

PEM을 이용한 ITO/PET film의 조성 제어

한세진 · 김용한* · 김영환 · 이택동*

홍익대학교 금속재료공학과, *한국과학기술원 신소재공학과
(1999년 6월 26일 접수)

The composition control of ITO/PET by plasma emission monitor

S. J. Han, Y. H. Kim,* Y. H. Kim, and T. D. Lee*

Department of Materials & Metallurgical Engineering Hongik University

*Department of Advanced Materials Engineering KAIST

(Received June 26, 1999)

요 약 - 진공 중 가스의 방출이 크고 [1] 천이온도(T_g : glass transition)가 낮아 기판으로 사용에 제약이 있는 플라스틱 필름에 ITO 박막을 연속적으로 코팅하기 위하여 PEM을 이용한 공정제어 효과 및 박막의 특성을 조사하였다. 롤 형태로 감긴 PET(두께 75 μm , 폭 190 mm) 필름을 0.2 m/min 속도로 이송시키며 글로우 방전 층에 노출시켜 탈가스와 표면의 균질화 및 미세화 처리하고, 이어서 산소/알곤 펄스 직류 플라즈마 분위기에서 합금 타겟(In₉₀-Sn₁₀)을 사용하여 ITO를 제조하였다. PEM으로 타겟 표면의 방전 스펙트럼 강도를 금속모드 대비 39%로 유지되도록 산소 분압비를 조정한 결과, 원자비로 Sn/In = 0.12, O/In = 1.34인 ITO 박막이 $P_{O_2}/P_{Ar} = 0.23$ 조건에서 얻어졌으며, 이때 평균 면적 저항은 37 Ω/\square , 가시광선 투과도는 86%로 측정되었다.

Abstract - The characterization of the reactively sputtered ITO layer on the PET film has been studied. The PEM device has been used to determine the optimum stoichiometry through control of the amount of oxygen incorporated into the alloy target, and the optimum operation conditions to produce films with the highest electrical conductivity and visible transparency. The PET film was pre-treated under the plasma discharge condition to remove the adsorbed gases and to modify the surface morphology. The results revealed that by adjusting the flow rate of oxygen with the spectral intensity of indium target, the composition of plasma gas can be kept constant during the entire deposition period. The resistivity of ITO film obtained was found to be about 37 Ω/\square , and the transmittance of visual range was about 86%.

1. 서 론

평판형 디스플레이 소재로 최근 광범위하게 사용되고 있는 LCD 또는 EL, PDP 장치용 투명전도성(transparent conductive) 전극으로는 ITO(indium tin oxides; Sn이 도핑된 인듐산화물)가 가장 널리 사용되고 있다. 현재 국내에서 시판 중인 ITO 전극은 기판으로 유리를 사용하고 있으나, 최근 가볍고 유연하며 가공이 용이한 플라스틱 필름 기지에 ITO 또는 전도성 금속 산화물을 코팅함으로써 보다 얇고 경제성이 높은 LCD 제품을 개발하려는 시도가 활발하게 이루어지고 있다.

유리에 ITO 박막을 입히는 방법으로 화학증착(CVD)

[2], 열증착(evaporation) [3], 스퍼터링(sputtering) [4], spray pyrolysis [5] 등이 일반적으로 사용되고 있으며, 내열성이 떨어지는 플라스틱 기판에 균일한 산화막을 형성하고자 할 때에는 스퍼터링법을 사용하는 것이 작업 온도를 낮추는 면에 있어 가장 유리한 것으로 알려져 있다.

