

06;07;11

## Градиентные светопоглощающие покрытия $\text{SiO}_x\text{-Me}$ для дисплейных экранов

© И.З. Индутный,<sup>1</sup> П.Е. Шепелявый,<sup>1</sup> Е.В. Михайловская,<sup>1</sup> Ч.В. Парк,<sup>2</sup> Дж.Б. Ли,<sup>2</sup> Я.Р. До<sup>2</sup><sup>1</sup> Институт физики полупроводников НАН Украины,  
03028 Киев, Украина<sup>2</sup> Corporate R&D Center, Samsung SDI Co., Ltd., 575, Shing-Dong, Paldal-Gu, Suwon City, Kyungki-Do, Korea, 442-390  
e-mail: indutnyu@isp.kiev.ua

(Поступило в Редакцию 22 октября 2001 г.)

Показана возможность получения с помощью термического испарения в вакууме тонких градиентных покрытий  $\text{SiO}_x\text{-Ti}$  (толщина  $< 0.5 \mu\text{m}$ ), характеризующихся низким коэффициентом зеркального отражения ( $\leq 1\%$ ) в видимой области спектра. Проведены исследования оптических параметров, распределения компонент состава по толщине покрытия. Выполнено моделирование оптических характеристик градиентных слоев, результаты сопоставлены с экспериментальными данными. Показана возможность формирования на основе таких покрытий черных (светопоглощающих) матриц кинескопов и плоских дисплеев.

### Введение

Светопоглощающие (черные) матрицы широкого используются в современных дисплейных приборах, таких как электронно-лучевые кинескопы, и в плоских дисплеях различных типов. В таких матричных экранах промежуток между отдельными пикселями, формирующими изображение, заполнены черным покрытием, которое поглощает внешний свет и рассеянное излучение от соседних пикселей. Устранение светового фона способствует повышению контрастности изображения.

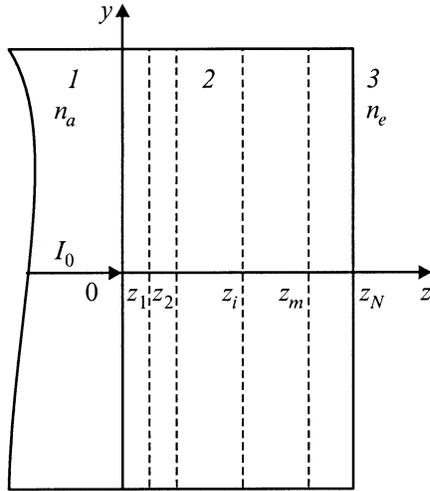
Покрытие, из которого формируется черная матрица, должно характеризоваться низким значением диффузного ( $R_d$ ) и зеркального ( $R$ ) отражения света во всей видимой области ( $R \leq 1\%$ ), быть практически непрозрачным (оптическая плотность  $D > 3-4$ ), обладать достаточной проводимостью. Кроме того, в современных плоских дисплеях желательно использовать черное покрытие субмикронной толщины. Совместить низкое отражение, большую оптическую плотность и субмикронную толщину в однородных покрытиях не представляется возможным. Для получения небольшого отражения на границе покрытие-экранное стекло необходимо, чтобы показатель преломления  $n$  покрытия мало отличался от  $n$  стекла, а показатель поглощения  $k$  был небольшим. Однако, чтобы получить значительную оптическую плотность на субмикронной толщине, необходимо большое значение  $k$ . Решить эту проблему возможно только с использованием многослойных покрытий или градиентных слоев, в которых состав, а значит, и оптические характеристики изменяются в сечении слоя перпендикулярно подложке. Предложено несколько способов нанесения градиентных покрытий для черных матриц: контролируемое испарение двух компонент в вакууме из двух испарителей [1], высокочастотное распыление металла (Me) в атмосфере переменного состава [2], при этом формируется градиентное покрытие MeO-Me. Еще один способ, предложенный ранее нами для ме-

таллодиэлектрической композиции  $\text{SiO-Cr}$  [3], состоит в термическом испарении смеси этих материалов в вакууме из одного испарителя. Благодаря некоторой разнице температур сублимации SiO и Cr можно подобрать такой режим нагрева смеси, который обеспечит необходимое распределение концентрации компонент от SiO до металлического Cr в осажденном градиентном слое. Полученные покрытия обладают необходимым оптическими и электрическими характеристиками при толщине порядка  $0.3-0.6 \mu\text{m}$ . Однако технологический процесс вакуумного осаждения хрома и последующей фотолитографии покрытия является экологически небезопасным.

