

FTO 필름 식각액에 관한 융합연구

한두희¹, 양의동^{2*}

¹청운대학교 중소기업기술융합연구소 교수, ²청운대학교 글로벌경영학과 교수

Convergence Study on FTO Film Etchant

Doo-Hee Han¹, Ui-Dong Yang^{2*}

¹Professor, Industrial Technology Convergence Research Institute, Chungwoon University

²Professor, Chungwoon University Dept. of Global Management

요 약 완전 수입에 의존하는 ITO를 대체할 수 있는 FTO 필름에 회로를 형성시킬 수 있는 식각액을 제조하였다. 이 식각액은 불화물 1 ~ 30량%, 산 1 ~ 20량%, 계면활성제 0.5 ~ 5 중량%, 용매제 5 ~ 20 량%, 부식억제제 0.5 ~ 10중량%, 나머지는 물로 이루어진다. 이 식각액은 드라이필름을 이용한 식각공정이 가능하여 비용을 절감할 수 있으며, 식각액의 거품 발생 및 찌꺼기가 발생하지 않는 특징이 있다. 식각액의 특성은 100nm 두께의 FTO를 2분 만에 식각할 수 있었고 이때 50℃의 식각액 온도를 유지하였다. 2분 식각액에 넣었을 때 -0.00364%의 언더컷을 얻었다. Cd, Pb, Hg, Cr 성분 등의 환경 유해물질은 측정되지 않았다. 희토류가 나지 않는 우리나라에서 FTO를 활용하면 국산화 및 수입대체효과를 이룩할 수 있다.

주제어 : 식각액, 불소침가산화주석, 박막, 디스플레이, 도전체

Abstract An etchant capable of forming a circuit in an FTO film that can replace ITO, which depends on full imports, was prepared. The etching solution is composed of 1 to 30% by weight of fluoride, 1 to 20% by weight of acid, 0.5 to 5% by weight of surfactant, 5 to 20% by weight of solvent, 0.5 to 10% by weight of corrosion inhibitor and the balance of water. This etchant can be etched using a dry film, thereby reducing the cost, and is free from bubbles and residue of the etchant. The characteristics of the etchant were etched in a time of 2 minute with a 100 nm thick FTO, and the etchant temperature was maintained at 50 ° C. An undercut of -0.00364% was obtained when put into a 2 minute etching solution. No harmful substances such as Cd, Pb, Hg and Cr components were measured. The use of FTO in Korea where rare earths do not exist can achieve localization and import substitution effect.

Key Words : Etchant, FTO, Film, Display, Conductor

1. 서론

불소가 첨가된 산화 주석(FTO: Fluoride-doped Tin Oxide)은 액정표시소자, 플라즈마 발광표시소자, 일렉트로루미네스 표시소자 등의 디스플레이용 투명전도막, 친환경을 위한 에너지절약 유리인 로이(Low-e), 태양전지용 투명전도막, 자동차용 솔라(Solar) 유리, 자동차, 항공기, 건축물 등의 유리창의 결로방지 또는 방결방지를 위한 발열저항체나 가시광선에 대하여 투과성이 높은 중

요한 전극소재로 알려져 있다[1-10]. FTO 박막 소재와 같은 용도로 쓰이는 전극재료로는 안티몬을 함유하는 산화 주석(ATO), 주석을 함유하는 산화인듐(ITO), 아연을 함유하는 산화 아연(ZnO) 등이 알려져 있다[11-15]. 그러나 ITO는 150℃이상의 온도에서 가열하여 성형할 경우 ITO의 전기적 물성이 바뀌고, 내열성, 내화학성 및 내마모성이 약한 문제점을 가지고 있다. 따라서 투명 전도막들과 차별화 되는 고온 내열성 (약 500℃), 내화학성과 내부식성이 요구된다. FTO는 이 조건을 만족하며 제조 공

*Corresponding Author : Ui Dong Yang(udyang@chungwoon.ac.kr)

Received October 4, 2018

Accepted December 20, 2018

Revised November 5, 2018

Published December 31, 2018

정 기술의 대표적 코팅방법으로는 스프레이 파이로졸 코팅법(Spray Pyrolysis Deposition)과 상압 화학 기상 증착법(Atmospheric Chemical Vapor Deposition)이 있다. 스프레이 파이로졸 코팅법은 액상 FTO 프리커서 용액을 기상으로 미스트화시켜 가열된 기판 상에 분사하여 코팅하는 기술이며, 상압 화학 기상 증착법은 주석과 불소가 함유된 프리커서를 분자단위에서 증발시켜 가열된 기판 상에 코팅하는 기술이다. 투명 전극을 활용한 평면디스플레이의 연구에는 그래핀[16], 메탈메쉬 등m이 소재도 연구되어지고 있다.

