

열분무법으로 제조된 산화아연의 제법과 확인(I)

陳 義·金榮順*

동국대학교 이과대학 화학과
(1997. 9. 18 접수)

Preparation and Characterization of Zinc Oxide Prepared by Spray Pyrolysis Method

Eui Jin and Young Soon Kim*

Department of Chemistry, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea
(Received September 18, 1997)

요 약. 아세트산아연으로부터 ITO유리전극위에 열분무법을 이용한 산화아연의 박막을 만들고, 박막 표면의 형태는 SEM으로 조사하였다. 산화아연 박막의 두께는 온도를 증가시키면 약 833 nm까지 증가하다가, 480°C 부터는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 분광 흡광도는 365 nm에서 관측되었고 형광 특성은 475 nm, 505 nm에서 최대의 세기를 나타내었다. 산화아연의 생성은 X선 광전자 분광 스펙트럼으로 확인하였으며, X선 회절 무늬로부터 (002) 면이 기질온도에 따라 우세한 방향으로 성장함을 알 수 있었다. 산화아연의 합성 최적의 온도는 X선 회절 무늬와 광전류의 측정값으로부터 460°C 부근임을 확인하였다. 또한 산화아연의 입자의 크기가 균일할수록 광전류가 증가함을 알 수 있었다.

ABSTRACT. By using the spray pyrolysis method, zinc oxide(ZnO) was produced from zinc acetate, the surface morphology of the prepared films was investigated by using scanning electron microscopy. The thickness of ZnO thin film was increased up to 460°C and it was 833 nm. The maximum wavelength of absorption was obtained at 365 nm, and the maximum peak of fluorescence at 475 nm and 505 nm. ZnO film have been characterized by XPS, XRD, and SEM. XRD results show that all the films are preferred orientation along the (002) plane which is depend on the substrate temperature. The optimal temperature to produce ZnO was determined at around 460°C from measurements of XPS, XRD and photocurrent. It was also shown that the homogeneous particles had the higher photocurrent.

서 론

산화아연 박막은 태양 전지,¹ 가스 센서²와 광학적 광도파관 소자³ 등에 응용되고 있다. 광증감 메커니즘에 대한 연구는 용액과 계면에서 일어나는 은염 사진⁴에 많이 이용되고 있다. 산화아연에 대한 합성 법에는 열 점착법,⁵ 스퍼터법,³ 화학증착법^{6,8}과 열 분무법⁹⁻¹¹등이 있으며 이들 방법을 이용하여 안정하고 투명한 산화아연에 대한 연구가 진행되어 왔다. 현재까지는 ITO(Indium Tin Oxide) 박막과 산화주석(NESA) 박막이 투명 전극으로 많이 사용되어 왔지만 ITO박막은 투명 전극으로서의 성질이 우수한 반면 인듐 재료가 매우 비싼 것이 단점이었다. 산화주

석 박막의 저항은 혼입제(dopant)를 넣어줌으로써 ITO 박막보다 한 차수 더 좋게 만들 수 있으며 비용 면에서도 ITO보다 절감이 가능하게 된다. 산화아연은 3.2 eV에 가까운 띠 간격에너지를 갖고 있으며 화학량론적인 차이로부터 전기적으로 활성을 띠는 n형 반도체의 성질을 갖고 있다. 구성하고 있는 원소는 자연에 매우 풍부하며 독성이 없으며 가격이 저렴한 장점을 갖고 있다. ITO와 산화주석보다 저렴한 비용으로 전도성 있는 투명한 산화아연 박막을 만들 수 있다면 산화아연은 유용한 창(window) 재료로 사용할 수 있게 된다.

본 연구의 목적은 다공성인 산화아연이 수용액 상

에서도 사용할 수 있도록 투명한 전도체를 만들고, 넓은 면적의 시료를 저렴한 비용으로 만들 수 있는 분무법을 선택하여 합성 조건을 최적화시킨다. 또한 광전자 전달 메커니즘을 구명하기 위하여 광전류를 측정하여 이에 보고한다.

