

Effects of heat-treatment on the properties of ITO films on transparent polyimide substrates by RF magnetron sputtering

Hae-Chan Kim, Hyun Cho* and Jin-Kon Kim*^{*,†}

BON Co., Ltd., Miryang 50463, Korea

*Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received January 6, 2020)

(Revised January 30, 2020)

(Accepted January 30, 2020)

Abstract Indium tin oxide (ITO) films were prepared onto transparent polyimide (PI) substrates by RF magnetron sputtering at room temperature. The deposited ITO films were heat-treated at various temperatures (50, 100, 150, and 200°C). The effect of post heat-treatment temperature on structural, electrical and optical properties of ITO films were investigated. It was found that the as-deposited ITO films were amorphous and the degree of crystallinity and the grain size increased with an increasing heat-treatment temperature, which led to the increase in carrier concentration and mobility. The electrical resistivity of as-deposited ITO films was $2.73 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. With the heat-treatment temperature increasing from 50 to 200°C, the electrical resistivity decreased from 2.93×10^{-3} to $1.21 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. The average transmittance (400~800 nm) of the ITO deposited PI substrates was decreasing with post heat-treatment temperature and was above 81 % for the temperatures 50~150°C and decreased considerably to 78 % at 200°C.

Key words Indium tin oxide (ITO), Transparent PI substrate, Heat-treatment, Resistivity, Optical transmittance

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 투명 PI 기판에 증착된 ITO 박막의 특성에 미치는 열처리의 영향

김해찬, 조현*, 김진곤*^{*,†}

주식회사 비오엔, 밀양, 50463

*부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 부산, 46241

(2020년 1월 6일 접수)

(2020년 1월 30일 심사완료)

(2020년 1월 30일 게재확정)

요약 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 투명 PI 기판 위에 상온 증착된 ITO(indium tin oxide) 박막을 여러 온도(50, 100, 150 그리고 200°C)에서 열처리하였다. 열처리 온도에 따른 ITO 박막의 전기적, 광학적 특성과 결정성의 변화를 조사하였다. 상온 증착된 ITO 박막은 비정질 구조를 가지며 열처리 온도가 증가할수록 결정성과 결정립 크기가 증가하였다. 이러한 구조적 변화와 더불어 전하 캐리어 농도와 이동도가 증가함으로써 비저항은 열처리 온도가 50°C에서 200°C로 증가함에 따라 $2.93 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 $1.21 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 감소하였다. ITO가 증착된 PI 기판의 투과도는 열처리함으로써 감소하였다. 50~150°C 온도에서는 81 % 이상이었고 200°C에서는 78 %로 상당히 감소하였다.

1. 서론

ITO(indium tin oxide)는 와이드 밴드갭 반도체이기 때문에 가시광 영역에서 광투과도가 우수하고, 캐리어 농도

가 높기 때문에 비저항이 낮으며 기판과의 접착성도 우수하고 화학적 안정성 또한 높다[1]. 이러한 ITO의 특성으로 인해 태양전지, 액정디스플레이, 발광다이오드 등 광전 소자에서 투명전극으로 광범위하게 사용되고 있다[2-5]. 최근에 플렉시블 전자 산업 분야에 대한 관심이 높아짐에 따라 플라스틱 기판 위에 고품질 ITO 박막을 제작하고자 하는 연구도 활발히 이루어지고 있다[6-10]. 다양한 폴리

[†]Corresponding author
E-mail: kimjk@pusan.ac.kr

며 재료가 가능하지만 열적 안정성, 양호한 필름 성형성, 낮은 유전상수 및 높은 화학 저항성 등 열적 특성과 기계적 특성이 가장 잘 조화를 이루는 PI(polyimide)를 기판 재료로 사용하고자 하는 시도가 지속적으로 이루어지고 있다[11,12].

ITO의 전기전도도기구는 일반적으로 인듐 원자를 부분적으로 치환하는 주석 원자와 생성된 산소 공공으로 설명한다[13]. ITO에서 치환된 주석 이온이 자유 전자 하나와 산소 공공이 자유 전자 두개를 제공함으로써 ITO 박막의 전기 전도도가 증가한다. 고온에서 증착된 ITO 박막은 자유 전자의 수가 충분하여 전기적으로 도체이다. 그러나 저온 증착된 ITO는 비정질이어서 전기적으로 도체가 아니다. 고품질 ITO 박막을 얻기 위해서는 저온 증착된 ITO 박막을 열처리하는 공정이 사용된다. ITO 박막을 열처리하면 박막의 구조(구조적 결함, 결정립 크기와 모양 등)와 순도(불순물과 흡수/흡착 가스의 성격과 농도 등)가 변하기 때문에 열처리하는 ITO 박막의 구조적, 전기적 및 광학적 특성에 중요한 역할을 한다.

