## 금속산화물 기반의 고성능 투명 전극 및 전자파 차단 효과

조성원·차우신·하준헌·이준식·강지원·응우옌 탄 타이·김준동\* 전기공학과, 국립인천대학교, 인천광역시, 22012

# High-functional Transparent Electrode Design and Shielding Effect

Seongwon Cho·Wu-shin Cha·Junheon Ha·Junsik Lee·Jiwon Kang·Nguyen Thanh Tai·Joondong Kim\*

Department of Electrical Engineering, Incheon National University, Incheon, 22012, Korea

Received February 12, 2023; Revised March 13, 2023; Accepted March 13, 2023

**ABSTRACT:** Functional transparent electrode was achieved by metal oxide-metal-Metal oxide (OMO) structure. Tailoring of metal oxide and metal layers, optically transparent and electrically excellent OMO films were investigated. Silver (Ag) is adopted for the metal layer and Ag oxide (AgO) is reactively formed by flowing  $O_2$  gas during the sputtering process. This spontaneous AgO formation from Ag simultaneously provides the good electrical interface with high transparency. Due to the feature of transparent electrode of OMO, it endows the shielding effect (SE) function of electromagnetic interference. Optically transparent and electrically conductive OMO electrode shows the high transmittance (83.7%) and low sheet resistance (6.5  $\Omega$ / $\square$ ) with SE of 29.54 dB.

Key words: AgO, EMI Shielding, Ag growth, Reactive sputtering, AgO/Ag/AZO film

#### **Nomenclature**

 $Z_0$ : The wave impedance of free space, 376.7ohm sccm: standard cubic centimeters per minute,  $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ 

### **Subscript**

IARC: International Agency for Research on Cancer

TCO: Transparent Conductive Oxide

AgO: Ag Oxide

ITO: Indium Tin Oxide

AZO: Aluminum-doped Zinc Oxide

OMO: Oxide-Metal-Oxide

EMI SE: Electromagnetic Interference Shielding Efficiency

PET : Polyethylene terephthalate T@550 nm : Transmittance at 550 nm

#### 1. 서 론

최근 스마트폰뿐만 아니라 다양한 전자기기의 사용량이 증대

\*Corresponding author: joonkim@inu.ac.kr

하면서 전자파 차폐의 중요성이 대두되고 있다. 우리나라의 주평균 인터넷 이용 시간은 20.1시간으로 많은 시간 전자기기를 사용하고 있다. 또한 세계보건기구 산하 국제암연구소(IARC)가휴대전화사용시 노출되는 무선주파수 전자기장(Radiofrequency Electromagnetic Fields)을 발암 가능성 물질(Group 2B)로 구분했고, 전자파 인체 영향 연구에 따르면 휴대전화 RF 전자파 노출과 뇌종양 발생 위험성이 연관되어 있다<sup>1)</sup>. 전자파의 유해성이대두되고 있는 현재, 인체를 보호하기 위해서 휴대전화, TV 등자주 접하는 전자기기의 디스플레이에 적용 가능한 전자파 차폐(Electromagnetic shielding) 필름의 필요성이 증가하고 있다.

전자파 차폐를 위해서는 투자율과 전기전도도가 높고, 두께가 얇으면서, 높은 자성체 혹은 유전체 소재를 사용하는 것이 좋다<sup>2)</sup>. 이러한 특성을 갖는 소재로는 알루미늄, 구리, 은 등의 금속이 있다. 하지만 이러한 금속들은 높은 반사율과 불투명한 성질로 인해 광학적 투과율 확보가 필수적인 전자기기의 디스플레이에 적용되기 어렵다.

따라서 투명하면서 전도성이 좋은 TCO를 기반물질로 사용하여 필름을 제작하면 다양한 디스플레이에 적용할 수 있는 전자파 차폐 필름으로 활용할 수 있다. TCO는 높은 광 투과도(> 80% 이상) 및 낮은 비저항(<  $10^{-3}\Omega$ cm), 넓은 Energy Band gap (> 3.0eV)의 특징을 가지고 있다. 그리고, 이런 특성으로 인해 터

© 2023 by Korea Photovoltaic Society

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)

치스크린, 태양 전지, 투명 전극, 전자파 방해 차폐물 등 다양하 게 활용할 수 있다.