스퍼터링법에서 박막 구성 성분의 공급원으로 주로 사용되는 타겟으로는 합금 판과 산화물 판(ITO) 등 두 가지 종류가 있다. 합금 타겟 [6]을 사용하면 속도가 빠르고, 박막 두께를 미세하게(\AA 단위) 조절할 수 있으며, 낮은 온도에서 작업할 수 있는 좋은 점이 있으나 막의 조성을 균일하게 유지하기 어려워 고품질의 제품을 얻

기 어렵다. 따라서, 현재까지 타겟 자체의 가격이 고가이며 성막 속도가 느린 산화물(ITO)을 타겟 [7]으로 하여 비교적 내열성이 있는 유리에 ITO를 입힌 제품이 주를 이루고 있다. 본 연구에서는 금속 타겟이 가지는 조성 제어의 어려움을 극복하고 비교적 낮은 온도에서 플라스틱 기지에 고품질의 ITO 박막을 경제적으로 성막하기 위한 방안의 하나로서 산소/알곤 플라즈마 조건에서 작업 중 타겟의 산화 정도를 지속적으로 모니터링하면서 반응기에 유입되는 산소 유량을 미세 조정하여 최적의 전기 및 광학적 성질을 나타내는 박막을 얻을 수 있는지에 대하여 검토하였다. 이를 위하여 작업 중 PEM(plasma emission monitor)을 이용하여 인듐이 지나 는 고유 스펙트럼의 강도를 연속적으로 모니터 하면서 산소량을 자동 조정하여 플라즈마의 상태를 일정 조건으로 유지하였다. 장치는 roll-to-roll 형태의 펄스 직류 마그네트론 스퍼터로서 PET(polyethylene terephthalate) 필름 위에 ITO 박막을 연속적으로 코팅하였다.

합금 박막을 사용하여 반응성 스퍼터링을 실시할 때에는 반응성 가스의 유입과 더불어 타겟 표면에 반응 생성물 층이 형성되며 [8] 이와 같은 현상으로 인하여 타겟 표면으로부터 방출되는 복사선 파장에 변화가 있게 된다. PEM은 optical emission spectroscopy의 일종으로 타겟의 플라즈마 방출 강도를 검출하는 장치이다. 본 연구에서는 In/Sn 복사선의 강도를 측정하기 위하여 451 nm의 필터를 사용하여 플라즈마 방출 스펙트럼을 단색 광화하여 정량적으로 측정이 가능토록 설계하여 실험에 사용하였다.

2. 실험 방법

ITO막의 제조에는 roll-to-roll 반응성 직류 마그네트론 스퍼터 장비를 사용하였으며, 산화막 형성에 의한 타겟 표면에서의 아크 제어 목적으로 아크 검출 및 shut down 시간이 10 μs로 짧은 펄스 직류 전원(Advanced Energy사)이 이용되었다. 유입되는 반응가스의 조성에 따른 ITO 박막의 특성을 파악하고 안정된 ITO를 성막할 수 있는 조건을 조사하기 위하여, O₂/Ar의 비율 변화와 타겟에 인가되는 전압에 따른 In-Sn 타겟의 특성 스펙트럼 강도를 PEM 장치로 연속적으로 기록 및 제어하며 실험하였다.

그림 1에 본 실험에서 사용된 스퍼터링 장치의 개략도를 나타내었다. ITO를 입히기에 앞서 기판인 PET 필

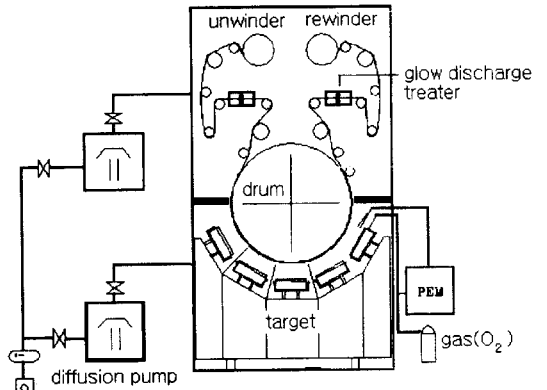


그림 1. Sputtering 장치의 개략도.

면의 구조(morphology) 및 거칠기 형상을 조정하여 부착력을 향상시키는 한편, 기지에 흡착된 가스 분자들을 제거하기 위하여 진공 챔버 상부에서 Ar/O₂ 혼합 가스로 MF(40 kHz) 글로우 방전 처리하였다. 처리된 필름은 반응기 하부로 연속적으로 이동되면서 In-Sn 합금 타겟위를 통과하여 ITO막을 형성하였다. 중앙부에 위치한 드럼은 기관인 PET 필름을 권취할 때 편평도를 유지시키는 한편, 온도를 낮추어 작업 중 필름이 열에 의해 팽창되지 않도록 상온으로 유지하였다.

