



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월14일
(11) 등록번호 10-1662993
(24) 등록일자 2016년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0392 (2006.01) H01L 31/0749 (2012.01)
H01L 31/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/0392 (2013.01)
H01L 31/0749 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0090467
(22) 출원일자 2015년06월25일
심사청구일자 2015년06월25일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110012314 A*
KR1020140074441 A*
KR1020140095070 A
KR1020140109530 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
정지원
서울특별시 마포구 마포대로7길 22 삼성래미안공덕3차아파트 303-1202
최지현
경기도 화성시 동탄면 금곡로163번길 58
(74) 대리인
특허법인 공간

전체 청구항 수 : 총 5 항

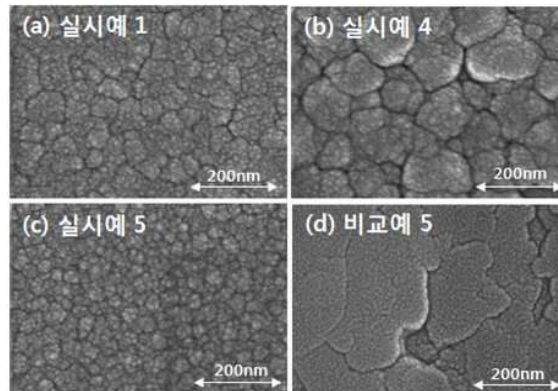
심사관 : 이규재

(54) 발명의 명칭 스퍼터링 증착을 이용한 Zn(O, S) 박막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 Zn(O,S) 박막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 최적의 스퍼터링 증착으로 광학적 특성과 구조적 특성이 우수한 고품질의 Zn(O,S) 박막을 편향 발생 없이 표면이 균일하게 대면적으로 제조할 수 있는 Zn(O,S) 박막의 제조방법 및 이로부터 제조된 Zn(O,S) 박막을 제공하는데 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 31/18 (2013.01)

Y02E 10/50 (2013.01)

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 기관 및 황화아연 타겟을 챔버 내부에 도입하고, 챔버 압력이 0.1 ~ 1.5 Pa이 될 때까지 산소계 가스 및 불활성 가스를 1 : 50 ~ 100 비율로 유입시키는 단계; 및
- (b) 상기 황화아연 타겟에 RF 파워를 30 W ~ 60 W로 인가하고, 기관온도를 200 ~ 400 °C로 유지시켜 기관상에 Zn(O,S) 박막을 형성시키는 단계를 포함하는, 박막 두께 70 nm ~ 200 nm의 경우, 300 nm ~ 800 nm에서의 평균 광투과도가 80% 이상이고, 박막의 산소함량(O/S+O)이 0.3 이상인 Zn(O,S) 박막의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 기관은 소다석회유리(sodalime glass), CIGS/Mo, CIGS/Mo/glass, 폴리카보네이트(polycarbonate; PC), 실리콘, CdTe, MgCdTe, 폴리이미드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET) 및 CdTe/SnO₂/Glass로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 Zn(O,S) 박막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 산소계 가스는 O₂, O₃, 및 이들의 혼합가스로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 Zn(O,S) 박막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 불활성 가스는 He, Ne 및 Ar로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 Zn(O,S) 박막의 제조방법.

청구항 8

제1항, 제5항 내지 제7항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조되고, 박막 두께 70 nm ~ 200 nm의 경우, 300 nm ~ 800 nm에서의 평균 광투과도가 80 % 이상이고, 박막의 산소함량(O/S+O)은 0.3 이상인 것을 특징으로 하는 Zn(O,S) 박막.

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 스퍼터링 증착을 이용한 Zn(O,S) 박막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] CIGS(Cu(In,Ga)Se₂) 박막태양전지는 박막태양전지 중에서 가장 높은 효율을 보여 현재 각광을 받고 있다. 고효율을 보이는 CIGS 태양전지는 몰리브덴(Mo)이 코팅된 유리기관 위에 p형 CIGS 광흡수층, 황화카드뮴(CdS) 버퍼층, 산화아연 투명전도막의 일반적인 구조를 기본으로 하고 있다. 하지만 황화카드뮴 버퍼층에 포함된 카드뮴은 환경오염 물질로 인해 In(OH)₃, In₂S₃, ZnSe, In₂Se₃, ZnMgO, ZnS 등의 박막 물질로 대체되고 있다.

