

## 직류 Magnetron Sputter 법으로 제작된 ZnO : Al 박막의 전기광학 특성

김의수 · 유세웅 · 유병석 · 이정훈

한국유리공업주식회사 기술연구소

(1995년 4월 12일 접수)

### Electrical and Optical Properties of ZnO : Al Films Prepared by the DC Magnetron Sputtering System

Eui-Soo Kim, Sei-Woong Yoo, Byung-Seok Yu and Jeong-Hoon Lee

Technical Research Institute, Hankuk Glass Ind., Inc.

(Received April 12, 1995)

#### 요 약

직류(DC) magnetron sputtering 방법으로 결정구조가 c-축으로 배향처리된 ZnO(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 wt%) 산화물 target을 사용하여 ZnO : Al 투명전도막을 제작하였다. 제작된 막의 전기 광학적 특성은 O<sub>2</sub>/Ar gas의 비에 따라 영향을 받았는데 O<sub>2</sub>가 추가 유입되지 않은 조건에서 증착된 ZnO : Al 코팅유리의 평균투과율은 60~65%로서 흡수특성을 나타내고 면저항값은 75 Ω/□ 정도였으나 O<sub>2</sub> gas의 비가 증가할수록 평균투과율이 증가하며 O<sub>2</sub>/Ar의 비가 2.0×10<sup>-2</sup>인 경우 81%, 1 kΩ/□이었다. 최적 O<sub>2</sub>/Ar gas 비는 0.5×10<sup>-2</sup>~1.0×10<sup>-2</sup> 범위였으며 이때 증착한 ZnO : Al 막의 비저항은 1.2~1.4×10<sup>-3</sup> Ω·cm, 이동도와 자유전자 농도는 각각 11~13 cm<sup>2</sup>/V·sec 및 3.5×10<sup>20</sup>~4.0×10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup>이었다. XRD 분석결과 (002)면의 peak가 유일하게 관찰되었으며 ZnO 결정립의 크기는 200~320 Å 사이로서 O<sub>2</sub>/Ar gas 비와 Ar gas의 유량에 따라 증가하였다.

#### ABSTRACT

Transparent conductive films of aluminium doped zinc oxide (AZO) have been prepared by using the DC magnetron sputtering with the ZnO : Al (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 wt%) oxide target oriented to c-axis. Electrical and optical properties depended upon the O<sub>2</sub>/Ar gas ratio. The optical transmittance and sheet resistance of the AZO coated glass was 60~65% and 75 Ω/□, respectively at the O<sub>2</sub>/Ar gas ratio of 0. With the increase of the oxygen partial pressure to 2.0×10<sup>-2</sup>, they were increased to the values of 81% and 1 kΩ/□, respectively. The films with the resistivities of 1.2~1.4×10<sup>-3</sup> Ω·cm, mobilities of 11~13 cm<sup>2</sup>/V·sec and carrier concentrations of 3.5×10<sup>20</sup>~4.0×10<sup>20</sup>/cm<sup>3</sup> were produced at the optimum O<sub>2</sub>/Ar gas ratio, which was 0.5×10<sup>-2</sup>~1.0×10<sup>-2</sup>. According to XRD analysis, the films have only one peak corresponding to the (002) plane, which indicates that there is a strong preferred orientation of the films. The grain size of ZnO films were calculated to 200~320 Å, which was increased with the O<sub>2</sub>/Ar gas ratio and Ar gas flowrate.

**Key words:** DC sputtering, AZO, ZnO:Al, Transparent conductive film

#### 1. 서 론

가시광선 영역에서 투명하면서도 전도성이 우수한 투명전도막은 1907년 Badeker가 sputter 된 CdO 막을 열산화시켜 제작한 것을 보고한 이래 ITO(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Sn), FTO(SnO<sub>2</sub> : F), ATO(SnO<sub>2</sub> : Sb), ZO(ZnO), AZO(ZnO : Al) 등이 계속 개발<sup>1)</sup>되었으며, 산업의 발달과 더불어 투명전도막의 응용분야가 태양전지, Heat mirror<sup>2)</sup>, LCD

같은 평면표시소자<sup>3)</sup>, 광전소자 및 가스 센서 등의 산업 용<sup>4)</sup>으로 확대되면서 이의 유용성과 특성향상에 대한 관심이 고조되고 있다.

투명전도성막의 광투과도와 전기전도도를 결정하는 가장 주요한 요소는 막의 종류와 제작 방법이다. 광투과도(transmittance)와 비저항값만을 목표로 하였을 때는 일반적으로 sputtering 법에 의해 코팅된 ITO 막이 가장 우수하기 때문에 대부분의 응용분야에 사용되고 있다.

그러나 박막형태의 비정질 태양전지 제조시와 같이 저압의 plasma를 이용하는 생산공정이 필요한 응용분야에서는 plasma에 대한 내화학적 안정성이 완성된 소자의 특성에 큰 영향을 주게 된다. 예로서 ITO 투명전도막을 비정질 실리콘 태양전지의 기판전극으로 사용할 경우 plasma 상태에서 indium 산화물이 금속 indium으로 환원됨으로써 투과도가 떨어지고 또한 발생하는 산소에 의해 투명전극과 a-Si 층 계면에서 SiO<sub>2</sub> layer가 형성되어 특성 저하의 원인이 되고 있다.

최근에는 SnO<sub>2</sub>-based, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based 막보다 hydrogen plasma에서 더 안정된 것으로 알려진 ZnO-based 막을 이용하여 이상과 같은 문제점을 해결하고자 이 막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>5)</sup>. ITO의 경우 In이 희귀 원소이므로 ITO 막의 제작비가 매우 높은 반면 Zn은 풍부하기 때문에 ZnO 막의 제작비가 상대적으로 저렴한 이점도 있다. ZnO 계통의 투명전도막에는 nonstoichiometric ZnO, 3가 원소가 doping 된 ZnO : Al와 ZnO : In, 4가 원소가 doping 된 ZnO : Si, fluorine이 산소와 치환된 ZnO : F 막 등이 연구 개발되고 있다. 이들 중 In이 doping 된 ZnO 막이라도 a-Si : H 태양전지에 사용할 경우 a-Si : H 막으로 diffusion 되는 In의 함량이 ITO 막과 대비하면 10% 정도이므로 특성 저하를 감소시킬 수 있다<sup>6)</sup>. 지금까지 연구 개발된 ZnO-based 막의 비저항은  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , ITO 막은  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이다. ZnO-based 막을 제작하는 방법으로는 Evaporation<sup>7)</sup>, ARE<sup>8)</sup>, RF magnetron sputtering<sup>9,10)</sup>, DC magnetron sputtering<sup>11,12)</sup>, CVD<sup>13)</sup>, spray pyrolysis<sup>14-16)</sup> 법 등이 있는데 magnetron sputtering 법과 spray pyrolysis 법이 비교적 많이 연구되고 있다.

