

대기압 플라즈마 처리에 의한 ITO 필름의 표면 개질

(Surface Modification of ITO Film by an Atmospheric Pressure Plasma Treatment)

이창호* · 최영길 · 김종현 · 송현직 · 박원주 · 이광식

(Chang-Ho Lee · Young-Kil Choi · Jong-Hyun Kim · Hyun-Jig Song · Won-Joo Park · Kwang-Sik Lee)

Abstract

본 연구에서는 대기압 플라즈마의 처리 조건에 따른 ITO 필름의 접착력 향상을 위한 접촉각 및 표면에너지의 변화를 관찰하였다. 대기압 플라즈마의 처리 변수로는 반응 가스, 처리 속도, 방전 전압 및 시료와 플라즈마 헤드 사이의 방전 갭이며, 측정된 접촉각을 이용하여 ITO 필름의 표면을 분석하였다. 그 결과는 방전 전압이 증가할수록 접촉각은 낮아졌으며, 시료와 플라즈마 헤드 사이의 방전 간격은 2.5[mm]에서 접촉각이 낮게 나타나 ITO 필름의 접착력 향상을 위한 친수성 물질로 표면 개질됨을 확인할 수 있었다.

1. 서론

21세기 정보화시대의 개막에 따라 일상생활에서의 전자기기는 단순한 생활의 보조가 아닌 생활의 한 부분으로 자리잡게 되었으며, 전자기기의 정보표시 장치로서 평면 디스플레이의 필요성 및 중요성이 대두되었다.

ITO(Indium Tin Oxide)는 유리의 투명성을 높이고 전기를 통하는 투명도전막을 성막하는 경우에는 Electron Beam법, Ion Plating법, Sputtering법 등으로 성막방법을 선택하는 것으로 용도에 맞는 특성을 얻는 것이 가능하다. ITO는 전기전도성이 우수하고 가시광 영역에서 투명하기 때문에 LCD, PDP, 유기EL 등의 각종 디스플레이의 전극 재료로 사용되고 있다.

특히 근래에 많은 연구가 진행되고 있는 OLED 소자에도 높은 광투과도와 전기전도성이 응용되고 있다. 그러나 다른 디스플레이와는 달리 OLED 소자는 유기물이란 재료적 성질로 인하여 무기물인 ITO와 계면에서의 접착력 및 표면상태에 따라 제작된 소자의 특성의 변화가 매우 심하다. 따라서 보다 고휘도, 고효율, 장수명의 유기 디스플레이 소자를 제작하기 위해서는 ITO 투명전도막과 유기박막간의 계면상태를 개선하기 위한 연구가 필요하다.^[1,2,3,4]

대기압 저온 플라즈마 기술은 발생된 활성입자를 이용해 dry etching, 반도체 분야의 유기 오염물 제거, 산화막 증착, 소재 표면의 활성화에 주로 응용되고 있다.

대기압 저온 플라즈마는 상압 상태의 연속 공정이 가능하기 때문에 산업적인 응용면에서 큰 이점을 지니고 있고 저온 특성으로 인해 피처리물의 열 변형을 일으키지 않고 제품의 품질을 향상시킬 수 있는 친환경적인 처리공정이 가능하다. 특히, 성질이 다른 이종폴리머 간

접촉시 폴리머 표면에서의 계면에너지 차이가 크기 때문에 낮은 접착능을 보이거나 쉽게 탈착되는 현상이 나타난다. 이러한 문제를 극복하기 위한 대안으로 건식 공정의 하나인 대기압 플라즈마를 이용한 연구가 최근 많이 진행되고 있다.^[4]

ITO 접합 표면 전위를 정공수송층의 표면전위에 적합한 수준으로 유지하기 위한 전처리 기술로는 평행판형 방전을 이용한 ITO 표면산화법, 진공상태에서 UV자외선을 이용하여 생성된 오존을 통해 ITO 표면을 산화하는 방법, 플라즈마에 의해 생성된 산소라디칼을 이용하여 ITO 표면을 산화하는 방법 등을 이용하고 있다. 최근에 플라즈마를 이용해 표면처리를 한 경우 산소원자의 증가, 4가 주석 이온농도의 감소, 오염된 탄소 원자의 감소 등의 결과와 정공의 일정한 단면을 통한 원활한 주입 등의 연구 결과가 보고되고 있다.

