

## 분사증기법에 의해 형성된 ZnO 투명전도막에서 기판온도가 막 특성에 미치는 영향

이환수 · 주승기

서울대학교 공과대학 금속공학과  
(1993년 12월 16일 접수)

### Effect of Substrate Temperature on the Properties of ZnO Transparent Conducting Thin Film Prepared by the Vapour Spraying Method

Hwan Soo Lee and Seung-Ki Joo

Dept. of Metallurgical Engineering, Seoul National University  
(Received December 16, 1993)

#### 요 약

광전 소자에서 투명전극으로 응용되는 ZnO 박막을 슬라이드 유리위에 반응조내를 불활성 분위기로 유지하고 대기압하에서 증기분사방식으로 형성하였다. 증착된 ZnO 투명전도막은 구조적, 광학적, 전기적 성질이 기판온도에 크게 좌우되었고 투명전도막으로 사용하기 위해서는 최적의 증착온도범위가 존재하였다. 그보다 높은 온도범위에서는 반투명한 막이 얻어졌다. 최적 온도범위에서 증착된 시편에 대해 흡수계수로부터 대역폭(bandgap)을 결정하였으며 Hall 이동도와 전하반송자 농도를 조사함으로써 박막내의 전기적 특성을 고찰하였다.

#### ABSTRACT

ZnO transparent conducting thin film, which is a strong candidate for a transparent electrical contact in optoelectronic devices, was prepared by the vapour spraying method on the slide glass in nitrogen ambient at the atmospheric pressure. The structural, optical and electrical properties of films show a strong dependence on substrate temperature, and the optimum range of deposition temperature existed to obtain TCO(Transparent Conducting Oxide) films. At the higher temperatures, milky films were obtained. In such optimum range, the bandgap in ZnO films was determined from the spectral dependence of absorption coefficient and electrical characteristics were characterized with by the Hall mobility and carrier concentration.

#### 1. 서 론

태양전지나 평판표시 소자 등과 같은 광전 소자에는 투명성이 뛰어나면서 전기저항이 낮은 투명 전도막이 필수적이다. 최근에는 이러한 광전 소자의 중요성이 부각됨에 따라 효율 및 반응속도 등에서 많은 발전을 가져왔으며 이에 따라 투명전도막의 투명성과 전도성을 향상시키기 위해 많은 연구가 집중되고 있다. 현재 투명전도막으로는 ITO(Indium Tin Oxide) 박막이 상용화되고 있으나 고가의 인듐원을 사용하므로 가격이 비싸고 플라즈마처리시 열화되는 단점<sup>1,2)</sup>을 보완하기 위해 ZnO

박막에 대한 연구가 행해지고 있다. ZnO는 대역폭(band gap)이 3.3 eV인 n형 반도체로서 광투과성과 C축(002) 방향의 압전성이 뛰어나며 다양한 범위의 비저항을 갖는 재료이다. ZnO 박막을 형성하는 방법으로는 진공열증착<sup>3)</sup>, 화학증기증착<sup>4,5)</sup> 및 스퍼터링<sup>6,7)</sup> 등의 방법이 있으며 최근에는 rf 마그네트론 스퍼터링에 의해 증착된 ZnO 박막이 우수한 특성을 나타내므로 이 방법이 주류를 이루고 있다. 그러나 ZnO 박막을 태양전지나 평판표시 소자에 쓰이는 투명전도막으로 응용하기 위해서는 효율을 높이기 위해 증착 면적을 크게하는 것이 요구되어 지는데 스퍼터링에 의해 증착된 ZnO 박막은 높은 진공

하에서 증착되므로 넓은 면적에 대해 증착하기가 어려워 이를 대체하기 위해 화학증기 증착, 분무 열분해(spray pyrolysis) 등의 방법이 시도되고 있으나 아연원으로 고가의 금속 유기물원(metalorganic source)을 사용해야 되고 증착된 박막내에 잔류 불순물의 농도가 높다는 점 등 이를 실재에 적용하는데에는 여러가지 문제점이 있다. 본 연구에서는 지금까지 보고된 적이 없는 증기분사 산화방식에 의해 대기압하에서 열증착과 화학증기증착의 특성을 동시에 이용하여 ZnO 투명전도막을 형성하는 방법을 개발하였다. 이 방식은 불순물에 의한 오염이 적고 ~300°C 정도에서 증착되므로 기판에 대한 제한이 적으며 대면적화가 용이하다는 장점을 갖고 있다. 본 연구에서는 이렇게 형성된 ZnO 투명전도막에 대해 구조적, 광학적, 전기적 특성을 분석하였다.