Magnetron sputtering 법에 의해 대면적의 ZnO-based 막 기판을 제작할 경우 전기 광학적 특성은 제조방법 및 조건에 따라 크게 달라지는데, 본 실험에서는 in-line DC magnetron sputter coating system에서 조절할 수 있는 sputter 조건인 사용하는 gas의 유량, target 인가 전력, conveyor speed 등의 조건변화가 증착된 막의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 증착방법

본 실험에서는 상대밀도가 93%가 되도록 소결가공 되었을 뿐 아니라 ZnO target의 결정구조가 c축으로 배향처리되었으며 aluminum이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 환산하여 2 wt% 혼합된 산화물 상태의 일본 Tosoh사 제품의 target을

사용하였다.

이같은 target을 선정된 것은 sputter 되어 나오는 입자의 분포가 금속이나 단결정 target을 사용하는 경우 그 target의 결정축 방향에 영향을 받는 경향이 있어 특성에 영향을 크게 미치기 때문이다. 즉, 특정 물질이 doping 된 ZnO 산화물과 같이 복잡한 원소로 구성된 target을 sputtering 하는 경우에도 c축으로 배향된 target을 사용하면 상온의 기판위에서도 비정질상태가 아닌 결정성의 c축으로 배향된 막으로 성장하기 쉬우므로 전기적, 광학적 특성이 우수한 막을 얻을 수 있다는 장점이 있기 때문이다<sup>17)</sup>.

Sputtering에 사용한 gas는 sputter gas로 Ar(순도 5 N 이상)를 사용했으며 reactive gas로 O<sub>2</sub>(순도 4 N 이상)를 사용했다. Ar gas는 25 sccm에서부터 80 sccm까지 변화시키면서 그 유량에 따라 증가되는 chamber의 압력이 증착막에 미치는 영향을 조사하였다. 최소 Ar gas 유량이 25 sccm인 경우의 chamber 압은 0.22 Pa로서 이 이하의 유량으로는 plasma의 ignition이 불가능하였고, 최대 유량인 80 sccm에서 chamber 압은 0.65 Pa였다. O<sub>2</sub> gas의 유량은 0.1 sccm 단위로 나누어 조절하였는데 각 경우의 Ar 유량에 대하여 O<sub>2</sub>/Ar 비율  $0 \sim 3.5 \times 10^{-2}$  범위로 하였다. O<sub>2</sub>/Ar=0인 경우 투입되는 O<sub>2</sub>의 유량이 없음을 의미하며 증착막에 존재하는 산소원자는 산화물 target 으로부터 유입된 것이다. O<sub>2</sub>/Ar >  $3.5 \times 10^{-2}$  이상에서는 더 이상의 광학적 투과율 개선이 발견되지 않았을 뿐 아니라 면저항도 급격히 상승하는 경향이 있어서 본 실험의 증착조건에서 제외하였다. ZnO target에 인가한 전력은 0.6 kW에서 1.2 kW까지 0.2 kW 단위로 변화시켰는데, ignition 후의 전압은 유입된 O<sub>2</sub> gas의 양에 따라 차이는 있었지만 390~430 V 사이였다.

인가전력은 문헌상<sup>17)</sup>에 발표되고 있는 최적인가 전력 밀도( $\sim 1.3 \text{ W/cm}^2$ )를 참고로 하여 설정하였는데 본 실험의 경우 target의 면적을 고려하면 인가전력 밀도가  $1.1 \sim 2.2 \text{ W/cm}^2$ 가 된다.

Sputtering에 의해 증착된 막의 두께는 주로 증착시간과 인가전력에 의해 변하게 되는데 본 실험의 경우와 같은 in-line 형에서는 conveyor의 속도에 따라 증착시간이 조절된다.

본 실험에서는 ZnO 막의 DDR(Dynamic Deposition Rate) 값이  $1700 \text{ \AA mm}^2/\text{J}$  인 것을 고려하여 최종 증착막의 두께가  $2000 \text{ \AA}$ 이 되도록 conveyor 속도를 조절하였다. 즉 인가전력 0.6 kW에서 conveyor 속도는 9.2 IPM (Inch Per Minute)으로 하였고, 인가전력에 비례하여 속도를 증가시켜 1.2 kW에서는 18.4 IPM으로 하여 target

아래를 4번 통과시킨 후 sputtering을 종료하였다.

기관으로는 두께 3 mm의 soda lime silicate계 유리와 무알칼리조성을 갖는 CGW#7059 유리, Si wafer 3종을 모두 사용하였다.

**2.2. 측정방법**

박막의 두께는 형성된 ZnO : Al 막을 step etching 한 후에 그 두께를 surface profiler(Talysurf 6 ; Taylor-Hobson Co.)를 사용하여 직접 측정하였으며 같은 조건으로 Si wafer 위에 코팅한 막에 대해서는 굴절율을 ellipsometer(Auto EL-II ; Rudolph)로 측정하였다.

투명전도막이 제작된 시편의 파장에 따른 광투과율은 UV/VIS Spectrophotometer(Lamda-9 ; Perkin Elmer)로 파장 300~800 nm 범위에서 측정하였고, 전기전도도와 Hall 측정은 Van der Pauw 법에 따라 6000 Gauss 자속밀도의 Electromagnet(HV-4H ; Walker)를 사용하여 측정하였다. 전극물질로는 비교적 저온에서도 막과 접착성이 우수한 금속 Indium(99.99%)을 사용하였다.

각 조건에서 형성된 증착막의 결정상을 조사하기 위하여 X-선 회절기(Philips ; PW 1710)를 사용하였다. Radiation probe로는  $CuK_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ )를 사용하였으며, 40 kV, 30 mA의 조건으로 2 $\theta$  값이 30°~70° 범위에서 측정하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 증착속도**

Fig. 1은 인가전력을 1 kW로 고정하였을 때 증착된 ZnO : Al 투명전도막의 두께를 Ar gas의 유량 및 Ar gas에 대한 O<sub>2</sub> gas의 비에 따라 나타낸 것이다

증착된 막의 두께는 Ar gas의 유량에 따른 영향보다는 O<sub>2</sub> gas의 비율에 따라 크게 영향을 받고 있다. 즉 Ar gas의 유량이 25 sccm으로부터 80 sccm까지 변화에 따라 chamber 내부의 압력이 0.22 Pa에서 0.65 Pa까지 변하였지만 동일한 O<sub>2</sub>/Ar 비에서 증착된 막두께의 차이는 50~80 Å 범위내로서 큰 변화가 없었다.

