

논문 22-12-6

FTS 장치를 이용한 가스 차단막용 SiO_x 및 SiO_xN_y 박막의 공정특성

Process Characteristics of SiO_x and SiO_xN_y Films on a Gas Barrier Layer using Facing Target Sputtering (FTS) System

손진운¹, 박용진², 손선영², 김화민^{2,a}

(Jinwoon Son¹, Yong-Jin Park², Sun-Young Sohn², and Hwa-Min Kim^{2,a})

Abstract

In this study, the influences of silicon-based gas barrier films fabricated by using a facing target sputtering(FTS) system on the gas permeability for flexible displays have been investigated. Under these optimum conditions on the SiO_x film with oxygen concentration(O₂/Ar+O₂) of 3.3% and the SiO_xN_y film with nitrogen concentration(N₂/Ar+O₂+N₂) of 30% deposited by the FTS system, it was found that the films were grown about 4 times higher deposition rate than that of the conventional sputtering system and showed high transmittance about 85% in the visible light range. Particularly, the polyethylene naphthalate(PEN) substrates with the SiO_x and/or SiO_xN_y films showed the enhanced properties of decreased water vapor transmission rate(WVTR) over 10⁻¹ g/m²·day compared with the PEN substrate without any gas barrier films, which was due to high packing density in the Si-based films with high plasma density by FTS process and/or the denser chemical structure of Si-N bond in the SiO_xN_y film.

Key Words : Facing target sputtering, SiO_x, SiO_xN_y, High deposition rate, Gas barrier layer

1. 서론

플렉서블 유기전기발광소자(flexible organic light emitting device, FOLED) 또는 액정디스플레이(liquid crystal display, LCD)와 같은 휘어지는 디스플레이(flexible display)는 대기중의 수분 및 산소가 플라스틱 기판을 통해 소자 내부로 침투(permeation)하거나 소자 구동시 폴리머 구조를 갖는 기판자체의 유기 솔벤트 성분이 소자내로 확산(diffusion)될 경우 금속 전극을 산화시키거나 소자내에 불순물로 작용하여 기포(bubble) 또는 흑점

(dark spot)과 같은 비발광 영역을 형성하고 그 결과 소자의 수명이 급격히 감소하게 된다. 따라서 최근 플렉서블 디스플레이용 플라스틱 기판위에 낮은 수분 투습율(water vapor transmission rate, WVTR) 또는 산소 투습율(oxygen transmission rate, OTR)을 갖는 무기물, 유기물, 또는 무기/무기, 유/무기 복합물을 이용한 가스 차단막(gas barrier layer)에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1]. 가스 차단막은 수분 또는 산소에 대한 보호막 역할과 디스플레이에 적용시 소자 내에서 생성된 빛이 효율적으로 소자 밖으로 빠져나오게 하기 위해서는 가스 차단막을 갖는 플라스틱 기판이 광학적으로 높은 투과율을 가져야 한다. Si를 기반으로 한 박막들은 광학적 communication의 영역에서 수동형(passive) 또는 능동형(active) 광학 소자를 위해 사용되는 중요한 공학 재료로 대두되고 있다[2]. 따라서 절연특성이 뛰어나면서도 수분차

1. 울산대학교 공과대학 전기전자정보시스템공학부

2. 대구가톨릭대학교 전자공학과

(경북 경산시 하양읍 금락 1리 330)

a. Corresponding Author : hmkim@cu.ac.kr

접수일자 : 2009. 10. 12

1차 심사 : 2009. 11. 2

심사완료 : 2009. 11. 12

단 특성이 뛰어난 SiO_x 와 Si_3N_4 와 같은 실리콘 화합물을 이용한 단일막 또는 이를 기반으로 한 혼합 박막들이 널리 활용되고 있다[3-5]. 일반적으로 광전자 소자용 보호막 또는 포장산업에서는 스퍼터링(sputtering), 전자 빔 증발(electron beam evaporation), 플라즈마 화학 기상 증착법(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)과 같은 장치들이 대기중의 산소, CO_2 또는 수분과 같은 성분들의 침투로부터 막아주기 위한 증착 방법으로 주로 사용되어져 왔다[6]. 그러나 플렉서블 전자소자용 플라스틱 기판위에 박막을 제작하기 위한 일반적인 스퍼터링 방법은 증착시 타겟에서 방출되는 전자 혹은 방전가스에서 방출되는 산소 음이온에 기인하는 고 에너지 입자에 의해 기판에 충격이 발생한다는 문제점이 제기되고 있다.