실 험

시약 및 기기. 아세트산 아연은 고소(koso) 화학제(순도 98%)의 특급 시약을 그대로 사용하였으며 에탄올은 시약급을 증류하여 사용하였다. 박막의 흡광도를 측정하기 위하여 자외-가시 분광기(Hewlett Packard 8452A)를 사용하였으며 입자의 결정성도를 평가하기 위하여 X선 회절기(Rigaku Geigerflex, D/Max-3C)를 사용하였다. X선의 파장은 0.15418 nm (Cu K α)였고 35 kV, 20 mA의 조건을 유지하였다. SEM(Hitachi S-4200)은 표면의 입자의 형태 및 결정 크기, 두께를 관찰하기 위하여 사용하였다. 원자간 결속 에너지를 알아보기 위하여 X선 광전자 분광기(SSI, 2803-S)를 사용하였으며, 측정 시료는 표면 처리한 상태에서 실험하였다. 탄소의 1s 봉우리가 284.6 eV에서 얻어지는 것을 기준으로 하여 모든 값을 보정하였다. 형광은 형광 분광기(Shimadzu RF-540)를 이용하여 측정하였다.

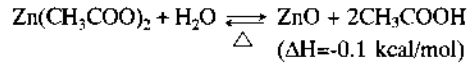
산화아연 박막의 제법. 산화아연은 열 분무법으로 만들었으며 가열판 위에 ITO 유리를 놓은 후 360°C ~ 500°C 범위로 온도를 올리면서 0.05 M 농도의 아세트산 아연을 가열판 위에 분사시켰다. 이때의 시료의 운반 기체는 질소를 사용하였으며, 분사 속도는 12 mL/min의 속도를 유지하면서 분사시켰다. 아세트산 아연은 열분해되어 산화아연으로 산화시켰으며 표면의 성장 과정은 SEM 및 XPS로 확인 하였다. 사용된 기질(ITO)의 저항은 단위 면적당 20 Ω 이었다. 실험 장치는 전보¹²의 장치와 동일한 것을 사용하였다.

광전기 화학적 성질. 광전류는 3전극계의 전지를 사용하였으며 전기화학 분석기(BAS 100B)를 사용하였다. 전해질은 1.0 M 농도의 질산나트륨을 사용하였다. 작업 전극으로 합성한 산화아연을 사용하였다. 보조 전극으로 백금선을 사용하였으며, 기준 전극으로 Ag/AgCl을 사용하였다. 광원은 1 kW 할로젠 램프를 사용하였으며 간섭 필터(400 nm ~ 700 nm) 및

단색화 장치를 사용하여 일정 파장을 선택하였다.

결과 및 고찰

산화아연 박막의 합성. 에탄올에 용해된 아세트산 아연은 분무와 열에 의하여 산화아연으로 산화된다. 수용액에서의 합성 반응식은 다음과 같다.



이러한 반응은 발열 반응이므로 열역학적으로 안정한 반응이다. 합성의 원료는 UV-Vis, 흡수 스펙트럼의 특성, 형광 특성, X선 회절 무늬, X선 광전자 분광 스펙트럼으로 확인하였다.

광학적 성질. 합성 온도를 360°C ~ 500°C 범위로 변화시켜 합성하고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보이는 바와 같이 460°C까지 온도가 증가함에 따라 흡광도가 증가하고 있으며 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 보이고 있다. 흡광도가 합성할 때의 온도에 따라 변화된다는 것은 박막의 흡광도가 증가됨에 따라 필름의 두께와 구조 효과 및 빛의 산란이 달라지기 때문에 일어나는 것으로 사료된다.¹³ Table 1에 합성한 온도의 변화에 의한 박막 두께의 변화를 나타내었다. 온도를 높임에 따라 최대 흡광도가 증가하는 것은 박막의 두께가 증가하는 데 기인되는 것으로 사료되며 구조적인 균질성과