그러나 O<sub>2</sub>/Ar의 비율에 따라서는 0에서부터  $1.0 \times 10^{-2}$ 으로 증가함에 따라 1950 Å에서 2150 Å으로 200 Å 이상 급격히 증가하는 경향을 보이다가 그 이상의 비율에서는  $3.5 \times 10^{-2}$ 이 되기까지 서서히 감소하였다. 이와 같이 O<sub>2</sub>/Ar의 비율이  $1.0 \times 10^{-2}$  이하에서의 O<sub>2</sub> gas 첨가에 따른 증착속도의 증가경향은 O<sub>2</sub>의 양이 증가함에 따라 plasma의 impedance가 감소하여 reactive gas 인 O<sub>2</sub>가 더욱 많이 이온화되고 이에 따라 sputter 된 입자와 급격히 결합할 수 있기 때문인 것으로 생각된다<sup>19)</sup>. 즉, O<sub>2</sub>/Ar =  $1.0 \times 10^{-2}$  이하에서는 이온전류에 의한 영향을 크게 받게 되어 O<sub>2</sub> gas의 첨가에 따라 이온화 정도가 커지나 이후에는 2차 전자 방출에 의한 영향을 받게 되어 실질적으로 target 충돌에 기여하는 Ar<sup>+</sup> 이온의 양이 감소하기 때문에 O<sub>2</sub>/Ar의 비가  $1.0 \times 10^{-2}$  이상에서의 증착속도는 다소 감소하는 경향을 나타내는 것이다. 이 경

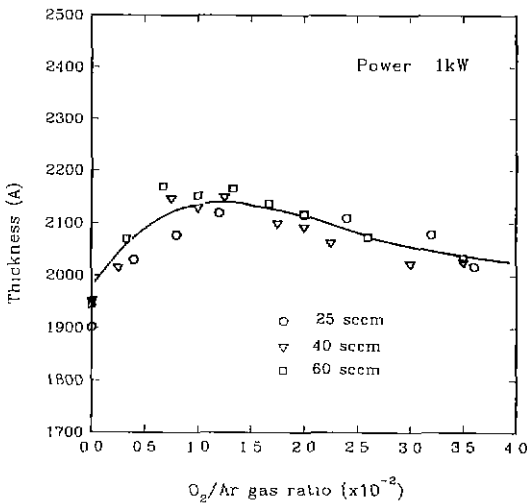


Fig. 1. The thickness variations of the AZO films with the O<sub>2</sub>/Ar gas ratio at various flow rate.

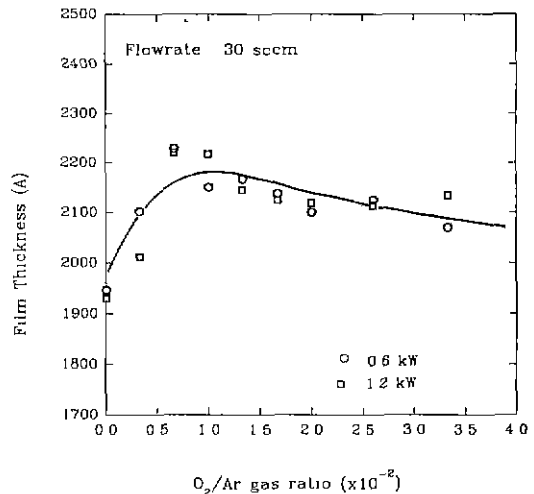


Fig. 2. AZO film thickness variation with the O<sub>2</sub>/Ar ratio at the applied power of 0.6 kW and 1.2 kW.

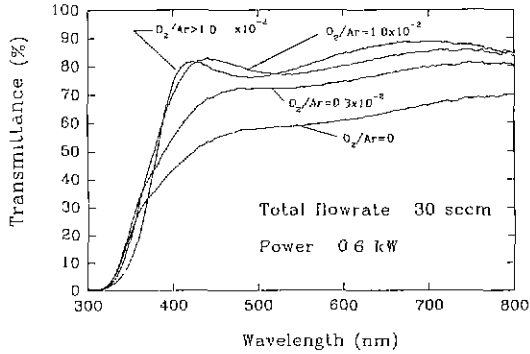


Fig. 3. The variation of transmittance spectra with the  $O_2/Ar$  ratio at the applied power of 0.6 kW and total flow rate of 30 sccm.

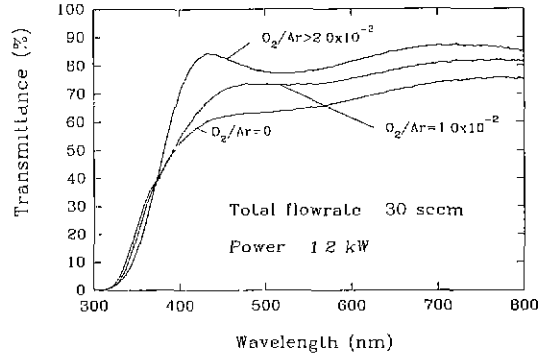


Fig. 4. The variation of transmittance spectra with the  $O_2/Ar$  ratio at the applied power of 1.2 kW and total flow rate of 30 sccm.

우의 discharge voltage는 25 sccm의 Ar이 흐를 때,  $O_2/Ar$  비가 0인 경우는 427 V였으나  $O_2/Ar=1.0 \times 10^{-2}$ 에서는 420 V였고  $2.5 \times 10^{-2}$  이상에서는 417 V 정도로 낮아지면서 더 이상 변화가 없었다.

Fig. 2는 Ar gas의 유량을 30 sccm으로 고정하고 target 인가전력을 0.6 kW와 1.2 kW로 하였을 때 증착된 막의 두께를 ellipsometer로 측정 한 것이다.  $O_2/Ar$ 의 비가  $1.0 \times 10^{-2}$  근처에서 코팅막의 두께가 가장 크게 나타는 경향은 Fig. 1의 결과와 유사하며 인가전력에 따른 두께의 차이는 크게 나타나지 않았다. 따라서 인가전력 0.6 kW에서 유리기판을 이송하는 conveyor의 속도가 9.2 IPM이었고, 1.2 kW에서는 18.4 IPM이었던 증착조건을 고려하면, 본 실험의 증착조건 범위내에서 ZnO : Al 막의 두께증가는 인가전력에 선형적으로 비례하고 있는 것을 알 수 있다.

### 3.2. 광학적 특성

Fig. 3과 4는 Ar gas의 유량을 30 sccm으로 고정하고 target에 인가하는 전력을 각각 0.6 kW와 1.2 kW로 하여 3 mm 소다석회유리기판에 코팅한 시편의 투과 spectrum을  $O_2/Ar$  gas 비에 따라 나타낸 결과이다.

인가전력이 0.6 kW 인 경우  $O_2$  gas가 별도로 첨가되지 않은 상태에서 제막된 ZnO : Al 코팅유리는 평균투과율이 60%로 낮았는데 이것은 막자체의 흡수에 기인한 것이다. 즉, 이 조건에서는 증착된 막의 조성이 산소의 결핍에 따른 불충분한 산화물상태로 제막되었기 때문이다<sup>28)</sup>.  $O_2$  gas가 첨가됨에 따라서 투과율은 점차 증진되어  $O_2/Ar$ 이  $1.0 \times 10^{-2}$ 에서 투과율은 80%에 도달하였고, 더 이상의  $O_2$ 를 첨가하여도 큰 변화는 없다.

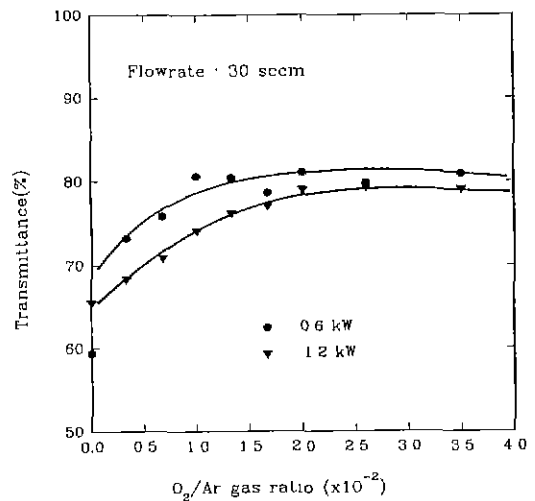


Fig. 5. Variations of average transmittance with  $O_2/Ar$  gas ratio at the applied power of 0.6 and 1.2 kW.

