

Zn 농도변화에 따른 ZnO 박막의 구조, 광학 및 전기적 특성 연구

한호철 · 김익주 · 태원필* · 김진규** · 심문식** · 서수정 · 김용성[†]

성균관대학교 정보통신용 신기능성 소재 및 공정연구센터

*인하대학교 소재연구소

** (주)서울정광

(2003년 10월 17일 접수; 2003년 11월 11일 승인)

Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO Thin Films with Zn Concentration

Ho-Cheol Han, Ik-Joo Kim, Weon-Pil Tai,* Jin-Kyu Kim,** Mun-Sik Shim,**
Su-Jung Suh, and Young-Sung Kim[†]

Advanced Material Process of Information Technology Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

*Institute of Advanced Materials, Inha University, Incheon 402-751, Korea

**Seoul Precision Optics, Inc., Yongin 120-1, Korea

(Received October 17, 2003; Accepted November 11, 2003)

초 록

저온 박막 공정을 위해 비등점이 낮은 용매인 isopropanol을 사용하였고, 용질로 zinc acetate의 몰 농도를 0.3~1.3 mol/l 까지 변화시켜 sol을 합성하였다. Zn 농도 변화에 따른 ZnO 박막의 구조 및 광학, 전기적 특성을 분석하였다. XRD 측정에서 Zn의 농도가 0.7 mol/l일 때 c-축으로 결정 배향성이 뚜렷하였다. SEM으로 박막의 표면 morphology를 관찰한 결과 0.7 mol/l에서 균일한 표면층을 갖는 나노구조를 이루고 있었다. UV-vis. 측정을 통한 ZnO 박막의 광투과도는 Zn의 농도가 0.7 mol/l 이하에서 87%였으나, 1.0 mol/l 이상의 농도에서는 급격히 감소하였다. 이때 광 밴드갭 에너지는 3.07~3.22 eV의 값을 나타내며, 벌크 ZnO의 특성과 유사하였다. 박막의 전기 비저항 값은 150 Ω-cm로 Zn의 농도변화에 따라 큰 변화를 보이지 않았으며, I-V 특성분석에서 전형적인 ohmic contact 특성을 보였다.

ABSTRACT

We used isopropanol which has low boiling point to prepare thin films at low temperature and changed mole concentration of zinc acetate from 0.3 to 1.3 mol/l. The structural, optical and electrical properties of ZnO thin films with Zn content were investigated. ZnO thin films highly oriented along the c-axis were obtained at Zn concentration of 0.7 mol/l. ZnO thin films with Zn concentration of 0.7 mol/l showed a homogeneous surface layer of nano structure. The transmittance of ZnO thin films by UV-vis. measurement was about 87% under the Zn concentration of 0.7 mol/l, but rapidly decreased over the 1.0 mol/l. The optical band gap energy was obtained from 3.07 to 3.22 eV which is very close to the band gap of bulk ZnO (3.2 eV). The electrical resistivity of ZnO thin films was about 150 Ω-cm that shows little difference with Zn concentration. I-V curves of ZnO thin films exhibited typical ohmic contact properties.

Key words : Zinc oxide, Sol-gel method, Structural properties, Optical properties, Electrical properties

1. 서 론

ZnO 박막이 가시광 영역에서의 빛 투과도가 좋은 II-VI 족의 n-형 반도체이기 때문에 ZnO 박막은 투명전도체,¹⁻³ 태양전지 창,^{4,5} 가스 센서,⁶ 표면 탄성과 소자(SAW device)⁷ 등과 같은 전기 광학적 소자로 사용이 검토되어 왔다. 또한, ZnO 박막은 실온에서 광 밴드갭 에너지가 3.37 eV(368 nm)이고 exciton binding energy는 60 meV로

ZnSe와 GaN와 비교하였을 때 더 큰 값을 가지기 때문에 무기 발광소자로서 응용 가능성이 제시되고 있다.⁸ ZnO 박막의 제조는 r.f. sputtering,⁹ spray pyrolysis,¹⁰ sol-gel,^{11,12} Pulsed Laser Deposition (PLD),^{13,14} Chemical Vapor Deposition (CVD),¹⁵⁻¹⁷ laser molecular-beam epitaxy,¹⁸ electron beam evaporation¹⁹ 등 다양한 방법이 있다. 특히 sol-gel 방법은 조성 제어가 용이하며 낮은 결정화 온도로 저비용으로 박막을 제조할 수 있는 큰 장점을 갖고 있다.²⁰

Sol-gel dip coating²¹이나 spin coating²²으로 ZnO 박막을 제조할 경우 용매로 2-methoxyethanol (CH₃OCH₂CH₂OH)을 많이 사용하였다.^{11,22} 이들 연구 보고에서 박막의 특성은 sol의 drying 온도, preheating 및 post-heating 온도 등의

[†]Corresponding author : Young-Sung Kim

E-mail : youngsk@skku.edu

Tel : +82-31-299-6702 Fax : +82-31-290-5644

변수 제어를 통해 박막의 특성을 측정하였다.^{11,22)} 또한 sol-gel process를 통한 ZnO 박막 제조 시 용질은 zinc acetate dihydrate ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 사용하였는데 Zn 농도는 특정 농도에 대해서만 보고 되고 있다. 그리고 기존 연구 보고에서는 용매로서 비등점이 125°C인 고비등점의 용매인 2-methoxyethanol을 이용하여 c-축으로 배향된 ZnO 박막을 제조하였다.^{11,23)}

본 연구에서는 ZnO 박막의 제조 및 특성을 연구하기 위해 zinc acetate를 출발 물질로 하였다. 이때, 2-methoxyethanol에 비해 비등점이 82°C로 낮은 isopropanol을 용매로 사용함으로써 저온에서 c-축 배향성이 우수한 ZnO 박막을 제조하고자 하였다. 또한, zinc acetate를 isopropanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)과 monoethanolamine (MEA) ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)가 섞인 용액에 녹여 균질하고 안정된 sol을 만들었다. Zinc acetate의 몰 농도를 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.3 mol/l로 변화시켜 Zn의 농도 변화에 따른 박막의 특성변화를 조사하였다.

