

## 분무열분해법에 의한 ZnO:In 박막의 구조와 전기적 특성

서동주\* · 박선흠\*

조선대학교 과학교육학부(물리전공), \*여수공업대학  
(논문접수일 : 2001년 3월 3일)

### Structural and electrical properties of ZnO:In films deposited on glass substrates by a spray pyrolysis method

Dong Ju Seo\* and Sun Hum Park\*

Department of Science Education (Physics Major), Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

\*Yusu Technical College, Yusu, Korea

(Received March 3, 2001)

#### 요 약

분무열분해법으로 유리기판 위에 ZnO와 ZnO:In 박막을 성장시켰다. 성장된 ZnO 박막은 hexagonal 구조를 이루고, 격자상수  $a=3.242 \text{ \AA}$ ,  $c=5.237 \text{ \AA}$  였고, (002) 방향으로 선택 성장되었다. In을 0~6.03 at. % 불순물로 첨가하여 성장시킨 ZnO:In 박막은 ZnO 박막의 결정구조와 같고 격자상수가 약간 증가하였다. ZnO:In 박막의 금속 이온의 비는 분무용액의 금속 이온의 비와 거의 일치하였다. ZnO:In 박막의 최소 비저항과 최대 운반자 농도는 In를 2.76 at. % 불순물로 첨가하여 성장시킨 경우였는데, 그 값은 각각  $19.1 \text{ \Omega} \cdot \text{cm}$ ,  $2.11 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  이었다. In를 3.93 at. % 불순물로 첨가하여 성장시킨 ZnO:In 박막 경우 400~800 nm 영역에서의 광투과율은 95% 이상이였다.

#### Abstract

ZnO and ZnO:In films were deposited on the glass substrates by a spray pyrolysis method. It is found that ZnO films were polycrystalline with the preferred orientation (002) and have a hexagonal structure with lattice constants of  $a=3.242 \text{ \AA}$  and  $c=5.237 \text{ \AA}$ . The crystalline structure of ZnO:In films deposited at the In content of 0~6.03 at. % were the same as that of ZnO films, but its lattice constants was slightly larger than those of ZnO films. The relative atomic ratios of metal ion of ZnO:In films were in accordance with those of the spray solution within the experimental error. The minimum resistivity of  $19.1 \text{ \Omega} \cdot \text{cm}$  and the maximum carrier concentration of  $2.11 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  obtained from the ZnO:In films when In content was 2.76 at. %. The optical transmission of the sample grown at the In content of 3.93 at. % was about 95% in the wavelength between 400 and 800 nm.

#### 1. 서 론

낮은 전기저항을 갖는 투명한 전도성 박막은 panel display [1], 전자발광소자 [2], 박막트랜지스터 [3], 태양전지 [4] 등 광전자소자로서 많이 이용되고 있다. 주위환경에 안정하고 가시광선영역에서 광투과율이

좋고, 전기전도도가 좋은 투명한 전도성 산화물은 광전자소자의 성능을 향상시킬 수 있는 물질이다. ZnO 박막은 광학적 에너지 갭이 약 3.3 eV인 투명한 반도체 박막으로서 광전소자 [5], 가스검출기 [6,7] 등에 이용되고 있으며, ZnO 박막에 Ga, Al, B, In 등을 불순물로 미량 첨가하여 투명한 전극으로 사용

하고 있다. ZnO 박막은 rf sputtering [8], MOCVD [9], laser ablation [10], spray pyrolysis [11] 등으로 성장시킬 수 있으며 ZnO 박막의 비저항을 작게 하기 위하여 화학적 조성을 조절하기보다는 불순물을 소량 첨가하여 박막의 비저항을 조절하는 것이 더 편리하다고 T. Minami 등 [12]은 보고하였다.

