

산소분압의 변화에 따른 ITO/polymeric 박막의 특성

Characteristics of ITO/Polymeric Films with Change of Oxygen Partial Pressure

신성호^{1,a}, 김현후²

(S. H. Shin^{1,a} and H. H. Kim²)

Abstract

Transparent conducting indium tin oxide (TC-ITO) thin films on polymeric substrates have been deposited by a dc reactive magnetron sputtering without heat treatments. The polymeric substrates are acryl (AC), poly carbornate (PC), and polyethylene terephthalate (PET) as well as soda lime glass is also used to compare with the polymeric substrates. Sputtering parameters are an important factor for high quality of TC-ITO thin films prepared on polymeric substrates. Furthermore, the material, electrical and optical properties of as-deposited ITO films are dominated by the ratio of oxygen partial pressure. As the experimental results, the surface roughness of ITO films becomes rough as the oxygen partial pressure increases. The electrical resistivity of as-deposited ITO films decreases initially, and then increases with the increase of oxygen partial pressure. The optical transmittance at visible wavelength for all polymeric substrates is above 82 %.

Key Words : Indium tin oxide, Polymeric substrate, Oxygen partial pressure, Magnetron sputtering

1. 서론

최근 유리 기판 상에 증착되어온 투명전도막은 터치패널 (touch panel), electroluminescent (EL) 및 liquid crystal devices (LCD) 등의 표시 소자, 투명전극부품, 전자파 차폐재료, 열반사 재료 및 성에 방지막 등으로 응용 범위를 넓혀가면서 고분자 위에 제작되는 경향을 보여왔다. 이는 유리 기판을 이용할 경우, 쉽게 깨지거나 무거워 사용하기 불편하기 때문에 주의를 요하는 단점이 있다. 따라서, 이러한 문제점들을 해결하기 위해 최근 acryl (AC), poly carbornate (PC), polypropylene (PP), polyethylene terephthalate (PET)와 같은 투명 고분

자 기판 위에 ITO 박막을 증착하는 기술에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[1-4].

ITO 박막의 제조 방법으로는 chemical vapor deposition (CVD), e-beam evaporation, spray-pyrolysis, sputtering 등이 있으나, 대부분의 방식들이 300 ℃ 이상의 높은 온도나 후 열처리 공정이 요구되기 때문에 제조가격의 상승뿐만 아니라 유연성이 우수한 고분자 기판 및 필름 위에 제조가 어렵다는 단점이 있다. 또한, 이러한 필름 위에 ITO 박막을 증착하여 상용화시키기 위해서는 대면적으로 증착이 용이하고, 전기적·광학적 특성이 우수하며, 저가격으로 제조하여야 한다. 이러한 조건들을 만족시키는 증착방법으로는 마그네트론 스퍼터링법이 있는데, 다른 방법들에서는 얻기 어려운 매우 얇은 두께의 박막 증착이 가능하며, 균일성이 우수한 편이다[5-7]. 그러나, 고분자 기판의 경우 열에 의해 쉽게 변형되므로 유리 기판을 사용한 경우와는 달리 기판온도 및 열처리 없이 증착된 상태에서 우수한 투명전도성을 가져야 한다는 제한을 받게 된다.

1. 기술표준원 에너지자원 표준과
(경기도 과천시 중앙동 2)

2. 두원공과대학 전자과

a. Corresponding Author : shshin@ats.go.kr

접수일자 : 2004. 5. 18

1차 심사 : 2004. 5. 31

2차 심사 : 2004. 6. 8

심사완료 : 2004. 7. 6

본 논문에서는 dc 반응성 마그네트론 스퍼터를 이용하여 acryl (AC), poly carbamate (PC), poly-ethylene terephthalate (PET)와 같은 고분자 기판에 ITO박막을 증착하였다. 증착과정에서 기판은 도나 후 열처리와 같은 과정을 배제하고, 전기적 및 광학적으로 우수한 특성을 지닌 ITO박막을 제조하기 위해 여러 가지 박막 증착조건으로 예비실험을 수행하고, 이를 토대로 최적의 조건을 제시하였고, 단지 산소분압비를 변수로 조정하여 실험하면서 고분자 재료가 기판으로서의 응용 가능성을 평가하고자 한다.

