

## PC 기판상에 스퍼터링된 투명전도 산화막의 레이저 식각 특성

이정민<sup>1</sup>, 권상직<sup>1</sup>, 조의식<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 가천대학교 전자공학과

### Laser Direct Etching on Transparent Conductive Oxide Films Sputtered on Polycarbonate Substrates

Jeongmin Lee<sup>1</sup>, Sang Jik Kwon<sup>1</sup>, and Eou Sik Cho<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electronic Engineering, Gachon University, Seongnam 461-701, Korea

(Received January 23, 2014; Revised February 3, 2014; Accepted February 10, 2014)

**Abstract:** As a method of simple patterning of transparent conductive oxide (TCO) films deposited on flexible substrates, laser direct etching was carried out on TCO films sputtered on polycarbonate (PC) substrates. As a result of different binding energies in TCO films, indium tin oxide (ITO) and indium gallium zinc oxide (IGZO) were more easily etched than zinc oxide with different Nd:YVO<sub>4</sub> laser beam conditions.

**Keywords:** TCO (transparent conductive oxide), Laser direct etching, PC (polycarbonate), Nd:YVO<sub>4</sub>, Binding energy

#### 1. 서 론

투명 전도 산화물 (transparent conductive oxide, TCO)은 그 자체의 높은 광학적 투과율과 전도성 때문에 태양 전지나 평판 디스플레이 등의 전극 반도체로 널리 사용되고 있다. 이 중, 인듐 주석 산화물 (indium tin oxide, ITO)은 평판 디스플레이 (flat panel display, FPD)의 박막 트랜지스터 (thin film transistor, TFT) 구동 기판의 투명 화소 전극으로 [1], 인듐 갈륨 산화아연 (indium gallium zinc oxide, IGZO)은 TFT의 반도체 층으로 [2], 아연 산화물 (zinc oxide, ZnO)은 센서나 태양전지에서 반도체층으

로 사용되고 있다 [3]. 상기한 TCO 층들을 전자 소자에 적용하기 위해서는 공정 과정에서 TCO층을 패터닝하는 과정이 필요하다. 지금까지의 TCO 패터닝 공정은 주로 포토리소그래피와 습식 식각 방법을 이용하여 이루어져 왔다. 하지만, 이 방법은 포토레지스트 코팅, 자외선 노광, baking 과정 등 많은 세부 공정을 요구하고 있으며 또한 현상액이나 에천트, 포토레지스트 스트리퍼 등의 폐액을 발생시키므로, 폐수 처리 비용으로 인한 공정비용 상승을 피하기가 어렵다 [4]. 그리고 차세대 플렉서블 기판상에서의 공정을 고려할 경우, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate, PET), 폴리카보네이트 (polycarbonate, PC) 등의 플렉서블 기판이 영향을 받을 수밖에 없는 포토리소그래피 + 습식 식각 공정을 대신한 패터닝 방법이 필요하다. 기존의 TCO층 패터닝 방법을 대체하기 위한 여러 시도가 이루어지고 있으며, 그 중 하나가 레이저 직접 패터닝 방법이다 [5,6].

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

이번 연구에서는 1,064 nm 파장을 갖는 Q-switch 다이오드 여기된 고체 레이저 (Nd:YVO<sub>4</sub>)를 가지고, PC 기판 위에 증착된 ITO, IGZO, ZnO 박막을 직접 패터닝하였다. 레이저 빔 조건을 다양하게 변경하여 실험하였으며, 실험한 결과는 기판과 각 TCO들의 특성을 고려하여 분석하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험은 우선 ITO, IGZO, ZnO 박막을 마그네트론 스퍼터링 공정을 이용하여 폴리카보네이트 (polycarbonate, PC) 기판 위에 증착함으로써 시작되었다. ITO 박막은 DC 1.68 W/cm<sup>2</sup> 파워에서 1,000 Å, IGZO 박막은 RF 0.63 W/cm<sup>2</sup> 파워로 500 Å, ZnO 박막은 RF 1.12 W/cm<sup>2</sup> 파워로 500 Å 두께로 증착되었다. 증착할 때 스퍼터 챔버로 공급되는 Ar과 O<sub>2</sub> 유량은 50 sccm과 1.5 sccm으로 일정하게 유지되었다.

