

## RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착한 B-doped ZnO 박막의 전기 및 광학적 특성

임주수 · 이재신

울산대학교 공과대학 재료금속공학부  
(1997년 11월 4일 접수)

## Electrical and Optical Properties of B-doped ZnO Films Deposited by RF Magnetron Sputtering

Joo Soo Lim and Jae Shin Lee

School of Materials and Metallurgical Engineering, Univ. of Ulsan  
(Received November 4, 1997)

### 요 약

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0~10 wt% 첨가하여 만든 ZnO 타겟을 이용하여 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 유리 기판 위에 도전성 ZnO 박막을 증착하였다. 순수한 ZnO 박막은 c축 방향의 선택적 성장을 보였으나, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 박막의 우선배향성과 결정립 성장이 억제되었다. 전기비저항은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 4 wt% 일 때  $4.1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 로 최저를 나타내었다. 순수한 ZnO의 전자농도는  $7.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  이었으나 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라  $5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 으로 증가하였다. 그러나 전자이동도는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 단조 감소하였다. 증착된 ZnO 박막의 가시광 투광도는 85%이상으로 우수하였다. 광학적 에너지대역폭은 전자농도가 증가함에 따라 증가하는 'blueshift' 현상을 나타내었다.

### ABSTRACT

B-doped ZnO thin films on glass substrates were prepared by sputtering the ceramic targets, which had been prepared by sintering disks consisting of ZnO and various amounts of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. While pure ZnO films showed a c-axis oriented growth, the B-doping retarded the preferred orientation and grain growth of the film. Electron concentrations for undoped and B-doped ZnO films were on the order of  $7.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  and  $5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ , respectively. The electron mobility, however, decreased with the B-doping concentration. Optical measurements on the films showed that the average transmittance in the visible range was higher than 85%. The measurements also indicated a blueshift of the absorption edge with doping.

**Key words :** Sputtering, ZnO, B-doping, Transparent conductor

### 1. 서 론

박막 태양전지나 평판 표시소자 같은 광전소자에는 투광성과 전기전도성이 우수한 투명전도막이 필수적이다. (In,Sn)O<sub>3</sub> (ITO)는 비저항이  $\sim 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 으로 낮고, 가시광 투광도가 80% 이상으로 우수하여 현재 투명전도막으로 가장 널리 이용되고 있다. 그러나 ITO는 수소 플라즈마내에서 열화현상을 나타내고<sup>1,2)</sup>, In의 값이 비싼 문제가 있다. 이러한 문제점을 극복할 수 있는 대체재료로서 ZnO에 대한 연구가 많이 보고되었다. 특히 박막 태양전지 분야에서는 비정질 실리콘<sup>3,4)</sup>, CuInSe<sub>2</sub><sup>5)</sup> 태양

전지 등에 성공적으로 적용한 보고도 있다. 순수한 ZnO도 산소공공이나 과잉의 Zn 간극형 자기결함으로 저항이 낮은 n형 반도체를 얻을 수 있으나, 보다 낮은 전기저항과 보다 높은 열적안정성을 위하여 Zn 자리를 치환하는 불순물을 일반적으로 도우핑한다. 이러한 donor 불순물로 Al<sup>6-14)</sup>, Ga<sup>15,16)</sup>, In<sup>6)</sup>, Ge<sup>6)</sup> 등을 도우핑한 ZnO 박막에 대하여 보고가 되었다. 3가인 B을 도우핑한 ZnO 박막의 경우 화학증착법에 의한 보고는 수 편<sup>17)</sup> 있으나, 물리증착법인 스퍼터링에 의한 보고는 거의 없는 상태이다.