2. 실험방법

Fig. 1은 sol-gel spin coating 방법에 의해서 ZnO 박막을 제조하는 공정도이다. 본 연구에서는 isopropanol을 용매로 사용하였는데 이는 다른 연구에서 사용한 2-methoxyethanol에 비해 비등점이 낮아 박막 제조 시 공정 온도의 저하가 기대되기 때문이다. 그리고 용질로 사용한 zinc acetate는 용매인 isopropanol에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 안정화제로 MEA를 zinc acetate와의 몰 비가 1:1이 되도록 첨가하였다. 먼저 상온에서 isopropanol+MEA의 용액에 zinc acetate를 용해시켜 약 50°C에서 약 1시간동안 교반하였다. Zn의 농도 변화는 용질인 zinc acetate를 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.3 mol/l씩 첨가하여 농도가 서로 다른 각각의 sol을 만들었다. 기판은 $1.5 \times 1.5 \times 0.5$ cm의 glass (Corning glass 7059)로 ultrasonic bath에서 증류수, acetone, ethanol, 증류수 순으로 세척을 하여 N_2 gas로 건

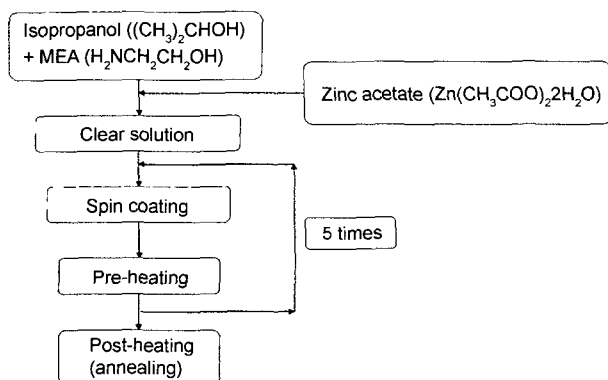


Fig. 1. Flow chart for the preparation of ZnO thin films by sol-gel method.

조하여 사용하였다.

ZnO 박막은 spin coating방법을 이용하여 제조하였다. Sol을 spin coater에 준비된 glass 기판위에 약 0.2 ml의 양을 떨어뜨려 3000 rpm에서 20초 동안 회전시켰다. 코팅된 박막을 튜브 전기로에 넣고 250°C의 공기 중에서 10분 동안 preheating을 하였다. Preheating을 통해 박막에 남아 있는 유기 용매를 제거하였다. 상기 과정을 5회 반복한 후 튜브 전기로에 넣어 ZnO 박막의 결정화가 되도록 650°C에서 1시간동안 post-heating하였으며, 승온 속도는 4°C/min이었다.

Thermo Gravimetry/Differential Thermal Analyzer (TG/DTA, Seiko Exstar 6000)를 이용하여 Zn 농도에 따른 열 분석을 하였다. ZnO 박막의 구조적 특성은 Cu K α 선을 사용하여 X-Ray Diffraction (XRD, Rigaku Rotaflex D/MAX System)에 의해 측정되었다. 또한 박막의 표면 및 단면을 관찰하기 위해 environmental scanning electron microscope (ESEM, Philips XL30 ESEM-FEG)을 사용하였다. ZnO 박막의 광학 특성을 조사하기 위해 UV-vis. spectrometer를 이용하여 빛의 투과도를 측정하였고, 광 밴드갭 에너지를 계산하였다. ZnO 박막의 전기적 특성을 조사하기 위해 직류 2단자 방식을 사용하였다. 이를 위해 박막 표면에 전자빔 증착 법으로 Cu 전극을 약 300 nm 두께로 증착시키고 In 와이어를 냉접하여 리드 선을 뽑아 I-V 측정을 하였다. 비저항 측정은 박막의 두께, 길이, 폭의 형상 인자로부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 ZnO sol 용액의 TG/DTA 분석 곡선을 나타내었다. DTA 곡선에서 첫 번째 질량 감소가 급격히 일어나는 지점인 85~90°C 사이에서 isopropanol의 증발에 의한 흡열 피크가 나타났으며 MEA의 분해가 일어나는 220°C에서도 흡열 피크를 보인다. 그러나 300°C 근처에서 발열 피크는 zinc acetate의 열분해에 의해 발생된 것으로 판단된다. TG 분석 결과 (a) 0.3 mol/l와 (b) 0.5 mol/l에서는 두 곳에서, (c) 0.7 mol/l, (d) 1.0 mol/l와 (e) 1.3 mol/l에서는 세 곳에서 큰 질량 변화를 보였다. 70~75°C 근처에서 첫 번째 큰 질량 감소가 시작되는 것을 보였다. 이는 isopropanol의 비등점이 82.4°C이기 때문에 그 온도 이하에서 질량 감소는 미미하였으나, 비등점 이상의 온도에서 급격한 감소를 나타내었다. Isopropanol의 증발이 대부분 이루어진 100°C 이상에서는 더 이상의 큰 질량 감소를 보이지 않았다. 즉, 온도가 상승할수록 소량의 질량 감소를 보이는데 이는 용액 내에 포함되어 있는 수분이 증발하는데 기인하며, sol 용액에서 수분이 차지하는 비율이 낮기 때문에 질량 감소는 크지 않은 것으로 판단된다. 220°C 근처에서 다시 한번 큰 질량 감소를 나타내었으며, 이는

