

## 플라즈마 화학기상 증착법에 의해 증착된 B이 첨가된 ZnO 박막의 전기적 특성

최준영<sup>#</sup> · 조해석 · 김영진\*, 이용의, 김형준

서울대학교 무기재료공학과, \*경기대학교 재료공학과, <sup>#</sup>현재 삼성코닝주식회사  
(1995년 3월 6일 접수)

## Electrical Properties of B-doped ZnO Thin Films deposited by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

J. Y. Choi<sup>#</sup>, H. S. Cho, Y. J. Kim\*, Y. E. Lee, and H. J. Kim

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea

\*Dept. of Mater. Engin., Kyonggi University <sup>#</sup>now, in Samsung Corning Co., Ltd.

(Received March 6, 1995)

**요약** — 본 연구에서는 투명 전극으로의 응용을 목적으로 PECVD법에 의해 증착된 B이 첨가된 ZnO 박막의 전기 및 광학적 특성을 살펴보았다. B을 첨가하지 않은 ZnO 박막은 비저항이 수  $\Omega\text{-cm}$  정도의 값을 가지고 있었으며 시간에 따른 비저항의 변화가 커었으나, 2%  $\text{B}_2\text{H}_6$ 을 5~16 sccm의 유량 범위에서 첨가한 경우에는 5~9  $\times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ 의 비저항을 가지고 시간 경과에 따른 비저항의 변화가 아주 작은 ZnO 박막을 얻을 수 있었다. Van der Pauw법에 의한 Hall 계수의 측정 결과에 의하면, B을 첨가하지 않은 ZnO 박막의 전자 농도는  $10^{17}/\text{cm}^3$ 정도였으나 B을 첨가함으로써 최고  $10^{20}/\text{cm}^3$ 까지 증가하였다. 그러나 B이 첨가되기 전에는 박막의 전하 나르게 이동도가  $4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 이었으나, B 첨가에 의해  $0.7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  이하로 감소하였다. B을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 ZnO 박막은 모두 가시광선영역에서 90% 이상의 광투과율을 가지고 있었으며, B을 첨가한 경우는 전자농도가 증가함에 따라 광학적 밴드 갭이 3.3 eV로부터 3.55 eV로 증가하는 거동을 보였다.

**Abstract** — We investigated the electrical and optical properties of B-doped ZnO films deposited by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) using DEZ,  $\text{N}_2\text{O}$ , and  $\text{B}_2\text{H}_6$  for the application of transparent conducting electrodes. The resistivity range of undoped ZnO films was a few  $\Omega\text{-cm}$ , but that of B-doped ZnO films was 5~9  $\times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$ . Hall measurement using the van der Pauw method showed that the carrier concentrations of ZnO films increased from  $10^{17}/\text{cm}^3$  for undoped films to  $1.2 \times 10^{20}/\text{cm}^3$  with increasing  $\text{B}_2\text{H}_6$  flow rate, while the carrier mobility decreased from  $4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  to  $0.7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ . The transmittance within visible region was nearly 90% for both undoped and B-doped ZnO films and the optical band gap of the films increased from 3.3 eV to 3.55 eV as the flow rate of  $\text{B}_2\text{H}_6$  increased.

### 1. 서 론

ZnO를 투명전도막으로 응용하기 위해서는 낮은 비저항값( $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ )과 가시광선 영역에서의 높은 광투과율(90% 이상)을 가져야 하며, 또한 관련된 소자(device)의 제조공정 중에 특성의 열화가 적어야 한다. 일반적으로 ZnO 박막의 비저항을 낮추기 위한

방법으로는 비화학양론의 조절, 적절한 불순물(dopant)의 첨가, 증착 후 열처리에 의한 방법 등이 있다. 현재까지 발표된 연구 결과들을 보면 도핑(doping)을 하지 않은 ZnO 박막도 증착 직후에는  $10^{-2} \Omega\text{-cm}$  이하의 비저항을 보이며, 광학적 성질이 우수하게 제작되어질 수 있으나, 시간의 경과나 소자 제조 공정에서 필요한 열처리에 따른 전기적 특성의 열화가 큰

편이다. 이와 같은 특성 열화 현상은 비화학양론성(*non-stoichiometry*)에 의해 n-형 반도체인 ZnO가 열처리 공정 동안에 Zn/O의 비가 변하기 때문에 일어나는 현상이다. 이에 비해 적절한 불순물을 첨가한 ZnO 박막은 전기·광학적 성질이 우수할 뿐 아니라, 열적 으로도 안정하여 투명 전극으로서의 응용 가능성이 높다[1].

