

롤투롤 스퍼터 시스템을 이용하여 PET 기판위에 성막 시킨 ITO 박막의 특성 연구

조성우 · 최광혁 · 배정혁 · 문종민 · 정진아 · 정순욱 · 박노진 · 김한기[†]
금오공과대학교 정보나노소재공학과

Characteristics of Indium Tin Oxide Films Grown on PET Substrate Grown by Using Roll-to-Roll (R2R) Sputtering System

Sung-Woo Cho, Kwang-Hyuk Choi, Jung-Hyeok Bae, Jong-Min Moon, Jin-A Jeong, Soon Wook Jeong, No-Jin Park and Han-Ki Kim[†]

Department of Information and Nano Materials Engineering, Kumoh National Institute of Technology

(2007년 10월 4일 접수 : 2007년 12월 20일 채택)

Abstract The electrical, optical, structural and surface properties of an indium tin oxide (ITO) film grown on a flexible PET substrate using a specially designed roll-to-roll (R2R) sputtering system as a function of the DC power, Ar/O₂ flow ratio, and rolling speed is reported. It was observed that both the electrical and optical properties of the ITO film on the PET substrate were critically dependent on the Ar/O₂ flow ratio. In addition, x-ray diffraction examination results showed that the structure of the ITO film on the PET substrate was an amorphous structure regardless of the DC power and the Ar/O₂ flow ratio due to a low substrate temperature, which was maintained constant by a main cooling drum. Under optimized conditions, ITO film with resistivity of $6.44 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ and transparency of 86% were obtained, even when prepared at room temperature. Furthermore, bending test results exhibited that R2R-grown ITO film had good flexibility which would be applicable to flexible displays and solar cells.

key words indium tin oxide, roll-to-roll sputter, PET, flexible displays and solar cells.

1. 서 론

최근 디스플레이 및 태양전지의 급격한 기술 발전과 더불어 가볍고 휘어지면서도 소자의 특성이 그대로 유지되는 플렉시블 디스플레이와 플렉시블 태양전지에 대한 관심이 날로 증대되고 있다. 플렉시블 디스플레이나 플렉시블 태양전지를 구현하기 위해서는 PET, PC, PEN, PES와 같은 고분자 기판 또는 금속 박판 형태의 기판 상에 성장시킨 고품위의 플렉시블 투명전극이 필요하다. 그러나 현재 OLED, LCD분야에 상용화되고 있는 ITO (Indium Tin Oxide) 전극의 경우 200~300°C의 고온 성막 공정을 거쳐야만 우수한 전기적, 광학적 특성을 얻을 수 있기 때문에 변형온도가 매우 낮은 고분자 기판 상에는 고품위 ITO 전극의 성막이 어렵다. 따라서 고분자 기판 상에도 고품위의 ITO 박막을 저온에서 성막시킬 수 있는 공법의 개발이 시급한 상황이다.¹⁻⁵⁾ 뿐만 아니라, 플렉시블 디스플레이 및 플렉시블 태양전지가 지향하고 있는 저가,

고속의 대량 생산을 위해서는 기존의 유리 기판을 근간으로 하는 배치(Batch) 타입의 공법이 아닌 연속 공정에 의한 대량의 ITO 박막의 성막공법이 필수적이다. 이로 인해 roll-to-roll (R2R) 스퍼터 공법을 이용한 ITO 박막의 연속 성막 공정이 차세대 플렉시블 디스플레이 및 태양전지의 대량 생산을 위한 해결책으로 각광받고 있다.⁶⁾ 그러나 저온 공정으로 제작된 ITO 박막은 높은 비저항과 낮은 투과도를 가지고 있어 전자과 차폐, 플렉시블 LCD, 무기 발광소자등의 제한된 분야에는 적용이 가능하나 낮은 비저항과 높은 투과도를 요구하는 유기 발광소자나 유기물 태양전지에는 적용이 어려운 한계를 가지고 있다.

