



理學碩士 學位論文

# 고온가압 열처리법을 이용한 indium-tin-oxide의 전기적 특성 개선과 가스센서 응용에 관한 연구

Improved electrical properties of pressurized high temperature annealing of indium-tin-oxide and its application to gas sensor



指導教授

2012年 2月

韓國海洋大學校 大學院

應用科學科 半導體物理專攻

具 智 恩

本 論文을 具智恩의 理學碩士 學位論文으로 認准함



# 2012년 2월

한국해양대학교 대학원



그림목차	III
표 목차	VI
국문요약	VII
Abstract	IX

# 제 1장 서론

1.1 가스센서	
1.1.1 가스센서 분류	1
1.1.2 반도체 가스센서의 원리	3
1.2 Indium-tin-oxide (ITO) 특성	
1.2.1 결정 특성	4
1.2.2 전기적 특성	9
1.3 인쇄전자공학	
1.3.1 인쇄전자기술의 현황 및 중요성	11
1.3.2 인쇄전자기술의 종류 및 원리	12
1.3.3 인쇄전지기술의 응용	15
1.4 본 연구의 목적	16
1.5 참고문헌	17

# 제 2장 실험방법 및 분석

2.1	실험	장치	18
2.2	인쇄	기술을 이용한 ITO 파우더 박막 제작	20
2.3	특성	분석	
2	2.3.1	Atomic force microscopy	22
4 2	2.3.2	Transmittance spectrum	25
2	2.3.3	Four-probe measurement	26
2	2.3.4	Hall effect measurement	27
2	2.3.5	X-ray diffraction	28



2.3.6	Electron	backscatter	diffraction	(EBSD)	
-------	----------	-------------	-------------	--------	--

## 제 3장 고온열처리 된 ITO 박막 특성

3.1 서론	
3.2 실험	35
3.3 고온에서 열처리된 ITO 박막 특성	
3.3.1 표면 형상 및 투과율	
3.3.2 전기적 특성	
3.3.3 구조적 특성	
3.4 분위기 가스에서 고온열처리 된 ITO 박막 특성	
3.4.1 전기적 특성	
3.4.2 구조적 특성	43
3.5 산소 분압에 따른 ITO의 열역학적 특성 모델	
3.6 고온가압 열처리된 ITO 박막 특성	
3.6.1 전기적 특성	
3.6.2 구조적 특성	50
3.7 결론	51
3.8 참고문헌	

# 제 4장 ITO파우더 박막을 이용한 가스센서 응용

4.1 서론	53
4.2 실험	53
4.3 ITO 파우더 박막을 이용한 가스센서 특성	
4.3.1 고온가압 열처리된 ITO파우더 박막 전기적 특성	54
4.3.2 분위기 가스에 따른 감지특성	55
4.4 결론	57
4.5 참고문헌	58

제	5장	요약	및	결론		. 6	9
---	----	----	---	----	--	-----	---



제1장

- Fig. 1.1 Schematic diagram for a conduction process controlled by barrier mechanism. (a) high resistivity, (b) low resistivity.
- Fig. 1.2 Crystal structure of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Fig. 1.3 Schematic diagram of (400) plane and (222) plane oriented ITO films.
- Fig. 1.4 Schematic diagram of screen-printing process.
- Fig. 1.5 Applications of printed electronics engineering

## 제2장

- Fig. 2.1 Schematic diagram of experimental system.
- Fig. 2.2 Schematic diagram of experimental procedure for printed ITO films.
- Fig. 2.3 Schematic illustration of AFM.
- Fig. 2.4 Schematic diagram of experimental procedure for printed ITO films.
- (a) cantilever angle  $=15^{\circ}$ , (b) cantilever angle  $<15^{\circ}$ , (c) cantilever angle  $>15^{\circ}$ .
- Fig. 2.5 Description of transmission system.
- Fig. 2.6 Description of four-probe measurement system.
- Fig. 2.7 Description of hall effects measurement.
- Fig. 2.8 Bragg's law
- Fig. 2.9 Description of orientation "g" of grains.
- Fig. 2.10 Presentation of orientation "g" of grain by pole figure.



Fig. 2.11 Presentation of orientation "g" of grain by inverse pole figure.

제3장

Fig. 3.1 Electrical properties of ITO depend on annealing temperature.

Fig. 3.2 AFM images of (a) as-deposited, and (b) annealed at 600°C ITO films.

Fig. 3.3 Transmittance spectra for as-deposited and annealed samples.

Fig. 3.4 Variation of (a) resistivity, (b) carrier concentration and mobility of ITO films annealed under different annealing temperature.

Fig. 3.5 XRD pattern of ITO films annealed under different annealing temperature. Inset show variation of the ratio of peak intensity of (222) and (400) planes with annealing temperature.

Fig. 3.6 Variation of (a) resistivity, (b) carrier concentration and mobility of ITO films annealed at 600 °C with different Ar gas flow.

Fig. 3.7 XRD pattern of ITO films annealed at 600 °C with different Ar gas flow. Inset show variation of the ratio of peak intensity of (222) and (400) planes with different Ar gas flow.

Fig. 3.8 Schematic diagram of complex  $(Sn_2 \cdot Oa'')$ .

Fig. 3.9 (a) Resistivity, (b) carrier concentration of without pressure annealing and with pressure annealed ITO films under different annealing temperature.Fig. 3.10 EBSD image of ITO films. (a) as-received, (b) annealed without pressure, (c) annealed with pressure.



Fig. 4.1 I-V characteristics of coil-patterned gas sensors fabricated with screening printing of ITO powder. (a) without annealing, (b) annealed without pressure, (c) annealed with pressure. The inset is the image of ITO powder films .

Fig. 4.2 Response and recovery properties of coil-patterned gas sensors fabricated with screening printing of ITO powder under various gas.





# 표 목차

Table 1 Electrical properties of electron beam exposed ITO films.





### 국문요약

가스센서는 일상 생활환경에서 많은 종류의 유해한 가스를 검출하는 소자이다. 현대사회에서는 없어서는 안 되는 필수적인 소자로, 다양한 물질을 이용한 연구 가 진행되고 있으며, 현재 상용화 되고 있는 가스센서에서 많은 부분이 금속 산 화물반도체로 구성되고 있다. 금속 산화물 반도체를 이용한 가스센서는 반도체 물질의 물리적 특성과 전기전도도가 변화하는 특성을 이용한 소자로, 다른 가스 센서에 비해 저 농도의 가스를 검출하는데 있어 안정성 및 견고성이 뛰어난 특성 을 가지고 있다. 특히 WO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 같은 금속 산화물은 동작의 안 정성 측면에서 다른 재료보다 유리하여, 지금까지 이를 이용한 다양한 종류의 가 스센서 응용에 대한 연구가 진행되었다. 그 중에서도 SnO<sub>2</sub>와 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 전기적 특 성과 화학적 특성이 뛰어나고, 높은 감응도를 가지는 물질로 많이 사용되고 있으 며, 최근에는 대기에서 안정하고, 높은 가스 선택성 특성을 가지고 있는 indiumtin-oxide(ITO) 가스센서에 대한 연구가 많은 관심을 받고 있다.

ITO를 이용한 가스센서의 동작은 표면에 가스가 흡착되어 생기는 캐리어농도 의 변화로 인해 전기전도의 변화를 나타낸다. 이러한 변화는 물질의 물리적 특성, 동작온도, 물질의 표면 그리고 첨가 물질에 의해 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 그 중에서도 높은 감응도를 얻기 위해서는 높은 동작온도가 필수적으로 요 구되지만 이것은 ITO의 구조를 열화시키며, 가연성 가스센서의 응용에 있어서 제 한되는 문제점을 가지고 있다. 최근에는 이러한 낮은 감도를 증가시키기 위한 방 법으로 ITO 나노입자를 이용한 접근법이 주목 받고 있다. 나노 입자를 이용하여 가스센서로 제작할 경우에는 가스흡착 표면적이 증가하여 우수한 감응도를 확보할 수 있기 때문이다. 따라서 실온에서의 동작하는 가스센서의 제작에 관한 연구는

VII



매우 중요하며, 특히 ITO 나노입자를 이용한 인쇄전자공학 접근법은 실온에서의 낮은 감응도라는 문제점을 해결할 수 있다. 하지만 여전히 인쇄전자공학 기술로 제작된 ITO 가스센서는 저항이 높아 아직까지 응용에 걸림돌로 지적되고 있는 실 정이다.

본 연구에서는 인쇄전자공학 기술을 이용하여 제작한 ITO 가스센서의 전기적 특성 개선 방법을 제안하고, 이를 실온 가스센서로 응용한 연구를 하였다. 가스센 서로 제작하기에 앞서 분말 ITO 박막의 저항을 저감시킬 수 있는 새로운 방법이 필요하다고 판단하여, ITO 박막 내 전도성 캐리어 발생 원인에 대한 고찰을 진행 하였고, 이를 바탕으로 고온에서 캐리어 농도의 감소를 막기 위한, 새로운 고온가 압열처리방법을 제안하였다. 또한 이렇게 제작된 시료의 전기적 특성 개선 효과를 고찰하고, 분말 ITO를 이용하여 인쇄전자공학적 기법으로 제작한 실온가스센서의 응용가능성을 입증하였다.

1장에서는 가스센서의 분류와 기본적인 원리와 ITO의 특성, 그리고 인쇄전자 공학의 중요성 및 본 연구의 목적에 대해여 언급한다.

2장에서는 본 연구에서 사용된 실험장치와 인쇄기술을 이용한 ITO 박막제작을 간단히 소개하고, 특성평가를 위해 사용된 다양한 측정기술에 대하여 설명하였다.

3장에서는 고온에서 열처리된 ITO 박막의 저항 증가 원인해 대한 고찰을 하고, 새로운 열처리방법을 제안하여, 개선된 ITO박막의 특성을 고찰하였다.

4장은 인쇄전자방법으로 제작한 코일형 ITO 가스센서에 새로운 열처리 방법을 적용하였을 때의 전기적인 특성을 고찰하고, 마지막으로 실온에서의 Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 가 스에 대한 응답특성확인을 통해 응용가능성을 확인하였다.

5장에서는 본 연구에서 얻은 결과를 정리하였다.

VIII



#### Abstract

Gas sensor is a device which detects the presence of various gases within an area, usually as part of harmful to organic life. The metal oxide semiconductor currently constitutes one of the most investigated groups of gas sensors. They are based on the resistance variation when the semiconductor oxide films surface are exposed to gases. Metal oxides such as WO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are relatively safe structure and operating compared to other materials. Among various oxides, gas sensor based on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SnO<sub>2</sub> are most attractive materials for semiconductor gas sensors. Indium-tin-oxide (ITO) gas sensor has been demonstrated recently, which showed a promising properties including stability in the air and high selectivity of gas.

ITO gas sensor based on the material surface with gas adsorption and desorption. They are almost depleted of carriers and exhibit much poorer conductivity than ambient air. This reaction can be influenced by many factors such as natural properties of base materials, operating temperature, surface areas and surface additives. Most of all, such a high operating temperatures is required to increase the sensitivity, however, it may cause considerable degradation of ITO gas sensor lifetime and even application to a volatile gas sensing is restricted. Recently, ITO gas sensors commonly modified by their particle size reduced to nano-scale to enhance the sensitivity. Hence, how to fabricate a gas sensor operating at roomtemperature is an important issue, and ITO gas sensor fabricated with nano-particles has been considered as a solution for this problem. Printing technology is relatively inexpensive compared to other technologies, simple, safety and benefit. However, printed ITO gas sensor, which is sintered using ITO nano-particles still has a high resistivity and low sensitivity.