투명전도막으로의 응용을 위한 ZnO 박막을 증착하는 방법들 가운데에는 sputtering과 CVD(chemical vapor deposition)에 의한 것이 대표적이며, sputtering법으로 증착한 ZnO 박막에 관한 연구는 이미 국내외에서 많이 행하여져 박막의 성장 및 특성에 관해서는 많이 알려져 있다. 최근에는 CVD에 의한 ZnO 박막 증착에 관한 연구가 많이 진행되고 있으며 [2-6], 그 중에서도 특히 유기 원료를 이용한 MOCVD (metal-organic CVD)법을 많이 연구하고 있다[7-12].

Konagai 등[7]은 DEZ/H<sub>2</sub>O/Ar 계에 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>을 첨가하여 기판온도 150°C의 낮은 온도에서 약  $5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ 의 비저항을 가진 ZnO 박막을 증착하였으며, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 유량이 증가하여 박막 내에 도핑되는 B의 양이 증가할수록 1000 nm 이상의 파장영역에서 자유전자 흡수(free carrier absorption)에 의한 광투과율의 감소를 관측하였다. 또한, Gordon 등[8,9]은 상압 CVD로 ZnO에 Al<sup>+3</sup>, B<sup>+3</sup> 등을 도핑한 실험을 했는데, 시편 내에 두께의 불균일성이 크기는 하지만 특정 부위에서  $10^{-4} \Omega\text{-cm}$ 에 가까운 비저항을 가진 ZnO 박막을 얻었으며 특히 Al을 도핑한 박막을 분석한 결과, 박막 내에 첨가된 Al이 약 90%까지 전자주기로서 작용하고 있는 것으로 보고하였다.

결정질 ZnO 박막을 저온(300°C 이하)에서 합성하기 위한 방법으로는 PECVD(plasma-enhanced CVD) [13-14]나 Photo-CVD[15-16] 등이 시도되었으나, 이들 연구는 보통 c축 배향성을 얻기 위한 최적조건 확립을 중심으로 연구되었을 뿐, 도핑에 의해 전기적 특성을 향상시켜 투명 전극으로 응용을 하기 위한 연구는 아직까지 없었다. 따라서 본 연구에서는 PECVD법으로 B이 첨가된 ZnO 박막을 증착하고 그 전기 및 광학적 특성을 분석함으로써, 이 박막의 투명전극으로의 응용 가능성에 대해 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

증착에 사용된 실험 장비는 PECVD[Anelva, model PED-301]로서 전극의 크기는 지름이 20 cm이며, rf 주파수는 13.56 MHz였다. 실험에 사용한 Zn 원료는 Diethylzinc [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Zn, Alfa Chemical]이고, 산화제로는 N<sub>2</sub>O [Air Product, 99.999%]를, 수송가스로는 Ar [한국특수가스, 99.999%]을, 도편트로는 Ar에 희석시킨 2% B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> [한국특수가스]을 사용하였다. 기판은 Corning 7059 glass를 사용하였다. RF power는 200W, 기판온도는 300°C에서 ZnO 박막을 증착하였다. 증착장비 및 증착조건에 관한 자세한 사항은 본 연구 그룹의 선행된 연구 결과들[17, 18]에 자세히 설명되어 있다. 증착된 ZnO 박막의 면저항을 four-point probe를 사용하여 측정한 뒤,  $\alpha$ -step으로 측정한 박막의 두께를 곱하여 비저항을 구하였다. 또한, 증착된 ZnO 박막이 가지는 전기전도도의 시간적 안정성을 알아보고자 일정 기간이 지난 후에 동일한 박막의 면저항 변화를 측정하였다. ZnO 박막 내의 전자농도와 이동도는 van der Pauw 방법에 의한 전기 저항 및 Hall계수의 측정을 통하여[19, 20] 구하였다. 시편 준비는 ZnO와 ohmic 접촉을 만들기 위하여 In을 사각형으로 자른 시편의 네모서리에 혼미경을 사용하여 붙인 후 N<sub>2</sub> 분위기에서 110°C로 2분 동안 열처리하였으며, 그 위에 다시 In을 사용하여 Au선을 부착하였다. 열처리에 따른 비저항의 변화를 알아보기 위해 측정된 비저항치를 앞에서 four-point probe를 사용하여 계산한 비저항치와 비교하여 보았으나 거의 차이가 없음을 확인하였다. 또한 Hall계수를 자장을 시편에 수직한 방향으로 6000 Gauss로 고정시키고 측정하였다.