В настоящей работе изложены результаты исследований бесхромовых градиентных металлodieлектрических покрытий для матричных дисплеев.

### Моделирование оптических характеристик градиентных металлodieлектрических покрытий

Для того чтобы реализовать способ нанесения градиентного покрытия из одного испарителя, необходимо подобрать пару компонент (металл и диэлектрик), которые характеризуются достаточно близкими температурами испарения в вакууме. В качестве диэлектрика мы выбрали монооксид кремния. SiO позволяет получать качественные слои состава  $\text{SiO}_x$  (где  $x$  близко к единице, для наших образцов  $x = 1.2-1.3$  [4]) с помощью термического напыления в вакууме. Кроме того, показатель преломления термически напыленных пленок  $\text{SiO}_x$  не сильно отличается от показателя преломления стекол, из которых изготавливаются панели дисплеев, а коэффициент поглощения в видимой области спектра небольшой. В качестве металлической компоненты можно кроме Cr, который мы исследовали ранее, использовать Fe, Ti, Co, V, Ni, температуры испарения которых в вакууме не слишком превышают температуру сублимации SiO.



**Рис. 1.** Сечение градиентного слоя (2) на стеклянной подложке (1).  $n_a$  — показатель преломления стекла,  $n_e = 1$  — показатель преломления воздуха.

Однако расплавы Fe, Co, V, Ni активно реагируют с материалами традиционных резистивных испарителей (Mo, Ta, W), поэтому в данной работе исследовались градиентные покрытия на основе  $\text{SiO}_x\text{-Ti}$ .

Основной оптической характеристикой черного покрытия является коэффициент зеркального отражения. Рассчитаем коэффициент отражения  $R$  гетерогенного слоя  $\text{SiO}_x\text{-Ti}$ , в котором состав, а значит, и оптические постоянные  $n$  и  $k$  изменяются в сечении слоя от значений, характерных для  $\text{SiO}_x$ , до значений Ti. На рис. 1 показано сечение градиентного слоя (среда 2) на стеклянной подложке (среда 1) в воздухе (среда 3). Излучение интенсивности  $I_0$  падает со стороны среды 1, будем рассматривать для простоты случай нормального падения. Разобьем неоднородный слой 2 плоскостями, параллельными подложке, на  $N$  квазиоднородных слоев одинаковой толщины  $\Delta z = z_N/N$ . Будем полагать, что каждый  $j$ -й слой характеризуется своим значением комплексного показателя преломления (среда немагнитная)

$$\hat{n}_j = n_j + ik_j.$$

При этом первый слой ( $0 < z < z_1$ ) состоит из  $\text{SiO}_x$ , один или несколько последних слоев ( $z_m < z < z_N$ ) состоят из Ti, а распределение оптических постоянных ( $\hat{n}_j$ ) в промежуточной области ( $z_1 < z < z_m$ ) может быть произвольным.

Для расчета отражения и пропускания такой структуры наиболее удобно использовать матричную теорию Абеле, изложенную для диэлектрических структур в [5], а для неоднородных поглощающих — в [6]. Абеле показал, что между амплитудными коэффициентами плоской волны на границах однородного слоя существует линейная связь, которую можно записать с помощью характеристической матрицы. В наших приближениях

характеристическая матрица  $j$ -го слоя

$$M_j = \begin{vmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}_j \Delta z\right) & -\frac{i}{\hat{n}_j} \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}_j \Delta z\right) \\ -i \hat{n}_j \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}_j \Delta z\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \hat{n}_j \Delta z\right) \end{vmatrix}. \quad (1)$$

