

저온 E Beam 증착 공정으로 제조된 폴리에테르설폰 유연기판용 ITO 필름 특성 연구

류주민 · 강호종[†]

광 에너지 소재 연구 센터, 단국대학교 고분자시스템공학과
(2012년 3월 7일 접수, 2012년 3월 29일 수정, 2012년 3월 30일 채택)

A Study on Characteristics of Tin-doped Indium Oxide Film for Polyethersulfone Flexible Substrate by Low Temperature E Beam Deposition Process

Jumin Rhew and Ho-Jong Kang[†]

Center for Photofunctional Energy Materials,

Dept. of Polymer Sci. and Eng., Dankook University, #126 Jukjeon-dong Sugi-ku, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea

(Received March 7, 2012; Resived March 29, 2012; Accepted March 30, 2012)

초록: 광전소자 유연기판으로 사용되는 폴리에테르설폰(PES) 필름 위에 E beam을 이용하여 저온 증착된 indium tin oxide(ITO) 박막 특성을 살펴보았다. 증착 시 기판 온도가 증가함에 따라 저온 열처리 과정에서 ITO 결정화가 잘 이루어져 면 저항의 감소와 투과도가 증가됨을 알 수 있었다. 증착 시 사용된 산소 가스는 ITO의 결정화를 촉진시켜 면 저항 감소와 투과도 증가에 도움을 줌을 확인하였다. PES 기판 표면 거칠기가 증가될수록 증착된 ITO의 결정화가 잘 이루어지지 않으며 이는 면 저항의 증가 및 투과도의 감소 요인으로 작용함을 알 수 있었다.

Abstract: The characteristics of indium tin oxide (ITO) thin film deposited on polyethersulfone (PES) film by low temperature E beam has been studied for the flexible photovoltaic devices. It was found that the substrate temperature in the deposition process affected the crystallization behavior of ITO during the post low temperature annealing process. Higher substrate temperature resulted in the increase of crystallinity of annealed ITO. Consequently, the lowering of sheet resistivity and better transmittance were obtained. Crystallization of ITO during the annealing process was facilitated by using oxygen gas in the deposition process and resulted in the enhancement on sheet resistivity and transmittance of ITO. The surface roughness of PES film prohibited the crystallization of ITO during the annealing process and it caused the increase of sheet resistivity and the decrease of transmittance of ITO.

Keywords: indium tin oxide, flexible substrate, polyethersulfone, crystallinity, sheet resistivity, transmittance.

서 론

최근 디스플레이, 태양전지와 같은 다양한 광전소자의 개발이 진행됨에 따라 이들 소자에 필수 구성 요소인 투명전극(TCO) 연구가 함께 추진되고 있다.¹ 이 중 indium tin oxide (ITO)는 면 저항이 낮고 투명성이 높으며 기판과의 접착력 그리고 화학적 안정성이 우수하여 현재 광전소자의 투명전극으로 가장 널리 사용되고 있는 소재이다.^{2,3}

ITO가 낮은 면 저항과 우수한 투명성을 가지기 위해서는 일반적으로 ITO를 스퍼터^{4,5} 혹은 E beam^{6,7} 의하여 기판에 증착한 후 300-400 °C로 열처리하여 ITO의 결정화를 유발시키는 후 공정이 필수적이다.^{8,9} 이러한 열처리 공정에

의한 결정화는 증착된 ITO 성막의 형태에 영향을 받으며 이는 증착 형성조건에 따라 매우 달라진다.¹⁰⁻¹² 결정화에 영향을 주는 성막 형성조건으로는 증착 시 도입된 산소 가스 분압과 기판 온도가 가장 중요한 인자인 것으로 알려지고 있다.¹³ 즉, 열처리 공정에서 우수한 결정화도를 얻기 위해서는 적정 산소분압의 유지와 함께 고온에서의 ITO 증착이 요구되어지고 있다.

최근 유연 광소자(flexible photovoltaic devices)는 유리 기판을 대신하여 유연성이 우수한 고분자를 기판으로 사용하며 이에 대한 연구가¹⁴⁻¹⁸ 활발하게 이루어지고 있다. 광전소자에 유연기판을 적용하기 위해서는 유연기판을 이용한 투명전극의 개발이 함께 이루어져야 한다. 유리기판과는 달리 고분자 유연기판은 상대적으로 치수안정성을 유지하는 내열온도가 낮아 ITO 결정화를 위하여 고온 증착 및 열처리가 필요로 하는 ITO 증착 공정 적용에는^{14,15} 그 사용 한계점

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjkang@dku.edu

을 가진다. 이를 개선하기 위하여 저온 증착이 가능한 TCO 전극재료로 ZnO와^{16,17} 다양한 doped ZnO의¹⁸ 개발이 진행되고 있으며 최근 전도성 고분자¹⁹ 및 카본나노튜브를²⁰ 이용한 TCO 전극 개발이 함께 이루어지고 있다. 새로운 소재의 개발과 함께 플라스틱 유연기판에 기존 ITO를 적용하기 위한 방법을 개발하기 위해서는 고분자 열변형 온도 아래의 낮은 온도에서 ITO 증착과 이러한 저온 공정에서 얻어진 ITO의 저온 열처리에 따른 결정화에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 유연기판 소재로 사용되고 있는 폴리에테르설폰(PES) 필름 위에 다양한 온도에서 E beam을 이용하여 ITO를 저온 증착하고 증착조건이 저온 열처리에 의한 ITO 결정화에 미치는 영향을 살펴보았다. 이와 함께 ITO의 결정화도 증가에 따른 ITO의 면 저항 및 투명성 변화를 알아보았다. 아울러 PES 표면 거칠기가 ITO 결정화에 미치는 영향을 함께 살펴보았다.

실 험

본 연구에서 사용한 ITO 타겟은 Kurt J. Lesker 사의 In_2O_3 와 SnO_2 가 90:10 조성비로 이루어진 세라믹 소결체를 이용하였다. 고분자 유연기판으로는 두께가 200 μm 이고 표면 거칠기가 4 nm인 PES 필름을 아이컴포넌트사에서 공급받아 사용하였다. PES 기판의 표면 거칠기가 증착 후 열처리에 의한 ITO 결정화에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 PES 필름 증착 면을 20% NaOH 수용액에 5분, 10분, 15분을 담가, 표면 거칠기가 8, 45, 58 nm로 각각 다른 PES 필름을 제조하여 증착용 기판으로 사용하였다.

