



## 유도결합 플라즈마(ICP) Sputtering에 의한 평판 디스플레이(FPD)용 ITO 박막의 저온 증착

구범모<sup>a\*</sup>, 정승재<sup>a</sup>, 한영훈<sup>a</sup>, 이정중<sup>a</sup>, 주정훈<sup>b</sup>

<sup>a</sup>서울대학교 재료공학부, <sup>b</sup>군산대학교 재료공학과

### Low Temperature Deposition of ITO Thin Films for Flat Panel Displays by ICP Assisted DC Magnetron Sputtering

B. M. Koo<sup>a\*</sup>, S. J. Jung<sup>a</sup>, Y. H. Han<sup>a</sup>, J. J. Lee<sup>a</sup>, J. H. Joo<sup>b</sup>

<sup>a</sup>School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Sillim-dong, Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea

<sup>b</sup>Department of Materials Science and Engineering, Kunsan National University, Mt. 68, Miryong-dong, Kunsan, Chungbuk 573-701, Korea

(Received 31 May 2004 ; accepted 20 June 2004)

#### Abstract

Indium tin oxide (ITO) is widely used to make a transparent conducting film for various display devices and opto-electric devices. In this study, ITO films on glass substrate were fabricated by inductively coupled plasma (ICP) assisted dc magnetron sputtering. A two-turn rf coil was inserted in the process chamber between the substrate and magnetron for the generation of ICP. The substrates were not heated intentionally. Subsequent post-annealing treatment for as-deposited ITO films was not performed. Low-temperature deposition technique is required for ITO films to be used with heat sensitive plastic substrates, such as the polycarbonate and acrylic substrates used in LCD devices. The surface roughness of the ITO films is also an important feature in the application of OLEDs along with the use of a low temperature deposition technique. In order to obtain optimum ITO thin film properties at low temperature, the depositions were carried out at different condition in changing of Ar and O<sub>2</sub> gas mixtures, ICP power. The electrical, optical and structural properties of the deposited films were characterized by four-point probe, UV/VIS spectrophotometer, atomic force microscopy (AFM) and x-ray diffraction (XRD). The electrical resistivity of the films was  $\sim 10^{-4} \Omega \text{cm}$  and the optical transmittance in the visible range was  $> 85\%$ . The surface roughness ( $R_{\text{rms}}$ ) was  $\sim 20 \text{ \AA}$ .

*Keywords* : Indium tin oxide (ITO), Inductively coupled plasma (ICP), Sputtering

## 1. 서 론

Indium Tin Oxide(ITO) 박막을 비롯한 투명전도성 박막은 지금까지 대전방지막, 열반사막, 면발열체, 광전변환소자 및 LCD, PDP, OLED 등 각종 Flat panel display(FPD)의 투명전극으로 널리 이용되어 왔다<sup>1)</sup>. 현재까지는 막의 비저항이 가장 낮고, 가시광선의 투과율이 높으며, 습식에칭이 비교적 용

이한 ITO가 가장 널리 사용되고 있다<sup>2)</sup>.

ITO는 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 SnO<sub>2</sub>를 고용시킨 물질로써 SnO<sub>2</sub>의 양이 5~10 wt%에서 가장 우수한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다<sup>3)</sup>. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 공간군 Ia3의 cubic bixbyite 구조로 산소결손과 이온화한 첨가원소 Sn에 의해 전도전자가 생성된다. 또한 박막으로 제조하였을 때 3.5 eV 이상의 에너지갭을 갖고 자외선 영역에서의 밴드갭 천이에 의한 흡수와 근적외선 영역에서의 자유전자에 의한 반사흡수 그리고 사이영역의 가시광선에서는 높은 투과도를 나타낸

\*Corresponding author. E-mail : moyalove@psel.snu.ac.kr

다. 이러한 특성들은 박막을 제조하는 방법, 기판 온도, 반응가스의 비율 등에 매우 민감하게 변하게 된다.