Матрица всей структуры находится перемножением матриц однородных слоев

$$M_N = \prod_{j=1}^N M_j = \begin{vmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{vmatrix}. \quad (2)$$

Амплитудные коэффициенты отражения ( $r$ ) и пропускания ( $t$ ) структуры можно выразить через элементы характеристической матрицы (2)

$$r = \frac{(m_{11} + m_{12}n_e)n_a - (m_{21} + m_{22}n_e)}{(m_{11} + m_{12}n_e)n_a + (m_{21} + m_{22}n_e)},$$

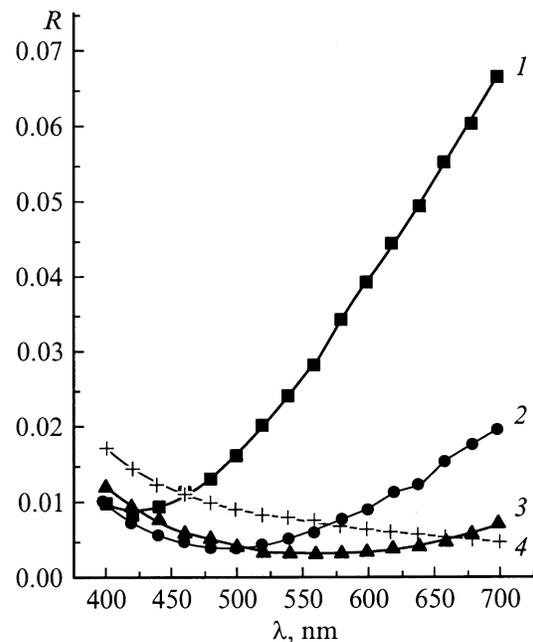
$$t = \frac{2n_a}{(m_{11} + m_{12}n_e)n_a + (m_{21} + m_{22}n_e)}, \quad (3)$$

где  $n_a$  и  $n_e$  — показатели преломления стекла и воздуха.

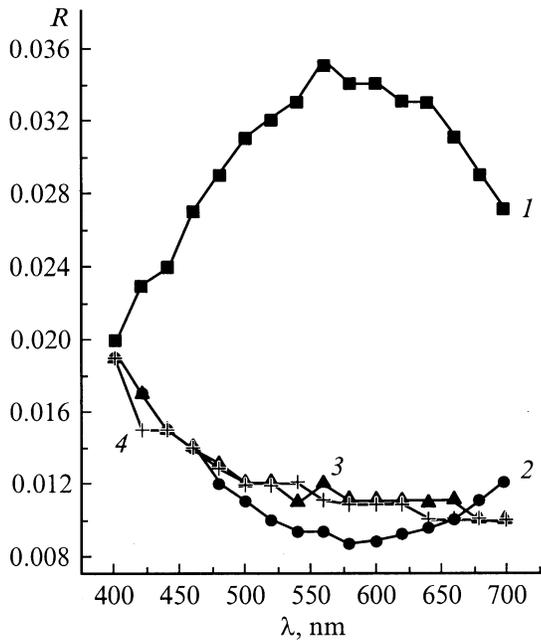
Наконец, энергетические коэффициенты отражения и пропускания выражаются через произведение амплитудных коэффициентов на комплексно-сопряженные величины

$$R = r \cdot r^*; \quad T = \frac{n_e}{n_a} t \cdot t^*. \quad (4)$$

На рис. 2 представлены результаты расчетов зеркального отражения от границы стекло–неоднородная  $\text{SiO}_x\text{-Ti}$  пленка в видимой области спектра. Кривые 1–4 соответствуют нескольким различным значениям протяженности градиентного участка ( $z_m - z_1$ ). Толщину



**Рис. 2.** Спектральная зависимость зеркального отражения  $R$  границы стекло–градиентный  $\text{SiO}_x\text{-Ti}$  слой.  $(z_m - z_1)$ , nm: 1 — 150, 2 — 250, 3 — 350, 4 — 1000.  $N = 200$ ,  $n$  и  $k$  изменяются линейно по толщине слоя.