이와같이  $O_2$  gas의 양에 따라 초기에 투과율이 증가하는 것은 ZnO : Al 투과전도막을 구성하는 결정립 자체가 oxygen deficiency가 많은 구조로부터 stoichiometric 한 구조로 서서히 바뀜에 따라, 결함에 의한 광흡수가 줄어들기 때문이라고 생각된다.  $O_2$  gas의 첨가량이 더욱 증가하여  $O_2/Ar$  비가  $3.4 \times 10^{-2}$ 이 되면 먼저항은  $1.5 \text{ k}\Omega/\square$ 로 급격히 증가한다. 이 경우에 400 nm 이상의 투과 spectrum은  $1.0 \times 10^{-2}$  일 때와 비교하여 큰 차이가 없으나, 350 nm 이하의 단파장 영역에서의 흡수가 크게 나타나게 된다. 이것은 n 형 반도체인 ZnO의 전도대위에

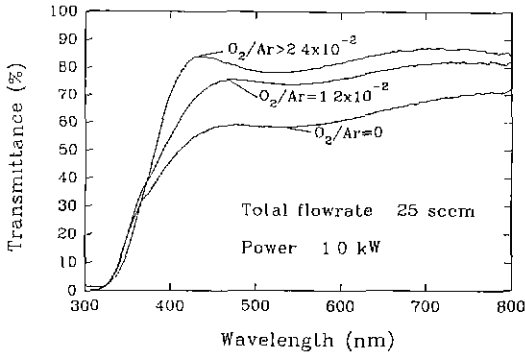


Fig. 6. The variation of transmittance spectra with the  $O_2/Ar$  ratio at the applied power of 1 kW and total flow rate of 25 sccm.

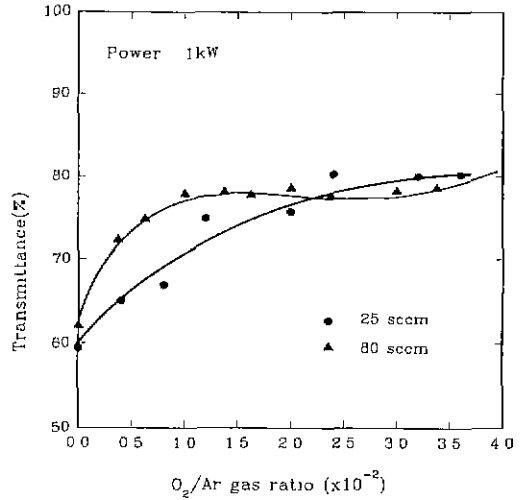


Fig. 8. Variations of average transmittance with  $O_2/Ar$  gas ratio at flow rate of 25 and 80 sccm.

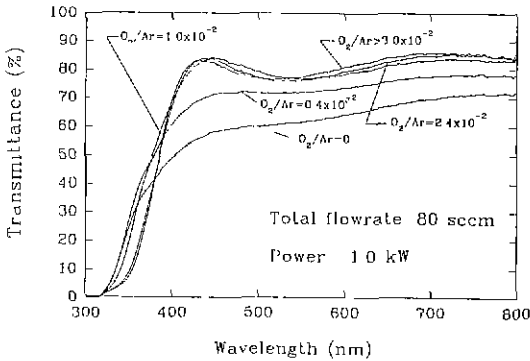


Fig. 7. The variation of transmittance spectra with the  $O_2/Ar$  ratio at the applied power of 1 kW and total flow rate of 80 sccm.

축퇴(degenerate)되어 있는 state가 낮은 energy state 부터 자유전자에 의해 채워지기 때문에 자유전자 농도가 클 수록 광학적 band gap이 커지는 이른바 Moss-Burstein 효과에 의한 것이다<sup>18,21</sup>.

한편 target의 인가전력이 1.2 kW 인 경우에도 유사한 경향으로  $O_2/Ar$  비에 따라 투과율이 증진되는 것은 관찰되지만 80%에 도달한 경우의  $O_2$  gas의 비는  $2.0 \times 10^{-2}$  이상으로 0.6 kW의 경우에 비해  $O_2$  량이 두배 이상 높아졌다. Fig. 5는  $O_2/Ar$  gas 비에 따른 평균투과율을 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 sputtering power가 증가하면 산소 gas의 분압이 높은 쪽에서 증착막의 최대투과율이 나타나게 되는데, 이것은 금속 Zn alloy target으로 reactive sputtering 할 때에도 발생하는 현상으로 알려져 있다. 즉, K. Ellmer<sup>19)</sup>에 의하면 이같은 경향은 인가전력이 증가함에 따라 산소의 소모량이 증

대되기 때문에 산소분압이 높아야만 광흡수가 없는 막을 제작할 수 있게 된다.

Fig. 6과 7은 target의 인가전력을 1.0 kW로 고정하고, Ar gas의 유량을 각각 25 sccm과 80 sccm으로 하면서, 증착한 ZnO : Al 코팅유리의 투과 spectrum을  $O_2/Ar$  비에 따라 나타낸 결과이다.  $O_2/Ar=0$ 에서는 평균투과율이 60~65%인 흡수특성이 큰 막이 증착되며 코팅시 첨가되는  $O_2$  gas의 비가 증가할수록 평균투과율이 증가하여 81%에 도달하면 더 이상의  $O_2$  gas를 첨가하여도 투과율의 증진은 없다. 또한  $O_2/Ar$  비가 작을수록 단파장 영역으로 흡수대가 이동하는 경향이 있었으며 유량에 따라 그 정도가 차이가 났다. 즉, 유량이 25 sccm(Fig. 6)이었을 때 투과율이 10%에 도달하는 파장이  $O_2/Ar$  비가 0인 경우 330 nm로서  $O_2/Ar$  비가  $2.4 \times 10^{-2}$ 이었을 때의 340 nm보다 10 nm 단파장으로 이동하였다. 그러나 유량이 80 sccm(Fig. 7)에서 제작한 막의 투과율이 10%에 도달하는 파장은  $O_2/Ar$  비가 0일 때는 335 nm였으나  $O_2/Ar$  비가  $2.4 \times 10^{-2}$ 의 경우는 360 nm로서 이동폭이 25 nm 이상으로 Fig. 6의 10 nm보다 더욱 커졌다. 이와 같이 산소의 투입량 뿐만 아니라 총유량에 따라서도 흡수대가 변하는 것은 유량이 감소함에 따라 산소유입량도 감소하므로 상대적으로 코팅막 내에 포함되어 있는 산소함유량이 적게 되기 때문에 나타나는 Moss-Burstein shift 현상으로 사료된다.

