Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 24, No. 6 (2014) 252-255
http://dx.doi.org/10.6111/JKCGCT.2014.24.6.252

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

Effects of oxygen partial pressure on the properties of indium tin oxide film on PET substrates by RF magnetron sputtering

Seon Tae Kim, Tae Gyu Kim*, Hyun Cho* and Jin Kon Kim*,†

Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea
**Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea*

(Received November 11, 2014)
(Revised December 8, 2014)
(Accepted December 12, 2014)

Abstract Indium tin oxide (ITO) films with various oxygen partial pressure from 0 to 6×10^{-5} Pa were prepared onto polyethylene terephthalate (PET) using RF magnetron sputtering at room temperature. The structural, electrical and optical properties of the grown ITO films were investigated as a function of the oxygen partial pressure. The amorphous nature of the ITO films was dominant at the partial pressure below 1×10^{-5} Pa and the degree of crystallinity increased as the oxygen concentration increased further. This structural change comes with the increased carrier concentration and reduction of the electrical resistivity down to 9.8×10^{-4} Ω · cm. The average transmittance (at 400~800 nm) of the ITO deposited on the PET substrates increased as the oxygen partial pressure increased and transmittance above 80 % was achieved with the partial pressure of 4×10^{-5} Pa. The results show that the choice of optimal oxygen partial pressure can present improved film crystallinity, the increased carrier concentration, and the enhancement in the electrical conductivity.

Key words Indium tin oxide (ITO), PET substrate, Resistivity, Optical transmittance

RF 마그네트론 스퍼터링법에 의해 PET 기판 위에 증착된 ITO 박막의 특성에 대한 산소 분압의 영향

김선태, 김태규*, 조현*, 김진곤*,†

부산대학교 나노융합기술학과, 밀양, 627-706
*부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 밀양, 627-706

(2014년 11월 11일 접수)
(2014년 12월 8일 심사완료)
(2014년 12월 12일 게재확정)

요 약 ITO(indium tin oxide) 박막을 RF 마그네트론 스퍼터링법에 의해 산소 분압을 0에서 6×10^{-5} Pa로 변화시킨 조건 하에서 PET 기판 위에 증착하였고, 산소 분압에 따른 ITO 박막의 전기적, 광학적 특성과 결정성의 변화를 조사하였다. 산소 분압이 1×10^{-5} Pa 이하에서는 증착된 ITO 박막은 비정질 구조를 가지는 반면에 2×10^{-5} Pa 이상에서는 결정질임을 확인하였다. 이러한 구조적 변화와 더불어 전하 캐리어 농도와 비저항이 증가하였다. 산소 분압이 4×10^{-5} Pa에서 최소 비저항(9.8×10^{-4} Ω · cm)을 얻을 수 있었다. ITO/PET 박막의 광투과율도 산소 분압이 증가함에 따라 증가하였으며 산소 분압 4×10^{-5} Pa에서 80 % 이상을 나타내었다. 본 연구를 통하여 최적의 산소 분압 선정이 ITO 박막의 결정성 향상, 캐리어 밀도 향상 그리고 전기전도도 향상 효과를 나타냄을 확인하였다.

1. 서 론

ITO(indium tin oxide)는 전기저항이 낮고 가시광 영역에서 광투과도가 매우 우수하여[1, 2], 평면 디스플레이와 광전 소자 등에 투명 전도성 재료로 널리 사용되고 있다[3, 4]. 최근에 플렉시블 전자 산업 분야에 대한 관심이 높아짐에 따라 플라스틱 기판 위에 고품질 ITO 박막을 제작하고자 하는 연구도 활발히 이루어지고 있다[5-7]. 플라스틱 기판으로 다양한 폴리머가 사용되고 있지만, 높은 광투과도와 우수한 기계적 성질 그리고 상대적

†Corresponding author
Tel: +82-55-350-5283
Fax: +82-55-350-5289
E-mail: kimjk@pusan.ac.kr

www.kci.go.kr

으로 낮은 가격 때문에 PET(polyethylene terephthalate)가 플렉시블 기판으로 주로 사용되고 있다. 그러나 고품질 ITO 박막을 얻기 위해서는 ITO의 높은 결정성이 요구되며, 결정성을 향상시키기 위해 200도 이상의 높은 공정 온도를 필요로 한다[8]. PET는 유리 전이 온도가 낮아 공정 온도를 높일 수 없기 때문에 PET 기판 위에 우수한 특성을 가지는 ITO를 제작하는 것은 어렵다[9]. 이로 인해 PET 기판 위에 제작된 ITO 박막은 낮은 결정성과 낮은 전기 전도도를 가지게 된다.