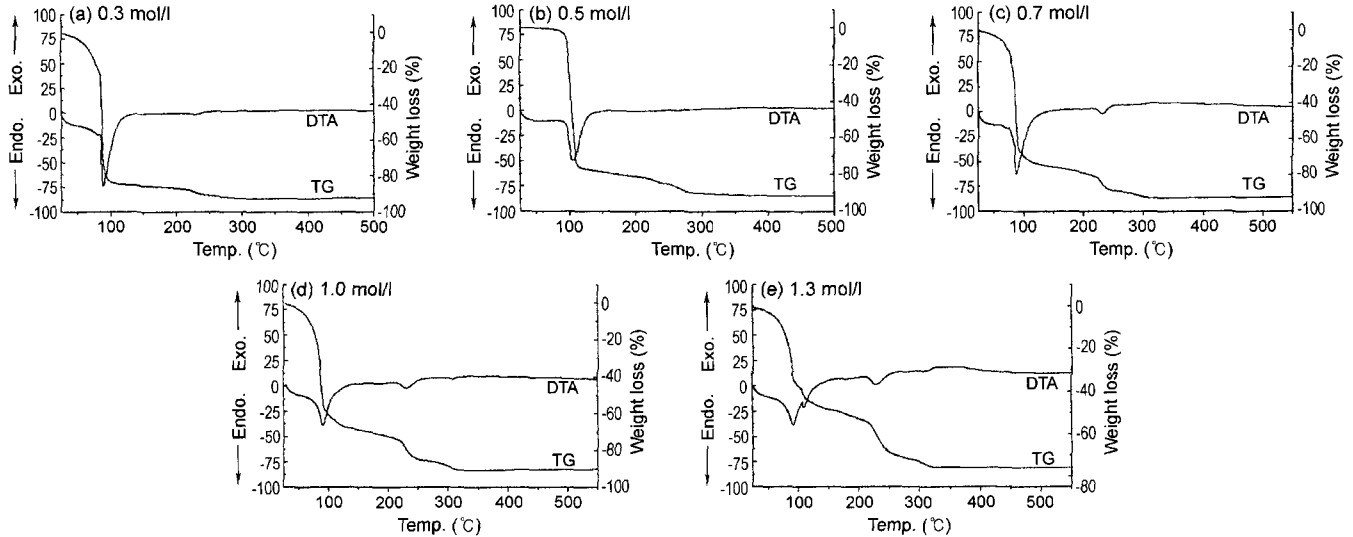


Fig. 2. TG/DTA curves of ZnO sol with Zn concentration.

sol 용액 합성시 첨가한 MEA의 분해 때문이다. MEA의 비등점은 약 170°C로 이 부근의 온도에서 수분의 증발량과 합해져 감소량이 많아지는 것을 볼 수 있다. 220°C 이후의 질량 감소는 zinc acetate의 열분해 온도가 약 240°C 부근으로 온도증가에 따라 질량이 지속적으로 감소한 것을 알 수 있다. Zn 농도가 증가할수록 열분해 량의 증가로 인해 고농도에서 뚜렷한 질량 감소를 볼 수 있다.

한편, 전체 질량 변화량을 보면 Zn 농도가 증가할수록 질량 변화가 감소함을 알 수 있다. 즉, 0.3 mol/l의 경우 최종 약 92.55%, 0.7 mol/l에서 92.3%, 1.0 mol/l은 90.5%의 질량 감소를 나타내었다. 그리고 1.3 mol/l에서는 총 질량 감소가 76%에 지나지 않았다. Zn 농도가 증가할수록 최종 질량 변화량이 감소하는데 이는 sol 용액 내에 존재하는 Zn의 양이 증가하기 때문이다. 그리고 1.0 mol/l의 경우 310°C 근처에서 약 90%의 질량 감소량을 보이며 1.3 mol/l은 75.5%의 질량 감소량을 보였다. Zn 농도가 증가할수록 용매의 충분한 분해가 일어나기 위해서 높은 온도가 필요함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 Zn 농도를 0.3, 0.5, 0.7, 1.0 mol/l, 그리고 1.3 mol/l로 변화시켜 glass 기판에 5회 코팅하여 post-heating 한 후 제조한 ZnO 박막의 XRD 결과이다. 모든 Zn 농도에서 (100), (002), 그리고 (101) 피크가 나타나며 다결정화된 박막임을 알 수 있다. Zn 농도가 0.3 mol/l에서 0.7 mol/l로 증가함에 따라 (100), (101) 면에 대한 피크가 감소한 반면 (002)면에 대한 강도는 현저하게 증가하였다. 0.7 mol/l의 용액을 사용하였을 때 (002)면으로의 결정성장이 뚜렷하다는 것을 알 수 있다. 즉, 다결정의 ZnO 박막이 기판에 수직으로 강한 c-축 배향을 나타낸다. 한편 1.0, 1.3 mol/l로 Zn 농도를 증가하게 되면 (100), (101)면의 강도가 증가하여 (002)면에 대한 피크의 상대 강도가 감소

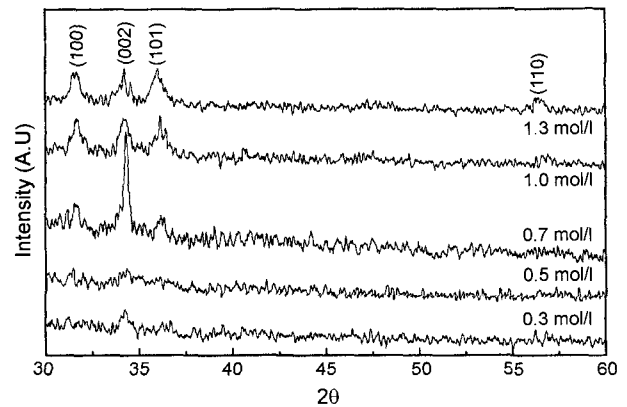


Fig. 3. XRD patterns of ZnO thin films after post-heating with Zn concentration.