PES 필름 위에 ITO를 증착하기 위하여 우성 하이백사의 E beam 증착기를 사용하였다. 이 때 기판의 증착온도는 PES 필름의 열변형이 일어나지 않는 25 °C에서 180 °C로 하였으며 증착속도는 1.0 Å/sec, 증착기내의 산소 분압은 0~10 sccm으로 하였다. 얻어진 ITO 박막의 두께는 100 nm였다. ITO가 증착된 PES 필름은 PES의 유리전이온도 이하인 160~200 °C에서 0~60분 동안 공기 중 오븐에서 열처리하여 ITO의 결정화를 진행시켰다.

PES 기판 위에 증착된 ITO 그리고 열처리된 ITO 박막의 결정 형성을 확인하기 위하여 Rikaku사의 X-ray 회절기(Model-Ultima IV)를 사용하여 2 θ 를 20~80°로 변화시키면서 회절강도를 측정하고 이로부터 얻어진 2 θ vs 강도 패턴으로부터 결정화도를 계산하였다. PES의 표면 특성을 살펴보기 위하여 Digital Instruments사 원자현미경(AFM: MMAFM-2)을 이용하여 표면의 형태학적 변화를 살펴보았으며 MS TECH사의 4-point probe(Desk type)를 이용하여 ITO 필름의 면 저항을 측정하였다. ITO의 투과 특성은 Shimadzu사 UV-Vis spectrometer(UV-2501PC)를 이용하여 550 nm에서의 투과도(transmittance)를 확인하였다.

결과 및 토론

Figure 1과 Figure 2에 E beam으로 증착된 ITO 박막과 증착 후 열처리된 ITO 박막의 X-ray 회절 결과와 AFM 사진을 각각 나타내었다. Figure 1(a)에서 보는 바와 같이 진공

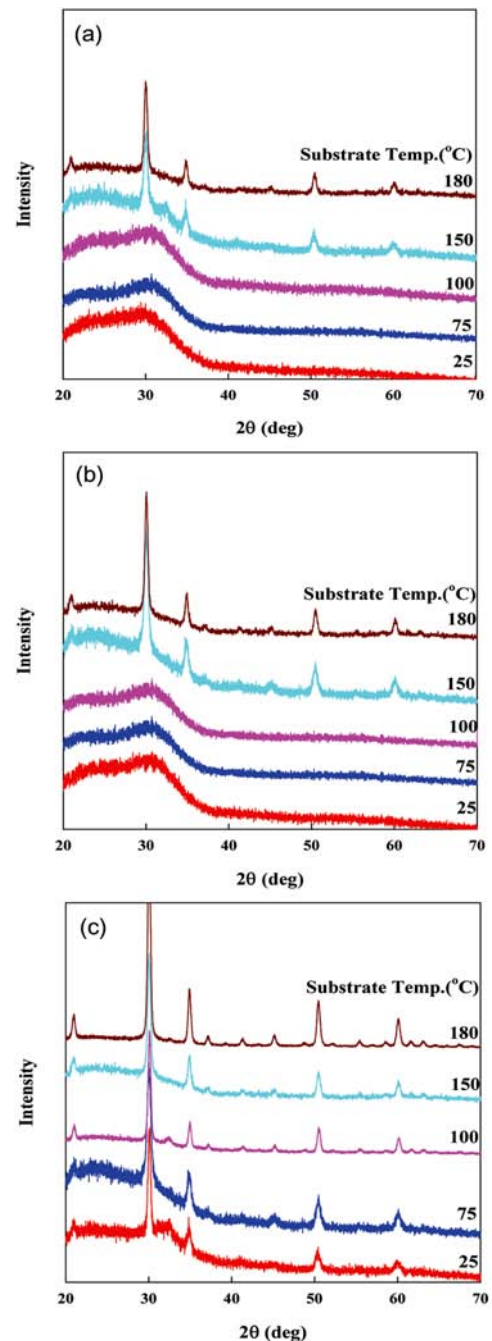


Figure 1. X-ray diffraction patterns of deposited ITO thin films on PES substrate without oxygen; (a) ITO thin film before annealing; (b) ITO thin films after annealing at 180 °C for 60 min; (c) ITO thin film after annealing at 200 °C for 60 min.

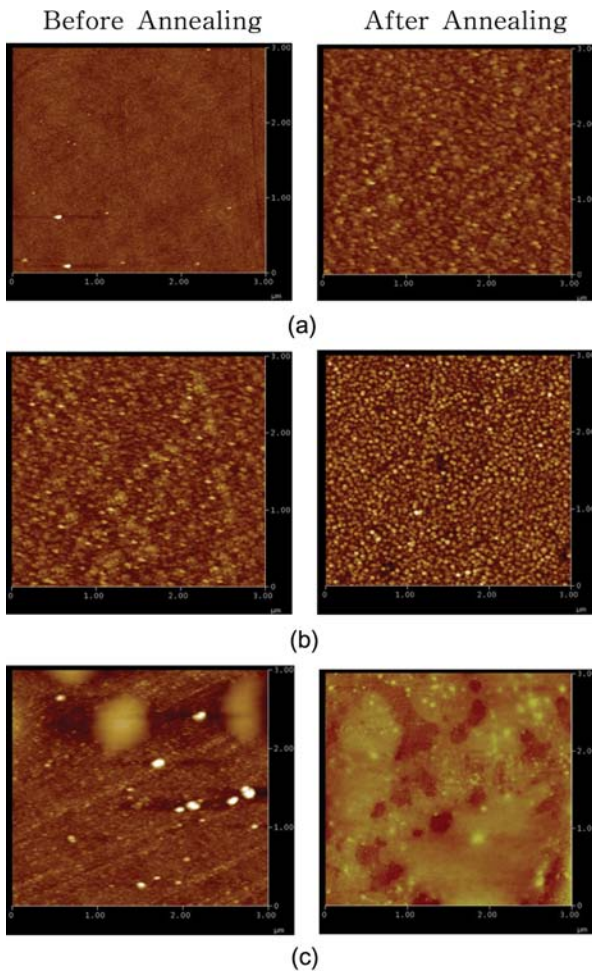


Figure 2. AFM photographs of deposited ITO thin films before and after annealing at 180 °C; (a) substrate temperature at 25 °C without oxygen; (b) substrate temperature at 150 °C without oxygen; (c) substrate temperature at 150 °C with oxygen.