일반적으로 ITO 박막에 요구되어 지는 특성은  $\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$  대의 비저항과 가시광선 영역에서의 80% 이상의 투과도이며, 이러한 전기적 특성과 광학적 특성을 동시에 만족시키기 위해서 ITO 박막제조는 200°C 이상의 고온 증착과정을 필요로 한다. 하지만 차세대 FPD에서의 개발 및 응용, 즉 flexible display 제작을 위한 플라스틱 기판 위의 증착 및 OLED에의 적용 등에 있어서 100°C 이하의 저온 증착 기술이 엄격히 요구되고 있다<sup>4)</sup>. 또한, 현재 LCD장치에서는 구동방식이나 바닥재료(컬러필터, TFT소자)에 따라 요구되는 특성값(저온공정, 저저항, 에칭특성 등)이 더욱 다양해지고 있으며, OLED 용 ITO는 불량률을 줄이고 발광효율을 높이기 위해 보다 저온에서 우수한 비저항값과 낮은 표면거칠기를 가진 막의 필요성이 대두되고 있다. 현재까지 보고된 ITO 박막을 제조하는 방법으로는 Thermal Evaporation<sup>5)</sup>, Laser ablation<sup>6)</sup>, Ion assisted deposition<sup>7)</sup>, Pulsed laser deposition(PLD)<sup>8)</sup> Sputtering<sup>9)</sup> 등이 있으나, 현재 산업적인 양산을 위해서는 대형기판에 균일한 박막제조가 가능하고 고품질의 막을 얻는 것이 가능한 Sputtering법이 주로 사용되고 있다.

한편, 최근에 저온 증착시 특성이 우수한 박막을 제조할 수 있는 새로운 증착법으로 고밀도 플라즈마 소스인 유도결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma; ICP)를 이용한 증착 방법이 보고되고 있다<sup>10,11)</sup>. 이 증착방법은 ICP의 높은 이온화율로 인하여 증착시 중성원자보다 반응성이 뛰어난 이온들이 저온에서도 쉽게 반응하게 할 수 있으며, 이온 에너지의 독립적인 조절과 함께 이온입자들에 방향성을 가할 수 있는 장점이 있다. 그러나, 이러한 ICP를 이용한 증착법이 갖는 장점에도 불구하고 단순한 산화물이나 질화물에 대한 몇몇 보고가 있을 뿐, ITO 박막에 대한 연구는 미비한 실정이다.

따라서, 본 실험에서는 유도결합 플라즈마(ICP)를 이용한 DC magnetron Sputtering법을 통하여 의도적인 기판 가열이 없는 저온에서 ITO 박막을 증착하였다. 또한, ICP Power(RF coil)와 도입 산소량에 따라 ITO 박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성을 분석해봄으로써 고온공정이 불가능한, 예를 들어 플라스틱 기판 위 또는 유기물층 위의 입혀지게 될 투명전극에서의 적용가능성을 확인해 보고자 하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에서는 ICP발생을 위한 RF코일을 내부에

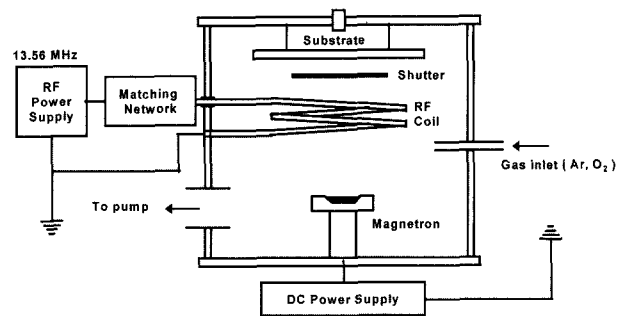


Fig. 1. Schematic diagram of ICP assisted DC magnetron sputtering system.

