

Effects of Post-Annealing on Crystallization and Electrical Behaviors of ITO Thin Films Sputtered on PES Substrates

Byung-Soo So[†] and Young-Hwan Kim

Department of Materials Science and Engineering, Hongik University, Seoul 121-791, Korea
(Received January 18, 2006; Accepted March 17, 2006)

PES 필름상에 스퍼터링한 ITO 박막의 열처리에 따른 결정화 거동 및 전기적 특성 변화

소병수[†] · 김영환

홍익대학교 금속·재료공학과
(2006년 1월 18일 접수; 2006년 3월 17일 승인)

ABSTRACT

The effects of annealing on structural and electrical properties of ITO/PES (Indium Tin Oxide/Polyethersulfone) films was investigated. Amorphous ITO thin films were grown on plastic substrates, PES using low temperature DC magnetron sputtering. Various post annealing techniques were attempted to research variations of microstructure and electrical properties : i) conventional thermal annealing, ii) excimer laser annealing, iii) UV irradiation. The electrical properties were obtained using Hall effect measurements and DC 4-point resistance measurement. The microstructural features were characterized by FESEM, XRD, Raman spectroscopy in terms of morphology and crystallinity. Optimized UV treatment exhibits the enhanced conductivity and crystallinity, compared to those of conventional thermal annealing.

Key words : ITO(Indium-Tin Oxide), PES, UV irradiation, Crystallization, Electrical properties

1. 서 론

현재 전 세계가 유비쿼터스 시대로 들어서면서 문자, 음성 및 화상정보들을 시간과 장소의 제한 없이 주고받을 수 있는 정보표시장치(Display Device)에 대한 중요성이 부각되고 있다. 특히 최근에는 휴대폰을 비롯하여 PDA(Personal Digital Assistants) 및 PMP(Portable Multimedia Player) 등 각종 휴대용 정보 단말기의 수요량이 기하급수적으로 늘어나면서 각종 정보를 표시하는 핵심 부품인 디스플레이 장치에 대한 관심이 커지고 있다. 따라서 최근에는 휴대가 간편하고 가벼우며 그 두께가 매우 얇은 평판 디스플레이 소자에 대한 개발이 가속화되고 있으며 그 중에서도 유연하며 가공이 용이한 플라스틱 필름을 기판으로 하여 소자를 구성하는 플렉시블(flexible)한 디스플레이의 기술개발이 활기를 띠고 있다. 이러한 플렉시블 디스플레이는 평판 디스플레이(FPD)의 차원을 한 단계 넘어서는 차세대 기술로 평가되고 있다. ITO 박막은 높은 전도 특성과 가시광선 영역에서의 높은 투과 특성을 지

니고 있는데 이러한 이점 때문에 평판형 디스플레이 소자인 LCD, 유기 EL 및 PDP 등의 신호용 전극과 화소용 전극으로 가장 많이 사용되고 있다.¹⁾ 따라서 플라스틱 필름 위에 양질의 ITO(Indium Tin Oxide) 박막 제조는 플렉시블 디스플레이 소자제조에 있어 필수적인 부분이다.

평판 디스플레이들 중에서 플렉시블 디스플레이로의 적용이 용이한 유기 EL의 경우에는 전체 소자의 두께가 수 마이크로미터 이하에 불과하여 요구되어지는 ITO 박막의 두께가 1,000~1,500 Å에 불과하므로 스퍼터링으로 성막된 ITO 박막은 일반적으로 비정질 상태로 존재하게 된다. 유기 EL소자에서의 ITO 박막은 단순한 전극의 역할 이외에도 정공을 유기물 층에 공급하는 역할을 하므로 정공 주입 효율을 높이고 전도특성을 향상시키기 위하여 결정화 과정을 거쳐야 한다. 일반적으로 유리를 기판으로 사용할 경우에는 성막시 기판의 온도를 300°C 정도로 유지시키거나 성막이 끝난 다음 300~400°C의 온도로 장시간 열처리(annealing)를 하여 결정화시키지만 이러한 고온처리는 플라스틱 기판 위에 ITO가 성막될 경우 플라스틱 자체의 낮은 열 안정성 때문에 적합하지 않다. 이러한 온도 측면의 제한성 때문에 일반적인 열처리 이외에 레이저를 이용한 결정화 방법이 있으나 조사(irradiation)영역이 좁아 대면적 결정화시 장시간의 스캐닝(scanning)이 필

[†]Corresponding author : Byung-Soo So
E-mail : entropy2000@hanmail.net
Tel : +82-2-320-3069 Fax : +82-2-333-1127

요한 단점을 지니고 있다.

따라서 본 연구에서는 ITO의 자외선 영역에서의 높은 흡수 특성과 UV(ultra violet)의 높은 에너지를 이용하여 플라스틱 필름 위에 성막된 ITO 박막에 UV를 조사하여 결정화시켰으며 그 거동과 전기적 특성 변화를 일반 열처리 방법 및 레이저 조사방법과 비교하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 DC 마그네트론 스퍼터를 사용하여 1000 Å 두께의 ITO 박막을 PES 필름 위에 증착하였다. 챔버 내에는 4인치의 ITO 타겟과 파장이 365 nm인 UV 광을 조사할 수 있는 초고압수은램프(Ultra high pressure mercury lamp, Oushio, 250ML)가 부착되어있어 ITO 박막 증착 후 바로 UV를 조사할 수 있도록 하였다. ITO 타겟은 90 wt% In₂O₃-10 wt% SnO₂ 세라믹 소결체를 사용하였으며 기판은 200 μm 두께의 광학용 PES(Poly Ether Sulfone) 플라스틱 필름을 사용했다. Table 1에 ITO 박막의 성막 조건을 나타내었다.

