

## 마그네트론 스퍼터링에 의해 제작한 Gallium-doped ZnO 박막에 있어서 잔류 H<sub>2</sub>O 분압의 영향

송풍근<sup>†</sup> · 권용준\* · 차재민\* · 이병철\* · 류봉기\* · 김광호\*

아오야마 가쿠인 대학 이공학부 화학과

\*부산대학교 무기재료공학과

(2002년 8월 8일 접수; 2002년 9월 28일 승인)

## The Effect of Residual H<sub>2</sub>O Pressure on Gallium-doped ZnO Films Deposited by Magnetron Sputtering

Pung Keun Song<sup>†</sup>, Young Jun Kwon\*, Jae Min Cha\*, Byung Chul Lee\*,  
Bong Ki Ryu\* and Kwang Ho Kim\*

Department of Chemistry, College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University,  
6-16-1 Chitosedai, Setagaya-ku, Tokyo 157-8572, Japan

\*Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received August 8, 2002; Accepted September 28, 2002)

### 초 록

Ga를 치환 고용시킨 ZnO(GZO) 박막을 GZO 세라믹 타겟을 사용하여 직류 마그네트론 스퍼터법에 의해 기판온도(RT, 400°C), 잔류 H<sub>2</sub>O 분압(P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 1.61×10<sup>-4</sup>~2.2×10<sup>-3</sup> Pa), H<sub>2</sub> 가스 첨가(8.5%), 캐소드의 자장강도(250, 1000G)등의 다양한 조건하에서 제작했다. 기판 가열 없이 100% Ar를 사용한 경우, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>가 1.61×10<sup>-4</sup> Pa에서 2.2×10<sup>-3</sup> Pa로 증가 했을 때, 박막의 결정립 크기는 24 nm에서 3 nm로 감소했으며, 비저항은 3.0×10<sup>-3</sup>에서 3.1×10<sup>-2</sup> Ω cm로 크게 증가함을 보였다. 그러나, 8.5% H<sub>2</sub>를 Ar 가스에 혼합하여 제작한 결과, GZO 박막의 전기적 특성은 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>의 증가에도 불구하고 변화 없이 나타났다. 또한 캐소드의 자장강도를 250G에서 1000G로 증가시킨 경우, GZO 박막의 결정성 및 전기적 특성은 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>와 상관 없이 크게 향상 되었으며, 이것은 플라즈마 임피던스의 감소에 따른 박막 손상의 감소에 기인한다고 생각된다.

### ABSTRACT

Gallium doped Zinc Oxide(GZO) films were deposited by dc magnetron sputtering using a GZO ceramic target at various conditions such as substrate temperature (RT, 400), residual water pressure (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>; 1.61×10<sup>-4</sup>~2.2×10<sup>-3</sup> Pa), introduction of H<sub>2</sub> gas (8.5%) and different magnetic field strengths(250, 1000G). GZO films deposited without substrate heating showed clear degradation in film crystallinity and electrical properties with increasing P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>. The resistivity increased from 3.0×10<sup>-3</sup> to 3.1×10<sup>-2</sup> Ω cm and the grain size of the films decreased from 24 to 3 nm when P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> was increased from 1.61×10<sup>-4</sup> to 2.2×10<sup>-3</sup> Pa. However, degradation in electrical properties with increasing P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> was not observed for the films deposited with introduction of 8.5% H<sub>2</sub>. When magnetic field strength of the cathode increased from 250G to 1000G, crystallinity and electrical properties of GZO films improved remarkably about all the P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>. This result could be attributed to the decrease in film damage caused by the decrease in plasma impedance.

**Key words :** Residual water pressure, Gallium-doped zinc oxide, Magnetron sputtering, Transparent conductive oxide

### 1. 서 론

가시광 영역에 있어서의 높은 투과율과 전기 전도성을 동시에 나타내는 투명 도전성 산화물(Transparent Conductive Oxide, TCO) 박막은 다양한 광전자 소자 분야에 있어서

투명 전극으로서 폭 넓게 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup> 지금까지 TCO 박막에 관한 대부분의 연구는 광학적 전기적 물성이 뛰어나기 때문에 주석(Sn)을 산화 인듐(In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)에 치환 고용시킨 ITO, 혹은 산화 주석(SnO<sub>2</sub>)을 중심으로 연구되어 왔다.<sup>3)</sup> 그러나, 최근 산화아연(ZnO)을 모재로한 TCO 박막은 원료의 코스트가 낮으며, 독성이 없으므로 환경에 유익한 재료로서 주목을 받고 있다.<sup>4)</sup> 또한, 이들 ZnO를 매트릭스로한 TCO 박막은 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-계, SnO<sub>2</sub>-계와 비교해서 수소 플라즈마중에서의 내구성이 뛰어나기 때문에 공정상