함을 알 수 있다. Zn 농도를 높여 1.0, 1.3 mol/l가 되면 preheating 과정에서의 잔류 용매 유기물들이 post-heating 과정에서 c-축 방향으로의 결정성장을 억제하여 다결정화에 영향을 주는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 Zn 농도를 변화시켜 spin-coating 법으로 glass 기판 위에 5회 반복 코팅하여 250°C에서 10분간 preheating하고 650°C에서 1시간동안 post-heating한 ZnO 박막의 표면의 미세구조를 나타내었다. 전체 농도 범위에서 나노 입자를 갖는 나노구조를 나타내었다. 특히 Zn 농도가 0.7 mol/l에서 균일한 표면상태를 보였으며 결정립 크기가 가장 큰 것을 알 수 있다. 이는 X-ray 회절 피크에서 나타난 반치폭(Full Width Half Maximum : FWHM)이 0.7 mol/l에서 가장 작은 것과 잘 일치한다. Zn 농도가 증가할수록 결정립 크기가 증가하였으나 1.0 mol/l 이상에서 감소하였다. 이는 preheating 온도를 250°C에서 실시하였기 때문에 저 농도에서는 박막 내 잔류 유기물의 제거가 충분히 이

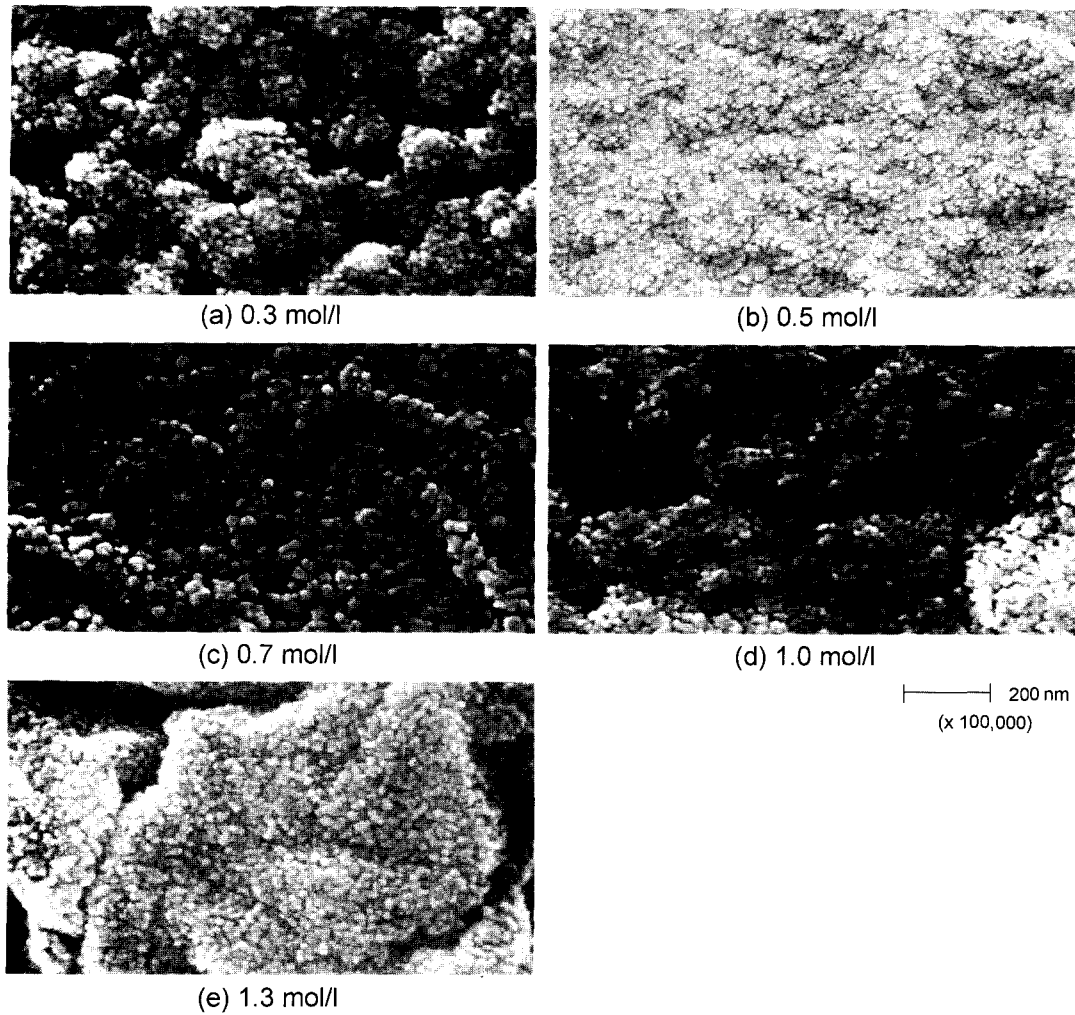


Fig. 4. SEM of surface morphology of ZnO thin films with Zn concentration : (a) 0.3 mol/l, (b) 0.5 mol/l, (c) 0.7 mol/l, (d) 1.0 mol/l, and (e) 1.3 mol/l.

루어져 결정 성장이 잘 이루어진 반면 고농도에서는 박막 내 잔류 유기물에 의한 결정 성장의 방해로 인해 결정립 크기가 감소하고 치밀도가 떨어지는 것으로 판단된다.