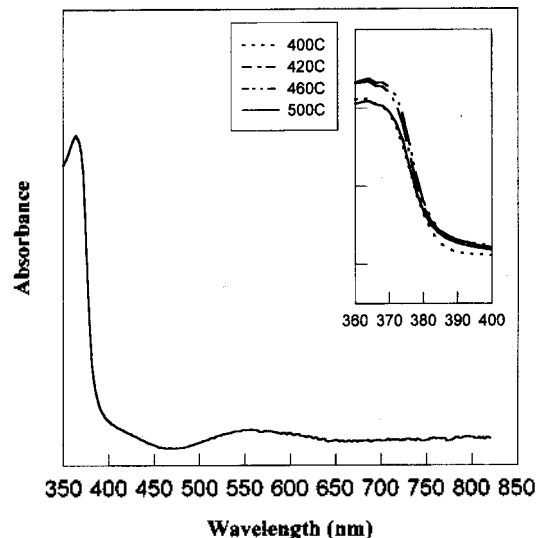


Fig. 1. Absorption Spectrum of ZnO film.

Table 1. The properties of ZnO

Temp. of substrate (°C)	Calculated value crystallite size (nm)	Experiment value film thickness (nm)
360	21.1	667
380	22.0	683
400	23.0	700
440	50.4	700
460	59.0	833
480	59.0	733
500	50.4	517

박막의 성장 속도가 증가하는데 있는 것으로 사료된다. 자외선 영역의 흡수 끝 파장인 385 nm는 산화아연의 고유 띠 간격($E_g=3.2$ eV)과 일치하며¹⁴ 이와 같이 온도가 증가할수록 자외선 영역의 흡수 끝 파장이 장파장으로 3 nm 정도 이동된 것은 입자의 크기 차이에 의해 입사광이 산화아연의 계면에서 산란이 달라지기 때문이라고 생각된다. 입자가 작으면 박막에 의한 산란은 계면에서의 산란이 많아지게 되기 때문에 흰색으로 보이고 입자가 커진 산화아연은 산화아연 입자 중의 광로가 길어지기 때문에 산란이 감소하므로 투명도도 크게 나타나는 것으로 사료된다. 가시부 영역에서 흡수 영역이 관찰된다는 것은 가시 영역으로 빛을 산란하게 되므로 입자 크기와 크기 분포가 온도에 따라 변화되는 것으로 추론된다.¹⁵ 들뜸 파장이 360 nm에서의 형광 스펙트럼의

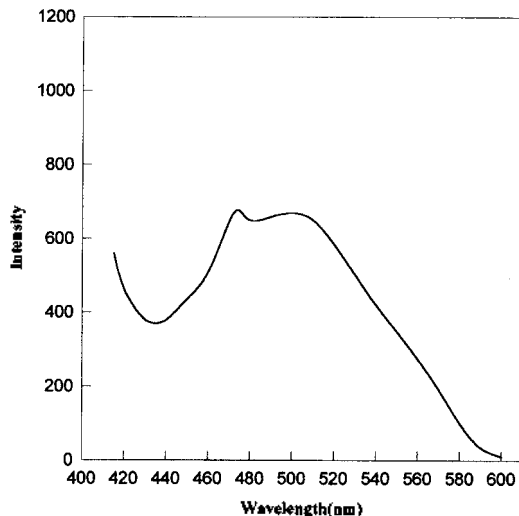


Fig. 2. Fluorescence Spectrum of ZnO film.

Table 2. The fluorescence efficiency of ZnO at Ex=360 nm

Temp. of Substrate (°C)	Em	
	475 nm	505 nm
360	0.01	0.10
400	0.023	0.14
420	0.20	0.255
440	0.11	0.26
460	0.84	1.00
480	0.13	0.32
500	0.05	0.22

특성은 Fig. 2와 같다. 온도에 따른 산화아연의 형광 스펙트럼의 파장에는 현저한 변화는 없었다. Table 2에 460°C에서의 형광 세기를 1로 하여 각 온도에 대한 형광 세기를 상대적인 값으로 나타내었다. 산화아연의 합성 온도가 증가함에 따라 형광의 세기가 증가하는 경향을 나타내고 있으며 505 nm에서의 형광 특성은 산화아연의 입자 성장으로 생각된다. 이것은 흡수 영역이 가시부에서 관찰된 이유와 동일한 것으로 사료된다.

