

In-line 마그네트론 스퍼터 장치를 사용하여 산소 분위기에서 제작한 Ag 박막의 특성

구대영* · 김원목† · 조상무** · 황만수** · 이인규* · 정병기 · 이택성 · 이경석 · 조성훈***

한국과학기술연구원 재료연구부

*한국항공대학교 항공재료공학과

**아이티엠(주)

***아주대학교 분자과학기술과

Properties of Ag Thin Films Deposited in Oxygen Atmosphere Using in-line Magnetron Sputter System

Dae Young Ku*, Won Mok Kim†, Sang Moo Cho**, Man Soo Whang** In Kyu Lee*,

Byung-ki Cheong, Taek Sung Lee, Kyeong Seok Lee and Sunghun Cho***

Materials Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

*Department of Materials Engineering, Hankuk Aviation University, Seoul 421-791

**ITM Inc, Anyang, 431-060

***Department of Molecular Science and Technology, Aju University, Suwon 442-794

(2002년 7월 20일 받음, 2002년 8월 10일 최종수정본 받음)

Abstract A study was made to examine the electrical, compositional, structural and morphological properties of Ag thin films deposited by DC magnetron sputtering in O₂ atmosphere with deposition temperature from room temperature to 150°C using in-line sputter system. The Ag films deposited at temperature above 100°C in oxygen atmosphere gave a similar specific resistivity to and even lower oxygen content than those deposited using pure Ar sputter gas. The Ag films deposited with pure Ar gas was mainly composed of crystallites with [111] preferred orientation, while, for those deposited in oxygen atmosphere, more than 50% of the volume was composed of crystallites with [100] orientation. The difference in the micro structure did not cause any difference in the specific resistivity of Ag films. The results showed that the transparent conducting oxide films and the Ag films could be processed sequentially in the same deposition chamber with careful control of deposition temperature, which might result in a cost reduction for constructing the large scale in-line deposition system.

Key words: Transparent conducting films, Ag films, Specific resistivity, Oxygen; In-line sputter)

1. 서 론

투명도전산화물(transparent conducting oxide, TCO) 박막은 solar cell 및 평판디스플레이의 투명전극으로서 뿐 아니라, 건축물 유리의 low-emissivity 코팅용 그리고 전자자기파 차폐용 플라즈마 디스플레이 패널(PDP) 필터로서 널리 사용되고 있다. TCO 박막 재료 중 가장 널리 사용되는 것은 Indium-Tin-Oxide(ITO) 박막이다. 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 최적화된 조건에서 제작된 ITO 박막은 $1\sim 2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 의 비저항 값을 가진다고 보고되고 있으며, 이는 현재 알려진 TCO 재료 중, 상용 박막제작 방법을 사용하여 얻을 수 있는 가장 낮은 비저항 값이다.¹⁾ TCO가 박막의 형태로 사용이 되는 소자적용에 있어서, 광 투과도를 높이기 위해서 TCO 박막의 두께를 감소시키는 경우 면저항이 증대하게 되고, 이와는 반대로 면저항을 감소시키

기 위하여 두께를 증가시킬 경우 투과도가 떨어지게 되는 trade-off 관계에 있기 때문에 얇은 박막을 사용하면서도 낮은 면저항을 얻기 위하여 TCO 박막 재료 자체의 비저항 값을 줄이는 것이 관건으로 되어 왔다.

따라서 지난 30 여년간 TCO 박막 관련 연구는 주로 ITO의 특성 향상을 위한 공정을 최적화 시키기 위한 연구가 주류를 이루고 있었으나, ITO의 주원료인 In은 매장량이 적어 재료비용이 크게 들 뿐 아니라 시세에도 민감하게 급등하는 문제점이 있어 이를 대체하기 위하여 ZnO 등을 베이스로 하는 투명도전막에 대한 연구도 활발히 진행되어 왔다.^{2,3)} 이와는 방향을 달리하여 ITO의 사용량을 절감하며 동시에 우수한 투과도와 전기 전도도를 가지는 TCO/metal/TCO의 다층구조의 투명도전막에 대한 연구도 활발히 진행되었다.^{4,5)} 금속층을 포함하는 다층구조의 투명도전막에는 주로 Ag 또는 미량의 합금원소가 첨가된 Ag 합금

† E-mail: wmkim@kist.re.kr

이 사용되는데, 이는 Ag가 다른 금속들에 비하여 가시광 영역에서의 흡수가 대단히 작기 때문이다.⁶⁾ 그러나 Ag 박막도 일반적인 금속 박막과 마찬가지로 박막의 두께가 두꺼워지게 되면 광의 투과도가 급격히 감소하게 된다. 따라서 상기의 3층구조 투명도전막에 사용되는 Ag의 두께는 10nm 내외의 얇은 막을 사용하여야 한다. 그러나 10nm 내외의 Ag 박막을 TCO층에 삽입하여도, 다층막과 동일한 두께의 단일 TCO 박막을 사용한 경우에 비하여 약 50%나 감소된 면저항을 얻을 수 있다.

또한, 1998년도에 Ag 박막과 유전체 박막이 4층 이상 교번하여 적층된 다층막에 있어서는 Ag 박막의 전체 두께가 금속막 단일층으로 되어 있을 때에는 광을 투과하지 못하는 두께에 있어서도 resonant tunneling에 의하여 특정 파장 대역에서 투과도가 큰 현상을 보임으로써 일차원적 photonic band-gap(PBG)을 형성시킬 수 있다는 이론적, 실험적인 보고가 있었다.^{7,8)} 이러한 현상을 이용하여 TCO 박막과 Ag 박막을 교번하여 4층 이상 증착된 다층구조를 적층시켜 가시광 영역에서의 높은 투과도를 유지시키면서도 다층구조에 포함된 Ag 박막에 의한 낮은 면저항을 이용하고자 하는 연구가 주로 건물 유리용 low-emissivity 코팅에의 활용 및 PDP 필터 적용을 중심으로 보고되고 있다.⁹⁻¹¹⁾

