

진공 웹코터로 제작된 대면적 ITO/PET의 특성 연구

김지환* · 박동희 · 김종빈* · 변동진* · 최원국†

재료기술연구본부, 한국과학기술연구원
*고려대학교 재료공학과

Characteristics of Large Area ITO/PET Fabricated by Vacuum Web Coater

Ji-Hwan Kim*, Dong-Hee Park, Jong-Bin Kim*, Dongjin Byun* and Won-Kook Choi†

Materials Science and Technology Research Division, Korea Institute of Science and Technology
*Department of Materials Science and Engineering, Korea University

(2007년 8월 16일 받음, 2007년 10월 4일 최종수정본 받음)

Abstract Indium tin oxide, which is used as transparent conducting layer in flexible device, is deposited on PET film by a magnetron sputtering in 300 mm wide roll-to-roll process (vacuum web coating). Sheet resistance, specific resistance and transmittance is differed by sputtering parameters such as working pressures, oxygen partial pressure, and thickness of ITO layer. ITO layer is deposited about 90 nm at roll speed of 0.24 m/min and its sputtering power is 3 kW. From the XRD spectrum deposited ITO layer is verified as amorphous. Under working pressure varied from 3×10^{-4} Torr to 2×10^{-3} Torr, sheet resistance is lowest at the working pressure of 1×10^{-3} Torr and its value is from $110 \Omega/\square$ to $260 \Omega/\square$ at the thickness of 90 nm. Oxygen partial pressure also varies sheet resistance and is optimized at the regime from 0.2% (1.8×10^{-6} Torr) to 0.6% (6×10^{-6} Torr). In this oxygen partial pressure sheet resistance is lower than $150 \Omega/\square$. As ITO layer thickness increases, sheet resistance decreases down to $21 \Omega/\square$ and specific resistance is about $7.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ in 340 nm thickness ITO layer. Transmittance is measured at the wavelength of 550 nm and is about 90% for 180 nm thickness ITO/PET.

Key words Vacuum web coating, ITO/PET, Magnetron sputtering, Transmittance, Resistivity.

1. 서 론

대부분의 전자부품소재는 고품위 특성을 발현하기 위해 유리, 실리콘 및 산화물 등의 변형이 작고 견고한 기판을 이용하여 수백도 가량의 고온 공정을 통해 제작되고 있다. 최근의 전자 산업 발전과 연관된 재료의 경량화 및 연성화 경향에 따라 고분자 소재의 기판은 그 수요가 커지고 있으며 이를 기본으로 한 필름 공정상의 저온 박막 성장 및 연속 생산 공정에 대한 연구 또한 증가하고 있다. 연성 디스플레이, 연성회로 기판, 연성 박막 및 태양 전지 등에 응용되는 연성 소재 생산 공정으로는 연속 대면적 처리가 가능한 roll-to-roll 공정을 바탕으로 진공 웹 코팅 공정이 대표적으로 알려져 있다.^{1,4)} 빠른 공정 속도, 대량 생산, 낮은 생산 단가 등의 장점이 있음에도 불구하고, 고분자 필름 기반의 전자 재료 소재들의 개발은 아직 낮은 수준에 머물러 있는 것이 현