<sup>†</sup>Corresponding author : Pung Keun Song

E-mail : song@candy.chem.aoyama.ac.jp

Tel : +81-3-5384-111(ext. 23230) Fax : +81-3-5384-6200

유익한 점을 가지는 것이 알려져 있다.<sup>5)</sup> 화학 양론 조성을 가진 논도프의 박막은 캐리어 밀도가 매우 낮기 때문에 절연체에 가까운 높은 전기 저항값을 가지는 것으로 알려져 있지만, 비화학 양론 조성의 환원형의 박막은 산소 공공으로부터 방출된 캐리어의 증가에 의해 전도성을 가지게 된다. 그러나 이들 박막은 고온에서 산소 공공의 소실에 의해 비저항이 크게 증가하기 때문에 고온 내구성이 문제로 지적되고 있다. 한편, 2가의 Zn 사이트에 3가의 Al, In, Ga를 치환 고용시키면 이들은 유효한 도펀터로서 작용하여 전도성의 개선은 물론, 고온에 있어서의 내구성도 크게 개선되는 결과가 보고되어 있다.<sup>6-8)</sup> 이들 불순물 첨가의 ZnO계 박막의 제막 공정에 관해서는, 일반적으로 Chemical Vapor Deposition(CVD),<sup>9)</sup> evaporation deposition,<sup>10)</sup> magnetron sputtering<sup>11)</sup>법 등이 보고되고 있다. 한편, 대면적에 균일하게 제막이 가능한 특징을 가지고 있는 스퍼터법은 특히 TCO막의 생산에 있어서는 저비용의 공정이 가능하므로, 다른 제막법과 비교해 매우 유리한 제막법으로 알려져 있다. 그러나, GZO의 경우 고밀도의 세라믹스 타겟의 제작이 곤란하였기 때문에 연구 보고는 상대적으로 매우 적다. 또한, ZnO를 매트릭스로 한 TCO 박막의 경우, 제막중의 잔류 수분은 박막의 전기적 특성을 크게 저하시킨다는 것이 문제점으로 지적되고 있다.

그러므로, 본 연구에서는 세라믹스 GZO 타겟을 이용하여 제작한 GZO 박막의 물성에 대하여 제막시의 잔류 H<sub>2</sub>O 분압, H<sub>2</sub> 첨가효과, 캐소드의 자장강도 등이 미치는 영향에 대하여 조사하고자 한다.

## 2. 실험방법

GZO 박막은 세라믹 산화물 타겟(5.7 wt% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Asahi Glass Co. Ltd)을 사용하여 직류 마그네트론 스퍼터링법에 의해 제작했다. 통상적인 제막조건에서는 #7059 기판을 사용했으며, GZO 박막의 광학적 흡수계수를 측정하기 위해서는 용융 실리카 기판을 사용했다. 제막중의 기판 온도는 실온에서 400°C까지의 범위 내에서 제어되었다. Ar 100% 또는 H<sub>2</sub> 8.5%의 혼합 가스를 사용하였으며, 스퍼터압은 절대압력 측정기(PDR-C-1C, MKS Inst.)를 사용하여 1.0 Pa로 유지했다. 챔버 내부의 H<sub>2</sub>O 잔류 분압은 4중극형 질량 분석기(Transpector XPR2, Inficon)를 사용하여 모니터링 했으며, base pressure에 의해 제어했다. 타겟과 기판의 거리는 45 mm로 유지했으며, 직류방전 전력은 100 W로 유지했다. 그리고 저 방전 전압에 의한 제막특성을 조사하기 위하여, 표면 최대 강도가 250G와 1000G인 마그넷을 사용하여 제막을 행했다. 박막의 두께는 탐침법을 이용한 surface profiler(Dektak 3, Sloan Tech.)에 의해, 박막의 미세구조는 40 kV-20 mA의 CuK $\alpha$ 선을 이용한 XRD

법(XRD6000, Shimadzu)에 의해 각각 측정했다. Scherrer 법을 이용하여 X-선회절 피크의 FWHM으로부터 결정립 크기를 결정하기 위하여 XRD 정밀측정은 0.01°의 스텝 간격으로 step-scan mode에 의해 실행되었다.<sup>12)</sup> GZO 박막의 전기적 특성, 즉 비저항(resistivity,  $\rho$ ), 홀 이동도(Hall mobility,  $\mu$ ), 캐리어 밀도(carrier density,  $n$ )는 홀 효과 측정법과 4단심법(HL 550PC, Bio-rad)을 이용하여 측정했다. 그리고 박막의 광학적 특성(투과율과 반사율)은 UV-VIS-NIR spectrophotometer(UV-3150, Shimadzu)을 사용하여 측정했다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 기판온도가 GZO 박막의 물성에 미치는 영향

Fig. 1은 스퍼터 가스로서 100% Ar 가스를 사용하여 기판 온도는 실온과 400°C, 그리고 챔버내의 다양한 잔류 H<sub>2</sub>O 분압(P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>)에서 제작한 GZO 박막에 대하여 비저항(resistivity,  $\rho$ ), 홀 이동도(Hall mobility,  $\mu$ ) 그리고 캐리어 밀도(carrier density,  $n$ )의 측정 결과를 나타내고 있다. 순수한 Ar 가스만을 사용하여 제작한 GZO 박막의 경우, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>가 1.61×10<sup>-4</sup> Pa에서 2.2×10<sup>-3</sup> Pa로 증가했을 때,  $\mu$ 는 9.2 cm<sup>2</sup>/Vsec에서 1.9 cm<sup>2</sup>/Vsec로,  $n$ 는 2.2×10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>에

