

RF Sputter 방법으로 제조한 투명전도막 ZnO 특성

최 병 호

금오공과대학 재료공학과

Properties of Transparent Conducting Zinc Oxide Films Prepared by RF Sputtering

Byung-Ho Choi

Department of Materials Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology

초 록 Ga 첨가효과 및 Sputter 제조조건이 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 ZnO 분말과 Ga₂O₃ 분말을 소결하여 타겟트를 제조하여 Sputter법으로 유리기판에 Ga-doped ZnO 다결정 박막을 제조하였다. RF 전력밀도, 아르곤 개스압력 및 Ga 함유량을 최적화한 후 제조한 투명한 Ga-doped ZnO 박막의 비저항은 10^{-3} ohm-cm이며, undoped 및 Ga-doped ZnO 박막의 전자농도는 각 10^{18} , $10^{21}/\text{cm}^3$ 이었다.

공기와 질소분위기에서 열처리를 행하였을 때 Ga-doped ZnO 박막의 비저항은 10^2 order 증가하였다. 가시광영역의 투과율은 80% 이상이였으며, Ga 함유량이 증가하면 optical band gap도 넓어졌다.

Abstract Ga-doped polycrystalline ZnO films on glass substrates were prepared by sputtering the targets, which had been prepared by sintering discs consisting of ZnO powder and various amounts of Ga₂O₃, to investigate the effects of gallium doping and sputtering conditions on electrical properties. Optimizing the RF power density, argon gas pressure and gallium content, transparent Ga-doped ZnO films with resistivity less than 10^{-3} ohm-cm are obtained. Electron concentration of undoped and Ga-doped ZnO films are order of 10^{18} and $10^{21}/\text{cm}^3$ respectively. After heat treatment in air and N₂ atmosphere, the resistivity of Ga-doped ZnO films increases by about two orders of magnitude. The optical transmission is above 80% in the visible range and the optical band widens as the Ga content increases.

1. 서 론

최근에는 투명전도막(Transparent conducting films)의 응용분야가 태양전지, heat mirror, 광전자 소자 및 가스센서 등으로 크게 확대됨으로 더욱 관심이 고조되고 있다. 특히 Sn을 dopant로 첨가한 ITO는 비저항이 $7 \times 10^3 - 5 \times 10^4$ ohm-cm, optical band gap이 3.75eV로 투과율이 매우 높아(>80%) 가장 널리 사용되어 왔다. 그러나 In 재료가 비싸다는 문제점을 내포하고 있었다. 이러한 고가의 In을 대체할 수 있고, 값이 싸고 고온에서 안정된 투명전도막 연구에 많은 관심이 집중되었다.

Nakayama 등¹⁾은 인쇄, 소결법으로 제조한 CdS/CdTe 태양전지는 window로써 뿐만 아니라 front contact으로 Ga-doped CdS 박막을

사용하였다. 또한 고효율 소결체 CdS/CdTe 태양전지는 doping를 행하지 않고도 제조할 수 있는 연구결과²⁾가 발표되었다. CdS층 보다 band gap이 더 넓은 투명전도 박막은 이종접합 태양전지 등에 유리하다. 최근 F-doped SnO₂나 undoped ZnO 박막이 CdS/CdTe³⁾, CdS/InCuSe₂⁴⁾ 박막 태양전지에 투명전극으로도 우수함이 보고되었다.

Minami 등⁵⁾은 2wt% Al을 첨가한 ZnO target를 이용하여 magnetron sputtering법으로 제조한 ZnO 박막은 전기전도도가 우수할 뿐만 아니라 (2×10^{-4} ohm-cm) 가시광 영역에서 광투과율이 80% 이상이었다.

C.X.Qiu와 I.Shih⁶⁾는 dopant로 In과 Sn를 첨가하였으며 같은 방법으로 ZnO 박막을 제조한 결과 비저항이 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ ohm-cm이었다.