2. 실험

투명전도성 ITO박막을 고분자 기판인 AC, PC, 및 PET에 dc 마그네트론 스퍼터(Leybold, AG-L560 universal coating system)를 이용하여 증착하였고, 또한 이와 비교하기 위해 동일 조건하에서 soda lime 유리기판에도 역시 증착하였다. vacuum chamber는 turbomolecular 펌프와 로터리 펌프로 구성되어 있으며, 1×10^{-6} torr까지 도달이 가능하고 플라즈마 생성 가스인 Ar과 반응성 가스인 O_2 는 mass flow controller (MFC)를 사용하여 미세 조정이 가능하다. 증착과정에서 열처리 과정을 전혀 사용하지 않았으며, 스퍼터 과정에서 생성될 수 있는 온도의 영향도 최소화하기 위해 dc power는 30 W 이하로 낮게 인가하여 예비실험을 수행하였다. 박막 제조에 사용한 고분자 및 유리기판은 동일한 크기로 하였고, 초음파 세척기로 5분 정도 세척하여 표면의 불순물을 제거하였다. 박막 제조 시에 타겟 표면에 흡착수와 유기 흡착물을 제거하고 스퍼터 방전의 안정화를 위해 타겟에 shutter를 가린 상태에서 pre-sputtering을 실시하였다. 세척과 건조로 전처리된 기판들은 holder에 장착한 후, 초기 진공도를 3×10^{-6} torr 이하로 하고, 순도 99.999%인 Ar 가스를 주입하여 플라즈마를 발생시킨 뒤 산소 가스를 도입하여 작업 진공도를 조정하였다.

표 1은 dc 반응성 마그네트론 스퍼터에서 사용한 ITO 박막을 위한 최적의 증착조건을 나타내고 있다. 열처리 과정 없이 우수한 전기적 및 광학적 특성을 지닌 투명전도막을 얻기 위해서는 스퍼터의 증착조건은 매우 중요하며, 예비실험을 토대로 표에서 제시한 조건하에서 산소분압비를 변화시키면서 실험하였다.

표 1. ITO 박막의 최적 스퍼터 조건.

Table 1. Optimal sputtering conditions of ITO films.

Sputter conditions	Values
DC power [W]	30
Base pressure [torr]	1×10^{-6}
Working pressure [torr]	3×10^{-6}
T-S distance [cm]	4.5
Target material	In/Sn (90/10 wt%)
Oxygen mixture [%]	8~13
subst. rotation speed [rpm]	10

증착된 ITO박막은 AFM (atomic force microscopy: DAFM 6300, Dongil Co.)과 XRD (X-ray diffractometer: Siemens Co.)를 이용하여 재료의 물성적인 평가를 측정하였다. ITO박막의 성장 속도는 Tencor사의 α -step 500 표면 분석기로 측정하였고, 전기 저항률은 4-point probe와 Keithley사의 Hall 효과측정 장비를 이용하였다. 또한, 광투과도는 Phillips사의 UV visible spectrophotometer를 사용하여 200~900 nm 영역의 파장에서 관측하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 산소분압비에 대한 ITO박막의 표면을 측정된 AFM 스펙트럼 결과를 나타내고 있다. 표면 분석기를 이용하여 표면의 거칠기를 관찰한 결과, 산소분압비가 증가하면 표면은 거칠어지는 것으로 나타나고 있으며, 그림은 대표적으로 산소분압이 8에서 11 %로 증가한 경우에 거칠어진 표면을 보여주고 있다. 산소분압의 변화는 플라즈마의 변화뿐만 아니라, ITO 타겟의 표면을 산화시킴으로서 기판에서의 In과 Sn의 증착에도 영향을 미치게 된다. 이와 같은 결과로 인해 산소분압비의 증가에 따라 ITO박막의 표면을 더욱 거칠게 하는 것으로 생각된다. Danson 등은 스퍼터에서 산소비율의 변화에 대한 ITO박막의 compressive stress를 측정된 보고를 제시하였는데, 산소분압비가 증가하면 stress가 증가하여 기판과 박막 사이에 중요한 영향을 미치고, 박막의 두께와 온도 싸이클을 결정하는 변수라고 보고하였다[8].

그림 2는 산소분압비율에 따른 ITO 박막의 기판별 성장률을 나타낸 것이다. 기판의 종류에 관계 없이 산소분압이 증가함에 따라 성장속도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 스퍼터 증착 시, 반응가스인 산소에 의한 금속 타겟 표면의 산화물 생성에 따른 poisoning 현상과 상대적으로 낮은 sputter yield를 갖는 반응 가스의 특성 때문으로 생각된다. 단, 11 %의 산소분압에서 갑자기 증가한 것은 증착조건에서의 오차나 실험 평균값의 오차로 고려된다.

