

반응성 sputtering법으로 제막된 ZnO : Al 박막의 전기·광학적 특성

유병석, 유세웅, 이정훈

한국유리공업주식회사 기술연구소, 인천, 402-130

Electrical and optical properties of ZnO:Al thin films prepared by reactive sputtering method

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

Hankuk Glass Industries Inc., Technical Research Institute, Incheon 402-130, Korea

요 약 Al이 2 wt% 포함되어 있는 Zn 금속 target을 사용하여 반응성 직류 magnetron sputtering법으로 AZO(Aluminum doped Zinc Oxide) 투명전도막을 제막하였다. 반응성 가스인 산소의 분압과 유량을 조절하여 투과율과 전도도가 모두 우수한 전이영역을 발견하였고 전이영역을 안정적으로 유지하기 위한 증착조건을 찾아냈다. ZnO : Al막의 XRD분석결과 산화막이나 전이영역에서 증착된 막들은 ZnO결정의 (002)면의 peak가 유일하게 관찰되었다.

Abstract AZO (Aluminum doped Zinc Oxide) transparent conducting thin films were fabricated by reactive DC magnetron sputtering method using zinc target containing 2 wt% of Al. Transition range with optimum transmittance and conductivity was obtained by controlling partial pressure of reactive oxygen gas. Sputtering condition for this transition range could be kept stable by regulating the target voltage. According to XRD analysis, there was only one peak for (002) plane in AZO films and the films deposited in transition range.

1. 서 론

가시광선 영역에서 투명하면서도 전도성이 우수한 투명전도막은 1907년 Badeker가 sput-

tering법으로 CdO막을 형성한 이래 ITO($\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}$), FTO($\text{SnO}_2 : \text{F}$), ATO($\text{SnO}_2 : \text{Sb}$), ZO(ZnO), AZO(ZnO : Al)등이 개발되었다 [1]. 투명전도막의 응용분야가 태양전지,

Heat mirror[2], LCD 같은 평면표시소자 [3], 광전 소자 및 가스 센서 등의 산업용 [4]으로 확대되면서 이의 유용성과 특성향상에 대한 관심이 고조되고 있다. 비정질 실리콘 태양전지의 투명전극 재료로는 산화물인 ITO(InSnO_x), SnO_2 가 주로 사용되었으나 최근에는 ZnO등의 재료에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.

비정질 실리콘 태양전지의 경우 그 효율은 비정질 실리콘 박막의 제조 조건에 따라서도 좌우되지만 기관으로 사용되는 투명전도성 박막과의 계면특성 및 투명전도막 자체의 특성에 따라 비정질 실리콘 태양전지의 효율에 커다란 영향을 미치게 된다.

투명전도성막의 광투과도와 전기전도도를 결정하는 가장 주요한 요소는 막질의 종류와 그 막을 형성시키는 방법이다. 광투과도(transmittance)와 비저항값만을 목표로 하였을 때는 일반적으로 sputtering법에 의해 코팅된 ITO 막이 가장 우수한 특성을 보이며, 이로 인해 대부분의 응용분야에 사용되고 있다. 또 SnO_2 :F막은 CVD 법이나 spray pyrolysis법 등의 화학적 제막법을 사용하는 편이 전기적, 광학적 물성도 우수하고, SnO_2 grain 크기의 조절에 의해 광산란을 증가시켜 입사광의 재반사를 방지할 수 있도록 표면형상(morphology)을 설계한 texture 전극을 만들 수 있다. 이같은 texture 전극을 이용한 비정질 실리콘 태양전지는 단락전류 밀도 및 충실도의 증가를 가져와 10~15% 정도 변환효율이 증가하게 된다[5].

최근에는 ZnO막 계열이 SnO_2 :F막보다 plasma내에서 화학적 안정성이 더 우수한 것으로 알려져, 전도도 및 투과도 증진실험과 코팅법 개량에 의한 Haze 형성실험이 문헌상에 발표되고 있다[6].

일반적으로 코팅막의 투과도와 전기전도도

는 제막법과 제막 조건에 따라 달라진다. ZnO-Based막의 제조법으로는 evaporation, RF magnetron sputtering, DC magnetron sputtering, CVD, spray pyrolysis, ARE법 등이 이용된다. 순수한 ZnO막보다는 doping된 ZnO막의 특성이 좋고, magnetron sputtering법으로 제막된 막이 다른 방법으로 제막된 막보다 전기전도도면에서 우수한 양상을 보인다. 또 doping이 되지 않은 ZnO막의 전기적 특성은 고온에서 불안정하여 400°C에서 열처리하면 비저항이 수십~수천배 정도까지 증가하므로 a-Si:H막을 사용하는 태양전지의 투명전도막으로는 적당하지 않다. Al, In, Si, F 등을 doping한 ZnO막이 전기적 특성 및 광학적 특성이 우수할 뿐만 아니라 고온에서도 전기적 특성이 비교적 안정된 것으로 알려져 있어서 이들에 대한 연구[7]가 활발히 진행되고 있는데, 본 연구에서는 Zn 금속 target을 사용하여 산화분위기에서 반응성 sputtering하면서 산소분압과 유량 및 인가한 전력에 따라 나타난 AZO증착막의 전기적 광학적 특성변화에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 system에서의 조절인자는 사용하는 gas의 유량, target 인가전력(전압 또는 전류를 독립적으로 조정가능), conveyor speed로서 이들 조건을 변화시켰을 때 증착된 막의 물성을 평가하고 최적조건을 찾고자 하였다. 특히 본 실험과 같은 반응성 sputtering방법에서는 반응성 가스인 산소의 분압과 유량이 증착되는 투명전도성 산화물 막에 끼치는 영향에 대한 실험을 수행하였다. 사용된 target은 Zn:Al(2%) 합

금으로 순도는 99.99 %이다.

Sputtering에 사용한 working 가스로 Ar (순도 5N 이상)를 사용했으며 반응성 가스로 O₂(순도 4N 이상)를 사용했다. 본 sputtering system은 펌프량이 고정된 형태이기 때문에 전체 가스의 유량을 조절하면 반응실의 압력을 조절할 수 있다.