그림 2에 PEM의 동작 회로를 개략적으로 나타내었다. PEM의 작동 원리는 스퍼터 작업 중 In-Sn 합금 타겟에서 방출되는 방전 스펙트럼 강도(emission spectra intensity)에 따라 산소 유입량이 자동 조절되도록 사전에 설정한 다음, 작업시 지속적으로 타겟으로부터 방출되는 일정 파장의 방전 스펙트럼 강도를 모니터링하면서 산소 유량을 조정하여 전 코팅 공정을 통하여 합금 타겟

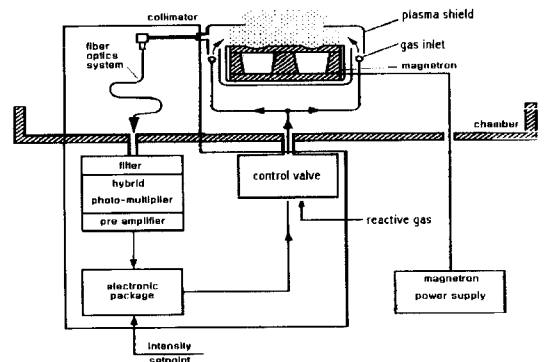


그림 2. Plasma emission monitor, closed loop feedback circuit.

표 1. ITO 박막 제조를 위한 스퍼터링 조건

타겟 크기	350 mm × 150 mm × 10 mm
타겟 조성	In90 wt% - Sn10 wt%
확산 펌프	12,000 l/sec
영구 자석	Nd계(3,000G)
(magnetron)	1000 mm × 950 mm × 1700 mm
챔버 크기	
사용 전원	펄스 직류 6 kW(최대), Pinnacle™
기관	PET(SH71S, SKC)
	75 μ × 190 mm × 400 m
작업 압력	1~9 × 10 ⁻³ Torr

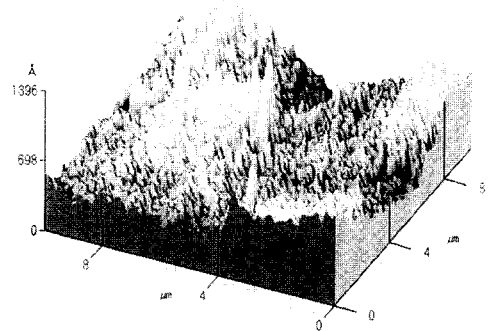
의 산화 정도를 일정하게 유지하는 것이다. 즉, 합금 타겟 표면이 스퍼터링 과정 중 산화물 타겟과 유사하게 일정 합금/산소비를 유지하도록 제어하는 것이다. 스펙트럼 강도의 설정치는 순수한 알곤을 사용하여 합금모드로 스퍼터링 하였을 때 얻어진 값을 기준으로 산소 분율 증가에 따른 합금 타겟의 방전 스펙트럼 강도를 비교 보정하여 사용하였다.

타겟의 방전 스펙트럼 강도의 비 $I_m/I_o(I_m$; 금속 모드, 알곤만 도입되는 상황에서 얻어진 강도, I_o ; 산화물 모드, 산소/알곤 분위기에서의 강도)는 실험 진행 과정 중 마이크로프로세서에 의하여 수시로 측정하여 산소 공급량을 조절하게 하였다. 즉, 원하는 스펙트럼 강도(setpoint)에서 벗어나는 경우, 설정된 스펙트럼 강도를 유지하도록 펄스(piezo-electric)의 간극을 자동으로 조절하여 산소 유량을 변화시키면서 ITO가 코팅되어진다. 스펙트럼 강도는 광섬유 렌즈로 검출하여 인듐의 특성 파장인 451 nm만 선택적으로 통과시키는 광학필터를 가진 광증폭(photomultiplier) 튜브에 보내져 전기적 신호로 변환되어진다. 이때 광섬유 렌즈는 공정 중에 오염되어지지 않도록 타겟에서 3 cm 거리를 띄우고 설치하였다.