삽입하므로 유전체 창이 필요없으며, 스테인리스 챔버 내부에 직접 장착할 수 있어 대형화에 유리한 장점을 가지는 내부 삽입형 유도결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma; ICP) Sputtering법으로, ITO박막을 제조하였다. 본 연구를 위하여 제작된 ICP를 이용한 DC magnetron Sputtering 장치는 그림 1과 같다.  $\text{In}_2\text{O}_3$ (90 wt.%) $-\text{SnO}_2$ (10 wt.%) 조성을 가진 직경 3인치의 타겟을 아르곤(Ar)과 산소( $\text{O}_2$ )의 혼합기체 분위기에서 스퍼터링을 하였다. 기판과 타겟사이의 거리는 110 mm 정도이며, Load-lock 챔버에서 챔버 내 기판으로 Sample holder가 이동되는 시스템을 사용하였다. 타겟에는 직류 전원 공급 장치를 이용하여 직류 전원을 200 W로, 일정한 파워가 투입되도록 하였다. 유도 결합 플라즈마는 스퍼터링 타겟과 기판 사이에 형성되며 13.56 MHz의 고주파 전압을 임피던스 조절 상자를 통하여 RF 코일에 인가하여 얻어진다. RF 코일은 구리 냉각수관을 두 번 감아서 증착 용기 내에 삽입한 것으로 증착 중 코일 내부로 냉각수를 흘려주게 되며, 직경은 100 mm이다.

한편, 기판은 coming 1737 glass(2"×1")를 사용하였으며, 의도적인 기판 가열 또는 후열처리 공정이 없는 저온에서 ITO 박막이 증착되었다. 플라즈마 heating을 고려하더라도 실험 중 유리표면의 온도는 120°C를 넘지 않았다. 또한 기판 표면에 존재하는 오염물질은 박막의 밀착성과 특성에 좋지 않은 영향을 주게 되므로, 증착 전에 아세톤, 에탄올 순서로 초음파 세척기를 이용하여 유리기판을 각각 10분간 세정작업을 한 뒤 오염물질을 제거하고, 그 다음으로 탈이온수(D.I. water)로 행구고 질소( $\text{N}_2$ )가스로 건조한 후 사용되었다.

ITO 박막의 증착시 챔버내의 base pressure를  $5 \times 10^{-7}$  Torr 이하로 배기한 후, 반응가스로 아르곤(Ar)과 산소( $\text{O}_2$ )를 일정 가스 유량비에 맞춰 주입해줌으로써, 증착시 working pressure는 10 mTorr를 유지하였다. 그리고, 타겟 표면의 이물질 제거하기

Table 1. The deposition conditions for ITO thin film by ICP-Sputtering

Base Pressure	$<5 \times 10^{-7}$ Torr
Working Pressure	10 mTorr
Substrate Temperature	Unheated
O <sub>2</sub> /(Ar+O <sub>2</sub> ) flow rate ratio	0~0.03 (total 20 sccm)
ICP power (r.f. coil)	100 W, 200 W, 300 W, 400 W
Magnetron DC power	200 W
Film Thickness	1500~1700 Å
Deposition Time	3~4 min
Substrate	Corning 1737 glass (2×1 inch)

위해 2분간 pre-sputtering을 한 뒤, Shutter를 열어 유리기관 상에 증착을 시작하였다. corning 1737 glass 위에 증착된 ITO 박막의 실험조건을 표 1에 나타내었다. 실험조건에서 보는 바와 같이 투명전도성 ITO 박막의 저온 증착 실험은 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) flow rate ratio(0.01~0.03)와 ICP power(100 W~400 W)를 변화시키면서 수행되었으며, 박막의 특성 분석을 위하여 4-point probe,  $\alpha$ -step profilometer, UV/vis spectrophotometer, atomic force microscopy(AFM) 이 이용되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 전기적 특성

