

## TiO<sub>2</sub>/ZnS/Ag/ZnS/TiO<sub>2</sub> 다층막의 PDP 필터용 전극 특성

오원석<sup>1,a</sup>, 이서희<sup>1</sup>, 장건익<sup>1</sup>, 박성완<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 충북대학교 신소재공학과

<sup>2</sup> (주)유아이디

### Transparent Electrode Performance of TiO<sub>2</sub>/ZnS/Ag/ZnS/TiO<sub>2</sub> Multi-Layer for PDP Filter

Won-Seok Oh<sup>1,a</sup>, Seo-Hee Lee<sup>1</sup>, Gun-Eik Jang<sup>1</sup>, and Seong-Wan Park<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Materials Engineering, Chungbuk University, Cheongju 361-763, Korea

<sup>2</sup> UID Co., Ltd., Cheongwon 363-886, Korea

(Received July 16, 2010; Revised August 12, 2010; Accepted August 20, 2010)

**Abstract:** The TiO<sub>2</sub>/ZnS/Ag/ZnS/TiO<sub>2</sub> multilayered structure for the transparent electrodes in plasma display panel was designed by essential macleod program (EMP) and the multilayered film was deposited on a glass substrate by direct-current (DC)/radio-frequency (RF) magnetron sputtering system. During film deposition process, the Ag layer in TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> structure became oxidized and the filter characteristic was degraded easily. In this study, ZnS layer was adopted as a diffusion blocking layer between TiO<sub>2</sub> and Ag to prevent the oxidation of Ag layer efficiently in TiO<sub>2</sub>/ZnS/Ag/ZnS/TiO<sub>2</sub> structure. Based on the AES depth profiling analysis, the Ag layer was effectively protected by the ZnS layer as compared with the TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> multilayered films without ZnS as an antioxidant layer. The 3 times stacked TiO<sub>2</sub>/ZnS/Ag/ZnS/TiO<sub>2</sub> films have low sheet resistance of 1.22 Ω/□ and luminous transmittance was as high as 62% in the visible ranges.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>/ZnS/Ag/ZnS/TiO<sub>2</sub>, Antioxidant layer, Transparent electrode, PDP filter

#### 1. 서 론

정보 전달 매체의 발달과 휴대용 컴퓨터 보급 등으로 고화질의 평판 표시 소자에 대한 관심과 수요가 증가하고 있다. 또한 최근 3D display 산업의 발전이 가속화되면서 plasma display panel (PDP)의 수요가 급증할 것으로 예상된다. PDP 필터는 PDP 장치 사용시 발생하는 유해전자기파 및 다른 전자기기의 오작동의 원인이 되는 근적외선 (near infrared ray, NIR)을 차단할 수 있는 동시에 가시광 영역에서의 높은 투과율과 전기전도도를 필요로 한다 [1]. 최근 유해전

자파, 근적외선 차단 및 도전성 향상을 통한 PDP 필터 특성을 향상시키기 위해서 얇은 금속 박막과 유전체박막 구조에 관한 많은 연구가 진행 중에 있다 [2-4]. 유전체/금속/유전체 구조의 다층박막의 유전체 물질로는 TiO<sub>2</sub>, ITO, 도핑된 ZnO 등과 금속층의 경우 Ag가 가장 많이 사용되고 있는데 산화물 계열 유전 물질은 금속과 유전체 박막 계면에서의 산소확산으로 인해 전기적, 광학적 특성이 저하되는 문제점을 안고 있다. 따라서 다층막에서 금속 전극의 산화를 방지하기 위한 산화방지막 연구가 일부에서 진행되고 있다 [5]. 본 연구에서는 산화방지막 재료로 ZnS 물질을 선정하였으며 ZnS가 다층막 구조에서 산화방지

a. Corresponding author; ieku@nate.com

**Table 1.** Sputtering condition for multi-layered film.

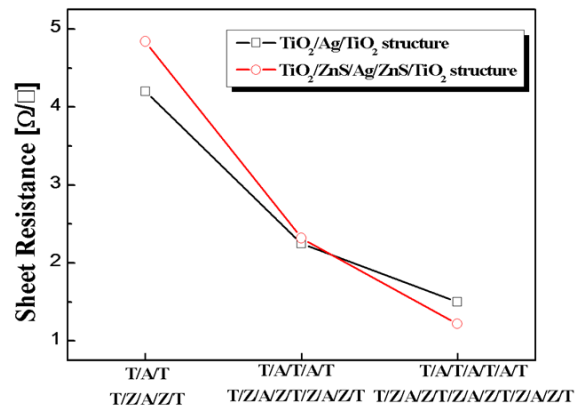
Film	Gas flow (sccm)		Pressure (torr)		RF/DC power (W)
	Ar		Base	Working	
Ag	50		$1 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-2}$	11.4
TiO <sub>2</sub>	50		$1 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-2}$	100
ZnS	50		$1 \times 10^{-5}$	$2.5 \times 10^{-2}$	100

