

TiO₂/Si₃N₄/Ag/Si₃N₄/TiO₂ 다층구조에서 Si₃N₄ 버퍼층이 투과율에 미치는 영향

이서희¹, 장건익^{1,a}

¹ 충북대학교 신소재공학과

Effect of Si₃N₄ Buffer Layer on Transmittance of TiO₂/Si₃N₄/Ag/Si₃N₄/TiO₂ Multi Layered Structure

Seo-Hee Lee¹ and Gun-Eik Jang^{1,a}

¹ Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received October 28, 2011; Revised November 28, 2011; Accepted December 2, 2011)

Abstract: The TiO₂/Si₃N₄/Ag/Si₃N₄/TiO₂ multi layered structure was designed for the possible application of transparent electrodes in PDP (Plasma Display Panel). Multi layered film was deposited on a glass substrate at room temperature by DC/RF magnetron sputtering system and EMP (Essential Macleod Program) was adopted to optimize the optical characteristics of film. During the deposition process, the Ag layer in TiO₂/Ag/TiO₂ became heavily oxidized and the filter characteristic was degraded easily. In this study, Si₃N₄ layer was used as a diffusion buffer layer between TiO₂ and Ag. in order to prevent the oxidation of Ag layer in TiO₂/Si₃N₄/Ag/Si₃N₄/TiO₂ structure. It was confirmed that Si₃N₄ layer is one of candidate materials acting as diffusion barrier between TiO₂/Ag/TiO₂.

Keywords: TiO₂/Si₃N₄/Ag/Si₃N₄/TiO₂, Buffer layer, TCO, PDP filter

1. 서론

LCD (liquid crystal display), PDP (plasma display panel), 유기 EL (electro luminescence) 등의 각종 디스플레이와 소형 가전기기의 발달에 따라 정보 표시소자에 대한 수요가 점차 증가하고 있다. 정보 표시·처리 기기에 높은 광 투과성과 동시에 우수한 전기적 특성을 갖는 박막이 필수적으로 요구된다.

특히, PDP에 사용하는 전자파 장애 방지 필터 (PDP 필터)는 PDP로부터 방출되는 근적외선 (near infrared; NIR)을 차단할 수 있는 동시에 가시광 영역에서의 높은 투과율과 전기전도도를 필요로 한다 [1].

최근 PDP필터의 특성향상을 위해 유전체/금속/유전체 구조에 관련된 연구가 진행 중에 있다 [2-4]. 하지만 유전체 물질로써 TiO₂, ZnO 등과 같은 산화물이 쓰이면서 금속층과 유전체 박막 계면에서의 산소확산으로 인해 전기적, 광학적 특성이 저하되는 문제점을 안고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 다층박막에서 금속 전극의 산화를 방지할 수 있는 산화방지막 연구가 일부에서 진행되고 있다 [5,6].

본 연구에서는 산화방지막 재료로 Si₃N₄ 물질을 선정하여 다층막 구조에서 산화방지 가능성에 대하여 조사하고, 다층막의 적층 횟수에 따른 투과율 변화를 확인하고자 하였다.

a. Corresponding author; gejang@chungbuk.ac.kr

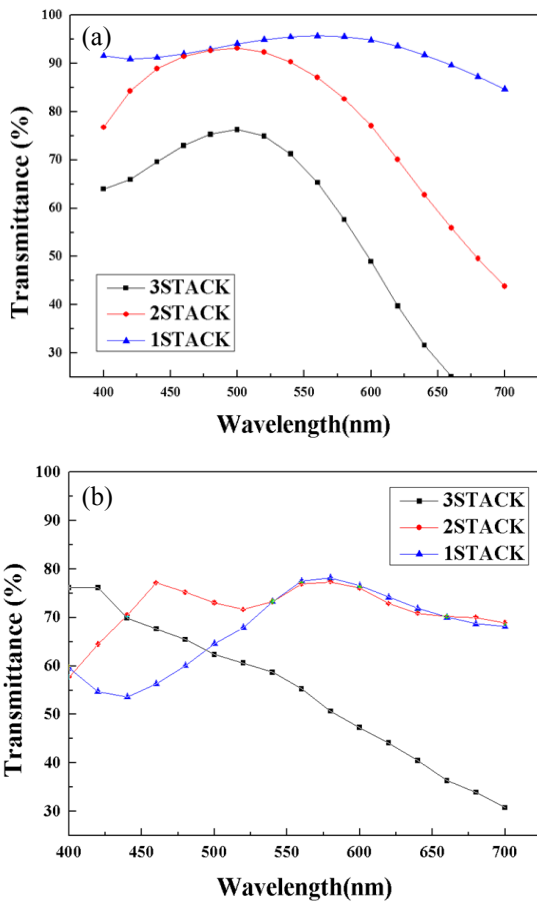


Fig. 1. Simulation results with different stacking sequence in: (a) $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ and (b) $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$.

