<연구논문>

한국표면공학회지

J. Kor. Inst. Surf. Eng.

Vol. 47, No. 3, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.3.109>

모듈레이티드 펄스 스퍼터링으로 상온 증착한 Indium-Tin-Oxide (ITO) 나노 박막

유영군, 정진용, 주정훈*

군산대학교 공과대학 신소재공학과 플라즈마 소재 응용 센터

Indium Tin Oxide (ITO) Nano Thin Films Deposited by a Modulated Pulse Sputtering at Room Temperature

Younggoon You, Jinyong Jeong, Junghoon Joo*

Department of Materials Science and Engineering, Plasma Materials Research Center
Kunsan National University, Gunsan 573-701, Korea

(Received June 17, 2014 ; revised June 23, 2014 ; accepted June 27, 2014)

Abstract

High power impulse magnetron sputtering (HIPIMS), also known as the technology is called peak power density in a short period, you can get high, so high ionization sputtering rate can make. Higher ionization of sputtered species to a variety of coating materials conventional in the field of improving the characteristics and self-assisted ion thin film deposition process, which contributes to a superior being. HIPIMS at the same power, but the deposition speed is slow in comparison with DC disadvantages. Since recently as a replacement for HIPIMS modulated pulse power (MPP) has been developed. This ionization rate of the sputtered species can increase the deposition rate is lowered and at the same time to overcome the problems to be reported. The differences between the MPP and the HIPIMS is a simple single pulse with a HIPIMS whereas, MPP is 3 ms in pulse length is adjustable, with the full set of multi-pulses within the pulse period and the pulse is applied can be micro advantages. In this experiment, In_2O_3 : SnO_2 composition ratio of 9 : 1 wt% target was used, Ar : O_2 flow rate ratio is 4.8 to 13.0% of the rate of deposition was carried out at room temperature. Ar 40 sccm and the flow rate of O_2 and then fixed 2 ~ 6 sccm was compared against that. The thickness of the thin film deposition is fixed at 60 nm, when the partial pressure of oxygen at 9.1%, the specific resistance value of $4.565 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$, transmittance 86.6%, mobility $32.29 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ to obtain the value

Keywords : MPP(Modulated Pulse Power), ITO(Indium-Tin-Oxide), Resistivity, Room temperature, Transmittance, Nano thin film

1. 서 론

Indium-Tin-Oxide (ITO) 박막은 전기전도 및 광 투과 특성이 우수하므로 그 응용 범위가 다양하여 태양전지의 재료나 LED (Light Emitting Diode), LCD (Liquid Crystal Display)와 같은 FPD (Flat Panel Display)의 응용 및 화소전극으로서 이용되는 전도성 투명전극으로도 많이 사용되고 있다. 투명전극

은 비저항이 $1 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ 이하, 면저항이 $10^3 \Omega/\text{sq}$ 이하로 전기전도성이 우수하고 파장 380에서 780 nm의 가시광선영역에서의 투과율이 80%이상이라는 두 가지 성질을 만족시키는 박막이다. 실제 디스플레이 투명전극으로서의 사용에서는 image의 high response를 위해서는 $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$ 대의 비저항이 요구된다. 현재까지 개발된 전도성 고분자의 전도도가 산화물 전극에 따라서 열에 약한 고분자 기판위에 고분자의 ITO 박막을 증착하기 위하여 기존의 상용화된 DC나 RF power source에서 HIPIMS,

*Corresponding author. E-mail : jhjoo@kunsan.ac.kr

Table. 1 Result review of electrical and optical properties by various parameters of ITO prepared by post-annealing

