

고분자 기판에 증착한 ITO 박막의 Bending 효과

Bending Effects of ITO Thin Film Deposited on the Polymer Substrate

김상모¹, 임유승¹, 최형욱¹, 최명규¹, 김경환^{1,a}

(Sang-Mo Kim¹, You-Seung Rim¹, Hyung-Wook Choi¹, Myung-Gyu Choi¹, and Kyung-Hwan Kim^{1,a})

Abstract

ITO thin film was deposited on PC substrate in Facing Targets Sputtering (FTS) system with various sputtering conditions. After it is applied to external bending force, we investigated how change the surface and electrical property of as-deposited ITO thin film. As the L(face-plate distance) of substrate decreases, it found that the maximum crack density is increasing at the center position and decreasing crack density as goes to the edge. So to apply same curvature (r) and bending force to PC substrate with ITO thin film, we fixed the L that is equal to curvature radius ($2r$). Before bending test, ITO thin films that deposited in the input current of 0.4 A and thickness of 200 nm already had biaxial tensile failure because of each different CTE (Coefficient of Thermal Expansion) and Others had been shown no bending or crack. After bending test, all samples had been shown cracks at about 200 times and as increasing the crack density, resistivity increased.

Key Words : FTS, ITO, Bending, PC

1. 서론

LCD, PDP, OLED 등과 같은 평판 디스플레이 (Flat Panel Display) 시장에서 제조업체 간 경쟁이 치열해지고 있는 가운데, 차세대 디스플레이인 Flexible display에 대한 관심이 증가하고 있으며, 현재 활발한 연구가 진행되고 있다. Flexible display는 유리 기판 대신에 기판 재료로써 휘어지고, 광투과율이 좋은 고분자 기판을 사용한다. 대표적인 고분자 기판에는 PC (polycarbonate), PES (polyethersulphone), PET (polyethylene), PMMA (polymethyl methacrylate) 등이 있다. 이러한 고분자 기판은 유리 기판에 비해서 두께가 얇고 (<200 μm), 가볍고, 가격이 저렴하며, 뛰어난 광투과율의 특성을 가지고 있다. 하지만 고분자 기판은 수분과 열에 약하여 LCD, PDP, OLED 등의 Indium Tin

Oxide(ITO) 투명전극 패턴 형성시 기판의 변형을 가져올 수 있다[1].

특히 평판 디스플레이에 사용되는 ITO 투명전극은 휨이나 외부 충격에 깨지기 쉽기 때문에 Flexible display에 적용시 기판의 손상뿐만 아니라, 기판의 휨에 따라 물질의 깨짐(brittle)으로 인한 미소 크랙(micro-crack)이 발생하여 소자 적용시 예상치 못한 전기적 short 혹은 open 현상이 발생할 수 있고, 고분자 기판과 박막 사이의 낮은 adhesion 때문에 생기는 박막 및 기판 사이의 박리(debonding) 현상으로 인한 소자의 동작이 불가능하게 된다. 따라서 고분자 기판위에 증착된 물질의 휨에 대한 특성 변화 분석과 최적의 증착 조건을 위한 실험이 선행되어야 한다[2,3].

본 연구에서는 디스플레이 투명전극 재료로 사용되는 ITO 박막을 대향 타겟식 스퍼터링 (Facing Target Sputtering, FTS) 장치를 이용하여 고분자 기판인 polycarbonate (PC) 기판위에 다양한 증착 조건에서 ITO 박막을 증착 시킨 후에, 기판을 Two-point bending test[4] 한 후에 박막의 Crack density에 따른 전기적 변화를 관찰하였다.