가능성에 관하여 체계적으로 조사하고자 하였다. 먼저 일차적으로 essential macleod program (EMP)을 이용하여 TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnS/Ag/ZnS/TiO<sub>2</sub> 다층 박막을 광학 설계 한 후, DC/RF 스퍼터링 공정을 통하여 제조된 다층박막의 광투과율과 전기 전도성을 비교하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

스퍼터링 공정을 통해 다층박막을 증착 하기 앞서 광학박막 설계 및 분석 소프트웨어인 EMP를 이용하여 TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnS/Ag/ZnS/TiO<sub>2</sub>의 기본구조를 갖는 다층박막을 설계하였다. 박막 설계 시 TiO<sub>2</sub>, ZnS, Ag 층의 두께는 각각 27, 5, 12 nm로 고정하였으며 적층 횟수를 1회, 2회, 3회로 하여 설계하였다. 박막 제조를 위한 기판은 76×26×1 mm 크기의 sodalime galss를 사용하였고 스퍼터링 장치 내에 장입 전 아세톤과 에탄올로 표면의 불순물을 제거하였다. 모든 박막의 증착은 상온에서 실시하였으며 2인치 타겟을 사용하는 DC/RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 통해 다층 박막을 제조하였다. 자세한 박막 증착조건은 표 1에 나타내었다.

증착 전 초기 진공도는  $1.0 \times 10^{-5}$  torr, 이후 Ar 50 sccm을 주입하여 작업진공  $2.5 \times 10^{-2}$  torr를 유지하였다. 제조된 다층 박막의 표면저항은 4-point probe (KEITHLEY 2700 multimeter/data acquisition system)을 이용하여 측정하였으며 광투과도는 spectrophotometer (KONICA-MINOLTA CM-3600d)를 사용하여 가시광 대역인 400~700 nm 범위의 전광선 투과율을 측정하였다. 또한 제조된 박막 계면에서의 산소확산 여부를 확인하기 위하여 AES depth profiling (ULVAC-PHI PHI700)을 실시하였다.

**Fig. 1.** The surface resistance variation with different stacking times

## 3. 결과 및 고찰

제조된 TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnS/Ag/ZnS/TiO<sub>2</sub> 다층박막의 면저항 특성을 그림 1에 나타내었다. TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> 구조와 TiO<sub>2</sub>/ZnS/Ag/ZnS/TiO<sub>2</sub> 구조를 3회 반복한 샘플의 경우 면저항이 각각 1.5, 1.22 Ω/□로 우수한 전기적 특성을 보였다. 각 박막에서의 Ag 층의 적층 횟수가 증가함에 따라 면저항이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 면저항의 감소는 D/M/D 구조를 반복한 다층 박막의 경우 얇은 금속 층이 전기전도에 주된 기여를 하며 이러한 금속층의 반복을 통해 높은 전기전도도를 얻을 수 있고 금속층의 반복에 따른 투광성 저하는 고굴절율의 유전체를 사용함으로써 높일 수 있다는 연구 결과로 설명이 가능하다 [6].

그림 2는 TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/ZnS/Ag/ZnS/TiO<sub>2</sub> 구조의 다층박막을 EMP 프로그램을 이용하여 적층 횟수에 따른 투과도 예측 결과이다. D/M/D 구조의 적층 횟수가 증가할수록 적외선 대역의 투과율이 감소하며 3회 반복구조를 갖는 박막의 경우 800 nm 이상의 파장대역에서 투과율이 0에 근접하여 근적외선 차단이 가능함을 예측할 수 있다. 또한 적층 횟수의 증가에 따라 가시광 영역(300~700 nm)의 투과율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. ZnS 층이 산화방지막으로 사용되어 설계된 그림 1(b)의 경우 TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> 구조의 박막 설계치보다 가시광 대역 투과 특성이 낮아지는 것으로 확인되지만 ZnS 층을 적용함으로써 보다 넓은 대역의 가시광영역에서 약 70% 이상의 투과율을 보이는 것으로 예측되었다.