최근에 대향 타겟식 스퍼터링(facing target sputtering, FTS) 장치는 박막 증착시 두 개의 타겟이 마주보고 있고 타겟의 뒷면에 영구 자석이 부착되어 높은 에너지를 갖는 γ -전자나 중성 Ar 입자 그리고 산소 음이온이온들을 플라즈마 내에 구속하고 기판이 타겟 간 중앙부에 위치하므로 플라즈마로부터 박막의 손상을 최소화(plasma free)함과 동시에 저온 증착공정과 높은 투과율을 갖는 장치로써 다양한 분야에서 활용되고 있다[7,8]. 예를들면, FTS 장치에 의해 제작된 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO) 박막에서 스퍼터링 압력에 따른 film stress를 측정된 결과, 일반적인 스퍼터링법에 의해 제작된 박막이 $-3 \times 10^9 \text{ N/m}^2$ 의 값을 갖는 것에 비해 FTS 장치에 의해 제작된 박막은 -1.25 N/m^2 에서 -0.1 N/m^2 의 낮은 값을 갖는 것으로 나타났다[9]. 이는 FTS 장치에 의해 제작된 박막은 스퍼터링 시에 높은 에너지를 갖는 산소 음이온들로 인한 충돌(bombardment)이 완화되는 결과를 보여주고 있다.

따라서 본 연구에서는 polyethylene naphthalate (PEN) 기판위에 FTS 증착 장비를 이용하여 제작된 SiO_x 와 SiO_xN_y 가스 차단막이 플렉서블 디스플레이에 적용되기 위한 가능성 및 가스 분압에 따른 박막의 증착률, 광학적 투과도, 그리고 수분 투과율 및 구조적 특성들을 비교분석하였다.

2. 실험

본 실험에 사용된 FTS 시스템은 챔버 내부의 서로 대향하고 있는 3 인치 원형 캐소드와 두 캐소드

사이에 방전된 플라즈마가 형성되며 두 캐소드의 뒤에는 자기장 세기가 3900 Gauss인 Nd 영구자석이 장착되어있으며, 두 타겟 사이의 간격을 조절할 수 있도록 고안되어져 있다. 또한 캐소드에는 고에너지 입자들과 충돌에 의한 열을 제어하기 위하여 냉각수를 흐르게 하였다. FTS 시스템에 의한 SiO_x 박막을 증착하기 위하여 활성화 가스로는 Ar을, 반응용 가스로는 O_2 가스를 혼합하여 사용하였으며, 최적 공정 조건을 찾기 위하여 다양한 가스 압력 하에서 산소분압비($\text{O}_2/\text{Ar}+\text{O}_2$)를 1.6%에서 10%까지 변화하여 실험을 진행 하였다. 또한 N_2 가스 첨가에 따른 SiO_xN_y 박막의 특성을 분석하기위해 Ar, O_2 , N_2 가스를 혼합하여 질소분압비($\text{N}_2/\text{Ar}+\text{O}_2+\text{N}_2$)를 22%에서 30%까지 변화시켜가며 실험하였다.

증착된 박막의 두께 측정은 VEECO사의 α -step을 이용하여 측정하였으며, 광투과율은 자외선-가시광선 분광법(UV-Vis spectroscopy, Shimadzu Co.)을 사용하여 측정하였다. 또한 제작된 박막들이 가스 차단막으로써의 특성분석을 위해 PEN 기판위에 SiO_x 와 SiO_xN_y 박막의 수분투과율은 Permatran W3/31 (Mocon, Inc.)을 이용하여 분석 장치 내에서 N_2 가스의 유량을 9.8 sccm으로 주입하여 상대습도(relative humidity, RH) 90%인 조건에서 약 24시간동안 검출된 수분의 농도를 실시간으로 측정하였다. 제작된 박막들의 구조적인 특성을 분석하기 위해 Digital Instrument사의 원자 힘현미경(atomic forced microscope, AFM)을 통해 제작된 박막의 표면 형상 및 거칠기를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 제작된 SiO_x , SiO_xN_y 박막들을 실제 플라스틱 기판위에 응용하거나 OLED, LCD, 태양전지 등과 같은 전자소자의 보호막으로 적용될 경우 소자 내에서 생성된 빛을 효율적으로 소자 밖으로 나오게 하려면 가스 차단막을 갖는 기판의 투과율이 매우 중요하다. 그림 1에서 보듯이 본 실험에서 FTS 방법으로 PEN 기판위에 제작된 SiO_x 와 SiO_xN_y 박막들은 가시광선 영역에서 투과율이 평균 85% 이상인 뛰어난 광학적 특성을 가지며, 단일층이 아닌 이중층으로 증착할 경우에도 약 80%이상의 높은 투과율을 갖는 것으로 측정되었다. 따라서 그림 1과 같이 FTS에 의해 제작된 SiO_x 와 SiO_xN_y 박막들을 플라스틱 기판위에 가스 차단막으로의 적용 가능성을 보여주고 있다.