ITO 박막에 있어, Sn 도너와 함께 산소결손이 전하운반자의 밀도를 결정한다. 산소결손은 결정학적 결함이기 때문에 전자의 이동도 저하에 영향을 미친다. 일반적으로 산화물 타겟을 스퍼터링하게 되면, 타겟에 포함된 산소의 일부는 가스로 방출되어, 진공펌프에 의해 챔버 외부로 배기된다. 이 때문에 박막 중의 산소가 결핍된다. 스퍼터링법에 의한 ITO 박막 증착으로는 이러한 결핍을 보상하기 위해서 스퍼터링 중에 산소가 도입된다. 도입 산소량을 증가시키면 막조성이 화학량론적 조성에 가까워지고, 결정학적 결함이 작아지기 때문에 캐리어 전자의 이동도는 상승한다. 반면, 이 때 산소결손이 감소하고 산소결손 도너에 의한 캐리어 전자 밀도는 저하된다. 결국 캐리어 전자의 이동도와 밀도, 이 두가지의 조화에 따라 어떤 도입 산소량 조건을 이루게 될 때 ITO 박막의 비저항값은 최소값을 갖게 된다. 여기서 최적의 산소분압이 결정되게 되는 것이라 할 수 있으며, 실험 중 Ar과 O<sub>2</sub>의 혼합가스 분위기에서 산소분압을 정확히 말하기는 어렵다. 따라서 본 실험에서는 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 가스 유량비로 산

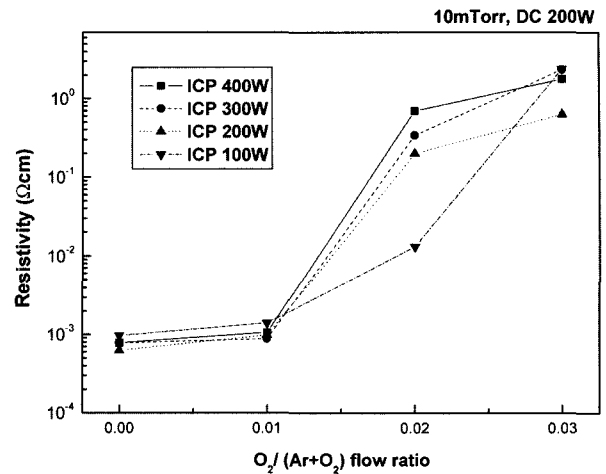


Fig. 2. Resistivity of ITO thin film deposited at different oxygen flow ratio.

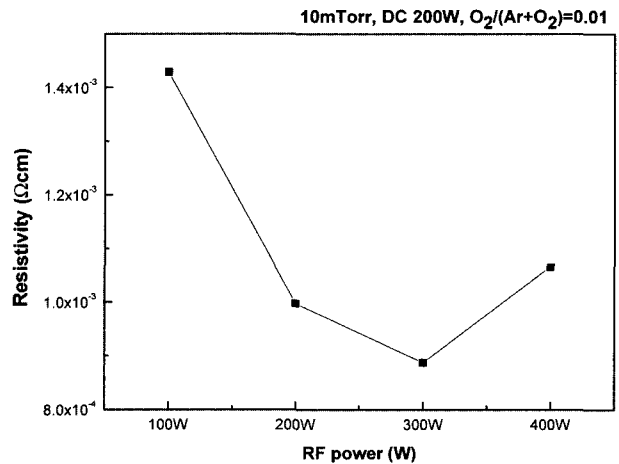


Fig. 3. Resistivity of ITO thin film deposited at different ICP power.

소분압을 대신 표현하기로 하였다. 전체 유량을 20 sccm으로 고정시킨 후, O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 가스 유량비를 0~0.03까지 변화시켰다. 그림 2에서 보여지는 바와 같이 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 유량비가 0일 때, 가장 좋은 비저항값을 나타내나, 아래에서 언급될 내용인 광학적 특성, 즉 투과도는 매우 나쁘게 나타났다. 따라서 O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>) 유량비가 0.01일 때, 우수한 투과도 (>85%)와 낮은 비저항값을 동시에 만족되게 되어 투명전도성 박막으로서 가치를 지닐 수 있게 된다. 이 때 최적 비저항값은  $8.8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 으로 나타났으며 가스유량비가 증가할수록 전기 비저항값도 증가함을 확인할 수 있었다.

