

직류 반응성 sputtering 법으로 제작된 ZnO:Al 박막의 물성에 미치는 증착조건 및 타겟의 영향

유병석, 오근호

한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

Effect of sputtering parameters and targets on properties of ZnO:Al thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering

Byung Seok Yu and Keun Ho Ahn

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

요 약 ZnO(Al₂O₃ 2% doped) 산화물 타겟과 금속 Zn(Al 2% doped) 타겟을 사용하여 반응성 직류 마그네트론 스퍼터링법으로 산소 가스 및 인가 전력을 조절하면서 AZO(Aluminum doped Zinc Oxide) 막을 증착하였다. 비저항과 평균 투과율을 고려할 때 최적의 투명전도성을 보이는 조건은 산화물 타겟의 경우 산소가스의 비가 $0.5 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ 범위이며, 금속 타겟의 경우 인가전력 0.6 kW에서는 0.215~0.227, 1.0 kW에서는 0.305~0.315이었다. 각 최적조건에서 제작된 AZO 막의 비저항은 $1.2 \sim 1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 으로 타겟에 의한 차이는 없었다.

Abstract AZO(Aluminum doped Zinc Oxide) thin films were fabricated by reactive DC magnetron sputtering method using zinc metal target (Al 2%) and zinc oxide target (Al₂O₃ 2%) respectively. The intermediate condition with optimum transmittance and conductivity was obtained by controlling the sputtering parameters. Oxygen gas ratio for this condition was $0.5 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ in oxide target and. In case of metal target, this optimum oxygen gas ratio at the applied power of 0.6 kW and 1.0 kW was 0.215~0.227 and 0.305~0.315, respectively. The resistivity of AZO film deposited was obtained $1.2 \sim 1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ as deposited state regardless of target species.

1. 서 론

투명 전도막은 가시광선 영역에서 투명하면서도 전도성이 우수한 물질이다. 광 투과도(light transmittance)와 비저항 값만을 목표로 하였을 때는 일반적으로 sputtering법에 의해 코팅된 ITO(Indium Tin Oxide, In₂O₃:Sn) 막이 가장 우수한 특성을 보이지만, 저압의 플라즈마를 이용하는 생산 공정이 필요한 응용분야에서는 플라즈마에 대한 내화학적 안정성이 완성된 소자의 특성에 큰 영향을 주게 된다. 특히 비정질 실리콘 태양 전지의 투명전극 재료로는 산화물인 ITO, SnO₂가 주로 사용되었으나 최근에는 ZnO막 계열이 FTO(Fluorinate Tin Oxide, SnO₂:F) 막보다 플라즈마내에서 화학적 안정성이 더 우수한 것으로 알려지고 있다[1]. ZnO-based 막의 제조법으로는 진공 증착법, 고주파 마그네트론 스퍼터링(RF magnetron sputtering)법, 직류마그네트론 스퍼터링법, 화학증착법, 열분무증착법(Spray

pyrolysis), ARE(Activated Reactive Evaporation) 법 등이 이용된다. 순수한 ZnO 막보다는 doping된 ZnO 막의 특성이 좋고 마그네트론 스퍼터링법으로 제조된 막이 다른 방법보다 전기 전도도면에서 우수한 양상을 보인다. 일반적으로 ZnO 박막의 비저항을 낮추기 위한 방법으로는 비화학양론의 조절, 적절한 불순물의 첨가(dopant), 증착 후 열처리에 의한 방법 등이 있다. 비화학양론적 ZnO 막은 열처리 전에는 양호한 전기적 특성($\rho \approx 1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)을 보이며[2], 광학적 성질이 우수하게 제작되어질 수 있으나, 시간의 경과나 소자 제조공정에서 필요한 열처리에 따라서 전기적 특성의 열화가 큰 편이다. 이와 같은 특성 열화 현상은 비화학양론성에 의해 n-형 반도체인 ZnO가 열처리 공정동안에 Zn/O의 비가 변하기 때문에 일어나는 현상이다. 이에 비해 적절한 불순물을 첨가한 ZnO 박막은 전기·광학적 성질이 우수할 뿐만 아니라, 열적으로도 안정하여 투명전극으로서의 응용가능성이 높다[3]. ZnO 계통의 투명 전도막에

는 비화학양론적 ZnO, 3가 원소가 도핑된 ZnO:Al와 ZnO:In, 4가 원소가 도핑된 ZnO:Si, 불소가 산소와 치환된 ZnO:F가 연구되고 있다[4]. 이 같이 여러 물질이 도핑된 산화 아연막을 스퍼터링할 경우 사용되는 타겟에 따라 그 특성이 크게 달라지며 또한 장치에 의한 영향도 크게 받는 것으로 알려져 있다[5].