이에 본 연구에서는 직접 설계한 저온 성막용 roll-to-roll 스퍼터 장치를 이용하여 저온 공정에서도 플렉시블 유기발광소자나 플렉시블 유기물 태양전지에 응용이 가능한 수준의 ITO 전극을 성막하고 그 특성을 분석하였다. ITO 박막의 특성에 영향을 주는 DC power, Ar/O₂ 가스 유량 비, 그리고 기판 rolling 속도를 변수로 하여 ITO 박막의 특성을 최적화 하였으며 제작된 ITO 박막의 전기적, 광학적, 구조적, 표면적 특성을 분석하여 공정 변수와의 관계를 연구하였다. 이를 통해 roll-to-roll 스

[†]Corresponding author
E-Mail : hkkim@kumoh.ac.kr (H. K. Kim)

퍼터로 제작된 저온 ITO 전극의 플렉시블 디스플레이 및 태양전지로의 응용가능성을 제시하였다.

2. 실험 방법

플렉시블 디스플레이 및 태양전지용 고품위 ITO 전극을 고분자 기판에 성막하기 위하여 본 실험실에서 직접 설계한 roll-to-roll 스퍼터 시스템을 이용하였다. Fig. 1에 나타낸 roll-to-roll 스퍼터는 150 mm 폭과 200 m 길이의 고분자 기판 위에 박막을 성막할 수 있도록 설계되었으며 챔버 상부에 장착된 winding/unwinding roller에 의해 장착된 고분자 기판을 감고 풀 수 있다. roll-to-roll 스퍼터의 roller 구성은 기판을 풀어주고 감아주는 역할을 하는 winding/unwinding roller, 기판이 rolling 될 때 장력 제어를 원활하게 하기 위한 guide roller로 구성 되어있다. 그 밖에 고분자 기판의 장력을 조절을 할 수 있도록 장력 조절 장치와 장력 센서가 부착되어 있다. Fig. 1에서 나타내듯이 unwinding roller에서 풀려진 PET 기판은 guide roller를 거쳐 cooling drum에 도착하게 되고 cooling

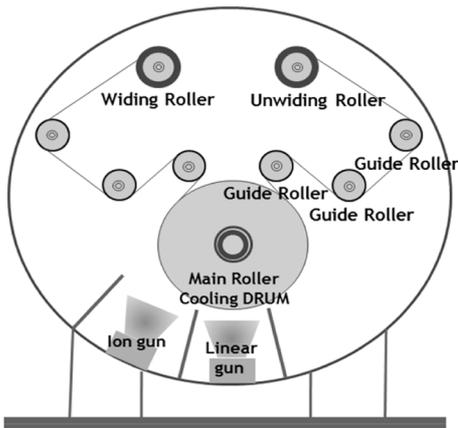


Fig. 1. Schematic diagram of Roll-to-Roll sputter system and picture.

drum에서 PET 기판의 냉각과 동시에 ITO 성막 공정이 진행되도록 설계되었다. 또한 성막이 끝난 기판은 다시 guide roller를 거쳐 winding roller에 의해 감기게 된다. 이때 박막의 성막 균일도를 향상시키기 위해 선형 스퍼터 건을 이용하였으며 cooling drum에 의한 기판 온도 제어로 플라즈마 노출에 의한 기판 온도 상승을 최소화 하였다.

