

스퍼터링된 산화 아연 박막의 레이저 직접 식각 시 기판에 의한 영향

오기택¹, 권상직¹, 조의식^{1,a}

¹ 가천대학교 전자공학과

Effects of Various Substrates on the Laser Direct Etching of the Sputtered ZnO Films

Gi Taek Oh¹, Sang Jik Kwon¹, and Eou Sik Cho^{1,a}

¹ Department of Electronics Engineering, Gachon University, Seongnam 461-701, Korea

(Received October 18, 2013; Revised November 8, 2013; Accepted November 18, 2013)

Abstract: Zinc oxide(ZnO) was sputtered on various glass and flexible substrates such as polyethylene terephthalate(PET) and polycarbonate(PC). A Q-switched Nd:YVO₄ laser with a wavelength of 1,064 nm was used for the direct etching of ZnO films. It was possible to obtain laser etched line patterns on the ZnO films on PC substrate at some specific laser beam conditions. In the flexible substrates, more thermal energy of laser beam is expected to be spreaded for the etching process.

Keywords: ZnO, Glass, PET, PC, Nd:YVO₄ laser, Direct etching

1. 서론

산화 아연 (zinc oxide, ZnO) 박막은 적외선 및 가시광선에서의 투과율과 전기전도성이 매우 좋고, 낮은 온도에서 박막을 증착하여도 높은 이동도를 얻을 수 있는 장점이 있다. 그리고 생산 원가가 비교적 낮으며, 산소함량에 따라 저항변화가 크기 때문에 원하는 물성을 얻기에 매우 용이하다 [1]. 이러한 특성으로 ZnO는 현재 센서용 반도체, 태양전지 혹은 디스플레이의 구동 소자 등에 널리 사용되고 있다 [2,3]. 지금까지는 주로 유리나 실리콘 웨이퍼를 기반으로 하는 기판 위에서 활용되었지만, 플렉시블 LCD (liquid

crystal display), 플렉시블 OLED (organic light emitting diode)와 같은 플렉시블 디스플레이의 빠른 발전으로, ZnO도 유리 기판뿐만 아니라 유리에 비해서 두께가 얇고, 가벼운 PET (polyethylene terephthalate)와 PC (polycarbonate)와 같은 고분자 기판에 증착되고 패터닝되고 있다.

ZnO 박막을 전자 소자의 전극 혹은 반도체 층으로 사용하기 위해서는 ZnO 층을 선택적으로 패터닝할 수 있어야 한다. 패턴 형성을 위해서 기존에는 포토리소그래피 공정과 화학적 습식 식각을 많이 사용하였다. 그러나 이 경우 포토 레지스터 코팅, 자외선 노출, 현상 및 식각시의 다양한 화학적 반응과 열처리 등과 같은 7가지 단계의 복잡한 과정이 필요하다는 단점이 있고 [4], 그 과정 속에서 높은 처리비용을 필요로 하는 많은 폐기물을 발생시킨다. 그리고 PET 기판과 PC 기판같은 고분자 기판 위에 증착된 ZnO는 고분자 기판이 포토리소그래피와 습식 식각에 사

a. Corresponding author; es.cho@gachon.ac.kr

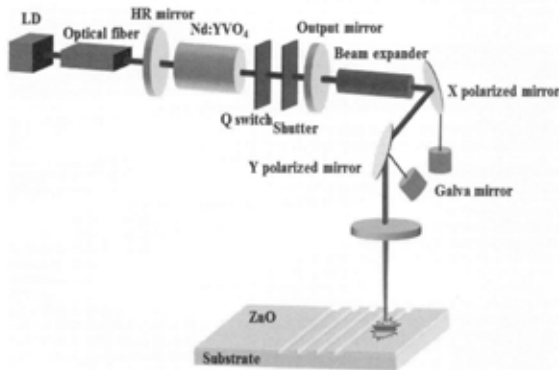


Fig. 1. Schematic of laser direct etching system.

