

상온 이온 보조 증착된 ITO 박막의 특성

이임영 · 최상대 · 이기암[†]

단국대학교 물리학과

(우) 330-714 충청남도 천안시 암서동 산 29번지

(2002년 3월 7일 받음, 2002년 4월 30일 수정본 받음)

본 논문에서는 ITO 박막의 면적항과 투과율의 최적 상태를 얻기 위해 이온총에 주입된 Ar:O₂ 혼합비율과 이온빔 발산 각으로 도입된 O₂에 따른 변화를 연구하였다. 기판은 이온빔 발산 각 외부에 위치시켰고, 박막은 상온에서 전자빔으로 증발시킨 ITO와 이온 mixing하여 제작하였다. XRD 측정 결과, 상온에서 제작된 ITO 박막은 모두 비정질이었다. 3×10⁻⁵ Torr의 산소 분위기에서 이온총에 주입된 Ar:O₂ 비율이 40:60일 때 85%로 가장 높은 투과율을 보였고, 1×10⁻⁵ Torr에서 Ar:O₂ 비율이 40:60일 때 132 Ω□의 가장 낮은 면 저항을 보였다.

주제어 : ITO, ion beam assisted deposition.

I. 서 론

ITO(indium tin oxide) 박막은 높은 가시광 투과율과 낮은 면 저항의 상대적으로 드문 결합 때문에 최근 넓게 연구되어 졌으며 많은 종류의 기판에 대한 좋은 접착력, 견고도 등 기계적 안정성과 화학적 안정성 때문에 광분분야,^[1-6] 건축분야,^[2] 그리고 자동차 분야^[7]에까지 기술적 응용의 넓은 분야에서 응용되어지고 있다. 또한 electroluminescence(EL)를 이용한 flexible display^[8,9,12] 등과 같은 새로운 응용의 표시 소자에 적용되고 있다.

다양한 응용기술에 대한 기반기술이 되는 ITO 박막은 투명 전도성과 열-반사 특성을 효율적으로 얻을 수 있지만 증착 과정 중이나 증착 후 열처리에서 300°C 이상의 고온 열처리가 수반되어야만 비로서 투명전도 특성을 얻을 수 있다.^[2-7,11] 이미 보고된 연구들에서는 기판온도가 증가함에 따라 박막의 투과율과 전도성이 향상된다고 보고하고 있다.^[2-7,11] 이러한 기판 물질의 고온 내열성의 요구는 distortion temperature가 비교적 높은 유리 기판으로의 제한성을 가져왔으며, 이러한 제한성은 현재 투명전도막이 적용된 대부분의 기기에 유리기판이 사용되어야 하는 원인을 제공하게 되었다. 한편으로 플라스틱 기판을 사용한 EMI shield window가 산업적으로 일부 사용되고는 있지만 여기에 적용된 물질은 Ag나 Al이다. 이런 금속들은 수십 Å 이내로 증착하게 되면 어느 정도 투명성을 가지면서 전도성을 유지할 수 있으나 투과율을 포함한 전체 효율 면에서 미약한 수준이다.

산업이 발전하면서 기기의 콤팩트화, 새로운 개념의 display 등으로 인해 가벼운 중량, 작은 체적, 접을 수도 있고 휴대도 간편한 깨지지 않는 투명전도막의 요구가 급증하고 있다. 그러나 파손의 위험과 이동의 불편함 그리고 기기의 무게를 늘리는 ITO 증착 유리는 이러한 요구에 대응하지 못하고 있는 것

이 사실이다. 따라서 최근에는 이러한 새로운 산업적 요구에 대응하기 위해 투명전도막의 기판을 유기물질로 대체하려는 연구들이 진행되고 있다. 유기물질 기판은 플라스틱 LCD,^[8] 터치스크린,^[8,9,12] 또는 radio frequency protective windows,^[8,9,11,12,14] 그리고 flexible opto-electrical devices^[8,9,12]에 응용성이 크다. 그러나 광학적으로 투명한 polymethylmethacrylate(PMMA), polyethylene terephthalate(PET) 같은 유기기판은 distortion temperature가 90°C 내외이므로 기존의 유리기판에 적용되던 300°C 이상의 고온 열처리 과정을 수행할 수 없다. 따라서 이를 유기기판에 투명전도성 박막인 ITO 박막을 구현하기 위해서는 유기기판의 distortion temperature 범위 내의 낮은 기판 온도에서 ITO 박막의 투명전도 특성을 얻어야만 한다. 따라서 기존의 ITO 박막 제작 방법으로는 유기기판에서 투명전도성을 구현하기는 어려움이 있다.