그림 3에서는 ICP power의 변화에 따른 최적 비저항값을 변화를 도식한 그림이다. 100 W에서 400 W까지 ICP power를 변화시키자 300 W에서 최저점을 그리며 떨어지게 되고, 400 W에서는 다시 증가하는 양상을 보인다. 이는 ICP power를 증가시키에

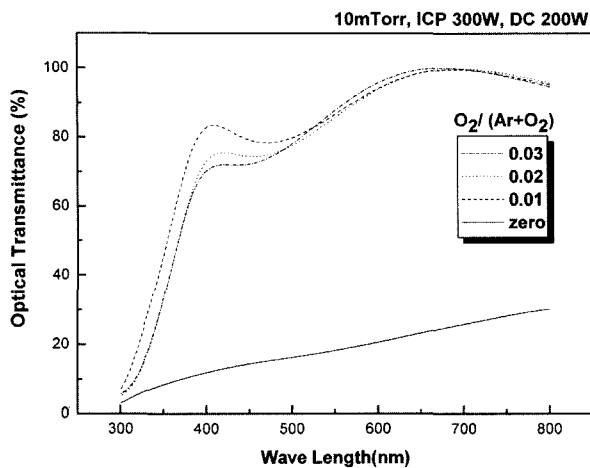


Fig. 4. Optical transmittance of the films deposited at different oxygen flow rate.

따라서 상대적으로 높은 에너지를 가진 이온들로 인하여 상대적으로 높은 adatom mobility를 가지게 되어 막의 특성이 처음에는 좋아지지만, 일정 power 이상에서는 이 고에너지의 입자들이 막 표면과 직접 충돌하게 되기 때문에 ITO 박막의 전기적 특성에 좋지 않은 영향을 끼치는 것으로 생각된다.

3.2 광학적 특성

ITO 박막의 가시광 영역과 IR근접 영역에서의 높은 투과도는 ITO 박막이 갖는 넓은 bandgap( $E_g \sim 3.5$  eV)에 기인한다. 또한, ITO 박막의 투과도는 도입된 산소량이 증가함에 따라 즉, 막이 산화됨에 따라 증가하며, 저항이 최적값을 갖는 조건에서 거의 포화상태에 도달한다. 그림 4는 가스유량비에 따라 증착된 ITO의 투과도를 측정된 결과이다. 투과도의 측정은 300 nm에서 800 nm영역의 파장대에서 수행되었다. 그림 4에서 보는 바와 같이 산소의 도입유무에 따라 ITO 박막의 투과도가 큰 차이를 나타내는 것을 알 수 있었다. 즉, 증착된 ITO 박막의 가시광선 영역의 투과도는 산소가 없을 때 18%를 나타내나, 일정산소 이상에서는 우수한 투과도 87%, 85%, 86%를 보였다. 또한, 그림 5는  $O_2/(Ar+O_2)$  유량비가 0.01일 때, ICP power에 따른 투과도를 측정된 결과이며 ICP power는 투과도에 크게 영향을 미치는 않았으며, 가스유량비가 0.01일 때 대부분 85% 이상으로 확인되었다.

3.3 표면 특성

OLED용 ITO 박막은 ITO 박막 위에 수십 nm로 아주 얇게 발광 유기물이 코팅되기 때문에 표면이 불균일하고 거친 ITO 박막은 극부적으로 전하의 쓸림 현상을 초래하게 되어, 발광시 유기물이 손상되