[0003] 다양한 대체 박막 물질 중 가장 높은 효율을 보이는 황화아연(ZnS)은 두 가지의 결정구조를 가지는 동질이상으로서, 약 3.5 eV도의 밴드갭을 갖는 zinc-blend 구조와 3.7 ~ 3.9 eV의 밴드갭을 갖는 hexagonal wurtzite 구조를 가진다. 약 2.4 eV의 밴드갭을 갖는 황화카드뮴 박막보다 밴드갭이 큰 황화아연 박막을 태양전지의 버퍼층으로 적용하였을 경우, 300 ~ 500 nm의 단파장 영역에서 흡수로 인한 손실을 줄여 양자효율을 증대하는 효과를 기대할 수 있다. 그러나, 황화아연은 CIGS 보다 높은 전도대(conduction band)로 인해 전자의 움직임이 효율적으로 일어날 수 없어 여전히 황화카드뮴 박막을 이용하는 CIGS 태양전지보다는 효율이 낮다.

[0004] 이에 따라 최근에는 황화아연의 높은 전도대를 보완하기 위해 황화아연 박막에 산소를 첨가시킨 Zn(O,S) 박막을 만드는 방법이 제안되고 있다. 이러한 Zn(O,S) 박막은 박막 내의 산소 함량에 밴드갭이 최소 2.6 eV부터 3.8 eV까지의 다양한 밴드갭 변화를 보일 수 있어 300 nm ~ 500 nm의 단파장 대역에서 손실을 줄임과 동시에 박막의 밴드갭(conduction band 및 valence band) 조절이 가능하다.

[0005] 이와 같은 Zn(O,S) 박막의 광학적 특성으로 인해 Zn(O,S) 박막은 태양전지의 버퍼층 뿐만 아니라, 인광(phosphorescence), 전장발광(electro-luminescence) 등의 광특성 기반 퀀텀 닷(quantum dot) 구조를 이용한 LED(light emitting diode), 나노결정 바이오센서(nano-crystal bio-sensor) 등의 광소자에도 쓰일 수 있다.

[0006] 또한, 가시광선 영역에서 상부 투명전극을 통해 투과된 빛이 광흡수층에 도달하여 높은 효율을 얻기 위해서 Zn(O,S) 박막은 높은 광투과도를 가질 수 있는 최대한 얇은 박막형태로 증착되는 동시에, 균일한 박막이어야 한다.

[0007] Zn(O,S) 박막의 제작 방법으로는 열분해법(spray pyrolysis), 화학기상증착법(chemical vapor deposition: CVD), 화학용액증착법(chemical-bath deposition: CBD), 스퍼터링법(sputtering) 등과 같은 다양한 방법들이 있으며, 이 중 저렴한 가격으로 비교적 낮은 온도에서 기관 크기에 관계없이 증착이 가능한 화학용액증착법(CBD)이 일반적으로 사용되고 있다(대한민국 등록특허공보 제10-1322652호).

[0008] 그러나, 화학용액증착은 수용액 중에서 Zn(O,S)의 핵이 생겨 Zn(O,S) 콜로이드가 형성되며, 형성된 콜로이드가 기관에 달라붙어 이미 성장하고 있는 박막 미세조직의 치밀도를 저하시키고, 두께가 고르지 않게 되며, 표면이 거칠게 되는 등의 문제가 발생된다.

[0009] 또한, CIGS 태양전지의 하부전극과 상부전극의 증착 공정은 진공을 이용하는 스퍼터링 방법이 이용되고 있으며, 광흡수층인 CIGS 박막의 증착 역시 진공을 이용하는 증발법(Evaporation)과 스퍼터링 방법이 주로 사용되고 있으나, 버퍼층 증착공정의 경우에는 대기압에서 진행되는 화학용액증착법으로 진행되기 때문에 셀 제조과정에서 대기에 노출되어 산소와의 접촉에 의한 산화층이 형성되는 동시에, 비진공 용액공정을 이용함으로써, 전 공정의 진행속도, 즉 스루풋(throughput)이 저하되는 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1322652호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 주된 목적은 최적의 스퍼터링 증착방법을 이용하여 광학적 특성과 구조적 특성이 우수한 고품질의 Zn(O,S) 박막을 편향 발생 없이 표면이 균일하게 대면적으로 제조할 수 있는 Zn(O,S) 박막의 제조방법 및 이로 부터 제조된 Zn(O,S) 박막을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 구현예는, (a) 기판 및 황화아연 타겟을 챔버 내부에 도입 하고, 챔버 압력이 0.1 Pa ~ 1.5 Pa이 될 때까지 불활성 가스 및 산소계 가스를 유입시키는 단계; 및 (b) 상기 황화아연 타겟에 RF 파워를 65 W 이하로 인가하여 기판상에 Zn(O,S) 박막을 형성시키는 단계를 포함하는 Zn(O,S) 박막의 제조방법에 관한 것이다.