상태에서 증착된 ITO 박막은 PES 기판의 열변형 안정성이 유지되는 기판온도인 180 °C 이하에서 ITO를 증착하는 경우, 기판온도가 상대적으로 낮은 100 °C까지는 ITO 결정면에 기인되는 회절 피크를 전혀 확인할 수 없어 기판 위에 형성된 ITO 박막이 무정형 상태로 증착됨을 알 수 있다. 기판온도를 150과 180 °C로 올리는 경우 각각 30, 34, 50, 60도에서 (222), (400), (440), (622) 격자면에 기인되는 ITO 결정 피크가 확인됨으로 증착 과정에서 결정성 ITO가 형성됨을 알 수 있다. 또한 주석(Sn)에 기인하는 피크는 보이지 않는 것으로 보아 증착과정에서 Sn이 단순히 In으로 치환되었음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Figure 2(a)의 AFM 사진에서 보는 바와 같이 낮은 온도에서 ITO를 증착하는 경우 결정 grain이 형성되지 않으나 기판의 온도를 150 °C로 증가시키면 Figure 2(b)와 같이 결정 grain이 형성됨을 확인할 수 있어 증착과정에서 ITO의 결정화를 유발시

키기 위해서는 고온 증착이 필요함을 알 수 있다. 하지만 증착과정에서 형성된 결정성 ITO 박막이 불투명한 상태를 유지하는 것으로 보아 결정화도는 높지 않은 것으로 판단된다. 스퍼터링에 의한 ITO 증착에서 알려진 바와^{21,22} 같이 ITO의 결정 형성은 140~150 °C에서 시작되며 200 °C에서 완전한 결정을 이루는 것으로 확인되고 있다. 이는 E beam을 이용한 저온 증착인 본 연구 결과와도 잘 일치함을 알 수 있다. 즉, ITO의 결정 핵 형성을 위한 에너지를 가지기 위해서는 140 °C 이상에서 증착이 필수적이고 형성된 핵의 결정 성장을 위해서는 200 °C 이상에서의 고온 증착이 요구되나 이러한 온도는 기판으로 사용하는 PES 필름의 열변형 온도에 근접하여 PES 기판의 변형을 초래하며 따라서 PES 필름 위에 이와 같은 ITO 고온 증착 적용은 불가능하다. 저온에서 형성된 ITO가 투명전극 특성을 가지기 위해서는 저온 증착 후 결정화를 초래하는 저온 열처리 과정이 불가피하며 증착과정에서 ITO의 형성조건이 열처리에 의한 결정화에 미치는 영향에 대한 연구가 필요함을 알 수 있다.

Figure 1(b)와 Figure 2에 180 °C에서 60분간 열처리된 ITO의 X-ray 회절 결과와 AFM 사진을 나타내었다. Figure에서 보는 바와 같이 150 °C 이상에서 증착되어 증착과정에서 이미 결정이 형성된 ITO의 경우 결정 격자 면의 피크 강도가 커지는 것을 확인할 수 있으며 이는 AFM 사진에서도 증착에서 형성된 결정 grain이 선명해지며 크기와 양도 증가함으로 보아 열처리에 의하여 결정화도가 증가되는 것을 확인할 수 있다. 하지만, 증착 시 결정화가 이루어지지 않는 낮은 온도에서 증착된 ITO의 경우 열처리에 불구하고 1시간 이내의 열처리 시간에 의하여 결정에 의한 X-ray 회절 피크가 형성되지 않아 결정화가 잘 이루어지지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과로 보아 증착 시 기판의 온도가 증가될수록 저온 열처리에 의한 결정화가 더 잘 일어남을 알 수 있다. 이는 증착 기판온도가 높을 경우 증착 과정에서 결정화를 유발하는 에너지 준위에는 미치지 못하지만 후 공정인 열처리에 의하여 결정화가 쉽게 이루어질 수 있는 형태학적 구조가 증착 공정에서 형성됨을 의미한다. 따라서 E beam을 이용한 저온 증착 공정에서는 증착 시 기판의 온도를 150 °C 이상으로 설정하여야 효과적인 저온 열처리에 의한 ITO의 결정화를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

Figure 3과 Figure 2(c)에 산소 존재 하에 E beam으로 증착된 ITO 박막의 X-ray 회절 결과와 AFM 사진을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리 전의 ITO의 경우 진공 상태의 증착과 비교하여 커다란 차이점을 보이지 않는다. 하지만, Figure 1(c)에서 보는 바와 같이 증착된 ITO를 180 °C에서 열처리하는 경우 진공상태에서 증착한 ITO와는 달리 기판의 온도가 100 °C에서 증착된 ITO에서도 열처리에 의한 결정화가 진행됨을 알 수 있다. 이러한 결정의 형태학적 변화는 Figure 2(c)에서 보는 바와 같이 산소 존

