

## DC 마그네트론 스퍼터로 증착한 flexible OLED용 IZO 박막의 기계적 특성과 투습특성에 미치는 반응성 가스 첨가의 효과

천고은, 이동엽, 조영래, 송풍근\*

부산대학교 재료공학부

### Effects of Reactive Gas Addition on the Mechanical Property and Water Permeability of IZO Films Deposited by DC Sputtering for Application to Flexible OLED

Ko-Eun Cheon, Dong-Yeop Lee, Young-Rae Cho, Pung-Keun Song\*

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

(Received November 11, 2007 ; accepted December 21, 2007)

#### Abstract

Amorphous IZO films were deposited on PET substrate by DC magnetron sputtering without substrate heating. In order to investigate effect of reactive gas addition on film properties, 0.2-0.4% of H<sub>2</sub> or O<sub>2</sub> gas was introduced during the deposition. Deposited IZO films were evaluated with mechanical property, electrical property, and water permeability. In the case of H<sub>2</sub> gas addition, mechanical property showed clear degradation compared to O<sub>2</sub> gas. In the case of O<sub>2</sub> gas, water permeability of the IZO film was increased compared to H<sub>2</sub> gas which could be attributed to the low adhesion of the film caused by bombardment of high energy negative oxygen ion. As a result, it is confirmed that water permeability of the film could be strongly affected by adhesion of the film.

*Keywords: OLED, IZO, TCO, Bending test, Mechanical property, Water permeability, DC magnetron sputtering*

## 1. 서 론

투명전도성 산화물(TCO: Transparent Conductive Oxide)은 높은 전기전도도와 가시광 영역에서의 우수한 투과성으로 다양한 분야에 응용되어 사용되고 있다. 특히, 최근 차세대 디스플레이로써 급성장이 예상되고 있는 유기발광다이오드(OLED: Organic Light Emitting Diode)의 투명전극 재료로서 ITO (Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), GZO(Gallium Zinc Oxide) 등의 투명전도성 산화물 들은 디스플레이산업에서 핵심적인 부품 중 하나로 자리매김하였다. OLED는 자발광 디스플레이로써 높은 명암비, 넓은 시야각, 빠른 응답속도 등의 장

점을 가지고 있으며, 특유의 얇고 가벼운 특성으로 인해 유비쿼터스 디스플레이 시대를 이끌 flexible 한 디스플레이로서, 그 잠재력을 크게 인정받고 있다<sup>1)</sup>. 그러나 이러한 flexible한 OLED의 경우, 기존의 OLED와는 달리 유리 대신 플라스틱을 기판재료로 사용하기 때문에 투명전도막은 높은 전기적-광학적 특성을 지닐 뿐 아니라 저온증착이 가능해야 하며 박막 표면의 높은 균일도와 우수한 평활도를 가지는 조건을 만족해야 한다. 이러한 요구에 따라 평평한 표면과 낮은 내부응력, 그리고 저온증착 가능성을 가지고 있는 비정질 투명전도체가 flexible OLED의 투명전극으로 크게 주목받게 되었다. 실제 산업에서 가장 널리 사용되고 있는 다결정 ITO 박막은 기판온도 200°C 정도에서 증착되고 있다. 한편, 기판가열 없이 비정질의 ITO 박막을 얻기 위해

