J. Electr. Electron. Mater.
Vol. 38, No. 6, pp. 650-658 November 2025
doi: https://doi.org/10.4313/JEEM.2025.38.6.7
ISSN 1226-7945(Print), 2288-3258(Online)

Regular Paper

RF 마그네트론 스퍼터링으로 제작한 ZnO:Al 박막의 후속 열처리 분위기가 전기적·광학적 특성에 미치는 영향

하 양, 황영훈

울산과학대학교 전기전자공학부 반도체공학과

Effects of Post-annealing Atmospheres on Electrical and Optical Properties of ZnO:Al Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering

Yang Ha and Younghun Hwang

Electrical and Electronics & Semiconductor Applications, Ulsan college, Ulsan 44610, Korea

(Received September 26, 2025; Revised October 18, 2025; Accepted October 21, 2025)

Abstract: We investigated the effects of post-annealing in vacuum, nitrogen, and hydrogen atmospheres on the structural, electrical, and optical properties of 600 nm thick Al-doped ZnO (ZnO:Al) thin films deposited by RF magnetron sputtering at room temperature. Post-annealing in hydrogen atmosphere at 400°C for 1 hour showed the most significant improvement in electrical properties. Resistivity decreased from 9.11×10^{-3} to 1.4×10^{-3} Ω·cm, electron mobility increased from 4.11 to 18.23 $cm^2/V\cdot s$, and electron carrier concentration increased from 1.63×10^{20} to 4.85×10^{20} cm^{-3}. In contrast, post-annealing in vacuum and nitrogen atmospheres resulted in degraded electrical properties due to oxygen and nitrogen chemisorption at grain boundaries. The enhancement in hydrogen-annealed films was attributed to the formation of additional oxygen vacancies and desorption of adsorbed oxygen species from grain boundaries. All films maintained excellent optical transparency of 80-90% in the visible range. The optical bandgap exhibited a blue-shift from 3.365 eV to 3.624 eV due to the Burstein-Moss effect induced by the increased electron carrier concentration. These results confirmed that hydrogen atmosphere post-annealing is the most effective method for enhancing the electrical conductivity of ZnO:Al thin films while maintaining high optical transparency.

Keywords: ZnO:Al thin films, Post-annealing, Transparent conductive oxide, RF magnetron sputtering

1. 서 론

전자산업의 급속한 발전과 함께 태양전지, 발광다이오드(LED) 등 광전자 소자에서의 투명 전극 수요가 급증하고 있다. 특히 차세대 플렉시블 디스플레이, 웨어러블 전자기기, 고효율 박막 태양전지 등의 구현을 위해서는 우수한 전기적 전도성과 높은 광투과성을 동시에 만족하는 투명 전도성 산화물(transparent conductive oxide, TCO) 재료의 중요성이 더욱 부각되고 있다 [1-6]. 현재 상용화된 TCO 재료 중 가장 널리 사용되는 Indium tin oxide (ITO)는 약 80% 이상의 가시광선 투과율과 10^{-4} Ω·cm 수준의 낮은 저항률을 나타내는 우수한 특성을 보인다. 그러나 ITO는 희토류 원소인 인듐(In)의 공급 한계로 인한 가격 급등, 수소 플라즈마 환경에서의 화학적 불안정성, 그리고 기계적 취성으로 인한 플렉시블 응용의 제약 등의 근본적인 문제점들이 지속적으로 제기되고 있다. 이러한 배경 하에서 ZnO 기반 TCO 재료들이 ITO의 유력한 대안으로 주목받고 있다. ZnO는 상온에서 3.37 eV의 직접 밴드

✉ **Younghun Hwang; younghh@uc.ac.kr**

Copyright ©2025 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

갭을 가지는 II-VI족 화합물 반도체로서 본질적으로 n형 전도 특성을 나타낸다 [4,5]. 특히 ZnO는 원료의 풍부함과 무독성, 저비용, 우수한 화학적 안정성, 그리고 수소 플라즈마에 대한 내성 등의 장점을 보유하고 있어 차세대 TCO 재료로서 큰 가능성을 가지고 있다. ZnO의 전기적 특성을 향상시키기 위해서는 III족 원소(Al, Ga, In, B 등)의 도핑이 필수적이다. 이 중에서도 Al-doped ZnO (ZnO:Al 또는 AZO)는 가장 널리 연구된 재료로, Al^{3+} 이온이 Zn^{2+} 이온을 치환하면서 추가적인 자유전자를 제공하여 전기 전도도를 크게 향상시킨다. 또한 Al 원소는 상대적으로 저렴하고 산화에 대한 저항성이 우수하여 실용적인 관점에서 매우 유리하다 [1,2].