이러한 배경에서 본 연구에서는 스퍼터링 방법으로

증착한 B를 도우핑한 ZnO 박막의 전기적, 광학적 특성을 연구하였다. 본 연구에서는 B의 도핑효과를 살펴보기 위하여  $B_2O_3$ 의 첨가량을 변화시켜 제조한 세라믹 ZnO 타겟을 이용하여 유리 기판 위에 B를 도우핑한 ZnO 박막을 rf 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 스퍼터링 타겟은 일반적인 세라믹 공정 방법으로 자체 제작하였다. 사용된 원료는 Cerac 사제로 순도가 각각 99.99, 99.9%인 ZnO,  $B_2O_3$  분말이었다.  $B_2O_3$ 의 함량이 0, 1, 2, 4, 7.5, 10 wt%가 되도록 평량한 다음 부분 안정화 지르코니아 공과 탈이온수를 함께 플라스틱 용기에 넣고 ball-milling방법으로 24시간 혼합하였다. 혼합된 반죽을 건조한 다음  $800^\circ\text{C}$ 에서 하소하고, 직경이 10 cm인 금형을 이용하여 전식가압법으로 성형하였다. 성형된 시편들을  $1050^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 소결한 다음, 두께와 외경을 가공하여 직경이 7.5 cm인 타겟을 완성하였다. 제작된 타겟과 rf 마그네트론 스퍼터 장비를 이용하여 B이 첨가된 ZnO 박막을 제조하였다. 현미경용 유리와 Corning 7059 유리를 기판으로 사용하였고, 증착 전에 기판을 TCE, 아세톤, 메탄올, 증류수의 순으로 각각 10분간 초음파 세척하였다. 박막을 증착하기 전에 타겟 표면의 불순물을 제거하기 위해 5~10분간 Ar 플라즈마로 presputter 하였다. 본 연구에서는 예비실험을 통하여 박막의 전기비저항의 관점에서 적정화된 Table 1과 같은 스퍼터링 조건하에서 ZnO 박막을 증착하였다.

Tencor사의  $\alpha$ -step과 Hitachi사의 SEM을 이용하여 증착된 막의 두께를 측정하였고, Rigaku X-ray diffractometer로 박막의 결정성을 분석하였다. 이 때 사용되어진 X선은 Cu-K $\alpha$ 선( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ )이었다. 박막의 전기비저항을 사각형 van der Pauw 방법<sup>18)</sup>으로 측정한 다음, 10kG의 자계하에서 Hall 측정법을 이용하여 전자농도와 전자이동도를 구하였다. Scinco S-2040 spectrophotometer를 이용하여 2000-8000  $\text{\AA}$ 의 파장영역에서 박막의 투광 스펙트럼을 측정하였다.

**Table 1.** Sputter-deposition Conditions for B-doped ZnO Films

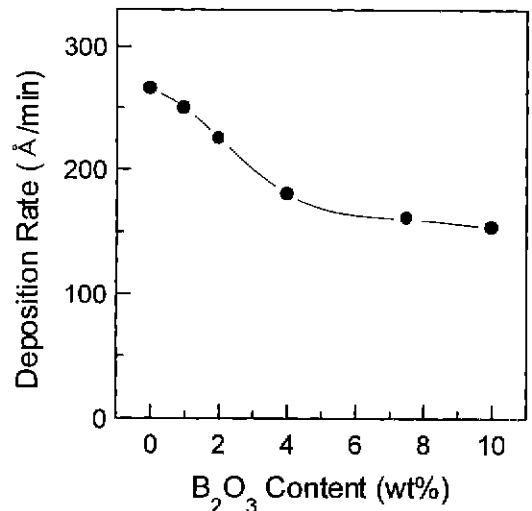
RF power	80 W
Base pressure	$3 \times 10^{-6}$ Torr
Deposition pressure	5 mTorr with Ar
Target-substrate distance	5 cm
Substrate temperature	$250^\circ\text{C}$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 증착속도 및 결정성

