

## FeO:ZnO막의 구조적 및 전기적 특성

최무희, 안현진, 마대영\*

경상대학교 전기전자공학부\*

### Structural and electrical Properties of FeO:ZnO Films

Mu-Hee Choi, Hyun Jin Ahan and Tae-Young Ma\*

Division of Electrical & Electronic Engineering, Gyeongsang National University\*

#### Abstract

Iron-doped ZnO films or zinc-doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films were prepared by ultrasonic spray pyrolysis. Iron chloride and zinc acetate were used as a precursor for Fe and Zn, respectively. XRD and SEM were carried out to study the crystallinity and morphology of the films. Atomic composition of the films were identified by EPMA and XPS. Resistivity variation with the composition rate was studied.

**Key Words :** Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, ultrasonic spray pyrolysis

#### 1. 서 론

ZnO막은 가스센서 [1, 2], 투명전극 [3-5], 압전 소자 [6], 표면탄성파소자(SAW, Surface Acoustic Wave devices) [7] 등으로 널리 연구되어 왔다. 특히 ZnO막은 도핑의 용이함 [8-9], 저가, 무독성, 수소분위기 내에서의 안정성 [10-12]때문에 투명도 전막과 가스센서로서 많은 관심을 끌고있다. ZnO막을 투명전극이나 가스센서로 사용하기 위해서는 ZnO막의 구조적, 전기적 특성을 변화시켜야 하며, 이를 위하여 불순물을 첨가하여 왔다.

ZnO막을 제조하기 위해 분무열분해법(spray pyrolysis) [13], rf magnetron sputtering, 졸겔법(Sol-Gel) 및 유기금속화학증착법(MOCVD, metal organic chemical vapor deposition) 등이 사용되어 왔다. 그 중에서 초음파분무법은 장치의 간단함과 사용원료의 낮은 가격 때문에 매우 유용한 방법으로 간주된다.

본 연구에서는 가스센서 등 그 응용범위가 넓은 ZnO:FeO막을 간단하며 경제적으로 제조할 수 있는 방법을 개발하였다. 제조된 ZnO:FeO막의 구조적, 전기적 특성에 미치는 Fe/Zn ratio의 영향 등

을 조사하였다.

#### 2. 실험

이산화규소가 입혀진 Si wafer를 기판으로 사용하였다. 약 300 nm 두께의 ZnO:FeO 막을 초음파 분무법으로 기판 위에 성장시켰다. ZnO 증착을 위해 메탄올에 희석된 zinc acetate를 zinc의 전구체(precursor)로 선택하였다. 메탄올 내의 zinc acetate의 농도는 0.03 mol/l 이다. 미립자 화되어 에어로 졸은 반응가스인 질소가스에 의해 운반되어 기판에 이른다. 반응가스의 유속(flow rate)은 1 l/min이고 기판온도는 230℃로 하였다. ZnO막 내부에 Fe원자들을 도우핑하기 위하여 0-100 wt%의 FeCl을 zinc acetate와 함께 메탄올에 첨가하였다. 열처리 온도는 800 ℃, 1000 ℃에서 증착된 막을 열처리하였다. 이때 열처리 시간은 30 초였다. 제조된 막의 두께는  $\alpha$ -step(Tencor Instruments 500)을 사용하여 측정하였다. XRD와 SEM을 사용하여 막의 결정학적 특성들과 형태학적 특성들을 조사하였다. X-선 원은 Cu-K $\alpha$ ( $\lambda=0.1542$  nm)를 사

용하였고 주사각은 20°에서 60°까지로 하였다. 막의 비저항은 4단자법으로 측정하였다. EPMA를 이용하여 Fe/Zn 비를 구하였다. 그림1에 본 실험에서 사용한 초음파분무장치를 나타내었다.

