

# 저온 스퍼터링법으로 증착된 ITO박막의 온도 변화에 따른 구조, 표면 및 전기적 특성

이석열\* · 최재하 · 김지수 · 정재학 · 이임수 · 김재열

LG 디스플레이 구미분석팀, 구미 730-726

(2010년 10월 7일 받음, 2010년 11월 11일 수정, 2010년 11월 11일 확정)

라디오파 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법으로 성장된 ITO박막의 열처리에 따른 표면구조, 결정, 전기 및 광학적 특성을 조사하였다. 저온에서 증착한 시료를 챔버에서 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C로 2시간 동안 열처리하였다. 열처리에 따른 박막의 결정구조, 전기 및 광학적 특성은 X-선회절 장치, 전자주사현미경, 원자현미경, 저항 측정기를 사용하여 조사하였다. 열처리 온도 150°C에서 450~900 nm 파장의 평균 투과율이 87% 이상 되었으며, 동일 온도 이상에서 ITO박막의 결정이 형성되었고, 저항이 18 Ωcm로 감소함을 알 수 있었다. 실험결과로 부터 저온 증착된 ITO박막의 전기 및 광학적 특성 향상을 위해서는 적정온도 이상에서의 열처리가 필요하다는 결론을 얻었다.

주제어 : ITO박막, 라디오파 반응성 마그네트론 스퍼터링, 열처리

## I. 서 론

투명 전도막(Transparent conducting oxide films)은 태양전지, 액정디스플레이, 터치스크린, 유기 발광다이오드, 전자 발광 디바이스 등과 같이 전자부품의 전극 등에 광범위하게 이용되고 있다 [1-3]. 특히 산화인듐주석(Indium tin oxide : ITO)은 박막의 비저항이 낮고, 광투과율이 우수하며, 습식에칭이 비교적 용이하여 다양한 분야에 널리 이용된다. Sn이 도핑된 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 3.4 eV 이상의 에너지갭(energy gap)을 갖고 자외선 영역에서의 밴드갭 천이에 의한 흡수와 근적외선 영역에서의 자유전자에 의한 반사, 흡수성을 나타내지만 가시광선 영역에서는 높은 투과율을 나타내게 된다. 이러한 특성은 박막을 제조하는 방법, 기판온도, 반응가스의 비율 등에 민감하게 변화하는 것으로 알려져 있다.

ITO 제조방법에는 sputtering, electron beam evaporation, ion plating, chemical vapor deposition법 등이 있으며, 상업적인 대형 유리 기판에 고품질의 박막을 얻기 위해서 sputtering법이 주로 이용되고 있다 [4]. ITO박막은 낮은 비저항과 높은 투과율을 얻기 위해서 고온에서 제작하여야 하지만, 최근 플렉시블 디스플레이, 전자종이 표

시장치 등에 이용되면서, ITO를 저온 증착하여 고품질의 박막을 제작하고 있다. 그러나 저온 증착은 ITO박막의 공정 중 또는 Display 제품 완성 이후에도 스크래치, 높은 저항 및 광학적 특성 저하 등의 문제점들을 야기시키고 있다.

본 연구에서는 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 10 wt% SnO<sub>2</sub>가 첨가된 타겟으로 Glass 위에 ITO박막을 저온 증착한 후 anneal 온도 조건에 따른 광투과율, 표면저항 등 표면형상과 결정에 대해서 그 특성을 평가하였다.

## II. 실험방법

증착에 사용된 기판 유리의 표면 오염을 제거하기 위해서 아세톤, 에탄올로 반복하여 초음파 세척 후 탈이온수(Deionized water)로 충분히 세정 후 질소 가스를 이용하여 건조하였다. 박막의 두께는 약 200±10 nm의 두께로 R.F. magnetron sputtering 시스템(Ulvac. SMD650C)에서 99.99% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SnO<sub>2</sub> (9:1) 타겟으로 CO<sub>2</sub> 분위기에서 0.63 mm 두께의 Glass에 증착하였다. 저온 증착 후 열처리 온도 변화에 따른 ITO의 특성을 확인하기 위해서 각각 온도 50°C, 100°C, 150°C, 200°C, 250°C에서 2시간 동안 열처리를 실시

