막의 In₂O₃(222) 회절피크의 반가폭은 0.24°이었으며, 300°C에서 열처리된 박막의 반가폭은 0.22°로 감소하였다. Table 2와 같이 Scherrer[6] 관계식을 이용하여 200°C에서 열처리된 박막의 결정립 크기는 33.2 nm이었고, 300°C에서 열처리된 박막의 결정립

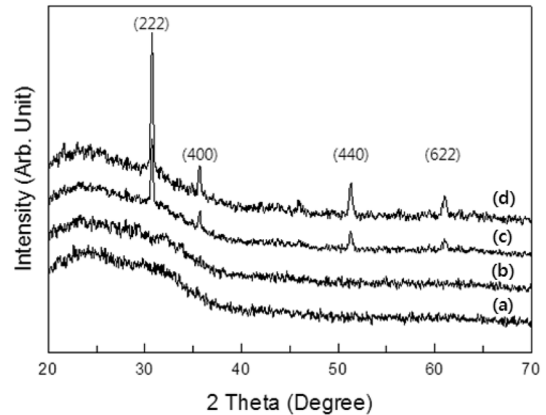


Fig. 1. XRD patterns of the ITO film as a function of annealing temperature. (a) As deposited ITO film, (b) Annealed film at 100°C, (c) Annealed film at 200°C, (d) Annealed film at 300°C.

Table 2. Grain size of ITO film as a function of annealing temperature

Temperature	Grain size (nm)
As deposition	Amorphous
100°C	Amorphous
200°C	33.2
300°C	36.5

크기는 36.5 nm로 증가함을 알 수 있었다.

열처리 온도에 따른 결정립 크기의 증가는 원자의 표면이동에 따른 박막의 고 밀도화로 사료되며, S. Heo[8]는 GZO 박막의 질소분위기 열처리 공정에서도 본 연구와 유사한 결과를 제시하였다.

Fig. 2는 열처리 온도에 따른 ITO 박막의 표면 Root mean square(RMS) 거칠기 변화를 나타낸 원자간력현미경 분석 결과이다. 상대적으로 거친 표면을 갖는 ITO 박막이 넓은 비표면적(Specific surface area)을 갖기 때문에 ITO 박막의 표면거칠기는 태양전지 투명전극 적용에 중요한 부분이다. 상온에서 증착된 박막의 거칠기는 1.7 nm이었으나, 증착 후 300°C에서 열처리된 박막에서 가장 높은 2.4 nm의 거칠기가 측정되었다. 열처리 온도의 증가에 따라 표면거칠기가 증가하는데 이러한 거칠기의 증가는 Fig. 1의 X선 회절패턴 결과와 같이 열처리 온도 증가에 따라 ITO 박막의 입자가 조대해진 결과