본 논문에서는 의도적인 열처리를 하지 않고 우수한 비저항을 가진 ITO 박막을 얻기 위해 아르곤-산소 혼합 기체를 사용하였다. 다양한 산소 분압을 적용하여 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 상온에서 PET 기판 위에 ITO 박막을 증착하였다. 이렇게 증착된 ITO 박막의 산소 분압에 따른 결정성, 비저항, 광투과도를 분석하기 위해 Ellipsometry, XRD, Hall effect measurement, UV-vis spectrometer를 이용하여 측정을 실시하였다.

2. 실험방법

ITO 박막은 90 wt% In_2O_3-10 wt% SnO_2 합금 타겟을 사용하여 두께 0.125 mm 상용 PET 기판에 rf 마그네트론 스퍼터를 이용하여 상온에서 증착하였다. PET 기판은 아세톤, 에탄올 그리고 2차 증류수에서 각각 10분간 상태로 초음파 세척하였다. 챔버의 초기 진공은 3.0×10^{-5} Torr 이하로 유지하였고, 증착하는 동안 공정 압력은 10 mTorr로 유지하였다. 전체 가스 유량은 50 sccm으로 고정하고, 산소의 분압은 아르곤 가스와 산소 가스의 유량을 MFC(Mass Flow Controller)로 제어하여 1×10^{-5} Torr에서 6×10^{-5} Torr까지 변화시켰다. 기판과 타겟 간의 거리는 8 cm, 스퍼터 파워는 150 W로 적용하였다. ITO 박막의 두께는 250 nm 정도로 증착하였다.

증착된 ITO 박막의 두께는 spectroscopic ellipsometry (SE, Jobin-Yvon, UVISEL)를 이용하여 측정하였고, 박막의 결정 구조는 X-ray diffraction (XRD, Empyrean, Empyrean series 2)를 이용하여 분석하였다. 비저항과 전하 농도 그리고 이동도를 측정하기 위해 Hall effect measurement (Ecopia, HMS-3000) 장비를 이용하였다. 광투과도는 UV-vis spectrophotometer(Thermo Scientific, Evolution 220)를 사용하여 300~1000 nm 영역의 파장에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 토의

Fig. 1은 여러 산소 분압에서 ITO 박막이 증착된 PET 기판과 순수 PET의 XRD 분석 결과이다. 산소가 첨가되지 않은 순수 Ar과 산소 분압이 1×10^{-5} Torr인 상태에서 ITO 박막이 증착된 경우에는 기판인 PET와 관련된 $2\theta = 25\text{-}26^{o}$과 54^{o} 부근 peak 외에는 다른 peak은 관

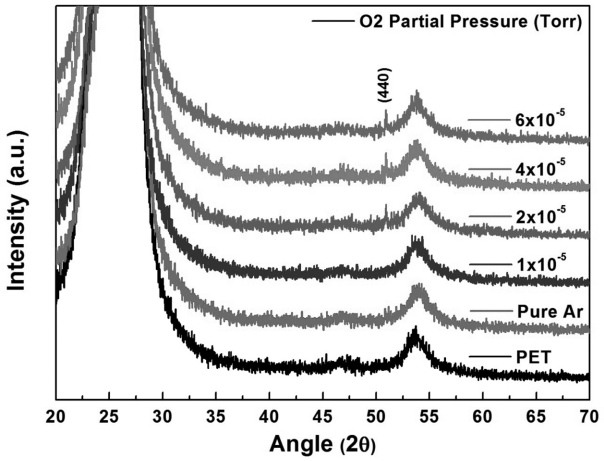

Fig. 1. X-ray diffraction spectra of ITO films deposited on PET substrates with different oxygen partial pressures.