본 연구에서는 산화물 타겟과 금속 타겟을 사용하여 반응성 직류 마그네트론 스퍼터링법으로 산소가스 및 인가전력을 조절하면서 ZnO:Al 막의 증착 시 각 타겟이 증착 조건 및 물성에 미치는 영향을 고찰하였고 최적의 증착 조건을 규명하였다.

2. 실험 방법

2.1. 증착방법

본 실험에서 사용한 스퍼터장비(Airco Coating; ILS-1600)는 1개의 반응실과 3개의 음극으로 이루어진 연속 생산방식(in-line type)[6]으로서 Table 1과 같은 조건에 따라 ZnO:Al 막을 제작하였다. 제작에 사용된 타겟 물질은 산화물 타겟의 경우 알루미늄이 Al₂O₃로 환산하여 2 wt% 혼합된 상대밀도 93%인결정구조가 c축으로 배향되도록 제작한 ZnO target(일본 Tosoh사)이었다.

금속 타겟은 Zn:Al(2%) 합금으로 순도는 99.99%이다. 스퍼터가스로 Ar(순도 5N 이상)를 사용했으며 반응성 가스로 O₂(순도 4N 이상)를 사용했다.

본 실험에 사용한 sputtering system은 펌프량이 고정된 형태이기 때문에 전체 가스의 유량을 조절하면 반응실의 압력을 조정할 수 있는데, 최대유량인 80 sccm에서 반응실압은 0.65 Pa의 상태에서 제작실험을 진행하였다. 산화물 타겟의 경우 산소가스의 유량은 0.1 sccm 단위로 나누어 0~3.5×10⁻² 범위로 조절하였다. 산소가스의 비가 0인 경우 가스상태로 투입되는 산소의 유량은 없는 것을 의미하며 증착막에 존재하는 산소원자는 산화물 target에 함유된 것이다. 3.5×10⁻² 이상에서는 육안상 광학적 투과율 개선이 발견되지 않았을 뿐 아니라 면 저항도 급격히 상승하여 본 실험의 증착 조건에서 제외하

였다. 타겟에 인가한 전력은 0.6 kW와 1.0 kW로 하여 각 타겟에 있어서 인가전력에 의한 영향을 조사하였다. 본 실험의 경우 타겟 면적을 고려하면 인가전력이 0.6 kW 일 경우 전력밀도는 1.1 W/cm²가 된다.

스퍼터링에 의해 증착된 막의 두께는 주로 증착 시간과 인가전력에 의해 큰 영향을 받는데, 본 실험의 경우에서와 같은 in-line 형에서는 conveyor의 속도에 따라 증착 시간이 조절된다. 기판의 이송속도는 증착막의 두께에 직접적으로 영향을 미치는데 산화물 타겟을 사용한 경우 이송속도 23 cm/min, 금속 타겟을 사용한 경우 46 cm/min로 이송속도를 조절하여 실험을 진행하였다. 기판으로는 두께 3 mm의 소다석회(soda lime silicate)계 일반 판유리를 사용하였다.

2.2. 특성 측정방법

박막의 두께는 형성된 AZO 막을 HCl 용액으로 선택 에칭하여 유리 기판과 투명 전도막 사이에 step을 형성시킨 후 surface profiler(Talysurf 6; Taylor-Hobson Co. UK)를 사용하여 측정하였다. 이때 수직축의 확대비는 200,000배 이었으며, 분해능은 100 Å이었다. 투명 전도막이 제작된 시편의 파장에 따른 광 투과율은 자외/가시광 분광계(Lamda-9; Perkin Elmer)로 파장 300 nm~800 nm 범위에서 측정하였다.