본 연구에서는 Ga dopant를 첨가했을 때

RF sputtering 방법으로 제조한 ZnO 박막이 Ga₂O₃ 첨가량의 변화 및 제조조건에 따른 전기 전도성 및 광학적 특성 변화에 관해 연구하였다. 또한 태양전지등에 적용하기 위해 ZnO 박막의 고온 열처리를 행하여, 열적안정성등을 알아 보았다.

2. 실험 방법

RF Sputtering (frequency 13.56 MHz) 장치를 이용하여 Ga 첨가량을 여러가지로 변화시켜 ZnO 박막을 제조하였다. Sputtering 장치에 사용된 target는 순도 5N의 ZnO 및 Ga₂O₃ 분말을 사용하여 제조하였으며, Ga 첨가량에 따라 전기, 광학적 특성이 변할 것으로 예상되므로 Ga₂O₃ 분말의 무게비를 2,5,7.5,10 및 15wt%로 선택하였다. 각 분말을 weighting 한 후 50분간 mixing을 행하여 1차 성형은 uniaxial 방향으로 100kg/cm² 압력을 가하여 disc를 제조한 후 성형성을 높이기 위해 2차 성형인 cold isostatic press로 성형하였다. 이때 성형후 크기는 직경이 ~126mm, 두께 ~4.2mm이었다. 900°C, 1시간, 공기중에서 소성을 행하여 뒤틀림이 없고, 평활도가 뛰어난 ZnO disc를 제작할 수 있었다. 이때 소성밀도를 측정된 결과 이론 밀도의 ~80%로 치밀화 되었음을 알았다.

유리기판(Corning 7059)은 가열을 하지 않았고, 타겟트와 기판간의 거리는 5cm로 고정하였다. Rotary 및 diffusion pump를 사용하여 4×10⁻⁶ Torr까지 진공화 시킨 후에 고순도 아르곤(5N, Takachiho)을 mass flow controller (Tylan Ro-28)를 통해 chamber내로 주입시키고 pirani gauge로 조절하였다.

타겟트의 세척을 위해 presputter etching을 수분한 행한 후 RF 전력밀도 0.42-2.10W/cm², 아르곤 개스밀도 5-80mm Torr 범위에서 박막을 증착시켰다.

전극은 오음접촉을 만들기 위해 In-Ag paste를 사용하여 200°C, 질소분위기에서 10분간 열처리를 행하였다. 비저항, 캐리어 농도 및 이동도는 Van der Pauw 법을 optical transmission spectra는 spectrophotometer (Varian Super Scan)를 이용하였다. X-ray diffractometer(Rigaku Ru-200B) 및 Auger electron spectroscopy(Perkin Elmer, PHI 610

multiprobe system) 등을 이용하여 박막의 결정구조 및 정량분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 RF 전력 밀도 의존성

아르곤 개스 압력을 5mm Torr 상태에서 RF 전력밀도를 변화시켜 5wt% Ga₂O₃ 박막을 증착한 후 증착속도, 박막두께 및 비저항을 측정된 것이 Fig. 1이다. Fig. 1를 보면 RF 전력 밀도가 증가할수록 증착속도는 실험적으로 증가하나, 비저항은 0.84Wcm⁻² 부근에서 최소치를 갖는다. RF 전력밀도가 0.84Wcm⁻² 이하에서 제조된 ZnO 박막의 비저항은 0.84Wcm⁻²에서 제조된 시편의 두께가 ~3000Å에 비해 두께가 얇기 때문에(1300~1600Å) surface scattering에 의해 비저항이 증가한 것으로 여겨진다. 반면 0.84Wcm⁻² 이상 증가시켰을 때 비저항이 증가한 것은 RF 전력밀도가 증가하므로 증착속도는 증가하나, energetic ion 등에 의한 ZnO 박막에 충격이 증가하여 막의 결함밀도가 증가하므로 전기전도 현상에 방해를 주는 것으로 추정한다⁷⁾.