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

서는 3-5 Pa 정도의 높은 스퍼터 압력 혹은 증착 중 H<sub>2</sub>O의 첨가가 필요할 뿐 아니라 얻어진 박막의 비저항이 높기 때문에 실용화를 위해서는 그 한계점이 지적되고 있다<sup>2,3</sup>. 이에 비해 IZO 박막은 기판의 가열 없이도 넓은 영역의 조건에서 비정질 구조를 쉽게 얻을 수 있으며, 이때의 비저항은  $4.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$  정도의 값을 가진다<sup>4</sup>. 또한 비정질 IZO 박막은 같은 조건에서 증착된 다결정 ITO 박막보다 낮은 내부압축응력을 가지며, 더 우수한 표면조도를 가지는 장점을 가지고 있으므로 차세대 투명전극 재료로서 주목받고 있다<sup>5</sup>. 하지만 지금까지의 IZO 박막에 관한 연구는 기계적 특성과 투습특성 보다는 전기적-광학적 특성의 연구가 주를 이루고 있다<sup>6,7</sup>. OLED 디스플레이에서 수분의 침투는 유기물과 반응하여 흑점(비발광 부분)을 형성시켜 OLED의 열화현상에 크게 영향을 준다<sup>8</sup>. 이는 지금까지는 다양한 봉지방법에 의해 해결되어 수명단축의 약점을 해결할 수 있었지만, flexible한 OLED에서는 더 이상 캔이나 유리를 이용한 기존의 봉지법으로는 투습문제를 해결할 수 없으므로 전극을 포함한 모든 성분의 투습특성이 OLED 구동특성에 영향을 미치는 중요한 인자로 작용한다. 또한, 투명전극과 플라스틱 기판의 열팽창계수 및 탄성계수는 그 차이가 크기 때문에 디스플레이가 굽혀진 상태에서 마이크로 크랙이나 막들 사이의 박리를 일으키게 된다. 이는 전극의 전도성을 현저하게 떨어뜨리게 되므로 전극과 기판의 기계적 특성 또한 중요한 인자이다. 따라서 본 연구에서는 DC 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 플라스틱 기판 위에 증착한 IZO 전극의 기계적 특성과 투습특성 및 전기적-광학적 특성을 조사하였다. 이는 flexible한 OLED에 적합한 전극의 제조연구에 중요한 지표를 제공할 것이라 기대한다.

## 2. 실험방법

IZO 박막의 증착조건을 표 1에 나타낸다. IZO 박막은 DC 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 Polyethylene Terephthalate(PET) 기판 위에 가열 없이 증착되었다. 90 wt%의 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 10 wt%의 ZnO가 도핑된 3 inch 크기의 IZO 세라믹 타겟을 사용하였으며, 각 조건에 따른 모든 IZO 박막의 두께는 약 160 nm로 일정하게 유지되었다. 그리고 스퍼터링 파워, 스퍼터 압력 및 타겟-기판거리는 선행된 연구결과에서 얻어진 최적의 조건들을 참고하여 70 W, 1.5 Pa 및 50 mm로 각각 고정하였다<sup>9</sup>. 본 연구는 선행된 실험결과의 반응성 가스에 따른 특성을 알

Table 1. Deposition condition of IZO films

Target	IZO ceramic target (90 wt% In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10 wt% ZnO)
Substrate	PET(oneside coated film) without heating
Reactive gas	O <sub>2</sub> or H <sub>2</sub>
[H <sub>2</sub> /(Ar+H <sub>2</sub> )] or [O <sub>2</sub> /(Ar+O <sub>2</sub> )]	0-0.4%
Total gas pressure (P <sub>tot</sub> )	1.5 Pa
DC sputtering power	70 W
Target-substrate distance	50 mm
Film thickness	~160 nm

아보고자 실행된 것이며, 이에 H<sub>2</sub>/(Ar+H<sub>2</sub>), O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)의 비가 0.2-0.4%가 되도록 수소가스와 산소가스가 첨가한 박막과 100% Ar 가스분위기에서의 박막의 특성을 비교하였다.