상온에서 스퍼터링된 ITO 박막을 단순 열처리(conventional heating process), 레이저 열처리 및 UV 조사의 3가지 방법으로 후열처리를 실시한 후 미세구조와 전기적 특성의 변화를 조사하였다. 단순 열처리는 고온 확산로(Diffusion furnace, Seoul Electron Ltd., KVF-060064)를 사용하여 온도 150~200°C 범위에서 10°C 간격으로 변화시키며 미세구조를 관찰하였다. 단순 열처리 방법은 기판과 박막을 같은 온도로 가열해야 하는 단점이 있어 ITO 박막만을 선택적으로 가열하였을 때의 효과를 관찰하기 위하여 308 nm XeCl 엑시머 레이저(Excimer laser, Lambda Physics, compex201)가 사용되었다. 레이저 조사는 1 Hz의 주파수와 25 ns의 지속시간(duration time)에서 실시되었다. 작업 변수로는 에너지 밀도를 62, 70, 79, 86 mJ/cm²로 변화시키며 이에 따른 효과를 관찰하였다. 마지막으로 UV조사는 챔버 내에 설치된 파장이 365 nm인 초고압 수은 램프를 이용하여 ITO 박막에 각각 2, 4, 6, 8분 동안 실시하면서 결정화 거동을 관찰하였다.

ITO 박막의 결정화 거동과 결정-아결정립(grain-subgrain)

의 형성 여부를 관찰하기 위하여 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy, Hitachi, S-4300)을 이용하여 12만배의 배율로 표면을 관찰하였다. 다양한 열처리 후 결정화된 ITO 박막의 결정상과 배향성 등의 경향을 관찰하기 위하여 X-ray 회절장치(X-ray diffractometer, MAC Science Co., M18XHF-SRA)를 사용하였다. 타겟은 1.5405 Å의 파장을 갖는 CuKα를 사용하였으며 30 kV의 가속전압과 60 mA의 전류를 가하여 분석하였다. ITO 박막의 두께가 매우 얇기 때문에 XRD 분석만으로는 결정 상장의 정도를 가시적으로 판별할 수 없다. 따라서 조건에 따른 결정화의 정도를 알아보기 위해 XRD 분석에 더하여 라만(triple raman spectrometer, Jobin-Yvon/Spectra-Physics, T64000)분석을 추가로 실시하였다. 아르곤 레이저(argon laser)를 이용하여 PES필름 위에 성막된 ITO 박막을 50 mJ/cm²의 에너지 밀도로 약 0.5초간 노출시켜 측정하였다. 전하의 농도와 이동도 및 비저항은 Hall 측정기(Hall Measurement System, Bio-Rad, HL5500)와 4-point probe (Chang-Min Ltd., SR-100)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 결정화 거동

ITO 박막은 무기박막의 핵생성(nucleation)과 결정성장(crystal growth)을 조사할 수 있는 좋은 재료로 알려져 있다.²⁾ 열처리 조건에 따라 막 전체에 걸쳐 미세구조가 비정질(amorphous)에서 결정(crystalline)으로 변화하기 때문이다. ITO의 결정화는 우선 핵이 생성되고 성장하여 아결정립(sub-grain)을 이루고, 그 아결정립들이 군집하여 결정립(grain)을 이루어 아결정립-결정립(grain-subgrain structure)³⁾의 형태를 이루는 순서를 따를 것이라 예측할 수 있다.

일반적으로 유리기판 위에 스퍼터법으로 성막한 후 확산로에서 400°C의 온도로 3시간 동안 열처리한 ITO 박막의 경우 결정화가 진행되어 극명한 결정립-아결정립 구조를 이루게 된다. 하지만 PES와 같은 플라스틱 필름을 기판으로 사용할 경우에는 기판 자체의 열에 대한 취약성 때문에 앞서 말한 바와 같이 고온 열처리는 수행할 수 없게 된다. Fig. 1은 PES 필름을 기판으로 하여 성막한 후 고온로에서 열처리한 ITO 박막의 표면 미세구조를 나타낸다. 열처리 시간을 30분으로 고정시키고 처리온도를 150~200°C 범위에서 10°C 간격으로 변화시켰을 때 열처리 온도가 증가하여도 미세한 구형의 결정립만 관찰될 뿐 결정립-아결정립의 구조는 관찰되지 않았다(Fig. 1(a),(b)). 또한 190°C부터는 필름에 변형이 발생하는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 ITO 박막의 결정화 개시온도가 150~180°C⁴⁻⁷⁾이고 완전한 결정화가 210°C 부근에서 이루어짐⁸⁾을 감안할 때 PES 필름의 열변형 온도인 200°C 이하에서는 결정화가 개시될 뿐 완전한 결정립-아결정립 구조를

Table 1. Processing Condition of ITO Thin Film Sputtering

Contents	Condition
Substrate	PES
Target	90 wt% In ₂ O ₃ -10 wt% SnO ₂
Total pressure	2 mtorr
O ₂ partial pressure	0.09 mtorr
Substrate temperature(°C)	room temperature
Power density(W/cm ²)	30
Dep. rate	26 Å/sec

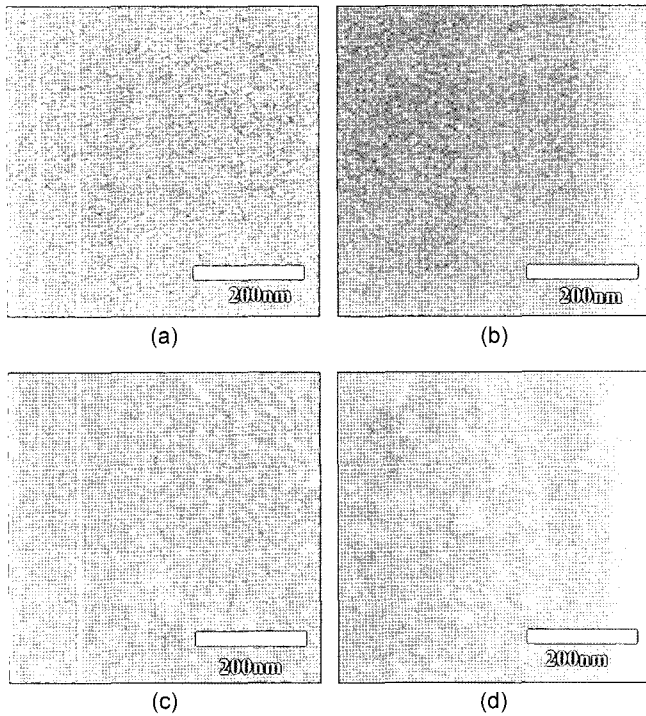


Fig. 1. SEM micrographs of ITO thin films deposited on PES substrates according to annealing temperature and time : (a) at 150°C and 30 min, (b) at 180°C and 30 min, (c) at 180°C and 60 min, and (d) at 180°C and 120 min.