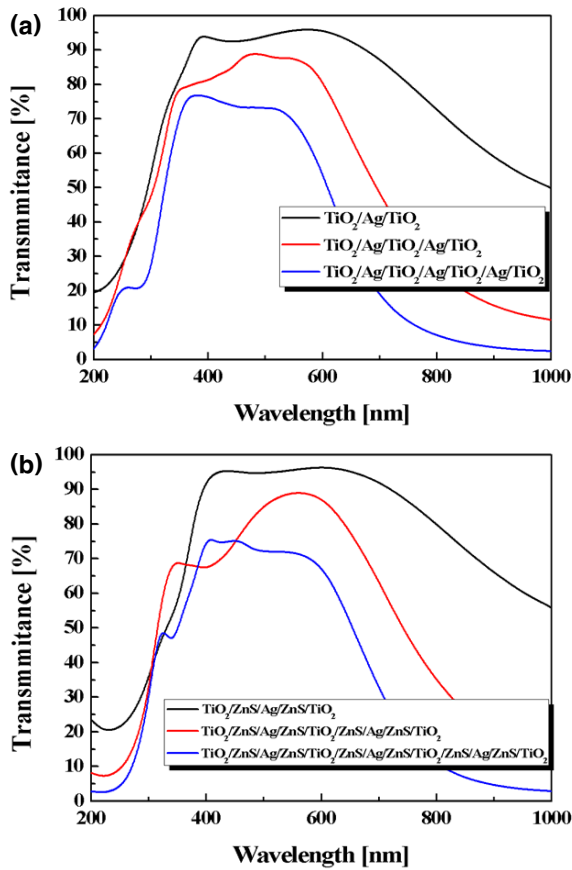


Fig. 2. The optical design by using EMP simulation with different stacking layers: (a) TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> structure, and (b) TiO<sub>2</sub>/ZnS/Ag/ZnS/TiO<sub>2</sub> structure.

그림 3은 EMP 설계를 바탕으로 스퍼터링 공정으로 제조된 다층 박막의 가시광영역대의 투과율 측정 결과이다. 1회 반복된 시편의 경우 가시광영역에서 80%가 넘는 투과특성을 보였으며 PDP 필터 특성을 만족하는 근적외선 차단이 가능한 3회 반복된 시편의 경우는 350~600 nm 파장대역에서 약 60~64% 정도로 설계시 예측되었던 투과성보다 낮은 광특성을 보였다.

그림 4는 각 층간 계면에서의 확산여부를 확인하기 위하여 실시한 AES depth profile 분석 결과이다. TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub>의 구조를 3회 적층한 시편의 경우 Ag 원자의 농도가 60%정도가 검출되어 TiO<sub>2</sub>와 Ag층간 계면에서의 산소의 확산이 상당량 진행되었음을 확인할 수 있었다. 반면 ZnS가 포함된 구조의 다층박막의 경우 TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> 구조의 다층박막보다 높은 Ag 원자 농도를 확인 할 수 있다. 이는 ZnS 층을 통해

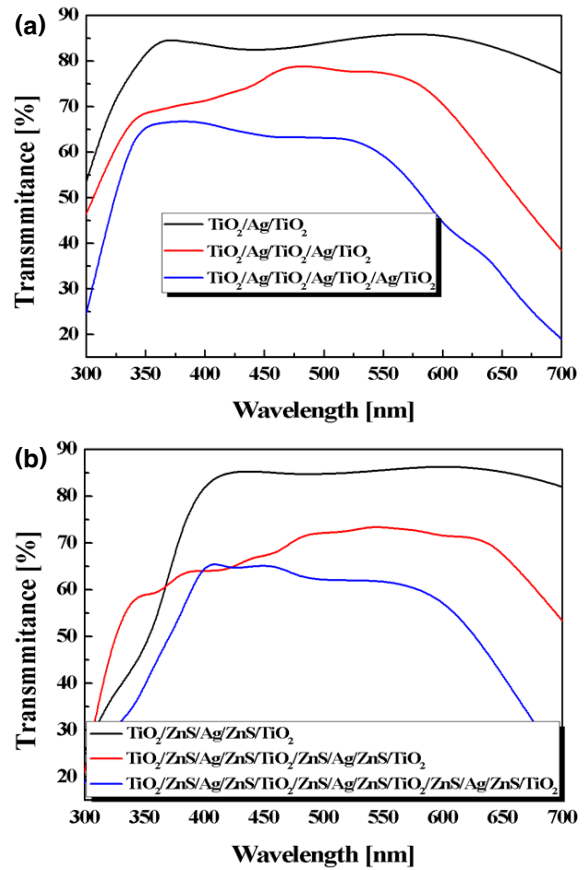


Fig. 3. Transmittance results of multi-layered films measured in the visible range: (a) TiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub> structure, and (b) TiO<sub>2</sub>/ZnS/Ag/ZnS/TiO<sub>2</sub> structure.