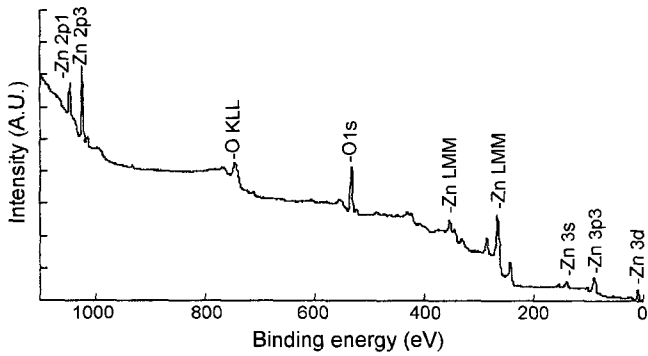
본 연구에서 ZnO 박막 내에 존재하는 Zn와 O의 상태를 XPS spectrum에서 Auger signal을 이용하여 조사하였다. Fig. 5는 Zn 농도에 따른 ZnO 박막의 wide range (0~1100 eV) scan spectrum (A)과 Zn ($L_{3}M_{45}M_{45}$)에 대한 narrow range scan (B)의 XPS 분석 결과를 나타내었다. ZnO 박막에 대한 XPS 분석 결과 오직 Zn과 O의 피크만 존재하며 다른 불순물의 혼입은 발생하지 않음을 알 수 있다.

AES signal의 major peak는 265.2 eV, shoulder peak는 261.5 eV에서 나타난다. 265.2 eV에 위치한 major peak은 ZnO 속에 존재하는 Zn ($L_{3}M_{45}M_{45}$)에 기인한 것으로 판단되며, 261.5 eV에 자리 잡은 shoulder peak는 ZnO 결정 내부에 interstitial atom으로 존재하는 금속성의 Zn ($L_{3}M_{45}M_{45}$)으로 나타났다. 이 분석 결과는 다른 ZnO 박막의 연구

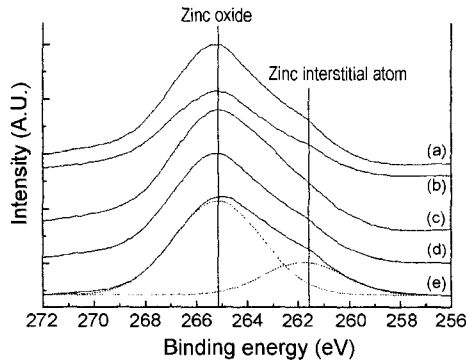
결과들과도 잘 일치함을 나타내었다.²⁴⁻²⁶⁾ 또한 Zn 농도가 0.7 mol/l까지 증가함에 따라 금속성의 Zn ($L_{3}M_{45}M_{45}$) Auger shoulder peak의 상대 강도가 감소하였고, 1.0 mol/l 이상에서는 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 6은 Zn 농도를 변화시켜 제조한 ZnO 박막을 실온의 공기 중 UV-vis. 350~800 nm 파장 범위에서 광투과율을 나타내었다. ZnO 박막의 광투과율은 Zn 농도 0.7 mol/l까지는 400~800 nm의 가시광 영역에서 77~90%의 높은 투과율을 나타내었다. 이처럼 0.3~0.7 mol/l 농도의 ZnO 박막은 400 nm에서 평균 85%의 투과율을 나타내었다. 그러나 Zn 농도를 1.0 mol/l 이상으로 증가시켰을 경우 광투과율이 1.0 mol/l의 경우 평균 67%, 1.3 mol/l에서는 약 52%로 급격히 감소하였다. 한편, 400 nm 이하의 자외선 영역에서 0.7 mol/l 이상의 농도를 갖는 ZnO 박막은 투과율이 5% 미만으로 우수한 자외선 차단 특성을 나타내었다.

XRD 분석 결과 0.3~0.7 mol/l로 Zn 농도가 증가할수록 (002) 면의 c-축 배향성이 증가하여 높은 광투과율의 한



(A) XPS spectra of wide range scan of ZnO thin films



(B) Auger peak of narrow range scan of ZnO thin films

Fig. 5. XPS spectra of wide range scan (A) and Auger peak of Zn $L_3M_{45}M_{45}$ (B) of ZnO thin films with Zn concentration : (a) 0.3 mol/l, (b) 0.5 mol/l, (c) 0.7 mol/l, (d) 1.0 mol/l, and (e) 1.3 mol/l.

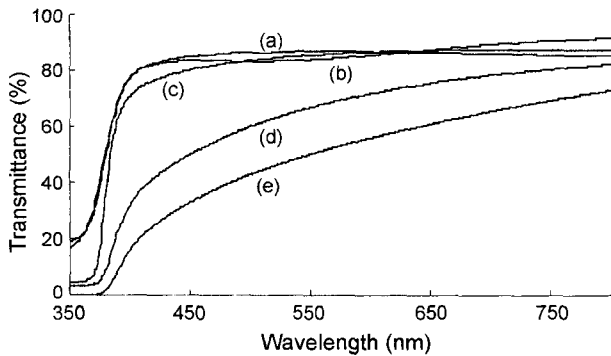


Fig. 6. Optical transmittance spectra of ZnO thin films with Zn concentration : (a) 0.3 mol/l, (b) 0.5 mol/l, (c) 0.7 mol/l, (d) 1.0 mol/l, and (e) 1.3 mol/l.

원인으로 생각된다. 1.0 mol/l 이상에서는 앞서 분석한 잔류 유기물로 인해 c-축으로의 결정 성장이 방해받아 다결정화되어 빛이 산란되어 광투과율이 감소하는 것으로 판단된다. 결국 1.0 mol/l 이상의 Zn 농도에서는 투명도가 급격히 감소한 것으로 나타났다.