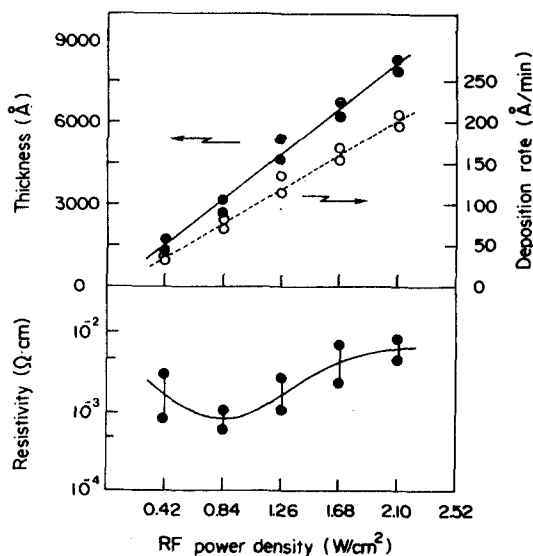


Fig. 1. Dependences of resistivity and deposition rate of 5wt% Ga₂O₃-doped ZnO films prepared at an argon gas pressure of 5mTorr sputtering power density.

3.2 아르곤 개스 압력 의존성

Fig. 2는 RF 전력밀도를 0.84Wcm⁻²로 정하

고 5wt% Ga-doped ZnO 타겟을 이용하여 아르곤 개스압력에 따른 증착속도, 박막두께 및 비저항을 측정하였다. Fig. 2를 보면 아르곤 개스 압력이 2-5mm Torr일때 증착속도는 67-69 Å/min이었으나 아르곤 개스 압력이 증가할수록 증착속도는 감소하는 것을 볼 수 있다. 그 이유는 아르곤 개스 압력이 증가할수록 타겟트와 기판간에 흐르는 discharge current는 포화되나, Zn, Ga 및 O 이온들은 증가된 아르곤 플라즈마 이온 농도를 통과하여 기판에 증착되지 않고 타겟트로 되돌아가는 현상등에 기인하는 것으로 여겨진다. 아르곤 개스 압력이 5mm Torr일때 가장 낮은 비저항 값을 갖으며, 압력이 증가하면 비저항이 증가하는 것을 볼 수 있다. 특히 아르곤 개스 압력이 40mm Torr 이상 증가하면 5mm Torr에 비해 비저항이 10^2 - 10^3 order 증가한다. 이러한 현상은 RF 전력밀도 의존성에서 볼 수 있듯이 얇은 두께에 의한 surface scattering에 기인하는 것으로 여겨진다.

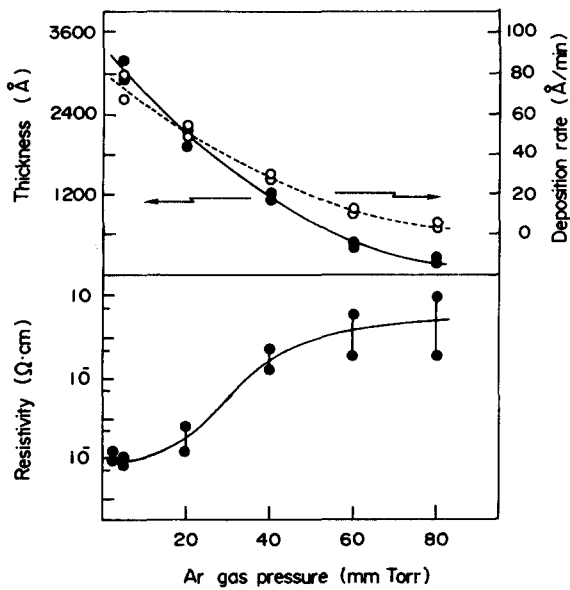


Fig. 2. Variation in the deposition rate and electrical resistivity of 5wt% Ga₂O₃-doped ZnO films with argon gas pressure.

3.3 Ga dopant 함유량 의존성

Ga dopant 첨가량에 따른 비저항, 캐리어 농도 및 이동도 등을 측정하였다. Fig. 3이다.

Fig. 3를 보면 Ga₂O₃ 첨가량이 5wt%로 증가하면 비저항은 급격히 감소하였으나 그이상 첨가하면 오히려 증가하는 현상을 볼 수 있다.