Ar gas 유량에 따라서는 유량이 작은 경우보다는 유량이 커서 chamber의 sputtering 압이 높은 경우가  $O_2$

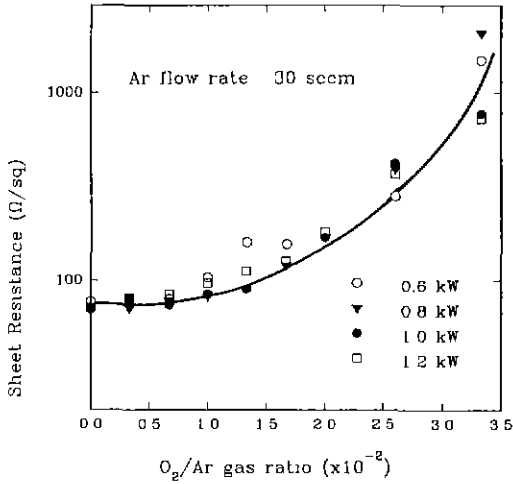


Fig. 9. Sheet Resistance of AZO films as a function of  $O_2/Ar$  gas ratio.

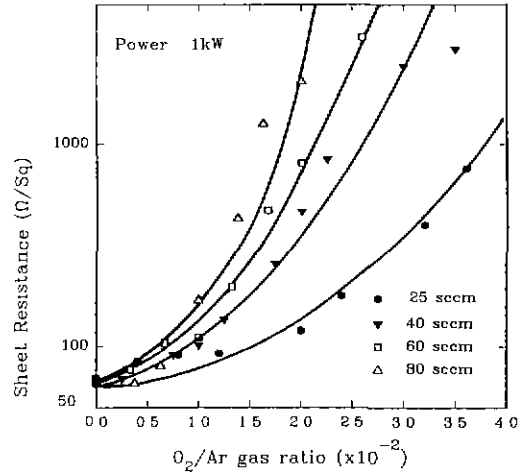


Fig. 10. Sheet Resistance of AZO films as a function of  $O_2/Ar$  at each flow rate.

$/Ar$  비가 낮아도 먼저 80% 이상의 투과율에 도달하였다. 즉 25 sccm의 유량으로 sputtering 한 경우에는  $O_2/Ar$ 의 비가  $2.4 \times 10^{-2}$  이상부터 81%의 투과율을 보인 반면 80 sccm 인 경우에는  $0.8 \times 10^{-2}$  이상에서부터 높은 투과 특성을 나타내는 ZnO : Al 막이 제작되었다. Fig. 8은 이러한 결과를 평균투과율과  $O_2/Ar$  gas 비로서 나타낸 것이다. Li-jian Meng<sup>20)</sup> 등에 따르면 reactive sputtering 시에 sputtering 압이 높을수록 film의 stoichiometry가 증진되어, 막내의 결합 center의 밀도가 감소되고, 이러한 결합 center에 의한 광 scattering 등의 손실이 줄어들므로, 투과율이 증진된다고 하였는데 본 실험에서도  $O_2/Ar$  gas 비가  $0 \sim 2.4 \times 10^{-2}$  사이에서는 Ar gas의 유량 증가와 그에 따른 sputtering 압의 증가에 의하여 평균 투과율이 증진된 것을 확인할 수 있다.

### 3.3. 전기적 특성

ZnO : Al 투명전도막의 전기적 특성은 주로 막의 조성 및 구조에 크게 영향을 받는다. DC Sputtering 방법의 경우 이러한 요소는 sputtering gas 종류와 gas 분율, 압력, 인가전력에 의해 변화될 수 있다<sup>27)</sup>.

Fig. 9는 sputter gas 인 Ar의 유량을 30 sccm으로 고정하고  $O_2/Ar$  gas 비와 target에 인가하는 전력을 변화시켜 가며 증착시킨 ZnO : Al 막의 면저항값의 측정 결과이다. 증착 막의 두께는 모두  $2100 \pm 100 \text{ \AA}$ 으로 막 두께 차로부터 오는 오차는 무시하였다. 0.6~1.2 kW 범위내의 인가전력에서는 인가전력에 따른 영향은 관찰할 수 없었으며 단지  $O_2/Ar$  gas 비의 증가에 따라 면

저항이 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.  $O_2/Ar=0$ 에서의 4 point probe로 측정된 면저항값은  $75 \Omega/\square$  정도이며,  $O_2/Ar=1.5 \times 10^{-2}$ 까지  $104 \Omega/\square$ 으로 완만한 증가를 보이다가 이후 급격히 증가하여  $O_2/Ar=3.3 \times 10^{-2}$ 에서는  $1 \text{ k}\Omega/\square$ 에 이른다. 이와 같이 두개의 영역으로 구분되어 물성변화의 폭이 달라지는 곳은 앞의 광학적 특성결과와도 일치하는데, 인가전력이 1 kW 인 경우에는  $O_2/Ar=1.0 \times 10^{-2}$  인 점을 중심으로  $O_2$  gas의 첨가량이 작을 경우 광흡수에 기인하여 투과율이 낮고 전도도가 좋은 막이 얻어지는 반면, 이보다  $O_2$  첨가량이 커지면 투과율은 높아지나 전도성이 낮은 막이 얻어진다. 이 결과는 RF reactive sputtering 법을 사용하여 ZnO 막의 성장에 관한 연구를 한 N. Tsuji<sup>22)</sup> 등의 실험에서도 알려진 바 있는데, 그는 기판온도를 상온으로 한 경우 불투명, 전도성의 금속성막과 투명, 비전도성의 유전체막을 얻을 수 있는 조건이  $O_2$  gas의 농도 1.8%를 중심으로 구분된다고 보고하였다.

본 실험에서는 target 자체의 조성이 Zn : O 비가 1 : 1 인 것을 사용했으므로 N. Tsuji의 실험에서와 같이 많은 금속 Zn이 ZnO 격자에 혼입되어 서로 연결되어 있다고는 볼 수 없으나,  $O_2/Ar=1.0 \times 10^{-2}$  이하의 조건에서는 격자를 이루고 있는 미결정립(micro crystalline) 내의 Zn의 원소비가 높아서 금속성 Zn가 상대적으로 많이 함유되어 있다고 생각된다.

$O_2/Ar=1.0 \times 10^{-2}$  이상에서 증착된 막의 투과율은 높아지나 전도성이 낮은 것은 증착된  $ZnO_x$  결정립이 어느 정도는 stoichiometry에 가까워짐에 따라 투과율은

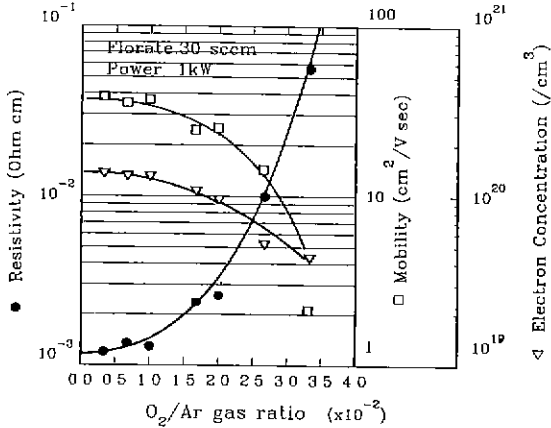


Fig. 11. The variation of electrical resistivity of AZO films with the  $O_2/Ar$  ratio at the applied power of 1 kW and total flow rate of 30 sccm.

