Regular Paper
J. KIEEME
Vol. 28, No. 1, pp. 7-11 January 2015
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2015.28.1.7
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/Ti/ITO 다층 박막의 적층 횟수에 따른 광학적 특성

이상윤[1], 장건익[2,a]
[1] 유아이디 연구개발팀
[2] 충북대학교 재료공학과

The Optical Properties of Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/Ti/ITO Multi-layer Thin Films with Laminating Times

Sang-Yun Lee[1] and Gun-Eik Jang[2,a]
[1] Research Development Team, UID, Sejong 339-841, Korea
[2] Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

(Received November 17, 2014; Revised November 29, 2014; Accepted December 11, 2014)

Abstract: In this study, Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/Ti/ITO multi-layer film were prepared on glass substrate by DC/RF magnetron sputtering method. To prevent interfacial reaction between Ag and ITO layer, Ti buffer layer was inserted. Optical properties and sheet resistance were studied depending on laminating times of each multi-layered film especially in visible ray. The simulation program, EMP (essential macleod program), was adopted and compared with experimental data to expect the experimental result. It was found out that the transmittance of the first stacked Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/Ti/ITO multi-layer film was more than 90%. However, with increasing stacking times, the optical properties of Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/Ti/ITO multi-layer film get worse. Consequently, Ti layer is good for oxidation barrier, but too many uses of this layer may have an adverse effect to optical properties of TCO film.

Keywords: Transparent conductive oxide, Magnetron sputtering, Multi-layer, Transmittance

1. 서 론

투명전극은 건물의 단열 유리, 평판 디스플레이의 전극, 전자파 차폐 재료, 태양전지 등에 널리 사용되고 왔으며 380~780 nm의 가시광선 영역에서 80% 이상의 높은 광 투과율과 비저항 (1×10^{-3}/Ohm.cm)이 요구된다. 또한, 자외선 영역은 모두 투과시키고 적외선 영역에 대해서는 높은 반사율이 나타내야 하며 에너지 밴드갭이 3.2 eV 이상으로 넓어야 하며 더불어 적절한 에칭 특성도 가지고 있어야 한다. 투명전극은 대부분 산화물을 사용하지만 전기 전도도는 자유전자의 이동에 의해 높은 값이 구현되는 금속의 경우 에너지 갭이 좁아 광선을 흡수하여 부적합하다 [1].

산화물 단일층으로 제작된 투명 전극의 경우 상온에서 높은 저항을 나타낼 뿐 아니라 1×10^{-4}/Ohm.cm 이하의 비저항을 가지기 어려운 특성으로 인하여 높은 특성의 투명 전도막을 제작하기 위해서는 반드시 200 nm

a. Corresponding author: gejang@chugbuk.ac.kr

Copyright ©2015 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이상의 막 두께가 요구된다. 이러한 단층막 산화물 투명 전극의 단점을 극복하기 위하여 산화물의 높은 투과도와 금속의 낮은 저항을 모두 이용할 수 있는 산화물 전도막 사이에 Ag 수 nm를 삽입한 형태의 다층 투명 전도막을 제작하여 그 특성을 분석하는 연구가 이미 활발히 진행되어 있다 [2-4].

산화물/금속/산화물 투명 전도막은 총 두께 100 nm 이하의 얇은 두께와 삽입된 금속의 우수한 광학 물성과 전기적 특성으로 인해 유연성을 가지고 있어 기존의 ITO 투명 전극과 달리 별도의 열처리 공정 없이 3~5 Ohm/sq.의 낮은 면저항과 80%이 먼상의 높은 투과도를 가질 수 있다. 뿐만 아니라 인듐이 사용하지 않는 산화물 층을 이용하여 제작이 가능함으로써 고가의 인듐의 사용을 줄이거나 배재한 형태의 indium-free 투명 전극을 제작할 수 있다 [2,3].

본 연구에서는 산화물/Ag/산화물 구조를 기반으로 다층막을 설계하였으며 100 nm 이하의 두께를 가지고 높은 투과율과 낮은 면저항을 갖는 투명전극을 제조하고 다층막의 적층 횟수를 달리하여 박막의 광 특성을 측정하였다. 또한 Ti 버퍼 층이 다층막의 특성에 미치는 영향을 측정하기 위하여 Ti 층이 포함되지 않은 박막과 Ag 층에 Ti 층이 상하로 삽입된 박막을 비교 군으로 선정하여 적층 횟수에 따른 특성값 변화를 비교·분석하였다.

