

## Sputtered ITO(glass)의 열처리 효과

### Thermal treatment effects of sputtered ITO(glass)

김호수\*, 정순원\*\*, 구경완\*

(Ho-Soo Kim\*, Soon-Won Jung\*\*, Kyung-Wan Koo\*)

#### Abstract

Indium Tin Oxide(ITO) thin films have been fabricated by the dc magnetron sputtering technique with a target of a mixture  $\text{In}_2\text{O}_3(90\text{mol}\%)$  and  $\text{SnO}_2(10\text{mol}\%)$ . We prepared ITO thin films with substrate temperature 200 to  $400^\circ\text{C}$  and annealing temperature 200 to  $500^\circ\text{C}$ . Good polycrystalline-structured ITO films with a low electrical resistivity of  $3.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  have been obtained. The visible light transmittance of all obtained films was over 80 %.

**Key Words** : indium tin oxide thin film, dc magnetron sputtering, resistivity, visible light transmittance

#### 1. 서론

가시광(380~780nm의 파장영역)에 대해 광투과도가 크고, 투명하며 전기전도도가 큰 박막을 투명도전 박막이라 부르고 있다. 구체적으로는 투과율이 약 80% 이상이고, 저항률이  $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  이하의 박막을 투명도전박막이라 할 수 있다. 일반적으로 투명하기 위해서는 전도전자가 적어야 하고, 전기전도도가 크기 위해서는 전도전자가 많아야 한다. 투명도전 박막은 이와 같이 서로 상반되는 조건을 동시에 만족시켜야 할 필요가 있다. 이들 재료로 초기에는  $\text{SnO}_2$  박막이 이용되었다. 이 박막은 자외선 영역까지 투과시키는 우수한 광학 특성을 가지지만, 큰 전기저항을 나타내어 지금은 Sn을 첨가한  $\text{In}_2\text{O}_3$  막(ITO박막:indium tin oxide)을 많이 이용하고 있다.  $\text{In}_2\text{O}_3$ 는 direct band gap이 3.7eV, indirect band gap이 2.6eV 인 n-type 반도체 재료로써, 여기에 Sn을 도핑하면 전기저항값이 크게 저하되며 특히  $\text{SnO}_2$ 의 양이

10wt.% 부근에서 가장 낮은 값을 보인다.<sup>[1]</sup> 투명도전 박막은 현재까지 대전방지막, 열반사막, 광전변환소자 및 각종 flat panel display의 투명전극 등으로 사용되어 왔다. 특히 최근에는 liquid crystal display가 사무기기 및 TV, 휴대전화, 전자수첩 등의 휴대용 소형기기의 응용을 중심으로 증가하고 있고, 화소 전극으로 이용되는 투명전극의 수요도 급격히 증가하고 있다. 이와 같이 LCD에 사용되는 투명전극 재료는 전기적 특성 및 에칭특성이 우수하고 광투과도가 우수한 재료가 필요한데 현재까지 알려진 재료 중 ITO가 가장 우수하다.<sup>[2-3]</sup> ITO 박막의 제조에는 rf sputtering, dc sputtering법이 가장 널리 사용되고 있으며, spray pyrolysis, MOD와 같은 방법도 연구되고 있다. ITO 제작 공정의 저온화는 박막의 경제성 향상 뿐 아니라 유기물을 기판으로 한 플라스틱 카드에도 LCD를 만들 수 있을 것으로 예상되므로 박막제작 공정의 저온화에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.<sup>[4]</sup>

본 논문에서는 dc sputtering법으로 기판 온도를 변화시키며 ITO 박막을 증착했으며, 박막 증착 후 고온 순간 열처리법을 이용하여 ITO 박막을 짧은 시간 동안 열처리하였다. 기판 온도 변화와 열처리 조건 변

\* 영동대학교 정보·전자공학부  
(충북 영동군 영동읍 설계리 산 12번지,  
Fax: 043-740-1129  
E-mail : lake7875@hotmail.com)  
\*\* 청주대학교 전자공학과

화에 대한 특성을 구조적, 전기적, 광학적으로 분석하였다.