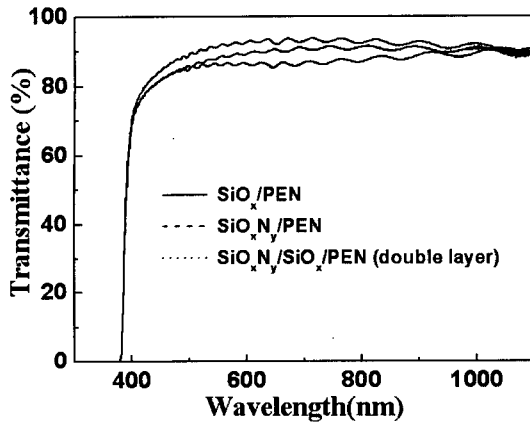


그림 1. PEN 기판위에 제작된 SiO_x, SiO_xN_y 단일 박막 및 이중박막의 광학적 투과율.

Fig. 1. Optical transmittance of SiO_x, SiO_xN_y single or double layers prepared on PEN substrates.

SiO_x와 SiO_xN_y 박막들을 실제 상용화에 적용하기 위해서는 단위면적당 가해지는 전력에 따른 증착율이 높을수록 공정시 수율을 개선함으로써 제품의 단가를 낮출 수 있다. 스퍼터링 소스는 소스 자체의 특성과 막의 특성 향상을 위한 기술개발이 주를 이루고 있다. 소스의 효율특성을 향상시키기 위해서는 증발율과 타겟의 사용 효율을 향상시키는 연구가 주로 진행되고 있다. 이러한 타겟 수율 향상과 관련된 연구는 스퍼터링 소스 및 타겟 제조 관련업체에서 활발하게 진행되고 있다. 본 실험에서 FTS 장치를 이용하여 제작된 SiO_x 박막의 증착율을 그림 2에 나타내었으며, O₂/(Ar+O₂) 가스 분압비가 증가할수록 증착율은 증가하다가 3.3%일 경우 약 234 Å/min의 최대 증착율을 가지며, 이는 박막 증착시 유입된 산소량이 산화막 증착에 우세적 역할을 하여 박막의 다공성이 감소한 고밀도 박막이 형성되었음을 의미한다. 반면에 산소 주입량이 3.3%이상 증가할수록 증착율은 감소하는 경향을 보여주며, O₂ 주입 가스량이 과다함에 따라 원자들 간 충돌이 증가하여 챔버내 반응이 원활하지 못한 것으로 사료된다. 가스 분압비가 3.3%인 최적조건에서 제작된 SiO_x 박막은 10%인 경우와 비교해서 2배 이상이며, 특히 FTS 방식이 아닌 기존 스퍼터링 방법에 의해 제작된 SiO_x 박막의 증착률이 약 50-70 Å/min인 것과 비교해 약 4배 이상 고속 증착되는 것이 확인되었고, 이를 실제 상용화에 적용시 수율향상에 매우 효과적이라고 사료된다[10].

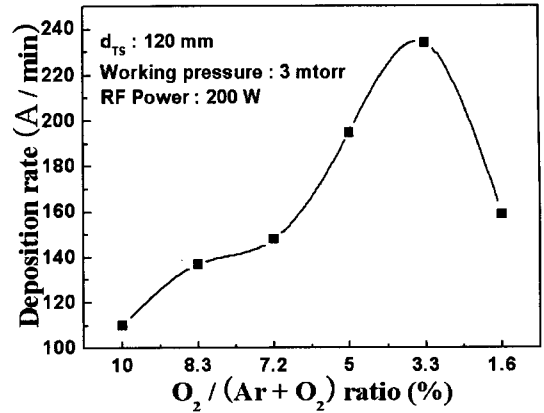


그림 2. FTS 장치에 의해 O₂/(Ar+O₂) 가스 분압비에 따른 SiO_x 박막의 증착율.