Authors (year)	Power source	Material	Temperature (°C)	Thickness (nm)	Resistivity ($\times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$)	Transmittance (%)
L. Kerkache (2010)	RF sputtering	ITO	400	513	3.2	80
J. Hotovy (2013)	RF magnetron sputtering	ITO	280	570	1.4	80
H. H. Kim (2002)	RF Bias Effect of DC Sputtering	ITO	200	150	1.5	75
Kamon Aiempanakit (2008)	Dc magnetron sputtering	ITO	350	120	3.95	85
Min-Jong Keum (2008)	DC magnetron sputtering	ITO	room temperature	45~50	6.0	80%
Liu Wei (2011)	DC magnetron sputtering	ITO	150	150	35.7	86
Min Hyung Ahn (2013)	DC magnetron sputtering	ITO	room temperature	100	7.5	87
Akbar Eshaghia, (2013)	DC magnetron sputtering	ITO	40	300	6.6	75
Jiwen Xu (2014)	DC magnetron sputtering	ITO	280	150	1.1	80
Ralf Bandorf (2013)	HIPIMS	ITO	650	140	6.1	>80
Hyung-Jin Choi(2012)	Facial off-axis sputtering	ITO	120	100	4.2	83

pulsed DC 파워를 사용한 연구도 진행되고 있다.

표 1에서는 최근에 보고된 ITO 논문을 인용하였다. ITO의 경우 낮은 저항과 높은 투과도 특성으로 인해 현재까지 ITO 단일박막을 증착할 경우 주석 도펀트의 치환을 통한 활성화의 어려움과 비정질이 가지는 결함으로 높은 면저항을 나타내는 문제점을 가지고 있다. 이런 문제점이 있어 금속물질 (Ag)을 첨가하여 다중박막을 성장시켰다. 대부분 평판 디스플레이 및 태양 전지의 투명전극재료로 사용되어 왔지만, PET (Polyethylene phthalate)와 같은 유연 기판을 사용하는 정보전자 에너지 소자의 도전성 투명전극으로 사용하는 데는 어려움이 있다.

기존의 power source인 DC, RF magnetron sputtering와는 다르게 본 연구에서는 MPP (Modulated Pulse Power)를 사용하여 ITO 박막을 성장시켰다. 최근 몇 년간 고출력 펄스 스퍼터링, HIPIMS (High Power Impulsed Magnetron Sputtering), 기술이 개발되고 있지만, 같은 파워에서 DC에 비해 증착속도가 느리다는 단점을 가지고 있다. HIPIMS를 대체하기 위해 Modulated Pulse Power (MPP)가 개발되었다. 이것은 스퍼터 된 종들의 이온화율을 높일 수 있음과 동시에 증착율이 낮아지는 문제를 극복할 수 있다고 보고하고 있다. MPP와 HIPIMS와의 차이점은 HIPIMS는 간단한 하나의 펄스가 있는 반면에, MPP는 펄스 길이가 3 ms 안에서 조절 가능하며, 한 전체 펄스 주기 안에서 다중 세트 펄스와 micro 펄스를 인가할 수 있다는 장점이 있다. 디스플레이 및 태양전지 등에 사용되는 투명전도막에는 MPP를 이용한 연구가 아직 진행되지 않았다. 본 연구에서는 MPP를 이용하여 고출력 펄스 스퍼터

Fig. 1. Schematic of in-line type magnetron sputtering system (2 m $\times$ 1 m $\times$ 0.25 m in-line type magnetron sputtering system).

링 공정을 평가하고, 이것을 활용하여 투명전도막으로 사용되고 있는 ITO 박막을 제조하였으며, 산소 유량 공정 변수에 따른 박막의 구조적 물성 변화를 조사하고, 이를 통하여 상온에서 두께 60 nm로 고정하고 MPP power source로 증착한 ITO박막의 전기, 광학적 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 ITO 박막을 증착하는데 사용된 장비는 2 m $\times$ 1 m $\times$ 0.25 m 크기의 in-line type magnetron sputtering 시스템이다.