IZO 박막의 비저항을 측정하기 위해 4-point probe를 사용하였으며, 전기적 특성에 미치는 영향에 대한 원인을 규명하기 위해 비저항, 캐리어 농도, 홀이동도는 Hall effect measurements를 통해 평가되었다. 표면형상 관찰은 원자력 간 현미경(AFM XEI 120)을 사용하였으며, 광투과도는 200 nm에서 1100 nm의 영역 내에서 자외선 광학 측정기(UV-V, biochrom ultrospec 3300)를 사용하여 측정하였다. IZO 박막의 기계적 특성과 투습 특성은 cyclic bending tester와 mocon 투습 측정기를 사용하여 측정되었다. 그림 1은 (a) cyclic bending tester와 (b) mocon 투습 측정기의 모식도이다. 기계적 특성은 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 시험

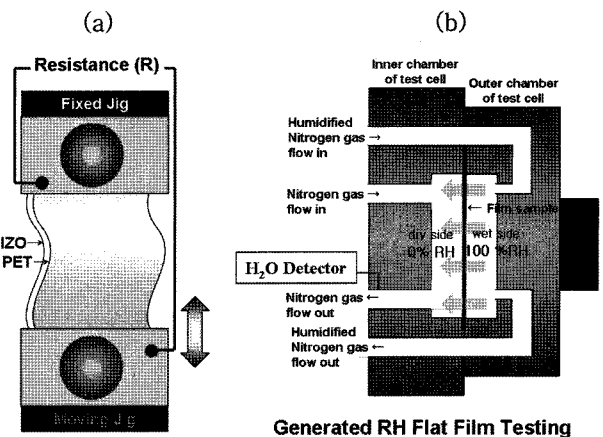


Fig. 1. A schematic of (a) cyclic bending tester and (b) water permeability tester.

이 가능하였다<sup>10)</sup>. 또한 IZO 전극의 투습 특성은 37.8°C/100%의 상대습도(RH)하에서 전극을 통해 통과한 수증기량의 측정으로 조사되었으며, 아래와 같은 식에 의해 투습율이 도출되었다.

$$P = S \times D, \quad TR = \frac{S \times D(p_1 - p_2)}{h}$$

이때, P, S, D, p<sub>1</sub>, p<sub>2</sub>, h는 각각 투습율, 용해도, 확산율, 내·외부 압력과 접촉면적을 의미한다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 기계적 특성

그림 2는 반복되는 응력 하에서 각 조건의 막들의 cycle 수에 따른 IZO 박막의 저항변화율( $\Delta R/R_0$ )을 나타낸다. 이때, R<sub>0</sub>는 응력을 가하지 않았을 때의 초기 저항값이고,  $\Delta R$ 은 피로시험 진행 시 각 cycle에 따른 측정 저항값 R<sub>t</sub>와 초기 저항값 R<sub>0</sub>의 차이이다.  $\Delta R/R_0$  값의 증가구간은 아래의 cycle 범위에서 크게 두 가지 영역으로 구분되어 진다. 먼저 첫 번째 영역은 저항이 급격히 증가하는 구간으로 굽힘시험 시 발생하는 응력으로 인한 strain의 증가를 그 원인으로 들 수 있다<sup>11)</sup>. 이때 발생한 strain은 박막에 응력이 제거된 후 완벽히 회복되기 전 다시 응력이 작용함으로 strain의 증감이 평형을 이룰 때까지 저항이 증가하는 것이다. 그리고 두 번째 영역은 특정한 cycle이 지난 후 저항의 증가가 크지 않은 영역으로 수소가스 0.4% 첨가한 박막을 제외하고는 저항의 뚜렷한 증가는 없었으며 거의 일정한 값을 유지하는 것으로 확인할 수 있었다. 이것은 두 번째 구간에서 굽힘 횟수의 증가에 따라 박막의 저항이 지속적으로 증가하는 다결정 ITO 박막의 경우와 대조되는 결과임을 시사한다<sup>11)</sup>. 두 번