[0013] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (b) 단계에서 산소계 가스 및 불활성 가스는 1 : 50 ~ 100 비율로 유 입시키는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0014] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (b) 단계에서 Zn(O,S) 박막 형성시, 기판의 온도를 200 °C 이상으로 유지하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0015] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 (b) 단계에서 RF 파워는 30 W ~ 60 W인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0016] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 기판은 소다석회유리(sodalime glass), CIGS/Mo, CIGS/Mo/glass, 폴 리카보네이트(polycarbonate; PC), 실리콘, CdTe, MgCdTe, 폴리이미드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate; PET) 및 CdTe/SnO₂/Glass로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0017] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 산소계 가스는 O₂, O₃ 및 이들의 혼합가스로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0018] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 상기 불활성 가스는 He, Ne 및 Ar로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인 것 을 특징으로 할 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 구현예는, 상기 제조방법에 의해 제조되는 Zn(O,S) 박막을 제공한다.

[0020] 본 발명의 바람직한 다른 구현예에서, 상기 Zn(O,S) 박막은 박막 두께 70 nm ~ 200 nm의 경우, 300 nm ~ 800 nm에서의 평균 광투과도가 80 % 이상이고, 산소함량(O/S+O)은 0.3 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 Zn(O,S) 박막의 제조방법은 진공증착법인 스퍼터링 증착법을 이용함으로써, CIGS 태양전지 제조 시 하부전극부터 상부전극까지 진공증착장비에 의한 일괄 제조공정이 가능하고, 최적의 스퍼터링 증착으로 광학 적 특성과 구조적 특성이 우수한 고품질의 Zn(O,S) 박막을 표면이 균일하면서 대면적으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 산소 유량변화에 따른 Soda Lime Glass 기판 위에 증착된 Zn(O,S) 박막 표면 형상을 나타낸 SEM 사진 (200,000배)으로, (a)는 실시예 1의 Zn(O,S) 박막이고, (b)는 실시예 4의 Zn(O,S) 박막이며, (c)는 실시예 5의

Zn(O,S) 박막이고, (d)는 비교예 5의 Zn(O,S) 박막이다.

도 2는 기판 온도변화에 따른 Soda Lime Glass 기판 위에 증착된 Zn(O,S) 박막 표면 형상을 나타낸 SEM 사진 (200,000배 및 150,000배)으로, (a)는 실시예 1의 Zn(O,S) 박막이고, (b)는 비교예 1의 Zn(O,S) 박막이며, (c)는 비교예 5의 Zn(O,S) 박막이고, (d)는 비교예 6의 Zn(O,S) 박막이다.

도 3은 실시예 1 및 4와 비교예 1에서 제조된 Zn(O,S) 박막의 XPS(O 1s)분석 그래프이다.

도 4는 실시예 1 및 4와 비교예 1에서 제조된 Zn(O,S) 박막의 XPS(S 2p)분석 그래프이다.

