

디스플레이용 플라스틱 필름 표면의 무기박막 코팅

곽순중 · 심준호 · 윤호규 · 이기호

1. 서론

21세기는 고도의 정보화 시대로서 정보 표시 매체인 디스플레이 기술의 중요성이 보다 부각되는 시대가 될 것이며 새로운 디스플레이 기술의 출현 및 기존 기술의 고급화 등으로 디스플레이 기술이 정보, 전자산업에서 차지하는 비중은 매우 높아질

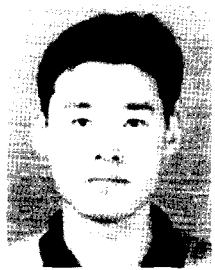
것이다. 현재의 디스플레이 시장은 전통적인 브라운관 (cathode ray tube, CRT), 액정 디스플레이 (liquid crystal display, LCD), 플라즈마 디스플레이 (plasma display panel, PDP), 발광 다이오드 (light emitting diode, LED), 액정 온 실리콘 (liquid crystal on silicone, LCOS), 진공 형광 디스플레이 (vacuum fluorescent display, VFD), 유



곽순중
 1985 서울대학교 화학공학과 (B.S)
 1987 서울대학교 화학공학과 (M.S)
 1988~ 한국과학기술연구원 연구원
 1989
 1994 University of Akron (Ph.D)
 1994~ Rensselaer Polytechnic
 1995 Institute (Post-Doc.)
 1995~ 한국과학기술연구원 선임연구원
 현재



윤호규
 1984 고려대학교 재료공학과 (B.S)
 1989 고려대학교 재료공학과 (M.S)
 1993 일본 나고야 공업대학 (Ph.D)
 1993~ 제일모직(주) 화성연구소
 1996 선임연구원
 1996~ 고려대학교 재료공학과
 현재 부교수



심준호
 1996 수원대학교 고분자공학과 (B.S)
 1998 인하대학교 고분자공학과 (M.S)
 1998~ 일성화학 연구원
 2000
 2001~ 고려대학교 재료공학과 박사과정
 현재



이기호
 1991 인하대학교 고분자공학과 (B.S)
 1993 인하대학교 고분자공학과 (M.S)
 1996 인하대학교 고분자공학과
 1996~ (박사과정수료)
 1999 인천교육대학교 과학교육과
 2000~ 조교
 현재 (주)아이컴포넌트 부설연구소
 과장

Inorganic Thin Film Coating on the Display Plastic Substrate

한국과학기술연구원 고분자하이브리드연구센터 (Soonjong Kwak, Polymer Hybrid Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)
 e-mail:kwaks@kist.re.kr

고려대학교 재료공학과 (Juno Shim and Ho Gyu Yoon, Division of Materials Science and Engineering, Korea University, Anam-dong, Sungbuk-gu, Seoul 136-701, Korea)

(주) i-Components (Ki Ho Lee, i-Components, 397-5 Choopal-Ri, Paengsung-Eup, Pyungtaek City 451-805, Korea)

기 EL (organic electroluminescent), 전계 방사 디스플레이 (field emission display, FED) 등의 다양한 기술이 공존하고 있는 상태라 할 수 있다. 각 기술은 제조가격, 이미지의 선명도, 화면 크기, 경량성, 박형 (thinness) 정도 등에서 서로 다른 장단점을 갖고 있어 디스플레이 제품의 성격을 고려하여 선택적으로 적용해서 사용되고 있다.

노트북, PDA, 핸드폰 등 이동성이 요구되는 제품의 평판 디스플레이 (flat panel display, FPD)에서는 상기 디스플레이 기술 중에서 LCD와 유기EL 디스플레이 기술이 대부분 사용되고 있다. LCD와 유기EL은 제품의 경량화, 박형화 (thinness), 저소비전력, 칼라 구현 등이 가능하므로 이동형 기기의 FPD로는 가장 적합한 기술이라 할 수 있다. 이들 디스플레이의 기관으로는 대부분 유리 기관이 사용되고 있으며 이 유리 기관에 박막 트랜지스터 (thin film transistor, TFT) 배열 (array)을 형성해서 이것이 각 화소 (pixel)의 색깔을 조절하여 디스플레이 기능을 수행하고 있다. 여기서 사용되는 유리 기관은 그 특성상 무게가 무겁고, 잘 깨지고, 제작 비용이 비싼 단점이 있다. 업계에서는 디스플레이 제품의 경량화 및 박형화를 위해 유리 기관의 두께를 계속 줄이려는 노력이 시도되고 있으나 우리가 알아질수록 쉽게 깨지기 때문에 공정이 복잡하게 되고 이에 따른 생산 수율의 감소로 인한 제조원가의 증가로 이어지고 있다.¹

플라스틱 디스플레이는 FPD 제조에서 기존의 유리 기관 대신 플라스틱 기관을 사용하는 것을 의미한다. 디스플레이에 플라스틱 기관을 사용하게 되면 제품의 경량화, 박형화, 내충격성, 휘어짐, 기관의 연속공정 (roll-to-roll) 처리에 의한 제조원가 절감 등의 기존의 유기기관에서는 얻을 수 없는 많은 효과를 얻을 수 있다. 특히 PDA와 같이 다기능화, 디스플레이의 대면적화가 필요한 제품에서는 플라스틱 디스플레이의 장점이 보다 절실히 요구되고 있다. 일본 Sharp사의 휴대전화 5.5인치형 HVGA 모델 (STN)의 경우 두께 0.2 mm의 플라스틱 기관을 쓰게 되면 0.4 mm 두께의 유리 기관을 사용한 경우보다 제품의 두께는 1/2, 중량은 1/3, 10배의 내구성 및 충격강도를 갖는 제품을 만들 수 있는 것으로 알려지고 있다.²

상기 열거된 여러 장점에도 불구하고 플라스틱 기관이 유리 기관 대신 사용되기 위해서는 LCD, 유기EL 등의 디스플레이 종류 및 제조 공정 기술

에 따라 엄밀히 요구되는 기관 특성을 만족해야 한다. 일반적으로 LCD 및 유기 EL용 플라스틱 기관에서 요구되는 사항은 산소와 수증기의 기체투과 방지, 공정온도에 적합한 플라스틱의 내열성, 공정온도의 변화에 따른 낮은 열팽창계수 및 치수안정성, 유리기관 수준의 빛투과율, 내마모성, 낮은 이방성, 공정 시 재료 취급이 용이한 기계적 강도 및 내충격성, 필름의 낮은 두께 편차, 높은 표면평활도, 낮은 굴절률 및 지연율 (retardation), 공정에 사용되는 용매나 에칭액에 대한 내용제성 등 매우 복잡하고 다양한 특성이 요구된다. 따라서 플라스틱 기관 제조 기술은 고분자 수지, 필름 가공, 표면처리, 코팅 기술 등의 다양한 기술이 복합적으로 융합되어 만들어지며 각 관련 기술들이 서로 밀접하게 연관되어 있다 할 수 있다.