### 2. 실험방법

본 연구에서는 에어커튼(Air Curtain)을 사용하여 챔버내를 불활성 분위기로 만든 후 산소 분석기를 사용하여 증착 중 챔버 내의 산소 농도가 0.02% 이하로 유지됨을 확인하였다. 이렇게 함으로써 기화된 아연증기가 임의로 산화되는 것을 막았으며 에어커튼의 구조 및 불활성 분위기 형성을 위한 실험조건은 참고문헌에 자세히 설명하였다<sup>10</sup>. 실험에는 Fig. 1과 같이 고안된 장치를 사용하였다. 질소를 사용하여 챔버내를 불활성 분위기로 유지한 후 노즐을 통해 반송기체인 질소를 사용하여 H<sub>2</sub>O를 기화된 아연기체에 분사시킴으로써 ZnO 박막을 형성하였다. 아연조(Zinc Evaporator)의 온도는 850~900°C로 유지하고 아연조 내에서 기화된 아연증기를 챔버내로 분사시키기 위하여 고순도 질소를 반송기체로 사용하였으며 이때 질소에 의해 아연증기가 냉각되는 것을 막기 위하여 질소를 충분히 예열한 후 아연조내로 불어 넣었다. 기판으로는 슬라이드 유리를 사용했으며 노즐과

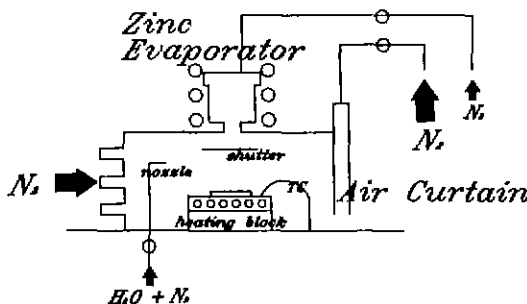


Fig. 1. Schematic diagram of deposition apparatus.

기판과의 거리는 5 cm로 고정하였다. 증착 중 기판온도는 온도조절장치(HY-72D)에 의해 ±3 K 내에서 조절했고 200~400°C 범위에서 기판온도가 ZnO 박막의 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 반송기체로 사용한 질소가스는 500 cc/min로 그 유량을 고정시켰으며 기화된 아연기체에 분사시키는 H<sub>2</sub>O는 Bubbler를 이용하여 공급하였다. 증착된 ZnO 박막의 면저항은 4-탐침법을 이용하였으며 α-Step을 사용하여 측정된 두께로부터 비저항을 계산하였다. 박막내의 전자반송자의 농도와 Hall 이동도는 상온에서 van der Pauw 방법으로 측정하였고 이때 가해진 자장은 3000 G였다. 광학적 성질은 HP diode array 8452A 분광계를 이용하여 300~820 nm의 파장범위에서 투과율(transmission)을 측정하였으며 이로부터 얻은 흡수계수를 이용하여 광학적 대역폭을 결정하였다. 광학적 대역폭은 다음과 같이 주어지며 이때 n은 k-공간에서 전자의 천이 특성을 나타내는 상수로 1/2, 1, 2, 3등의 값을 갖는다<sup>21</sup>.

$$\alpha(\nu) = \frac{B(h\nu - E_{opt})^n}{h\nu} \quad (1)$$

여기서 α는 흡수계수, h는 플랑크상수, ν는 진동수, E<sub>opt</sub>는 광학적 대역폭을 나타낸다. 이때 박막의 구조는 SEM, XRD 등을 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 동일한 분사 조건하에서 기판온도만을 변화