인가전력은 문헌상[9]에 발표되고 있는 최적인가 전력밀도($\sim 1.3 \text{ W/cm}^2$)를 참고로 하여 설정하였는데 본 실험의 경우 target의 면적을 고려하면 인가전력이 0.6 kW일 경우 전력밀도는 1.1 W/cm^2 가 된다. Sputtering에 의해 증착된 막의 두께는 주로 증착시간과 인가전력에 의해 변하게 되는데 본 실험의 경우에서와 같은 in-line 형에서는 conveyor의 속도에 따라 증착시간이 조절된다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 일정 인가전력하에서 산소분압에 따른 영향

일정한 반응실압과 인가전력하에서 산소분압의 변화에 따라 나타나는 ZnO : Al막의 특성을 관찰하기 위해 Table 1과 같은 조건으로 제작하였다. Ar 가스와 산소가스 유량의 합은 95 sccm으로서 반응실압이 0.6 Pa가 유지되도록 하였으며, 이 가운데 산소의 비율을 0.36에서 0.21까지 변화시켰다. 인가전력은 0.6 kW로 고정하여 산소분압의 변화에 따라 plasma의 임피던스가 변할 경우 인가전압 및 전류량이 변하여 설정한 전력값이 유지되도록 하였다. 인가전력을 고정할 경우 금속-산화물 전이현상의 발생여부를 코팅중에 확인할 수 있는 가장 쉬운 방법은 타겟에 인가되는 전압과 흐르는 전류를 측정하는 것

Table 1

Sputtering condition for ZnO : Al film with applied power of 0.6 kW and chamber pressure of 0.58 Pa

Chamber pressure	0.58 pa
Total gas flow rate	95 sccm
Conveyor speed	9.1 IPM \times 4 pass
Power	0.6 kW
Mode	Power fixed
O ₂ ratio	0.358~0.211.1

이다. Table 1과 같은 조건으로 반응실압이 0.58 Pa가 유지되도록 한 후, 인가전력을 0.6 kW로 고정하여 코팅한 ZnO : Al막은 Table 1과 같이 전체 가스유량에 대한 산소의 비율이 0.26 이상에서는 화학양론적 조성에 가까운 산화물막이 형성되었고 0.21 이하에서는 불투명한 금속성 막이 형성되었는데, 본 실험에서는 이 범위에서 산소의 유량을 0.5 sccm씩 변화시켜 전이영역에서 증착되는 ZnO : Al막의 특성을 파악하였다.

Fig. 1에서와 같이 전체 가스유량에 대한 산소의 비율이 0.255~0.215 사이의 비율에서 타겟에 인가되는 전압과 전류가 직선에 가까운 증감추이를 보이고 있다. 이것은 바로 이 전이영역에서는 완전한 산화물도 아니며 금속특성이 큰 막도 아닌 비화학양론적인 ZnO : Al막이 증착되고 있음을 알 수 있다. 이 영역에서 인가전압은 410 V~440 V이고, 전류는 1.32 A~1.42 A로 sputtering 시작에서부터 기관유리를 타겟 아래로 4회 통과시켜 증착을 종료할 때까지 그 값이 일정하게 유지되었다.

Fig. 2는 산소의 비율에 따라 각 영역에서 증착된 ZnO : Al 코팅유리의 투과 스펙트럼을 비교한 것이다. 산화물 증착영역에서 제

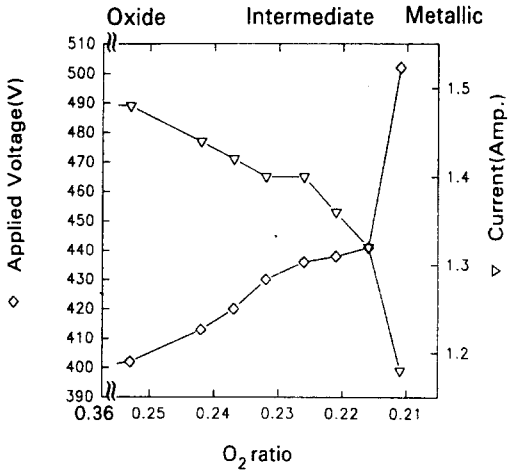


Fig. 1. Variations of applied target voltage and current with oxygen gas ratio during sputtering (applied power : 0.6 kW, chamber pressure : 0.58 Pa).

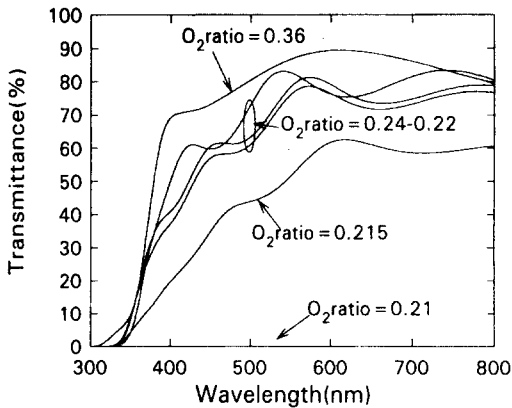


Fig. 2. Transmission spectra of ZnO : Al coating glass with reactive oxygen gas ratio in the sputtering chamber (applied power : 0.6 kW, chamber pressure : 0.58 Pa).

막된 시편은 평균투과율이 85 % 이상으로 상당히 높으며, 중간 전이영역에서 얻어진 막의 평균투과율도 75~80 %로 높은 수준을 유지하고 있다. 그러나 산소의 비율이 0.21 부터는 급격히 흡수막으로 변하여 투과율이

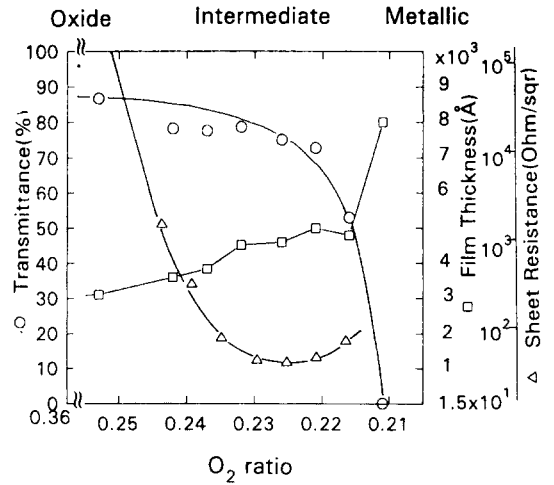


Fig. 3. Variations of film thickness, average transmittance, sheet resistance with reactive oxygen gas ratio during sputtering time (applied power : 0.6 kW, chamber pressure : 0.58 Pa).