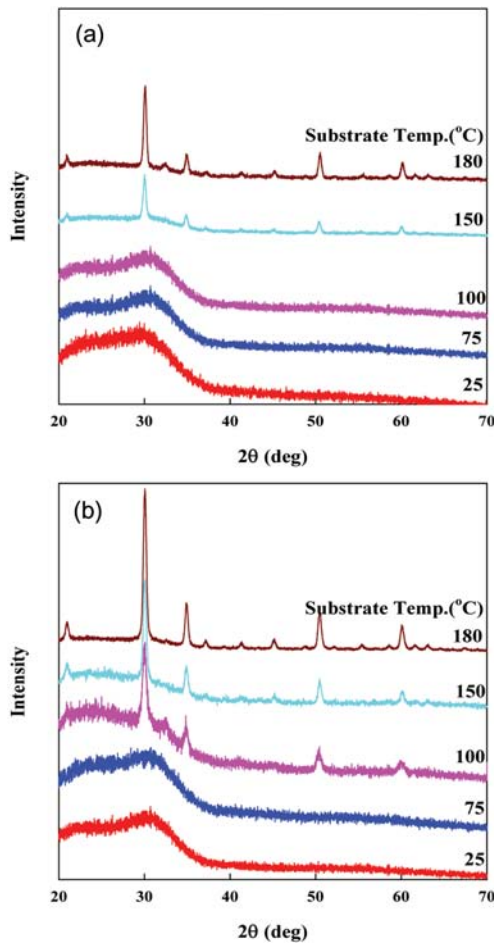


Figure 3. X-ray diffraction patterns of deposited ITO thin films on PES substrates with oxygen; (a) ITO thin film before annealing; (b) ITO thin film after annealing at 180 °C for 60 min.

재 하에 증착에 의하여 상대적으로 큰 결정이 형성되며 열처리에 의하여 이러한 결정이 증가됨을 알 수 있다. 이러한 결과로 보아, 증착 시 산소 가스의 주입은 저온 열처리에 의한 ITO의 결정화에 도움을 주는 것을 알 수 있다. 즉, 증착과정에서 기판 위로 증착되는 In 금속이 주입된 산소와 결합하여 In_2O_3 형태의 산화물이 형성되고 이를 다시 공기 중에서 열처리하면 공기 중의 산소가 산화물로 추가적으로 확산되어 In_2O_{3-x} 산화물이 형성되며 이러한 형태학적 구조가 저온 열처리과정에서 결정화에 도움을 주는 것임을 알 수 있다. 하지만 지나친 산소분압의 증가는 E beam 증착 공정의 불안정을 초래함에 따라 적절한 산소분압의 유지가 필수적이다. 이상의 결과로부터 저온 ITO 증착의 경우 기판 온도 및 산소의 존재 유무가 저온 열처리에 의한 ITO의 결정화에 매우 중요한 요소임을 확인할 수 있다.

Figure 4는 Figure 1과 3의 X-ray 회절 피크로부터 얻어진 결정화도의 변화를 기판 증착온도에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 기판온도가 증가될수록, 열처리

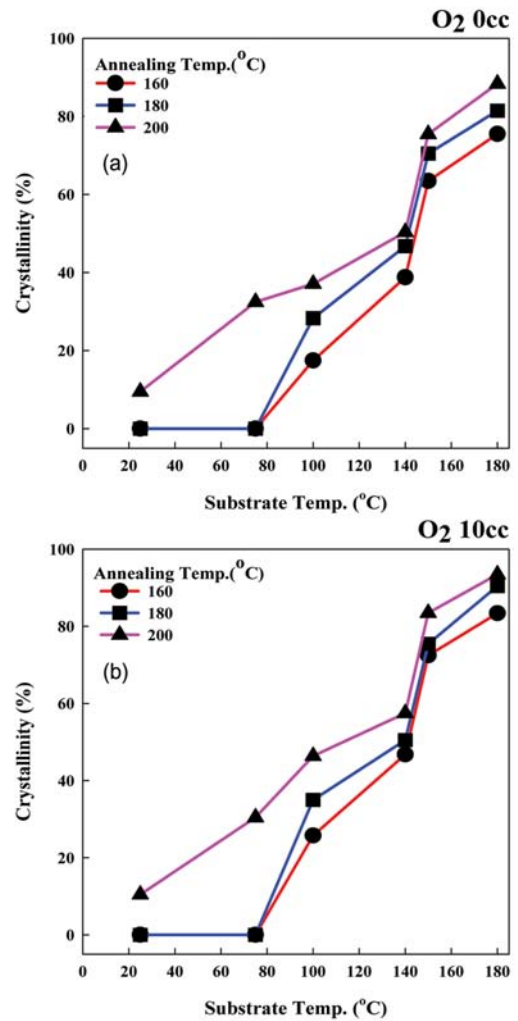


Figure 4. Effect of E beam deposition parameters on the crystallinity of ITO after annealing for 60 min; (a) without oxygen; (b) with oxygen.

온도가 증가될수록 ITO의 결정화도가 증가함을 알 수 있다. 증착 과정에서 기판온도가 75 °C 이하인 경우, 180 °C 이하의 열처리 온도에서는 열처리에 의하여 결정화가 진행되지 않음을 알 수 있다. 즉, 증착 시 기판의 온도가 너무 낮은 경우 PES 열변형을 최소화하기 위한 저온 열처리에 의해서는 결정화가 진행되지 않음을 알 수 있다. 따라서 저온 열처리에 의하여 결정화도를 증가시키기 위해서는 증착 시 적절한 기판의 온도가 유지되어야 함을 다시 한 번 확인할 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 기판 온도가 140~150 °C 근방에서 열처리 온도와는 관계없이 결정화가 급격히 일어남을 보임에 따라 E beam에 의한 저온 증착에서 기판의 온도는 최소 140 °C 이상 유지되어야 함을 알 수 있다. 즉, 저온 증착 공정으로 제조된 ITO의 경우 저온 열처리에 의한 결정화를 유발시키기 위해서는 증착 과정에서 열처리 공정에서 결정화가 일어날 수 있는 형태학적 구조

를 가져야 함을 알 수 있다. 그림에서 확인된 바와 같이 증착 기판온도의 조절에 의하여 PES의 필름 열변형이 거의 없는 180 °C에서 열처리에 의하여 투명전극으로써 필요한 80% 이상의 결정화도를 부여할 수 있음을 알 수 있다.

