

초음파분무법으로 제조한 ZnO/MgO막의 특성

최무희 · 마대영*†

The properties of ZnO/MgO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis

Mu-Hee Choi and Tae-Young Ma*†

Abstract

ZnO films were deposited on MgO substrates (ZnO/MgO) by ultrasonic spray pyrolysis. Substrate temperature varied from 250 °C to 350 °C. The crystallographic properties and surface morphologies of the ZnO/MgO films were studied by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The properties of photoluminescence (PL) for the films were investigated by dependence of PL spectra on the substrate temperature and the annealing temperature. The ZnO/MgO films prepared at 350 °C showed the strongest Ultraviolet light emission peak at 18 K and 300 K among the films in this study. The annealing process increases the visible light emission, which is due to the increased oxygen vacancies.

Key Words : ZnO films, photoluminescence, ultraviolet emission, ultrasonic spray pyrolysis

1. 서 론

디스플레이와 DVD 산업의 발전과 함께 자외선(UV) 및 청색광의 빛을 발광할 수 있는 wide band gap 반도체에 대한 연구가 꾸준히 이루어지고 있다. 이를 위한 wide band gap 반도체로는 GaN, SiC 등이 주로 연구되어 왔으나, 최근 들어 ZnO가 UV 및 청색 발광체로^[1-15] 큰 관심을 모으고 있다. 3.37 eV의 에너지 갭을 갖고 있는 ZnO는 59 meV에 해당하는 큰 여기 결합 에너지를 갖고 있어서 고온에서도 높은 방사효율을 가능하게 한다. 또한 ZnO는 GaN, SiC와 달리 재료의 가격이 낮으며 다양한 제조공정이 개발되어 있고 열적 및 화학적 안정성이 높아 단과장 영역 광소자의 후보 물질로는 최적의 조건을 갖고 있다.

ZnO막을 제조하기 위해서 rf magnetron sputtering^[16], 졸겔법(Sol-Gel)^[17], 화학증착법(CVD, chemical vapor deposition)^[18] 및 분무열분해법(spray pyrolysis)^[19,20] 등이 사용되어 왔다. 그 중에서 초음파분무법은 장치의

간단함과 사용원료의 낮은 가격 때문에 매우 유용한 방법으로 간주되고 있다^[21].

본 연구에서는 MgO 기판 위에 ZnO막 (ZnO/MgO)을 초음파분무법으로 증착하였다. 증착온도에 따른 ZnO/MgO막의 구조적 및 전기적특성을 조사하였으며 photoluminescence(PL) 특성을 분석하였다. ZnO/MgO막을 800 °C에서 30분간 진공 및 대기 중에서 열처리한 후 구조적, 전기적 및 PL 특성의 변화를 관찰하였다.

2. 실험

MgO 단결정웨이퍼 위에 약 800 nm 두께의 ZnO막을 초음파분무법으로 성장시켰다. ZnO 증착을 위해 메탄올에 희석된 zinc acetate를 zinc의 전구체(precursor)로 선택하였다. 메탄올 내의 zinc acetate의 농도는 0.03 mol/l였다. 미립자화된 에어로 졸은 반응가스인 질소가스에 의해 운반되어 기판에 이른다. 반응가스의 유속(flow rate)은 1 l/min이고 기판온도는 250 °C, 300 °C, 350 °C로 하였다. ZnO막의 화학양론적 결합을 향상시키기 위해 800 °C에서 30분 동안 열처리하였다. XRD와 SEM을 사용하여 막의 결정학 및 형태학적 특성을 조사하였다. X-선 원은 Cu-K α ($\lambda=0.1542$ nm)를 사용하였고 주사각은 20°에서 60°까지로 하였다. 막의 비저

경상대학교 대학원 전기공학과 및 RICIC (Department of Electrical Engineering and RICIC, Gyeongsang national University)

*경상대학교 전기전자공학부 및 RICIC (Department of Electrical Engineering and RICIC, Gyeongsang national University)

†Corresponding author: tyna@gsnu.ac.kr

(Received : July 11, 2005, Accepted : August 26, 2005)