0 %에 접근한다.

이상의 결과를 Fig. 3의 증착막의 두께 및 면저항과 비교하면 각 영역의 특징과 전기전도성과 투과율이 최적인 제막조건을 확인할 수 있다.

산소비율 0.36에서 막의 증착속도는 2300 Åmm²/J로서 산소비율 0.215에서 약 6400 Åmm²/J이 되기까지 거의 선형으로 증가한다. 산소비율 0.255 이상의 영역에서는 완전한 산화물에 가까운 화학양론적 조성으로 면저항이 10⁶ Ω/□ 이상인 부도체이다. 즉, 반응실 내부의 산소분압이 충분히 높으면 타겟의 표면을 연속적으로 산화상태로 유지시킬 수 있으며 산화물이 sputter되지만 증착속도가 낮게 된다. 따라서 산화물 자체가 이미 화학양론에 가깝기 때문에 sputter된 입자와 반응성 plasma간에 더 이상의 화학반응은 일어나지 않는다. 또 화학양론적인 ZnO : Al 막은 광흡수율이 작고 전기전도도가 낮은 특

성을 지닌다. 산소비율이 0.21보다 작은 영역에서는 증착속도가 10000 Åmm²/J 정도로 거의 금속의 경우와 같으며, 면저항은 60~70 Ω/□ 범위이다. 산소분압이 낮은 경우 모든 산소원자가 sputter된 금속원자를 산화시키는데 소모되므로, 타겟의 산화현상은 일어나지 않는다. 타겟으로부터의 sputtering은 금속원자 상태로 일어나기 때문에 증착속도가 높고, 이러한 금속 원자들이 기관으로 이동되면서 부분적으로 산화된다. 이러한 금속적인 막 특성에 따라 막의 전기저항이 낮고, 광흡수율은 높은 결과를 보이게 된다. 산소비율이 0.255~0.22 사이에서는 투과율이 75% 이상이고 면저항도 1000 Ω/□ 이하인데, 특히 0.23~0.22에서는 50 Ω/□ 정도의 면저항값을 보여 가장 우수한 특성이 나타난다.

산소의 분압이 중간영역에 있으면 타겟표면에서는 금속층이 sputter되는 현상과 산화되는 현상이 공존하게 된다. 이 현상은 비화학양론적인 산화물의 sputtering을 수반하게 되고 비화학양론의 정도는 산소분압에 의존한다. 산소분압이 높아질수록 산화는 더욱 진행되는 반면에 분압이 낮으면 더욱 금속적인 막이 형성되는 것이다. 산화의 진행은 sputter된 화학종이 기관으로 이동하는 동안이나, 증착막을 형성한 위에서도 일어난다. 이 전이영역에서는 투과율이 높고 전기전도도가 우수한 막이 생성된다. 그러나 이러한 영역은 산소분압의 변화폭으로 볼 때 아주 좁은 지역에 국한되기 때문에 산소분압의 조절을 정밀하게 해야 영역유지가 가능하고 반응실의 구조에 따라서는 재현성이 낮아질 수 있다.

Theuwissen[10]에 의하면 산소분압에 따른 반응성 sputtering의 성향은 서로 다른 세 가지 과정 즉, 1) 반응성 가스와 sputter된 원자 및 이미 기관위에 증착된 박막과의

화학반응, 2) 타겟 표면의 산화, 3) 타겟의 sputtering이 각각 타겟, 반응실 내부, 그리고 기관상부에서 일어나며 산소분압에 따른 증착속도를 3구역으로 나눈다면, 각 구역에서의 증착속도는 세 가지 공정중 하나에 의해 결정되는데 본 실험에서도 산소분압에 따라 위의 세 가지 과정이 모두 일어남을 확인할 수 있다.

3.2. 인가전력 상승에 따른 영향

증착속도를 향상시키기 위해 인가전력을 0.9 kW로 올려 sputtering한 결과 인가전력이 0.6 kw일 때 나타난 결과와는 다르게 산소가스의 비가 0.325인 지점 이상에서, 전이영역이 안정하게 유지되지 못하고 완전한 화학양론적 조성을 갖는 산화물로 급격히 변하는 현상을 보였다. 이러한 현상이 발생할 때에는 설정된 전력이 일정하게 유지되는 가운데 전력을 구성하는 요소인 타겟 인가전압과 타겟을 통해 흐르는 전류가 상반된 변화를 일으킨다. 즉, plasma내에 반응성 산소의 양이 증가하여 전이영역에 이르면 금속타겟의 표면이 산화됨에 따라 반응성 산소의 소모량은 갑자기 줄어서 plasma의 임피던스도 감소한다. 이에 따라서 전압은 급격히 감소하고 설정된 전력이 유지되기 위해 전류는 증가한다. 초기에 인가전압 490 V에서 금속성 불투명막이 형성되다가 기관의 이동에 따라 plasma의 상태가 흔들리면 인가전압은 400~410 V 정도로 급격히 하강하고 투명한 산화막이 형성되기 시작한다. 이때의 전류값은 각각 1.84 A와 2.2 A 정도이다.