다층구조 투명도전막을 PDP 필터나 low-emissivity 코팅에 적용하기 위해서는 대면적에의 코팅 적용이 필수적이므로 주로 대형 in-line sputter system을 이용하여 코팅이 수행된다. 상기와 같이 2층 이상의 물질을 다층으로 적층하기 위해서는 로딩 챔버와 언로딩 챔버를 제외하고라도 스퍼터 챔버가 최소한 2개 이상이 필요하게 된다. In-line system에 있어서 최대한의 throughput을 얻기 위해서는 적층되는 수만개의 스퍼터 챔버를 설치하는 것이 가장 이상적이다. 그러나 개별 스퍼터 챔버를 in-line sputter에 부가시키기 위해서는, 필요로 되는 설치비가 막대하게 증가한다는 것은 주지의 사실이다. 따라서 TCO 박막과 Ag 박막을 한 개의 스퍼터 챔버에서 동시에 처리할 수 있는 공정이 확립된다면 막대한 비용절감의 효과를 가져올 것이다. 그러나 스퍼터링에 의한 TCO 박막을 합성 시, 최적화된 광 투과도와 전기 전도도를 얻기 위해서는 적정량의 O₂ 가스가 Ar 가스에 포함된 산화 분위기 하에서 스퍼터링이 수행되어야 한다. 물론, TCO 박막을 증착 할 때에는 O₂ 가스를 인입하고, Ag 박막을 증착할 때에는 O₂ 가스의 인입을 중단하는 방식을 통하여 동일한 챔버에서 다층막의 합성이 가능하다는 하나, 이것은 in-line sputter의 장점을 살리지 못하는 결과를 초래할 뿐 아니라 throughput도 현저히 저하시키는 결과를 초래할 것이다. 따라서 본 연구에서는 단일 스퍼터 챔버만을 사용하여 TCO 박막과 Ag 박막을 연속적으로 동시에 처리할 수 있는 가능성을 검토하기 위하여 스퍼터 공정조건, 특히 공정온도와 스퍼터 가스에 혼입되는 O₂ 가스량이 in-line sputter system을 사용하여 제작된 Ag 박막의 조성, 구조, 표면 및 전기적 특성 변화에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 Ag의 증착을 위하여 수평 인라인 스퍼터(Horizontal In-line Sputter, HIS) 장치를 사용하였다. 본 HIS 장치는 기판의 장입을 위한 로딩 챔버, 스퍼터 챔버 그리고 기판 냉각 및 기판을 꺼내기 위한 언로딩 챔버로 구성되어 있다. 로딩 챔버에는 기판의 예열 처리를 위한 할로젠 램프 히터가 설치되어 있다. 스퍼터 챔버는 기판홀더가 장입된 후 스퍼터 조건 조절을 하는 동안 기판 홀더가 대기하는 pre-set zone, 3.5"×20" 크기의 직사각형 타겟이 장착될 수 있는 cathode 4개가 top-down 방식의 스퍼터링이 되도록 설치되어 있는 sputter zone, 그리고 증착이 완료된 후, 스퍼터 이전의 조건으로 복귀를 하는 동안 대기하는 post-set zone으로 나뉘어져 있다. 본 Ag 증착 실험은 로딩 챔버에서 가장 가까운 쪽에 위치한 1번 cathode를 사용하였으며, 본 cathode는 외주부의 마그네틱은 Nd-Fe를 사용하고 중앙 마그네틱은 페라이트를 사용하여 unbalanced magnetron(UBM) 방식의 스퍼터링을 채택하도록 설계되었다. 스퍼터 챔버의 pre-set zone에는 Inconel sheath heater를 설치하여, 로딩 챔버에서 preheating된 기판 및 홀더가 장입되면 예정된 스퍼터 온도까지 가열한 후 실험이 진행될 수 있도록 하였다. 타겟과 기판과의 거리는 70 mm이다. Fig. 1에는 본 실험에서 사용된 in-line sputter 장치의 개략도를 나타내었다.

본 실험에서는 기판으로 slide glass와 Si(100) wafer를 사용하였다. 기판 장입 전의 스퍼터 챔버 압력은 시편마다 일정한 5×10^{-5} Torr를 유지하였으며 스퍼터링 DC power는 200W로 고정시켰다. 그리고 기판의 이송속도는 기판의 이송속도에 따른 증착율의 변화를 관찰하기 위한 별도의 실험을 제외하고는 0.01 m/s로 일정하게 고정시키고 증착 실험을 하였다. 산소가 혼합되지 않는 실험에서는 99.999% Ar 가스 유량을 400 sccm으로 하고, 산소가 혼합된 실험에서는 Ar 가스 유량과 O₂ 가스 유량을 상대적으로 조절하여 가스의 총 유량이 항상 400 sccm으로 일정하게 유지시키는 한편, 스퍼터 압력은 cryo pump 상단에 설치된 throttle valve를 사용하여 2 mTorr가 유지되도록 하였다. 상온에서는 스퍼터 가스중의 산소량을 0, 1, 3, 10%로 변화시키며 Ag 박막을 증착하였고 온도를 변화시킨 70, 100, 150°C의 실험에서는 0%와 10% 산소가 함유된 스퍼터 가스를 사용하여 Ag 박막을 증착하였다.

시편 분석 시 일관성을 유지하기 위하여 한 batch에 여

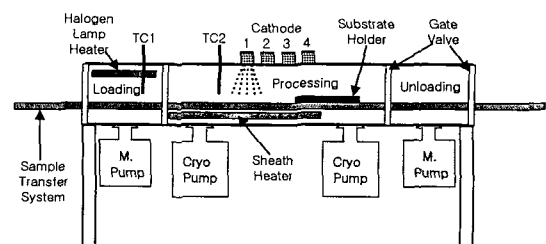


Fig. 1. Schematics of in-line sputter system used in the study.