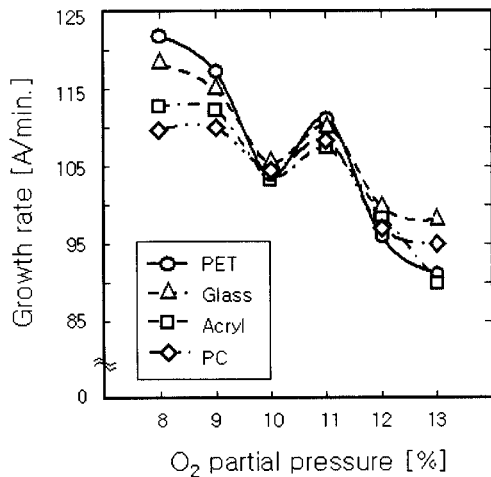


그림 2. 산소분압비율에 따른 기판별 성장속도.
 Fig. 2. Growth velocity of ITO films on several polymeric with oxygen partial pressure.

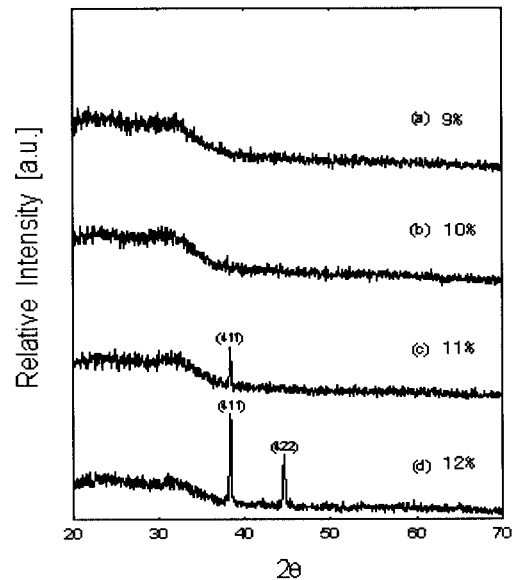


그림 3. 산소분압에 따른 ITO박막의 XRD 패턴.
 Fig. 3. XRD patterns of ITO films with oxygen partial pressure.

그림 3은 산소분압비율에 따른 ITO 박막의 XRD 회절 pattern을 나타낸 것이다. 10 % 이하의 낮은 산소분압에서는 어떠한 peak도 관찰되지 않았으나 분압비율이 11 %로 증가함에 따라 cubic In₂O₃의 (411)면에 해당하는 peak가 관찰되었다. 산소분압을 더욱 증가시키면 (411)면 peak 세기는 더욱 커지고, 10 % 이하에서는 관찰되지 않았던 (422)면에 해당하는 peak이 나타났다. 이러한 결과로부터 낮은 산소분압비율의 경우, 증착된 ITO 박막은 비정질 형태의 결정구조를 가지지만, 산소분압이 증가함에 따라 (411)면으로의 우선 방위를 가지고 성장함을 알 수 있다.

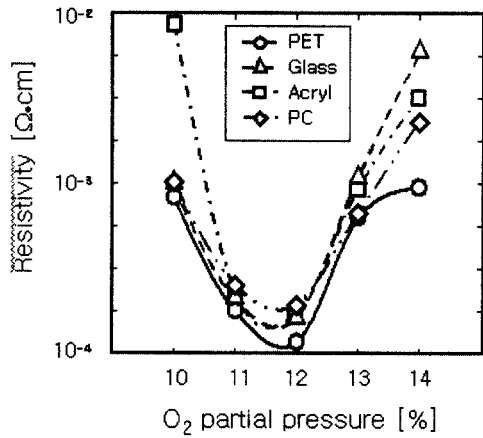
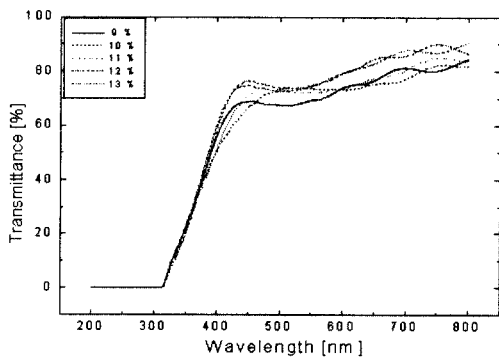


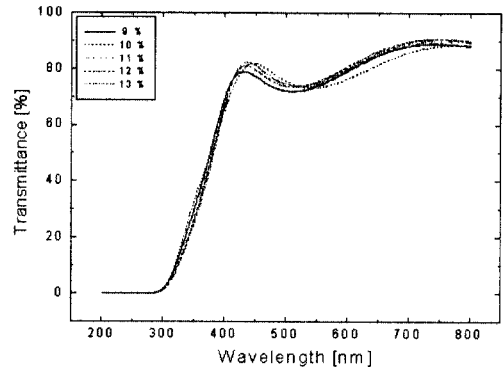
그림 4. 산소분압에 따른 ITO박막의 기판별 저항률.