\* [전자우편] lsr@lgdisplay.com

하였다. 열처리 후 온도변화에 따른 ITO박막의 강도 (surface hardness)를 Atomic force microscopy (Veeco, multimode)의 Nano-indentation 기능을 이용하여 측정하였고, 박막의 광학적 특성은 자외선-가시광 분광기(Varian, Cary300)를 사용하여 250~800 nm의 범위에서 측정하였다. 표면저항은 4-point probe (AIT, CMT-SR2000N), ITO박막의 단면 형상은 Scanning Transmission Electron Microscope (Carl Zeiss, 1540XB), 결정 구조는 X-ray diffractometer (PANalytical, X'pert PRO MRD XL)를 이용하여 측정하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

ITO박막은 LCD 및 Solar Cell 등에서 투명 전극으로 사용되므로 광투과율은 광학 특성 평가에 중요하다. Fig. 1은 자외선-가시광 분광기를 사용하여 열처리하지 않은 시료 (Reference)와 서로 다른 온도에서 열처리된 ITO박막 시료의 광학 투과율(Transmittance, wavelength 250~800 nm) 스펙트럼을 나타내었다. ITO박막의 투과율 스펙트럼은 Reference, 50°C, 100°C 그룹과 150°C, 200°C, 250°C 그룹으로 두 개의 그룹으로 구분되었으며, 특히 150°C, 200°C, 250°C 그룹에서는 ITO박막의 밴드갭(Band Gap) 에너지에 대응되는 파장인 355 nm 부근에서 투과율이 현저히 증가하였으며 [5], 이 때의 투과율은 각각 76.4%, 74.5%, 71.1%이었고, 500 nm 부근까지 완만하게 증가하여 최대 94.3%의 투과율을 나타내었다. 또한 reference, 50°C, 100°C 그룹은 560 nm 부근까지 투과율이 증가하였으며 최대 투과율이 90.2%였다. 열처리 온도가 150°C, 200°C,

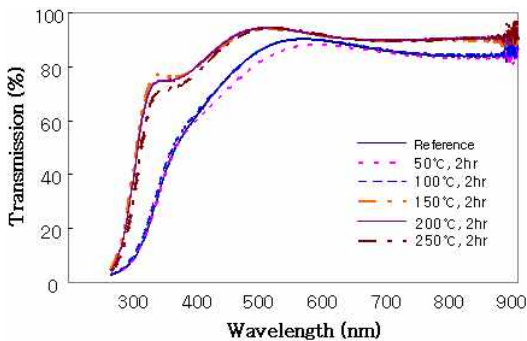


Figure 1. The Optical transmittance spectra of the films with ITO annealed at different temperatures.

250°C일 때 Reference, 50°C, 100°C 보다 투과율이 약 10% 이상 증가되었고, 스펙트럼 파장이 shift됨을 알 수 있었다.

Fig. 2는 Reference 시료와 열처리 조건에 따른 ITO박막의 XRD측정 결과를 나타낸 것이다. reference 시료와 50°C, 100°C 시료에서는 결정성 피크가 관찰되지 않은 비정질 구조를 나타내었다. 150°C, 200°C 시료의 경우에는 두 개의 피크, 250°C 시료에는 세 개의 피크가 관측되었다. 전자학의 경우 주 피크는 2θ의 값이 30.9°인 곳에서 발생하였고, 작은 피크는 50.9°인 곳에서 발생되었으며, 이것은 ITO박막의 (222)면과 (440)면에서 회절된 피크들로 확인되었다 [6,7]. 250°C 시료에서는 2θ의 값이 42.3°인 곳에서 (332)의 회절 피크도 확인 되었다. 이 실험 결과는 저온 증착된 ITO박막에서 열처리 온도가 증가함에 따라 (222)면으로 우선 성장하는 실험 결과와 동일하였다 [8].