2. 실험 방법

박막 제작에 앞서 RF/DC magnetron sputtering을 이용하여 Si_3N_4, ZTO, AZO, Ag, Ti, ITO을 각각 증착한 후 Ellipsometry measurement을 통해 굴절률 및 소멸계수를 측정하였다. 측정 결과를 EMP (essential macleod program) 광학 설계 프로그램에 대입하여 다층막의 투과율에 따른 각 층의 최적의 두께를 설계하였다.

그림 1은 EMP simulation 프로그램을 통해 구해진 최적의 증착 두께를 나타낸다. Ag과 Ti 층은 DC magnetron sputtering으로, Si_3N_4 (99.99%), SnZnO ($ZnO:SnO_2$=65:35 wt%), AZO ($ZnO:Al_2O_3$=97:3 wt%), ITO ($In_2O_3:SnO_2$=90:10 wt%)는 RF magnetron sputtering으로 증착되었다.

표 1은 증착 공정을 나타낸 도포이다. Ag 층의 산화를 방지하기 위한 목적으로 Ti 층을 삽입하였고, Ti의 두께가 두꺼워 질수록 투과율과 전기적 특성이 좋지 않기 때문에 0.5~3 nm로 고정하였다.

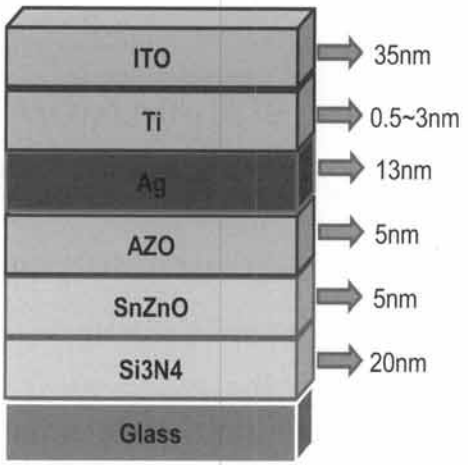

Fig. 1. Designed ideal multi-layer films using essential mcleod program simulation.

Table 1. Sputtering parameter of multi-layer thin film.

Sputtering parameters	Value
Sputtering	RF/DC
Multi-layer	Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/Ti/ITO
Substrate	Glass
Power	100 W(Ti - 80 W)
Base pressure	3×10^{-5}Torr
Working pressure	2×10^{-3} Torr
Temperature	Room temperature
Gas	Ar(50 sccm)

다층박막의 가시광선 대역 (350~750 nm) 투과율과 반사율은 KONICA-MINOLTA CM-3600d Spectro-photometer를 이용하여 분석하였으며, 표면 저항 및 전기적 특성은 4-point probe (KEITHLEY 2700 multimeter/data acquisition system)를 이용하여 측정하였다. 또한, 막의 미세구조와 두께 측정은 FE-SEM (Carl Zeiss LEO-1530)과 Ellipsometer (UNISEL/M200)를 통하여 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 1회 적층한 다층막의 투과율을 나타낸 것으로 Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/ITO 다층막이 550 nm