또한, UV/VIS spectrophotometer(HP8452A)를 사용하여 190~820 nm 사이의 파장범위에서 박막의 광투과율을 측정하였다. 이 측정은 표준이 되는 기준 시료를 필요로 하기 때문에 실험에 사용한 것과 동일한 corning 7059 blank 유리를 사용하여 광투과율을 측정한 다음, 이를 보상하여 ZnO 박막의 광투과율을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 DEZ와 N<sub>2</sub>O의 유량비를 300/25 sccm으로 하였을 때, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 유량에 따른 ZnO 박막의 비저항

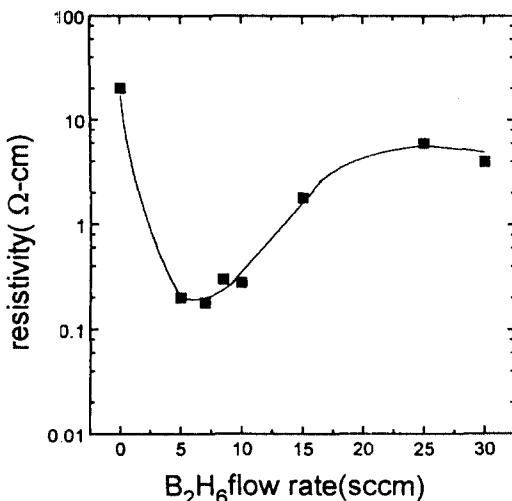


Fig. 1. Variation of resistivity of ZnO thin films, deposited at 25 sccm of  $\text{N}_2\text{O}$  and 300°C, as a function of  $\text{B}_2\text{H}_6$  flow rate.

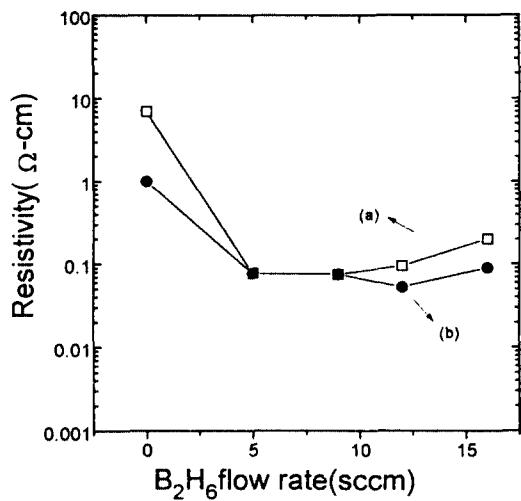


Fig. 2. Variation of resistivity of ZnO thin films (a) as-deposited at 20 sccm of  $\text{N}_2\text{O}$  and 300°C, and (b) post-annealed at 420°C in  $\text{N}_2$ , as a function of  $\text{B}_2\text{H}_6$  flow rate.

변화를 나타내었다. 한 시편 내의 두께의 불균일성으로 인해 약간의 편차는 있으나 도핑을 한 경우가 도핑하지 않은 경우보다 비저항이 낮았으며, 특히  $\text{B}_2\text{H}_6$ 의 유량 5~15 sccm 사이에서 증착된 ZnO 박막은 낮은 값의 비저항을 보인다.

