

초음파분무법으로 제조한 ZnO막의 PL특성

최무희, 천영덕, 마대영*

경상대학교 전기전자공학부*

PL Properties of ZnO Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis

Mu-Hee Choi, Young Duk Chun and Tae-Young Ma*

Division of Electrical & Electronic Engineering, Gyeongsang National University*

Abstract

ZnO films were prepared by ultrasonic spray pyrolysis on MgO substrates. The surface morphology and crystallinity were observed as a function of substrate temperature by SEM and XRD, respectively. PL properties of the ZnO films were studied by using Cd-He laser. UV light around 3.37 eV was pronounced in the PL spectra. The origin of the PL peak was discussed.

Key Words : ZnO, ultrasonic spray pyrolysis, MgO, PL

1. 서 론

ZnO막은 가스센서 [1, 2], 투명전극 [3-5], 압전 소자 [6], 표면탄성파소자(SAW, Surface Acoustic Wave devices) [7] 등으로 널리 연구되어 왔다. 특히 ZnO막은 도핑의 용이함 [8-9], 저가, 무독성, 수소분위기 내에서의 안정성 [10-12]때문에 투명도 전막과 가스센서로서 많은 관심을 끌고있다.

ZnO막을 제조하기 위해 분무열분해법(spray pyrolysis) [13], rf magnetron sputtering, 졸겔법(Sol-Gel) 및 유기금속화학증착법(MOCVD, metal organic chemical vapor deposition) 등이 사용되어 왔다. 그 중에서 초음파분무법은 장치의 간단함과 사용원료의 낮은 가격 때문에 매우 유용한 방법으로 간주된다.

본 연구에서는 초음파분무법으로 ZnO막을 제조하고 ZnO막 증착 시 기판온도에 따른 PL특성을 조사하였다.

2. 실험

MgO 웨이퍼를 기판으로 사용하여 그 위에 약 1

μm 두께의 ZnO막을 초음파분무법으로 성장시켰다. 본 실험에 사용한 초음파분무장치를 그림1에 초음파분무장치를 나타내었다. ZnO 증착을 위해 메탄올에 희석된 zinc acetate를 zinc의 전구체(precursor)로 선택하였다. 메탄올 내의 zinc acetate의 농도는 0.03 mol/l 였다. 초음파진동자(1.6 MHz)에 의해 미립자화된 에어로졸은 반송가스인 질소에 의해 운반되어 기판에 이른다. 반송가스의 유속(flow rate)은 1 l/min이고 기판온도는 200 °C에서 350 °C로 변화시켰다. α-step(Tencor Instruments 500)을 사용하여 ZnO막의 두께를 측정하였다. XRD와 SEM을 사용하여 막의 결정학적 특성들과 형태학적 특성들을 조사하였다. X-선 원은 Cu-Kα(λ=0.1542 nm)를 사용하였고 주사각은 20°에서 60°까지로 하였다. 막의 비저항은 4단자법으로 측정하였다. Cd-He laser (325 nm)를 입사파로 사용하여 ZnO막의 PL특성을 조사하였다. Cd-He 레이저의 출력은 50 W였다. GaAs 감지기를 사용하였으며, 감지기의 노출시간은 200 ms이었다.

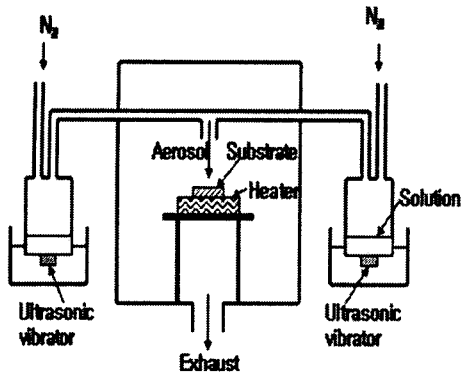


그림 1. 초음파분무장치 개략도.

3. 결과 및 고찰

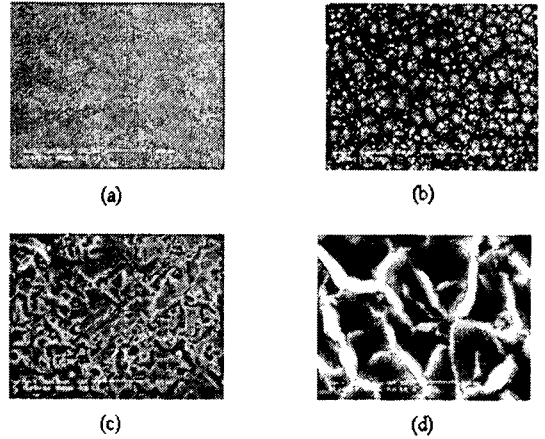


그림 3. ZnO막의 SEM 사진.