전기 전도도와 Hall 측정은 Van der Pauw법에 따라 6000 Gauss 자속밀도의 Electromagnet(Walker; HV-4H)를 사용하여 측정하였다. 전극물질로는 비교적 저온에서도 막과 접촉성이 우수한 금속 Indium(99.99%)을 사용하였다. 각 조건에서 형성된 증착막의 결정상을 조사하기 위하여 X-선 회절기(Philips; PW 1710)를 사용하였다. CuK_α(λ = 1.542 Å), 40 kV, 그리고 30 mA의 조건으로 2θ값이 30°~70° 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 증착속도

평균적인 증착막의 두께는 Ar gas의 유량보다는 산소 가스의 유량 비율에 따르게 된다. Fig. 1은 ZnO:Al 산화물 타겟을 사용하여 인가전력 0.6 kW와 1.0 kW에서 증착된 AZO 막의 두께를 스퍼터시 혼합한 산소가스의 비에 따라 나타낸 것이다. 기판의 이송속도는 23 cm/min로 타겟을 4회 통과시킨 후 증착막의 두께를 측정하였다. 형성된 막 두께는 산소비에 따라 인가전력 0.6 kW의 경우 2,400~2,200 Å, 1.0 kW의 경우 3,900~3,500 Å로

Table 1
Sputtering conditions for ZnO:Al films with metal and oxide target

Target	Zn (Al 2%)	ZnO (Al ₂ O ₃ 2%)
Chamber pressure	0.6 pa	0.6 pa
Conveyor speed	46 cm/min	23 cm/min
Pass (times)	4	4
Power to target	0.6 kW, 1 kW	0.6 kW, 1 kW
Oxygen gas ratio	0.21~0.36	0~3.5×10 ⁻²

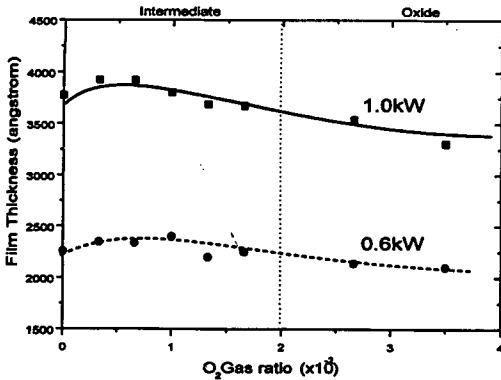


Fig. 1. Thickness variations of the AZO films with oxygen gas ratio (oxide target).

서 인가전력의 세기에 비례하고 있는 것을 알 수 있다.

또 각 경우 모두 산소가스의 비율이 0에서부터 1.0×10⁻²으로 증가함에 따라 막의 두께는 증가하는 경향을 보이다가 그 이상의 비율에서는 3.5×10⁻²이 되기까지 서서히 감소하였다.

산소가스비가 0에서 1.0×10⁻² 사이일 때 인가전력 0.6 kW와 1.0 kW에서 타겟에 인가되는 전압은 각각 397 V와 422 V였고, 2.5×10⁻² 이상에서는 수 V 정도 낮아지게 된다.

산소가스의 첨가에 따라 이온화 정도가 커져서 plasma의 impedance가 감소하는데 산소가스의 비가 1.0×10⁻² 이하에서는 산소가 이온화되면서 sputter되는 입자의 양도 증가하며, 반응에 소모되는 산소량이 증가하여 산소량의 증가에 따라 증착 속도가 증가하는 경향을 갖는다. 산소가스의 비가 1.0×10⁻² 이상에서는 2차 전자 방출에 의한 영향을 받게 되어 실질적으로 타겟 층들에 기여하는 Ar⁺ 이온의 양이 감소하고 증착 속도는 다소 감소하는 형태를 보인다[7].

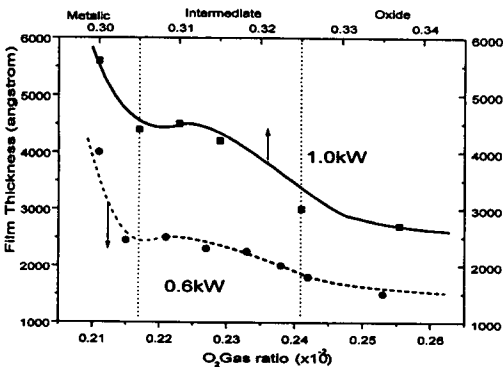


Fig. 2. Thickness variations of the AZO films with oxygen gas ratio (metal target).