TCO 중에서 금속 산화물(Metal Oxide) 물질인 ITO와 AZO 는 높은 광 투과도와 낮은 비저항 특성으로 인해 활용성이 높아 많은 연구에서 다뤄진다. ITO는 높은 전기전도성으로 인해 상 업적으로 널리 이용되고 있는<sup>3)</sup> 반면, AZO는 낮은 전기전도성을 보완하기 위해 AZO를 이용한 AZO/Ag/AZO 등의 TCO/Metal/TCO의 다층박막 구조 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>4)</sup>.

OMO 다층박막 구조는 상하부 산화물 박막이 금속 박막을 산화 등으로 인한 열화 등을 방지함으로써 전기적 특성을 유지하고 전체 구조의 내구성을 증대시킬 수 있다. 그리고 이 구조는 넓은 Energy Band gap에 의해 단일 박막에 비해 투과율이 증가된다<sup>5)</sup>. 또한, 산소 사이 금속층에 Surface Plasmon Effect가 발생하므로, OMO 구조의 광학적 특성이 향상될 수 있다<sup>6-8)</sup>.

Oxide 물질 중 AgO는 Ag 증착시  $O_2$ 를 공급하여 생성한 물질로 박막으로 사용했을 때 산소의 유량이 증가함에 따라 Ag 고유의 전기전도도는 감소하지만, 투과율은 증가시켜 OMO 구조의 Oxide 층으로 활용할 수 있다.

AgO 위에 Ag를 중착할 경우 필름의 표면 거칠기가 급격히 감소한다<sup>9)</sup>. 그리고, Ag는 AgO를 매개로 성장이 촉진되며<sup>10)</sup>, AgO의 표면 산소에 의해 화학적으로 흡착된다. 또한 화학적 흡착은 전자 이동을 수단으로 진행되므로 산화 반응을 활성화한다<sup>11)</sup>. 여기서 산화 반응(Oxidation reaction)이란 화합물에서 전극으로 전자가 이동하는 반응을 말한다. 즉, AgO는 Ag의 산화 반응을 촉진해 전체적으로 전류가 흐르는 데에 있어서 도움을 주고,이에 따라, AgO/Ag 구조는 광학적 및 전기적 특성에 있어서 성능이 향상됨을 확인할 수 있다<sup>12)</sup>.

따라서 본연구에서는 TCO 중에서 ITO, AZO 그리고 AgO를 Oxide층에, Ag를 Metal층에 증착하여 OMO 구조를 사용해 투명하면서도 높은 전도성을 갖는 전자파 차폐 필름을 제작하였으며 광학적/전기적 특성을 분석하였다.

#### 2. 실험 방법

본 실험에서는 PET 기판을 사용하였으며, OMO 구조의 증착은 sputtering 공정으로 수행되었다. Ag 금속 증착은 50 W 파워에서 공정 압력 5 mTorr (Ar 50 sccm)에서 행하였으며, AZO는 100 W 파워에서 동일한 압력 조건으로 증착하였다. AgO 증착을 위해서는 Ag 금속의 산화 공정이 필요하므로,  $O_2$  flow 조건을 가변(1-8 sccm)하여 진행하였다.

각각의 샘플에 증착된 구조들의 두께를 측정하기 위해 Ellipsometry Measurements (ALPHA-SE)를 사용하였고, 표면저항 (Sheet Resistance, *ohm*/□)을 측정하기 위해 4 point prove (CMT-SR2000N)를 사용하였으며, 광학적 투과율 측정을 위해서 UV-Vis Spectro Photometer (UV-2600)를 사용하였다. 가시

광 투과도는 시인성이 가장 좋은 파장대인 550 nm를 기준으로 하였다. 또한 전자파 차폐 성능의 척도를 알 수 있는 EMI SE는 일반적인 식을 요약한 후 표면저항을 대입하여 도출하였다.

#### 3. 실험 결과 및 고찰

 $O_2$  flow rate 가변에 따른 AgO의 광학적/전기적 특성을 분석하기 위해서, Ag 두께는 5 nm로 고정하였다.

Fig. 1을 통해 550 nm 파장대의 투과율은  $O_2$  flow rate를 1 sccm에서 5 sccm까지 증가시킬 때는 급격히 증가하지만, 5 sccm 이상의 조건에서는 차츰 완만하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 표면저항은  $O_2$  flow rate를 3 sccm까지 증가시킬 때는 특성이 크게 향상되었으며, 3 sccm 이상의  $O_2$  flow rate부터는 표면 저항이 증가함으로써 특성이 저하되는 것을 알 수 있다.