Fig. 3은 SEM을 이용한 ITO박막의 표면 미세 구조의 측정 결과이며, 열처리 온도에 따른 ITO박막 표면의 결정 구조에는 변화가 없음을 보여준다. Fig. 4는 FIB-STEM을 이용한 단면 결정 구조를 나타내었으며, 결정 크기는 10개의

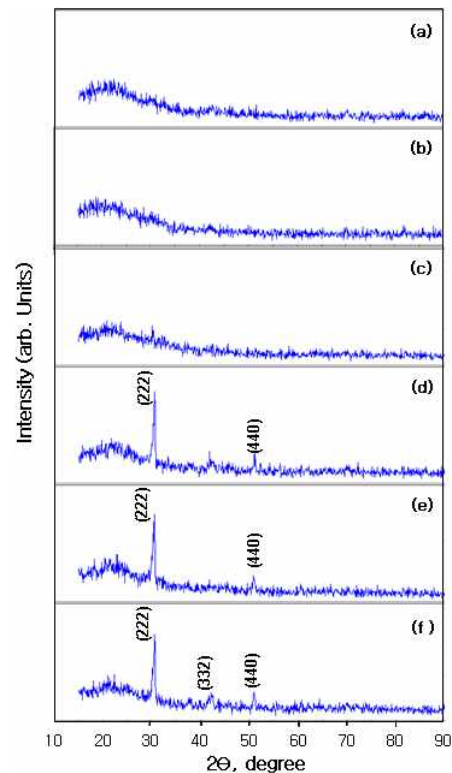


Figure 2. X-ray diffraction pattern of the films with ITO annealed at different temperatures. (a) reference, (b) 50°C-2 hr, (c) 100°C-2 hr, (d) 150°C-2 hr, (e) 200°C-2 hr, (f) 250°C-2 hr.

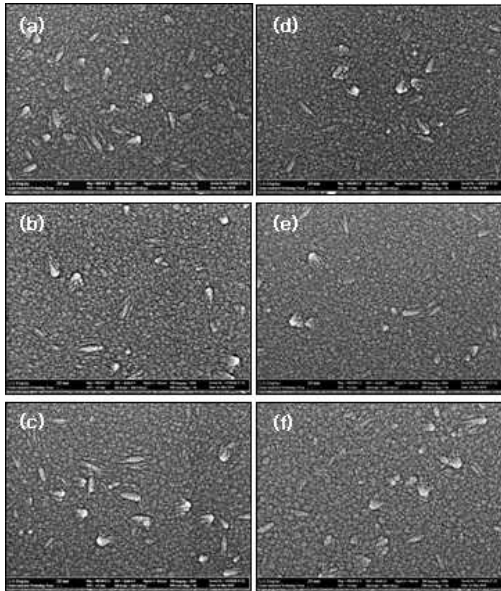


Figure 3. SEM surface image of the films with ITO annealed at different temperatures. : (a) reference, (b) 50°C-2 hr, (c) 100°C-2 hr, (d) 150°C-2 hr, (e) 200°C-2 hr, (f) 250°C-2 hr.

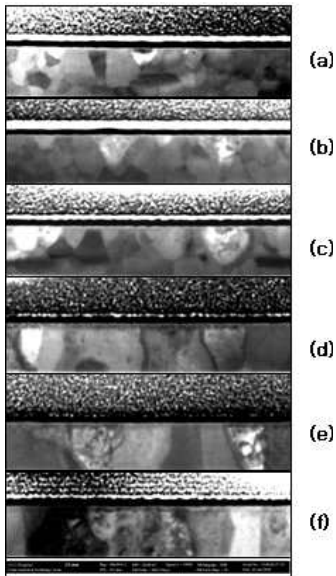


Figure 4. Cross-sectional STEM image of the films with ITO annealed at different temperatures. (a) reference, (b) 50°C-2 hr, (c) 100°C-2 hr, (d) 150°C-2 hr, (e) 200°C-2 hr, (f) 250°C-2 hr.

서로 다른 결정 크기를 측정하여 그 평균을 나타내었다. reference와 50°C 시료는 평균 62 nm로 결정 크기가 유사하며 100°C 시료에서는 ITO 결정이 약 80 nm로 측정되었다. 또한 150°C, 200°C, 250°C 시료는 결정 크기가 평균 135 nm로 측정되었다. 저온 증착 후 열처리 온도가 증가할 수

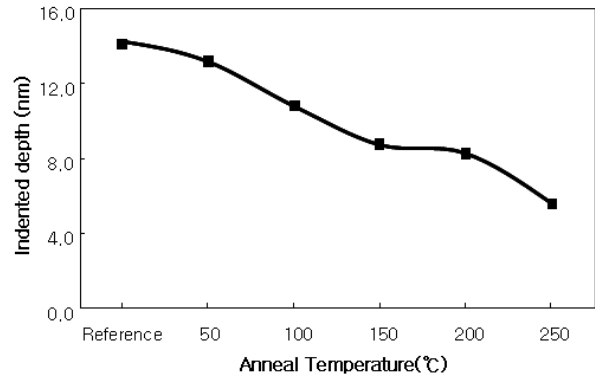


Figure 5. The depth data measured by nano-indenter of the films with ITO as a function of anneal temperature.