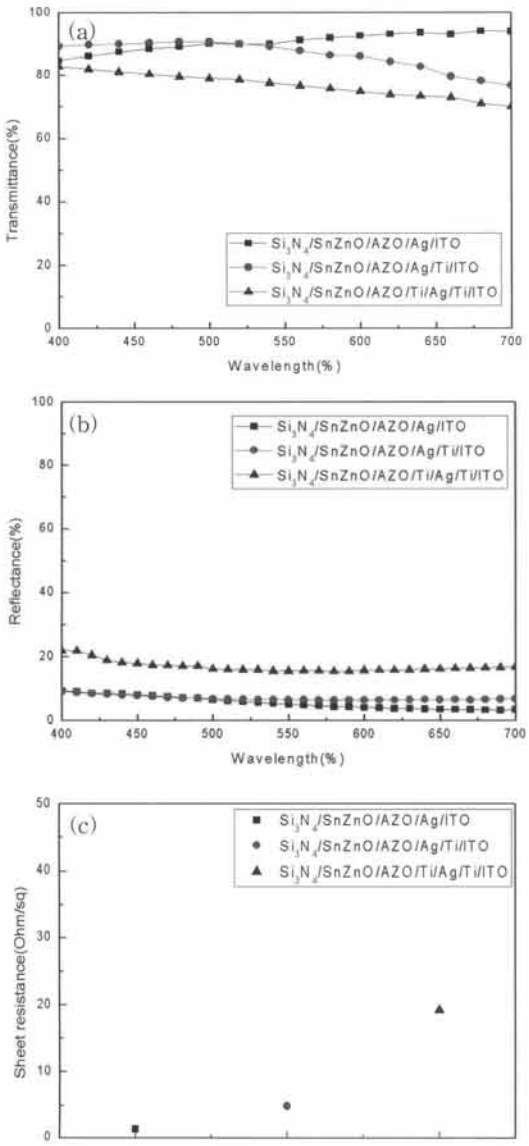

Fig. 2. Multi-layer films after 1 time stacking : (a) transmittance, (b) reflectance, and (c) sheet resistance.

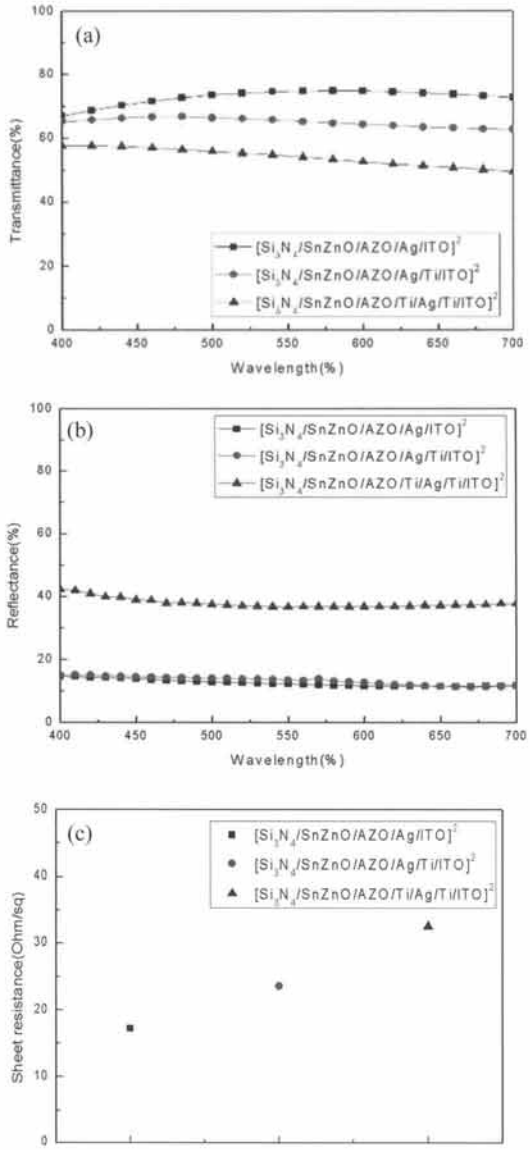

Fig. 3. Multi-layer films after 2 time stacking : (a) transmittance, (b) reflectance, and (c) sheet resistance.

과장 이상으로는 투과율이 90%의 이상으로 높은 투과율을 나타냈지만, Ti가 한 층 삽입된 Si_3N_4/SnZnO /AZO/Ag/Ti/ITO 다층막의 경우 550 nm 이상 장파장 영역에서 투과율이 낮아졌다. 또한, Ti가 Ag 층에 상하로 삽입된 Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ti/Ag/Ti/ITO 다층막에서 전체적인 투과율이 급격히 낮아졌다. 그 이유는 금속인 Ti층이 두꺼워짐에 따라 빛의 반사가 일어나 투과율이 감소되었기 때문이다 [5-7]. 그림 2(b)는 1회 적층한 다층막의 반사율을 나타낸 것으로 Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/ITO, Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/Ti/ITO, Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ti/Ag/Ti/ITO 다층막의 가시광선 영역 (400~700 nm) 평균 반사율은 각각 5, 7, 16%으로 측정되었다.