1. 경원대학교 전기공학과

(경기도 성남시 수정구 복정동 산 65)

a. Corresponding Author : khkim@kyungwnon.ac.kr

접수일자 : 2008. 4. 7

1차 심사 : 2008. 4. 21

심사완료 : 2008. 6. 23

2. 실험

그림 1은 실험에 사용된 대향 타겟식 스퍼터링 (Facing Targets Sputtering, FTS) 장치의 구조도를 나타낸 것이다. FTS 장치의 특징은 기판을 두 타겟 사이의 중앙에서 이격된 곳에 위치하여, 스퍼터링시 발생하는 고에너지 입자의 충돌에 의한 기판 손상을 최소화 시킬 수 있는 장점을 가지고 있다[4].

실험에 사용된 FTS 장치에 장착된 타겟과 기판 거리를 100 mm에 위치시키고, 1 mTorr의 낮은 공압력에서 ITO 박막을 Polycarbonate (PC) 기판에 증착시켰다. 자세한 증착 조건은 표 1에 나타내었다.

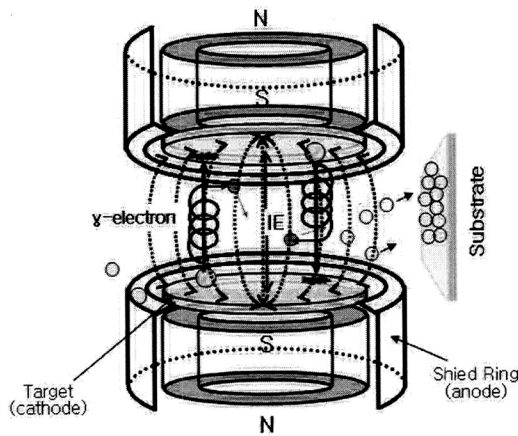


그림 1. 대향타겟식 스퍼터링 장치 구조도[1].

Fig. 1. Facing targets sputtering(FTS) apparatus [1].

실험에 사용된 PC 기판(i-components社, 200 μm)을 증착 실험에 앞서, IPA에서 초음파 세척한 후 오븐에서 80 °C의 온도로 30분 동안 건조하여 준비하였다.

표 1. 박막 증착 조건.

Table 1. Deposition condition.

Parameters	Conditions
Targets	ITO (SnO ₂ 10 wt.%)
Substrate	PC (polycarbonate, 200 μm)
Substrate Temperature	R.T.
Base pressure	2.1×10 ⁻⁶ Torr
Working pressure	1 mTorr
Ar:O ₂ Gas flow	10:0.5 sccm

사전 실험을 통하여, 유리 (Corning 2948, 75×25 mm) 기판상에 ITO 박막을 0.2 A, 15분간, 1 mTorr 분위기에서 증착한 후, 위치별 두께를 측정하였다. (전체 평균=180 nm) 두 타겟간 거리는 100 mm이고, 기판은 중앙에서 100 mm 이격된 곳에 위치하였다. 그림 2는 ITO 박막의 위치별 두께 분포를 나타낸 것이다.

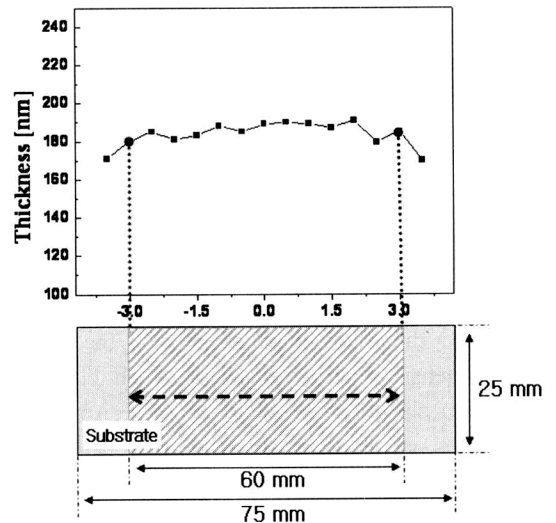


그림 2. ITO 박막의 위치별 두께 분포.

Fig. 2. Thickness distribution of ITO thin film.