Fig. 2. Deposition rate of SiO_x films as a function of the O₂/(Ar+O₂) gas ratio using FTS system.

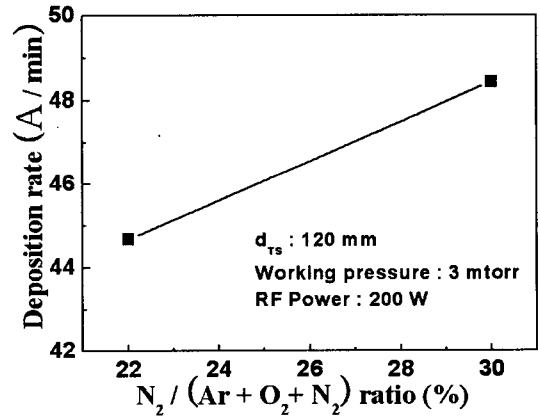


그림 3. FTS 장치에 의해 O₂/(Ar+O₂+N₂) 가스 분압비에 따른 SiO_xN_y 박막의 증착율.

Fig. 3. Deposition rate of SiO_xN_y films as a function of the O₂/(Ar+O₂+N₂) gas ratio using FTS system.

그림 3은 FTS 장치를 이용하여 N₂/(Ar+O₂+N₂) 가스 분압비에 따른 SiO_xN_y 박막의 증착율이며, N₂/(Ar+O₂+N₂) 가스 분압비가 22%에서 30%로 증가할수록 증착율은 그림 2의 SiO_x와 비교해 각각 45.7 Å/min에서 48.4 Å/min의 낮은 증착율을 나타내고 있다. 그러나, SiO_xN_y 박막은 SiO_x 박막에 비해 약 2배정도 큰 탄성계수(elastic modulus)와

경도(hardness) 값을 가지며 이는 Si-N 결합(bond) 증가로 인해 SiO_xN_y 의 단단한 화학적 구조로부터 박막의 밀도가 증가하기 때문이며, SiO_xN_y 를 가스차단막으로 적용시 대기중의 수분 및 산소와 같은 성분들에 대해 차단효과가 뛰어날 것으로 예측된다[11].

그림 4는 본 실험에서 제작된 SiO_x 와 SiO_xN_y 박막들이 실제 플라스틱 기판위에 가스 차단막으로 적용시 대기중의 수분 및 산소가 기판을 통해 침투하여 전자소자 내로 확산되거나 유기 솔벤트 성분을 포함하고 있는 플라스틱 기판의 성분들이 확산되는 현상을 막아주는 역할에 대해 분석하기 위해 가스 차단막의 증착 유무에 따른 PEN 기판의 수분 투습율을 나타낸 것이다. 뿐만아니라 본 실험에서 플렉서블 디스플레이용 가스 차단막들의 유연성 테스트를 위해 20 mm의 반경에서 1000 회의 휨 테스트(bending test) 후 수분투과율 변화를 비교하였다. 수분투습율 측정법은 Mocon사의 Permatran W3/31 시스템을 이용하여 N_2 분위기에서 상대습도(relatively humidity, RH)가 90%인 "wet side"와 RH 0%인 "dry side"의 양면으로 분리된 챔버 사이에 측정샘플을 넣고 약 24 시간동안 "wet side"에서 "dry side"로 침투된 수분을 적외선 센서가 분자의 양을 감지하여 검출된 수분의 농도를 $\text{g/m}^2 \cdot \text{day}$ 의 단위로 나타낸 것이다[12]. 가스 차단막이 없는 PEN 기판(bare PEN)의 WVTR은 약 $1.5 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 으로 나타났으며, SiO_x 와 SiO_xN_y 단일층을 갖는 가스 차단막을 갖는 PEN 기판의 WVTR은 각각 0.21과 $0.18 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 로 감소된 수분 투습율을 나타냈다. 이러한 측정결과는 본 실험에서 제작된 가스 차단막이 대기중의 수분 및 산소로부터 플라스틱 기판을 통해 플렉서블 디스플레이의 내부로 침투하는 것을 막아주는 보호막으로 적용할 수 있는 가능성을 나타내며 향후 무기물/무기물 또는 유기물/무기물 다층박막 형태를 가짐으로써 더 낮은 투습율을 갖는 가스 차단막 제작이 가능할 것이라 사료된다. 본 실험에서 제작된 무기박막들에서 투습 특성이 감소된 이유는 FTS 장치 특성상 높은 플라즈마 밀도에 의해 높은 밀도를 갖는 SiO_x 및 SiO_xN_y 박막들이 플라스틱 기판위에 형성됨으로써 PEN 플라스틱 기판과 무기 박막간의 접착력, 표면 거칠기, 표면의 이물질, 박막 코팅후의 표면 결점(주로 pinhole) 문제 등의 구조적인 특성들이 개선되었기 때문으로 사료된다[13].