용되는 화학물질에 약하기 때문에 기존의 포토리소그래피와 습식 식각으로 패터닝하기 어렵다. 그러므로 간략화된 새로운 패터닝 공정이 필요하다 [5,6]. 레이저 직접 패터닝을 이용하면 제작공정 단계를 간략화시킬 수 있고 [7-9], 발생하는 폐기물을 최소화할 수 있다. 기존 실험에 의하면, 유리 기판 위에 스퍼터링된 ZnO 박막의 경우 Nd:YVO₄ 레이저 빔에 의하여 식각되지 않았다 [10]. 하지만 유리에 비하여 상대적으로 열팽창계수 (coefficient of thermal expansion, CTE)가 큰 고분자 기판의 경우에는 증착된 박막의 식각이 용이할 것이라고 예상할 수 있다.

본 실험에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 유리, PET, PC 기판 위에 ZnO 박막을 증착하였고, Nd:YVO₄ ($\lambda = 1,064$ nm) 레이저 빔을 이용하여 레이저 조건에 따른 식각 상태를 알아보기 위해, 레이저의 주파수와 스캔 속도를 변화시키면서 직접 식각한 후 그 결과를 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 약 1 mm 두께를 가지는 soda-lime 유리와 PET, PC가 기판으로 사용되었다. 각각의 기판들을 인-라인 스퍼터 장비 내 로딩한 후, 1×10^{-5} Torr의 진공 분위기에서 아르곤 및 산소 가스를 각각 60 sccm과 1.5 sccm을 주입하면서 5 mTorr의 공정 압력을 유지하였다. 이후 RF magnetron sputtering 방식으로 상온에서 ZnO 박막을 500 Å 두께만큼 증착하였다.

그림 1은 레이저 직접 패터닝에 사용된 레이저 시

스템의 개략도이다. MIYACHI사의 다이오드 여기 고체 (a diode pumped solid state) Nd:YVO₄ 레이저 (ML-7111A)를 사용하여 각 기판에 증착된 ZnO 층을 식각하였다. 레이저의 파장은 1,064 nm이고, 펄스 지속시간 (pulse duration) τ 는 약 10 ns로 유지되었다. 레이저 빔의 주파수를 40 kHz, 60 kHz, 80 kHz로 변화시키는 동안 레이저 스캔 속도는 100 mm/s, 500 mm/s로 변화시키면서 ZnO 박막을 식각하였다. 이후 전자 현미경 (scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 식각된 패턴의 폭과 특성을 관찰하였다. 또한 표면단차기 (KLA TENCOR, alpha step 500)를 사용하여 ZnO의 증착된 두께를 확인하고 식각된 곳의 표면을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1은 다양한 레이저 빔 조건에 따라 유리와 PET, PC 기판상에서 나타나는 ZnO의 식각된 상태의 특성을 보여주고 있다. 레이저에 의해 박막이 식각되기 위해서 레이저 빔이 박막을 녹이고 제거할 수 있을 만한 충분한 에너지를 가져야 하고, 급속한 레이저 열로 인한 박막의 균열 한계를 넘어서는 일시적인 열탄성 응력 (thermoelastic stress)을 생산하여야 한다 [11]. 단위 면적 당 가해지는 레이저 빔의 에너지는 레이저의 반복 주파수와 속도에 영향을 받는다.

표 1에서 보듯이 유리 기판위에 증착된 ZnO의 경우는 어떠한 조건의 레이저 빔으로도 전혀 식각되지 않았다. 이것은 ZnO의 결합에너지가 레이저 빔의 에너지보다 더 크기 때문이라는 것을 알 수 있다.

Table 1. Patterning results of ZnO films after laser direct etching.