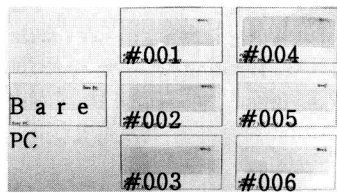
그림 2에서 유리 기판위에 증착된 ITO 박막은 기판의 가장자리를 제외하고는 두께가 균일하게 분포함을 확인할 수 있다. 따라서 실험에 사용된 PC 기판에 증착된 ITO 박막은 중앙 부분에서 좌우 각각 30 mm 부분(음영색 부분)을 절단하여 6개의 샘플을 Bending 실험에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

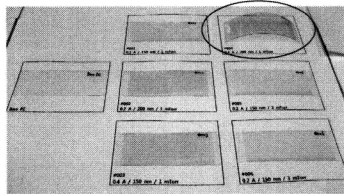
그림 3은 다양한 증착 조건에서 ITO 기판을 증착한 PC 기판과 Bare PC 기판을 나타낸 것이다. PC 기판과 ITO 박막의 열팽창계수 (Coefficient of Thermal Expansion, CTE)가 각각 5 ppm/K, 50 ppm/K이고, Young's modulus (E)는 120 GPa, 5 GPa 값을 가지고 있다. 따라서 PC 기판상에 ITO 박막을 증착시 CTE 값이 작은 증착면쪽으로 블록하게 휘어진다. 특히, 일반적인 Sputtering법을 이

용한 박막 증착시, 증착 압력 및 투입 방전 전류가 증가할수록 고에너지 입자에 의한 기관 및 박막 표면의 손상이 증가하며, 특히 높은 열이 발생한다. 따라서 고분자 기관에 박막 증착시 기관과 박막의 다른 열팽창계수(CTE)로 인하여 휨 현상이 발생한 것이다[3,5].

그림 3에서 투입 전류 0.4 A, 두께 200 nm 조건에서 제작 #004 샘플은 다른 샘플과 비교했을 때, 기관의 휨 현상이 발생되었음을 확인 하였다. 이는 앞에서 언급한 기관과 ITO 박막의 서로 다른 열팽창계수로 인하여 증착 시간 동안에 다른 ITO 박막 증착 조건과 달리 높은 투입 전류(0.4 A)에 따른 고에너지 입자의 증가와 충돌로 인하여 온도가 상승했다가 증착 후에 상온으로 하강하게 되면, 고분자 기관과의 열팽창 계수 차이로 인한 잔류 응력을 가지게 된다. 따라서 기관의 위쪽으로 블록하게 휨 현상이 발생한 것으로 사료된다[5].



(a)



(b)

그림 3. ITO 박막이 증착된 PC와 Bare PC 기관.
Fig. 3. Photograph of the PC with ITO thin film and bare PC substrate.

박막의 잔류 응력은 재료의 열팽창 계수(CTE) 차이에 의한 열적 응력과 성장 과정에서의 이온의 충돌, 불순물 유입, 내부적 결함 등으로 인한 내부 응력이 원인이 되어 발생하며, 생성온도와 사용온도의 차이가 크지 않을 경우 내부 응력이 크게 나타난다. 내부 응력은 압축응력(compressive stress)과 인장응력(tensile stress)의 두 가지 형태로 나타나며 박막의 경우 대부분 압축응력이 나타난다.

$$\sigma = \frac{1}{6r} \left[\frac{E_s}{(1-\nu_s)} \right] \left[\frac{t_s^2}{t_f} \right] a \quad (1)$$

σ =잔류응력, t_s =박막두께, t_f =기관의 두께, E_s =기관의 Young's module, ν_s =기관의 Poission' ratio, r =기관/박막 복합체의 곡률[6]

위 (1) 식에 의해 잔류응력은 박막 및 기관 두께와 물성에 영향을 받는다. 따라서 ITO 박막의 잔류응력과 두께 의존도에 따라 박막의 밀착력 변화 및 기관의 휨, crack 발생 등을 야기할 수 있다.