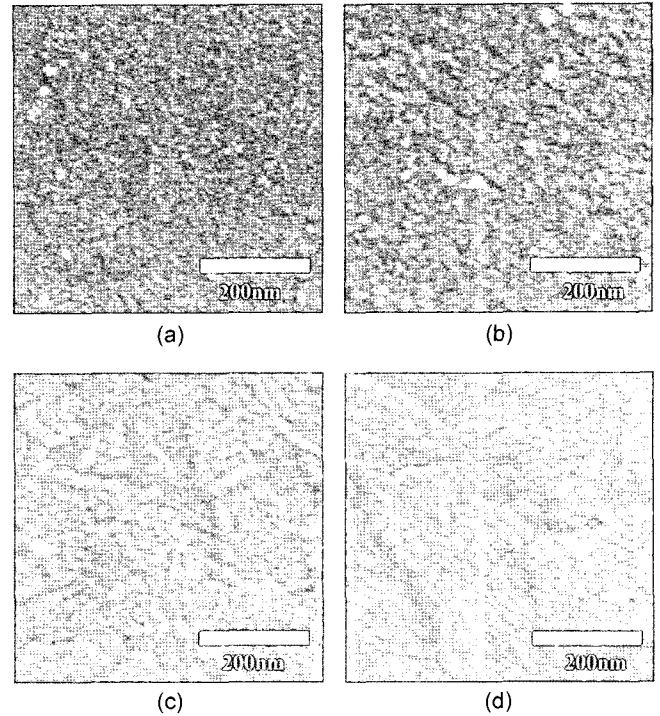


Fig. 2. SEM micrographs of ITO thin films deposited on PES substrates according to energy density of laser : (a) 62 mJ/cm², (b) 70 mJ/cm², (c) 79 mJ/cm², and (d) 86 mJ/cm².

형성하기 위한 구동력을 제공하지 못함을 의미한다. 그리고 30분이라는 짧은 열처리 시간으로 인해 결정화를 위한 충분한 에너지가 공급되지 못했고, 따라서 박막을 구성하는 원자들의 확산이 원활하게 일어나지 못해 결정화가 크게 진행되지 못하였음을 추측할 수 있다.

열처리 온도를 180°C로 고정시키고 시간을 30분에서부터 120분까지 30분 간격으로 증가시킬 때, 열처리 시간이 60분을 경과하면서 Fig. 1(c)와 같이 결정립들이 약 25 nm의 크기의 원형 모양으로 성장하는 하는 것을 관찰할 수 있다. 90분 이상 열처리를 실시할 경우 작은 결정립들이 군집하여 약 50 nm의 결정립을 이루는 형상이 나타나기 시작하며, 열처리 시간이 120분일 때는 약 70 nm 이상까지 성장하는 것을 일부 관찰할 수 있었다. 하지만 120분간 열처리 시에는 PES 필름에 변형이 발생하였다(Fig. 1(d)). 이와 같은 결과 역시 ITO 박막이 완전한 결정화를 이루는데 필요한 에너지가 충분히 공급되지 않음으로 인함이다. 따라서 200°C 이하의 일반 열처리 방법은 플라스틱 기판 위에 성막된 ITO 박막을 결정화시키는 방법으로 적합하지 않음을 알 수 있다.

PES 필름의 낮은 열 안전성으로 인해 야기되는 이상의 문제점들을 보완하는 방법의 일환으로 레이저를 이용할 수 있다. 레이저는 순간적으로 ITO 박막만을 선택 가열할 수 있는 장점이 있다.⁹⁾ 파장이 308 nm인 엑시머 레이

저(excimer laser)를 이용하여 결정화시킨 ITO 박막의 표면 미세구조를 Fig. 2에 나타내었다. 70 mJ/cm²의 에너지 밀도로 ITO 박막을 조사할 경우, 일반 열처리시와 동일하게 약 50 nm의 원형 결정립들만 관찰되나 79 mJ/cm²의 에너지 밀도를 넘어서면서부터 급격하게 결정화가 진행되어 아결정립-결정립의 구조를 이룸을 확인할 수 있다. 이렇게 성장할 결정립의 크기는 에너지 밀도가 86 mJ/cm² 일 경우 약 400 nm에 이르게 되며 완벽한 아결정립-결정립의 구조를 이루게 된다. 에너지 밀도가 증가할수록 결정립의 크기가 조대해짐을 알 수 있었으나 90 mJ/cm² 이상에서는 PES 필름과 ITO 박막의 열팽창계수 차이에 의해 서로 분리(ablation)되는 현상이 발생하였다. 이로써 단위면적(cm²)당 약 80-90 mJ의 에너지가 공급되었을 때 ITO 박막만을 선택적으로 가열하여 PES 필름의 변형 없이 완전한 결정화를 이룰 수 있음을 확인할 수 있었다. 하지만 이러한 레이저 열처리 방법은 조사(irradiation)영역이 너무 좁아서 현재 투명전도성 플라스틱 필름의 생산라인인 연속식 공정(roll to roll process)에는 적용하는데 한계가 있다. 따라서 대면적 ITO 박막의 결정화의 가능성을 조사하기 위하여 PES 필름 위에 성막된 ITO 박막에 파장이 365 nm인 UV를 조사하였다. Fig. 3은 UV 조사시간의 증가에 따른 ITO 박막 표면의 SEM 이미지를 보여준다. 조사시간이 2분일 경우에는 10 nm 이하의 아주