러 개의 Si(100) 기판과 slide glass 기판을 장입하여 시편을 제작하였다. 두께 측정, 저항 측정, XRD 분석은 slide glass 시편을 사용하였고 Rutherford backscattering spectroscopy (RBS) 측정, XPS 분석과 AFM 측정은 Si(100) 시편을 사용하였다. 모든 시편은 5% 중성 세제에서 15분간 초음파 세척, 증류수로 행균, 증류수에서 5분간 초음파 세척, 트리클로로에틸렌 용액에서 15분간 초음파 세척, 아세톤에서 5분간 초음파 세척, 에틸알콜에서 5분간 초음파 세척을 한 후 질소 가스층으로 건조하여 사용하였다.

박막의 두께는 profilometer (Tenco사, 모델 alpha step200)를 사용하여 측정하였으며 저항은 4 point probe (Mitsubishi Chem.사, 모델 MCP T-600) 저항계를 사용하여 측정하였다. 합성된 Ag 박막내의 O₂ 정량분석은 RBS와 XPS (SSI사, 모델 2803-S)를 병용하여 분석되었다. XPS 측정에서는 1486.6 eV의 에너지를 가진 Al K radiation 라인을 사용하였다. RBS 측정은 O-resonance 또는 non-RBS로 알려져 있으며 산소 분석을 위하여 최적의 조건인 3.045 MeV의 He²⁺ beam을 20 nA, 20 μC 조건에서 사용하였으며 전방 산란각은 10°이었다. 측정된 RBS 스펙트럼을 fitting 하는 데는 가장 널리 쓰이는 RUMP 프로그램을 사용하였다. 제작된 Ag 박막의 표면상태 관찰 및 표면조도 측정을 위해서는 Park Scientific사의 CP 모델 AFM을 사용하여 3×3 μm의 면적을 스캔하였으며, 박막의 구조는 x-ray diffraction (Siefert사, 모델 XRD 3000PTS)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)에는 상온에서 순수 Ar 가스를 사용하여 증착된 Ag 박막의 시편의 이송속도 변화에 따른 dynamic deposition rate의 변화와, 그리고 상온에서 시편 이송속도를 0.01 m/s로 고정시키고 스퍼터 가스중의 산소량을 변화시키며 얻어진 Ag 박막의 dynamic deposition rate를 나타내었다. 그리고 Fig. 2(b)에는 시편 이송속도를 0.01 m/s로 고정시키고 순수 Ar 가스와 10% 산소를 함유한 가스를 사용하여 증착된 Ag 박막의 dynamic deposition rate를 나타내었다. 일반적으로 batch type의 성막 장비에서는 증착율을 표시할 때 단위시간에 증착된 두께로 표시하는 것이 보통이나, 본 실험에서 사용한 in-line 장비에서는 기판이 소스에 대하여 이동하는 상태이므로 기판 이동속도에 증착된 두께를 곱하여 증착율을 표시하는 dynamic deposition rate를 사용한다. 상온에서 산소의 양만을 변화시킨 Ag 박막의 경우와 기판 이송속도를 변화시킨 Ag 박막의 경우에는 약간의 scattering이 있으나 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났으며 계산된 증착율은 ±5% 이내에서 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 그러나 성막 온도에 따른 Ag 박막은 순수 Ar 가스만을 사용한 경우와 10% 산소를 사용한 경우 모두 온도에 따라 증착율이 증가하는 경향을 보이며 이 경향은 순수 Ar 가스를 사용한 경우가 더 크게 나타났다. 온도에 증가에 따른 박막 증착율의 증가는 박막의 핵생성 및 성장 거동과 연관성이 있다. 즉, 동일한 스퍼

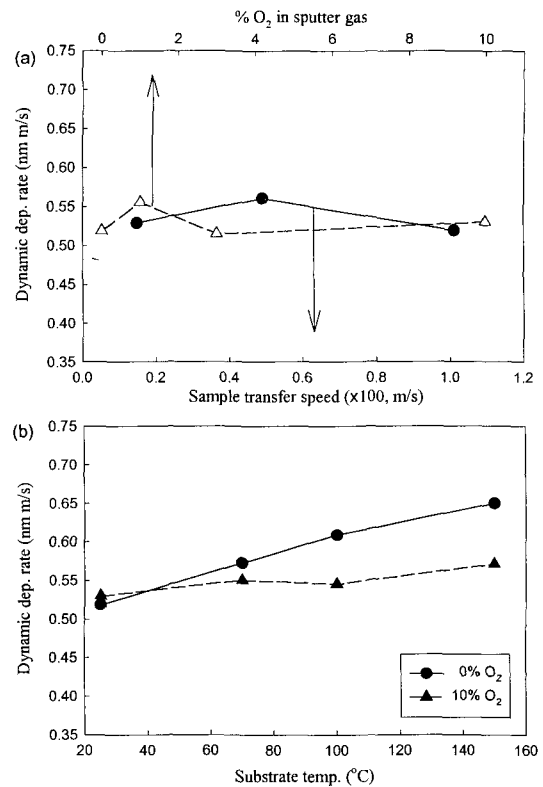


Fig. 2. Dynamic deposition rate of Ag films deposited (a) with varying sample transfer speed and oxygen content in the sputter gas, and (b) with varying deposition temperature.

터 압력과 파워어를 사용하였으므로 기판에 도달하는 입자의 운동에너지는 동일한 상태이나 기판에 도달한 입자가 열 에너지를 받게 되어 운동도가 증가하게 되어, 일반적으로 금속 박막의 성막시에 일어나는 Volmer-Webber 형태의 island 형성을 촉진시키게 됨으로써, 이에 따라 형성되는 조대한 island 에 의한 표면거칠기의 증가에 기인하는 것으로 보인다. 아래의 분석에 사용된 Ag 박막들은 별도의 표시가 없는 것은 55 ± 5nm의 두께의 박막을 사용하였다.