Fig. 4. Electrical resistivities of ITO films on several polymeric substrates with oxygen partial pressure.

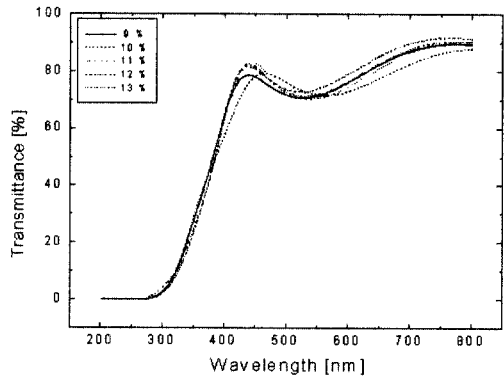
그림 4는 산소분압에 따른 기판별 저항률의 변화를 나타낸 것이다. ITO 박막의 저항률은 산소분압을 증가시키에 따라 감소하다가 최소 저항값을 나타내고, 이후 산소분압비율이 증가하면 다시 저항률이 급격히 증가하는 현상도 관찰할 수 있었다. 이는 12 %까지는 증착과정에서 ITO 박막의 조성비에 보다 많은 산소원자를 요구하면서 안정화되기 때문이며, 12 % 이상에서는 최적의 산소분압의 조건을 만족한 이후, 산소분압비율이 증가하면서 저항률이 증가하는 것은 ITO박막에 과잉의 산소원자를 공급하기 때문으로 고려된다[9].



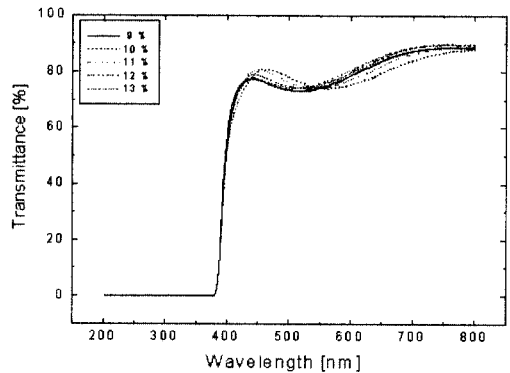
(a) PET 기판



(b) Glass 기판



(c) Acryl 기판



(d) Polycarbonate 기판

그림 5. 산소분압에 따른 여러 기판에서 ITO 박막의 광투과도.

Fig. 5. Optical transmittances of ITO films on several polymeric substrates with oxygen partial pressure.

그림 5는 산소분압에 따른 PET 기판에서의 광투과도를 나타낸다. PET는 산소분압비율의 변화로 광투과도가 비교적 많은 영향을 받지만, 유리나 다른 고분자 기판들은 평균 80 % 이상의 광투과율을 보이며, 그리 큰 변화를 보이지 않았다. 전반적으로 산소분압이 증가함에 따라 초기에는 광투과도가 감소하는 경향을 보이지만, 산소분압이 더욱 증가하면, 광투과도는 다시 약간 증가하는 것으로 나타난다. 4개의 기판 중에는 Glass 위에 증착한 ITO 박막이 우수한 광투과도를 나타내었는데, PET와 유리의 경우에 산소분압이 12 %일 때, 각각 가장 우수한 광투과도를 나타냈으며, 600 nm의 파장에서 그 값은 각각 82 %와 80 % 정도였다.

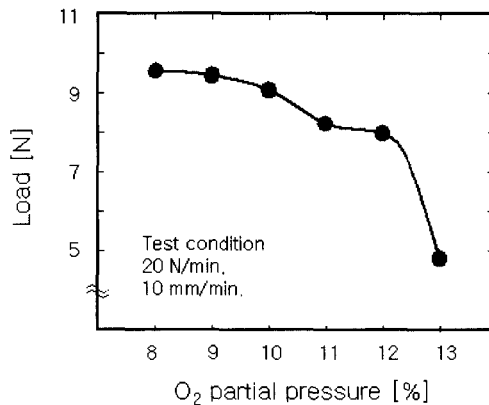


그림 6. 산소분압에 따른 PET 기판 상에 제조된 ITO박막의 밀착력 변화.

Fig. 6. Load change of ITO films deposited on PET substrate with oxygen partial pressure.