## 2. 실험 및 결과

### 2-1. ITO/glass 구조의 제작

본 실험에서는 그림 1에 보인 것과 같이 dc 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 ITO 박막을 증착하였다. 기판으로는 glass를 사용하였다. 먼저 탈이온수와 아세톤으로 glass 표면을 세척한 후, glass 기판을 챔버 내부에 장착하여 초기 진공을  $1 \times 10^{-6}$  Torr 이하로 유지시켰다. 챔버 내부에는 기판 가열용 할로겐 램프가 설치되어 있다. ITO 박막 증착에는  $\text{In}_2\text{O}_3$  (90mol%)에  $\text{SnO}_2$  (10mol%)가 첨가된 크기가 3인치인 타겟을 사용하였으며, 박막 증착시 기판 온도를 200~400 °C까지 변화시키면서 0.05 nm/s 이하의 증착 속도로 100 nm의 ITO을 박막을 증착하였다. 자세한 실험 조건을 표 1에 보인다. 이렇게 준비된 ITO/glass 구조를 가지고 구조적 특성을 평가하기 위해 XRD(X-ray diffraction)를 사용하였으며, 광학적 투과율을 측정하기 위해서 HITACHI사의 spectrophotometer를 사용하였다. 또한, 박막의 저항률 측정에는 4-point probe를 사용하였다.

표 1. 스퍼터링 조건.

Table 1. Sputtering condition

Parameter	Value
Target to substrate distance	55mm
Argon gas flow rate	50sccm
Sputtering pressure	10mTorr
Background pressure	$1 \times 10^{-6}$ Torr
DC power	100W
Pre-sputtering	20min.
Substrate temperature	200~400 °C
RTA	200~500 °C

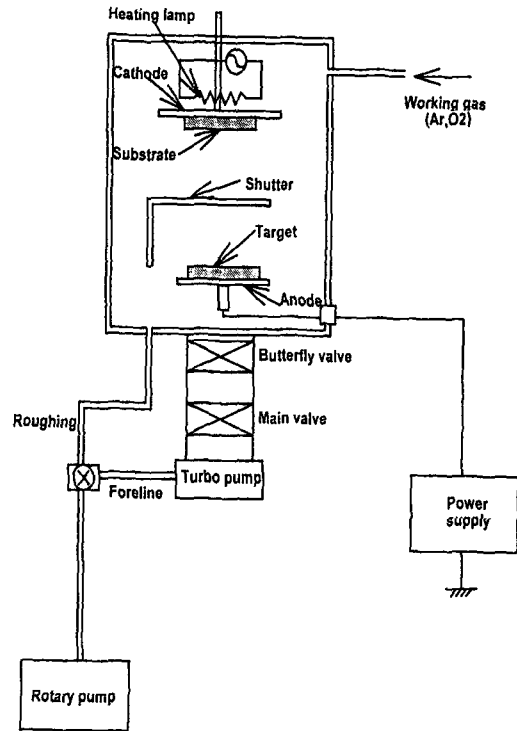


그림 1. dc magnetron sputtering 시스템의 개략도.  
Fig. 1. Schematic diagram of a dc magnetron sputtering system.

### 2-2. ITO/glass 구조의 특성

그림 2는 표 1에 나타낸 조건에 의해 제작된 기판의 온도 변화에 따른 ITO박막의 X선 회절 패턴을 나타내고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 기판 온도가 200 °C에서 400 °C로 증가함에 따라 회절피크가 증가함을 알 수 있다. 그러나 기판온도에 관계없이 (222), (400), (440), (622)면이 나타남을 확인할 수 있는데 이는 보고된 결과와 일치하는 것이다.<sup>[5]</sup> 최대 강도를 나타내는 (222)면은 기판온도 증가에 따라 증가하는데, 이는 기판의 온도가 낮으면 기판에 입사되는 입자는 비정질(amorphous)상으로 기판상에 증착되게 되지만, 기판의 온도가 상승함에 따라 기판에 입사되는 입자는 기판상에서 활발한 이동이 가능하게 되므로 결정핵을 중심으로 다결정화하거나 구조가 치밀하게 되기 때문으로 생각된다.<sup>[6]</sup>

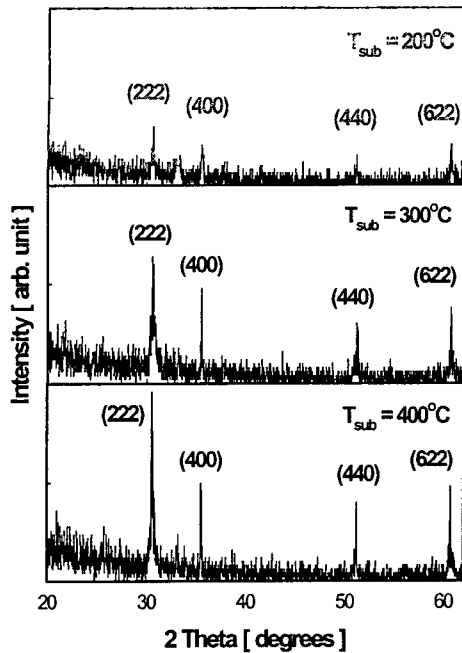


그림 2. 기판온도 변화에 따른 ITO 박막의 XRD 패턴.