따라서 본 연구에서는 대기압 플라즈마 처리에 의한 ITO 필름의 표면을 처리하여 유기박막간의 계면상태를 개선 및 접착력 향상을 위하여 처리 속도, 방전 전압, 시료와 플라즈마 헤드 사이의 간격에 따른 접촉각을 측정하여, 대기압 플라즈마 처리에 의한 ITO 필름의 표면 개질 변화를 고찰하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

그림1은 ITO 필름의 표면 처리를 위해 대기압 플라즈마 헤드의 개략도이다.

플라즈마 헤드 내부에 N₂ 가스를 투입한 후 고전압 전극에 고전압을 인가하면 반응 가스가 세라믹을 통과하여 플라즈마를 발생시키는 형태이다.

대기압 플라즈마 헤드는 고주파 펄스 전원장치(3

[kW], 15~30[kHz])를 사용하여 플라즈마를 발생시키는 (주)MAK에서 개발한 장비이다. N₂ 반응 가스를 사용하여 플라즈마를 발생시킬 수 있으며, conveyer의 속도 조절을 통하여 시료의 처리 속도 및 시료와 플라즈마 헤드 사이의 거리 조절을 컴퓨터로 변화시킬 수 있는 대기압 플라즈마 장비이다.

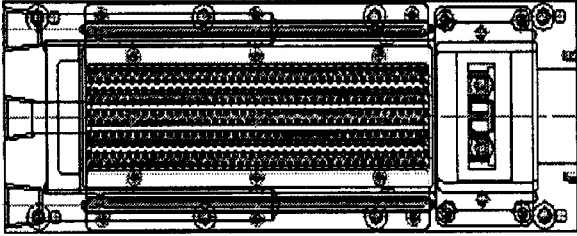


그림 1. 플라즈마 헤드 개략도

대기압 플라즈마 장비에 장착된 플라즈마 헤드를 시료와 간격을 조절하고, MFC를 통과한 일정량의 반응 가스를 투입하고 대기압 플라즈마 장비에 설치된 conveyer 속도를 조절한 후에 conveyer 위에 시료를 올려놓은 후 플라즈마 영역으로 지나간 시료를 접촉각 측정기를 사용하여 접촉각을 측정하였다.

ITO 필름의 표면 변화를 검토하기 위하여 반응 가스 N₂(100[LPM])에 첨가 가스 O₂(0.0025[LPM]) 및 Ar(0.0025[LPM])으로 플라즈마를 발생시키기 위해 방전 전압(7.6, 8.0 및 8.4[kVpk-pk]) 및 시료와 플라즈마 헤드 사이의 간격(2.5 및 5.0[mm])을 변화시켰고, 플라즈마 처리 시간(5, 10, 15 및 20[mm/sec])으로 플라즈마 처리 조건을 최적화 하였다.

대기압 플라즈마 처리 전 후의 시료의 접촉각 측정을 위한 접촉각 측정기(Portable compact angle measurement)를 사용하였으며, 플라즈마 처리된 시료의 접촉각 측정을 위하여 2차 증류수를 사용하여 1.0 [mm]의 probe liquid를 시료위에 떨어뜨린 후 접촉각을 측정하였다. 그림2는 ITO의 표면 처리를 위해 대기압 플라즈마 시스템 개략도이다.