In this study, we studied about the electrical properties on pressurized high-temperature annealing of ITO films and its application to room temperature gas sensor. First of all, we studied about the limiting factors of resistivity in ITO films annealed at high temperatures, then, we proposed to the method of pressurized high temperature annealing to reduce the resistivity. Also, resistivity in printed ITO powder film decreased from 1.6 K $\Omega$ ·cm to 294  $\Omega$ cm during the pressurized annealing at high temperature. Finally, we show that response and recovery properties of printed ITO powder films was found to be dependent on properties of ambient gases at RT, which indicates the possibility of using printed ITO powder films for the fabrication of RT-gas sensor device.

In the chapter 1, introduction and basic theory of gas sensor, physical properties of ITO, importance of printed electronics engineering, and the purpose of this study are described.

In the chapter 2, experimental system, experimental procedure for printed ITO films, and various analysis principles are explained.

In the chapter 3, the origin of resistivity increase of high temperature annealed ITO films were investigated, propose a new annealing method, and improved electrical properties of new annealing method of ITO films are discussed.

In the chapter 4, electrical properties on the high-temperature annealing of printed ITO powder films were investigated. Finally, response and recovery properties of printed ITO powder films was found to be dependent on properties of ambient gases, which indicates the possibility of using printed ITO powder films for the fabrication of RT-gas sensor device

In the chapter 5, results found form this dissertation are summarized and concluded.



## 제 1장 서론

#### 1.1 가스센서

#### 1.1.1 가스센서 분류

센서란 물리 또는 화학적 신호 등의 비전기적인 신호를 저항, 전압, 전류 등 의 전기적 신호로 바꾸는 소자를 일컫는다. 가스센서 역시 외부의 화학적 신호를 받아 형성된 가스분자와 센서와의 반응 결과를 측정이 용이한 전기적 신호로 바 꾸는 소자를 말한다. 현재 우리의 주변에는 많은 종류의 위험한 가스가 존재하고 있으며, 환경오염은 심각한 사회 문제로 우리에게 다가와 사람의 감각 기관으로 는 이런 많은 위험 가스의 종류를 판별하거나 가스의 농도를 정량화 할 수 없다. 따라서 가스의 종류나 농도를 판별할 수 있는 가스 감지소자인 가스센서가 필요 하게 된 것이다.

가스센서를 개략적으로 나누어 보면 이용 방법에 따라 가스의 흡탈착을 이용 하는 센서와 가스의 반응성을 이용하는 센서 그리고 가스가 선택 투과막을 통과 하는 것을 이용하는 센서 등으로 분류할 수 있으며, 감지물질에 따라서는 크게는 화학적 가스센서와 반도체 가스센서로 구분된다[1]. 그 중에서도 반도체형 센서는 가스의 흡탈착을 이용하고 전기전도도 변화를 측정하는 원리로 구동되며, 제작이 간편하고, 저 농도의 가스를 검출하는데 있어 안정성 및 견고성이 뛰어난 특성을 가지고 있다. 또한 첨가제를 사용하면 특정 가스에 대한 선택성을 높일 수 있다는 재료상의 장점이 있기 때문에 여타 다른 가스센서보다 많은 관심을 받고 있다. 산 화물 반도체 가스센서의 특성을 향상시키기 위하여 소자의 물리적 특성, 표면 흡



- 1 -

탈착 특성 또는 전기신호 변화에 대한 근본적 고찰이 주요 연구대상이 되어왔다 [2]. 그러나 이러한 노력에도 불구하고 선택성, 재현성, 신뢰도 면에서 아직도 풀 리지 않은 문제점을 안고 있으므로 고성능화 및 응용분야가 한정되어 있고, 또한 이론적인 면으로의 표면준위, 촉매작용 기구, 흡착 또는 반응량과 전도도의 양적 관계의 완벽한 규명은 아직까지 미흡한 상태이다[3].

#### 1.1.2 반도체 가스센서의 원리

# ABILME

가스센서는 크게는 화학적 가스센서와 반도체 가스센서로 구분되며, 특히 반 도체 가스센서는 화학적 가스센서보다 제작이 간편하고, 저 농도의 가스를 검출하 는데 있어 안정성 및 견고성이 뛰어난 특성을 가지고 있어 연구가 활발히 진행되 고 있다[2]. 이러한 반도체 가스센서는 반도체 물질의 표면에 가스가 부착되면 전 기전도도가 변화하는 특성 원리를 이용하여, 다양한 물질이 반도체가스센서 제작 에 활용된다. 그 중에서도 WO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 금속산화물은 동작의 안 정성 측면에서 다른 재료보다 유리하여, 지금까지 다양한 종류의 가스센서 응용에 대한 연구가 진행되었다[4-6].





Fig.1.1 Schematic diagram for a conduction process controlled by barrier mechanism.(a) high resistivity, (b) low resistivity.

Figure 1.1은 SnO<sub>2</sub> 입계(grain boundary)에서의 전기전도도 변화가 나타나는 과 정을 보여준다. SnO<sub>2</sub> 입자 내에는 열에너지가 주어지면 자유로이 움직일 수 있는 전자가 많이 있다. 여기에 산소기체(O<sub>2</sub>)가 흡착되면 이들 자유전자는 입자표면의 산소기체에 포획하게 되고, 입자계면에 전위장벽이 형성되어 입자간의 전기전도도

- 3 -



는 낮아진다. 이러한 산소기체가 입자계면에 흡착되었을 때의 화학반응식은 식 (1.1)과 같이 나타낸다.

$$0_2 + 2e^- \to 20^-$$
 (1.1)

계면에서의 전위 특성을 살펴보면 산화물 반도체 등을 고온으로 가열하면 흡 착종이 활성화되어 공기 중의 산소가 소자로부터 전자를 받아서 표면에 부전하 흡 착을 하며 반도체 표면에는 전자가 부족한 공핍층이 형성된다. 이러한 산소의 흡 착이 증가하게 되면, 공핍층의 밴드 휘어짐(bending)현상이 일어나 Figure 1.1 (a) 에서와 같이 공핍층을 형성한다. 이런 상태에서 환원성기체 또는 가연성기체는 Figure 1.1(b)와 같이 산소기체와 만나 산화되기 때문에 이들 기체가 존재하게 되 면 SnO<sub>2</sub> 표면에 흡착되어 있는 산소기체를 제거하게 되고 산소기체를 포획되었던 자유전자는 SnO<sub>2</sub> 입자내로 들어가게 되어 전위장벽은 낮아져 입자간의 전기전도 도는 다시 커지게 된다. 따라서 금속 산화물반도체의 동작은 소자 제작시 전도대 로 이동하는 캐리어 개수와 이동도를 변화시켜 전도도를 제어하고, 또한 전도도가 가스흡착에 의해서 변화하는 정도를 저항의 변화로 감지하여 이뤄진다는 것을 알 수 있다.

#### 1.2 Indium -tin-oxide (ITO) 특성

ITO(indium- tin-oxide)는 투명 전도막의 일종으로써 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SnO<sub>2</sub>의 고용 화합물로 이 두 물질의 전기물리적 그리고 화학적인 특성을 가지고 있다. ITO는 3.55 ~ 3.75 eV의 밴드갭 에너지를 가지며 자외선 영역에서의 밴드간 천이에 의

- 4 -



한 흡수와 근적외선영역에서의 자유전자에 의한 반사흡수, 그리고 가시광선에서는 85 %이상의 높은 투과도를 나타낸다. Sn<sup>-</sup> 이온이 도핑 되지 않는 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 비화학양론조성인(nonstoichiometric) In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub>에서 산소공공을 형성하고 Sn<sup>4-</sup> 이온 이 첨가 될 때 자유전자의 생성으로 n-type 반도체 특성을 갖는다.

#### 1.2.1 ITO의 결정학 특성

ITO는 모상인 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 동일한 결정구조에 이온결합을 이루고 있다. 이 결정 구조는 fluorite 결정구조에서 음이온 자리 중 1/4이 비어있는 fluorite - related superstructure로써 cubic bixbyite structure라 하며 단위포 당 80개의 원자(16개 의 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분자)로 구성되어있다. 격자상수는 10.09±0.02Å 이며 산화물이 형성될 때 단위격자에 8개의 음이온 자리에 6개의 음이온이 채워지고 가운데 양이온이 반이 채워지는 결함을 가지고 있다. 결정구조 내에는 두 개의 다른 양이온 자리 를 가지고 있는데, cubic bixbyite structure 구조의 Figure 2.2에서 In(1)자리는 (b-site, symmetry 3, In-O distance: 2.18 Å) 전체 In<sup>3+</sup> 양이온 자리의 1/4을 차 지하며, 음이온 자리의 공극이 체대각의 방향으로 존재하기 때문에 양이온-음이 온거리가 동일하며, 배위하고 있는 6개의 O<sup>2-</sup> 음이온에 의해 3방향으로 동일한 압축응력을 받는 자리이다.

반면, In(2)자리는 (b-site, symmetry 2, In-O distance: 2.13, 2.19 and 2.23 Å)자리는 전체 In<sup>3+</sup> 양이온 자리의 3/4 차지하며, 음이온 자리의 공공이 면대각 방향으로 존재하기 때문에 양이온-음이온 거리가 방향에 따라 서로 다르며, 6개 O<sup>2-</sup> 음이온에 의해 서로 다른 압축 응력을 받는다. 이러한 변화는 In-O 결함 길

- 5 -



이 차이는 In(2) 주위에 다면체를 형성하는 산소이온들 사이의 척력분포가 균일 하지 못해 발생하는 것으로 해석 된다.



Fig. 1.2 Crystal structure of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

ITO 박막은 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 에 대한 SnO<sub>2</sub>의 고용 한계량은 정학하게 밝혀지진 않으나,
N. Nadud[7] 등에 의하면 약 6~11 %로 알려져 있으며, H. Tomonaga[8] 등에 따르면 Sn의 함량이 8 mol%에서 저항이 최소였으며, 그 이상에서는 점차 증가하는데 저항의 감소는 이온반경이 큰 In<sup>3+</sup> (0.81 Å)에 이온 반경이 적은 Sn<sup>4+</sup> (0.71 -6-



Å) 가 치환 함량이 증가함에 따라 캐리어 농도가 증가하고 격자 상수가 감소하 며 치환함량이 8 mol% 이상 증가했을 경우, 격자산란 되는 과정에서 중심으로서 작용하는 침입형 Sn 이온들 상에 척력이 발생하여, 격자상수가 증가하고 이동도 의 감소를 야기시킨다고 보고하였다.

또한 이온 결합 구조를 가지는 ITO 박막은 증착법과 공정조건에 따라 (222) 면과 (400)면 방향으로 우선배향성을 나타낸다고 보고 되었다[9]. 우선배향면에 따른 노출된 면의 양이온과 읍이온의 비를 이용하여 상대적인 계면에너지를 알아 낼 수 있다. Figure 2.3 은 [400]과 [222]방향으로 우선배향된 면의 단면을 보여 주고 있다. (222)면 방향으로 우선배향면에는 양이온과 읍이온이 함께 공존하며, (400)방향으로는 우선배향면은 양이온 또는 읍이온만으로 존재한다는 것을 알 수 있다. 따라서 양이온과 읍이온이 공존해 있는 (222)면에 비해, 양이온 또는 음이온 만으로 공존하는 (400)면이 이온 결합력이 크다는 것을 알 수 있다.





Fig.1.3 Schematic diagram of (400) plane and (222) plane oriented ITO films.