본 연구에서는 분무열분해법으로 ZnO와 ZnO:In 박막을 유리기판 위에 성장시켜 성장온도 변화와 성장된 ZnO:In 박막의 In 함량에 따른 결정구조와 표면 morphology는 XRD(x-ray diffraction)와 SEM(scanning electron microscope)으로 조사하였고, 박막의 화학적 조성은 EDX(energy dispersive x-ray analysis)로 확인하였으며, van der pauw 법으로 Hall 효과를 측정하여 전기적 특성 그리고 UV-NIR spectrophotometer로 시료의 광투과율을 측정하여 ZnO:In 박막의 광전기적 물성을 규명하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 ZnO:In 박막 제조

분무열분해법으로 ZnO와 ZnO:In 박막을 유리기판(Coning 7059)위에 성장시켰다. ZnO박막 성장시 사용한 시약은 ZnCl<sub>2</sub>, 증류수이며, 분무용액의 농도는 0.01M 이었다. 유리기판은 화학세척, 초음파세척, 증류수세척을 하여 질소로 건조시킨 후 전기로 안에 있는 기판 지지대 위에 올려놓고 온도를 350~420°C 범위에서 10°C씩 변화시키면서 노즐이 이중으로 되어있는 분무장치를 이용하여 매 분당 2 cc의 분무율로 박막성장용 수용액을 분무한 후 냉각시키면 투명한 전도성 박막인 ZnO 박막이 성장되었다. ZnO:In 박막은 유리기판의 온도를 400°C로 일정하게 유지하면서 ZnO 박막 성장과 동일한 방법으로 ZnO 박막 성장용 수용액에 InCl<sub>3</sub>을 미량 첨가하여 In의 atomic percent(at. %) 변화에 따른 ZnO:In 박막을 성장시켰다.

### 2.2 ZnO:In 박막의 특성 측정

제조된 ZnO:In 박막의 In의 at. % 변화에 따른 결정구조는 x-ray diffractometer를 사용하여 특성파장

1.5405 Å(CuK α), 2θ는 10°~70° 범위에서 측정된 x-선 회절무늬 피크로부터 분석하였다. 시료의 표면 morphology는 주사전자현미경으로 관찰하였고, 제조된 ZnO:In 박막의 화학양론적 조성비는 EDX 스펙트럼으로부터 얻은 Zn, In, O의 피크의 면적을 환산하여 결정하였다. 시료의 전기비저항과 이동도, 운반자 농도는 van der Pauw 법으로 실온에서 측정하였고 이때 인가된 자기장의 세기는 3000 Gauss 였다. 시료의 광투과율은 UV-NIR Spectrophotometer를 이용하여 300~800 nm 영역에서 실온에서 측정하였다.

## 3. 측정결과 및 고찰

### 3.1 ZnO:In 박막의 결정구조

제조된 ZnO 박막의 성장 온도에 따른 x-선 회절 무늬는 그림 1과 같다. 그림 1에 나타낸 바와 같이 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g)는 유리 기판의 온도를 340°C, 350°C, 360°C, 380°C, 400°C, 420°C, 440°C로 유지되면서 성장시킨 시료의 x-선 회절무늬로서 (100), (002), (101), (102), (110), (112) 면 등이 성장되어 다결정 형태로 박막이 성장됨을 알 수 있다. 시료의 성장온도가 증가함에 따라 (101)면의 피크세기가 점차 감소하는 반면 (002)면의 피크세기가 증가함을 알 수 있고, 400°C에서 성장한 시료의 경우 기판에 수직인 c축 방향의 (002)면의 뚜렷한 결정성장을 나타내 보이고 있다. 이 결과는 P. Pushparajah 등 [13]이 분무열분해법으로 유리기판 위에 ZnO와 ZnO:Li 박막을 성장하여 측정된 x-선 실험결과와도 일치하였으며 시료의 결정성은 기판의 온도, 기판과 분무기의 노즐과 기판과의 거리 등에 의존함을 알 수 있었다. x-선 회절무늬를 JCPDS 카드(36-1451)와 비교한 결과 제조된 ZnO 박막은 hexagonal 구조로 성장되었고, 격자상수는 a=3.242 Å, c=5.237 Å 이었다. 기판의 온도를 420°C 이상으로 유지하면서 성장한 ZnO 박막은 (002), (101)면의 피크가 급격히 감소하여 microcrystal 형태의 x-선 회절무늬를 나타내 보이고 있다. 그러므로 본 연구에서 ZnO 박막의 성장온도는 400°C가 적당하다고 판단된다.

