

논문 22-5-11

플렉서블 디스플레이용 저온공정을 갖는 대향 타겟식 스퍼터링 장치를 이용한 ZrO₂ 가스 차단막의 특성

Properties of ZrO₂ Gas Barrier Film using Facing Target Sputtering System with Low Temperature Deposition Process for Flexible Displays

김지환¹, 조도현¹, 손선영¹, 김화민¹, 김종재^{1,a}

(Ji-Hwan Kim¹, Do-Hyun Cho¹, Sun-Young Sohn¹, Hwa-Min Kim¹, and Jong-Jae Kim^{1,a})

Abstract

ZrO₂ film was deposited by facing target sputtering (FTS) system on polyethylene naphthalate (PEN) substrate as a gas barrier layer for flexible organic light emitting devices (FOLEDs). In order to control the heat of the FTS system caused by the ion bombardment in the cathode compared with the conventional sputtering system, the process characteristics of the FTS apparatus are investigated under various sputtering conditions such as the distance between two targets (d_{TT}), the distance between the target and the substrate (d_{TS}), and the deposition time. The ZrO₂ film by the FTS system can reduce the damage on the films because the ion bombardment with high-energy particles like gamma-electrons. Moreover, the ZrO₂ film with optimized condition ($d_{TT}=140$ mm) as a function of the distance from center to edge showed a very uniform thickness below 5 % for a deposition time of 3 hours, which can improve the interface property between the anode and the plastics substrate for flexible displays. It is concluded that the ZrO₂ film prepared by the FTS system can be applied as a gas barrier layer or an interlayer between the anode and the plastic substrate with good properties of an uniform thickness and a low deposition-temperature.

Key Words : Facing target sputtering, Low temperature process, ZrO₂, Gas barrier film, Uniformity

1. 서론

최근 휘어지는 유기 전기 발광 소자(flexible organic light emitting diode, FOLED)는 얇고 가벼우면서도 견고함과 동시에 휘어지는 특성들로 인해 차세대 평판 디스플레이로 각광받고 있다 [1,2]. FOLED를 상용화하기 위한 부품·소재 기술들 가운데 플라스틱 기판 기술과 저온 공정기술은 FOLED의 장수명화를 위한 핵심 기술이 되고 있다 [2]. FOLED용 플라스틱 기판은 유연성, 높은 유

리전이온도와 열팽창계수를 갖는 열안정성, 높은 광 투과도와 복굴절 등의 광학적 특성, 낮은 수분 투습율(water vapor transmission rate, WVTR)과 투산소율(oxgen transmission rate, OTR)의 가스 안정성, 그리고 기판위에 적층되는 막들과의 접착성 등이 요구되어진다. 특히 디스플레이 구동시 플라스틱 기판이 포함하고 있는 유기 솔벤트 성분 또는 대기 중의 수분 및 산소가 기판을 통해 침투하여 기포(bubble)나 흑점(dark spot)을 야기 시켜 FOLED의 수명을 단축시키는 원인으로 작용하므로 이러한 문제점을 해결하기 위해 플라스틱 기판 위에 SiO_x, TiO₂, Al₂O_x, SiO_xN_y, AlO_xN_y 등 무기 박막들을 이용한 가스 차단막(gas barrier film)들을 적용한 연구결과가 보고되고 있다 [3-6]. 그러나, 이들 박막들은 대부분 높은 수분투습율을 가지지

1. 대구가톨릭대학교 전자공학과
(경북 경산시 하양읍 금락 1리 330)
a. Corresponding Author : jjkim@cu.ac.kr
접수일자 : 2009. 3. 23
1차 심사 : 2009. 4. 6
심사완료 : 2009. 4. 17

로 10^{-6} g/m²/day 이하의 낮은 수분투습율이 요구되는 FOLED 보호층으로 적용하기에 부족하므로 새로운 물질의 개발이 필요하다. 최근, ZrO₂는 3.9-5.0의 유전상수(k)를 갖는 SiO₂와 비교해 25의 높은 유전 상수와 열적 안정성을 가지므로 SiO₂를 대체할 물질로써 각광받고 있다[7]. 또한 높은 용융온도(약 2700 °C)를 갖는 내열성 재료로서 낮은 열전도도, 내화학 안정성을 가지며 낮은 열 팽창성, 고강도 및 고경도의 뛰어난 기계적 성질과 열적 특성 및 전기적 특성들로 인해 FOLED와 같은 디스플레이의 가스 차단막으로 적용 가능할 것으로 사료된다.