#### 1.2.2 ITO의 전기적 특성

일반적으로 전도성을 가지는 물질의 전기전도도(σ)는 식(1.2)으로 표현 할 수 있다.

$$\sigma = N\mu e \tag{1.2}$$

여기서 N은 캐리어농도, μ는 캐리어의 이동도 그리고 e는 전하량을 나타낸다. 식(1.2)로부터 우리는 높은 전기전도도를 얻기 위해서는 높은 전자농도와 이동도 가 필요함을 알 수 있다. 즉 ITO의 전기전도성의 원인이 되는 캐리어와 이동도에 관한 고찰이 필요하다. 세라믹스의 경우 대부분 큰 밴드갭을 가지고 있어, 화학적 으로 안정한 양론적(stoichiometric) 조성을 형성하기 때문에 전기적인 절연 특성 을 가지고 있다. 그러나 ZnO와 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 같은 전도성산화물은 Zn<sub>1+x</sub>O, In<sub>2</sub>O<sub>3-x</sub> 과 같은 비화학양론적 조성을 가짐으로써 전기전도특성을 나타내는 것으로 알려져 있 다.

ITO의 모상인 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또한 식 (1.3)과 같이 환원분위기에서 In<sub>2</sub>O<sub>3-X</sub> 의 비화학 양론적 조성이 분해반응을 통해 n-type 전도 특성을 가지는 것으로 보고되고 있 다.

$$0_0 \to V_0^{"} + \frac{1}{2} 0_{2(g)} + 2\acute{e}$$
 (1.3)

식(1.3)에서의 O<sub>0</sub>는 산소, V<sup>"</sup><sub>0</sub> 은 산소공공,  $\frac{1}{2}$  O<sub>2(g)</sub>는 기체상태의 산소 그리고 é 는 전자이다.

하지만 이러한 분해반응으로 인해 생성되는 캐리어의 수가 제한적이어서 전도

- 9 -



막으로서 사용에는 적합하지 못하다. 따라서 분위기 제어를 통해 비화학양론적 조 성을 유도할 뿐 아니라 불순물을 도핑 하는 방법을 이용하여 캐리어 농도를 증가 시키는 연구가 진행 되었으며, 그 중 Sn<sup>4+</sup> 이온을 첨가하는 방법이 가장 좋은 방 법으로 알려져 있다.

$$2\mathrm{SnO}_2 \stackrel{\mathrm{In}_2\mathrm{O}_3}{\longleftrightarrow} 2\mathrm{Sn}_{\mathrm{In}} + 3\mathrm{O}_0 + \mathrm{O}_{\mathrm{i}}^{''} \tag{1.4}$$

$$2Sn_{In} + 3O_0 + O_i^{"} \rightarrow 2Sn_{In} + 3O_0 + \frac{1}{2}O_2 + 2\acute{e}$$
(1.5)

식(1.4)는 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 SnO<sub>2</sub>를 도핑 방법에 의해 생성된 캐리어 생성을 화학식으 로 나타내었다. 도핑 된 Sn<sup>4+</sup> 이온은 In<sup>3+</sup> 이온을 치환하게 되고 화학양론 조성을 형성하기 위해 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 결정 내에 침입형 산소가 비어있는 산소자리를 채우며 도 입된다. 즉 Sn과 O의 비는 2:1의 비를 가진다. 이렇게 도입된 산소는 식(1.5)과 같이 환원분위기에서의 열처리 방식을 통해 다음과 같은 식의 분해반응을 유도함 으로 캐리어의 수를 증가시킬 수 있다.

ITO에서 캐리어의 생성은 위에서 설명하였듯이 도너 원자의 첨가에 의해 캐 리어 생성과 산소공공에 의한 전자생성의 복합적인 기구로 작용하며, 이 때 산소 공공의 증가는 전하 캐리어의 농도를 증가시켜 전도성을 향상시키나 지나친 산소 공공은 결정자체에 결함으로 작용하여 전하 캐리어의 이동도를 나빠지게 한다. 이 러한 과량의 Sn 불순물은 (Sn<sub>2</sub> · O<sub>1</sub>") 와 (Sn<sub>2</sub> · O<sub>4</sub>)<sup>x</sup> 로 표현되는 비환원성 중성 결 합체의 생성과 이에 따른 자유 전자의 이동도의 감소를 야기시키면 그 외의 ITO 세라믹스에서 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 SnO<sub>2</sub>의 고용한계가 6~11%인 것을 고려할 때, 그 이 상의 SnO<sub>2</sub> 의 첨가는 비도전성인 In<sub>4</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 상의 생성을 유발하기 때문에 전기전 도도를 저하시킨다고 이해할 수 있다.

- 10 -



#### 1.3 인쇄전자공학

#### 1.3.1 인쇄전자기술의 현황 및 중요성

휴대전화, 디지털 카메라, DVD, PDP, LCD, DMB 등 디지털 가전 제품시장이 크게 성장함에 따라, 반도체 및 기타 정밀 전자부품의 제조공정 대한 요구도 크 게 변화하고 있다. IC, 전자부품, LCD, PDP, OLED, FED 등 디스플레이 시장 이 외에 유기태양전지, 산화티탄, 산화아연들의 염료 감응 태양전지 및 연료태양전지 등의 에너지 분야에 있어서도 신제품의 실용화가 가까워짐에 따라 생산공정의 단 순화와 공정비용을 줄이기 위한 연구가 진행되고 있다.

CVD, 스퍼터, 진공증착, 도금, 스프레이, 인쇄 등 여러 종류의 반도체 제조장 치들은 박막 형성재료들을 성막하여 노광 및 현상공정을 통해 패터닝을 하거나, 금속 마스크를 이용하여 성막과 동시에 패터닝을 할 수 있어 다양한 종류의 장비 들이 사용되고 있지만 기본 원리는 대부분 동일하다. 이런 장비들의 경우, 작은 기판에 박막을 형성하기 위해 많은 재료들을 손질하거나 노광/현상 등의 공정을 반복적을 수행함으로써 제조원가 측면에서 불리한 단점을 가지고 있어, 이러한 단점들을 개선하기 위해 인쇄기법을 통한 패터닝 기술이 시도되고 있다.

인쇄전자기술이란 다양한 소재를 인쇄 가능한 형태로 인쇄하여 전자회로, 센 서, 소자를 만드는 기술이다. 인쇄전자기술은 기존의 제조과정에서의 노광, 에칭을 대신하여 공정 과정을 단순화하면서, 낮은 원가와 대면적 생산이 가능한 특성 때 문에 그 응용분야가 다양한 것으로 알려져 있다. 이러한 기술을 통해 새로운 개념 의 용도로서의 시장개척이 충분이 가능할 것으로 기대한다.

- 11 -



#### 1.3.2 인쇄전자기술의 종류 및 원리

#### 잉크젯 인쇄(Inkjet printing)

잉크젯 인쇄법은 헤드로부터 미세한 잉크방울을 토출시켜 원하는 위치에 패터 닝하는 공정기술이다. 이 기술은 종이 인쇄기술로써 기본적인 기술이 개발되어 현 재는 고해상도의 인쇄가 가능할 정도로 발전했으며, 최근에는 비접촉식 방식으로 작은 체적에 복잡한 형상을 구현할 수 있는 적합한 공정기술로 알려져 있다. 또한 포토리소그래픽과 같이 현상, 에칭들의 공정이 필요 없기 때문에 화학적 영향으로 기판이나 재료의 특성이 열하되는 경우가 업을 뿐만 아니라 비접촉식 인쇄 방식이 어서 접촉에 의한 디바이스 손상이 없으며 요철이 있는 기판으로의 패턴도 가능하 다.

#### 1945

잉크젯 프린팅 공정은 노즐을 통해 토출 된 미세한 액정이 공중을 날아 기판 위에 부착되고, 용매가 건조되어 고형성분이 고착되는 것에 의해 패턴이 형성된다. 액적의 크기는 10 μm이며, 해상도를 결정하는 주요인자는 액적의 크기와 습윤성 에 있다. 기판에 떨어진 액적은 기판 위에 2차원적으로 퍼져 최종적으로 액적보다 큰 사이즈의 도트가 되는데, 액적이 퍼지는 것은 기판에 충돌할 때의 운동에너지 와 액체의 습윤성에 의존한다.

액적이 너무 미세한 경우에는 운동에너지의 영향은 매우 작아져, 습윤성이 지 배적이게 되며, 액적이 너무 크면 목적의 패턴을 형성 할 수가 없다. 또한 기판에 부착된 액적은 용매가 증발해서 패턴이 고정되는데, 이 단계에서의 액적의 크기가 미세하여 건조속도가 다르며, 액정의 끝부분으로 갈수록 용매의 증기압이 커져서 -12-



고형분이 밖으로 흐르게 되어 건조가 끝난 후에도 밖의 부분에 두께가 가운데 보 다 두꺼운 coffee stain [11] 효과가 일어난다. 이에 따라 잉크젯 프린팅은 박막 형 탄도의 문제를 해결 하기 위해 기판과 액적의 표면에너지를 조절하는 연구가 진행되고 있다.

#### 스크린 인쇄법 (Screen printing)

스크린 인쇄법은 강한 장력으로 당겨진 스크린 위에 잉크 페이스트를 올려 스 키지(Squeegee)를 이용하여, 페이스트를 스크린 마스크를 통해 피 인쇄물표면으 로 밀어 내는 공정이다. 스크린 인쇄법은 잉크젯 프린팅과 같이 재료의 손실이 적 은 공정으로써 PDP나 OLED등의 디스플레이의 제조를 위한 연구가 진행되고 있 다. 스크린은 미세한 패터닝을 위한 스테인레스 금속과 테프론을 이용하며, 사용 되는 페이스트는 적당한 점도가 필요하므로, 기본 재료에 수지나 용제 등을 분산 하여 바인더로 사용한다. 스크린 인쇄는 스크린 패턴과 기판 사이에 수 nm 간격 을 유지하고 스퀴지가 통화하는 순간에 스크린이 기판과 접촉하여 페스트를 전사 하는 방식이다. 하지만 접속을 통한 기판의 영향은 거의 없다고 보면 된다.

Figure 1.4 는 이와 같은 스크린 인쇄법을 통한 패턴 형성 과정을 보여주고 있다. 스크린 인쇄는 롤링, 토출, 판 분리 등 3가지 기본과정 통해서 진행된다.

- (1) 롤링: 스크린 위에서 페이스트와 점도를 일정하게 안정화시키는 역활로 균
   일한 박막을 얻는데 중요한 과정이다.
- (2) 토출: 페이스트가 스퀴지에 밀려 스크린 마스크 사이를 통과하여 기판 표면으로 밀려나오는 과정으로 스퀴지 각도와 힘에 의해 영향을 받는다.

- 13 -



(3) 판 분리: 페이스트가 기판 표면에 도달 한 후 스크린이 기판 위에 떨어지는
 단계로 해상력과 연속 인쇄 성을 경정하는데 중요한 과정이다.

이러한 기본 과정의 변수가 고정된 경우에는 인쇄 해상도에 영향을 주는 것은 페스트와 스크린마스크이고, 그에 따른 적절한 조절이 필요하다. 그 중에서도 페 이스트의 농도를 적절히 조절을 한다면 현재 16 um 와이어에 10 um의 최소 선 폭 이하에서도 패터닝이 가능할 것이다.



Fig. 1.4 Schematic diagram of screen-printing process.