낮은 기판 온도에서 ITO 박막을 제작하는 여러 연구들에서 자주 사용되는 sputtering 방법^[10,13]은 그 특성상 높은 증착에너지로 ITO 박막의 저온기판 제작을 가능하게 해준다. 하지만 전자빔을 이용한 연구에서는 아직 그 특성이 미미한 상태에 있다. 본 연구에서는 기존의 이온보조 증착법에서 물리적인 충격을 주된 목적으로 하여 기판 쪽으로 이온빔을 조사시키던 방법에서, 이온빔의 조사방향을 바꾸어 기판을 이온빔 발산 각 외부에 두고 이온빔 발산 각 안으로 산소를 주입하는 수정된 이온보조증착 방법을 도입하였고, 전자빔 가열방식으로 ITO를 이온보조 증착하여 상온 기판 상에서 투명전도막을 제작하였다. 최적의 증착조건을 제시하고자 반응가스(O₂)의 양, 이온화 가스의 혼합비율 변화에 따른 ITO 박막의 물성을 조사하였다.

II. 실험

전자빔 증발원과 end-hall형 이온총을 사용하였으며 박막 두께는 수정자 두개 측정기(MAXTEX, INC: TM200R)로 측정하

[†]E-mail: kalee@dankook.ac.kr

였다. 진공도는 페닝게이지와 이온 게이지(ULVAC)로 측정하였고, 기판온도는 열전대와 바이메탈식 온도계를 기판위치에 장착하여 측정하였다. 기판은 증착면이 연마된 유리(SCHOTT, B270)를 사용하였으며, 초음파 세척을 겸비한 중성세제 조와 탈이온수 조의 교대 세척 후, 4개조의 isopropyl-alcohol을 거쳐 증기 세척 조로 완료하였다. In_2O_3 와 SnO_2 의 혼합비율이 각각 85 wt%와 15 wt%(MERCK, Substance A)인 ITO를 소스물질로 Al_2O_3 도가니를 사용하여 증착하였다.

이온보조 증착법에서 물리적인 충격을 주된 목적으로 하여 기판 쪽으로 이온빔을 조사시키던 것을, 조사방향을 바꿔 박막 조성비 향상을 유도하였다. 기판을 상온으로 유지하기 위해 이온빔 발산 각 바깥영역에 위치시키고, 혼합가스($Ar+O_2$)가 주입된 이온빔 발산 각 안으로 반응가스(O_2)를 도입하여 전자빔으로 증발된 ITO와 이온 mixing하고 상온에서 ITO 박막을 제작하였다. 이온빔의 중심 축과 crucible 법선축 사이의 각은 45°로 고정하였고, 반응가스 O_2 의 도입 방향은 이온빔의 중심축과 수직을 이루게 하였다. 그림 1은 이온빔 축의 방향과 반응가스(O_2)의 상세 배치도이다. 초기 진공도는 1×10^{-5} torr 까지 배기하였고, 증착 진공도는 8×10^{-5} torr 내외이었다. 이온빔은 양극전압 100 V, 양극전류 2 A로 고정시켰고 증착속도는 2.5 Å/s, 박막의 물리적 두께는 80 nm이었다. 그리고 증착이 완료된 시점에서의 기판온도는 45°C를 넘지 않았다.

투과율은 분광 광도계(VARIAN, CARY-5E)로 300 nm에서 900 nm까지 측정하였으며, 면 저항은 멀티미터(HP 34401 A)를 이용하여 4_terminal법으로 측정하였다.

결정구조 분석은 X선 회절계를 이용하였으며, 2θ 모드로 20°에서 80°까지 변화시키면서 회절 피크를 분석하였다. 반응 가스(O_2)의 양, 이온화 가스의 혼합비율 변화에 따른 ITO 박막의 결정성을 관찰하였으며, 투과율과 면 저항과의 상관관계를 고찰하였다.