ZnO:Al 박막의 제조 방법으로는 졸-겔법(sol-gel) [7], 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition, PLD) [8], 유기금속 화학기상증착법(metalorganic chemical deposition, MOCVD) [9], 스퍼터링법 [10-12] 등이 사용되고 있다. 이 중에서도 RF 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)은 높은 증착율, 양질의 박막, 대면적 균일성, 그리고 공정 변수의 정밀한 제어 가능성 등의 장점으로 인해 가장 널리 채택되고 있는 기술이다. 특히 상온에서도 양질의 박막을 얻을 수 있다는 점은 플라스틱 기판을 사용하는 플렉시블 소자 응용에 매우 유리하다. 그러나 상온에서 증착된 ZnO:Al 박막은 종종 불충분한 결정성, 높은 결함 밀도, 그리고 결정립계(grain boundary)에서의 캐리어 산란 등으로 인해 기대만큼의 전기적 특성을 나타내지 못하는 경우가 많다 [13]. 이러한 문제점들을 해결하기 위한 효과적인 방법 중 하나가 후속 열처리(post-annealing)이다. 후속 열처리는 결정성 향상, 결함 농도 감소, 결정립 성장(grain growth) 촉진, 그리고 내부 응력 완화 등을 통해 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성을 동시에 개선할 수 있는 공정이다 [14-19]. 특히 후속 열처리 분위기는 박막의 최종 특성을 결정하는 핵심 요소 중 하나이다. 산소나 공기 분위기에서의 후속 열처리는 결정성 향상에는 도움이 되지만, 동시에 산소 흡착으로 인한 전자 캐리어 농도 감소와 전기 전도도 저하를 야기할 수 있다 [20,21]. 반면 질소 분위기는 상대적으로 중성적이지만 여전히 AlN_x 화합물 형성으로 인한 전자 캐리어(donor) 비활성화 문제가 보고되고 있다 [22]. 이에 비해 수소 분위기 후속 열처리는 결정립계에서의 산소 탈착과 산소 공공(oxygen vacancy) 생성을 통해 전자 캐리어 농도와 이동도를 동시에 증가시킬 수 있어 가장 효과적인 방법으로 평가받고 있다 [23,24]. 기존 연구들은 주로 단일 후속 열처리 조건이나 특정 분위기에서의 효과에 국한되어 있으며, 다양한 후속 열처리 분위기(진공, 질소, 수소)의 체계적이고 비교 분석적인 연구는 상대적으로 부족한 실정이다. 또한 후속 열처리로 인한 구조적 변화와 전기적, 광학적 특성 변화 간의 상관관계에 대한 종합적인 이해도 여전히 제한적이다.

따라서 본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링으로 제작된 ZnO:Al 박막에 대해 진공, 질소, 수소 등 서로 다른 분위기에서의 후속 열처리 효과를 체계적으로 조사하였다. 박막 두께 최적화를 통해 600 nm를 기준 두께로 설정하고, 400°C에서 1시간 동안 각 분위기별로 후속 열처리를 수행하였다. X선 회절(X-ray diffraction, XRD), 원자힘 현미경(atomic force microscopy, AFM), hall 측정, 자외선-가시광선 분광법(UV-visible spectroscopy), 광발광 분광법(photoluminescence spectroscopy) 등을 활용하여 후속 열처리 분위기가 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성에 미치는 영향을 정량적으로 분석하고, 그 물리적 메커니즘을 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 박막 제작

ZnO:Al 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 장비를 사용하여 상온에서 증착하였다. 박막 증착을 위한 타겟은 직경이 2인치이고 Al_2O_3가 2 wt.% (99.95% 순도) 첨가된 ZnO를 사용하였다. 그림 1(a)는 박막 증착에 사용된 RF 마그네트론 스퍼터링 장치의 개요도를 나타낸다. 기판은 soda-lime glass를 사용하였으며, 증착 전 유기용매(메탄올, 아세톤)로 세척한 후 탈이온수로 세척하고 질소가스로 건조시켰다. 성장용 챔버의 초기 압력은 ~1.0×10^{-7} Torr 이하로 유지하였으며, 고순도 아르곤 가스(99.9999%)를 20 sccm (standard cubic centimeter per minute)의 유량으로 일정하게 공급하여 1.0×10^{-3} Torr 진공에서 박막을 성장시켰다. 타겟과 기판 사이의 거리는 5.5 cm로 고정하였고, RF 파워는 100 W로 설정하였다. 균일한 박막 형성을 위해 기판은 3 rpm 이하의 속도로 회전시켰다. 상온에서 박막 증착 속도는 약 0.5 nm/s였으며, 박막 두께 최적화를 위해 300, 400, 500, 600, 700 nm의 다양한 두께로 제작하였다. 증착된 박막의 두께는 촉침식 두께 측정 장치(Veeco Dektak 150, USA)와 전계방사형 주사전자현미경(field emission cross-sectional scanning electron microscopy; FE-SEM, JSM6700F, JEOL, Japan)을 사용하여 측정하였다.

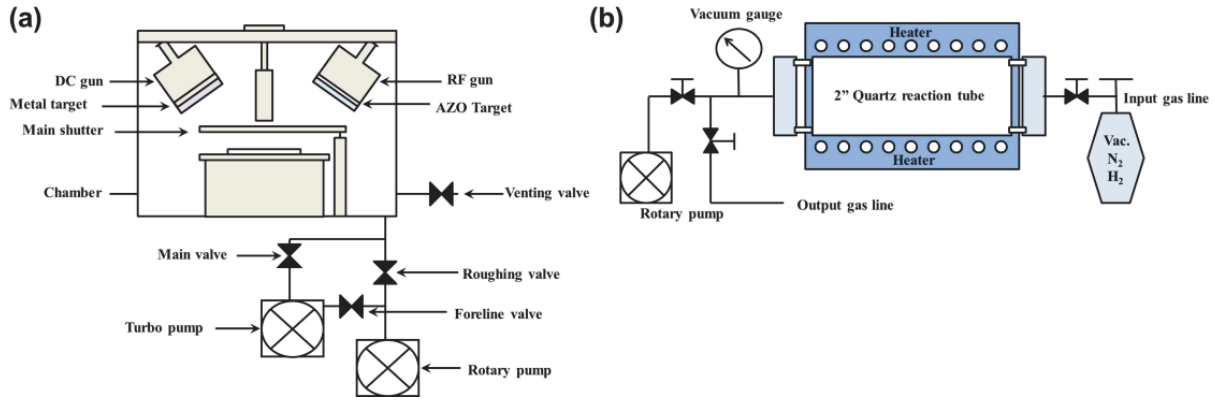

Fig. 1. Schematic illustration of the experimental apparatus: (a) RF magnetron sputtering chamber equipped with dual targets (metal target and AZO target) for ZnO:Al thin film deposition and (b) horizontal quartz tube furnace system with vacuum gauge and input gas lines for post-annealing treatments under controlled atmospheres.