본 고에서는 플라스틱 디스플레이에 사용되는 플라스틱 필름의 기본 요건 및 고분자 수지에 따른 필름 특성을 살펴보고 이러한 플라스틱 필름이 LCD 및 유기EL 디스플레이 용도로 사용되기 위해 필요한 투명전극, 기체 차단막 등의 무기박막 코팅 기술에 대해서 살펴본다.

2. FPD용 플라스틱 필름

FPD용 기관으로 사용되는 플라스틱이 갖추어야 할 기본 특성은 무색 투명하고, 내열온도가 높고, 치수안정성이 높고, 흡습률이 낮으며 내화학성이 우수한 것 등이 있으며 이들 중에서도 우수한 광학적 성질과 고온공정에서 견딜 수 있는 내열성이 특히 요구된다. 표 1에는 내열온도가 우수한 고분자와 이들의 플라스틱 기관으로서의 특성을 나타내고 있

표 1. 투명 플라스틱 필름의 종류와 이들의 FPD 관련 특성

Continuous Use Temperature	Material	Characteristics
900°C	Steel	Opaque, moderate CTE, moderate chemical resistance, poor surface finish
275°C	Polyimide (Kapton)	Orange color, high CTE, good chemical resistance, expensive, high moisture absorption
250°C	Polyetheretherketon (PEEK)	Amber color, good chemical resistance, expensive, low moisture absorption
230°C	Polyethersulfone (PES)	Clear, good dimensional stability, poor solvent resistance, expensive, moderate moisture absorption
200°C	Polyetherimide (PEI)	Strong, brittle, hazy/colored, expensive
155°C	Polycarbonate(PC)	Clear, poor CTE, inexpensive, moderate moisture absorption
150°C	Polyethylenaphthalate (PEN)	Clear, moderate CTE, good chemical resistance, inexpensive, moderate moisture absorption
120°C	Polyester (PET)	Clear, moderate CTE, good chemical resistance, inexpensive, moderate moisture absorption

다.³ Polyimide (PI), polyetheretherketone (PEEK) 과 polyetherimide (PEI) 등은 200 °C 이상의 내열성과 우수한 내화학적성을 갖고 있지만 수지 자체의 착색이 있어 디스플레이용 필름으로 사용하기에는 한계가 있다. 200 °C 이상의 내열성을 갖는 고분자 중에는 polyethersulfone (PES)이 디스플레이용 기판으로는 가장 적합한 특성을 갖고 있으며 polycarbonate (PC), polyethylenenaphthalate (PEN), polyester (PET) 등은 광학특성은 우수하나 내열성이 낮아 고온공정에서는 사용이 제한되어 있다.

표 2는 투명 플라스틱 필름의 기본물성을 보여주고 있다.⁴ PC와 사이클로 올레핀 공중합체 (cycloolefin copolymer, COC)가 투과율 90% 이상의 우수한 광학 특성을 보이고 있으며 특히 COC는 고분자 사슬이 탄화수소만으로 구성되어 있어 매우 낮은 흡습률을 갖고 있다.

표 3에는 LCD의 종류에 따라 요구되는 기판의 기본 물성을 비교하여 나타내고 있다.⁵ TFT LCD에서 보다 높은 수증기 차단성이 요구되는 것을 제외하고는 LCD의 종류에 상관없이 비교적 동일한 특성이 요구되고 있다. 열특성에서는 LCD의 종류에 상관없이 200 °C 이상의 내열성이 요구되는데 표 2로부터 PES가 현재의 LCD 공정에서는 가장 적합한 플라스틱 기판임을 알 수 있다. 그러나 디

표 2. 투명 광학필름의 기본 물성

Properties	Unit	Glass	PET	PEN	PC	PAR	PES	TAC	PNB	COC
Specific Gravity	-	2.52	1.40	1.36	1.20	1.20	1.37	1.30	1.08	1.02
RI	-	1.54	1.66		1.59	1.60	1.65	1.49	1.51	1.53
Transmittance	%	93	88	82	90	87	88	94	92	92
CTE	ppm/°C	7	20	13	70	70	44		62	60
Tg	°C	660	69	121	155	193	223	92	171	80-185
Water Absorption	%	0.2			0.2	0.26	0.4	4.0	0.4	<0.01

표 3. LCD의 종류에 따라 요구되는 기판의 기본 물성

Specification	LCD 종류			
	Black/White	Color STN	TFT	
Heat Resistance (°C)	>200	>200	>200	
Transmittance (%@550nm)	>85	>85	>85	
Surface Resistance (Ω)	40	40	40	
Oxygen Transmission Rate (cc/m ² /day)	<0.5	<0.5	<0.5	
Water Vapor Transmission Rate (g/m ² /day)	<0.1	<0.1	<0.01	
Dimensional Stability (%)	<0.05	<0.05	<0.05	
Chemical Resistance	aq. KOH	O	O	O
	aq. HCl	O	O	O
	Ethanol	O	O	O
	NMP	O	O	O

스플레이 업계에서는 새로운 공정 개발에 의한 LCD 공정 온도를 낮추려는 노력이 계속 이루어지고 있으며 이것이 성공할 경우 디스플레이용 플라스틱 필름에 대한 선택폭이 보다 넓어질 것으로 예상된다. 따라서 앞의 표에서 비교한 플라스틱 필름들의 디스플레이 기판으로서의 적합성과 앞으로의 공정 개선에 의한 공정온도 저하 등을 포괄적으로 고려할 때 여러 투명 플라스틱 필름 중에서도 PES, PC, COC가 플라스틱 기판으로 사용될 가능성이 가장 높다고 할 수 있다. 실제로 디스플레이 업계에서 이들 플라스틱 필름이 가장 많이 연구되고 있으며 본격적인 flexible FPD 진출을 위해 많은 테스트를 받고 있는 상황이다. 다음절에서는 이들 플라스틱에 대해 살펴본다.