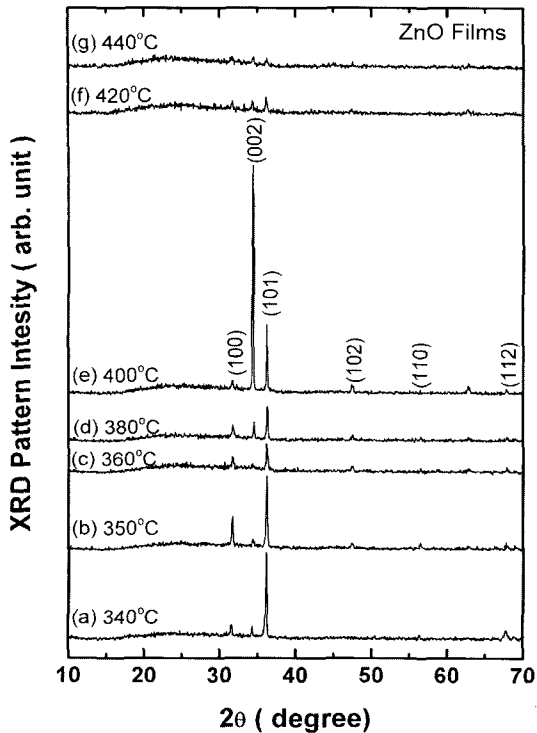


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of ZnO films deposited by a spray pyrolysis. (a) 340°C, (b) 350°C, (c) 360°C, (d) 380°C, (e) 400°C, (f) 420°C, (g) 440°C.

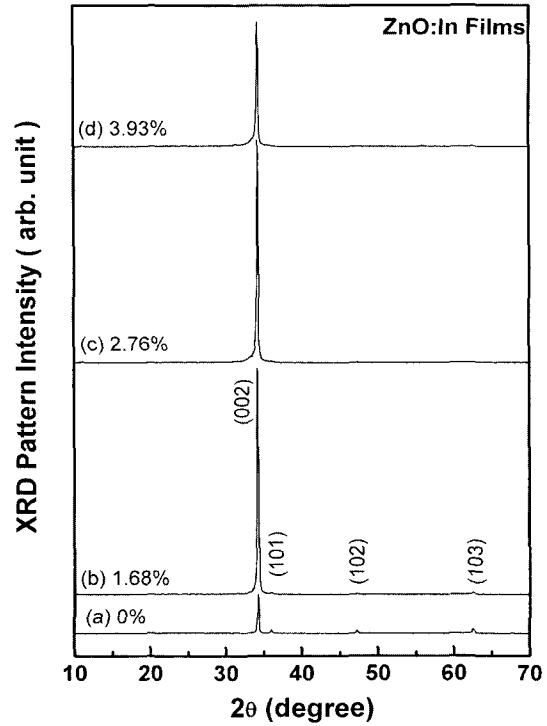


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of ZnO:In films deposited by a spray pyrolysis. (a) 0at. %, (b) 1.68at. %, (c) 2.76at. %, and (d) 3.93at. %.

기판의 온도를 400°C로 일정하게 유지하면서 제조된 ZnO:In 박막의 In의 at. %에 따른 x-선 회절무늬는 그림 2와 같다. 그림 2에 나타난 바와 같이 (a), (b), (c), (d)는 In의 at. %을 0%, 1.68%, 2.76%, 3.93%로 유지하면서 성장시킨 시료의 x-선 회절무늬이다. 본 실험에서 불순물로 첨가한 In의 at. % 범위 내에서 In이 증가함에 따라 기판에 수직인 c-축 방향인 (002)면의 뚜렷한 결정성장방향을 나타내 보이고 있으며 거의 단결정 형태로 박막이 형성됨을 알 수 있다. (002)면의 예리한 피크는 박막의 grain의 크기가 증가하여 x-선 회절무늬의 피크가 증가한 사실에 기인한다고 할 수 있다. (002)면의 회절 피크의 세기와 반치폭(FWHM)폭으로부터 계산된 시료의 결정성은 ZnO 박막에 불순물로 첨가한 In이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었다. 시료의 미세한 결정립의 크기는 Debye-Scherrer 식 [14]