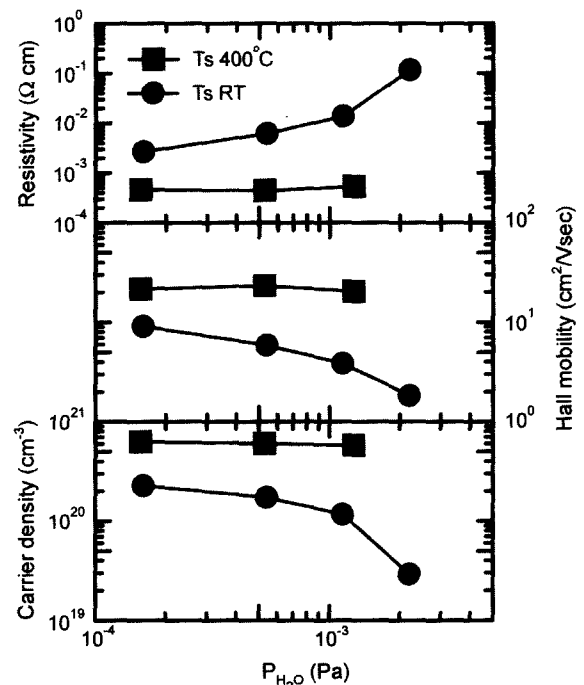


Fig. 1. Room temperature resistivity, Hall mobility and carrier density of GZO films deposited using 100% Ar under various residual water pressures (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>). Circles and squares represent substrate temperature (T<sub>s</sub>) RT and 400°C, respectively.

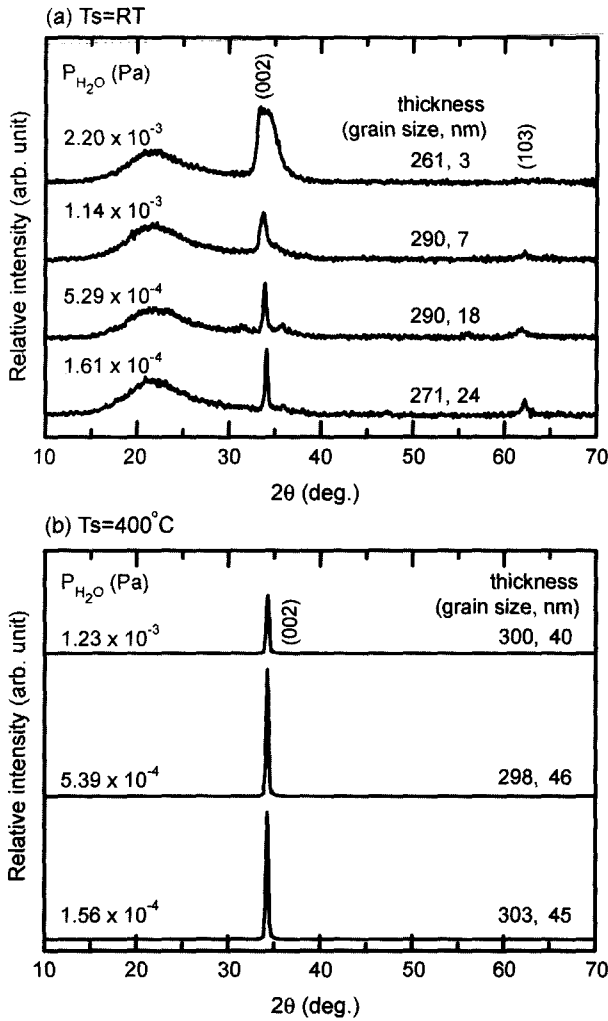


Fig. 2. XRD patterns of GZO films deposited using 100% Ar under various water partial pressures ( $P_{H_2O}$ ) at substrate temperature ( $T_s$ ) (a) RT and (b)  $400^\circ C$ .

서  $3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 로 각각 감소했으며, 그 결과  $\rho$ 는  $3.3 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \text{ cm}$ 에서  $3.1 \times 10^{-2} \text{ } \Omega \text{ cm}$ 로 크게 증가함을 알았다. 한편, 기판온도( $T_s$ )  $400^\circ C$ 에서 제작한 경우,  $P_{H_2O}$ 를  $1.56 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 에서  $1.23 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 로 증가시켰을 때,  $\mu$ 는  $12.2 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 에서  $12.3 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 로,  $n$ 는  $6.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 에서  $5.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 로 거의 일정한 값을 보였기 때문에  $\rho$ 의 값도  $4.7 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \text{ cm}$ 에서  $5.1 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \text{ cm}$ 로 큰 변화는 관찰되지 않았다.

Fig. 2는 스퍼터 가스로서 100% Ar 가스를 사용하여, 기판 온도 (a) 실온, (b)  $400^\circ C$ 와 다양한  $P_{H_2O}$ 에서 제작한 GZO 박막에 대한 X-선 회절(XRD)의 측정 결과이다. GZO 박막은 스퍼터막의 특유한 강한 (002)면의 C축 배향을 하고 있음이 관찰되었다. Ar 100%의 경우,  $P_{H_2O}$ 를  $1.61 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 에서  $2.20 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 로 증가시켰을 때, 박막의 (002)면의 피크 강도는 감소했으며, 결정자 사이즈는 24 nm