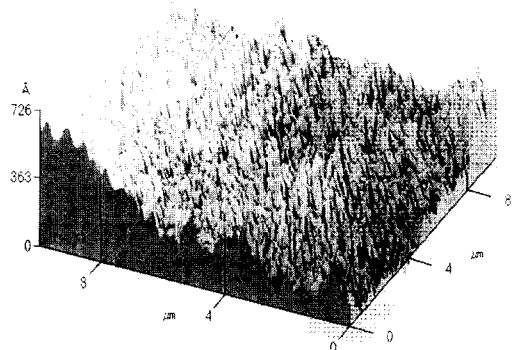
ITO 박막 제조를 위한 스퍼터링 조건은 Table 1과 같으며 타겟은 5 N 순도의 In-Sn 합금판을 사용하였다. 타겟의 용점이 200°C 이하로 매우 낮아, 스퍼터링시 부분적으로 녹기 쉽기 때문에 무산소전기동(OFFHC)에 용착하여 사용하였으며, 지속적으로 수냉하였다. 스퍼터링 후 타겟의 사용효율은 약 60% 정도이었다.

3. 결과 및 고찰

기관인 PET 필름의 표면 구조를 조정하여 부착력을 향상시키고, 성막되는 ITO의 두께 및 입자 균일성을 향



(a) 글로우 방전 처리 전



(b) 글로우 방전 처리 후

그림 3. 글로우 방전 처리된 필름의 표면의 AFM 이미지.

상시킬 목적으로 글로우 방전 처리를 하였으며, 표면 거칠기 및 형태는 AFM을 사용하여 조사하였다. 그림 3에서 방전 처리 전에는 최대 높이 1398 Å, 평균 높이 500 Å로서 비교적 불규칙한 높낮이를 보이는 표면 형상을 나타내었으나, 방전 처리 후 필름 표면 요철의 최고 높이 726 Å, 평균 높이는 300 Å으로 표면의 균일성 크게 증가한 것으로 나타났으며, 표면 요철의 단위 입자별 크기 미세화되어 ITO 박막의 결정립 미세화에 기여할 것으로 판단된다.

전체 작업 분압을 3 × 10⁻³ Torr로 유지시킨 상태에서 도입되는 가스의 분율(P_{O_2}/P_A)을 0~0.4 범위에서 변화시키며 얻어진 ITO 박막의 전기저항을 측정하여 나타낸 것이 그림 4이다. 산소/알곤 분압비가 0.075에 이를 때까지는 산소 분율이 증가함에 따라 저항이 급격하게 증가하는 현상이 관찰되었다. 이는 산소량의 증가에 따른 산화막 생성에 따라 금속이 지니는 자유 전자에 의한 전기 전도성의 급격한 감소에 따른 결과로 보여진다. 계속해서 산소 분압을 지속적으로 증가시키면 전기저항이

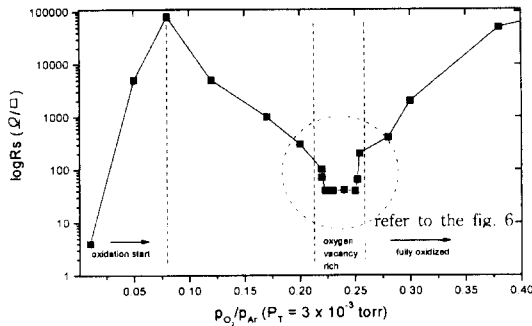


그림 4. 3×10^{-3} torr에서 산소 분률에 따른 ITO 박막 전기 저항 특성.

다시 지속적으로 떨어지는 현상을 보이고 있는데, 이는 In-Sn 합금 박막 중 산소의 양의 증가에 따른 이온 캐리어 수 및 이동도(mobility)의 증가에 기인하는 것으로 해석되어진다. 한편, 이온 이동도는 유입되는 산소농도에 따라 꾸준히 증가하는 양상을 나타내지만, 이온 캐리어의 농도는 $P_{O_2}/P_{Ar} = 0.22$ 를 정점으로 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 따라서 P_{O_2}/P_{Ar} 값이 0.22~0.25 범위에서 산소 공공의 농도가 가장 높아 전기전도성이 가장 우수한 ITO 박막이 얻어지는 것으로 조사되었으며, 이때 얻어진 면적 저항값은 평균 $37 \Omega/\square$ 로 측정되었다.