ITO 박막 성막 시 ITO 타겟과 PET 기판간의 거리, base pressure는 각각 100 mm와 2×10^{-6} Torr로 고정하였으며 기판은 폭 150 mm, 두께 166 μm 의 PET 기판을 사용하였다. ITO 박막의 성막 변수로는 ITO 박막의 전기적, 광학적 특성에 영향을 주는 DC power, Ar/O₂ 가스 유량비, PET 기판의 rolling 속도로 선택하여 진행하였다. 이렇게 제작된 ITO 박막의 두께는 stylus profilometer를 이용하여 측정하였으며 전기적 특성은 four point probe와 hall measurement를 이용하여 분석하였다. ITO 박막의 투과도는 UV/visible spectrometer를 이용하여 분석하였으며, 구조적 특성은 XRD 분석을 통하여 진행하였다. 또한 FE-SEM을 이용하여 최적화된 ITO 박막의 표면 상태를 분석하였다. 플렉시블 유기발광소자나 태양전지용 전극으로의 응용가능성을 위해 최적화된 ITO/PET 박막의 벤딩 테스트를 진행하였다. 직접 설계 제작한 벤딩 테스트기를 이용하여 1000회의 굽힘 테스트를 진행하였고 이에 따른 ITO 박막의 저항 변화를 관찰하여 roll-to-roll 스퍼터로 제작한 ITO 박막의 기계적 안정성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 roll-to-roll 스퍼터 시스템으로 PET 기판 상에 제작한 ITO 박막의 DC power 증가에 따른 성막 속도의 변화와 roll-to-roll 스퍼터 공정 시 플라즈마 사진을 나타내고 있다. 이때 Ar/O₂ 가스 유량비(30/1 sccm),

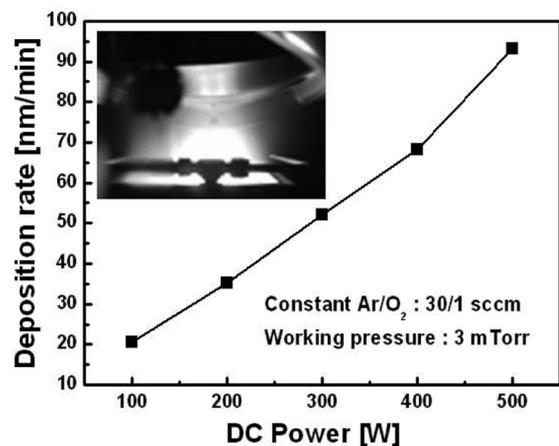


Fig. 2. Deposition rate of ITO films grown on PET substrate as a function of DC power at constant Ar/O₂ flow ratio and working pressure.

작업 압력 (3 mTorr), PET 기판과 ITO 타겟 간의 거리(100 mm)로 고정하고 기판의 rolling 없이 ITO 박막을 DC power의 증가에 따라 성막하였다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 DC power가 증가할수록 ITO 박막의 성막 속도가 현저히 증가하였으며 500 W의 DC power에서는 93 nm/min의 높은 성막 속도를 나타내었다. 일반적으로 박막의 성막 속도는 스퍼터 건에 인가된 current density에 비례하며 다음 식으로 나타낼 수 있다. 여기서 S_{ion} 은 Ar 이온의 충돌에 의한 스퍼터 속도를 나타내며, W와 ρ 는 각각 sputtering 된 이온들의 atomic weight (g/mol)와 밀도 (g/cm^3)를 나타낸다. 또한, J와 $\langle Y \rangle$ 는 각각 타겟에 인가된 current density와 mean sputtered yield를 나타낸다.⁷⁾

$$S_{ion} = \frac{6.23 \cdot J \cdot W \langle Y \rangle}{\rho}$$

이 식으로부터 알 수 있듯이 DC power 증가에 따른 전류 밀도의 증가는 Ar^+ 이온에 의한 박막의 성막 속도를 증가시키게 된다.

