

초음파 분무 열분해법으로 제조한 ZnO막의 전기적, 구조적 특성에 미치는 In첨가 효과

In-doping effects on the Structural and Electrical Properties of ZnO Films prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis

심대근, 양영신, 마대영
(DAE KEUN SHIM, YOUNG SHIN YANG, TAE YOUNG MA)

Abstract

Zinc oxide(ZnO) films were prepared by ultrasonic spray pyrolysis on indium (In) films deposited by evaporation and subsequently submitted to rapid thermal annealing (RTA). The RTA was processed in air or a vacuum ambient. The crystallographic properties and surface morphologies of the films were characterized before and after the RTA by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy(SEM), respectively. The resistivity variation of the films with RTA temperature and time was measured by the 4-point probe method. Auger electron spectroscopy(AES) was carried out to figure out the distribution of indium atoms in the ZnO films. The resistivity of the ZnO on In(ZnO/In) films decreased to $2 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ by diffusion of the In. The In diffusion into the ZnO films roughened the surface of the ZnO films. The results of depth profile by AES showed a hump of In atoms around ZnO/In interface after the RTA at 800°C, which disappeared by the RTA at 1000°C. The effects of temperature, time and ambient during the RTA on the structural and electrical properties of the ZnO/In films were discussed.

Key Words : ZnO film, Ultrasonic spray pyrolysis, RTA

1. 서론

ZnO막은 실용성에 대해 가스센서 [1], 투명전극 (Transparent electrodes) [2], 압전소자(Piezoelectric devices) [3], 표면탄성파소자(SAW, Surface Acoustic Wave devices) [4] 등으로 널리 연구하여 왔다. 특히 ZnO막은 도핑에의 유화성(amenability) [5], 저가, 수소분위기 내에서의 무독성과 안정성 [6]

때문에 투명도전막과 가스센서로써 많은 관심을 끌고 있다. 투명전극이나 가스센서로 사용된 ZnO막은 막의 구조적, 전기적 특성을 변화시키기 위해 불순물을 첨가하였다. 그러한 도핑된 ZnO막들 가운데 In이 도핑된 ZnO막(ZnO:In)은 가스센서 [7]와 투명전극 [8]에 관한 좋은 candidate로써 보고되고있다. 분무 열분해법(spray pyrolysis) [9], 고주파 전자관 스퍼터링법(rf magnetron sputtering) [10], 졸겔법(Sol-Gel) [11] 그리고 유기금속 화학증착법(MOCVD, metal organic chemical vapor deposition) [12]과 같은 많은 기술들이 도핑시킨 ZnO막을 제조하기 위해 사용되었다. 최근 몇몇 연구자 [13]들은 ZnO막이 USP(ultrasonic spray

* 경상대학교 전기공학과
(경남 진주시 가좌동 경상대학교,
Fax: 055-759-2723
E-mail : tyoma@nongae.gs.u.ac.kr)

pyrolysis)에 의해 쉽게 성장될 수 있다고 보고하였다. USP기술은 장치의 간단함과 사용원료의 낮은 가격 때문에 매우 유용한 방법으로 생각된다.

USP에서 ZnO:In막에 대한 USP소스로써는 알코올 용액에 희석시킨 초산아연(zinc acetate)와 염화인듐(indium chloride)을 사용하였다. 그렇지만 우리는 인듐이 포함된 용액으로 ZnO:In막을 제조하는 것은 불순물 분포의 재현성과 균질성 관점에서 효과적이지 않다는 것을 알았다.

본 연구에서는 ZnO:In막에 대한 새로운 공정을 제시한다. 우리는 열적 진공 증착법으로 증착시킨 In막 위에 USP법으로 ZnO막을 성장시켰다. ZnO/In막은 RTA장치로 열처리하였다. 이 장치는 In원자들의 확산으로 ZnO:In막을 만든다. ZnO/In막의 구조적, 형태적, 전기적 특성에 대한 RTA의 영향을 연구하였고 RTA에 의한 In원자들의 재분포를 관찰하였다.

2. 실험 절차(experimental procedure)