PEM을 사용한 공정 제어 효과 확인 및 최적 작업 조건 수립을 목적으로 산소 유입에 따라 타겟으로부터 방출되는 단색광 스펙트럼(451 nm)의 강도를 도시한 것이 그림 5이다. 그림의 y축은 $In_{90}Sn_{10}$ 합금을 금속모드로 스퍼터할 때 인덱스가 나타내는 방출 스펙트럼 강도를 100으로 하여 상대적인 값을 나타낸 것이다. 산소 분률이 커짐에 따라 타겟 표면에 산화피막의 형성이 촉진되어 스펙트럼 강도의 지속적이며 안정적인 감소 현상이

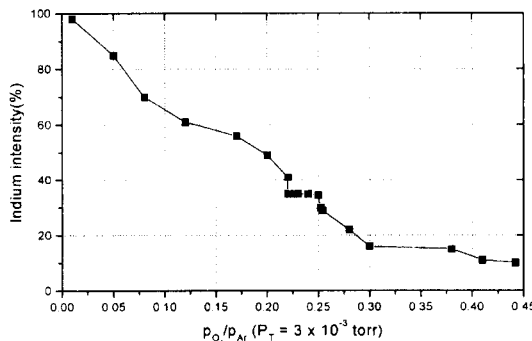


그림 5. 산소 분률에 따른 In/Sn 방출 스펙트럼의 강도 변

관찰되었다. 이는 이론적으로 볼 때 산소 유입에 따른 플라즈마의 방출 스펙트럼 변화를 이용하는 것이 가장 정확한 제어를 보장하나, 실제로는 장치나 플라스틱 기로부터의 단속적인 불순물 가스의 유입에 따른 급격한 스펙트럼 변화가 있어 오작동 우려가 있으므로 순간적인 작업 조건 변화에 큰 영향을 받지 않는 타겟의 스펙트럼을 관측하여 공정을 제어하는 것이 더 유용함을 보이는 것이다.

산소 유입량 증가에 따른 타겟의 스펙트럼 방출량 감소에 따라 초기 방출 스펙트럼 강도는 급격히 감소하다가 In-Sn 산화물의 스퍼터링이 시작되면서 약간 둔화되는 양상을 나타내며, 산소 공공을 다량 함유한 비화학양론적 조성을 지닌 ITO 박막이 형성되는 $P_{O_2}/P_{Ar} = 0.2 \sim 0.25$ 인 범위에서는 기준대비 39% 정도의 비교적 일정한 값의 스펙트럼 강도를 보이고 있다. 산소의 양이 이 범위를 넘어 과도하게 유입되는 경우, 타겟의 산소에 의한 과도한 오염에 따라 다시 스펙트럼 강도가 급격히 감소하고 있다. ITO 형성이 이루어지고 있는 분압비($P_{O_2}/P_{Ar} = 0.22 \sim 0.25$) 근처에서 작업하여 얻어진 200 nm 두께의 박막이 지나는 가시 광선영역 단색광(550 nm)의 투과도를 조사한 것이 그림 6이다.

산소 분률의 증가에 따라 필름의 가시광선 투과도는 지속적인 증가 현상을 보이며 $P_{O_2}/P_{Ar} = 0.23$ 이상이 되면 투과도 85% 이상의 투명한 박막을 얻을 수 있었으며, 그 이상 산소 농도의 증가는 투과도의 향상에 기여하지 않는 것으로 나타났다. 이 결과를 그림 4에서 조사한 박막 저항 결과와 함께 고찰하여 보면 ITO 제작을 위한 알곤 분위기하에서의 최적 산소 분압 조건은 0.23 정도인 것으로 나타났다. 이때 얻어진 박막의 면적 저항