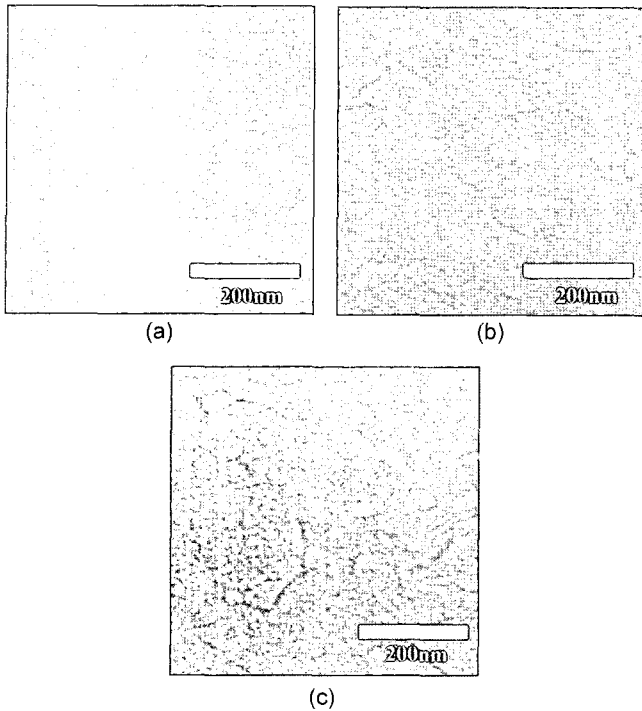


Fig. 3. SEM micrographs of ITO thin films deposited on PES substrates according to UV irradiation time : (a) 2 min, (b) 4 min, and (c) 6 min.

미세한 결정립들이 형성되고 4분을 넘어서면서부터는 이 결정립들이 균집하여 결정립-아결정립 구조를 이루기 시작함을 볼 수 있다. 그리고 6분의 조사시간에서는 레이저의 경우와 같이 극명한 결정립-아결정립 구조를 나타내지는 않지만 결정립의 크기가 약 200 nm까지 성장하게 된다. UV를 6분간 조사할 경우 기판의 온도는 약 97°C로 측정되었는데 이는 ITO 박막의 결정화 온도에 미치지 못하므로 UV 조사에 의한 기판 온도의 상승 이외의 다른 인자가 ITO 박막의 결정화에 기여함을 의미한다. 따라서 자외선 영역에서의 ITO 박막의 흡수특성을 고려해 볼 수 있다. 파장이 365 nm인 UV 광자(photon) 하나의 에너지는 약 3.6 eV로 ITO 박막의 밴드갭(3.5~3.8 eV)과 유사하므로 상당 부분이 박막의 내부로 흡수될 것으로 생각된다.¹⁰⁾ 이렇게 흡수된 에너지에 의해 ITO 박막이 선택적으로 가열되어 결정화가 진행되었다고 생각할 수 있다. 본 연구에서 사용된 365 nm 파장의 자외선이 ITO 박막 내부로 어느 정도의 깊이까지 침투하여 결정화에 영향을 끼쳤는지 측정하지는 못하였지만 파장이 248 nm인 UV의 경우 침투깊이 (penetration depth)가 330 Å인 것으로 보고되고 있다.¹¹⁾

UV 조사시 ITO 박막의 결정화 정도(crystallinity)를 알아보기 위해 XRD로 회절 패턴을 분석하였다. Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이 UV를 2분간 조사할 경우 30도 부근에서 (222)면의 피크가 검출되는데 이는 결정화시 (222)면이 우선성장방향임을 말해 준다.¹²⁾ 또한 조사시간이 증

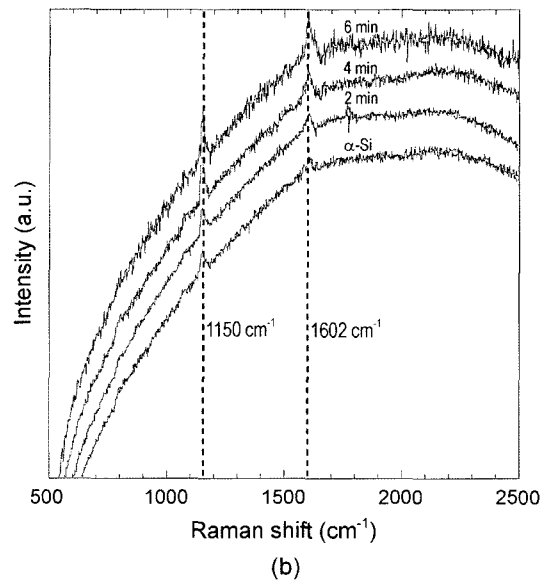
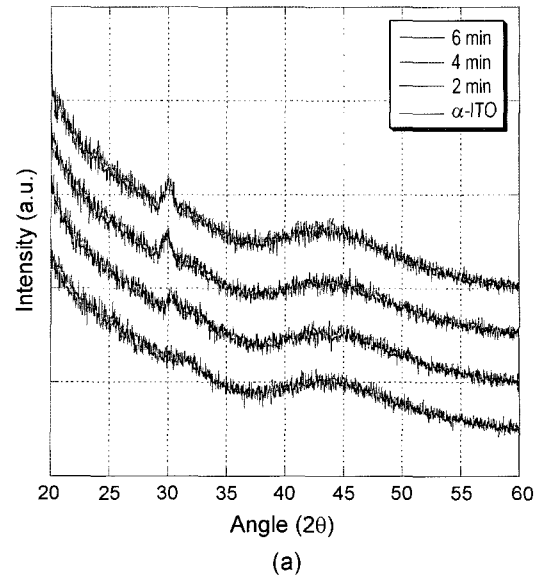


Fig. 4. (a) XRD patterns and (b) Raman spectra of ITO thin films deposited on PES substrates according to UV irradiation time.

