플렉시블 디스플레이 적용을 위한 ITO:Ce/PET 박막의 물성평가

김세일^a, 강용민^a, 권세희^a, 정태동^b, 이승호^c, 송풍근^{a*}

^a부산대학교 재료공학부, ^b부산대학교 국가핵심연구센터, ^c한국세라믹기술원 그린세라믹본부

Characteristics of ITO:Ce/PET Films for Flexible Display Applications

Se-Il Kim^a, Yong-Min Kang^a, Se-Hee Kwon^a, Tae-Dong Jung^b, Seung-Ho Lee^c, Pung-keun Song^{a*}

^aDepartment of Materials Science and Engineering, Pusan National University, 30 Jangjeon-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

^bNational Core Research Center for Hybrid Materials Solution, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

^cGreen Ceramic Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET), Gasan-dong Guemchon-gu, Seoul 153-801, Korea

(Received December 9, 2009 ; revised December 28, 2009 ; accepted December 30, 2009)

Abstract

ITO and ITO:Ce films were deposited by DC magnetron sputtering using an ITO (SnO₂: 10 wt%) and CeO₂ doped ITO (CeO₂: 0.5, 3.0, 4.0 and 6.0 wt%) ceramic targets, respectively, on unheated polyethylene terephthalate (PET) substrates. The lowest resistivity $6.7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ was obtained from ITO:Ce film deposited using CeO₂ (3.0 wt%) doped ITO target. On the other hand, ITO:Ce (0.5 wt%) film has the excellent mechanical durability which was evaluated by bending test. This result was attributed to the higher binding energy of CeO₂ compared to SnO₂ and In₂O₃. Therefore, CeO₂ atoms have a small displacement caused by the bombardment of high energy particles, and it attribute to the increase in adhesion caused by decrease in internal stress. The average transmittance of the films was more than 80% in the visible region.

Keywords: Flexible display, Ce doped ITO, Magnetron sputtering, Bending test

1. 서 론

현대 사회가 고도의 정보화 시대로 발전함에 따라서 전자 디스플레이 산업의 중요성이 증대하고 있다. FPD의 발전 방향을 살펴보면 현재까지는 기술/제품 개발의 방향이 고품격 이미지 구현 및 대면적화를 중심으로 진행되어 왔으나, 향후에는 저가격화 및 플렉시블화가 디스플레이의 산업적 발전 방향이 될 것으로 예측되고 있다. 따라서 우수한 전기전도성 및 가시광 영역에서의 높은 투과율을 가지는 투명 전도성 산화물(TCO, Transparent Conductive Oxide)의 특성개선이 요구되어지고 있다^{1,2)}. 그중 투

명전극재료로서 우수한 전기적, 광학적 특성을 가지는 ITO(Indium tin oxide)가 Flexible 디스플레이의 핵심적인 부품 중 하나로 각광받고 있다³⁻⁵⁾. Flexible 디스플레이의 기술개발이 진행됨에 따라 소자특성 향상을 위해 ITO 박막의 낮은 내부응력과 비저항 그리고 평탄한 표면조도 뿐만 아니라 우수한 기계적 특성이 요구되어 지고 있다. 선행연구결과로부터 ITO 박막에 In³⁺보다 이온 반경이 큰 Ce⁴⁺를 도핑할 경우, 박막의 결정성 감소에 따른 내부응력과 표면조도의 감소 및 전기적 특성 향상을 확인할 수 있었다⁶⁾. 따라서 본 연구에서는 PET기판 위에 DC 마그네트론 스퍼터링 법을 사용하여 증착한 Ce이 0.5, 3.0, 4.0, 6.0 wt% 도핑된 ITO 박막의 기계적, 전기적 그리고 광학적 특성을 연구해 보았다.