본 논문은 제작된 FTO필름을 효과적으로 식각할 수 있는 조성물을 만들고 이를 적용한 결과를 제시하여 전량 수입에 의존하는 ITO를 대체할 수 있고 비용절감 및 국산화를 이룰 수 있으며 디스플레이 산업에 확산시킬 수 있도록 하기 위함에 목적이 있다.

2. 식각액의 조성

2.1 식각액 제조

건식 필름은 알칼리에 취약하므로 황산, 염산, 질산, 유기산 기타 여러 가지 산 중에서 실험으로 선정하였다. 산화제는 금속을 식각하기 위하여 과산화수소, 과황산나트륨, 과황산칼륨 등에서 선정하였다. 식각 가속제는 일정시간 내에 식각을 효과적으로 하기 위하여 요소계, 아민계 등에서 선정하였다.

선정된 각종 원료의 적정 함량실험 및 용액의 온도, 침적시간 등 조건을 결정하는 실험을 시행하였다.

식각액의 원료로는 불화물, 산, 계면활성제, 용매제, 부식억제제 및 나머지는 물을 원료로 사용하였다. 제조된 시약은 불화칼륨, 젯산, 부틸셀로솔브, 계면활성제, 툴리 트리아졸을 사용하였다. 이럴 경우 드라이 필름을 이용한 에칭 공정이 가능하여 비용을 절감할 수 있으며, 에칭 속도 향상, 에칭액의 거품발생 및 찌꺼기가 발생하지 않으면서 FTO필름의 에칭을 실시할 수 있다.

2.2 FTO 식각공정

1. 수조의 온도를 50°C로 맞추었다.
2. 플라스틱 비커에 담긴 FTO 식각액, 건조 필름 스트리퍼를 수조에 충분히 담가주었다.
3. 시료를 FTO 식각액에 90~100초 간 침지시켰다.

4. 건조 필름 스트리퍼 용액에 담가 완벽히 박리시켰다.
5. 물(20°C)에 시료를 넣어서 강하게 세척하였다.
6. 건조 후 패턴을 육안으로 확인하였다.

2.3 FTO 식각의 측정

- (1) 표면상태와 두께를 확인하기 위하여 10,000배 배율로 박막표면의 두께를 측정하였다.
- (2) Ga⁺이온을 이용하여 식각하고 단면(필름 두께) 및 언더컷을 관찰 측정하였다.
- (4) Film 성분분석 (SEM-EDS/ CIC)
필름 조성성분을 분석하고 Sn 및 F의 성분 구성비를 알아보기 위하여 SEM-EDS 와 CIC를 이용하여 측정하였다.
- (5) 식각액 내에 Cd, Pb, Hg, Cr 성분검출을 측정하기 위하여 ICP-OES 및 UV-Vis을 사용하였다.

3. 측정결과

3.1 온도별 식각

식각온도변화를 측정하였다. Fig. 1은 불소화합물에 따른 식각온도변화를 나타내주고 있다. 4종류의 불소화합물 중 KF에서 식각이 가장 빨랐다. Fig. 2는 산의 선택에 따른 식각 온도변화를 나타내준다. 6종류의 산 중에서 락틱산이 식각 속도가 가장 빨랐다. Fig. 3은 불소화합물 함량에 따른 식각속도를 나타내 주고 있는데 20g/L에서 가장 식각이 잘 되었고, Fig. 4는 산 함량에 따른 식각속도를 나타내 주고 있는데 10g/L에서 가장 식각이 잘 되었다. Table 1은 계면 활성제 함량에 따른 표면 장력 변화를 나타내 주고 있다. Fig. 5는 계면활성제를 사용함에 따른 표면장력의 변화를 실험하는 과정을 나타내준다.