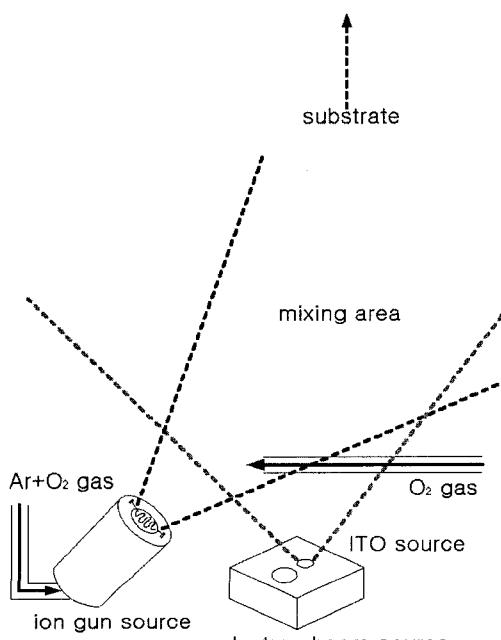


그림 1. 이온보조증착배치도.

III. 결과 및 논의

3.1 결정구조

그림 2는 3×10^{-5} torr의 산소분위기에서 이온총으로 도입된 Ar과 O_2 의 비율을 변화시키며 상온에서 제작한 ITO 박막의 X선 회절상이다.

그림에서 보듯이 상온에서 제작된 박막은 이온빔의 혼합가스 비율에 상관없이 모두 광학적으로 유리한 비정질이었으며, 광학적 투과율과 면 저항의 특성변화는 물리적인 상 변화가 원인이 아님을 확인할 수 있다. 일반적으로 ITO 박막은 300 °C 이상의 높은 기판온도에서 결정성을 가지며, 면저항의 변화는 결정성의 향상과 결정크기에 기인한다는 H. L. Ma 등의 보고^[3]와는 상이한 결과이다. 따라서 본 논문에서 제작된 ITO 박막은 결정성과는 무관하게 투과율과 면 저항의 특성변화가 진행되고 있으며, 결정성외의 원인, 즉 주입된 반응가스와 이온총으로 도입된 Ar과 O_2 의 혼합비율 변화에 크게 의존하고 있음을 알 수 있다.

3.2 투과율

반응 가스용으로 3×10^{-5} torr의 산소를 이온빔의 중심축과 수직한 방향으로 주입하고, 양극전압 100 V, 양극전류 2 A로 고정된 이온총으로 도입된 Ar과 O_2 의 비율을 변화시키며, 상온 기판에서 제작된 ITO 박막의 분광 투과율을 그림 3에 나타내었다.

갈색을 띠며 가장 낮은 투과율을 보이는 시편은 이온 보조 없이, 이온빔의 중심축과 수직한 방향으로 산소 반응 가스만

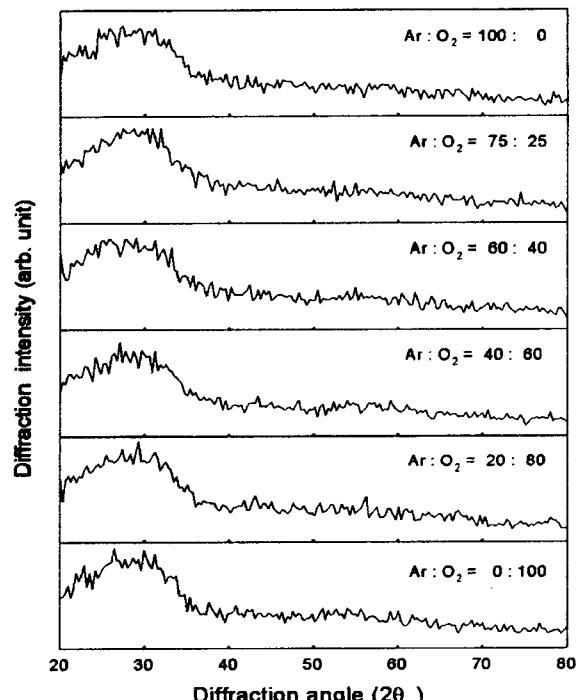


그림 2. 3×10^{-5} torr의 산소분위기에서 이온총으로 도입된 Ar과 O_2 의 혼합비율을 변화시키며 상온에서 제작한 ITO 박막의 XRD 패턴.