순수한 ZnO는 비화학양론에 의해 과량의 Zn가 제공하는 전자에 의해 전기전도성을 가지는 물질이므로 도핑을 하는 경우에도 ZnO 박막의 비저항에 미치는 비화학양론의 영향은 큼 것으로 생각된다. 본 연구에서 도핑을 하지 않고 DEZ과  $\text{N}_2\text{O}$ 의 유량비를 300/25 sccm으로 하여 증착한 ZnO박막의 비저항은 약 20  $\Omega\text{-cm}$  정도의 값을 가진 반면, 같은 실험장치로 도핑을 하지 않은 ZnO 박막의 성장에 관한 선행된 연구 결과<sup>17)</sup>에 의하면 지금의 실험조건보다 DEZ의 챔버내 유입량을 크게 줄인 조건에서 증착한 ZnO 박막의 비저항은  $10^2 \Omega\text{-cm}$ 의 높은 값을 가지고 있었다. 이러한 차이는 ZnO 박막의 비화학양론의 변화에 기인한 것으로 생각된다.

본 연구에서는 도핑을 한 경우에도 비화학양론의 변화가 증착된 ZnO 박막의 비저항에 영향을 미치는지를 확인하기 위해 DEZ의 유량은 Fig. 1에서와 같이 300 sccm으로 하고  $\text{N}_2\text{O}$ 의 유량을 20 sccm으로 감소시켜서 ZnO 박막을 증착하였다. 챔버 내로 유입시킨  $\text{B}_2\text{H}_6$ 의 유량은 앞서  $\text{N}_2\text{O}$ 의 유량을 25 sccm으로 한

경우에서 비저항이 낮았던 영역인 5~15 sccm 사이로 제한하였다. 이에 따른 결과들은 Fig. 2(a)에 잘 나타난다. 도핑을 하지 않은 ZnO 박막은 7  $\Omega\text{-cm}$  정도의 비저항값을 가지고 있으며 이는  $\text{N}_2\text{O}$ 의 유량이 25 sccm인 Fig. 1의 경우보다 낮은 비저항 값이다. 이와 같이  $\text{N}_2\text{O}$  유량의 감소에 따라 전체적으로 비저항이 약간 낮아지는 현상은 도핑을 한 경우에도 비화학양론의 조절이 B을 첨가한 ZnO 박막의 비저항에 영향을 미친다는 것을 암시한다.

도편트 농도에 따른 비저항의 변화는 전하운반자의 농도와 이동도의 변화로 해석할 수 있는데, ZnO 결정 내에 첨가된 B원자는 1) Zn자리의 치환에 의한 전도전자 제공 및 이온화된 불순물의 산란 중심으로서의 작용, 2) 침입형자리를 차지하면서 구조를 변형, 3) 결정입체에서의 산화물 형성 등의 작용을 할 수 있다. 용해도 한계 내에서 첨가된 전자주게(donor)들은 충분한 에너지가 주어지면 치환형 자리를 효과적으로 차지하게 되어 도핑농도가 증가할수록 자유전자들의 밀도가 증가하게 되다가 도핑 농도가 계속 증가하여 고용한계를 넘어서게 되면, 치환에 의해 전자주게로 작용하는 도편트의 수는 더 이상 증가하지 않고 중성의 산화물을 형성하여 결정입체 등에 석출되므로 도핑 효율이 감소하게 되며, 따라서 전하운반자의 농

도는 거의 일정해지거나 감소하는 경향을 보인다.  
전하운반자의 이동도  $\mu$ 는 다음 식으로 표시되는데,

$$\mu = e/m_e \cdot \lambda$$

여기서,  $e$ : electron charge,  $m_e$ : effective mass of conduction electrons, 그리고  $\lambda$ : (total) scattering frequency이다. 전체 산란 주파수  $\lambda$ 는 Matthiessen's 규칙에 따라 이온화된 불순물에 의한 산란효과( $\lambda_i$ )와 결정입자에서의 산란 효과( $\lambda_g$ )를 합한 것으로