실이다. 낮은 비저항을, 근적외선-가시광선 영역에서의 우수한 투명성, 박막의 균일도 등의 장점을 통해 LCD, PDP, 유기 EL, 터치 스크린 등의 투명 전도막으로 광범위하게 사용되고 있는 ITO 증착 소자들은 유리 기판 상에서는 대부분 $1 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 이하의 비저항 값을 가지는 우수한 물성을 가지고 있다.⁵⁻⁸⁾ PET필름과 같은 고분자 필름 상에 증착된 ITO 박막의 경우 고분자 기판의 낮은 용융점으로 인하여, 박막 성장 온도가 낮기 때문에 결정구조를 가지기 힘들다. 유리기판 증착 ITO 박막에 비해 높은 $7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 정도의 비저항을 가지고 있는 ITO/PET를 pulsed laser deposition⁹⁾과 반응성 증착법¹⁰⁾으로 제작한 보고가 있다. 기존 ITO/고분자필름 증착 연구들은 batch type으로 작은 면적의 샘플을 제작하여 그 특성을 살폈으나^{11,12)} 대면적 연속 공정조건하에서의 증착 특성 연구는 전무한 편이다. 본 연구에서는 300 mm 폭의 진공 roll-to-roll 장비를 이용하여 증착한 ITO/PET를 통해 스퍼터링 작동압력, 산소분압 및 증착 두께와 같은 증착 조건들의 변화에 따른 전기적 특성, 결정성, 광투과도 등의 소자특성의 변화를 살펴 보았다.

†Corresponding author
E-Mail : wkchoi@kist.re.kr (W. K. Choi)

2. 실험 방법

2.1 진공 웹코터

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 진공 웹코터의 개략도이다. 실린더 형의 챔버속에(직경 1230 mm×길이 640 mm) 메인롤 주위로 DC 마그네트론이 장착되어 있다. 적외선 램프 히터(200 W)가 고분자 기판의 수분 제거를 위하여 장착되어 있다. 스퍼터 부분은 각각의 트로를 밸브를 사용하여 스퍼터 캐소드 주위의 가스 압력을 개별적으로 조절 가능하도록 제작되었다. 필름의 감기/풀기 속력(m/min)은 0~10 m/min 로 조정가능하다. 웹코터의 자세한 사양 및 특성은 기 보고된 논문에서 설명되어 있다.¹³⁾

2.2 ITO 박막 증착

ITO 증착용 고분자 필름으로는 내열성은 낮지만 투과도가 높은 광학용 PET 필름(SK : SKYROL-SH71S, 폭 330 mm×두께 125 μm ×길이 100 m)을 사용하였다. DC 마그네트론 타겟은 폭 400 mm, 길이 100 mm, 두께 6 mm의 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{SnO}_2=90:10(\text{wt}\%)$ ITO 타겟(Applied Materials)을 사용하였다. 2개의 MFC를 통하여 산소 분압을 조절하였으며 미세 분압 조절을 위하여 $\text{O}_2/(\text{Ar} + \text{O}_2) = 1/10$ 의 비율로 산소가 희석된 혼합가스를 사용하였다. 기저 압력은 2×10^{-5} Torr 이하로 배기하였다. ITO를 증착하기 전 Ar 가스를 주입시켜 타겟 표면의 흡착수 및 오염층을 제거하기 위하여 약 10분간 스퍼터링(pre-sputtering) 과정을 거쳤다. 제작된 ITO의 전기 저항은 Four point probe 법(Changmin Tech : CMT-SR2000N)을 사용하여 30 mm 간격으로 측정하여 균일도를 조사하여 평균 값을 통해 비교하였다. 가시광선 영역에서의 투과도 특성은 UV-VIS spectrometer(Agilent : HP-8453)을 사용하였으며 XRD(Rigaku : ATX-G)를 이용하여 박막의 결정성을 확인