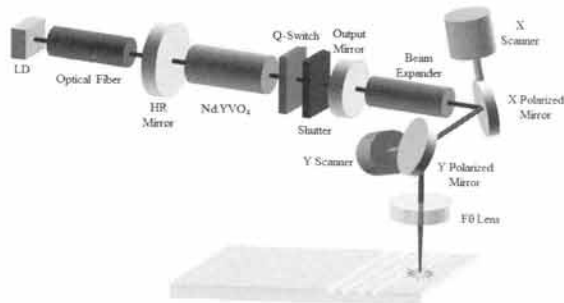


Fig. 1. A schematic diagram for the laser ablation of TCO films on PC substrates.

증착된 박막의 레이저 식각 실험은 위의 그림 1과 같은 방법으로 이루어졌다. 사용된 장비는 다이오드 여기된 고체 Nd:YVO<sub>4</sub> 펄스파 레이저인 ML-7111A (Miyachi Co.)로, 레이저 빔의 파장은 1,064 nm의 적외선 대역에 속하고, 펄스 폭은 약 10 ns의 반 높이 너비 (full width half maximum, FWHM)를 가진다.

위 레이저 빔의 주파수를 20, 40, 60, 80 kHz 4가지로, 빔이 이동하는 속도인 스캔 속도를 50, 100, 500, 1,000, 2,000 mm/s인 5가지로 바꾸어 가며 총 20가지 레이저 빔 조건으로 레이저 식각하였다. 각 샘플에 조사된 레이저 펄스 빔이 박막과 기판에 어떠한 영향을 미쳤는지 확인하기 위해 빔 조건별 식각 특성은

전자현미경 (scanning electron microscope, SEM)과 Stylus surface profiler를 이용하여 식각 여부를 검증하였다.

## 3. 결과 및 고찰

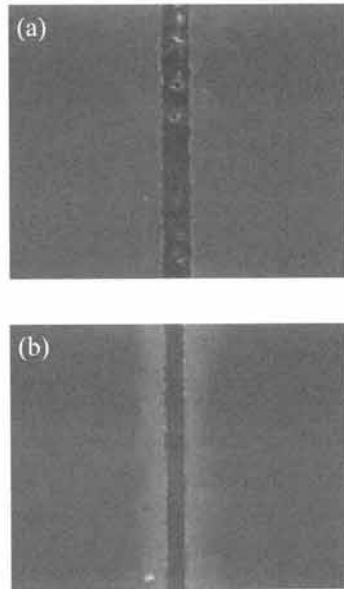
표 1은 3가지 박막 각각의 레이저 식각 결과를 보여주고 있다. L은 식각된 결과가 선 (line)형으로 구현된 것, (B)는 박막 하부 PC 기판이 레이저 빔 에너지에 의해 파괴된 것을 가리키며, DL은 연속적이지 않은 선 형태 (discontinuous line), S는 펄스파 레이저 빔이 조사된 모양대로 점 (spot) 형태로 식각된 것을 가리킨다. 표 1의 결과로부터 ITO가 가장 식각이 잘 되었고, 그 다음으로 IGZO, 마지막으로 ZnO 순서인 것을 알 수 있다.

Table 1. Laser ablated TCO films on PC substrate at various laser beam conditions.

TCO films	Repetition Rate (kHz)	Scanning Speed (mm/s)				
		50	100	500	1000	2000
ITO (1000 Å)	20	L(B)	L(B)	L	S	S
	40	L(B)	L(B)	L	L	S
	60	L(B)	L(B)	L	L	DL
	80	L(B)	L(B)	L	L	L
IGZO (500 Å)	20	L(B)	L(B)	L	S	S
	40	L(B)	L(B)	L	DL	S
	60	L(B)	L(B)	L	L	S
	80	L(B)	L(B)	L	L	S
ZnO	20	L(B)	L(B)	DL	S	S
	40	L(B)	L(B)	L	S	S
	60	L(B)	L(B)	L	S	S
	80	L(B)	L(B)	S	S	S

그림 2(a), (b)는 레이저 빔의 반복 주파수가 20 kHz일 때, 스캔 속도가 100 mm/s, 500 mm/s 레이저 펄스 빔으로 식각한 PC 기판 위에 증착된 ITO 박막의 전자 현미경 사진으로 (a)에서는 기판이 파괴된 것을, (b)에서는 기판 파괴 없이 박막만 식각된 것을 확인할 수 있다.