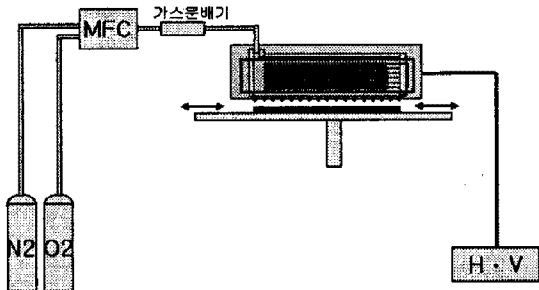


그림 2 대기압 플라즈마 시스템 개략도

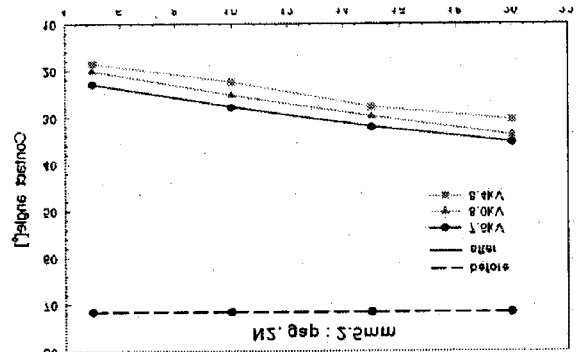
3. 실험결과 및 고찰

그림3은 시료와 플라즈마 헤드사이의 방전 갭 2.5

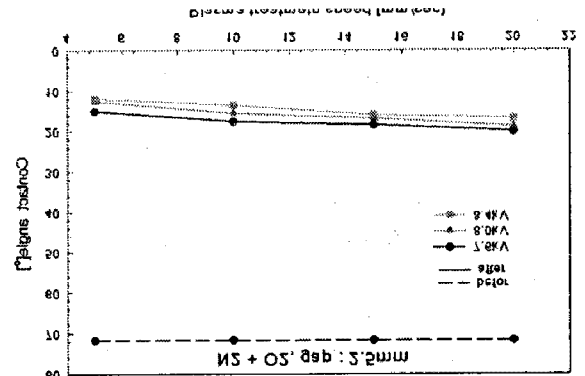
[mm], 방전 전압(7.6, 8.0 및 8.4[kVpk-pk]) 및 반응 가스 N₂와 N₂+O₂ 일 때, 플라즈마 처리 속도(5, 10, 15 및 20[mm/sec]) 변화에 따른 TO 필름의 접촉각 변화를 나타내었다.

그림3의 가)와 나)의 x축은 플라즈마 영역을 지나가는 시료의 속도를 나타내는 것으로서 각각의 방전 전압과 반응 가스 N₂ 와 N₂+O₂ 대하여 처리속도가 감소할 수록 접촉각은 감소하였다. 그리고 동일한 공정 조건에서 반응 가스 질소에 미량의 산소를 첨가한 조건에서 접촉각이 낮게 나타났다. 그림3의 가)와 나)에서 방전 전압이 증가할수록 두 가지 방전 가스에서 접촉각이 감소하였다. 반응 가스 N₂ 와 N₂+O₂ 에서 방전 전압 8.4[kVpk-pk]이고, 처리 속도 5[mm/sec]에서 18.4[°]와 11.9[°]를 나타내었다.

탄소 또는 탄소 위주의 원자로 구성된 대부분의 고분자들은 플라즈마에 의해 표면의 커다란 구조 변화가 일어나고 휘발성의 물질을 형성하게 된다. 따라서 고분자의 표면 개질은 이온전류의 밀도, 이온에너지, 인가되어지는 원자물질의 농도, 고분자의 온도, 고분자 물질의 열용량, 점성도, 분자량과 같은 인자들에 의해 조절될 수 있다.



가). 반응 가스 N₂



나). 반응 가스 N₂+O₂

그림 3. 방전 갭 2.5[mm]일 때, 반응 가스에 따른 접촉각

그림4는 방전 갭 5.0[mm], 방전 전압이 8.4[kV pk-pk] 및 반응 가스 N₂ 와 N₂+O₂ 일 때, 플라즈마

처리 속도(5, 10, 15 및 20[mm/sec])의 변화에 따른 TO 필름의 접촉각 변화를 나타내었다.