AgO 중착시간 가변에 따른 PET/AgO/Ag 구조의 광학적/전 기적 특성 분석을 위해서, Ag 두께(5 nm)와  $O_2$  flow rate (3 sccm)를 고정 후 AgO 공정 시간을 각각 10초, 20초, 30초, 40초로 조절하였다.

Fig. 2를 통해 550 nm 파장대의 광학적 투과율은 증착 시간이

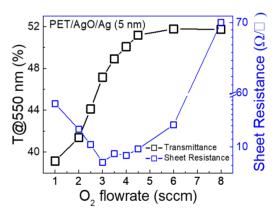
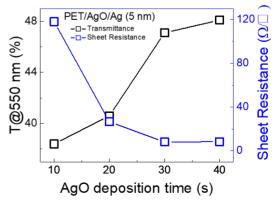


Fig. 1. Transmittance at 550 nm and Sheet Resistance of the PET/AgO/Ag structure with varying of O<sub>2</sub> flow rate

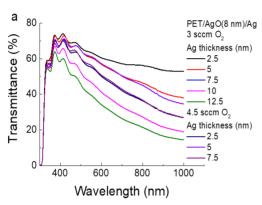


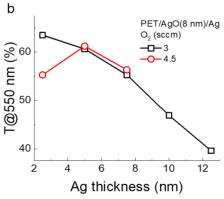
**Fig. 2.** Transmittance at 550 nm and Sheet Resistance of the PET/AgO/Ag structure with varying of AgO deposition time

20초 이하의 조건에서는 매우 낮은 투과율 특성을 보이다가 30 초 이상의 조건에서는 투과율이 급격히 향상되는 것을 확인할 수 있다. 표면저항은 증착 시간이 10초 일 때는 저조한 특성을 보이다가, 20초 이상의 조건부터는 표면저항 특성이 점차 개선되어 전기전도도 측면에서 높은 특성을 갖는 것을 알 수 있다.

높은 투과율 값과 낮은 표면저항 값을 갖는 필름을 제작하는 것이 본 연구의 목표이므로, Fig. 1 및 Fig. 2에서 얻은 결과들을 통해 AgO 증착에 있어서  $O_2$  flow rate의 가장 적절한 정도는 3 sccm에서 5 sccm 사이이고, 최적의 증착 시간은 30초에서 40초 사이임을 알 수 있다.

 $O_2$  flow rate 및 증착 시간의 조절을 통해서 광학적/전기적 특성이 우수한 AgO 증착 조건( $O_2$  flow rate: 3-5 sccm, 증착시간:





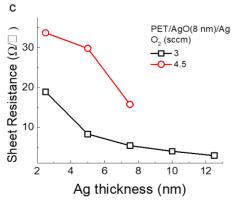


Fig. 3. The PET/AgO (8 nm)/Ag structure with varying thickness of Ag and flow rate of O<sub>2</sub> (a) Transmittance at 300-1000 nm (b) Transmittance at 550 nm (c) Sheet Resistance

30-40초)을 확보하였다. 이 때 AgO 증착 두께는 8 nm인 것을 측정하였다. 이러한 조건을 기반으로 하여 AgO 층을 형성하였으며, Ag 두께 가변에 의한 OMO 구조의 특성을 연구하였다.

Fig. 3 (a), (b)는  $O_2$  flow rate, Ag 두께 두 변수를 가변함에 따른 투과율을 나타낸 그래프이고, Fig. 3 (c)는 표면저항을 나타낸 그래프이다.

이를 통해  $O_2$  4.5 sccm, Ag 2 nm의 조건으로 증착했을 때를 제외하면 Ag의 두께가 두꺼워질수록 투과율과 표면저항이 감소하는 것을 확인할 수 있다.

본 연구에서는 최소의 Ag 두께로 필름의 높은 투과율 및 낮은 표면저항을 확보하는 것을 목표로 하므로, 이후로의 실험에서  $AgO(O_2 \text{ flow rate: } 3 \text{ sccm})$ 를 증착할 경우에 Ag 5 nm를 증착하는 것을 기본값으로 채택하였다.

Fig. 4는 앞서 언급된 조건에 대해 Top 층의 Metal Oxide 변화에 따른 그래프이다. PET/AgO/Ag, PET/AgO/Ag/ITO, PET/AgO/Ag/AZO 위의 세 가지 경우를 비교하여 나타냈고, AZO와 ITO는 30 nm 두께로 증착하였다. Top 층에 Metal Oxide를 증착함으로써 입사광의 반사를 최소화하고, 넓은 Energy band gap을 확보함으로써 전극의 전체 투과율을 높일 수 있다.