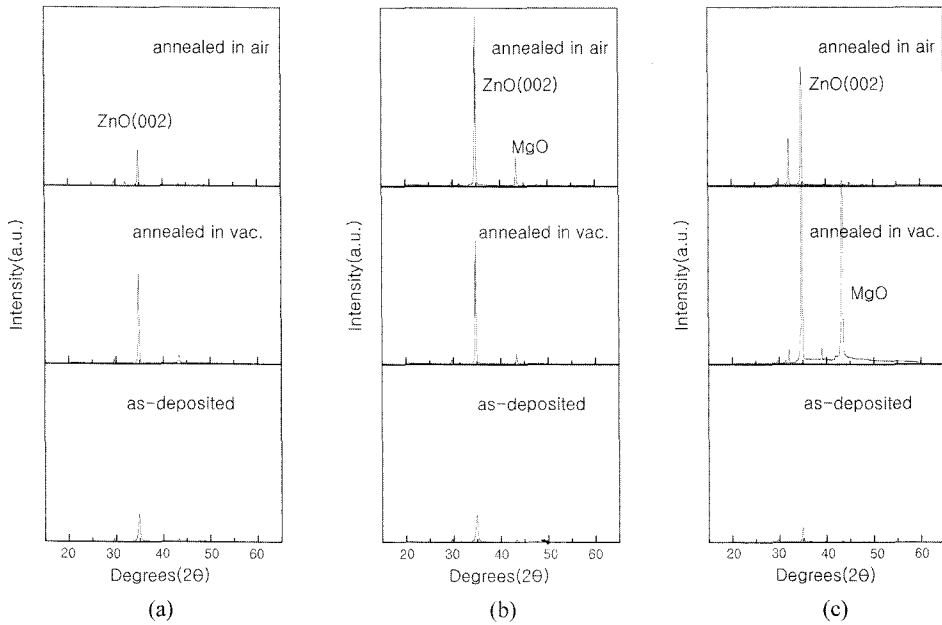


그림 1. ZnO/MgO막의 기판온도에 따른 XRD패턴; (a) 250 °C, (b) 300 °C, and (c) 350 °C
 Fig. 1. XRD patterns of ZnO/MgO films deposited at substrate temperature of; (a) 250 °C, (b) 300 °C, and (c) 350 °C.

항은 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.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZnO/MgO 막의 구조적 특성

MgO 기판 위에 ZnO막을 증착하였다. 이때 기판온도는 250 °C, 300 °C, 350 °C였다. 그림 1은 기판온도 및 열처리온도에 따른 ZnO막의 XRD 패턴을 나타낸

것이다. 기판온도에 관계없이 (002)방향의 피크가 주로 관측되었다. 그림 2는 ZnO막의 (002) 피크로부터 구한 그레인 크기의 변화를 나타낸 것이다. Scherrer 공식으로 구한 ZnO막의 그레인 크기는 22 nm에서 40 nm였다. 기판온도 300 °C에서 증착된 ZnO막이 가장 큰 그레인을 보여주었다. 열처리(800 °C, 30분)에 의해 그레인의 크기가 증가하였으며, 공기 중에서 열처리할 경우 진공에 비해 그레인의 크기가 증가하는 것으로 나타났다. 그림 3에 XRD결과로부터 구한 (002)면의 면간 거리를 나타내었다. 300 °C에서 증착한 ZnO막의 면간 거리가 가장 컸으며, 열처리에 의해 면간 거리가 증가하

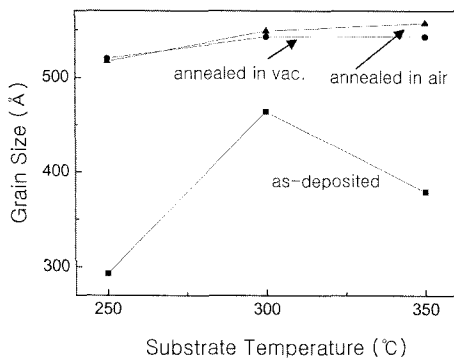


그림 2. ZnO/MgO막의 그레인 크기
 Fig. 2. Grain size of ZnO/MgO films estimated from Fig. 1.

