

## Zinc acetate를 precursor로 한 고저항 ZnO막의 제조 및 습도감지 특성

마 대 영, 김 상 현, 김 영 일\*

## Fabrication of High-resistive ZnO Films Using Zinc acetate as Precursor and Their Humidity-sensing Properties

T. Y. Ma, S. H. Kim, and Y. I. Kim\*

## 요 약

기존의 진공증착 방법으로 SiO<sub>2</sub>막이 성장된 Si웨이퍼 위에 ZnO막을 제조하였다. Anhydrous zinc acetate를 자체 제작한 황동보트안에 넣고 가열하여 승화시켰다. 기판온도는 200 °C에서 600 °C까지 변화시켰으며 공정중에 산소를 주입하여 챔버내 산소 분압을 증가시켰다. 증가된 산소분압에 의해 고저항의 ZnO막을 얻을 수 있었다. 제조된 막의 결정성 및 성분을 알기 위해 XRD, EDS 및 RBS 측정을 하였다. 고저항의 ZnO막은 70%이상의 상대습도에 매우 민감한 저항감소를 나타내었다.

## Abstract

ZnO films have been deposited on oxide grown Si wafers by the conventional thermal evaporation method. Anhydrous zinc acetate was directly heated and sublimed in the laboratory-made brass boat. The substrates temperature varied from 200°C to 600°C. Oxygen has been flowed into the deposition chamber to change the partial pressure of oxygen. The films deposited at high oxygen pressure exhibited higher resistivity than films at low pressure. X-Ray Diffraction(XRD), Energy Dispersive Spectroscopy(EDS) and Rutherford Backscattering Spectrometry(RBS) were conducted on the films to reveal the crystallinity and composition of the ZnO films. The ZnO films deposited at high oxygen pressure were extremely sensitive to the humidity of higher than 70 % RH.

## 1. 서론

ZnO는 투명도전막[1,2], 압전 소자[3]등에 응용하기

경상대학교 전기공학과  
(Dept. of Electrical Engineering, Gyeongsang Nat'l Univ.)

\* 경상대학교 전자공학과  
(Dept. of Electronic Engineering, Gyeongsang Nat'l Univ.)

<접수일자 : 1995년 10월 14일>

※ 본 논문은 한국과학재단의 지원에 의한것임.  
(project # 94-0300-05-01-3)

위해서 널리 연구되고 있다. ZnO 막은 주로 sputtering[4], metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD)[5], spray pyrolysis[6]방법으로 제조되고 있다. 최근에는 Leong G. Mar 등[7]이 anhydrous zinc acetate를 진공중에서 가열(thermal evaporation)하여 ZnO막을 제조하는 매우 간단한 방법을 소개한 바 있다. Anhydrous zinc acetate(Zn(CH<sub>3</sub>COOH)<sub>2</sub>)는 CVD로 ZnO막을 제조할 때 사용될 수 있는 적절한 precursor로 알려져 있으며 또한 승화온도가 낮기 때문에(약 234 °C) thermal evaporation의 소스로 적합하다. 그러나 anhydrous zinc acetate를 직접 가열하여 제조한

ZnO막은 증착율과 저항율이 낮아[5, 7] 센서재료로 사용하기에는 부적합하다.

따라서 본 연구에서는 ZnO막의 증착율을 높이기 위해서, 승화된 anhydrous zinc acetate를 한 방향으로 분사할 수 있는 보트를 제작하였으며 제조된 막의 저항율을 높이기 위해 ZnO막 증착시 챔버내 산소분압을 높이는 방안을 제시하였다. X-ray회절 측정을 통해 제조된 막의 결정성을 조사하였다. 증착조건에 따른 ZnO막의 저항율과 activation energy 변화를 측정하였으며 energy dispersive spectroscopy(EDS), rutherford back scattering spectrometry(RBS)로 증착된 ZnO막의 성분을 조사하였다. 주입된 산소분위가 증착되는 ZnO막의 구조에 미치는 영향을 실험결과를 통해 가정한 후 이 가정의 확증을 위해 ZnO막의 습도감지 특성을 측정하였다.