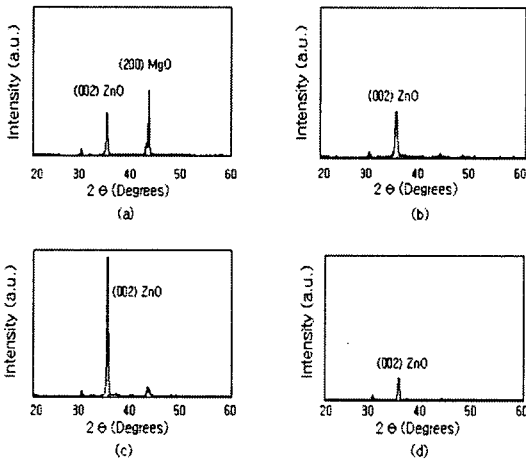


그림 2. 기판온도에 따른 XRD 결과: (a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C.

MgO 기판 위에 ZnO막을 증착하였다. 이때 기판 온도는 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C였다. 그림 2는 기판온도에 따른 ZnO막의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 기판온도에 관계없이 (002)방향의 피크만 관측되었다. 특히 기판온도 300 °C에서 증착된 ZnO막이 가장 큰 피크를 나타내었다. Scherrer 공식으로 구한 ZnO막의 그래인 크기는 22 nm에서 40 nm였다.

기판온도에 따라 막의 표면형상이 많이 달라짐을 볼 수 있다. 기판온도가 증가함에 따라 결정덩어리의 크기가 증가하며, 기판온도 350 °C에서는 산맥 형태의 굵은 결정 덩어리가 형성되었다. 열처리를 통해 이것이 피라미드 구조의 일그러진 형태임을 알 수 있었다. 일반적으로 SEM으로 관찰된 그래인의 크기가 XRD결과로 구한 것보다 크게 나타난다. 이것은 SEM사진에서 한 개로 보이는 그래인이 실제로는 작은 그래인들의 모임이기 때문이다. 그림 3의 (b) 및 (c)에서 작은 그래인들을 확인할 수 있다.

ZnO막의 PL특성을 18 K, 100 K, 200 K, 300 K에서 측정하였다. 대표적으로 18 K 및 300 K에서 측정한 PL특성을 그림 4에 나타내었다. 18 K의 경우, 3.374 eV의 UV 및 이것의 phonon replica 피크가 주된 피크로 측정되었다. 3.374 eV 피크는 free exciton에 의한 것으로 알려져 있다. 300 K에서는 UV 에너지피크가 3.30 eV로 감소하였다. 기판온도가 증가함에 따라 피크강도는 증가하였으며, 반폭치(Full Width Half Maximum)는 감소하였다. 그러나 기판온도 200 °C에서 증착한 ZnO막의 경우에는 다른 온도에서 증착한 막에 비해 독특한 특성을 보였다. 매우 큰 반폭치와 피크강도가 측정되었다. 이것은 낮은 증착온도에 의해 ZnO막이 불안정한 결정성을 이루기 때문으로 사료된다.

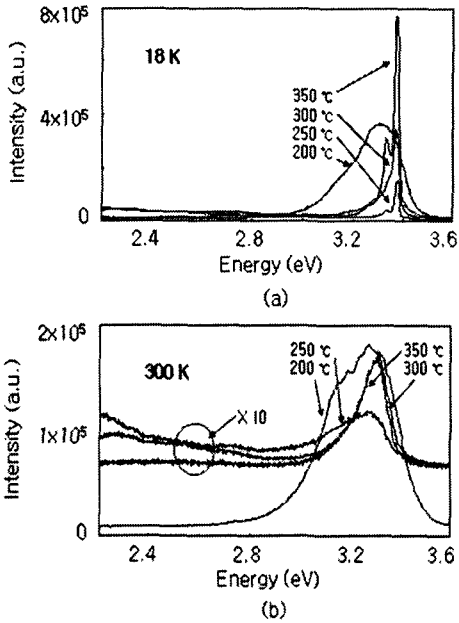


그림 4. ZnO막의 기판온도에 따른 PL특성: (a) 18 K, (b) 300 K.