이상의 결과로 볼 때 sputtering시 인가전압을 410 V와 490 V 사이에서 일정하게 유지시킬 수 있다면 전이영역의 ZnO:Al막이 안정하게 형성될 것으로 판단되어, 인가전압

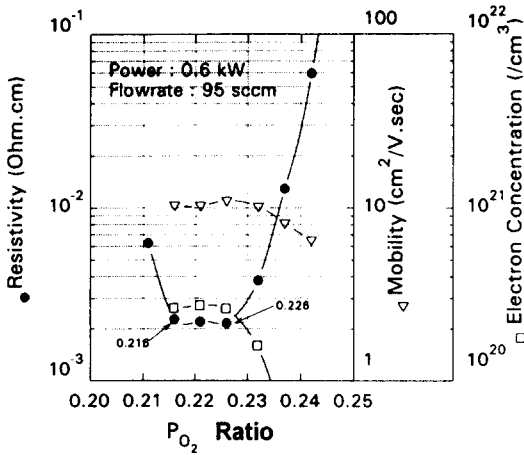


Fig. 4. Variations of electrical properties with oxygen gas ratio during sputtering time (applied power : 0.6 kW, chamber pressure : 0.58 Pa).

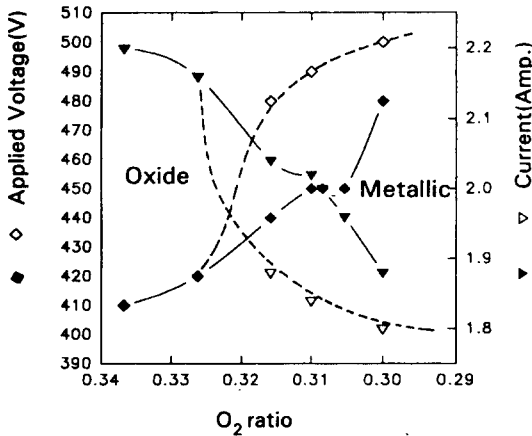


Fig. 5. Variations of applied target voltage and current with oxygen gas ratio during sputtering (applied power : ~ 0.9 kW, chamber pressure : 0.58 Pa).

440~480 V의 범위에서는 타겟에 인가되는 전압이 설정값을 유지하도록 하여 제막실험을 수행하였다. 이 경우에는 인가전압이 고정되는 형태이므로 인가되는 전력이 목표값인 0.9 kW와 다소 차이가 날 수 있으나 본

Table 2

Sputtering condition for ZnO : Al film with applied power of 0.9 kW and chamber pressure of 0.58 Pa

Chamber pressure	0.58 pa
Total gas flow rate	95 sccm
Conveyor speed	18.4 IPM \times 4 pass
Power	~ 0.9 kW
Mode	Power and Voltage fixed
O ₂ ratio	0.337~0.300

실험의 경우 각 산소비율에 따라 전압을 조절하여 전력소모가 0.88~0.89 kW 정도로 유지시켰다. 인가전력 0.9 kW에서 타겟에 인가되는 전류·전압과 산소의 비율과의 관계는 Fig. 5와 같다.

산소가스의 비가 0.315~0.325 사이에서 타겟인가 전력만을 설정값인 0.9 kW로 고정시킬 경우 점선으로 표시한 것과 같이 산화물과 금속성 경계를 이루지만 전이영역이 안정하게 유지되지 못하고 산소비의 증가에 따라 전력이 일정하게 유지되는 가운데 전력을 구성하는 요소인 타겟 인가전압과 타겟을 통해 흐르는 전류가 서로 상반된 변화를 일으키며 화학양론적 조성을 갖는 산화물로 급격히 변하는 현상을 보였다. 완전한 산화물이 증착되는 전압 및 전류는 각각 410 V와 2.15 A로서 0.6 kW의 결과와 비교하면 전압의 경우는 10 V 가량 증가한데 비해 전류는 50 %나 증가한 값이다. 이 결과는 금속성 막이 증착될 때의 전압, 전류와도 동일한 경향으로 나타난다. DC sputtering의 경우 반응실 내부에 생성된 plasma의 전류·전압특성은 일반적으로 다이오드와 같으므로 약간의 전압이 상승하여도 전류는 큰 폭으로 상승하게

된다[11]. 이것은 plasma내의 이온농도가 그만큼 증가한 것을 의미하고 반응실 내부에서 기관의 움직임은 낮은 이온농도에서보다 타겟주위에 더 큰 변화를 야기시키게 된다. 따라서 0.6 kW의 인가전력에서는 안정된 전이영역을 유지할 수 있었으나 인가전력이 0.9 kW로 증가되면서 산소비율에 따라 전압이나 전류가 선형적으로 증감하는 전이영역이 없어진 것이다. 따라서 반응실 내부의 환경변화에 따라 타겟 표면상태가 안정되게 유지되도록 산소비율이 0.326일 때에는 410 V를, 0.315일 때에는 440 V를, 0.31~0.305 사이에서는 450 V로 고정하여 전력소모는 0.88~0.89 kW정도가 되도록 맞추었다.

Fig. 5의 실선으로 표시한 것과 같이 산소비율 0.326~0.305 사이에서 인가된 전압에 따라 전류도 선형적으로 안정스럽게 변하여 전이영역도 유지되어 이 영역에서 증착된 코팅유리의 투과스펙트럼은 Fig. 6의 결과와 같이 산소비율 0.337 이상인 산화물 코팅영역에서 증착된 시편과 큰 차이가 없다. 또

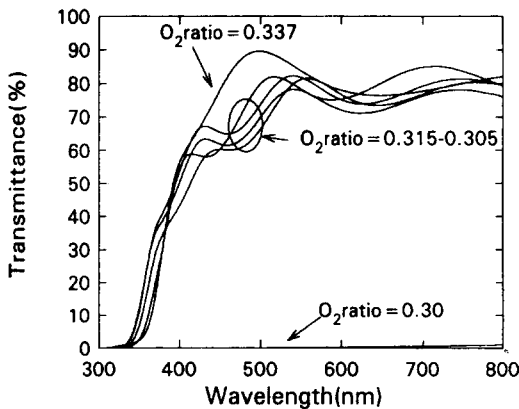


Fig. 6. Transmission spectra of ZnO:Al coating glass with reactive oxygen gas ratio in the sputtering chamber (applied power : 0.9 kW, chamber pressure : 0.58 Pa).