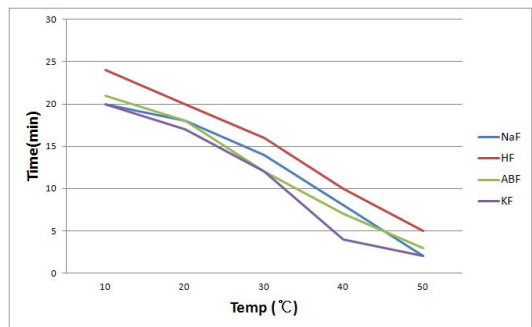


Fig. 1. Etching Speed according to fluorine compounds

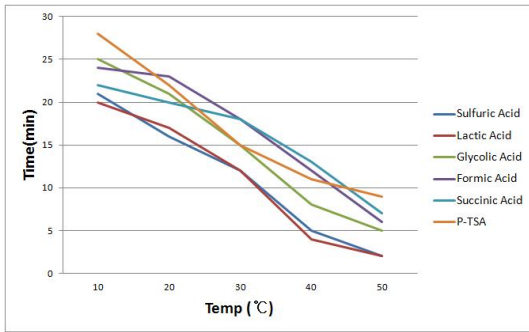


Fig. 2. Etching Speed according to Acid Type

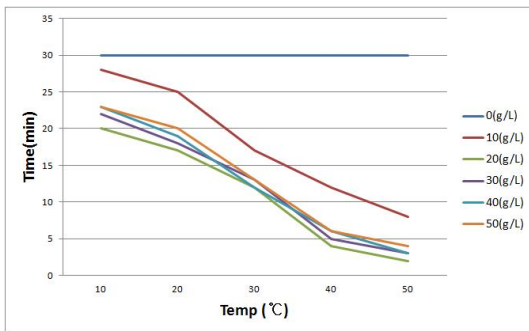


Fig. 3. Etching Speed according to fluorine compound content

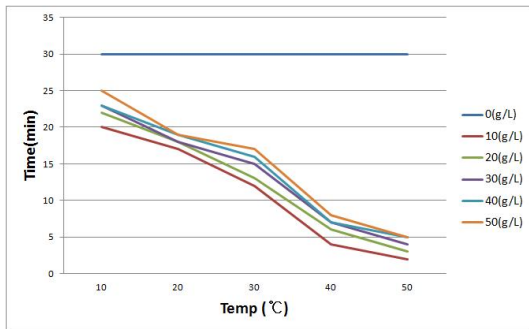


Fig. 4. Etching Speed according to Acid Content

Table 1. Surface tension according to surfactant content

No	content (g/L)	Surface tension (dyne/cm)	Transparency	Bubble generation (cm)
1	0	58	O	X
2	1	40	O	X
3	2	32	O	3.5
4	3	30	O	5
5	4	31	O	6.5



Fig. 5. Surface tension test according to surfactant content

표면장력이 가장 낮고 거품발생이 적은 라우릴 아민계 원료를 최종적으로 계면활성제로 선택하였다. 한국화학융합시험원에서 식각조건을 시연하고 측정하였다. 측정결과는 Table 2에 제시하였고 Fig. 6에 식각 처리 전후의 필름 패턴을 표시하였다.

Table 2. Etchig Condition Result

No	Item	Result
1	conductivity	confirmed(251.2 K Ω)
2	pattern	Visual confirmation
3	temperature	49.6 $^{\circ}$ C
4	time	1min 35sec

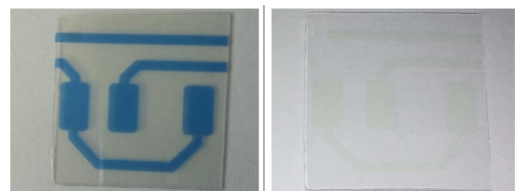


Fig. 6. Confirmation of pattern formation(L: before etching, R: after etching)

SGS에서 식각액의 유해물질을 분석하였다. 분석과정은 Fig. 7에 항목별로 표현하였다. 측정된 결과 중금속 등의 유해물질은 검출되지 않았다. Table 3은 유해물질 검사 결과를 나타내주고 있다.