그림에서 방전 전압이 8.4[kVpk-pk]일 때, 반응 가스 질소에 미량의 산소를 첨가한 조건에서 접촉각이 낮게 나타났으며, 처리 속도가 감소할수록 접촉이 낮게 나타났다. 플라즈마 처리 전 71.2[°]에서 반응 가스 N₂ 와에서는 처리속도 5[mm/sec]에서 최저 20.8[°]과 N₂+O₂ 에서는 최저 19.2[°]의 접촉각을 보였다.

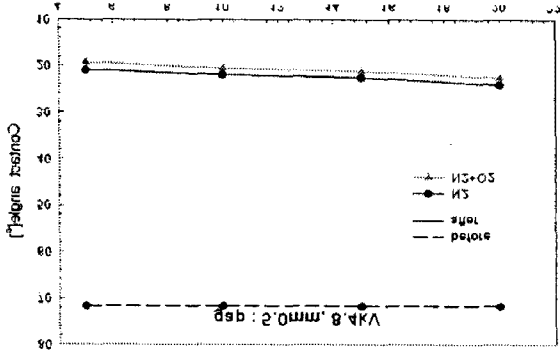


그림 4. 방전 갭 5.0[mm], 방전 전압 8.4[kVpk-pk]일 때, 반응 가스에 따른 접촉각

그림5는 시료와 플라즈마 헤드사이의 방전 갭 2.5 및 5.0[mm], 방전 전압이 8.4[kVpk-pk]일 때, 플라즈마 처리 속도(5, 10, 15 및 20[mm/sec])의 변화에 따른 ITO 필름의 접촉각 변화를 나타내었다.

그림5는 반응 가스 질소에 미량의 아르곤을 첨가한 경우에도 처리 속도가 감소할수록 접촉각이 감소하였으며, 처리 속도가 증가할수록 접촉각의 차이가 조금 크게 나타났다. 그리고 방전 갭이 작을수록 접촉각이 약간 낮게 나타났다. 플라즈마 처리 전 71.2[°]에서 방전 갭 2.5 [mm]에서는 5[mm/sec]에서 최저 21.8[°]과 방전 갭 2.5[mm]에서는 5[mm/sec]에서는 최저 22.9[°]의 접촉각을 보였다.

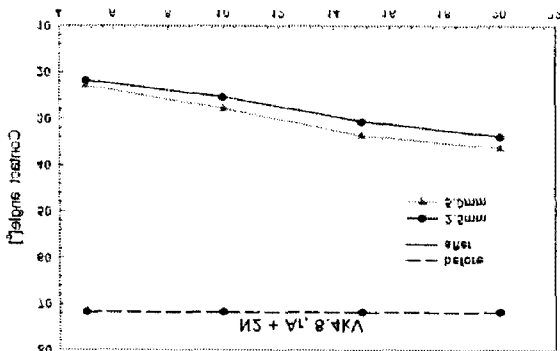


그림 5. 방전 전압 8.4[kVpk-pk], 반응 가스 N₂+Ar일 때, 방전 갭에 따른 접촉각

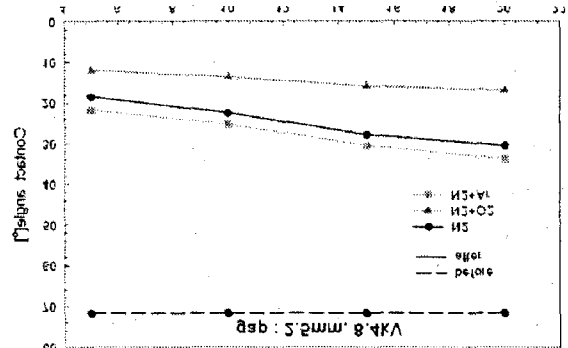
그림6은 방전 전압이 8.4[kVpk-pk]이고, 방전 갭 2.5 및 5.0[mm], 반응 가스 N₂, N₂+O₂, N₂+Ar 일 때, 플라즈마 처리 속도(5, 10, 15 및 20[mm/sec])의 변

화에 따른 TO 필름의 접촉각 변화를 나타내었다.

