

폴리머 기판상에 합성된 저온 ITO 박막에 미치는 Ar + H₂ 플라즈마의 영향

문창성*, 정윤모, 이호영, 김용모, 김갑석, M. Gaillard, 한전건

성균관대학교 신소재공학과, 플라즈마 응용 표면기술 연구센터

The effect of Ar + H₂ Plasma on the Low Temperature ITO Film Synthesized on Polymer

Chang S. Moon*, Yun M. Chung, Ho Y. Lee, Yong M. Kim, Kab S. Kim, M. Gaillard, Jeon G. Han

Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University,
 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon 400-746, Korea

(Received September 4 2006 ; accepted October 15 2006)

Abstract

Indium tin oxide (ITO) films were synthesized on polymer (PES, polyethersulfone) at room temperature by pulsed DC magnetron sputtering. By the control of introducing hydrogen to argon atmosphere, the resistivity of ITO films was obtained at $5.27 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ without substrate heating in comparison with $2.65 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ under hydrogen free condition. ITO film synthesized at Ar condition was changed from amorphous to crystalline. These result from the enhancement of electron temperature in Ar + H₂ plasma, which induces the increase of ionization of target materials and argon. The dominant increase of ions such as In II and O II and neutral Sn I was monitored by optical emission spectroscopy (OES). Thermal energy required for the crystalline film formation is compensated by kinetic energy transfer through ion bombardments to substrate.

Keywords: ITO, Hydrogen, Low temperature, Pulsed magnetron sputtering

1. 서 론

투명전도막으로 널리 사용되어지고 있는 Indium Tin Oxide(ITO) 박막은 현재까지 폴리머 기판에 비해 무겁고 깨지기 쉬운 유리 기판상에 합성이 주요 연구 대상이었다. 하지만 유리기판에 비해 가볍고 부피가 작으며 추후 연성기판으로 대체 사용 가능하다는 많은 장점으로 인해 폴리머 기판이 널리 응용되어지면서 최근 폴리머 기판상에 ITO 박막 합성에 관한 연구가 주목을 받고 있다. 이러한 장점들에도 불구하고 고온 증착 공정시 폴리머 기판은 전기적 및 기계적 물성의 변화를 초래할 수 있다는 취약점을 지니고 있다. 결국 폴리머 기판의 응용을

위해서는 저온에서의 공정이 필요하지만 저온공정에서는 고온에서 얻을 수 있는 높은 전도성의 전기적 물성을 얻을 수 없다. 따라서 이러한 결점을 극복하기 위하여 선행 실험을 통해 펄스 변수를 제어함으로써 고온 공정에서 얻을 수 있는 박막 물성을 100°C 이하의 공정 온도에서도 얻을 수 있는 것을 확인하였다¹⁾. 또한 선행 연구를 통해 Al doped ZnO 박막 합성 시 펄스 변수를 제어할 뿐만 아니라 수소가스를 제어함으로써 박막의 전도성이 향상됨을 알 수 있었다^{2,3)}. 이 두 가지 연구들을 기반으로 펄스 dc 마그네트론 스퍼링법을 이용하여 실온의 공정온도에서 폴리머 기판상에 ITO 박막을 합성하였고 또한 수소가스를 이용하여 ITO 박막에 미치는 Ar + H₂ 플라즈마의 영향을 조사하였다.

*Corresponding author. E-mail : cdoctor@skku.edu

2. 실험 방법

본 실험에서는 자체 제작된 비대칭 마그네트론 스퍼터링 장비를 이용하여 ITO 박막을 증착하였다. 증착원으로 사용된 타겟은 2인치의 직경을 지니고 99.99%의 순도를 가지고 있고, In_2O_3 와 SnO_2 의 조성 비율이 9:1로 이루어진 ITO 소결 타겟을 사용하였다. 박막의 두께는 모든 조건에서 200 nm로 고정하였으며 시편으로 사용된 폴리머 기판은 Polyethersulfone(PES)를 사용하였다. 기타 세부 증착 조건은 표 1에 나타내었다. 증착후, 4-point probe를 이용하여 전기적 특성을 살펴보고 광 부파노는 UV-visible spectrometer를 사용하여 광학적 특성을 측정하였다. 또한 부파전자현미경(TEM)을 통해 ITO 박막의 미세구조를 조사하였으며 수소 분압에 따라 발생하는 플라즈마의 특성을 살펴보기 위하여 광학발출분광계(OES)를 사용하였다. 최종적으로 증착후 얻어진 ITO 박막의 화학적 결합 상태를 살펴보기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 이용한 분석을 실시하였고 열선도 테이프를 이용하여 스퍼터링 공정시 상충하는 폴리머 기판의 표면 순도를 측정하였다.