이산화규소(SiO₂, Silicon dioxide)가 입혀진 Si wafer를 기판으로 사용하였다. 약 10[nm] 두께의 In막을 열적 진공 증착법으로 기판 위에 증착하였다. 약 300[nm] 두께의 ZnO막을 USP법으로 In막 위에 성장시켰다. USP장치의 특징은 다른 연구에서도 설명되었다. USP공정에서 메탄올(methanol)에 희석된 zinc acetate를 zinc 전구체(precursor)로 선택하였다. 메탄올내의 zinc acetate의 농도는 0.03[mol/l]이다. 미립자화된 용액의 의한 aerosol은 반송가스인 질소 가스에 의해 운반되어졌다. 반송가스의 흐름율(flow rate)는 1[l/min]이고 기판온도는 230°C로 하였다. ZnO막 내부에 In원자들을 확산시키기 위하여 RTA장치(MILA-3000, ULVAC)속에서 ZnO/In막을 열처리하였다. 열처리 온도는 600°C, 800°C, 1000°C이고 열처리 시간은 10[sec]에서 4[min]까지 변화시켰다. 막두께는 α -step(Tencor Instruments 500)을 사용하여 측정하였다. XRD와 SEM은 막의 결정학적 특성들과 형태학적 특성들을 조사하기 위해 사용하였다. X-선원은 CuK α ($\lambda=0.1542$ [nm])를 사용하였고 주사각은 20°에서 60°까지로 하였다. 막의 비저항은 4단자법으로 측정하였다. RTA에 의한 In분포의 변화는 AES로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰(results and discussion)

그림 1은 다양한 온도에서 RTA로 열처리한 ZnO막

들의 XRD 스펙트럼을 보인다. 800°C에서 30[sec]동

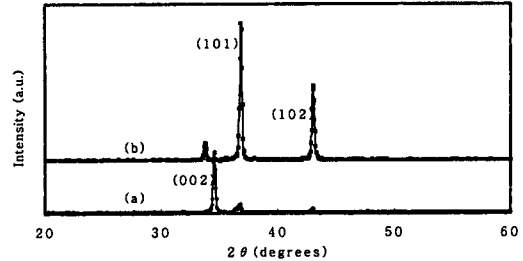


그림 1. (a) 800[°C], (b) 1000[°C]에서 30[sec]동안 열처리한 ZnO막의 XRD 스펙트럼

Fig. 1. XRD spectra of ZnO films annealed at (a) 800[°C] and (b) 1000[°C] for 30[sec]

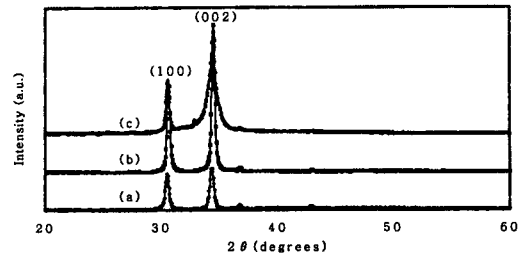


그림 2. (a) 600[°C], (b) 800[°C], (c) 1000[°C]에서 30[sec]동안 열처리한 ZnO/In막의 XRD 스펙트럼

Fig. 2. XRD spectra of ZnO/In films annealed at (a) 600[°C], (b) 800[°C] and (c) 1000[°C] for 30[sec]

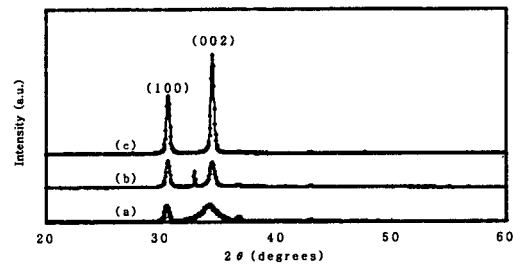
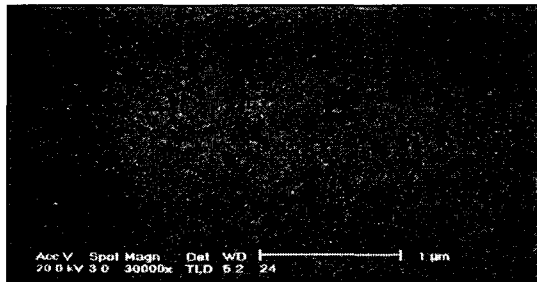


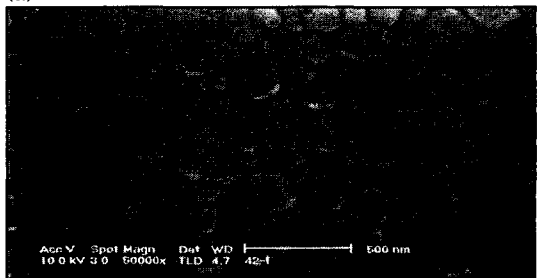
그림 3. (a) 800[°C], (b) 1000[°C]에서 30[sec] 진공분위기내에서 열처리한 ZnO/In막의 XRD 스펙트럼, (c) 800[°C]에서 30[sec]동안 공기분위기내에서 열처리한 ZnO/In막의 XRD 스펙트럼

Fig. 3. XRD spectra of ZnO/In films annealed at (a) 800[°C] and (b) 1000[°C] for 30[sec] in a vacuum. The XRD pattern of the ZnO/In film annealed at 800[°C] in air is shown in (c).