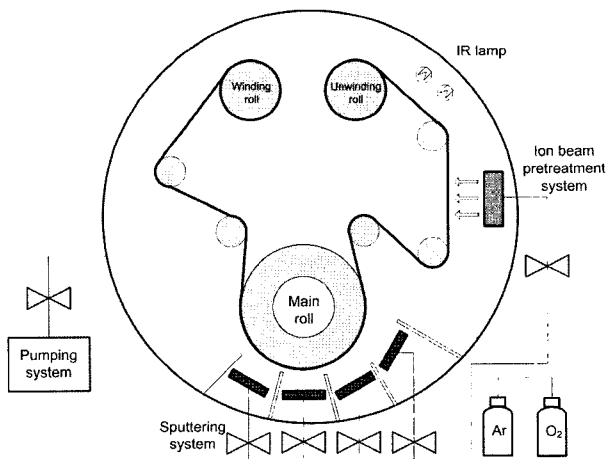
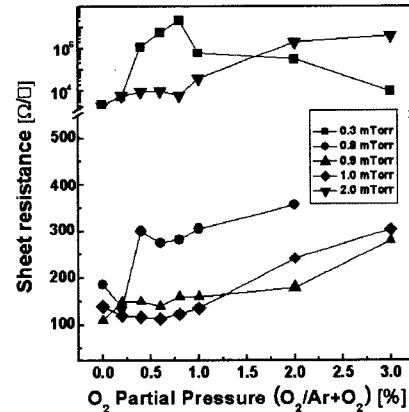


Fig. 1. Schematic diagram of 300 mm-wide-vacuum web coater.

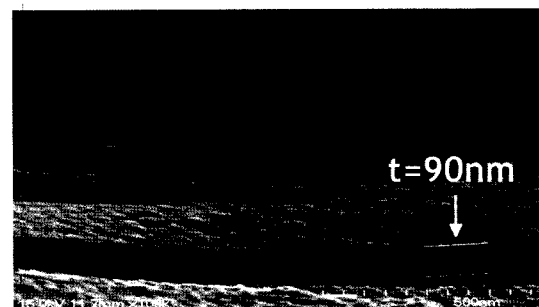
하였다. 표면 미세 구조는 전자 주사현미경(Hitachi : FE-SEM S-4700)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 산소 분압에 따른 ITO 박막의 면저항 변화를 측정된 결과이다. 진공도 0.3 mTorr ~ 2 mTorr 범위에서 인가 전력은 3 kW로(전력 밀도 7.5 W/cm^2) 고정하였다. 산소의 혼합비율은 0.2-3% 이며 예를 들어 작동 압력 $P_w = 1 \times 10^{-3}$ Torr의 경우, 산소 부분압은 $2 \times 10^{-6} \sim 3 \times 10^{-5}$ Torr에 해당한다. 0.3 mTorr에서 증착된 ITO 박막의 경우 $5 \times 10^3 \Omega/\square$ 이상의 면저항 값을 가졌으며, 순수 아르곤 가스만으로 스퍼터한 경우 가장 낮은 면저항 값을 보이며, 산소의 비율이 커지면서 같이 증가하다 산소 분압 0.8% 에서 $3 \times 10^6 \Omega/\square$ 정도의 최대 면저항 값을 가진 후 그 이상에서 감소하는 경향을 보이고 있다. 압력이 $P_w = 0.8$ mTorr로 높아지면 ITO 박막의 저항이 전체적으로 $350 \Omega/\square$ 미만으로 급격히 감소하였으며 특히 산소 비율이 0.2% 일 때 $150 \Omega/\square$ 정도의 최소 면저항 값을 보이고 있다. 압력이 0.9 mTorr로 약간



(a)

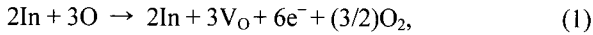


(b)

Fig. 2. (a) Electrical sheet resistance of ITO/PET deposited at different working pressure, (b) SEM image of ITO/PET deposited at $P_w = 1$ mTorr and 0.2% O_2 partial pressure.