Fig. 1은 타겟의  $B_2O_3$ 의 첨가량에 따른 ZnO 박막의 증착속도의 변화를 나타낸다. 순수한 ZnO 증착속도는  $265 \text{ \AA}/\text{min}$ 이었으나,  $B_2O_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 박막의 증착속도는 감소하여 7.5 wt%의 경우  $153 \text{ \AA}/\text{min}$ 의 증착율을 나타내었다. 이는  $B_2O_3$ 의 양이 증가함에 따라 피증착물의 스퍼터링 수율이 감소함을 의미하며, ZnO에  $B_2O_3$ 가 첨가됨에 따라 원자간 결합력이 증가한다고 생각할 수 있다. 이러한 경향은  $Al_2O_3$ 를 첨가하여 증착한 ZnO 박막의 스퍼터링에서도 관찰되었다.<sup>9)</sup>

Fig. 2에  $B_2O_3$  첨가량의 변화에 따른 ZnO 박막의 미세구조의 변화를 나타내었다. 순수한 ZnO의 경우  $0.5 \mu\text{m}$  크기의 tetrapod 형태의 입자를 보였다. 그러나  $B_2O_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 입자의 크기가 감소함을 볼 수 있으며, 7.5 wt% 이상을 첨가한 시편들은 입도 관찰이 어려웠다. 이들 시편에 대한 X선 회절 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. 순수한 ZnO는 (002) 피크만 나타내어 c축 방향으로 배향성 성장을 하였음을 제시한다. (002)면은 육방정 wurzite 구조인 ZnO의 조밀 층진면에 해당하며, 박막 증착 중에 표면에너지를 최소화하는 방향으로 원자들이 배열하였음을 의미한다. 그러나 B를 도우핑한 ZnO의 경우  $B_2O_3$  첨가량이 증가함에 따라 우선배향면에 해당하는 (002) 피크의 강도와 FWHM(full width of half-maximum) 값이 감소함과 동시에 다른 결정면인 (101) 피크도 발견된다. 이 결과는 ZnO 박막에  $B_2O_3$  첨가량이 증가할수록 결정성이 불량해짐을 의미하며,



**Fig. 1.** Deposition rate of B-doped ZnO films as a function of  $B_2O_3$  content in the target.

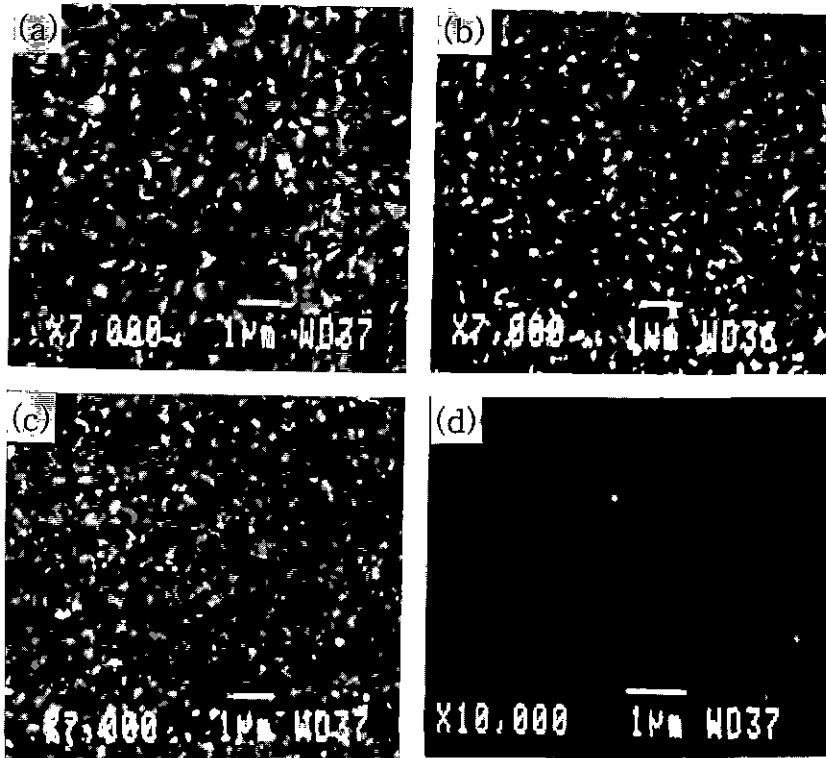


Fig. 2. SEM photographs of the surface of ZnO films for various amounts of  $B_2O_3$  in the target. (a) Undoped, (b) 2 wt%, (c) 4 wt% and (d) 10 wt%.