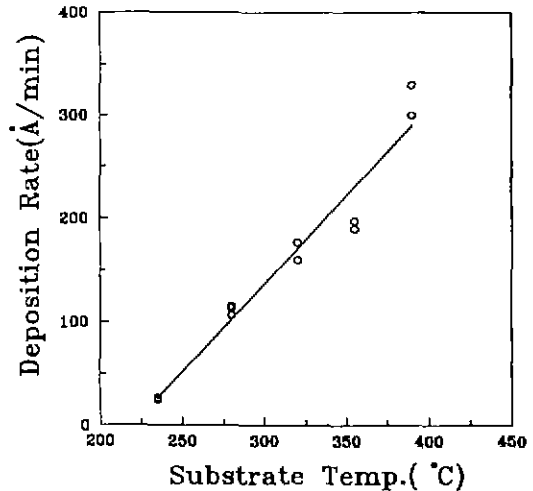


Fig. 2. Variation in the deposition rate with various substrate temperatures.

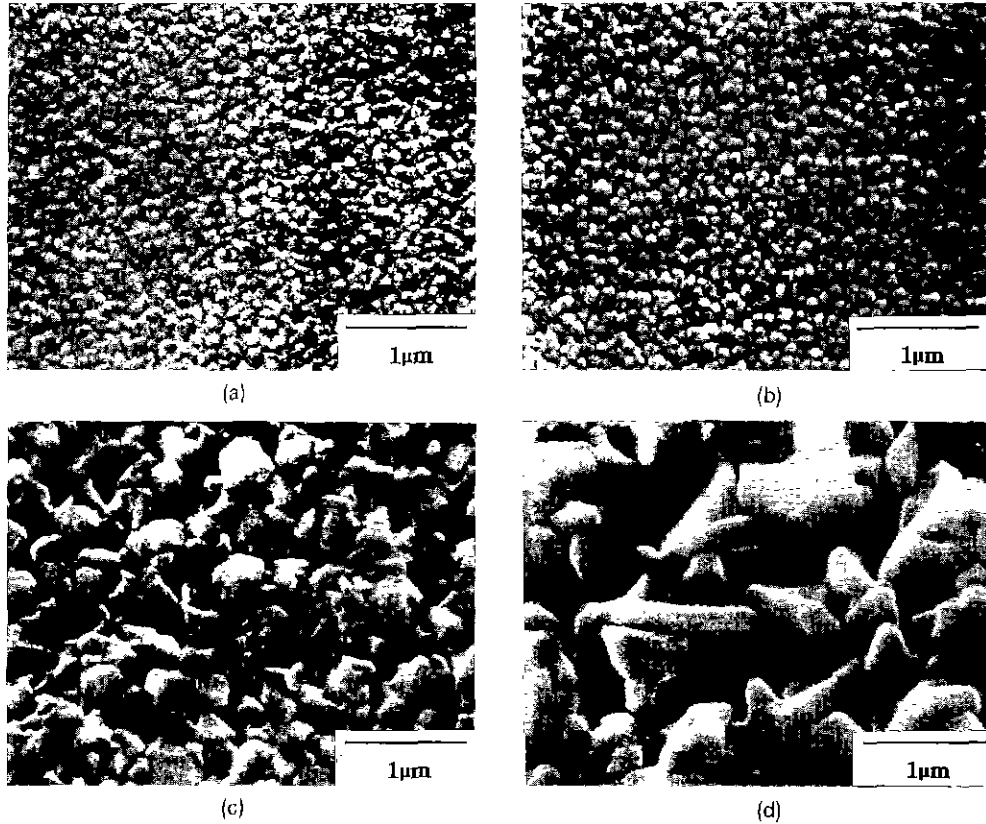


Fig. 3. SEM micrographs of ZnO thin films deposited at various substrate temperatures; (a)  $T_s=280^\circ\text{C}$ , (b)  $T_s=320^\circ\text{C}$ , (c)  $T_s=355^\circ\text{C}$  and (d)  $T_s=390^\circ\text{C}$ .