높아지면 순수 아르곤 스퍼터링의 경우 약 115 Ω/□으로 가장 낮은 면저항 값을 보였으며 산소 분압이 증가할수록 면저항이 서서히 260 Ω/□ 정도까지 증가함을 알 수 있었다. P_w=1 mTorr 조건하에서는 순수 아르곤 가스 스퍼터링의 경우 0.9 mTorr의 조건보다는 약간 높은 150 Ω/□ 정도의 값을 보이고 있으나 산소 비율 0.2-1.0% 영역에서는 110-135 Ω/□ 정도의 낮은 면저항 값을 나타내었다. 압력이 2 mTorr 까지 높아지면 면저항은 다시 낮은 압력 조건의 경우와 마찬가지로 5×10³ Ω/□ 이상의 높은 면저항 값을 보였다. 이를 통하여 ITO 박막의 전기적 특성치인 저항값은 산소분압과 깊은 관련이 있음을 알 수 있었고, P_w=1 mTorr의 스퍼터링 작동압력하에서 산소 분압이 0.2-1.0% 영역에 있을 때 낮은 면저항 값을 가지는 우수한 ITO 박막이 증착됨을 알 수 있었다. 특히 산소 분압이 0.6%일 때 최소 면저항의 경우 110 Ω/□이며, 주사 전자 현미경으로부터 측정된 필름 두께 90 nm(Fig. 2(b))를 고려한다면 비저항 (ρ)은 9.9×10⁻⁴ Ω·cm 정도임을 알 수 있다. 이는 기존 dc, rf magnetron sputtering법으로 제작하여 보고된 10~25×10⁻⁴ Ω·cm값보다 우수함을 알 수 있다.^{14,15)}

ITO의 전도성은 주로 산소에 의한 공극(Vacancy, V_O)과 침입형 주석(Interstitial Sn)의 주개(Donor, 도너)에 의해 결정되기 때문에 박막 증착시 산소 분압과 밀접한 관계를 가진다고 볼 수 있다.¹⁶⁾



박막 증착시 산소유입이 감소하면 ITO 박막 조성에 있어서 산소결핍상태를 초래하여 비저항이 증가한다고 볼 수 있다. 또한 산소분압 1%이상의 과잉 산소 상태에서는 산소 공극의 감소와 더불어 독립된 상을 증가되어 전자 캐리어의 수가 감소하므로 면저항이 증가한다고 볼 수 있다. 따라서 산소 분압이 증가함에 따라 ITO 박막 조성에 필요한 산소가 공급되면서 면저항이 감소하였지만 전체 압력이 증가하는 등의 산소 분압비가 증가하여 스퍼터링 공정상 산소량이 최적의 영역을 넘기면 면저항은 증가함을 알 수 있다. 본 실험에서는 산소분압 2×10⁻⁶~2×10⁻⁵ Torr 조건에서 증착된 ITO 박막의 면저항이 가장 작음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 낮은 비저항을 보이는 압력조건인 1 mTorr을 중심으로 0.9~1.5 mTorr 진공 범위에서 산소 가스의 혼합 비율을 0.2%로 고정 한 후 두께 변화에 따른 면저항을 측정한 그림이다. 산소분압 (P_{O₂})은 각각 1.8×10⁻⁶ Torr, 2×10⁻⁶ Torr 그리고 3×10⁻⁶ Torr에 해당하였다. 각각 ITO 박막은 180~190 nm, 260~280 nm, 그리고 약 340~380 nm 두께로 성장하였다. 1.5 mTorr에서 가장 높은 면저항 값을 보였으며, 0.9 mTorr, 그리고

1 mTorr 순으로 낮은 면저항을 보였다. 비저항(ρ) 값을 환산하여 보면 P_w=1.5 mTorr의 경우 ρ=1.1~7.1×10⁻³ Ωcm, P_w=0.9 mTorr의 경우 ρ=1.05~1.3×10⁻³ Ω이었다. 두께가 비교적 얇은 180~190 nm에서는 각 압력 조건에 따라 비저항의 차이가 크나, 두께가 증가할수록 압력조건의 변화에 따른 차이가 줄어들음을 알 수 있다. P_w=1 mTorr 증착조건에서 저항값은 t=180 nm에서 52 Ω/□(ρ=9.2×10⁻⁴ Ωcm), t=270 nm에서 30 Ω/□(ρ=8.1×10⁻⁴ Ωcm), 그리고 t=340 nm인 경우 21 Ω/□(ρ=7.5×10⁻⁴ Ωcm)이었다. 이를 통해 비저항치가 우수한 ITO/PET 박막을 압력조건 및 증착두께 조절에 따라 증착할 수 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 P_w=1 mTorr에서 다른 두께로 증착된 ITO/PET 박막의 결정성을 XRD를 통해 측정된 결과이다. 모든 증착 조건에 2θ=27.8° 근처에서 PET 필름의 주 피크만¹⁷⁾ 확인할 수 있었다. ITO 두께가 증가함에 따라