2.2 후속 열처리

상온에서 증착이 완료된 박막은 그림 1(b)에 나타낸 수평형 석영관 전기로에서 후속 열처리를 실시하였다. 이 시스템은 로터리 펌프(rotary pump)와 터보 펌프(turbo pump)로 구성된 진공 배기 장치, 정밀 진공 게이지, 그리고 고순도 가스 공급 라인으로 구성되어 있다. 박막 두께별 특성 분석을 위한 첫 번째 그룹과 후속 열처리 분위기별 특성 연구를 위한 두 번째 그룹으로 나누어 실험을 진행하였다. 후속 열처리 분위기별 특성 연구를 위해 as-grown 600 nm 두께의 박막을 진공(1.0×10^{-3} Torr), 질소(99.9999% 순도), 수소(99.9999% 순도) 분위기에서 각각 400˚C, 1시간 동안 후속 열처리하였다. 후속 열처리 공정은 다음과 같이 진행하였다: (1) 박막이 장착된 석영 보트를 석영관 중앙부에 위치, (2) 진공 배기 또는 해당 가스로 치환, (3) 10˚C/min의 승온 속도로 400˚C까지 승온, (4) 400˚C에서 1시간 등온 유지, (5) 자연 냉각. 온도 제어는 ±2˚C 이내의 정확도로 유지하였다. 이 후속 열처리 온도는 박막의 결정성 급격한 변화를 피하면서 후속 열처리 분위기의 순수한 효과를 관찰하기 위해 선택되었다.

2.3 특성평가

박막의 결정구조와 배향성은 X-회절 장치(X-ray diffraction, Rigaku RAD-3D, Japan)을 사용하여 박막의 구조를 분석하였으며, 박막의 표면 형상과 거칠기는 원자력현미경(atomic force microscopy (AFM, Nano-scope NS3A-02, Veeco, USA)를 사용하여 5×5 μm² 영역에서 관찰하였다. 박막의 수송 특성은 hall 측정 시스템(HMS-5000, ECOPIA, Korea)을 사용하여 van der Pauw 방법으로 상온에서 저항률(ρ), 캐리어 농도(n) 및 hall 이동도(μ)를 측정하였다. ZnO:Al은 n형 반도체이므로 전자가 주 캐리어(majority carrier)로 작용하며, hall 효과 측정으로부터 얻어진 이동도는 전자의 이동도를 나타낸다. 광 투과율은 UV-visible 분광광도계(HP UV-VIS 8453, USA)를 사용하여 190-1100 nm 파장 범위에서 측정하였으며, 광학적 밴드갭은 Tauc plot 방법을 사용하여 구하였다. 광발광(photoluminescence, PL) 측정은 He-Cd 레이저(325 nm, Kimmon, Japan)를 여기광원을 사용하여 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 박막 두께 최적화 및 구조적 특성

그림 2(a)는 다양한 두께(300-700 nm)의 as-grown ZnO:Al 박막에 대한 XRD 패턴을 보여준다. 모든 박막에서 ZnO의 (002) 및 (004) 회절피크만 관찰되었으며, 이는 박막이 c축 우선 배향을 가진 wurtzite 구조임을 나타낸다. 흥미롭게도 600 nm 이하의 두께에서는 (004) 피크가 관찰되지 않았으며, 600 nm 두께에서 (002) 피크의 강도가 최대가 되었다. 이는 박막 두께 증가에 따른 결정성 향상을 의미하며, 600 nm를 최적 두께로 선정하는 근거가 되었다.

그림 2(b)는 600 nm 두께의 as-grown 박막과 진공, 질소, 수소 분위기에서 400˚C에서 1시간 동안 열처리한 박막

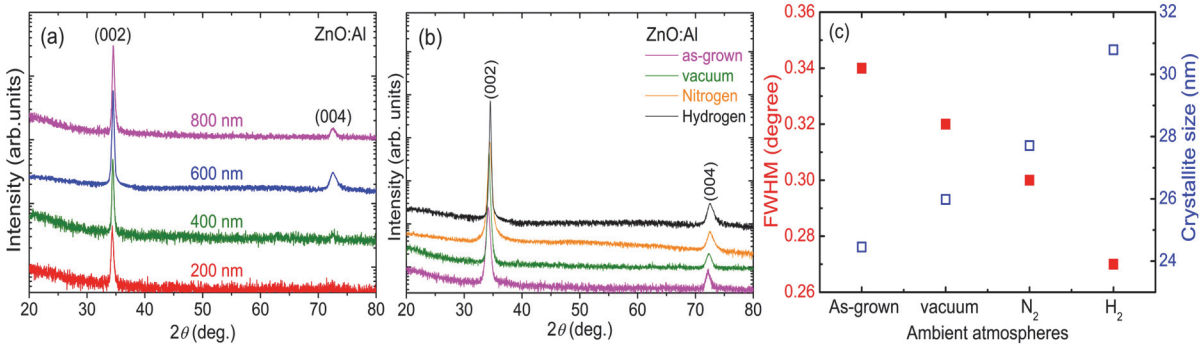

Fig. 2. X-ray diffraction analysis of ZnO:Al thin films: (a) as-grown films with various thicknesses (300–700 nm), (b) as-grown and post-annealed films (600 nm) under different atmospheres, and (c) full width at half maximum (FWHM) of the (002) peak and crystallite size calculated by the Scherrer equation for as-grown and post-annealed films.

들의 XRD 패턴을 보여준다. 모든 열처리 조건에서 (002) 및 (004) 피크만 관측되어 후속 열처리 후에도 c-축 배향성이 유지됨을 확인하였다. 특히 수소 분위기 후속 열처리 후 회절 피크가 가장 높은 각도로 이동하였는데, 이것은 c 축 격자상수 감소와 압축 변형력(compressive stress) 완화를 시사한다. Puchert 등 [25]은 후속 열처리 과정에서 박막의 잔류 변형력(residual stress)이 감소하면서 X선 회절 피크가 높은 각도로 이동하는 현상을 보고한 바 있다. 본 연구에서도 진공, 질소, 수소 후속 열처리 순으로 회절 피크가 높은 각도로 이동하여 압축 변형력이 점진적으로 완화되는 경향을 관찰하였다 [26,27].