재 구간의 저항증가가 단지 crack의 수에 비례한다고 예상했을 때, 다결정 ITO 박막에 비해 비정질 IZO 박막이 더 우수한 기계적 안정성을 가지고 있는 것을 의미한다. 이것은 다결정구조와 비교하여 비정질구조는 증착 시 발생하는 박막의 내부압축응력이 낮기 때문에 비정질 IZO 박막이 우수한 기계적 특성을 가지는 것으로 이해되어진다<sup>12)</sup>. 그러나 이러한 IZO 박막의 기계적 특성은 반응성가스의 첨가로 인해 오히려 더 저하된 것으로 나타났다. 수소가스를 첨가한 경우, 수소원자의 격자 간 침입으로 인한 박막의 내부에너지 증가 혹은 격자 간 Zn 원자와의 상호작용에 의한 저급산화물 형성 등이 이러한 기계적 특성 열화의 원인으로 추측된다. 그리고 산소가스를 첨가한 경우, 방전 중 생성되는 고에너지입자인 산소음이온(O<sup>-</sup>)의 bombardment를 증가시키기 때문에 증착 초기 플라스틱 기판표면으로부터의 가스방출을 유도하여 스퍼터 입자가 기판상에서 migration하는 것을 방해하게 될 것이다. 따라서 박막과 기판 간의 부착력을 떨어뜨리는 원인이 되며, 이로 인해 기계적 특성이 저하된 것으로 이해된다<sup>13)</sup>. 또한 산소가스의 첨가는 비정질 구조인 IZO 박막의 부분적인 결정화를 초래하여 그 결과 박막의 내부에너지가 증가했기 때문에 기계적 특성 열화가 일어났다고 생각되어진다.

#### 3.2 전기적, 광학적 특성 및 표면형상

그림 3은 반응성 가스를 첨가하여 PET 기판 위에 증착한 IZO 박막에 대한 실온에서 측정한 비저항, 캐리어밀도 및 홀이동도를 나타낸다. 반응성 가스인 산소 또는 수소를 첨가한 경우의 IZO 박막은 Ar 100%와 비교하여 비저항이 크게 증가하였다. 이러한 비저항의 감소는 이동도의 변화보다 캐리어밀도의 감소에 크게 의존하는 것을 확인할 수 있었다. 비정질 IZO 박막의 캐리어 생성기구조로서는 산소 공공 및 격자 간 Zn 원자로 보고되고 있다<sup>14)</sup>. 산소를 첨가한 경우 캐리어 밀도의 감소는 산소 공공의 소멸에 기인하는 것으로 생각되어 진다<sup>15)</sup>. 한편, 수소가스를 첨가한 경우, 캐리어 밀도가 감소했기 때문에 산소공공의 생성 및 소멸에 미치는 영향보다 격자 간에 침입형원자로 존재하는 Zn 원자의 거동에 보다 큰 영향을 미치는 것으로 추측되며, 그 결과 격자 간의 Zn 원자가 감소하는 것으로 사료된다.

그림 4는 반응성 가스로서 산소 및 수소를 첨가하여 PET 기판 위에 증착한 IZO 박막의 표면형상에 대하여 AFM을 이용하여 관찰한 결과를 나타낸다. 반응성 가스를 첨가하지 않은 경우 IZO 박막표면의 R<sub>a</sub>는 0.246 nm이었으며, 산소가스를 0.2% 및

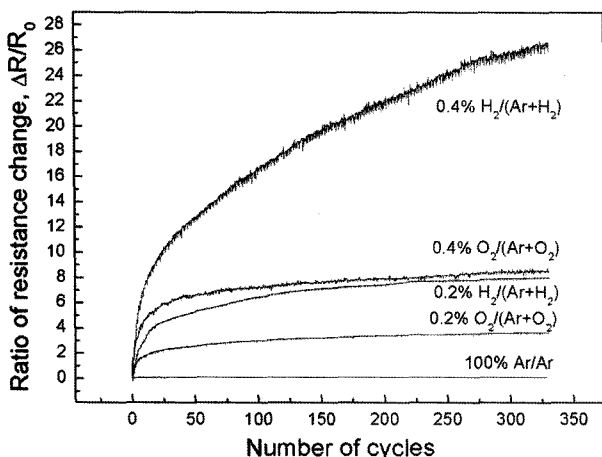


Fig. 2. Change in resistance of the IZO films under the cyclic mode.