2. 실험 방법

다층박막을 증착하기 앞서 광학박막 설계 및 분석 프로그램인 EMP (essential maclead program)를 이용하여 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 의 기본구조를 갖는 다층박막을 설계하였다. 박막 설계 시 TiO_2 , Si_3N_4 , Ag박막의 두께는 25 nm, 10 nm, 12 nm로 고정하였으며 적층 횟수는 1회, 2회, 3회로 하여 설계하였다.

박막제조를 위한 기판으로 $76 \times 26 \times 1$ mm의 sodalime glass를 사용하여 아세톤과 에탄올을 이용하여 불순물을 제거하였으며 DC/RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 다층 박막을 제조하였다. 모든 박막은 상온에서 증착하였다.

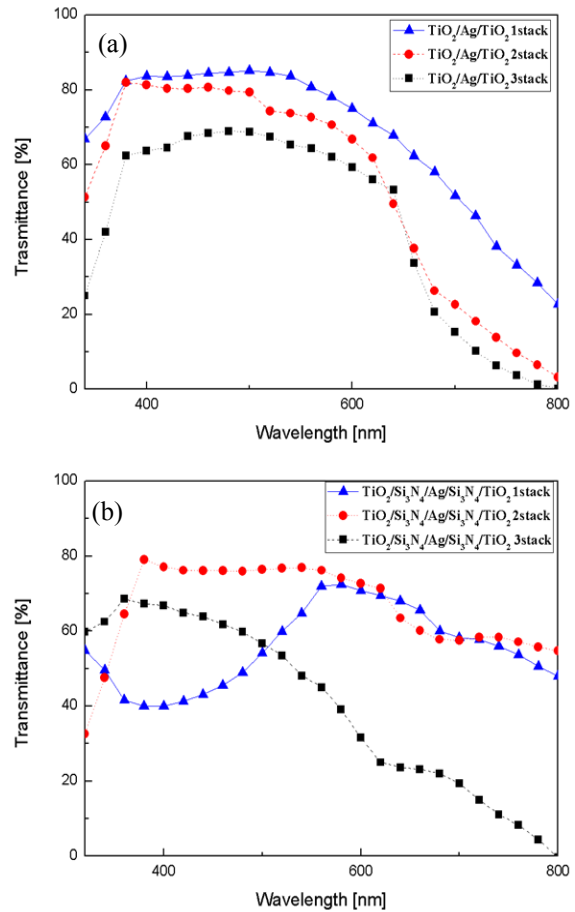


Fig. 2. Transmittance of (a) $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$, (b) $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ multi-layered structure with increasing the stacking times in visible range.

제조된 다층막의 표면저항은 4 point-probe (KEITHLEY 2700 multimeter/data acquisition system)을 이용하여 측정하였으며 spectrophotometer (KONICA-MINOLTA CM-3600d)를 사용하여 400~700 nm 범위의 가시광 대역의 투과율을 측정하였다. 또한 다층박막의 계면에서의 산소화산 유무를 확인하기 위해 AES depth profiling (ULVAC - PHI PHI700)을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 구조를 각각 1, 2, 3회 반복 적층하였을 시 나타나는 투과율을 EMP 프로그램을 통하여 예측한 결과이다.