대향 타겟식 스퍼터링(facing target sputtering, FTS) 장비는 박막 증착시 기판이 타겟 간의 중앙부에 위치하여 플라즈마에 의한 손상이 없고, 치밀한 구조의 박막을 형성할 수 있으며, 증착 중에 발생하는 산소 음이온과 이차 전자들에 의한 박막의 손상을 최소화 시킬 수 있다는 장점들로 인해 널리 활용되고 있다[8,9]. 특히 FTS 장치는 저온증착이 가능하고 제작된 박막이 높은 증착율과 균일성을 가지므로 낮은 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)를 갖는 플라스틱 기판 위에 적용하기에 적합하다[10]. 따라서 본 실험에서는 FTS 장비를 사용하여 polyethylene naphthalate(PEN) 플라스틱 기판 위에 가스 차단막으로 사용된 ZrO₂ 박막의 특성분석들을 통해 FOLED에 적용가능성에 대해 연구하였다.

2. 실험

그림 1에서와 같이 본 실험에서 사용된 FTS 장비는 박막 증착시 2개의 3인치 타겟과 2.5×2.5 cm의 기판 4개가 장착가능하며 균일한 박막을 얻기 위해 기판의 회전을 자동 제어 할 수 있고, 고진공에서의 박막증착 조건을 위해 turbo molecule pump(TMP)를 사용하여 10⁻⁷ torr까지 제어할 수 있도록 설계 되어있다. 특히 양쪽을 마주 보고 있는 영구자석들의 극성을 NS:SN, NS:NS, NN:SS의 3가지 형태로 변형이 가능하므로 실험목적에 따라 원하는 밀도의 박막을 제작할 수 있다. 본 실험에서는 영구자석들을 서로 반대 극성인 순방향(NS:SN)으로 대향시켜 타겟과 타겟 사이에 대칭형태의 플라즈마가 집속되어 γ -전자가 양쪽 타겟 사이의 공간에서만 왕복 싸이클로트론 운동을 하면서 활성화 가스의 이온화를 촉진시켜, 플라즈마

중심부에 고밀도 플라즈마를 형성하였다. 플라즈마용 활성화 가스는 미세유량조절밸브(mass flow controller, MFC)를 사용하여 1~150 sccm까지 미세조절이 가능하다. 특히 FTS 장비는 자동제어 장치를 사용하여 타겟 간의 거리 (d_{TT}) 및 타겟과 기판과의 거리 (d_{TS})를 조절할 수 있으므로 다양한 조건에서의 실험이 가능하다.

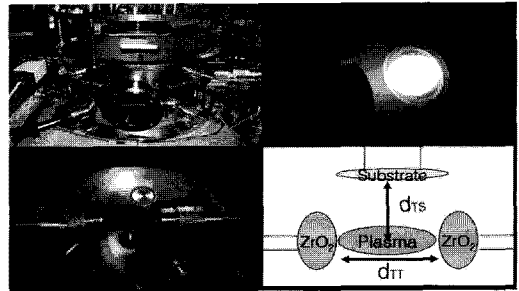


그림 1. (a) FTS 장비, (b) 박막 증착시 형성된 플라즈마, (c) FTS 장비내에 장착된 타겟, (d) FTS 장비 내부의 모식도.

Fig. 1. Pictures of (a) the FTS apparatus, (b) the plasma formed during film deposition, (c) two targets in the FTS system, and (d) the diagram of the inside in the FTS system.