도 5는 실시예 1 및 4와 비교예 1에서 제조된 Zn(O,S) 박막의 XPS(Zn 2p_{3/2})분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0025] 본 발명은 일 관점에서, (a) 기판 및 황화아연 타겟을 챔버 내부에 도입하고, 챔버 압력이 0.1 Pa ~ 1.5 Pa이 될 때까지 불활성 가스 및 산소계 가스를 유입시키는 단계; 및 (b) 상기 황화아연 타겟에 RF 파워를 65W 이하로 인가하여 기판상에 Zn(O,S) 박막을 형성시키는 단계를 포함하는 Zn(O,S) 박막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0026] 보다 구체적으로, 종래 Zn(O,S) 박막 제조에 사용되는 화학용액증착법은 용액상에 Zn(O,S) 입자들을 생성시켜 기판에 증착하는 방식으로, 박막의 증착이 용이하고 저렴한 장점이 있으나, 증착 조건에 매우 민감하여 재현성이 나쁘고, 박막 조성의 제어가 어려우며, 대면적의 증착이 어려운 문제점이 있었다.
- [0027] 이에 본 발명에서는 대기압에 노출되지 않고, 진공하에서 박막을 증착하는 스퍼터링 증착법을 이용함으로써, 증착과정에서 불순물의 유입을 차단하는 동시에 기존의 하부전극 및 광흡수층의 증착 방식과 동일한 스퍼터링 증착법으로 버퍼층을 제조할 수 있고, 박막의 우수한 균일성과 재현성을 확보할 수 있으며, 대면적 증착에도 적합하다.
- [0028] 또한, 본 발명에서는 스퍼터링 증착법에 있어서 주요 변수인 파워, 증착 압력, 기판 온도 등의 변수들을 조절하여 최적의 증착 조건을 도출하고, 이를 통해 보다 우수한 특징을 가지는 Zn(O,S) 박막을 제조할 수 있다.
- [0029] 본 발명에 따른 스퍼터링 증착법을 이용한 Zn(O,S) 박막 제조방법을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0030] 먼저, 기판 및 황화아연(ZnS) 타겟을 챔버 내부에 도입하고, 산소계 가스 및 불활성 가스의 혼합가스를 유입시킨다(a 단계).
- [0031] 본 발명에 따른 제조방법에서 사용되는 챔버로는 통상의 스퍼터링 증착장치에서 진공 형성이 가능한 챔버이면 제한 없이 사용 가능하고, 그 내부에는 기판 및 타겟을 탑재할 수 있는 홀더; 가스를 공급하기 위한 가스 공급관; 기판을 일정한 온도로 유지할 수 있는 온도 조절장치가 구비될 수 있다.
- [0032] 또한, 챔버 외부에는 RF power를 인가시키는 건(gun)이 장착되고, 상기 건은 챔버내의 타겟 홀더와 연결되어 있으며, 이들은 냉각수로 냉각되고, 반응기 내부의 가스를 흡입하여 배기할 수 있는 진공 펌프가 연결될 수 있으나, 이제 제한되지 않고 통상의 스퍼터링 증착장치이면 사용가능하다.
- [0033] 이때, 상기 황화아연 타겟은 KOJUNDO Chemical Laboratory CO, LTD 등에서와 같이 일반적으로 상용화되고 있는 제품이나, 통상적인 방법으로 제조되는 황과 아연의 혼합물 타겟이면 제한 없이 사용가능하다.
- [0034] 또한, 상기 불활성 가스는 He, Ne 및 Ar 가스로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있고, 산소계 가스는 O₂, O₃ 및 이들의 혼합가스로 구성된 군에서 선택될 수 있다.
- [0035] 상기 산소계 가스 및 불활성 가스는 $6 \times 10^{-7} \sim 3 \times 10^{-6}$ torr($8 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-4}$ Pa)의 진공도에서 챔버 압력이 0.1 ~ 1.5 Pa가 될 때까지 통상의 스퍼터링 증착에서 사용하는 방법으로 챔버 내로 유입시킬 수 있다.
- [0036] 상기 불활성 가스 및 산소계 가스로 채워진 챔버의 압력은 0.1 ~ 1.5 Pa로, 만일 챔버 압력이 0.1 Pa 미만일 경우에는 제조된 Zn(O,S) 박막의 투과도와 밀도가 저하되고, 박막 표면에 핀홀 현상이 형성되는 문제가 발생할 수

있으며, 1.5 Pa를 초과할 경우에는 플라즈마 자체의 밀도는 증가하지만, 플라즈마 내의 입자들이 산란(Scattering) 현상이 발생하고 평균 자유행로(mean free path)가 감소하여 전체적인 스퍼터링 yield가 감소하게 되는 문제점이 있다.

[0037] 이때, 산소계 가스 및 불활성 가스의 주입 비율은 1 : 50 ~ 100 일 수 있다. 산소계 가스 및 불활성 가스의 주입 비율이 1 : 50 이상일 경우에는 활 효과(bowing effect)에 의해 밴드갭이 감소하는 영역에 이르는 것을 방지하여 황화아연 박막에 산소 함유 Zn(O,S) 박막을 효과적으로 제조할 수 있다. 만일, 밴드갭이 감소하면 단파장 영역에서 빛의 흡수를 통한 손실이 일어나 양자 효율이 감소하는 문제가 발생된다. 또한, 산소계 가스 및 불활성 가스의 주입 비율이 1 : 100 이하인 경우에는 황화아연이 박막 조성과 구조적 특성이 산화아연(ZnO)에 가까워져 광흡수층과의 격차 불일치가 발생하는 것을 억제시킬 수 있다.

[0038] 상기 기판은 스퍼터링 증착법으로 Zn(O,S) 박막이 형성될 수 있는 재질의 기판이면 제한 없이 사용 가능하고, 그 예로 폴리이미드 등과 같은 유연한 플라스틱 소재의 기판, 소다석회 유리(sodalime glass), CIGS/Mo, CIGS/Mo/glass, 폴리카보네이트(polycarbonate; PC), Si, CdTe, MgCdTe 등의 반도체 기판, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET) 등으로 선택될 수 있다.