고품질의 TC-ITO박막을 제조하기 위해서는 밀착력 또한 매우 중요하며, 제작된 TC-ITO 박막의 밀착력을 보다 정량적이고 분석적인 방법으로 측정하기 위해 Scratch Test 방법을 도입하였다. 그림 6은 산소분압에 따른 PET 기판의 밀착력 차이를 나타낸 것이다. 20 N/min, 10 mm/min의 조건에서 측정된 결과, 산소분압을 증가시키면서 PET 기판 상에 제조한 경우 산소분압이 증가함에 따라 밀착력은 9.6 N에서 4.8 N까지 급격히 낮아짐을 알 수 있었다. 다른 기판에서도 동일한 결과를 나타내었다. 이러한 경향은 명확히 기술하기는 어렵지만, 산소분압의 증가로 ITO 박막의 산소공공

(vacancy)을 감소시킬 것이며, 박막의 밀도에 영향을 줄 것으로 기대된다. 한편, 밀착력 시험으로 기판과 박막 사이에 변형(deformation)을 초래할 것이고, 이와 같은 결과로 internal stress와 interfacial strength는 밀착력에 영향을 줄 것으로 고려된다[10].

4. 결론

투명전도성 ITO박막을 고분자 기판인 AC, PC, 및 PET와 유리 기판에 dc 반응성 마그네트론 스퍼터를 이용하여 증착하였다. 열처리 과정 없이 증착된 TC-ITO박막에서 우수한 전기적 및 광학적 특성을 얻기 위해서는 스퍼터의 증착조건이 매우 중요한 요소이다. 그러나, 예비 실험을 거쳐 최적의 스퍼터 조건을 얻었고, 본 실험에서는 산소분압을 변수로 실험을 수행하였다. 이상의 실험 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 표면의 거칠기는 산소분압비가 증가하면 거칠어지는 경향을 나타내고 있다.
 - (2) 기판의 종류에 관계없이 산소분압이 증가하면 성장속도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 산소가스에 의한 타겟 표면의 산화물 생성에 따른 poisoning 현상으로 인한 낮은 sputter yield 때문으로 고려된다.
 - (3) ITO 박막의 저항률은 산소분압을 증가시키에 따라 감소하다가 최소 저항값을 나타내고, 이후 산소분압비가 증가하면 다시 저항률이 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.
 - (4) PET는 산소분압비의 변화로 광투과도가 영향을 받지만, 유리나 다른 기판들은 평균 80 % 이상의 광투과율을 보였다.
 - (5) 산소분압을 증가시키에 따라 PET 기판 상에 밀착력은 낮아지는 것을 알 수 있었다.
- 따라서, 고분자 기판 상에 TC-ITO박막은 우수한 전기적 및 광학적 특성을 가짐을 알 수 있었다.

참고 문헌

[1] A. Kulkarni, T. Lim, M. Khan, and K. Schulz, "Electrical, optical, and structural properties of indium-tin-oxide thin films deposited on PET substrates by rf sputtering", J. Vac. Sci. Technol., Vol. A16, p. 1636, 1998.

- [2] T. Karasawa and Y. Miyata, "Electrical and optical properties of ITO thin films deposited on unheated substrates by dc reactive sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 223, p. 135, 1997.
- [3] H. H. Kim, M. J. Cho, W. J. Choi, J. G. Lee, and K. J. Lim, "Figure of merit for deposition conditions in ITO films", *Trans. EEM*, Vol. 3, No. 2, p. 6, 2002.
- [4] 박준백, 황정연, 서대식, 박성규, 문대규, 한정인, "고분자 필름을 이용한 폴리이미드 표면에서의 프리틸트각 발생", *전기전자재료학회 논문지*, 16권, 12호, p. 1115, 2003.
- [5] W. Wu and B. Chiou, "Deposition of indium tin oxide films on polycarbonate substrates by radio-frequency magnetron sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 298, p. 221, 1997.
- [6] 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*, Vol. 270, p. 37, 1995.
- [7] 광동주, 조문수, 박강일, 임동건, "방전 플라즈마 해석을 통한 PDP용 ITO 투명전도막의 제작 및 특성", *전기전자재료학회논문지*, 16권, 10호, p. 902, 2003.
- [8] N. Danson, I. Safi, G. Hall, and R. Howson, "Techniques for the sputtering of optimum indium-tin-oxide films on to room-temperature substrates", *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 99, p. 214, 1998.
- [9] J. H. Shin, S. H. Shin, J. I. Park, and H. H. Kim, "Properties of dc magnetron sputtered indium tin oxide films on polymeric substrates at room temperature", *J. Appl. Phys.*, Vol. 89, No. 9, p. 5199, 2001.
- [10] W. Wu and B. Chiou, "Mechanical properties of rf magnetron sputtered indium tin oxide films", *Thin Solid Films*, Vol. 293, p. 244, 1997.