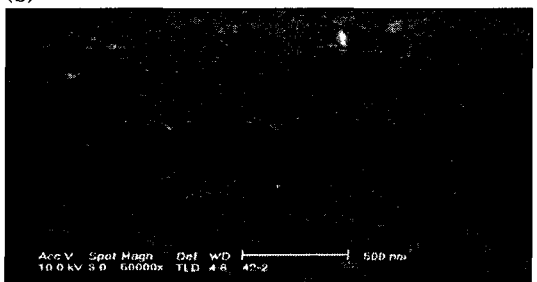
안의 RTA는 기판에 대해 수직인 (002)축에 대해 우선배향성에서의 증가를 이끈다. 한편 ZnO powder에서 (101) 피크가 우세하게 1000[°C]에서 30[sec]동안 열처리한 막에서 나타났다. RTA온도에 대한 ZnO/In막의 XRD pattern의 변화는 그림 2에서 보여진다. 막은 각각 600°C, 800°C, 1000°C에서 30[sec]동안 열처리되었다. 그림 2에서 주목할만 한 것은(100)막의 피크 강도는 기판에 수평이고 (002)막은 기판에 수직으로 분포된 것이다. 800°C 보다 높은 열처리온도는 ZnO/In막의 결정성을 나빠지게하는것같다. RTA에 대한 분위기효과를 조사하기위해 진공에서 ZnO/In막을 열처리했다. 진공에서 열처리된 ZnO/In막의 XRD피크는 그림 3에서 보였다. XRD피크로부터 진공에서의 활발한 확산과정은 In이 도핑된 ZnO막의 재결정화를 늦게하는것으로 사료된다.



(a)



(b)

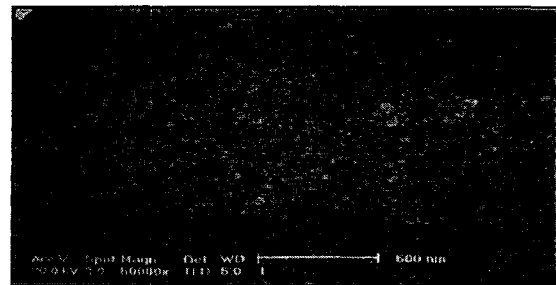


(c)

그림 4. (a) 실온, (b) 800[°C], (c) 1000[°C]에서 30[sec]동안 열처리한 ZnO막의 SEM사진
Fig. 4 SEM images of ZnO films annealed at (a) room temperature, (b) 800[°C] and (c) 1000[°C] for

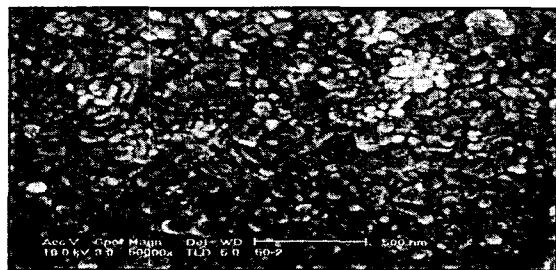
30[sec]

그림 4는 그림 1에 해당하는 ZnO막의 SEM사진을 보인다. 성장되기전의 ZnO막은 비정질구조로 나타난다. RTA공정에 의해 미세구조는 매우 뚜렷한 입계 (grain boundary)들을 가지는 원반형의 육방정계구조로 바뀐다. 막의 입자크기(=입도, grain size)는 1000°C에서 30[sec]동안 열처리되어 247[nm]로 증가한다.



(a)

(b)



(c)

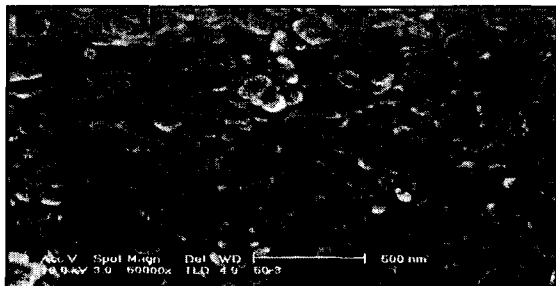
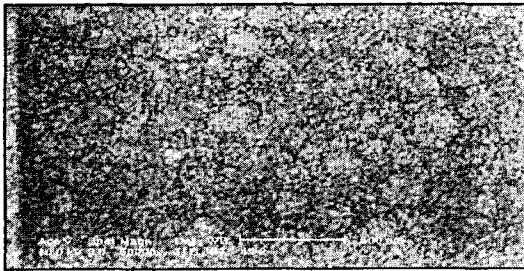