Figure 4(b)에 증착 시 산소 가스를 주입하여 증착한 ITO의 열처리에 의한 결정화도 변화를 나타내었다. Figure에서 보는 바와 같이 기판의 온도가 140 °C 이상에서 산소 가스가 주입된 ITO가 열처리에 의하여 결정화도가 높아지는 것으로 보아 기판의 온도가 증가될수록 증착 시 산소의 존재 유무가 열처리에 의한 결정화에 영향을 미침을 알 수 있다. 결과적으로 진공상태에서 같은 열처리 공정에서 얻어지는 ITO와 비교하여 결정화도가 10% 이상 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 되도록 저온 열처리 공정이 요구되는 PES 필름 위에 ITO를 증착할 경우, 저온 열처리 공정에서 최대한의 결정화도를 얻기 위해서는 증착 시 산소 가스의 주입이 매우 중요한 공정변수로 사용할 수 있음을 확인할 수 있다.

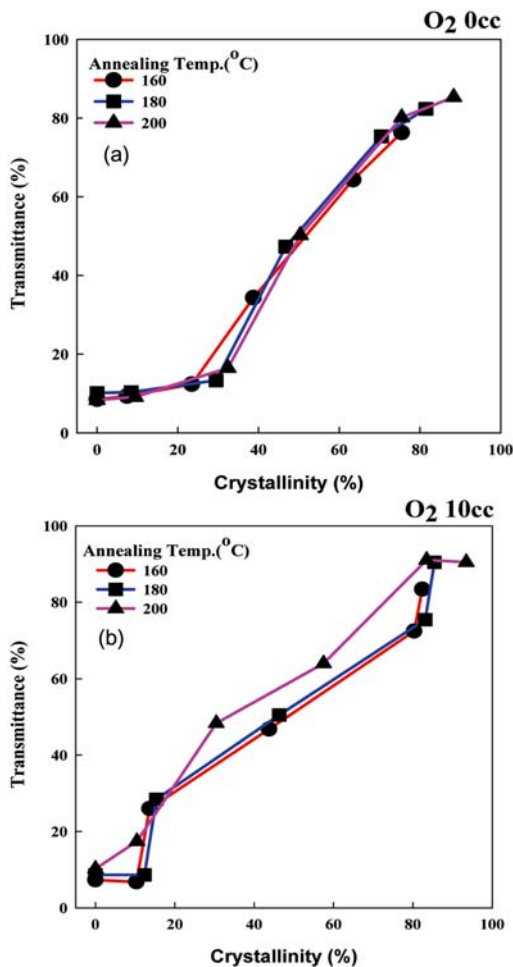


Figure 5. Transmittance of annealed ITO as a function of crystallinity; (a) without oxygen; (b) with oxygen.

Figure 5에 ITO의 열처리에 의한 결정화도 증가가 ITO의 투과도에 미치는 영향을 나타내었다. Figure 1에서 확인된 바와 같이 열처리 전 E beam에 의하여 증착된 무정형상태의 ITO 박막은 550 nm에서의 광투과도가 10% 이내이나 열처리에 의하여 결정화도가 증가함에 따라 투과도가 증가됨을 알 수 있다. 투과도의 증가는 결정화도 30% 이상에서 급격히 증가되며 최대 90%의 결정화도에서 80% 이상의 투과도를 가짐을 알 수 있다. ITO의 투과도는 박막의 형태학적 구조와 밀접한 관계가 있다. 증착 후 ITO 투과도가 10% 이내인 것은 형성된 ITO 결정의 경계면으로부터 일어나는 빛의 산란에 기인한다. Figure 2에서 보는 바와 같이 낮은 결정화도를 갖는 ITO는 상대적으로 결정 크기가 작으며 따라서 형성된 결정 경계면에서 산란이 일어나 투과도가 현저히 감소된다. 열처리에 의하여 ITO의 결정화가 진행됨에 따라 결정 성장에 의한 결정 크기가 증가되며 따라서 경계면이 감소되며 결과적으로 경계면으로부터 일어나는 빛 산란이 감소하며 투과도가 증가됨을 알 수 있다.

아울러 그림에서 보는 바와 같이 투과도는 ITO의 결정화도에 의존하며 사용된 열처리 온도에는 큰 영향이 없음을 알 수 있다. 단지 낮은 온도에서는 결정의 크기를 증가시키기 위하여 보다 더 긴 열처리 시간이 필요함을 알 수 있다. 이러한 결과로 보아 PES 열변형 온도에 근접한 200 °C 보다는 다소 낮은 온도에서 장시간 열처리하여 결정화도를 90% 이상 증가시키면 유연기판에서 필요로 하는 80% 이상의 투과도를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

Figure 5(b)에 증착 시 사용한 산소 가스가 투과도에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 진공증착에 비하여 20% 이하의 낮은 결정화도를 갖는 ITO에서도 투과도가 증가하는 것으로 보이며 진공증착에 비하여 보다 높은 투과도를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 아울러 열처리 온도가 200 °C 인 경우 산소 존재 하에 증착된 ITO의 투과도가 같은 결정화도에서 높음을 알 수 있다. 즉, 산소가 열처리 시 결정의 크기의 증가를 초래하며 결과적으로 투과도가 증가됨을 알 수 있다.

Figure 6에 결정화도가 면 저항에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 결정화도가 증가됨에 따라 면 저항이 감소됨을 알 수 있다. 열처리 전의 무정형 ITO의 면저항은 30000 ohm/sq 이상의 높은 저항 값을 보이나 열처리에 의하여 결정화가 시작되면 10%의 낮은 결정화도에도 면 저항이 150 ohm/sq 이하로 급격히 감소함을 보인다. 이러한 현상은 ITO의 면 저항은 ITO 내에 전자의 이동에 따라 결정되기 때문이다. 알려진 전자 이동 메커니즘은¹⁰⁻¹³ 증착 시 In이 Sn으로 치환되는 과정에서 발생하는 정공의 형성과 아울러 열처리 과정에서 산소의 ITO로의 확산에 의하여 발생하는 정공 형성으로 전자의 국지적 지역화가 형성되어 전자의 흐름이 증가됨에 의하여 발생하는 것으로