## 2. ZnO막의 제조

기존의 진공증착기를 개조하여 ZnO막을 제조하였다. 그림 1에 본 실험에 사용된 진공 증착기의 개략도를 나타내었다. Boat는 zinc acetate를 가열하기 위해서 brass로 자체 제작한 것이다. Dihydrate zinc acetate를 boat에 담은 후 boat아래에 부착된 세라믹 히터로 가열하였다. Boat의 온도는 열전대와 전류원에 연결된 personal computer로 감지 및 조절하였다. Boat의 정면에 증기의 분사를 위해 직경 1 mm 및 2 mm의 두 종류로 구멍을 만들었다. Dihydrate zinc acetate를 boat에

넣은 후 100 °C에서 2시간 동안 가열하여 소스물질인 anhydrous zinc acetate를 만들었다. 가열이 시작되자 압력이 급격히 증가되었다. Dihydrate zinc acetate의 수분이 빠져나감에 따라 압력이 다시 감소하였으며 가열을 시작할 때의 진공도로 복귀되는 시점에서 가열을 멈추었다. 이렇게 제조된 시료를 진공도  $1.0 \times 10^{-3}$  Pa에서 다시 가열하여 ZnO막을 제조하였다. 190 °C까지 분당 3-5 °C의 속도로 온도를 올린 후 그 이상의 온도에서는 진공 챔버내의 진공도 변화를 주시하면서 boat온도를 높였다. Anhydrous zinc acetate가 승화됨에 따라서 챔버의 압력이 서서히 증가하였다. 진공도  $6.0 \times 10^{-3}$  Pa에서 shutter를 열어 증착을 시작하였다. 그 후 진공도는  $(6.0 \pm 0.5) \times 10^{-3}$  Pa로 유지하였다. 기관은 탄탈륨 히터를 사용하여 600 °C까지 가열하였다. 탄탈륨 히터의 저항이 매우 낮은 관계로(0.1 ohm) 10:1 transformer를 사용하였다. Square type(너비: 1 mm, 길이: 5 mm)의 resistor를 만들어 ZnO막의 저항을 측정하였다. 전극으로는 Al을 사용하였다. 15 °C에서 90 °C까지 온도를 변화시켜가며 저항값의 변화를 측정하였으며 이를 통해 activation energy를 구하였다. Mass flow controller 와 needle valve를 사용하여 산소를 챔버내에 주입하였다. 산소분압을  $6.0 \times 10^{-2}$  Pa까지 높은 상태에서 anhydrous zinc acetate를 가열하였다.  $6.5 \times 10^{-2}$  Pa에서 shutter를 열고 ZnO막을 증착하였다. 제조된 막의 두께는  $\alpha$ -step으로 측정하였으며 측정된 두께를 증착시간으로 나누어 증착율을 구하였다.

## 3 결과 및 고찰

그림 2(a)은 본 실험에서 사용한 dihydrate zinc acetate의 X-ray회절 측정결과를 나타낸 것이며 그림 2(b)는 dihydrate zinc acetate를 100 °C에서 2시간 가열하여 수분을 증발시킨 후 측정된 X-ray회절 결과이다. 그림 2(b)는 JCPDS의 anhydrous zinc acetate peak값과 일치하였다. Anhydrous zinc acetate를 계속 가열함에 따라 챔버의 압력이 미소하게 증가하였으나, boat온도  $220 \pm 5$  °C에 이르러서는 급격한 압력의 변화가 일어났다. 220 °C부근에서 anhydrous zinc acetate가 승화하는 것으로 판단된다. 증착중에 챔버의 압력이 미소하게 증가하였으며 챔버의 압력을 일정하게 유지하기 위해 boat의 온도를 감소시켰다. 2시간 증착하는 동안 5 °C정도 boat온도를 내려야 했다. 기관은