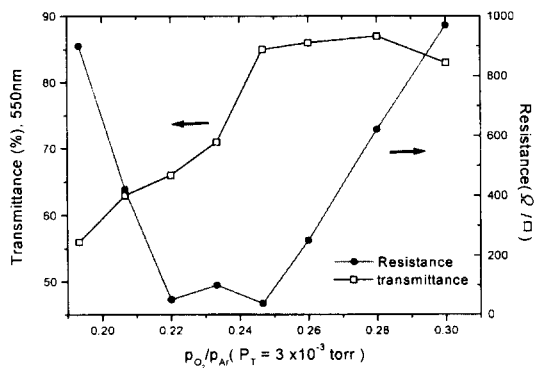
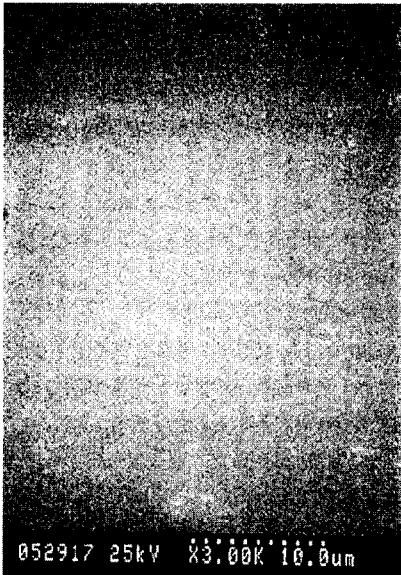
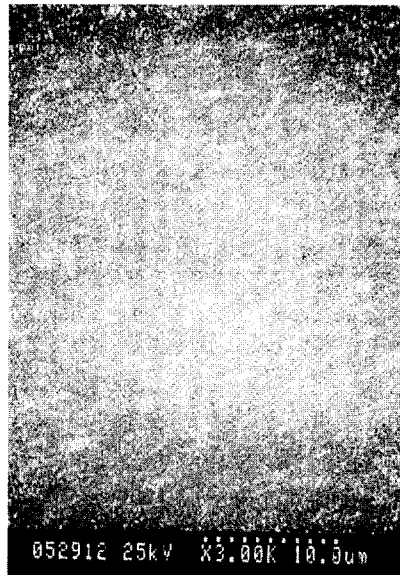


그림 6. 산소 분률에 따른 ITO 박막의 저항값과 광투과도 변화(550 nm).



(a) 2 kHz 펄스 직류



(b) 120 Hz 펄스 직류

사진 1. 펄스 직류의 주파수에 따른 ITO 박막 표면 사진.

은 $37 \Omega/\square$ 이었다.

사진 1에 $P_{O_2}/P_A = 0.23$ 인 조건에서 시간당 0.2 m/min의 속도로 PET 필름을 연속 권취하며 펄스(2 kHz) 직류 전원을 사용하여 제조한 200 nm 두께의 ITO 박막 표면을 SEM으로 관찰한 결과를 일반 직류(120 Hz) 전원을 사용한 경우와 함께 나타내었다. 사진 1에서 볼 수 있는 것처럼 펄스 전원을 사용하여 제작된 ITO 필름의 표면은 매우 조밀하면서도 균일한 형태를 보이고 있으나, 낮은 주파수의 직류(120 Hz) 전원을 사용하였을 때에는 표면에 약 0.1 μm 정도 직경의 작은 bead 형태의 물질이 산재되어 있으며, EDS 분석 결과, 통상의 ITO에 비하여 Sn이 과도하게 함유된 In-Sn 산화물 결정으로 확인되었다.

이와 같이 전원에 따라 성막된 ITO의 미세구조가 다르게 나타나는 원인은 펄스 전원을 사용하면 직류에서 흔히 있는 아크 방전이 거의 없으며, 높은 주파수로 플라즈마가 교차되는 관계로 표면 하전 집적으로 인한 가스의 혼입 및 불순물 오염을 최소화할 수 있기 때문으로 해석된다.