에서 3 nm로 크게 감소함을 알 수 있었다. 이러한  $P_{H_2O}$ 의 증가에 따른 GZO 박막의 결정성의 저하는 성장중의 박막 표면에 흡착하는 물 분자의 증가에 기인한다고 생각되어진다. 가속 이온의 충돌에 의해 타겟으로부터 방출된 스퍼터 원자는 통상적인 조건에서는 어느 정도의 운동 에너지(수eV)를 가지고 있으므로 기판 표면에 도달한 후 자기확산(self diffusion)이 가능하기 때문에 결정화 온도 이하에서도 결정성의 박막이 형성되어지는 예<sup>13)</sup>가 많이 있다. 박막 표면에 흡착하는 물 분자는 스퍼터 원자의 표면 확산을 방해하기 때문에, 스퍼터 원자는 안정한 결정구조를 만들기 위한 사이트까지 확산하지 못하므로 2차 핵생성 밀도의 증가를 유발시키고 그 결과 결정성은 저하한다고 생각되어진다. 따라서, Fig. 1에 있어서  $P_{H_2O}$ 의 증가에 따른  $\mu$ 의 감소는 GZO 박막의 결정자 사이즈의 감소에 기인한다고 생각되어진다. 한편, 기판 온도  $400^\circ C$ 에서 제작한 GZO 박막의 경우, 실온에서 제작한 GZO 박막과 비교해 볼 때, 결정자 사이즈는 약 40 nm 이상으로 박막의 결정성이 크게 향상되었음을 나타내고 있으며, 이것은 기판 온도의 증가에 따른 스퍼터 원자의 표면확산이 촉진되었기 때문이라고 생각되어진다. 그리고, 박막의 결정자 사이즈도  $P_{H_2O}$  변화에 크게 의존하지 않음을 알 수 있다. 이것은 제작중의 기판 가열은 기판 표면에 흡착된 물 분자의 탈착을 유발시키기 때문에 성장중의 박막

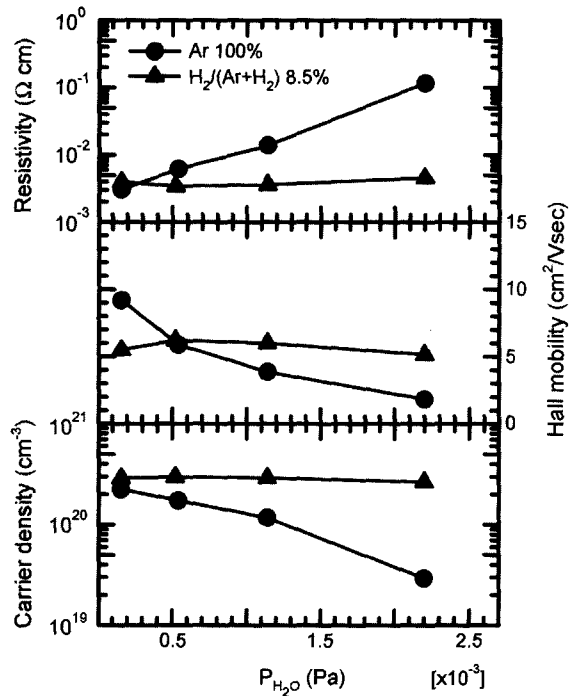


Fig. 3. Resistivity, Hall mobility and carrier density of GZO films deposited using 100% Ar or introduction of 8.5%  $H_2$  without substrate heating under various residual water pressures ( $P_{H_2O}$ ).

표면에 도달한 스퍼터 원자는 흡착 물 분자의 방해 없이 안정한 표면확산이 가능하다고 생각되어진다.

3.2. 수소 첨가가 박막 물성에 미치는 영향

Fig. 3은 100% Ar과 8.5% H<sub>2</sub>를 첨가한 혼합가스를 각각 사용하여 기판 가열 없이 다양한 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>에서 제작한 GZO 박막에 대하여 실온에 있어서의 ρ, μ, n의 측정 결과를 나타낸다. 순수한 Ar 가스만을 사용하여 제작한 GZO 박막의 경우, Fig. 1에서 보였듯이 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>가 증가함에 따라 ρ는 급격히 증가하지만, H<sub>2</sub> 8.5% 첨가의 혼합 가스를 사용하여 제작한 GZO 박막의 경우, 제막중의 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>가 증가함에도 불구하고 ρ, μ, n의 값은 거의 변함없이 안정함을 보였다. 여기에서 H<sub>2</sub> 첨가량을 8.5%로 고정된 것은 이전의 실험에서 비저항의 H<sub>2</sub> 첨가량 의존성을 조사한 결과, H<sub>2</sub> 첨가량 8.5%에서 상대적으로 가장 낮은 비저항 값이 얻어졌기 때문이다.<sup>14)</sup> 또한, H<sub>2</sub> 첨가에 의한 비저항 값의 감소는 GZO 박막에 있어서 캐리어 생성 기구의 하나로 알려진 산소 공공(oxygen vacancy)의 증가에 기인한다고 생각된다.

Fig. 4는 기판 가열 없이 다양한 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>에서 H<sub>2</sub> 8.5%를 첨가하여 제작한 GZO 박막의 X선 회절 패턴을 나타낸다. Ar 100%의 경우, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>의 증가와 함께[Fig. 2(a) 참고] GZO 박막의 결정자 사이즈는 크게 감소하지만, H<sub>2</sub> 8.5%를 도입한 경우, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>를 1.61×10<sup>-4</sup> Pa에서 1.14×10<sup>-3</sup> Pa로 증가시켰을 때, 박막의 결정자 사이즈는 단지 6 nm에서 4 nm로 감소하여, 결정성은 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>에 그다지 의존하지 않음을 알 수 있다. 그리고, 이 결과는 Fig. 3에서의 μ의 결과와도 잘 일치함을 알 수 있다. 하지만, 대부분의 막