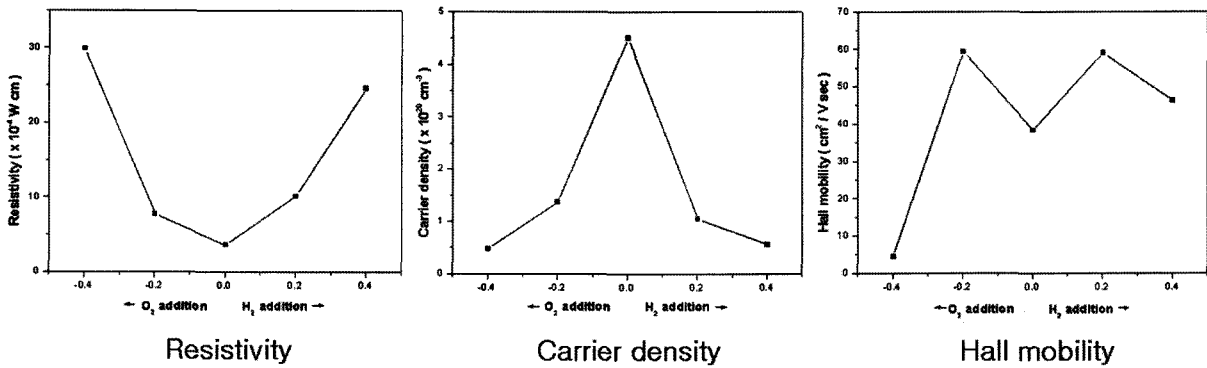


Fig. 3. Resistivity, carrier density, and Hall mobility of the IZO films.

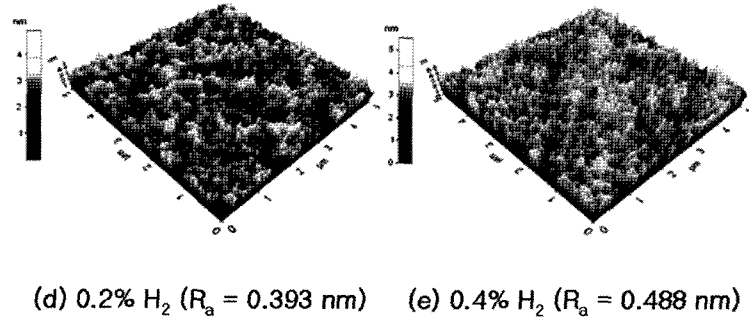
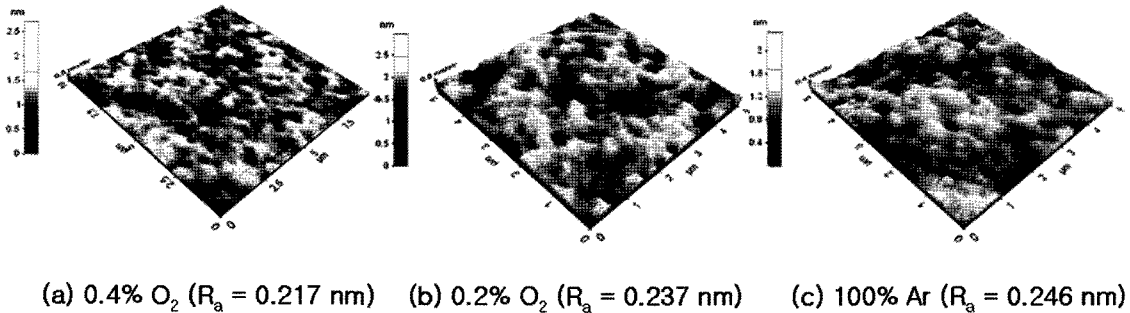


Fig. 4. AFM images of the IZO films for each deposition condition.