*Corresponding author. E-mail : pksong@pusan.ac.kr

2. 실험방법

ITO, ITO:Ce 박막은 150 nm 두께로 ITO(SnO_2 : 10 wt%), 그리고 ITO에 CeO_2 가 0.5, 3.0, 4.0, 6.0 wt%가 도핑된 3 inch 크기의 타겟을 사용하여 DC 마그네트론 스퍼터링법에 의해 Polyethylene Terephthalate(PET) 기판 위에 가열 없이 증착되었다. 증착 전 챔버내에 base pressure는 1.33×10^{-3} Pa 이하까지 배기하였으며, 증착압력은 100% Ar 분위기에서 0.5 Pa를 유지하였다. 기판과 타겟 사이의 거리는 60 mm, DC파워는 70 W로 유지하여 증착하였다. ITO 박막의 전기적 특성에 미치는 영향에 대한 원인을 규명하기 위해 비저항, 캐리어 농도, 홀 이동도는 Hall effect measurement(HMS-3000, ECOPIA)를 통해 측정되었다. 표면형상은 atomic

force measurement(AFM, XE-120, PSIA)를 통해 측정되었으며, 광투과도는 200 nm에서 1100 nm의 영역 내에서 자외선 광학 측정기(UV-Vis, HP-8453, AGILENT)를 사용하여 측정하였다. ITO 박막의 기계적 특성은 cyclic bending tester(그림 1)를 사용하여 반복적인 굽힘시험 동안 저항변화를 디지털 멀티미터(Agilent 34401A)를 통해 동시에 측정함으로써 조사하였다. 시편 사이즈는 20 mm×50 mm의 직사각형 모양이며, 속도와 수직이동 stroke는 0.08 Hz와 20 mm로 각각 고정되었다. 일정한 속도로 일정한 거리를 반복하여 움직이는 지그를 통해 연속적인 굽힘 시험이 가능하였다⁷⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 기계적 특성

그림 2는 다양한 CeO_2 (0.5, 3.0, 4.0, 6.0 wt%) 함량이 도핑된 ITO 타겟을 사용하여 증착된 ITO, ITO:Ce 박막을 반복되는 응력 하에서 cycle 수에 따른 박막의 저항변화율($\Delta R/R_0$)을 나타낸 것이다. 이때, ΔR 은 피로시험 진행 시 각 cycle에 따른 측정 저항값 R_t 와 초기 저항값 R_0 의 차이이다.

ITO 타겟 내의 CeO_2 함량이 0.5 wt%까지 증가할 경우 벤딩 cycle 수 증가에 따른 ITO:Ce 박막의 저항변화율이 감소하였다. 이는 산소와의 결합에너지가 강한 Ce이 ITO 박막내에 도핑됨에 따라 스퍼터된 원자들의 변위 감소에 따른 내부응력의 감소에 기인한 결과라 예상되어진다⁸⁾. ITO 타겟 내 CeO_2 함량이 3.0 wt% 이상 증가할 경우 벤딩 cycle

Fig. 1. A Schematic diagram of cyclic bending tester.

Fig. 2. Change in resistance as a function of the number of cycles for the (a) ITO and the (b)~(e) ITO:Ce films deposited using various CeO_2 contained targets.

수가 증가함에 따라서 저항변화율이 크게 변하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 ITO:Ce 박막 내에 SnCeO_x 와 같은 불순물의 생성으로 인한 내부응력 증가에 기인한 결과라 예상되어진다⁹⁾.

3.2 전기적 특성

그림 3은 다양한 CeO_2 (0.5, 3.0, 4.0, 6.0 wt%) 함량이 도핑된 타겟을 사용하여 증착된 ITO, ITO:Ce 박막의 전기적 특성(비저항, 캐리어 밀도 및 홀 이동도)을 나타낸 것이다.

ITO 타겟 내의 CeO_2 함량이 0에서 3.0 wt%로 증가함에 따라 박막의 비저항이 $7.16 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 에서 $6.7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 ITO 박막의 캐리어 생성기구조로서는 산소공공과 치환 고용된 Sn^{4+} 이온으로 알려져 있다¹⁰⁻¹²⁾. 위의 결과는 In 보다 결합에너지가 강한 Ce의 첨가로 인해 추가적인 산소공공이 발생하여 캐리어 밀도의 증가에 기인한 결과로 생각되어진다⁹⁾. ITO:Ce 4.0 wt% 이상의 박막의 경우 급격히 비저

Fig. 3. Resistivity, carrier density and Hall mobility of the ITO and the ITO:Ce films.

항이 증가하였다. 이는 캐리어 밀도의 감소에 기인하는 것으로 박막 내의 과도한 불순물 함량은 캐리어 생성에 관여하지 않음을 알 수 있었다.