**Рис. 3.** Спектральная зависимость  $R$  границы стекло-градиентный  $\text{SiO}_x\text{-Ti}$  слой. Обозначения и параметры те же, что и на рис. 2;  $k$  изменяется экспоненциально по толщине слоя.

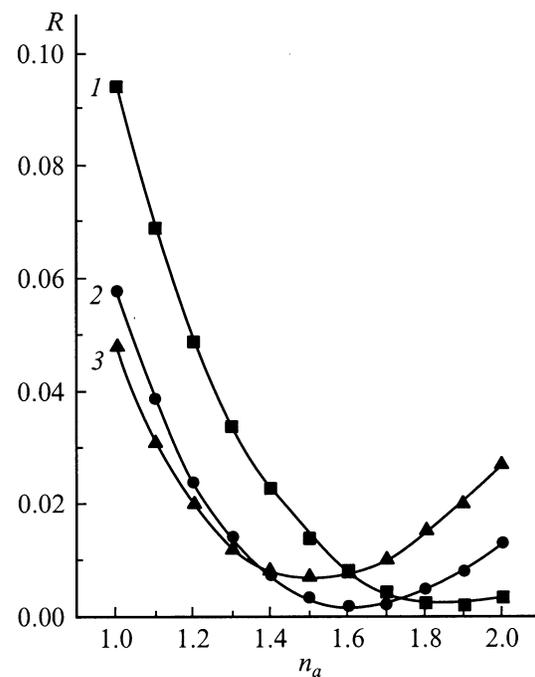
металлического слоя ( $z_N - z_m$ ) выбирали таким образом, чтобы пропускание структуры было меньше  $10^{-5}$ . Следует отметить, что при протяженности участка переменного состава больше 250 nm добавление металлического слоя необязательно, градиентный слой такой толщины уже обеспечивает необходимую оптическую плотность. В данном расчете предполагалось, что оптические постоянные  $n$  и  $k$  в области переменного состава изменяются линейно с толщиной от значений, характерных для  $\text{SiO}_x$  возле границы со стеклянной подложкой, до значений, характерных для Ti в точке  $z_m$ . Оптические характеристики Ti взяты из работы [17], а  $\text{SiO}_x$  измерены нами для термических напыленных пленок методом, описанным в [8] (в наших экспериментальных исследованиях использовалась моноокись кремния производства фирмы Cerac.Ink.), показатель преломления стекла соответствовал данным для стекла BK7 фирмы Schott Glass. Из результатов расчетов, часть из которых проиллюстрирована рис. 2, следует, что величина зеркального отражения в видимой области существенно зависит от протяженности (толщины) участка переменного состава. Для малых толщин отражение достаточно высоко, при увеличении толщины градиентного слоя отражение падает и минимальное значение  $R$  в области длин волн  $450 \leq \lambda \leq 650$  nm достигается при  $z_m - z_1 \approx 350$  nm. При дальнейшем увеличении  $z_m - z_1$  отражение изменяется мало и лишь при  $z_m - z_1 \approx 1000$  nm наблюдается небольшое увеличение  $R$  во всем спектральном интервале.

В реальных градиентных покрытиях изменение оптических констант в области переменного состава может

отличаться от линейной зависимости. В работе [3] мы исследовали распределение оптических констант в неоднородном черном слое  $\text{SiO-Cr}$ . Было установлено, что показатель преломления в таком слое изменяется линейно от значений SiO до Cr, а изменение показателя поглощения неплохо аппроксимируется степенной зависимостью с показателем степени около 4.5 или экспонентой. Следует отметить, что показатель преломления в таких структурах изменяется в небольших пределах, особенно в коротковолновой области (например, при  $\lambda = 400$  nm показатель преломления  $\text{SiO}_{1.2}$  равняется 1.9, а  $n_{\text{Ti}} = 2.1$ , в то время как  $k$  изменяется от 0.14 до 2.95), следовательно, основной вклад в оптические характеристики слоя вносит градиент показателя поглощения.