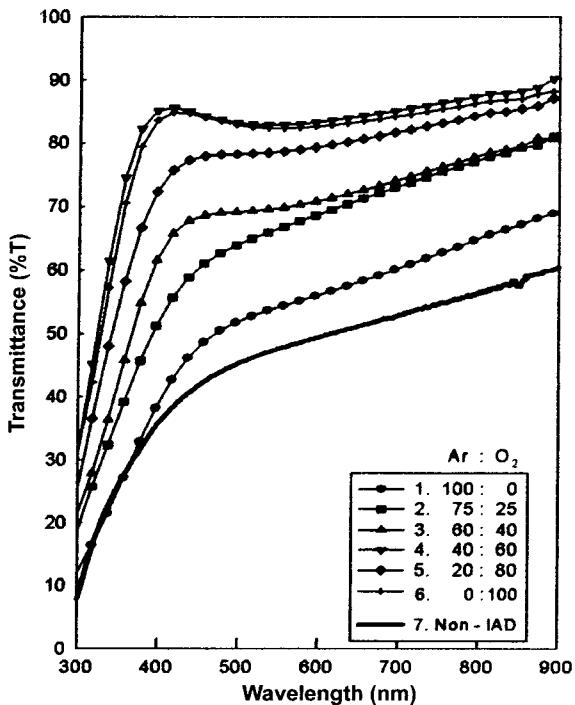


그림 3. 3×10^{-5} torr의 산소분위기에서 이온총으로 도입된 Ar과 O₂의 혼합비율을 변화시키며 상온에서 제작한 ITO 박막의 분광투과율.

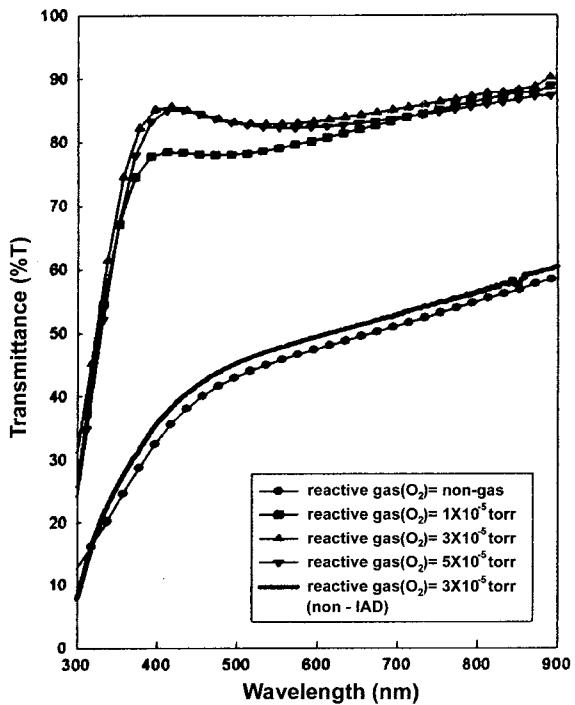


그림 4. 이온총으로 도입된 Ar과 O₂의 혼합비율이 40:60일 때 이온빔 발산 각 안으로 도입하는 산소의 양을 변화시키며 제작한 ITO 박막의 분광투과율.

을 3×10^{-5} torr 주입하여 증착한 결과이다. 3×10^{-5} torr의 산소 반응가스 분위기에서 아르곤만 도입된 이온총으로 제작한 시편도 마찬가지로 갈색을 띠고 있으나, 상대적으로 높은 투과율을 보이고 있다. 이것은 이온총에서 발생된 아르곤 이온빔과 산소 반응가스가 이온총의 열음극 가까이 주입되고 있어 열음극 전리 진공계의 원리처럼, 이온총의 열음극에서 나온 열전자가 주입된 산소 반응 가스를 전리시켜 ITO의 원소 조성비를 향상시킨다는 것을 알 수 있다. 이온총에 도입된 Ar과 O₂의 혼합비율에 따른 투과율은 큰 변화를 보이고 있다. 산소의 혼합비율이 증가할수록 흡수선이 단파장대로 이동하며 투과율이 증가하여 산소 혼합비율 60%에서 최대치에 도달하고 산소가 100%일 때보다 높은 투과율을 보여주고 있다. 이것은 이온화 에너지가 가장 낮아 이온화율이 높은 Ar과 O₂의 40:60 조합이 수직으로 도입된 산소 반응가스와 최적조건으로 작용하여, 산소량 100%일 때보다 더 ITO 박막의 산화에 기여한 것으로 판단된다. 따라서 이온총의 간접 이온 보조 효과와 이온총에 도입된 산소가 투과율에 미치는 영향이 명백함을 알 수 있으며, 이온빔의 적절한 조절로 더 높은 투과율의 증가를 피해 볼 수 있는 실마리를 제공해 주고 있다.

