

# ZnO:Al,In 박막의 구조적 및 전기적 특성

박정일,\* 서무룡,\*홍범표,\*\* 김정규,\*\*전춘배,\*\*박기철\*\*

\* 경상대학교 화학과

\*\* 경상대학교 전자재료공학과 및 생산기술연구소

\*\*\* 연암공업전문대학

## Structural and Electrical Properties of ZnO:Al,In Thin Film

Kyeong il Park \*, Moo Lyong Seo\*, Beom Pyo Hong\*\*, Jeong Gyoo Kim\*\*,

Choon Bae Jun\*\*\*, Ki Cheol Park\*\*

\* Department of Chemistry, Gyeongsang National University

\*\* Department of Electronic Materials Engineering and Research Institute of Industrial Technology, Gyeongsang National University

\*\*\* Department of Electronics, Yonam College of Engineering

### Abstract

NH<sub>3</sub> gas sensitive ZnO:Al,In thin films were prepared by the heat treatment following continuous deposition of very thin In layer and ZnO:Al layer to obtain the modified surface morphology for good sensitivity. Dependence of the structural, electrical and optical properties of them on heat treatment temperature was investigated by x-ray diffraction, SEM, 4-point probe method and spectrophotometer.

### 1. 서론

최근에 식품가공, 화학공업, 화력발전소, 의학적 진단 분야, 환경보호분야, 산업공정분야 등 공업기술분야에서 암모니아가스의 사용이 크게 증대되고 있다. 이에 따라 낮은 농도의 암모니아 가스를 검지할수 있는 센서의 필요성이 크게 증대되고 있다. Nanto 등<sup>[1]</sup>은 ZnO에 3족인 Al을 도핑하여 암모니아가스에 대한 감도를 향상시킬수 있음을 보고하였으며, Sberveglieri 등<sup>[2]</sup>은 아주 얇은 층의 In을 증착한후 Zn을 증착하여 공기중에서 열처리하여 막의 구조를 바늘형의 구조를 갖는 ZnO:In을 증착하여 감도를 개선시킨 것으로 보고하고 있다. 순수한 ZnO박막은 압전박막으로 SAW 필터에 응용되며, 3족의 불순물인 Al을 도핑시킨 ZnO:Al박막을 디스플레이나 태양전지의 투명도전막으로의 응용이 연구되고 있으며 공기중에서 환원성가스나 불활성가스 중에서 산소의 검지센서로의 응용이 연구되고 있다.<sup>[3,4]</sup>

본 연구에서는 NH<sub>3</sub> 가스에 민감한 Al과 In이 도핑된 ZnO:Al,In 박막을 제조하고 이의 구조적 전기적 및

암모니아가스에 대한 검지특성을 구하였다.

### 2. 실험 및 측정

그림 1은 ZnO:Al,In 박막 NH<sub>3</sub> 가스센서의 제조공정도를 나타낸 것이다.

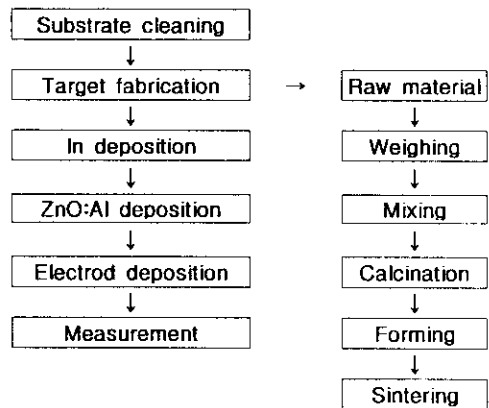


그림 1. ZnO:Al,In 박막 제조공정도

Fig. 1. Fabrication process chart of ZnO:Al,In thin film.

기판으로는 코닝 7059 글라스를 세척공정을 거친후 증착전에 300 ℃로 가열하여 습기를 완전히 제거한 후 사용하였다. 막의 구조를 변화시킬 목적으로 기판온도 90 ℃에서 미리 In층을 100 Å 정도의 얇은 두께로 증착한 다음, 같은 온도에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 3 wt% 첨가된

4 inch ZnO타겟으로 10000 Å의 두께로 ZnO:Al박막을 증착하였다. 표 1은 ZnO:Al박막의 증착조건을 나타낸다.