Fig. 7은 ZnO 박막의 Zn 농도변화에 따른 400 nm에서의 투과율과 최고 투과율, 400~800 nm의 가시광 영역에서 평균 투과율, 그리고 400 nm 이하에서의 투과율의 변

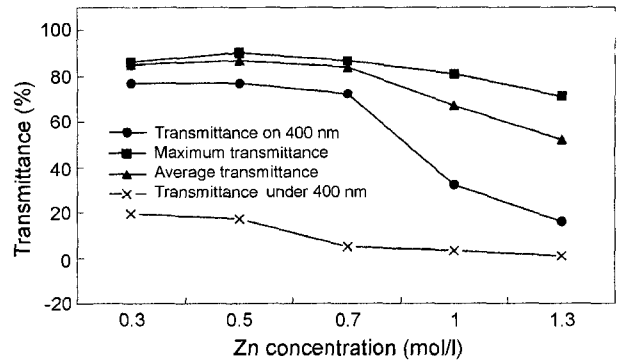


Fig. 7. Optical properties on UV-vis. ranges, maximum and average transmittance of ZnO thin films with Zn concentration.

화를 나타내었다. 0.7 mol/l까지는 일정한 투과율을 보이지만 1.0 mol/l 이상에서는 투과 특성이 감소하였다. 특히, 400 nm에서의 투과율을 보면 1.0 mol/l 이상에서 투과율이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 한편, 400 nm 이하의 자외선 영역에서 자외선 차단은 0.7 mol/l 이상의 Zn 농도에서 95% 이상으로 우수한 특성을 나타내었다.

Fig. 6에서 광흡수단이 360~372 nm에서 나타나며, Zn 농도에 따라 뚜렷한 변화를 보이는 것을 알 수 있다.

투과율 T 와 박막의 두께 d 에 의해 주어지는 흡수계수 $\alpha(\nu)$ 를 다음 식으로 나타낼 수 있다.²⁷⁾

$$\alpha(\nu) = 2.303 \log_{10}(1/T)/d \quad (1)$$

그리고 $\alpha(\nu)$ 가 10^4 cm^{-1} 을 넘을 때 다음 관계를 따른다.^{27,28)}

$$\alpha(\nu) = B(h\nu - E_{opt})^n/h\nu \quad (2)$$

여기에서 $h\nu$ 는 포톤 에너지, E_{opt} 는 광 밴드갭 에너지이다. B 는 10^5 과 10^6 cm^{-1} 사이에서 주어지는 상수이다.²⁸⁾ 값은 k -space에서 전자의 전이 형태에 따라 1, 2, 3, 1/2를 가진다. 식 (2)에서 각기 다른 n 값으로부터 좋은 선형을 나타내는 값을 찾을 때 $n=1$ 이 가장 적합한 값이었다. 이들로부터 구한 E_{opt} 값을 Fig. 8에 나타내었다. Zn 농도가 0.7 mol/l를 기점으로 해서 E_{opt} 가 증가했다가 다시 감소하는 것을 볼 수 있다. Zn 농도 변화에 따른 E_{opt} 를 보면 최저 3.07 eV에서 최대 3.22 eV의 값을 나타내었고 이 값들은 여러 공정 방법으로 증착된 ZnO 박막의 연구 결과들과 유사한 값을 보였다.^{13,29-30)}

비화학양론적인 ZnO 박막은 침입형 Zn 원자와 산소 공공에 의해 형성된 도너 level로부터 열적으로 여기된 캐리어를 가진 n-형 반도체라는 것이 알려져 있다. ZnO의 뛰어난 특성 중의 하나가 폭 넓은 저항률을 갖는 박막을 용이하게 실현할 수 있다는 것이다. 화학양론적인 조성을 갖는 벌크 상태의 ZnO는 고저항체로서 최대 $10^{25} \Omega\text{-cm}$

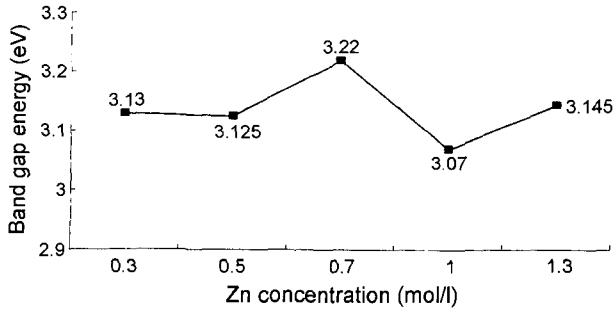


Fig. 8. Optical band gap energy of ZnO thin films with Zn concentration.

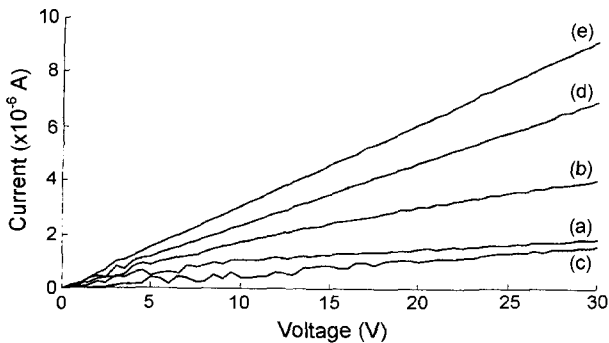


Fig. 9. I-V curves of ZnO thin films with Zn concentration : (a) 0.3 mol/l, (b) 0.5 mol/l, (c) 0.7 mol/l, (d) 1.0 mol/l, and (e) 1.3 mol/l.