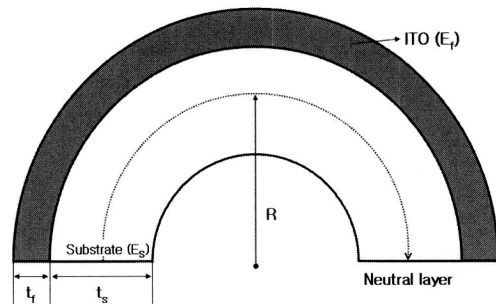


그림 4. ITO 박막이 증착된 PC 기관의 Bending.
Fig. 4. A cross-section of PC substrate with ITO film in bending state.

그림 4는 ITO 박막이 증착된 PC 기관의 Bending 실험 모습을 나타낸 것이다. 실험에 사용된 PC 기관의 길이는 60 mm이다. (그림 2) 만약 반지름 r 인 호의 길이와 기관의 길이가 같다면, $\pi r=60$ 이 된다. 여기서 L(face-plate distance)을 지름(2r) 이라고 한다면, $L=2*60/\pi=38.21$ mm이 된다. 따라서 Bending시 L 값이 2r 값보다 작아지면 기관은 부채꼴에서 원형, 타원형에 가깝게 변형된다.

Gulati와 Mathewson의 optical fiber에 적용한 Bend의 기하학적 구조에 대한 분석에 따르면, L 값이 작아지면, 가장 자리부분으로 이동할수록 stress가 작아진다. bending curvature는 기관의 두께와 Young's moduli에 결정된다. 따라서 $L=2r$ 인 지점에서는 기관 및 증착된 ITO 박막에 균일한 힘을 전달할 수 있다[2,3].

그림 5에서와 같이 ITO 박막과의 두께를 각각 t_f 와 t_s 라 가정한다면, (Park et al, 2003,[5]) ϵ_s 는 local elongation, z_n 는 neutral line, $\sigma(z)$ 는 각 지점의 stress, E_s 는 기관의 Young's modulus이다.

표 2. 제작된 샘플의 제작조건 및 측정값.

Table 2. Parameter of as-deposited samples.

Sample No.	Input Current	Thickness	Working pressure	L (Bending 전)	Resistivity (Bending 전)
#001	0.2 A	150 nm	1 mTorr	60 mm	$8.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
#002	0.2 A	200 nm	1 mTorr	60 mm	$7.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
#003	0.4 A	150 nm	1 mTorr	60 mm	$9.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
#004	0.4 A	200 nm	1 mTorr	55 mm	$1.5 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$
#005	0.2 A	150 nm	2 mTorr	60 mm	$9.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$
#006	0.2 A	150 nm	3 mTorr	60 mm	$4.2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

$$\epsilon_z = \frac{z - z_n}{R} \quad (2)$$

$$\mathcal{F}(z) = E_s \epsilon_s(z) = E_s \left(\frac{z - z_n}{R} \right) \quad (3)$$

F_s 과 F_f 는 기판과 막에 작용하는 힘이다. 그리고, σ_f 는 평균 막의 stress를 나타낸 것이다. 따라서 neutral line (z_n)에서의 기판과 막에 작용하는 힘은,

$$F_s + F_f = 0 \quad (F = \sigma t = \int_0^t \sigma(z) dz) \quad (4)$$

$$\int_0^{t_s} \frac{E_s}{R} (z - z_n) dz + \int_{t_s}^{t_s+t_f} \sigma_f = 0 \quad (5)$$