박막의 이축(biaxial) 변형력은 c축 변형률(strain, ε)로부터 다음과 같이 계산할 수 있다 [28].

$$\sigma = [2c_{13} - (c_{11} + c_{12})(c_{33}/c_{13})]\varepsilon \quad (1)$$

여기서 변형률 $\varepsilon = c_{film} - c_{bulk} / c_{bulk}$로 정의된다. ZnO의 탄성상수 c_{11} = 208.8 GPa, c_{12} = 119.7 GPa, c_{13} = 104.2 GPa, c_{33} = 213.8 GPa이며, c_{bulk} = 5.206 Å는 무응력 상태의 ZnO 격자상수이다 [29]. 위 식을 계산하면 σ = −233ε (GPa)가 된다. 표 1에서 보듯이 as-grown 박막은 -1.611 GPa의 강한 압축 변형력(compressive stress)을 나타내었으나, 진공 (-0.940 GPa), 질소 (0.090 GPa), 수소 (0.627 GPa) 분위기 순으로 후속 열처리를 진행함에 따라서 압축 변형력이 점진적으로 완화되어 인장 변형력(tensile stress)으로 전환되고 있음을 확인하였다.

그림 2(c)는 후속 열처리 조건에 따른 (002) 회절 피크의 반폭치(full-width at half maxium, FWHM)와 Scherrer [30]의 방정식을 이용하여 계산한 결정립 크기를 보여주고 있다. As-grown ZnO:Al 박막의 결정립 크기는 약 24.24 nm이고 진공, 질소, 및 수소 순으로 결정립의 크기가 증가하는 경향을 나타내고 있다. 결정립 크기 변화는 XRD 회절 피크의 반폭치 변화와 관련이 있다고 알려져 있으며 [31,32], 수소 분위기에서 후속 열처리한 ZnO:Al 박막의 결정성이 가장 향상되었음을 알 수 있었다. 수소 분위기 후속 열처리가 결정성 향상에 가장 효과적인 이유는 다음과 같은 복합적 메커니즘에 기인한 것으로 판단하였다.

Table 1. Summary of structural parameters and stress analysis for ZnO:Al thin films: c-axis lattice parameter, XRD peak broadening (FWHM), calculated biaxial stress, and crystallite size for as-grown and post-annealed films in different atmospheres.

Substrate	c_{film} (Å)	FWHM (deg.)	Stress (GPa)	Grain size (nm)	Roughness (nm)
As-grown	c = 5.242	0.34	-1.611	24.45	7.26
Vacuum	c = 5.227	0.32	-0.940	25.89	7.74
Nitrogen	c = 5.204	0.30	0.090	27.71	8.43
Hydrogen	c = 5.192	0.27	0.627	30.79	9.27

수소는 환원성(reducing) 분위기로서 결정립계에 흡착된 산소를 효과적으로 제거할 수 있다. 이 과정은 $O^- + 1/2H_2 \rightarrow 1/2H_2O + e^-$ 반응으로 표현되며, 흡착 산소의 탈착으로 인해 결정립계의 potential barrier가 감소하여 결정립 성장이 촉진된다 [24]. 또한, 수소 원자는 ZnO 격자 내부로 확산하여 격자 빈자리(lattice vacancy) 또는 산소 빈자리(oxygen vacancy) 부위에 침입(interstitial)하면서 추가적인 산소 결함을 생성한다. 이는 격자 결함 농도를 감소시키고 결정 구조를 안정화시킨다 [33,34]. 더불어 수소는 Al 도핑 원자 주변의 보상 결함(compensating defect)을 부동화(passivation) [35,36]하여 Al의 활성화율을 증가시키며, AlO_x나 AlN_x와 같은 비활성 화합물 형성을 억제하여 도핑 효율을 유지한다 [37,38]. 이러한 복합적

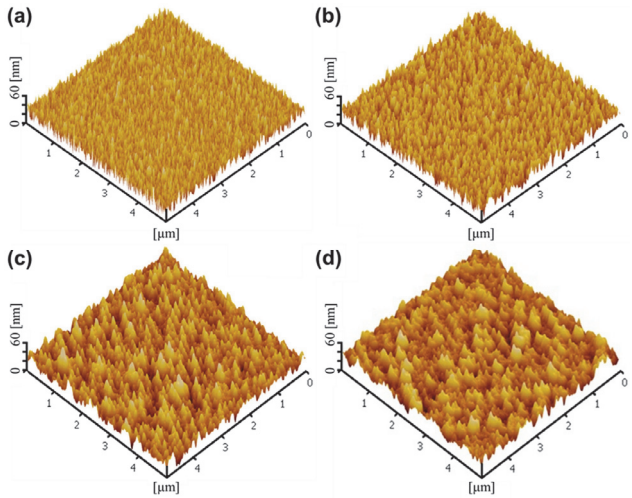

Fig. 3. AFM images of ZnO:Al films: (a) as-grown and post-annealed in (b) vacuum, (c) nitrogen, and (d) hydrogen.

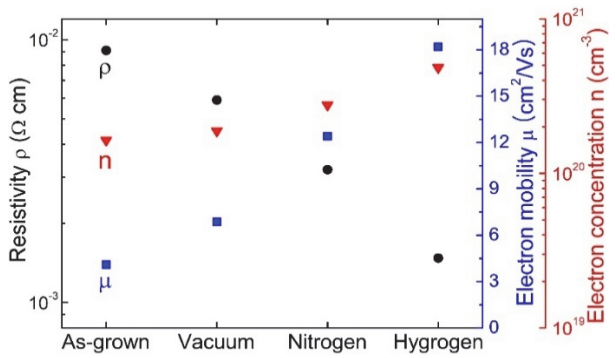

Fig. 4. Electrical properties of ZnO:Al films for different post-annealing atmospheres. Resistivity (ρ), electron mobility (μ), and electron carrier concentration (n) for as-grown and films annealed in vacuum, nitrogen, and hydrogen atmospheres. The data shows significant improvement in electrical conductivity for hydrogen-annealed films due to increased electron carrier concentration and mobility.