그림 1에서 ITO 타겟은 270 mm $\times$ 500 mm 크기의 $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$ 의 조성비는 무게비로 9 : 1이 도핑된 세라믹 사각 타겟이며, cathode는 타겟 사용효율을 높이기 위해 제작된 3-ring Magnet Moving Cathode (MMC)를 사용하였다. 기판의 크기는 500 mm $\times$ 500 mm이고, 기판과 타겟의 거리는 100 mm에서 좌

우로 움직일 수 있고, 이동속도는 32 mm/sec이다. 챔버의 도달압력은 2개의 Turbo Molecular Pump (TMP)와 1개의 cryo pump를 이용하여 5.6×10^{-7} Torr이며, 공정 압력은 4 mTorr로 고정하였다. 또한 ITO 박막을 증착하기 위해 macro pulse는 1,000 μ s, 평균 전력은 2.5 kW로 고정하기 위해 repetition rate는 자동조절 모드를 사용했고, micro pulse set은 전체 펄스 주기에 두 세트를 사용하였다. Ar : O₂의 유량비는 4.8%~13.0%의 비율로 상온에서 증착을 하였고, Ar의 유량은 40 sccm으로 고정을 시켰다. 박막의 면저항과 두께는 4-point probe (CMTSR1000N, Chang Min Co., Ltd.)와 surface profiler (Dektak-150, VEECO)를 사용하였으며, 투과도는 UV/VIS spectrophotometer (S-3100, SINCO)를 이용하여 300 nm에서 800 nm까지 측정하였다. 또한, FESEM (S-4800, Hitachi)을 이용하여 박막의 두께, 표면 형상, 단면 구조를, XRD (EMPYREAN, PANalytical)를 이용하여 결정 구조를 분석하였다. 표면의 거칠기를 측정하기 위해서 AFM (MultiMode 8, BRUKER) 분석이 되었다. MPP에 의해 생성된 플라즈마는 자작한 triple probe로 전자온도와 밀도를 측정하였고, 측정된 전자온도와 밀도가 정확하게 측정이 되었는지 확인하기 위해 wise probe와 비교를 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2에서는 Ar : O₂의 유량비 4.8%~13.0% 증착한 60 nm 두께의 ITO 박막의 XRD (X-Ray Diffraction) 분석결과를 나타낸 것이다. 이 결과를 통해 결정구조와 성장방향에 대해 알 수 있었다. ITO의 결정을 구성하는 주 성장방향이 (222)과 (400)면임을 알 수 있었다. 그 외 (211), (440), (622) 등의 peak

Fig. 2. Ar : O₂ partial pressure difference in the XRD analysis (position of (2 2 2), (4 0 0), (4 4 0) diffraction peaks).

가 관찰되었다. (211), (440), (622)면에서는 In₂O₃의 결정면이 성장했다는 것까지 확인 하였다. Ar : O₂의 유량비를 6.9% 이하가 되면, 나노 결정 또는 비정질의 박막이 성장 되었다는 것을 확인 할 수가 있었다. 이러한 이유는 산소량에 따라 금속입자들의 결합력이 달라서 생기는 차이로 추정 된다. 또한 기판의 온도를 높여주게 되면 확산이 용이해져 ITO 박막의 결정화가 진행되고 결정입자가 성장되는 것으로 생각된다.

표 2에서 Ar:O₂의 유량비 4.8%~13.0%로 하였을 때 모두 치밀한 박막을 얻을 수 있었다.

그림 3에서는 투과도를 나타낸 자료이다. 550 nm 파장에서 Ar : O₂의 유량비를 9.1%로 하였을 때 투과도가 86.6%로 나온 것을 확인 하였다. 또한 그림 4에서는 Ar : O₂의 유량비를 9.1% 기준으로 하였을 때 산소유량이 많아질수록 비저항, 투과도가 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 위 결과에서 Ar : O₂의

Table 2. Oxygen partial pressure of 4.8 to 13.0 percent growth from a dense surface thin film formation

Ar : O ₂ (4.8%)	Ar : O ₂ (6.9%)	Ar : O ₂ (9.1%)	Ar : O ₂ (11.1%)	Ar : O ₂ (13.0%)

Fig. 3. Ar: O₂ partial pressure difference transmittance spectra of the ITO thin film.

Fig. 4. Oxygen partial pressure on the Electrical and Optical Properties (Working pressure : 4 mTorr, Ar/O₂ flow : 40 sccm / 2 ~ 6 sccm, Average power: 2.5 kW).