본 논문에서는 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 상온에서 투명 PI 기판 위에 ITO 박막을 증착하고 여러 온도에서 열처리하였다. 투명 PI 기판 위에 증착된 ITO 박막의 열처리 온도에 따른 결정성, 비저항 및 광투과도를 측정하였다.

2. 실험 방법

ITO 박막은 90 wt% In_2O_3 -10 wt% SnO_2 조성의 타겟을 사용하여 두께 125 μm 투명 PI 기판에 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 상온에서 증착하였다. PI 기판은 아세톤, 에탄올 그리고 2차 증류수에서 각각 10분 동안 초음파 세척하였다. 스퍼터 챔버의 초기 진공은 1.0×10^{-5} Torr 이하로 유지하였고, 증착하는 동안 공정 압력은 10 mTorr로 유지하였다. Ar 가스를 반응성 가스로 사용하여 유량은 50 sccm으로 고정하였다. 기판과 타겟 간의 거리는 8 cm, 스퍼터 파워는 100 W로 적용하였다. ITO 박막의 두께는 300 nm 정도로 증착하였다. 평균 증착 속도는 약 8 nm/min이었다. 증착이 완료된 ITO 박막은 진공 열처리로에서 50, 100, 150 그리고 200°C에서 120 분 동안 열처리하였다.

ITO 박막의 두께는 alpha-step profilometer(Bruker, DektakXT)를 이용하여 측정하였고, 박막의 결정 구조는 X-ray diffractometer(Rigaku Miniflex 2, Cu- K_α)를 이용하여 분석하였다. 비저항과 전하 농도 그리고 이동도를 측정하기 위해 Hall effect measurement system(Ecopia, HMS-3000)을 이용하였다. 광투과도는 UV-vis spectrophotometer(Filmetrics, F20-EXR)를 사용하여 350~800

nm 영역의 파장에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 PI 기판에 증착된 ITO 박막과 증착 후 여러 온도에서 열처리된 ITO 박막의 XRD 분석 결과이다. 또한 Fig. 1에 순수 PI 기판의 XRD 분석 결과도 동시에 나타내었다. 열처리하지 않은 경우에는 기판인 PI와 관련된 피크 이외에는 다른 피크는 관찰되지 않는다. 이는 PI 기판에 증착된 ITO 박막은 비정질 상태임을 의미한다. 열처리된 ITO 박막에서는 회절 피크가 관찰되며, 이는 열처리함으로써 증착된 비정질 ITO 박막의 결정화가 진행되었음을 의미한다. 열처리 온도가 증가함에 따라 회절 피크의 세기도 증가하고 관찰되는 회절 피크의 수도 증가한다. 30.4°와 50.8° 및 60.6°에서 관찰되는 피크는 각각 (222)와 (440) 및 (622) 배향에 해당한다. 타 연구에서 관찰되는 ITO의 주요 피크 중 하나인 (400) 배향에 해당하는 피크는 관찰되지 않는다. 200°C에서 열처리된 ITO 박막은 (222) 배향의 발달이 뚜렷하게 관찰된다. 열처리 온도에 따라 구조가 다르게 관찰되는 이유는 ITO 필름의 구조와 배향은 스퍼터된 입자의 에너지에 의존하기 때문이다. 열적 활성화된 원자들은 (222) 배향으로 발달하는 경향이 있고 고 에너지 입자들은 에너지에 따라 (400)이나 (440) 배향으로 발달하는 경향이 있다[14,15]. ITO 단위정의 <111> 축을 따라 산소 공공이 자리하기 때문에 (222) 배향의 발달은 산소 공공의 증가에 기여할 수 있다[15]. 또한 XRD 스펙트럼에서 Sn과 SnO 및 SnO₂에 해당하는 피크는 관찰되지 않기 때문에, 주석 원자는 In_2O_3 격자에 치환된 것으로 판단된다.