### 1.3.3 인쇄전자기술의 응용

인쇄소자는 금속 나노입자를 이용하여 배선이나 전극 등을 인쇄하는 경우와 유 기소재를 이용한 유기전자를 구현하는 두 가지로 나눌 수 있다. 일반적으로 RFID의 금속배선과 전극형성은 금속을 증착 시키고 예칭 하여 회로를 구성하는 과정을 인쇄공정으로 단순화 할 수 있으며, 높은 전도도를 보여 산업화 부분에서 많은 시도를 하고 있다. 유기소재를 이용한 유기소자의 경우 OLED, OTFT, 유기 태양전지 같은 분야에서 적용되고 있으며, 최근에는 시장조사기관 IDTechEx 사 에서는 2010년 5조원에서 2015년 약 30조원의 시장으로 성장할 것을 예측하고, 유기전자소자의 대부분이 인쇄공정을 통한 인쇄소자화 될 것으로 관측되고 있다. 특히 넓은 표면적을 필요로 하는 가스센서는 스크린프린팅 기술을 이용하여 가스센서를 제작할 경우 우수한 가스센서감응도 개선으로 그 응용이 기대된다.



Fig. 1.5 Applications of printed electronics engineering[11].



### 1.4 본 연구의 목적

본 연구에서는 인쇄전자공학 기술을 이용하여 분말 ITO 박막을 가스센서 제작 하였다. 인쇄전자공학 기술을 이용하여 가스센서의 응답도 특성 향상과, 높은 가 스 선택성 특성을 가지고 있는 ITO 분말을 이용하여 가스센서의 특성을 개선시키 고자 하였다.

가스센서로 제작하기에 앞서 분말 ITO 박막의 저항을 저감시킬 수 있는 새로운 방법이 필요하다고 판단하여, 고온에서 열처리하였을 경우 전기적 특성을 관찰하 고, 저항을 증가시키는 ITO 박막 내 전도성 캐리어 발생 원인에 대한 고찰을 하 였다. 이를 바탕으로 고온에서 캐리어 농도의 감소를 막기 위하여, 새로운 열처리 방법을 고안하였다. 또한 이러한 방법에 의한 ITO박막의 전기적 특성 개선 효과 를 고찰하고, 분말 ITO를 이용하여 인쇄전자공학적 기법으로 제작한 가스센서의 응용가능성을 입증하였다.



#### 1.5 참고문헌

[1] A. M. Azad, S. A. Akbar, S. G. Mhaisalkar, L. D. Birkefeld and K. S. Goto, J. Electrochem. Soc., **139**, 3690 (1992).

- [2] B. Timmer, W. Olthuis and A. Berg, Sens. Actuators, B, Chem. 107,666 (2005).
- [3] S. R. Morrison, "Chemical Sensors, in Semiconductor Sensors," pp. 383-413, edited by S.
- M. Sze, John Wiley & Sons, New York, 1994.
- [4] A. Gurlo, N. Ba<sup>r</sup>san, M. Ivanovskaya, U. Weimar and W. Go<sup>"</sup> pel, Sens. Actuators B Chem., **47**, 92 (1998).
- [5] A. Galdikas, Z. Martunas and A. Setkus, Sens. Actuators B Chem., 7, 633 (1992).

[6] W. Y. Chung, G. Sakai, K. Shimanoe, N. Miura, D.D. Lee and N. Yamazoe, Sens. Actuators, B, Chem., 46, 139 (1998).

- [7] N. Nadaud, N. Lequeux, and M.Nanot. J. Solid State Chemistry., 135, 140 (1998).
- [8] H. Tomonag and T. Morimoto, Thin Solid Films, 392, 243 (2001).
- [9] E. Terzini, P.Thilakan and C.Minarini, Mateerials Sciene and Enginieering., **B77**,110 (2000).
- [10] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel and T. A. Witten, Nature, 389, 827 (1997).
- [11] A. C. Huebler, Printed Electronics Europe 06, Cambridge, 2006.



## 제 2장 실험방법 및 분석

#### 2.1 실험장치

본 실험에서는 고온 열처리시 ITO 박막의 저항 증가 원인을 고찰하기 위하여, ITO 박막을 사용하였다. 실험을 위해 상용화된 ITO 박막을 사용하였다. ITO박막 의 두께는 75nm이며, 기판으로는 붕규산 글라스(Borosilicate glass) (20mm × 20mm)가 사용되었다. 열처리를 하기 전에 ITO 박막기판은 아세톤과 메탄올 용액 을 사용하여 각각 15분간 유기세척을 하였다. 또한 분말 ITO를 이용한 박막은 스 크린 프린팅 방법을 이용하여 제작하였으며, 인쇄된 박막의 두께는 20um이며, 기 판으로는 1mm 두께의 석영 (SiO<sub>2</sub>)기판이 사용되었다.

열처리 실험과 가스센서 동작 평가는 Figure 2.1과 같이 압력계와 진공계가 설치된 열처리용 챔버를 제작하여 이용하였다. 챔버 내부에는 석영으로 제작된 시료 스테이지를 설치하고, 그 아래에 설치된 열선을 이용하여 열처리를 하였다.

열처리 온도는 시료 스테이지 중앙에 설치된 열전대를 통하여 확인하였다. 열처 리온도는 상온에서 600 °C까지, 열처리 시간은 30분으로 고정하였다. 상압에서의 열처리는 분위기 가스를 사용하지 않은 채 대기 개방상태에서 진행하였고, 가압 실험은 Ar 가스를 사용하여 진행하였다. 고온가압 실험시 챔버내 압력은 챔버에 부착된 압력계를 이용하여 압력을 확인하였다. 또한 가스센서 동작 확인 시료 스 테이지 위에 전극이 연결 된 시료를 위치시킨 후 진행하였다. 우선, 로터리 펌프 와 터보 펌프를 이용하여 챔버를 <10<sup>-6</sup> Torr 의 고진공으로 만든 후 가스를 유입 하여 저항의 변화를 관찰하였다. 저항의 변화는 Keithley 2400 sourcemeter를 이



- 18 -

용하여 확인하였다. 이때 가스로는 Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>를 사용하였으며, 가스는 유량 조절 계를 이용하여 조절하였고, 100초 간격으로 100 ppm 농도의 가스를 흘려 측정하 였다.



Fig.2.1 Schematic diagram of experimental system.



## 2.2 인쇄기술을 이용한 ITO 파우더 박막 제작

분말 ITO를 이용한 박막은 스크린 프린팅 (screen-printeing)을 방법을 이용 하여 Figure 2.2 와 같은 순서로 제작하였다. 입자 크기가 50nm 의 분말 ITO를 사용하였다. 프린팅을 위한 ITO 페이스트는 α-Terpineol 에 ethylcellulose를 무 게비 19:1로 혼합된 점성을 갖는 유기바인더 용액을 사용하였으며, 제조 된 바인 더와 분말 ITO를 1:1 비율로 섞어 페이스트를 제조하였다. 제조된 ITO 페이스 트는 스크린 프린팅 방법 이용하여 1mm 두께의 석영 (SiO<sub>2</sub>)기관 위에 인쇄하였 다. 인쇄된 분말 ITO 박막은 전기로 (furnace)를 이용하여 250 ℃에서 대기분위 기에서 열처리를 하여 유기 바인더를 태워(burn-out) 제거하였으며, 스크린 프 린팅법으로 인쇄된 박막의 두께는 20um이다.





Fig.2.2 Schematic diagram of experimental procedure for printed ITO films.



### 2.3 특성분석

2.3.1 원자현미경(Atomic force microscopy; AFM)

AFM은 절연체 또는 전도체 모두 표면의 표면에 있는 각 원자에 대한 분리된 영상을 얻게 해 준다. 이 과정은 약 두께 1um, 폭 10um, 길이 100um의 작은 실 리콘 막대인 캔틸레버(Cantillever)로 측정을 하는데 미세한 힘에 아래위로 쉽게 휘어지다. 끝 부분에 탐침(Probe)를 표면에 근접시키면 탐침 끝 원자와 시표 표 면의 원자 사이의 거리에 따라 Van der waals force를 이용하여 인력과 척력과 같은 힘에 의해 쉽게 휘어지며, 팁 끝의 상하운동에 의해 일정하게 유지되며 따 라서 상세한 지형 정보를 얻게 된다. AFM의 장점은 비전도체 시료에도 적용할 수 있다는 점이다.



Fig.2.3 Schematic illustration of AFM.



Figure 2.3은 일반적인 AFM의 구조를 나타낸 것이다. 동작시스템은 동작 시스 템은 원통관형 압전기 장치인데 이것은 시료가 팁 끝의 아래에서 x, y 및 z의 방 향으로 움직이게 한다. 그 다음 레이저 빔 검출기에서 나오는 신호는 시료 압전 기 변환 측정하기 위해 레이저 광선을 켈틸레버에 비추고, 그 반사된 윗면의 광 선의 각도를 포도다이오드로 측정한다. 그 움직임을 feedback을 이용하여 일정하 게 휘는 각도를 측정하여 이미지화를 하게 된다.

Figure 2.4 (a)는 일정한 각도에서 켄리레버의 feedback 이미지, (b)는 표면의 굴곡으로 인해 켄틸레버의 각도가 작아졌을 때의 feedback 이미지, (c)는 표면의 굴곡으로 인한 켄틸레버 각도가 커졌을 때의 feedback 이미지를 보여줌으로써 켄 틸레버의 움직임에 따른 feedback이 이미지화 원리를 보여준다.






Fig.2.4 Schematic diagram of experimental procedure for printed ITO films.

(a) Cantilever angle  $=15^{\circ}$ , (b) Cantilever angle  $<15^{\circ}$ , (c) Cantilever angle  $>15^{\circ}$ .



2.3.2 투과율 측정(Transmittance spectrum)



Fig.2.5 Description of transmission system.

UV-visible 분광광도계(UV-visible spectrometer)를 이용하여 박막의 투과율 을 측정하였다. Figure 2.5 의 투과율 측정장치는 듀테론 할로겐 램프 (Deutrrium-halogen Lamp) 와 덩스덴 할로겐 램프 (Tungsten-halogen Lamp) 를 이용하여 300-700 nm 범위의 빛을 조사하여 렌즈로 빛을 모아주고 회절 격 자를 이용해 원하는 파장의 빛을 선택하고, 시료에 빛을 조사한 후 시료를 통과 한 빛을 검출기로 검출하여 조사한 빛의 양과 검출된 빛의 양의 비율로 나타낸다. 이와 같은 투과율은 식 (2.1)을 이용하여 확인하였다.

Transmittion (%) = 
$$\frac{T_0 - T_1}{T_2 - T_1} \times 100$$
 (2.1)

식(2.1)에서 T<sub>0</sub> 는 샘플에 투과된 빛 강도를 의미하며, T<sub>1</sub> 는 암실강도 (Dark intensity), T<sub>2</sub> 는 샘플에 투과되지 않고 검출된 빛 강도를 의미한다. 이러한 측정 을 통해 흡수파장, 흡광도, 밴드갭 등과 같은 정성 분석이 가능하다.

- 25 -



2.3.3 4-단자 측정(Four-probe measurement)



Fig.2.6 Description of four-probe measurement system.