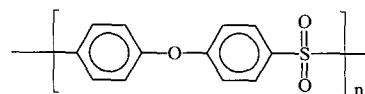
3. 대표적 디스플레이용 고분자

3.1 Poly(ether sulfone) (PES)

PES는 영국 ICI, 미국 3M사, 미국 UCC사가 1972년경 동시에 개발한 비결정성 내열 엔지니어링 플라스틱으로서 225 °C의 높은 유리전이온도를 갖는 투명 고분자이다. 고분자 주사슬에 있는 sulfone 그룹은 강성도 (stiffness)를 증가시켜 필름이 경직성 (rigidity)을 갖게 하고 ether 그룹은 사슬의 유연성 (flexibility)을 증가시켜 내충격성을 갖게 한다. 그리고 사슬 내의 diaryl sulfone 구조는 높은 공정 온도에서의 산화에 잘 견디는 구조이므로 열노화 (heat aging)에 매우 강한 저항성을 갖는다. 이러한 뛰어난 물성에도 불구하고 PES가 본격적으로 제품화 된 것은 Sumitomo Bakelite가 ICI에서 라이선스를 얻어 1994년부터 Sumikaexcel PES를 생산하면서부터이다. 현재 PES는 Sumitomo 외에 BASF, Amoco에서도 생산하고 있으며 생산량은 Sumitomo 1,000 ton/yr, BASF 3,000 ton/yr, Amoco 8,500 ton/yr 이다.^{6,7}

3.2 Polycarbonate (PC)

PC는 범용 엔지니어링 플라스틱으로서 뛰어난 투명성과 내충격성, 내열성, 타 수지와와의 상용성 등



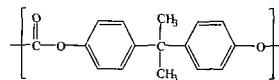
Scheme 1. Structure of poly(ether sulfone).

이 우수한 특성을 가지고 있어 전기·전자, 광학기기, 자동차, 건축, 의료, 식품용기 및 기타 생활소재 등 광범위한 분야에서 사용되고 있다. PC는 Bisphenol A를 이용한 중합법으로 1959년 독일의 Bayer사에서 Markrolon이라는 상품명으로 최초로 상품화되었으며 그 뒤 1960년대에는 미국의 GE (Lexan), Mobay (Merlon), 그리고 일본의 Teijin (Panlite), Idemitsu (Taflon), Mitsubishi 가스화학 (Lupilon) 등에 의해 연이어 상품화되었으며 그 이후에도 Mitsubishi 화학 (Movarex), Dow (Calibre) 등이 상업생산을 하는 등 그 수요가 지속적으로 증가하고 있다.

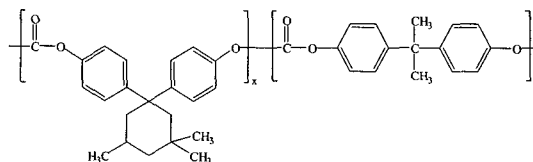
PC는 디스플레이용도의 플라스틱 필름으로 사용되기에는 내열성이 다소 낮은 점이 있으므로 최근에는 이를 보완하기 위한 고온 PC가 일부 소개되고 있는데 이는 기존의 PC에 보다 bulky한 그룹을 공중합시켜 내열 온도를 증가시킨 것으로서 기본 구조는 Scheme 2에 표시되어 있다.

3.3 Cyclic Olefin Copolymer (COC)

COC는 메탈로센 또는 Ziegler-Natta 촉매를 이용한 cyclic olefin (주로 norbornene 계열)과 에틸렌의 공중합 또는 norbornene 등의 metathesis 중합으로 합성되는데 고투명성, 낮은 복굴절, quartz보다도 낮은 굴절률 등을 갖고 있으며 우수한 수증기 투과방지성, 낮은 흡습률, 압출, 사출, 블로우 성형



(a) General polycarbonate



(b) High temperature polycarbonate (HTPC)

Scheme 2. Structures of polycarbonate.

에서 변형이 적은 장점이 있다.⁸⁻¹⁰ 따라서 COC는 CD-ROM 등의 광학 저장 미디어 뿐만 아니라 광학 렌즈, 광학 필름, 광섬유 등으로 사용이 가능하며 dissipation factor (2×10^4 at 100 Hz)가 매우 낮고 유전 내력(dielectric strength)이 매우 높은 전기적 성질을 갖고 있어 축전(capacitor) 필름과 같은 전기 재료로의 응용이 폭넓게 이루어질 것으로 예상된다. 현재 생산되는 norbornene 계열 COC의 종류와 이들의 열적 특성이 표 4에 표시되어 있다. 내열 특성을 갖는 COC는 Ticona의 Topas, Japan Synthetic Rubber의 Arton, Nippon Zeon의 Zeonex, Mitsui Sekka의 Arton 등이 있다.

표 4. Commercially Available Polymers of Norbornene and Its Derivatives

Trade Name	Company	Synthetic Method	Catalysts	Structure	Glass Transition Temp. (°C)
NOR SOREX	Elf Atochem	Metathesis (ROMP of Norbornene)	RuCl ₃ /HCl In Butanol		35-45
TELENE	BF Goodrich (USA)	Metathesis (ROMP of Dicyclopentadiene)	Trialkyl-Ammonium Molybdate		35-45
ZEONEX	Nippon Zeon (Japan)	Metathesis and Hydrogenation			140-160
ARTON	Japan Synthetic Rubber (Japan)	Metathesis			
APEL	Mitsui Sekka	Ziegler-Natta (Copolymerization of Norbornene with ethylene)	Vanadium Catalysts		Varied up to 170 °C
TOPPAS	Hoechst-Celanese (Germany)	Metallocene (Copolymerization of Norbornene with ethylene)	Zr-based Metallocene Catalysts		Varied up to 170 °C

4. 디스플레이 필름의 열특성 비교

앞 절에서는 디스플레이용 플라스틱 필름의 여러 특성 중에서도 내열성의 중요함이 강조되었는데 이는 수지의 열팽창계수에 따른 필름의 열수축률과 이에 따른 필름 변형과 밀접한 관계가 있다. **그림 1**에는 PES, PC, PET 디스플레이용 플라스틱 필름의 온도에 따른 열수축률을 표시하고 있는데 MD (machine direction)와 TD (transverse direction) 각각에서의 열수축률 변화를 보여주고 있다. 여기서 테스트된 PES는 용융압출공정에 의해 생산된 두께 200 μm 의 PES 필름 (Glastic SCL200, i-components(주))으로 위상차가 10 nm이하로 조절된 필름이 사용되었다. 필름의 위상차는 필름 제조 공정 중에 유발되는 복굴절에 의해 발생되며 위상차가 큰 필름을 LCD 기판으로 사용하게 되면 편광이 필름을 투과할 때 편광축의 회전현상이 발생하게 된다. 이는 빛의 차단/투과 시 명암차의 현저한 감소를 유발하게 되며 따라서 화면 왜곡 현상을 심화시키고 결국에는 표시소자로서의 기능을 상실하게 한다. 실험에 사용된 PC (Lexan 8010, GE)의 두께는 200 μm 이었고 PET는 100 μm 두께 필름이 사용되었다. PET와 PC는 MD와 TD에 따라 열수축률이 큰 차이를 보이고 있으나 PES는 210 $^{\circ}\text{C}$ 까지도 열수축률이 0.067% 이하를 유지하였으며 MD와 TD에 따라서도 차이가 없음을 보여주고 있다. 이는 Glastic SCL200 PES 필름이 용융 압출되었음에도 불구하고 등방성 (isotropic)이 우수함을 보여주고 PES가 탁월한 열적 안정성을 갖고 있음을 보여주고 있다.