가할수록 (222)면의 배향성만 커질 뿐 다른 면들은 크게 성장하지 않는다는 것도 알 수 있다. 이것은 UV 조사가 ITO 박막의 완전한 결정화를 일으키지 못한다는 것을 말해 준다. Fig. 4(b)는 Raman 분석을 통해 결정성을 조사한 것인데, 다른 논문들의 보고와 마찬가지로 1150 cm⁻¹과 1602 cm⁻¹의 라만시프트(raman shift)위치에서 피크가 발생하고¹³⁾ UV 시간이 증가함에 따라 그 강도가 증가함을 관찰할 수 있었다. 이로써 UV조사에 의해 결정화가 진행됨을 가시적으로 볼 수 있었으며, 정확하게 정량적으로 판단할 수는 없지만 부분적인 결정화가 일어남을 확인할 수 있었다.

3.2. 전기적 특성

ITO 박막은 n형의 축퇴 반도체(degenerate n-type semiconductor)이므로 전도는 전자에 의해서 이루어진다.^{14,15)} 따라서 박막내의 전자의 농도를 증가시키면 전도 특성이 향상될 수 있다. ITO 박막의 전자 농도의 증가는 크게 두 가지 요인에 의해 결정된다. 즉, 산소 공공 형성시 발생되어 국지화(localized)되는 전자와 도핑된 Sn 원자가 In 원자 자리에 치환될 때 생성되는 전자이다.¹⁶⁾ 산소 공공의 농도는 성막 시에 조절될 수 있는 산소 분압과 같은 작업 조건에 의해 결정되는 인자이고 열처리 등과 같은 후속 처리에서는 크게 변하지 않는다는 특성이 있다.

본 실험에서와 같이 상온에서 스퍼터링법으로 1000 Å의 ITO 박막을 성막할 경우, 짧은 시간 내에 성막이 이루어지므로 기판온도는 약 50°C 정도에 불과한 것으로 측

정되었다. 따라서 기판온도가 결정화 개시온도인 150°C에 이르지 못하여 비정질 상태의 박막이 형성된다. 이러한 비정질 ITO 박막은 내부의 Sn 원자가 In 원자의 자리에 치환되지 못하고 혼재된 상태로 존재하기 때문에 충분한 캐리어 전자를 제공하지 못하여 낮은 전도 특성을 나타내게 된다. 그러므로 후속 열처리를 실시하여 ITO 박막을 결정화시키게 되면 활성화되지 못했던 Sn 원자가 In 원자 자리에 원활하게 치환되어 다수의 캐리어 전자를 생성하게 되어 그 전기적 특성을 향상시키게 된다.^{17,18)}

전기로를 이용한 일반 열처리시(conventional annealing) ITO 박막의 전기적 특성에 대한 온도 의존성을 알아보기 위해 고온로에서 ITO 시편을 열처리하였다. ITO의 부분 결정화가 이루어지는 150°C부터 10°C씩 증가시키면서 1시간 동안 열처리를 실시하였다. Fig. 5(a)의 그래프에서 보는 바와 같이 열처리 150°C부터 비저항이 감소하기 시작하는데 180°C에서 열처리한 ITO 박막의 비저항이 $3.52 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 가장 낮은 것으로 나타났다. 이것은 Fig. 5(b)에 나타난 것과 같이 결정화의 진행에 따라 캐리어의 농도가 증가하기 때문이다. 이러한 캐리어 농도의 증가는 Sn 원자가 In 원자 자리에 치환될 때 제공되는 전자의 수가 증가함에 기인한다. 따라서 미세 결정립 형성에 의한 산란효과(grain-boundary scattering)에 의해서만이 아니라 캐리어 전자들 간의 산란효과 또한 증가하기 때문에 이동도는 결정화가 진행됨에 따라 약간 감소하는 것으로 생각된다. 190°C에서 열처리를 하게 되면 PES 필름의 변형이 시작되어 이동도가 크게 감소하고, 200°C에서는 박막에 균열이 발생하면서 측정상의 캐리어 농도와 이동도가 모두 낮아지므로 비저항이 다시 증가하는 것으로 나타났다(Fig. 6).

열처리 시간의 증가에 따른 전기적 특성의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 열처리 온도를 180°C로 고정시키고 열처리 시간을 30분부터 30분 간격으로 증가시켰는데, 보는 바와 같이 90분까지는 캐리어의 농도가 증가함에 상응하여 비저항이 감소하며 그 이상에서는 필름의 변형이 발