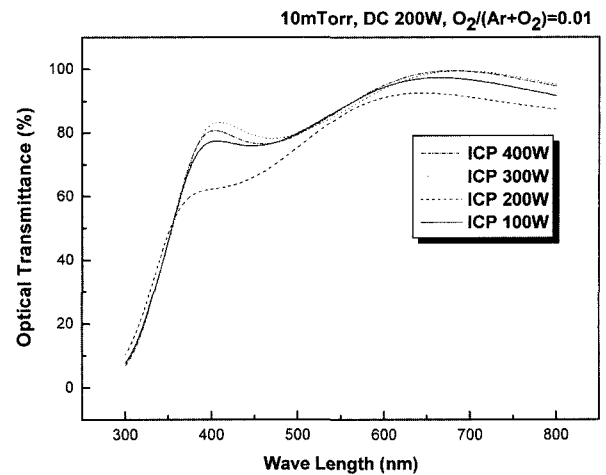


Fig. 5. Optical transmittance of the films deposited at different ICP power.

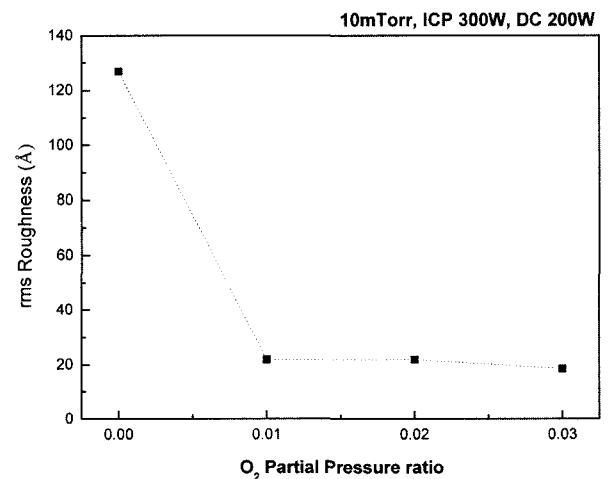


Fig. 6. RMS roughness of ITO thin films deposited at different oxygen flow ratio.

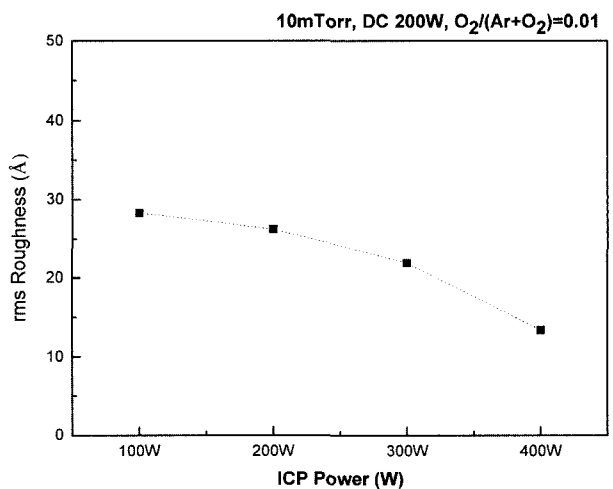


Fig. 7. RMS roughness of ITO thin films deposited at different ICP power.

어 흑점이 발생하는 등 불량률의 원인이 되기 때문에, OLED 제작시 ITO의 표면거칠기는 저온증착과 비

저항과 더불어 주요한 특성이다.<sup>12)</sup>

그림 6과 그림 7은 AFM(Atomic force microscopy)로 분석한 ITO 박막의 표면거칠기를 RMS roughness 값으로 도식화한 것이다. 산소가스 유량비를 증가시킬수록 그리고 ICP power를 높일수록 RMS roughness는 점점 낮아지게 되어 ~20 Å 부근에서 포화됨을 알 수 있었다.

이는 도입 산소량을 증가시킬수록 산소가 기판과 막표면에 흡착되게 되고, 그 결과 In과 Sn의 metal adatom들이 산소 원자에 의해 더 쉽게 트랩될 수 있기 때문에, 평균 adatom mobility와 확산거리가 감소하게 되고 이로 인해 grain들의 크기가 더 작아지게 되기 때문에 표면거칠기가 향상되는 것으로 생각된다. 그리고, ICP power의 증가 또한 고밀도 플라즈마 소스-ICP의 높은 이온화율에 인한 반응성 향상 및 이온 충돌 효과에 의해 보다 더 치밀한 막을 제조할 수 있는 것으로 여겨진다.