Fig. 2. XRD patterns of ITO thin films with change of substrate temperature.

그림 3은 기판온도변화와 열처리 온도변화에 따른 전도도를 알아보기 위하여 4-point probe로 표면저항률을 측정한 결과를 보인 것이다. 기판온도가 200 °C일 경우와 400 °C인 경우의 저항률을 열처리 전과 질소 분위기에서 1분간 열처리 한 후를 한꺼번에 나타내었다. 그림에서 확인할 수 있듯이 기판온도가 200 °C에서 400 °C로 증가함에 따라 저항률이 크게 감소함을 알 수 있다. 또한 기판온도 200 °C의 경우에는 박막 증착 후 이루어진 단시간의 후속 열처리에 의해 저항률이 감소하는 경향이 나타남을 확인할 수 있다. 그러나 그 저항값이 기판온도를 상승시켜서 증착한 경우보다 낮아지지 않는 점으로 미루어 볼 때, 1분이라는 열처리 시간으로는 부족하다고 판단되며, 향후 열처리 조건을 최적화 한다면 현재 측정된 저항값보다 낮아질 것으로 판단된다. 기판온도 400 °C의 경우에는 증착 온도보다 낮은 온도에서의 단시간 열처리로는 저항률 변화가 없었으며, 증착 온도보다 높은 500 °C 열처리의 경우 약간 감소함을 확인할 수 있었다. 이 또한 열처리 시간을 증가시키는 방법 등에 의해 저항률 감소의 여지가 있는 것.

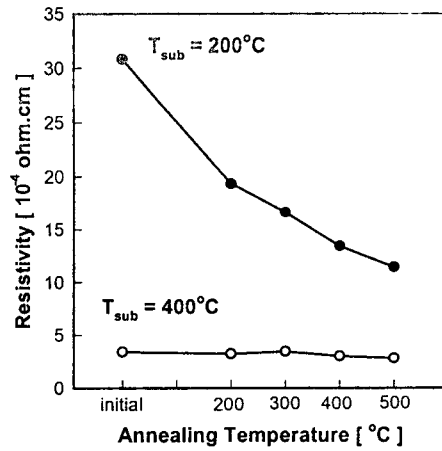


그림 3. 기판온도와 열처리 온도 변화에 따른 ITO 박막의 저항률 변화.

Fig. 3. The resistivity variation of ITO thin films deposited in various substrate temperature and annealing temperature.

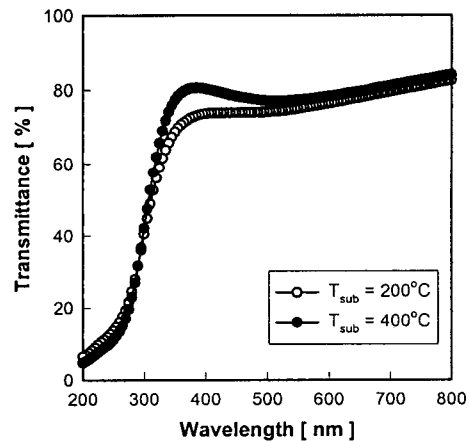


그림 4. 기판온도를 달리하여 증착한 ITO 박막의 투과율 변화.

Fig. 4. Transmission variation of ITO thin films deposited in various substrate temperature.

으로 판단되며, 현재 실험이 진행 중에 있다.

그림 4는 dc power 100 W, 박막두께 100 nm로 고정시킨 후 기판 온도를 200 °C와 400 °C에서 증착한 ITO 박막을 UV-visible spectrophotometer로

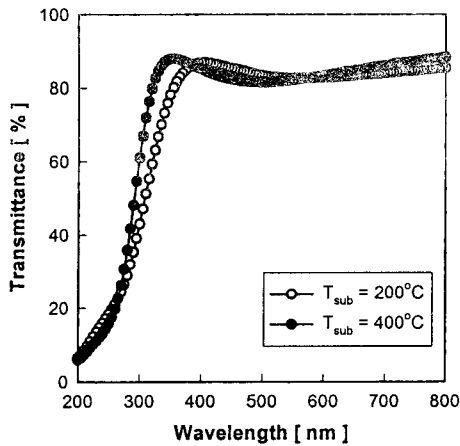


그림 5. 400 °C에서 열처리 한 ITO 박막의 투과율 변화

Fig. 5. Transmission variation of ITO thin films after annealing in 400 °C.