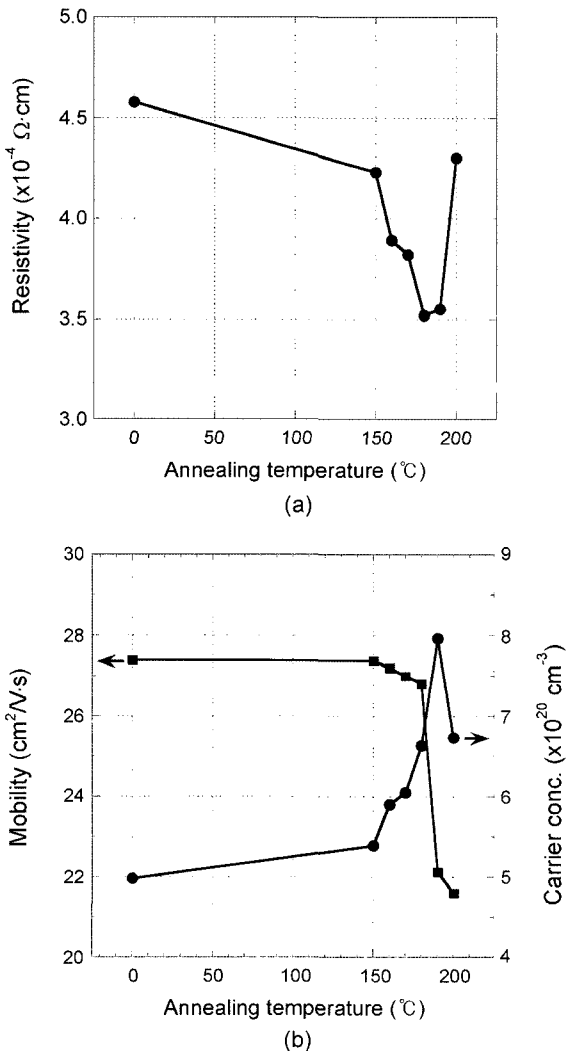


Fig. 5. (a) change in resistivity and (b) variation in carrier concentration and mobility of ITO thin films deposited on PES substrates as a function of annealing temperature in conventional thermal annealing.

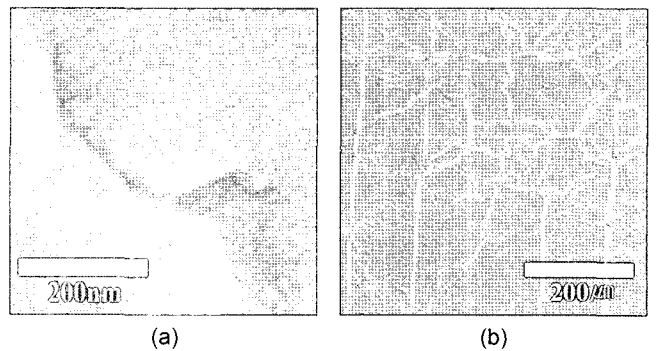


Fig. 6. FE-SEM images of film deformation : (a) wrinkled surface at 190°C and (b) cracked surface at 200°C.

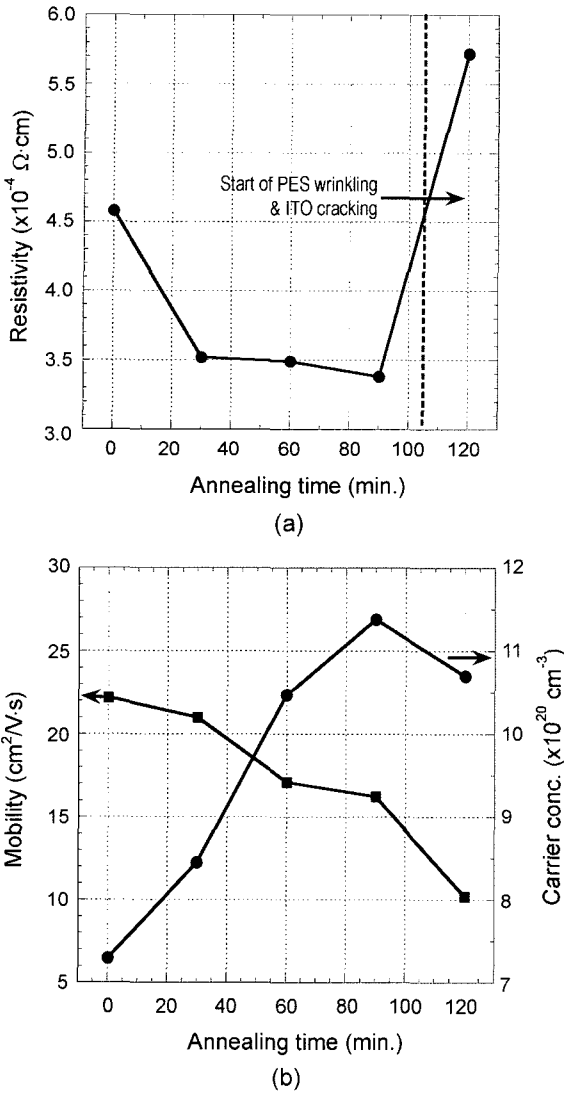


Fig. 7. (a) change in resistivity and (b) variation in carrier concentration and mobility of ITO thin films deposited on PES substrates as a function of annealing time in conventional thermal annealing.

생하여 비저항이 다시 증가한다. 따라서 일반적인 열처리 방법으로 장시간 PES 필름 위에 성막된 ITO 박막을 장시간 열처리하는 것은 필름 자체의 낮은 열적 안정성 때문에 불합리할 것으로 생각된다.

앞서 말한 바와 같이 기판의 온도를 증가시키지 않고 ITO 박막을 선택적으로 결정화시키는 방법 중의 하나는 엑시머 레이저(excimer laser)를 이용하는 방법이다. Fig. 8은 PES 필름 위에 성막한 ITO 박막을 레이저로 결정화시켰을 경우 레이저의 에너지 밀도의 변화에 따른 비저항의 변화를 나타낸 그래프이다. 에너지 밀도가 86 mJ/cm² 일 때 비저항이 3.22 × 10⁻⁴ Ω·cm 가장 낮게 측정되었다. 이 역시 ITO 박막이 레이저의 에너지를 흡수함으로써 결정화가 증진되고 Sn 원자의 치환을 활성화시켜 캐리어 전

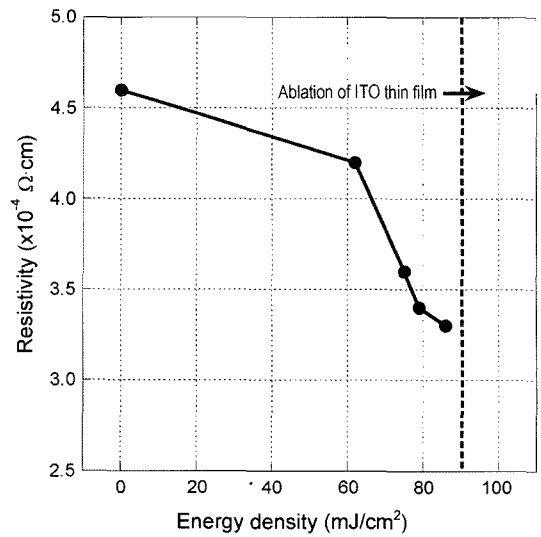


Fig. 8. Change in resistivity of ITO thin films deposited on PES substrates as a function of laser energy density in excimer laser annealing.