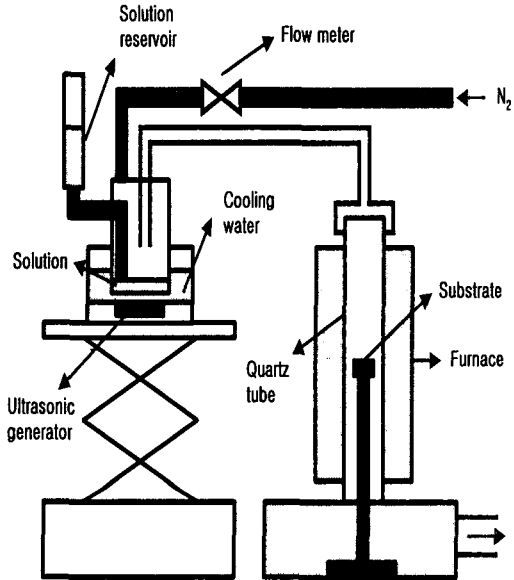


그림 1. 초음파분무장치 개략도.

### 3. 결과 및 고찰

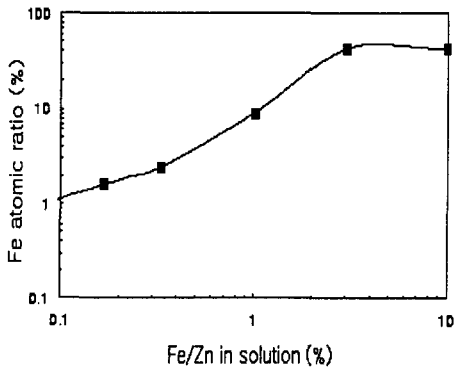


그림 2. 용액 속에 포함된 Fe/Zn 비에 따른 EPMA로 측정된 ZnO:FeO 막속의 Fe/Zn 원자비.

그림2는 증착을 위한 소스용액에 함유된 Fe/Zn 비에 따른 ZnO:FeO 막의 Fe원자 구성비를 나타낸 것이다. 용액 속의 Fe/Zn 비가 3까지는 제조된

ZnO:FeO막의 Fe원자비가 선형적으로 증가하나, 그 이상의 Fe 함유량에서는 포화현상을 나타내었다. 용액 속의 Fe가 50%인 경우에도 막 속의 Fe는 10%를 넘지 않는다. 따라서 ZnO가 FeO에 비해 증착이 용이함을 알 수 있다.

그림 3은 Fe원자 비에 따른 ZnO:FeO 막의 XRD 측정결과를 나타낸 것이다.

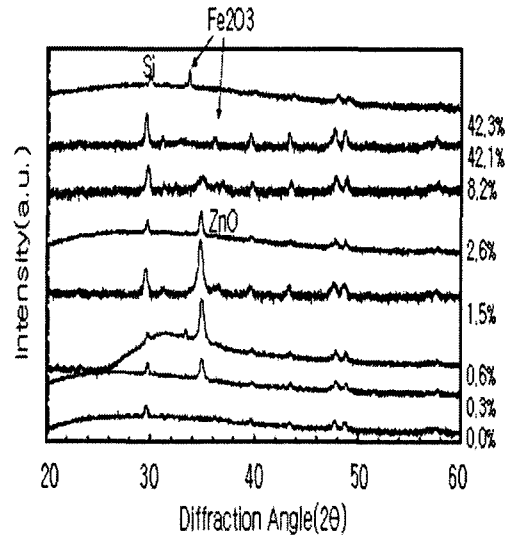
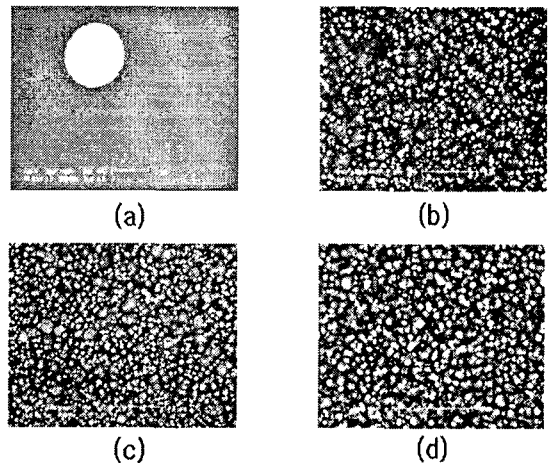


그림 3. ZnO:FeO 막의 XRD 스펙트럼.