5. 디스플레이의 대표적 무기박막 코팅

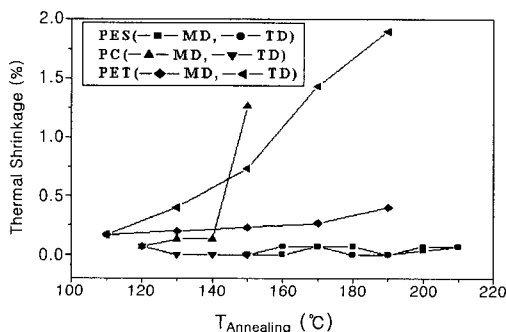


그림 1. 디스플레이용 고분자 필름의 열수축률 비교.

플라스틱 필름이 디스플레이용 기판으로 사용되기 위해서 필수적으로 요구되는 기체 차단막과 투명전도 산화막에 대해서 살펴보고 일부 기능성 코팅에 대해서도 언급한다. 이들 코팅은 플라스틱 기판이 LCD 또는 유기EL 공정에 들어가기 전에 플라스틱 필름위에 선행되는 코팅으로서 주로 대면적 web 코팅 방식으로 이루어지는 코팅을 말한다.

5.1 기체 차단막 (Gas Barrier Layer)

디스플레이용 플라스틱 기판에서 기체 차단막이 갖는 중요성에 대해 언급하기 위해 플라스틱 기판 위에 설계된 유기 발광 다이오드 (organic light emitting diode, OLED)의 구조를 먼저 살펴본다 (**그림 2**). 전체적인 구성은 플라스틱 기판 (substrate), 기체 차단막 (gas barrier layer), indium tin oxide (ITO) 양극층, 정공 주입층 (hole injection layer) 발광 유기물, 전자 전달층 (electron transport layer), 금속 음극 순으로 구성되어 있다. 여기서 기체 차단막은 플라스틱 기판을 통과해서 들어오는 산소와 수증기의 투과를 막는 역할을 한다. 일반적으로 LCD, 특히 유기EL에 사용되는 유기물들은 수분과 산소에 노출될 경우 고유의 전기, 화학적 기능을 쉽게 상실할 뿐만 아니라 계면에서의 접착력 저하에 의한 금속 전극 박리 (delamination)와 같은 부작용이 유발될 수 있다.¹¹

디스플레이에 사용되는 기체 차단막은 산소, 수증기의 차단 기능뿐만 아니라 높은 빛 투과율, 디스플레이 제조상의 내용제성, 내열성, 표면경도, 표면 평활도 등이 기본적으로 요구된다. 고성능의 기체 차단 기능을 수행하기 위해서는 주로 무기물층이 코팅되는데 이들의 대표적인 예로는 산화규소 (SiO_x), 산화알루미늄 (Al_xO_y), 산화탄탈륨 (Ta_xO_y), 산화티타늄 (TiO_x) 등이 있다. 이들은 플라스틱 기판에 수백 nm 이하의 두께로 코팅되어 필름의 광학적 특성에 손상을 주지 않으면서 기체 투과를 획기적으로 감소시키는 특징을 갖는다.^{12,13} 이들 무

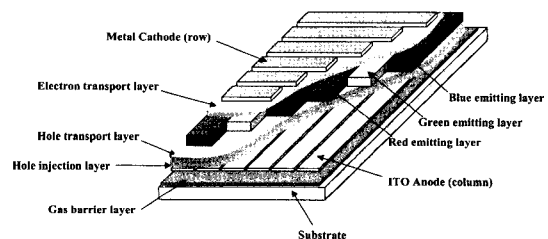


그림 2. 유기 발광 다이오드의 구성도.

기물층 코팅 방법으로는 습식 코팅 (wet coating)인 졸-겔법, 건식 코팅인 플라즈마 화학증착법 (plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD), 스퍼터링법 (sputtering), evaporation 등 다양한 방법이 있다. 졸-겔법은 용매 사용으로 인한 환경 오염, 용매 회수 문제, 긴 건조 라인 등의 문제를 안고 있어 기체 차단막 코팅은 주로 건식 방법이 개발되고 있다. 이들에 대해서는 뒤에서 보다 자세히 살펴보도록 하겠다.

기체 차단막에서 요구되는 산소 및 수증기 투과도는 디스플레이의 종류에 따라서 매우 다르다 (표 5). 상업적인 디스플레이에서는 비디오 밝기에서 10,000시간 이상 연속 사용 가능한 성능을 요구한다. 유기EL의 경우 LCD보다 매우 낮은 수증기 투과도 (water vapor transmittance rate, WVTR)와 산소 투과도 (oxygen transmittance rate, OTR)를 요구한다.¹⁴ PES, PC 필름 자체의 기체 투과도를 보면 PES 필름 (두께 200 μm)의 경우 $\text{OTR} \approx 234 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$ (at 35 $^{\circ}\text{C}$, 0 RH%), $\text{WVTR} \approx 73 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ (at 38 $^{\circ}\text{C}$, 100 RH%), PC 필름 (두께 200 μm)의 경우 $\text{OTR} \approx 35 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$, $\text{WVTR} \approx 33 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 의 높은 값을 가지므로 이들 필름이 디스플레이 용도로 사용되기 위해서는 고성능의 기체 차단막이 필요함을 알 수 있다.

5.2 투명전도 산화막 (Transparent Conductive Oxide, TCO)

앞의 OLED 구조에서 보듯이 디스플레이의 구동을 위해서는 기체 차단막 바로 위에 투명전극의 코팅이 필요한데 현재는 indium tin oxide(ITO)가 대부분 사용되고 있다. 현재 비교적 넓은 면적의 유리 또는 플라스틱 기판의 ITO 코팅에는 대부분 반응성 DC 마그네트론 스퍼터링이 사용되고 있으나¹⁵ 이 밖에도 RF 마그네트론 스퍼터링,¹⁶ 플라즈마 전자빔 증착법 (plasma assisted electron beam evaporation)¹⁷ 등이 사용되고 있다. 일반적

으로 유리 기판의 ITO 스퍼터링에서는 두께 100~500 nm의 범위에서 표면저항이 20~10 Ω/\square 를 갖도록 코팅되지만 플라스틱 기판에서는 내열성의 한계로 인해 40 Ω/\square 정도를 양산 수준으로 보고 있다.¹⁸