만약 z 에 독립적이라고 가정하면,

$$z_n = \frac{t_s}{2} + \frac{R\sigma_f t_f}{E_s t_s} \quad (6)$$

또한 M_s 과 M_f 을 기판과 막에 작용하는 moment라고 한다면, neutral line에서의 기판과 막의 총 moment는,

$$M_s + M_f = 0 \quad (M = \int_0^t \sigma(z) z dz) \quad (7)$$

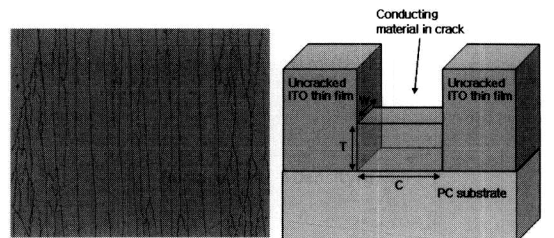
$$\int_0^{t_s} \frac{E_s}{R} dz + \int_{t_s}^{t_s+t_f} \sigma_f (z - z_n) dz = 0 \quad (8)$$

따라서 막에 작용하는 평균 stress는,

$$\sigma_f = \frac{E_s t_s^3}{6R_f(t_s + t_f)} \quad (9)$$

실험에 사용된 PC 기판의 두께 t_s 는 200 μm 이다. 그러나 기판위에 증착된 ITO 박막의 두께 t_f 는 150-200 nm로 기판 두께와 비교하여 막 내부의 stress의 영향은 거의 없다고 한다면, 막의 stress에 대한 영향은 기판에 영향을 받게 된다. 따라서 기판과 ITO 박막의 neutral line는 기판의 1/2 지점(100 μm)이다.

그림 5는 다양한 증착 조건에서 제작된 ITO 박막의 Bending 횟수에 따른 저항의 변화율을 나타낸 것이다. 표 2에 각 샘플의 제작 조건 및 측정값을 나타내었다. Bending 전후에 광학 현미경을 통하여 표면의 crack 정도를 확인 후에 four-point probe를 통하여 저항값을 측정하였다.



(a) #004 표면사진

(b) crack 생성

그림 5. 샘플의 표면 사진과 Crack 생성원리[8].

Fig. 5. Development of film's crack[8].

그림 5는 #004 샘플의 표면 사진과 crack의 생성 원리를 나타낸 것이다. 저항식 $R = \rho l/A$ 에서 단면적(A)이 감소하고 길이(l)가 증가하면, 저항도 증가한다. 따라서 기판위에 증착된 ITO 박막의 crack density가 증가하면 저항도 증가하게 된다 [8]. 앞서서 언급한 균일한 bending 힘이 기판에 작용한다면($L=2r$), ITO 박막에도 각 위치에 동일한 힘이 작용하게 된다. bending의 횟수가 늘어남에 따라서 기판위에 증착된 ITO 박막의 crack수가 증가하게 되고, 저항은 계속 증가하게 된다. 하

지만, 균일한 힘이 막에 작용하지만, 광학 현미경을 통하여 관찰한 결과 위치별 crack density는 차이가 발생하였다. 각 샘플의 위치별 저항을 5회 측정하여 평균값을 계산하였다. 투입전류 0.4 A, 200 nm로 증착한 (#004)은 bending 실시 전에 광학 현미경을 통하여 crack이 부분적으로 발생했음을 관찰할 수 있었다. 특히 crack이 생긴 부분과 다른 부분의 저항값은 각각 1.5×10^{-3} 과 5×10^{-4} $\Omega \cdot \text{cm}$ 이었다. 표 2에서 bending전 샘플 #004의 저항값이 다른 샘플과 비교해서 높은 것은 bending 전에 부분적으로 crack이 발생하여 영향이 미친 것으로 사료된다.

그림 6은 다양한 조건에서 증착된 ITO 박막의 bending 횟수에 따른 저항변화율을 나타낸 것이다. #001과 #003은 두께는 150 nm로 동일하고 투입 전력이 각각 0.2와 0.4 A이다. 높은 투입 전력에서 증착된 ITO 박막이 bending시 저항변화율이 크게 나타났다. 공정 변화에 따라 증착된 #005와 #006은 100회의 bending의 변화가 크지 않지만, 그 이후에 저항변화율이 증가함을 확인하였다.