[0039] 전술된 바와 같이, 챔버 내로 산소계 가스 및 불활성 가스가 유입되면, 상기 황화아연 타겟이 장착되어 있는 건에 RF 파워를 인가하여 방전을 진행시키고, 방전에 의해 발생하는 불활성 가스의 양이온을 음극으로 대전된 표적 재료인 황화아연 타겟 입자 표면에 충돌시킨 다음, 상기 황화아연 입자들과 불활성 가스의 충돌로 상기 황화아연 입자가 증기상의 원자형태로 방출되고, 반응성을 가진 산소계 가스는 증기상의 황화아연과 반응하여 기판상에 코팅됨으로써 박막을 형성하게 된다(b 단계).

[0040] 이때 사용되는 RF 파워 세기는 65 W 이하, 바람직하게는 30 ~ 60 W일 수 있는데, 만일 RF 파워가 65 W를 초과하는 경우에는 플라즈마 밀도의 증가에 따른 아르곤 등과 같은 불활성 가스 이온의 증가에 의하여 황화아연 타겟의 스퍼터링 yield가 증가하여 증착 속도가 증가하나, 큰 이온의 충격이 기판으로 전해져 박막 손상이 발생된다.

[0041] 또한, 상기 Zn(O,S) 박막 형성 단계에서 기판의 온도가 200 °C 미만인 경우에는 낮은 이동도(mobility)로 인하여 충분한 결정성장이 일어나지 않아 박막의 부착력이 낮아지게 되므로, Zn(O,S) 박막 형성 시, 박막의 표면 균일도를 위하여 기판의 온도를 200 °C 이상으로 유지시키는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 200 ~ 400 °C인 것이 안정적인 박막 형성 측면에서 좋다.

[0042] 본 발명에 따른 제조방법에서 기판의 온도, 산소계 가스와 불활성 가스의 유입량 등을 조절하여 원하는 두께의 Zn(O,S) 박막을 얻을 수 있고, 바람직한 Zn(O,S) 박막의 두께는 10 nm ~ 200 nm 일 수 있다.

[0043] 본 발명은 다른 관점에서, 상기 제조방법에 의해 제조되는 Zn(O,S) 박막에 관한 것이다.

[0044] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 Zn(O,S) 박막은 표면이 균일하면서 대면적으로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, Zn(O,S)의 혼합구조가 잘 형성되어 있고, 박막 두께 70 ~ 200 nm를 기준으로 300 ~ 800 nm 파장범위에서 평균 광투과도가 80 % 이상이고, 에너지 분산 분광법을 이용하여 측정된 박막의 산소함량(O/(S+O))이 0.3 이상으로, 광학적 특성 및 구조적 특성이 우수하여 CIGS 태양전지의 버퍼층, 상부전극인 ZnO 역할을 수행할 수 있으며, 광 흡수층을 보호하여 CIGS 태양전지의 높은 효율에 대한 가능성을 제공할 수 있다.

[0045] 아래의 실시 예를 통하여 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명의 한 예시에 불과한 것으로서 본 발명의 특허 청구 범위가 이에 따라 한정되는 것은 아니다.

[0046] <실시예 1>

[0047] Zn(O,S) 박막을 증착하기 전, 탈이온수, 에탄올 및 아세톤으로 소다석회유리(sodalime glass)를 초음파 세척한 후에 아세톤으로 다시 한번 유리표면을 닦고, 유리를 챔버에 장착하고, 상기 챔버를 배기 펌프로 배기하여 반응기 압력을 3.0×10^{-6} Torr가 되도록 하였으며, 기판의 온도를 200 °C로 승온시켜 유지하였다. 타겟(KOJUNDO Co., LTD)과 기판의 거리를 70 mm로 조절하고, 고른 증착을 위해 1분당 12회 정도의 회전속도로 기판을 돌린 다음, 플라즈마를 생성하기 위해 아르곤 50 sccm 및 산소 0.5 sccm을 챔버 내부로 주입하였다. 상기 챔버의 압력을 0.13 Pa로 유지시킨 뒤, 60 W로 RF 플라즈마를 내부에 형성시키고 3600초 동안 증착을 진행시켜 박막 두께가 175 nm인 Zn(O,S) 박막을 제조하였다. 이때 증착 조건들을 하기 표 1에 기재하였다.