시키고 이때 나타나는 증착속도의 변화를 도식한 것이다. 기판온도가 증가할수록 증착속도가 커지며  $280\sim 390^\circ\text{C}$ 에서는  $100\sim 330 \text{ \AA}/\text{min}$ 을 나타냈다. 그러나 기판온도가  $280^\circ\text{C}$  이하인 경우에는 증착속도가  $25 \text{ \AA}/\text{min}$  정도로 매우 낮기 때문에 본 연구에서는 증착속도가  $\text{ \AA}/\text{min}$  이상이 되는  $280^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 증착된 시편에 대해 구조적, 광학적, 전기적 성질에 대해 고찰하였다. Fig. 3은 기판온도를 변화시키며 증착된 막의 표면을 SEM(Scanning Electron Microscope)을 관찰한 것이다. 기판온도가  $280\sim 320^\circ\text{C}$  일 때에는  $0.1\sim 0.15 \mu\text{m}$  크기 정도의 결정립을 갖으며 표면이 고르고 치밀한 막이 얻어지나 기판온도가 이보다 커짐에 따라 입자들이 조대해지며  $390^\circ\text{C}$  일 때에는 약  $1 \mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 입자들이 불규칙한 모양을 띄고 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 이와같은 양상이 나타나는 것은 Fig. 2에서 보듯이 기판온도가 증가함에 따라 증착속도가 현격히 증가하기 때문이라 생각된다. 증착된 박막의 결정성은 두께에 의존하였으며 일정두께까지는 두께가 증가할수록 결정성이 향

상되었다. JCPDS(Joint Committee of Power Diffraction Standards)에 의하면 강도의 비( $I/I_0$ )가 100인 피크는 (101)면인데 반하여 증기분사방식에 의해 형성된 ZnO 박막은 XRD 분석 결과 (002)면이 가장 발달하는 것으로 나타났다. 이것은 결정성이 기판에 수직인 C축 방향으로 우선배향되었는 것을 나타낸다. 결정성에 대한 두께의 존성을 배제하기 위해 유사한 두께를 갖는 시편에 대해 XRD 분석을 하였으며 기판온도가  $280\sim 320^\circ\text{C}$  일 때에는  $2\theta=34^\circ$  부근에서 뚜렷한 (002)우선방위를 나타내다가 기판온도가 그보다 커짐에 따라  $I(101)/I(002)$ 의 비가 점차 증가하며 우선방위의 강도가 감소하는 것을 Fig. 4에서 알 수 있다. ZnO 박막의 경우 C축 방향으로 우선배향되었을 때 압전성이 우수하다고 보고되고 있으며<sup>9)</sup> 이러한 C축 우선배향은 화학증기증착<sup>10)</sup>, 스퍼터링<sup>11)</sup> 등에 의해 형성된 ZnO 박막의 경우 잘 알려져 있다.

ZnO 박막을 투명전도막으로 응용하기 위해서는 투과율이 매우 좋아야 한다. Fig. 5는  $300\sim 820 \text{ nm}$ 의 가시광선 영역에서 투과율을 측정된 결과이다. 투과율이 기

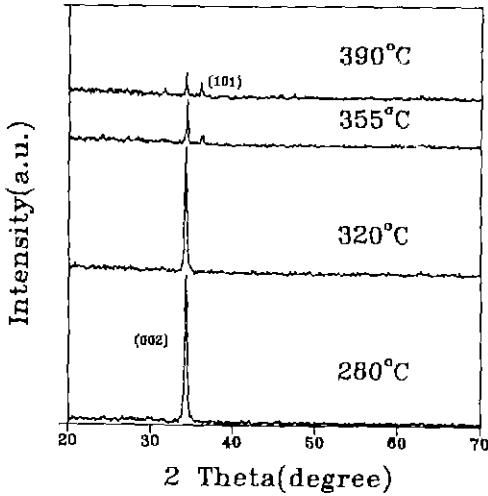


Fig. 4. XRD patterns for the films deposited at various substrate temperatures.