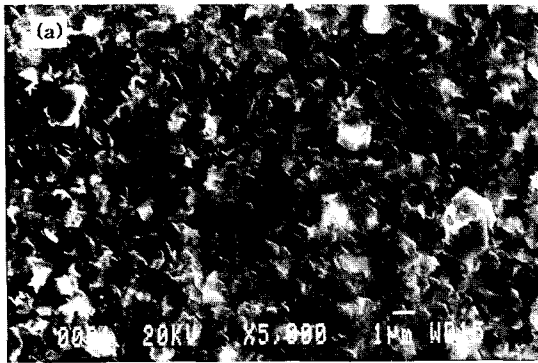
$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (1)$$

으로부터 계산 할 수 있다. 여기서 t는 결정입자의 크기, B는 x-선 회절무늬 피크의 최대강도의 1/2이 되는 곳에서 측정된 회절선의 반치폭,  $\lambda$ 는 x-선 회절무늬 피크의 위치이다. 그림 2(a), (b), (c), (d)의 결과와 식 (1)로부터 계산한 ZnO:In 박막의 결정립의 크기는 각각 4.45 Å, 5.274 Å, 6.20 Å, 5.15 Å 이었다. ZnO 박막에 In이 미량 불순물로 첨가됨에 따라 (002)면의 x-선 회절무늬 피크가 미세하게 이동함을 알 수 있는데, 이것은 Zn의 이온반경 (74 pm) 보다는 불순물로 미량 첨가한 In의 이온반경(+1가인 경우 81 pm, +3가인 경우 132 pm)이 더 크기 때문에 ZnO:In 박막의 격자상수가 약간 증가함을 알 수 있다.

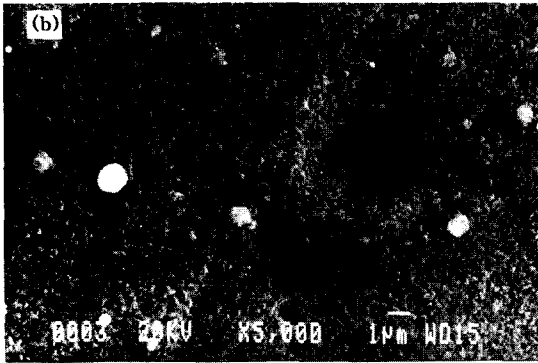
### 3.2 ZnO:In 박막의 표면 morphology 와 화학적 조성

제조된 ZnO:In 박막의 In의 at. %에 따른 주사전자현미경으로 관찰한 표면의 사진은 그림 3과 같다.

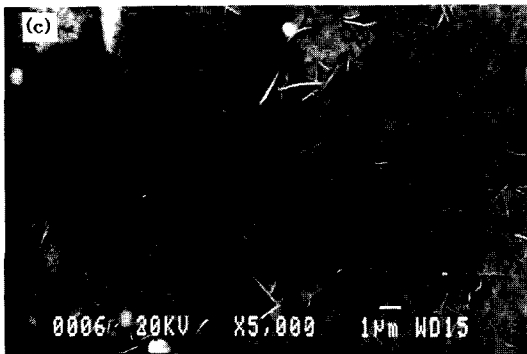
그림 3에 나타낸 바와 같이 (a), (b), (c)는 In의 at. % 을 0%, 2.76%, 6.03%로 유지하면서 성장시킨 시료의 표면형태이다. 모든 시료가 거울면처럼 미끄럽지만 표면형태의 특성은 아주 다르다. In를 2.76%로 첨가하여 성장시킨 ZnO:In 박막은 알갱이가 둥근 모양으로 표면으로 표면에 형성됨을 알 수 있다. 시료



(a) 0 at. %



(b) 2.76 at. %



(c) 6.03 at. %

Fig 3. Surface morphology of ZnO:In films.

내에서 불순물로 첨가한 In이 증가함에 따라 표면 형태는 grain의 밀도가 증가하여, grain의 경계는 작아짐을 알 수 있다.