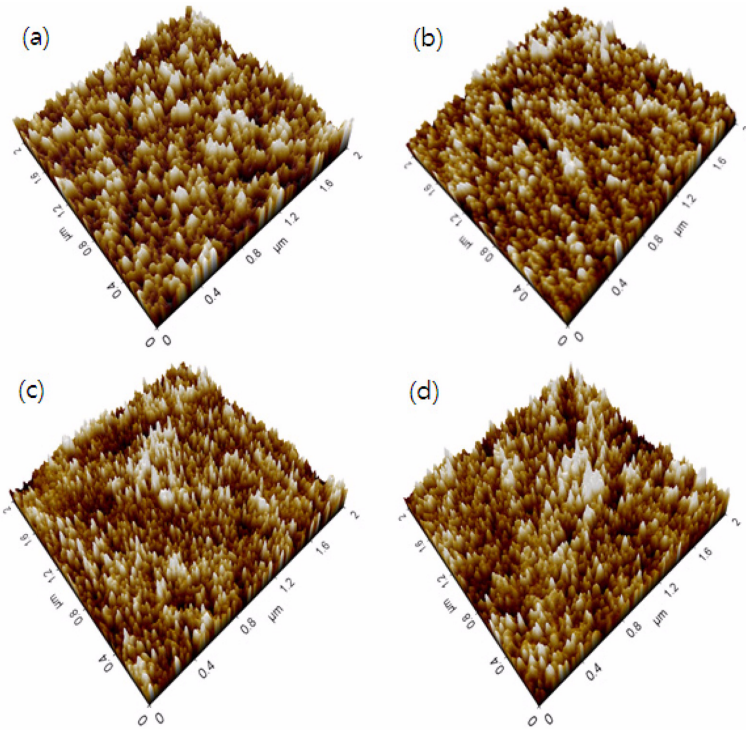


Fig. 2. AFM image and RMS roughness of the ITO films as a function of annealing temperature. (a) As deposited film, RMS 1.7 nm, (b) Annealed at 100°C, RMS 1.8 nm, (c) Annealed at 200°C, RMS 2.1 nm, (d) Annealed at 300°C, RMS 2.4 nm.

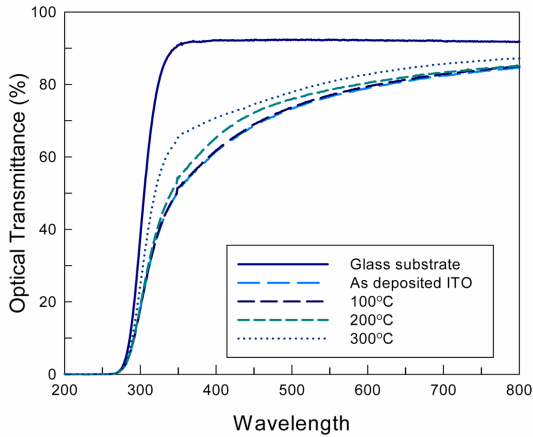


Fig. 3. Optical transmittance of the ITO film as a function of annealing temperature.

로 사료된다.

Fig. 3은 열처리 온도에 따른 ITO 박막의 가시광 투과도를 측정된 결과이다. 열처리 이전의 박막의 투과도는 75.9%이었으나 300°C 열처리 이후에는

Table 3. Comparison of electrical properties of ITO film as a function of annealing temperature

Temperature	Carrier density ($\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)	Mobility ($\text{cm V}^{-1}\text{S}^{-1}$)	Resistivity ($\Omega \text{ cm}$)
As deposition	3.69	10.57	1.60×10^{-3}
100°C	3.70	11.02	1.53×10^{-3}
200°C	4.42	18.08	7.81×10^{-4}
300°C	7.42	19.26	4.65×10^{-4}

80.6%로 증가하였으며, 열처리로 인한 가시광 투과도의 향상은 Fig. 1의 XRD 회절패턴의 결과와 같이 결정립의 크기가 증가하고 결정립계(Grain boundary)는 상대적으로 감소하여 가시광이 ITO 박막을 투과하면서 발생하는 흡수현상이 줄어들기 때문에 박막의 가시광 투과도를 향상된 것으로 사료된다 [9, 10]. 이와 같이 박막 증착 후 열처리 효과로 인한 광학적 투과도의 향상은 평판 디스플레이 또는 태양전지의 투명전극으로 적용하기에 효과적인 것을

Table 4. Comparison of figure of merit (FOM), sheet resistance (R_s) and transmittance (T) as a function of annealing temperature

Temperature	FOM (W^{-1})	Rsh (W/\square)	T (%)
As deposition	3.96×10^{-4}	159.9	75.9
100°C	4.41×10^{-4}	153.3	76.4
200°C	1.05×10^{-3}	78.13	77.9
300°C	2.64×10^{-3}	46.38	80.6

알 수 있다. Table 3는 열처리 온도에 따른 ITO 박막의 전하밀도, 이동도 및 비저항을 비교한 결과이다.