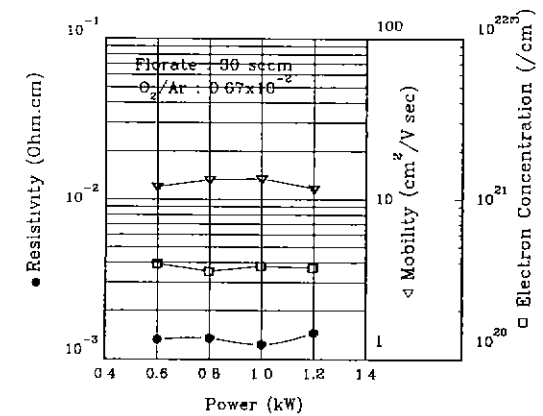


Fig. 12. The variation of electrical resistivity, mobility and electron concentration of AZO film with applied power at the  $O_2/Ar$  ratio of  $0.67 \times 10^{-2}$ .

높아지지만 plasma 내에 여기된 산소화합종이 증가되면서 증착된 전도막의 grain boundary나 표면에 결합되어 acceptor 준위밀도를 높여서 n 형 반도체인 미결정립 사이에서 depletion layer가 폭 넓게 형성되기 때문에 전도도가 낮아지게 되는 것으로 생각된다. 일반적으로 sputtering에 의해 증착된 ZnO 막의 결정립 크기는 200~400 Å으로 미세한 반면 주상으로 성장하기 때문에 이와 같이 grain boundary에 의한 표면효과를 크게 받는 것으로 알려지고 있다<sup>23)</sup>.

Fig. 10은 target에 인가한 전력을 1.0 kW로 고정하고 sputter gas인 Ar의 유량을 25 sccm에서 80 sccm까지 변화시켜 sputtering 압력을 조절하며 증착한 ZnO : Al 막의 면저항 측정결과를  $O_2/Ar$  gas 비에 따라 나타낸 것이다. 각 유량의 경우  $O_2/Ar$  비의 증가에 따라 면저항이 증가한다는 공통점은 있으나,  $O_2/Ar=0$  인 지점에서의 면저항만 75 Ω/□ 정도로 같고,  $O_2$  gas 첨가비에 따라 증가되는 면저항의 폭은 유량증가에 따라 크게 증가하고 있다. 즉 sputtering 압력의 증가에 따라 일정  $O_2/Ar$  비에서의 면저항값은 증가하였다.

이같은 현상은 Li-Jian Meng<sup>20)</sup> 등의 결과와 같이 ZnO<sub>x</sub> 막의 stoichiometry 증가와도 연관이 있지만, Thornton<sup>24)</sup>이나 Turner<sup>25)</sup>의 가설과 같이 높은 sputtering 압에서 발생가능성이 큰 'open voided boundary'에 의한 것으로 여겨진다. 즉 sputtering 압력이 커지면 plasma 내에서 입자들간의 충돌이 많아지게 되고, 증착표면에 있어서의 sputter 된 입자의 평균자유행로도 짧아짐에 따라 흡착된 원소간의 반응성도 떨어지며 결정립 사이의 boundary가

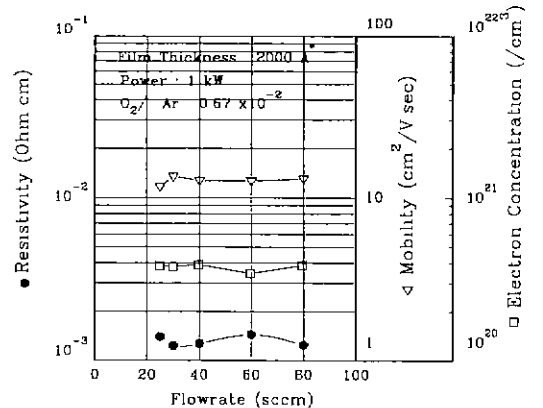


Fig. 13. The variation of electrical resistivity, mobility and electron concentration of AZO film with gas flow rate at the  $O_2/Ar$  gas ratio  $0.67 \times 10^{-2}$ .

open void로 남게 되는 것이다. 이러한 open voided boundary에는 증착시에 산소원자가 흡착되어 새로운 acceptor 준위를 형성하기가 더욱 쉬울 것으로 여겨지며, 이러한 산소는 target 자체에서 sputter 된 것이라기 보다는 sputtering 시에 첨가한  $O_2$  gas에 의해 형성되는 것이므로  $O_2$ 의 비가 높을수록 면저항의 증가폭이 커지는 것으로 사료된다.

Fig. 11은 target의 인가전력을 1.0 kW로 하고 Ar gas의 유량을 30 sccm으로 했을 때 증착된 ZnO : Al 막의 비저항, 이동도, 자유전자 농도를  $O_2/Ar$  비 별로 나타낸 것이다. 면저항의 변화에서와 같이 비저항 역시  $O_2/Ar$

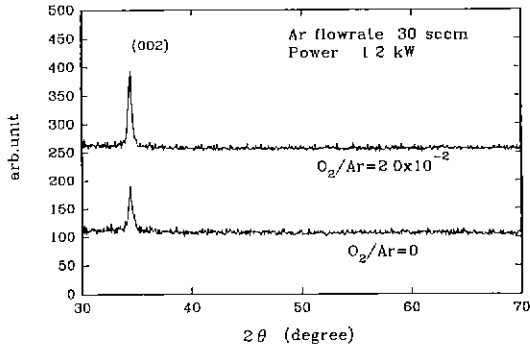


Fig. 14. XRD patterns of AZO films at  $O_2/Ar=0$  and  $2.0 \times 10^{-2}$ .

비의 증가에 따라 증가하며, 이때 자유전자의 농도와 이동도는 모두 감소하는 경향을 보였다. 또한  $O_2/Ar$  gas 비가  $1.0 \times 10^{-2}$  이상에서 면저항이 급격히 증가한 것은 이동도 보다는 자유전자 농도의 영향을 더 크게 받은 것을 알 수 있다. 이것은 'open voided boundary' 흡착된 산소의 양이 많아짐에 따라 acceptor 준위의 밀도가 증가하였기 때문으로 사료된다. 따라서 본 실험의 경우 광학적 특성과 전기적 특성을 고려할 때 최적  $O_2/Ar$  gas 비는  $0.5 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-2}$  범위로 판단된다.

$O_2/Ar$  gas 비율 최적조건인  $0.67 \times 10^{-2}$ 로 하여 증착한 ZnO : Al 막의 비저항, 이동도, 자유전자의 농도를 인가 전력 및 Ar gas 유량에 따라 비교하면 Fig. 12 및 13과 같다. 비저항은  $1.2 \sim 1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$  범위로 큰 변화가 없으며, 이동도와 자유전자의 농도 역시 각각  $11 \sim 13 cm^2/Vsec$  및  $3.5 \times 10^{20} \sim 4.0 \times 10^{20}/cm^3$ 로 나타나고 있다. 따라서 ZnO : Al 막의 전기적 특성은 ZnO target에 가한 인가전력이나 Ar gas의 유량보다는  $O_2/Ar$  gas 비에 따라 크게 영향을 받는 것으로 나타났다.