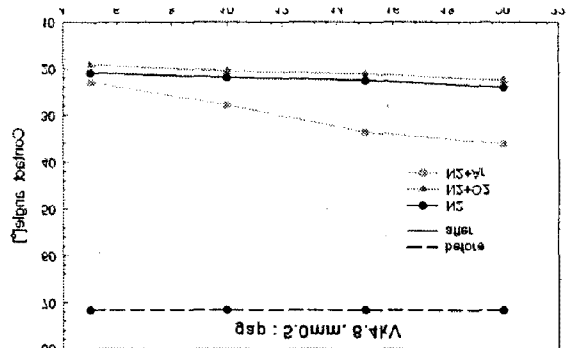
그림6의 가)는 방전 갭 2.5[mm]에 방전 전압 8.4[kVpk-pk]을 인가 한 경우에 처리 속도가 감소할수록 접촉각은 낮게 나타났으며, 각각의 반응 가스에서는 질소에 미량의 산소를 첨가한 경우에 가장 우수함을 보였으며, 다른 두 종류의 반응 가스보다 접촉각 차이가 크게 나타났다. 반응 가스 질소에 산소를 미량 첨가한 경우에는 처리 속도 변화에 따른 접촉각 변화가 크지 않고, 다른 두 경우에는는 처리 속도에 따른 차이가 크게 나타났다.

그림6의 나)는 방전 갭 5.0[mm]에 방전 전압 8.4[kVpk-pk]을 인가 한 경우로 그림6의 가)와 유사하게 형태를 보였으나, 처리 속도에 따른 접촉각의 변화는 가)와 다르게 반응 가스 질소에 미량의 아르곤을 첨가한 경우에는 처리 속도 변화에 따른 접촉각의 변화가 크게 나타났다.

그림6에서 방전 갭이 작고, 질소에 미량의 산소를 첨가한 경우에 접촉각이 가장 낮게 형성되었고, 이에 다른 두 경우 보다 ITO 필름의 표면 변화에 따른 접착력 향상에 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다.



가). 방전 갭 2.5[mm]



나). 방전 갭 5.0[mm]

그림 6. 방전 전압 8.4[kVpk-pk]일 때, 방전 갭에 따른 접촉각

그림7은 방전 갭 2.5[mm], 플라즈마 처리 속도(5, 10, 15 및 20[mm/sec])의 변화에 따른 TO 필름의 접촉각 변화를 나타내었다.

그림7은 가)는 방전 갭 2.5[mm]에 방전 전압 8.4[kV pk-pk]을 인가 한 경우에 처리 속도가 감소할수록 접촉각은 낮게 나타났으며, 각각의 반응 가스에서는 질소에 미량의 산소를 첨가한 경우에 가장 우수함을 보였으며, 다른 두 종류의 반응 가스보다 접촉각 차이가 크게 나타났다. 반응 가스 질소에 산소를 미량 첨가한 경우에는 처리 속도 변화에 따른 접촉각 변화가 크지 않고, 다른 두 경우에는 처리 속도에 따른 차이가 크게 나타났다.