[0048] <실시예 2 내지 8과 비교예 1 내지 6>

[0049] 실시예 1과 동일한 제조방법으로 기판상에 Zn(O,S) 박막을 제조하되, 하기 표 1에 기재된 스퍼터링 증착 조건으로 제조하였다.

표 1

[0050]

구분	챔버 압력 (Pa)	RF 파워세기 (W)	기판의 온도 (℃)	산소 유입량 (sccm)	아르곤 유입량 (sccm)
실시예 1	0.13	60	200	0.5	50
실시예 2	0.13	60	200	0.6	50
실시예 3	0.13	60	200	0.7	50
실시예 4	0.13	60	200	0.8	50
실시예 5	0.13	60	200	1.0	50
실시예 6	0.13	60	200	0.4	50
실시예 7	0.13	60	200	1.5	50
실시예 8	1.33	45	200	0.8	50
비교예 1	0.13	60	200	-	50
비교예 2	0.05	60	200	0.3	50
비교예 3	2.0	60	200	0.3	50
비교예 4	0.13	90	200	0.3	50
비교예 5	1.33	60	25	0.4	50
비교예 6	1.33	45	25	0.3	50

[0051] 하기 표 2는 상기 실시예 1 내지 8과 비교예 1 내지 6에서 제조된 Zn(O,S) 박막의 물성을 측정하여 나타낸 것이다.

[0052] O/(S+O)[박막의 산소함량]은 에너지 분산 분광법(energy dispersive spectroscopy)를 이용하여 측정하였고, 증착된 박막에 대하여 측정된 Zn, O 및 S 성분에 대하여 원자 백분율(atomic percent)를 산출한 다음, 박막 내 산소 함량을 계산하였다.

[0053] 광투과율은 UV-Vis 분광법(Cary 300, Varian)을 이용하여 측정하였고, 깨끗한 유리 기판을 기준으로 베이스라인을 잡은 뒤, 각각의 박막에 대하여 300 ~ 800 nm에서의 평균 광투과도를 측정하였다. 하기 표 2, 도 1 및 2의 박막 표면 균일성 및 밀도는 주사전자현미경(FESEM, HITACHI S-4300)을 이용하여 확인하였다.

[0054] 또한, Zn(O,S) 박막 형성시 산소의 도입에 따른 증착 메카니즘을 규명하기 위해 실시예 1, 4 및 비교예 1에서 제조된 박막 표면을 구성원소별 결합 에너지의 변화를 분석할 수 있는 O 1s, S 2p 및 Zn 2p_{3/2}로 narrow scan한 XPS(X-ray Photoelectron spectroscopy, ThermoScientific K-alpha)를 통하여 각각 분석하여 도 3 내지 5에 나타내었다.

표 2

[0055]

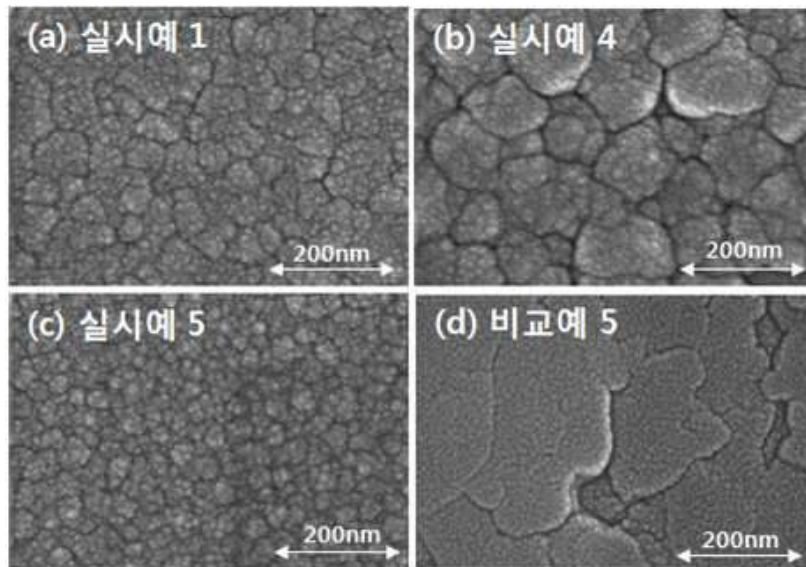
구분	O/(S+O) [박막의 산소함량]	광투과율(%)	표면 균일성
실시예 1	0.33	87.98	균일
실시예 2	0.36	88.06	균일
실시예 3	0.66	86.28	균일
실시예 4	0.68	87.39	균일
실시예 5	0.82	86.50	균일
실시예 6	0.30	84.58	균일
실시예 7	0.83	81.12	균일
실시예 8	0.64	83.27	균일
비교예 1	0.05	82.26	균일