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_g$$

가 된다. 전자주계는 결정 격자를 치환한 후 이온화에 의해 전자를 내놓고서 양의 전하를 띤 상태로 존재하게 됨으로써 전자들의 이동을 방해하는 산란 중심으로 작용하기 때문에 용해도 한계 내에서는 도핑농도가 증가하면 이온화된 전자주계의 수가 증가하게 되어 전하운반자의 산란에 크게 영향을 미치며, 그 이상에서는 결정입자에 석출되는 전자주계의 양이 증가하게 되어 계면에서의 산란이 증가하게 된다. 따라서 전하운반자의 이동도는 도핑에 따라 계속 감소하는게 일반적이다. 물질의 비저항  $\rho = 1/ne\mu$ 이고, 여기서  $n$ 은 전하운반자의 농도이므로 앞에서 언급한 바와 같은 도핑 농도 변화에 따른 전하운반자의 농도와 이동도의 거동에 의해 일반적으로 비저항은 감소하여 적절한 도핑 농도에서 최소의 값을 가지다가 다시 증가하는 경향을 보인다.

Fig. 3에는  $N_2O$ 의 유량이 20 sccm인 경우에 증착한 ZnO 박막에서 Hall측정을 통해 구한 전자농도와 이동도의 변화를 나타내었다. B을 첨가하지 않은 ZnO 박막의 전자농도는  $3 \times 10^{17}/cm^3$ 로 상당히 낮았으나  $B_2H_6$ 을 12 sccm까지 첨가함에 따라 전하운반자인 전자의 농도가  $4 \times 10^{19} \sim 1 \times 10^{20}/cm^3$ 로 증가하다가 그 이상의 유량인 16 sccm에서는 더 이상 증가하지 않았다. 이것은 앞서 설명한 바대로 12 sccm까지는  $B_2H_6$ 의 유량 증가에 따라 박막 내로 들어가서 ZnO 결정구조 내의 치환형 자리를 차지하는 B양이 증가하게 되나, 그 이상에서는  $B_2H_6$ 의 유량 증가에 따라 박막 내에 들어오는 더 많은 B 원자들은 치환형 자리를 차지하지 못하고 산화물 형태의 중성결합으로 존재하는 양이 증가하게 되기 때문이다. B을 첨가하지 않은 ZnO 박막에서 전자의 농도가 이처럼 낮은 것은 비화학양론에 의한 효과도 있겠지만 증착 후에 박막 표면에

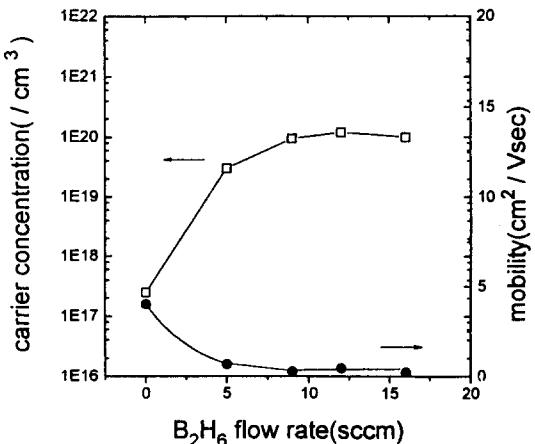


Fig. 3. Variation of carrier concentration and mobility of ZnO thin films, deposited at 20 sccm of  $N_2O$  and 300°C, as a function of  $B_2H_6$  flow rate.

흡착되는  $O_2$ 나  $H_2O$ 가 박막에 존재하는 전자들을 포획하기 때문이다.

또한, 전하운반자의 이동도는  $B_2H_6$ 의 유량 증가에 따라 감소하는 경향을 보이고 있으며, 이것은 앞에서 언급했던 것처럼  $B_2H_6$ 의 유량 증가에 따라 박막 내에 치환되는 B의 수가 증가함으로써 이온화된 산란 중심의 수도 같이 증가하게 되기 때문이다. 전하운반자의 이동도는 B을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 모두 다른 문헌에서 보고된 값들보다 상당히 낮은데, 이것은 증착된 박막이 구조적으로 치밀하지 못한 미세구조를 가진다는 사실과<sup>18)</sup> 유기물 원료에 플라즈마를 이용하여 박막을 증착시킬 경우에 잘 생기는 반응부산물인 C, H 등이 박막 내에 불순물로 존재하여 이들이 산란 중심으로 작용하기 때문이다.