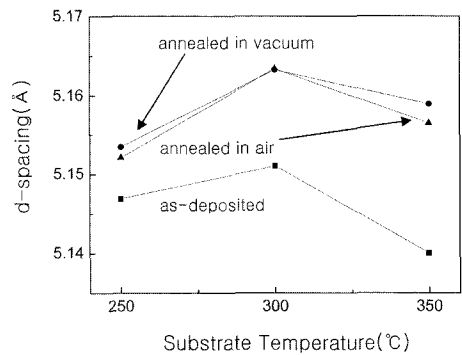


그림 3. ZnO/MgO막의 d-spacing
 Fig. 3. d-spacing of ZnO/MgO films obtained from Fig. 1.

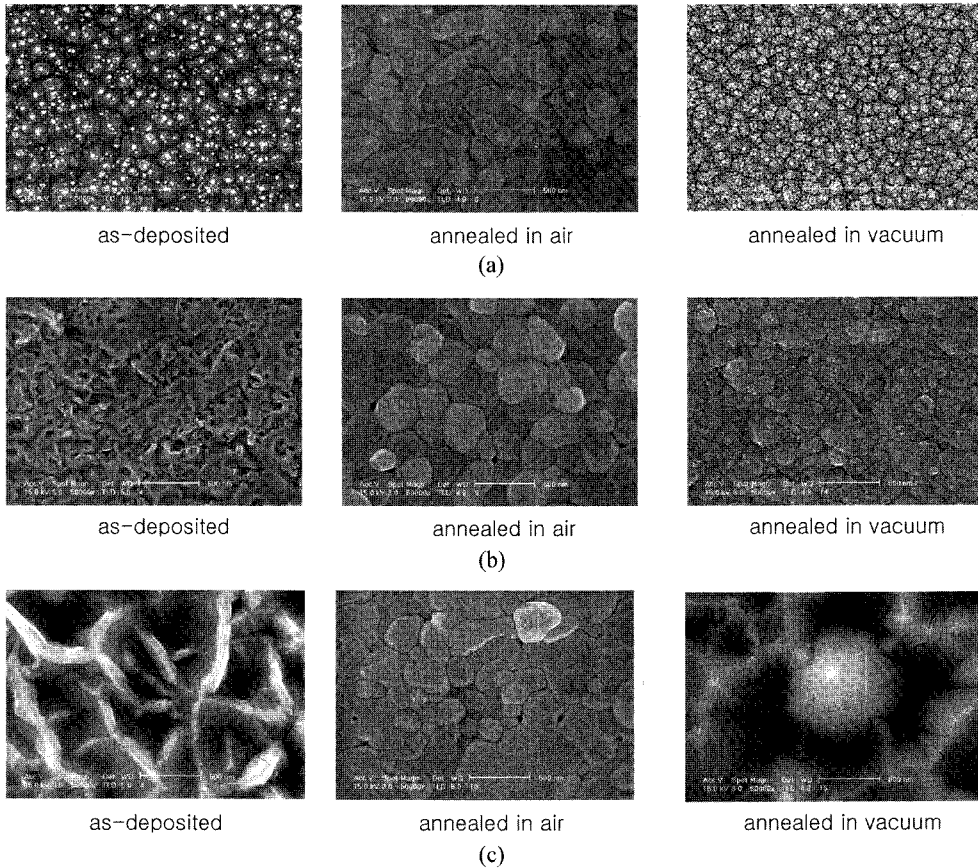


그림 4. ZnO/MgO막의 SEM사진; (a) 250 °C, (b) 300 °C, and (c) 350 °C

Fig. 4. SEM micrographs of ZnO/MgO films deposited at substrate temperature of; (a) 250 °C, (b) 300 °C, and (c) 350 °C.

였다. 기판온도 300 °C에서 증착된 막의 경우 가장 스트레스를 적게 받으며, 열처리에 의해 스트레스가 완화됨을 알 수 있다.

그림 4는 ZnO막의 SEM사진을 나타낸 것이다. 기판온도에 따라 막의 표면형상이 많이 달라짐을 볼 수 있다. 기판온도가 증가함에 따라 그래인의 크기가 증가하며, 기판온도 350 °C에서는 산맥형태의 굵은 결정 덩어리가 형성되었다. 열처리를 통해 이것이 피라미드 구조의 일그러진 형태임을 알 수 있었다. 일반적으로 SEM으로 관찰된 그래인의 크기가 XRD결과로 구한 것보다 크게 나타난다^[22]. 이것은 SEM사진에서 한 개로 보이는 그래인이 실제로는 작은 그래인들의 모임이기 때문이다. 그림 4의 (b) 및 (c)에서 작은 그래인들을 확인할 수 있다.