(440) 피크로부터 열처리한 ITO 박막의 결정립 크기

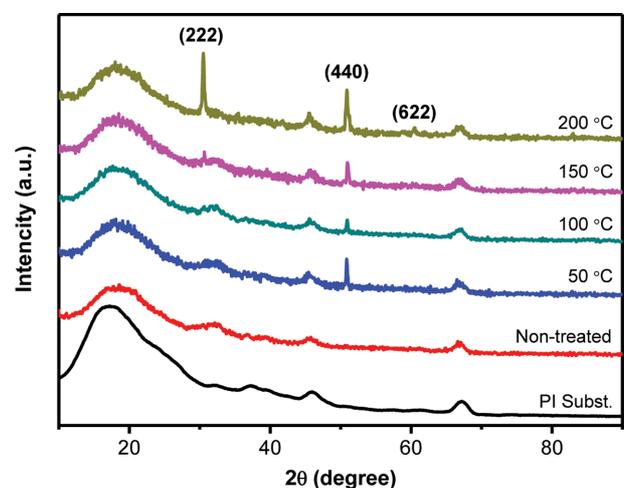


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of ITO films deposited on PI substrates and heat-treated at different temperatures.

(D)를 Scherrer 식을 이용하여 계산하였다.

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta}$$

여기서 λ 는 XRD 측정에 사용된 파장이고 B는 측정 XRD 피크의 반가폭이고, θ 는 Bragg 각이고, k는 형상 인자로 0.94를 사용하였다. 계산된 평균 결정립 크기는 열처리 온도가 50, 100, 150 그리고 200°C일 때 각각 35.9, 37.9, 45.4 그리고 47.9 nm이었다. 열처리 온도가 증가할수록 ITO 박막의 결정립 크기가 증가함을 알 수 있다.

비정질 박막은 많은 구조적 결함을 가지고 있지만 열처리하면 원자들이 재배열하여 안정한 결정질 박막을 형성할 수 있다. 비정질 구조에서 결정질 구조로 상변태함으로써 전하 캐리어의 평균 자유 경로가 증가하고, 이에 따라 이동도가 증가하여 ITO 박막의 전도도가 효과적으로 개선될 수 있다[16].

Figure 2(a)와 (b)는 ITO가 증착된 PI 기판의 열처리 온도에 따른 광투과 스펙트럼과 가시광 영역(400~800 nm)

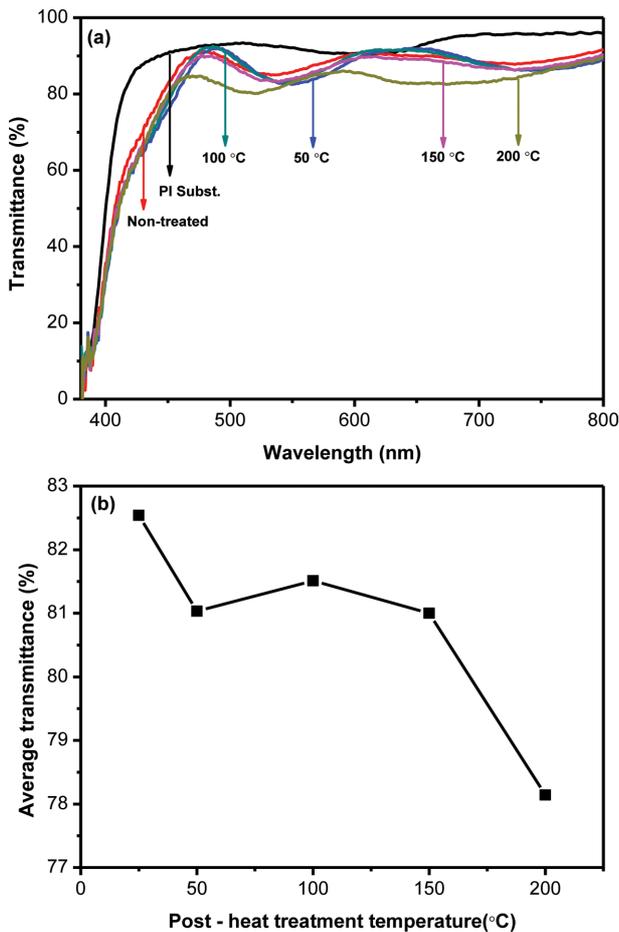


Fig. 2. (a) Transmittance spectra and (b) average transmittance (400~800 nm) of ITO films deposited on PI substrates and heat-treated at different temperatures.

의 평균 투과도이다. Figure 2(b)에서 보는 바와 같이 열처리 후 평균 투과도는 감소한다. 열처리 온도가 50~150°C 구간에서는 평균 투과도의 변화가 적지만 200°C에서는 78%로 상당히 감소한다. 일반적으로 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화가 진행되고 캐리어의 농도가 증가함으로써 스캐터링으로 광투과율이 감소하지만, 200°C에서 보이는 낮은 투과율은 본 연구에서 증착된 ITO 박막의 두께가 300 nm로 상당히 두껍기 때문인 것으로 판단된다.