유량비를 9.1%로 하였을 때 낮은 비저항과 높은 투과도를 얻었다. ITO 박막의 두께에 따라 비저항과 투과도를 TCO 기준에 맞추기는 힘들다. 이러한 이유는 ITO 박막을 얇게 증착하였을 경우에는 산소와 충분히 결합하여 캐리어로 작용하는 산소공공의 수가 감소하여 전기전도 특성이 나빠지게 되고, 반대로 두껍게 박막을 증착하였을 경우에는 전기전도도가 좋아지나, 광투과율도 떨어지는 이유로 설명이 된다. 또한 ITO 박막에서 증착 온도가 높고 증착 속도가 느린 경우 원자의 이동도가 박막의 성장 속도보다 빠르기 때문에 박막은 균일하다. 반대로 증착온도가 낮고 증착 속도가 빠를 경우 박막의 성장 속도가 원자 이동도보다 빠르므로 산소가 결핍되고, Sn이 많은 상에서는 SnO₂, SnO, 그리고 Sn₃O₄ 등의 tin oxide 혼합상이 형성되고 이로 인하여 박막의 darkening 현상이 나타나고 전기 전도도의 감소를 초래한다고 보고 되어있다.

그림 5는 AZO target에서 OES-ICCD로 이온화를

Fig. 5. OES-ICCD sequential mode using weakly, strongly ionized plasma peak of 810.7 nm Ar neutral measure and compare (target : AZO).

Fig. 6. Waveform of discharge voltage, current and input micro pulse (τ_{on} 6 μ s, τ_{off} 34 of 500 μ s, micro pulse set #1 and τ_{on} 10 μ s, τ_{off} 15 of 500 μ s micro pulse set #2 within one macro pulse).

을 측정 한 data이다. 첫 번째 macro pulse, weakly ionized plasma 영역에서는 측정이 끝나게 되고 두 번째 macro pulse, strongly ionized plasma를 측정하기 위하여 trigger 신호 이후 500 μ s 동안 delay하고, 400 μ s 동안 측정을 진행한다. 이와 같은 방법으로 MPP를 이용하여 방전된 plasma를 측정하였다. Ar 중성 peak인 810.72 nm를 고정하고, 그림 6과 같은 조건의 sequential mode를 이용하여 weakly/strongly ionized plasma를 측정하였다. weakly ionized plasma의 측정 결과 6,313 cps의 강도를 나타내었고, strongly ionized plasma를 측정한 결과 26,146 cps의 강도를 측정하였다. 약 4.14배의 강도 차이가 확인되었고, 이를 토대로 strongly ionized plasma 영역에서 Ar 중성 입자의 이온화율이 4배 이상 높다는 것을 예측할 수 있었다.

그림 7은 triple probe를 이용한 전자온도 (Te)와

Fig. 7. Using a triple probe Te, Ne measurements (a) (The bias between probe 1 and probe 3 V13 is 54 V; probe 2 is allowed to float in the plasma discharge. The oscilloscope ground is isolated from the wall voltage and connected to chamber ground. Two differential probes are used to measure V12 and the potential drop VR across a 10 kresistor) (b) Using a wise probe Te, Ne measured at Hanyang University.

전자밀도 (Ne)를 측정한 값이고, 한양대 wise probe로 측정한 Te, Ne 값이다. Ne 같은 경우 electron density의 값이 약 $5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 로 비슷한 값을 같으나 electron temperature의 경우 1 order의 차이를 보인다. 위 값에서 electron density는 고밀도의 plasma discharge를 확인 할 수가 있다.