FTS를 이용한 보호막 제작을 위한 ZrO₂ 타겟의 제작과정은 우선 일본 고순도사의 4N (99.99%) 분말들을 사용하여 전기로에서 600 °C의 60분 동안 분말의 습기를 제거 하였다. 열처리된 분말은 핸드밀(hand mill)과 볼밀(ball mill) 방법으로 교반 및 분쇄작업을 반복하고, 1200 kg·weight/cm²의 압력으로 3인치 펠렛(pellet) 형태로 압착한 후에 1150 °C에서 90분 동안 소결과정을 거쳐 ZrO₂ 타겟을 고형화 하였다. 제작된 타겟을 사용한 ZrO₂ 박막의 증착조건은 아래의 표 1과 같다. 제작된 ZrO₂ 박막의 표면 구조를 분석하기 위해서는 Tecscos사의 원자 힘 현미경(atomic force microscope, AFM)과 박막 두께를 측정하기 위해서는 VEECO사의 α -step 장치를 사용하였다. PEN 기판위에 ZrO₂ 보호막의 증착 유무에 따른 수분투습율은 Prermatran W3/31 (Mocon, Inc.)을 이용하여 상대습도(relative humidity, RH) 100%의 조건에서 N₂ 가스의 유량을 9.8 sccm으로 주입하여 약 36시간동안 측정되었다.

표 1. FTS를 이용한 ZrO₂ 박막의 증착조건.

Table 1. Deposition conditions of ZrO₂ thin film using FTS system.

Target	ZrO ₂ (99.999 %)
Distance between targets (d _{TT})	14 cm
Carrier gas	Ar, 50 sccm
Base pressure	3×10 ⁻⁶ torr
Working pressure	3.7×10 ⁻³ torr
RF-power	300 W
Substrate	PEN
Rotation	10 rpm
Deposition time	1, 2, 3 hr

3. 결과 및 고찰

그림 2는 FTS의 최적의 공정 조건을 찾기 위해 캐소드에 부착된 영구자석의 극성 방향을 순방향으로 설계한 경우 형성되는 플라즈마 모식도를 나타낸 것이다. 그림에서 순방향 극성의 경우 γ -전자가 양쪽 타겟 사이의 공간에서만 왕복 운동을 하여 분위기 가스의 이온화를 촉진 하고 고밀도 플라즈마를 형성할 수 있다. 이는 기존의 직류 2극 평형 방식이나 RF 평판형 마그네트론 스퍼터링 장치의 증착율 보다 10배 이상 높으며, 저온 고속 증착이 가능하다[9]. 반면 역방향(NS:NS)의 경우에는 마그네트가 같은 방향으로 바라보게 되어 플라즈마가 분산되므로 제작된 박막의 밀도가 낮아 순방향에 비해 박막 특성이 저하된다.

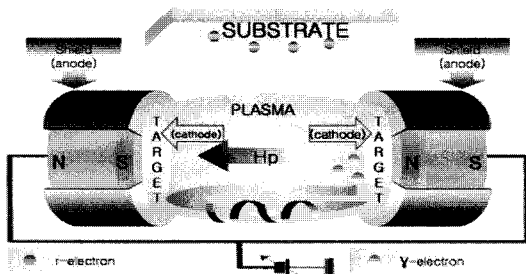


그림 2. 영구자석의 극성 배열이 순방향(NS:SN)일 때 형성되는 플라즈마 모식도.

Fig. 2. Diagram of plasma formed in case polarity direction of permanent magnets is a forward array(NS:SN).

그림 3은 d_{TT}가 14 cm 인 조건에서 열전도도이 프(thermal tape)를 이용해 ZrO₂ 박막 증착시 실제 측정된 기판온도를 나타낸 것이다. 증착 시간이 1, 2, 3 시간으로 증가함에 따라 측정된 기판 온도는 각각 39 °C, 63 °C, 69 °C 이다. 이는 본 실험에서 사용된 FTS 증착법이 저온 공정을 요구하는 FOLED의 공정에 활용시 기존 스퍼터링 방법에 비해 플라즈마에 의해 발생하는 플라스틱 기판 및 박막의 열 손상을 감소시킬 수 있다[9].