이러한 결과는 AFM 측정결과 박막 표면의 형상(topography)으로부터 측정된 표면 거칠기(root mean square, rms) 값은 아무런 박막이 증착되지

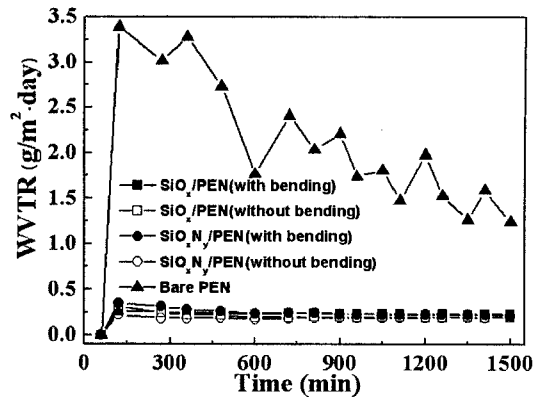


그림 4. SiO_x 와 SiO_xN_y 가스 차단막을 갖는 PEN 기판의 벤딩 테스트 전과 후의 수분 투과율 그래프.

Fig. 4. Water vapor transmission rate(WVTR) graphs before and after bending test of PEN substrate with SiO_x and SiO_xN_y gas barrier films.

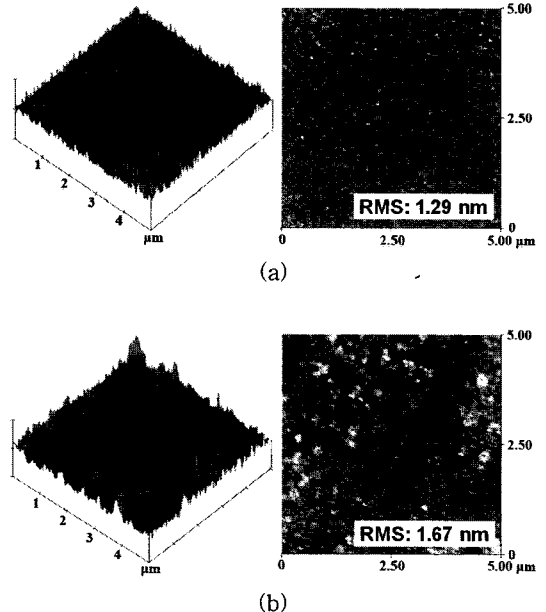


그림 5. PEN 기판위에 제작된 (a) SiO_x 단일층, (b) SiO_xN_y 단일층의 AFM 이미지.

Fig. 5. AFM images of (a) SiO_x single layer and (b) SiO_xN_y single layer prepared on PEN substrates.

않은 PEN 기판의 표면 거칠기가 약 6.9 nm인 것과 비교해 그림 5에서 PEN 기판위에 제작된 SiO_x 와 SiO_xN_y 표면의 거칠기 값이 각각 1.29 nm와 1.67 nm로 감소된 결과를 보이고 있으며 본 실험에서 FTS 장치에 의해 제작된 SiO_x 및 SiO_xN_y 박막들을 플라스틱 기판위에 증착 후 실제 소자에 적용할 경우 플라스틱 기판과 광전자소자 사이의 계면 특성을 개선함으로써 소자의 특성을 향상시킬 수 있다고 사료된다.