그림 8에서 증착된 박막의 조성비와 원자의 화학적 상태를 구하기 위해 XPS를 사용 하였다. X-ray 원으로는 Al K- α line (1486.6 eV)을 사용하였다. XPS depth profiling 13 level narrow scan에서 fitting을 한 결과값이다. 표 3에서 In 3d peak로써 peak가 3d 5/2와 3d 3/2 두 개로 갈라짐을 보여주고, In 3d 5/2의 경우 peak의 위치가 450 eV에서 나타나게 되는데 이는 금속 상태에서의 결합에너지 (443.9 eV)보다 1.1 eV 큰 것이다. 이는 ITO 박막 내 In이 산소와 결합하여 In_2O_3 상태로 존재하기 때문이라고 생각된다. 또한 Sn 3d 5/2 (487.0 eV)의 Sn metal 상태 (485.2 eV)보다 1.4 eV 큰 값으로 나타난다. 이 결과로 볼 때 Sn도 SnO_2 형태로 결합되어 있음을

Fig. 8. XPS spectra of the ITO coatings deposited using MPP with different O_2 flow contents (a) In 3d, (b) Sn 3d, (c), O 1s.

알 수 있다. ITO 박막은 In과 Sn이 화학적으로 산소와 결합한 상태로 있음을 알 수 있었다. 또한 $\text{Ar} : \text{O}_2$ 9.1 %에서 타겟 조성비와 같은 $\text{In}_2\text{O}_3 : \text{SnO}_2$ (9 : 1)과 가장 근접한 것도 알 수 있었다. 그림 9는 ITO 표면에서 조성을 분석한 값이다. 박막 표면에 불순물보다 매질의 강도가 높아 깨끗한 박막을 얻었다고 생각을 한다. 이를 위해 표면거칠기를 측정 하였다.

Fig. 9. XPS spectrum of wide scan film deposited on ITO conductive glass substrate.

표 4는 AFM 관찰결과로부터 얻은 ITO 박막의 표면거칠기 값을 나타내고 있다. 표면거칠기는 표 4의 (a)에서는 2.204 nm, (b)에서는 3.471 nm, (c)에서는 0.546 nm, (d)에서는 2.279 nm 와 (e)에서 1.836 nm으로 나타났다. ITO 박막이 투명 전극으로

사용될 때 표면의 평탄화는 중요한 요건이다. 표면 거칠기가 작은 표면은 두께가 얇은 박막에서 전자의 표면 산란을 줄여주어 전기 전도도를 증진시킬 수 있으며 빛의 표면 산란을 줄여 가시광선에 대한 투과도를 높일 수 있다. 또한 디스플레이 공정은 다층 박막의 형성을 통하여 이루어짐으로 ITO 박막 위에 다른 박막을 적층할 때 표면 거칠기로부터 유발될 수 있는 문제점들을 줄여 줄 수 있다. MPP를 사용하여 얇은 박막의 열처리를 하였을 때, 비저항이 기존보다 낮아 질 것으로 예상이 되고, 박막두께가 얇아짐에 따라 얇은 display touch panel이 될 것으로 기대하고 있다.

결론

본 연구에서는 ITO 박막을 In-line type magnetron sputtering 방법을 이용하여 기판은 glass, 온도는 상온에서 oxygen 분위기로 증착하였다. $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2$ 의 조성비는 9:1 wt% 도핑된 세라믹 사각 타겟으로 증착을 하였다. 성장된 박막의 조성 및 상태를

Table 3 Chemical compositions of the ITO surface measured by XPS

		Ar : O ₂ (4.8%)	Ar : O ₂ (6.9%)	Ar : O ₂ (9.1%)	Ar : O ₂ (11.1%)	Ar : O ₂ (13.0%)
In ₂ O ₃	Area	206803.9	131253.74	320942.89	336096.41	153832.67
	Atomic %	78.46	78.48	86.81	86.11	75.49
SnO ₂	Area	54296.4	35561.24	45705.45	51674.82	47392.93
	Atomic %	20.6	21.26	12.36	13.24	23.26
O ₂	Area	2460.8	434.37	3024	2533	2567
	Atomic %	0.94	0.26	0.83	0.65	1.25

Table 4. AFM images of ITO thin films deposited under different sputtering (a) O₂ 2 sccm, (b) O₂ 3 sccm, (c) O₂ 4 sccm (d) O₂ 5 sccm (e) O₂ 6 sccm (Working pressure : 4 mTorr, Ar flow : 40 sccm, Average power: 2.5 kW