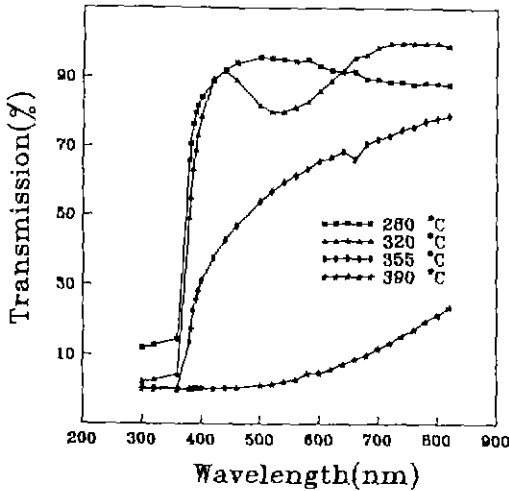
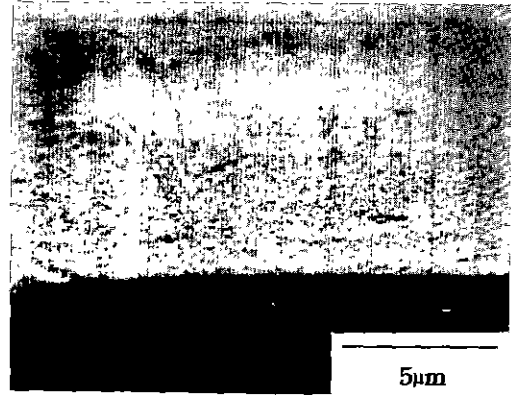
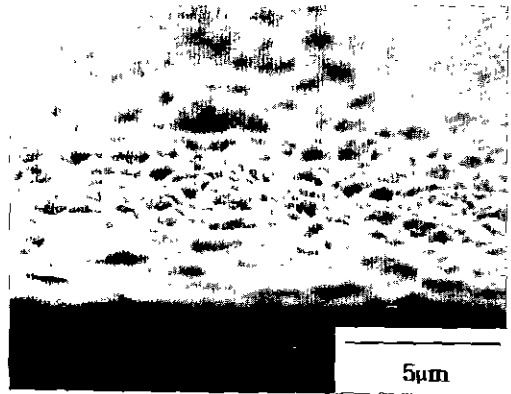


Fig. 5. Optical transmission spectra of ZnO with various substrate temperatures.

관온도에 크게 의존하는 것을 알 수 있다. 기판온도가 280~320°C 일 때에는 가시광선 영역에서 평균적으로 85% 이상의 높은 투과율을 나타냈으며 350~380 nm 파장에서 뚜렷한 흡수단(absorption edge)을 관찰할 수 있었다. 그러나 기판온도가 증가함에 따라 투과율이 급격히 나빠지며 기판온도가 390°C 일 때에는 눈으로도 반투명한 막이 형성된 것을 알 수 있었다. 이것은 기판온도가 증가함에 따라 표면을 덮고 있는 불규칙한 입자들 때문에 입사된 빛들일 대부분 산란되어 투과율이 저하되는 것이다. Fig. 6은 기판온도가 320°C 와 390°C 일 때 증착된



(a) Transmission high (>85%)



(b) Transmission low (<30%)

Fig. 6. SEM micrographs of surface morphology of ZnO thin films deposited at (a)  $T_s=320^\circ\text{C}$  and (b)  $T_s=390^\circ\text{C}$ .

막의 표면형상을 SEM으로 관찰한 것이다. 350~380 nm 파장 범위에서 나타나는 흡수단은 ZnO 박막의 광학적 대역폭(optical bandgap)과 관계있으며 이러한 광학적 대역폭은 분광계로부터 얻은 흡수계수를 이용하여 구할 수 있다. 표면에서 산란된 빛의 영향을 무시할 수 있는 기판온도 범위(280~320°C)에서 증착된 시편에 대해 흡수단 부분에서 얻은 투과율을 이용하여 광학적 대역폭을 계산하였고 여러가지 n값에 대해 도식한 결과 최적의 n값은 1/2임을 알 수 있었다. Fig. 7은 기판온도가 280~320°C 일 때 증착된 ZnO 박막의 흡수단을 나타낸 것이다. 박막내의 전자반송자 농도가 증가함에 따라 흡수단이 왼쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 이는 B-M shift라 알려져 있으며 Burstein과 Moss가 제안한 모델에 의하면 n형 반도체내에서 흡수단의 이동분은 다음과 같이 주