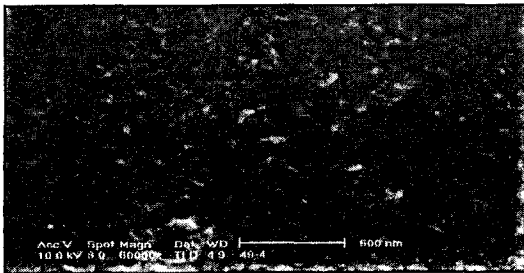
그림 5. (a) 600[°C], (b) 800[°C], (c) 1000[°C]에서 30[sec]동안 열처리한 ZnO/In막의 SEM사진
Fig. 5. SEM images of ZnO/In films annealed at (a) 600[°C], (b) 800[°C] and (c) 1000[°C] for 30[sec]

다양한 온도에서 급속열처리된 ZnO/In막의 SEM사진은 그림 5에서 보였다. 600°C에서 열처리된 막은 미세한 입자들을 보인다. 입자크기는 RTA공정 온도가 상승함에 따라 증가한다. RTA에 의한 ZnO와 ZnO/In막사이의 입자의 형태는 큰 차이가 있다. 그

림 5에서 보인 것 처럼 ZnO/In막은 임의의 형태를 가지는 작은 입자덩어리(=집괴, conglomeration)를 보인다. 그림 4와 그림 5를 비교하면 ZnO막 내부로의 In의 확산은 입자들의 육방정계형상으로서의 성장을 막는다. 이것은 막의 표면형태를 거칠게 한다. 그림 6은 진공에서 열처리된 ZnO/In의 SEM사진을 보인다. 그림 6에서는 명백한 입계는 찾을 수 없다. 이것은 그림 3의 XRD결과와 일치한다.



(a)



(b)

그림 6. (a) 800[°C], (b) 1000[°C]에서 30[sec]동안 진공분위기에서 열처리한 ZnO/In막의 SEM사진

Fig. 6. SEM images of ZnO/In films annealed at (a) 800[°C] and (b) 1000[°C] (c) 1000[°C] for 30[sec]

4. 결론

약 10[nm]두께의 In막위에 USP로 제조된 ZnO막은 공기와 진공분위기에서 RTA에 의해 열처리되었다. 열처리되기전의 ZnO/In막은 순수한 다결정 구조를 가진다. 그렇지만 (100)과 (200)방향의 XRD피크는 RTA처리후 두드러지게 나타났다. 800°C보다 높은 열처리온도에서는 ZnO/In막의 결정이 나빠지게 되었다. RTA시간증가에 의한 결정 강화의 증거는 관찰되지 않았다. 진공에서의 활발한 확산 공정은 In이 도핑된 ZnO막의 재결정화를 느리게한다.

ZnO막 내부로의 In의 확산은 입자들의 육방정계형상으로서의 성장을 막는다. 이것은 막의 표면형태를 거칠게 한다. 800°C와 1000°C에서 열처리된 막의 비저항은 각각 40[sec]와 10[sec]의 RTA시간에서 최소

값에 도달하고 다시 증가된다. 전자들은 ZnO막내에 도핑된 In원자로부터 생성되고 RTA에 의하여 커진 입자들은 막의 비저항을 감소시키는 반면 RTA동안 ZnO막에 대한 산소보상과 In원자들의 외부확산(out-diffusion)은 막의 비저항을 증가시키는 것으로 생각된다. 우리는 RTA공정으로 In도핑에 의한 ZnO막의 표면 형태와 비저항을 바꿀수 있다. 이것은 ZnO막의 응용성을 넓히게 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 전력기술 기초연구비(#00-004)의 지원으로 수행되었음.

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 (1995) 610.
- [2] T. Y. Ma, S. C. Lee, *J. Mater. Sci.* 11 (2000) 305.
- [3] J. G. E. Gardeniers, Z. M. Rittersma, G. J. Burger, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 7844.
- [4] S. J. Chang, Y. K. Su, Y. P. Shei, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13 (1995) 385.
- [5] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 125 (1986) 1776.
- [6] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar and K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.* 49 (1989) 394.
- [7] G. Sberveglieri, S. Groppelli, P. Nelli, A. Tintinelli, G. Giunta, *Sensor Actuat. B-Chem.* 24/25 (1995) 588.
- [8] H. Gomez, A. Maildonado, R. Asomoza, E. P. Zironi, J. Canetas-Ortega, J. Palacios-Gomez, *Thin Solid Films* 293 (1997) 117.
- [9] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, E. P. Zironi, J. Richards, *Thin Solid Films* 333 (1998) 196.
- [10] S. Takada, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 4739.
- [11] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, *Thin Solid Films* 306 (1997) 78.
- [12] N. D. Kumar, M. N. Kamala Sanan, S. Chandra, *Appl. Phys. Lett.* 65 (1994) 1373.
- [13] A. Tiburcio-Silver, J. C. Joubert, M. Labeau, *Thin Solid Films* 197 (1991) 195.