Undoped ZnO의 전자농도는 $7.5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 이며, Ga₂O₃양을 5wt%까지 증가하면 전자농도는 급격히 증가하나, 그이상 첨가하면 약 10^{21}cm^{-3} 정도로 그 이상 증가하지 않는다. 반면 전자의 이동도는 Ga₂O₃ 첨가량이 증가하면 계속해서 감소한다. 상온에서 전도대의 density of state, Nc 값은 Ziegler등³⁾에 의해 계산된 값은 $4.5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 로 발표되었으며, Ga₂O₃-doped ZnO 박막의 경우 전자농도는 10^{20}cm^{-3} 이상이므로 입계면에서 trap density 효과는 무시되어 degenerate 반도체라 할 수 있다.

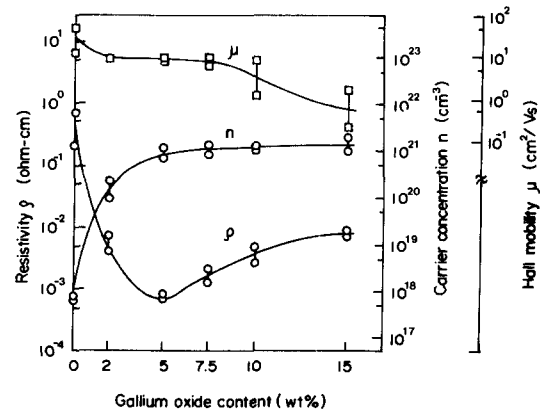


Fig. 3. Dependences of electrical resistivity, electron concentration and Hall mobility on Ga₂O₃ content in the target of the films.

ZnO-Ga₂O₃계의 상태도 및 ZnO내의 Ga 용해도에 관한 발표된 자료는 없으나 Ga이 substitutional doping 된다고 가정하여, 200°C (전극 접촉시 행해지는 온도)에서 ZnO내의 Ga 용해도는 10^{21}cm^{-3} order이다. 왜냐하면 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 5wt% Ga₂O₃-doped ZnO의 전자농도가 10^{21}cm^{-3} order이기 때문이다. ZnO 타겟트내의 5wt% Ga₂O₃는 ZnO 박막내의 Ga농도가 $1.5 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ 와 거의 동일한 값이다. 만약 이러한 가정이 맞다면, Ga₂O₃ 함유량이 5wt% 이상이면 과잉 Ga₂O₃ 입

계면에 석출하게 된다. 이러한 징후는 X-ray diffraction 분석(Cu K α , 파장 1.5405 Å)을 행한 결과인 Fig. 4를 보면 Ga양이 7.5wt% 이상 증가하면 secondary phase가 생성되는 것으로 볼 수 있다. 또한 undoped나 Ga-doped ZnO 박막은 $2\theta=33.5^\circ$ 에서 강한 피크를 보이므로 유리기판에 수직방향의 hexagonal 구조로 결정화 되었음을 알 수 있다. Fig. 3에서 보면 undoped ZnO의 전자 이동도는 $30\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ 에서 2wt% Ga $_2\text{O}_3$ -doped 박막의 경우 $7\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ 로 급격히 감소하고 Ga $_2\text{O}_3$ 가 증가할수록, 감소현상을 보인다. Ga $_2\text{O}_3$ -doped 박막은 캐리어농도가 10^{20}cm^{-3} 이상이므로 입계면에서 에너지장벽을 무시할 수 있다. 그리하여 Ga $_2\text{O}_3$ 첨가량이 5wt%까지 증가할수록 ionized impurity scattering에 의해 이동도가 감소하는 것으로 추정된다. Ga $_2\text{O}_3$ 첨가량이 7.5% 이상이 되면 입계면에 Ga이 석출되어 추가적인 scattering 효과로 더욱 더 이동도가 감소함을 볼 수 있다.