표 1. ZnO:Al,In박막의 증착조건

Table 1. Deposition conditions of ZnO:Al,In thin film

Parameters	Conditions
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> content in a target	3 wt. %
Substrate temperature	90°C
Working pressure	2mTorr
RF power	150W
Ambient gas	Only Ar
Initial vacuum	5 × 10 <sup>-6</sup> Torr
Substrate-target distance	6cm
In layet thickness	100 Å
annealing temperature	300 - 500°C

증착후 200°C, 300°C, 400°C 및 500°C의 온도로 30분 동안 공기중에서 열처리하였다. 증착 및 열처리과정을 거친 박막들의 x-선회절 분석기를 통하여 구조적 특성을 구하였으며, SEM을 통하여 막의 표면상태를 분석하였다. 4점측정법을 통하여 비저항을 구하였으며 일렉트로미터를 이용하여 NH<sub>3</sub> 가스농도에 따른 저항의 변화를 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 2는 In이 증착된 기판위에 90°C에서 증착된 ZnO:Al 박막과 온도에 따라 공기중에서 열처리된 박막들의 x-선 회절패턴을 보인 것이다.

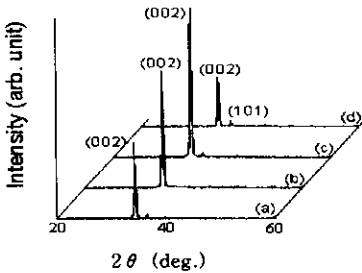
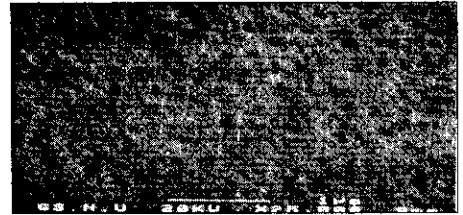


그림 2. 열처리온도에 따른 ZnO:Al,In 박막의 x-선 회절패턴

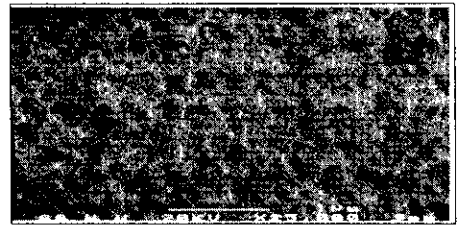
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the ZnO:Al,In thin films heat-treated at different temperatures in air ; (a) 25 °C, (b) 300 °C, (c) 400°C and (d) 500°C.

그림 2(a)의 열처리하지 않은 시편의 x-선 회절패턴은 Park 등<sup>[5]</sup>이 보고한 In을 증착하지 않은 ZnO:Al막의 x-선 회절패턴과 일치하게 열처리온도 400 °C까지는 (002)면으로의 결정피크가 현저하게 성장하였다가 500 °C부터는 (002)면의 결정피크는 감소하였다.

그림 3은 열처리온도에 따른 ZnO:Al,In 박막의 SEM 표면사진을 나타낸 것이다. 그림 3(a)는 열처리하지 않은 ZnO:Al 박막의 SEM 표면사진을 나타낸 것이다. 그림 3(b)는 열처리하지않은 ZnO:Al,In 박막의 표면사진을 나타낸다. ZnO:Al 박막에 비해 훨씬 거친 입상(leaf type)의 표면형상을 가진다.



(a)



(b)

그림 3. ZnO:Al과 ZnO:Al,In 박막의 SEM 표면사진

Fig. 3. SEM photographs of (a) ZnO and (b) ZnO:Al,In thin films

그림 4는 ZnO:Al,In 박막의 열처리온도에 따른 비저항의 변화를 보인 것이다. 열처리온도 400°C까지는 비저항은 거의 일정하였으나 500°C에서 비저항은 2층 이상 증가하였다. 이러한 결과는 공기중에서 순수한 ZnO 박막 또는 ZnO:Al박막을 열처리할 때 비저항이 300°C이상에서 현저하게 증가하는 보고<sup>[6]</sup>와는 다른 결과이다. 이는 먼저 증착된 In층의 존재와 열처리에 따른 In의 확산에 기인하는 것으로 판단된다. 순수한 In층 위의 ZnO:Al층이 순수한 Ar 분위기에서 증착되었으므로 가스센서로서의 비저항으로는 너무 낮은 것으로 판단된다.