PECVD Si공정의 경우 박막 내에 존재하는 H를 300°C 정도의 온도에서 열처리함으로써 효과적으로 제거할 수 있다는 보고가 있기 때문에 여기서는 위의 시편들을 420°C에서  $N_2$  분위기로 30분간 열처리를 해보았다. 그 결과는 Fig. 2(b)에서 보이는 바와 같이  $B_2H_6$ 의 유량을 5 sccm과 9 sccm으로 한 시편의 비저항은 아무런 변화가 없었으며, 12 sccm과 16 sccm으로 한 시편의 경우에는 비저항이 약간 감소하는 결과를 얻었다. 이러한 비저항의 감소 현상은 이 시편들의 Hall 효과를 조사해 본 결과 전하운반자의 이동도가 약간 증가하기 때문인 것으로 밝혀졌다. 따라서 증착시  $B_2H_6$ 의 유량을 12 sccm 이상으로 챔버내에 유입

시킬 경우에는 일정 정도의 H나 C이 함유되어 박막의 비저항에 영향을 미침을 간접적으로 확인할 수 있었다.

결과적으로 PECVD를 이용한 본 연구에서는  $5 \times 10^{-2}$   $\Omega\text{-cm}$  정도의 비저항을 가진 ZnO 박막을 얻을 수 있었으나, 이 값은 투명전극으로 응용하기에는 상당히 높은 값의 비저항값이다. 이렇게 높은 비저항을 가지는 것은 1) 이온에 의한 박막손상 효과, 2) 유기물 원료에 포함된 C, H 등의 불순물 잔재 효과 그리고 3) 치밀하지 못한 박막의 미세구조에 그 주요 원인이 있다고 생각된다. 그리고 본 연구에서 증착된 박막들은  $\text{B}_2\text{H}_6$ 를 9 sccm 이하로 챔버 내로 유입시킬 경우에는 (0002) 우선배향성이 향상되었으나, 그 이상의 유량에서는 박막의 결정성이 저하되는 결과를 보였는데<sup>18)</sup> 이 또한 충분히 낮은 비저항값을 가지는 ZnO 박막의 증착을 방해하는 중요한 원인으로 작용할 것으로 생각된다. ZnO 박막의 전자 농도 및 이동도의 변화를 결정성(crystallinity)이나 우선배향성의 변화와 연관지어 설명하는 보고는 많이 있다. Vasu<sup>21)</sup> 등은  $\text{In}_2\text{O}_3$ 에 Sn을 첨가하는 양이 증가할수록  $\text{In}_2\text{O}_3$  격자에 변형이 일어나는 정도가 커지기 때문에 결정성은 감소하고, 이에 따른 산란기구의 영향이 증가되어 이동도가 감소하게 되며, 또한 치환형자리를 차지한 전자 주제가 효과적으로 전자를 내어놓기가 어렵게 되어 전자의 농도가 감소하게 된다고 하였다. 이들의 설명대로라면 B은 이온의 크기가 0.23 Å으로 0.74 Å인 Zn에 비해 아주 작기 때문에 결정격자의 변형을 일으키는 정도가 상당히 클 것이므로 전자를 효과적으로 제공할 수 있는 치환농도가 다른 도편트인 Al이나 Ga, In 등보다 상대적으로 작을 것으로 생각된다. 또한 Goyal<sup>22)</sup> 등은 ZnO에 In을 첨가하게 되면 박막의 배향성이 변화하게 됨으로써 이동도가 영향을 받는다고 설명하였으며, 배향성이 이동도에 미치는 영향에 관해서는 ZnO의 경우(10T0)방향으로 배향된 박막일수록 이동도가 크다고 보고한 문헌도 있다.<sup>23)</sup>

ZnO 박막을 투명 전극으로 사용하기 위해서는 가시광선영역에서의 광투과율이 아주 좋아야 한다. Fig. 4에는 200W, 300°C 조건에서 B을 첨가한 ZnO 박막의 광투과율을 측정한 것으로 가시광선영역에서 90% 이상의 광투과율을 가지고 있음을 알 수 있다. 이외의 조건에서 증착된 다른 ZnO 박막들도 거의 90%에 가까운 가시광선 광투과율을 가지고 있었다. ZnO에