Table 1. The detailed conditions for ITO film deposition

Deposition parameters	Conditions
Base pressure	3×10^{-5} Torr
Ar partial pressure	3×10^{-3} Torr
H ₂ partial pressure	0-0.6 mTorr
Pulse parameters	Asymmetric Bipolar pulsed DC mode
	50 kHz - duty 60% + duty 10%
Input power	4.6 W/cm ²
Distance from target to substrate	80 mm
Working Temperature	Room Temperature

3. 결과 및 고찰

그림 1은 수소 분압에 따른 박막의 전기적 특성을 나타내고 있다. 그림 1에서 보는 바와 같이 수소 분압이 0 mTorr와 0.2 mTorr일 때 각각 $2.65 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 $5.27 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 매우 향상된 전기 전도성을 얻었고 그 이상의 수소 분압에서는 박막 비저항이 다소 상승하는 경향을 살펴볼 수 있었다. 일반적으로 폴리머 기판상에 형성된 ITO 박막은 고온 공정이 불가하기 때문에 유리 기판에서 얻을 수 있는 높은 전도성을 가진 박막을 형성하기 어렵다. 하지만 수소 분압의 추가로 인해 매우 낮은 비저항을 얻은 점으로 미루어 보아 수소분압을

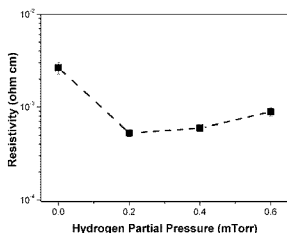


Fig. 1. The electrical property of ITO films as a function of hydrogen partial pressure.

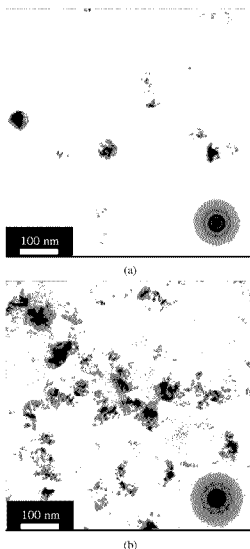


Fig. 2. Plane-view images obtained by transmission electron microscopy of ITO films with various hydrogen partial pressure (a) ITO film at Ar condition, (b) ITO film at Ar+0.2 mTorr of hydrogen partial pressure.

제어함으로써 고온 공정에서 박막 합성시 생성되는 열에너지 영향을 대체하였다고 사료된다. 열처리 온도 효과를 이용하여 시편의 3년 온도를 측정할 결과 수소 분압이 0.2 mTorr일 때 수소가 가스를 주입하지 않았을 때와 비교하여 70°C에서 100°C까지 약 30°C 상승한 것을 확인하였다. 이와 같이 시편온도가 상승함에 따라 흡착 원자들의 이동도가 향상 되었으며 그 결과 상전이를 통한 낮은 비저항을 갖는 박막이 형성되었다고 결론지을 수 있었다⁷⁾. 다시 말해, 향상된 흡착원자들의 이동도는 비정질 박막이 결정질 박막으로 상전이를 하는데 중요한 역할을 하였다⁸⁾. 이 결과는 그림 2에서 보는 바와 같이 전계방출현미경(TEM)을 통해 확인할 수 있었다. 수소 분압을 주입하기 이전은 비정질 미세구조의 기반하에 소수의 미세 결정립을 띠었지만 수소 분압의 증가로 인해 미세 결정립의 밀도가 확연히 상승함을 확인할 수 있었다. 결론적으로 수소분압의 증가로 생성된 Ar + H₂ 플라즈마는 시편 온도의 상승 효과를 발생시켰으며 흡착 원자들의 높은 이동도로 인해 결정질 박막을 형성함으로써 향상된 전기적 특성을 얻을 수 있었다고 판단할 수 있었다.

표 2는 광학방출분광계(OES)를 이용하여 수소

Table 2. Intensity ratio of $(I_{\text{PH2-0.2 mTorr}} - I_{\text{PH2-0 mTorr}}) / I_{\text{PH2-0.2 mTorr}}$ in neutrals and ions detected with optical emission spectroscopy

Neutrals and ions	Wavelength	Intensity ratio of $(I_{\text{PH2-0.2 mTorr}} - I_{\text{PH2-0 mTorr}}) / I_{\text{PH2-0.2 mTorr}}$
In II	305.693	0.78
In II	327.347	0.86
In II	462.404	0.62
Sn I	452.417	0.41
Sn I	603.808	0.30
O II	489.191	2.04
O II	642.262	0.57

분압 0 mTorr와 0.2 mTorr일 때 증성자와 이온의 상대적 비율 각각 나타내었다. 수소의 증가로 인한 전자온도(T_e)의 변화는 참고 논문을 통해 확인하였다⁹⁾. 상승한 전자 온도는 In II(305.693 nm, 327.453 nm, 462.404 nm)와 O II(489.191 nm, 642.262 nm)의 이온 밀도를 상승시켰다. 수소의 증가로 인해 발생한 운동 에너지를 가진 이온들의 충돌은 지속적인 시편 표면의 온도 상승 효과를 얻었다¹⁰⁾. 그 결과 폴리머 기판의 표면위의 원자들의 이동도를 증가시켰고 이로 인해 결정립을 가진 박막을 형성하였으며 전기적 특성 또한 향상되었다.

