

# 열처리 온도에 따른 BZO 박막의 전기적 및 광학적 특성

강성준\* · 정양희\*\*

## Electrical and Optical Properties of BZO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering with Various Annealing Temperatures

Seong-Jun Kang\* · Yang-Hee Joung\*\*

### 요약

본 연구에서는 유리 기판 위에 BZO박막을 제작한 후, 열처리 온도가 박막의 전기적 및 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. XRD 분석 결과, 열처리 온도에 무관하게 모든 박막이 *c*-축 배향성을 나타내었다. 열처리 온도가 400에서 600°C로 증가함에 따라 반가폭(FWHM)은 1.65에서 1.07°로 감소하였다. 가시광 영역(400-800nm)에서의 평균 투과도는 열처리 온도에 큰 영향 없이 85% 이상의 높은 값을 나타내었다. Hall 측정 결과, 열처리 온도에 따라 캐리어 농도와 이동도는 증가하였고 비저항은 감소하였다. 600°C에서 열처리한 BZO박막의 비저항과 캐리어 농도는 각각  $9.75 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  과  $4.21 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 로 가장 우수한 값을 나타내었다. 향후 BZO박막의 공정 조건과 열처리 조건을 최적화시킨다면, 차세대 광전자 소자에 응용될 수 있는 매우 유망한 재료로 주목받을 것으로 기대된다.

### ABSTRACT

The effects of annealing temperature on the optical and electrical properties of BZO thin films, grown on glass substrate, have been investigated. Analysis of the XRD shows that regardless of the annealing temperature, all BZO thin films indicate the *c*-axis orientation. The full width of half maximum (FWHM) decreases from 1.65 to 1.07° as the annealing temperature increases from 400 to 600°C. The average transmittance in the visible light region showed a high value of 85% without significantly affecting the annealing temperature. The results of Hall effect measurements indicate that the carrier concentration and mobility increased and the resistivity decreased as the annealing temperature increased. The resistivity and the carrier concentration of the BZO thin films annealed 600°C were  $9.75 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  and  $4.21 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  respectively, showing the best value. The optimization of deposition and annealing conditions will certainly make the BZO thin films promising materials for the application to the next generation of optoelectronic devices.

### 키워드

BZO Thin Film, RF Magnetron Sputtering, Annealing, Resistivity, Transmittance  
BZO 박막, 고주파 마그네트론 스퍼터링 법, 열처리, 비저항, 투과도

\* 전남대학교 전기및반도체공학전공  
(ferroksj@jnu.ac.kr)

\*\* 교신저자 : 전남대학교 전기및반도체공학전공

• 접수일 : 2023. 11. 29

• 수정완료일 : 2024. 01. 05

• 게재확정일 : 2024. 02. 17

• Received : Nov. 29, 2023, Revised : Jan. 05, 2024, Accepted : Feb. 17, 2024

• Corresponding Author : Yang-Hee Joung

Dept. of Electrical & Semiconductor Engineering

Email : jyanghee@jnu.ac.kr

## I. 서론

투명 전도막은 비저항이  $10^{-4}\Omega\text{cm}$ 로 큰 전기전도도와 가시광 영역에서의 높은 광투과로 인해 다양한 광전소자에 응용되고 있다[1-2]. 그렇지만 이 두 가지 특성을 모두 만족하는 재료는 매우 드물다. 현재까지 투명 전도막으로 가장 널리 사용되고 있는 재료가 ITO(Indium Tin Oxide) 박막이다. 그러나, ITO박막을 투명 전도막으로 사용할 경우, In은 희소금속이므로 가격이 비싸고 수소 플라즈마에 대한 안정성이 떨어진다는 문제점을 가지고 있다[3-4]. 따라서, 재료적인 측면에서 적어도 ITO박막의 우수한 광학적 및 전기적 특성을 유지하면서, ITO박막의 문제점을 보완하기 위한 시도와 기존 물질의 한계를 극복할 수 있는 새로운 투명 전도막 소재에 관한 연구가 주목받고 있다.