효과들이 함께 발휘되어 전기적 및 광학적 특성 개선에 기여하는 것으로 판단된다.

그림 3은 as-grown 및 각 분위기에서 열처리한 ZnO:Al 박막의 AFM 이미지이다. As-grown 박막은 표면 거칠기(surface roughness)가 7.26 nm의 비교적 균일한 표면을 보였다. 진공 및 질소 분위기 후속 열처리 후에는 7.74 nm, 8.43 nm로 약간 증가하였다. 수소 분위기 후속 열처리 박막에서는 10.26 nm로 가장 큰 거칠기 증가를 가하는 경향을 보였는데, 이것은 결정립 성장과 표면 재배열에 의한 것으로 판단된다. 그러나 이러한 거칠기 증가가 전기적 및 광학적 특성에는 부정적인 영향을 미치지 않았다는 것을 실험결과로부터 확인할 수 있었다. 한편, 결정립 크기는 증가하는 경향을 나타내어 XRD 측정 결과로부터 계산된 결정립 크기 변화와 유사한 경향성을 보여주었다.

3.2 전기적 • 광학적 특성

그림 4는 후속 열처리 분위기에 따른 수송 특성 변화를 보여준다. ZnO:Al은 n형 반도체이므로 전자가 주 캐리어로 작용하며, 측정된 hall 이동도는 전자의 이동도를 나타낸다. As-grown 박막은 저항률 9.11×10^{-3} Ω·cm, 전자 이동도 4.11 $cm^2/V\cdot s$, 전자 캐리어 농도 1.64×10^{20} cm^{-3}의 특성을 나타내었다. 수소 분위기 후속 열처리 후 전기적 특성이 크게 향상되어 저항률은 1.4×10^{-3} Ω·cm로 감소하였으며, 전자 이동도는 18.23 $cm^2/V\cdot s$로, 전자 캐리어 농도는 4.85×10^{20} cm^{-3}로 증가하였다. 이는 as-grown 박막 대비 저항률의 약 6.5배 감소, 전자 이동도의 약 4.4배 증가, 전자 캐리어 농도의 약 3배 증가에 해당한다.

이러한 전기적 특성의 향상은 3.1절에서 설명한 수소 분위기의 복합적 메커니즘, 즉 결정립계 산소 탈착, 추가적인 산소 공공 생성, Al 활성화율 증가에 기인한다. 특히 결정립계에 흡착되었던 산소의 제거로 포획되었던 전자가 전도대로 재공급되어 전자 이동도를 크게 향상시키며, 추가적인 산소 공공 생성으로 전자 캐리어 농도가 증가한 것 같다 [24]. 한편, 진공 및 질소 분위기 후속 열처리에서도 전기적 특성은 as-grown과 비교하여 향상됨이 관찰되었으나, 이는 결정성 향상에 따른 효과로 판단된다. 수소 분위기 후속 열처리와 비교하여 전기적 특성 향상 정도가 작은 이유는 결정립계에서의 산소 및 질소 흡착으로 인한 캐리어 포획(carrier trapping)과 AlN_x 화합물 형성에 의한 전자 캐리어 비활성 효과가 여전히 존재하기 때문으로 여겨진다 [37-40].

그림 5(a)는 as-grown 및 후속 열처리된 박막들의 광투과율 스펙트럼을 보여주고 있다. 모든 박막은 가시광선 영역에서 80-90%의 높은 투과율을 유지하였으며, 직접천이(direct transition)에 해당하는 예리한 흡수단(fundamental absorption edge)이 관측되었다. 광 투과율 스펙트럼으로부터 Beer-Lambert 관계식 [41]을 이용하여 흡수계수 α를 구한 후, $(\alpha h\nu)^2 \sim (h\nu - E_g)$ 식으로 밴드갭 에너지(bandgap energy, E_g)를 결정하였다. 그림 5(b)는 as-grown 및 열처리된 ZnO:Al 박막의 광자 에너지(photon energy)에 대한 $(\alpha h\nu)^2$의 변화를 나타낸 Tauc plot [42]를 보여준다. 광학적 밴드갭 E_g는 직선 부분을 x축으로 외삽(extrapolation)하여 $(\alpha h\nu)^2 = 0$이 되는 점의

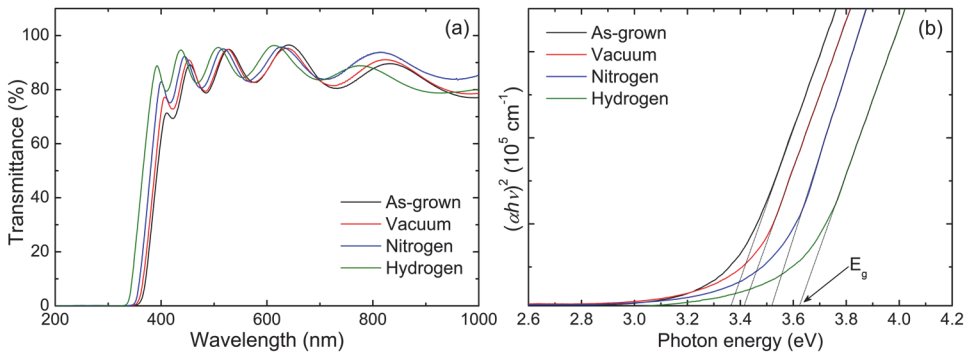

Fig. 5. Optical properties of ZnO:Al thin films: (a) Optical transmittance spectra of as-grown and post-annealed films at 400°C for 1 hour in vacuum, nitrogen, and hydrogen atmospheres showing high transparency (80-90%) in the visible range, and (b) Tauc plots [$(\alpha h\nu)^2$ vs. photon energy ($h\nu$)] for optical bandgap determination. The linear extrapolation to $(\alpha h\nu)^2 = 0$ gives the optical bandgap values for different annealing conditions.