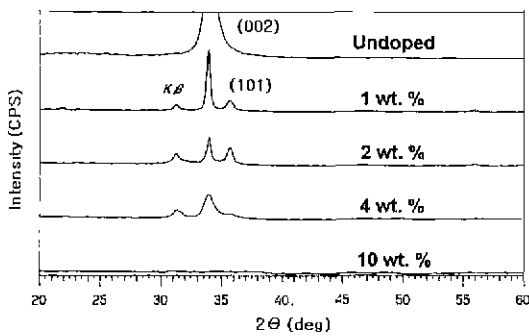


Fig. 3. XRD patterns of ZnO films for different amounts of  $B_2O_3$  in the target.

SEM 분석 결과와도 일치하는 것이다. 더욱이 10 wt%  $B_2O_3$ 가 첨가된 타겟으로 증착한 경우 회절피크가 관찰되지 않아 박막이 비정질 또는 미세결정성임을 의미한다.  $B_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 ZnO 박막의 결정성이 불량해지는 이유는 타겟 제조시  $B_2O_3$ 의 첨가량이 증가할수록 소결성이 저하된 사실로 미루어 볼 때 순수한 ZnO보다 ZnO- $B_2O_3$ 계의 원자확산이 더 어렵기 때문으로 생각된다.

다. 이러한 현상은  $Al_2O_3$ 를 첨가한 ZnO 박막의 스퍼터 증착에서도 역시 관찰되었다.<sup>8)</sup>

### 3.2. 전기적 성질

Fig. 4에 타겟의  $B_2O_3$  함량에 따른 ZnO 박막의 전기비저항의 변화를 나타내었다. 순수한 ZnO의 전기비저항은  $0.12 \Omega\text{cm}$ 의 비교적 높은 값을 나타내었으나  $B_2O_3$ 의 첨가량이 증가함에 따라 전기비저항이 감소하여 4 wt%일 때 최소치인  $4.1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 을 나타낸 다음 다시 증가하였다. 전기비저항의 변화를 이해하기 위하여 Fig. 4의 시료들에 대해 Hall 측정법을 이용하여 측정된 전자농도와 전자이동도에 대한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 순수한 ZnO의 경우 전자농도는  $7.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 이었으나,  $B_2O_3$  함량이 증가됨에 따라 증가하여 약  $5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ 에 포화되었다. 반면에 전자이동도는  $B_2O_3$ 를 첨가함에 따라 계속 감소하였다. 순수한 ZnO보다 B를 도우핑한 ZnO 박막의 전자농도가 높은 것은 3가의 B가 2가인 Zn자리에 치환됨을 의미한다. 이 결과로부터 증착온도인  $250^\circ\text{C}$ 에서 ZnO에 대한 B의 고용한계는 전자농도의 최대치인 약  $5 \times 10^{20} \text{atoms/cm}^{-3}$ 임을 알 수 있다.

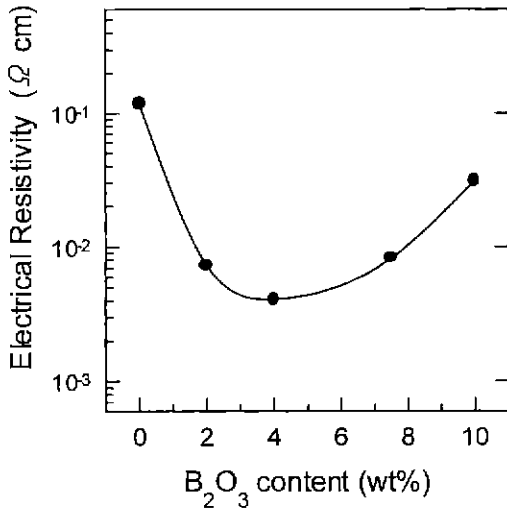


Fig. 4. Electrical resistivity of B-doped ZnO films as a function of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the target.