Fig. 2는 금속 Zn:Al 타겟을 사용하여 인가전력 1.0 kW와 0.6kW에서 증착된 AZO 막의 두께를 sputtering 시 혼합한 산소가스의 비에 따라 나타낸 것이다. 0.6 kW의 인가전력으로 sputtering한 결과를 보면 산소의 비율이 0.21 이하일 때는 산소량의 증가에 따라 증착막의 두께가 급격히 감소하는 현상을 보이고, 0.215~0.24 사이의 산소비율에서는 산소비율에 따른 증착 속도의 변화가 비교적 완만하게 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향은 인가전력을 1.0 kW로 상승시킨 경우에도 나타나는데 산소비율이 0.305~0.325 사이에서 발생한다. 이러한 중간 영역에서 타겟에 인가되는 전압은 0.6 kW에서 420~440 V였고 1.0 kW에서는 435 V~455 V로서 산화물 타겟의 경우보다 높았다. 이러한 중간 영역에서의 증착 두께는 인가전력 0.6 kW의 경우 2,400 Å, 1.0 kW의 경우 4,000 Å 정도로서 산화물 타겟의 경우와 같이 인가전력의 세기에 비례하고 있는 것을 알 수 있다. 특히 기판의 이송속도는 46 cm/min로 산화물 타겟의 경우보다 2배 빠르면서도 불구하고 거의 같은 막두께를 나타냈다. 중간영역에서는 완전한 산화물도 아니며 금속 특성이 큰 막도 아닌 비화학양론적인 ZnO:Al 막이 증착되는 것으로 판단된다. 이 같이 산소의 분압이 중간영역에 있으면 타겟 표면에서는 원자층이 sputter되는 현상과 산화되는 현상이 공존하게 된다. 이 현상은 비화학양론적인 산화물의 sputtering을 수반하게 되고 비화학양론의 정도는 산소분압에 의존한다. 산화의 진행은 sputter된 화학종이 기판으로 이동하는 동안이나, 증착막을 형성한 위에서도 일어난다. 이 전이영역에서는 투과율이 높고 전기전도도가 우수한 막이 생성된다[8]. 그러나 이러한 영역은 산소분압의 변화폭으로 볼 때 아주 좁은 지역에 국한되기 때문에 산소분압을 미세히 조절해야 영역유지가 가능하고 반응실의 구조에 따라서는 재현성이 낮아질 수 있다.

금속타겟을 사용하는 경우 산소의 비율이 위에서 언급한 중간 영역보다 크게 되면 화학양론적 조성에 가까운 산화물막이 형성되고 막의 증착속도도 2,000 Å mm²/J과 3,000 Å mm²/J으로 낮아지게 된다. 이 때 반응실 내부의 산소분압이 충분히 높기 때문에 타겟의 표면은 연속적으로 산화상태로 유지되게 된다. 따라서 산화물이 스퍼터되게 되어 증착속도가 점차 낮아지게 되는 것이다. 스퍼터되는 입자 자체가 이미 화학양론에 가까운 산화물 상태가 되기 때문에 sputter된 입자와 반응성 plasma간에 더 이상의 화학반응은 일어나지 않으며 이 때는 산화물 타겟을 사용한 경우와 같은 경향이 나타나게 된다. 이와 같은 화학양론적인 ZnO:Al 막은 광흡수율이 작고 전기전도도가 낮은 특성을 지닌다. 그러나 산소의 비율이 중간 영역보다 낮으면 증착속도가 10,000 Å

mm²/J 정도로 거의 금속의 경우와 같으며 증착막도 광 흡수성이 큰 금속성 막이 되는데, 산소분압이 낮은 경우 모든 산소원자가 sputter된 금속원자를 산화시키는데 소모되므로, 타겟의 산화현상은 일어나지 않는다. 따라서 타겟 표면에서의 sputtering은 금속원자 상태에서 일어나기 때문에 증착속도가 높고, 이러한 금속 원자들이 기판으로 이송되면서, 부분적으로 산화된다. 즉 산소분압이 높아질수록 산화는 더욱 진행되는 반면 낮으면 더욱 금속적인 막이 형성되는 것이다.

3.2. 광학적 특성

Fig. 3과 Fig 4는 각각 산화물 타겟과 금속 타겟으로부터 제작된 AZO 코팅 유리의 투과 spectrum을 증착 시 혼합한 산소의 비율에 따라 나타난 결과이다. 기판의 이송속도 및 타겟 통과 횟수는 같게 조절하였다. 산화물 타겟을 사용한 Fig. 3의 경우를 보면 산소가스가 별도로 첨가되지 않은 상태에서 제작된 코팅유리는 가시광선 평균 투과율이 60%로 낮지만 완전한 금속성 흡수막은 아니었다. 산소가스가 도입됨에 따라서 투과율은 급격히 증가되어 산소가스가 1.0×10⁻²에서 가시광선 평균 투과율은 80%에 도달하며, 더 이상의 산소를 첨가하여도 큰 변화는 없었다.