비교예 2	0.61	72.23	불균일(핀홀 발생)
비교예 3	0.18	75.78	균일
비교예 4	0.41	30.11	균일
비교예 5	-	-	불균일(박막 벗겨짐)
비교예 6	-	-	불균일(박막 벗겨짐)

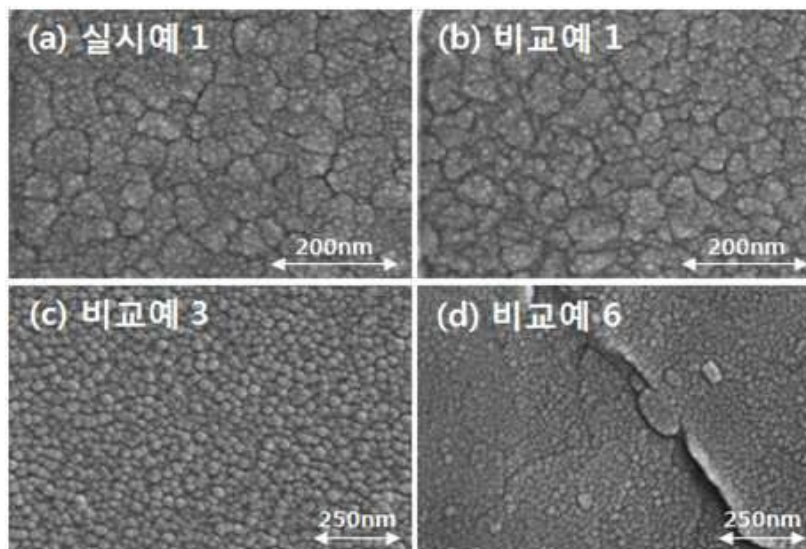
- [0056] 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 8에서 제조된 Zn(O,S) 박막은 비교예 1 내지 6에서 제조된 박막에 비해 핀홀의 발생 없이 표면이 균일하게 증착되어 있으면서 높은 산소 함유량을 보이고 있는 것으로 나타났으며, 광투과도 또한 우수한 것을 알 수 있었다.
- [0057] 특히, 비교예 5 및 6에서 제조된 Zn(O,S) 박막은 낮은 증착온도로 인한 불균일한 핵 성장이 발생되었으며, 낮은 이동도로 인하여 산소가 격자구조를 이루고 있는 황의 자리를 치환하지 못하고 물리적으로 흡착되어 있는 상태이며, 박막의 부착력이 저하되어 박막이 벗겨지는 현상이 나타났다.
- [0058] 또한, 도 1은 실시예 1, 4 및 5와 비교예 5에서 제조된 Zn(O,S) 박막의 표면 SEM 이미지로, 실시예 1, 4 및 5는 비교예 5에 비해 밀도가 향상됨을 확인할 수 있었고, 도 2에 나타난 바와 같이 실시예 1에서와 같이 200 ℃에서 증착된 박막은 높은 이동도로 인해 200 ℃ 미만에서 증착된 박막(비교예 5 및 6)보다 큰 결정을 가지는 것을 확인하였다. 이는 실시예 1에서 제조된 박막이 비교예 5 및 6에서 제조된 박막보다 낮은 전기 저항도를 가진다는 것을 예상할 수 있었다.
- [0059] 한편, 도 3에 나타난 바와 같이, 산소 가스 없이 증착한 비교예 1의 경우에는 아주 낮은 0 1s peak가 나타났고, 산소 가스를 1.0 % 및 1.6 %를 도입한 실시예 1 및 4는 0 1s에서 높은 peak를 보이는데, 이러한 peak는 530.05 eV, 530.8 eV, 531.5 eV, 532.6 eV의 결합에너지를 가진 peak으로 나뉠 수 있다. 이 중, Zn-0의 결합에너지를 나타내는 530.8 eV에서의 peak 변화가 가장 커, 산소 가스의 유량이 많아질수록 ZnS의 구조에서 Zn0로 변환되고 있음을 알 수 있었다. 530.05 eV와 531.5 eV는 격자 구조를 황과 함께 공유하고 있는 산소의 결합에너지를 의미 하므로, 격자를 공유하고 있는 산소와 황의 양도 증가함을 알 수 있었고, 532.6 eV의 결합에너지에 해당되는 산소의 결함(defects)도 증가하고 있음을 확인할 수 있었다.
- [0060] 도 4에서는 산소 유입에 따른 S 2p peak를 나타낸 것으로, 산소 없이 증착된 박막(비교예 1)의 결합에너지는 161.9 eV와 162.9 eV에서 나타나는 반면, 산소를 첨가하여 제조된 박막(실시예 1 및 4)의 결합에너지는 높게 나타났다. 이는 ZnS의 구조의 S의 자리에 O가 치환되어 들어가면서 S과 O가 경쟁하면서 생기는 변형에너지(strain energy) 때문에 높은 결합 에너지를 보이는 것으로 파악된다.
- [0061] 도 5에서는 산소 유입에 따른 Zn 2p_{3/2} peak를 나타낸 것으로, 산소 없이 증착된 박막(비교예 1)의 결합에너지는 1021.8 eV에서 나타나는 반면, 산소를 첨가하여 제조된 박막(실시예 1 및 4)의 결합에너지는 산소의 첨가로 인한 Zn-0 결합 형성으로 peak가 높은 쪽으로 이동하여 순수한 ZnO의 결합에너지인 1022.3 eV에 가까워지는 것을 볼 수 있었다.
- [0062]
- [0063] 본 발명의 단순한 변형 또는 변경은 모두 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며 이러한 변형이나 변경은 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