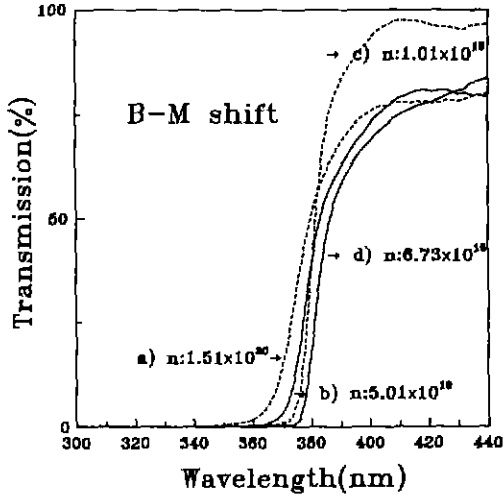


Fig. 7. Optical transmission spectra as a function of carrier concentration  $n$ .

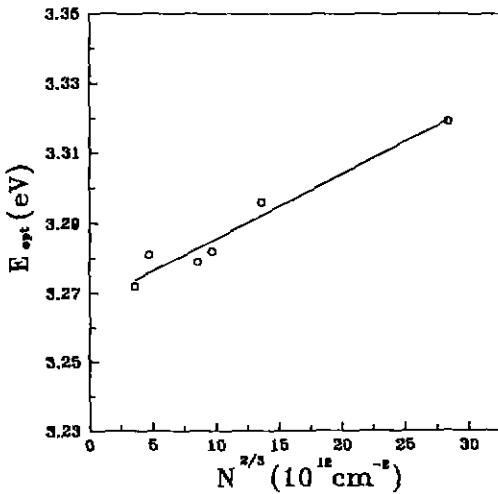


Fig. 8. Optical bandgap of ZnO films as a function of carrier concentration  $n$ .

어지며

$$\Delta E^{BM} = \frac{\hbar^2(3\pi^2)^{2/3}}{2m^*e} \cdot N^{2/3} \quad (2)$$

이로부터 광학적 대역폭과 전하반송자 농도와는 다음과 같은 관계가 있다고 보고되고 있다<sup>13,14</sup>.

$$E_{opt} = E_g + \frac{\hbar^2(3\pi^2)^{2/3}}{2m^*e} \cdot N^{2/3} \quad (3)$$

여기서  $m^*$ 는 전하반송자의 유효질량,  $N$ 은 전하반송

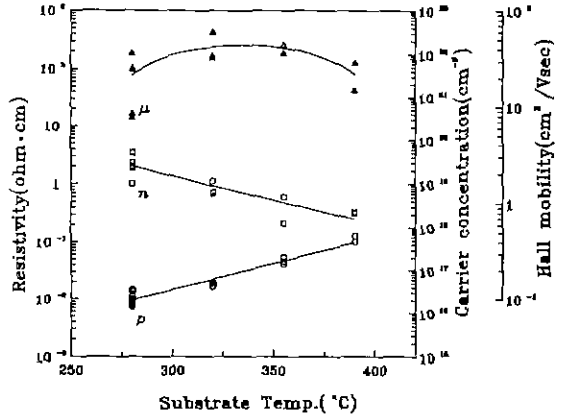


Fig. 9. Variation of electrical properties of ZnO films with various substrate temperatures.

자의 농도,  $E_g$ 는 대역폭(bandgap)을 나타낸다. Fig. 8은 전하반송자의 농도와 광학적 대역폭을 도시한 것으로 이로부터  $y$ 축에 의해서 대역폭을 구할 수 있으며 이렇게 구한 대역폭은 스퍼터링에 의해 증착된 ZnO 박막의 경우 3.28~3.30 eV 범위의 에너지금지대폭을 갖는다고 보고되고 있으나<sup>15,16</sup> 그보다 조금 낮은 3.268 eV의 값을 나타내고 있다. Fig. 9는 기판온도를 변화시키며 증착한 시편에 대해 비저항, 전하반송자 농도 그리고 전하반송자의 이동도에 대해 도시한 것이다. 기판온도가 증가할수록 비저항이 증가하는 것을 알 수 있으며 상대적으로 전하반송자의 농도가 감소하는 것을 알 수 있다. ZnO 박막의 경우 전기전도도는 아연과 산소의 비화학양론적인 결합에 의해 결핍된 산소와 과잉의 침입형 아연 원자에 기인한다고 알려져 있으며 기판온도가 증가할수록 아연과 산소가 정량비에 가깝게 결합하기 용이할 것이므로 기판온도가 증가할수록 전하반송자 농도가 감소하는 것이다 생각된다. 기판온도가 280~320°C 일 때에 증착된 ZnO 박막은  $10^{-3} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항을 나타내었으며  $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 의 전하반송자 농도와  $\sim 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 이동도를 나타냈다. Fig. 9에서 보면 기판온도가 280~320°C 인 시편의 경우 전하반송자 농도가 증가함에 따라 전하반송자의 이동도가 감소하는 것을 알 수 있는데 이로부터 이동도와 전하반송자 농도  $N$ 값을 도시하면 Fig. 10과 같다. ZnO 박막의 경우 전하반송자의 이동도가 결정성과 결정립계(grain boundary)에 밀접한 관계가 있다고 알려져 있으며 증착조건에 따르는 이동도의 변화를 이로써 설명하려는 시도가 다수 보고되고 있다<sup>7,17</sup>. 그러나 만약 이동도가 이들에 의해 주로 지배된다면 이동도는 결정립내의 전하반송자 농도를 나타내는