그림 3은 DC 마그네트론 스퍼터링을 이용한 ITO 코팅에서 기판의 온도에 따른 ITO 박막의 비저항값 변화를 나타낸 것으로 기판의 온도가 높은 상태에서 스퍼터링된 ITO가 낮은 비저항값을 갖고 실온에서 코팅된 ITO도 고온 (520 K)에서 1시간 동안 어닐링후 처리를 하면 비저항이 매우 감소함을 알 수 있다.¹⁵ 이것은 고온 스퍼터링이나 어닐링 후처리된 ITO가 실온에서 코팅된 ITO보다 높은 결정도를 갖기 때문이고 이는 X선회절 및 TEM 결과로 확인되었다. 그림 4는 실온에서 코팅된 ITO와 이를 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 어닐링후 처리한 뒤의 X선회절 결과를 나타낸 것으로 어닐링 후에 결정성장이 있음을 확연히 보여주고 있다.¹⁸ 따라서 플라스틱 필름위에 ITO를 코팅함에 있어서 플라스틱 기판 자체의 내열성이 우수할수록 ITO 코팅 공정조건을 설정하는 데 매우 유리함을 알 수 있다. PES는 현재 디스플레이용 플라스틱 기판으로 고려되고 있는 고분자 중에서 가장 내열성이 우수하므로 ITO 코팅 측면에서 볼 때 다른 플라스틱 기판보다 유리함을 알 수 있다 (표 2 참조).

투명전도 산화막의 최근 업계 동향을 보면 한편

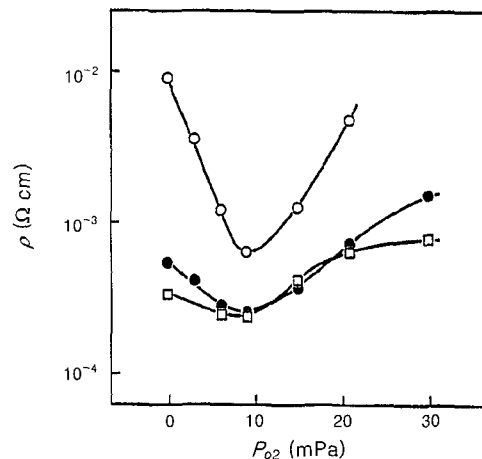


그림 3. Resistivity (ρ) of ITO as a function of O_2 partial pressure during deposition: (a) as deposited at room temperature. (b) sample in (a) was annealed at 520 K, (c) as deposited at 520 K.

표 5. 디스플레이 종류에 따른 OTR 및 WVTR 요구치

Application	WVTR ($\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$)	OTR ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)
Photo-Luminescence Panels	0.1~0.5	
LCD		0.01~0.1
OLED	$<10^{-6}$ (@38 $^{\circ}\text{C}$, 90% R.H.)	10^{-3}

에서는 저온 ITO 스퍼터링 공정이 개발되고 있으며 다른 한편으로는 ITO 이외의 여러 가지 투명전극 재료가 개발되고 있다.¹⁹ 그중에서도 비결정성 indium zinc oxide (InZnO)가 차세대 전극재료로의 가능성이 있으며 가장 많은 연구가 이루어지고 있다.^{20,21}

5.3 그 밖의 무기박막 코팅

기체 차단막과 투명전극이외의 플라스틱 필름위의 기능성 무기박막 코팅으로서 대표적인 것이 무반사 (antireflective, AR) 코팅, Low-E (low emissivity) 코팅, 정전기방지 (antistatic, AS) 코팅 등이 있다.²² 무반사 코팅은 굴절률이 다른 막을 적층함으로써 이들의 광학적 간섭작용을 이용하여 반사광을 감소시키는 것으로서 일반적으로 굴절률 (refractive index, RI)이 큰 무기층과 RI가 작은 무기층이 교대로 층을 이루는 구조를 갖고 있다 (그림 5). RI 값이 큰 무기층에는 TiO_2 ($n=2.2\sim 2.7$), Nb_2O_5

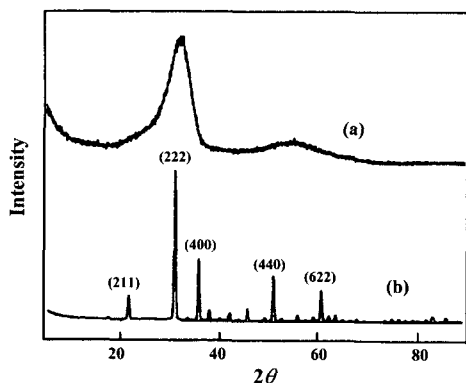


그림 4. X-ray diffraction result of sputtered ITO film. (a) as deposited at room temperature, (b) sample in (a) was annealed at 520 K.

Air

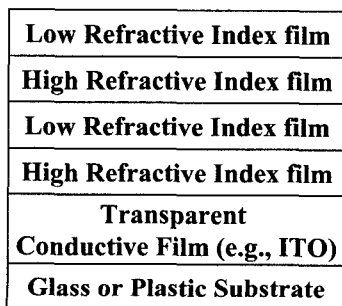


그림 5. 무반사 코팅 (anti reflective coating) 필름의 구조.

($n=2.1\sim 2.2$), Ta_2O_5 ($n=2.17$), ZrO_2 ($n=2.1$) 등이 있으며 RI 값이 작은 무기층에는 MgF_2 ($n=1.38$), SiO_2 ($n=1.48$) 등이 있다. AS 코팅은 주로 투명한 ITO 코팅으로 구성된다. Low-E 코팅은 가시광선 영역에서는 높은 투과도를 가지면서 파장이 긴 적외선에 대해서는 높은 반사율을 갖는 코팅으로서 (그림 6)²³ 추운 겨울에는 실내의 열이 손실되는 것을, 그리고 여름에는 태양열이 실내로 유입되는 것을 막는 역할을 한다. 기본 구조는 산화물/Ag/Barrier/산화물 층으로 되어 있으며 산화물 층에는 TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , ZnO , SiO_2 등이 주로 사용된다.

6. 무기박막 코팅 기술

건식 Web 코팅 방식을 이용해서 앞에서 소개된 무기박막을 플라스틱 필름위에 코팅하는 기술에는 크게 반응성 스퍼터링 (reactive sputtering), 플라즈마 화학증착 (plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD), evaporation이 있다. 각 기술마다 매우 큰 차이가 있으며 적용되는 플라스틱 필름의 용도, 증착 속도 (deposition rate), 증착두께의 정밀도, 경제성 등을 고려하여 각기 다른 기술이 적용된다. 예를 들어 플라스틱 필름위에 기체 차단 무기물층을 코팅하고자 할 때는 기체 차단 정도, 증착 속도, 박막 접착력, 플라스틱의 탄성률 등 다양한 면을 고려하여 코팅 방법을 선택해야 한다. 본 절에서는 플라스틱 필름의 무기박막 코팅에 현재 가장 많이 사용되고 있고 앞으로 그 응용 범위가 보다 확대될 반응성 스퍼터링과 PECVD에 대해 살펴본다.