박막의 전도도를 측정하기 위해서 Napson의 resistance measuring system을 이용하여 4 단자 측정을 하였다. 4단자 측정법은 Figure 2.6 과 같이 4개의 단 자 끝이 일정한 간격으로 떨어져 일렬로 정렬되어있는데, 단자 1과 2에 전류를 흘러주고, 단자 2와 3사이의 전압을 측정하여 전압과 전류의 비율을 이용하여 저 항율을 계산한다. 4단자 측정법은 이용한 면 저항은 Figure 2.6 과 같이 두께 (T), 폭(W), 길이(L)를 같은 직육면체의 저항과 같이 표현되며 식(2.2)을 이용 하여 계산할 수 있다.

$$\mathbf{R} = \rho \, \frac{\mathbf{L}}{\mathbf{WT}} = \frac{\rho}{\mathbf{T}} \frac{\mathbf{L}}{\mathbf{W}} = \rho_{\mathrm{s}} \frac{\mathbf{L}}{\mathbf{W}} \tag{2.2}$$



## 2.3.4 홀 측정(Hall measurement)

박막의 전기적 상수를 계산하기 위해 Vander Pauw method 를 이용하여 Figure 2.7과 같은 방법으로 홀 측정장비 Ecopia HMS-3000와 0.51T의 자기장 을 이용하여 Hall 효과를 측정하였다. Hall 계수는 식 (2.3)을 이용하여 계산하 였다.

$$R_{h} = \frac{d}{BI} \times \Delta V \tag{2.3}$$

R<sub>h</sub>, B, I, ΔV 는 각각 Hall 계수, 자기장강도, 전류 그리고 자기장을 가하였을 때와 가하지 않았을 때의 전압차이다. Hall 계수를 구하기 위해서는 Figure 2.7 에서의 A와C에 전류를 흘려주고, B와D의 전위차를 구하고, 또는 이와 반대로 B 와D에 전류를 흘려 A와C의 전위차를 구한다. 식을 통해 계산된 Hall 계수는 식 (2.4)과 (2.5)를 통해 이동도와 캐리어 농도를 구한다.

$$\mu = \frac{R_{\rm h}}{\rho} \tag{2.4}$$

$$n = \frac{1}{\rho e} \mu \tag{2.5}$$



Fig.2.7 Description of Hall effects measurement. - 27 -



#### 2.3.6 X-선 회절 (X-ray diffraction; XRD)

XRD는 물질의 결정구조를 분석하기 위한 장치이다. Figure 2.8 처럼 브래그 법 칙을 만족하는 X선은 회절하게 된다. 이때 산란된 X선이 결정의 규칙적인 배열 에 따라 보강간섭이 일어나 강한 회절피크를 얻게 된다. 이 회절피크를 분석함으 로써 결정구조, 결정결합, 결정면간의 각도, 화학분석, 결정의 물리적 설질 등 결 정이나 비결정의 구조를 알 수 있다.

가장 일반적인 방법으로는 X선과 시편이 이루는 각도를 θ라고 할 때 X선과 검 출기가 이루는 각도는 항상 20를 이루는 측정법을 θ-2θ 주사법이라고 한다. 이 경우에는 브래그 법칙에 의해 시편 표면에 평행한 회절면만 회절에 기여한다.

X선은 수 μm 이상의 깊이까지 침투하여 회절 하므로 시료의 두께가 매우 얇은 박막 시료의 경우 회절 감도가 상태적으로 감소하기 때문에 회절 피크가 잘 나타 나지 않는다. 따라서 얇은 박막에 결정을 얻기 위해서는 시료 표면에 대한 엑스 선의 입사각 θ 를 최대한 낮추어 고정시키고 검출기의 측정각도를 20로 동작하 여 분석하는 20 주사법을 사용한다.

XRD 분석법은 시료의 손상이 없어 분석이 가능한 비파괴 분석 방법이다. 분석
시료는 금속, 합금, 무기화합물 암석 광물, 유기 화합물, 폴리머, 생체 재료등 제
한이 없으며, 분말, 액체, 박막 등 시료의 형태에 상관없이 측정이 가능하다. 분
석 물질의 결정구조와 화합형태가 다르면 X선 회절패턴의 형태가 변화한다. 따라
서 표준물질의 데이터 파일과 대조해서 (JCPDS card) 물질을 구별할 수도 있다.
XRD는 결정의 면 간격(d)를 정밀하게 측정할 수 있으며, 구조를 미리 알고 있
으면 격자 상수를 정밀하게 구할 수도 있다. 또한 결정성의 좋고 나쁨도 쉽게 알



- 28 -

아 낼 수 있으며 결정의 배양성 및 결정 내부의 변형 등도 측정 할 수 있다.



Fig.2.8 Bragg's Law



2.3.7 전자 후방 산란 회절 (Electron backscatter diffraction; EBSD)

나노 결정립들에 관한 연구가 활발히 이루어지면서, 투과전자현미경 (TEM) 을 이용한 연구가 많이 이루어지고 있다. 하지만 많은 장점에도 불구하고 시편준 비의 어려움과 측정 영역이 전자빔이 투과될 수 있는 박판 영역으로 한정된다는 단점이 있다. 이에 최근에는 전계방사총을 이용한 경우 10nm 수준이 공간 분해 능을 가지며, 주사전자현미경(SEM)에서 결정 방위를 분석하는 전자 후방산란회 절장치(EBSD)가 개발되어 벌크 상태의 시편에서 원하는 영역의 결정립들의 특 성을 측정하고 결정립계 특성을 파안하는 연구가 진행되고 있다.

일반적인 결정의 결정립들은 각각의 결정 방위들이 무질서 하지 않고 특정 방향으로 정렬되는 경우가 많은데, 이와 같이 결정 방위들이 정렬되는 것을 우선 방위, 즉 집합조직을 갖고 있다고 한다. 여기서 방위란 특정 기준 좌표게에서 바 라본 방향으로 일반적으로 시편의 좌표계 K<sub>A</sub> 와 결정의 좌표계 K<sub>B</sub>의 상대적인 관계 g로 표현된다. 이러한 시편의 좌표계와 각 결정의 좌표계 사이를 밀러 지수 로 표현하며, 식 (2.6)와 같이 나타낸다.

$$\mathbf{g} = (\mathbf{hlk})[\mathbf{uvw}] \tag{2.6}$$

이러한 관계는 Figure 2.9에서 설명하고 있으며, 각 결정립에서 시편과 수직 방향(ND)을 (hkl)로 표시하고, 시편과 평행한 방향 (RD)은 [uvw]로 표시함으로 써 결정립의 방위를 정의한다. 이러한 정의된 방위는 극도점(Pole figure)와 역극 도점(Inverse pole figure)로 나타낼 수 있다. - 30-





Fig.2.9 Description of orientation "g" of grains.

국도점은 Figure 2.10과 같이 각 결정의 특정 방향을 해당되는 방향이 결정을 둘러싼 구까지 연장하여 투영한 것을 의미한다. 역극도점은 극도점의 역을 보여 주는 것으로 Figure 2.11와 같이 특정방향을 연장하고 투영하는 것이나, 극도점 과 달리 결정의 (100)과 (010)방향이 만드는 평면 위에 투영하게 된다. 이때 입 방정 대칭성을 갖는 결정에서는 역극도점 상이 모든 방향이 24개의 등가점을 갖 게 되고 Figure 2.11과 같이 [001], [011], [111]을 꼭지점으로 한 기본 삼각형 안에 표시할 수 있어, 이 삼각형이 전체 역극도점을 대표하게 된다.





Fig.2.10 Presentation of orientation "g" of grain by pole figure.



Fig.2.11 Presentation of orientation "g" of grain by inverse pole figure.



### 제 3장 고온 열처리 된 ITO 박막 특성

#### 3.1 서론

오늘날 평판 디스플레이용 투명 전극으로 사용되는 ITO 박막은 ZnO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 같은 투명박막에 비해 현저히 높은 전기전도도와 가시광영역에의 높 은 광투과율을 가지는 투명 전극으로 널리 사용되고 있다.

이러한 ITO 박막의 전기전도도는 일반적으로 산소 정공들과 Sn 불순물들의 농도에 기인하며, 전기 광학 및 구조적 특성은 성막시 증착 조건과 기판 효과 그리고 박막의 전기적, 광학적 특성을 향상시키기 위한 후처리 방법인 분위기 열처리[1-5]및 플라즈마 표면처리등에 의존성을 갖고 있다.

ITO 박막은 사용되는 디스플레이 종류에 따라서 요구되는 특성들이 달라 진다. 현재 생산 수준에서는 2~5 × 10<sup>-4</sup> Ωcm 정도의 생산 수준을 가지는 투 명전극 시장에서는 상대적으로 빠른 반응속도가 요구되는 LCD의 경우 설계상 1 × 10<sup>-4</sup> Ωcm 이하의 낮은 비저항을 갖는 ITO막이 요구되고 있으며, 최근에 는 상대적으로 단순하며 화점이 큰 EL, OLED 등은 프린팅 기술을 이용한 paste 형태로도 연구되고 있어, 프린팅 방법으로 제조된 ITO 박막의 4 × 10<sup>-2</sup> Ωcm 의 큰 비저항 값을 개선이 요구되고 있다.

하지만 인쇄기술을 이용한 ITO 전극을 형성하기 위해서는 전도성 입자인 산화물과 고분자 바인더를 이용하여 페이스트(Paste)를 제조하고, 인쇄 후 고 온에서 경화시켜 전극을 형성하는 필수공정이지만, 이와 같이 열처리온도 300 ℃ 이상에서 저항이 증가한다는 문제점이 있다.

- 33 -





Fig.3.1 Electrical properties of ITO depend on annealing temperature.

Figure 3.1은 열처리온도에 의한 ITO의 저항변화를 보여주고 있다. ITO의 저항 변화는 300 °C 이하에서는 식(1.3)과 같은 산소공공의 증가로 캐리어 농도가 증 가하여 저항이 감소하는 변화를 보이지만, 300 °C 이상에서는 Sn 복합결함 (defect complex)[5]증가 또는 고온에서의 열처리로 인한 확산해 나간 산소 결 함[6]으로 인해 전자이동도가 감소하여 저항이 증가하는 변화를 가지는 것으로 선행연구가 되어왔지만, 아직 정확한 원인에 대한 연구는 부족하다. 따라서 ITO 의 저항증가 원인에 대한 연구와 프린팅 전도막과 같은 새로운 응용 분야의 개척 에 있어서도 높은 온도에서 공정이 가능한 조건의 필요성이 제기 되고 있다.

- 34 -



#### 3.2 실험

본 시험에서는 일반적으로 상용화되고 있는 JMI 사의 ITO 박막을 사용하였다. ITO 박막의 두께는 75nm 이며, 기판으로는 붕규산 글라스(borosilicate glass) (20mm × 20mm)가 사용되었다. 열처리를 하기 전에 ITO 박막기판은 아세톤과 메탄올 용액을 사용하여 15분간 유기세척을 하였다.

챔버 내부에는 석영으로 제작된 스테이지 위에 ITO 박막기판을 놓고, 기판 아래에 열선을 이용하여 열처리를 하였다. 열처리 온도는 기판 밑에 열전대를 접촉하여 확인하였다. 열처리온도는 상온에서 600 °C 까지 이며, 열처리시간은 30분으로 고정하였다. 또한 가압가스로는 Ar 가스를 사용하였으며, 챔버에 부착된 압력계를 이용하여 압력을 확인하였다.

시료의 표면은 AFM 을 이용하여 확인하였다. 또한 박막 투과도는 Description of transmission system 을 이용하여 측정하였으며, 투과도는 파장 500nm 에서의 투과율을 비교하였다. 전기적 특성의 측정은 4-단자법과 홀 측정법을 이용하였다. 4-단자법 측정은 Keithley Instruments 2400 sourcemeter 를 이용하였으며, 홀 측정은 Van der Pauw 법을 이용하여 0.51T 의 자장에서 측정을 하였다. 박막의 구조적 특성은 X 선 회절(X-ray diffraction; XRD)를 이용하여 확인하였다.