3.2. ZnO/MgO 막의 PL 특성

ZnO막의 PL특성을 18 K, 100 K, 200 K, 300 K에서

측정하였다. 대표적으로 18 K 및 300 K에서 측정된 PL특성을 그림 5에 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^[9]. 300 K에서는 에너지밴드의 감소에 의해 UV 에너지피크가 3.30 eV로 감소하였다. ZnO의 증착온도가 증가함에 따라 피크강도는 증가하였으며, 반폭치(Full Width Half Maximum)는 감소하였다. 열처리할 경우 급격한 가시광영역 피크(2.10 eV~2.28 eV)의 증가가 관찰되었는데, 이 피크는 산소의 빈 자리^[14], zinc interstitial^[15] 등이 원인인 것으로 알려져 있다. 열처리 중에 나타나는 산소 이탈에 의한 ZnO 막 내 결함의 증가가 가시광영역 피크 증가의 원인일 수 있다. 공기 중에서 열처리할 경우에는 UV피크가 급격히 감소하였다. 이 결과에 의해 그래인 크기의 증가가 UV방출 특성의 향상을 의미하지 않음을 알 수 있다. 오히려 SEM결과에서 나타나듯이, 표면형상이 PL특성

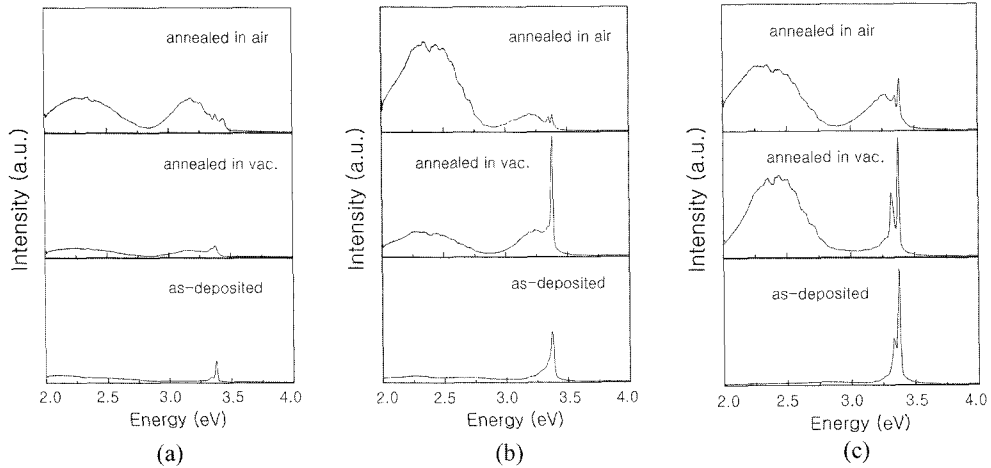


그림 5. ZnO/MgO막의 PL 스펙트럼; (a) 250 °C, (b) 300 °C, and (c) 350 °C. 측정온도는 18 K
 Fig. 5. PL spectra of ZnO/MgO films prepared at; (a) 250 °C, (b) 300 °C, and (c) 350 °C. The ambient temperature is 18 K.

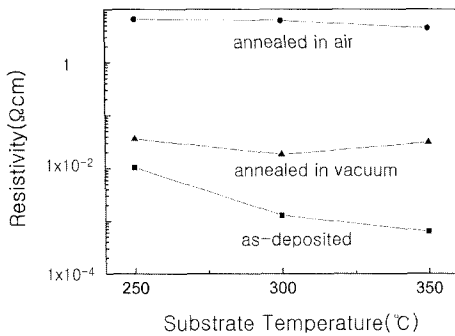


그림 6. 기판온도 및 열처리에 따른 ZnO/MgO막의 저항을 변화
 Fig. 6. Resistivity variation of ZnO/MgO films with substrate temperature.