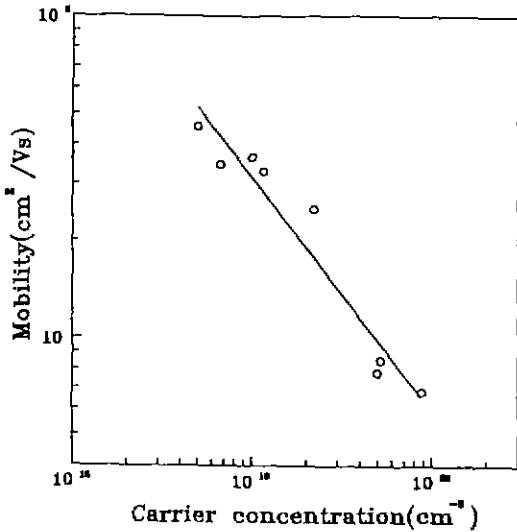


Fig. 10. Hall mobility  $\mu$  of ZnO films as a function of carrier concentration  $n$  measured at room temperatures.

N값에 독립적이라 생각된다. 따라서 본 연구에서는 전하반송자의 이동도가 전하반송자의 농도에 크게 의존하므로 이동도에 대한 다른 설명이 필요하리라 생각된다. 이처럼 전하반송자의 농도가 이동도와 연관된 것은 ZnO 경우 이온화된 결함에 의해 형성된 전하반송자에 의해 전기전도도가 전적으로 의존하기 때문에 비록 이온화된 결함들에 의한 전하반송자의 산란이 낮은 온도에서 주용한 역할을 할지라도 많은 결함들이 존재할 경우 이 영역을 상온까지 연장시킬 수 있으므로<sup>15)</sup> 이온화된 결함들에 의해 전하반송자가 산란되어 이동도가 감소하는 것이라 설명하고 있다. 이동도가 전적으로 이온화된 결함들에 의존한다면 Fig. 10에 도시된 직선의 기울기는 이론적으로  $-2/3$ 이라고 알려져 있으며<sup>16)</sup> 그림에서 얻어진 값도 이와 유사한 값을 나타내고 있다. 그러나 측정된 값들이 정확히 직선상에 있지 않음은 입체나 결정성에 대한 영향 역시 이차적이지만 공존하는 것을 알 수 있다. Fig. 9에서 보면 기판온도가 320°C 보다 커짐에 따라서는 전하반송자의 농도가 감소하고 있음에도 불구하고 오히려 이동도가 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 Fig. 3에서도 알 수 있듯이 기판온도가 증가할수록 점차 박막내부가 조밀해지지 않으면서 형성된 많은 결함 때문에 이들 사이에 전하반송자가 포획되거나 또는 이론인 산란 등으로 인하여 전하반송자의 이동도가 감소되기 때문이라 생각된다.