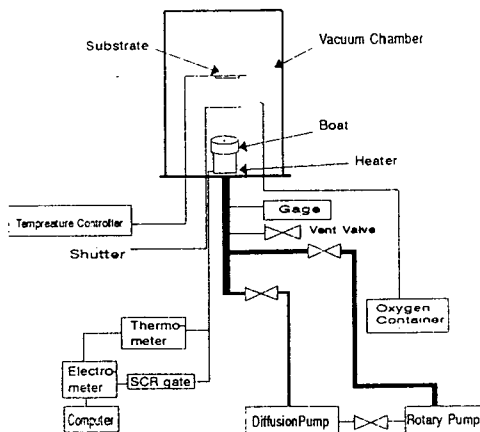


그림 1. 증착장치의 개략도

Fig. 1. Configuration of deposition system

도를 200 °C에서 600 °C까지 100 °C간격으로 변화시켰다. 그림 3에 기판온도에 따른 증착율의 변화를 나타내었다. Boat1, boat2는 분사구멍을 달리한 경우이며 (boat1:직경 1 mm, boat2:직경 2 mm), 증착율은 분사구멍의 크기에 비례하였다. 기판온도 400 °C까지는 증착율이 증가하다가 400 °C 이상에서는 급격히 감소함을 알 수 있는데, 이는 re-evaporation이 원인인 것으로 생각된다. 또한 기판온도 500 °C에서는 저항율의 급격한 감소도 발견된다(Table 1). Boat2의 경우 기판온도 400 °C에서 증착율이 120 Å/min에 이르며 이것은 현재까지 보고된 rf magnetron sputtering의 증착율과 비교될 만한 값이다.

ZnO막의 저항율을 계산하기 위해서 ZnO square type resistors의 전류-전압특성을 측정하였다. 측정에 사용된 막의 두께는 500-1000 nm였다. 그림 4에 나타난 바와 같이 resistor들은 비교적 좋은 저항성 접촉(ohmic contact)을 보였다. 표 1은 제조조건에 따른 ZnO막의 저항율과 활성화에너지를 나타낸 것이다. ZnO증착시 산소를 주입하여 분위기 압력을  $6.0 \times 10^{-2}$  Pa로 높일 경우 제조된 막의 저항율은  $6.0 \times 10^{-3}$  Pa의 경우에 비해 10,000배 이상 증가한 것으로 측정되었다. 저항율의 증가는 (1)분위기 산소에 의한 ZnO막의 결핍

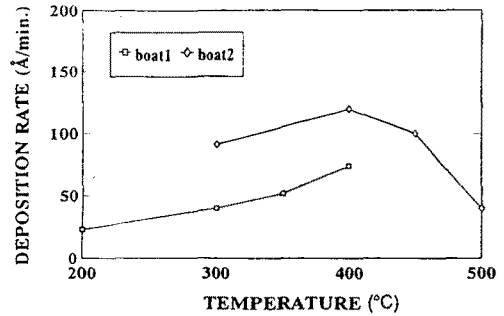


그림 3. 기판온도에 따른 ZnO막의 증착율 변화  
Fig. 3. Deposition rate of ZnO films as a function of substrate temperatures

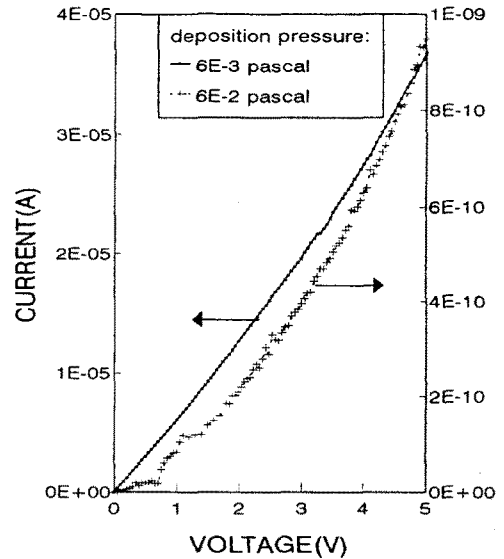


그림 4. ZnO막의 전류-전압 특성  
Fig. 4. Current-voltage characteristics of two representative ZnO films.