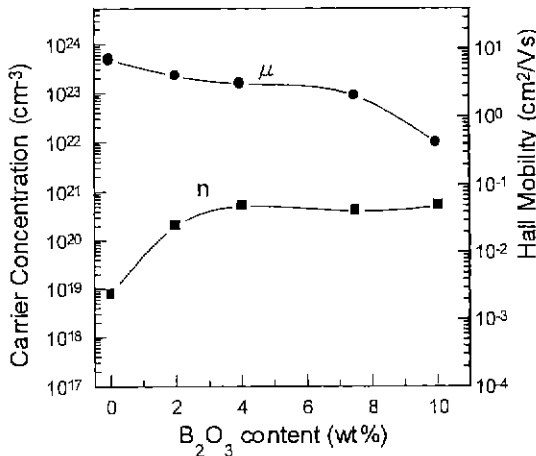


Fig. 5. Carrier concentration and Hall mobility of B-doped ZnO films as a function of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the target.

며, 그 이상의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가는 제2상으로 박막내에 남아 있음을 의미한다. 한가지 더 지적하고 싶은 것은 본 연구에서 얻은 약  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 의 최대 전자농도값은 Ga<sup>15,16</sup>, Al<sup>6,10</sup>, Ge<sup>6</sup> 등을 도우핑한 ZnO에 대한 다른 연구결과들과 거의 일치한다는 점이다. 한편, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가함에 따라 전자이동도가 감소하는 것은 SEM과 XRD분석에서 나타났듯이 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 증가할수록 박막의 결정성이 불량해지기 때문으로 여겨진다. 입도가 작아질수록 입계산란이 증가하고, 비정질화되면 격자산란이 증가하므로 전자의 이동도는 감소한다는 것은 잘 알려져 있다.<sup>19</sup>

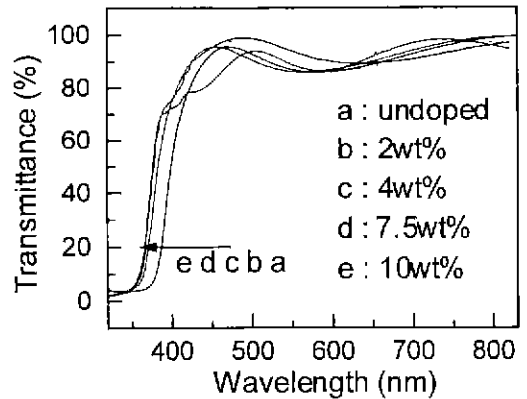


Fig. 6. Optical transmission spectra of B-doped ZnO films. B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the target is indicated on the figure.

### 3.3. 광학적 특성

Fig. 6에 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량에 따른 ZnO 박막의 투광도를 나타내었다. 가시광 영역에서 평균 투광도가 90% 이상으로 높고,  $\lambda=500 \text{ nm}$ 에서 최대의 투광도를 나타내었다. 투광영역에서는 박막의 두께 간섭에 의한 투광도의 극대 및 극소가 반복되는 현상<sup>20</sup>도 관찰된다. 또한 흡수단은 순수한 ZnO에 비교하여 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가한 경우 단파장으로의 편이가 일어났음을 알 수 있다. 광흡수단 부근에서 광학적 밴드갭( $E_g$ )는 식 (1)을 이용하여 구할 수 있다.<sup>20</sup>

$$\alpha = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

윗 식에서 A\*는 재료의 굴절율과 전자 및 정공의 유효 질량에 연관되는 상수이고, h는 Planck상수,  $\nu$ 는 빛의 진동수이다. 식 (1)을 사용하여 ZnO 박막의  $E_g$ 를 구한 값을 Fig. 7에 나타내었다. 순수한 ZnO의 광학적 밴드갭은 3.21 eV정도였으며, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가함에 따라 3.4 eV정도까지 증가한 다음, 4 wt% 이상의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가시  $E_g$ 의 변화는 거의 없음을 나타낸다. 이 결과는 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따른 전자농도의 변화를 나타낸 Fig. 5의 결과와 연관성이 있는 것으로 보인다. 고농도로 도우핑된 degenerate 반도체에서 전자농도의 증가에 따른  $E_g$ 의 천이현상을 'blue shift'라고 하며, Burnstein에 의하면  $\Delta E_g$ 와 전자농도의 상관관계는 식 (2)와 같다.<sup>21</sup>

$$\Delta E_g \approx \left( \frac{h^2}{8m^*} \right) \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{2/3} \quad (2)$$