본 실험에서 제작된 Ag 박막은 온도와 스퍼터 가스 중 산소의 양을 변화시켜 제작했으므로 산소의 정량분석이 중요하다. 산소의 정량분석을 위하여 RBS로 특정 시편들을 정량분석 한 다음 이 data를 reference로 하여 XPS 산소 분석에 사용하였다. RBS의 경우 정량분석은 가능하나 산소에 대한 감도가 작아 산소에 가장 민감하다고 알려진 O-resonance인 3.045 MeV의 에너지를 사용하여도 대략 5 atomic % 이하의 산소 조성은 구하기가 어렵다. 따라서 산소가 박막 중에 혼입될 가능성이 가장 큰 박막인 10% 산소를 함유한 가스 분위기에서 온도를 증가시키며 제작된 3개의 시편과, 비교를 위하여 상온에서 순수 Ar만으로 제작된 시편을 RBS로 측정하였다. 실제 TCO 박막을 합성할 시에 스퍼터 가스 중에 포함되는 산소의 체적 분율은 장치의 구성, 성막 온도, 성막속도 및 사용되는 가스의 절대적인 유량에 따라 틀려지기는 하나, 통상적으로 3% 이내의 산소를 포함한 스퍼터 가스를 사용한다. 본 연구에서는

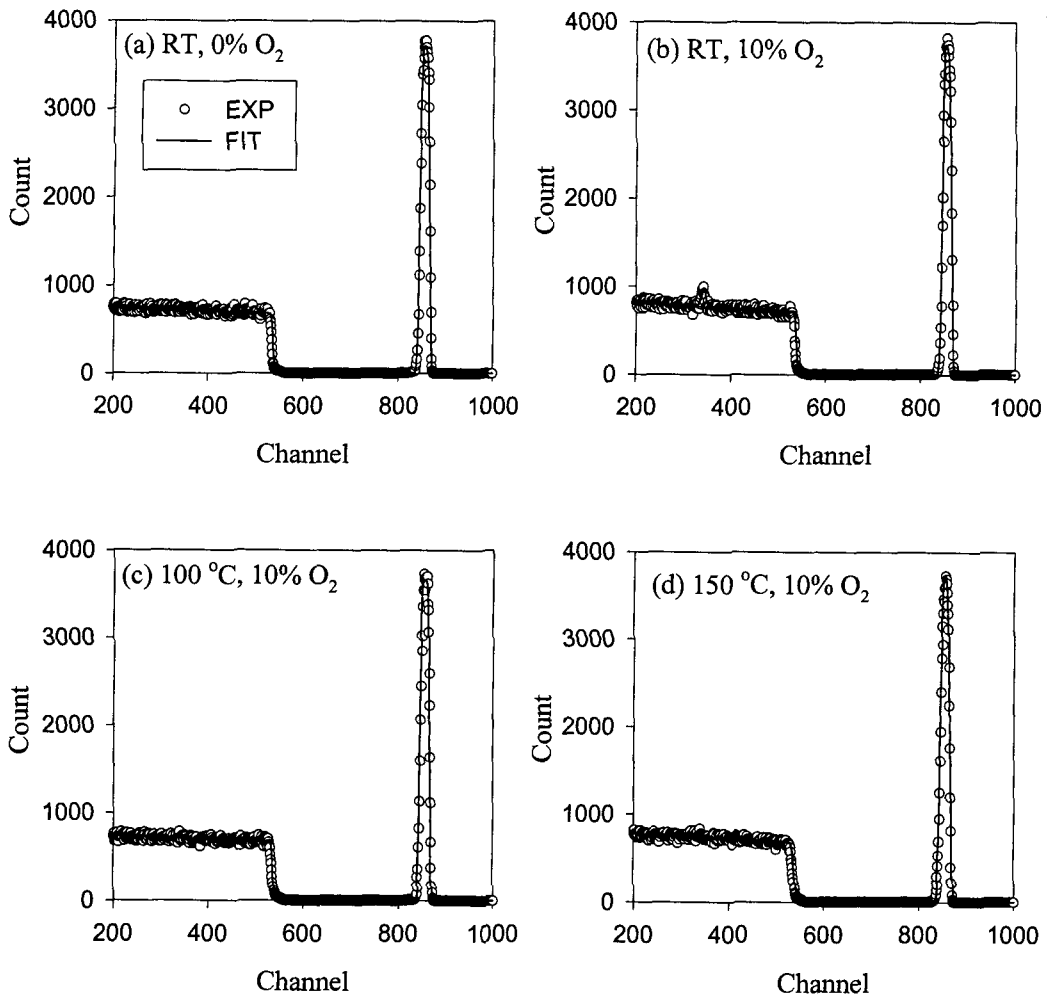


Fig. 3. RBS analysis of Ag films deposited (a) with pure Ar gas at room temperature, (b) with 10 volume % O₂ in the sputter gas at room temperature, (c) with 10 volume % O₂ in the sputter gas at 100°C, and (d) with 10 volume % O₂ in the sputter gas at 150°C.

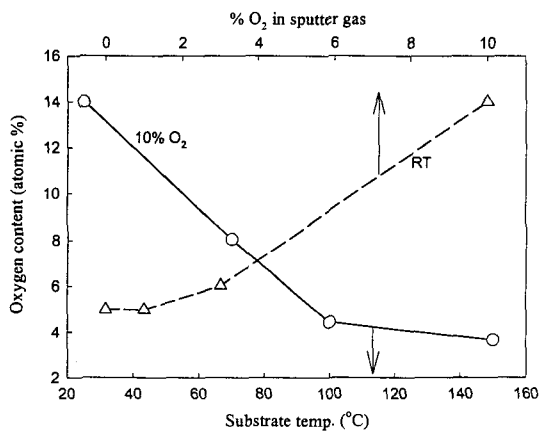


Fig. 4. Oxygen content in the Ag films as a function of substrate temperature and %O₂ in sputter gas.