Fig. 3은 Ar/O_2 가스 유량비와 DC power 변화에 따른 ITO 박막의 면저항과 비저항의 변화를 나타내고 있다. Fig. 3(a)는 Ar/O_2 가스 유량비의 변화 따른 ITO 박막의 전기적 특성을 나타내며, 이때 작업 압력(3 mTorr), PET 기판과 ITO 타겟 간의 거리 (100 mm), DC power (400 W), rolling 속도 (0.04 cm/sec)는 고정하였다. Ar/O_2 가스 유량비에서 산소의 양이 증가할수록 면저항과 비저항이 증가하는 것을 알 수 있었으며 산소의 양이 1 sccm 이상으로 증가할 경우 ITO의 전기적 특성이 현저히 저하됨을 관찰할 수 있었다. 3 sccm 이상의 산소를 주입할 경우 ITO 박막의 저항이 매우 높아 four point probe나 hall measurement 측정범위를 벗어나 측정이 불가능하였다. 일반적으로 ITO 박막 내에 존재하는 산소 공공(oxygen vacancy)은 전자 2개를 생성해 ITO 박막의 전도도 향상에 기여하는 주요 인자로 작용하는데, 공정 시 산소유량의 증가는 산소 공공 자리에 주입된 산소가 채워지면서 전기적 특성을 저하시키는 것으로 사료된다.⁸⁾

Fig. 3(b)는 DC power 증가에 따른 ITO 박막의 면저항과 비저항의 변화를 나타내고 있다. 이때 작업 압력(3 mTorr), PET 기판과 ITO 타겟 간의 거리(100 mm), Ar/O_2 유량비 (30/1 sccm), rolling 속도 (0.04 cm/sec)는 고정하였다. 100, 200 W에서 성막한 ITO의 경우 four point probe와 hall measurement로 저항을 측정할 수 없는 범위의 값을 나타내었으며 300 W로 성장시킨 ITO 박막으로부터 100 $\Omega/square$ 이하의 면저항을 나타내기 시작하였다. DC power가 400 W로 증가시킬 경우 더 낮은 면저항과 비저항 값이 나타났으며 이는 DC power 증가에 의해 박막의 밀도가 증가함으로 설명될 수 있다.⁹⁾ 그러나 500 W의 DC power 이상에서는 기판의 변형으로 인해

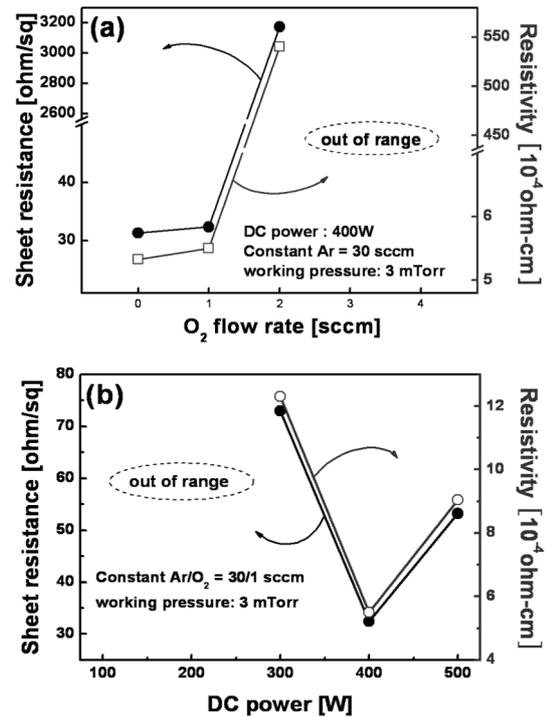


Fig. 3. Sheet resistance and resistivity of ITO films grown on the PET substrate by using Roll-to-Roll sputter system as functions of (a) Ar/O_2 flow ratio and (b) DC power.

ITO 박막의 전기적 특성이 저하되었다. 현재 상용화 되고 있는 결정질 ITO 박막의 경우 우수한 전기적, 광학적 특성을 얻기 위해 200~300°C의 높은 공정온도에서 박막을 성장 시켜야 하지만, 본 연구에서 사용된 저온 roll-to-roll 스퍼터 시스템을 이용하여 성막한 ITO 박막의 경우 main drum의 cooling을 통한 50°C이하의 저온 공정을 통해 비정질 구조를 가지면서도 $5.5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 의 낮은 비저항 값을 얻을 수 있었다.¹⁰⁾ 또한 상용화된 ITO/PET 기판보다 낮은 sheet resistance 를 나타내는데 이는 본 실험에 사용된 ITO 박막의 두께(~300 nm)가 상용화된 ITO 박막의 두께(150~200 nm)보다 두껍기 때문이다.