표 1에서 확인할 수 있듯이 박막의 종류와 레이저 펄스의 반복 주파수와 관계없이 50, 100 mm/s 스캔



**Fig. 2.** SEM images of laser-ablated ITO film on PC substrates at a scanning speed of (a) 100 mm/s, (b) 500 mm/s, and a repetition rate of 20 kHz.

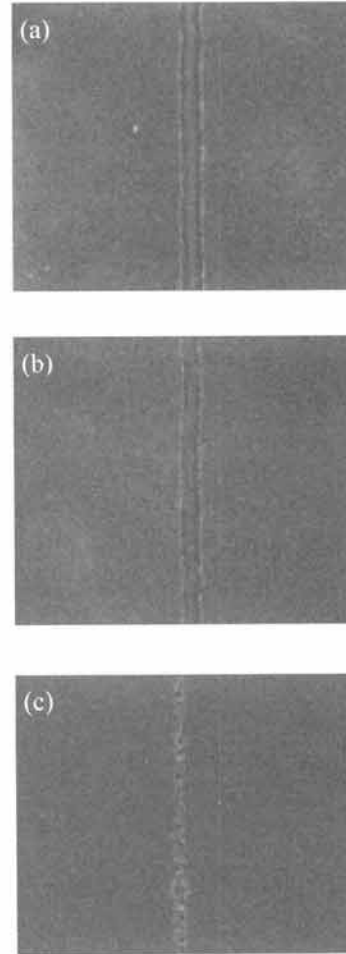
속도 조건에서는 그림 2(a)와 같은 기관 파괴 현상이 발생하였으므로 이보다 낮은 속도 조건은 앞으로 레이저 직접 식각 시 고려할 필요가 없다고 결론지을 수 있었다.

실험에 사용한 레이저는 연속파 레이저가 아닌 펄스파 레이저이므로 스캔 속도와 반복 주파수에 따라 펄스 빔의 조사 간격이 달라질 수 있는데, 빔 조사 간격은 식각 특성과 식각 공정 효율, 즉, 스루풋 (throughput)을 결정하는 중요 조건이다. 펄스 빔의 조사 간격 (distance between two consecutive spots)을 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$D_s = \frac{\text{scanning speed}}{\text{repetition rate}} \quad (1)$$

따라서 값이 커지면 단위 면적 당 조사받는 에너지가 줄어들게 된다. 기관이 파괴되지 않는 레이저 빔 조건 변동에 따른 식각 결과를 관찰해보았고, IGZO와 ZnO의 전자현미경 이미지를 각각 그림 3과 그림 4에 나타내었다.

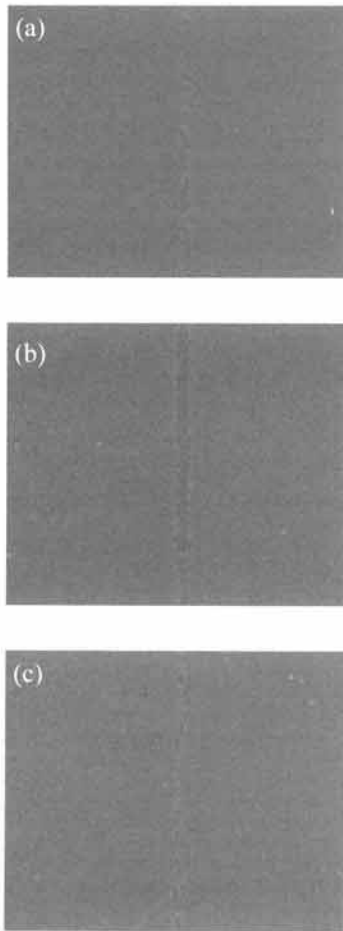
그림 3(a), (b), (c)는 반복 주파수를 80 kHz로 고정시키고 스캔 속도를 500 mm/s부터 2,000 mm/s까지 증가시킨 IGZO 박막상의 식각 결과를 보여주고 있다.



**Fig. 3.** SEM images of laser-ablated IGZO film on PC substrates at a scanning speed of (a) 500 mm/s, (b) 1,000 mm/s, (c) 2,000 mm/s, and a repetition rate of 80 kHz.