3.4 열처리 특성

RF Sputter 방법으로 제조한 ZnO 박막의 고온 처리시 발생할 수 있는 열적 안정성을 규명하기 위해 열처리 실험을 행하였다. 열처리 분위기는 질소(3N, purity)와 공기를 택하였고 600°C에서 1시간 경과후의 전기적 특성을 측정하였다.

Table 1은 undoped 및 Ga-doped ZnO 박막을 열처리 전, 후의 비저항, 이동도 및 캐리어농도의 변화를 요약한 것이다.

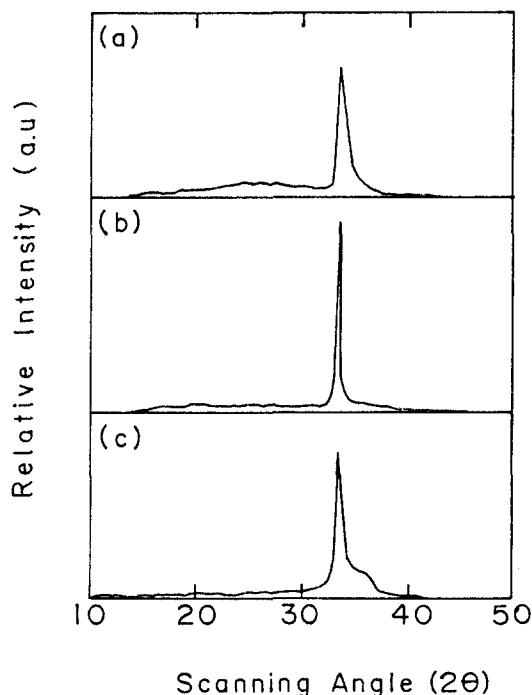


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of (a) undoped, (b) 7.5wt%, and (c) 15wt% Ga-doped ZnO films with the thickness of approximately 3000 Å deposited at RF power density of 0.84W/cm 2 and Ar gas pressure of 5mm Torr.

Table 1에 의하면 600°C, 1hr 열처리를 행

Tabel. 1 Resisivities, mobilities and carrier concentrations of undoped and Ga-doped ZnO thin films before and after heat treatment

Sample No	열 처리 전			열 처리 후					
	비저항 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	이동도 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$)	캐리어농도 (cm^{-3})	600°C, 1hr in N $_2$			600°C, 1hr in air		
				비저항 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	이동도 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$)	캐리어농도 (cm^{-3})	비저항 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	이동도 ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$)	캐리어농도 (cm^{-3})
Zo-7 (Undoped)	6×10^{-1}	4	3×10^{18}	2×10^{-1}	3	1×10^{19}	—	—	—
Z5-5 (5wt% Ga doped)	6×10^{-4}	9	1.1×10^{21}	2.2×10^{-2}	1.3	2.3×10^{20}	3.8×10^{-3}	7.3	2.3×10^{20}
Z5-15 (5wt% Ga doped)	1×10^{-3}	8.4	6.8×10^{20}	8.4×10^{-2}	0.2	4.4×10^{20}	9.5×10^{-3}	1.4	4.8×10^{20}

한 결과 undoped 시편의 비저항은 질소 분위기에서 거의 변화가 없으나, 공기중에서는 측정이 어려울 정도로 전도성을 잃어버렸다. 그 이유는 공기중에 존재하는 산소가 ZnO 박막내로 화학적 흡착으로 기인하는 것으로 여겨진다⁹⁾. 반면 Ga-doped 시편은 질소나 공기중에서 비저항은 10¹-10² order 정도 감소하나, 비교적 열적 안정성을 보였다. 그 이유는 undoped 시편에 비해 Ga이 첨가되므로 발생되었으며, ZnO 박막내에 Ga이 치환 또는 침입형으로 doping되어 extrinsic donor 역할을 하기 때문인 것으로 여겨진다. 이러한 효과는 ZnO 박막에 Al를 doping하여 거의 같은 현상을 S. Takata 등에 의해 보고 되었다¹⁰⁾.