식 (2)를 이용하여 최대 전자농도를 갖는 시편들에 대해 계산한  $\Delta E_g$ 는 0.3 eV정도로 본 실험의 0.2 eV보다 다소 큰 편이다. 이러한 차이는 다른 불순물로 고농도 도우핑한 ZnO 박막에서도 관찰되었으며, carrier-car-

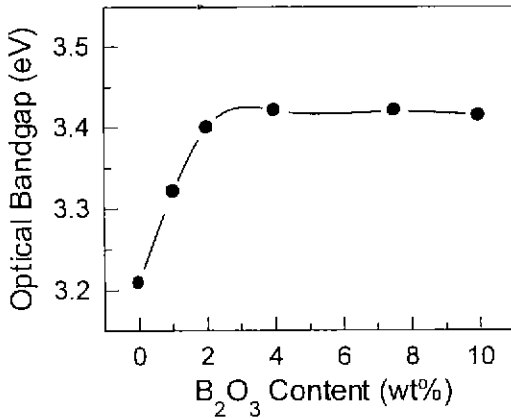


Fig. 7. Optical energy bandgap of B-doped ZnO films as a function of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the target.

rier 또는 carrier-impurity 상호작용에 의한 bandgap의 축소 때문에 기인되는 것으로 추측되고 있다.<sup>6)</sup>

#### 4. 결 론

스퍼터링 방법으로 증착한 ZnO 박막의 미세구조, 결정성, 전기적 성질, 광학적 성질을 분석하여 다음과 같이 결과를 정리하고, 결론을 내릴 수 있다.

1. 순수한 ZnO 박막은 c축 배향성을 가지고 다결정상으로 성장하였다. 그러나 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가할수록 ZnO 박막의 배향성과 결정성장이 억제되었다.

2. B이 도핑된 ZnO 박막을 250°C에서 증착했을 때, 박막의 최대 전자농도는  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 으로 나타났으며, 이 값이 ZnO에 대한 B의 고용한계로 보인다.

3. 타겟의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가할수록 ZnO 박막의 전자농도는 감소하였다. 이 결과의 원인은 타겟의 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량이 증가할수록 박막의 결정성이 불량해지기 때문이다.

4. 전자농도가 약  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 인 순수한 ZnO의 E<sub>g</sub>는 3.2 eV였으나, 전자농도가  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 으로 높은 B를 도핑된 ZnO의 E<sub>g</sub>는 3.4 eV였다. 이러한 차이는 고용도 붕소 도핑에 의해 ZnO 반도체의 Fermi level이 전도대역으로 이동하였기 때문으로 생각된다.

#### REFERENCES

1. R. Banerjee, S. Ray, N. Basu, A. K. Batabyal and A. K. Barua, "Degradation of Tin-Doped Indium Oxide Film in Hydrogen and Argon Plasma," *J. Appl. Phys.*, **62**, 912-916 (1987)
2. O. Kuboi, "Degradation of ITO Film in Glow-Discharge