0.4% 첨가한 경우 IZO 박막표면의  $R_a$ 는 0.237 nm 및 0.217 nm로 조금 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 수소가스를 0.2% 및 0.4% 첨가한 경우 IZO 박막표면의  $R_a$ 는 0.393 nm 및 0.488 nm로 산소 및 Ar 100%와 비교해 다소 크게 증가함을 확인할 수 있었다. 이것은 비정질 IZO 박막은 다결정 ITO 박막과 비교하여 화학적으로 불안정한 결합을 가지기 때문에 IZO 박막이 수소플라즈마에 노출된 경우 표면에 형성되는 저급산화물에 기인하는 것으로 사료된다<sup>16)</sup>.

그림 5는 산소 및 수소를 첨가하여 PET 기판 위에 증착한 IZO 박막의 가시광영역의 투과율을 측정된 결과이다. 산소 및 수소는 0.2-0.4%의 소량을 첨가하였기 때문에 모든 IZO 박막의 가시광 투과율은 약 85% 이상을 나타내었으며 반응성 첨가에 의한 투과율의 뚜렷한 변화는 관찰할 수 없었다.

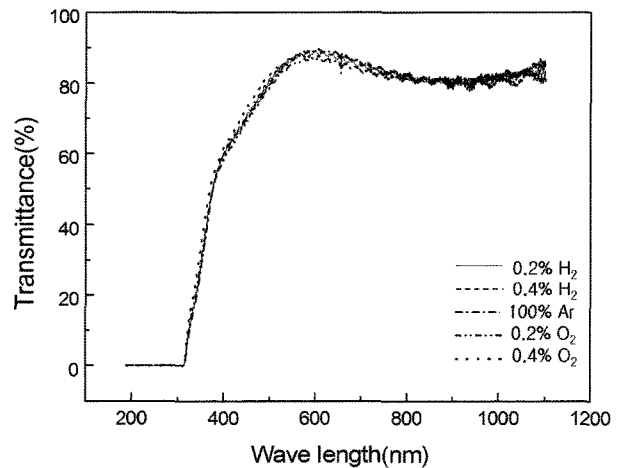


Fig. 5. Transmittance of the IZO films for each deposition condition.

### 3.3 투습 특성

표 2는 반응성 가스로서 산소 및 수소를 첨가하

Table 2. Water permeability of the IZO films for each deposition condition

Reactive gas	Water permeability
Ar 100%	0.586 g/m <sup>2</sup> day
H <sub>2</sub> /(Ar+H <sub>2</sub> ) 0.4%	1.133 g/m <sup>2</sup> day
O <sub>2</sub> /(Ar+O <sub>2</sub> ) 0.4%	1.710 g/m <sup>2</sup> day