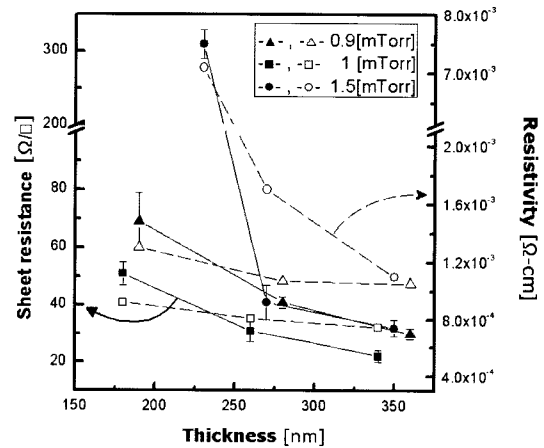


Fig. 3. Electrical sheet resistance of ITO/PET with different thickness.

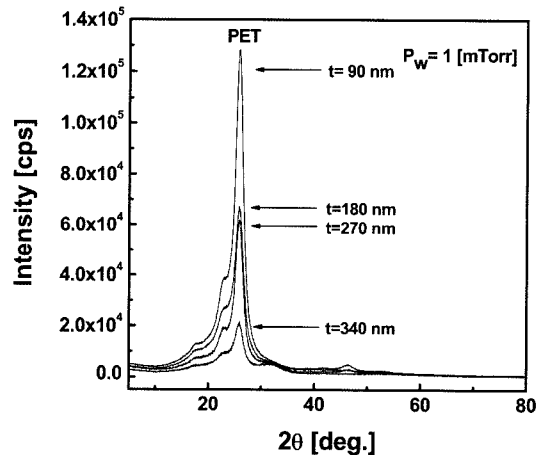


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of ITO/PET with different thickness.

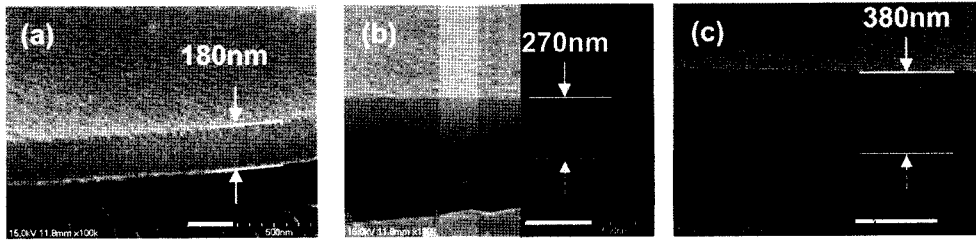


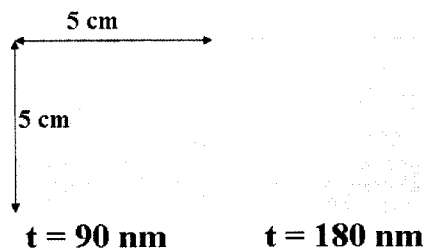
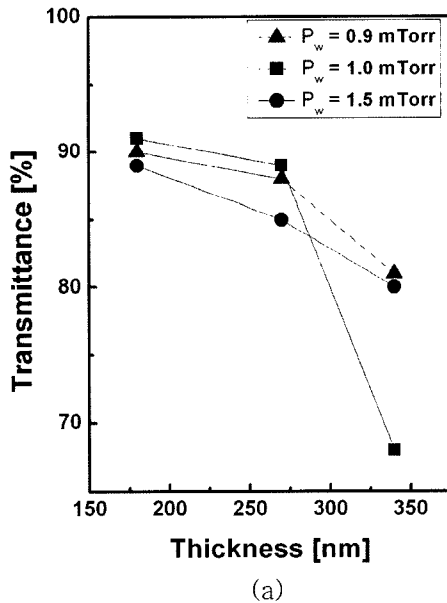
Fig. 5. SEM images of ITO/PET with different thickness.