6.1 반응성 스퍼터링 (Reactive Sputtering)

반응성 스퍼터링은 반응성 기체와 함께 원소 타

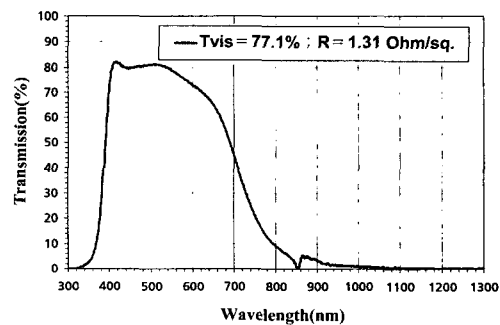


그림 6. UV-Visible spectrum of low-E coating.

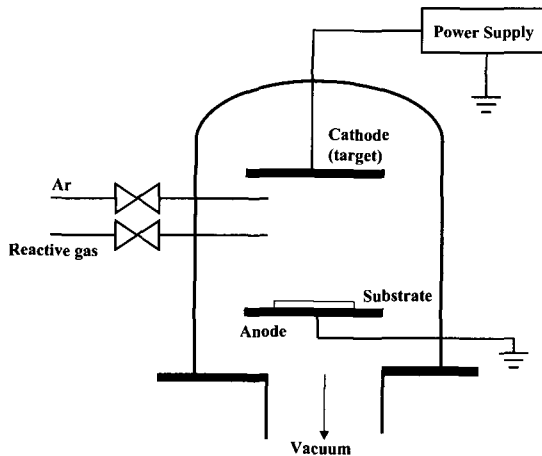


그림 7. 반응성 스퍼터링 장치의 기본 구조.

겟(elemental target)을 스퍼터링함으로써 타겟 원소와 기체가 화합물을 이루며 코팅되는 기술이다 (그림 7). 예를 들어 알루미늄을 스퍼터링할 때 반응성 기체인 산소를 함께 주입하게 되면 Al_xO_y 화합물을 코팅할 수 있으며 반응 조건에 따라 생성되는 화합물의 원소비 (elemental ratio)인 x 와 y 를 조절할 수 있다. 이 기술로 다양한 무기물의 코팅이 가능하며 대표적인 무기물로서는 SiO_x , SiC_x , SiN_x , Al_xO_y , TiO_x , TiC_x , MgO_x 등이 있다. 반응성 스퍼터링에 의해 코팅되는 무기물은 유기물에 비해 높은 경도 (hardness)를 가지며 분자가 이온결합보다는 공유결합 특성이 강할수록 경도는 더욱 증가한다.²⁴

반응성 스퍼터링에서 주로 발생하는 대표적인 문제점으로는 반응 중에 일어나는 아크 (arcing), 양극 소멸 (disapperaring anode) 문제, 반응 조건의 불안정성 (instability of reactive working point) 등이 있다.²⁵⁻²⁸ 아크는 금속 타겟 (target) 표면에 코팅된 무기물층에 Ar^+ 이온이 축적되고 이것이 절연 파괴 (dielectric breakdown)를 일으키면서 발생하는 문제점으로 아크는 사용되는 전원장치 (power supply)에 손상을 주기도 하지만 무엇보다도 타겟 물질을 덩어리로 이탈시켜 이것이 필름 표면에 박힘으로써 필름에 직접 손상을 주는 피해를 준다. 따라서 반응성 스퍼터링에서 아크 방지는 코팅되는 필름의 품질 관리에 필수적이며 이것의 방지를 위해서 펄스 전원장치, AC 전원장치와 같이 주기적으로 타겟쪽으로 전자를 끌어들이며 Ar^+ 이온을 중화시키는 방법을 사용한다.

양극소멸 문제는 무기물이 스퍼터링 장치의 양극에 코팅됨으로써 전류의 흐름이 차단되어 일어나는

현상으로 단일 타겟 시스템에서는 RF 등의 고주파 전원을 사용할 때를 제외하고는 피할 수 없는 현상이나 스퍼터링 장치를 제작하는 업체에서 일부 대안을 제시하고 있다.²⁹ 그러나 현재 국내외 산업체에서 적용되고 있는 박막 코팅 기술의 흐름을 보면 AC 전원장치를 이용한 복식 마그네트론 스퍼터링 (dual magentron sputtering)이 선호되고 있는데 그 이유는 이 시스템 자체가 아크와 양극소멸 문제를 갖고 있지 않으므로 스퍼터링 공정을 안정적으로 유지할 수 있기 때문이다. 최근에 기체 차단막, ITO, AR 등의 다양한 코팅이 복식 마그네트론 스퍼터링에 의해 이루어지고 있음이 보고되고 있다.

6.2 플라즈마 화학증착 (PECVD)

플라즈마 화학증착은 증합이 가능한 유기 또는 무기 증기 (vapor)를 사용하여 플라즈마를 형성, 이들 반응물을 substrate에 증착시키는 공정을 말한다. 반응물의 선정 및 반응 조건의 변화에 따라 증착되는 물질을 유기, 무기, 또는 그 중간 특성을 갖는 유기/무기 하이브리드로 조절이 가능하며 공증합에 의해 다양한 특성을 갖는 물질의 증착이 가능하다. 플라즈마 반응은 그림 8에 표시된 바와 같이 전자와 분자 간의 충돌에 의해 야기되는 이온화 (ionization), 여기 (excitation), 완화 (relaxation), 해리 (dissociation), 재결합 (recombination) 등이 동시에 일어나는 반응이므로 정교하게 조절된 화학구조를 얻기는 힘들나 원하는 기능성기를 삽입하는 데 기관의 재료 특성에 덜 구애받는 장점뿐만 아니라 표면 접착력이 우수한 특징 등을 갖고 있다.³⁰

PECVD를 이용한 디스플레이용 플라스틱 필름 위의 무기박막 코팅 기술은 주로 기체 차단막 용도로 개발되고 있는 데 산화규소막 (SiO_x), 산화알루미늄막 (Al_xO_y)이 주로 사용되고 있다. 플라즈마 발생을 위한 전원장치는 RF, 마이크로파, 중간 주파수 (medium frequency) 등 다양한 주파수가 이용된다. SiO_x 박막 형성에는 tetramethoxysilane (TMOS), tetraethoxysilane (TEOS), hexamethyldisiloxane (HMDSO), tetramethylsilane (TMS) 등의 단량체와 산소 또는 산소/알콘의 혼합물이 사용되고,³¹⁻³³ Al_xO_y 박막에는 trimethylaluminum (TMA), triethylaluminum (TEA), aluminum chloride ($AlCl_3$) 등이 알루미늄의 공급원이 되고 사용되는 기체는 O_2/Ar , H_2/CO_2 등이 사용된다.³⁴⁻³⁶ PECVD에 의한 무기막 형성 원리를 SiO_x 박막을 예로들어 간단히 설명하면 원래 단량체가 갖고 있