На рис. 3 приведены результаты расчетов отражения структуры  $\text{SiO}_x\text{-Ti}$  для случая, когда показатель преломления изменяется линейно, а поглощение — по экспоненциальному закону. Видно, что, как и при линейном изменении  $k$ ,  $R$  уменьшается при увеличении  $z_m - z_1$  и достигает минимальных значений в видимой области спектра при несколько меньшей толщине слоя переменного состава  $z_m - z_1 = 250$  nm. При дальнейшем увеличении  $z_m - z_1$  распределение  $R$  практически не изменяется. Минимальное значение  $R$  для этого случая ( $R_{\text{min}} \approx 0.008$ ) в 2.5 раза превосходит достигаемое значение  $R_{\text{min}}$  для линейного изменения оптических констант.

Отражение на границе прозрачная подложка-градиентная пленка должно также зависеть от разности оптических констант на самой границе (в нашем слу-



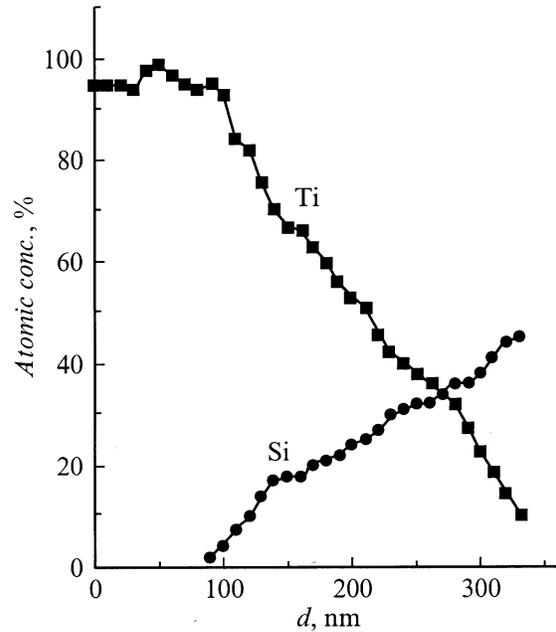
**Рис. 4.** Зависимость  $R$  границы стекло-градиентный  $\text{SiO}_x\text{-Ti}$  слой от показателя преломления подложки  $n_a$ .  $\lambda$ , nm: 1 — 400, 2 — 560, 3 — 700.

чае между  $\text{SiO}_x$  и материалом подложки). На рис. 4 представлены зависимости  $R$  от показателя преломления подложки для нескольких длин волн из видимой области спектра. Рассматривается случай линейного изменения оптических констант,  $z_m - z_1$  имеет оптимальное значение 350 nm. Для достижения значений  $R \leq 0.01$  во всем видимом спектральном интервале, как следует из рисунка, показатель преломления подложки должен иметь значение из интервала  $1.50 \leq n \leq 1.75$ , т.е. несколько меньше показателя преломления  $\text{SiO}_{1.2}$ . Аналогичный результат получен и для случая экспоненциального распределения  $k$  в сечении градиентного покрытия, однако оптимальное значение показателя преломления подложки несколько выше:  $1.6 \leq n \leq 2.0$ .

Таким образом, результаты моделирования указывают, что спектральное распределение и величина зеркального отражения на границе прозрачная подложка–неоднородная градиентная пленка  $\text{SiO}_x$ –Me в основном определяется двумя факторами: протяженностью (толщиной) области переменной концентрации и разницей показателей преломления прозрачной подложки и пленки  $\text{SiO}_x$ . В несколько меньшей мере  $R$  также зависит от закона изменения оптических констант с толщиной в области переменного состава, хотя при заданных характеристиках подложки и фиксированном  $z_m - z_1$  минимальные значения отражения можно существенно изменять путем изменения закона распределения оптических констант.