여 PET 기판 위에 증착한 IZO 박막의 투습을 측정결과를 나타낸다. 반응성 가스를 첨가하지 않은 경우 IZO 박막의 투습율은 0.586 g/m<sup>2</sup>day의 값을 나타내었으며, 수소가스와 산소가스를 첨가한 경우는 투습율은 각각 1.133 g/m<sup>2</sup>day, 1.710 g/m<sup>2</sup>day으로 증가한 것을 확인할 수 있었다. 각 박막의 투습 특성 역시 기계적 특성과 전기적 특성과 마찬가지로 Ar 100% 조건에서 증착한 박막이 가장 우수한 특성을 보였다. 이것도 역시 수소가스 첨가 시 증가한 결합밀도와 산소가스 첨가 시 감소한 기판과 박막 간의 부착력으로 인한 것으로 사료된다. 또한 Pinhole이나 crack과 같은 결함도 수분이 투과하는 기구로 작용하는 것으로 잘 알려져 있다<sup>17)</sup>. 즉, 수소가스 첨가에 의해 생성된 저급산화물 및 결합은 물분자의 선택적인 흡착사이트로 작용하기 때문에 투습율이 증가하였다고 생각되어진다. 또한, 기판과 박막 간의 부착력도 투습을 막는 barrier property에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다<sup>18,19)</sup>. 그러므로 산소가스를 첨가한 경우 투습율의 증가는 그림 2의 기계적 특성에서 언급한 바와 같이 고에너지 O<sup>-</sup> 이온 bombardment의 증가에 의한 박막의 부착력 감소에 기인한다고 생각되어진다. 이상에서 박막의 부착력의 감소는 기계적 특성보다 투습특성의 열화에 더욱 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 PET 기판 위에 IZO 박막을 증착하여 기계적 특성 및 투습특성을 조사하였다. 반응성 가스의 첨가는 IZO 박막의 전기적, 기계적 특성뿐만 아니라 투습특성에 영향을 크게 미치는 것을 확인할 수 있었다. 수소가스의 첨가는 격자 간 Zn 원자의 편석이나 저급산화물의 형성에 영향을 미쳐 기계적 특성 및 투습특성을 저하하는 것으로 생각되어진다. 산소가스의 첨가 시 발생한 기계적 특성 및 투습특성의 열화는 기판과 박막 간의 부착력 저하에 기인한 것으로 예상되어지며, 이는 특히 투습특성의 열화에 크게 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 부산대학교 자유과제 학술연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. T. J. Marks, J. G. C. Veinot, J. Cui, H. Yan, A. Wang, N. L. Edleman, J. Ni, Q. Huang, L. Synth. Met., 127 (2002) 29.
2. P. K. Song, H. Akao, M. Kamei, Y. Shigesato, I. Yasui, Jpn. J. Appl. Phys., 38 (1999) 5224.
3. M. Ando, M. Takabatake, E. Nishimura, K. Onisawa, T. Minemura, J. Non-cryst. Solids, 28 (1996) 198.
4. A. Kaijyo, K. Inoue, S. Matsuzaki, Y. Shigesato, Proceedings for the PRICM-4, 2 (2001) 1787.
5. T. Sasabayashi, N. Ito, M. Kon, P. K. Song, I. Yasui, Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) 6422.
6. J. H. Bai, J. M. Moon, S. W. Jung, J. W. Gang, H. G. Kim, J. Korean Inst. Electr. Mater. Engn., 19 (2006) 1134.
7. C. H. Kim, J. H. Lee, B. O. Park, Mater. Sci. Forum, 449 (2004) 469.
8. M. Schaer, F. Nuesch, D. Berner, W. Leo, L. Zuppiroli, Adv. Func. Mater., 11 (2001).
9. K. E. Cheon, D. Y. Lee, Y. R. Cho, G. H. Lee, P. K. Song, to be published in J. Korean Phys. Soc. (2007).
10. J. S. Oh, Y. R. Cho, K. E. Cheon, M. Karim, S. J. Jung, Solid State Pheno., 124 (2007) 411.
11. S. Gorkhali, D. R. Gairns, G. P. Craqwford, SID DIGEST, (2003) 1332.
12. T. Sasabayashi, P. K. Song, Y. Shigesato, K. Utsumi, A. Mitsui, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 666 (2001).
13. S. H. Shin, H. H. Kim, J. Korean Inst. Electr. Mater. Engn., 17 (2004) 846.
14. N. Ito, Y. Sato, P. K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, Y. Shigesato, Thin Solid Films, 496 (2006) 99.
15. H. M. Kim, J. S. Ahn, K. C. Je, Jpn. J. Appl. Phys., 42 (2003) 5714.
16. L. Raniero, I. Ferreira, A. Pimentel, A. Goncalves, P. Canhola, E. Fortunato, R. Martins, Thin Solid Films, 511 (2006) 295.
17. S. F. Lim, W. Wang, S. J. Chua, Adv. Func. Mater., 8 (2002) 513.
18. Y. F. Liew, F. Zhu, S. J. Chua, Chem. Phys. Lett. 394 (2004) 275.
19. C. Charton, N. Schiller, M. Fahland, A. Hollander, A. Wedel, K. Noller, Thin Solid Films, 502 (2006) 99.