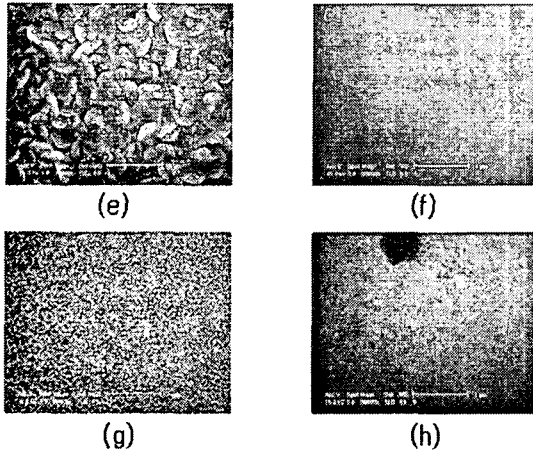
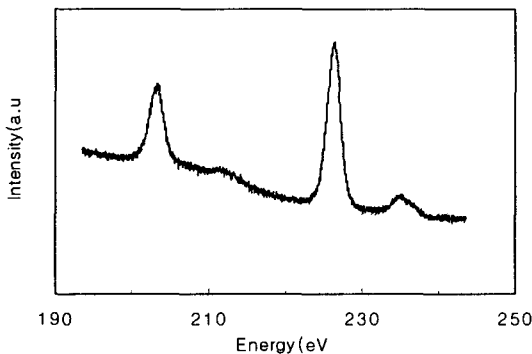
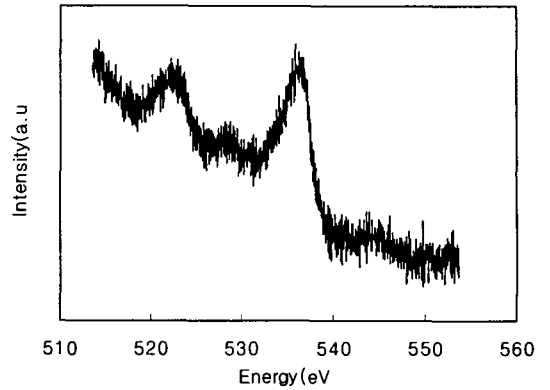


그림 4. ZnO:FeO 막의 SEM사진: (a) Fe/Zn=0%, (b) 0.3%, (c) 0.6%, (d) 1.5%. (e) 2.6%, (f) 8.2%, (g) 42.1%, (h) 42.3%.

순수한 ZnO막의 경우 비정질의 특성을 나타내었다. Fe 첨가에 의해 ZnO의 (002)면이 나타나기 시작하며, Fe 1.5%에서 최대의 ZnO (002) 피크를 관찰할 수 있다. 그 이상의 Fe가 첨가될 경우에는 ZnO 피크가 감소하며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정에 의한 XRD 피크가 감지되기 시작한다. 본 실험의 결과, 첨가된 Fe가 ZnO의 C축 성장을 돕는 것으로 측정되었다. 그림 4는 제조된 ZnO:FeO 막의 SEM사진을 나타낸 것이다. 소량의 Fe가 첨가된 막의 경우 뚜렷한 입자 알갱이를 확인할 수 있다. Fe의 첨가량이 증가하면 입자사이의 경계선이 흐려지며, 비정질 표면의 특성을 나타낸다.



(a)



(b)

그림 5. ZnO:FeO(Fe=42.1%) 막의 XPS 스펙트럼: (a) ZnO, (b) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

그림 5는 Fe가 42.1% 포함된 ZnO:FeO 막의 XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다. 스펙트럼의 피크치를 통해 ZnO:FeO 막은 ZnO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 혼합체로 이루어졌음을 알 수 있었다. 본 실험에서 사용한 XPS 측정시스템의 한계에 의해 정량적인 분석은 하지 못했다.