PET 피크가 낮아짐을 알 수 있다. 증착 방식에 따라 약간의 차이는 보이지만 고온공정을 통해 유리가판에 증착된 다결정 ITO 박막의 경우 성장 면인 (211), (222), (400), (440) 면의 회절피크 등이 $2\theta = 21, 30, 35, 50^\circ$ 근처에서 피크가 발견된다고 보고되었다.⁹⁾ ITO 관련 피크가 관찰되지 않는 것으로부터 PET 상의 상온 스퍼터 증착 ITO 박막의 결정상태는 모두 비정질 상임을 확인할 수 있다.

Fig. 5는 ITO/PET 필름의 단면 SEM 이미지를 보여

주고 있다. PET 필름의 Glass transition 온도는 $T_g = 120^\circ\text{C}$ 로 비교적 낮기 때문에 필름의 롤스피드를 0.24 m/min 미만인 경우 스퍼터링 공정에서 필름의 열변형이 일어났다. 따라서 본 실험에서는 롤스피드를 0.24 m/min 로 고정하였다. 1회 스퍼터링으로는 90-100 nm 정도 두께의 ITO 박막이 증착되었으며 (a)의 경우 두 번의 연속 스퍼터링을 통하여 증착한 ITO 박막의 경우 두께가 약 180 nm임을 알 수 있다. (b)는 세번 증착한 것으로 270 nm 두께이였으며 (c)의 경우 네번 증착한 것으로 380 nm 두께의 박막을 확인하였다. 위의 결과로부터 연속적인 reversible 공정을 통해 일정한 두께의 ITO를 연속적으로 증착시킴에 ITO 박막두께를 조절할 수 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 6(a)는 압력 조건 및 증착 두께의 변화에 따른 ITO/PET 박막의 가시광선 영역 투과도를 파장 $\lambda = 550$ nm에서 측정한 결과이다. 두께가 180 ~ 190 nm 인 ITO/PET의 경우 89 ~ 91%의 우수한 광투과도를 보이고 있으며 두께가 260 ~ 280 nm로 증가하면 86 ~ 89%로 약간 낮아졌다. 두께가 340 ~ 380 nm인 경우 $P_w = 0.9$ mTorr와 $P_w = 1.5$ mTorr 에서는 각각 82%, 80%의 비교적 높은 투과도를 유지함을 알 수 있으나 $P_w = 1$ mTorr의 경우는 67% 까지 급격히 감소함을 알 수 있었다. Fig. 6(b)는 1 mTorr 조건하에서 증착된 5×5 cm² 크기의 샘플이다. ITO 박막층의 두께가 증가함에 투명도가 낮아지기 때문에 회색, 노랑색, 갈색, 적갈색 순으로 길어지는 경향을 보이며, 샘플상에서는 색상이 균일함을 확인할 수 있다. 이는 ITO 박막층의 두께가 증가함에 따라 캐리어의 수가 증



(b)

Fig. 6. (a) Transmittance of ITO/PET at different thickness at the wavelength of 550 nm, (b) Photographic images of ITO/PET with different thickness deposited at $P_w = 1$ mTorr.