### 3.4 결정 배향성

증착된 ITO의 박막의 결정 배향성을 알아보기 위해 XRD 분석을 실시하였다. 그 결과 (211), (222), (400), (440), (622)면의 peak들이 관찰되며, 이는 ITO 박막 증착공정이 저온임에도 불구하고 상당한 결정화가 이루어진 다결정 박막임을 보여준다. 이것은 ICP에 의한 증가된 이온 flux가 증착원자들의 Ionization과 Acceleration을 유발시키고, 그 결과로 adatom mobility가 증가되어 저온에서 상대적으로 결정화가 더 쉬워진 것으로 생각된다. 또한, ITO 박막의 (222) peak과 (400) peak의 상대적인 변화는 몇몇의 논문에서도 보고되고 있으며 그 이유는 크게 산소 분압의 감소와 rf power의 증가, 그리고 박막두께의 변화로 설명되고 있다<sup>13-15)</sup>. 따라서, 그림

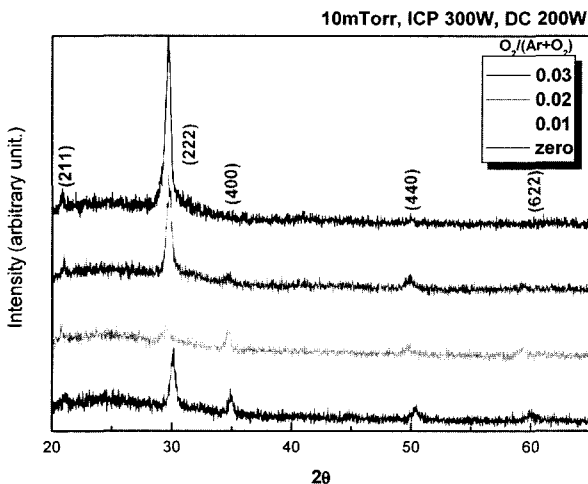


Fig. 8. XRD patterns of ITO thin films deposited at different oxygen flow ratio.

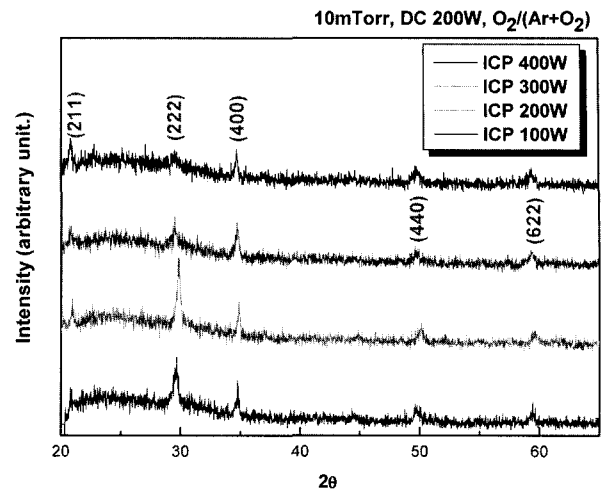


Fig. 9. XRD patterns of ITO thin films deposited at different ICP power.

8에서 보여지는 바와 같이 ITO 증착에서 도입산소량을 줄일수록 산소공공에 의한 diffusion rate가 증가하고 (100) aligned grain이 우선적으로 생성 및 성장하게 되어 (400) peak이 나타나는 것으로 여겨지며, 그림 9에서와 같이 ICP power를 높일수록 energetic ion bombardment에 대한 내성이 높은 (400) peak이 (222) peak에 비해 상대적인 intensity 비가 증가함을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

고밀도 플라즈마 소스인 유도결합 플라즈마(ICP)를 이용한 DC magnetron Sputtering법으로 의도적인 기판가열 또는 후열처리 공정이 없는 저온(120°C 이하)에서 치밀하고 낮은 전기비저항값을 가지는 투명 전도성 ITO박막을 제조할 수 있었다.