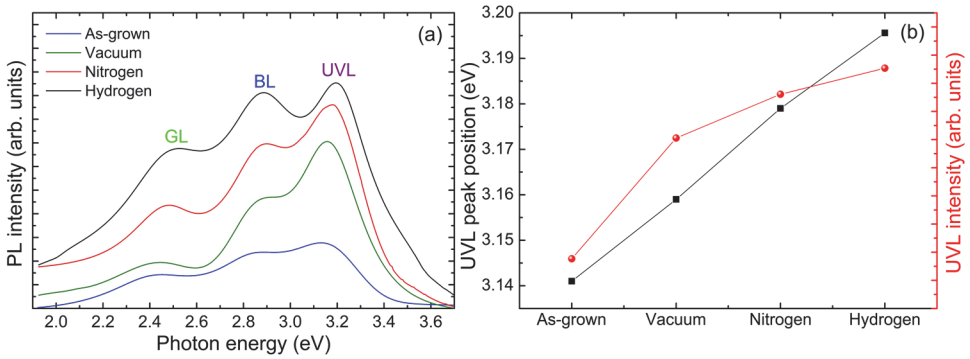

Fig. 6. Room-temperature photoluminescence characteristics of ZnO:Al thin films: (a) PL spectra of as-grown and post-annealed films at 400°C for 1 hour in vacuum, nitrogen, and hydrogen atmospheres, showing ultraviolet (UV), blue, and green emission bands, and (b) peak energy analysis and emission intensity variations for different post-annealing conditions, demonstrating enhanced luminescence properties with hydrogen annealing.

광자 에너지로부터 구하였다. 열처리에 따른 E_g는 3.365 eV에서 3.624 eV로 증가함을 볼 수 있다. ZnO:Al 박막에서의 밴드갭 에너지 증가는 Burstein-Moss (B-M) 효과 [43,44]로 설명된다. B-M 효과는 n-형 반도체에서 전자 캐리어 농도가 증가함에 따라서 페르미 준위(Fermi level)가 전도대(conduction band) 내부로 이동하면서 전자가 점유할 수 있는 최저 에너지 상태가 캐리어 농도의 증가와 함께 상승하여 밴드갭 에너지가 증가하는 현상이다. 수소 후속 열처리로 인한 전자 캐리어 농도의 증가는 페르미 준위를 전도대 더 깊숙이 위치시켜, 광학적 천이에 필요한 최소 에너지가 증가함으로써 밴드갭 에너지를 증가시킨 것이다 [43,44]. 진공과 질소 열처리 분위기에서는 밴드갭이 각각 3.415 eV 및 3.519 eV로 감소하는데 전자 캐리어 농도의 감소 변화와 일치하였으며, 후속 열처리에 따른 캐리어 농도의 증가가 밴드갭 에너지를 증가시킨다고 판단하였다 [43,45].

그림 6은 후속 열처리 분위기에 따른 ZnO:Al 박막의 발광 특성과 결함 준위를 조사하기 위하여 상온에서 측정한 PL 스펙트럼을 보여준다. 그림 6(a)에서는 세 개의 특징적인 발광 띠가 관측되었는데 흡수단(near band edge, NBE)과 관련된 자외선(Ultra-violet luminescence; UVL) 영역의 방출 띠가 3.196 eV 근처에서 관측되었으며 [46], 2.88 eV 근처의 청색 발광(blue luminescence, BL) 방출 띠와 2.51 eV 근처에서 녹색 발광(green luminescence, GL) 방출 띠들이 관측되었다 [47]. Özgür 등 [48]에 의하면 녹색 발광은 산소 결함(oxygen vacancy, V_O)과 관련된 방출 띠로서 2.50 eV 근처에서 나타난다고 제안하였으며, V_O 방출 띠의 경우 깊은 전자 캐리어 준위(deep donor level)에서 가전자 띠 끝(valence band edge, E_V)으로의 천이로써 전도대(conduction

band, E_C) 하단 0.8 ~ 1.0 eV 위치한다고 보고하고 있다 [49]. BL 방출 띠 또한 V_O와 관련되어 전도대(E_C) 하단 0.6 eV에 위치하며, BL은 GL보다 얕은 준위(shallow level)에 있다고 Zhang 등 [50]은 보고하였다. 그림 6(b)는 각 발광 띠의 피크 에너지와 세기(intensity) 변화를 보여준다. As-grown 박막과 비교하여 후속 열처리된 박막에서는 발광 피크 세기와 함께 방출 피크 에너지도 함께 증가하였으며, 특히 수소 분위기에서 가장 큰 증가를 보였다. 이것은 결정성 향상과 함께 결함 구조의 재배열에 기인한다. UVL/GL 세기 비율은 수소 분위기에서 가장 높아 결정성 향상과 동시에 산소 결함 농도가 증가하는 것을 나타내며, 후속 열처리에 따른 캐리어 농도의 증가가 밴드갭 에너지를 증가시키는 요인과 일치하는 효과를 보여주었다.

4. 결 론

본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링으로 제작한 ZnO:Al 박막의 후속 열처리 분위기가 구조적, 전기적, 광학적 특성에 미치는 영향을 체계적으로 조사하였다. 구조적 특성 측면에서, 박막 두께 최적화를 통해 600 nm에서 가장 우수한 c-축 배향성과 결정성을 확인하였다. 400˚C, 1시간의 열처리 조건에서 수소 분위기 후속 열처리를 통해 결정립 크기가 24.45 nm에서 30.79 nm로 약 26% 증가하였으며, 이축 변형력이 압축 변형력(-1.611 GPa)에서 인장 변형력(0.627 GPa)으로 전환되어 변형력 완화가 효과적으로 이루어졌다.