자의 수를 증가시키기 때문이다. 86 mJ/cm² 이상의 에너지 밀도에서는 ITO 박막이 PES 필름에서 분리(ablation) 되는 현상이 발생하여 전기적 특성이 크게 저하됨을 볼 수 있었다.

Fig. 9(a)는 UV 조사시간에 따른 ITO 박막의 비저항의 변화를 도시한 그래프이다. UV조사시간에 6분일 때 3.27 × 10⁻⁴ Ω·cm 가장 낮은 값을 나타낸다. 이것은 이동도의 감소보다 캐리어 농도의 증가가 비저항의 감소에 미치는 영향이 큼을 나타낸다(Fig. 9(b)). 그래프에서 보는 바와 같이 UV 조사시간을 6분까지 증가시킬 경우 UV처리를 하지 않을 때보다 캐리어의 농도가 약 33% 정도 증가하게 된다. 이 역시 결정화가 진행되면서 다른 원자들과 혼재되어 활성화되지 못했던 Sn 원자가 격자 내의 In 원자 자리에 치환됨으로 인해 잉여 전자가 공급되는 메커니즘으로 해석할 수 있다. 이동도는 UV 조사시간이 증가함에 따라 감소하는데 이것은 ITO의 결정화가 진행되면서 미세 아결정립(subgrain) 생성에 의한 캐리어의 산란현상(grain boundary scattering)과 캐리어 증가에 의한 캐리어들 간의 산란현상 때문으로 유추할 수 있다. 조사시간에 8분에 이르면 캐리어의 농도가 1.2 × 10²¹ cm⁻³까지 증가하여 이론적 수치에 근접하게 되지만¹⁹⁾ 이동도는 9.8 cm²/V·s로 크게 감소하게 된다. 이는 산란현상에 의한 것이 아니라 PES 필름의 변형에 의해 생성된 막의 균열 때문이다. 따라서 8분 동안 UV를 조사할 경우 필름에 공급되는 열이 PES 필름의 변형온도인 200°C를 넘어선다는 것은 간접적으로 알 수 있다. 이러한 UV 처리시간의 증가에 따른 캐리어의 증가와 이동도의 감소는 ITO 박막의 비저항에 영향을 미치게 된다.

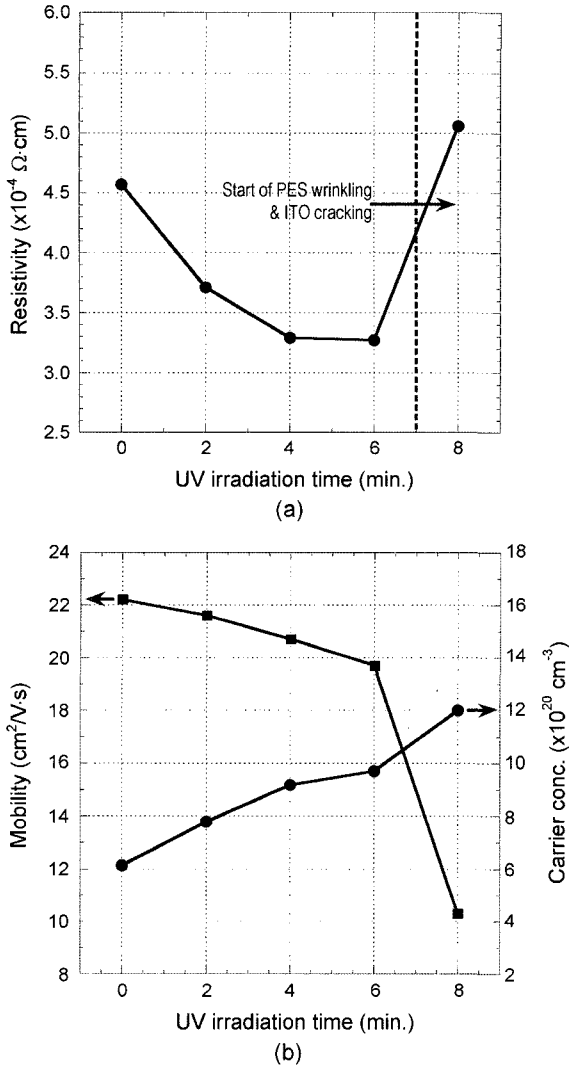


Fig. 9. (a) variation in resistivity and (b) change in charge carrier concentration and mobility of ITO thin films deposited on PES substrates as a function of UV irradiation time.

UV를 조사할 경우 기판의 온도는 ITO의 결정화 온도보다 낮은 100°C 에 불과하지만 180°C 이상에서 열처리한 경우보다 비저항이 낮은 것으로 보아 ITO 박막 표면의 국부 온도는 결정화를 이루는데 충분한 것으로 추정된다.

4. 결 론

PES 필름 위에 성막한 ITO 박막을 일반적인 열처리 방법과 레이저 및 UV를 사용하여 결정화시킨 후 미세구조를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. ITO 박막의 결정화에 있어서 일반 열처리(conventional annealing) 방법은 PES 필름 자체의 열적 취약성 때문에 200°C 이하의 저온에서 수행될 수밖에 없으며 이로 인하

여 결정화에 요구되는 에너지를 충분히 공급할 수 없어 완전한 결정화가 진행되지 못하고 50 nm 이하의 구형 결정립들만 부분적으로 형성됨을 확인할 수 있었다. 따라서 낮은 캐리어 전자 농도로 인하여 전기적 특성이 우수하지 못한 것으로 나타났다.

