

Pyrosol 법에 의한 ZnO 박막의 실험 조건과 특성의 상관성

*강기환 *송진수 *유권종 **조우영 **임경수

*한국에너지기술연구소 태양전지 연구팀 **KAIST 전기 및 전자공학과

The relationship between experimental conditions and properties of
ZnO thin films prepared by Pyrosol deposition method

*Gi-Hwan KANG *Jin-Soo SONG *Gwon-Jong YU **Woo-Yeong CHO **Koeng-Soo LIM

*Solar Cell Research Lab, KIER **Department of Electrical engineering, KAIST

Abstract

Undoped ZnO films were prepared on Soda lime glass using pyrosol deposition method starting from the solutions composed of $ZnO(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O - H_2O - CH_3OH$. Surface morphology revealed ZnO films were polycrystalline above 400 °C substrate temperature in H_2O only solvent. $H_2O - CH_3OH$ solvent revealed more good result than H_2O only solvent. the lowest resistivity of as-deposit ZnO films was 4 Ω -Cm and transmittance at 550nm was 85%. post-annealing of as-deposited films in a vacuum leads to a reduction in resistivity without affecting the optical transmittance.

1. 서론

1907년 Badcker가 Sputtering법으로 카드뮴 박막을 산화처리하여 얻은 CdO 박막이 투명전도막물질임을 처음 확인한 후 ITO, FTO, ZnO 등이 TCO로 개발 연구되어오고 있다. 최근에는 TCO의 응용분야가 태양전지, IR mirror, 광전자 소자 및 가스 센서 등으로 확대됨으로써 더욱 관심이 고조되고 있는데 여기서 Sn을 도핑한 ITO는 비저항이 $7 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-4} \Omega$ -Cm, $E_g = 3.75eV$ [1] 로써 가장 널리 사용되고 있으나 In이 비싸다는 문제점을 내포하고 있다. 이러한 고가의 In을 대체하고 값이 싸면서 고온 및 플라즈마 상태에서 안정된 TCO를 얻기 위한 연구에 많은 관심이 집중되고 있다.

그중 ZnO는 가시광 영역에서 투과율이 양호하고 제조 조건에 따라 비저항이 폭넓게 변하며 화학적으로 ITO, FTO보다 안정하므로 a-Si 기판으로서의 SnO_2/ZnO bilayer 나 CIS solar cell의 window layer로서 많이 연구되고 있고 SAW device, varistor 등에도 응용되고 있다.

J. -F. GUILLEMOLES[8] 등은 Zinc acetate를 사용해서 Spray pyrolysis법으로 ZnO 박막을 만들었는데 물, 물+알코올, 메탄올을 용매로 사용하여 비저항이 0.3 ~ 17 Ω -Cm 이고 투과

도는 물을 용매로 사용한 경우는 40% 물+알코올, 메탄올을 용매로 사용했을 경우는 80% 이상을 나타내었다.

본 논문에서는 pyrosol법[2]으로 만든 undoped ZnO 박막의 용매 및 성장온도에 따른 막의 전기, 광학적 특성 및 표면형상을 살펴보고 post-annealing에 따른 박막의 전기적 특성 변화 및 막의 표면형상 변화를 관찰했다.

2. 실험 방법

pyrosol법에는 많은 실험 변수[3] 들이 있다. 예를 들어 기판온도, 초음파 분무량, 용매의 조성비, 용액의 농도, 증착시간, 기판과 노즐과의 거리 등이 있는데 각 변수들은 서로 상관관계를 갖고 있을 수도 있다. 그러나 각 변수의 효과를 관찰하기 위해 몇가지 변수는 참고 자료 [4][5]에 의해 고정시켰다. 따라서 이 실험에서는 기판 온도, 용매의 종류(물, 물+메탄올) 만을 변수로 하여 실험조건을 다음과 같이 하였다.

용매는 물, 물+메탄올 (1:3) 을 각각 사용했고 용액의 농도는 0.4M 로 고정하였으며 기판온도는 350°C ~ 475°C에서 변화시켰고 반송가스로의 유량은 10 l/min으로 고정하였다.

2.1 시료 준비

ZnO source로써는 Zinc acetate, Zinc nitride, Zinc chloride 등이 있다. 그중 $ZnO(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (Zinc acetate hydrate) 를 ZnO source로 사용하였고 $ZnO(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 는 물에는 잘 녹고 알코올에는 잘 녹지 않는 것으로 알려져 있으므로 [7] 우선 용매로서 물을 사용하고 다음으로 물+메탄올 (1:3) 을 사용했다. 여기서 알코올로서 메탄올을 사용한 이유는 메탄올이 Zinc acetate를 사용하여 ZnO 박막을 만들 경우 에탄올이나 이소프로필알코올보다 더 우수한 전기광학적 특성[8] 을 나타내기 때문이다. 기판으로는 SLG(soda lime glass) 5Cm x 5Cm를 사용했다.