현재 가장 유력한 대체 물질로서 ZnO(Zinc Oxide) 계를 들 수 있다. ZnO는 II-VI 족 화합물 반도체로서 hexagonal wurtzite 구조를 가지며 3.37 eV의 넓은 에너지 밴드갭을 나타내는 n형 반도체이다[5]. 순수한 ZnO박막은 비저항이 크기 때문에 B, Al, Ga과 같은 III족 원소를 도핑하여 전기적 특성을 개선시킬 필요가 있다. III족 원소 도핑시, ZnO결정 내에 위치해 있는 Zn자리에 불순물 원자들의 치환을 통해 전자를 하나 더 배출하게 되므로 박막의 전기 전도도가 향상된다[6-8]. III족 불순물 중 Al이나 Ga이 도핑된 ZnO박막에 대한 연구는 상대적으로 많이 수행되어 도핑 농도 및 공정 조건에 따른 전기적 및 광학적 특성 등이 비교적 잘 알려져 있다. 그러나 B를 도핑한 ZnO(BZO)박막에 대한 연구는 매우 미흡한 형편이다. 최근 들어서 BZO박막을 CIGS(Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>)화합물 박막 태양전지나 실리콘 박막 태양전지에 적용해 변환효율을 개선 시키려는 연구 등이 진행되고 있다[9-10].

BZO박막을 제작하는 데는 다양한 증착 방법이 사용되고 있다. 그 중 스퍼터링 법은 증착 속도가 빠르며, 낮은 온도 범위에서도 공정이 가능하여 고품질의 박막을 제작할 수 있으며, 우수한 접착성과 박막 두께의 균일성 및 대면적화가 가능한 매우 유용한 증착방법이다.

본 연구에서는 B를 도핑한 ZnO박막을 고주파 마그네트론 스퍼터링 법으로 제작하여 열처리 온도에

따른 박막의 전기적 및 광학적 특성을 조사하였다. 이를 토대로 태양전지 등 광전자 소자의 투명 전도막으로의 응용 가능성을 연구하였다.

## II. 실험방법

고주파 마그네트론 스퍼터링 법을 이용하여 BZO 박막을 제작한 후, 열처리하여 구조적, 광학적 및 전기적 특성을 분석하였다. 실험에 사용된 기판은  $20 \times 20\text{mm}$  크기의 유리 기판(Eagle 2000)을 사용하였다. 박막 성장의 기저면이 기판 오염으로 박막 성장에 영향을 미칠 수 있으므로 이물질을 제거하기 위해 초음파 세척기를 이용하여 아세톤(15분)/알코올(15분)/1차 증류수(10분)/2차 증류수(10분) 동안 세척하고 질소 가스를 이용해 송풍 건조한 후 사용하였다. 그림 1에 실험에 사용된 고주파 마그네트론 스퍼터링 장비의 개략도를 나타내었다.

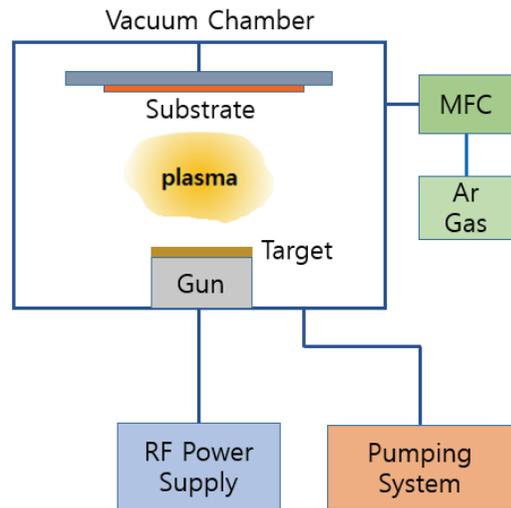


그림 1. 고주파 마그네트론 스퍼터링 시스템의 개략도  
Fig. 1 Schematic diagram of RF magnetron sputtering system