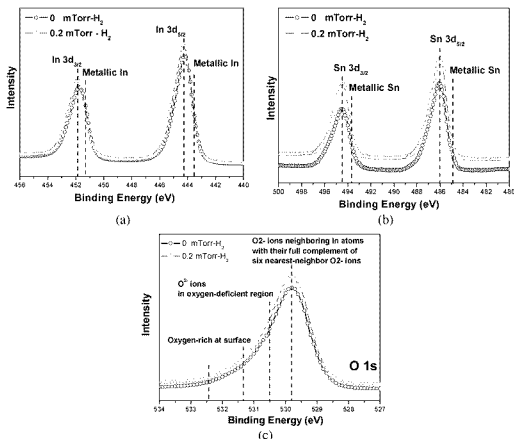


Fig. 3. Chemical binding state of the ITO films (a) In 3d, (b) Sn 3d, (c) O 1s.

그림 3은 ITO 박막의 화학적 결합 상태를 나타내었다. In 3d와 Sn 3d의 스펙트럼은 한가지 결합 형태를 보여주고 있다. 다시 말해 스펙트럼의 증폭이나 분리를 찾아볼 수 없었다⁹⁾. 또한 그림 3(a)와 3b에서 보여주듯이 In과 Sn은 어떠한 금속 단일 스펙트럼도 확인되지 않았다⁹⁾. 이는 ITO 박막을 형성하는 In₂O₃와 SnO₂의 형태로 산소가 결합하고 있다는 것을 증명해준다¹⁰⁾. 444.2 eV의 결합에너지를 가진 In 3d_{5/2}는 In₂O₃의 결합 형태를 가지는 In³⁺ 이온을 나타내며 486.1 eV의 결합에너지를 가지는 Sn 3d_{5/2} 또한 SnO₂의 결합 형태를 지닌 Sn⁴⁺를 보여준다¹¹⁾. 상대적으로 높은 강도를 가지는 스펙트럼을 보이는 532.4 eV와 531.3 eV의 결합 에너지는 표면에서의 산소 과잉상이 존재함을 의미한다¹²⁾. 또한 530.53 eV의 O1s 성분은 산소 결합 상태의 O²⁻의 이온을 나타내며 529.44 eV의 결합에너지를 나타내는 성분은 In 원자 6개의 배위수를 가지는 O²⁻ 이온을 의미한다.

그림 4는 ITO 박막의 광학적 특성을 보여준다. 수소 분압, 0.2 mTorr일 때 가시광선 영역인 400 nm부터 800 nm까지 최고 광투과도 값이 85.7%를 나타내었다. 하지만 수소가 과잉 공급됨에 따라 광학적 특성은 0.4 mTorr와 0.6 mTorr일 때 각각 78.9%, 75.3%로 저하되었다.

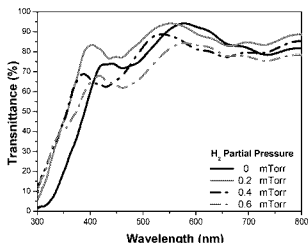


Fig. 4. Optical properties of the ITO films as a function of hydrogen partial pressure.

4. 결 론

본 실험에서 아르곤-수소 분위기에 펄스 dc 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 폴리머 기판상에 ITO박막을 형성하였다. 수소 분압 영향으로 인해 발생된 이온 밀도의 증가는 ITO 박막의 결정립 형성에 주요 역할을 하였다. 0.2 mTorr의 수소 분압하에 $5.27 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 향상된 전기적 특성을 얻었을 뿐만 아니라 가시광선 영역에서 85.7%의 높은 광투과도를 보였다. 이러한 실험 결과를 기반으로 실온의 공정 온도하에 수소 가스의 취가는 부빙 전도막으로의 응용이 가능한 전기적, 광학적 특성을 지닌 ITO 박막을 폴리머 기판상에 형성할 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

1. J. G. Han, Y. M. Chung, Vacuum, 2005, accepted.
2. Y. M. Chung, C. S. Moon, M. J. Jung, J. G. Han, Surf. Coat. Technol., 200 (2005) 936.
3. Y. M. Chung, C. S. Moon, W. S. Jung, J. G. Han, Applied Surface Science, 2005, accepted.
4. W. Deng, T. Ohgi, H. Nejo, D. Fujita, Appl. Phys. A, 72 (2001) 595.
5. M.-S. Hwang, H. J. Lee, H. S. Jeong, Y. W. Seo, S. J. Kwon, Surf. Coat. Technol., 171 (2003) 29.
6. J. S. Cho, K. H. Yoon, S. K. Koh, K. Appl. Physics, 54 (2001) 3223.
7. A. Gicquel, M. Chenevier, Kh. Hnssoumi, A. Tserepi, M. Dubus, J. Appl. Phys., 83 (1998) 7504.
8. N. W. Paik, Applied Surface Science, 252 (2005) 1812.
9. M. J. Alam, D. C. Cameron, Thin Solid Films, 377 (2000) 455.
10. J. C. C. Fan, J. B. Goodenough, J. Appl. Phys. 48 (1997) 3524.
11. A. W. C. Lin, N. R. Armstrong, T. Kuwana, Anal. Chem., 49 (1977) 1228.
12. T. Kugler, W. R. Salaneck, C. R. Acad. Sci. Paris, 1 (2000) 409.