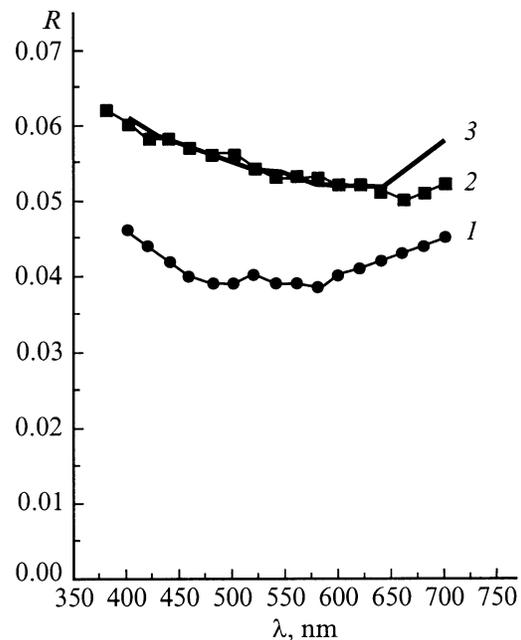
## Экспериментальная часть

Образцы для измерений готовились путем термического испарения в вакууме  $2 \cdot 10^{-3}$  Pa из одного испарителя смеси порошков SiO и Ti на стеклянную подложку или панель кинескопа. Температура, при которой происходит достаточно интенсивное испарение Ti в вакууме, несколько превышает температуру сублимации SiO. Поэтому при плавном повышении температуры испарителя сначала происходит сублимация и осаждение SiO, затем совместное осаждение SiO и Ti и на последней стадии — осаждение Ti. Варьируя режим испарения (температуру нагрева), массу и состав шихты, которая загружается в испаритель, можно добиться необходимого распределения компонент и необходимой толщины черного слоя. Толщина слоя в процессе напыления контролировалась кварцевым измерителем КИТ-1, а после напыления измерялась микроинтерферометром МИИ-4. Толщины исследованных слоев составляли 0.3–0.6  $\mu\text{m}$ . Распределение концентрации атомов компонент по глубине слоя оценивалось с помощью оже-спектрометра VG Microlab 310-F. Отражение при нормальном падении света измерялось с помощью спектрофотометра КСВУ-23, а диффузное отражение при угле падения луча в  $45^\circ$  измерялось на испытательном стенде фирмы Samsung SDI Co. Ltd.

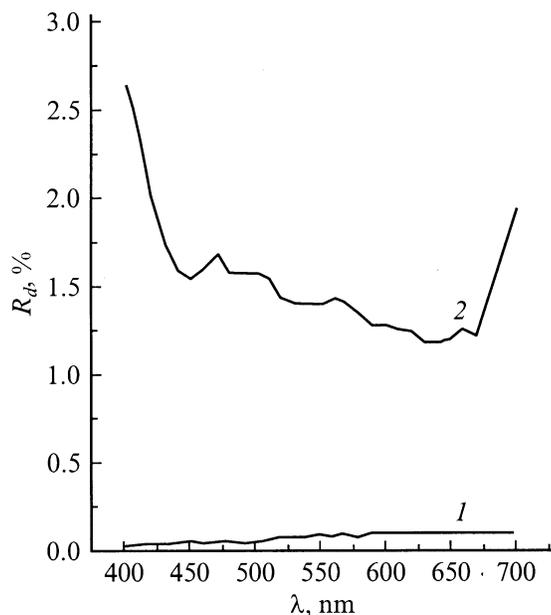


**Рис. 5.** Распределение концентрации Ti и Si по сечению  $\text{SiO}_x$ –Ti покрытия. Начало координат соответствует границе покрытие–воздух.

На рис. 5 показано распределение Ti и Si по сечению полученного  $\text{SiO}_x$ –Ti покрытия толщиной 330 nm. Содержание атомов титана около подложки составляет мень-



**Рис. 6.** Спектр зеркального отражения стеклянной подложки с  $\text{SiO}_x$ –Ti покрытием, измеренный со стороны подложки (1). 2 — отражение от границы воздух–подложка; 3 — рассчитанное зеркальное отражение слоя  $\text{SiO}_x$ –Ti со стороны подложки, моделированное эффективной средой Максвелла–Гарнетта с градиентом металлической фазы.



**Рис. 7.** Спектральная зависимость диффузионного отражения  $\text{SiO}_x\text{-Ti}$  покрытия (1) и графитового светопоглощающего покрытия (2).