구조적인 성질. Fig. 3에 산화아연의 분말과 박막에 대한 X선 회절 무늬를 각각 나타내었다. 전체 스펙트럼에서 나타났듯이 육방정계의 wurtzite 구조인 (100), (002), (101)면이 주축으로 얻어졌다. 온도에 따라 회절면이 크게 영향을 받지 않았지만 봉우리의 상대적인 세기가 460°C까지 증가하는 것으로 관찰되었다. 회절각의 위치는 동일하고 상대적인 세기만 다르다는 것은 막의 균일성과 c축의 분포가 다를 수 있다. 기질 표면에 c축 수직인 배향인 (002)면이 우세하게 나타났고 이것은 스퍼터법으로 만들어진 산화아연에서도 관찰된 바 있다.¹⁶⁻¹⁹ X선 회절 데이터로부터 온도가 증가함에 따라 결정 크기는 증가하였으며 이것은 성장 속도가 온도에 비례함을 추론할 수 있다.²⁰ Table 1에서 보듯이 결정 크기가 온도가 증가함에 따라 21 nm에서 59 nm로 증가되었다는 것은 결정의 성장 속도가 증가한다는 것으로 결정 크기는 460°C와 480°C에서 2.8배로 관찰되었으며 이 조건이 결정화할 때의 가장 적당한 온도임을 알 수 있었다.

X선 광전자 분광 스펙트라. Fig. 4에 고분해능에서의 산소와 아연에 대한 X선 광전자 분광 데이터를 나타내었다. 산소의 1s의 결속 에너지는 529.92 eV

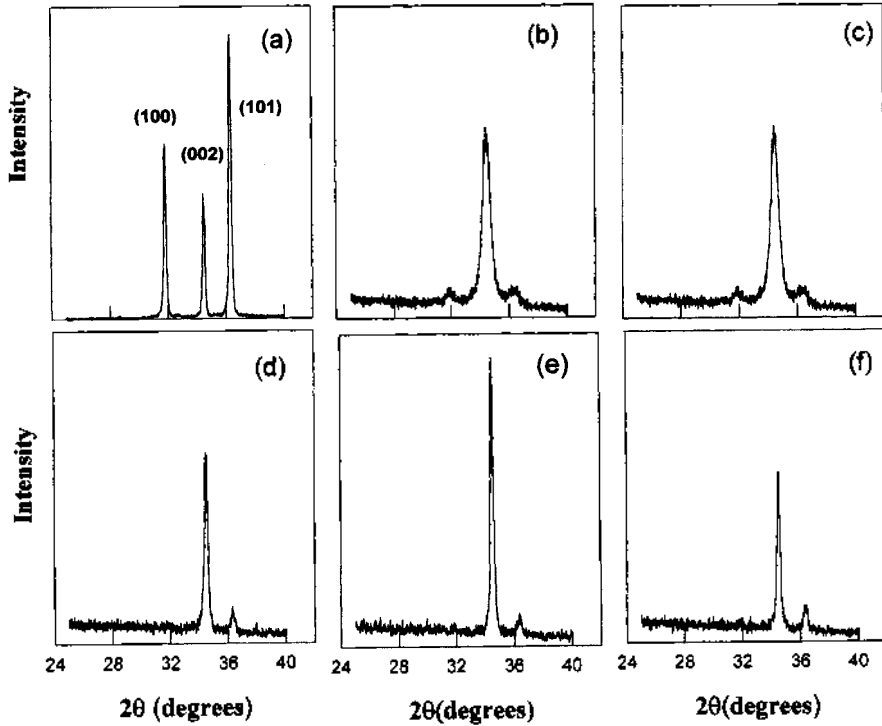


Fig. 3. X-ray diffraction spectra of ZnO films deposited on ITO glass. (a) powder (b) 360°C (c) 400°C (d) 440°C (e) 460°C (f) 500°C