Fig. 4는 Ar/O_2 가스 유량비의 변화에 따라 성막한 ITO 박막의 XRD 분석결과를 나타낸다. 이때 작업 압력, 기판과 타겟 간 거리, DC power, rolling 속도는 Fig. 3에 나타난 것과 마찬가지로 일정하게 유지하였다.

Fig. 4에서 알 수 있듯이 Ar/O_2 가스 유량비에 상관 없이 모든 ITO 박막은 PET 기판과 같은 모양의 XRD plot결과를 나타내었으며 이는 PET 기판 상에 성막된 ITO 박막이 비정질 구조로 성막 되었음을 나타낸다. 이는 roll-to-roll 공정 진행시 cooling drum을 통한 기판의 효과적인 냉각으로 기판의 온도가 50°C이하로 유지되었음을 말해준다. 이러한 비정질 구조의 ITO 전극은 플렉시블 유기발광소자 및 태양전지에 응용하기 매우 적합한 전극이라 할 수 있다. 고온에서 성막 된 결정질 구조의

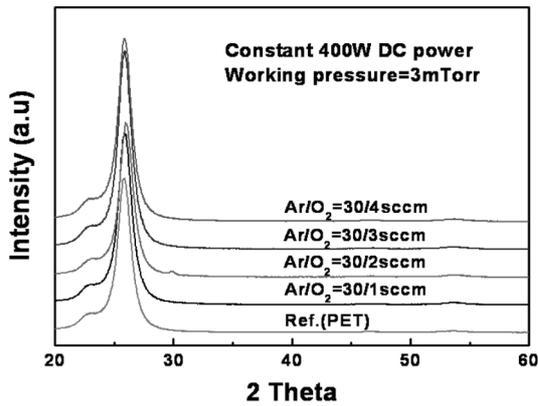


Fig. 4. XRD plots of ITO films grown on flexible PET substrate as a function of Ar/O₂ flow ratio at constant DC power of 400 W, working pressure of 3 mTorr, and T-S distance of 100 mm.

ITO 박막은 기판의 변형 시 쉽게 크랙이 생성되고 크랙의 전파에 의해 전기적 특성이 급격하게 저하된다. 이러한 외부 변형에 따른 ITO 박막의 전기적 특성의 열화는 플렉시블 유기발광소자나 태양전지의 특성 열화와도 직접적인 연관이 있기 때문에 외부 변형에 안정한 비정질 구조의 ITO 전극이 바람직하다. 본 실험에서 roll-to-roll 스퍼터를 이용하여 제작한 ITO 박막의 경우 저온 공정으로 인한 비정질 구조의 특성을 가짐에도 불구하고 기존의 ITO 박막과 유사한 전기적 특성을 가지고 있어 플렉시블 디스플레이 및 태양전지로의 적용 가능성이 매우 높음을 알 수 있었다.¹¹⁾

Fig. 5는 각 Ar/O₂의 가스 유량비 변화에 따른 ITO 박막의 투과율 측정 결과를 나타낸다.

저온 공정으로 박막을 성막 했음에도 불구하고 모든 ITO 박막으로부터 가시광선 영역에서 80% 이상의 높은 투과율을 얻을 수 있었다. 특히 공정 시 산소가 주입되지 않은 ITO에 비해 1 sccm의 산소가 주입된 ITO 박