In를 2.76 at. % 불순물로 첨가하여 제조한 ZnO:In 박막의 Zn, In, O의 EDX 스펙트럼은 그림 4와 같다. 그림 4에 나타낸 바와 같이 Zn, In, O의 피크의 면적을 환산하여 결정된 시료의 화학양론적 조성비, 즉 Zn:In:O의 비는 59.16:1.68:35.29임을 알 수 있었고, In의 다른 at. %에서 제조한 ZnO:In 박막의 화학양론적 조성은 표 1에 요약하였다. 시료의 금속이온의 비는 시료를 제조할 때 사용한 분무용액의 금속 이온의 비와 실험 오차 범위 내에서 거의 일치하였다.

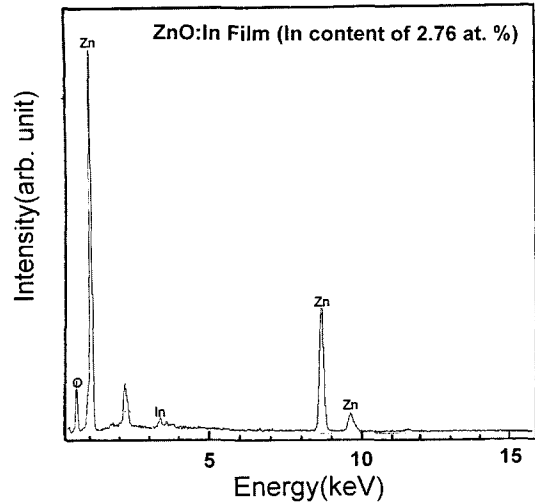


Fig 4. EDX spectrum of ZnO:In films deposited at the In content of 2.76%.

Table 1 EDX results of ZnO:In films.

Sample	Solution	Atomic ratio of samples(at. %)			
		O	In	Zn	In/(In+Zn) ratio
ZIO-1	0	34.46	0	63.97	0
ZIO-2	2.43	34.43	1.05	61.38	1.68
ZIO_3	3.61	35.29	1.68	59.16	2.76
ZIO-4	4.76	30.81	2.57	62.67	3.93
ZIO-5	5.88	35.70	3.43	56.65	5.77
ZIO-6	6.97	35.33	3.62	56.34	6.03
ZIO-7	8.04	35.02	3.78	57.50	6.16
ZIO-8	9.09	31.27	4.39	60.35	6.78

### 3.3 ZnO:In 박막의 전기적 특성

본 실험에서 유리기판 위에 성장시킨 ZnO:In 박막의 Hall 효과를 측정한 결과 n-형 반도체 박막임을 알 수 있었고 ZnO:In 박막의 In의 at. % 변화에 따른 시료의 비저항과 운반자농도의 변화는 그림 5, 그림 6과 같다. 그림 5에서 나타낸바와 같이 ZnO:In 박막의 비저항은 In의 at. %가 2.76%까지는 감소하며 그 이상 불순물로 첨가하여 제조한 시료의 경우 비저항이 증가함을 알 수 있는데 이 결과는 In이 ZnO 격자 내에 있는 Zn과 대치되어 doner로 작용하여 전기전도도를 증가시키는 것으로 생각된다. 불순물로서 In의 농도가 증가하면 이동도가 감소하는데 이는 불순물로 첨가된 In이 전기전도도에 기여할 수 있는 doner 중심을 형성하는 양에는 그 한계가 있어 In이 그 한계량을 초과하면 In 이온이 오히려 전기 전도도를 방해하여 시료의 비저항이 증가하는 것으로 해석할 수 있다. [15] 분무열분해법으로 제조한 ZnO:In 박막의 최소 비저항과 최대 운반자 농도는 In를 2.76 at. % 불순물로 첨가하여 성장시킨 시료의 경우였는데, 그 값은 각각  $19.1 \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $2.11 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  이었다. 또한 시료의 전기적인 특성은 성장된 ZnO:In 박막의 산소의 화학흡착에 의한 grain 경계에서 extrinsic trap의 밀도가 증가하고, grain 경계에서 산소를 탈착시키므로 ZnO:In 박막의 산소 빈자리는 grain 경