Samples	Repetition rate (kHz)	Scanning speed (mm/s)	
		100	500
ZnO/Glass	40	None	None
	60	None	None
	80	None	None
ZnO/PET	40	Brake	Discontinuous line
	60	Brake	Spot
	80	Brake	Spot
ZnO/PC	40	Brake	Line
	60	Brake	Line
	80	Brake	Discontinuous line

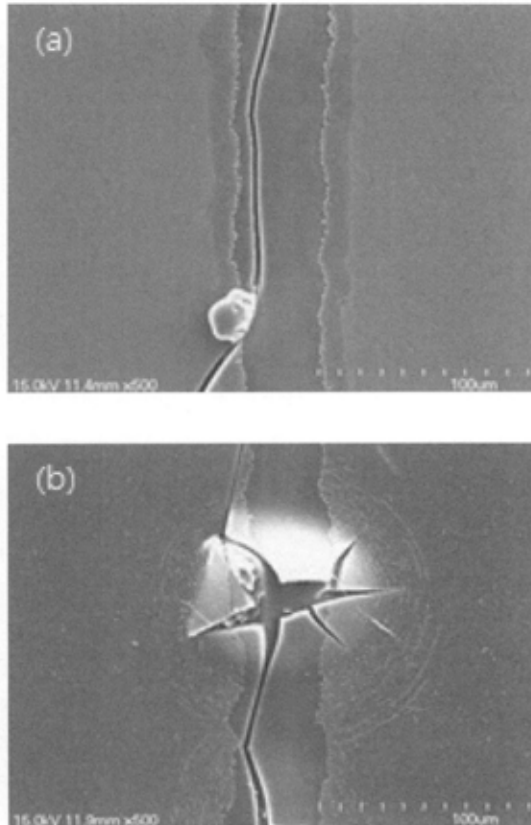


Fig. 2. SEM images of laser direct etched ZnO films on (a) PET and (b) PC substrate. The frequency and scanning speed of laser beam is 40 kHz and 100 mm/s, respectively.

PET 기판상에 증착된 ZnO 박막의 경우는, 500 mm/s 및 40 kHz의 레이저 빔 조건에서 불연속적인 선 (discontinuous line)의 형태의 식각된 모습을 보이다가 주파수가 증가하면서 점 형태 (spot)로 식각된 모습을 보여주었다. 그리고 PC 기판에서도 40 kHz, 60 kHz에서 나타나던 라인 형태의 식각된 ZnO 박막이 80 kHz로 주파수가 증가함에 따라 불연속적인 선의 모습으로 식각이 잘 안되는 것을 확인할 수 있다.

PET와 PC 기판의 경우, 레이저 빔의 주파수와 관계없이 100 mm/s의 낮은 속도에서는 높은 속도에서 보다 빔 에너지의 증침이 많이 이루어지기 때문에 기판의 단위 면적 당 기판이 견딜 수 있는 에너지의 한계보다 많은 에너지를 받게 되고, 그로 인하여 결국 기판이 손상되는 현상이 나타났다. 그림 2(a)와 2(b)는 100 mm/s의 속도와 40 kHz의 반복 주파수를 가지는 레이저에 의해 식각된 PET 기판과, PC 기판의

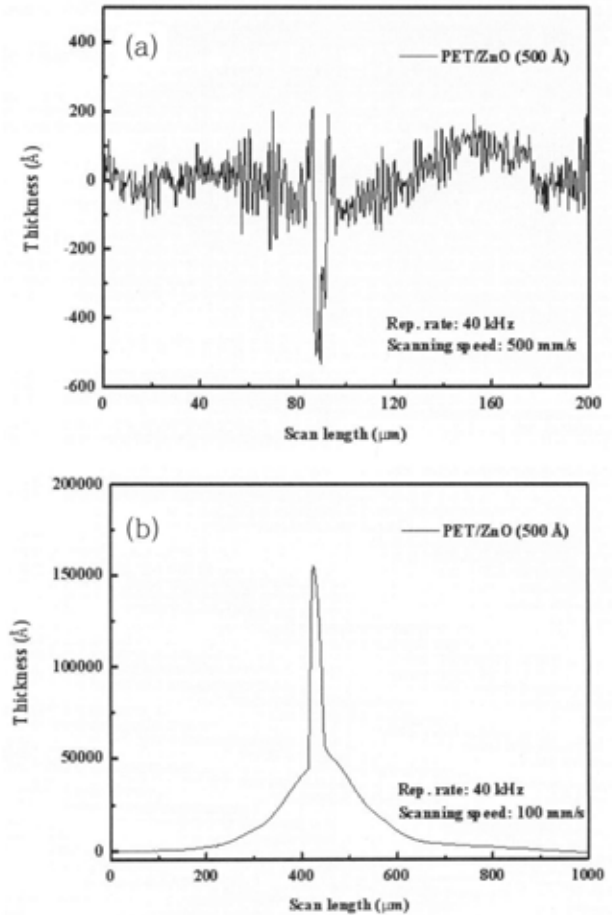


Fig. 3. Surface profiles measured across the laser etched patterns on PET substrates at a frequency of 40 kHz with a scanning speed of (a) 100 mm/s and (b) 500 mm/s.