온도에 따른 산소의 효과를 명확히 관찰하기 위하여 통상의 산소량 보다 많은 10%를 선택하여 성막하였다. Fig. 3에는 상기 4개 시편의 RBS 측정 결과와 RUMP에 의하여 fitting된 결과를 나타내었다. 그림에 보인 바와 같이 상온

에서 10% 산소 분위기에서 제작된 Ag 박막만이 산소 피크를 보이며, 100°C와 150°C에서 제작된 시편은 산소가 10%를 함유한 스퍼터 가스로 성막되었음에도 불구하고 상온에서 순수 Ar만으로 성막한 시편과 마찬가지로 산소의 피크를 보이지 않았다. Fig. 3(b)에 보인, 상온에서 10% 산소 분위기에서 성막된 Ag 박막의 산소량은 14 atomic %로 나타났으며 이 data를 XPS의 reference로 하여 531 eV 부근에 나타나는 세밀 스캔된 산소 피크 아래의 면적을 비교 분석함으로써 각 시편의 산소량을 결정하였다. Fig. 4에는 상온에서 스퍼터 가스중의 산소 함유량을 변화시키며 제작된 시편과 10% 산소가 함유된 스퍼터 가스를 사용하여 기판 온도를 변화시키며 제작된 시편의 산소 조성을 나타내었다. 상온에서 순수 Ar으로 성막된 Ag 박막은 약 5%의 산소를 함유하고 있는 것으로 나타났으며 이는 문헌상에 보고된 값들과 거의 일치하고 있다.¹²⁾ 스퍼터 가스중의 산소의 양이 1%인 경우는 순수 Ar으로 제작한 박막과 유사하였으며 스퍼터 가스중의 산소의 양이 더 증가하게 되면 박막내의 산소의 양도 증가함을 알 수 있다. 그러나 온도변화에 따른 박막내의 산소 변화는 전혀 다른 양상을 나타낸

다. 즉, 스퍼터 가스 중에 10% 산소가 함유된 조건에서 성막된 Ag 박막 중 상온에서 제작된 시편이 가장 산소의 양이 많았으며 온도가 증가함에 따라 산소의 양이 감소하는 경향을 보인다. 특히, 100°C와 150°C에서 제작된 박막의 산소량은 순수 Ar 가스를 사용하여 상온에서 제작한 박막보다 산소의 양이 적은 것은 주목할 만하다. 이 결과로부터 Ag 박막을 100°C 이상에서 증착하게 되면 스퍼터 가스중 산소의 혼합 여부에 관계없이 박막 내에 산소가 적게 함유된 박막을 제작할 수 있다는 것을 알 수 있다. Ag의 산화물인 Ag₂O는 대기중에서 230°C 정도 가열되면 불안정해지며 Ag와 O₂로 decomposition이 일어나는 것으로 보고되어 있으며 AgO는 그보다 낮은 온도인 100°C 이하에서 decomposition이 일어나는 것으로 보고되고 있다.¹³⁾ 본 실험에서는 대기압이 아니라 mTorr 수준의 진공에서 박막이 합성되므로 Ag와 산소가 반응하지 않는 온도, 즉 decomposition 온도가 230°C 보다는 낮은 100°C 정도에서도 같은 효과를 볼 수 있는 것으로 생각된다. 이 결과는 Kl ppe¹⁵⁾ 등이 ITO/Ag/ITO 3층막을 상온에서 증착한 후 300°C에서 열처리를 하여 관찰한 Ag 박막의 “purification”이라는 현상을 설명할 수 있는 귀중한 단서를 제공한다. 문헌¹⁴⁾에 따르면 상온에서 Ag를 스퍼터링으로 성막할 경우 스퍼터 가스중의 산소가 약 30% 이상이 되어야 안정된 산화물 박막을 얻을 있는 것으로 보고되고 있다. 즉 스퍼터 가스 중의 산소의 함량이 30% 이하에서 증착된 박막은 Ag와 Ag의 산화물(주로 Ag₂O)의 혼합된 상태의 박막이 얻어진다. 본 연구에서 제작된 박막은 스퍼터 가스중의 산소의 함량이 최대 10%이었으므로, 이 함량의 가스를 사용하여 상온에서 제작되어 박막중의 산소가 최대(14 atomic %)인 Ag 박막도 Ag와 Ag의 산화물의 혼합상태라는 것을 알 수 있다.

Fig. 5에는 산소가 포함된 스퍼터 가스를 사용한 Ag 박막의 XRD 스펙트럼을 나타내었으며 비교를 위하여 상온에서 산소가 없이 제작된 Ag 박막의 스펙트럼도 함께 나타내었다. 순수 Ar 가스를 사용하여 온도를 증가시키며 성막된 Ag 박막의 XRD 스펙트럼은 상온에서 순수 Ar 가스를 사용하여 성막된 Ag 박막의 스펙트럼과 유사하여 그림에는 보이지 않았다. 스퍼터 가스중의 산소가 Ag 박막의 구조에 미치는 영향을 자세히 분석하기 위하여 미소 피크인 220, 311 피크들을 제외하고 111 피크와 200 피크간의 intensity ratio와, 이로부터 각 결정면을 가지는 결정립들의 체적 분율을 구하여 Fig. 6에 나타내었다. Intensity ratio는 각 XRD 피크 아래의 면적비로부터 구하였으며, 체적분율은 Ag 박막이 [111]방향과 [200]방향으로 성장된 결정립들로만 구성되어 있다고 가정하여 아래 식 (1)에 따라 계산되었다.¹⁵⁾

$$I(hkl) = I_0 \cdot \delta V(hkl) \cdot |F(hkl)|^2 \cdot LP[2\theta(hkl)] \quad (1)$$

식에서 $I(hkl)$ 은 (hkl)면의 diffractive intensity이고, I_0 는 입사 intensity이며, $\delta V(hkl)$ 은 [hkl] 방향을 가진 결