얻어진 ITO 박막의 표면에서 기저까지의 성분 원소의 조성비 및 균일성을 AES로 조사한 결과를 그림 7에 나타내었다. 박막 표면에서 기판인 PET 필름까지 In, Sn, O의 성분이 일정한 비율로 존재하여 매우 균질한 막이 형성되었음을 알 수 있다.

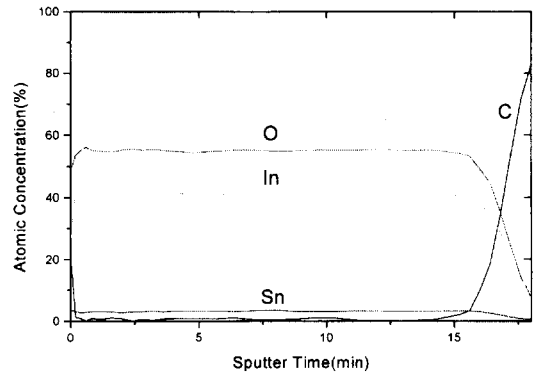


그림 7. ITO 박막의 AES depth profile.

이 결과로부터 계산된 In-Sn-O의 상대적 비율 [9]이 표 2다. 타겟의 Sn/In 원자비는 0.11이나 얻어진 ITO 박막은 0.12로서 Sn의 양이 약간 많은 것으로 나타났다. 한편, O/In의 비율은 In_2O_3 의 화학양론적 비율인 1.5 보다 작은 1.34인 것으로 측정되었다.

박막의 두께에 따른 가시광선 투과도는 두께에 따라 72%에서 92% 범위내에서 약간씩 변화되는 것으로 조사되었는데, 최대의 투과도는 가시광선 파장(약 500 nm)의 약 절반에 해당되는 2400 Å 정도의 두께에서 나타났다. 박막의 두께를 2400 Å으로 고정하고 산소 분압을 약간씩 변화시켜 다른 저항값을 가지는 박막을 제작

표 2. 합금 타겟과 ITO 박막의 조성 비교

Contents	Atomic ratio	
	Sn/In	O/In
In-Sn Target	0.11	0
ITO film	0.12	1.34

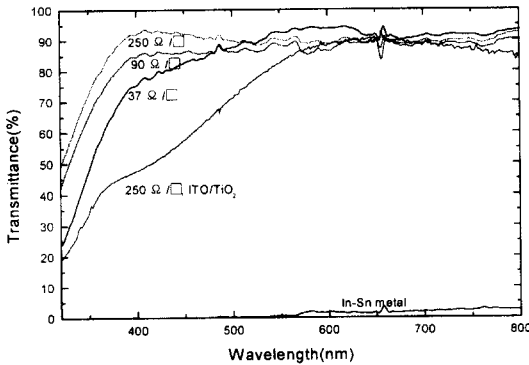


그림 8. 저항에 따른 ITO film의 광학특성.

한 후 투과도를 측정된 결과가 그림 8이다. 이때 표면 저항은 4-point probe 측정하였다. 산소를 인가하기 전에 In-Sn만 스퍼터링한 In-Sn 금속 박막의 투과도를 참고로 나타내었다. ITO 박막의 저항이 높아질수록 500 nm 이하의 짧은 파장 영역에서의 투과도가 좋아지는 경향을 보이고 있다. 이는 ITO 박막 중 산소 혼입량의 증가에 따라 화학 양론적 조성에 접근하여 투과도는 증가하나 캐리어 농도가 급격히 감소되는 현상에 기인한다. 한편, 가시광선 영역의 중심 파장 부분인 500 nm 이상에서는 산소 농도와 무관하게 90% 이상의 높은 투과도를 모든 시편에서 보이고 있다. 실험 초기에 PET로부터의 수분 및 산소 가스 등이 지속적으로 발생하는 것을 추가로 차단하기 위하여 TiO_{2-x} barrier 코팅을 1,000 Å 두께로 ITO 코팅에 앞서 실시하여 본 결과, 파장 450 nm에서 60%의 낮은 투과도를 보이며 600 nm까지 단순 ITO 필름에 비하여 낮은 투과도를 나타내는 것으로 조사되었다.