손상된 모습을 나타내고 있다. 전자현미경 사진으로는 기판 위의 ZnO는 식각된 모습으로 보일 수도 있으나, 그림 3(a)에서 표면단차기로 측정된 레이저 빔이 스캔된 PET 상의 ZnO 표면을 보게 되면, 열로 인해 기판이 변형되어 부풀어 올랐음을 알 수 있고, 이에 따라 기판이 손상된 형태의 전자현미경 사진이 나왔다고 할 수 있다. 레이저 식각 과정 동안 PET와 PC 기판이 파괴되는 이유는 각 층의 열팽창계수 (coefficient of thermal expansion, CTE)의 차이에 의해서 나타난다고 설명할 수 있다. ZnO는 5~8 ppm/°C [12], soda-lime 유리는 9 ppm/°C [13], PET기판은 20~80 ppm/°C [14], PC기판은 70 ppm/°C의 열팽창계수를 각각 가지는데, 레이저 에칭이 되는 동안 ZnO 막과 하부 기판에 동시에 열이 가해지고 이때 큰 CTE

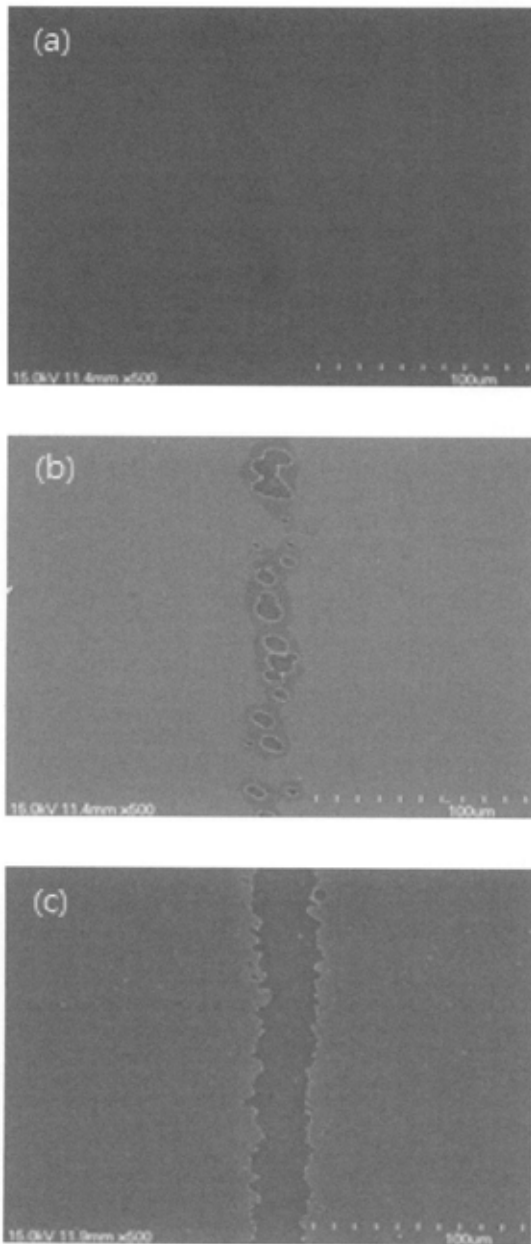


Fig. 4. SEM images of laser direct etched ZnO films on (a) glass, (b) PET and (c) PC substrate. The frequency and scanning speed of laser beam is 40 kHz and 500 mm/s, respectively.

