

직류 마그네트론 스퍼터법에 의한 AlNO 복층박막의 제조와 특성

김현후^{1,a}, 오동현¹, 백찬수¹, 장건익², 최동호³

¹ 두원공과대학교 디스플레이공학과

² 충북대학교 재료공학과

³ 선다코리아 연구개발팀

Properties and Preparation of AlNO Multi-layer Thin Films Using DC Magnetron Sputter Method

Hyun-Hoo Kim^{1,a}, Dong-Hyun Oh¹, Chan-Soo Baek¹, Gun-Eik Jang², and Dong-Ho Choi³

¹ Department of Display Engineering, Doowon Technical University, Paju 413-861, Korea

² Department of Material Engineering, Chungbuk National University, Chungju 361-763, Korea

³ Research Development Team, Sunda Korea, Suwon 443-766, Korea

(Received July 30, 2014; Revised August 18, 2014; Accepted August 24, 2014)

Abstract: AlNO multi-layer thin films on aluminum substrates were prepared by DC reactive magnetron sputtering method. $Al_2O_3/AlNO(LMVF)/AlNO(HMVF)/Al/substrate$ of 4 multi-layer has been prepared in an Ar and (N_2+O_2) gas mixture, and Al_2O_3 of top layer is anti-reflection layer on double AlNO(LMVF)/AlNO(HMVF) layers and Al metal of infrared reflection layer. In this study, the roughness and surface properties of AlNO thin films were estimated by field emission scanning electron microscopy(FE-SEM). The grain size of AlNO thin films increased with increasing sputtering power. The composition of thin films has been systematically investigated using electron probe microanalysis(EPMA). The optical properties with wavelength spectrum were recorded by UV-Vis-NIR spectrophotometry at a range of 200~1,500 nm. The absorptance of AlNO films shows the increasing trend with swelling (N_2+O_2) gas mixture in HMVF and LMVF deposition. The excellent optical performance showed above 98% of absorptance in visible wavelength region.

Keywords: Solar absorber, Magnetron sputter, Multi-layer, Gas mixture, Absorptance

1. 서 론

에너지 고갈에 대한 위기의식이 팽배해지면서 이미 오래 전부터 태양에너지에 대해 많은 관심이 집중되

어 왔으며, 최근에는 이를 효율적으로 사용하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다. 태양에너지를 이용하는 기술은 크게 두 가지 방식으로 구분되는데, 이는 태양전지 (solar cell)와 태양열 흡수판 (solar absorber)을 이용하는 것이다. 여기서 태양열 흡수판은 선택적 흡수막을 이용하여 태양에너지를 열에너지로 변환하는 방식에 의해 성능을 결정하며, 태양열을 이용하기 위해서는 태양열을 모으는 집열시스템을 구축하여야 한다. 이와 같은 집광에 의한 시스템은 열을 모으기

a. Corresponding author: hkim@doowon.ac.kr

Copyright ©2014 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.

위해 전열매체를 포함하여 순환시설을 이용하며, 집열시스템의 효율은 흡수판의 표면박막을 선택하는 것이 가장 중요한 요소라고 할 수 있다 [1] 태양복사에너지는 근적외선인 $3.0 \mu\text{m}$ 파장영역까지 약 98%이며, 집열기의 흡수판에 조사되면 약 92%를 흡수하고 나머지는 방사하게 된다. 그러므로 집열기의 태양열 성능을 높이기 위해서는 흡수율을 높이고 열 방사율(thermal emittance)을 낮추어야만 한다. 이를 위해 특히 단파장인 가시광선 영역에서 선택적 흡수박막을 제조하고, 표면을 처리하는 기술이 핵심적인 요소이다 [2]. 최근 질화막을 이용한 선택적 흡수막의 응용 연구가 널리 확산되면서 AlNO의 높은 용융점 ($\sim 2,400^\circ\text{C}$), 우수한 열전도율 ($260 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), 강한 경도(hardness), 열적 안정도, 높은 전기저항률 ($10^9 \sim 10^{11} \Omega\text{m}$), 및 높은 굴절률(refractive index; $n = 1.8 \sim 2.2$)과 같은 특성 때문에 선택적 흡수막으로 각광을 받고 있다 [3]. 흡수막에 대한 연구는 Tabor가 이론적인 정립을 이룬 후에 전기도금법, spray법, sol-gel 및 반응성 스퍼터법 등 다양한 방식으로 제조하고 있으며 [4-8], 광학적 특성과 열적 안정성을 높이기 위해 W, Mo, Cr 및 Co와 같은 다양한 복합물질을 이용한 박막을 제조하는 경향이 있다 [9-16]. 또한, 태양복사에너지의 반사율을 감소시키기 위해 박막의 표면에서 기판 내부로 금속입자의 충전율(metal volume fraction)을 증가시키면서 이중층의 흡수박막 구조를 만들어 박막 내부로 흡수를 증가시켜 광열변환 효율을 높이려는 시도가 있다 [17].