200~800 nm의 파장 범위에서 광투과율을 측정하는 것이다. 먼저 ITO를 증착하지 않은 glass 기판에 대한 투과율을 측정하였으며, 이를 이후 ITO 박막의 투과율에 대한 background로 사용하였다. 그림에서 확인할 수 있듯이 자외선 영역에서부터 blue 영역까지는 서서히 투과율이 증가하고 있으며, 그 이상의 파장에서는 거의 일정한 투과율이 나타났다. 기판온도가 400 °C인 경우의 투과율이 기판온도가 200 °C인 경우보다 약 5% 정도 높게 나타나는 것으로 볼 때, 기판온도가 증가할수록 광 투과율도 증가함을 확인할 수 있다.

그림 5는 그림 4에서 사용한 샘플과 동일한 것을 400 °C, 질소 분위기에서 1분간 *ex-situ* 에서 열처리를 행한 다음 측정된 광투과율이다. 그림 4와 마찬가지로 자외선 영역에서부터 blue 영역까지는 서서히 투과율이 증가하고 그 이상의 파장에서는 거의 일정한 투과율이 나타남을 확인할 수 있다. 그러나, 후속 열처리를 행하기 전과 비교해 볼 때, 기판온도가 200 °C에서 증착한 ITO 박막도 짧은 시간의 후속 열처리에 의해 투과율이 향상됨을 확인할 수 있다. 또한 그림 4의 결과와 비교해 봐도 단시간 동안 행한 후속 열처리에 의해 광투과율이 약 5% 정도 향상됨을 확인할 수 있다. 아직 최적화가 되지 않은 상태에서 이 정도의 값이 얻어진 것으로 보아 향후

추가 실험에 의해 최적화가 된다면 특성 개선의 여지가 있는 것으로 판단된다.

### 3. 결론

dc 마그네트론 스퍼터링법으로 기판 온도를 변화시키며 ITO 박막을 증착시키고, 짧은 시간동안 행한 후속 열처리에 의한 구조적, 전기적, 광학적으로 분석하였다. 기판온도가 200~400 °C로 증가함에 따라 결정성이 우수함을 확인할 수 있었으며, 표면 저항 또한 감소함을 알 수 있었다. 그러나 200 °C에서 증착한 ITO 박막을 온도를 증가시키며 단시간동안 행한 후속 열처리에 의해서도 저항률이 감소한다는 것을 확인했으며, 기판온도에 따라 증착한 ITO 박막을 단시간 동안 행한 후속 열처리에 의해 광투과율이 약 5% 정도 향상된다는 것을 알 수 있었다. 아직 최적화가 되지 않은 상태이고, 다른 측정도 추가해야 확실하게 알 수 있겠지만, 현재까지의 결과에서 알 수 있듯이 후속 열처리에 의해 ITO 박막의 특성 개선의 여지가 있는 것으로 판단된다.

### 참고 문헌

- [1] J. Szczyrbowski, K. Schmalzbauer and H. Hoffmann, *Thin Solid Films*, 137, p 169, 1986
- [2] Hamberg and C. G. Grandqvist, *J. Appl. Phys.* 59(8), p 2950, 1986
- [3] P. K. Nomura, K. Konishi and H. Matsuda, *J. Electrochem. Soc.* 138(2), p 631, 1991
- [4] D. B. Fraser, H. D. Cook, "Highly Conductive, Transparent Films of Sputtered  $In_{2-x}Sn_xO_{3-y}$ ", *J. Electrochem. Soc.*, Vol 119, No. 10, pp. 1368-1374, 1972
- [5] 조영래, 나종잡, 장평우, 이택동, *Korea Physical Society*, Vol. 27, pp. 632-637, 1987
- [6] H. Maiwa, K. Okazaki, "Preparation of thin film by reactive sputtering and optical emission spectroscopy during sputtering", *Ferroelectrics*, Vol. 133, pp. 83-89, 1992