- 35 -

# 3.3 고온에서 열처리된 ITO 박막 특성

## 3.3.1 표면형상 및 투과율

고온에서 열처리된 ITO 박막의 표면형상과 투과율 변화가 있는지 AFM 측정과 투과율 측정을 통해 확인하였다.

Figure 3.2(a)와(b)는 열처리하지 않은 ITO와 600 ℃ 에서 열처리한 ITO의 AFM 이미지이다. (a)는 시중에서 구매 가능한 붕규산 글라스 위에 증착 된 75nm 두께의 ITO 박막기판이며, (b)는 이와 같은 ITO 박막을 600℃ 에서 분위 기 가스 없이, 대기 분위기에서 30분 동안 열처리한 시료이다. (a)와 (b)의 RMS 값은 각각 2.6 nm와 2.9 nm로, 600 ℃ 의 고온 열처리로 인하여 큰 표면형상변화 는 확인할 수 없었다.



Fig. 3.2 AFM images of (a) as-deposited, and (b) annealed at 600 °C ITO films.



또한 Figure 3.3 은 투과율 측정 그래프로 열처리 전 ITO와 600 °C 열처리후 의 투과율을 나타낸다. 열처리전과 열처리후의 ITO 박막은 500 nm 파장에서 84%의 투과율을 가지며, 300 ~ 700 nm의 가시광선 투과율 또한 열처리로 인한 큰 변화는 확인 할 수 없었다.



Fig. 3.3 Transmittance spectra for as-deposited and annealed samples.



# 3.3.2 전기적 특성

Figure 3.4(a)는 대기압상태에서 실온에서 600 °C까지 열처리를 하였을 경우의 저항의 변화이다. 열처리 온도가 증가할수록 저항이 증가하였다. Figure 3.4(b)는 대기압상태에서 실온에서 600 °C까지 열처리를 하였을 경우의 캐리어 농도와 이 동도 변화이며, 대기압 열처리를 하였을 경우, 캐리어 농도가 감소하였다.



Fig. 3.4 Variation of (a) resistivity, (b) carrier concentration and mobility of ITO films annealed under different annealing temperature.



# 3.3.3 구조적 특성

Figure 3.5는 대기압상태에서 실온에서 600°C까지 열처리를 하였을 경우의 XRD 패턴 결과이다. XRD 측정을 통해 ITO박막의 모상의 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 (222), (400), (440), (622) 면의 회절픽을 확인하였으며, 열처리 온도가 증가할수록 (222)면 의 회절장도가 커지고, (400)면의 회절장도가 작아지는 변화를 확인하였다. 이 러한 변화는 앞서 1.2.2절에서 ITO 계면에너지를 이용하여 언급하였듯이 이온결 합을 하고 있는 ITO는 각 면의 양이온과 음이온 비가 그 면의 에너지를 결정하는데 큰 역할을 하게 된다. ITO의 (400)면은 양이온 혹은 음이온만으로 이루어 져 있고, (222)면은 양이온과 음이온이 공존하는 상을 이루게 되므로 (400)면이 (222)면 보다 이온결합력이 높다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 이온결합력 차 이로 (400)면은 (222)면보다 계면에너지가 상대적으로 높다는 것을 정석적으로 유추 할 수 있다. 따라서 열처리 온도가 증가함에 (222)면 보다 상대적으로 에너 지가 높은 (400)면은 그 면을 줄이려는 경향으로 재결정화가 일어나는 변화라 유추된다.



- 39 -



Fig. 3.5 XRD pattern of ITO films annealed under different annealing temperature. Inset shows variation of the ratio of peak intensity of (222) and (400) planes with annealing temperature.



## 3.4 분위기 가스에서 고온 열처리된 ITO 박막특성

## 3.4.1 전기적 특성

Figure 3.6(a)는 열처리온도 600 °C 에서 분위기 가스를 0에서 1000 sccm까지 유량을 달리했을 경우의 저항의 변화이며, 가스 유량이 증가할수록 저항이 감 하였다. Figure 3.6(b)는 열처리온도 600°C 에서 분위기 가스를 0에서 1000 sccm까지 유량을 달리했을 경우의 캐리어 농도와 이동도 변화이다. 가스유 량이 증가할수록 캐리어 농도가 증가하였다.



Fig. 3.6 Variation of (a) resistivity, (b) carrier concentration and mobility of ITO films annealed at 600 °C with different Ar gas flow.

- 41 -



# 3.4.2 구조적 특성

Figure 3.7는 열처리온도 600 ℃ 에서 분위기 가스를 0에서 1000 sccm까지 유 량을 달리했을 경우의 XRD 패턴 결과이다. XRD 측정을 통해 ITO박막의 모상의 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 의 (222), (400), (440), (622) 면의 회절 픽을 확인하였으며, 분위기 가스 유량이 증가할수록 (222)면의 회절강도가 작아지고, (400)면의 회절강도가 커지 는지는 변화를 확인하였다. 이러한 변화는 열처리온도를 증가 하였을 경우와는 반대되는 결과로, 600 ℃의 열처리 온도에서 가스유량을 증가 시켰을 경우 양이 온 또는 음이온의 증가로 (222)면보다 상대적 높은 이온 결합력의 (400)면으로 우선 방향성을 가지는 재결정화가 이루어 졌으며, 그 중에서도 내 앞서 1.2.1절 에서 설명한 ITO 결정 내에 비환원성 Sn 복합 결합체에서 활성화된 Sn 양이온 의 증가로 인한 결과로 유추할 수 있다.





Fig.3.7 XRD pattern of ITO films annealed at 600 °C with different Ar gas flow. Inset shows variation of the ratio of peak intensity of (222) and (400) planes with different Ar gas flow.



# 3.5 산소 분압에 따른 ITO 의 열역학적 특성 모델

일반적으로 ITO는 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Sn이 들어간 격자 구조로 물질의 용해도에 의해서 식(3.1) 과 같은 표현된다.

$$x(SnO_2) + (1 - x)In_2O_3 = In_{2-x}Sn_xO_3(V_{In}V_0)^X$$
(3.1)

이때 ITO에 도핑 된 Sn은 식(3.2)와 같이 두 가지 형태로 구분할 수 있는데, 활성화된 Sn<sub>A</sub> 와 비활성화된 Sn<sub>R</sub> 이다. 이러한 구분은 Sn이 치환된 자리와 주위 환경에 따라 구분이 된다.

$$[Sn] = [Sn]_A + [Sn]_R$$
(3.2)

성장할 때의 물질들은 복합공공(V<sub>In</sub>V<sub>0</sub> complex)과 화학적인 결함인 전도성 캐 리어 역할의 Sn 복합결함을 가진다. 이 복합공공 농도는 기화된 산소로부터 해방 된 산소공공과 인듐공공에 의존해서 정해진다. 이렇게 생성된 혼합공공은 화학적 으로 안정화시키려는 활동을 하려고 하며 식(3.3)과 같이 복합공공과 복합 Sn (Sn complex)이 상호작용으로 화학적 결함이 형성된 복합(Sn<sub>2</sub>·Oa")는 식(3.4)와 같은 반응을 통해 그 과정을 쉽게 설명할 수 있다.

$$2(V_{\ln}V_0)^X + 2Sn \cdot + 2\acute{e} \rightarrow (Sn_2 \cdot O_a^{"})$$
(3.3)

- 44 -





Fig. 3.8 Schematic diagram of complex (Sn<sub>2</sub>·Oa").

식(3.3)에서 생성된 복합(Sn<sub>2</sub>·Oa")는 Figure 3.8을 통해 확인 수 있으며, 식(3.4)에서 Sn<sub>2</sub>·O<sub>a</sub>"는 활성화 가능한 복합 Sn이며, Sn·는 양전하 Sn, é 는 음 전하 e, O<sub>2</sub>는 기체화된 산소를 의미한다[7].

또한, 식(3.4)는 복합 Sn이 열 또는 에너지에 의해 활성화되었을 때 자유전 자 증가로 캐리어 농도가 증가 하는 과정을 설명하고 있다.

$$(Sn_2 \cdot O_a^{"}) = 2Sn \cdot +2\acute{e} + \frac{1}{2} O_2(g)$$
 (3.4)

 $2[Sn_2 \cdot 0_a^{"}] = [Sn]_C$ (3.5)

$$\mathbf{n} = (T/2)^{1/4} \left( [\text{Sn} \cdot] \mathbf{c} \right)^{1/4} \text{po}_2^{-1/8} + [\text{Sn} \cdot] \mathbf{f}$$
(3.6)

식(3.5)에서의  $[Sn_2 \cdot O_a^r]$ 는 식(3.1)에서의 활성화 가능한 복합 Sn의 농도를 의미하며, 이러한 활성화 가능한 Sn 농도는  $[Sn]_C$ 로 나타낸다. 또한, 식(3.6)에서 의 n은 전체 캐리어 농도를 의미하고,  $[Sn]_f$ 는 침입형 Sn의 농도, T는 온도, po<sub>2</sub> 는 산소 분압이다. 식(3.6)은 전체 캐리어 농도가 산소 분압에 따라 혼합 Sn이

- 45 -



활성화되는 정도가 달라져 캐리어 농도가 변하는 과정을 설명하고 있다. 하지만, 산소 분압이 낮은 경우에는 식(3.6)은 식(3.7)와 같이 간단히 나타낼 수 있게 된 다[8].

$$\mathbf{n} = [\mathbf{Sn}]_{\mathbf{c}} + [\mathbf{Sn} \cdot]\mathbf{f} \cong [\mathbf{Sn}]_{\mathbf{A}}$$
(3.7)

식(3.7)은 산소 분압이 낮은 경우에는 전체 캐리어 농도가 오직 활성화된 주석 농도에 의해 결정됨을 알 수 있다. 따라서, 고온에서 열처리를 한 경우, 열처리 온도 증가로 인하여 산소 분압을 무시할 수 없는 조건에서는 식(3.6)과 같이 ITO내 캐리어 농도가 산소 분압의 증가에 따라 감소하여 저항의 증가로 이어짐 을 알 수 있다. 하지만 고온에서 1000 sccm의 분위기가스를 에서 열처리를 하였 을 경우 시료 내 산소 분압을 낮추는 역할로 식(3.4)에서와 같이 활성화된 Sn의 농도가 ITO의 캐리어 농도를 결정하게 되어 고온에서도 저항의 증가를 막을 수 있었던 것으로 유추할 수 있다. 또한 그와 상응하는 결과로 Figure 3.7 에서의 XRD 패턴에서 분위기 가스의 증가 했을 경우, (400)면 회절강도가 증가하는 이 유는 이온 결합력의 (400)면은 활성화된 Sn 증가로 우선 방향성을 가지는 재결 정화에 의한 것으로 유추할 수 있다.



- 46 -

## 3.6 고온가압 열처리된 ITO박막 특성

#### 3.6.1 전기적 특성

산소분압에 따른 ITO 열역학적 모델을 이용하여 동일한 장비를 이용하여 대기 압상태에서 열처리한 경우와 Ar 가스를 이용하여 가압(2기압) 열처리를 하였을 경우의 변화를 확인 하였다. Figure 3.9(a)는 대기압상태에서 열처리한 경우와 가압(2기압) 열처리를 하였을 경우의 저항 변화이다. 대기압상태에서 열처리를 하였을 경우, 200 ℃ 까지는 저항이 약간 감소하며, 200 ℃ 이상의 온도에서는 저 항이 빠른 속도로 증가하였다. 반면, 가압 열처리를 하였을 경우 저항이 조금씩 감소되어 600 ℃ 에서 열처리하였을 경우에도 저항이 지속적으로 감소하였다. 또 한 Figure 3.9(b)는 대기압 상태에서 열처리를 한 경우와 가압 열처리를 하였을 경우의 캐리어 농도 변화이다.