면저항값도 Fig. 7의 결과와 같이 최적조건이라고 여겨지는 산소비율 0.31~0.305 사이에서는 35 Ω/□으로 금속성 불투명막보다 더 낮은 값을 가질 정도로 우수한 전기적 특성을 가진다.

증착속도(DDR)의 경우 최적특성을 보인 전이영역에서 6300 Åmm²/J로서 0.6 kW인 경우의 결과와 큰 차이가 없다. 따라서 같은 시간에 증착되는 막의 두께는 인가전력에 비례하여 증가한다고 할 수 있다.

또 Fig. 8의 전기적 특성을 비교하면 비저항의 경우 산소비율 0.305에서 1.4×10⁻³ Ωcm로 0.6 kW의 최적조건보다 35 % 가량 낮은 값인데, 이는 막의 이동도가 11.0 cm²/Vsec에서 14.6 cm²/Vsec으로 증가한데 기인한 것이다.

이와 같이 인가전력의 상승에 따라 전기적 특성이 향상된 것은 sputtering 후에 흡착된 원소들 사이의 반응성과 관련지어 설명될 수 있다. 즉 Thornton[12]이나 Turner[13]의 가설과 같이 반응실압이 높을 경우가 plas-

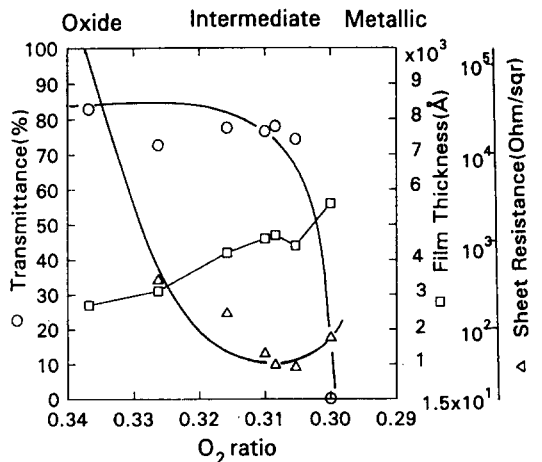


Fig. 7. Variations of film thickness, average transmittance with oxygen gas ratio during sputtering (applied power : 0.9 kW, chamber pressure : 0.58 Pa).

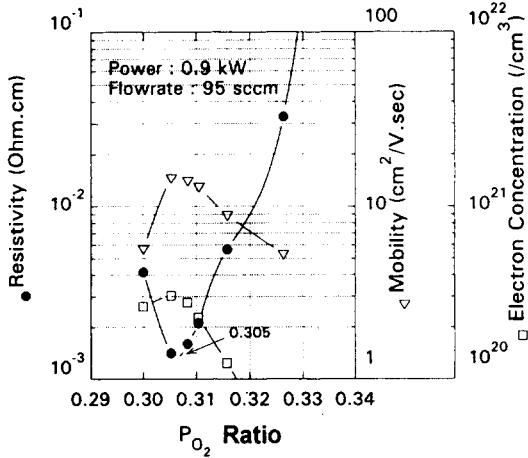


Fig. 8. Variations of electrical properties with oxygen gas ratio during sputtering time (applied power : 0.9 kW, chamber pressure : 0.58 Pa)

ma내에서 입자들간의 충돌이 많고 증착되는 막 위에서 sputter된 입자의 평균자유행로도 짧아진다. 이에 따라 흡착된 원소간의 반응성도 떨어지며 결정립사이의 입계가 open void로 남는다. 이러한 open void 입계에는 증착시에 산소원자가 흡착하여 새로운 acceptor 준위를 형성하기가 더욱 쉽다. 인가전력을 증가시키면 입자들간의 반응성이 향상되어 이러한 입계의 발생을 억제하고 증착막의 결정도를 향상시킬 수 있다.

3.3. 일정 산소분압에서 인가전압 변화에 따른 효과

3.1절과 3.2절의 결과를 종합하면 임의의 반응성 산소가 혼합된 경우에서도 제막중에 plasma 형성을 위한 전압이 적절한 값으로 일정하게 유지될 수 있다면 광투과율 및 전기전도성이 우수한 ZnO : Al막이 얻어질 수 있을 것으로 생각되었다. 즉, sputtering에 있어서 안정된 전이영역이 나타나는 증착조

건을 찾기 위해서는 일정한 전력하에서 반응성 산소의 분압을 조절하여 구할수도 있지만 이 방법은 system의 기하학적인 구조나 기관의 움직임에 따라 큰 영향을 받기 때문에 아주 제한적인 범위에서만 사용이 가능하다. 그러나 Fig. 5의 결과로 볼 때 타겟에 인가되는 전압을 일정하게 유지시키는 것이 금속 타겟 표면에서 Ar^+ 이온에 의한 sputtering과 반응성 산소이온에 의한 산화를 동적인 평형상태에 있도록 하는데 유리하다고 판단되어 진다. 즉 일정한 전계하에 있는 타겟의 경우 외력에 의해 plasma의 상태가 균형에서 다소 벗어나더라도 타겟의 전계가 고정되어 있기 때문에 타겟주변의 plasma는 큰 변화를 받지 않을 것으로 사료된다.

이와 같은 전압유지 mode에서 전이영역을 나타내는 증착조건을 찾기 위해서는 첫째로 일정한 전압에서 산소의 비율을 조절하는 방법과 둘째로 특정한 산소비율을 가진 분위기에서 전압을 조절하여 가장 우수한 특성을 갖는 막이 증착되는 조건을 찾는 방법 등이 있다. 본 실험의 경우에는 후자가 실험의 편리성과 결과의 응용가능성이 크다고 판단되어 산소의 비율을 앞서 수행한 것보다 큰 0.645로 하고 전압을 440~505 V 사이에서 조절하였다.

이에 따라 Table 3과 같이 산소의 유량을 61.3 sccm으로 하고 Ar의 유량을 33.7 sccm으로 하여 산소의 비율이 0.645가 되도록 한 후 타겟에 인가되는 전압을 440 V~505 V로 변화시키면서 코팅막을 증착하였다.

산소비가 일정한 가운데 전압만을 변화시킨 것이므로 3.1의 경우와는 다르게 각각의 인가전압마다 전력은 다르게 인가될 수 있다.