이상과 같이 산소가스의 비가 증가함에 따라 가시광선 평균 투과율이 증가하는 것은 ZnO:Al 투명 전도막을 구성하는 결정립 자체가 산소결함(oxygen deficiency)이 많은 구조로부터 화학양론적 조성의 구조로 서서히 바뀔에 따라, 결함에 의한 광 흡수가 줄어들기 때문이라고 생각한다. 400 nm 이상의 투과 spectrum은 1.0×10⁻²인 경우와 비교하여 큰 차이가 없으나, 350 nm 이하의 단 파장 영역에서의 흡수가 크게 나타나게 된다. 이것은 n형 반도체인 ZnO의 전도대위에 축퇴(degenerate)되어

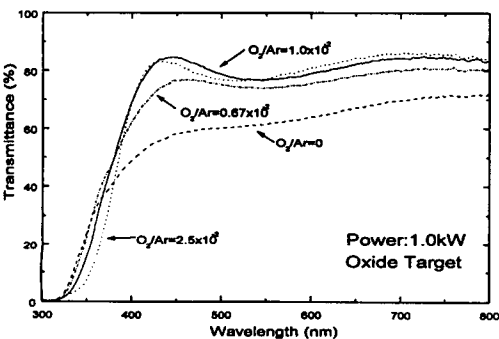


Fig. 3. Transmittance spectra with the O₂/Ar gas ratio under the applied power of 1.0 kW using the oxide target.

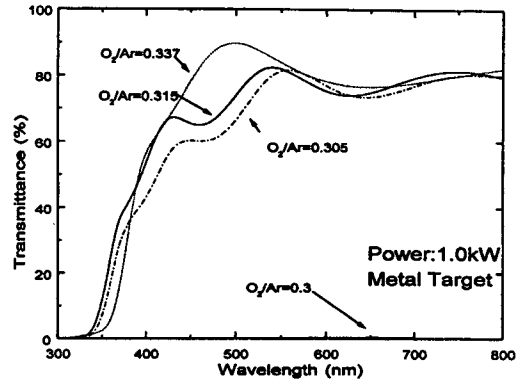


Fig. 4. Transmittance spectra with the O₂/Ar gas ratio under the applied power of 1.0 kW using the metal target.

있는 상태밀도가 낮은 에너지부터 자유전자에 의해 채워지기 때문에 자유전자 농도가 클수록 광학적 에너지 갭이 커지는 이른바 Moss-Burstein 효과에 의한 것이다[9, 10].

Fig. 4에 나타난 금속 타겟으로부터 형성된 AZO 막의 가시광선 투과특성을 보면 산소비를 0.305~0.315 사이의 중간영역에서 형성된 막의 가시광선 평균투과율은 75~80%로 그 특성이 산화물 타겟에서 산소비를 0.67×10⁻²~1.0×10⁻²에서 형성된 막과 유사한 광학적 특성을 지닌 것을 알 수 있다. 0.3 이하의 산소비율에서는 투과율이 0에 가까운 흡수막이 형성되며, 0.337에서는 평균 투과율이 80% 이상이 되었다.

3.3. 전기적 특성

ZnO:Al 투명 전도막의 전기적 특성은 광학적 특성과

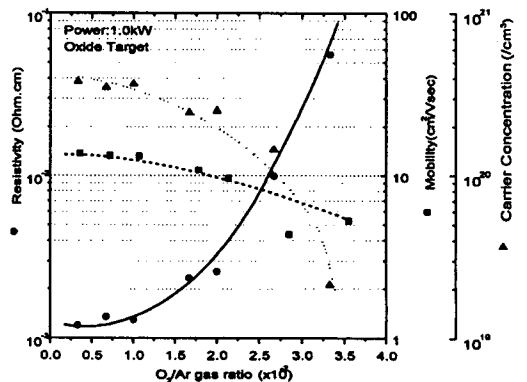


Fig. 5. Variation of electrical resistivity, mobility and carrier concentration of AZO films with O₂/Ar gas ratio at the applied power of 1.0 kW using the oxide target.