따라서 본 연구에서는 반응성 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Al 기판 위에 복층 구조로 선택적 흡수박막을 제조하였으며, 증착박막의 물성 및 광학특성을 확인하기 위해 FE-SEM, EPMA 및 UV-Vis-NIR 분광광도계 등의 장비를 이용하여 분석하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 스퍼터 금속타겟은 지름 2"의 Al(순도 4N5)를 이용하였으며, sputter-down방식으로 Al 기판 위에 DC 반응성 마그네트론 스퍼터법에 의해 제조하였다. 최저압력은 $2 \times 10^{-6} \text{ torr}$ 으로 Ar 가스는 타겟 근처로 흘러가도록 설치하였으며, 반응성 N_2 와 O_2 가스의 비율에 따라 흘러가도록 배치하였다. Ar과 반응성 가스의 혼합비는 $\text{Ar}:(\text{N}_2 + \text{O}_2) = 1:0.3 \sim 1:2.5$ 로 동작압력은 $10 \sim 70 \text{ mtorr}$ 정도였다.

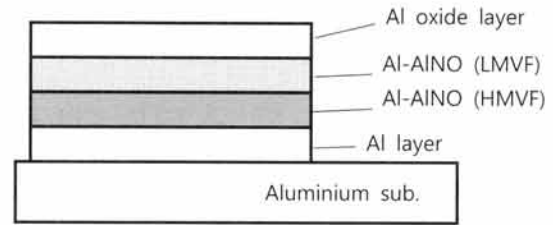


Fig. 1. Cross-sectional structure of a deposited AlNO multi-layer.

그림 1은 DC 반응성 마그네트론 스퍼터로 제조된 복층 구조의 선택적 흡수박막을 나타내고 있다. 그림에서 박막의 집착율을 높이고 열복사율을 줄이기 위해 기판 위에 Al 금속을 증착하였으며, 금속 충전율이 높은 HMVF (high metal volume fraction) 층과 충전율이 낮은 LMVF (low metal volume fraction) 층을 이중층으로 연속하여 증착하였다. 여기서 기판 내부로 금속 충전율이 높은 HMVF층을 증착한 이유는 흡수막 이중층의 구조에서 높은 광열변환 효과를 얻기 위한 것이며, 또한 흡수막 내부로 흡수율을 증가시키기 위한 것이다. 그리고 흡수층 박막의 가장 위층에는 태양열 흡수를 증가시키기 위해 투명한 반사방지막인 Al_2O_3 를 증착하였다 [17].

표 1은 선택적 흡수박막 AlNO 이중층을 제조하기 위한 스퍼터 제조조건을 나타내고 있다. 그림 1에서 나타난 바와 같이 기판에 가까운 층에 금속 충전율이 높은 HMVF층을 증착하고, 그 위에 LMVF층을 증착하였으며, 이와 같은 이중층을 제조하기 위해 가스의 혼합비를 HMVF층은 $\text{Ar}:(\text{N}_2 + \text{O}_2) = 1:0.3 \sim 1:1.25$, LMVF층은 $\text{Ar}:(\text{N}_2 + \text{O}_2) = 1:0.8 \sim 1:2.5$ 로 하였다.

Table 1. Sputtering parameters of multi-layer AlNO thin films.

Sputter parameters	Value
Base pressure	$2 \times 10^{-6} \text{ torr}$
Working pressure	$10 \sim 70 \text{ mtorr}$
Sputter power	$50 \sim 350 \text{ W}$
$\text{Ar}:(\text{N}_2 + \text{O}_2)$	$1:0.3 \sim 1:2.5$
Subst. Temperature	RT
T-S distance	$6 \sim 8 \text{ cm}$
Deposition time	$7 \sim 23 \text{ min.}$
Al substrate	$30 \times 10 \times 1.0 \text{ mm}$