값을 가지는 층에 인장 응력 (tensile stress)을 발생 시켜서 기판이 손상되도록 한다고 할 수 있다 [15].

그림 2의 40 kHz, 100 mm/s의 레이저 식각 조건에서 속도가 500 mm/s로 증가했을 때 유리, PET, PC 기판 위의 식각된 ZnO 박막의 전자현미경 사진

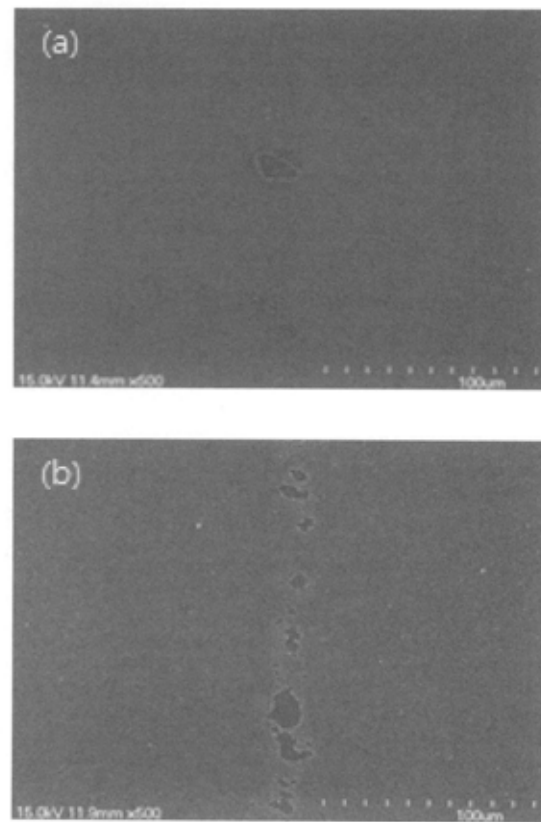


Fig. 5. SEM images of laser direct etched ZnO films on (a) PET and (b) PC substrate. The frequency and scanning speed of laser beam is 80 kHz and 500 mm/s, respectively.

을 그림 4에서 보여주고 있다. 낮은 속도에서 중첩된 에너지로 인해 손상되었던 PET, PC 기판이 속도가 증가하면서 손상되지 않음을 확인할 수 있다. 속도가 증가함에 따라 동일 면적에 레이저 빔이 머무는 시간이 작아지고, 결국 중첩되는 에너지의 양이 줄어들어 레이저에 의한 기판의 파괴가 나타나지 않음을 알 수 있다.

그림 4는 또한 동일한 레이저 빔 조건에서도 기판의 종류에 따라 ZnO 박막이 다른 식각 특성을 가지는 것을 보여주고 있다. 그림 4(a)에서 유리 위에 증착된 ZnO는 전혀 식각되지 않았고, 4(b)에서 PET 위 ZnO는 불연속적인 선의 형태로 식각됨을 확인하였다. 4(c)에서 PC 기판 위 ZnO는 라인 형태로 식각됨을 확인하였다. 이렇게 기판에 따라 ZnO 막의 식각 상태가 달라지는 것은 각 기판의 열전도도 (thermal conductivity)의 차이에서 기인한다고 보여진다. 열전

도도가 고분자 기판보다 약 7~8배 가까이 높은 유리의 경우, 레이저 식각 과정 중에서 발생하는 열에너지가 고분자 기판과 비교하여 유리 기판으로 더 흡수되어 퍼져나간다. 반면 열전도도가 유리보다 낮은 고분자 기판의 경우 열에너지가 증착되어 있는 ZnO를 통해 유리의 경우보다 더 많은 열이 퍼지게 된다. 결국, ZnO를 통해 전달되는 열이 레이저 식각 상태에 영향을 미쳤을 것이라고 판단되고, 열전도도가 낮은 PET, PC 기판 상에서 식각이 더 잘 되었다고 여겨진다.