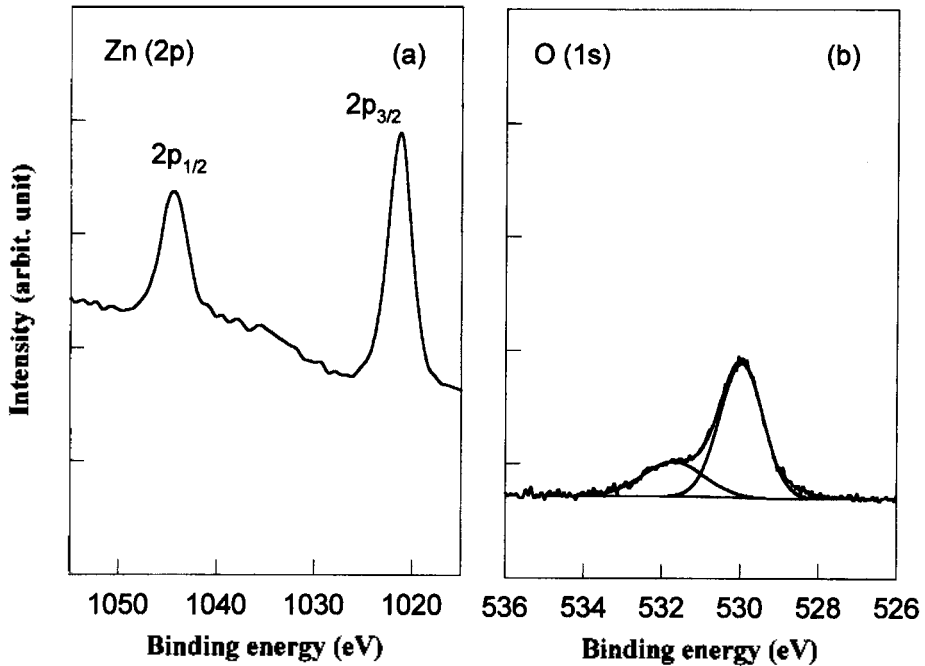


Fig. 4. Narrow scan XPS of ZnO surface. (a) zinc 2p levels (b) oxygen 1s levels

와 531.71 eV 였으며 531.71 eV에서 나타나는 결속 에너지는 산화아연의 표면에 흡착된 산소로 사료되며^{21,22} Sakata들은 흡착된 산소의 표면준위를 연구하여 표면상태의 존재를 보고하였다.²³ 아연 2p_{3/2}의 결속 에너지는 1021.6 eV였고 아연 2p_{1/2}의 결속에너지는 1044.64 eV 에서 나타났다. 이것은 산화아연의 결속 에너지와 유사하며 X선 회절 데이터와 일치한다. 두 값의 차이는 23.04 eV이므로 아연의 산화 상태는 +2가인 산화아연임을 알 수 있었다.

광전류 특성. 산화아연은 n형 반도체로 띠간 에너지가 3.2 eV이며 과량의 아연은 전자 주개로 작용한다고 알려져 있고²⁴ 전도도는 산소 결핍과 과잉의 아연 이온에 기인된다고 알려져 있다.²⁵ 기질의 온도 변화에 따른 산화아연의 고유 광전류 특성은 Fig. 5에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 광전류는 증가하고 있으며 이것은 빛에 의해 생성된 운반체의 농도와 이동도가 증가하는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 온도가 증가함에 따라 필름의 결정성이 증진되어 운반체의 이동도가 증가하고 있다는 것으로 추론할 수 있었다. 광전류에 영향을 미치는 요인은 결정성도, 입자 크기의 증가, 결정 경계에서의 산란 현상의 감소, 운반체 이동도의 증가 등을 들 수 있다. 기질 온도의 증가로 인한 이동도의 증가는 Minami의 결과와 일치하며²⁶ 460°C에서 광전도도가 최대인 것으로 보아 막이 형성되기 가장 좋은 적정 온도