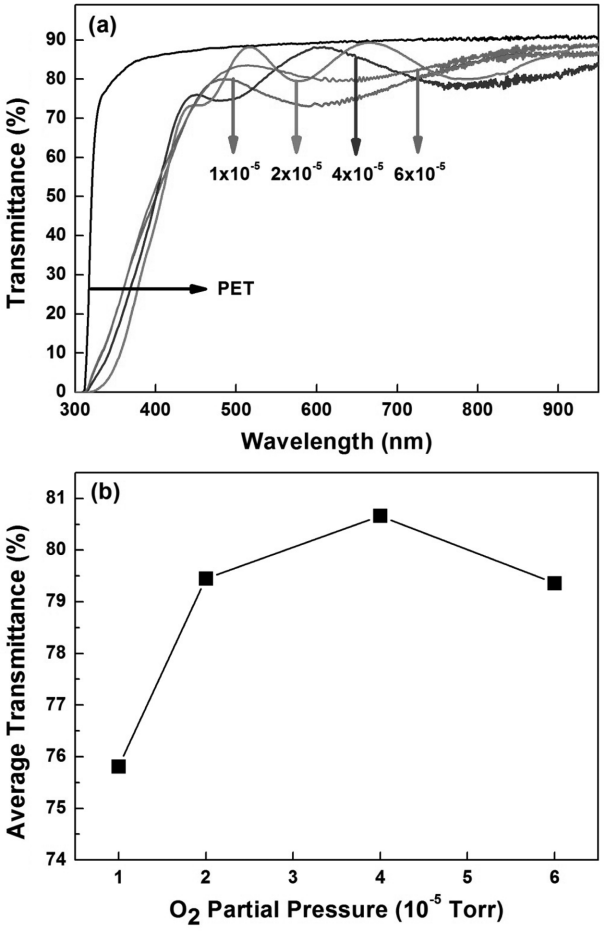

Fig. 2. (a) Transmittance spectra and (b) average transmittance (400~800 nm) of ITO films deposited on PET substrates with different oxygen partial pressures.

www.kci.go.kr

찰되지 않는다. 이는 이러한 조건으로 제작된 ITO 박막은 비정질 상태임을 의미한다. 산소 분압이 2×10^{-5} Torr 이상 증가하면 $2\theta = 50.8^{o}$에서 (440) orientation이 발달하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 ITO 박막의 결정성이 증가함을 의미한다.

Fig. 2(a)와 (b)는 ITO가 증착된 PET 기판의 산소 분압에 따른 광투과 스펙트럼과 가시광 영역(400~800 nm)에서의 평균 투과도이다. Fig. 2(b)에서 보는 바와 같이 산소 분압이 1×10^{-5} Torr에서 2×10^{-5} Torr로 증가할 때 평균 투과도가 75.8 %에서 79.5 %로 증가하고 이후 산소 분압이 4×10^{-5} Torr에서 80.7 %로 약간 증가 후 6×10^{-5} Torr에서 다시 감소한다. 산소 분압이 1×10^{-5} Torr인 경우 증착된 ITO 박막은 비정질 상태이고, 산소 분압이 2×10^{-5} Torr 이상에서 증착되는 경우 ITO 박막의 결정성이 증가하는 Fig. 1에 나타낸 XRD 분석 결과와 잘 일치한다.