그림 5는 ZnO막의 기판온도에 따른 저항율의 변화를 나타낸 것이다. 실리콘 기판이나, 알루미늄 기판위에 증착된 ZnO막에 비해 매우 낮은 저항율을 보였다. 이는 ZnO막내에 존재하는 산소결핍의 증가 및 결정성의 향상 때문이라 사료된다. 낮은 저항율은 산소결핍 등에 의해 발생한 트랩을 screen함으로써 가시광선영역의 방출을 억제하는 효과를 나타내는 것으로 생각된다.

4. 결론

초음파분무법을 MgO 기판 위에 ZnO막을 증착하였다. 이때 기판온도는 200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C였다. 기판온도에 관계없이 ZnO의 (002)방향의 피크만 관측되었다. 기판온도 300 °C에서 증착된 ZnO막이 가장 큰 피크를 나타내었다. Scherrer 공식으로 구한 ZnO막의 그래인 크기는 22 nm에서 40 nm였다. 기판온도에 따라 막의 표면형상이 많이 달라짐을 볼 수 있었다. 기판온도가 증가함에 따라 결정덩어리의 크기가 증가하며, 기판온도 350 °C에서는 산맥형태의 굵은 결정 덩어리가 형성되었다. 열처리를 통해 이것이 피라미드

구조의 일그러진 형태임을 알 수 있었다. ZnO막의 PL특성을 18 K, 100 K, 200 K, 300 K에서 측정하였다. 18 K의 경우, 3.374 eV의 UV 및 이것의 phonon replica 피크가 주된 피크로 측정되었다. 3.374 eV 피크는 free exciton에 의한 것으로 사료된다. 300 K에서는 UV 에너지피크가 3.30 eV로 감소하였다. 기판온도가 증가함에 따라 피크강도는 증가하였으며, 반폭치(Full Width Half Maximum)는 감소하였다. 그러나 기판온도 200 °C에서 증착한 ZnO막의 경우에는 다른 온도에서 증착한 막에 비해 매우 큰 반폭치와 피크강도가 측정되었다. 이것은 낮은 증착온도에 의해 ZnO막이 불안정한 결정성을 이루기 때문으로 사료된다. 본 실험에서 제조한 ZnO막은 상온에서 동작하는 UV소자의 개발에 적용 가능할 것이다.

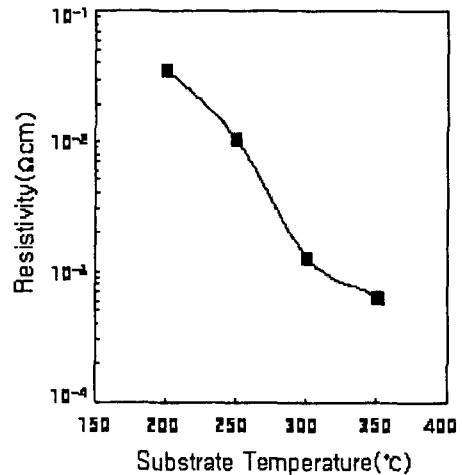


그림 5. ZnO막의 기판온도에 따른 저항률 변화.

[감사의 글]

본 실험의 PL측정에 도움을 준 한국기초과학지원 연구원의 이윤철 연구원에게 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] C. H. Kwon, H.-K. Hong, D. H. Yun, K. Lee, S.-T. Kim, Y.-H. Roh, B.-H. Lee, Sensor Actuat. B-Chem. 24/25, 610, 1995.
- [2] H. Nanto, H. Sokooshi, T. Kawai, Sensor Actuat. B-Chem. 13/14, 715, 1993.

- [3] T. Y. Ma, S. C. Lee, *J. Mater. Sci.* 11, 305, 2000.
- [4] K. H. Kim, K. C. Park, T. Y. Ma, *J. Appl. Phys.* 81, 7764, 1997.
- [5] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.* 49, 394, 1986.
- [6] J. G. E. Gardeniers, Z. M. Rittersma, G. J. Burger, *J. Appl. Phys.* 83, 7844, 1998.
- [7] S. J. Chang, Y. K. Su, Y. P. Shei, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13, 385, 1995.
- [8] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 125, 1776, 1986.
- [9] B. H. Choi, H. B. Im, *Thin Solid Films* 193/194, 712, 1990.
- [10] G. A. Hirata, J. McKittrik, T. Cheeks, J. M. Siqueiros, J. A. Diaz, O. Contreras, O. A. Lopez, *Thin Solid Films* 288, 29, 1996.
- [11] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar and K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.* 49, 394, 1989.
- [12] J. Song, G. Kang, K. H. Yoon, W. Cho, K. S. Lim, *Korean Appl. Phys* 7, 387, 1994.
- [13] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, E. P. Zironi, J. Richards, *Thin Solid Films* 333, 196, 1998.