Fig. 9는 타겟에 인가한 전압에 따라 증착된 ZnO : Al막의 투과스펙트럼을 나타낸 것이다. 소모전력은 440 V를 인가한 경우 2.6

Table 3
Condition of sputtering with voltage regulating mode at fixed oxygen gas ratio

Chamber pressure	0.58 pa
Total gas flow rate	95 sccm
Conveyor speed	18.4 IPM × 4 pass
O ₂ ratio	0.645
Mode	Voltage fixed
Applied voltage	440~505 V

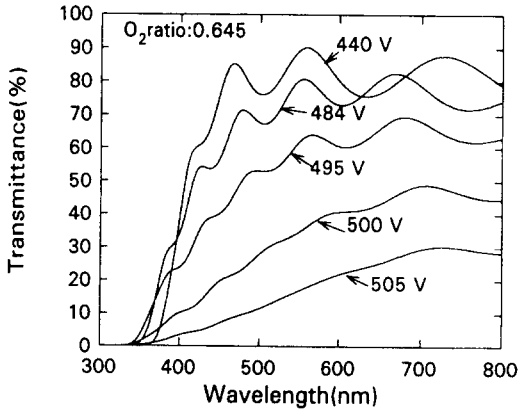


Fig. 9. Variation of transmission spectra of AZO coating glass with applied target voltage in the voltage regulating mode.

kW이며 484~505 V사이에는 2.08~1.96 kW로 큰 차이는 없다. 440 V에서 증착된 막은 평균투과율이 82 % 정도로 가장 높지만, 자유전자의 직접천이에 의한 흡수가 360 nm근방에서 발생하여 다른 시편들보다 20 nm가량 긴 파장영역에 존재하므로 전기전도도가 낮은 산화물 막임을 알 수 있다. Fig. 10의 결과와 비교하면 인가전압 440 V 이하에서는 면저항이 $10^5 \Omega/\square$ 이상인 부도체임을 확인할 수 있다. 광학적 투과율을 고려할 때 최적의 중간 전이영역은 484~495 V 사이에 존재하며 이 때의 면저항은 $17\sim 25 \Omega/\square$ 이

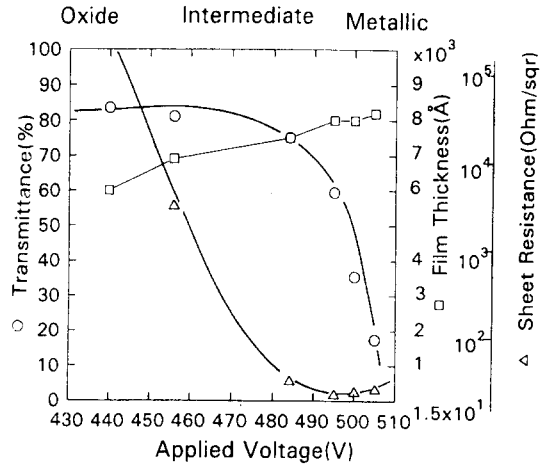


Fig. 10. Variations of film thickness, average transmittance, sheet resistance with applied target voltage in the voltage regulating mode.

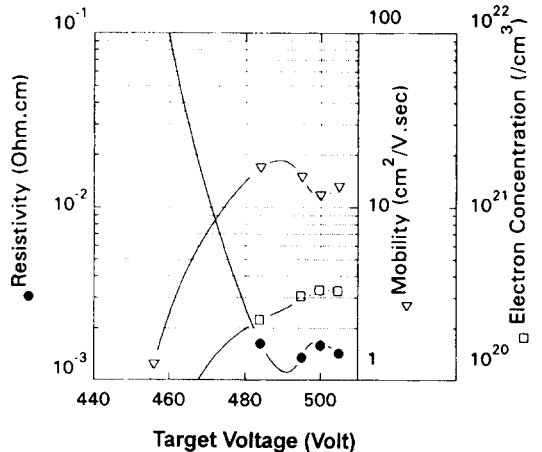


Fig. 11. Variations of electrical properties with applied target voltage in the voltage regulating mode.

었다. 또 이 영역에서의 증착속도(DDR)를 계산하면 $5800\sim 6200 \text{ \AA mm}^2/\text{J}$ 로서 앞서 진행했던 실험결과에서의 최적 전이영역에서의 값과 잘 일치하고 있다.

Fig. 11은 인가전압에 따라 증착된 ZnO : Al막의 비저항, 이동도 및 자유전자농도를

비교한 결과인데 484 V 이상에서 비저항값은 $1.3 \sim 1.6 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 로 큰 차이는 없다. 단 인가전압 484 V와 495 V의 결과를 비교하면 495 V에서 전자농도가 $3.1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 로 40 % 가량 큰 반면, 이동도는 484 V의 결과보다 $2 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 정도 작아서 이 영역에서 증착막의 구조적인 차이가 발생하고 있음을 알 수 있다. 따라서 산소비율이 0.645일 때는 인가전력이 2.0 kW에서 최적조건이 존재하는데 이 때 타겟에 인가되는 전압은 484 ~ 495 V 사이여야 한다. 이 결과와 앞서 3.1과 3.2절의 결과를 종합하면 산소비율에 따라 최적의 전이영역에서 증착할 수 있는 조건은 Fig. 12와 같이 나타내진다.