전기적 특성 측면에서, 수소 분위기 후속 열처리가 가장 우수한 특성 향상을 나타내었다. 이것은 결정립계에서의 산소 탈착과 추가적인 산소 공공 형성에 기인한 것으로, 저항률은 9.11×10^{-3} Ω·cm에서 1.4×10^{-3} Ω·cm로 약 6.5배 감소, 전자 이동도는 4.11에서 18.23 $cm^2/V\cdot s$로 약 4.4배 증가, 전자 캐리어 농도는 1.64×10^{20}에서 4.85×10^{20} cm^{-3}로 약 3배 증가하였다. 반면 진공과 질소 분위기 후속 열처리는 캐리어 포획으로 인해 전기적 특성이 저하되었다.

광학적 특성 측면에서, 모든 박막은 가시광선 영역에서 80-90%의 우수한 투과율을 유지하였다. 수소 분위기 후속 열처리 박막에서 광학적 밴드갭은 as-grown 박막의 3.365 eV에서 3.624 eV로 청색 편이를 보였으며, 전자 캐리어 농도 증가에 따른 Burstein-Moss 효과로 설명된다. 상온 광발광 측정에서는 자외선, 청색, 녹색 발광 띠가 각각 관측되었으며, 후속 열처리에 따른 발광 세기 증가로 결정성 향상을 확인하였다.

결론적으로, 수소 분위기 후속 열처리는 ZnO:Al 박막의 전기 전도성을 크게 향상시키면서도 높은 광학적 투명성을 유지할 수 있는 가장 효과적인 방법임을 확인하였다. 이러한 결과는 차세대 투명 전극 응용을 위한 ZnO:Al 박막의 특성 최적화에 중요한 지침을 제공할 것으로 생각한다.

ORCID

Younghun Hwang https://orcid.org/0000-0002-7338-1954

REFERENCES

[1] R. C. and A. Arulraj, *Sci. Rep.*, **15**, 28851 (2025). doi: https://doi.org/10.1038/s41598-025-02177-7

[2] S. Rieckhoff, F. Riesebeck, M. Soldera, K. M. Stillrich, Q. Wang, F. Ruske, A. F. Lasagni, and C. Becker, *Adv. Mater. Interfaces*, **12**, 2400922 (2025). doi: https://doi.org/10.1002/admi.202400922

[3] M. Althumayri, R. Das, R. Banavath, L. Beker, A. M. Achim, and H. C. Koydemir, *Adv. Sci.*, **11**, 2405099 (2024). doi: https://doi.org/10.1002/advs.202405099

[4] L. Schmidt-Mende and J. L. MacManus-Driscoll, *Mater. Today*, **10**, 40 (2007). doi: https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70078-0

[5] A. Frechilla, J. Frechilla, L. A. Angurel, F. Toldrá-Reig, F. Balas, E. Martínez, G. F. de la Fuente, and D. Muñoz-Rojas, *RSC Appl. Interfaces* (2025). doi: https://doi.org/10.1039/D5LF00076A

[6] Z. C. Jin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.*, **64**, 5117 (1988). doi: https://doi.org/10.1063/1.342419

[7] J. Hüpkes, B. Rech, S. Calnan, O. Kluth, U. Zastrow, H. Siekmann, and M. Wuttig, *Thin Solid Films*, **502**, 286 (2006). doi: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.298

[8] J. L. Zhao, X. M. Li, J. M. Bian, W. D. Yu, and X. D. Gao, *J. Cryst. Growth*, **276**, 507 (2005). doi: https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.407

[9] Y. S. Kim and W. P. Tai, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4911 (2007). doi: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.10.068

[10] J. Lee, C. H. Jo, G. Lee, M. S. Bae, S. Prucna, S. Zhou, M. Z. Khan, O. Gohar, M. Saleem, and J. H. Koh, *J. Semicond.*, **45**, 122101 (2024). doi: https://doi.org/10.1088/1674-4926/24070005

[11] F. Challali, T. Touam, V. Bockelée, T. Chauveau, A. Chelouche, N. Stephant, J. Hamon, and M. P. Besland, *Thin Solid Films*, **780**, 139947 (2023). doi: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139947

[12] C. Guillén and J. Herrero, *Thin Solid Films*, **515**, 640 (2006). doi: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.227

[13] R. J. Hong, X. Jiang, B. Szyszka, V. Sittinger, S. H. Xu, W. Werner, and G. Heide, *J. Cryst. Growth*, **253**, 117 (2003). doi: https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)01035-2

[14] A. K. Abisheva, D. A. Afanasyev, B. R. Ilyassov, A. K. Aimukhanov, V. A. Kulbachinskii, and A. K. Zeinidenov, *Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostruct.*, **159**, 115932 (2024). doi: https://doi.org/10.1016/j.physe.2024.115932

[15] A. H. Haritha, M. E. Cruz, O. Sisman, A. Duran, D. Galusek, J. J. Velázquez, and Y. Castro, *Open Ceramic*, **21**, 100727 (2025). doi: https://doi.org/10.1016/j.oceram.2024.100727

[16] S. Ghosh, A. Sarkar, S. Bhattacharya, S. Chaudhuri, and A. K. Pal, *J. Cryst. Growth*, **108**, 534 (1991). doi: https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90231-S

[17] Y. M. Kim, W. J. Lee, D. R. Jung, J. M. Kim, S. H. Nam, H. C. Kim, and B. W. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 171902 (2010). doi: https://doi.org/10.1063/1.3419859

[18] F. H. Wang, H. P. Chang, C. C. Tseng, and C. C. Huang, *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 5269 (2011). doi: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.05.033

[19] X. T. Hao, F. R. Zhu, K. S. Ong, and L. W. Tan, *Semicond. Sci. Technol.*, **21**, 48 (2006). doi: https://doi.org/10.1088/0268-1242/21/1/009

[20] P. Novák, L. Nedvědová, T. Kozák, P. Šotová, O. Bláhová, Z. Jansa, R. Medlín, M. F. Netrvalová, and J. Minár, *Thin Solid Films*, **780**, 139942 (2023). doi: https://doi.org/10.1016/j.tsf.2023.139942