가장 낮은 표면저항(37 Ω/□)을 지닌 ITO 박막의 가시광선 투과도는 86%이며 흡수율은 2~3%에 불과한 것으로 조사되었으며, 얻어진 ITO 박막은 밝은 황금빛의 간섭색을 띄었다.

4. 결 론

금속 타겟이 갖는 조성 제어의 어려움을 극복하고 낮

은 온도에서 플라스틱 기지에 ITO 박막을 성막하기 위한 방안으로 PEM을 이용하여 산소량을 제어하며 연속적으로 스퍼터링한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기판인 PET 필름을 글로우 방전 처리한 결과, 표면 요철의 평균 높이는 300 Å으로 처리 전에 비하여 균일성이 크게 증가한 것으로 나타났으며, 입자별 크기 또한 미세화 되었다.

2. 작업 압력 3×10^{-3} Torr에서 가스의 분율을 변화시키며 얻어진 ITO 박막의 전기저항을 측정된 결과, $P_{O_2}/P_{Ar} = 0.22 \sim 0.25$ 범위에서 면적 저항값이 가장 낮은 ITO 막을 얻었으며, 이때 평균 면저항은 37 Ω/□로 측정되었다.

3. PEM을 사용하여 인듐에서 방출되는 단색광 스펙트럼(451 nm)의 강도를 모니터 하면서 작업을 제어한 결과, ITO가 형성되는 범위에서 기준대비 39% 정도의 비교적 일정한 값의 스펙트럼 강도를 보여 PEM이 안정적 제어 수단으로 유용한 것으로 확인되었다.

4. 주파수가 큰 펄스 직류(2 kHz) 전원을 사용하여 제작된 ITO 필름의 표면은 매우 조밀하면서도 균일한 형태를 보이고 있으나, 낮은 주파수(120 Hz)의 전원을 사용하였을 때에는 표면에 약 0.1 μm 직경의 작은 bead 형태의 Sn이 과도하게 함유된 In-Sn 산화물 결정이 산재되어 나타난다.

5. AES 조사 결과 박막 표면에서 기판인 PET 필름까지 In, Sn, O의 성분이 일정한 비율로 존재하여 매우 균질한 막이 형성되었으며, ITO 박막의 Sn/In 원자비는 0.12이며, O/In의 비율은 화학양론적 비율인 1.5 보다 작은 1.34로 측정되었다.

6. 얻어진 240 nm 두께의 ITO 필름의 전기적 및 광학적 특성을 조사한 결과 표면저항이 37 Ω/□, 비저항 1.8×10^{-21} Ω·cm, 가시광선 투과도는 86%이며 밝은 황금빛의 간섭색을 띄었다.

후 기

본 연구는 97년 산업자원부에서 시행한 공업기반기술 개발사업의 지원으로 수행한 과제입니다.

참고문헌

[1] 山崎 文晴, 福田 伸, 小山 正人, 中浦 誠, 須 和冬, 第38回 眞空に関する連合講演會 プロシーディング

- グス **41**(3), 278 (1998).
- [2] C. Geoffroy, G. Campet and J. Porter, *Thin Solid Films* **202**, 77 (1991).
- [3] T. Ishida, H. Kobayashi and Y. Nakato, *J. Appl. Phys.* **73**(9), 4344 (1993).
- [4] W. K. Lee, T. Machino and T. Sugihara, *Thin Solid Films* **224**, 105 (1993).
- [5] V. Vasu and A. Subrahmanyam, *Thin Solid Films* **189**, 217 (1990).
- [6] B. L. Gehman, S. Jonsson, T. Rudolph, M. Scherer, M. Weigert, and R. Werner, *Thin Solid Films* **220**, 333 (1992).
- [7] A. Kawada, *Thin Solid Films* **191**, 297-303 (1990).
- [8] G. M. Rao and S. Mohan, *J. Appl. Phys.* **69**, 6653 (1991).
- [9] Wen-Fa Wu and Bi-Shiou Chiou, *Thin Solid Films* **247**, 203 (1994).
- [10] H. Patel, M. Saif and H. Memarian, *Society of Vacuum Coater* **40**, 20 (1997).