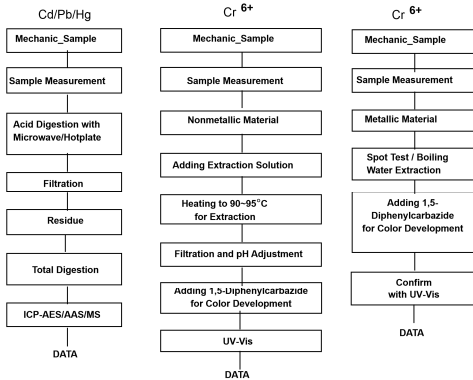


Fig. 7. Testing flow chart for RoHS: Cd/Pb/Hg/Cr⁶⁺ testing

Table 3. Hazardous substance inspection

test Item	unit	MDL	Result
Cd	mg/kg	0.5	ND
Pb	mg/kg	5	ND
Hg	mg/kg	2	ND
Cr ⁶⁺	mg/kg	1	ND

Fig. 8은 습식 에칭 전처리 공정을 나타내 준다.

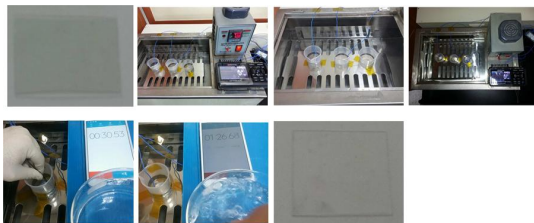


Fig. 8. Wet etching pretreatment process

언더컷을 알아보기 위하여 Kolas 인증기관인 ㈜아프로알앤디에서 식각현상을 촬영하였다. Fig. 9,10은 두 경우의 식각과 관련된 각도측정 사진이다.

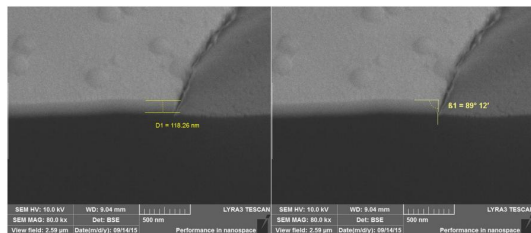


Fig. 9. FIB measurement result.(1st angle)

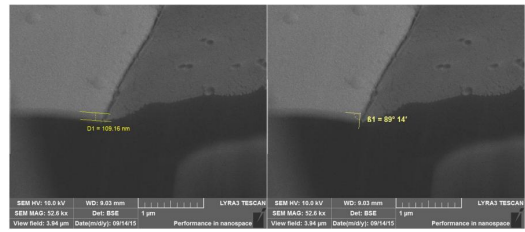


Fig. 10. FIB measurement result.(2nd angle)

아프로알앤디(주)의 측정결과를 바탕으로 언더컷을 계산하였다. Table 4는 언더컷 계산결과를 나타내주고 있다.

Table 4. Undercut result

area	depth(nm)	width(mm)	angle(°)	undercut(%)
point #01	1.82	1	89.12	0.000364
point #02	1.64	1	89.14	0.000328

식각 시간에 따른 주석의 함량변화를 측정하였다. Fig. 11,12,13은 각각 식각 전, 식각 90초 후, 식각 120초 후의 상태를 나타내 준다.