진공조(vacuum chamber)는 로터리 펌프(rotary pump)와 터보 펌프(turbo pump)를 사용하여 챔버 안의 압력을  $3 \times 10^{-6}$  Torr 이하로 배기한 후, Mass Flow Controller(MFC)로 Ar가스를 주입하여 원하는 압력을

조절하였다. 증착 전 10분 정도의 예비 스퍼터링을 수행하여 타겟 표면의 이물질을 제거한 후, 본 스퍼터링을 수행하였다. 스퍼터링 타겟은 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 도핑된 직경 2인치, 두께 1/4인치의 세라믹 타겟(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 3wt %, ZnO : 97wt%)을 사용하였다. RF 파워는 80 W, 공정 압력은 5 mTorr, 기판 온도는 상온으로 하여 BZO 박막을 증착하였다. 증착 후 박막을 열처리하여, 열처리 온도에 따른 BZO박막의 특성 변화를 조사하였다. 표 1에 BZO박막의 증착 조건 및 열처리 조건을 상세히 나타내었다.

표 1. BZO 박막의 증착 및 열처리 조건

Table 1. Deposition and annealing conditions for the BZO thin films

Deposition/Annealing Conditions	Parameters
Base Pressure	3×10 <sup>-6</sup> Torr
Working Pressure	5 mTorr
RF Power	80 W
Substrate Temperature	Room Temp.
Annealing Temperature	400, 500, 600 °C

BZO 박막의 구조적 특성은 X-ray Diffractometer (XRD, Philips, X'Pert PRO MRD)을 이용하였고, 박막의 표면 상태는 Atomic Force Microscope (AFM, PSIA, XE100)을 사용하여 조사하였다. 투과도 특성은 UV-vis spectrometer (Varian, Cary-500)을 이용하여 측정하였다. 또, van der Pauw법을 이용한 Hall effect measurement (Accent, HL5500PC)를 실시하여 BZO박막의 전기적 특성을 조사하였다.

### III. 결과 및 논의

그림 2는 BZO박막을 상온에서 증착한 후, 400°C, 500°C, 600°C 로 열처리한 후의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 상온에서 증착한 BZO박막은 결정화가 충분히 이루어지지 못한 것으로 보이고, 후열 처리 온도가 증가할수록 (002)피크의 크기가 커지는 것으로 보아 박막의 결정화가 진행된 것을 알 수 있다. 열처리 온

도가 증가하면 흡착 원자(adatom)들이 열 에너지를 충분히 공급받아 c-축으로 결정이 성장된 것으로 생각된다.

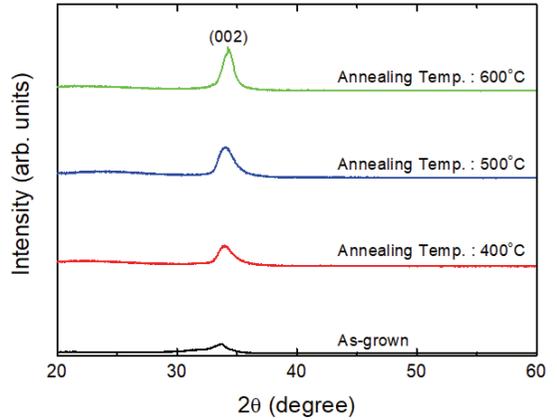


그림 2. 열처리 온도에 따른 BZO 박막의 XRD 패턴

Fig. 2 XRD patterns of BZO thin films with various annealing temperature

BZO박막의 반가폭(FWHM)과 (002) 피크의 2θ 값을 조사한 결과, 열처리 온도가 400에서 600°C 로 증가함에 따라 (002)피크의 위치는 33.95에서 34.25° 로 증가한 반면 반가폭은 1.65에서 1.07° 로 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만 반가폭의 값이 다소 크게 나타나서 미세한 결정립을 가지는 박막이 형성되었음을 알 수 있었고 이는 전기적 특성에 좋지 않은 영향을 미칠 것으로 예상된다.