까지의 비저항 값을 갖게 되는데, 이를 박막화 하는 과정에서 산소 공공 또는 Zn의 과잉 등과 같은 현상이 발생하여 비화학양론적인 조성을 갖는 막이 형성되고, 이에 의해 발생하는 캐리어들로 인해 그 비저항 값에 영향을 미친다.

Fig. 9는 ZnO 박막의 Zn 농도 변화에 따른 I-V 측정 결과이다. 측정은 직류 2단자 방식을 사용하였으며 ZnO 박막 표면에 전자빔 증착법을 사용하여 Cu 전극을 약 300 nm 두께로 증착시키고 In 와이어를 냉접하였다. I-V 측정 결과 Zn 농도가 증가할수록 전압 변화에 대한 전류는 선형적으로 증가하는 경향을 보였으며, 모두 전형적인 ohmic contact 특성을 나타내었다.

Fig. 10은 Zn 농도 변화에 따른 ZnO 박막의 전기 비저항 변화를 나타내었다. 비저항은 직류 2단자 법으로 구한 ZnO 박막의 저항 값에서 두께, 길이, 폭의 형상 인자를 고려하여 계산하였다. ZnO 박막의 전기 비저항은 0.7 mol/l 까지 Zn 농도가 증가함에 따라 비저항 값은 증가하였으나, 0.7 mol/l 이상의 농도에서는 감소하는 경향을 보였다. ZnO 박막의 전기적 특성은 성막 공정 및 증착 조건에 따라 화학양론적 조성의 상태, 박막 자체에 내포된 결함의 양, 박막의 결정 배향특성, 표면 조직 등의 많은 변수들에 의해 영향을 받는 것으로 보고 되고 있다.^{25,27,31)} 변수들로부터 직접적인 영향을 미치는 요소를 판단하기는 어

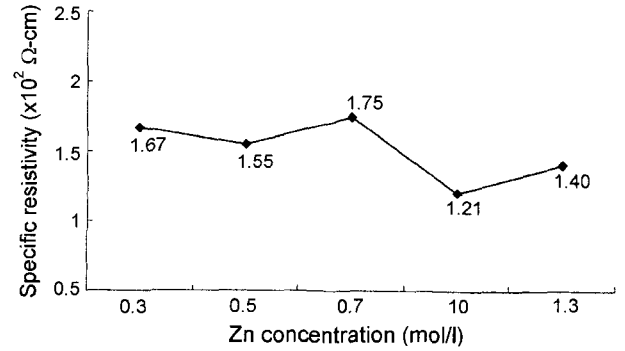


Fig. 10. Specific resistivity of ZnO thin films with Zn concentration.

렵지만 XPS 분석에서 Zn 농도 변화에 따른 Auger 신호 분석 결과 ZnO의 화학양론적 결합 상태와 침입형 Zn 원자간의 상대강도 변화 경향과 유사함을 나타낸다. 즉, 침입형 Zn 원자의 shoulder peak 상대 강도가 0.7 mol/l에서 가장 낮게 검출되어 전도 캐리어 농도의 감소가 예상되며, 전기 비저항은 최대를 보인 것으로 판단된다.

4. 결 론

출발 물질을 zinc acetate dihydrate - isopropanol - monoethanolamine (MEA)으로 한 용액으로부터 sol-gel spin coating 방법으로 ZnO 박막을 제조하였고, 그 박막의 구조, 광학 및 전기적 특성을 조사하였다.

ZnO sol의 열분석에서 3종류의 흡열 및 발열 반응이 다양한 온도 범위에서 나타났다. 특히 85~90°C의 저온에서 큰 질량의 감소가 발생하였으며, 이는 ZnO 박막의 저온 형성 가능성을 제시하였다. 0.7 mol/l 농도의 ZnO 박막은 기판 표면과 수직인 c-축 (002) 면이 가장 우수한 배향성을 보였으며, 균일한 나노입자 구조를 갖는 표면층을 형성하였다. UV-vis. 측정 결과, Zn 농도가 0.3에서 0.7 mol/l로 증가함에 따라 광투과도는 최고 92%까지 증가하였다. 반면, 1.0 mol/l 이상의 농도에서는 투과율이 70% 이하로 급격히 감소하였다. 이는 ZnO 박막의 c-축 결정 성장과 일치하였다. ZnO 박막의 전기적 특성은 I-V 측정 결과 ohmic contact의 특성을 보였으며, Zn 농도의 증가에 따라 비저항 값은 0.7 mol/l까지 175 $\Omega\text{-cm}$ 로 최대로 증가한 후, 그 이상의 농도에서 감소하였다. 이는 XPS 분석 결과 박막 내 침입형 Zn 원자의 농도에 영향을 받는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 성균관대학교 정보통신용 신기능성 소재 및 공정연구센터의 지원에 의한 것입니다.