그림 4는 이온총으로 도입된 Ar과 O₂의 혼합비율을 40:60으로 고정하고 이온빔의 중심축과 수직한 방향으로 주입하는 산소의 양을 변화시키며 제작한 ITO 박막의 분광 투과율을 나타낸 것이다.

그림 3에서와 마찬가지로 3×10^{-5} torr의 산소 반응가스가 주입되었을 때 투과율이 가장 높았고, 흡수선 또한 가장 많이

단파장으로 이동하였다. 산소 반응가스가 부재일 경우, 이온보조 없이 이온빔의 중심축과 수직한 방향으로 산소 반응 가스만을 3×10^{-5} torr 주입하여 제작한 시편과, 그림 3에서 이온총에 도입된 산소의 부재 상태에서 제작한 시편보다 더 낮은 투과율을 보이고 있다. 이것은 그림 3에서 설명한 것처럼, 이온빔의 중심축과 수직한 방향으로 주입되는 산소 반응가스가 이온총에서 발생된 아르곤 이온빔과 이온총의 열음극에 의해 전리되어 원소조성비 향상에 기여한다는 것을 확인 할 수 있다. 그림 3에서 가장 높은 투과율을 얻었던 Ar과 O₂의 40:60 혼합비율 이온총의 조건에서 이온빔의 중심축과 수직한 방향으로 주입되는 산소 반응 가스만을 제거하였을 때, 이온 보조 없이 산소 반응 가스만을 3×10^{-5} torr 주입하여 제작한 시편보다 더 낮은 투과율을 보이고 있다. 결국 이온총에서 이온화된 산소만으로는 ITO 박막의 원소 조성비 향상에 대한 기여도가 반응 가스용 중성 산소보다도 더 낮은 것을 알 수 있다. 즉, 이온총에서 발생된 아르곤과 산소 이온빔은 그 이온화 원리상 양이온 발생비율이 높으며, 결국 이것은 In₂O₃나 SnO₂의 화학구조상 필요한 산화 음이온과는 다른 화학구조를 가지고 있어 ITO 박막의 산화에 기여도가 높지 않음을 알 수 있다. 따라서 이온빔의 중심축과 수직한 방향으로 주입하는 중성 산소 반응가스와 이온총의 열음극에서 나온 열전자, 이온총에서 발생된 아르곤과 산소 이온빔의 충돌로 인해 In₂O₃나 SnO₂의 화학적 조성에 유리한 산화 이온이 발생되어 저온 기판에서도 충분히 산화될 수 있는 화학적 분위기가 조성된 것으로 분석된다.

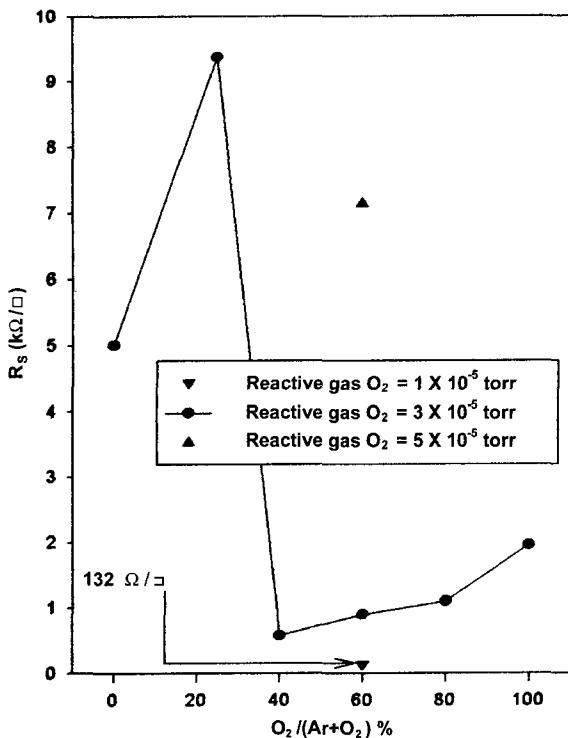


그림 5. 산소 반응가스의 변화와 이온총으로 도입된 Ar과 O₂의 혼합비율 변화에 따른 ITO 박막의 면저항.