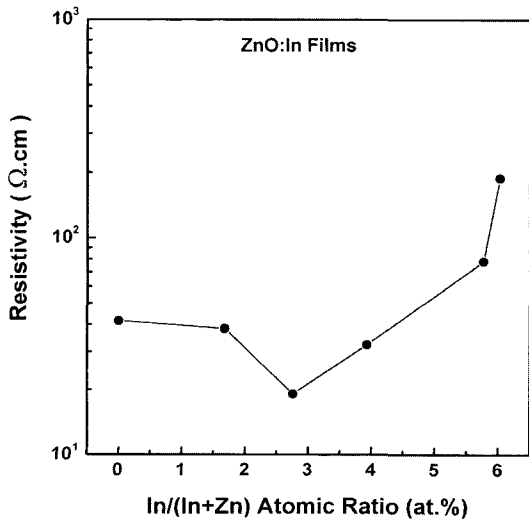


Fig 5. Electric resistivity of ZnO:In films.

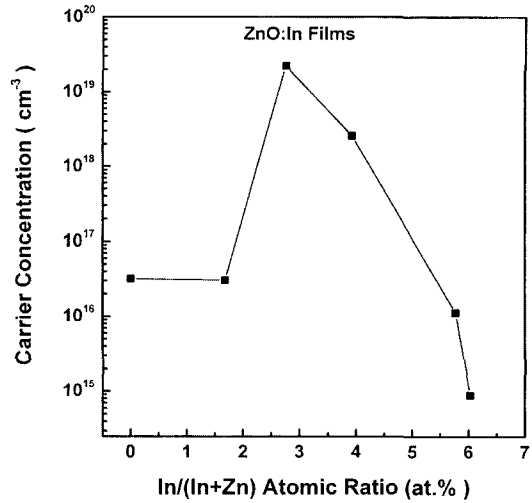


Fig 6. Carrier concentration of ZnO:In films.

계에서 전위장벽을 낮추고 캐리어농도를 증가시킨다. [16] 그러므로 시료의 전기 비저항이 감소한다. 이 결과는 시료의 표면형태(그림 3(b))와 비교하면 In의 at. %가 2.76%인 경우 grain이 조밀하고, grain의 경계도 작아 전기전도도가 증가한다고 할 수 있다.

### 3.4 ZnO:In 박막의 광투과율

온도를 400°C로 일정하게 유지하면서 제조한 ZnO:In 박막의 In의 at. %에 따른 광투과율은 그림 7과 같다. 그림 7(a), (b), (c), (d)는 각각 In을 0, 1.68, 2.76, 3.93 at. % 첨가하여 성장한 ZnO:In 박막의 광투과율로서 ~250 ~350 nm 영역에서는 시료에 입사한 빛이 거의 흡수가 일어나며, ~360 nm 영역부터 시료의 광투과율이 급격히 증가하였다. ZnO:In 박막의 광투과율은 시료의 결정성과 두께 등에 의존하며 투과율의 최소값과 최대값이 나타나는데 이러한 현상은 박막에 입사한 빛의 간섭현상에 기인하다. 또한 400~800 nm영역에서는 In을 3.93 at. % 첨가하여 제조한 시료의 경우 광투과율은 95% 이상이었으며, 시료의 광투과율은 불순물로 첨가한 In이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있는데 이것을 XRD 결과와 비교하면 ZnO:In 박막 내에 In이 증가하여 시료의 박막의 결정성이 증가하기 때문이라 할 수 있다.