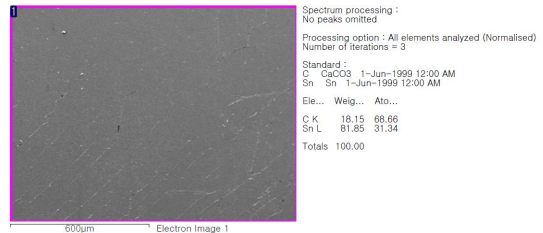


Fig. 11. Before etching

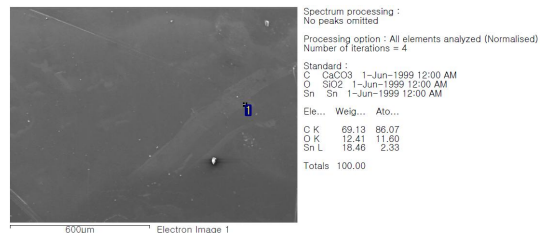


Fig. 12. Etching After 90seconds

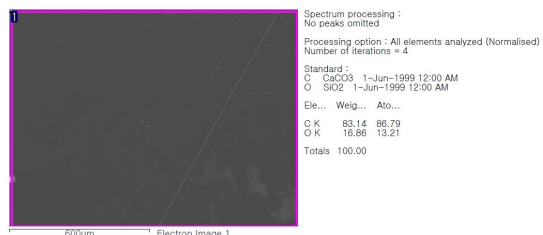


Fig. 13. Etching After 120seconds

식각 시간에 따라 Sn의 함량이 점차적으로 적어지고 120초 이후 주석의 함량이 나타나지 않았으므로 120초 이후 FTO층은 전부 식각된 것을 확인하였다. Fig. 14는 침지시간에 대한 주석함량변화를 나타내 준다. 2분만에 완전히 식각된 것을 볼 수 있다.

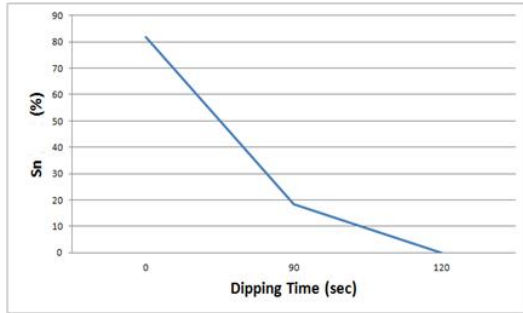


Fig. 14. Sn content for dipping time

FTO 필름의 구성성분을 측정하였다. Fig. 15는 구성성분의 스펙트럼을 나타내 준다. 주요 성분비는 탄소 17.1%, 산소 40.4%, 불소 0.2%, 주석 42.4% 였다.

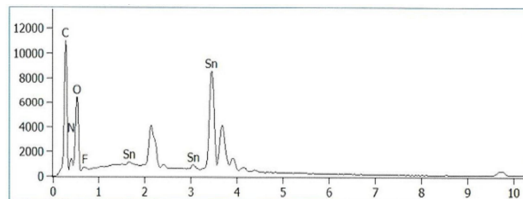


Fig. 15. Ingradient analysis(SEM/EDS)

4. 결론

ITO를 대체할 수 있는 FTO필름의 회로를 형성할 수 있는 식각액을 제조하였다. 식각액의 조성은 불화물 1 ~ 30량%, 산 1 ~ 20량%, 계면활성제 0.5 ~ 5 중량%, 용매제 5 ~ 20 량%, 부식억제제 0.5 ~ 10중량%, 나머지는 물로 이루어진다. 공인인증기관에서 측정한 결과 조성된 식각액은 100nm 두께의 FTO를 2분만에 식각할 수 있었고 이때 50℃의 식각액 온도를 유지하였다. 2분동안 식각액에 넣었을 때 -0.00364%의 언더컷을 얻었다. 또한 Cd, Pb, Hg, Cr 성분 등의 환경유해물질은 측정되지 않았다. ITO필름은 전량 수입되고 있고 회토류가 생산되지 않는 우리나라에서 FTO필름으로 대체하면 비용절감 및 국산

화를 이룰 수 있다. 따라서 본 논문이 디스플레이 산업에 확산되길 기대한다.