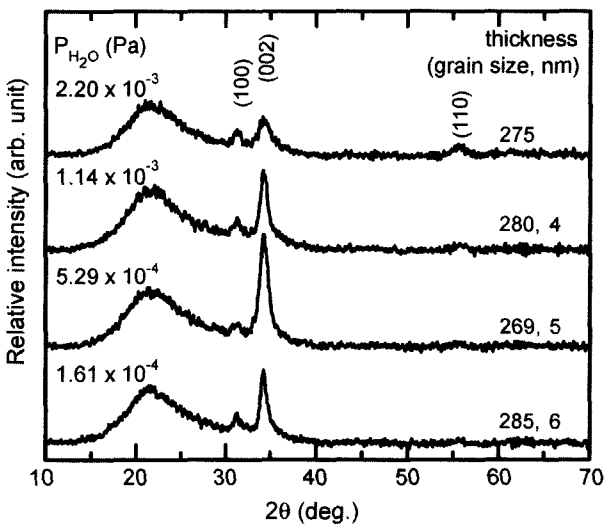


Fig. 4. XRD patterns of GZO films deposited with introduction of 8.5% H<sub>2</sub> under various residual water pressures (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) without substrate heating.

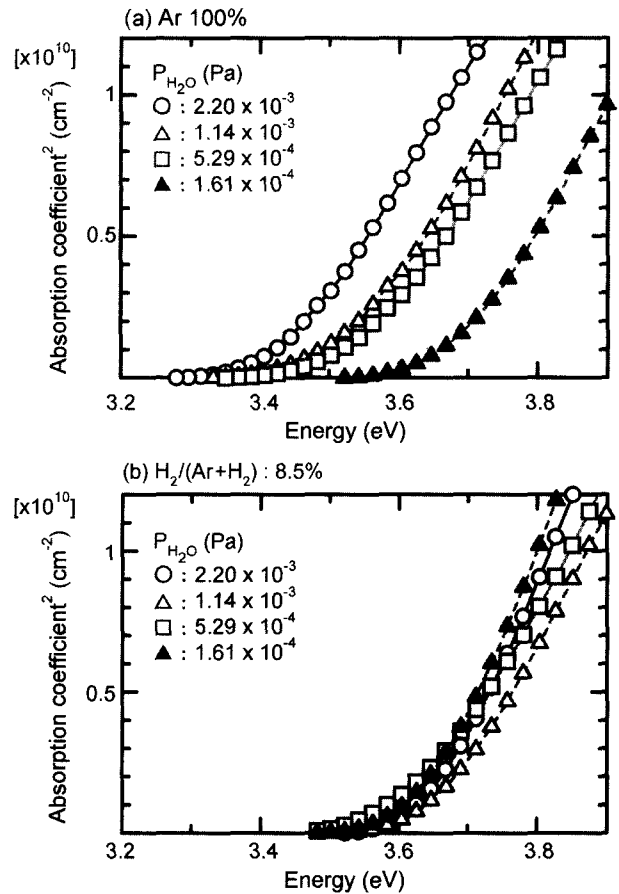


Fig. 5. Absorption coefficient squared versus photon energy for the GZO films deposited on fused silica glass substrate using (a) 100% Ar, (b) introduction of 8.5% H<sub>2</sub> under various residual water pressures (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) without substrate heating.

의 결정립 크기는 Ar 100%와 비교해서 매우 감소함을 알 수 있다. 이것은 수소 첨가에 의한 GZO 박막의 화학 양론 조성비의 변화에 기인한다고 생각되어진다.

Fig. 5는 석영기판 위에 가열없이 (a) Ar 100%와 (b) H<sub>2</sub> 8.5% 첨가의 혼합가스를 사용하여 다양한 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>에서 제작한 GZO 박막에 대하여 흡수계수 2승과 광자 에너지와의 관계를 나타낸다. Ar 100%의 경우, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>를 2.20×10<sup>-3</sup> Pa에서 1.61×10<sup>-4</sup> Pa로 감소시켰을 때, GZO 박막의 광학적 밴드 갭 에너지는 약 3.43 eV에서 3.68 eV로, 약 0.25 eV정도 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 캐리어밀도의 증가에 기인하며(Fig. 3 참고), 축퇴 반도체에서 나타나는 전형적인 특징으로서 Burstein-Moss 효과에 의해 설명되어진다.<sup>15)</sup> 그러나, H<sub>2</sub> 8.5% 첨가의 혼합 가스를 사용하여 제작한 경우, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>를 2.20×10<sup>-3</sup> Pa에서 1.61×10<sup>-4</sup> Pa로 감소시켰음에도 불구하고 광학적 밴드 갭 에너지는 약 3.62 eV에서 3.65 eV로 단지 0.03 eV만 증가할 뿐 현저한 변화는 관찰되지 않았다. 이 결과 또한 Fig. 3에 있어서의 n

의 결과와 잘 일치함을 보이고 있다.

이상의 결과에 의해, 소량의 수소 가스 첨가는 GZO 박막의 전기적 특성에 있어서  $P_{H_2O}$ 에 대한 내구성을 높게 함을 알 수 있었다. 소량의 수소첨가가 어떠한 메카니즘에 의해 흡착수분에 대한 GZO 박막의 전기적 특성의 안정화를 야기하는지에 관하여 아직 확실하고 구체적인 답은 얻어지지 않고 있다. 하지만, 한 가지 가능한 메카니즘으로서 수소화 비정질 실리콘(a-Si:H)에서의 수소의 역할과 같은 메카니즘을 들 수 있다. 즉, 물 분자는 우선 점 결함(point defect)의 일종인 dangling bond를 흡착 사이트로 선호하게 될 것이다. 또한 흡착된 물 분자는 결합 밀도를 증가시켜 캐리어를 포획함으로써 캐리어 밀도는 감소하게 될 것이다. 한편, 막중에도

입된 수소는 dangling bond를 종결함으로써 물 분자는 흡착 사이트를 잃어 버리게 되며 그 결과 캐리어의 포획율의 감소는 캐리어 밀도의 안정화를 가져오게 될 것이다.