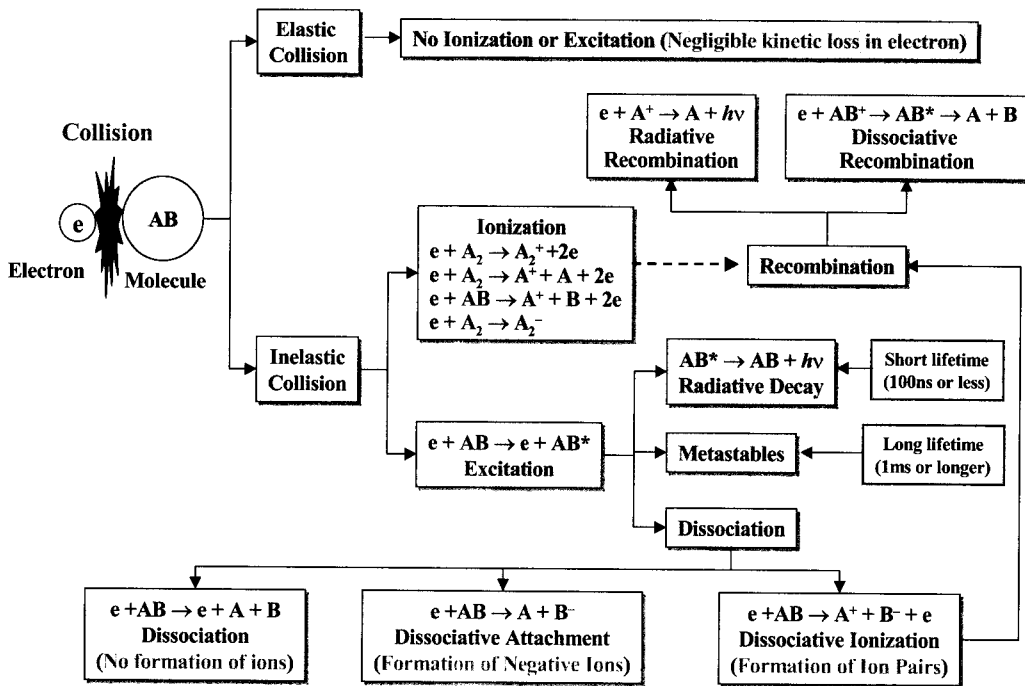


그림 8. 플라즈마 반응의 메카니즘.

던 Si-C 결합이 플라즈마 반응에서 끊어지고 새로운 Si-O 결합이 형성되는 것으로 단량체/산소의 비, 주입되는 플라즈마 에너지 등에 의해 반응이 좌우되게 된다. 이때 얻어지는 SiO_x 무기막은 Si-O 망상 구조를 갖으나, PECVD 특성상 완전한 Si-O 무기막을 얻는 것은 불가능하고 Si-C, Si-H, Si-OH 등의 결합도 일부 포함되어 있는 구조를 갖는다. PECVD SiO_x 무기막의 기체 차단성을 보면 수십 nm의 코팅 두께에서도 10² 이상의 기체 차단성 향상을 보인다.³²

7. 플라스틱 필름위의 무기박막 코팅 특성

디스플레이용 플라스틱 필름위에 무기박막을 코팅할 때 요구되는 사항은 생산공정, 경제성, 코팅 필름의 용도, 고분자 필름과 무기박막의 종류, 코팅 후의 추가 공정 조건 등 여러 조건에 따라 다를 수 있지만 일반적으로 다음의 사항이 필수적으로 요구된다.²²

- 최적의 광학 특성 유지 (투과도(transmittance), 색상, reflectance 등)
- 높은 증착 속도 (high rate deposition)

- 대면적에 대한 최소한의 두께 편차
- 낮은 코팅 응력 (Low stress levels)
- 필름과 코팅되는 박막의 접착성 (Good adhesion)
- 코팅의 내화학적 및 내노화성

위의 요구조건은 유리 코팅 분야에서 일반적으로 요구되는 사항과 유사하지만 플라스틱 필름 코팅에서 특히 주의해야 할 사항은 접착성 문제와 코팅 응력 조절이라 할 수 있다. 일반적으로 플라스틱 필름과 코팅되는 무기박막은 그 물질 자체가 큰 탄성률 차이를 갖고 있다. 플라스틱 필름은 코팅 공정 또는 제품의 사용 중에 굽힘 (bending), 신축 (stretching), 꼬임 (twisting) 등 다양한 기계적 운동 및 열팽창계수 차이에 따른 열적 신축운동을 받게 된다. 이때 탄성률 차이가 큰 플라스틱 필름과 무기박막 계면에서는 큰 응력을 받게 되고 이것은 무기박막이 플라스틱 필름 표면으로부터 박리되는 현상을 유발한다. 그림 9는 저자가 최근에 실험한 결과 중에 PES 필름에 경질의 산화규소막을 매우 두껍게 코팅함으로써 의도적으로 박리를 유발시킨 필름의 주사 전자 현미경 사진이다. 필름 전체에서 압축 응력에 의한 박리 현상이 관찰된다. 무기박막 코팅에서 이러한 박리가 유발될 경우에는 기체 차단막, 광학 코팅 등의 기능성 코팅이 제 역할을 수행

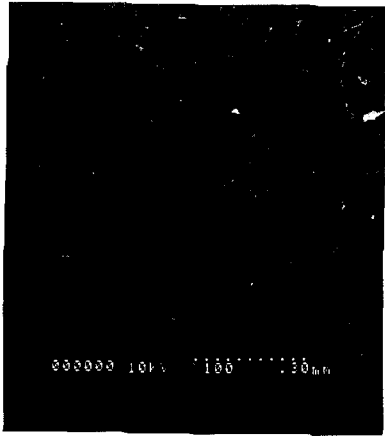


그림 9. PES 필름 표면에서 박리된 SiO_x 무기박막의 주사 전자 현미경 사진.