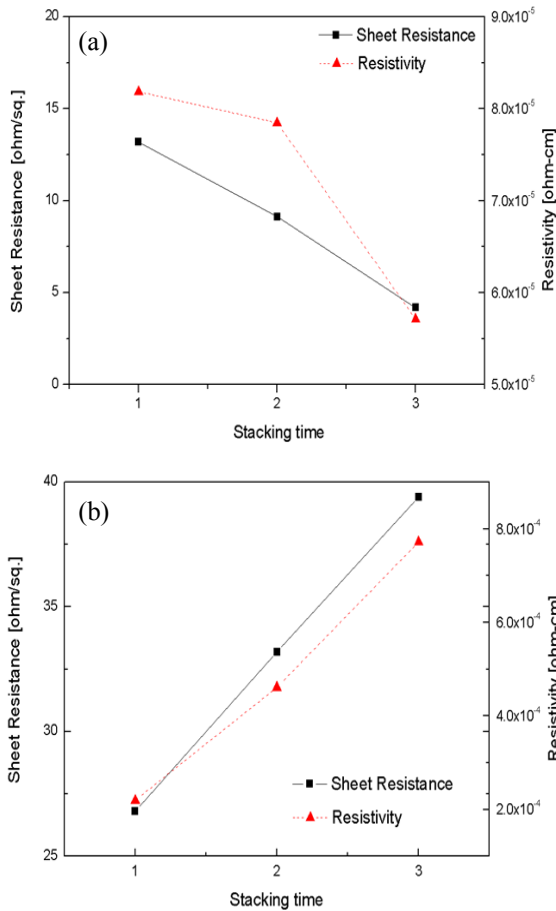


Fig. 3. The surface resistance and resistivity variation with increase of stacking times; (a) $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ layer and (b) $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ layer.

그림 1(a)는 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 다층막의 가시광선 영역 투과율을 예측한 결과로 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 구조의 다층막을 1회 증착한 구조에서는 550 nm의 파장대에서 90% 이상의 높은 투과율을 나타내었다. 2회 적층한 구조에서는 500 nm 파장대에서 약 90%의 투과율을 나타내었으나 이후에 급격히 감소하는 경향을 보였다. 3회 적층한 경우에는 2회 적층 시와 마찬가지로 500 nm 파장대에서 가장 높은 투과율을 나타내었지만 전체적으로 투과율 값이 대폭 감소하였다.

그림 1(b)는 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 구조에 Ag 박막의 산화 방지막으로 Si_3N_4 를 삽입한 $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 다층막의 투과율을 예측한 결과로 1, 2회 적층한 구조에서는 550 nm 이상의 파장대에서 약 75% 정도의 비슷한 투과율을 나타내었지만 3회 적층한 구조에서는 투과율이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있다.

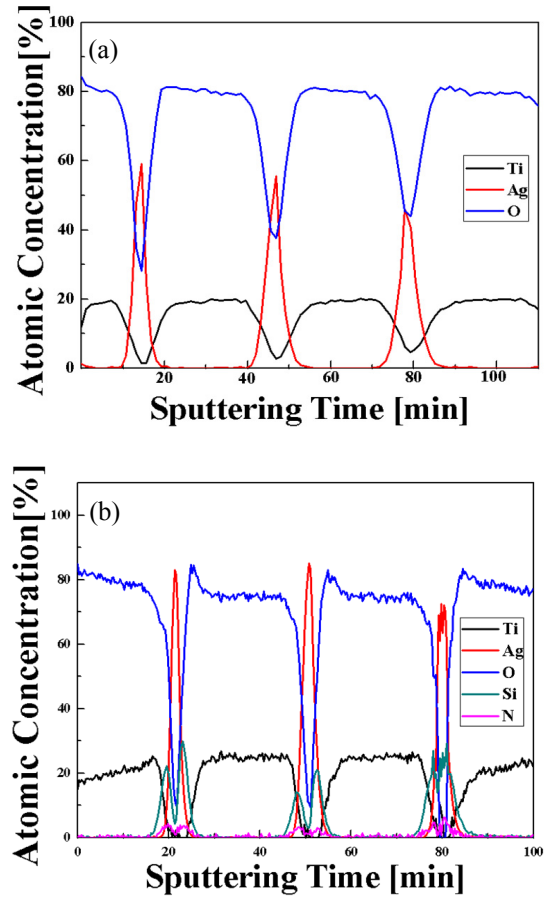


Fig. 4. AES depth profile of multi-layered structure; (a) $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ layer and (b) $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ layer.

그림 2는 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 다층막의 실제 투과율을 나타낸 그래프이다.