- Plasma," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, L783-786 (1981)
3. L. Yang, M. Benett, L. Chen, K. Jansen, J. Kessler, Y. Li, J. Newton, K. Rajan, F. Willing, R. Arya and D. Carlson, "Technological Development for Commercialization of Amorphous Silicon Based Multijunction Modules," pp. 3-12 in *Mat. Res. Soc. Proc. Vol. 426, Thin Films for Photovoltaic and Related Device Applications*, Ed. by D. Ginley, A. Catalano, H.W. Schock, C. Eberspacher, T.M. Peterson and T. Wada, MRS, Pittsburgh, PA, 1996.
4. W.W. Wenas, K. Dairiki, A. Yamada, M. Konagai, K. Dakahashi, J.H. Jang and K.S. Lim, "High Efficiency a-Si Solar Cells with ZnO Films," pp.413-416 in *Proc. 1994 First World Conf. Photovoltaic Energy Conversion*, Waikoloa, Hawaii, Dec. 5-9, 1994.
5. N.F. Cooray, K. Kushiya, A. Fujimaki, I. Sugiyama, T. Miura, D. Okumura, M. Sato, M. Ooshita and O. Yamase, "Large Area ZnO Films Optimized for Graded Band-gap Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-based Thin Film Mini-modules," pp. 597-598 in *Tech. Dig. Int. PVSEC-9*, Miyazaki, Japan, 1996
6. R. Wang, L.L.H. King, A.W. Sleight, "Highly Conducting Transparent Thin Films Based on Zinc Oxide," *J. Mater. Res.*, **11**(7), 1659-1664 (1996).
7. 현승민, 홍권, 김병호, "솔-젤법에 의한 Al-doped ZnO 투명전도막의 제조 및 특성," *J. Kor. Cer. Soc.*, **33**(2), 149-154 (1996).
8. 김진용, 이용의, 조해석, 이동현, 김영진, 김형준, "RF 마그네트론 스퍼터링법으로 증착한 Al이 첨가된 ZnO 투명전극막의 전기적 특성," *Kor. J. Mater. Res.*, **5**(3), 280-286 (1995).
9. T. Minami, H. Sato, S. Takata, N. Ogawa, T. Mouri, "Large-Area Milky Transparent Conducting Al-doped ZnO Films Prepared by Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(8A), L1106-L1109 (1992).
10. 4. T. Minami, H. Nanto and S. Takata, "Highly Conducting and Transparent Al-doped ZnO Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**(5), L280-L282 (1984)
11. J. Hu and Roy G. Gordon, "Textured Al-doped ZnO Thin Films From Atmospheric Pressure Chemical-Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, **71**(2), 880-890 (1992).
12. 김의수, 유세용, 유병석, 이정훈, "직류 Magnetron Sputter 법으로 제작된 ZnO:Al 박막의 전기광학 특성," *J. Kor. Cer. Soc.*, **32**(7), 799-808 (1995).
13. 유세용, 유병석, 이정훈, "반응성 Sputtering법으로 제작된 ZnO:Al 박막의 전기광학적 특성에 미치는 열처리 영향," *J. Kor. Asso. Cryst. Growth*, **6**(4), 493-500 (1996).
14. T. Minami, H. Sato, H. Imamoto and S. Takata, "Low Substrate Temperature Deposition of Transparent Conducting Al-doped ZnO Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**(3A), L259-L260 (1992).
15. B. H. Choi and H. B. IM., "Electrical Properties of

- Gallium-doped ZnO Films Prepared by RF Sputtering," *J Am. Cer. Soc.*, **73**(5), 1347-1350 (1990).
16. B. H. Choi and H. B. IM., "Optical and Electrical Properties Of Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZnO Films Prepared by RF Sputtering," *Thin Solid Films*, **193**, 712-720 (1990).
  17. 최준영, 조해석, 김영진, 이용의, 김형준, "플라즈마 화학기상 증착법에 의한 B이 첨가된 ZnO 박막의 증착에 관한 연구," *Kor. J. Mater. Res.*, **5**(5), 568-574 (1995)
  18. N. H. March, The Electrical Characterization of Semiconductors: Majority Carriers and Electron States, pp. 16-26, Academic Press, Oxford, 1992.
  19. L. L. Kazmerski, "Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices," pp. 17-133, Academic Press, N. Y., 1980.
  20. J. I. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, pp. 35-42, Dover Publications, N.Y., 1971.
  21. E. Burnstein, "Anormalous Optical Absorption Limit in InSb," *Phys. Rev.*, **93**, 632-633 (1954).