2.2 측정

막의 두께는 alpha-step을 사용했고 광학적 특성은 double beam spectrophotometer (Shimadzu UV3100S) 로 전기적 특성은 4-point probe 로 측정했으며, 표면 형상은 SEM (scanning electron microscope)를 사용했다. 그리고 post-annealing은 $\sim 10^{-3}$ torr 진공에서 200°C 에서 1시간 처리하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 온도 및 용매에 따른 박막의 표면 형상

물-용매인 경우 400 °C 이상에서 다결정 형태를 띠고 있다. 그림 1 에서 볼 수 있듯이 온도가 높아짐에 따라 결정의 입자 크기가 작아 지다가 (약 450 °C까지) 다시 뭉쳐져 커짐을 보이고 있다.

3.2 박막의 증착률

기판온도는 pyrosol 법에는 가장 중요한 변수중의 하나이다. 그림 2 는 온도에 따른 증착률을 나타낸 그림인데 용매로 물을 사용했을 경우는 450°C 까지는 증착률이 떨어지다가 증착률이 안정화되는 것으로 보인다. 여기서 보통의 열반응의 경우 온도가 높아지면 증착률이 커지지만 이 실험에서는 반대로 나타나는 것은 SEM 사진에서 보는 것과 같이 온도가 높아짐에 따라 결정입자가 작아지면서 촘촘하며 400 °C 이하의 온도에서는 막중에 기판에 잘 흡착되지 않은 powder화 되어 있는 ZnO 가 있는 것으로 보아 온도가 낮을 수록 가루형태의 ZnO 가 완전히 반응하지 못하고 떨어진 형태이므로 두께가 더 두꺼워진 것으로 보인다. 또 다른 이유로서는 온도가 높아짐에 따라 반응실내에 뜨거워진 기판 가열부와 냉각수가 흐르는 반응실 벽 사이에 생기는 대류가 노즐로부터 분사되는 sol 상태의 mist 를 밀려 올라 가게 하여 기판에 도달하는 mist 양이 온도가 높아짐에 따라 적어져 증착률이 떨어지는 것으로 보인다. 그러나 400 °C 이상의 기판온도에서는 결정입자가 조밀해지고 흡착이 잘 되었다.

3.3 전기적 특성

그림 3 에서 보는 것과 같이 비저항(resistivity)은 용매가 물인 경우 450°C 에서, 물+메탄올인 경우는 400°C 에서 가장 낮은 값을 가진다. 그러나 각각의 경우 온도가 더 높아지면 비저항이 커지는 것으로 나타났다. 여기서 증착률과의 상관관계를 보면 증착률이 떨어져 안정화 되는 온도에서 비저항이 최소가 됨을 보이고 있는데 이것은 최소가 되는 이점에서 부터 TCO로서의 ZnO 박막을 사용할 수 있음을 보여주는 것으로 생각된다.

3.4 광학적 특성

ZnO박막의 광학적 특성은 그림 4 에서 보듯이 물을 용매로 사용한 경우 400°C 이상에서 80% 이상이고 물+메탄올의 경우 400 ~ 450°C 에서 82% 이상을 나타내고 있다. 따라서 투과율은 실험 온도 범위내에서 만족할 만한 결과를 나타내고 있다.

3.5 post - annealing의 효과

위에서 나타난 결과로의 undoped ZnO 박막은 가장 좋은 결과가 물+메탄올 용매에 기판온도 400°C에서 비저항이 4 Ω-Cm, 투과율이 83% 정도를 나타내었다. 이 결과로는 TCO로써 사용하기에는 저항이 너무 크기때문에 물+메탄올 용매로 만든 ZnO 박막을 진공 ($P=10^{-3}$ torr) 상태에서 200°C로 1시간 annealing을 하였다. post - annealing에 의해서 저항이 작아지는 것에 대한 연구[4][6]는 많이 진행되어 왔는데 ZnO는 일반적으로 n-type nonstoichiometry 가 되는데 산소 vacancy 나 Zn interstitial 이 되면서 이런 결정결함들이 donor로서 작용한다. as - deposit 상태에서 저항이 큰것은 grain boundary 효과 때문인데 이것은 O_2 형태의 산소분자이온이 grain boundary에 많이 존재해서 전자를 묶어 두고 있기 때문에 자유전자농도가 떨어져 저항이 커지게 되는 것이다. 여기서 post - annealing을 통해 이런 산소분자이온을 분해시킬 정도의 열처리를 하면 $O_2 \rightarrow O_2 + e$ 로 분리되면서 저항이 급격히 떨어지게 된다. 그림 3 에서와 같이 물+메탄올 용매를 사용하여 만든 ZnO박막을 열처리했는데 이 온도 (200 °C)는 막 성장온도(400 °C)보다 훨씬 낮은 온도이다. 결과로는 비저항이 원래 박막보다 10^{-2} 정도 작은 $\sim 3 \times 10^{-2}$ 정도의 값을 나타내었으며, 투과도는 변함이 없었다. 표면형상은 annealing 후 입자의 크기가 다시 커지는 것으로 나타났는데 이것은 물-용매인 경우 기판 온도 450 °C 이상에서 입자가 커지는 형태와 비슷하다.