Fig. 3은 산소 분압에 따른 전하 캐리어 농도와 이동도의 변화를 나타낸 것이다. 전하 캐리어 농도는 산소 분압이 증가함에 따라 증가하여 산소 분압이 4×10^{-5} Pa일 때, 최대값인 $12.88 \times 10^{21}/cm^3$을 나타내고 산소 분압이 6×10^{-5} Pa일 때 약간 감소한다. 이러한 산소 분압의 증가에 따른 전하 캐리어 농도의 증가는 ITO 박막의 구조가 산소 분압이 증가하면 비정질에서 결정질로 바뀌기 때문이다. ITO 박막의 구조가 비정질인 경우 단범위 영역에서 비규칙적인 구조로 묶여 있던 일부 전자들이 구조가 결정질로 변하면서 bound 상태를 벗어나게 된다[10]. Fig. 1에서 확인할 수 있는 바와 같이 산소 분압이 증가할수록 증착된 ITO 박막의 결정성이 증가하는 결과와 잘 일치한다. ITO 박막에서 캐리어 농도에 기여하는 요소는 산소 공공과 In^{3+} 자리에 활성화된 Sn^{4+} 이온이다. 적절한 산소의 공급은 ITO 박막의 결정성을 증가시키지만, 과도한 산소의 공급은 산소 공공을 채우고 Sn-O 화학 결합을 형성함으로써 치환된 Sn^{4+} 이온을 비활성화시킬 수 있다[11]. 이 결과로 높은 산소 분압에서는 전하 농도의 감소와 이에 따른 전도도의 감소가 일어날 수 있다. 이동도는 산소가 첨가되지 않았을 때 27.15 $cm^2/V \cdot sec$로 가장 낮은 값을 가졌고, 산소 분압이 1×10^{-5} Pa일 때 이동도가 약 10 % 증가하였다. 그리고 산소 분압이 증가할수록 이동도는 조금씩 증가하였고, 6×10^{-5} Pa에서 최대값인 31.56 $cm^2/V \cdot sec$을 나타내었다.

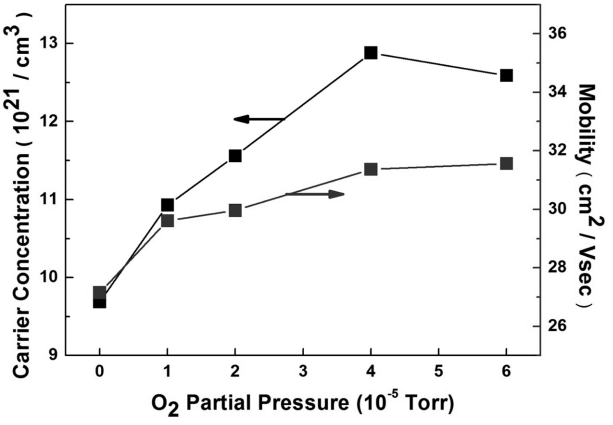

Fig. 3. Carrier concentration and Hall mobility of ITO films deposited on PET substrates with different oxygen partial pressures.

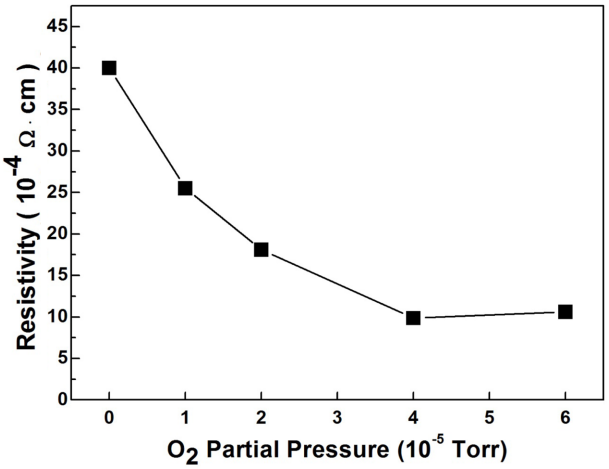

Fig. 4. Resistivity of ITO films deposited on PET substrates with different oxygen partial pressures.

Fig. 4는 산소 분압에 따른 ITO 박막의 비저항 변화를 나타낸 것이다. 산소 분압이 증가함에 따라 비저항은 감소한다. 산소 분압이 4×10^{-5} Pa일 때 최소값 9.85×10^{-4} Ω · cm으로 측정되었으며, 산소 분압이 6×10^{-5} Pa으로 증가하면 약간 증가하였다. 너무 낮은 산소 분압은 building material의 결핍으로 인해 성장하는 ITO의 결정이 표면적 대 체적비(surface to volume ratio)를 최대로 하기 위해 수지상 형태로 성장하는 경향을 나타내고, 이는 전기적 특성을 악화시킨다는 보고가 있다[12]. 반대로, 적정 이상의 과도한 산소 분압은 과도한 산소 원자의 공급으로 인해 산소 공공이 감소하여 전하 캐리어의 농도가 급격히 줄어들게 된다. 이는 ITO의 전기 전도도에 큰 감소를 야기시킨다.