REFERENCES

1. J. B. Webb, D. F. Williams, and M. Buchanan, "Transparent and Highly Conductive Films of ZnO Prepared by RF Reactive Magnetron Sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, **39** [8] 640-42 (1981).
2. M. J. Brett, R. W. McMahon, J. Affinito, and R. R. Parsons, "High Rate Planar Magnetron Deposition of Transparent, Conducting, and Heat Reflecting Films on Glass and Plastic," *J. Vac. Sci. Technol.*, **A1** [2] 352-55 (1983).
3. H. Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Takata, T. Mori, and N. Ogawa, "Aluminium Content Dependence of Milky Transparent Conducting ZnO:Al Films with Textured Surface Prepared by D.C. Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **246** 86-91 (1994).
4. J. A. Aranovich, D. Golmayo, A. L. Fehrenbruch, and R. H. Bube, "Photovoltaic Properties of ZnO/CdTe Heterojunctions Prepared by Spray Pyrolysis," *J. Appl. Phys.*, **51** [8] 4260-68 (1980).
5. Z. C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist, B. E. Sernelius, and K. F. Berggren, "Reactively Sputtered ZnO:Al Films for Energy-efficient Windows," *Thin Solid Films*, **164** 381-86 (1988).
6. S. Pizzini, N. Butta, D. Narducci, and M. Palladino, "Thick Film ZnO Resistive Gas Sensors: Analysis of their Stationary and Kinetic Behaviour," *J. Electrochem. Soc.*, **136** [7] 1945-48 (1989).
7. G. S. Kino and R. S. Wagner, "Theory of Interdigital Couplers on Nonpiezoelectric Substrates," *J. Appl. Phys.*, **44** [4] 1480-88 (1973).
8. Y. F. Chen, D. M. Bagnall, H. J. Koh, K. T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, "Plasma Assisted Molecular Beam Epitaxy of ZnO on c-plane Sapphire: Growth and Characterization," *J. Appl. Phys.*, **84** [7] 3912-18 (1998).
9. F. Quaranta, A. Valentini, and F. R. Rizzi, "Dual-ion-beam Sputter Deposition of ZnO Films," *J. Appl. Phys.*, **74** [1] 247-48 (1993).
10. A. J. C. Fiddes, K. Durose, and A. W. Brinkman, "Preparation of ZnO Films by Spray Pyrolysis," *J. Cryst. Growth*, **159** [1] 210-13 (1996).
11. M. Ohyama, H. Kozuka, and T. Yoko, "Sol-gel Preparation of ZnO Films with Extremely Preferred Orientation along (002) Plane from Zinc Acetate Solution," *Thin Solid Films*, **306** [1] 78-85 (1997).
12. D. Bao, H. Gu, and A. Kuang, "Sol-gel Derived c-axis Oriented ZnO Thin Films," *Thin Solid Films*, **312** 37-9 (1998).
13. V. Craciun, J. Elders, and J. G. E. Gardeniers, "Characteristics of High Quality ZnO Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **65** [23] 2963-65 (1994).
14. K. L. Narasimhan, S. P. Pai, V. R. Palkar, and R. Pinto, "High Quality Zinc Oxide Films by Pulsed Laser Ablation," *Thin Solid Films*, **295** 104-06 (1997).
15. S. K. Ghandhi, R. J. Field, and J. R. Shealy, "Highly Oriented Zinc Oxide Films Grown by the Oxidation of Diethylzinc," *Appl. Phys. Lett.*, **37** [5] 449-51 (1980).
16. A. P. Roth and D. F. Williams, "Properties of Zinc Oxide Films Prepared by the Oxidation of Diethyl Zinc," *J. Appl. Phys.*, **52** [11] 6685-92 (1981).
17. Y. Natsume, H. Sakata, T. Hirayama, and H. Yanagida, "Low-temperature Conductivity of ZnO Films Prepared by Chemical Vapor Deposition," *J. Appl. Phys.*, **72** [9] 4203-07 (1992).
18. C. K. Ong and S. J. Wang, "In situ RHEED Monitor of the Growth of Epitaxial Anatase TiO₂ Thin Films," *Appl. Surf. Sci.*, **185** 47-51 (2001).
19. A. Kuroyanagi, "Properties of Aluminum-doped ZnO Thin Films Grown by Electron Beam Evaporation," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** 219-22 (1989).
20. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing," Academic press, New York (1990).
21. S. M. Hyun, K. H. Kim, and B. H. Kim, "Preparation and Characterization of Al-doped ZnO Transparent Conducting Thin Film by Sol-gel Processing," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [2] 149-54 (1996).
22. B. O. Park, K. H. Ko, and J. H. Lee, "Electrical and Optical Properties of ZnO Transparent Conducting Films by the Sol-gel Method," *J. Cryst. Growth*, **247** 119-25 (2003).
23. S. S. Kim, K. W. Jang, and I. S. Kim, "Characteristics of c-axis Oriented Sol-gel Derived ZnO Films," *J. Kor. Asso. Cryst. Growth*, **11** [2] 49-55 (2001).
24. Y. Natsume and H. Sakata, "Electrical and Optical Properties of Zinc Oxide Films Post-annealed in H₂ after Fabrication by Sol-gel Process," *Mater. Chem. Phys.*, **78** [1] 170-76 (2002).
25. Y. Natsume and H. Sakata, "Zinc Oxide Films Prepared by Sol-gel Spin-coating," *Thin Solid Films*, **372** 30-6 (2000).
26. M. Chen *et al.*, "X-ray Photoelectron Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy studies of Al-doped ZnO Films," *Appl. Surf. Sci.*, **158** 134-40 (2000).
27. S. B. Majumder, M. Jain, P. S. Dobal, and R. S. Katiyar, "Investigations on Solution Derived Aluminium Doped Zinc Oxide Thin Films," *Mater. Sci. and Eng.*, **B 103** [1] 16-25 (2003).
28. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, 2nd Ed., Clarendon Press, Oxford, pp. 272-75 (1979).
29. Y. Natsume, H. Sakata, and T. Hirayama, *Phys. Stat. Sol.*, **A 148** [2] 485-95 (1995).
30. J. Aranovich, A. Ortiz, and R. H. Bube, "Optical and Electrical Properties of ZnO Films Prepared by Spray Pyrolysis for Solar Cell Applications," *J. Vac. Sci. Technol.*, **16** [4] 994-1003 (1979).
31. R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, and J. R. Ramos-Barrado, "Growth of Pure ZnO Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis on Silicon," *J. Cryst. Growth*, **247** 497-504 (2003).