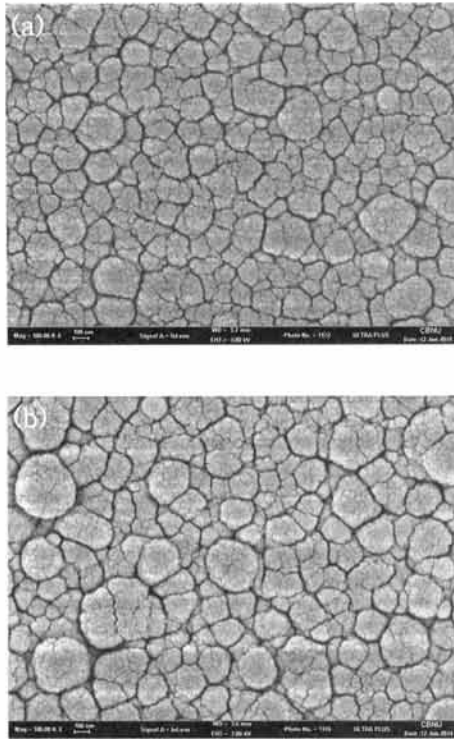


Fig. 2. FE-SEM micrographs of AlNO thin films prepared on Al substrate with sputter power, (a) AlNO thin film at power 200 W and (b) AlNO thin film at power 350 W.

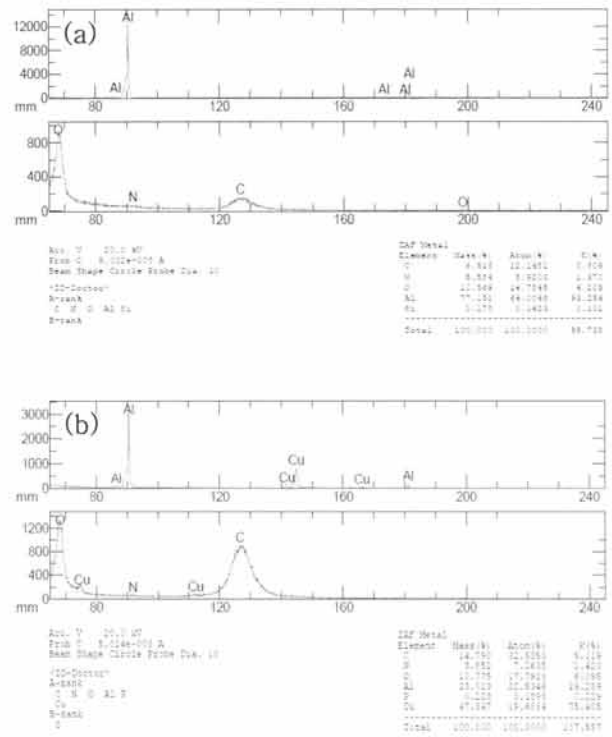


Fig. 4. EPMA spectra of AlNO thin films deposited on Al and Cu substrates. (a) AlNO multi-layer on Al substrate and (b) AlNO multi-layer on Cu substrate.

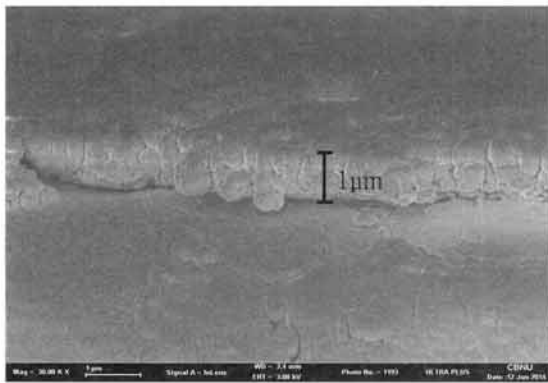


Fig. 3. Cross-sectional FE-SEM micrograph of AlNO thin films deposited on Al substrate.

3. 결과 및 고찰

그림 2에서는 스퍼터 power의 변화량에 대한 AlNO 박막의 표면형상을 전자주사현미경 (FE-SEM)에 의해 보여준다. 사진에서 나타나듯이 증착되는 AlNO박막은

다공성의 표면을 나타내며, 표면에서 미세한 입자의 크기 (grain size)는 스퍼터 power의 증가에 따라 증가하고 경향을 보여주고 있는데, AlNO박막의 평균 입자 크기는 200 W에서 약 190 nm이고, 350 W에서는 약 280 nm로 분석되었다. 이러한 결과는 스퍼터 power가 증가함에 따라 기판 표면에서 온도가 상승하여 증착되는 AlNO박막의 입자 크기가 증가하는 것으로 판단된다. 또한, 전자주사현미경의 표면 분석에 의해 $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 의 스캔 면적에서 표면 거칠기 (rms roughness)는 대략 60.6 nm 정도를 나타낸다.