그림 6은 ZnO:FeO 막의 저항율을 나타낸 것이다.

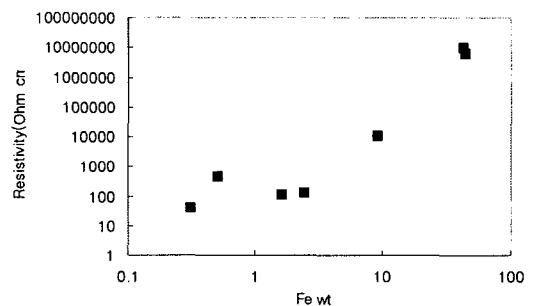


그림 6. ZnO:FeO막의 Fe 함유량에 따른 저항율 변화

Fe 함유량이 증가함에 따라 저항율이 증가함을 보였다. 이는 Fe 원자가 ZnO막의 산소빈자리를 채우는 현상과 저항율이 높은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>막의 분포가 증가하기 때문이다.

#### 4. 결 론

초음파분무법을 이용하여 ZnO:FeO 막을 증착하였다. 용액 속의 Fe/Zn 비가 300%까지는 제조된 ZnO:FeO막의 Fe/Zn 원자비가 선형적으로 증가하나, 그 이상의 Fe 함유량에서는 포화현상을 나타내었다. 용액 속의 Fe가 50%인 경우에도 막 속의 Zn는 10%를 넘지 않았다. 따라서 ZnO가 FeO에 비해 증착이 쉬움을 알 수 있었다. 순수한 ZnO막의 경우 비정질의 특성을 나타내었다. Fe 첨가에 의해 ZnO의 (002)면이 나타나기 시작하며, Fe 1.5%에서 최대의 ZnO (002) 피크를 관찰할 수 있었다. 그 이상의 Fe가 첨가될 경우에는 ZnO 피크가 감소하며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정에 의한 XRD 피크가 감지되기 시작하였다. 본 실험의 결과, 첨가된 Fe가 ZnO의 C축 성장을 돕는 것으로 확인되었다. Fe 함유량이 증가함에 따라 ZnO:FeO 막의 저항율이 증가함을 보였다.

#### 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, 610, 1995.
- [2] H. Nanto, H. Sokooshi, T. Kawai, *Sensor Actuat. B-Chem.* 13/14, 715, 1993.
- [3] T. Y. Ma, S. C. Lee, *J. Mater. Sci.* 11, 305, 2000.
- [4] K. H. Kim, K. C. Park, T. Y. Ma, *J. Appl. Phys.* 81, 7764, 1997.
- [5] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar, K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.* 49, 394, 1986.
- [6] J. G. E. Gardeniers, Z. M. Rittersma, G. J. Burger, *J. Appl. Phys.* 83, 7844, 1998.
- [7] S. J. Chang, Y. K. Su, Y. P. Shei, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13, 385, 1995.
- [8] T. Minami, H. Sato, H. Nanto, S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.* 125, 1776, 1986.
- [9] B. H. Choi, H. B. Im, *Thin Solid Films* 193/194, 712, 1990.
- [10] G. A. Hirata, J. McKittrik, T. Cheeks, J. M. Siqueiros, J. A. Diaz, O. Contreras, O. A.

- Lopez, *Thin Solid Films* 288, 29, 1996.
- [11] S. Major, S. Kumar, M. Bhatnagar and K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.* 49, 394, 1989.
- [12] J. Song, G. Kang, K. H. Yoon, W. Cho, K. S. Lim, *Korean Appl. Phys* 7, 387, 1994.
- [13] A. Sanchez-Juarez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, E. P. Zironi, J. Richards, *Thin Solid Films* 333, 196, 1998.