#### 4. 결 론

에어 커튼(Air Curtain)에 의해 챔버내를 불활성 분위기로 유지한 후 상압하에서 지금까지 보고된 바 없는 증기 분사방식에 의해 ZnO 투명전도막을 형성하였으며 이로부터 대면적화가 용이하게 행해질 수 있는 가능성을 확인하였다. 기판온도가 280~320°C 일 때 증착된 ZnO 투명전도막은 XRD 분석을 한 결과 뚜렷한 C축 (002) 우선방위를 나타냈다. 400~820 mm의 파장영역에서 85% 이상의 높은 투과율을 보였고 광학적 대역폭으로부터 외삽하여 얻은 대역폭은 3.268 eV였다. 증착된 ZnO 박막은  $10^{-1} \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항과  $\sim 19^{16} \text{ cm}^2/\text{V}$ 의 전하반송자 농도 그리고  $\sim 10 \text{ cm}^2/\text{V}$ 의 이동도를 나타냈으며 전하반송자의 농도가 증가할수록 이동도가 감소하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 포항제철의 연구비 및 RETCAM을 통한 과학재단의 연구비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. R. Banerjee, S. Ray, N. Basu, A. K. Batabyal and A.K. Barua, "Degradation of Tm-Doped Indium-Oxide Film in Hydrogen and Argon Plasma," *J Appl Phys*, **62**, 912-916 (1987).
2. O. Kuboi, "Degradation of ITO Film in Glow-Discharge Plasma," *J. J. Appl. Phys.*, **20**, L783-L786 (1981).
3. P. Petrou, R. Singh and D.E. Brodie, "The Use of ZnO in Transparent Type MIS Solar Cells," *Appl. Phys. Lett.*, **35**, 930-931 (1979).
4. A.P. Roth and D.F. Williams, "Semiconducting Zinc Oxide Films Prepared by Metal Organic Chemical Vapor Deposition from Diethyl Zinc," *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2684-2686 (1981).
5. Frankk, T.J. Smith, "Metalorganic Chemical Vapor Deposition of Oriented ZnO Films Over Large Areas," *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 1108-1110 (1983).
6. J.B. Webb, D.F. Williams and M. Buchanan, "Transparent and Highly Conductive Films of ZnO Prepared by rf Reactive Magnetron Sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, **39**, 640-642 (1981).
7. H. Nanto, T. Minami, S. shooji and S. Takata, "Electrical and Optical Properties of Zinc Oxide Thin Films Prepared by rf Magnetron Sputtering for Transparent

- Electrode Applications," *J. Appl. Phys.*, **55**, 1029-1034 (1984).
8. 이승호, 권제일, 주승기, 이우일, 이준식, 차승수 "Air Curtain에 의한 산소차폐효과에 관한 연구," *대한금속학회지*, **29**, 771-182 (1991).
  9. A.R. Huston, "Piezoelectricity and Conductivity in ZnO and CdS," *Phys Rev Lett.*, **4**, 505-508 (1960).
  10. J. Hu and R.G. Gordon, "Textured Fluorine-Doped ZnO Films by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition and Their Use in Amorphous Silicon Solar Cells," *Solar Cells*, **30**, 437-450 (1991).
  11. Y. Igasaki and H. Saito, "The Effects of Zinc Diffusion on the Electrical and Optical Properties of ZnO:Al Films Prepared by R.F. Reactive Sputtering," *Thin Solid Films*, **199**, 223-233 (1991).
  12. J. Tauc, R.G. Rigorovici and A. Vancu, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium," *Phys. Status Solidi*, **15**, 627-643 (1966).
  13. E. Burstein, "Anomalous Optical Absorption Limit in InSb," *Phys Rev.*, **93**, 632-633 (1954).
  14. T.S. Moss, *Proc. Phys. Soc London*, **B67**, 775 (1954).
  15. O. Caporalletti, "Electrical and Optical Properties of Bias Sputtered ZnO Thin Films," *Solar Energy Materials*, **7**, 65 (1982).
  16. A.P. Roth, J.B. Webb and D.F. Williams, *Solid Stat. Commun.*, **39**, 1269 (1981).
  17. E.E. Hahn, "Some Electrical Properties of Zinc Oxide Semiconductor," *J Appl Phys.*, **22**, 855-863 (1966).
  18. T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takata, "Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by R.F Magnetron Sputtering," *J. J. Appl. Phys.*, **52**, L781-L784 (1981).