스캔 속도가 증가할수록 식각된 선의 선폭은 점점 줄어들다가 점의 형태로 바뀌며 선 경계면 역시 거칠어진다. 이는 스캔 속도가 높아지면서 값이 커졌기 때문이다. 값이 레이저 빔 1회 조사 시 식각되어 나가는 스팟의 직경보다 커지게 되면 (c)와 같이 불연속적인 점의 형태로 식각이 이루어지게 된다.

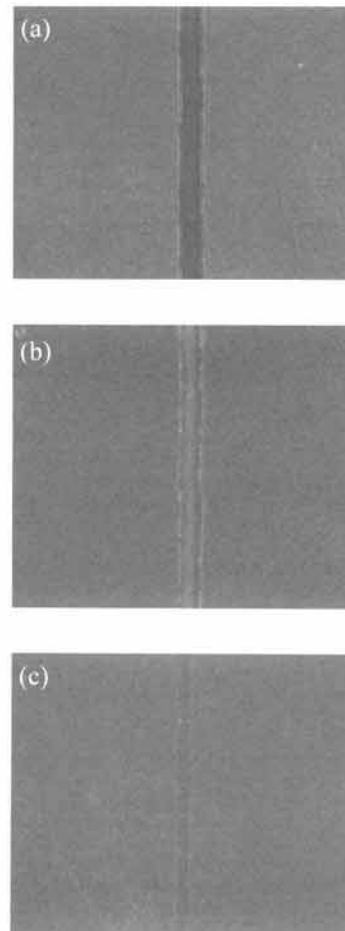
그림 4(a), (b), (c)는 ZnO 박막상에서 스캔 속도를 500 mm/s로 고정시키고, 반복 주파수를 20 kHz부터 80 kHz까지 점점 증가시킨 식각 결과를 보여주고 있다. 그림 4(a)와 (b)를 비교해 보면, 그림 3의 경우에서 이야기했던 것과 같이 더 작은 (b)에서 식각이 더 잘된 것을 확인할 수 있다.



**Fig. 4.** SEM images of laser-ablated ZnO film on PC substrates at a scanning speed of 500 mm/s and a repetition rate of (a) 20 kHz, (b) 40 kHz, and (c) 80 kHz.

하지만 그림 4(b)와 (c)를 비교해 보면, (c)에서 의 감소에도 불구하고 식각이 거의 구현되지 않은 것을 확인할 수 있는데, 이것은 펄스파 레이저의 특성 때문이다. 레이저에 공급되는 전류량은 20 A로 일정하게 유지하여 실험하였으므로 펄스 주파수가 증가하면 개별 펄스 빔이 가지는 에너지량은 반비례하여 감소한다. 레이저에 의한 식각은 레이저 빔 에너지에 의해 박막을 구성하는 원자간 결합을 끊어내면서 이루어지므로, 레이저 펄스가 좁은 면적에서 집중되어 면적당 에너지 값이 크더라도 각각의 펄스빔이 박막에 가하는 에너지가 결합을 파괴하는데 필요한 임계 에너지를 넘지 못하게 되면 식각이 이루어지지 않는다.

그림 5는 각각 ITO, IGZO, ZnO 박막을 스캔 속도 500 mm/s, 반복 주파수 60 kHz 조건의 레이저 빔으



**Fig. 5.** SEM images of laser-ablated (a) ITO, (b) IGZO, and (c) ZnO films on PC substrates with a scanning speed of 500 mm/s and a repetition rate of 60 kHz.

로 식각한 결과를 전자 현미경으로 관찰한 것으로, 식각된 선폭은 51.35  $\mu\text{m}$ 를 기록한 ITO가 가장 넓었으며, IGZO가 47.12  $\mu\text{m}$ , ZnO는 제일 낮은 32.47  $\mu\text{m}$ 을 기록했다.

그림 6(a)는 ITO, IGZO, ZnO 3가지 박막을 특정 스캔 속도에서 반복 주파수의 변화에 따른 레이저 식각 선폭 변화를 체크한 것이며, (b)는 3가지 박막을 특정 반복 주파수에서 스캔 속도의 변화에 따른 레이저 식각 선폭 변화를 체크한 것이다.

그림 6에서 두 가지 사실을 확인할 수 있다. 첫 번째는 그림 3, 4에서 관찰한 스캔 속도와 반복 주파수 변동에 따른 식각 경향성이 IGZO, ZnO만의 특성이 아니라 일반적인 경향이라는 것이며, 두 번째는 동일한 레이저 빔 조건에서 ITO, IGZO, ZnO 순으로 식각이 보다 용이하게 된다는 점이다.