Fig. 4(a)를 통해 증착되지 않은 상태일 때보다는, AZO 혹은 ITO를 Top에 증착했을 때 자외선 및 가시광 투과율이 특성이 좋음을 알 수 있다. 아울러, AZO와 ITO의 자외선 파장대의 투과율

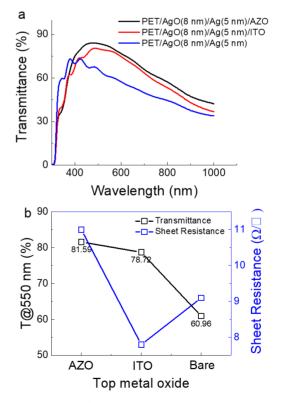


Fig. 4. The PET/AgO (8 nm)/Ag (5 nm) structure with varying Top metal oxide of Bare, AZO or ITO (a) Transmittance at 300-1000 nm (b) Transmittance at 550 nm and Sheet Resistance

은 비슷하지만, AZO의 경우 가시광 파장대의 투과율에서 더 우수한 특성이 나타남을 확인할 수 있다.

Fig. 4 (b)를 통해 세 상태 모두 11 *ohm*/□ 이하의 낮은 표면 저항 값을 나타내고, 가시광 투과율에 관해서는 AZO를 증착했을 때가 81.589%로 가장 높음을 확인할 수 있다. 따라서 Top에 AZO를 증착했을 때 투과율과 표면저항 특성이 전자파 차폐 필름으로써 사용되기에 우수함을 알 수 있다.

본 연구에서의 최종 OMO 설계인 PET/AgO (8 nm)/Ag (5 nm)/AZO 구조에서 Top AZO의 두께를 변화시킴에 따른 투과 율과 표면저항을 분석하였다.

Fig. 5 (a)를 통해 AZO의 두께에 따라 투과율의 변화를 알수 있다. AZO의 두께를 13.5, 22.5, 31.5, 40.5, 49.5 nm로 변화를 주며 증착을 진행하였는데, 13.5 nm부터 40.5 nm까지 두께가 두꺼워질수록 가시광 영역 대의 투과율이 높아지다가 49.5 nm부터는 저하되는 것을 확인했다. 또한 AZO의 두께가 두꺼워질수록 파장이 짧은 대역의 투과율은 감소하고 파장이 넓은 대

역의 투과율은 높아지는 것을 알 수 있다. 이는 상부 AZO의 두께가 증가할수록 최대 투과율 지점(Peak transmittance point) 이 장파장으로 이동하는 것으로, OMO 구조에서 두께의 가변으로 최대 투과 영역을 능동적으로 조율할 수 있는 특징을 보인다.

Fig. 5 (b)를 통해 가시광 투과율의 경우 40.5 nm까지 AZO 층의 두께가 두꺼워질수록 투과율이 증가하다가, 49.5 nm 이상의 두께의 경우는 투과율이 감소하는 것을 확인하였다. 표면저항

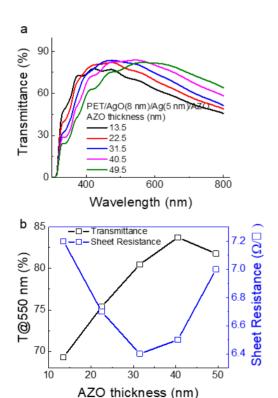


Fig. 5. The PET/AgO (8 nm)/Ag (5 nm)/AZO structure with varying thickness of AZO (a) Transmittance at 300-1,000 nm (b) Transmittance at 550 nm and Sheet Resistance

의 경우 30.5 nm까지 두께가 두꺼워 질수록 특성이 우수해지다가, 40.5 nm부터는 특성이 저조해지는 것을 알 수 있다. 또한 30.5 nm의 샘플과 40.5 nm의 샘플의 표면저항의 차이는  $0.1 \text{ ohm}/\square$ 로 매우 미미함을 확인할 수 있다.

이를 통해 PET/AgO (8 nm)/Ag (5 nm)/AZO 구조에서 AZO 의 증착 두께가 40.5 nm일 때 가시광 투과율은 83.7%, 표면저항은 6.5 ohm/□로본 연구에서 가시광 영역 파장대의 투과율이가장 높으면서 동시에 자외선 영역 파장대의 투과율이 낮았고, 표면저항 특성 또한 매우 우수함을 확인할 수 있었다.