Ag 층으로의 산소 확산을 상당부분 완화할 수 있는 것으로 판단된다. 하지만 ZnS 층을 포함하는 다층 박막의 경우 Ag 층 구역에서의 산소 검출, ZnS 층의 인접 층과의 반응 등이 확인되었다. AES 분석 결과 Ag층의 산화 및 ZnS 인접층 간의 반응 등이 EMP 설계시 예측되었던 투과 특성과 실제 제조된 시편의 투과율 차이에 주된 요인으로 판단되어진다.

#### 4. 결론

기존의 유전체/금속/유전체 구조에 비산화물질인 ZnS를 도입하여 EMP 프로그램과 DC/RF 스퍼터링 장치를 이용하여 PDP 필터용 다층도전막을 설계 및 제조하였다. ZnS가 포함된 다층박막의 경우 Ag층으로의 산소확산을 완화하는데 효과가 있었으며 TiO<sub>2</sub>/ZnS/

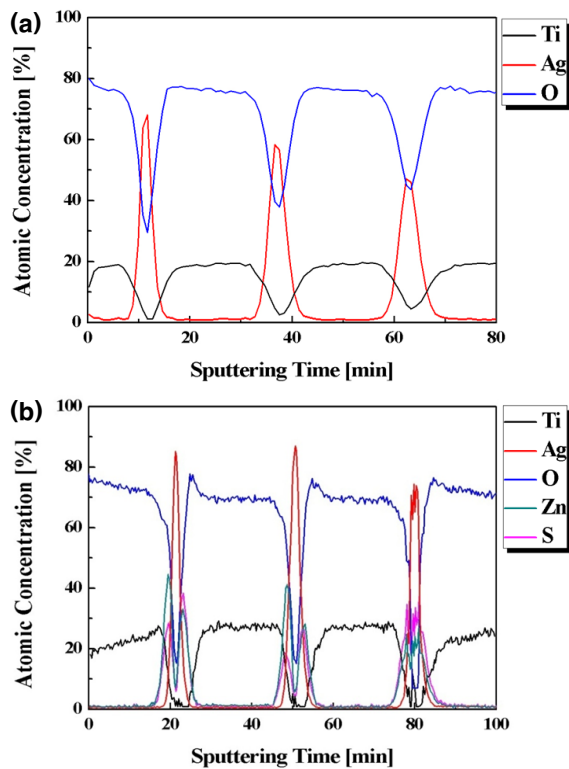


Fig. 4. Results of AES depth profile; (a) the  $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$  layers with 3 stacking sequence, and (b) the  $\text{TiO}_2/\text{ZnS}/\text{Ag}/\text{ZnS}/\text{TiO}_2$  layers with 3 stacking sequence.

$\text{Ag}/\text{ZnS}/\text{TiO}_2$  구조가 3회 반복된 시편의 경우 가시광 영역(300~700 nm)에서의 투과율은 약 62%로 측정되었다.

### 감사의 글

본 연구는 지식경제 기술혁신사업 (지역산업선도기술개발사업)의 일환으로 수행되었음.

### REFERENCES

- [1] H. Ohsaki and Y. Kokubu, *Thin Solid Films* **351**, 1 (1999).
- [2] M. Fhaland, P. Karlsson, and C. Charton, *Thin Solid Films* **392**, 334 (2001).
- [3] M. Bender, W. Seelig, C. Daube, H. Frankengerger, B. Ocker, and J. Stollenwerk, *Thin Solid Films* **326**, 67 (1998).
- [4] D. Kim, *Trans. Electr. Electron. Mater.* **10**, 165 (2009).
- [5] J. H. Lee, S. H. Lee, and C. K. Hwangbo, *J. Korean Phys. Soc.* **44**, 750 (2004).
- [6] P. Grosse, R. Hertling, and T. Muggenburg, *J. Non-Cryst. Solids* **218**, 38 (1997).