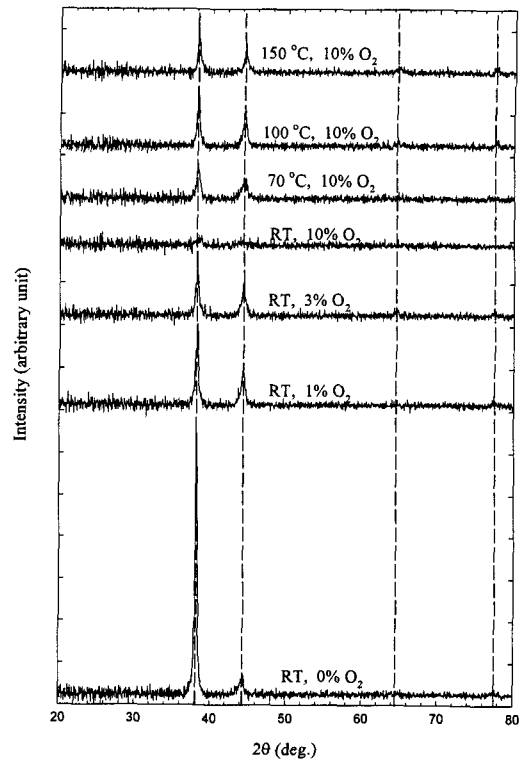


Fig. 5. XRD spectrum of Ag films.

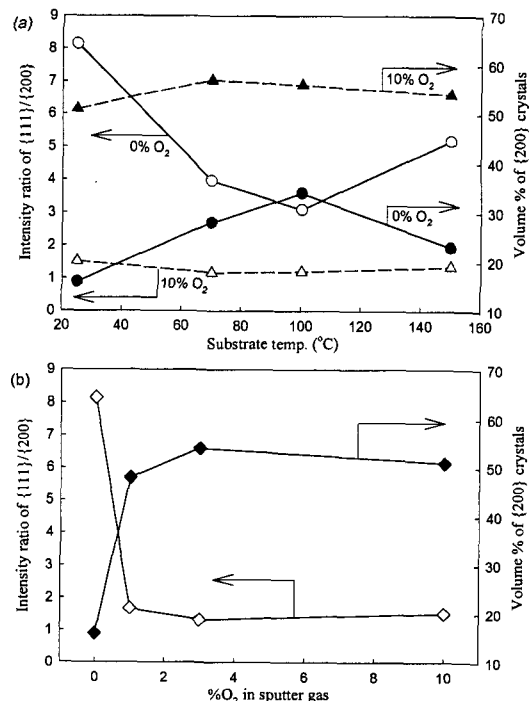


Fig. 6. Diffraction intensity ratio of {111} to {200} peak and volume per cent of crystallites with [200] orientation in Ag films.

정립의 상대적인 체적이다. 그리고 $F(hkl)$ 은 (hkl)면의 structural factor이고 $LP[2\theta(hkl)]$ 은 Lorentz-polarization angle factor로서 Ag와 관련한 각 factor 값들은 XRD handbook으로부터 구하여 사용하였다. Fig. 6에서 보인 바와 같이 순수 Ar 가스를 사용하여 성막된 Ag 박막

은 거의 70% 이상이 [111] 방향을 가진 결정립으로 구성되어 있음을 보이는 반면에, 산소가 혼입된 Ag 박막은 온도에 관계없이 50% 이상의 결정이 [200] 방향을 가진 결정립으로 구성되어 있음을 보인다. 즉, 산소가 없이 성장된 Ag 박막은 결정립의 (111) 면이 기판에 평행하게 배열되어 있는 상태의 결정립이 주를 이루고 있고, 산소가 혼입된 가스로 성장된 Ag 박막은 결정립의 (200) 면이 기판에 평행하게 배열된 결정립이 50% 이상의 체적분율을 구성하고 있는 것이다. Ag 결정은 FCC (face centered cubic) 구조로서 (111) 면은 가장 조밀하게 packing된 close packed plane이므로 에너지적으로 가장 안정한 면이다. 따라서 일반적으로 성장된 Ag 박막은 (111) 면이 기판에 평행하게 성장하는 것이 보통이다. 그러나 이상에서 본 바와 같이, 산소가 스퍼터 가스중에 혼입이 되면 에너지적으로 안정하지 않은 (200) 면이 기판에 평행하게 배열되는 결정립의 성장이 커짐을 알 수 있다. 이것은 Ozcomert¹⁶⁾가 발표한 바 있는 산소에 의한 (110) 면 근처에서 일어나는 faceting 현상과 관련이 있는 것으로 보이며, 또한 Larson¹⁷⁾에 의하여 관찰된 바와 같이 <110> step edge의 kink site에 산소 분자가 우선적으로 흡착되고, 흡착된 산소 분자가 플라즈마 내의 electron이나 열적인 활성화에 의하여 dissociate 됨으로써 Ag 박막의 relaxation과 coarsening이 일어난다는 보고와도 관련이 있다고 생각된다.

다층막을 적층함에 있어서 다층막을 구성하는 각 개별층의 surface morphology는 적층막의 광학적 특성과 저항에 지대한 영향을 미치므로 개별층의 표면상태를 관찰하는 것이 중요하다. 즉 개별층의 표면 거칠기가 나쁘면 계면에서 빛의 scattering에 의한 투과도의 감소는 물론, 계면이 실질적으로는 복합막의 성질을 가지게 됨으로써 빛의 흡수를 유발하는 원인을 제공하게 되고 결과적으로 적층 투명도전막의 투과도를 저하시키는 원인이 된다. 또한 표면거칠기는 적층 투명도전막에 있어서 전기적 특성도 저하시키는 원인이 된다. 이것은 적층 투명도전막에 있어서 전기적 특성은 투명도전산화막보다는 Ag층에 의하여 좌우되는데, 이는 Ag의 specific resistivity가 투명도전산화막에 비하여 저항이 약 100분의 1 정도 밖에 되지 않기 때문이다. 표면 거칠기가 나쁘면 Ag 박막내를 통과하는 전자들이 scattering 됨으로써 평균자유행로가 작아지게 되어 전기전도도를 감소시키는 원인이 된다. Fig. 7에는 AFM으로 $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ area를 scan하여 측정된 Ag 박막의 rms (root mean squared) surface roughness를 나타내었다. 순수 Ar 가스 분위기에서 증착된 Ag 박막은 상온과 70°C에서는 유사한 표면 거칠기(약 2.3 nm)를 가지며 온도가 100°C로 증가하면 3.2 nm 정도로 약간 증가하였다가 150°C에서는 9nm가 넘어가는 아주 거친 표면상태가 된다. 이는 온도에 따른 결정립의 성장 때문이며 결정의 크기가 조대하게 증대할 것을 AFM 이미지로부터도 쉽게 관찰할 수 있었다. 10%의 산소가 함유된 스퍼터 가스로 증착된 박막도 온도 증가에 따라 표면거칠기가 증가하는 경향을 보이며 70°C와 100°C에서 증착된 박막은 순수 Ar으로 100°C에서 증착한 박막