그림 3은 열처리 온도에 따른 BZO박막 표면을 AFM으로 측정하여 2차원과 3차원 이미지로 나타낸 것이다. 열처리 온도가 400에서 600°C 로 증가함에 따라 결정립들의 크기가 다소 커지는 것을 볼 수 있었다. 또한, BZO박막의 표면 거칠기(RMS) 값은 열처리 온도가 증가함에 따라 1.25에서 0.61nm 로 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 흡착 원자들이 표면 확산을 하기에 충분한 에너지를 가지므로 좀 더 매끄러운 표면형상을 가진다고 사료된다. 전체적인 표면 거칠기 값이 작게 나타난 것은 BZO박막이 미세한 결정립 크기를 가지고 있기 때문으로 판단된다.

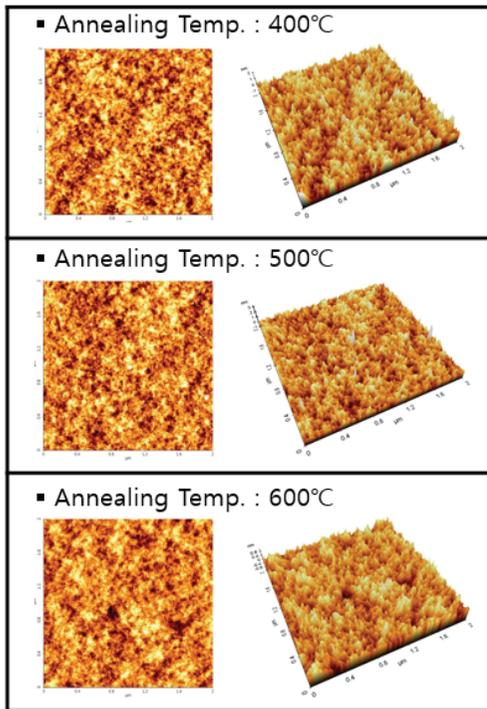


그림 3. 열처리 온도에 따른 BZO 박막의 AFM 표면 형상  
 Fig. 3 The AFM surface images of the BZO thin films with various annealing temperature

그림 4는 열처리 온도에 따른 BZO박막의 투과도 곡선을 나타낸 것이다.

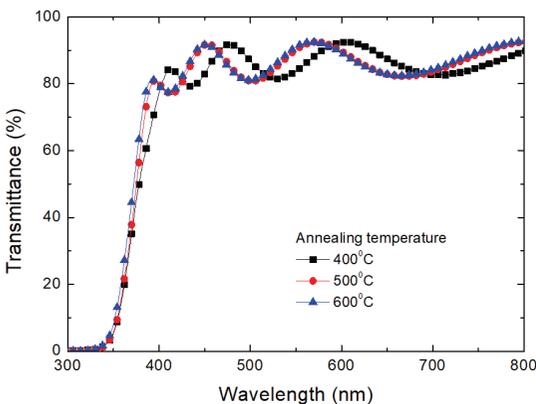


그림 4. 열처리 온도에 따른 BZO 박막의 투과도  
 Fig. 4 Optical transmission spectra of the BZO thin films with various annealing temperature

그림 4에서 보듯이, 열처리 온도가 400에서 600°C로 증가함에 따라 투과도 곡선이 단파장 영역으로 이동하는 청색 편이 현상이 관찰되었다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 캐리어 농도의 값이 커졌다는 것을 나타내는 것이다. 캐리어 농도가 증가하면 에너지 밴드갭이 커진다는 Burstein-Moss 효과[11-12]로 설명될 수 있다. 가시광 영역(400-800nm)에서의 평균 투과도는 열처리 온도가 400°C, 500°C, 600°C로 변화함에 따라 각각 85.96%, 86.30%, 86.59% 이었고, 열처리 온도에 크게 영향을 받지 않는 것으로 보인다.