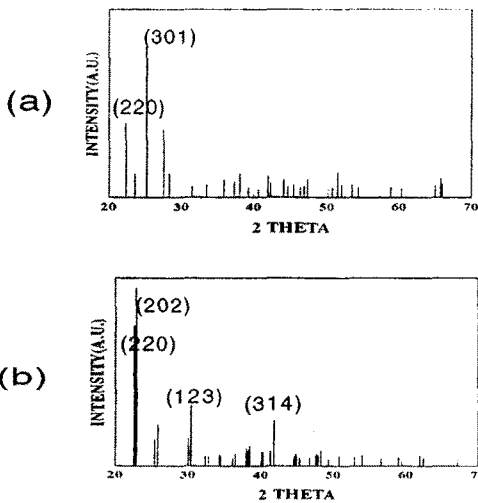


그림 2. Zinc acetate dihydrate의 가열 전(a) 및 가열 후(b) X-ray 회절 패턴  
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of zinc acetate dihydrate (a) as deposition and (b) after dry at 100 °C for 2 hours

표 1. ZnO막의 제조조건에 따른 저항율 및 활성화 에너지

Table 1. Resistivity and activation energy of ZnO films by deposition conditions

Dposition pressure (Pa)	$6 \times 10^{-3}$			$6 \times 10^{-2}$
	Substrate temperature (°C)	300	400	500
Resistivity( $\Omega$ -cm)	58	57	0.25	$1.2 \times 10^6$
Activation energy(eV)	0.012	0.013		0.03-0.04

산소(oxygen deficiencies)보충 (2)ZnO막의 과잉산소에 의한 트랩증가[9] (3)낮은 진공도하에서 증착함에 따른 ZnO막의 치밀도감소 등에 기인한 것으로 생각할 수 있다.  $6 \times 10^{-3}$  Pa에서 증착된 막의 활성화에너지는 약 0.01eV로 단결정 ZnO의 활성화에너지(0.05 eV)[8]에 비해 매우 낮은 값을 보였다. 증착시 압력을  $6 \times 10^{-2}$  Pa로 높인 경우 활성화에너지도 0.04eV로 증가하였다. 측정온도에 따른 저항율의 변화를 그림5에 나타내었다.

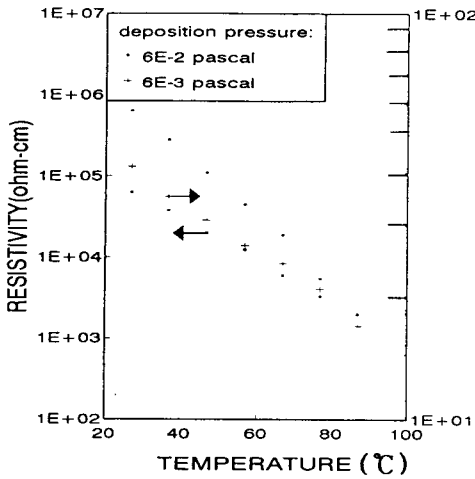


그림 5. 온도에 따른 ZnO막의 저항율 변화  
Fig. 5. Resistivity variation of ZnO films for measuring temperatures

이 때 온도는 20 °C-90 °C까지 변화시켰으며 90 °C까지 증가시킨 후 다시 20 °C로 내렸다.  $6.0 \times 10^{-2}$  Pa에서 증착한 막의 경우 온도증감방향에 따라 다른 궤적을 나타내었으며 이것은 ZnO막에 다수의 트랩이 존재함을 의미한다. ZnO막의 성분을 조사하기 위해 EDS와 RBS측정을 하였다. EDS(그림 6)에 의해 제조된 ZnO막에는 Zn와 산소가 존재함을 확인할 수 있었다. 그림 7에 RBS결과를 나타내었다. 그림 7의 (1)은  $6 \times 10^{-3}$  Pa, (3)은  $6 \times 10^{-2}$  Pa에서 증착한 막의 RBS 측정결과다. 이때 기판온도는 400 °C였다. 그리고 그림 7의 (2)는  $6 \times 10^{-3}$  Pa, 500 °C에서 증착한 막의 RBS결과다. 그림 7의 (1)의 경우 O/Zn 비는 1.0 이었으며 (2)는 산소결핍, (3)은 산소과잉상태임을 확인할 수 있었다. 그림 7의 (2)의 결과에서 500 °C에서 증착된 막의 급격한 저항 감소가 산소결핍에 기인한 것임을 알 수