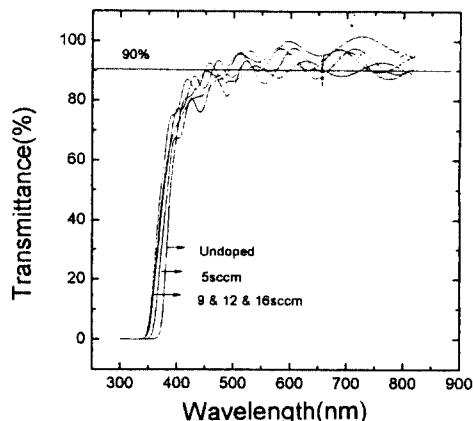


Fig. 4. Transmittance of undoped and B-doped ZnO films in visible spectrum.

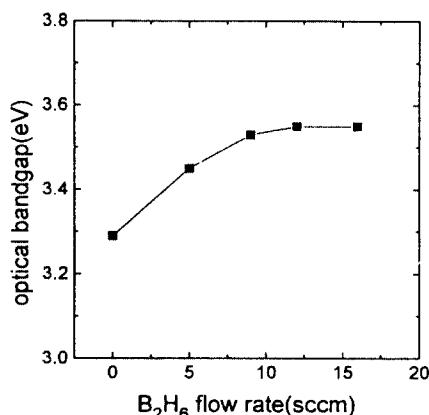


Fig. 5. Variation of optical bandgap of ZnO thin films, deposited at 20 sccm of  $\text{N}_2\text{O}$  and 300°C, as a function of  $\text{B}_2\text{H}_6$  flow rate.

+3가의 원소를 첨가하게 되면 자유전자들이 크게 증가하게 되어 광학적 성질이 조금 바뀌게 되는데, 특히 적외선 영역에서는 금속과 같은 거동을 하여 반사율이 아주 커진다. Fig. 5에는  $\text{B}_2\text{H}_6$ 의 유량에 따른 광학적 띠 간격의 변화를 나타내었다. 일반적으로 문헌에 보고되고 있는 도핑을 하지 않은 ZnO 박막의 광학적 띠 간격은 3.25~3.3 eV정도의 값을 가진다. Fig. 5의  $\text{B}_2\text{H}_6$  유량 변화에 따른 광학적 띠 간격(optical band gap)의 변화 양상은 Fig. 3에서 전자 농도가 변화하는 경향과 거의 같은 거동을 보이고 있음을 알 수 있다. 이것은 전자의 농도가 증가하게 되면 그에 따른 광학적 띠 간격도 증가하고 전자의 농도가 더

이상 증가하지 않으면 광학적 띠 간격의 증가도 보이지 않는다는 것을 의미한다. 이러한 현상은 다른 여러 문헌에서도 관찰할 수 있는데, ZnO박막에 Ga을 첨가한 최병호 등<sup>24)</sup>에 의하면 도핑에 의해 전자 농도가  $3 \times 10^{20} \sim 10^{21}/\text{cm}^3$ 로 증가하며 광학적 띠 간격도 3.6~3.7 eV까지 증가하였다. 또한 Nishino 등<sup>25)</sup>도 Al을 첨가한 ZnO 박막에서 도핑농도 증가에 따라 광학적 에너지금지대 간격이 3.3 eV에서 3.56 eV까지 증가하는 결과를 얻었다. 하지만 실세적으로는 이와 같은 경향이 항상 만족되는 것은 아니다. 전하운반자의 농도가 증가하는 경우에도 오히려 광학적 띠 간격은 감소하는 결과를 보인다는 보고도 있다.<sup>26)</sup> 도핑에 따른 광학적 띠 간격의 거동은 전하운반자의 농도 증가에 따른 증가 효과와 전자주제(p형의 경우는 전자받제, acceptor)의 수가 증가함에 따라 전자주제상태(또는 전자받제상태)의 파동함수가 겹쳐지기 때문에 생기는 띠 간격의 감소 효과의 총체적인 결과로서 설명하고자 하는게 일반적이다.<sup>27)</sup>