연관되어 주로 막의 조성 및 구조에 영향을 받는다. Fig. 5와 Fig. 6은 각각 인가전력 1.0 kW에서 산화물 및 금속 타겟으로부터 형성된 AZO 막의 비저항, 이동도, 자유전자 농도를 산소 가스비 별로 나타낸 것이다.

증착막의 비저항은 산소가스비의 증가에 따라 증가하며, 이때 자유전자의 농도와 이동도는 모두 감소하는 경향을 보인다. 평균 투과율을 함께 고려할 때 증착 직후 가장 우수한 특성을 나타내는 AZO 투명전도막의 산소 가스비는 산화물 타겟의 경우 $0.5 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ 범위 가, 그리고 금속 타겟의 경우는 0.305~0.31이 적절할 것으로 판단된다.

이와 같이 두개의 영역으로 구분되어 물성 변화의 폭이 달라지는 곳은 광학적 특성 결과와도 일치하는데, 산화물 타겟의 경우 산소비율 1.0×10^{-2} 인 점과 금속 타겟의 경우 0.31인 점을 중심으로 산소가스의 첨가량이 작을 경우 광 흡수에 기인하여 광 투과율이 작으나 전기 전도도가 좋은 막이 얻어지는 반면, 이보다 O_2 첨가량이 커지면 광 투과율이 커지고, 전기 전도성이 좋지 않은 막이 얻어진다.

RF reactive sputtering법을 사용하여 ZnO 막의 성장에 관한 연구를 한 N. Tsuji 등은[11] 기판온도를 상온으로 할 경우 불투명, 전도성의 금속성막과 투명 비전도성의 유전체막을 얻을 수 있는 조건이 특정 산소가스의 농도비를 중심으로 바뀐다고 발표한 바 있다. 즉 이보다 높은 영역에서는 유전체막이, 낮은 영역에서는 금속성 막이 증착된다. 본 실험의 금속 타겟 사용 경우에서도 0.305~0.31의 산소비 중심점이 나타나므로 이 같은 전이 영역은 전력인가 방식이 직류와 RF와 같이 다름에도 불구하고 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

Fig. 5의 산소가스비 1.0×10^{-2} 이상인 지역과 Fig. 6의 0.31에서는 ZnOx 결정정도 어느 정도는 화학양론적

조성에 가까워짐에 따라 전도도가 떨어지기도 하지만 플라즈마내에 여기된 산소화합종이 증가되면서 증착된 전도막의 입체나 표면에 흡착되어 acceptor 준위밀도를 높여서 n형 반도체인 미결정립사이에서 depletion layer를 폭넓게 형성하게 되기 때문이라고 생각된다.

일반적으로 sputtering에 의해 증착된 ZnO 막의 입자 크기는 200~400 Å으로 미세한 반면 주상으로 성장하기 때문에 이와 같이 결정 입체에 의한 표면효과를 크게 받는 것으로 알려지고 있다[12].

Fig. 5에서 최적의 산소비인 $0.5 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ 범위에서 얻어진 막의 비저항, 이동도, 자유전자의 농도는 $1.2 \sim 1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $11 \sim 13 \text{ cm}^2/\text{vsec}$ 및 $3.5 \times 10^{20} \sim 4.0 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 였다. 그러나 Fig. 6의 금속타겟을 사용한 경우 최적의 산소비인 0.305~0.31 범위에서 얻어진 막의 비저항, 이동도, 자유전자의 농도는 $1.5 \sim 2.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $13 \sim 16 \text{ cm}^2/\text{vsec}$ 및 $2.3 \times 10^{20} \sim 3.0 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 으로 산화물 타겟의 경우가 비저항이 낮았는데 자유전자농도가 상대적으로 높았기 때문이다. 이 같은 현상은 스퍼터 시 금속 타겟을 사용한 경우보다 산소비가 낮기때문에 입체에 흡착된 산소가 작을 뿐만 아니라 결정립 자체가 산소결함(oxygen deficiency)이 적은 구조를 하기 때문으로 추정된다.