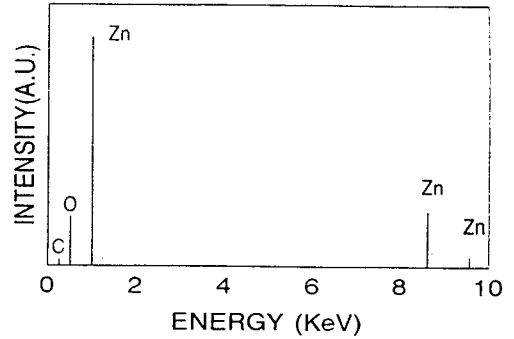


그림 6. 제조된 ZnO막의 EDS 결과  
Fig. 6. EDS results of the ZnO films

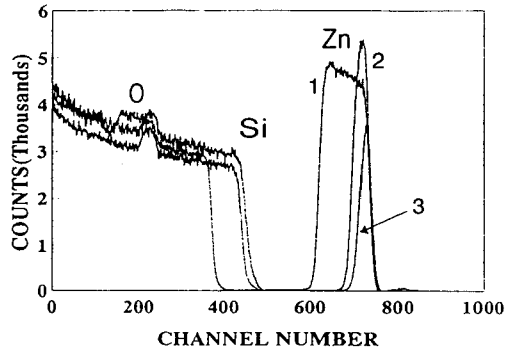


그림 7. Si 웨이퍼 위에 제조된 ZnO막의 RBS 스펙트럼

Fig. 7. RBS spectra for ZnO films deposited on Si wafers at (1)  $6 \times 10^{-3}$  Pa, 400 °C; (2)  $6 \times 10^{-3}$  Pa, 500 °C; (3)  $6 \times 10^{-2}$  Pa, 400 °C

있다. 또한 (3)의 결과로부터, 산소 분위기에서 제조한 ZnO막의 높은 저항율은 트랩으로 작용하는 과잉 산소가 원인 중 하나임을 알 수 있다. Zn counts의 낮은 상대치로 볼 때 산소 분위기에서 증착한 막은 치밀도가 감소하는 것으로 보이며 이것 역시 저항 증가의 한 원인으로 보여진다. 막의 치밀도가 감소되었다는 가정하에 산소분위기에서 제조된 막의 습도감지 특성을 측정해 보았다. 기공이 많은 막은 표면적이 넓어서 습도, 가스 등을 쉽게 흡착할 것이다. 그림 8은 ZnO막의 습도에 따른 저항 변화를 측정한 것이다. 70%이상의 상대습도에서 급격한 저항의 감소가 일어났으며 습기를

제거하자 민감한 회복 특성을 보였다.  $6 \times 10^{-3}$  Pa에서 증착한 ZnO막의 경우 습도감지 특성을 나타내지 않았다. 전자를 포획하고 있던 과잉 산소가 주위의 O, OH 등과 결합할 때 전자를 방출하므로 ZnO막의 저항 감소를 가져오며 이것이 습도감지 특성으로 나타난다. 이 결과로 볼 때, 산소 분위기에서 제조된 ZnO막의 높은 저항율은 과잉 산소에 의한 트랩의 증가 및 막의 치밀도 감소가 주원인인 것으로 판단된다.

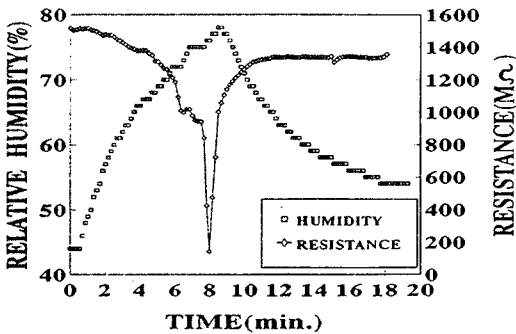


그림 8. 산소 분압  $6 \times 10^{-2}$  Pa에서 제조한 ZnO막의 습도에 따른 저항 변화

Fig. 8. Resistance variation toward humidity of the ZnO films deposited at the pressure of  $6 \times 10^{-2}$  Pa

#### 4. 결 론

본 연구에서는 zinc acetate를 precursor로 하여 간단한 방법으로 ZnO막을 제조하였으며 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

① 기판온도  $400^\circ\text{C}$ 에서 증착한 ZnO막은 화학양론적인 결합을 하고 있는 것으로 나타났으며,  $500^\circ\text{C}$ 에서 제조한 ZnO막은 산소 결핍현상을 보였다.