에 영향을 미치는 것으로 보인다. 본 실험의 결과, dendrite 형태의 금속표면 같은 ZnO막이 높은 UV방출 특성을 나타내었다.

그림 6은 ZnO막의 기판온도에 따른 저항을 변화를 나타낸 것이다. 증착된 ZnO막의 저항율은 $\sim 10^{-3} \Omega\text{cm}$ 로 실리콘 기판이나, 알루미늄 기판 위에 증착된 ZnO막의 수십 Ωcm ^[2]에 비해 매우 낮은 저항율을 보였다. 낮은 저항율은 ZnO막내에 존재하는 산소결핍의 증가와 결정성의 향상 때문이라 사료된다. 낮은 저항을 즉 높은 전자밀도는 ZnO막내에 존재하는 트랩을 screen함으로써 가시광선영역의 방출을 억제하는 효과를 나타내는 것으로 생각된다. 따라서 열처리에 의해 나타난 가시광선영역 피크는 ZnO막의 저항율 증가가 원인인 것으로 사료된다.

4. 결 론

초음파분무법으로 기판온도 250 °C, 300 °C, 350 °C에서 ZnO/MgO막을 증착하였다. 기판온도에 관계없이 (002)방향의 피크가 주로 관측되었으며, 기판온도 300 °C에서 증착된 ZnO막이 가장 큰 (002)피크를 나타내었다. Scherrer 공식으로 구한 ZnO막의 그레인 크기는 22 nm에서 40 nm였다. 기판온도가 증가함에 따라 그레인의 크기가 증가하며, 기판온도 350 °C에서는 산백형태의 굵은 결정 덩어리가 형성되었다. 열처리를 통해 이것이 피라미드 구조의 일그러진 형태임을 알 수 있었다. PL측정 결과, UV 피크(3.374 eV) 및 이것의 phonon replica 피크가 주된 피크로 관측되었다. 기판온도가 증가함에 따라 UV 피크강도는 증가하였으며, 반폭치는 감소하였다. 열처리에 의해 급격한 가시광선영역 피크(2.10 eV~2.28 eV)의 증가가 관찰되었다. 공기 중에서 열처리할 경우에는 UV피크가 급격히 감소하였다. 그레인의 크기보다는 표면형상이 PL특성에 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. ZnO/MgO막은 매우 낮은 저항율을 보였으며, 큰 전자밀도는 산소결핍 등에 의해 발생한 트랩을 screen함으로써 가시광선영역의 방출을 억제하는 효과를 나타내게 된다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 한국학술진흥재단(과제번호 D00463)연구비의 지원 하에 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] C. H. Kwon, H.-K. Hong, D. H. Yun, K. S.-T. Kim, Y.-H. Rho, and B.-H. Lee, "Thick-film zinc-oxide gas sensor for the control of lean air-to-fuel ratio in domestic combustion systems", *Sensors Actuators B*, vol. 25, issues 1-3, pp. 610-613, 1995.
- [2] T. Y. Ma and S. C. Lee, "Effects of aluminum content and substrate temperature on the structural and electrical properties of aluminum-doped ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis", *J. Mater. Sci.*, vol. 11, no. 4, pp. 305-309, 2000.
- [3] K. H. Kim, K. C. Park, and T. Y. Ma, "Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering", *J. Appl. Phys.*, vol. 81, issue 12, pp. 7764-7772, 1997.
- [4] S. Shirakata, T. Sakemi, K. Awai, and T. Yamamoto, "Optical and electrical properties of URT-IP ZnO thin films for photovoltaic devices", *Thin Solid Films*, vol. 451/452, pp. 212-218, 2004.
- [5] Y. Chen, N. T. Tuan, Yusaburo Segawa, H.-J. Ko, S.-K. Hong, and T. Yao, "Stimulated emission and optical gain in ZnO epilayers grown by plasma-assisted molecular-beam epitaxy with buffers", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, issue 11, pp. 1469-1471, 2001.
- [6] C. Boemare, T. Monteiro, M. J. Soares, J. G. Guilhaume, and E. Alves, "Photoluminescence studies in ZnO samples", *Physica B*, vol. 308-310, pp. 985-988, 2001.
- [7] H. Kumano, A. A. Ashrafi, A. Ueta, A. Avramescu, and I. Suemune, "Luminescence properties of ZnO films grown on GaAs substrates by molecular-beam epitaxy excited by electron-cyclotron resonance oxygen plasma", *J. Cryst. Growth*, vol. 214/215, pp. 280-283, 2000.
- [8] Y. Chen, D. Bagnall, and T. Yao, "ZnO as a novel photonic material for the UV region", *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 75, issues 2-3, pp. 190-198, 2000.