4. 결론

본 연구는 FTS 장치를 이용하여 박막 증착시 유입되는 산소량($\text{O}_2/\text{Ar}+\text{O}_2$) 또는 질소량($\text{N}_2/\text{Ar}+\text{O}_2+\text{N}_2$)을 공정 변수로 하여 제작된 SiO_x 와 SiO_xN_y 박막들의 광학적 및 구조적인 특성분석을 통해 플렉서블 디스플레이용 가스 차단막으로서의 적용 가능성에 대해 연구하였다. FTS에 의해 제작된 SiO_x 와 SiO_xN_y 박막들은 가시광선 영역에서 80% 이상인 뛰어난 투과율과 고밀도의 플라즈마를 형성함으로써 기존의 스퍼터링 장치에 비해 높은 치밀도와 증착율이 향상된 결과를 나타냈다. 특히 가스 차단막이 없는 bare PEN 기판과 비교해 SiO_x 와 SiO_xN_y 박막들을 갖는 PEN 기판의 수분 투과율은 24시간 후 약 $10^{-1} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 정도 감소된 결과를 보이고 있다. 이는 본 실험에서 FTS 장치에 의해 제작된 박막들이 실제 플라스틱 기판위에 가스 차단막으로써 적용할 수 있는 가능성을 나타내며 향후 무기물/무기물 또는 유기물/무기물 다층박막 형태로 제작하여 가스 차단막의 특성을 향상시킬 수 있다고 사료된다.

감사의 글

본 연구는 교내연구비 지원에 의한 것임.

참고 문헌

[1] 김지환, 조도현, 손선영, 김화민, 김중재, “플렉서블 디스플레이용 저온공정을 갖는 대향 타겟식 스퍼터링 장치를 이용한 ZrO_2 가스 차단막의 특성”, 전기전자재료학회논문지, 22 권, 5호, p. 425, 2009.

[2] W. T. Li, R. Boswell, M. Samoc, A. Samoc, and R. P. Wang, “The effect of defects on the optical nonlinearity of thermally poled SiO_x thin films”, Thin Solid Films, Vol. 516, No. 30, p. 5474, 2008.

[3] A. G. Erlat, B. M. Heny, J. J. Ingram, D. B. Moutain, A. McGuigan, R. P. Howson, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs, and Y. Tsukahara, “Characterization of aluminum oxynitride gas barrier films”, Thin Solid Films, Vol. 388, No. 1-2, p. 78, 2001.

[4] A. G. Erlat, B. M. Heny, J. J. Ingram, C. R. M. Grovenor, G. A. D. Briggs, R. J. Chater, and Y. Tsukahara, “Mechanism of water vapor transport through PET/ AlO_xN_y gas barrier films”, J. Phys. Chem. B, Vol. 108, No. 3, p. 883, 2004.

[5] S. Takada, “Relation between optical property and crystallinity of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering”, J. Appl. Phys., Vol. 73, No. 10, p. 4739, 1993.

[6] A. Gruniger and Ph. Rudolf von Rohr, “Influence of defects in SiO_x thin films on their barrier properties”, Thin Solid Films, Vol. 459, No. 1-2, p. 308, 2004.

[7] 김건희, 금민중, 김한기, 손인환, 장경욱, 이원재, 최형욱, 박용서, 김경환, “FTS법을 이용한 ITO 박막의 제작”, 전기전자재료학회논문지, 17권, 11호, p. 1230, 2004.

[8] 배강, 왕태현, 손선영, 김화민, 홍재석, “대향 타겟식 스퍼터링 장치의 공정 조건에 따른 SiO_x 가스 차단막의 특성”, 전기전자재료학회논문지, 22권, 7호, p. 595, 2009.

[9] Y. Hoshi, H.-O. Kato, and K. Funatsu, “Structure and electrical properties of ITO thin films deposited at high rate by facing target sputtering”, Thin Solid Films, Vol. 445, No. 2, p. 245, 2003.

[10] L.-N. He and J. Xu, “Properties of amorphous SiO_2 films prepared by reactive RF magnetron sputtering method”, Vacuum, Vol. 68, No. 2, p. 197, 2003.

[11] J. Shim, H. G. Yoon, S.-H. Na, I. Kim, and S. Kwak, “Silicon oxynitride gas barrier coatings on poly(ether sulfone) by plasma-enhanced chemical vapor deposition”, Surf. Coat. Tech., Vol. 202, No. 13, p. 2844, 2008.

[12] Permatran-W[®], Model 3/33 Operator’s Manual, MOCON, Inc.

[13] 김광호, 이주원, 김영철, 주병권, 김재경, “유기 EL 보호층으로 적용하기 위한 무기 복합 박막의 투습율 특성 연구”, 전기전자재료학회논문지, 17권, 4호, p. 432, 2004.