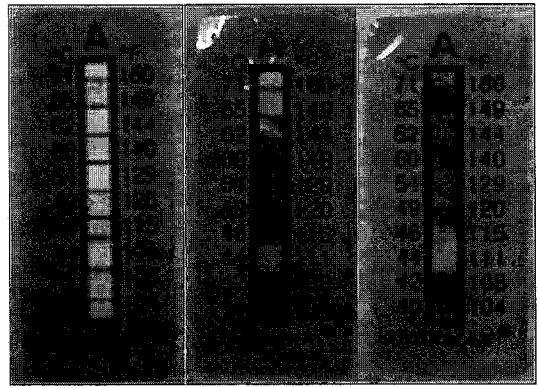


그림 3. Thermal tape를 이용해 (a) 1시간, (b) 2 시간, (c) 3시간동안 ZrO₂ 박막 증착시 측정된 기판 온도.

Fig. 3. Pictures of the substrate temperatures measured using thermal tape after ZrO₂ film deposition for (a) 1 hr, (b) 2 hr, and (c) 3 hr.

그림 4는 박막 증착시 실시간으로 측정된 기판의 온도 변화의 그래프를 나타내었으며, 그림 4(a)에서 d_{TT}와 d_{TS}는 각각 14 cm, 13 cm로 하였으며 300 W에서 증착된 ZrO₂ 박막의 증착시간에 함수에 따라 측정되었다. 그림 4(b)는 박막의 두께가 300 nm (증착시간 3시간)으로 증착하여 d_{TS}의 함수에 따라 증착된 박막의 중앙부분(center)과 가장자리부분(edge)의 기판온도를 측정된 결과이다. 거리가 가장 짧은 70 mm의 d_{TS}에서도 박막 중앙부분의 기판의 온도는 60 °C 이하로 나타났으며 가장자리 부분은 약 40 °C의 낮은 온도를 나타내고 있다. 이러한 측정결과는 플라즈마에 의해 초래하는 열 손상을 줄이는 FTS 시스템의 저온 성막 가능성을 보여준다.

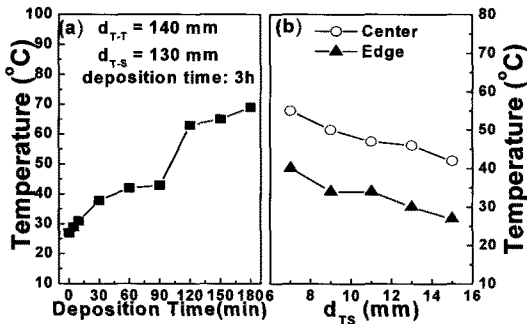


그림 4. ZrO₂ 박막 증착시에 (a) 증착 시간과 (b) 타겟과 기판사이의 거리 함수에 따라 측정된 기판의 온도변화.

Fig. 4. Substrate temperature measured as a function of (a) the deposition time and (b) of the distance between target and substrate during ZrO₂ film deposition.

그림 5는 2.5×2.5 cm의 PEN 기판 위에 1, 2, 3 시간동안 증착된 ZrO₂ 박막의 중심으로부터 가장자리 방향으로 5 mm 간격으로 측정된 각각의 두께로부터 박막의 균일성을 비교한 것이다. 분석결과 시간에 따라 제작된 ZrO₂ 박막에서 각 위치에서의 증착 두께의 차이는 약 4.5 %로 FTS 장치에 의해 제작된 ZrO₂ 박막의 균일성이 매우 우수함과 동시에 AFM 측정결과 조밀한 박막 구조를 갖는 것으로 확인하였다(본 결과에는 나타내지 않음). 본 실험에서 FTS법에 의해 제작된 ZrO₂ 박막을 플라스틱 기판위에 적용시 거친 표면을 갖는 플라스틱 기판과 양전극 사이에서 완충층으로 작용할 뿐만아니라 균일한 표면을 갖는 계면층으로 작용할 수 있다. 또한 ZrO₂ 위에 성장되는 투명 전도막은 결정 모양과 사이즈에서 매우 균일한 결정구조를 가짐으로써 전극과 유기물층간의 계면 특성을 개선시켜 FOLED 소자의 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다[10,11].