도면

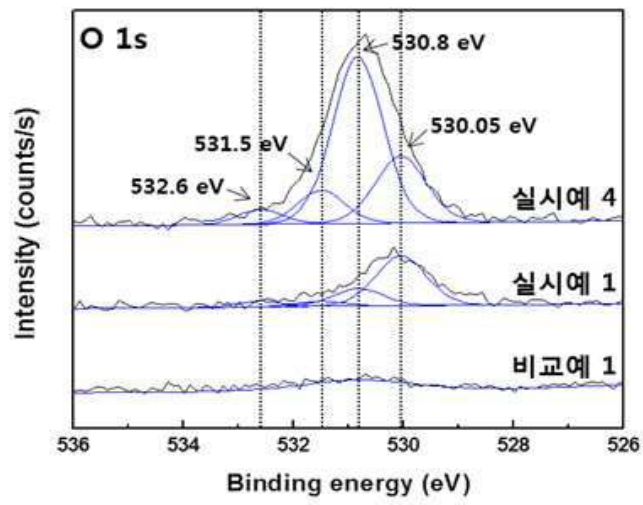
도면1



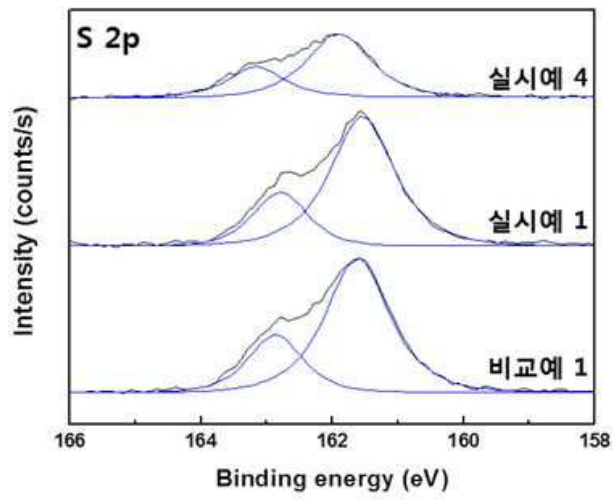
도면2



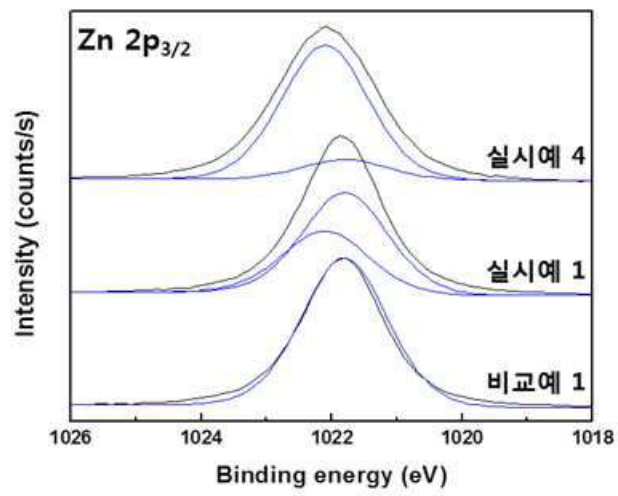
도면3



도면4



도면5



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

평균 광투과도가 85% 이상

【변경후】

평균 광투과도가 80% 이상