알려져 있다. Figure 6에 ITO의 결정화에 의한 면 저항 감소는 위의 후자의 메커니즘에 기인된다. 즉, 공기 중에서 결정화가 진행되면 증착 시 형성된 In_2O_3 형태의 산화물이 형성되고 산소의 ITO로의 확산에 의하여 전자의 이동이 보다 용이한 In_2O_{3-x} 형태의 산화물로 변화되고 따라서 면 저항의 감소가 일어남을 알 수 있다. Figure 5(b)에 산소 가스 존재 하에 증착된 ITO의 결정화도에 따른 면 저항을 나타내었다. 증착 시 산소의 사용이 ITO의 투과도에 미치는 영향과는 달리 Figure 6(b)에서 보는 바와 같이 증착 시 산소의 주입은 초기 결정화도의 증가를 유발하여 초기 면 저항의 감소를 초래하나 최종적으로 얻어지는 면 저항 값에는 크게 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

Figure 7과 Figure 8에 산소 존재 하에 기판의 온도를 각각 $75^{\circ}C$ 와 $150^{\circ}C$ 로 유지하면 증착된 ITO의 열처리 시간에 따른 결정화도의 변화, 면 저항 그리고 투과도의 변화를 나타내었다. Figure 7에서 보는 바와 같이 기판의 증착온도가 $75^{\circ}C$ 인 경우 PES의 열변형 온도 이하에서는 열처리 시

간이 증가됨에 따라 결정화도와 투과도의 증가가 매우 미미하며 면 저항의 경우 열처리 시간의 증가에 따라 감소하며 이 때 열처리 온도에 따라 현격한 차이가 남을 알 수 있다. 하지만, 기판 증착온도가 $150^{\circ}C$ 의 경우 열처리 시간에 따라 결정화도는 서서히 증가하는 반면, 투과도와 전기저항

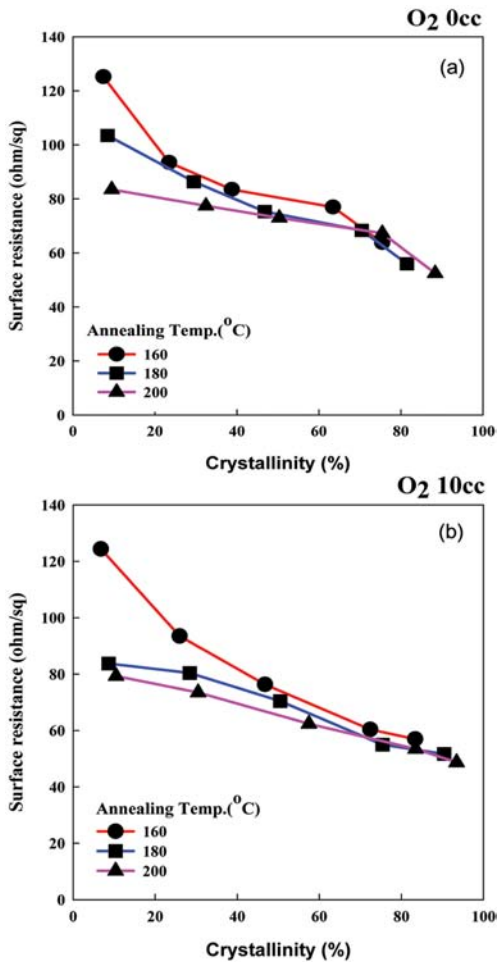


Figure 6. Sheet resistivity of annealed ITO as a function of crystallinity; (a) without oxygen; (b) with oxygen.

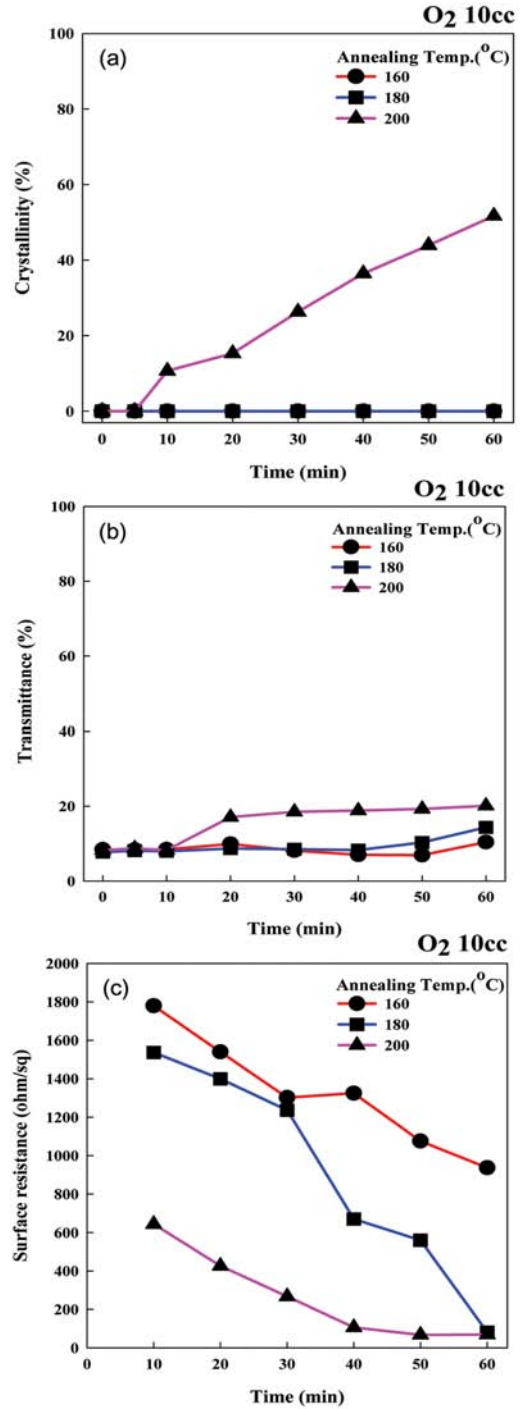


Figure 7. Effect of annealing time on (a) crystallinity; (b) transmittance; (c) sheet resistivity of annealed ITO at $75^{\circ}C$ with oxygen.