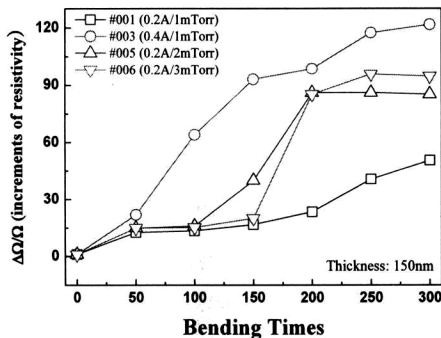


그림 6. Bending 횟수에 따른 저항변화율.

Fig. 6. Increment of resistivity by bending times.

4. 결론

본 연구에서는 FTS 장치를 이용하여 PC 기판 위에 다양한 증착 조건에서 제작된 ITO 박막을 증착한 후에, bending을 실시하여 표면 관찰 및 전기적 특성을 분석하였다.

그 결과 0.4 A에서 증착된 경우 높은 고에너지 입자에 따른 온도 상승으로 인하여 기판과 박막의 다른 CTE로 인하여 기판의 휨 현상이 발생하였고, crack도 발생하였다. 특히 crack 부분의 저항값을 측정한 결과 1.5×10^{-3} $\Omega \cdot \text{cm}$ 이었고, bending 횟수가 증가함에 따라 crack density가 높아지고, 저항변화율이 크게 나타났다. 투입전력 0.2 A, 막 두께

150 nm로 증착된 샘플에서 bending후에도 저항변화율이 적었다. 따라서 고분자 기판에 ITO 박막은 낮은 투입 전류와 공정 압력에서 제작되어야 한다.

감사의 글

본 연구는 성남시와 성남산업진흥재단의 산학연관 교류 협력 사업의 일환으로 수행하였음.

참고 문헌

- [1] 조범진, 김경환, "PC 기판상에 제작된 ITO 박막의 특성", 전기전자재료학회논문지, 20권, 2호, p. 162, 2007.
- [2] 박준백, 황정연, 서대식, 박성규, 문대규, 한정인, "Flexible display 기판 위에 bending에 따른 ITO 필름의 stress분포", 전기전자재료학회논문지, 16권, 12호, p. 1115, 2003.
- [3] 박준백, 서대식, 이상극, 이준웅, 김영훈, 문대규, 한정인, "고분자 기판의 휨 스트레스에 대한 Encapsulation층의 효과", 전기전자재료학회논문지, 17권, 4호, p. 443, 2004.
- [4] G. P. Crawford, "Flexible flat panel displays", Series in Display Technology, p. 99, 2005.
- [5] J. M. Park, J. S. Hong, J. Y. Yang, J. J. Kim, S. H. Park, and H. M. Kim, "Bending effects of indium-zinc oxide thin films deposited on polyethylene terephthalate substrate by radio frequency magnetron sputtering", Journal of the Korean Physical Society, Vol. 48, No. 6, p. 1530, 2006.
- [6] Y. Leterrier, L. Médicoa, F. Demarco, J.-A. E. Manson, U. Betz, M. F. Escolà, M. Kharrazi Olsson, and F. Atamny, "Mechanical integrity of transparent conductive oxide films for flexible polymer-based displays", Thin Solid Films, Vol. 460, p. 156, 2004.
- [7] J. W. Han, Y. H. Kim, J. H. Kim, J. Y. Hwang, and D. S. Seo, "Analysis of ITO on polymer substrate by external bending force", Trans. EEM, Vol. 6, No. 4, p. 149, 2005.
- [8] D. R. Cairns, R. P. Witte II, D. K. Sparacin, S. M. Sachsman, D. C. Paine, G. P. Crawford, and R. R. Newton, "Strain-dependent electrical resistance of tin-doped indium oxide on polymer substrates", Applied Physics Letters, Vol. 76, No. 11, 2000.