가하여 저항은 감소하나 캐리어에 의한 산란 또한 증가하기 때문에 투과도가 감소하는 것으로 설명할 수 있다.^{18,19)}

4. 결 론

300 mm 진공 웹코터를 이용하여 3 kW의 DC 마그네트론 스퍼터법으로 상온에서 PET위에 양질의 ITO 투명 전도막을 연속 증착 생산할 수 있는 공정을 개발함에 있어서

1. 산소와 아르곤이 혼합된 플라즈마 스퍼터 가스 압력 (P_w)을 변화시켜 본 결과 $P_w=1$ mTorr 정도에서 산소의 분압 (PO_2)은 0.2-0.6% 범위내에서 가장 비저항이 낮은 ITO 박막을 얻을 수 있었다.

2. $P_w=1$ mTorr의 고정된 압력하에서 0.2%의 산소 부분압의 조건에서 증착한 180 nm 두께의 ITO/PET는 $l=550$ nm에서 91%의 광투과도와 $9 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 비저항을 가지는 우수한 특성의 투명 전도막임을 알 수 있다.

3. 100 nm 이상의 두께를 가지는 ITO/PET 박막의 경우 우수한 특성의 ITO박막을 증착할 수 있는 산소분압과의 관계를 찾아냄으로써 앞으로 투명 전도성 박막의 생산 공정에 응용할 수 있을 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 Flextronics 소재 및 공정 원천 기술 개발 (2N29750), 서울시 산학협력 e-printing 나노소재 개발 (2G06980)의 지원하에 이루어졌음에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. Ludwig, R. Kukla, and E. Josephson, Proceedings of the IEEE, **93**, 8, (2005).
2. D. G. Arnold, Flexible Display and Electronics 2004, J. Olmstead, Intertech, Portland, (2004).
3. A. Doda, Materials Today, **9**, 24 (2006).
4. G. P. Crawford, Flexible Flat Panel Displays, G. P. Crawford, John Wiley & Sons, New York, (2005).
5. Y. Shigesato, S. Takaki, and T. Haranoh, J. Appl. Phys., **71**, 3356 (1992).
6. E. Kubota, Y. Shigesato, M. Igarashi, T. Haranoh, and K. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys., **33**, 4997 (1994).
7. J. P. Zheng and H. S. Kwok, Appl. Phys. Lett., **63**, 1 (1993).
8. H. Izumi, F. Adurodija, T. Kaneyoshi, T. Ishihara, H. Yoshika, and M. Motoyama, J. Appl. Phys., **91**, 1213 (2002).
9. H. Kim, J. S. Horwitz, G. P. Krushto, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, Appl. Phys. Lett., **79**, 284 (2001).
10. J. Ma, S. Li, J. Zhao, and H. Ma, Thin Solid Films, **307**, 200 (1997).
11. H. H. Kim, M. J. Cho, W. J. Park, J. G. Lee and K. J. Lim, Trans. EEM., **3**(2), 6, (2002).
12. M. J. Keum and K. H. Kim, J. Kor. Inst. Elect. Eelectron. Mater. Engin., **19**(1), 87 (2006).
13. H. W. Choi, D. H. Park, J. H. Kim, W. K. CHoi, Y. J. Sohn, B. S. Song, J. Cho, and Y.S. Kim, J. Kor. Vac. Soc., **16**(2), 79 (2007).
14. T. Minami, H. Sonohara, T. Kakumu, and S. Takata, Thin Solid Films., **270**, 37 (1995).
15. A. K. Kulkarni, T. Lim, M. Khan, and K.H. Schulz, J. Ac. Sci. Technol., **A**, **16**, 1636 (1998).
16. Y. Higuchi, J. Surf. Finish. Soc. Jap., **43**, 74 (1992).
17. M. Boehme and C. Charton, Surface and Coatings Technology, **200**, 932, (2005).
18. H. Kenko and K. Miyake, J. Appl. Phys., **53**(36), 29 (1982).
19. W. C. Song, J. Kor. Inst. Elect. Eelectron. Mater. Engin., **17**, 12 (2004).