3.3. 캐소드 자장강도의 영향

Fig. 6은 기관 가열 없이 캐소드의 자장 강도가 1000G인 마그네틱에 대하여, (a) Ar 100%와 (b) H<sub>2</sub> 8.5% 첨가의 혼합 가스를 각각 사용하여 다양한  $P_{H_2O}$ 에서 제작한 GZO 박막의 XRD 패턴을 나타낸다. 먼저, (a) Ar 100%의 경우, 기관온도가 실온임에도 불구하고 자장 강도 250G와 비교해서, (002)면의 피크 강도 및 결정자 사이즈가 크게 향상됨을 보이고 있다. 일반적으로 스퍼터 공정에는 CVD (Chemical Vapor Deposition)과 evaporation법 등에는 존재하지 않는 고 에너지 입자의 충격을 받으면서 박막이 성장하므로 이들 입자는 성장중인 박막에 손상을 주는 것으로 알려져 있다. 대표적인 고 에너지 입자로서는 산소 음이온(negative oxygen ion)과 반사 중성 Ar(reflected Ar neutral)을 들 수 있다. 산소 음이온은 타겟의 표면에서 생성되어 캐소드 전압에 의해 가속되므로 거의 캐소드 전압과 같은 에너지를 가지고 기관에 도달한다. 한편, 반사 중성 Ar의 경우, 캐소드 전압에 의해 가속된 Ar 이온(Ar<sup>+</sup>)은 타겟으로부터 방출되는 2차 전자에 의해 중성화 되어 타겟에 충돌한 후 기관을 향하여 반사되는 입자로서 그 에너지는 Ar과 타겟 구성 원소의 질량비와 캐소드 전압의 크기에 의해 결정 된다.<sup>16)</sup>

따라서 이들 고 에너지 입자들은 모두 캐소드 전압에 의해 가속되므로 캐소드 전압은 이들 입자들의 에너지를 결정하는 중요한 인자로 작용한다. 마그네틱 스퍼터 공정에 있어서, 방전 파워가 일정한 경우, 캐소드의 자장 강도가 방전 특성에 미치는 가장 큰 영향으로서는 플라즈마 임피던스(plasma impedance)의 변화를 들 수 있다. 또한, 스퍼터 공정에서는 글로 방전(glow discharge)에 의한 전리도가 낮은 플라즈마를 사용하고 있으며, 글로 방전은 기본적으로 전자 충돌 전리(electron impact ionization)에 의해 유지 되므로 자장 강도는 중요한 역할을 하게 된다. 즉, 고 강도의 마그네틱을 사용할수록 타겟에서 방출되는 2차 전자의 포획율이 증가하기 때문에 타겟 부근에 있어서 스퍼터 가스 분자와의 충돌이 유효하게 일어나 플라즈마의 밀도를 증가시킬 수 있다. 그 결과, 방전 파워가 일정한 경우, 캐소드 전류의 증가에 따른 전압의 감소, 즉, 플라즈마 임피던스의 감소를 유도할 수 있다. 본 실험에 있어서, 1000G의 마그네틱을 사용한 경우, 250G와 비교해서, 플라즈마 임피던스를 30% 정도 저감시킬 수 있었으며, 보다 낮은 캐소드 전압하에서의 스퍼터링이 가능하게 되었다. 그러므로, 자장 강도 250G[Fig. 2(a)]와 비교해서, Fig. 6(a)에서 박막의 결정자 사이즈의

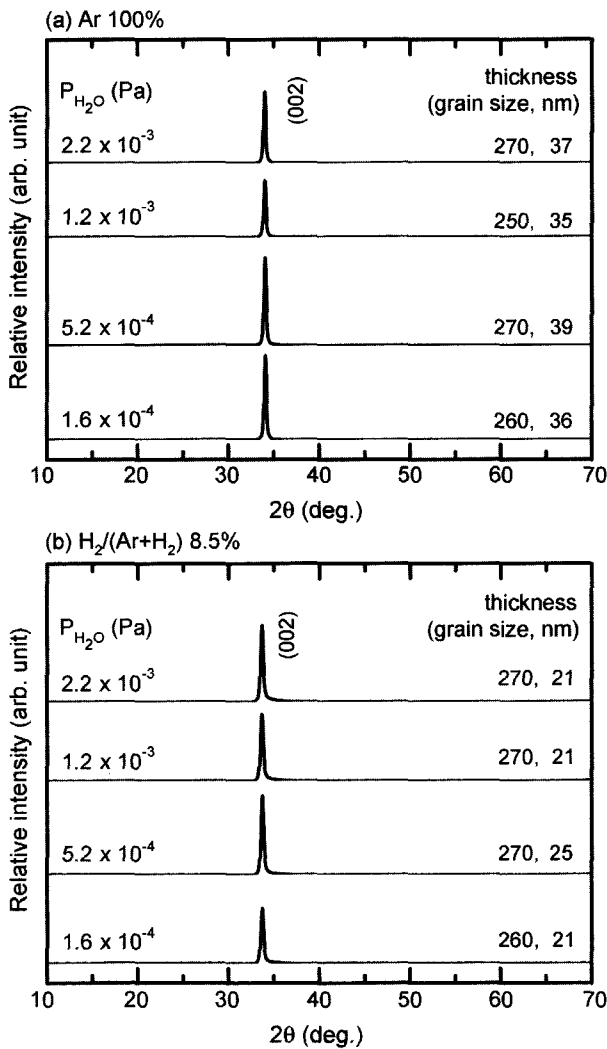


Fig. 6. XRD patterns of GZO films deposited using (a) 100% Ar, (b) introduction of H<sub>2</sub> under various water pressures ( $P_{H_2O}$ ). Films were prepared on non-heated substrate under 1000G of cathode magnetic strength.