Figure 3은 열처리 온도에 따른 전하 캐리어 농도와 이동도의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 100°C일 때 캐리어 농도가 급격히 증가하고 150°C와 200°C에서는 거의 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. ITO 박막에서 전하 캐리어 농도에 기여하는 주요 인자는 주석 도펀트와 이온화된 산소 공공이다. 열처리 온도 증가에 따른 전하 캐리어 농도의 증가는 ITO 박막의 구조가 열처리함으로써 비정질에서 결정질로 바뀌기 때문이다. ITO 박막의 구조가 비정질인 경우 단범위 영역에서 비규칙적인 구조로 묶여 있던 일부 전자들이 구조가 결정질로 변하면서 그 상태를 벗어나게 된다[17]. 또한 진공 열처리 중에 산소 공공과 결합할 수 있는 표면에 흡착된 산소 원자들이 제거되어 전하 캐리어 농도가 증가한다[18]. 이러한 결과는 Fig. 1에서 확인한 바와 같이 열처리함으로써 증착된 ITO 박막의 결정성이 증가하는 결과와 잘 일치한다. 이동도 또한 열처리 온도가 100°C일 때 급격히 증가하고 그 이상 온도에서는 약간 증가하였다. 이러한 이동도의 증가는 결정성이 증가함에 따라 결정립 크기가 증가하고 결정립 산란이 감소하기 때문이다[19].

Figure 4는 열처리 온도에 따른 ITO 박막의 비저항 변화이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 열처리 온도가 50°C에서는 열처리하지 않은 ITO 박막의 비저항에 비해 거의 변화가 없으나 100°C에서 $2.78 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 급격히 감소하며 그 이상 온도(150°C와 200°C)에서는 감

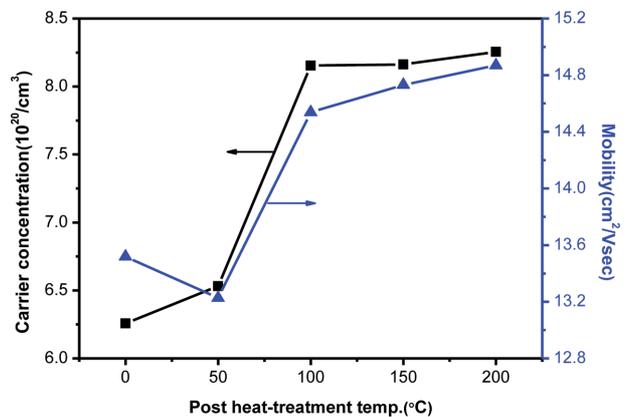


Fig. 3. Carrier concentration and Hall mobility of ITO films deposited on PI substrates and heat-treated at different temperatures.

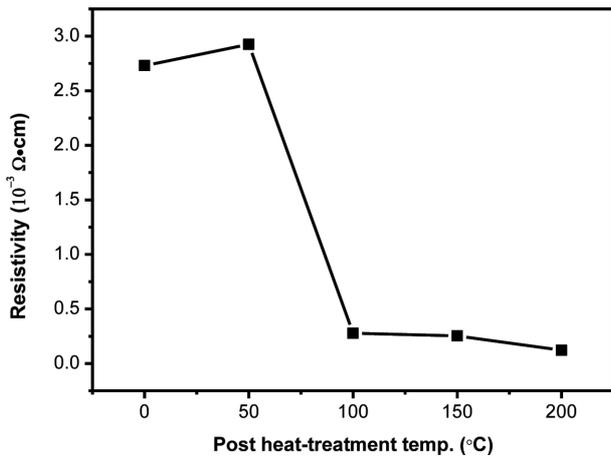


Fig. 4. Resistivity of ITO films deposited on PI substrates and heat-treated at different temperatures.

소폭이 둔화하고 200°C에서 최소값인 $1.21 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 를 나타내었다. 결과적으로 열처리 온도가 증가함으로써 비저항이 낮은 박막이 형성될 수 있다. 이는 기본적으로 열처리 온도의 증가에 따라 캐리어 농도와 이동도의 증가 때문이다.