그림 3에서는 AlNO박막의 두께를 분석하기 위해 전자주사현미경으로 측면 구조를 보여준다. 분석 결과에 의해 두께는 약 1 μm 를 나타내며, 스퍼터 AlNO의 증착속도는 대략 43 nm/min를 보여주었고, 각 층별 두께의 분석 결과를 토대로 AlNO박막의 복층구조의 두께는 다음과 같다.

$$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlNO}(\text{HMVF})/\text{AlNO}(\text{LMVF})/\text{Al} \\ \approx 360\text{nm}/220\text{nm}/220\text{nm}/200\text{nm}$$

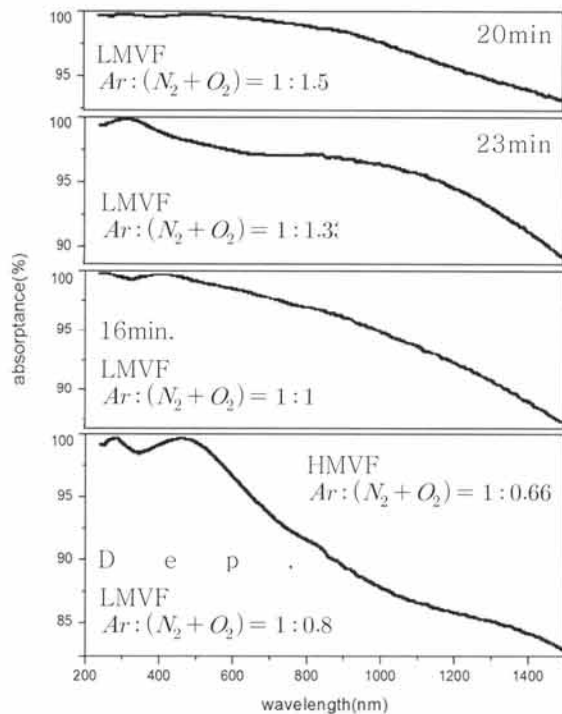


Fig. 5. Absorbance of multi-layer AlNO thin film on Al substrate with gas mixture (at power 350 W).

그림 4에서는 Al과 Cu 기판 위에 증착된 AlNO박막의 복층구조에 대한 성분을 분석하기 위해 EPMA 스펙트럼을 나타낸다. 증착박막의 두께에 따라 정량적으로 성분을 분석하기는 쉽지 않았으며, EPMA 패턴을 통해 Al과 Cu 기판 위에 증착된 AlNO박막에서 Al, N, O 성분에 대한 피크를 확인할 수 있었다. 다만 성분에 대한 패턴 분석에서 불순물인 탄소(C)에 대한 피크를 얻을 수 있었다.

그림 5에서는 UV-Vis-NIR 분광광도계에 의해 분석한 복층구조 AlNO박막의 광흡수율을 나타내고 있다. HMVF층의 가스 혼합비는 1:0.66으로 고정하였고, LMVF층의 혼합비를 변화하여 흡수율을 측정하였다. 그림에서 나타나듯이 일반적으로 LMVF의 가스 혼합비가 증가함에 따라 흡수율이 증가하는 경향을 얻을 수 있었지만, HMVF의 가스 혼합비도 변화할 경우에는 흡수율에 대한 일관적인 경향을 관찰하기 어려웠으며, 조성에 따라 변하는 것으로 판단된다. 그러나 전자주사현미경을 통하여 입자의 크기가 증가하게 되면 대체로 광흡수율이 증가하는 것으로 고려된다 [17]. 한편, 증착시간이 길어짐에 따라 박막층의 두

께가 두꺼워지면서 흡수율이 증가하는 양상을 나타냈지만, 일정 두께 이상에서는 이와 같이 흡수율이 증가하는 변화도 나타나지 않는 경향을 보였다 [18]. 즉, 4층의 복층 구조를 가진 AlNO박막에 대한 흡수율은 제조 과정에서 조성에 따라 영향을 받는 것으로 판단된다. 그림에서 나타나듯이, LMVF층의 가스 혼합비 1:1.5 경우, 가시광선 영역에서는 98% 이상의 매우 우수한 광흡수율을 나타내며, 200~1,500 nm의 자외선-가시광선-근적외선 영역 사이에서는 다소 떨어진 92.5% 이상의 우수한 흡수율을 보여주고 있다.