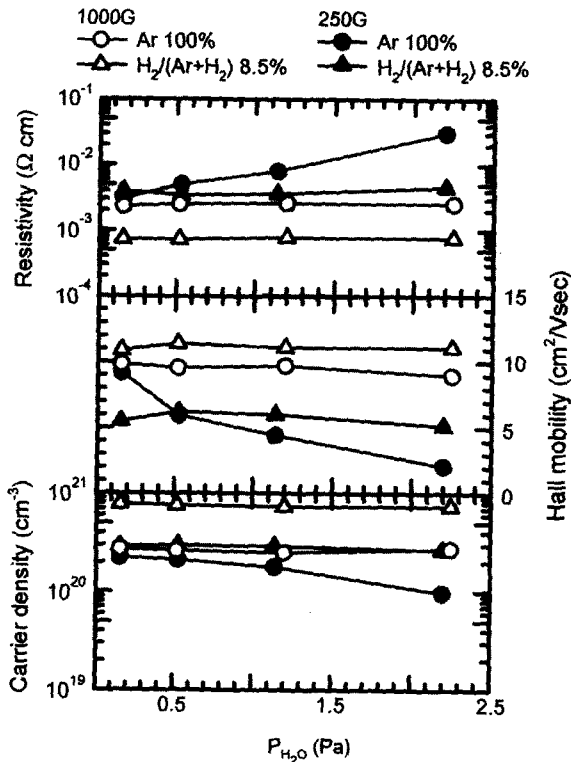


Fig. 7. Electrical properties of GZO films deposited using 100% Ar or introduction of 8.5% H<sub>2</sub> without substrate heating under two different magnetic field strengths. Open and closed marks represent magnetic field strengths of 1000G and 250G, respectively.

현저한 증가는 캐소드 전압의 감소에 따른 고 에너지 입자의 기판 충격에너지의 감소에 의한 박막 손상의 감소에 기인한다고 생각된다. 한편, H<sub>2</sub> 8.5% 첨가의 경우도, 250G에 의해 제작한 막과 비교해서, 결정성의 현저한 향상이 관찰되었다. 하지만 Ar 100%에 의해 제작한 막과 비교해 결정자 사이즈가 다소 감소한 것은 수소 첨가에 따른 박막의 비화학양론적 조성에 기인한다고 생각된다.

Fig. 7은 기판 가열없이 캐소드의 자장 강도가 250G와 1000G인 마그네틱에 대하여, Ar 100%와 H<sub>2</sub> 8.5% 첨가의 혼합 가스를 각각 사용하여 다양한 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>에서 제작한 GZO 박막의 전기적 특성의 변화를 나타낸다. 자장 강도 250G와 Ar 100%를 사용하여 제작한 GZO 막의 경우, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>의 증가와 함께  $\mu$ 와 n의 감소에 의해  $\rho$ 는 크게 증가함을 보였다. 그러나, 자장 강도 1000G의 경우, Ar 100%의 방전에도 불구하고 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>의 증가에 따른  $\mu$ , n 그리고  $\rho$ 의 변화는 거의 관찰되지 않았다. 특히 자장강도 250G와 H<sub>2</sub> 8.5% 첨가하여 제작한 박막과 비교한 결과 향상된 전기적 특성을 보였다. 이것은 Fig. 6의 XRD 결과로부터 박막 손상의 감소에 의한 결정성의 향상, 즉, 결합밀도의 감

소에 따라 박막의 전기적 특성에 나쁜 영향을 미치는 흡착 물 분자가 감소했기 때문이라고 생각되어진다. 그리고, 1000G와 H<sub>2</sub> 8.5% 첨가의 혼합 가스를 사용하여 제작한 박막의 경우, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>의 변화에 대한 전기적 특성의 내구성의 향상뿐만 아니라 기판 가열 없이도 각각의 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> 하에서 매우 낮은  $\rho$ 의 값( $7.1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ )이 실현되었다. 이러한  $\rho$ 의 현저한 감소는  $\mu$ 의 증가에 의한 것 보다 주로 n의 증가에 의한 영향이며, 증가된 n은 수소 첨가에 의한 산소 공공의 증가에 기인한다고 생각되어진다. 이상의 결과에 따르면, 캐소드 자장 강도의 증가는 GZO 박막의 결정성 및 전기적 특성의 향상, 특히 P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>에 대한 내구성을 향상시키는 유효한 방법임을 알 수 있었다. 또한 GZO 박막의 생산라인을 고려할 때, P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>에 대한 내구성의 증가는 배기시간의 단축에 따른 대폭적인 생산 비용 감소의 가능성을 시사하고 있다.