록 ITO박막의 표면 결정 형상 차이는 확인 할 수 없었으나, 내부 결정들은 크기가 커지면서 방향성을 가지는 형태를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 열처리 온도 변화에 따라 SEM을 이용하여 측정된 표면 형상과 FIB-STEM을 이용하여 측정된 내부 결정 구조의 형상이 다른 이유는 열처리 온도 따른 결정이 ITO박막 내부에서 진행되며 표면에는 영향을 미치지 않는 것으로 추정된다.

일반적으로 ITO박막은 비정질 구조보다는 결정질 구조가 박막이 단단하고, 전기 전도성은 증가 한다고 알려져 있다 [9]. ITO박막의 경도에 대한 대응 특성을 확인하기 위해서 AFM을 이용한 nano-indentation 기능을 사용하여 ITO박막의 경도 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. nano-indenter는 nano 크기의 압입자(tip)를 박막 표면에 압입하고 압입하중과 압입깊이를 측정함으로써 표면 강도와 탄성 계수를 구하는 장치이다. Nano-indentation을 하였을 때 tip이 하중을 가하면서 시료의 표면을 누를 때 가해지는 하중과 깊이에 대한 측정으로 tip에 동일한 힘(N/m)을 주었을 때 ITO박막의 압입 깊이를 측정하였다 [10]. 17  $\mu\text{N/m}$ 의 하중으로 표면 강도를 측정하였을 때, 열처리 전 ITO박막의 압입 깊이가 14 nm, 50°C일 때 13 nm이었으며, 열처리 온도가 증가할수록 압입 깊이가 낮아졌으며, 250°C에서는 6 nm로 측정되었다. 이 결과는 열처리 온도 증가함에 따라 ITO박막의 경도가 증가되는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 온도에 따른 열처리 후 ITO박막의 면저항(sheet resistance) 측정 결과를 나타낸 것이다. 열처리를 하지 않은 시료와 50°C에서 열처리한 시료의 면저항은 40  $\Omega\text{cm}$ 으로 유사하였으며, 100°C에서 면저항이 35  $\Omega\text{cm}$ 으로 감소하기 시작하여 150°C에서 2시간 처리한 시료의 면저

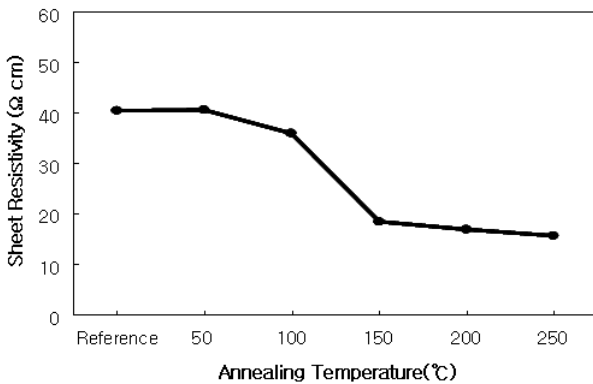


Figure 6. The electrical resistances of the films with ITO as a function of anneal temperature.

항은 급격히 감소하여 18 Ω cm으로 열처리하기 전 시료보다 면저항이 55% 감소함을 알 수 있었다. 200°C, 250°C 에서는 면저항 값이 포화됨을 알 수 있으며, 이것은 ITO박막의 열처리 후 저항이 감소하는 결과와 일치하였으며 [4], 또한 ITO박막의 저항은 ITO 결정 구조와 관련이 있는 것으로 추정된다. FIB-STEM 이미지에서 열처리 온도 100°C에서 ITO박막의 결정의 크기가 커지기 시작하여, 150°C, 200°C, 250°C의 결정 크기는 비슷하게 관찰되었으며, 이것은 ITO 박막의 결정이 클수록 저항이 감소하는 실험 결과와 일치하였다 [11].