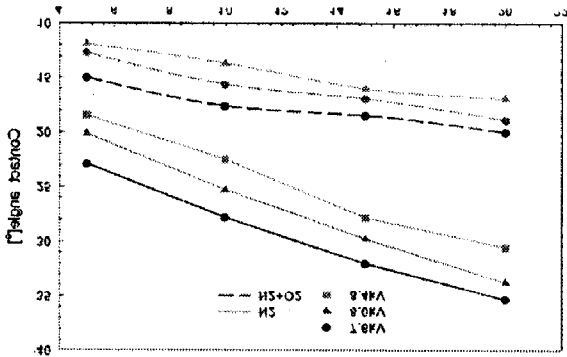


그림 7. 방전 전압 8.4[kVpk-pk] 및 방전 갭 2.5[mm] 일 때, 반응 가스에 따른 접촉각

그림8은 시료와 플라즈마 헤드사이의 방전 갭 2.5 [mm], 플라즈마 처리 속도(5, 10, 15 및 20[mm/sec]) 일 때, 방전 전압의 변화에 따른 TO 필름의 접촉각 변화를 나타내었다.

그림8은 방전 갭 2.5[mm]에 처리 속도가 감소할수록 접촉각은 낮게 나타났으며, 질소에 미량의 산소를 첨가한 경우와 방전 전압이 높은 경우에 접촉각이 낮게 나타났다. 반응 가스 질소에 산소를 미량 첨가한 경우에는 처리 속도 변화에 따른 접촉각 변화가 질소만 사용한 경우에 처리 속도에 따른 차이가 크게 나타났다.

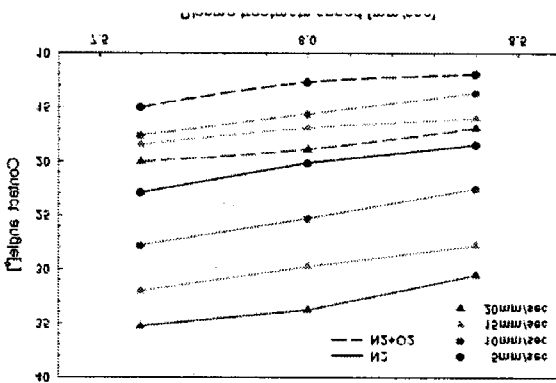


그림 8. 반응 가스 N₂와 N₂+O₂ 및 방전 갭 2.5[mm]일 때, 처리 속도에 따른 접촉각

4. 결 론

본 논문에서는 대기압 플라즈마 처리에 의한 ITO 필름의 접착력 향상을 위하여 반응 가스 N₂ 와 N₂+O₂, N₂+Ar, 처리 속도, 방전 전압, 시료와 플라즈마 헤드 사이의 방전 갭에 따른 접촉각 및 표면에너지를 측정하여 대기압 플라즈마 처리에 의한 표면 특성 변화를 검토하였다.

플라즈마 처리 시 방전 전압이 8.4[kVpk-pk]로 증가할수록 접촉각은 작은 값을 나타냈으며, 처리 속도는 5[mm/sec]로 감소할수록 접촉각이 낮게 나타났다. 그리고 방전 갭은 2.5[mm]에서 접촉각이 낮게 나타났으며, 반응 가스 질소에 미량의 산소가 첨가된 조건에서 접촉각의 변화가 크게 나타났다.

참 고 문 헌

- [1] International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS, (2002)
- [2] Louis, D., Nier, M.E., Fery, C., Heitzmann, M., Papon, A. M. and Renard, S., " Poly-Si Gate Patterning Issues for Ultimate MOSFET," Microelectron. Eng., 61-62, 859-865(2002)
- [3] Jung, J. K. and Lee, W. J., "DRIE Etching Characteristics of Pb(Zr,Ti)O₃ Films in CF₄ and Cl₂/CF₄ Inductively Coupled Plasmas", Jan. J. Appl. Phys., 40(3), 1408-1419(2001)
- [4] K. H. Becker, K. H. Schoenbach, and J. G. Eden, Journal of Physics D: Applied Physics 39, R55(2006)
- [5] S. J. Pa가, J. G. Eden, J. Chen, and C. Liu, Applied Physics Letters 85, 4869-4871(2004)
- [6] J. P. Boeuf, L. C. Pitchford, and K. H. Schoenbach, Applied Physics Letters 86, 071501 (2005)