따라서 본 system을 가지고 Fig. 12에 나타낸 직선의 선상에서 임의의 산소비율을 정한 후 최적의 전이영역에서 ZnO : Al막을 형성하는 것이 가능하리라 추정된다. 증착된 막의 전기적 특성을 비교하면 Fig. 13과 같이 산소비율 0.3 이상에서는 비저항값의 큰 변화가 없고, 인가전력을 고려한 증착속도(DDR)도 각 경우에 있어서 $6000 \text{ \AA mm}^2/\text{J}$

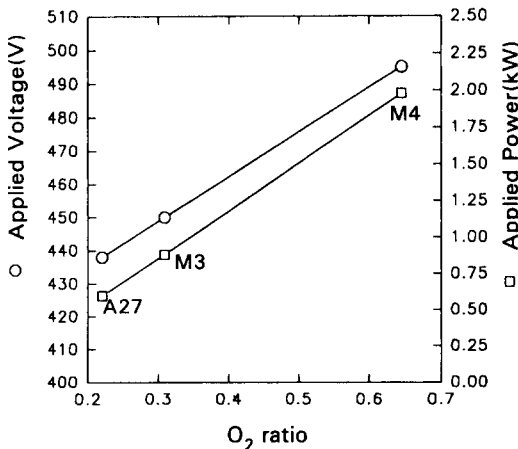


Fig. 12. Variations of the applied voltage and power with reactive oxygen gas ratio at the optimum transition condition.

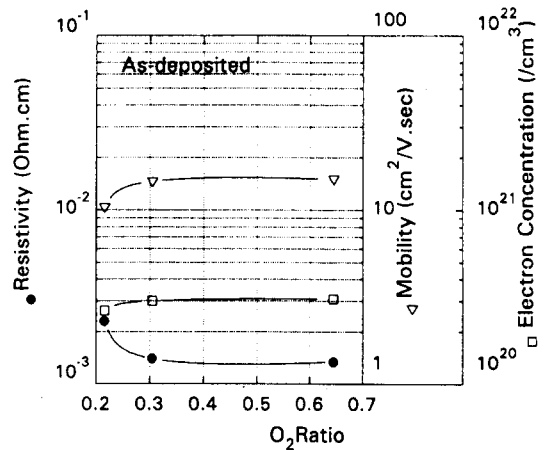


Fig. 13. Comparison of electrical properties of ZnO : Al films with reactive oxygen gas ratio at the optimum transition condition.

로 큰 차이가 없으므로 산소비율을 크게 하여 인가전력을 높이는 편이 생산속도면에서 유리하다고 할 수 있다.

3.4. XRD에 의한 막의 구조적 특성 분석

Fig. 14와 Fig. 15는 각각 인가전력 0.6 kW, 0.9 kW에서 증착한 ZnO : Al막의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다.

화학양론적 조성에 가까운 산화막이나 전이영역에서 증착된 막들은 공통적으로 2θ 가 $34.4 \sim 34.5^\circ$ 사이에서 ZnO결정의 (002)면의 peak가 유일하게 관찰되었다. 이같은 결과는 산소의 비율을 0.645로 고정하여 인가전력이 2.0 kW 정도에서 증착된 ZnO : Al막에서도 동일하게 나타났는데, 코팅된 ZnO결정의 c축이 기판과 수직방향으로 강하게 배향된 것을 의미한다. 이 결과는 c축으로 배향처리된 ZnO 산화물 타겟을 사용하여 얻은 결과[13, 24]와도 같은 경향으로서, 금속 Zn 타겟을 사용하여 반응성 sputtering을 할 때는 타겟의 구조와는 관계없이 ZnO막은 (002)면이

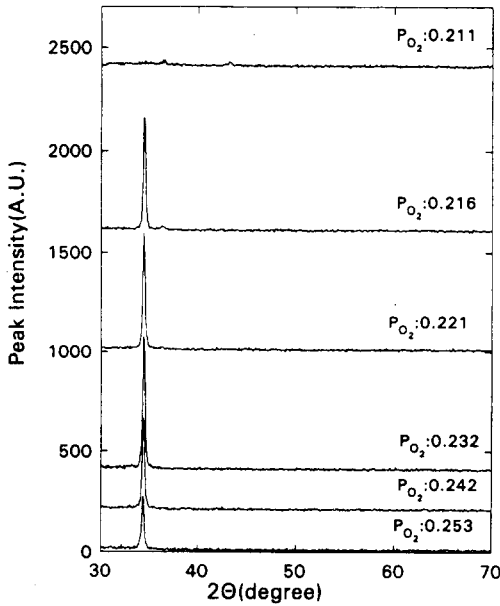


Fig. 14. Comparison of XRD patterns of AZO films with reactive oxygen gas ratio (applied power : 0.6 kW, chamber pressure : 0.58 Pa).

우선방위로 결정이 성장하면서 증착된다고 할 수 있다. Fig. 14와 Fig. 15의 전이영역에서 증착된 막의 두께는 4500~5000 Å으로 비슷한데 회절 peak의 강도를 비교해 보면 0.9 kW에서 증착된 경우가 10 % 정도 크다. 이는 증착막의 두께를 감안하더라도 반응성 산소의 분압과 이에 따른 인가전력의 증가가 ZnO : Al막의 결정도에 영향을 주고 있는 것을 의미한다.

Scherrer식[14]에 따라서 peak width로부터 결정의 a축 방향 결정입자 크기 D를 계산하면 0.6 kW와 0.9 kW의 경우는 260~280 Å 범위이다. 불투명한 금속성 막의 경우에는 ZnO막의 결정도가 매우 낮으며 금속 Zn에 의한 peak도 관찰되지 않는다.

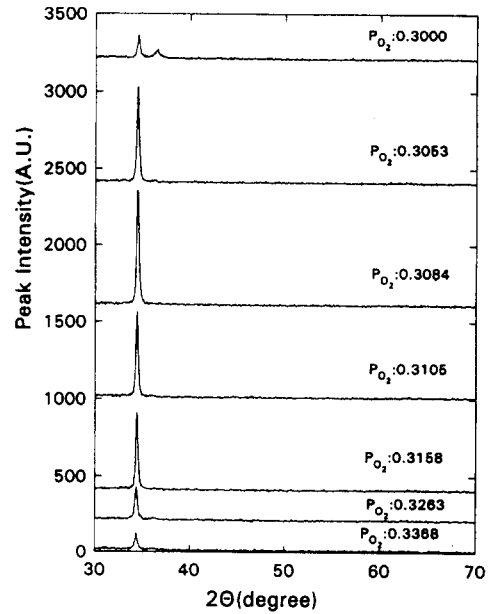


Fig. 15. Comparison of XRD patterns of AZO films with reactive oxygen gas ratio (applied power : 0.9 kW, chamber pressure : 0.58 Pa).