그림 6은 가스 차단막으로 증착된 ZrO₂ 박막의 증착 유무에 따른 PEN 기판의 수분투습을 그래프를 나타낸 것이다. Prermatran W3/31 (Mocon, Inc.) 시스템을 이용한 수분투습을 측정법은 N₂ 분위기에서 RH 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

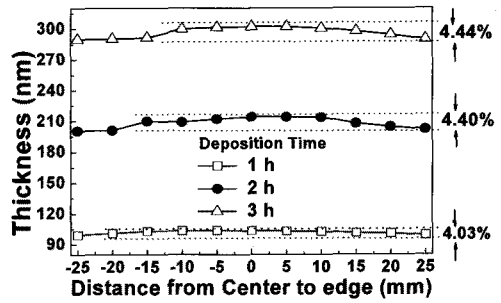


그림 5. ZrO₂ 박막에서 중간 지점으로부터 가장자리 방향으로 거리의 함수로 측정된 박막의 두께.

Fig. 5. Film thickness as a function of the distance from the center to edge in ZrO₂ film.

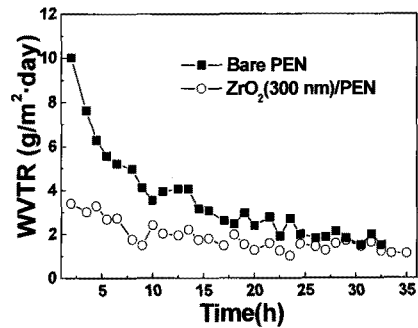


그림 6. ZrO₂ 보호막 증착 유무에 따른 PEN 기판의 수분투습을 그래프.

Fig. 6. WVTR graphs for PEN substrate without and with ZrO₂ barrier.

감지하여 검출된 수분의 농도를 g/m²/day의 단위로 나타내는 것이다[12]. PEN 기판의 WVTR은 약 3 g/m²/day으로 나타났으며, ZrO₂ 가스 차단막을 증착후의 PEN 기판의 WVTR은 약 1.5 g/m²/day의 약간 감소된 수분투습율을 나타냈다. 이러한 측정결과는 본 실험에서 제작된 ZrO₂ 가스 차단막이 대기중의 수분 및 산소로부터 플라스틱 기판을 통해 FOLED의 내부로 침투하는 것을 막아주는 보호막으로 적용할 수 있는 가능성을 나타내며 향후 박막의 두께를 증가시키거나 무기물/무기물 또는 유기물/무기물 다층박막 형태를 가짐으로써 더 낮은 투습율을 갖는 가스 차단막 제작이

가능할 것이라 사료된다. 또한 ZrO_2 와 같은 단일 무기박막들에서 투습 특성이 큰 이유는 기판과 무기 박막간의 접착력, 표면 거칠기, 표면의 이물질, 박막 코팅후의 표면 결점(주로 pinhole) 문제 등 때문에 높게 나타날 수 있으므로 박막의 구조적인 특성 개선을 통해서 투습율을 낮출 수 있다[4].

4. 결 론

본 연구에서 사용된 FTS 장치는 저온 성막이 가능하여 유리 기판에 비해 유리전이 온도가 낮은 플라스틱 기판 위에 박막을 형성하기에 적합하다. 또한 기판과 타겟이 수직형태로 있기 때문에 박막 증착시 기판에 충돌하는 높은 에너지에 의한 손상을 줄일 수 있을 뿐만아니라 고밀도 플라즈마 형성에 의해 매우 균일한 박막을 형성할 수 있으므로 플라스틱 기판 위에 보호막을 증착하기 위한 공정으로 적합하다.