3.4. X선 회절 분석에 의한 구조적 특성

Fig. 7은 인가전력 1.0 kW에서 산화물 타겟으로부터 형성된 AZO 막의 X선 회절 분석 결과를 sputtering시에 첨가한 산소가스비가 0.67×10^{-2} 인 경우와 2.0×10^{-2} 인 경우를 비교하여 나타낸 것이다. 측정각도 30~40° 사이에서는 두 시편 모두 2θ가 34.4~34.5° 사이에 (002)면의 peak가 유일하게 관찰되고 있다. 기판과 수

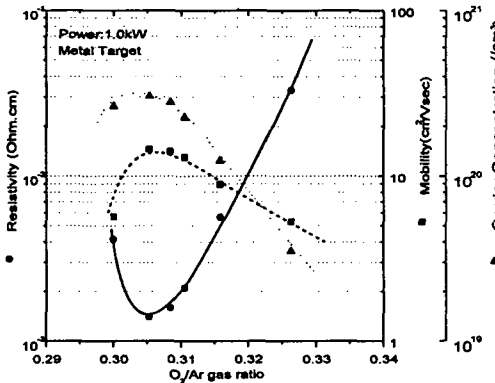


Fig. 6. Variation of electrical resistivity, mobility and carrier concentration of AZO films with O_2/Ar gas ratio at the applied power of 1.0 kW using the metal target.

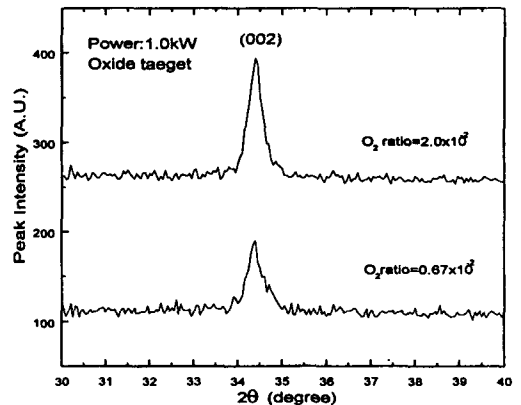


Fig. 7. XRD patterns of AZO films prepared by oxide target at O_2 gas ratio of 0.67×10^{-2} and 2.0×10^{-2} .

직으로 성장한 ZnO 결정의 (002)면의 회절각이 34.4인 것을 감안할 때 본 실험에 의해 제작된 ZnO:Al 막은 기판과 수직방향으로 c축이 강하게 배향된 것임을 알 수 있다. Fig. 8은 인가전력 1.0 kW에서 금속 타겟을 사용하여 증착한 막의 선 회절 분석 결과로 산화물 타겟을 사용한 경우와 같은 결과를 나타내고 있다. 이와 같은 결과에서 금속 타겟을 사용한 마그네트론 스퍼터링에서도 타겟의 구조와는 관계없이 ZnO 막은 (002)면이 우선 방위로 결정이 성장하며 증착됨을 알 수 있다.

또한 광 투과율이 높아 화학양론적 조성에 가깝게 증착된 것으로 추정되는 산화막이나 전이영역에서 증착된 막들은 공통적으로 2θ가 34.4~34.5° 사이에서 ZnO 결정의 (002)면의 peak가 유일하게 관찰되었다.

Fig. 7과 Fig. 8의 결과를 비교할 때 화학양론적 조성에 가까운 산소비율에서 증착된 막의 peak 강도는 서로 크게 다르지 않다. Fig. 7의 산소비를 2.0×10^{-2} 인 경우와 Fig. 8 산소비를 0.337인 경우의 증착막의 두께는 각각 2,200 Å과 2,700 Å으로 큰 차이가 없고 peak의 강도에서도 현격한 차이점은 발견되지 않았다. 최적조건에서 제작된 AZO 막은 Fig. 7에서와 같이 산소비를 0.67×10^{-2} 에서 동일 두께의 산화물 막보다 peak의 강도가 감소되었다. 이에 비해 Fig. 8의 산소비를 0.31에서 제작된 막은 0.337 보다 월등히 증가되었는데, Fig. 7의 산화물 타겟을 사용한 경우와 비교하면 6배 이상 peak의 강도가 크다. 금속 타겟을 사용한 경우의 막의 두께가 4,500 Å으로 산화물 타겟으로부터 제작된 막보다 2배가 크다는 점을 고려하더라도 배향도가 크게 향상되었다고 할 수 있다.