그림 5는 그림 4의 40 kHz, 500 mm/s의 조건에서 레이저의 주파수를 80 kHz로 증가시켰을 때 나타나는 식각된 ZnO의 전자현미경 사진이다. 5(a) PET 상의 ZnO 박막은 점 형태의 모양으로 식각이 거의 되지 않았고, 5(b)의 PC 기판상의 ZnO 박막은 불연속적인 선의 형태로 나타났다. 그림 4(b), (c)와 그림 5(a), (b)를 비교하였을 때, 주파수가 80 kHz로 증가하면 상대적으로 식각이 잘 안되는 것을 확인할 수 있다. 주파수가 증가한다는 것은 동일한 양의 에너지를 각각의 작은 에너지로 더 많이 나누어 보내는 것이고 따라서 나누어진 각각의 에너지의 양은 줄어들어서 식각 특성이 떨어지게 된다.

4. 결론

본 연구에서 in-line RF magnetron sputtering 방법으로 soda-lime 유리와 PET, PC 기판 상에 ZnO 박막을 증착한 뒤, Nd:YVO₄ 레이저 ($\lambda = 1,064$ nm)의 조건을 변화시키면서 ZnO 박막을 식각하고 그 결과를 비교 분석하였다. 유리 위에 증착된 ZnO 박막은 어떠한 레이저의 조건에서도 식각되지 않았다. 100 mm/s의 낮은 속도의 레이저 식각 과정에서는 PET와 PC 기판에 과도한 레이저 빔 에너지가 중첩되었고, 그로 인하여 기판이 손상되는 현상이 나타났다. 500 mm/s의 속도에서는 기판 손상 없이 ZnO 박막만 식각되었다. 그리고 주파수가 증가함에 따라 가해지는 레이저 빔의 에너지가 줄어들어 식각 특성이 떨어짐을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2013 년도 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임 (No. 2010-0003085, 2012R1A1A2042186).

REFERENCES

- [1] Polycarbonate and Its Technical Trend in Extrusion Processing, *Poly. Sci. and Tech.*, 20, 16 (2009).
- [2] N. Hongsith, C. Viriyaworasakul, P. Mangkornong, N. Mangkornong, and S. Choopun, *Ceram. Int.*, 34, 823 (2008).
- [3] S. Choopun, A. Tubtimtae, T. Santhaveesuk, S. Nilphai, E. Won-grat, and N. Hongsith, *Appl. Surf. Sci.*, 256, 998 (2009).
- [4] O. A. Ghandour, D. Constantinide, and R. Sheets, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, 4637, 90 (2002).
- [5] J. J. Gandía, J. Cárabe, and M. T. Gutiérrez, *J. Mater. Process. Technol.*, 143, 358 (2003).
- [6] W. T. Lim, L. Stafford, J. I. Song, J. S. Park, Y. W. Heo, J. H. Lee, J. J. Kim, and S. J. Pearton, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 3773 (2007).
- [7] S. Ku, S. Haas, G. Schoepe, B. E. Pieters, Q. Ye, and U. Rau, *J. Opto-electron. Adv. Mater.*, 12, 616 (2010).
- [8] M. Takai, D. Bollmann, and K. Habberger, *Appl. Phys. Lett.*, 64, 2560 (1994).
- [9] M. F. Chen, Y. P. Chen, W. T. Hsiao, and Z. P. Gu, *Thin Solid Films*, 515, 8515 (2007).
- [10] E. S. Cho, J. X. Wang, and S. J. Kwon, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, 14, 59 (2013).
- [11] D. Karnakis, G. V. Steenberge, A. Gielen, J. D. Baets, and J. V. D. Brand, *Proc. of LOPE-C 2010*, (2010).
- [12] Y. Hayashiuchi, T. Hagihara, and T. Okada, *Physica, B+C*, 115, 67 (1982).
- [13] T. P. Seward III, and T. Vascott, High Temperature Glass Melt Property Database for Process Modelling, *The American Ceramic Society* (Westerville, 2005)
- [14] A. K. van der Vegt and L. E. Govaert, *Polymeren, van Keten tot Kunststof* (Delft University Press, Delft, 2003) p. 2817.
- [15] B. Cotterell and Z. Chen, *Int. J. Fracture*, 104, 169 (2000).