3.3. 면 저항

그림 5는 3×10⁻⁵ torr의 산소분위기에서 이온총으로 도입된 Ar과 O₂의 혼합비율 변화에 따른 면저항과, 이온총으로 도입된 Ar과 O₂의 혼합비율을 40:60으로 고정하고 이온빔의 중심축과 수직한 방향으로 주입하는 산소 반응가스량 변화에 따른 ITO 박막의 면 저항을 측정한 것이다.

3×10⁻⁵ torr의 산소 반응가스 분위기에서 이온총으로 주입된 산소의 혼합비율이 40%일 때가 897 Ω/□로 최적조건임을 알 수 있고 40% 이상에서 산소 비율이 증가할수록 면 저항이 높아지는 경향을 보인다. 또한 산소 반응가스의 양이 1×10⁻⁵ torr일 때 132 Ω/□로 낮은 저항을 갖는다. 이러한 면 저항의 변화는 XRD 패턴에서 언급했듯이 결정성과는 무관하게 진행되고 있다. 한편으로 열처리 온도가 증가할수록 Sn⁴⁺이온에 의한 In³⁺이온의 치환이 증가되어 donor처럼 작용하여 면 저항이 낮아진다는 Nagatomo 등의 보고^[6]와 같은 맥락으로, 이온빔의 중심축과 수직한 방향으로 주입하는 중성 산소 반응가스와 이온총의 열음극에서 나온 열전자, 이온총에서 발생된 아르곤과 산소 이온빔의 충돌로 이온화된 산소가 챔버에 차게 되고 ITO와 반응하여 박막 원소조성비 향상을 가져왔을 것이라고 판단된다. 실험에서 관측된 전자총 도가니 위에서의 푸른 빛의 분포가 확산 되어지는 현상은 이러한 판단의 신뢰성을 부여해주고 있다.

IV. 결 론

기판을 이온빔 발산 각 외부에 두고, 혼합가스(Ar+O₂)가 주

입된 이온빔 발산 각 안으로 반응가스(O₂)를 도입하였고, 전자빔으로 증발된 ITO를 이온 mixing 하여 상온 기판에서 ITO 박막을 제작하였다.

XRD 측정결과, 상온에서 제작된 ITO 박막은 모두 비정질이었으며, 박막의 투과율과 면 저항의 변화는 물리적인 상 변화와 무관하게 진행되고 있었다. 가시광 영역에서 ITO 박막의 투과율은 3×10⁻⁵ torr의 산소 분위기에서 이온총으로 도입된 Ar과 O₂의 비율이 100:0에서 40:60일 때까지 계속 증가하여 85% 이상을 얻었으며, 1×10⁻⁵ torr의 산소분위기에서 이온총으로 도입된 Ar과 O₂의 비율이 40:60일 때 ITO 박막의 면 저항은 132 Ω/□(물리적 두께 80 nm)로 측정되었다. 이러한 결과는, 이온빔의 중심축과 수직한 방향으로 주입하는 중성 산소 반응가스와 이온총의 열음극에서 나온 열전자, 이온총에서 발생된 아르곤과 산소 이온빔의 충돌로 이온화된 산소가 챔버에 차게 되고 ITO와 반응하여 박막에서의 원소 조성비가 향상되었기 때문이라는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 distortion temperature가 100°C 내외인 PMMA나 PET 등과 같은 광학적으로 투명한 유기기판에 적용 가능할 것으로 보인다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2000-015-DP0129).