하지 못하게 된다.³⁷

8. 결론

기존의 유리 기판과 비교하여 플라스틱 기판이 갖는 장점을 고려할 때 앞으로 디스플레이 산업이 나아가야 할 주류 중의 하나가 유리에서 플라스틱 기판으로의 변화라고 하는 것은 분명한 사실이다. 우리나라는 핸드폰, 액정모니터 등의 기존 디스플레이 산업에서 이미 세계적인 경쟁력을 확보하고 있으며 앞으로도 우리 산업에서 디스플레이 산업이 갖는 비중은 더욱 커질 것이다. 따라서 아직은 전세계적으로 연구 단계인 플라스틱 기판 산업의 원천기술을 확보하고 개발하는 것은 디스플레이 산업에서 현재의 경쟁력 우위를 유지하는 데 매우 중요한 관건이라 할 수 있다.

플라스틱 기판의 원천기술 중에서 가장 시급히 확보되어야 할 기술은 플라스틱 필름위의 기체 차단막 코팅 기술이라 할 수 있다. 이것이 다른 기술에 비해서 어려운 이유는 기체 차단 기능을 갖기 위해서는 치밀한 구조의 무기박막이 필요하므로 박막의 치밀도를 증가시키다 보면 플라스틱 필름과 무기박막 사이의 물성 차이는 그 만큼 커져 응력 문제, 접착력 문제 등의 여러 문제가 발생하기 때문이다. 이러한 문제는 앞으로 코팅 재료의 계획적인 디자인에 의해서 해결될 수 있으리라 예상된다.

끝으로 플라스틱 기판 기술에 있어 염두에 둘 것은 이 기술이 고분자 수지, 필름 가공, 표면 처리,

코팅 기술, 플라즈마 기술, 표면분석, 전원장치 기술, web 장치 설계 기술 등의 다양한 기술이 복합적으로 융합되어 만들어지는 것이므로 관련된 다양한 분야의 협력과 공동연구가 절실히 필요하다는 것이다.

참고문헌

1. J. Y. Kim, D. Sohn, and E. R. Kim, *Appl. Phys., A*, **72**, 699 (2001).
2. M. Hijikigawa, *Conference Proceedings of 10th Fine-process Technology for FPD (Finetech. Japan)*, July (2000).
3. D. Toet, T. Sasagawa, S. Ram, P. M. Smith, P. G. Carey, and P. Wickboldt, *MRS 2002 Spring Meeting* (2002).
4. 高薄一弘, “プラスチックLCDの材料技術と低温プロセス”, 技術情報協會 (2002).
5. S. Angiolini and M. Acidano, *SID 01 Digest* (2001).
6. K. Asai, *プラスチック*, **48**, 118 (1997).
7. Y. Mori, *プラスチック*, **46**, 119 (1995).
8. H. -T. Land, D. Niedernberg, and F. am Main, *Kunststoffe Plast Europe*, p. 13, August (1995).
9. W. Kaminsky and A. Noll, *Polym. Bull.*, **31**, 175 (1993).
10. C. H. Bergström and J. V. Seppälä, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1063 (1997).
11. M. S. Weaver, S. Y. Mao, J. K. Mahon, L. A. Michalski, T. Ngo, K. Rajan, M. A. Rothman, J. A. Silvernail, and J. J. Brown, *Conference Proceedings of 2001 Society of Vacuum Coaters*, p. 155 (2001).
12. M. Walker, K. M. Baumgartner, J. Feichtinger, M. Kaiser, A. Schulz, and E. Rauchle, *Vacuum*, **57**, 387 (2000).
13. D. Hegemann, U. Vohrer, C. Oehr, and R. Riedel, *Surf. Coat. Technol.*, **116-119**, 1033 (1999).
14. N. Schiller, S. Straach, M. Fahland, and C. Charton, *Conference Proceedings of 2001 Society of Vacuum Coaters*, p. 184 (2001).
15. T. J. Vink, W. Walrave, J. L. C. Daams, P. C. Baarslag, and J. E. A. M. van den Meerakker, *Thin Solid Films*, **266**, 145 (1995).
16. S. Ray, R. Banerjee, N. Basu, A. K. Batabyal, and A. K. Barua, *J. Appl. Phys.*, **54**, 3497 (1983).
17. Y. Shigesato, S. Takaki, and T. Haranoh, *J. Appl. Phys.*, **71**, 3356 (1992).

18. J. Kido, "Organic Electroluminescence Materials and Displays", CMC, Tokyo, 2001.
19. TRC, 플라스틱材料への無機薄膜形成技術 (2002).
20. T. Minami, T. Kakumu, and S. Takata, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 1704 (1996).
21. N. Naghavi, L. Dupont, C. Marcel, C. Maugy, B. Laik, A. Rougier, C. Guery, and J. M. Tarascon, *Electrochimica Acta*, **46**, 2007 (2001).
22. M. N. Rittner, "Sputtering Targets and Sputtered Films: Technology and Markets", Business Communications Company, Inc., 1999.
23. R. Nyderle, T. Winkler, M. Egel, T. Kopte, C. Peters, and U. Krause, *Proceedings of 3rd Symposium of Korea-Germany Industrial Technology Cooperation* (2002).
24. M. Ohring, "The Materials Science of Thin Films", Academic Press, San Diego, 1992.
25. W. D. Sproul, M. E. Graham, M. S. Wong, S. Lopez, and D. Li, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**, 1188 (1995).
26. M. K. Olsson, K. Macak, U. Helmersson, and B. Hjörvarsson, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**, 639 (1998).
27. W. D. Sproul, M. E. Graham, M. S. Wong, and P. J. Rudnik, *Surf. Coat. Technol.*, **89**, 10 (1997).
28. K. Koski, J. Hölsä, and P. Juliet, *Thin Solid Films*, **326**, 189 (1998).
29. U. S. Patent 5,897,753 (1999).
30. A. Grill, "Cold Plasma in Materials Fabrication", IEEE Press, New York, 1994.
31. N. Inagaki, S. Tasaka, and M. Makino, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1031 (1997).
32. A. S. da Silva Sobrinho, M. Latreche, G. Czere-muszkina, J. E. Klemberg-Sapieha, and M. R. Wertheimer, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **16**, 3190 (1998).
33. C. Rau and W. Kulisch, *Thin Solid Films*, **249**, 28 (1994).
34. H. L. Wang, C. H. Lin, and M. H. Hon, *Thin Solid Films*, **310**, 260 (1997).
35. M. C. Ntsama-Etoundi, J. Desmaison, P. Tristant, and C. Tixier, *Surf. Coat. Technol.*, **120-121**, 233 (1999).
36. P. Tristant, Z. Ding, Q. B. Trang Vinh, H. Hidalgo, J. L. Jauberteau, J. Desmaison, and C. Dong, *Thin Solid Films*, **390**, 51 (2001).
37. J. N. Shim, H. K. Yoon, Y. K. Kim, I. Kim, K. H. Lee, and S. Kwak, *Presentation in 2002 Polymer Society of Korea*, October (2003).