4. 결 론

ITO 박막을 투명 PI 기판에 RF 스퍼터링법을 이용하여 증착한 후 여러 온도에서 열처리하였다. XRD 분석 결과로부터 열처리하지 않은 ITO 박막은 비정질 구조이었고 열처리함으로써 ITO 박막의 결정화가 진행되었음을 확인하였고, 열처리 온도가 200°C일 때 가장 높은 결정성을 나타내었다. ITO 박막의 비저항은 열처리 온도가 100°C에서 $2.78 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 급격히 감소하여 그 이상 온도에서는 큰 변화가 관찰되지 않았다. 이러한 비저항의 감소는 캐리어 농도와 이동도의 증가가 주요 인임을 확인하였다. 광투과도는 열처리함으로써 감소하였으며, 150°C 이하 온도에서는 감소폭(~1.5%)이 크지 않으나 200°C에서는 상당히 감소하였다.

감사의 글

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

[1] R.B.H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya and Y. Takahashi, "Tin

doped indium oxide thin films: Electrical properties", *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 2631.

- [2] K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, "Transparent conductors-A status review", *Thin Solid Films* 102 (1983) 1.
- [3] T. Minami, "Present status of transparent conduction oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes", *Thin Solid Films* 516 (2008) 5822.
- [4] H. Kim, A. Pique, J.S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z.H. Kafafi and B. Chrisey, "Indium tin oxide thin films for organic light-emitting devices", *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3444.
- [5] H. Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, U. Ozgur and H. Morkoc, "Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices", *Superlattices and Microstructures* 48 (2010) 458.
- [6] G. Cui, D. Wu, S. Qi, S. Jin, Z. Wu and R. Jin, "Preparation of SnO₂ nanolayer on flexible polyimide substrates via direct ion exchange and in situ oxidation process", *Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 789.
- [7] C. Guillen and J. Herrero, "Transparent electrodes based on metal and metal oxide stacked layers grown at room temperature on polymer substrate", *Phys. Status Solidi A* 207 (2010) 1563.
- [8] N. Shirahata and A. Hozumi, "Etchingless micro fabrication of a thick metal oxide film on a flexible polymer substrate", *Chem. Mater.* 17 (2005) 20.
- [9] S. Yang, D. Wu, S. Qi, G. Cui, R. Jin and Z. Wu, "Fabrication of highly reflective and conductive double-surface-silvered layers embedded on polymeric films through all-wet process at room temperature", *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 9694.
- [10] A.M. Ektessab and S. Hakamata, "XPS study of ion beam modified polyimide films", *Thin Solid Films* 377-378 (2000) 621.
- [11] A.E. Lozano, J. de Abajo, J.G. de la Campa, C. Guillén, J. Herrero and M.T. Gutiérrez, "Thin film polyimide/indium tin oxide composites for photovoltaic applications", *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (2007) 3491.
- [12] A.B. Chebotareva, G.G. Untila, T.N. Kost, S. Jorgensen and A.G. Ulyashin, "ITO deposited by pyrosol for photovoltaic applications", *Thin Solid Films* 515 (2007) 8505.
- [13] Z. Xu, P. Chen, Z. Wu, F. Xu, G. Yang, B. Lin, C. Tan, L. Zhang, R. Zhang and Y. Zheng, "Influence of thermal annealing on electrical and optical properties of indium tin oxide thin films", *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 26 (2014) 588.
- [14] M. Gulen, G. Yildirim, S. Bal, A. Varilci, I. Belenli and M. Oz, "Role of annealing temperature on microstructural and electro-optical properties of ITO films produced by sputtering", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 24 (2013) 467.
- [15] S.D. Senol, A. Senol, O. Ozturk and M. Erdem, "Effect of annealing time on the structural, optical and electrical characteristics of DC sputtered ITO thin films", *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 25 (2014) 4992.
- [16] C.J. Lee, H.K. Lin, C.H. Li, L.X. Chen, C.C. Lee, C.W. Wu and J.C. Huang, "A study on electric properties for pulse laser annealing of ITO film after wet etching", *Thin Solid Films* 522 (2012) 330.

- [17] S. Ohno, Y. Kawaguchi, A. Miyamura, Y. Sato, P.K. Song, M. Yoshikawa, P. Frach and Y. Shigesato, "High rate deposition of tin-doped indium oxide films by reactive magnetron sputtering with unipolar pulsing and plasma emission feedback systems", *Sci. Technol. Adv. Mater.* 7 (2006) 56.
- [18] Y. Hu, X. Diao, C. Wang, W. Hao and T. Wang, "Effects of heat treatment on properties of ITO prepared by rf magnetron sputtering", *Vacuum* 75 (2004) 183.
- [19] S.H. Kim, N.M. Park, T.Y. Kim and G.Y. Sung, "Electrical and optical characteristics of ITO films by pulsed laser deposition using a 10 wt% SnO₂-doped IN₂O₃ ceramic target", *Thin Solid Films* 475 (2005) 262.