REFERENCES

- [1] C. Hudaya1, J. H. Park & J. K. Lee. (2012). Effects of process parameters on sheet resistance uniformity of fluorine-doped tin oxide thin films. *Nanoscale Research Letters*, 7, 17
<http://www.nanoscalereslett.com/content/7/1/17>
- [2] Z. Y. Banyamin, P. J. Kelly, G. West & J. Boardman. (2014). Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Coatings*, 4, 732-746.
DOI : 10.3390/coatings4040732
- [3] M. L. M. Napi1, M. F. Maarof1, C. F. Soon1, N. Nayan1, F. I. M, Fazli1, N. K. A. Hamed1, S. M. Mokhtar1, N. K. Seng1, M. K. Ahmad1, A. B. Suriani2 and A. Mohamed. (2016). Fabrication of Fluorine doped tin oxide(FTO) thin films using spray pyrolysis deposition method for transparent conducting oxide, *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11, 14, 8800-8804
- [4] H. Kim & B. L. Yang. (2015). Seed Layers in TiO₂ Nanorods on FT. *Journal of the Korean Ceramic Society* 2015, 52(1), 9-12,
DOI : 10.4191/kcers.2015.52.1.9
- [5] S. H. Kim, Y. J. Kim, I. J. No, J. W. Cho, N. H. Lee, J. S. Kim & P. K. Shin. (2009). Characterization of thin film Si solar cell with FTO transparent electrode. *Proceedings of 2009 Summer Conference of the Korean Institute of Electrical Engineers*, 1351-1352
- [6] D. I. Kim, S. H. Nam, K. H. Hwang, Y. M. Lee & J. H. Boo. (2016). Glass Texturing Affects Optical Properties of Perovskite Solar Cells: Comparison Study between Mesoscopic and Planar Structure. *Chemical engineering transactions*, 52, 367-372,
DOI : 10.3303/CET1652062
- [7] A. A. Haleem & M. Ichimura. (2014). Electrochemical deposition of aluminum oxide thin films from aqueous baths. *Materials letters*, 130, 26-28.
- [8] Y. M. Lee, S. H. Nam & J. H. Boo. (2015). Influences of Glass Texturing on Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells. *Applied Science and Convergence Technology*, 24(6), 289-292.
DOI : 10.5757/ASCT.2015.24.6.289
- [9] S. H. Brewer. (2002). Stefan Franzen, Optical properties

of indium tin oxide and fluorine-doped tin oxide surfaces: correlation of reflectivity, skin depth, and plasmon frequency with conductivity. *Journal of Alloys and Compounds*, 338, 73-79.

- [10] F. I. Chowdhury, T. Blaine & A. B. Gougam. (2013). Optical transmission enhancement of Fluorine doped Tin Oxide (FTO) on glass for thin film photovoltaic application. *Energy Procedia*, 42, 660- 669.
- [11] A. E. Hassani¹, H. M. Hashem¹, G. Kamel, S. Soltan¹, A. M. Moustafa, M. Hammam¹ & A. A. Ramadan. (2016). Performance of Transparent Conducting Fluorine-doped Tin Oxide Films for Applications in Energy Efficient Devices. *International Journal of Thin Films Science and Technology*, 5(1), 55-65.
DOI : 10.18576/ijtfst/050109
- [12] W. Z. Samad, M. M. Salleh, A. Shafiee & M. A. Yarmo. (2011). Structural, Optical and Electrical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Deposited Using Inkjet Printing Technique. *Sains Malaysiana*, 40(3), 251 - 257.
- [13] V. Senthilkumar, P. Vickraman & R. Ravikumar. (2010). Synthesis of fluorine doped tin oxide nanoparticles by sol-gel technique and their characterizatio. *J of Sol-Gel Science and Technology*, 53(2), 316 - 321.
DOI : 10.1007/s10971-009-2094-z
- [14] C. C. Lin, M. C. Chiang & Y. W. Chen. (2009). Temperature dependence of Fluorine-doped tin oxide films produced by ultrasonic spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 518, 1241-1244.
- [15] J. T. Kim, C. Kim, S. J. Jung & Y. S. Hon. (2009). Study of efficiency in dye-sensitized solar cells on FTO substrate and TiO₂ layer thickness., *Applied Chemistry*, 13(1), 121-124.
- [16] K. C. Kim. (2018). A Study on the Effect of Graphene Substrate for Growth of Vanadium Dioxide Nanostructures. *Journal of Convergence for Information Technology*, 8(5), 95-100.

한 두 희(Doo Hee Han)

[정회원]



- 1981년 2월 : 경북대학교 사범대학 물리교육과(이학사)
- 1977년 2월 : 경북대학교 물리학과(이학석사)
- 1994년 2월 : 경북대학교 물리학과(이학박사)
- 1996년 3월 ~ 현재 : 청운대학교 교수
- 관심분야 : 물리응용, 폐기물, 환경, 재활용
- E-Mail : dhhan@chungwoon.ac.kr

양 의 동(Ui Dong Yang)

[정회원]



- 1985년 2월 : 인천대학교 무역학과(경영학사)
- 1987년 2월 : 중앙대학교 무역과(경영학석사)
- 1994년 8월 : 중앙대학교 무역과(경영학박사)
- 1996년 3월 ~ 현재 : 청운대학교 글로벌경영학과 교수
- 관심분야 : 경영, 무역, FTO 에탄트개발
- E-Mail: udyang@chungwoon.ac.kr