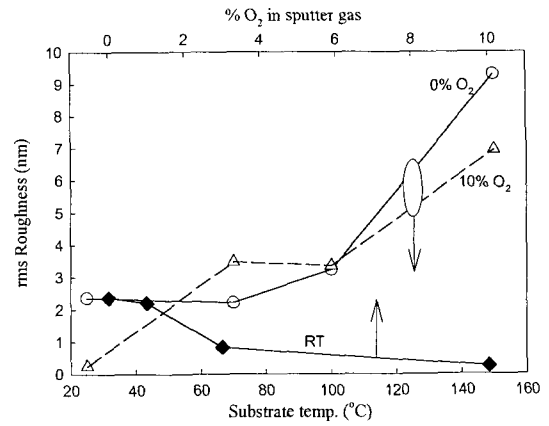


Fig. 7. Root mean squared surface roughness of Ag films plotted as a function of substrate temperature and %O₂ in sputter gas.

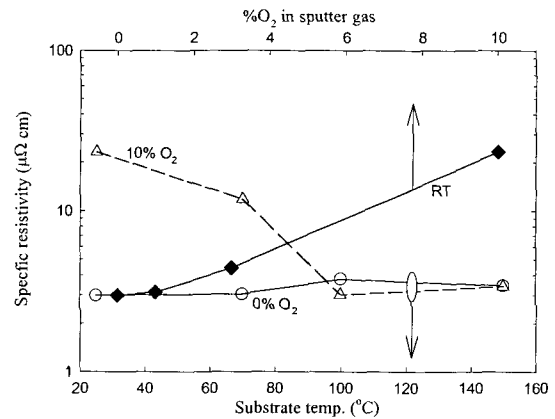


Fig. 8. Specific resistivity of Ag films plotted as a function of substrate temperature and %O₂ in sputter gas.

과 유사한 표면거칠기를 가지나 150°C에서 증착한 박막은 동일 온도에서 순수 Ar으로 증착한 박막에 비하여 향상된 표면거칠기를 보이고 있다. 상온에서 스퍼터 가스중의 산소의 함량을 변화시켜 가며 증착한 박막에 있어서는 산소의 함량 증가에 따라 표면거칠기가 작아져서 10% 산소 분위기에서 증착한 박막은 대단히 매끈한 표면을 보인다. 이는 앞의 조성분석에서 보았듯이, 박막내에 산소가 함유됨으로 인하여 박막이 실제로는 Ag와 Ag의 산화물의 혼합상태로 존재하게 되면서 결정립의 성장을 억제하게 되는 데에 기인하는 것으로 보인다.

Fig. 8에는 기판의 온도변화와 스퍼터 가스중의 산소변화에 따른 Ag 박막의 비저항을 나타내었다. 산소가 없이 순수 Ar 가스로 스퍼터 증착된 박막의 비저항은 온도변화에 대하여 거의 일정한 값을 보인다. 그러나 산소가 10% 함유된 스퍼터 가스를 사용하여 증착된 Ag 박막은 상온에서 가장 높은 저항치를 보이며, 온도가 증가하면 감소하여 100°C 이상에서는 산소가 없이 증착된 박막과 거의 유사한 비저항치를 나타낸다. Ag 박막의 비저항 측정 결과는 상기 박막 조성분석에서 얻어진 박막내 산소의 분석 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 즉, 박막내 산소의 양이 많을수록 비

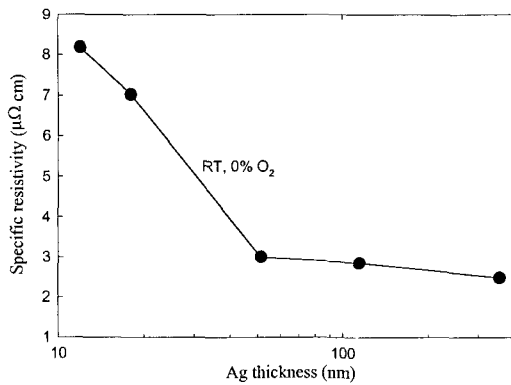


Fig. 9. Specific resistivity of Ag films plotted as a function of film thickness.

저항은 커지게 된다. 그러나 박막의 구조의 차이인 우선 결정방향의 성장차이에는 무관한 것으로 나타났다.