ITO 박막의 전기적 특성은 박막 제조시의 공정변수(ICP power, 산소가스 유량비)의 변화에 따라 매우 크게 영향을 받았으며, 이렇게 제조된 ITO 박막 중 최저 비저항값은 ICP power 300 W, O₂/(Ar+O₂) 유량비가 0.01의 조건일 때, 저온임에도 불구하고 ~10<sup>-4</sup>Ωcm 대의 우수한 비저항값을 나타내었다. 그리고 가시광선 영역에서의 투과율은 도입산소 유무에 따라 매우 큰 차이가 났으며, 일정 산소 가스 유량비 이상에서, 또는 ICP power의 변화에 따라서는 큰 차이(>85%)를 보이지 않았다. 또한 ITO 박막의 표면 거칠기는 R<sub>rms</sub> 값으로 ~20 Å으로 나타났으며, ICP power와 산소유량비가 증가할수록 낮아지는 경향을 보였다.

이러한 저온에서 증착된 ITO의 우수한 막 특성은 고밀도 플라즈마 소스-ICP의 높은 이온밀도로 인한 반응성 향상 및 이온 충돌 효과에 의한 것으로

로 여겨진다. 또한, 이 실험을 통해서 보다 대형화한 유리기판 또는 고온공정이 불가능한 플라스틱 및 유기물 층 위에 우수한 막 특성을 갖고 더불어 표면특성도 우수한 평판 디스플레이용 투명전도성 ITO 박막의 제조가능성을 확인해 볼 수 있었다.

### 참고문헌

1. J. F. Nierengarten, G. Hadziioannou, N. Armaroli, *Mater. Today*, 4(3) (2001) 6.
2. T. J. Vink, W. Walrave, J. L. C. Daams, P. C. Baarslag, J. E. A. M. van den Meerakker. *Thin Solid Films*, 266 (1995) 145.
3. H. Enoki, J. Echigoya, H. Suto, *J. Mater. Sci.*, 26 (1991) 4110-4115.
4. Yoichi Hoshi, Takakazu Kiyomura, *Thin Solid Films* 411 (2002) 36.
5. C. Nunes de Carvalho, A. Luis, O. Conde, E. Fortunato, G. Lavareda, A. Amaral, *J. Non-Cryst. Solids*, 299-302 (2002) 1208.
6. H. Kim, J. S. Horwitz, G. Kushto, A. Pique, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, D. B. Chrisey, *J. Appl. Phys.*, 88 (2000) 6021.
7. Dale E. Mortan, Andrea Dinca, *Vacuum Technol. Coat.*, (2000) 53.
8. A. Suzuki, T. Matsushita, T. Aoki, A. Mori, M. Okuda, *Thin Solid Films*, 411 (2002) 23.
9. J. H. Shin, S. H. Shin, J. I. Park, *J. Appl. Phys.*, 89 (2001) 5199-5203.
10. H. D. Na, H. S. Park, D. H. Jung, G. R. Lee, J. H. Joo, J. J. Lee, *Surf. Coat. Technol.*, 169-170 (2003) 41.
11. Y. H. Han, S. J. Jung, J. J. Lee, J. H. Joo, *Surf. Coat. Technol.*, 174-175 (2003) 235.
12. C. H. Jonda, A. B. R. Mayer, U. Stolz, *J. Mater. Sci.*, 35 (2000) 5645.
13. C. G. Choi, K. No, W. J. Lee, H. G. Kim, S. O. Jung, W. J. Lee, W. S. Kim, S. J. Kim, C. Yoon, *Thin Solid Films*, 258 (1995) 274-278.
14. W. Wu, B. Chiou, *Thin Solid Films*, 247 (1994) 201.
15. M. Kamei, Y. Shigesato, S. Takaki, *Thin Solid Films*, 259 (1995) 38.