이상의 결과와 같이 상온에서 DCMS에 의해 증착시킨 막의  $80 \Omega/\square$  내외의 면저항값은 지금까지 발표된 실험 결과<sup>27)</sup>와 비교할 때 매우 우수한 값이다.

### 3.4. XRD에 의한 구조적 특성

Fig. 14는 Ar의 유량을 30 ccm으로 하여 제작한 ZnO : Al 코팅유리의 XRD 분석결과를 sputtering 시에 첨가한 gas 비  $O_2/Ar=0$ 와  $2.0 \times 10^{-2}$  인 경우를 비교하여 나타낸 것이다. 분석범위  $30 \sim 70^\circ$  사이에서는 두 시편 모두  $2\theta$ 가  $34.4 \sim 34.5^\circ$  사이에 (002) 면의 peak가 유일하게 관찰되고 있다. ZnO 결정의 (002) 면의 peak 각이  $34.4^\circ$ 인 것을 감안할 때 본 실험에 의해 제작된 ZnO : Al

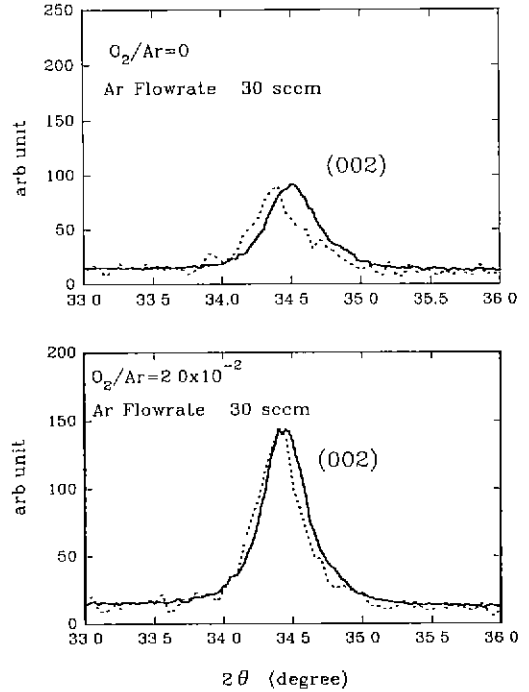


Fig. 15. XRD patterns of AZO films measured with scan speed of  $0.1^\circ/sec$  (.....) and  $0.1^\circ/min$  (—)

막은 bulk의 결정구조와 잘 일치하면서 기판과 수직방향으로 c축이 강하게 배향된 것임을 알 수 있다. 이것은 본 실험에 사용한 ZnO target 자체가 이미 c축으로 강하게 배향처리된 것으로서, 이것으로부터 sputter 된 막의 결정상태가 target의 결정구조에 큰 영향을 받은 것을 의미한다.

$O_2/Ar$ 의 비율  $2.0 \times 10^{-2}$ 으로 하여 제작한 시편의 peak 강도가  $O_2/Ar$  비가 0인 경우에 비해 다소 크게 나타나고 있는데, 이를 좀 더 정밀하게 측정한 결과는 Fig. 15와 같다. Fig. 15 중 점선으로 나타낸 것은 x-ray의 scan speed를  $0.1^\circ/sec$ 로 하여 측정한 결과이며 굵은 실선으로 표시한 것은  $0.1^\circ/min$ 로 1/60 만큼 속도를 낮추어 측정한 것으로서 peak의 위치나 폭에 관한 결과가 더욱 정확한 값이라고 할 수 있다. Scan speed에 따라서 peak의 위치는  $0.1^\circ$  가량 이동하였으며 peak의 폭은 큰 차이가 없다. 이와 같이  $O_2/Ar$  비가 0에서 증착한 막보다  $2.0 \times 10^{-2}$ 에서 증착한 시편의 peak 강도가 비교적 크게 관찰되는 것은 plasma로부터 충분한 산소이온을 공급받으며 성장한 ZnO 결정립이 상대적으로 결정도가 크기



때문으로 생각된다.

Li-Jian Meng<sup>26)</sup> 등은 ZnO 막의 x-ray peak width로부터 미결정립의 a축 방향 grain size D를

$$D = \frac{0.9 \lambda}{B \cos \theta}$$

에 의해 계산하였다. 이때  $\lambda$ 는 x-ray의 파장,  $\theta$ 는 회절 각도, B는 보정된 peak width로 정확하게 계산하기 위해서는 x-ray Cu  $K\alpha_1$ 과 Cu  $K\alpha_2$ 의 파장 및 intensity 차이에 따르는 기계적인 broadening 효과를 고려하여야 하지만, FWHM(Full width at half maximum)의 크기와 큰 차이가 나지 않는다<sup>29)</sup>.

$O_2/Ar=0$  인 경우 FWHM은 약  $0.395^\circ$ 로서 grain size는  $210 \text{ \AA}$ 으로 계산되며,  $O_2/Ar=2.0 \times 10^{-2}$  인 경우의 FWHM은  $0.347^\circ$ 이고 grain size는 약  $240 \text{ \AA}$  정도로 약간 크다. 동일한 방법으로 Ar gas의 유량이 80 sccm일 때 sputtering한 ZnO : Al 막의 grain size는  $O_2/Ar=0$  일 때와  $O_2/Ar=2.0 \times 10^{-2}$  일 때가 각각  $230 \text{ \AA}$ 과  $320 \text{ \AA}$ 으로서 Ar gas의 유량이 30 sccm 인 경우에 비해 증가하였다.

일반적으로 다결정 전도막의 경우 grain size가 증가하면 전자이동도에 미치는 영향중 grain boundary scattering에 의한 성분이 감소하여 비저항이 감소하게 되지만 본 실험에서는 상대적으로 비저항이 작은  $O_2/Ar=0$ 에서 증착한 막의 grain size가  $O_2/Ar=2.0 \times 10^{-2}$  인 경우보다 작게 관찰되었다. 이것은 sputtering 법으로 증착된 ZnO : Al 막의 전도도가 단순히 grain size의 크기보다는 grain 자체의 전자농도나 grain boundary에서의 결합준위밀도 등에 더욱 큰 영향을 받기 때문이다.

Li-Jian Meng 등<sup>20)</sup>은 reactive sputtering 실험에서 sputtering 압이 0.2~0.6 Pa 범위에서 제작된 ZnO 막의 gram size 크기는 보통 200~400  $\text{\AA}$  정도로서 grain size는 sputtering 압에 따라 증가하며 이 이상에서 감소한 것을 확인하였는데 본 실험의 결과도 같은 범위에 속하고 있는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

ZnO에  $Al_2O_3$ 이 2 wt% 들어 있는 산화물 target을 사용하여 DC magnetron reactive sputtering 한 결과 평균적인 증착막의 두께는 Ar gas의 총 유량에 의한 영향보다는  $O_2$  gas의 유량 비율에 따르는 영향이 크게 관찰되었으며 인가전력에는 선형적으로 비례하였다.