#### 4. 결 론

직류 마그네트론 스퍼터를 이용하여 GZO 박막을 기판온도, 잔류 H<sub>2</sub>O 분압, 수소가스의 첨가, 캐소드의 자장 강도 등 다양한 조건에서 제작했다. 기판온도 400°C에서 Ar 100%를 이용하여 제작한 경우, 잔류 H<sub>2</sub>O 분압의 증가에 따른 비저항의 증가는 관찰되지 않았다. 그러나, 기판 가열없이 제작한 경우 비저항은 크게 증가했으며, 이것은 흡착 물 분자의 증가에 의한 캐리어 밀도 및 홀 이동도의 감소에 기인한다고 생각된다. 한편, 8.5%의 수소를 첨가함으로써 실온의 기판 온도임에도 불구하고 잔류 H<sub>2</sub>O 분압의 변화에 대한 GZO 박막의 전기적 특성의 내구성을 크게 향상시킬 수 있었다. 이러한 소량의 수소가스 첨가는 물 분자의 흡착 사이트인 박막의 결합을 감소시키는데 유효한 작용을 하는 것으로 생각되어진다. 그리고, 캐소드의 자장 강도를 250G에서 1000G로 증가 시킴으로써, 실온의 기판온도에서도 GZO 박막의 결정성 및 전기적 특성 그리고 잔류 H<sub>2</sub>O 분압의 변화에 대한 내구성이 현저하게 향상됨을 알 수 있었다. 이것은 플라즈마 임피던스의 감소와 함께 성장중의 박막에 손상을 주는 고 에너지 입자의 에너지의 감소에 기인한다고 생각된다. 그러므로, 캐소드 자장 강도의 증가는 잔류 H<sub>2</sub>O 분압의 영향이 문제가 되는 GZO의 저온 제작에 있어서 고품질의 박막을 얻기 위한 유효한 공정라고 할 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부·한국과학재단 지정, 부산광역시 지원 지역협력연구센터인 동의대학교 전자세라믹스연구센터의 지원에 의한 것입니다.

## REFERENCES

1. R. Latz, K. Michael and M. Scherer, "High Conducting Large Area Indium Tin Oxide Electrodes for Displays Prepared by DC Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** [2A] L149-51 (1991).
2. S. Takaki, Y. Shigesato, H. Harada, H. Kojima, T. Oyama and T. Haranou, "Preparation of Highly Conducting ITO Electrodes on Color Filters by Highly Dense Plasma-Assisted EB Evaporation," *SID 90 DIGEST*, 76-9 (1990).
3. J.-I. Lee and S.-K. Choi, "Relationship between Film Density and Electrical Properties on D.C. Magnetron Reactive Sputtered Sn-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  Films," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [7] 686-92 (2000).
4. Z. C. Jin, I. Hamberg and C. G. Granqvist, "Optical Properties of Sputter-deposited ZnO:Al Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **64** 5117-31 (1988).
5. W. M. Duncan, J. W. Lee, R. J. Matyi and H. Y. Liu, "Photoluminescence and X-ray Properties of Heteroepitaxial Gallium Arsenide on Silicon," *J. Appl. Phys.*, **64** 2161-64 (1986).
6. T. Minami, T. Miyata and T. Yamamoto, "Stability of Transparent Conducting Oxide Films for Use at High Temperatures," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A17** [4] 1822-26 (1999).
7. P. K. Song, Y. Shigesato, M. Kamei and I. Yasui, "Structural and Electrical Properties of Gallium Doped Zinc Oxide Films," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **5** [4] 404-08 (1999).
8. J. Cho, J. B. Nah, M. S. Oh, K. H. Yoon, H. J. Jung and W. K. Choi, "Enhancement of Photoluminescence and Electrical Properties of Ga Doped ZnO Thin Films Grown on  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$  Single Crystal Substrate by RF Magnetron Sputtering through Rapid Thermal Annealing," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **10** [3] 335-40 (2001).
9. J. Hu and R. G. Gordon, "Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Gallium Doped Zinc Oxide Thin Films from Diethyl Zinc, Water and Triethyl Gallium," *J. Appl. Phys.*, **72** [11] 5381-92 (1992).
10. J. Ma, F. Ji, H. L. Ma and S. Y. Li, "Preparation and Properties of Transparent Conducting Zinc Oxide and Aluminium-doped Zinc Oxide Films Prepared by Evaporating Method," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **60** [4] 341-48 (2000).
11. R. Wendt, K. Ellmer and K. Wiesemann, "Thermal Power at a Substrate During ZnO:Al Thin Film Deposition in a Planar Magnetron Sputtering," *J. Appl. Phys.*, **82** 2115-22 (1997).
12. H. P. Klug and L. E. Alexander, "X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Material," 2nd Ed. by Chap.9 (Wiley, New York, 1974).
13. P. K. Song, Y. Shigesato, I. Yasui, C. W. Ow-Yang and D. C. Paine, "Study on Crystallinity of Tin-doped Indium Oxide Films Deposited by DC Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** [4A] 1870-76 (1998).
14. P. K. Song, M. Watanabe, M. Kon, A. Mitsui and Y. Shigesato, "Electrical and Optical Properties of Gallium Doped Zinc Oxide Films Deposited by DC Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **411** 82-6 (2002).
15. I. Hamberg, "Indium-Tin-Oxide Thin Films: Basic Optical Properties and Applications to Energy Efficient Windows," Chap.8, pp.170-93 in Ph. D. Thesis, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden, 1984.
16. P. K. Song, Y. Shigesato, M. Kamei and I. Yasui, "Electrical and Structural Properties of Tin-doped Indium Oxide Films Deposited by DC Magnetron Sputtering at Room Temperature," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38** [5A] 2921-27 (1999).