그림 5는 열처리 온도를 변화시켜 가며 제작한 BZO박막의 비저항, 이동도, 캐리어 농도를 측정할 결과를 나타낸 것이다.

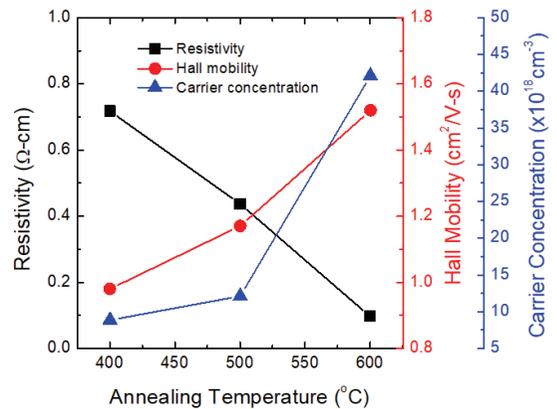


그림 5. 열처리 온도에 따른 BZO 박막의 비저항, 이동도 및 캐리어 농도

Fig. 5 Resistivity , mobility, and carrier concentration of the BZO thin films with various annealing temperature

그림 5에서와 같이, 열처리 온도가 400에서 600°C로 상승함에 따라 캐리어 농도는  $8.87 \times 10^{18}$ 에서  $4.21 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 으로 증가하는 추세를 나타내었다. 이는 열처리 온도가 상승함에 따라 +3가의 B 이온이 +2가의 Zn 이온을 치환해 한 개의 전자를 더 제공하기 때문인 것으로 보고되고 있다[13]. 한편 이동도는 열처리 온도에 따라  $0.98$ 에서  $1.52 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 로 약간 증가하였다. 이는 열처리 온도에 따른 결정성의 향상으로 인해 캐리어 산란이 감소하였기 때문인 것으로 사료된다. BZO박막의 비저항은 캐리어 농도와 이동도에 의해

결정되므로 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였고 600°C 에서 열처리한 BZO박막에서  $9.75 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  로 가장 낮은 값을 나타내었다.

#### IV. 결론

본 연구에서는 유리 기판위에 B(boron)이 도핑된 ZnO박막을 제작한 후, 열처리 온도가 박막의 전기적 및 광학적 특성에 미치는 영향에 대해서 조사하였다. XRD 측정 결과, 상온에서 증착한 BZO박막은 결정화가 충분히 이루어지지 못한 것으로 보이고, 열처리 온도가 증가할수록 (002) 피크의 크기가 커지고 반가폭이 감소하는 것으로 보아 박막의 결정화가 진행된 것을 알 수 있다. 가시광 영역(400-800nm)에서의 평균 투과도는 열처리 온도가 400°C, 500°C, 600°C 로 변화함에 따라 각각 85.96%, 86.30%, 86.59% 이었고, 열처리 온도에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 또한 열처리 온도가 상승함에 따라 에너지 밴드갭이 넓어지는 Burstein-Moss 효과도 관찰되었다. 전기적 특성을 조사한 결과, 열처리 온도에 따라 캐리어 농도와 이동도는 증가하였고 비저항은 감소하였다. 600°C 에서 열처리한 BZO박막의 캐리어 농도와 이동도 및 비저항은 각각  $4.21 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,  $1.52 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ ,  $9.75 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$  로 가장 우수한 값을 나타내었다.

향후, 박막 증착에 대한 공정 조건들과 열처리 분위기와 온도 등에 대한 좀 더 세밀한 연구가 이어진다면 차세대 광전자 소자에 투명 전도막으로 매우 유용하게 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

이 논문은 전남대학교 학술연구비(과제번호 : 2022-0080) 지원에 의하여 연구되었음.