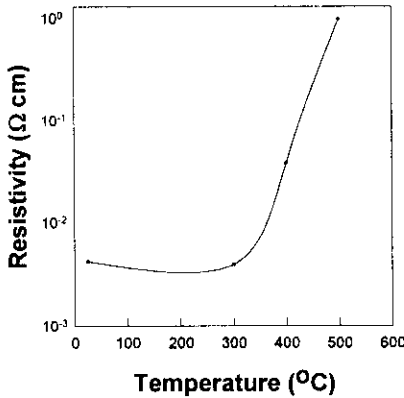


그림 4. 열처리온도에 따른 ZnO:Al,In 박막의 비저항의 변화

Fig. 4. Variations of the resistivity of ZnO:Al,In films heat-treated at different temperatures in air.

그림 5는 각각 ZnO:Al,In박막의 열처리 온도에 따른 광투과도의 변화를 나타낸 것이다.

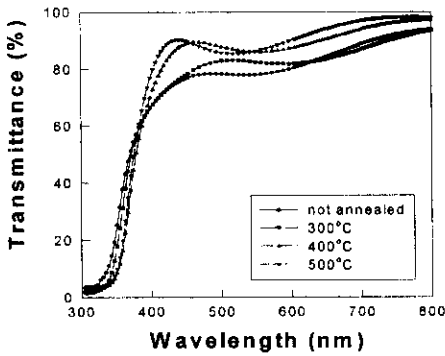


그림 5. 열처리온도에 따른 ZnO:Al,In 박막의 광투과도 특성의 변화

Fig. 5. Dependence of transmittances of ZnO:Al,In films on heat treatment temperature in air.

열처리온도가 증가함에 따라 In의 확산으로 광투과도가 증가하였다. 흡수단은 열처리온도가 증가함에 따라 장파장쪽으로 작지만 천이함을 알 수 있다. 열처리된 시편으로 NH<sub>3</sub> 가스를 10 ppm 으로부터 500 ppm 까지 동작온도를 실온부터 400 °C까지 변화시켜 가면서 감지특성을 측정하였으나 감도는 아주 미미하였다. 순수한 ZnO박막 및 ZnO:Al 박막의 증착에 있어서 산소가스의 첨가비 등 증착조건을 변화시켜 가면서 최적의 증착조건을 찾아내는 연구가 계속중이다.

#### 4. 결론

NH<sub>3</sub> 에 민감한 ZnO:Al을 100Å 정도의 얇은 In층위

에 증착하여 표면형상을 변화시켜 NH<sub>3</sub> 가스에 대한 감도를 향상시키고자 하였다. 현재의 ZnO:Al박막의 증착조건이 투명도전막의 최적 증착조건인 순수한 아르곤분위기에서 고정되었으므로 NH<sub>3</sub> 가스에 대한 감지특성은 아주 미약하였다. In층위에 ZnO:Al층을 증착하므로 표면형상이 ZnO:Al박막에 비해 훨씬 거친 입상(leaf type)을 나타내었다. 열처리온도에 따른 비저항의 결과에서 보면 대기중에서 400 °C까지는 비저항이 비교적 안정되는 결과를 얻었다.

현재 증착조건을 달리한 순수한 ZnO 및 ZnO:Al박막의 NH<sub>3</sub> 가스감지특성에 대한 연구가 진행중이다.

#### 참고문헌

- [1] H. Nanto, T. Minami and S. Takata, "Zinc-oxide thin film ammonia gas sensors with high sensitivity and excellent selectivity," J. Appl. Phys.,60(2), pp.482-484, 1986.
- [2] G. Sberveglieri et al, "A novel method for the preparation of NH<sub>3</sub> sensors based on ZnO-In thin films," Sensors and Actuators B24-25, pp.588-590,1995.
- [3] T. Shiosaki et al, "High-coupling and high-velocity SAW using ZnO and AlN films on a glass substrate," IEEE Trans. Sonics Ultrason., vol.SFFC-33,no.3, pp.324-330, 1986.
- [4] Z. C. Zin, I. Hamberg and C. G. Granqvist, "Optical properties of sputter-deposited ZnO:Al thin films," J. Appl. Phys., 64(10), pp. 5117-5138, 1988.
- [8] Ki Cheol Park, Dae Young Ma and Kun Ho Kim, "The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering," Thin Solid Films 305, pp.201-209, 1997.
- [6] S. Takata, T. Minami and H. Nanto, "The stability of aluminum-doped ZnO transparent electrodes fabricated by sputtering," Thin Solid Films 135, pp.184-187, 1986,