따라서, Figure 3.9와 같이 고온에서 열처리를 한 경우, 열처리 온도 증가로 인 하여 산소 분압을 무시할 수 없는 조건에서는 식(3)과 같이 ITO내 캐리어 농도 가 산소분압의 증가에 따라 감소하여 저항의 증가로 이어짐을 알 수 있다. 하지 만 고온에서 가압하여 시료 내 산소분압을 낮추면 식(4)에서와 같이 활성화된 Sn의 농도가 ITO의 캐리어 농도를 결정하게 되어 고온에서도 저항의 증가를 막 을 수 있음을 알 수 있다. 이를 다시 한 번 확인하기 위하여 ITO 박막 내 전자 선 주입을 통하여 Sn 의 활성화를 시켜, 전기적 특성의 변화를 관찰하여 보기로 하였다. 이 경우 열처리에 의한 표 1은 대기압에서 열처리된 분말 ITO박막과 가 압 열처리된 분말 ITO 박막에 전자를 주입하여 달라지는 전기적인 특성변화를 홀 측정을 통해 관찰한 결과이다. 가압 열처리된 ITO박막을 60분 동안 전자를 -47-



주입하였을 경우, 저항, 캐리어 농도 그리고 이동도에서 큰 변화를 보이지 않았다. 이는 ITO내 Sn 이 이미 충분히 활성화되어 전자선 주입에 의한 Sn의 활성화 정 도가 미미함을 의미한다. 하지만 대기압에서 열처리된 ITO박막의 경우 저항이 작아지고, 캐리어 농도가 증가하였으며, 이동도가 작아지는 변화를 보였다. 이러 한 변화는 앞에서 식을 통해 예상된 저항변화와 상응하는 결과로, 열처리 온도가 올라가면 산소 분압의 증가로 Sn의 활성화가 지연되어 ITO 내 비활성화 된 상태 로 존재하고 있음을 보여준다.





Conditions	Exposure time (min)	Resistivity (Ω cm)	Carrier concentration (cm <sup>-3</sup> )	Mobility (cm <sup>-2</sup> / VS)
Without gas pressure	0	5.95 x 10 <sup>-4</sup>	2.89 x 10 <sup>20</sup>	28.2
	60	5.63 x 10 <sup>-4</sup>	4.77 x 10 <sup>20</sup>	23.1
With gas pressure	0	1.24x 10 <sup>-4</sup>	2.37 x 10 <sup>21</sup>	21.1
	60	1.24 x 10 <sup>-4</sup>	$2.34 \ge 10^{21}$	21.4



**Table 1** Electrical properties of electron beam exposed ITO films.

Fig. 3.9 (a) Resistivity, (b) carrier concentration of without pressure annealing and with pressure annealed ITO films under different annealing temperature.

Annealing temperature (°C)



# 3.6.1 구조적 특성

Figure 3.10은 본 연구에서 사용한 시료의 EBSD 이미지이다. Figure 3.10(a)는 열 처리하지 않은 시료, (b)는 대기압 상태에서 열처리한 시료, (c) 는 가압 열처리한 시 료이다. (a)에 비해서 (b)와 (c)는 열처리과정에 의해 결정립(grain boundary)의 밀도 가 증가하는 것을 확인 할 수가 있고, 특히 고온 가압을 한 열처리 시료는 가압하지 않는 시료보다 결정립의 밀도가 더 증가한 것을 확인 할 수 있다. 일반적으로 단결정 화되지 않는 박막에서의 캐리어들은 이동하면서 결정립에서의 산란에 의해 저항과 이 동도가 감소하게 된다. 따라서 결정립의 밀도가 증가한 경우에는 저항이 작아질 것 을 예상 할 수 있다[9]. 하지만 가압 없이 열처리한 시료는 결정립의 밀도가 증가하 면서 저항 또한 증가 하였는데, 이러한 결과는 ITO 내의 캐리어 농도 변화가 저항 변화의 원인임을 시사하는 결과로 판단된다. 따라서 Figure 3.9에서 설명한 저항의 변화가 결정성의 변화와는 무관한 캐리어 농도의 변화에 의한 것임을 보여준다.



Fig.3.10 EBSD image of ITO films. (a) as-received, (b) annealed without pressure, (c) annealed with pressure.



## 3.7 결론

본 연구는 고온 열처리 시 ITO의 저항이 증가하는 원인에 대한 연구를 위해, 열처리온도와 분위기 가스유량을 달리하여, 전기적 특성과 구조적 특성을 확인하 였다. 열처리 온도를 증가하였을 경우 저항이 증가하고, 캐리어 농도가 감소하는 변화를 보이는 반면, 고온에서 분위기 가스유량을 증가하였을 경우, 저항은 감소 하고 캐리어농도가 증가하는 변화를 확인하였다. 이러한 변화는 ITO 박막내 캐 리어 농도가 Sn농도와 산소 분압에 의존하는 열역학 모델을 이용하여 해석하였 다. 또한 산소 분압의 제어를 확인하기 위해 고온 가압 (0.2 MPa)열처리를 하였 을 경우와 가압 하지 않은 경우를 비교하였을 때, 비저항을 작아지는 전기적 특 성변화를 관찰하였다. 마지막으로(Electron backscatter diffraction; EBSD) 이미 지를 통해 위의 결과가 결정성과는 무관한 변화임을 확인하였다.



# 3.8 참고문헌

- [1] A. Rogozin, N. Shevchenko, M. Vinnichenko, F. Prokert, V. Cantelli, A. Kolitsch, and W.
- Möller, Appl. Phys. Lett., 85, 212 (2004).
- [2] H. A. H. Mohamed and H. M.Ali, Sci. Technol. Adv. Mater., 9, 025016 (2008).
- [3] W. G. Haines and R. H. Sube, J. Appl. Phys., 49, 304 (1978).
- [4] R. L. Werner and R. P. Ley, J. Appl. Phys., 37, 229 (1966).
- [5] K. Nishio, T. Sei and T. Tsuchiya. J. Mater. Sci., 31, 1761 (1996).
- [6] M. J. Alam and D.C. Cameron, Surf. Coat. Tech., 142, 776 (2001).
- [7] P. A. Cox, Transition Meal Oxides Oxford 1992
- [8] I. Elfallal, R. D. Pilkington and A. E. Hill, Thin solid Films 223, 303 (1993).
- [9] H. Morikawa and M. Fujita, Thin Solid Films 339, 309 (1999).



# 제 4장 ITO 파우더 박막을 이용한 가스센서 응용

#### 4.1 서론

금속 산화물반도체는 화학 가스센서에 비해 제작이 간편하고, 저 농도의 가스를 검출 하는데 있어 안정성 및 견고성이 뛰어난 특성과 작고 경제적이며 사용이 편리하지만 다 른 반도체 가스센서와 마찬가지로 가스에 대한 감응도가 화학식 가스센서에는 미치지 못 한다는 문제점을 가지고 있다. 이러한 한계점을 극복하기 위하여 가스흡착 표면적을 중 가시켜 감응도를 높이려는 많은 노력이 진행 중이며, 그 중 한가지 방법으로 나노 입자 를 이용한 접근법이 주목 받고 있다. 나노 입자를 이용하여 가스센서로 제작할 경우에는 가스흡착 표면적이 증가하여 우수한 감응도를 확보할 수 있기 때문이다[1]. 따라서 나노 입자를 임의의 형태로 가공하여 소자 제작에 적용할 수 있는 기술과 이렇게 제작된 소자 의 성능 개선에 관한 연구가 매우 중요하다. 특히 ITO의 경우 인쇄전자공학의 관점에서 도 매우 중요한 소재로 인식되고 있으나, 인쇄전자공학 기술로 제작된 분말 ITO박막의 저항이 높아 아직까지 응용에 걸림돌로 지적되고 있는 실정이다[2].

제 4장에서는 인쇄전자공학 기술로 제작한 분말 ITO 박막을 가스센서 제작에 이용하 기 위하여, 3장에서 제안한 고온가압열처리 방법으로 제작된 코일형태의 분말 ITO박막 의 전기적 특성 개선 효과를 고찰하고, 분말 ITO를 이용하여 인쇄전자공학적 기법으로 제작한 가스센서의 응용가능성을 입증하였다.

#### 4.2 실험

본 실험에서는 ITO 를 이용한 박막은 스크린 프린팅 방법을 이용하여 제작하였다. 입자 크기가 50nm 의 분말 ITO 를 사용하였으며, 프린팅을 위한 ITO 페이스트는 ethylcellulose 과 terpineol 를 섞어 제조한 바인더와 분말 ITO 를 1:1 비율로 섞어

- 53 -



제조하였다. 스크린 프린팅법으로 인쇄된 박막의 두께는 20 um 이며, 기판으로는 1 mm 두께의 석영 (SiO<sub>2</sub>)기판이 사용되었다.

가스센서 동작 평가는 Figure 2.1 과 같이 압력계와 진공계가 설치된 열처리용 챔버 장비를 제작하여 이용하였으며, 가스센서 동작 확인은 시료 스테이지 위에 전극이 연결 된 시료를 위치시킨 후 진행하였다. 우선, 로터리 펌프와 터보 펌프를 이용하여 챔버를 <10<sup>-6</sup> Torr 진공으로 만든 후 가스를 유입하여 저항의 변화를 관찰하였다. 저항의 변화는 Keithley 2400 sourcemeter 를 이용하여 확인하였다. 이때 가스로는 Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 를 사용하였으며, 가스는 유량 조절계를 이용하여 조절하였고, 100 초 간격으로 100 ppm 농도의 가스를 흘려 측정하였다. 챔버 외부에서 측정한 시료의 전기적 특성 평가는 4-단자법과 흘 측정법을 이용하였다. 4-단자법 측정은 Keithley 2400 sourcemeter 를 이용하였다.

# 4.3 ITO 파우더 박막을 이용한 가스센서 특성 4.3.1 고온가압 열처리된 ITO파우더 박막의 전기적 특성

Figure 4.1은 분말 ITO를 스크린 프린팅법으로 인쇄하여 코일형 가스센서의 저항 변화이다. 코일형은 구조상 박막형에 비해 민감도를 높일 수 있으나, 박막형에 비해서 저항이 증가하여 민감도를 상쇄하므로 낮은 소자저항을 구현하는 것이 필요하다. (a)는 열처리전, (b) 대기압에서 열처리, (C) 가압 열처리된 시료이다. 열처리전의 시료 (a) 는 43.9 KΩ·cm의 높은 비저항을 가지며, 대기 중 열처리한 시료 (b)는 1.6 KΩ·cm저항 으로 감소하였으며, 가압 열처리한 시료 (c)는 에서는 293 Ω·cm 저항 값을 확인하였다. 가압 열처리 전에 비해 82%의 감소율을 관찰 하였다. 시료 (c) 에서 얻어진 저항은 ITO 분말 박막형 가스센서에 관한 종래의 연구[3] 에서 보고된 600~1500 Ω 정도의



- 54 -

저항과 비교 가능한 범위이며, 분말 ITO 박막형 가스센서의 경우에도 낮은 저항에서 민감도가 증가하는 것으로 보고 되어 있어 양호한 동작성능을 예상할 수 있었다.



Fig.4.1 I-V characteristics of coil-patterned gas sensors fabricated with screening printing of ITO powder. (a) without annealing, (b) annealed without pressure, (c) annealed with pressure. The inset is the image of ITO powder films image.