은 초기 10분 이내의 급격한 변화를 보임을 알 수 있다. 즉, 낮은 온도에서 증착된 ITO의 경우 결정화를 진행하기 위한 에너지를 얻기 위해서는 장시간 열처리 시간이 필요한 반면 높은 온도에서 증착된 ITO의 경우 증착과정에서 이미 결정화를 진행시킬 정도의 형태학적인 구조를 가지고 있어

결정화가 저온 증착 ITO에 비하여 열처리 초기에 일어나며 따라서 투과도와 전기 전도도 변화는 열처리 초기에 급격하게 일어나며 열처리 온도는 결정화에는 큰 영향을 미치나 투과도와 전기저항에 미치는 영향은 상대적으로 작음을 알

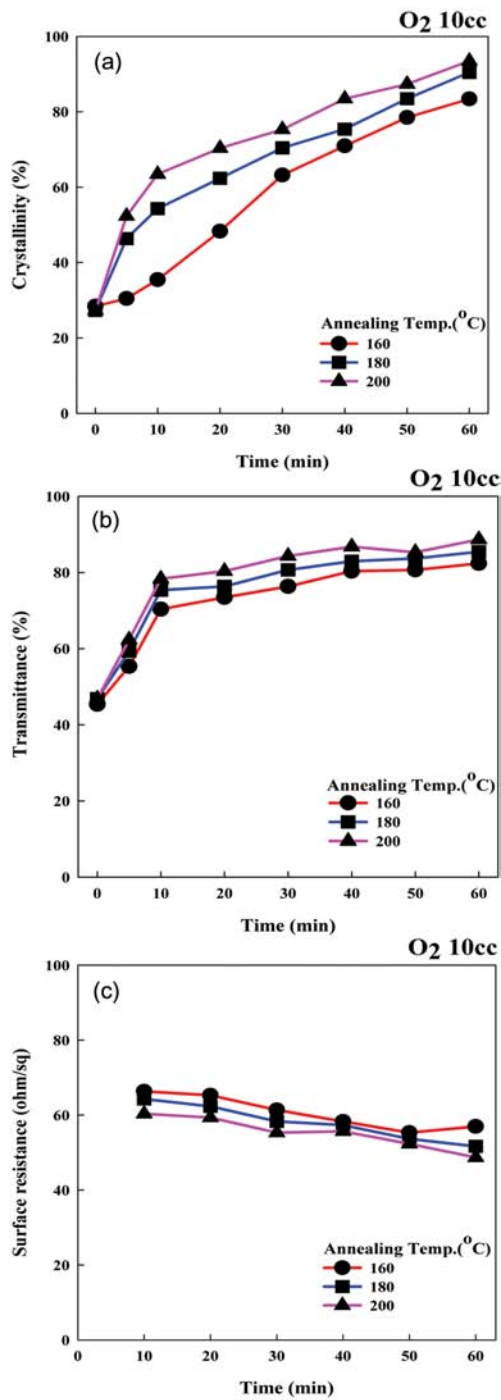


Figure 8. Effect of annealing time on (a) crystallinity; (b) transmittance; (c) sheet resistivity of deposited ITO at 150°C with oxygen.

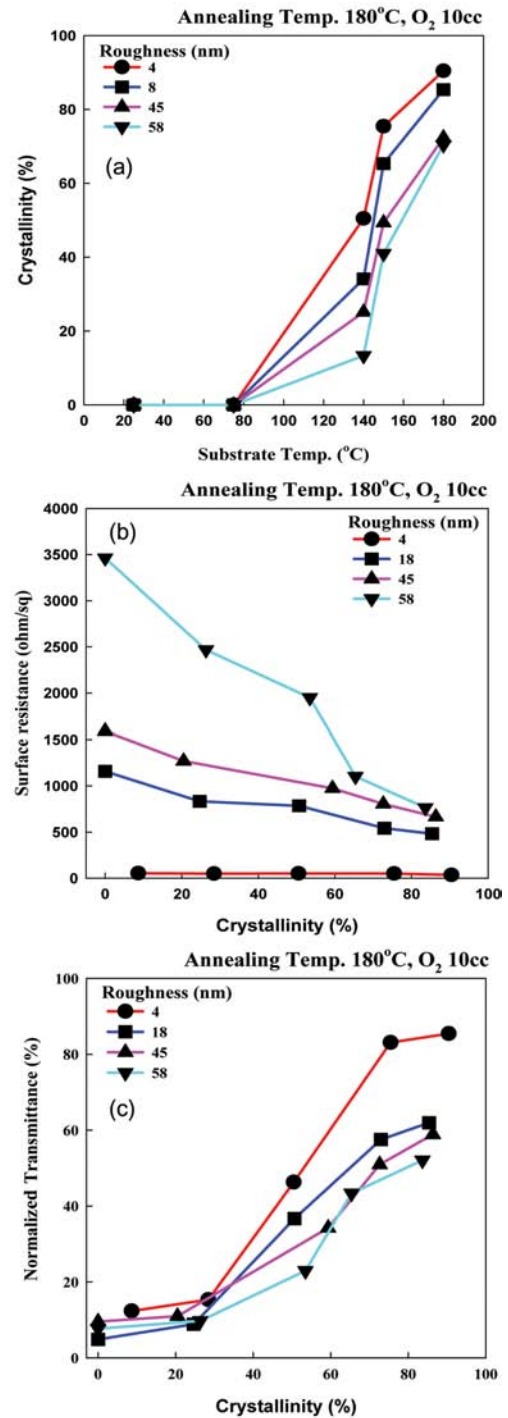


Figure 9. Effect of surface roughness of PES on (a) crystallinity; (b) sheet resistivity; (c) normalized transmittance of ITO annealed at 180°C.

수 있다. 이는 투과도 및 면저항이 결정화에 영향을 받는 이외에 공기 중에서 열처리함에 따라 산소의 ITO의 확산에도 영향을 미침을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 ITO의 증착 기판의 온도가 ITO의 결정 형성 가능온도인 150°C 이상에서 진행되어야 보다 더 효과적인 저온에서의 열처리 공정이 가능함을 보여준다. 즉, 증착 시 기판의 온도가 높은 경우 열처리 공정에 의한 결정화도가 보다 더 쉽게 이루어질 수 있는 ITO의 형태학적 구조를 가짐을 알 수 있다.