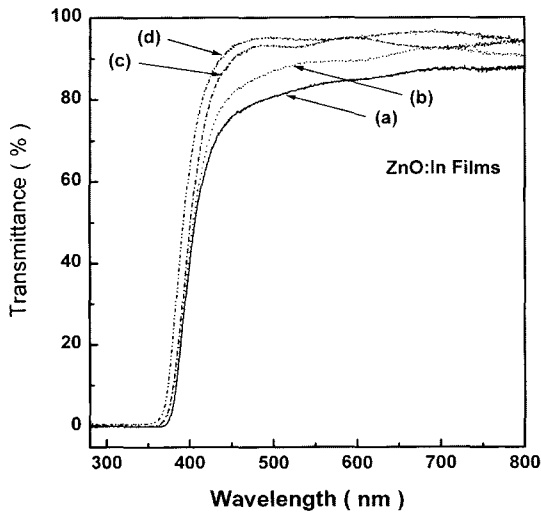


Fig 7. Transmittance of ZnO:In films (a) 0 at. %, (b) 1.68 at. %, (c) 2.76 at. %, and (d) 3.93 at. %

#### 4. 결 론

분무열분해법으로 유리기판 위에 ZnO와 ZnO:In 박막을 성장시켰다. ZnO 박막의 성장 온도와 In을 0~6.03 at % 불순물로 첨가하여 제조한 ZnO:In 박막의 In의 at. %에 따른 박막의 결정구조, 표면형태, 화학적 조성, 광전기적 특성을 규명한 결과 그 결론은 다음과 같다. 분무열분해법으로 성장한 ZnO 박막은 hexagonal 구조를 이루고, 격자상수  $a=3.242 \text{ \AA}$ ,  $c=5.237 \text{ \AA}$ 였다. In을 불순물로 첨가하여 성장시킨 ZnO:In 박막의 결정구조는 본 실험에서 불순물로 첨가한 범위에서 ZnO 박막의 결정구조와 같고 격자상수가 약간 증가함을 알 수 있다. 제조된 ZnO:In 박막의 금속 이온의 비는 분무용액의 금속 이온의 비와 거의 일치하였다. ZnO:In 박막의 최소 비저항과 최대 운반자 농도는 In를 2.76 at. % 불순물로 첨가하여 성장시킨 시료의 경우였는데 그 값은 각각  $19.1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $2.11 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  이었다. In를 3.93 at. % 불순물로 첨가하여 성장시킨 ZnO:In 박막의 경우 400~800 nm 영역에서의 광투과율은 95% 이상이었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1999년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 수행되었습니다.

#### References

- [1] H. P. Paruska, T. Parodos, N. M. Kalkhoraud and W. D. Halverson, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **345**, 269 (1114).
- [2] T. Myata, T. Minami, K. Saikai and S. Takata, *J. Lumin.* **60&61**, 926 (1994).
- [3] T. Toyama, M. Yoshimi, T. Ishiko, T. Tachi, K. Hiratsuka, H. Okamoto and Y. Hamakawa, *OP-DET* **9**, 401 (1994).
- [4] Y. Matsumoto, G. A. Hirata, H. Takakura, H. Okamoto and Y. Hamakawa, *J. Appl. Phys.* **67**, 6538 (1990).
- [5] J. L. Chopra, S. Major and D. K. Pandya, *Thin Solid Films* **102**, 1 (1983).
- [6] A. J. Moulson and J. M. Hobert, *Electro-ceramics* (Chapman and Hall, London, 1990) 136.
- [7] B. Li and S. R. Morrison, *J. Phy. Chem.* **89**, 5442 (1985).
- [8] B. H. Choi, H. B. Im, J. S. Song and K. H. Yoon, *Thin Solid films* **193/194**, 712 (1990).
- [9] J. Hu and R. G. Gordon, *J. Appl. Phys.* **72**, 5384 (1992).
- [10] G. A. Hirata, J. Mckittrick, J. Siqueiros, O. A. Lopez, T. Cheek, O. Contreras and J. Y. Yi. *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**(3), 791 (1996).
- [11] S. Major and K. L. Chopra, *Sol. Energy Mater.* **17**, 319 (1998).
- [12] T. Minami, H. Nato and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, L280 (1984).
- [13] P. Pushparajah, A. K. Arof and S. Radhakrishna, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 1518 (1994).
- [14] B. D. Cullity, *Element of X-ray Diffraction 2nd Edition*(Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1978) Chapter 9.
- [15] S. Oktik, G. J. Russell and A. W. Brinkman, *J. Crystal Growth* **159**, 195 (1996).
- [16] C. H. Lee and L. Y. Lin, *Appl. Sur. Sci.* **92**, 163 (1996).