Table 1에서 투과율, 표면저항 그리고 표면저항 특성에 따른 EMI SE 값을 나타내었다. 여기서 EMI SE 값이 20 dB일 때는 전자기파를 99% 차폐하고, SE 값이 30 dB일 때는 전자기파를 99.9% 차폐하는 것으로 해석할 수 있다. 또한 일반적으로 실용화에 필요한 전자파 차폐 계수는 20 dB로 알려져 있다.

본 실험의 필름 중에서 최대 중착 두께는 80 nm이며, 이를 통해 모든 필름의 두께가 Skin depth보다 매우 얇으므로 SE 계산식은 요약되어 식(1)을 따른다<sup>13)</sup>.

$$SE = 20\log\left\{1 + \frac{Z_0}{2R_s}\right\} \text{ [dB]}$$
 (1)

여기서  $Z_0$ 는 자유 공간의 파동 임피던스 (376.7 ohm),  $R_s$ 는 표면저항을 나타낸다.

Table 1은 다양한 OMO 구조들을 증착하였을 때의 투과율 및 표면저항, EMI SE 값을 나타내었다. Top과 Bottom 산화물 로 ITO, AZO, AgO를 사용하였고, Ag만을 금속층으로 사용하 였다.

우선 샘플(1)과 샘플(2)는 모두 상업적인 전자파 차폐 필름으로 사용되기 위한 20 dB을 초과하는 수치를 가진다. 하지만 샘플(1)은 샘플(2)에 비해 Ag를 5 nm를 얇게 증착했기 때문에 광

**Table 1.** Optical and electrical features of OMO structures. Shielding effect is accompanied with the each case

	Sample	T@550 nm [%]	Rs $[\mathit{ohm}/\square]$	SE [dB]
(1)	PET /AgO 8 nm /Ag 5 nm /AZO 40.5 nm	83.7	6.5±0.2	29.54
(2)	PET /AgO 8 nm /Ag 10 nm /AZO 40.5 nm	72.8	3.6±0.3	34.54
(3)	PET /AZO 30 nm /Ag 10 nm /AZO 30 nm	66.8	10.7±0.3	25.39
(4)	PET /ITO 30 nm /Ag 10 nm /ITO 40 nm	83	7.5±0.2	28.34

학적 투과도 측면에서 약 11%가량 우수하다. 이를 통해 샘플(1) 이 전자파 차폐기능이 있는 투명 필름을 제작하기에 더 적합하다.

샘플(3)을 통해 Ag만 사용할 경우 샘플(1), (2)와 같이 AgO를 함께 사용할 때보다 투과율과 표면저항이 낮게 나오는 것을 확인할 수 있다.

상업적으로 널리 사용되는 구조인 샘플(4)과 본 연구에서 증착한 샘플(1)의 특성을 분석한 결과 샘플(1)이 가시광 투과율은 0.7% 높았고, 그 외 표면저항 값과 표면저항에 따른 전자기파 차폐 능력에서도 각각  $0.9\ ohm/\Box$ ,  $1.2\ dB만큼 우수함을 확인할 수 있다.$ 

실험 결과들을 통해 PET/AgO (8 nm)/Ag (5 nm)/AZO (40.5 nm), 총 OMO 층의 두께가 53.5 nm인 구조를 완성하였다. 위 구조의 T@550 nm은 83.7%, 평균 가시광선 투과율(AVT)은 89.2%로 매우 높은 투과율 특성을 나타내며 표면저항은 6.5 ohm/□로 우수한 특성을 나타냄을 알수 있다. 또한 EMI SE 값이 29.54 dB로 30 dB과 유사한 값을 나타내었고 이를 통해 전자기파를 99.9%와 근접하게 차폐하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 위 구조가 본 실험에서 가장 우수한 성능을 보이는 전자파차폐 필름임을 확인할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 높은 투과율과 낮은 면저항 값을 갖는 필름을 제작하기 위해 TCO 중에서 ITO, AZO 그리고 AgO를 산화막층에 사용하고, Ag를 금속층에 사용하여 다양한 구조의 OMO 필름을 제작 및 비교하였다. 기존 PET/AZO/Ag/AZO 구조의 필름에 대비하여 AgO층을 적용하였을 때의 PET/AgO/Ag/AZO 구조의 필름에서 투과율은 25% 향상(83.7%), 표면저항은 40% 감소(6.5  $ohm/\Box$ )하는 결과를 도출해내 투과율과 표면저항에서 뛰어난 특성을 가지는 것을 확인하였다. 아울러 우수한 표면저항 특성에 의해 높은 EMI SE 값(29.54 dB)을 나타냈다.