그림 2(c)는 1회 적층한 다층막의 면저항을 나타낸 것으로 Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/ITO, Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/Ti/ITO, Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ti/Ag/Ti/ITO 다층막의 면저항은

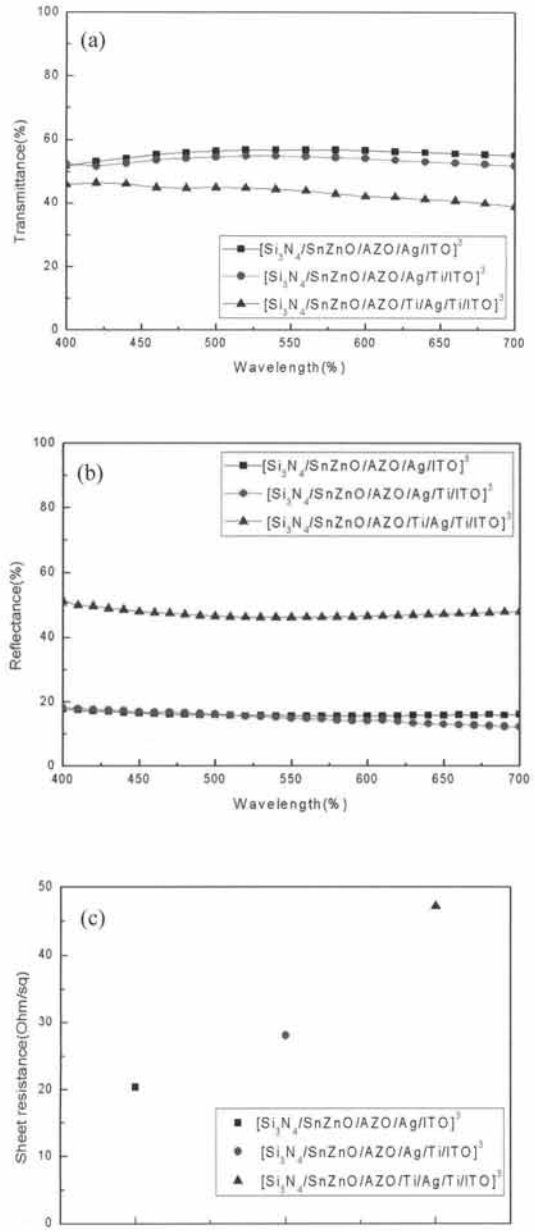

Fig. 4. Multi-layer films after 3 time stacking : (a) transmittance, (b) reflectance, and (c) sheet resistance.

각각 3.52, 6.93, 18.5 Ohm/sq.로 나타났다. Ti가 증착되지 않은 다층막과 Ti 층이 1회 증착된 다층막의 면저항은 3 Ohm/sq. 정도의 근소한 차이를 보였지만, Ti 층이 2회 증착된 다층막은 면저항이 비교적 크게 증가하였다.

전체적으로 Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/Ti/ITO 다층막은 Ti 층이 없는 Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/ITO 다층막과 투과율, 반사율 및 면저항이 근소한 차이를 보였지만 Ag의 양 쪽으로 Ti 층이 삽입된 Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ti/Ag/Ti/ITO 다층막은 모든 특성이 크게 낮아졌다.

그림 3(a)는 2번 적층한 다층막의 투과율을 나타낸 것으로 각 $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/ITO]^2$, $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/Ti/ITO]^2$, $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ti/Ag/Ti/ITO]^2$ 다층막은 가시광 영역에서의 평균 투과율 73, 68, 54%의 값을 나타내었다. 1번 적층한 다층막들과 동일하게 Ti 층이 삽입되면 가시광 영역에서 투과율이 낮아지는 경향을 나타내었다. Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/ITO 다층막과는 다르게 $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/ITO]^2$에서는 투과율이 550 nm에서 낮아지는데, 이것은 다층막의 두께가 두꺼워 질수록 산화물과 금속의 두께가 증가하여 빛의 반사가 증가하기 때문으로 판단된다.

그림 3(b)에서 보이는 각 다층막의 평균 반사율은 $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/ITO]^2$, $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/Ti/ITO]^2$, $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ti/Ag/Ti/ITO]^2$ 각각 12, 13, 37%로 측정되었다. 1회 적층한 다층막과 마찬가지로 Ti가 증착되지 않은 다층막과 Ti가 1회 증착된 다층막의 반사율 차이는 1% 이내로 미소하였지만, Ag 층 양쪽으로 Ti 층이 삽입된 다층막에서의 반사율은 30% 이상으로 급격히 높아졌다.