4. 결론

4층 복층구조의 AlNO박막이 Al 기판 위에 DC 반응성 마그네트론 스퍼터법에 의해 증착되었고, 우수한 성능의 선택적 흡수막을 제조하기 위해 최적의 스퍼터 조건을 결정하고자 증착과정에서 다양한 변수를 조정하면서 실험하였다. XRD pattern 분석으로 후열처리 없이 박막의 결정성을 확인할 수 있었고, FE-SEM의 표면분석을 통해 스퍼터 power가 증가함에 따라 입자의 크기가 증가하는 경향을 알 수 있었다. 또한, 표면 거칠기를 분석하여 대략 60.6 nm 정도로 매끄러운 표면 형상을 나타내고 있었고, 박막 표면의 색상은 박막의 두께에 따라 변하는 것을 확인하였는데, 증착시간이 짧으면 얇은 청색에서 진한 자색으로 변하며, 박막의 두께가 두꺼워지면 진한 갈색까지 변하는 것을 알 수 있었다. UV-Vis-NIR 분광광도계 (spectrophotometry)를 통해 200에서 1,500 nm의 근적외선 영역까지 광흡수율은 일반적으로 가스 혼합비의 증가에 따라 상승하는 경향을 나타내고 있지만, 박막의 두께와도 밀접한 관계를 가지고 있음을 확인하였고, 박막의 두께가 증가하면 흡수율이 증가하는 양상을 보였다. 가시광선 영역에서는 98% 이상의 현저히 우수한 광흡수율을 나타내며, 200~1,500 nm의 자외선-가시광선-근적외선 영역 사이에서는 다소 떨어지지만, 92.5% 이상의 우수한 흡수율을 보여주고 있다. 이상의 실험 결과로 최적의 스퍼터 조건을 정리하면, 스퍼터 power는 300~350 W, HMVF층의 가스 혼합비는 $Ar:(N_2+O_2) = 1:0.66$, LMVF층의 가스 혼합비는 $Ar:(N_2+O_2) = 1:1.5$, 타겟-기판거리는 8 cm, 증착시간은 20 min.이다.

감사의 글

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원 (KETEP)의 지원받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20133030080790)

REFERENCES

- [1] K. Lee. *J. Kor. Sol. Ener. Soc.*, 31, 48 (2011).
- [2] K. Lee. *J. Kor. Sol. Ener. Soc.*, 33, 31 (2013).
- [3] V. Dimitrova, D. Manova, T. Paskova, T. Uzunov, N. Ivanov, and D. Dechev, *Vacuum*, 51, 161 (1998).
- [4] T. Ohm, W. Yeo, and D. Kim, *J. Kor. Sol. Ener. Soc.*, 33, 27 (2013).
- [5] E. Barrera-Calva, J. Mendez-Vivar, M. Ortega-Lopez, L. Huerta-Arcos, J. Morales-Corona, and R. Olayo-Gonzalez., *Res. Lett. Mater. Sci.*, 2008, 1 (2008).
- [6] M. Julkarnain, J. Hossain, K. Sharif, and K. Khan, *J. Optoelect. adv. Mater.*, 13, 485 (2011).
- [7] K. Lee. *J. Kor. Sol. Ener. Soc.*, 30, 90 (2010).
- [8] H. Lee, J. Kim, S. Lee, Y. Kang, S. Lee, and M. Moon, *J. Kor. Sol. Ener. Soc.*, 30, 107 (2010).
- [9] K. Lee. *J. Kor. Sol. Ener. Soc.*, 28, 33 (2008).
- [10] J. Fan and P. Zavracky, *Appl. Phys. Lett.*, 29, 478 (1977).
- [11] H. Graighead and R. Buhmann, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15, 269 (1978).
- [12] W. Pekruhn, L. Thomas, I. Eroser, A. Schroder, and U. Wenning, *Sol. Energy Mater.*, 13, 199 (1986).
- [13] L. Thomas and C. Tang, *Sol. Energy Mater.*, 18, 117 (1989).
- [14] T. Sathiaraj, R. Thangaraj, and O. Agnihotri, *Sol. Energy Mater.*, 18, 343 (1989).
- [15] Q. Zhang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 62, 63 (2000).
- [16] T. Bostrom, E. Wackelgard, and G. Westin, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 89, 197 (2005).
- [17] K. Lee. *J. Kor. Sol. Ener. Soc.*, 26, 57 (2006).
- [18] K. Lee. *J. Kor. Phys. Soc.*, 55, 1487 (2009).