2. 레이저를 이용하여 약 $86 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 의 에너지 밀도로 ITO 박막만을 선택적으로 열처리 할 경우 완전한 결정화가 진행되어 결정립-아결정립 구조를 형성함을 확인하였다. 이로써 ITO의 완전한 결정화가 일어나기 위해서는 단위 cm^2 의 면적당 $80\sim 90 \text{ mJ}$ 의 에너지가 박막으로 공급되어야 함을 유추할 수 있다.

3. UV 조사를 통해 열처리 할 경우에도 결정립-아결정립의 미세구조가 관찰되었으나 레이저 결정화에 비해서는 그 정도가 미약하였다. 하지만 캐리어 전자의 농도가 이론적인 값과 유사한 것으로 보아 Sn 원자를 In 자리에 치환시키기에 충분한 에너지를 공급함을 알 수 있다. 이로 인하여 비교적 낮은 비저항값을 얻을 수 있었다.

4. 플라스틱 기판위에서 ITO 박막을 결정화하기 위해서는 ITO 박막만을 선택적으로 가열할 수 있는 열처리 방법이 필요하며, 레이저나 UV와 같이 파장이 짧은 에너지 원을 사용하여 플라스틱 필름의 변형 없이 ITO 박막을 결정화시키는 것이 바람직하다. 아울러 UV광을 이용한 대면적의 ITO 박막 결정화가 향후 상업화 응용측면에서 매우 효과적일 것으로 판단된다.

Acknowledgments

이 논문은 2003학년도 홍익대학교 교내연구비에 의하여 지원되었음.

REFERENCES

1. D.-J. You and S.-K. Choi, "Nonhomogeneity of the Electrical Properties with Deposition Position in an ITO Thin Film Deposited under a Given R.F. Magnetron Sputtering Condition(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [11] 973-79 (2001).
2. H. Morikawa, H. Sumi, and M. Kohyama, "Crystal Growth of ITO Films Prepared by DC Magnetron Sputtering on C Film," *Thin Solid Films*, **281-282** [1] 202-05 (1996).
3. M. Kamei, Y. Shigesato, and S. Takaki, "Origin of Characteristic Grain-Subgrain Structure of Tin-Doped Indium Oxide Films," *Thin Solid Films*, **259** [1] 38-45 (1995).
4. T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu, and S. Takata, "Physics of very Thin ITO Conducting Films with High Transparency Prepared by DC Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **270** [1] 37-42 (1995).
5. D. C. Paine, T. Whitson, D. Janiac, R. Beresford, and C. O. Yang, "A Study Low Temperature Crystallization of Amorphous Thin Film Indium-Tin-Oxide," *J. Appl. Phys.*, **85** [12]

- 8445 (1999)
6. T. J. Vink, W. Walrave, J. L. C. Daams, P. C. Baarslag, and J. E. A. M. van den Meerakker, "On the Homogeneity of Sputter-Deposited ITO Films Part I. Stress and Microstructure," *Thin Solid Film*, **266** [1] 145-51 (1995).
 7. P. K. Song, Y. Shigesato, I. Yasui, C. W. O. Yang, and D. C. Paine, "Study on Crystallinity of Tin-Doped Indium Oxide Films Deposited by DC Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** [4A] 1870-76 (1998).
 8. H. Morikawa and M. Fujita, "Crystallization and Decrease in Resistivity on Heat Treatment of Amorphous Indium Tin Oxide Thin Films Prepared by D.C. Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **339** [1] 309-13 (1999).
 9. W. Chung, M. O. Thompson, P. Wickboldt, D. Toet, and P. G. Carey, "Crystallization of Ultra-Low Temperature ITO by XeCl Excimer Laser Annealing," *Soc. for Information Display 02 Digest*, 57-9 (2002).
 10. S. H. Keshmiri, M. Rezaee, and S. Ashok, "A Novel Technique for Increasing Electron Mobility of Indium-Tin-Oxide Transparent Conducting Films," *Thin Solid Films*, **413** [1] 167-70 (2002).
 11. H. Hosono, M. Kurita, and H. Kawazoe, "Excimer Laser Crystallization of Amorphous Indium-Tin Oxide Thin Films and Application to Fabrication of Bragg Gratings," *Thin Solid Films*, **351** [1] 137-40 (1999).
 12. T. Futagami, M. Kamei, I. Yasui, and Y. Shigesato, "RF-Enhanced DC-Magnetron Sputtering of Indium Tin Oxide(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **7** [1] 26-9 (2001).
 13. R. Chandrasekhar and K. L. Choy, "Innovative and Cost-effective Synthesis of Indium Tin Oxide Films," *Thin Solid Films*, **398-399** [1] 59-64 (2001).
 14. W. Wang, J. Xu, X. Liu, Y. Jiang, G. Wang, and X. Lu, "Second Harmonic Generation Investigation of Indium Tin Oxide Thin Films," *Thin Solid Films*, **365** [1] 116-18 (2000).
 15. H. Kim and C. M. Gilmore, "Electrical, Optical, and Structural Properties of Indium-Tin-Oxide Thin Films for Organic Light-Emitting Devices," *J. Appl. Phys.*, **86** [11] 6451-61 (1999).
 16. K. L. Chopra, S. Major, and D. K. Pandya, "Transparent Conductors-A Status Review," *Thin Solid Films*, **102** [1] 1-46 (1983).
 17. S. E. Dyer, O. J. Gregory, P. S. Amons, and A. B. Dlot, "Preparation and Piezoresistive Properties of Reactively Sputtered Indium Tin Oxide Thin Films," *Thin Solid Films*, **288** [1] 279-86 (1996).
 18. L. Bardos and M. Libra, "Effect of the Oxygen Absorption on Properties of ITO Layers," *Vacuum*, **39** [1] 33-6 (1989).
 19. J.-I. Lee and S.-K. Choi, "Relationship between Film Density and Electrical Properties on D.C. Magnetron Reactive Sputtered Sn-Doped In_2O_3 Films(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [7] 686-92 (2000).