참고문헌

- [1] J. L. Vossen, *Physics of Thin Films* (Academic press, New York, U.S.A, 1981), vol. 9, Chapter 1.
- [2] K. Suzuki, N. Hashimoto, T. Oyama, J. Shimizu, Y. Akao, and H. Kojima, "Large scale and low resistance ITO films formed at high deposition rates," *Thin Solid Films.*, vol. 226, no. 1, pp. 104-109, 1993.
- [3] H. L. Ma, D. H. Zhang, P. Ma, S. Z. Win, and S. Y. Li, "Preparation and properties of transparent conducting indium tin oxide films deposited by reactive evaporation," *Thin Solid Films.*, vol. 263, no. 1, pp. 105-110, 1995.
- [4] J. S. E. M. Svensson and C. G. Granqvist, "Electrochromic hydrated nickel oxide coatings for energy efficient windows: Optical properties and coloration mechanism," *Appl. Phys. lett.*, vol. 49, no. 23, pp. 1566-1569, 1986.
- [5] W. Estrada, Anne. M. Andersson, and Claes G. Granqvist, "Electrochromic nickel-oxide-based coating made by reactive dc magnetron sputtering: Preparation and optical properties," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 64, no. 7, pp. 3678-3683, 1988.
- [6] T. Nagatomo, Y. Maruta and O. Omoto, "Electrical and optical properties of vacuum evaporated indium-tin oxide-films with high electron mobility," *Thin Solid Films*, vol. 192, no. 1, pp. 17-25, 1990.
- [7] D. Huang, F. C. Ho, and R. R. Parsons, "Effects of surface compression strengthening on properties of indium tin oxide films deposited on automobile glass," *Appl. Opt.*, vol.

- 35, no. 25, pp. 5080-5084, 1996.
- [8] J. Ma, D. Zhang, S. Li, J. Zhao, and H. Ma, "Optical and Electrical Properties of Sn-doped Indium Oxide Films Deposited on Polyester by Reactive Evaporation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 10, pp. 5614-5617, 1998.
- [9] J. Ma, D. Zhang, J. Zhao, C. Tan, T. Yang, and H. Ma, "Preparation and characterization of ITO films deposited on polyimide by reactive evaporation at low temperature," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 151, no. 3/4, pp. 239-243, 1999.
- [10] A. H. M. Zahirul Alam, P. K. Saha, T. Hata, and K. Sasaki, "High-rate reactive deposition of indium oxide films on unheated substrate using ozonegas," *Thin Solid Films*, vol. 352, no. 1-2, pp. 133-137, 1999.
- [11] S. Laux, N. Kaiser, A. Zller, R. Gtzelmann, H. Lauth, and H. Bernitzki, "Room-temperature deposition of indium tin oxide thin films with plasma ion-assisted evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 335, no. 1-2, pp. 1-5, 1998.
- [12] J. Ma, S. Y. Li, J. Q. Zhao, and H. Ma, "Preparation and Properties of indium tin oxide films Deposited on Polyester substrate by Reactive Evaporation," *Thin Solid Films*, vol. 307, no. 1-2, pp. 200-202, 1997.
- [13] P. K. Song, Y. Shigesato, M. KameiI, and I. Yasui, "Electrical and Structural Properties of Tin-Doped Indium Oxide Films Deposited by DC Sputtering at Room Temperature," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 5A, pp. 2921-2927, 1999.
- [14] M. Gilo, R. Dahan, and Nathan Croitoru, "Transparent indium tin oxide films prepared by ion-assisted deposition with a single-layer overcoat," *Opt. Eng.*, vol. 38, no. 6, pp. 953-957, 1999.

Properties of indium tin oxide thin films prepared by ion assisted deposition at room temperature

Im-Young Lee, Sang-Dae Choi, and Ky-Am Lee[†]

Department of Physics, Dankook University, Cheonan 330-714, KOREA

[†]E-mail: kalee@dankook.ac.kr

(Received March 7, 2002 ; revised manuscript received April 30, 2002)

We investigate the dependence of indium tin oxide (ITO) thin films on the mixing ratio of Ar:O₂ produced by an ion-gun and O₂ injected inside the divergence angle of the ion-beam to optimize their sheet resistance and transmittance. The substrate is placed outside the divergence angle, and the films are grown by ion mixing with ITO evaporated at room temperature. From the XRD measurement ITO films are found to be amorphous. ITO thin films show the highest transmittance of 85% at 3 × 10⁻⁵ Torr of O₂ and Ar:O₂ ratio of 40:60, and the smallest sheet resistance of 132 Ω/□ at 1 × 10⁻⁵ Torr of O₂ and Ar:O₂ ratio of 40:60.

Classification code : OM.020.