$O_2/Ar=0$ 인 조건에서 증착된 막은 평균투과율이 60~

65%로서 흡수특성을 나타내지만  $O_2$  gas의 비가 증가할 수록 평균투과율이 증가하며  $O_2/Ar$ 의 비가  $2.0 \times 10^{-2}$ 에서 81%에 도달한 후에 더 이상의  $O_2$  gas를 첨가하여도 투과율의 증진은 없었다.

$O_2/Ar=0$ 에서의 4 point probe로 측정된 면저항값은  $75 \Omega/\square$  정도이며,  $O_2/Ar=1.5 \times 10^{-2}$ 까지  $104 \Omega/\square$ 으로 완만한 증가를 보이다가 이후 급격히 증가하여  $O_2/Ar$ 의 비가  $3.3 \times 10^{-2}$ 에서는  $1 \Omega/\square$ 이었다.

평균 투과율을 고려할 때 증착 직후 투명전도막의 특성은  $O_2/Ar$  gas 비가  $0.5 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-2}$  범위가 적절할 것으로 판단된다.  $O_2/Ar$  gas 비를 최적조건인  $0.67 \times 10^{-2}$ 로 하여 증착한 ZnO : Al 막의 비저항은  $1.2 \sim 1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 큰 변화가 없으며, 이동도와 자유 전자 농도 역시 각각  $11 \sim 13 \text{ cm}^2/\text{vsec}$  및  $3.5 \times 10^{20} \sim 4.0 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 로 나타났다.

ZnO : Al 코팅유리의 XRD 분석결과  $30 \sim 70^\circ$  분석범 위에서는 모두 2 $\theta$ 가  $34.4 \sim 34.5^\circ$ 에 존재하는 (002) 면의 peak가 유일하게 관찰되고 있다. XRD peak에 따라 계산한 ZnO 결정립의 크기는 200~320  $\text{\AA}$  사이로  $O_2/Ar$  gas 비와 Ar gas의 유량에 따라 증가하는 경향을 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 통상산업부에서 시행한 대체에너지 기술개발사업의 94년도 연구수행 결과의 일부임.

#### REFERENCES

1. K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, "Transparent Conductors-A Status Review," *Thin Solid Films*, **102**, 1-46 (1983).
2. C.M. Lampert, "Solar Optical Materials for Innovative Window Design," *Int. J. Energy Res.*, **7**, 359 (1983).
3. 小野時育男, オプトロニクス, "Transparent Conductive Films for Plate Display," **2**, 137 (1989).
4. J.C. Manificier *et al.*, " $\text{In}_2\text{O}_3:(\text{Sn})$  and  $\text{SnO}_2:(\text{F})$  Films-Application to Solar Energy Conversion; Part 1-Preparation and Characterization," *Mater. Res. Bull.*, **14**, 109 (1979).
5. Z.C. Jin *et al.*, "Optical Properties of Sputter-deposited ZnO:Al Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **64**(10), 5117 (1988).
6. T. Minami and H. Nanto *et al.*, "Highly Conductive and Transparent Silicon Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **25**(9), L776 (1986).

7. 布村 恵史, "透明電導膜," 日本特許公報, 昭64-7445, 19 (1989).
8. W.S. Lau and S.J. Fonnash, "Highly Transparent and Conducting Zinc Oxide Films Deposited by Activated Reactive Evaporation," *J. Electron. Mater.*, **16**, 141 (1987).
9. K. Ito *et al.*, "Transparent and Highly Conductive Films of ZnO Prepared by RF Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L245 (1983).
10. T. Minami, H. Sato and H. Nanto, "Group III Impurity Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," *Jap. J. Appl. Phys.*, **24**, L781 (1985).
11. S. Maniv and C.J. Miner, "Transparent Conducting Zinc Oxide and Indium-Tin Oxide Films Prepared by Modified Reactive Planar Magnetron Sputtering," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1**, 1370 (1983).
12. T. Minami, K. Ohashi and S. Takata, "Preparations of ZnO:Al Transparent Conducting Films by D.C. Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **193/194**, 721 (1990).
13. Masaru Shimizu, Yoojiro Matsueda, Tadashi Shiosaki and Akira Kawabata, "Growth of ZnO Films by the Plasma Enhanced Metalorganic Chemical Vapor Deposition Techniques," *J. of Crystal Growth*, **71**, 209 (1985).
14. A.F. Akataruzzaman, G.L. Sharma and L.K. Malhotra, "Electrical Optical and Annealing Characteristics of ZnO:Al Films Prepared by Spray Pyrolysis," *Thin Solid Films*, **198**, 67 (1991).
15. S. Major, A. Banerjee and K.L. Chopra, "Highly Transparent and Conducting Indium-doped Zinc Oxide Films by Spray Pyrolysis," *Thin Solid Films*, **108**, 333 (1983).
16. Julio Aranovich, Armando Ortiz, and Richard H. Bube, "Optical and Electrical Properties of ZnO Films Prepared by Spray Pyrolysis for Solar Cell Applications," *J. Vac. Sci. Technol.*, **16**, 994 (1979).
17. N. Ogawa *et al.*, "Study on ZnO Targets -Effect of Target Crystallographic Orientations-," *J. TOSOH Research*, **36**, 161 (1992).
18. K. Fominaga *et al.*, "Preparation of Conductive ZnO:Al Films by a Facing Target System with a Strong Magnetic Field," *Thin Solid Films*, **253**, 9 (1994).
19. K. Ellmer *et al.*, "Influence of Discharge Parameters on the Layer Properties of Reactive Magnetron Sputtered ZnO:Al Films," *Thin Solid Films*, **247**, 15 (1994).
20. Li-Jian Meng and M.P. dos Santos, "Direct Current Reactive Sputtered Zinc Oxide Thin Films-the Effect of the Sputtering Pressure," *Thin Solid Films*, **250**, 26 (1994).
21. T. Minami, H. Nanto and S. Takata, "Optical Properties of Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," *Jap. J. Appl. Phys.*, **24**(8), L605 (1985).
22. N. Tsuji, H. Komiyama and K. Tanaka, "Growth Mechanism of ZnO Film by Reactive Sputtering Method -Significance of Thermodynamics in a Plasma System-," *Jap. J. Appl. Phys.*, **29**(5), 835 (1990).
23. M. Ruth, J. Tuttle, J. Goral and R. Noufi, "Aluminum Doped Zinc Oxide Thin Films Deposited by Ion Beam Sputtering," *J. Cryst. Growth*, **96**, 363 (1989).
24. J.A. Thornton and D.W. Hoffman, "Stress-related Effects in Thin Films," *Thin Solid Films*, **171**, 5 (1989).
25. G.M. Turner and I.S. Falconer *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol.* **A10**, 455 (1992).
26. Li-Jian Meng, *et al.*, "The Effect of Substrate Temperature on the Properties of DC Reactive Magnetron Sputtered Titanium Oxide Films," *Thin Solid Films*, **226**, 22 (1993).
27. G.L. Harding, B. Window and E.C. Horrigan, "Aluminum-and Indium-doped Zinc Oxide Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering," *Solar Energy Mat.*, **22**, 69 (1991).
28. N. Ogawa, K. Kuma and T. Mouri, "Study of ZAO Targets," *J. TOSOH Research*, **35**, 93 (1991).