Li 등은[13] ZnO 막의 x-ray peak width로부터 미결정립의 a축 방향 grain size D를

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

에 의해 계산하였다. 이때 λ는 x-ray의 파장, θ는 회절 각도, B는 보정된 peak width로 정확하게 계산하기 위해서는 x-ray Cu Kα₁과 Cu Kα₂의 파장 및 intensity 차이에 따르는 기계적인 broadening 효과를 고려하여야 하지만, FWHM(Full width at half maximum)의 크기와 큰 차이가 나지 않는다[7].

Fig. 7의 산소가스비가 0.67×10^{-2} 인 경우 FWHM은 약 0.395로서 grain size는 210 Å으로 계산되며, 2.0×10^{-2} 인 경우의 FWHM은 0.347이고 grain size는 약 240 Å 정도로 약간 크다.

Fig. 8에 나타난 산소비율 0.31의 경우 280 Å 정도로 산화물 타겟을 사용한 경우보다 크게 나타났다.

4. 결 론

1) 산화물 타겟을 사용하는 경우 $0.5 \sim 1.0 \times 10^{-2}$ 의 산소비 영역에서 인가전력 1 kW를 인가해서 증착한 ZnO:Al 막의 증착 두께, 비저항, 이동도 그리고 자유전자의 농도는 $3,800 \text{ Å}$, $1.2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $13 \text{ cm}^2/\text{vsec}$ 및 $3.810^{20}/\text{cm}^3$ 였다.

2) 금속 Zn(Al 2%) 타겟을 사용한 경우 최적의 산소비인 0.305~0.31 범위에서 인가전력 1 kW를 인가해서 증착한 막의 증착 두께, 가시광선 평균투과율, 비저항, 이동도 그리고 자유전자의 농도는 $4,500 \text{ Å}$, 75%, $1.7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, $16 \text{ cm}^2/\text{vsec}$ 및 $3.0 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 였다.

3) 결정구조는 사용한 타겟의 종류나 인가전력, 산소가스비에 관계없이 모두 (002)면의 c축으로 강하게 배향된 구조를 갖는 것으로 나타났으며 미결정립의 크기는 산화물 타겟을 사용한 경우 210 Å~240 Å 정도, 금속 타겟을 사용한 경우는 280 Å 정도로 크게 나타났다.

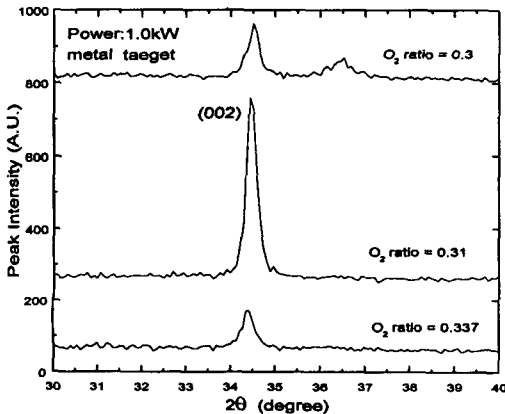


Fig. 8. XRD patterns of AZO films prepared by metal target at O₂/Ar gas ratio of 0.3, 0.31 and 0.337.

참 고 문 헌

[1] A. Yamada, Wilson W. Wenas and M. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L1152.
 [2] Z.C. Jin, I. Hanberg and C.G. Granqvist, J. Appl. Phys. 64 (1988) 5117.
 [3] S. Major and K.L. Chopra, Solar Energy Materials 17 (1988) 319.
 [4] T. Minami, H. Nanto and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L605.
 [5] N. Ogawa, K. Kuma, K. Yamamoto and T. Mouri, J. TOSOH research 36 (1992) 161.
 [6] 유세용, 김의수, 유병석, 이정훈, 응용물리 8 (1995) 590.
 [7] K. Ellmer, F. Kudella, R. Mientus and S. Fiechter,

- Thin Solid Films, 247 (1994) 15.
- [8] A.J.P. Theuwissen and G.J. Declerck, Thin Solid Films 121 (1984) 109.
- [9] T. Minami, H. Nanto and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. 24 (1985) L605.
- [10] K. Tominaga, M. Kataoka, T. Ueda, M. Chong, Y. Shintami and I. Mori, Thin Solid Films 253 (1994) 9.
- [11] N. Tsuji, H. Komiyama and K. Tanaka, Jap. J. Appl. Phys. 29(5) (1990) 835.
- [12] D.H. Zhang and D.E. Brodie, Thin Solid Films 238 (1994) 95.
- [13] Li-Jian Meng, M.P. dos Santos, Thin Solid Films, 250 (1994) 26.