Roughness : 0.831 nm	Roughness : 1.060 nm	Roughness : 0.372 nm	Roughness : 0.534 nm	Roughness : 0.719 nm
Ar : O ₂ (4.8%)	Ar : O ₂ (6.9%)	Ar : O ₂ (9.1%)	Ar : O ₂ (11.1%)	Ar : O ₂ (13.0%)

알아보기 위하여 사용한 XPS 결과값에서 결합 에너지 차이를 조사해본 결과 indium과 tin이 oxygen과 결합한 In_2O_3 와 SnO_2 형태로 막 내에 존재하고 있다는 것을 확인 할 수가 있었고, Ar : O_2 에서 산소의 비율을 9.1%로 하였을 때 박막의 전기적 성질이 가장 좋은 결과를 얻었다. 가장 우수한 박막의 성질을 나타내는 sample의 경우 광 투과율이 85%이상, 비저항은 $4.565 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 전하농도는 $3.57 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 이동도는 $38.29 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 를 얻었다.

Acknowledgement

본 논문(저서)은 산업통상자원부 IT산업원천기술개발사업(10041926, 초미세 반도체와 플렉서블디스플레이공정을 위한 무기물 박막증착용 고밀도플라즈마 기술개발)으로 지원된 연구임.

REFERENCES

1. Kentaro Utsumi, Osamu Matsunaga, Tsutomu Takahatai, Thin solid film, 334 (1999) 30-34.
2. Q. F. Wei, Journal of Adhesion Science and Technology 24 (2010) 135-147.
3. S. B. Kang, Y. J. Noh, S. I. Na, H. K. Kim, Solar Energy Materials & Solar Cells 121 (2014) 85-91.
4. Artorn Pokaipisit, Mati Horprathum and Pichet Limsuwan, Kasetsart J. (Nat. Sci.) 42 (2008) 362-366.
5. H. Kim, J. Lee and C. Park, Journal of the Korean Physical Society, 41 (2002) 395-399.
6. J. F. Li, Progress In Electromagnetics Research Symposium, Beijing, China, March 23-27 (2009) 1073.
7. W. yang, J. Joo, J. Kor. Inst. Surf. Eng. 45 (2012)
8. P. K. Bull. Mater. Sci., 29 (2006) 323-330. © Indian Academy of Sciences.
9. Y. Li, SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, Surf. Interface Anal. 39 (2007) 756-760, Published online 13 August 2007 in Wiley InterScience DOI: 10.1002/sia.2585
10. S. K. So. Appl. Phys. A 68 (1999) 447-450, DOI 10.1007, s003399900968
11. L. Kerkache *et al.*, International Conference on Renewable Energies and Power Quality (ICREPQ'10) (2010) 23-25.
12. J. Hotovy *et al.*, Applied Surface Science 269 (2013) 81-87.
13. H. H. Kim, M. J. Cho, K. J. Lim, J. H. Shin, J. I. Park, and J. I. Ahn, International Conference on Electrical Engineering (2002) 1257-1259.
14. Kamon Aiempnanakit, Pattana Rakkwamsuk and Supattanapong Dumrongrattana, Kasetsart J. (Nat. Sci.) 42 (2008) 351-356.
15. M. J. Keumand, J. G. Han, Journal of the Korean Physical Society, 53 (2008) 1580-1583.
16. L. W., S. Cheng, Journal of Semiconductors, 32 (2011) 013002-1-013002-4.
17. M. H. Ahn, E. S. Cho, S. J. Kwon, Vacuum 101 (2014) 221-227.
18. Akbar Eshaghia, Alireza Graeli, Optik 125 (2014) 1478-1481.
19. J. Xu, Z. Yang, H. Wang, H. Xu, X. Zhang, Materials Sciencein Semiconductor Processing 21 (2014) 104-110.
20. Ralf Bendorf *et al.*, 2013.04.22, HIPIMS-ITO from Cylindrical Cathodes
21. H. J. Choi, S.-G. Yoon, J. H. Lee, J. Y. Lee, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 1 (2012) Q106-Q109.