ше 10%, тонкий слой на границе покрытия с подложкой состоит почти полностью из  $\text{SiO}_x$ . По мере удаления от подложки содержание Ti возрастает и поверхностный слой покрытия толщиной примерно 90 nm состоит почти полностью из Ti. Область переменного состава имеет толщину 240 nm, и, как видно из рисунка, распределение концентрации металла по толщине описывается зависимостью, близкой к линейной. Полученное покрытие имеет оптическую плотность более 4 и его поверхностное сопротивление, измеренное четырехзондовым методом, составляет около  $30 \Omega/\text{square}$ .

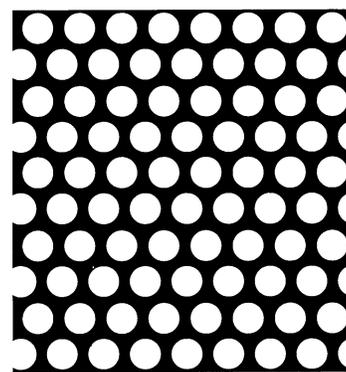
На рис. 6 (кривая 1) представлена спектральная зависимость зеркального коэффициента отражения ( $R_m$ ) полученного покрытия (параметры те же, что и на рис. 5).  $R_m$  измерен со стороны подложки. В таких измерениях на отражение границы подложка-покрытие ( $R$ ) накладывается отражение от передней поверхности подложки ( $R_s$ ), показанное на рис. 6, кривая 2. Как видно, значение  $R = R_m - R_s$  во всей видимой области спектра достаточно небольшое ( $\sim 0.01$ ), т.е. покрытие ахроматично и эффективно поглощает падающее излучение.

На рис. 7 представлен спектр диффузного отражения ( $R_d$ ) указанного покрытия, нанесенного на панель кинескопа (кривая 1). Здесь же для сравнения нанесено диффузное отражение стандартного графитового покрытия (кривая 2). Видно, что во всей видимой области металлodieлектрическое черное покрытие имеет на порядок меньшее значение  $R_d$ , которое к тому же не изменяется в результате термической обработки при  $450^\circ\text{C}$  в течение 1 h в технологическом процессе изготовления кинескопа.

## Обсуждение результатов

В результате исследования оже-спектров при аргонном травлении покрытия с переменным составом мы получили распределение атомной концентрации металла. Однако при расчете отражения такого слоя следует использовать распределение оптических постоянных  $n$  и  $k$  по сечению слоя. Чтобы получить точную взаимосвязь между концентрацией металла и  $n, k$ , необходимо помимо атомного состава знать химический состав и структуру такого слоя. При напылении Ti может образовываться нановключения силицидов (формировать Ti-Si связи), изменяя состав матрицы, или входить в  $\text{SiO}_x$  матрицу в виде металлических включений. Доля Ti, коагулировавшего в виде металлических частиц, по-видимому, возрастает с увеличением концентрации металла, о чем свидетельствуют измерения зависимости сопротивления композита  $\text{SiO-Me}$  от концентрации металла [9].

Примем в первом приближении, что градиентный слой  $\text{SiO}_x\text{-Ti}$  в любом сечении представляет собой двухфазную структуру аморфный  $\text{SiO}_x$ -металлический Ti. Такой подход использовался в работе [10] для описания оптических свойств композита  $\text{SiO}_2\text{-Ag}$  (Au) в широком интервале концентраций металла (10–90%). Аналогично [10] будем использовать для описания эффективных оптических постоянных композита  $\text{SiO}_x\text{-Ti}$  теорию эффективной среды Максвелла-Гарнетта. Поскольку ни размеры, ни форма включений в такой двухфазной структуре неизвестны (кроме того, они могут зависеть и от концентрации), будем использовать формулу Максвелла-Гарнетта для включений сферической формы и не будем учитывать зависимости оптических констант фаз от размеров включений. Таким образом, исходя из оптических констант  $\text{SiO}_x$  и Ti и линейного распределения атомного состава двухфазной структуры, полученного экспериментально (рис. 5), можно рассчитать распределение  $n$  и  $k$   $\text{SiO}_x\text{-Ti}$  структуры в сечении напыленного слоя. Подставив полученные зависимости  $\hat{n}_j(z)$  в формулы (1)–(4) получим распределение зеркального отражения структуры. Результаты такого расчета представлены на рис. 6 (кривая 3). В отличие



**Рис. 8.** Фрагмент черной матрицы ( $\text{SiO}_x\text{-Ti}$ ), сформированной на панели кинескопа. Диаметр отверстий матрицы  $110 \mu\text{m}$ .