3.3 표면형상 및 광학적 특성

그림 4는 다양한 CeO_2 (0.5, 3.0, 4.0, 6.0 wt%) 함량이 도핑된 ITO 타겟을 사용하여 증착된 ITO, ITO:Ce 박막의 표면형상에 대하여 AFM을 이용하여 관찰한 결과를 나타낸다. ITO 타겟 내의 CeO_2 함량이 증가함에 따라 박막표면의 R_a 는 4.36 nm에서 3.82 nm로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 In^{3+} 보다 이온반경이 큰 Ce^{4+} 이온이 ITO 박막에 첨가되어 박막의 결정성을 감소시킨 것에 기인하는 결과로 사료된다⁶⁾. 평탄한 표면조도는 디스플레이 소자 적층시 계면간의 부착력을 향상시켜 dark spot 발생과 같은 문제점을 해결할 수 있는 중요한 특징이라고 할 수 있다.

Fig. 5. Optical transmittance of the ITO and the ITO:Ce films.

Fig. 4. AFM images of the (a) ITO and the (b)~(e) ITO:Ce films deposited using various CeO_2 contained targets.

그림 5는 PET 기판위에 증착된 ITO, ITO:Ce 박막의 투과율을 나타내었다. 모든 박막은 공기를 기준으로 가시광 영역에서 약 80% 이상의 투과율을 나타내었으며, CeO₂ 첨가에 따른 투과율의 뚜렷한 변화는 관찰할 수 없었다.

4. 결 론

CeO₂(0, 0.5, 3.0, 4.0, 6.0 wt%) 함량이 도핑된 ITO 타겟을 사용하여 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 PET위에 기판 가열없이 증착된 ITO, ITO:Ce 박막의 기계적, 전기적 특성을 조사하였다. ITO 타겟 내의 CeO₂ 함량이 0.5 wt%로 증가함에 따라 ITO 박막의 기계적 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Ce이 ITO 박막 내에 도핑 됨에 따라 스퍼터된 원자들의 변위 감소에 따른 내부응력의 감소에 기인한 결과라 예상되어진다. 또한 ITO 박막 내의 결합에너지가 강한 Ce 함량이 증가함에 따라 ITO:Ce(0.5 wt%) 박막의 경우, 캐리어 밀도 증가에 따라 비저항이 $6.7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 박막의 평균표면조도(R_a)는 ITO 타겟 내의 CeO₂ 함량이 증가함에 따라 4.36 nm에서 3.82 nm로 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

후 기

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술 연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. K. E. Lee, M. Wang, E. J. Kim, S. H. Hahn, *Current Appl. Phys.*, 9 (2009) 683.
2. K. Sato, A. Mitsui, H. Nishimura, M. Miyazaki, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 218 (1997) 323.
3. J. I. Han, W. K. Kim, M. G. Kwak, S. K. Park, *Thin Solids Films*, 397 (2001) 49.
4. D. K. Chambers, B. Raut, D. Qi, C. B. O'neal, S. Z. Selmic, *Thin Solids Films*, 517 (2009) 5743.
5. C. M. Hsu, C. F. Liu, H. E. Cheng, W. T. Wu, *Journal of Electronic Materials*, 35 (2006) 3.
6. S. I. Kim, S. H. Cho, S. R. Choi, M. C. Oh, J. H. Park, P. K. Song, *Thin Solids Films*, 517 (2009) 4061.
7. J. R. Lee, D. Y. Lee, D. G. Kim, G. H. Lee, Y. D. Kim, P. K. Song, *Met. Mater. Int.*, 14 (2008) 745.
8. Y. M. Kang, D. Y. Lee, J. R. Lee, G. H. Lee, Y. R. Cho, P. K. Song, *Current Appl. Phys.*, 9 (2009) S266.
9. K. Masek, M. Vaclavu, P. Babor, V. Marolin, *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2009) 6656.
10. P. K. Song, H. Akao, M. Kamei, Y. Shigesato, I. Yasui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38 (1999) 5224.
11. M. Fujita, H. Morikawa, *Thin Solids Films*, 359 (2000) 61.
12. C. Guillen, J. Herrero, *Vacuum*, 80 (2006) 615.