[21] W. J. Chen, H. P. Ma, L. Gu, Y. Shen, R. Y. Yang, X. Y. Cao, M. Yang, and Q. C. Zhang, *RSC Adv.*, **14**, 4543 (2024). doi: https://doi.org/10.1039/d3ra07568k

[22] L. Zhu, X. Zhang, Q. Hou, Y. Lu, T. W. Keal, J. Buckeridge, C. R. A. Catlow, and A. A. Sokol, *J. Mater. Chem. A*, **12**, 25449 (2024). doi: https://doi.org/10.1039/D4TA04335A

[23] B. Y. Oh, M. C. Jeong, D. S. Kim, W. Lee, and J. M. Myoung, *J. Cryst. Growth*, **281**, 475 (2005). doi: https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.04.045

[24] C. Prakash, R. Chaurasiya, A. J. Kale, and A. Dixit, *ACS Omega*, **7**, 28206 (2022). doi: https://doi.org/10.1021/acsomega.2c02510

[25] M. K. Puchert, P. Y. Timbrell, and R. N. Lamb, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14**, 2220 (1996). doi: https://doi.org/10.1116/1.580050

[26] Y. C. Lee, S. Y. Hu, W. Water, K. K. Tiong, Z. C. Feng, Y. T. Chen, J. C. Huang, J. W. Lee, C. C. Huang, J. L. Shen, and M. H. Cheng, *J. Lumin.*, **129**, 148 (2009). doi: https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2008.09.003

[27] V. Gupta and A. Mansingh, *J. Appl. Phys.*, **80**, 1063 (1996). doi: https://doi.org/10.1063/1.362842

[28] R. Cebulla, R. Wendt, and K. Ellmer, *J. Appl. Phys.*, **83**, 1087 (1998). doi: https://doi.org/10.1063/1.366798

[29] R. D. Vispute, V. Talyansky, S. Choopun, R. P. Sharma, T. Venkatesan, M. He, X. Tang, J. B. Halpern, M. G. Spencer, Y. X. Li, L. G. S. Riba, A. A. Iliadis, and K. A. Jones, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 348 (1998). doi: https://doi.org/10.1063/1.121830

[30] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd edn. (Addison-Wesley, Reading, MA, 1978), p. 162.

[31] Y. Igasaki and H. Kanma, *Appl. Surf. Sci.*, **169–170**, 508 (2001). doi: https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00748-0

[32] E. G. Fu, D. M. Zhuang, G. Zhang, W. F. Yang, and M. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, **217**, 88 (2003). doi: https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00523-3

[33] H. H. Nahm, C. H. Park, and Y. S. Kim, *Sci. Rep.*, **4**, 4124 (2014). doi: https://doi.org/10.1038/srep04124

[34] S. Winczewski, J. Dziedzic, T. Miruszewski, J. Rybicki, and M. Gazda, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 18439 (2022). doi: https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c04681

[35] E. Sarigiannidou, P. Gaffuri, F. Wilhelm, J. Kioseoglou, A. Rogalev, E. Nikidis, E. Appert, and V. Consonni, *Phys. Rev. Mater.*, **7**, 076001 (2023). doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.076001

[36] M. Yoon, D. Hyun, and H. S. Kim, *J. Phys. Chem. C*, **11**, 9952 (2023). doi: https://doi.org/10.1039/D3TC00999H

[37] J. W. Elam and S. M. George, *Chem. Mater.*, **15**, 1020 (2003). doi: https://doi.org/10.1021/cm020607+

[38] A. C. Badgujar, B. S. Yadav, G. K. Jha, and S. R. Dhage, *ACS Omega*, **7**, 14203 (2022). doi: https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00830

[39] Z. Cheng, R. Li, Y. Long, J. Li, S. Li, and K. Wu, *J. Adv. Ceram.*, **12**, 972 (2023). doi: https://doi.org/10.26599/JAC.2023.9220732

[40] C. B. Jacobs, A. B. Maksov, E. S. Muckley, L. Collins, M. M. Samani, A. Ievlev, C. M. Rouleau, J. W. Moon, D. E. Graham, B. G. Sumpter, and I. N. Ivanov, *Sci. Rep.*, **7**, 6053 (2017). doi: https://doi.org/10.1038/s41598-017-05265-5

[41] T. G. Mayerhöfer, S. Pahlow, and J. Popp, *ChemPhysChem*, **21**, 2029 (2020). doi: https://doi.org/10.1002/cphc.202000464

[42] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, *J. Phys. Chem. Lett.*, **9**, 6814 (2018). doi: https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b02892

[43] C. S. Granerød, S. R. Bilden, T. Aarholt, Y. F. Yao, C. C. Yang, D. C. Look, L. Vines, K. M. Johansen, and Ø. Prytz, *Phys. Rev. B*, **98**, 115301 (2018). doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.115301

[44] E. Burstein, *Phys. Rev.*, **93**, 632 (1954). doi: https://doi.org/10.1103/PhysRev.93.632

[45] J. Mass, P. Bhattacharya, and R. S. Katiyar, *Mater. Sci. Eng. B*, **103**, 9 (2003). doi: https://doi.org/10.1016/S0921-5107(03)00127-2

[46] X. D. Yang, Z. Y. Xu, Z. Sun, B. Q. Sun, L. Ding, F. Z. Wang, and Z. Z. Ye, *J. Appl. Phys.*, **99**, 046101 (2006).
doi: https://doi.org/10.1063/1.2171779

[47] Y. J. Lin, C. L. Tsai, Y. M. Lu, and C. J. Liu, *J. Appl. Phys.*, **99**, 093501 (2006).
doi: https://doi.org/10.1063/1.2193649

[48] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301 (2005).
doi: https://doi.org/10.1063/1.1992666

[49] H. S. Kang, J. S. Kag, J. W. Kim, and S. Y. Lee, *J. Appl. Phys.*, **95**, 1246 (2004).
doi: https://doi.org/10.1063/1.1633343

[50] S. B. Zhang, S. H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, **63**, 075205 (2001).
doi: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.075205