3.5 광학적 특성

RF 전력밀도는 0.84Wcm⁻², 아르곤 가스 압력은 5mm Torr 상태에서 3000 Å 정도의 undoped 및 Ga-doped ZnO 박막의 가시광 영역에서 투과율을 측정한 것이 Fig. 5이다.

Fig. 5를 보면 Ga₂O₃ 함유량이 5wt%까지 증가하면, band edge가 짧은 파장쪽으로 이동하나, 그 이상 증가하면 큰 변화가 없음을 볼 수 있다. 이러한 Ga₂O₃ 함유량의 정성 및 정

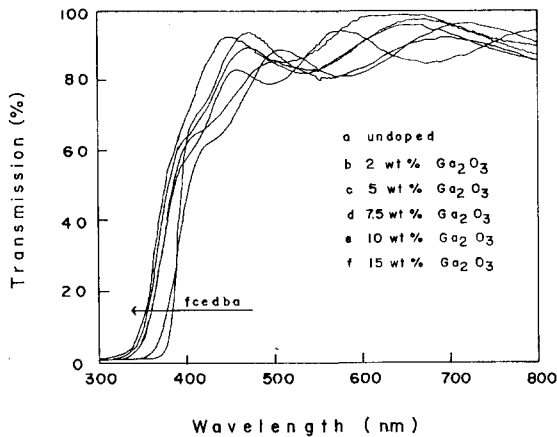


Fig. 5. Optical transmission spectra for films deposited by sputtering targets that contained various amounts of Ga₂O₃ at RF power density of 0.84Wcm⁻² and an argon gas pressure of 5m Torr.

량분석을 Auger Electron Spectroscopy를 사용하여, 그 결과를 요약한 것이 Table 2이다.

Table 2에 의하면 박막내의 relative Ga LMM Auger peak-to-peak intensities를 타겟트내의 Ga₂O₃ 무게비율과 거의 같았으며, 이러한 결과는 sputtered 박막내의 성분과 타겟트내의 성분은 동일한 것으로 여겨진다.

Table. 2 Ga LMM AUGER electron-spectroscopy peak-to-peak intensities of Ga₂O₃-doped ZnO thin films

Amount of Ga ₂ O ₃ in the target (wt.%)	Amount of Ga in the target (wt.%)	Ga LMM Auger peak to-peak intensity	Normalized peak - to - peak intensity
2	1.86	12	1.86
5	4.65	30	4.65
10	8.48	57	8.84

Absorption edge 부근에서 광학적 absorption coefficient, α¹¹⁾는

$$\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2} \dots\dots\dots(1)$$

로 표시된다. 식(1)로 부터 energy band gap를 구해본 결과 undoped 박막은 3.28eV, 5wt% Ga₂O₃-doped 박막은 3.59eV임을 알 수 있었다. 이러한 광학적 band gap의 증가는 Ga이 doping되어 전자밀도가 증가하고, 그 결과 Fermi level이 전도대내로 진입하여 degenerate 반도체가 되기 때문이며, 이런 현상은 "blue shift"라고 알려져 있으며 band gap 차이, ΔE_g와 전자농도, n간의 식¹²⁾은

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8m^*} \cdot \left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3} \cdot n^{2/3} \dots\dots\dots(2)$$

로 표시된다.

전자농도에 따른 측정치 ΔE_g간의 관계식과 Roth등¹³⁾과 Caporaletti¹⁴⁾등에 의해 발표된 자료등을 요약한 내용이 Fig. 6이다. 본 연구에서 행한 실험치는 ZnO 박막을 기상법으로 제조한 Roth 자료와 연장선상에 있음을 볼 수 있으며, 이론식(2)와 차이가 나는 것은 명확하지 않으나 Roth등에 의하면 donor 밀도가 증가하므로 donor states의 wave function이 겹쳐짐으로 유발하는 band gap narrowing 현상으로 설명하였다.