#### 4. 결 론

금속 유기물인 DEZ[Diethylzinc,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$ ]를 주 원료로,  $\text{N}_2\text{O}$ 를 산화제로 하고, 도편트로는 Ar으로 희석된 2%  $\text{B}_2\text{H}_6$ 을 사용하여 플라즈마 화학기상증착법으로 ZnO 박막을 증착하고, 그 전기 및 광학적 특성을 살펴보았다. 산화제인  $\text{N}_2\text{O}$ 의 유량을 25 sccm으로 한 경우보다 20 sccm으로 한 경우에 비저항이 조금 더 낮아지는 경향을 확인함으로써 B을 첨가한 ZnO 박막의 비저항에도 비화학양론의 효과가 있음을 알 수 있었다. B의 첨가에 따라 전자농도는 증가하다가  $10^{20}/\text{cm}^3$ 에서 거의 일정해지는 경향을 보였고, 이동도는 결정립 계면에서의 산란과 이온화된 불순물 중심에 의한 산란 효과 증가로 인해 감소하였으며 아주 낮은 값을 가지고 있었다. 또한, 증착된 박막을 열처리하면 전하운반자의 이동도가 증가하므로 박막의 비저항은 감소하였다.

#### 참고문헌

- S. Major, K. L. Chopra, *Solar Energy Materials*, Vol. 17, 319 (1988).
- T. Minami, H. Nanto, S. Takata, *Appl. Phys. Lett.*, 44(10), Vol. 15, 958 (1982).
- T. Minami, H. Nanto, S. Shoosi, S. Takata, *J. Appl. Phys.*, Vol. 55, 1029 (1984).
- T. Minami, H. Nanto and S. Takata, *Thin Solid Films*, Vol. 124, 43 (1985).
- T. Minami, K. Oohashi and S. Takata, *Thin Solid Films*, Vol. 193/194, 721 (1990).
- T. Minami, H. Sato, H. Imamoto and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 31, L257 (1992).
- M. Konagai, M. Yoshino et al, *J. Appl. Phys.* Vol. 70(11), 7119 (1991).
- R. G. Gordon, J. Hu, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 139(7), 2014 (1992).
- R. G. Gordon, J. Hu, *J. Appl. Phys.*, Vol. 71(2), 880 (1992).
- W. W. Wenas, A. Yamada, M. Konagai, and K. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 30, L441 (1991).
- C. K. Lau, S. K. Tiku, K. M. Lakin, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 127(8), 1843 (1980).
- 김영진, 김형준, 한국재료학회지, 제4권, 1호, 90 (1994).
- M. Shimizu, T. Horii, T. Shiosaki, A. Kawabata, *Thin Solid Films* 6, 149 (1982).
- M. Shimizu, Y. Matasueda, T. Shiosaki, *J. Cryst. Growth* 71, 209 (1985).
- M. Shimizu, A. Monma, T. Shiosaki, A. Kawabata, *J. Cryst. Growth* 94, 895 (1989).
- M. Shimizu, M. Tanizama, T. Shiosaki, A. Kawabata, *J. Cryst. Growth* 89, 365 (1988).
- 김영진, “플라즈마 화학기상 증착법에 의한 ZnO 박막 증착 및 특성 연구”, 박사학위논문, 서울대, (1991).
- J. Y. Choi, H. S. Cho, Y. J. Kim, Y. E. Lee, and H. J. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, (accepted).
- L. J. van der Pauw, Philips Res. Repts. Vol. 13, 1(1958).
- W. R. Runyan, in “Semiconductor Measurements and Instrumentation,” McGraw-hill Book Company (1975), Chap. 5.
- V. Vasu and A. Subrahanyam, *Thin Solid Films*, Vol. 193/194, 696 (1990).
- D. J. Goyal, Chitra Agashe, and M. G. Takwale et al, *J. Mater. Res.*, Vol. 8, No. 5, 1052 (1993).
- M. Konagai, M. Yoshino et al, *J. Appl. Phys.* Vol. 70(11), 7119 (1991).
- B. H. Choi, H. B. Im, J. S. Song, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 73(5), 1347 (1990).
- J. Nishino, S. Ohshio and K. Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 75[12] 3469 (1992).
- A. P. Roth, J. B. Webb, D. F. Williams, *Solid State Commun.*, Vol. 39[12], 1269 (1981).
- J. L. Vossen, “Physics of Thin Films” Vol. 9, Academic Press(New York, 1977), p.2.