#### IV. 결 론

저온 증착 후 서로 다른 온도에서 열처리한 ITO박막의 표면구조, 전기 광학적 특성, 표면특성 등의 변화들을 분석하였다. 저온 증착된 ITO박막의 투과율은 FIB-STEM을 이용하여 확인한 결과, XRD 데이터와 마찬가지로 박막의 결정화가 시작되는 150°C 이상의 열처리 온도에서 최대 투과율인 94% 정도 되었다. 또한, 저온 증착된 ITO박막은 150°C 이상의 온도에서 열처리를 통하여 저항이 낮아지거나, 경도가 단

단해지는 전기적 특성 및 물리적 특성의 변화가 관찰되었다. 실험 결과로부터 저온 증착된 ITO박막의 열처리 조건에 따른 결정 구조 및 광학적 특성을 확인할 수 있었으며, 저온 증착 공정에서 만들어진 ITO박막의 최적 특성을 얻기 위해서는 150°C 이상의 온도를 제어함으로써 박막의 결정 구조 및 전기 광학적 특성을 조절할 수 있음을 제시하고자 한다.

#### 참고문헌

- [1] X. Wu, W. P. Mulligan, and T. J. Coutts, *Thin Solid Films* **286**, 274 (1996).
- [2] H. T. Yoon, K. B. Kim, H. G. Park, K. H. Lee, and J. R. Lee, *Thin Solid Films* **411**, 12 (2002).
- [3] H. Kim, J. S. Horwitz, S. B. Qadri, and D. B. Chrisey, *Thin Solid Films* **420**, 107 (2002).
- [4] B. Ren, X. Liu, M. Wang, and Y. Xu, *Rare Metals* **25**, 137 (2006).
- [5] J. H. Kwak and S. H. Cho, *J. Korean Vac. Soc.* **19**, 224 (2010).
- [6] M. Nisha, S. Anusha, Aldrin Antony, R. Manoj, and M. K. Jayaraj, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 1430 (2005).
- [7] T. Gao and T. Wan, *J. Cryst. Growth* **290**, 660 (2006).
- [8] V. Senthilkumar and P. Vickraman, *Curr. Appl. Phys.* **10**, 880 (2010).
- [9] D. Raoufi, A. Kiasatpour, H. R. Fallah, and A. S. Hassan Rozatian, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 9085 (2007).
- [10] S. I. Kim, H. W. Kim, S. C. Noh, D. J. Yoon, H. J. Chang, J. R. Lee, and C. W. L, *J. Korean Vac. Soc.* **18**, 97 (2009).
- [11] M. Higuchi, S. Uekusa, R. nakano, and K. Yokogawa, *J. Appl. Phys.* **74**, 6710 (1993).

## The Electrical, Optical and Structural Characteristics of ITO Films Formed by RF Reactive Magnetron Sputtering

Seok Ryoul Lee\*, Jae Ha Choi, Ji Soo Kim, Jae Hak Jung, Lim Soo Lee, and Jae Yeal Kim

*Gumi Analytical Technology Team, LG Display, Gumi 730-726*

(Received October 7, 2010, Revised November 11, 2010, Accepted November 11, 2010)

We investigated the structural, electrical and optical characteristics of thin films with ITO deposited by a low temperature RF reactive magnetron sputtering. The deposited thin films were annealed for 2 hours at various temperatures of 50°C, 100°C, 150°C, 200°C and 250°C and were analyzed by using X-ray diffractometer, scanning electron microscopy and 4 point probe. The films annealed at temperatures higher than 150°C were found to be crystallized and their electrical resistance were decreased from 40  $\Omega\text{cm}$  to 18  $\Omega\text{cm}$ . The optical transmittance of the film annealed at 150°C was increased by over 87% in the 450 nm ~900 nm wavelength range. Our results indicate that the films with ITO deposited at even a low temperature can show better optical and electrical properties through a proper heat treatment.

Keywords : ITO film, R.F. magnetron sputtering, Annealing

\* [E-mail] lsr@lgdisplay.com