от результатов расчетов, представленных на рис. 2 и 3, здесь учтено отражение от передней границы подложки (панели). Видно неплохое совпадение в видимой области спектра рассчитанных и измеренных значений зеркального отражения стеклянной подложки с черным покрытием, что свидетельствует о достаточной корректности сделанных допущений.

В традиционной технологии изготовления черной матрицы на основе графитовых покрытий используется только метод „взрывной“ фотолитографии, поскольку не существует химических травителей для графита. Металлодиэлектрические черные матрицы можно формировать также с применением метода прямой фотолитографии. Именно этот метод использовался в данной работе для формирования черной матрицы на основе покрытия  $\text{SiO}_x\text{-Ti}$ . Основные этапы технологического процесса изготовления черной матрицы следующие.

1. Нанесение черного покрытия  $\text{SiO}_x\text{-Ti}$  на внутреннюю поверхность панели кинескопа с размером по диагонали в 17 дюймов вакуумным термическим испарением. Для этого использовался стандартный вакуумный пост для алюминирования панелей кинескопа, однородность покрытия по толщине составляла  $\pm 7\%$ .

2. Нанесение на черное покрытие слоя позитивного фоторезиста AZ-НКТ-501 с помощью центрифуги. При этом скорость вращения панели кинескопа составляла 246 rotation/min.

3. Сушка слоя фоторезиста, его экспонирование и проявление.

4. Задубливание защитной маски и травление черного покрытия.

5. Удаление защитной маски.

Фотография фрагмента полученной черной матрицы на основе градиентного черного покрытия  $\text{SiO}_x\text{-Ti}$  показана на рис. 8. Установлено, что такие черные матрицы имеют ряд преимуществ по сравнению с графитовыми, а именно: низкое значение коэффициента диффузного отражения света (на порядок меньше, чем для графитовой матрицы); превосходные физико-химические свойства (высокая механическая прочность, хорошая адгезия) и их стабильность при термической или химической обработке; негигроскопичность и отсутствие газовой выделений; высокая воспроизводимость свойств при осаждении покрытий.

Применение метода прямой фотолитографии позволяет использовать указанный технологический процесс и для формирования черных матриц в дисплеях с плоскими экранами (например, в производстве фильтров жидкокристаллических дисплеев).

## Список литературы

- [1] *Southwell W.H.* U.S. Patent N 4934788. 1990.
- [2] *Hiroshi I.* U.S. Patent N 5976639. 1999.
- [3] *Шепелявый П.Е., Михайловская Е.В., Индутный И.З.* и др. // Оптическая техника. 1995. № 2 (6). С. 16–17.

- [4] *Братусь В.Я., Юхимчук В.А., Бережинский Л.И.* и др. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 7. С. 854–860.
- [5] *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука, 1970. 856 с.
- [6] *Якобсон Р.* Физика тонких пленок. Т. 8. М.: Мир, 1978. С. 61–105.
- [7] *Johnson P.B., Christy R.W.* // Phys. Rev. B. 1974. Vol. 9. N 12. P. 5056–5070.
- [8] *Indutny I.Z., Stetsun A.I.* // Proc. SPIE. 1993. Vol. 2113. P. 55–59.
- [9] *Park C.W., Lee J.B., Do Y.R.* et al. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2000. Vol. 3. N 4. P. 496–499.
- [10] *Cohen R.W., Cody G.D., Coutts M.D.* et al. // Phys. Rev. B. 1973. Vol. 8. N 8. P. 3689–3701.