- [9] X. T. Zhang, Y. C. Liu, Z. Z. Zhi, J. Y. Zhang, Y. M. Lu, D. Z. Shen, W. Xu, X. W. Fan, and X. G. Kong, "Temperature dependence of excitonic luminescence from nanocrystalline ZnO films", *J. Lumin.*, vol. 99, issue 2, pp. 149-154, 2002.
- [10] D.C. Reynolds, C.W. Litton, and T.C. Collins, "Zeeman effects in the edge emission and absorption of ZnO", *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 5A, pp. 1726-1734, 1965.
- [11] C. Klingshirm, *Phys. Stat. Sol. (b)*, vol. 71, pp. 547-552, 1975.
- [12] J. Gutowski, N. Presser, and I. Broser, "Acceptor-exciton complexes in ZnO", *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 14, pp. 9746-9758, 1989.
- [13] S. A. Studenikin, M. Cocivera, W. Kellner, and H. Pascher, "Band-edge photoluminescence in polycrystalline ZnO films at 1.7 K", *J. Lumin.*, vol. 91, issue 4, pp. 223-232, 2000.
- [14] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, "Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, issue 3, pp. 403-405, 1996.
- [15] H. S. Kang, J. S. Kang, S. S. Pang, E. S. Shim, and S. Y. Lee, "Variation of light emitting properties of ZnO thin films depending on post-annealing temperature", *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 102, issues 1-3, pp. 313-316, 2003.
- [16] T. Minami, H. Nanto, and S. Takada, "Optical properties of aluminum doped zinc oxide", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 24, pp. L605-L607, 1985.
- [17] 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*, vol. 306, issue 1, pp. 78-85, 1997.
- [18] A C. Jones, S.A. Rushworth, and J. Auld, "Recent developments in metalorganic precursors for metalorganic chemical vapour deposition", *J. Cryst. Growth*, vol. 146, issues 1-4, pp. 503-510, 1995.
- [19] K. T. Ramakrishna Reddy, and R. W. Miles, "Growth and characterization of sprayed ZnO:Ga thin films", *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 17, pp. 279-280, 1998.
- [20] Tomoaki Terasako, Sho Shirakata, and Tetsuya Kariya, "Photoluminescence from highly oriented $Mg_xZn_{1-x}O$ films grown by chemical spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, vol. 420/421, pp. 13-18, 2002.
- [21] T. Y. Ma and D. K. Shim, "Effects of rapid thermal annealing on the morphology and electrical properties of ZnO/In films", *Thin Solid Films*, vol. 410, issue 1, pp. 8-13, 2002.
- [22] T. Y. Ma and I. C. Lee, "Influence of substrate temperature on the structural and electrical properties of α -Fe₂O₃ films prepared by ultrasonic spray pyrolysis", *J. Mater. Sci.: Mater. in Electronics*, vol. 15, no. 12, pp. 775-780, 2004.



최 무 희

- 1983년 2월 경북대학교 전자공학과 졸업
- 2004년 9월 현재 경상대학교 전기공학과 석박사통합 과정
- 주관심분야 : 박막물성, 가스센서, PL



마 대 영

- 1980년 2월 경북대학교 전자공학과 졸업
- 1985년 8월 경북대학교 대학원 전자공학과 졸업(공학박사)
- 1985년 9월 ~ 1987년 3월 ETRI 반도체 설계부 선임연구원
- 1989년 9월 ~ 1990년 9월 Carnegie-Mellon University, Post-Doc.
- 1997년 8월 ~ 1999년 2월 University of Minnesota, Associated Researcher
- 1987년 4월 ~ 현재 경상대학교 전기공학과 교수
- 2005년 3월 ~ 현재 경상대학교 공과대학 학장