Figure 9의 PES 기판의 표면 거칠기가 산소 가스 존재 하에 증착된 ITO의 열처리에 따른 결정화도, 면 저항 그리고 투과특성에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PES 필름의 거칠기가 증가됨에 따라 열처리에 의한 결정화도의 감소에 따라서 면 저항의 증가 및 투과도가 감소됨을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 PES 기판의 거친 표면 거칠기가 열처리에 의한 결정화에 영향을 미침을 알 수 있다. 즉, 기판의 거칠기가 ITO의 열처리에 의한 결정화를 방해함을 알 수 있다. 표면 거칠기의 증가는 ITO와 PES 접착력을 증가시키며 동시에 ITO의 증착 표면의 증가를 초래한다. 따라서 열처리에 의한 이들 ITO의 결정화를 위해서는 보다 높은 결정화 에너지가 필요할 것으로 예측됨에 따라 같은 증착 조건에서 PES 표면이 거친 필름을 사용하는 경우 결정화도가 감소되고 그 결과 면 저항 증가 그리고 투과도의 감소를 초래할 것으로 판단된다. 아울러 PES 표면 거칠기의 증가는 PES 필름 자체의 투과도의 감소를 초래하여 ITO의 투과도 감소와 함께 전극소자의 투과도의 추가적인 감소 요인으로 작용할 것으로 예상된다.

결 론

본 연구는 광전소자에 사용 가능한 ITO 증착 PES 유연 기판 제조에 있어서 ITO 저온 증착 및 저온 열처리 공정과 PES 기판의 표면 특성이 ITO 결정화에 미치는 영향을 살펴보고 이에 따른 ITO 면 저항 및 투과도 변화를 확인하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) PES 열 변형 온도 이하에서 ITO를 증착하는 경우, 증착 시의 공정 조건 즉 기판 온도, 산소 가스 존재 유무에 따라 증착된 ITO는 무정형 혹은 낮은 결정 상태를 유지하나 180°C 이하의 후 열처리 공정에 의하여 결정화도가 증가됨을 알 수 있다.

2) 저온 열처리 공정에서 높은 결정화도를 얻기 위해서는 증착 공정에서 기판의 온도 ITO의 결정화 가능온도인 140~150°C 이상 유지되어야 하며 증착시 산소 가스의 투입은 열처리 공정에서 쉽게 결정화를 촉진시킴을 알 수 있었다.

3) 저온 열처리에 의한 ITO의 결정화에 의하여 ITO의 면저항이 감소되며 투과도가 증가되어 유연기판의 전극 특성을 가질 수 있음을 확인하였다. 이러한 전극 특성은 증착공

정에서 산소 가스를 사용하며 기판의 온도를 증가시킬수록 우수해짐을 알 수 있었다.

4) PES 표면의 거칠기의 증가는 투과도의 감소와 함께 열처리 공정에서의 ITO의 결정화를 어렵게 하여 상대적으로 낮은 투과도와 면 저항 증가 요인으로 작용함을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 경기도의 경기도지역협력연구센터 (GRRC)사업의 일환으로 수행하였으므로 이에 감사드립니다 [GRRC단국 2011-B04, 광소자 기능성 코팅액 제조 및 코팅공정 개발].

참 고 문 헌

1. M. C. Choi, Y. Kim, and C. S. Ha, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 581 (2008).
2. I. Hamberg and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, **60**, 123 (1986).
3. S. Muranaka, T. Bando, and T. Takada, *Thin Solid Films*, **151**, 355 (1987).
4. S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota, and K. Nakamura, *J. Vat. Sci. Technol.*, **A8**, 1403 (1990).
5. S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal, and A. K. Barna, *J. Appl. Phys.*, **54**, 3497 (1983).
6. S. Takaki, K. Matsumoto, and K. Suzuki, *Appl. Sur. J. Sci.*, **33**, 919 (1988).
7. P. Ndh, R. F. Bunshah, B. M. Masel, and O. M. Stuffsud, *Thin Solid Films*, **72**, 463 (1980).
8. D. C. Paine, T. Whitson, D. Janiac, R. Beresford, and C. O. Yang, *J. Appl. Phys.*, **85**, 8445 (1999).
9. C. M. Hsu, J. W. Lee, J. S. Chen, C. Y. Huang, and J. C. Lin, *Proc. SPIE*, **4918**, 135 (2002).
10. Y. Shigesato, S. Takaki, and T. Haranoh, *J. Appl. Phys.*, **71**, 3358 (1992).
11. M. Higuchi, M. Sawada, and Y. Kuronuma, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1773 (1993).
12. Y. Shigesato and D. C. Paine, *Thin Solid Films*, **238**, 44 (1994).
13. Y. Y. Lee and K. A. Lee, *J. Opt. Soc. Korea*, **11**, 152 (2000).
14. S. Yamamoto, T. Yamanaka, and Z. Ueda, *J. Vat. Sci. Technol.*, **A5**, 1957 (1987).
15. H. Kim, J. S. Horwitz, G. P. Kushto, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 284 (2001).
16. H. Lim, C. M. Bae, Y. K. Kim, C. H. Park, W. J. Cho, and C. S. Ha, *Syn. Met.*, **49**, 135 (2003).
17. H. J. Park, J. W. Park, S. Y. Jeong, and C. S. Ha, *Proc. IEEE*, **93**, 1447 (2005).
18. V. Assuncao, E. Fortunato, A. Marques, H. Aguas, I. Ferreira, M. E. V. Costa, and R. Martins, *Thin Solid Films*, **427**, 401 (2003).
19. J. Y. Kim, J. H. Jung, D. E. Lee, and J. Joo, *Syn. Met.*, **126**, 311 (2002).
20. D. Zhang, K. Ryu, X. Liu, E. Polikarpov, J. Ly, and M. E. Tompson, *Nano Lett.*, **6**, 1880 (2006).
21. P. K. Song, Y. Shigesato, I. Yasui, C. W. O. Yang, and D. C. Paine, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, 1870 (1998).
22. H. Morikawa and M. Fujita, *Thin Solid Films*, **339**, 309 (1999).