따라서 PET/AgO/Ag/AZO 구조의 필름은 높은 가시광 투과 율과 높은 표면저항에 기인하여 스마트폰, 모니터 등의 디스플 레이에 부착하여 전자파 차폐 필름으로 사용할 수 있고 나아가 낮은 표면저항과 뛰어난 광 투과율을 통해 투명 전극으로써 활 용하는 등의 상업적 이용 가치가 충분하다고 판단된다.

#### 후 기

The authors acknowledge the financial support of the Basic Science Research Program through the National Research Foundation (NRF-2020R1A2C1009480) of the Ministry of Education of Korea and the Brain Pool Program funded by the Ministry of Science and ICT (NRF-2022H1D3A2A01089675 and NRF-2021H1D3A2A02096147). This research was also supported by 2022 Fostering project on Regional Characterization Program through the INNOPOLIS funded by Ministry of Science and ICT (2022-ITRD-0209).

#### References

- Kwon, J. H., "Trend of researches for human effects of electromagnetic fields," Electronics and Telecommunications Trends, 31(3), 42-49 (2015).
- 2. Gang, Y. M., "Principles of electromagnetic shielding and related technological trends," The Korean Institute of Electrical Engineers, 68(1), 31-37 (2019).
- 3. Chung, M. H., Kim, S. Y., Yoo, D. H., Kim, J. H., "Materials and characteristics of emerging transparent electrodes," Applied Chemistry for Engineering, 25(3), 242-248 (2014).
- Yeon, J. H., Kim, H. B., "Influence of Ag thickness on properties of AZO/Ag/AZO multi-layer thin films," Journal of the Semiconductor & Display Technology, 16(2), 27-31 (2017).
- Schubert, S., Hermenau, M., Meiss, J., Müller-Meskamp, L., Leo, K., "Oxide sandwiched metal thin-film electrodes for long -term stable organic solar cells," Advanced Functional Materials, 22(23), 4993-4999 (2012).
- Cho, Y., Parmar, N. S., Nahm, S., Choi, J. W., "Full range optical and electrical properties of Zn-doped SnO<sub>2</sub> and oxide/ metal/oxide multilayer thin films deposited on flexible PET substrate," Journal of Alloys and Compounds, 694, 217-222 (2017).
- Jeong, J. A., Park, Y. S., Kim, H. K., "Comparison of electrical, optical, structural, and interface properties of IZO-Ag-IZO and IZO-Au-IZO multilayer electrodes for organic photovoltaics," Journal of Applied Physics, 107(2), 023111 (2010).
- Jeong, J. A., Kim, H. K., "Low resistance and highly transparent ITO-Ag-ITO multilayer electrode using surface plasmon resonance of Ag layer for bulk-heterojunction organic solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(10), 1801-1809 (2009).
- Riveiro, J. M., Normile, P. S., Andrés, J. P., González, J. A., De Toro, J. A., Muñoz, T., Muñiz, P., "Oxygen-assisted control of surface morphology in nonepitaxial sputter growth of Ag," Applied physics letters, 89(20), 201902 (2006).
- Jeong, E., Lee, T., Lee, S.-G., Yu, S. M., Bae, J.-S., Lee, G.-H., Choi, D., Yun, J., "Thermal stability enhancement of ultrathin Ag film electrodes by incorporating atomic oxygen," Applied Surface Science, 546, 149149 (2021).
- 11. Wachs, I. E., Madix, R. J., "The oxidation of methanol on a silver (110) catalyst," Surface Science, 76(2), 531-558 (1978).
- 12. Zhao, G., Shen, W., Jeong, E., Lee, S. G., Yu, S. M., Bae, T. S., Lee, G. H., Han, S. Z., Tang, J., Choi, E. A., Yun, J., "Ultrathin silver film electrodes with ultralow optical and electrical losses for flexible organic photovoltaics," ACS applied materials & interfaces, 10(32), 27510-27520 (2018).
- Jung, J., Lee, H., Ha, I., Cho, H., Kim, K. K., Kwon, J., Won, P., Hong, S., Ko, S. H., "Highly stretchable and transparent electromagnetic interference shielding film based on silver nanowire percolation network for wearable electronics applications," ACS applied materials & interfaces, 9(51), 44609-44616 (2017).