4. 결 론

반응실압을 본 system의 최대값인 0.58 Pa로 하고 0.6 kW의 전력을 인가하여 sputtering한 결과 산소의 비율이 0.255~0.215 사이에서 비화학양론적인 ZnO : Al막이 증착되는 전이영역이 존재하였다.

산화물 증착영역에서 제막된 시편은 평균 투과율이 85 % 이상으로 상당히 높으며, 중간 전이영역에서 얻어진 막의 평균투과율도 75~80 %로 높은 수준이고 면저항도 1000 Ω/□이하인데, 특히 0.23~0.22에서는 50 Ω/□ 정도의 면저항값을 보여 가장 우수한 특성이 나타났다. 산소비율 0.36에서 막의 증착속도는 2300 Åmm²/J이고, 이 값은 산소비율 0.215에서 약 6400 Åmm²/J이 되기

까지 거의 선형으로 증가한다. 산소비율이 0.21 보다 작은 영역에서는 증착속도가 10000 Åmm²/J 정도로 금속의 경우와 거의 같으며, 면저항은 60~70 Ω/□ 범위이다.

인가전력을 0.9 kW로 증가시키면 산소가스의 비가 0.315~0.325 사이일 때 산화물과 금속성 경계를 이루지만 전이영역이 안정하게 유지되지 못했다. 타겟의 전압을 산소비율에 따라 0.326에서는 410 V, 0.315에서는 440 V, 0.31~0.305사이에는 450 V로 인가한 결과 전이영역이 유지되었다. 이 영역에서 증착된 코팅유리의 투과스펙트럼은 산소비율 0.337 이상인 산화물 코팅영역에서 증착된 시편과 큰 차이가 없다. 또 산소비율 0.31~0.305 사이에서 면저항 값은 35 Ω/□으로 금속성 불투명막보다 더 낮은 특성을 보였다. 이 때의 증착속도(DDR)는 6300 Åmm²/J로서 증착되는 막의 두께가 인가전력에 비례하여 증가하는 것을 알 수 있다. 비저항의 경우 산소비율 0.305에서 1.4×10^{-3} Ωcm으로 0.6 kW의 최적 조건보다 35 % 가량 낮은 값인데, 이는 막의 이동도가 11.0 cm²/Vsec에서 14.6 cm²/Vsec으로 증가한데 기인한 것이다.

산소의 비율을 0.645로 하고 전압을 440~505 V 사이에서 조절한 결과 440 V에서 증착된 막은 평균투과율이 82 % 정도로 가장 높지만, 면저항이 10⁵ Ω/□ 이상인 부도체임을 확인할 수 있다. 광학적 투과율을 고려할 때 최적의 중간 전이영역은 484 V~495 V 사이에 존재하며 이 때의 면저항은 17~25 Ω/□이고, 증착속도(DDR)를 계산하면 5800~6200 Åmm²/J이다. 484 V 이상에서 비저항값은 $1.3 \sim 1.6 \times 10^{-3}$ Ωcm로 큰 차이는 없다. 단 인가전압 484 V와 495 V의 결과를 비교하면 495 V에서 전자농도가 3.1×10^{20} /cm³로 40 % 가량 큰 반면, 이동도는 484 V

의 결과보다 2 cm²/Vsec 정도 작다.

따라서 산소비율 0.645에서는 인가전력이 2.0 kW에서 최적조건이 존재하는데 이 때 타겟에 인가되는 전압은 484 V~495 V 사이였다.

ZnO:Al막의 XRD 분석 결과 화학양론적 조성에 가까운 산화막이나 전이영역에서 증착된 막들은 공통적으로 2θ가 34.4°~34.5° 사이에서 ZnO결정의 (002)면의 peak가 유일하게 관찰되었다. 결정의 a축 방향 결정입자 크기 D를 계산하면 0.6 kW와 0.9 kW의 경우는 260~280 Å 범위이다. 불투명한 금속성막의 경우 ZnO막의 결정도가 매우 낮으며 금속 Zn에 의한 peak도 관찰되지 않는다.

감사의 글

이 논문은 통상산업부 주관 1995년도 대체에너지기술개발사업 수행결과의 일부임.

참고 문헌

- [1] K.L. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin Solid Films 102 (1983) 1.
- [2] C.M. Lampert, Energy Research 7 (1983) 359.
- [3] 小野寺育男, Optronics 2 (1989) 137.
- [4] J.C. Manificier, L. Szepessy, J.F. Bresse, M. Perotin and R. Stuck, Mater. Res. Bull. 14 (1979) 109.
- [5] H. Iida, N. Shiba, T. Mishuku, H. Karasawa, A. Ito, M. Yamanaka and Y. Hayashi, IEEE Electron. Device

- Lett. EDL-4(5) (1983) 157.
- [6] A. Yamada, Wilson W. Wenas and M. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1152.
- [7] T. Minami, H. Nanto and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L605.
- [8] 이정훈, 유병석, 유세웅, 김의수, “비정질 Si 태양전지 기관용 투명전도막 개발에 관한 연구”, 941B102-609DP1, 통상산업부 (1995) 28.
- [9] N. Ogawa, K. Kuma, K. Yamamoto and T. Mouri, J. TOSOH Research 36 (1992) 161.
- [10] A.J.P. Theuwissen and G.J. Declerck, Thin Solid Films 121 (1984) 109.
- [11] B. Chapman, Glow Discharge Process (John Wiley & Sons, Inc., N.Y., 1980) p. 77.
- [12] J.A. Thornton and D.W. Hoffman, Thin Solid Films 171 (1989) 5.
- [13] G.M. Turner and I.S. Falconer, J. Voc. Sci. Technol. 10 (1992) 455.
- [14] 日本學術振興會, Thin Film Handbook (オーム社, 東京 1984) p. 374.
- [15] 유세웅, 김의수, 유병석, 이정훈, 응용물리 8 (1995) 590.
- [16] K. Tominaga, M. Kataoka, T. Ueda, M. Chong, Y. Shintami and I. Mori, Thin Solid Films 253 (1994) 9.