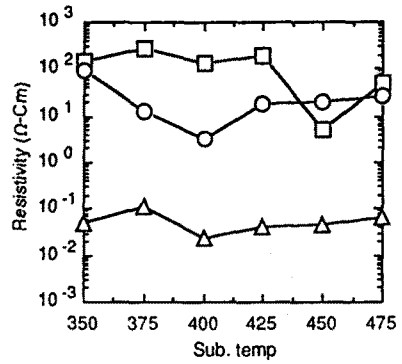
4. 결 론

pyrosol법으로 Zinc acetate hydrate 를 물 및 물+메탄올 용매에 녹여 undoped - ZnO박막을 만들었다. 결정구조는 용매를 물로 사용했을 경우 기판온도 400 °C 이상에서 다결정이 됨을 확인했고 가장 좋은 결과는 물+메탄올을 용매로 사용하여 400 °C 에서 비저항이 4 Ω-Cm, 투과율이 82% 가 되었다. 그리고 post - annealing 후 비저항이 2×10^{-2} Ω-Cm 가 되었으며 투과율은 거의 변함이 없었다. 그러나 아직까지 TCO 로 쓰기에는 저항이 크므로 doping에 의한 저항감소를 고려해야 할것으로 생각된다.

5. 참고 문헌

- [1]. I.Hamberg and C. G. Granqvist J. Appl. Phys 60(11)

[2]. K.H. Yoon and J S. Song Solar Energy Materials and Solar Cells 28(1993) 317-321
 [3]. M.N. ISLAM and M.O. HAKIN J. Phys. Chem. Solids 46(3)(1985) 339
 [4]. M.N. ISLAM and M.O. HAKIN, H. RAHMAN J. Material Science 22(1987) 1379-1384
 [5]. S. MAJOR, A. BANERJEE AND K.L. CHOPRA Thin Solid Films 108(1983) 333-340
 [6]. A.F. AKTARUZZAMAN, G.L. SHARMA AND L.K. MALHOTRA Thin Solid Films 198(1991)67-74
 [7]. The Merck index
 [8]. J.-F. GUILLEMOLES, D. LINCOT, D.COWACHE and J. VEDEL 10th European Photovoltaic Solar Energy Conference. 609



[그림 3] 온도에 따른 ZnO박막의 비저항 변화
 □ 물용액 ○ 물+메탄올 용액
 △ 200 °C annealing 후

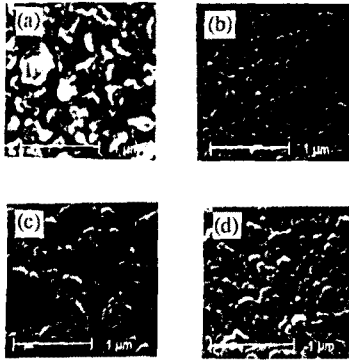
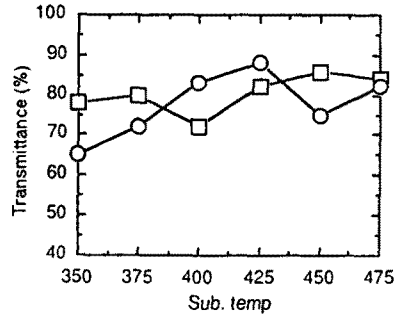
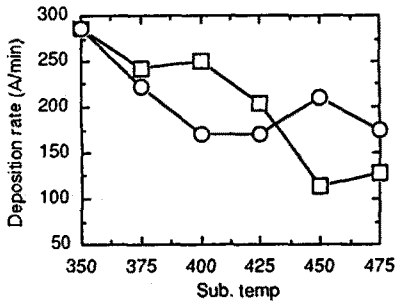


그림 1 온도에 따른 ZnO박막의 표면 형상변화
 (a) 400 °C 물용액 (b) 450 °C 물용액
 (c) 475 °C 물용액 (d) 200 °C post annealing



[그림 4] 온도에 따른 ZnO박막의 투과도 변화
 □ 물용액 ○ 물+메탄올 용액



[그림 2] 온도에 따른 ZnO박막의 증착률 변화
 □ 물용액 ○ 물+메탄올 용액