4. 결 론

본 연구에서는 PET 기판에 RF magnetron sputtering 법으로 증착 시 산소 분압에 따른 ITO 박막 특성을 조사하기 위해 아르곤-산소 혼합가스를 사용하여 ITO 박막을 제조하였다. 산소 분압이 2×10^{-5} Pa 이상일 때 증착된 ITO 박막은 결정성을 나타내었다. 산소 분압이 증가함에 따라 비저항은 감소하다가 4×10^{-5} Pa에서 가장

www.kci.go.kr

낮은 저항값 $9.85 \times 10^{-4}\ \Omega \cdot cm$을 보였으며, 그 이상의 산소 분압에서는 비저항이 증가하였다. 이러한 비저항의 변화는 산소 분압의 변화에 따른 전하 캐리어 농도의 변화가 주 요인임을 확인하였다. 광투과도는 산소 농도에 큰 영향을 받지 않았으나 산소 분압 4×10^{-5} Pa에서 80 % 이상의 투과도를 얻을 수 있었다. 결론적으로 의도적인 열처리를 하지 않고 적절히 산소 분압에서 우수한 전기적 특성과 투과도를 가진 ITO 박막을 제조할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

References

[1] L. Kerkache, A. Layadi, E. Dogheche and D. Remiens, “Physical properties of RF sputtered ITO thin films and annealing effect”, J. Phys. D: Appl. Phys. 39 (2006) 184.
[2] N. Nadaud, N. Lequeux and M. Nanot, “Structural studies of tin-doped indium tin oxide (ITO) and $In_4Sn_3O_{12}$”, J. Solid State Chem. 135 (1998) 140.
[3] B.H. Lee, I.G. Kim, S.W. Cho and S.H. Lee, “Effect of process parameters on the characteristics of indium tin oxide thin film for flat panel display application”, Thin Solid Films 302 (1997) 25.
[4] S.K. Park, J.I. Han, W.K. Kim and M.G. Kwak, “Deposition of indium-tin-oxide films on polymer substrates for application in plastic-based flat panel displays”, Thin Solid Films 397 (2001) 49.
[5] D.C. Paine, T. Whitson, D. Janiac, R. Beresford, C.O. Yang and B. Lewis, “A study of low temperature crystallization of amorphous thin film indium-tin-oxide”, Appl. Phys. 85 (1999) 8445.
[6] L. Hao, X. Diao, H. Xu, B. Gu and T. Wang, “Thickness dependence of structural, electrical and optical properties of indium tin oxide (ITO) films deposited on PET substrates”, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 3504.
[7] D.H. Kim, M.R. Park, H.J. Lee and G.H. Lee, “Thickness dependence of electrical properties of ITO film deposited on a plastic substrate by RF magnetron sputtering”, Appl. Surf. Sci. 253 (2006) 609.
[8] R.B.H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya and Y. Takahashi, “Tin doped indium oxide thin films: Electrical properties”, J. Appl. Phys. 83 (1998) 2631.
[9] I. Hamberg and C.G. Granqvist, “Evaporated sndoped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy efficient windows”, J. Appl. Phys. 60 (1986) R123.
[10] S. Ohno, Y. Kawaguchi, A. Miyamura, Y. Sato, P.K. Song, M. Yoshikawa, P. Frach and Y. Shigesato, “High rate deposition of tin-doped indium oxide films by reactive magnetron sputtering with unipolar pulsing and plasma emission feedback systems”, Sci. Technol. Adv. Mater. 7 (2006) 56.
[11] G.B. Gonzalez, T.O. Mason, J.P. Quintana, O. Warschkow, D.E. Ellis, J.H. Hwang, J. Hodges and J. Jorgensen, “Defect structure studies of bulk and nano-indium-tin oxide”, J. Appl. Phys. 96 (2004) 3912.
[12] P. Thilakan and J. Kumar, “Reactive thermal deposition of indium oxide and tin-doped indium oxide thin films on InP substrates”, Thin Solid Films 292 (1997) 50.

www.kci.go.kr