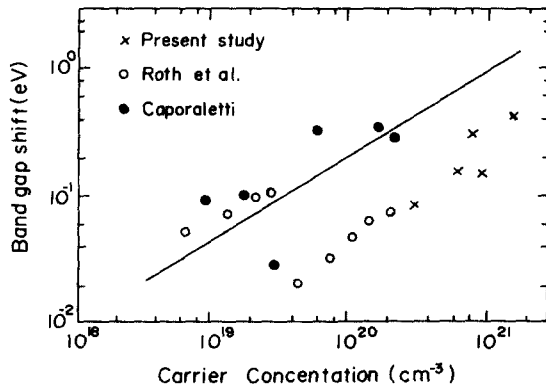


Fig. 6. Optical band gap shift as a function carrier concentration in ZnO films.

4. 결 론

Ga 첨가 효과 및 Sputter 제조조건이 전기적 특성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 ZnO 분말과 Ga₂O₃ 분말을 소결하여 타겟트를 제조하여 유리 기판에 Ga-doped ZnO 다결정 박막을 제조한 실험을 행하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. RF Sputtering법에 의한 Ga-doped ZnO 박막 제조시 가하는 RF 전력밀도는 0.84W/cm², 아르곤 개스 압력은 5mm Torr일때 가장 낮은 비저항의 Ga-doped ZnO 박막을 얻었다.
2. ZnO 박막내의 Ga dopant 농도가 ~1.5 × 10²¹/cm³일때, 가장 낮은 비저항값을 나타내었다. 그 이유는 Ga 첨가량을 ~1.5 × 10²¹/cm³까지 증가시켰을 때, 전자농도는 증가한 반면, 전자 이동도는 감소하였기 때문이다.
3. 전자농도가 1.5 × 10²¹/cm³ saturation 된다는 결론 2)의 사실에서 200°C에서 ZnO내의 Ga 용해도는 약 1.5 × 10²¹/cm³로 추정된다.
4. Ga-doped ZnO 박막을 고온열처리 (600°C, 질소분위기 1시간)를 행하였을때, 비저항이 10¹~10² order 증가하는, 비교적 안정된 열적특성을 보였다.
5. Undoped나 Ga-doped ZnO 박막은 가시광

영역에서 투과율이 80% 이상이였다. 또한 undoped ZnO의 optical band gap를 측정 한 결과 3.28eV이였으며, Ga-doped 박막은 undoped 박막에 비해 absorption edge가 짧은 파장쪽으로 이동하여 optical band gap이 증가하였다. 이때 Ga-doped ZnO의 캐리어 농도(3 × 10²⁰~1.5 × 10²¹/cm³) 증가에 따른 optical band shift는 linear하게 증가하였다.

참 고 문 헌

1. N. Nakayama et. al, Jpn. J. Appl. Phys., **19**, 703 (1980)
2. Y. K. Jan and H. B. Im, J. Electrochem. Soc., **135**, 1658 (1988)
3. T. L. Chu et. al, Proc. 19th Photo. Spec. Conf., New Orleans, LA, IEEE, New York, 1466 (1987)
4. W. Chesarek, K. Mitchell, A. Marson and L. Fabick, Sol. Cells, **24**, 263 (1988)
5. T. Minami, H. Nanto and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys., **23** L280 (1984)
6. C. X. Qiu and I. Shih, Sol. Energy Mater., **13**, 75 (1986)
7. B. Chapman, Glow Discharge Processes, Wiley, New York, pp. 213 (1980)
8. E. Ziegler et. al, Phys. Status Solidi. A, **66**, 635 (1981)
9. T. Minami, H. Nanto, S. Shooji and S. Takata, Thin Solid Films, **111**, 167 (1984)
10. S. Takata, T. Minami and H. Nanto, Thin Solid Films **135**, 183 (1986)
11. A. L. Fahrenbruch and R. H. Bube, Fundamentals of Solar Cells, Academic Press, New York, pp. 49, (1983)
12. E. Burstein, Phys. Rev., **93**, 632 (1954)
13. A. P. Roth et. al, Sol. st. Comm., **39**, 1269 (1981)
14. O. Caporaletti, Sol. En. Mat., **7**, 65 (1982)

감사의 말씀

이 연구는 91년도 한국과학재단 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.