FTS 장치에 의해 1, 2, 3 시간동안 증착된 ZrO_2 박막은 시료의 각 위치에 따라 약 4.5 %의 두께 균일성을 가짐과 동시에 매우 조밀한 박막을 형성하여 FOLED의 기판 위에 보호막으로 적용시 대기중의 수분과 산소 및 플라스틱 기판의 솔벤트 성분이 유기물내로 침투하는 것을 막아주어 소자의 수명특성 향상에 기여할 것으로 기대한다. 뿐만아니라 본 연구에서 연구된 ZrO_2 및 새로운 물질들을 이용하여 다층의 가스 차단막을 제작할 경우, 낮은 수분투습율을 가지면서 뛰어난 전기적 및 광학적인 특성을 갖는 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 한국산업재단의 지역혁신인력양성사업(2008년도)과 포항 NCNT의 나노인력양성특별 프로그램 사업의 지원에 의한 것임.

참고 문헌

- [1] K.-H. Choi, H.-J. Nam, J.-A. Jeong, S.-W. Cho, H.-K. Kim, J.-W. Kang, D.-G. Kim, and W.-J. Cho, "Highly flexible and transparent $InZnSnO_x/Ag/InZnSnO_x$ multilayer electrode for flexible organic light emitting diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 92, p. 223302, 2008.
- [2] 이진호, 추혜용, 서경수, 강광용, "플렉시블 디스플레이", *전자통신동향분석*, 20권, p. 48, 2005.
- [3] S. H. Kwon, S. Y. Paik, and J. S. Yoo, "Electroluminescent properties of MEH-PPV light-emitting diodes fabricated on the flexible substrate", *Synth. Met.*, Vol. 130, p. 55, 2002.
- [4] 김광호, 이주원, 김영철, 주병권, 김재경, "유기 EL 보호층으로 적용하기 위한 무기 복합 박막의 투습율 특성 연구", *전기전자재료학회 논문지*, 17권, 4호, p. 432, 2004.
- [10] M. Drofenik, "Oxygen partial pressure and grain growth in donor-doped $BaTiO_3$ ", *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 70, p. 311, 1987.
- [5] J.-Y. Yang, S.-T. Kim, J.-S. Hong, J. Y. Kim, W.-P. Hong, J.-J. Kim, S.-H. Park, H.-M. Kim, and J.-Y. Moon, "Passivation properties of inorganic composite films packed around Ca cells by electron-beam evaporation technique", *J. Korean Phys. Soc.*, Vol. 50, p. 910, 2007.
- [6] 백용균, 안중호, " ZrO_2 의 입자 크기와 상분포에 미치는 소결분위기 영향", *한국세라믹학회지*, 36권, p. 1198, 1999.
- [7] K.-H. Kim, "The preparation of indium tin oxide films as a function of oxygen gas flow rate by a facing target sputtering system", *J. Ceram. Process. Res.*, Vol. 8, p. 19, 2007.
- [8] 김건희, 금민중, 김한기, 손인환, 장경욱, 이원재, 최형욱, 박용서, 김경환, "FTS법을 이용한 ITO 박막의 제작", *전기전자재료학회논문지*, 17권, 11호, p. 1230, 2004.
- [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, p. 245, 2003.
- [10] 김중정, 양준모, 임관용, 조홍재, 김원, 박주철, 이순영, 김정선, 김근홍, 박대규, "Si 기판에서 원자층 화학 기상 증착법으로 제조된 Al_2O_3 및 ZrO_2 유전 박막의 결정학적 특성 및 계면 구조 평가", *한국재료학회논문지*, 13권, 8호, p. 497, 2003.
- [11] A. Mitsui and K. Masumo, "Effect of a

J. of KIEEME(in Korean), Vol. 22, No. 5, May 2009.

zirconium oxide undercoat on microstructure and properties of tin-doped indium oxide films for organic light emitting devices",

Thin Solid Films, Vol. 442, p. 140, 2003.

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