앞에서 언급한 바와 같이 상기의 Fig. 8에 보인 비저항 측정은 약 55 ± 5nm 두께의 Ag 박막을 사용하여 얻어진 값으로서, 최소 비저항 값인 3 μΩ · cm는 문헌상에 보고된 bulk Ag의 비저항 값인 1.62 μΩ · cm에 비하여 약 2배 가량 높은 것이다.¹⁸⁾ 이와 같은 비저항 값의 차이는 크게 3가지의 요인에 기인하는 것으로 생각된다. 첫째로는 surface roughness에 기인하는 요소로서, 즉 박막의 표면부근이 완전히 Ag로만 구성되어 있는 것이 아니라, 실제로는 Ag와 공기와의 혼합조직 상으로 볼 수 있는 상으로 존재하는 것이 하나의 원인이다. 또 다른 원인은 스퍼터 가스중에 산소가 없이 순수 Ar만을 사용하여 증착된 박막도 소량의 산소가 박막에 혼입되어 있음으로 인하여 나타나는 조성상의 불균일성이 있다. 마지막으로 박막의 특성상, 공정가스의 혼입 등으로 인하여 박막의 밀도가 bulk에 비하여 작은 데에 기인하는 것으로 생각된다. 상기의 원인들 중 표면거칠기의 효과는 박막의 두께를 변화시키며 증착된 Ag 박막의 비저항 거동에서 명확히 나타난다. Fig. 9에는 상온에서 순수 Ar 가스를 사용하여 합성된 Ag 박막의 두께변화에 따른 비저항 값의 변화를 보였다. 두께가 51nm 인 박막은 약 3 μΩ · cm 정도의 비저항을 가지나 두께가 감소하게 되면서 비저항은 급격히 증가하여 12nm 두께 Ag 박막의 경우 8.18 μΩ · cm에 달하는 값을 가지게 된다. 이는 박막의 두께가 얇아질수록 박막의 전기전도도에 미치는 표면거칠기의 영향이 크게 되기 때문에 나타나는 현상이다. 두께가 50nm 이상에서는 두께가 증가할수록 표면거칠기에 의한 영향은 감소하게 되므로, 이에 따라 비저항도 서서히 감소하는 경향을 보여 약 350nm인 Ag 박막에서는 2.47 μΩ · cm 정도로 낮아져 점차로 bulk 값에 가까워진다. 두께에 따른 전기전도도의 변화 결과는 비록 상온에서 수행된 실험에서 얻어진 것이기는 하나, Fig. 8에 보인 바와 같이, 고온에서는 표면거칠기가 더욱 악화되므로 박막의 두께에 따른 전기적 특성이 악화될 것으로 보인다. 따라서 이러한 표면거칠기 향상을 통한 박막의 전기적, 광학적 특성 향상을 위한 공정 및 합금 개발 등의 후속 연구가 절대적으로 필요

하여 이를 진행 중에 있다.

4. 결 론

In-line 스퍼터 시스템을 사용하여 기판온도와 스퍼터 가스중의 산소량을 변화시키며 Ag 박막을 증착하여 박막의 조성, 구조 및 전기적 특성 변화에 대하여 고찰하였다. 100 °C 이상의 성막온도에서는 Ag 박막을 산소가 혼입된 스퍼터 가스를 사용하여 성막하여도 박막내에 산소의 함유량이 순수 Ar 가스를 사용한 Ag 박막과 유사하거나 더 작은 박막을 얻을 수 있음을 관찰하였고, 박막의 비저항도 순수 Ar 가스를 사용한 Ag 박막과 유사함을 보였다. 순수 Ar 가스를 사용하여 합성된 Ag 박막은 산소가 혼입된 스퍼터 가스를 사용하여 합성된 Ag 박막은 거의 70% 이상이 [111] 방향을 가진 결정립으로 구성되어 있음을 보이는 반면에, 산소가 혼입된 Ag 박막은 온도에 관계없이 50% 이상의 결정이 [200] 방향을 가진 결정립으로 구성되어 있는 구조적인 차이를 보였으나 이러한 구조적인 차이는 박막의 전기적 특성과는 거의 무관한 것으로 나타났다. 이 결과로부터 산소 분위기하에서 성막을 수행되어야 하는 TCO 박막의 합성과 Ag 박막의 연속적인 공정이 성막 온도를 제어함으로써 동일 챔버내에서도 가능함을 보였으나 고온공정에서 수반되는 Ag 박막의 표면거칠기를 향상시키는 것이 주요한 과제임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. T. Minami, MRS Bulletin, **38**, Aug. (2000).
2. T. Minami, H. Sato, H. Nanto, and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2: Lett., **25**, L776 (1986).
3. J. Hu, and R.G. Gordon, Sol. Cells, **30**, 437 (1991).
4. M. Bender, W. Seelig, C. Daube, H. Frankenberger, B. Ocker, and J. Stollenwerk, Thin Solid Films, **326**, 67 (1998).
5. A. Kl ppel, B. Meyer, and J. Trube, Thin Solid Films, **392**, 311 (2001).
6. C. Charton, M. Fahland, Surfaces & Coatings Tech., **142**, 175 (2001).
7. M. Scalora, M.J. Bloomer, A.S. Pethel, J.P. Dowling, C. M. Brown, and A.S. Manka, J. Appl. Phys., **83** (5), 2377 (1998).
8. M.J. Bloomer and M. Scalora, Appl. Phys. Lett., **72** (14), 1676 (1998).
9. E. Ando, M. Miyazaki, Thin Solid Films, **351**, 308 (1999).
10. E. Ando, S. Suzuki, N. Aomine, M. Miyazaki, and M. Tada, Vacuum, **59**, 792 (2000).
11. E. Ando, M. Miyazaki, Thin Solid Films, **392**, 289 (2001).
12. Y. Xiong, H. Wu, Y. Guo, Y. Sun, D. Yang, and D. Da, Thin Solid Films, **375**, 300 (2000).
13. CRC handbook of Chemistry and Physics, 61st Ed., CRC

- Press Inc., Boca Raton, FL, USA, 1980, p. B-145.
14. L. Men, J. Tominaga, H. Fujii, and N. Atoda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (5A), 2639 (2000).
 15. L.H. Schwartz, and J.B. Cohen, *Diffraction from Materials*, 2nd Ed., p224, Springer-Verlag, Berlin, (1987).
 16. J.S. Ozcomert, W.W. Pai, N.C. Bartelt, and J.E. Reutter, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 258 (1994).
 17. A.R. Layson, and P.A. Thiel, *Surf. Sci.*, **472**, L151 (2001).
 18. G.T. Duys and T. Farrel, *Electrical Resistivity Handbook*, p.535, Peter Peregrinus Ltd., London, UK, (1992).