그림 3(c)는 두 번 적층한 다층막의 면저항으로 $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/ITO]^2$, $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/Ti/ITO]^2$, $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ti/Ag/Ti/ITO]^2$ 다층막은 각각 17, 22, 32 Ohm/sq.로 나타냈다. 세 다층막 모두 한번 적층한 다층막 보다 13 Ohm/sq. 정도 높은 값을 나타내었다. 이는 다층막의 층수가 증가할수록 Ag 금속층의 영향보다는 비금속층의 높은 비저항값에 의해 면저항이 전반적으로 높아진 것으로 판단된다.

그림 4(a)는 세 번 적층한 다층막의 투과율로 $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/ITO]^3$, $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/Ti/ITO]^3$, $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ti/Ag/Ti/ITO]^3$ 각각 55, 53, 43%의 평균 투과율을 나타냈다. 앞의 결과와 같은 경향을 보이며 Ti 층이 Ag층 양 쪽으로 삽입되는 $[Si_3N4/SnZnO/AZO/Ti/Ag/Ti/ITO]^3$의 구조가 모든 증착 조건 중 가장 낮은 투과율을 나타내었다.

그림 4(b)는 세 번 증착한 다층막의 평균 반사율을

나타낸 것으로 $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/ITO]^3$, $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ti/Ag/Ti/ITO]^3$, $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ti/Ag/Ti/ITO]^3$ 각각 16, 18, 46%로 측정되었다.

그림 4(c)는 세 번 적층한 다층막의 면저항으로 $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/ITO]^3$, $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/Ti/ITO]^3$, $[Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ti/Ag/Ti/ITO]^3$ 각각 20.39, 28.01, 47.25 Ohm/sq로 나타났다. 결과적으로 적층 횟수가 증가할수록 면저항은 증가하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/Ti/ITO 다층 구조 투명 전도막의 적층 횟수에 따른 광학적, 전기적 특성을 실험하였다. 다층막의 적층 횟수를 1, 2, 3회 증가함에 따라 금속 층의 영향과 다층막 두께가 두꺼워지면서 빛의 흡수가 일어나고 가시광선 영역에서 투과율이 점차 감소하는 경향을 나타내었으며, T_{max} (최대 투과율)가 장파장 영역에서 단파장 영역으로 이동하였다.

Ti가 Ag 층의 양 쪽으로 삽입된 Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ti/Ag/Ti/ITO 다층막은 광학적 및 전기적 특성이 크게 낮아지는 경향을 나타냈지만, Ti 층이 한 층만 삽입된 Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/Ti/ITO 다층막은 Ti가 첨가되지 않은 다층막과 비교하였을 때 근소한 차이를 나타내었다. Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/ITO와 Si_3N_4/SnZnO/AZO/Ag/Ti/ITO 다층막은 투과율이 높은 만큼 낮은 반사율을 나타냈다.

적층 횟수에 따른 면저항 특성은 다층막의 두께가 두꺼워질수록 높아지는 결과를 나타내었다.

감사의 글

본 논문은 2013년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

[1] E.J.J. Martin, M. Yan, M. Lane, J. Ireland, C. R. Kannewurf, and R.P.H. Chang, *Thin Solid Films*, 461, 309 (2004).

[2] J. C. Bernède, L. Cattin, T. Abachi, Y. Lare, M. Morsli, and M. Makha, *Mater. Lett.*, 112, 187 (2013).

[3] A. D. Acharya, B. Sarwan, R. Panda, S. B. Shrivastava, and V. Ganesan, *Superlattice. Microst.*, 67, 97 (2014).

[4] L. Cattin, Y. Lare, M. Makha, M. Fleury, F. Chandezon, T. Abachi, M. Morsli, K. Napo, M. Addou, and J. C. Bernède, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 117, 103 (2013).

[5] J. A. Rodriguez and J. Hrbek, *Surf. Sci.*, 604, 241 (2010).

[6] L. Cattin, M. Morsli, F. Dahou, S. Yapi Abe, A. Khelil, and J. C. Bernède, *Thin Solid Films*, 518, 4560 (1999).

[7] Y. Minamide, M. Kawamura, Y. Abe, and K. Sasaki, *Vacuum*, 84, 657 (2010).