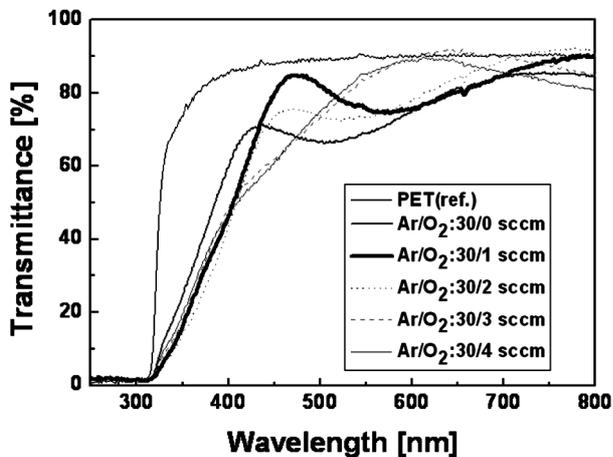


Fig. 5. Transmittance of ITO films grown on flexible PET substrate as functions of Ar/O₂ flow ratio.

막이 더욱 향상된 투과율을 나타내었다. 2 sccm 이상의 산소가 주입될 ITO 박막의 경우 1 sccm의 산소가 주입된 ITO 박막과 유사한 투과도를 나타내었으나 Fig. 3에서 알 수 있듯이 비저항이 매우 높아 투명 전도막으로의 사용이 어렵다.

Fig. 6은 400 W의 DC power, 3 mTorr의 작업 압력, 30/1 sccm의 Ar/O₂ 가스 유량 비, 100 mm의 기판과 타겟 간거리 그리고 0.04 cm/sec의 rolling 속도에서 제작한 ITO 박막표면의 SEM 이미지를 나타낸다.

XRD 분석결과에서 알 수 있듯이 비정질 구조의 박막이기 때문에 표면에 핀홀, 크랙과 같은 결함 없는 매우 평탄한 표면 상태를 나타내고 있다. 일반적으로 투명 전극의 표면이 평탄하지 않으면 최종 플렉시블 소자 제작 후 소자특성, 효율, 및 수명을 저하시키는 원인으로 작용하기 때문에 평탄한 표면을 갖는 투명 전극의 제작은 플렉시블 유기발광소자 및 태양전지 제작에 있어 매우 중요한 요소이다. 현재 평판 디스플레이 및 광전소자용 투명 전극으로 사용되고 있는 결정질 ITO의 경우 고온 성막 공정으로 인해 표면 거칠기가 좋지 않아 소자로의 적용을 위해서 별도의 CMP(chemical mechanical polishing) 공정을 필요로 하지만 본 실험에서 roll-to-roll 스퍼터를 이용하여 제작한 비정질 ITO 박막의 경우 표면 특성이 우수해 별도의 CMP 공정 없이도 소자로의 적용이 가능할 것으로 사료된다.

Fig. 7은 400 W의 DC power, 3 mTorr의 작업 압력, 30/1 sccm의 Ar/O₂ 가스 유량 비, 100 mm의 타겟과 기판간 거리에서 rolling 속도의 변화에 따른 ITO 박막의 면저항 및 비저항 결과를 나타낸다.

Rolling 속도가 증가할수록 비저항과 면저항이 증가함을 관찰할 수 있었으며 rolling 속도 0.06 cm/sec 에서 최적의 비정질 ITO 박막을 얻을 수 있었다. rolling 속도 증가에 의한 ITO 박막의 전기적 특성 저하는 PET 기판의 out-gassing 현상으로 설명할 수 있는데 PET 기

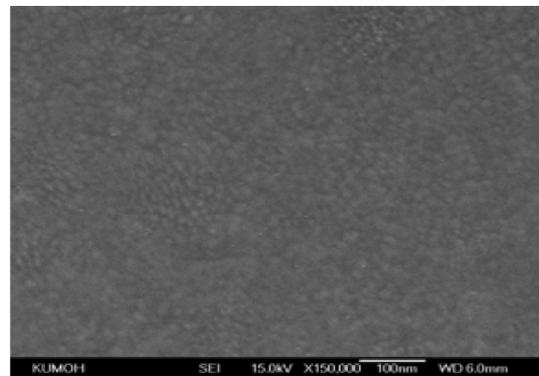


Fig. 6. SEM image of an amorphous ITO film grown at constant DC power of 400 W, Ar/O₂ flow ratio of 30/1 sccm, T-S distance of 100 mm, and working pressure of 3 mTorr.