그림 2(a)는 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 다층막을 1, 2, 3회 적층한 후 투과율 변화를 측정된 그래프로 모든 다층막이 시뮬레이션 결과에 비해 약 10% 정도 감소하였고, 시뮬레이션 결과와 마찬가지로 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 다층막을 적층할수록 투과율이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 시뮬레이션을 통해 예측한 투과율과 실제 투과율의 차이는 박막 제조 시 높은 작업 진공의 영향으로 박막의 결정성 및 밀도가 저하되었기 때문에 투과율의 감소를 초래한 것으로 판단된다.

그림 2(b)는 $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 다층막을 1, 2, 3회 적층 시 투과율 변화를 나타낸 그래프이다. 1, 2회 증착한 다층막은 시뮬레이션 결과와 마찬가지로 550 nm 이상의 파장대에서 비슷한 투과율을 나타내

었고, 3회 적층한 다층막은 1, 2회 적층한 다층막에 비해 급격히 감소한 투과율을 나타내었다. 2회 적층한 다층막의 경우 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 다층막을 2회 적층하였을 때의 투과율과 비슷한 값을 나타내었는데, 이러한 결과를 통해 Si_3N_4 를 삽입한 다층막의 이상적인 적층 횟수는 2회라고 판단된다.

그림 3은 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 다층막의 적층 횟수에 따른 면저항과 비저항의 변화를 나타낸 그래프이다.

그림 3(a)를 통해 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 다층막의 경우 적층 횟수가 증가함에 따라 면저항이 약 13.2, 9.14, 4.2 ohm/sq.로 점차 감소하였고, 비저항 역시 8.18×10^{-5} , 7.84×10^{-5} , 5.71×10^{-5} ohm·cm 로 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 다층막의 전도도가 대부분 Ag층을 통해 흐르는데, 적층 시 Ag 두께의 증가가 저항의 감소를 가져오는 것으로 판단된다.

그림 3(b)는 $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 다층막의 적층 횟수에 따른 면저항과 비저항의 변화를 나타낸 그래프이다. $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 다층막의 경우에도 적층에 따른 Ag 두께 증가와 Si_3N_4 산화방지막의 삽입으로 인한 Ag 원자 농도의 증가로 인해 저항이 감소할 것으로 예상했으나, $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 다층막과 반대로 면저항이 각각 26.8, 33.18, 39.4 ohm/sq.로 증가하고, 비저항 역시 2.19×10^{-4} , 4.61×10^{-4} , 7.72×10^{-4} ohm·cm로 점차 증가하는 경향을 보였다. $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 다층막 적층 시의 면저항과 비저항의 증가는 증착막의 밀도 차와 성막 시 확산 계면에 의한 증착두께의 변화로 인한 것으로 판단된다.

그림 4는 Ag층으로의 산소 확산 여부를 확인하기 위한 AES depth profile 결과이다. Si_3N_4 층이 삽입되지 않은 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 의 다층막의 경우 중간층인 Ag층 구역에서의 Ag 원자농도가 60% 이하로 검출되었다. 반면 Si_3N_4 가 삽입된 $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 다층막의 AES depth profile 결과 Ag층이 약 80% 정도의 원자농도가 검출되어 Si_3N_4 층이 없는 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 구조의 다층막 보다 Ag성분의 함량이 15% 이상 높게 검출되어 Si_3N_4 층이 Ag층으로의 산소 확산을 완화할 수 있는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 PDP 필터에 쓰이는 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 구조에 산화 방지막으로 Si_3N_4 를 삽입하여 Ag층의 산화방지 여부를 조사하였고, 다층막의 적층 횟수가 광학적 특성에 미치는 영향을 체계적으로 조사하였다. 산화 방지 여부는 AES 분석을 통해 Ag층의 원자 농도를 확인함으로써 평가하였고 그 결과, Si_3N_4 의 삽입으로 Ag층의 원자농도는 약 60%에서 약 80% 이상으로 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 Si_3N_4 가 삽입됨에 따라 전기적, 광학적 특성이 일부 감소하였다. 또한 적층 횟수의 증가에 따라 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 다층막 모두 투과율이 감소하는 것을 확인하였다. 그러나 $\text{TiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ 다층막의 2회 적층 시 투과율은 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 다층막과 비슷한 값을 가짐으로써 PDP 필터로의 적용이 가능할 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 2011년 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

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. Seeling, C. Daube, H. Frankenberger, 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] W. S. Oh, S. H. Lee, G. E. Jang, and S. W. Park, *J. KIEEME*, **23**, 681 (2010).