## 4.3.2 분위기 가스에 따른 감지 특성

Collection

Figure 4.2는 상온에서 Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 가스를 각각 100ppm씩 주입했을 때의 가스센서 응 답 및 환원 특성이다. 실온에서 가스 주입 주기는 100초 간격으로 하였다. 가스가 주입 된 지점에서부터 저항이 증가하여 가스 주입이 끝난 시간 부근에서 저항이 안정되는 것 이 관찰되었다. 이러한 응답특성 변화는 소자의 동작 온도가 실온이었으므로 가스 분자 가 분말 ITO의 입자에 흡착 및 탈착 시간이 길어지는 경향을 시사하고 있다[4].



또한 응답 특성은 비교적 일정하였던 것에 비해, 가스종류에 따라 회복시간을 다른 경향을 보였다. 이러한 회복 특성 변화는 분말 ITO 표면에 흡착된 기체들의 전자친화도에 따른 특성변화로 설명할 수 있으며, 전자친화도가 가장 높은 O<sub>2</sub> 에서 가장 빠른 회복시간을 보이고, 다음으로 N<sub>2</sub>, 마지막으로 Ar 가스 순으로 회복시간이 달라짐을 확인하였다.



Fig.4.2 Response and recovery properties of coil-patterned gas sensors fabricated with screening printing of ITO powder under various gas.



## 4.4 결론

4장에서는 인쇄전자공학 기술로 제작한 분말 ITO 박막을 가스센서 제작에 이 용하기 위한 특성 평가를 하였다. 가스센서로 제작하기 위해 코일형태로 인쇄된 분말 ITO 박막을 고온가압열처리방법을 이용하여 전기적 특성 개선 효과를 고찰 하였으며, 가압 열처리 전에 비해 82 %의 감소율을 관찰 하였다. 또한 가스 종류 에 따른 응답 및 회복 특성을 확인하여 ITO 분말을 이용하여 간단한 공정을 통 해 양호한 동작특성을 갖는 가스센서가 구현 가능함을 보였다.





# 4.5 참고문헌

[1] D. Vincenzia, M. A Butturia, V. Guidib, M. Carottaa, G. Martinellia, V. Guarnieric, S.

Bridac, B. Margesinc, F. Giacomozzic, M. Zenc, G. U. Pignateld, A. A. Vasilieve and V.

Pisliakovf, Sens. Actuators B Chem., 77, 95(2001).

[2] A. C. Huebler, Printed electronics Europe 06, Apr., Cambridge, 2006.

[3] B.C. Kim, J.Y. Kim, D. D. Lee, J.O Lim, J.S. Huh, Sens. Actuators B Chem., **89**, 180 (2003).

[4] J. Yu, B. Huang, Y. Dai, X. Qin, X. Zhang, Z. Wang and S. Wang, Slid State Sciences, 13, 1315 (2011).





#### 5 결론 및 고찰

본 연구에서는 인쇄전자공학 기술을 이용하여 제작한 ITO를 고온가압 열처리방법을 이용한 전기적 특성 개선과 이를 이용한 가스센서의 응용 가능성에 관하여 고찰 하였다.

가스센서로 제작하기에 앞서 분말 ITO 박막의 저항을 저감시킬 수 있는 새로운 방법이 필요하다고 판단하여, ITO 박막 내 전도성 캐리어 발생 원인에 대한 고찰을 진행하였고, 이러한 저항변화를 ITO 박막내 캐리어 농도가 Sn 농도와 산소 분압에 의존하는 열역학 모델을 이용하여 해석하였다. 이를 바탕으로 고온에서 캐리어 농도의 감소를 막기 위한, 새로운 고온 가압열처리방법을 제안하였다. 또한 고온 가압열처리방법을 인쇄전자공학적 기법으로 제작한 분말 에 적용하여 전기적 특성평가로 고온가압열처리에 비해 82 %의 비저항 감소를 확인하였다. 마지막으로 이렇게 제작된 시료를 Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 분위기 가스 종류에 따른 응답 및 회복 특성을 확인하여 인쇄전자공학적 기법으로 제작한 ITO 분말을 이용하여 간단한 공정을 통해 양호한 동작특성을 갖는 실온 가스센서가 구현 가능함을 입증하였다.



- 59 -
## 연구실적

## ● <u>국내외 논문 발표 실적</u>

Collection

 J. E. Koo, M. N. Jung, S. J. Oh, S. N. Kim, B. W. Lee, W. J. Lee, S. H. Ha, Y. R. Cho, and J. H. Chang "The Growth Mechanism of ZnO:In Nanorods and Application as Field Emission Device (FED)" Sea-mulli (The Korean Physical Society) 57, 231 (2008)

2. S. N. Kim, M. N. Jung, S. J. Oh, <u>J. E. Koo</u>, I. H. Heo, H. S. Ahn, S. N. Yi, B. W. Lee, W. J.
Lee and Jiho Chang "Stuctural, Optical, and Electrical properties of ZnO:Al Nanorods grown
by Using a AuGe Catalyst" Sea-mulli(The Korean Physical Society) 57, 231 (2008)

3. M. N. Jung, <u>J. E. Koo</u>, S. J. Oh, J. H. Chang, T.-I. Jeon, W. J. Lee, S. H. Park, J. S. Park, J.
S. Ha, T. Yao "A study on the indium-induced variations in photoluminescence properties of indium-doped zinc oxide nanorods" International Journal of Nanoscience 8,137 (2009). (SCIE)

4. Mina Jung, Sunyeo Ha, Seungjun Oh, *Jieun Koo*, Jungjin Kim, Keisuke Kobayashi, Yoshihiro Murakami, Tae-In Jeon, Takafumi Yao, Jiho Chang "Investigation on the electronic state of In-doped ZnO nanocrystals by hard X-ray photoemission spectroscopy" Current Applied Physics **9**, e165 (2009). (SCI)

5. M.N. Jung , S.J. Oh, *J.E. Koo*, S.N. Yi, B.W. Lee, W.J. Lee, D.C. Oh, T. Yao , J.H. Chang "One-step formation of ZnO nanorod bridge structure using geminated Si substrates by vapor phase transportation" Current Applied Physics **9** e161 (2009). (SCI)



6. M. N. Jung, S. H. Ha, S. J. Oh, *J.E. Koo*, Y.R. Cho, H. C. Lee, S. T. Lee, T.-I. Jeon, H. Makino, J. H. Chang "Field emission properties of indium-doped ZnO tetrapods" Current Applied Physics **9**, e169 (2009). (SCI)

7. M. N. Jung, J<u>. E. Koo, S</u>. J. Oh, B. W. Lee, W. J. Lee, S. H. Ha, Y. R. Cho, and J. H. Chang "Influence of growth mode on the structural, optical, and electrical properties of In-doped ZnO nanorods" Apply Physics Letter **94**, 041906 (2009). (SCI)

8. Inho Im, Mina Jung, <u>Jieun Koo</u>, Hyunjae Lee, Jinsub Park, Tsutomu Minegishi, Seunghwan Park, Katsushi Fujii, Takafumi Yao, Gyungsuk Kil, Takashi Hanada and Takafumi Yao "Effect of anion-to-cation supplying ratio on the surface morphology of AlN films grown on ZnO substrates at low temperature" J. Vac. Sci. Technol. A **28**, 61 (2010). (SCI)

9. Seungjun Oh, Mina Jung, <u>Jieun Koo</u>, Youngji Cho, Sungkuk Choi, Samnyung Yi, Gyungsuk Kil, Jiho Chang "The mechanism of ZnO nanorod growth by vapor phase transportation" Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures **42**, 2285 (2010). (SCI)

10. B. R. Chang, J. Y. Lee, J. H. Lee, H. S. Kim, *J.E. Koo*, K. R. Bae, W. J. Lee "The effects of thermal annealing on the structural and optical properties of MgZnO Films" Sea-mulli (The Korean Physical Society) **60**, 450 (2010).

11. Yujin Cho, Youngji Cho, Jinyeop Yoo, *Jieun Koo*, Sungkuk Choi, Sangtae Lee, Wonjae - 61 -



Lee, Takafumi Yao, Jiho Chang, "Study on the Changes in the Surface Morphology and the Optical Properties of Thermally-annealed (1120) ZnO Substrates" " Sea-mulli (The Korean Physical Society) **61**, 311 (2011).

12. *Jieun Koo*, Seunghwan Park, Woong Lee, Youngji. Che, Hyojong Lee, Sangtae Lee, Jiho Chang "Improved electrical properties of pressurized high temperature annealing of ITO and its application to gas sensor" Sea-mulli (The Korean Physical Society) **57**, 1069 (2011).

13. *Jieun Koo*, Seunghwan Park, Woong Lee, Youngji. Cho, Hyojong Lee, Sangtae Lee, Jiho Chang "A study on the High-temperature annealing on ITO films by controlling the Oxygen Partial Pressure" Sea-mulli (The Korean Physical Society) (2012). Accepted

14. M. N. Jung, <u>J. E. Koo,</u> G. S. Kil, S. H. Park, W. J. Lee, D. C. Oh, H. J. Lee and J.H.Chang "Enhanced field emission properties of indium-doped ZnO nanorods" Journal of Ceramic Processing Research (2012). (SCI) Accepted

## ● <u>국내외 학술 발표</u>

 <u>구지은</u>, 정미나, 오승준, 김시내, 이삼녕, 하상훈, 조영래, 이원재, 장지호 "In 도핑한 ZnO 나노 막대의 성장 메커니즘과 전계 발광 소자 응용에 관한 연구"
 2008년 한국물리학회 (2008.4.17~18)

2. The 6th International nanotech symposium & exhibition, KINTEX, Korea (August, 2008), "Field emission properties of ZnO:In Tetrapods", M.N. Jung, *J.E. Koo*, S.H. Ha, T.R. Cho,

- 62 -



H.C. Lee, S.T. Lee, T.I. Jeon, H. Makino, J.H. Chang

 <u>구지은</u>, 정미나, 김광희, 김시영, 이원재 하상훈, 조영래, 장지호 "저온기상성장 법응로 성장된 In 도핑 된 ZnO 나노막대 특성" 2009 한국물리학회 (2009.4.23~24)

4. 37th International symposium on compound semiconductor (October 2010)
"Measurement of I-V characteristics of solar cells using LED artificial light source" <u>Jieun</u>
<u>Koo</u>, Jiho Chang, Kensho Okamoto

RIMF

5. The 10th International Meeting on Information Display (October 2010) "Demonstration of an Artificial Sunlight by LED and its Applications" <u>Jieun Koo</u>, Kensho Okamoto, Youn-Rea Cho, Jiho Chang

6. 2010 International Symposium on Crystal Growth (November 2010) "Study on the cathode layer for the field emission light emitter" *Jieun Koo*, Yujin Cho, Juseop Han, Seunghwan Park, Woong Lee, Sangtae Lee, Gyungsuk Kil and Jiho Chang

7. The 15th International Symposium on the Physics of Semiconductors and Applications (July 2011) "Electrical properties of printed ITO powder annealed at high temperature under high pressure ambient gases" <u>*Koo Jieun*</u>, Seunghwan Park, Woong Lee, Sungkuk Choi, Sangtae Lee, Jiho Chang



 <u>구지은</u>, 박승환, 이 웅, 이상태, 장지호 "프린팅 방법으로 성막 된 ITO 박막의 고온가압 열처리에 따른 전기적인 특성" 2011 한국물리학회 가을학술논문발표회 (2011.10.19~21)