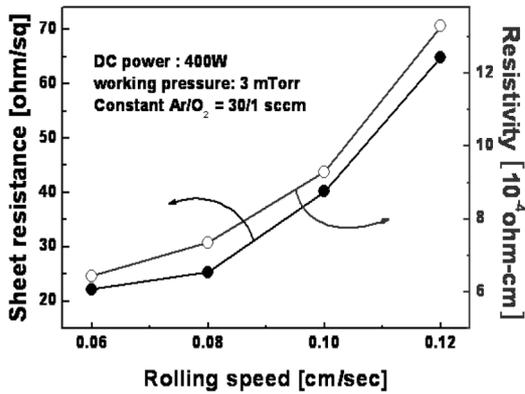


Fig. 7. Resistance and resistivity of amorphous ITO films grown by Roll-to-Roll sputter system as a function of rolling speed.

판의 경우 out-gassing 현상이 현저함으로, 좀 더 우수한 ITO 박막을 성막하기 위해서는 out-gassing 현상을 차단 할 수 있는 추가적인 장치가 본 roll-to-roll 스퍼터에 필요하다.

Fig. 8은 400 W의 DC power, 3 mTorr의 작업 압력, 30/1 sccm 의 Ar/O₂ 가스 유량 비, 100 mm의 타겟과 기판간 거리에서 rolling speed의 변화에 따른 ITO 박막의 투과율 결과를 나타낸다. roll-to-roll 스퍼터를 이용하여 PET 상에 성막된 모든 ITO 박막으로부터 가시광선 영역에서 80% 이상의 투과율을 얻을 수 있었으며 0.06 cm/sec 의 rolling speed에서 성막된 ITO 박막으로부터 550 nm 영역에서 86% 이상의 매우 높은 투과율이 나타났다. 그러나 PET 기판의 out-gassing 영향으로 rolling 속도가 증가할수록 550 nm 파장에서의 투과도가 감소함을 알 수 있었다. 이는 Fig. 7에 나타난 저항의 변화에서도 알 수 있듯이 PET 기판으로 부터의 out-gassing이 ITO 박막의 광학적 특성에 영향을 주고 있음을 말해준다. 따라서 추가적인 out-gassing 챔버나 heating 영역을 두어 성막전에 out-gassing을 충분히 시킬 수 있는 추가적인 공정이 필요하다.

Fig. 9는 PET 기판 상에 최적화된 ITO 박막의 bending test 결과와 bending tester기의 사진을 나타낸다. 80×15 mm 사이즈의 PET 기판에 최적화된 ITO 박막을 클램프에 고정시키고 한쪽 클램프를 왕복 운동시켜 기판의 bending test를 진행하였다. bending시 지름은 8 mm이 되도록 셋업을 하였으며 bending frequency는 1 Hz로 고정하였다. R₀는 초기 ITO의 저항을 나타내고 ΔR은 bending에 따른 저항의 변화를 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 1000회 이상의 bending에서 초기 값보다 약간의 저항의 증가를 나타내고 있다. 이는 아직까지 이온 건을 이용한 PET 기판의 표면 개질 공정이 최적화되지 않았기 때문으로 사료된다. 추가적인 실험을 통해 PET 기판의 표면 개질 공정을 최적화할 경우 ITO박막과 PET 기판

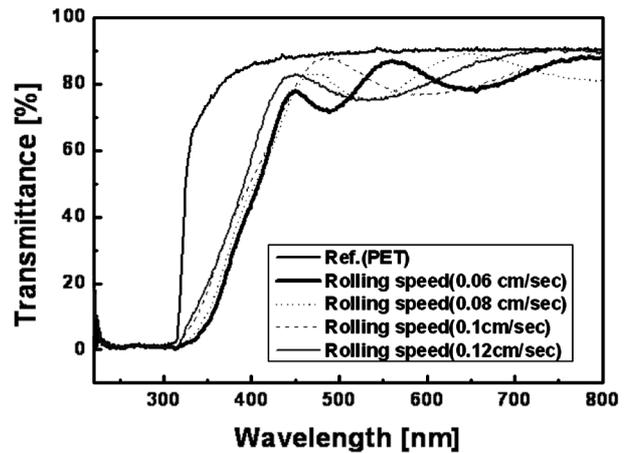


Fig. 8. Transmittance of amorphous ITO films grown by Roll-to-Roll sputter system as a function of rolling speed.