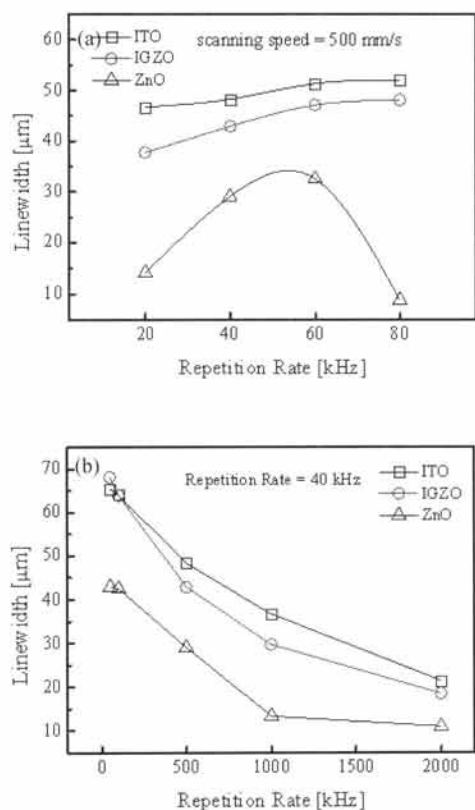


Fig. 6. Line widths of laser ablated ITO, IGZO and ZnO films on PC substrate (a) with various repetition rates at a scanning speed of 500 mm/s and (b) with various scanning speeds.

레이저 식각 시 레이저 빔에 의해 박막이 가열되어 녹고, 증발하는데 이 녹는점과 끓는점은 전적으로 각 원소의 결합 에너지 크기에 좌우된다 [7]. In과 Sn의 결합 에너지는 444 eV와 486 eV로, 1,021 eV인 Zn과 1,117 eV인 Ga보다 작다. 따라서 인듐과 주석이 다량 함유된 ITO는 가장 식각이 용이하며, 높은 결합 에너지를 갖는 Zn가 다량 포함된 ZnO은 식각이 다소 어렵고, In, Ga, Zn이 동시에 존재하는 IGZO는 중간 정도의 식각 용이성을 보인다.

#### 4. 결론

PC 기판상에 스퍼터링된 다양한 TCO 박막의 레이저 식각 시, 스캔 속도와 반복 주파수의 조건 변경을 통해 박막별 식각 특성을 관찰·분석하였다. 매우 낮은

스캔 속도에서는 박막의 식각은 용이하나 기판까지 손상되었고, 높은 스캔 속도에서는 생산성은 좋아지지만 불연속적 식각선을 확인할 수 있었다. 또한 생산성을 잃지 않으면서도 용이한 식각을 위해서 반복 주파수를 높일 경우 개별 펄스빔이 박막에 가하는 에너지가 박막의 결합 에너지를 넘어서지 못하여 식각 특성이 좋지 않게 됨을 확인할 수 있었다. 각각의 박막 원소의 결합 에너지 특성에 따라 임계 에너지 값이 달라져서 ITO, IGZO, ZnO 순으로 식각이 잘 구현됨을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

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

#### REFERENCES

- [1] S. Ju, J. Li, J. Liu, P. C. Chen, Y. G. Ha, F. Ishikawa, H. Chang, C. Zhou, A. Facchetti, D. B. Janes, and T. J. Marks, *Nano Lett.*, 8, 997 (2008).
- [2] Y. Kikuchi, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, Masahiro, and H. Hosono, *Thin Solid Films*, 518, 3017 (2010).
- [3] N. Hongsith, C. Viriyaworasakul, P. Mangkorntong, N. Mangkorntong, and S. Chooapun, *Ceram. Int.*, 34, 823 (2008).
- [4] O. A. Ghandour, D. Constantinide, and R. Sheets, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, 4637, 90 (2002).
- [5] J. J. Gandia, J. Carabe, and M. T. Gutierrez, *J. Mater. Process. Technol.*, 143, 358 (2003).
- [6] S. Ku, S. Haas, G. Schoepe, B. E. Pieters, Q. Ye, and U. Rau, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 12, 616 (2010).
- [7] Y. Hayashiuchi, T. Hagihara, and T. Okada, *Physica B+C*, 115, 67 (1982).