② ZnO막 증착시 산소분압을 높이므로써 ZnO막의 저항율을 10,000배 이상 증가시킬 수 있었다.

③ 산소 분위기에서 제조된 막의 높은 저항율은 과잉 산소에 의한 트랩 증가와 막의 낮은 치밀도가 원인인 것으로 사료된다.

④ 산소 분위기에서 증착된 막은 70% RH이상의 습도에서 급격한 저항 감소를 나타내었다.

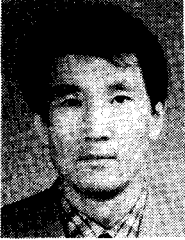
#### REFERENCE

- [1] Z. C. Jin, I. Hamberg and C. G. Granqvist, "Optical Properties of sputter-deposited ZnO:Al Thin Films," J. Appl. Phys., Vol. 64(10), pp. 5117-5131, 1988.
- [2] T. Minami, H. Nanto and S. Takata, "Highly Conductive and Transparent ZnO Thin Films Prepared by R. F. Magnetron Sputtering in an Applied External D. C. Magnetic Field," Thin Solid Films, 124, pp. 43-47, 1985.
- [3] R. M. White, P. J. Wicher, S. W. Wensel and E. T. Zellers, IEEE Trans. Ultras. Ferroel. Freq. Cont. UFFC, Vol. 34(2), pp. 163, 1987.
- [4] Syuichi Takada, "Relation between Optical Properties and Crystallinity of ZnO Thin Films Prepared by rf Magnetron Sputtering," J. Appl. Phys., Vol. 73(10), pp. 4739-4742, 1993.
- [5] Omar F. Z. Khan and Paul O' Brien, "On the Zinc Acetate as a Novel Precursor for the Deposition of ZnO by Low-Pressure Metal-Organic Chemical Vapour Deposition," Thin Solid Films, Vol. 173, pp. 95-97, 1989.
- [6] M. Labeaur, P. Rey, J. L. Deschanvres, J. C. Joubert and G. Delabouglise, "Thin Films of High-resistivity Zinc Oxide Produced by a Modified CVD Method," Thin Solid Films, Vol. 213, pp. 94-98, 1992.
- [7] Leong G. Mar, Peter Y. Timbrell and Robert N. Lamb, "An XPS Study of Zinc Oxide Thin Film Growth on Copper Using Zinc Acetate as a Precursor," Thin Solid Films, Vol. 223, pp. 341-347, 1993.
- [8] F. A. Kroger, The Chemistry of Imperfect Crystals, Amsterdam: North-Holland, pp. 691, 1969.
- [9] Marc J. Madou and S. Roy Morrison, Chemical Sensing with Solid State Devices, Academic Press Inc., San Diego, pp. 506-511, 1989.

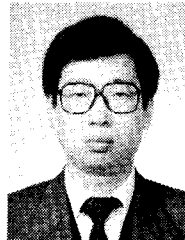
---

 著 者 紹 介
 

---


**마 대 영(馬 大 泳)**

1956년 12월 2일생. 1980년 경북대 전자공학과 졸업. 1985년 8월 동대학원 전자공학과 졸업(공학). 1985년 9월 ~ 1987년 3월 한국전자통신연구소 선임연구원. 1989년 9월 ~ 1990년 9월 Carnegie-Mellon 대학 방문연구원. 1987년 4월 ~ 현재 경상대 전기공학과 부교수. 경상대 자동화 및 컴퓨터 응용기술연구소 연구원.


**김 영 일(金 榮 一)**

1956년 1월 1일생. 1979년 경북대 전자공학과 졸업. 1985년 2월 연세대 대학원 전자공학과 졸업(공학). 1987년 4월 ~ 현재 경상대 전자공학과 부교수. 경상대 자동화 및 컴퓨터 응용기술연구소 연구원.


**김 상 현(金 相 賢)**

1950년 2월 7일생. 1974년 인하대 전기공학과 졸업. 1979년 동대학원 전기공학과 졸업(석사). 1986년 일본 오사카대학 졸업(공학). 1989년 한국전기연구소 책임연구원. 1989년 3월 ~ 현재 경상대 전기공학과 부교수. 경상대 자동화 및 컴퓨터 응용기술연구소 연구원.