#### References

- [1] S. Bose, S. Mandal, A. Barua, and S. Mukhopadhyay, "Properties of boron doped ZnO films prepared by reactive sputtering method: Application to amorphous silicon thin film solar cells," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 55, no. 15, Oct. 2020, pp. 136-143.
- [2] V. Kumar, V. Kumar, S. Som, L. Purohit, O. Ntwaeaborwa, and H. Swart, "Role of swift heavy ions irradiation on the emission of boron doped ZnO thin films for near white light application," *J. Alloys and Compd.*, vol. 594, no. 5, May 2014, pp. 32-38.
- [3] L. Wong and Y. Lai, "Characterization of boron-doped ZnO thin films prepared by magnetron sputtering with (100-x)ZnO-xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic targets," *Thin Solid Films*, vol. 583, no. 29, May 2015, pp. 205-211.
- [4] L. Gao, Y. Zhang, J. Zhang, and K. Xu, "Boron doped ZnO thin films fabricated by RF-magnetron sputtering," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, Nov. 2011, pp. 2498-2502.
- [5] S. Kang, Y. Joung, H. Shin, and Y. Yoon, "Effect of substrate temperature on structural, optical and electrical properties of ZnO thin films deposited by pulsed laser deposition," *J. Mater Sci: Mater electron.*, vol. 19, Nov. 2007, pp. 1073-1078.
- [6] L. Wong and Y. Lai, "Substrate temperature dependence of material, optical, and electronic properties of boron-doped ZnO thin films," *Opt. Mater.*, vol. 115, May 2021, pp. 111052.
- [7] B. Sarma, D. Barman, and B. Sarma, "AZO (Al: ZnO) thin films with high figure of merit as stable indium free transparent conducting oxide," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 479, no. 15, June 2019, pp. 786-795.
- [8] H. Shin, Y. Joung, and S. Kang, "Effects of substrate temperature on figure of merit of transparent conducting GZO thin films," *J. of the Korea Institute of Electronic Communication Sciences*, vol. 18, no. 5, Oct. 2023, pp. 797-802.
- [9] W. Li, Y. Li, G. Du, N. Chen, S. Liu, S. Wang, H. Huang, C. Lu, and X. Niu, "Enhanced electrical and optical properties of boron-doped ZnO films grown by low pressure chemical vapor deposition for

amorphous silicon solar cells," *Ceram. Int.*, vol. 42, issue 1, Jan. 2016, pp. 1361-1365.

- [10] J. Hur, J. Kim, S. Jang, J. Song, D. Byun, C. Son, J. Yun, and K. Yoon, "Growth of boron-doped-ZnO by RF magnetron sputtering for CIGS solar cells," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 53, no. 1, July 2008, pp. 442-445.
- [11] Z. Gibbs, A. LaLonde, and G. Snyder, "Optical band gap and the Burstein - Moss effect in iodine doped PbTe using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy," *New J. Phys.*, vol. 15, no. 7, Jan. 2013, pp. 075020.
- [12] S. Kim, H. Yoon, D. Kim, S. Kim, and J. Leem, "Optical properties and electrical resistivity of boron-doped ZnO thin films grown by sol - gel dip-coating method," *Opt. Mater.*, vol. 35, issue 12, Oct. 2013, pp. 2418-2424.
- [13] K. Ellmer, "Resistivity of polycrystalline zinc oxide films : current status and physical limit," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 34, no. 21, Nov. 2001, pp. 3097-3108.



**정양희(Yang-Hee Joung)**

1983년 단국대학교 응용물리학과 졸업(공학사)

1985년 인하대학교 대학원 응용물리학과 졸업(공학석사)

1993년 인하대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(공학박사)

1995년 ~ 현재 전남대학교 전기및반도체공학과 교수

※ 관심분야 : 반도체 공정 및 물성

저자 소개



**강성준(Seong-Jun Kang)**

1989년 인하대학교 응용물리학과 졸업(공학사)

1994년 인하대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(공학석사)

1999년 인하대학교 대학원 전자재료공학과 졸업(공학박사)

현재 전남대학교 전기및반도체공학과 교수

※ 관심분야 : 기능성박막, 반도체공정 및 재료