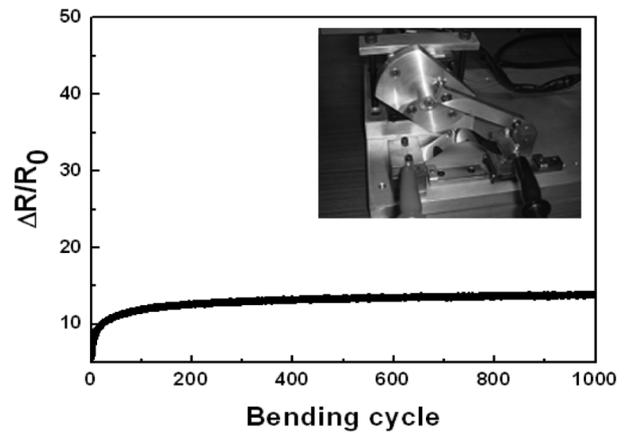


Fig. 9. Bending test result of optimized ITO film on PET substrate prepared by Roll-to-Roll sputtering system.

사이의 접착력이 향상되어 bending test에 따른 저항의 변화량은 감소할 것으로 기대한다.

4. 결 론

본 실험에서는 저온 roll-to-roll 스퍼터 시스템을 이용하여 플렉시블 PET 기판위에 ITO 박막을 성막 하고, 성막 된 ITO 박막의 전기적, 광학적, 구조적, 표면적 특성을 분석하였다. roll-to-roll 스퍼터로 성막시킨 ITO 박막은 cooling drum에 의한 기판의 효과적인 냉각으로 비정질 구조를 나타내었다. 그러나 비정질 구조임에도 불구하고 기존의 결정질 ITO에 버금가는 전기적, 광학적, 표면 특성을 나타내었으며 bending test시에도 안정적인 특성을 나타내었다. 이와 같은 ITO 박막의 우수한 특성은 본 연구에 사용된 roll-to-roll 스퍼터의 우수성과 함께 플렉시블 디스플레이나 태양전지로 비정질 ITO 박막의 응용가능성을 보여준다.

참 고 문 헌

1. G. Franz and B. Sotier, J. Vac. Sci. Technol. A, **19**, 2541 (2001).
2. R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya and Y. Takahashi, J. Appl. phys., **83**, 5 (1998).
3. H. Kim and C. M. Gilmore, J. Appl. Phys., **86**, 11 (1999.)
4. L.-J. Meng and M. P. dos Santos, Thin solid films, **322**, 56-62 (1998).
5. J. Lewis, S. Grego, B. Chalamala, E. Vick and D. Temple, Appl. Phys. Lett., **85**, 3450 (2004).
6. M. Izu and T. Ellison, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **78**, 613 (2003).
7. J.-H. Hsieh and C. Li, J. Appl. Phys., **42**, 5295 (2003).
8. R. B. H. Tahar, T. Ban, Y. Ohya and Y. Takahashi, J. Appl. Phys., **83**, 2631 (1998).
9. H.-C. Pan, M.-H. Shiao, C.-Y. Su and C.-N. Hsiao, J. Vac. Sci. Technol., **A23**, 1187 (2005).
10. S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ota and K. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol., **A8**, 1399 (1990).
11. K. S. Ong, J. Hu, R. Shrestha, F. Ehu and S. J. chua, Thin solid films, **477**, 32 (2005).