상온에서 증착된 박막과 100°C에서 열처리된 박막은 전하밀도와 이동도에서 큰 차이를 보이지 않았으나, 200°C 이상의 온도에서 열처리된 박막은 전하밀도와 이동도의 큰 증가를 보였으며, 300°C에서 열처리된 박막에서 가장 낮은 $4.65 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 비저항이 측정되었다. 열처리에 따른 결정립의 성장으로 인하여 전하밀도와 이동도가 증가되어 비저항이 감소된 것으로 사료된다. 또한 기존의 진공열처리[11]는 1×10^{-6} Torr까지 배기한 이후에 고순도 질소가스를 주입하여 1×10^{-1} Torr의 진공도를 유지하며 30분간 실시하였으나, 본 연구에서는 1.0×10^{-4} Torr의 고진공 조건에서 실시하여 기존의 전하밀도($6.35 \times 10^{20}/\text{cm}^3$) 보다 높은 $7.42 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 의 전하밀도 확보함으로써 상대적으로 결정립의 성장이 더욱 개선됨을 알 수 있었다.

Table 4는 열처리 온도에 따른 ITO 박막의 면저항과 가시광 투과도, 그리고 Figure of Merit 수치를 비교한 결과이다. Figure of Merit[7]은 투명전도막 소재의 전기적 및 광학적 물성을 비교할 수 있는 척도로서 관련 수식은 다음과 같다.

$$\text{Figure of Merit (FOM)} = T^{10}/R_{sh}$$

위 수식에서 T는 가시광 영역에서의 광 투과도이며, R_{sh} 는 박막의 면저항 값이다. ITO 박막의 투명전극 특성은 가시광 투과도와 전기전도도에 민감하게 의존하지만, 일반적으로 투과도와 전기전도도는 서로 반비례 되는 관계를 갖기 때문에 적절한 가시

광 투과도와 면저항의 선택적인 제어가 필요하다.

본 연구에서 열처리 이전의 박막에서 측정된 FOM 수치는 $3.96 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 이었으나, 300°C 열처리 이후에 측정된 FOM 수치는 $2.64 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 로 증가하여 박막의 전기적, 광학적 완성도가 열처리에 의하여 향상되었음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터로 증착된 ITO 박막의 진공열처리에 따른 구조적, 전기적 그리고 광학적 특성 변화를 연구하였다. 300°C에서 30분간 열처리한 박막에서 상대적으로 높은 전기전도도와 가시광 투과도를 확보할 수 있었다. 상온에서 증착된 박막의 FOM 수치는 $3.96 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$ 이었으나, 300°C 열처리 이후에 측정된 FOM 수치는 결정립 성장에 의하여 $2.64 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$ 로 증가하였다. ITO 박막 증착 후, 적절한 후속 열처리는 박막의 전기적, 광학적 물성을 최적화시킴을 알 수 있었다.

References

1. Y. Choi and S. Kim : Kor. J. Mater. Res., **16** (2006) 490.
2. H. Lee, Y. Lee, I. Kim, M. Kang, S. Heo, Y. Kim and D. Kim : Vacuum, **86** (2012) 1494.
3. D. Kim and S. Kim : Thin Solid Films, **408** (2002) 218.
4. V. Senthilkumar and P. Vickraman : Curr. Appl. Phys., **10** (2010) 880.
5. B. R. Krishna, T. Subramanyam, B. Srinivasulu and S. Uthanna : Opt. Mater., **15** (2000) 217.
6. B. D. Cullity : Elements of X-ray diffractions, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978) 102-121.
7. G. Haacke : J. Appl. Phys., **47** (1976) 4086.
8. S. Heo, Y. Lee, H. Lee, S. Kim, Y. Kim, Y. Kong and D. Kim : J. Kor. Soc. Heat Treat., **24** (2011) 338.
9. D. Kim : Renewable Energy, **36** (2011) 525.
10. Y. Kim, S. Heo, H. Lee, Y. Lee, I. Kim, M. Kang, D. Choi, B. Lee, M. Kim and D. Kim : Appl. Surf. Sci., **258** (2012) 3903.
11. J. Moon and D. Kim : J. Kor. Inst. Surf. Eng., **40** (2007) 117.