에서 운반체의 이동도가 증가된다고 사료된다. 온도 변화에 따른 산화아연 입자의 형태는 Fig. 6에 보이며 온도가 증가함에 따라 결정의 크기가 변화됨을 관찰할 수 있었다. 온도가 증가함에 따라 집합체 형성이 관찰되었으며 결정은 460°C에서 가장 균일한 것으로 나타났다. 이 조건이 결정화할 때 가장 좋은 온도라고 사료되며 XRD 데이터로부터 계산한 결정 크기와 유사한 경향성을 보였다. 500°C에서의 입자는 응집에 의한 결정장상이 이루어져 육면체인 판상 모양의 입자가 뚜렷이 관찰되었으며 두께의 감소로 보아 조밀한 박막이 형성된 것으로 사료된다. 산화아연의 광전류 특성은 에너지 전환 효율에도 큰 영향을 미친다. Fig. 7에 산화아연의 광전류-전압 특성을 나타내었다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 전해질 용액 속에 용존 산소가 존재할 경우 질소가 있는 경우보다 2배 정도 광전류가 증가하는 것으로 관찰되었다. 산소 존재시의 개방 광전압은 -500 mV였으며 단락 광전류는 400 μA였다. 이것은 광전 변환 효율에 대한 중요한 자료가 되며 광전압이 음의 값으로 나타남으로써 산화티탄이 n형 반도체 성질을 갖고 있음을 알 수 있었다. 산화아연의 과장에 따른 광전류 활성(action) 스펙트럼을 Fig. 8에 나타낸다. 자외선 영역에서의 광전류는 산화아연의 고유 흡수 영역에 의한 운반체의 이동도로 생각되며 385 nm에서의 광전 변환 효율(%)은 식 (1)로부터 구할 수 있다.

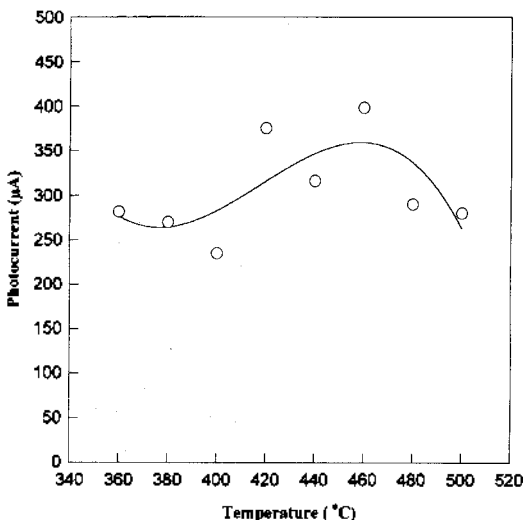
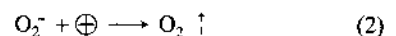


Fig. 5. Intrinsic photocurrent of ZnO by temperature dependence (under illumination with white light).

$$\text{효율}(\%) = \frac{(\text{방출된}) \text{ 전자수}}{(\text{입사된}) \text{ 광자수}} \times 100 \quad (1)$$

산화 아연의 고유 과장 영역에서의 광전류는 950 nA를 나타냈으며 이때의 광자수는 1.2×10^{13} photon/cm²sec 이므로 양자효율은 52%로 나타났다. 이것은 Kamat들에 의하여 만들어진 콜로이드 전극보다 효율이 3.5배나 좋은 결과를 나타내고 있다. 산화아연의 고유 광전류는 빛에 의해 전자-정공대가 생성되고 광전류는 산화 전류가 흐르는 것으로 관찰되었다. 이것은 빛에 의해 전해질과 전극 간의 계면 장벽이 감소함으로써 산화아연에 흡착된 O₂이 정공에 의해 중화되고 산소가 O₂ 형태로 전자-정공대의 재결합 중심이 되고 입자 표면으로부터 이탈하는 것으로 사료된다. 즉, 가전자대의 정공은 O₂을 중화하고,



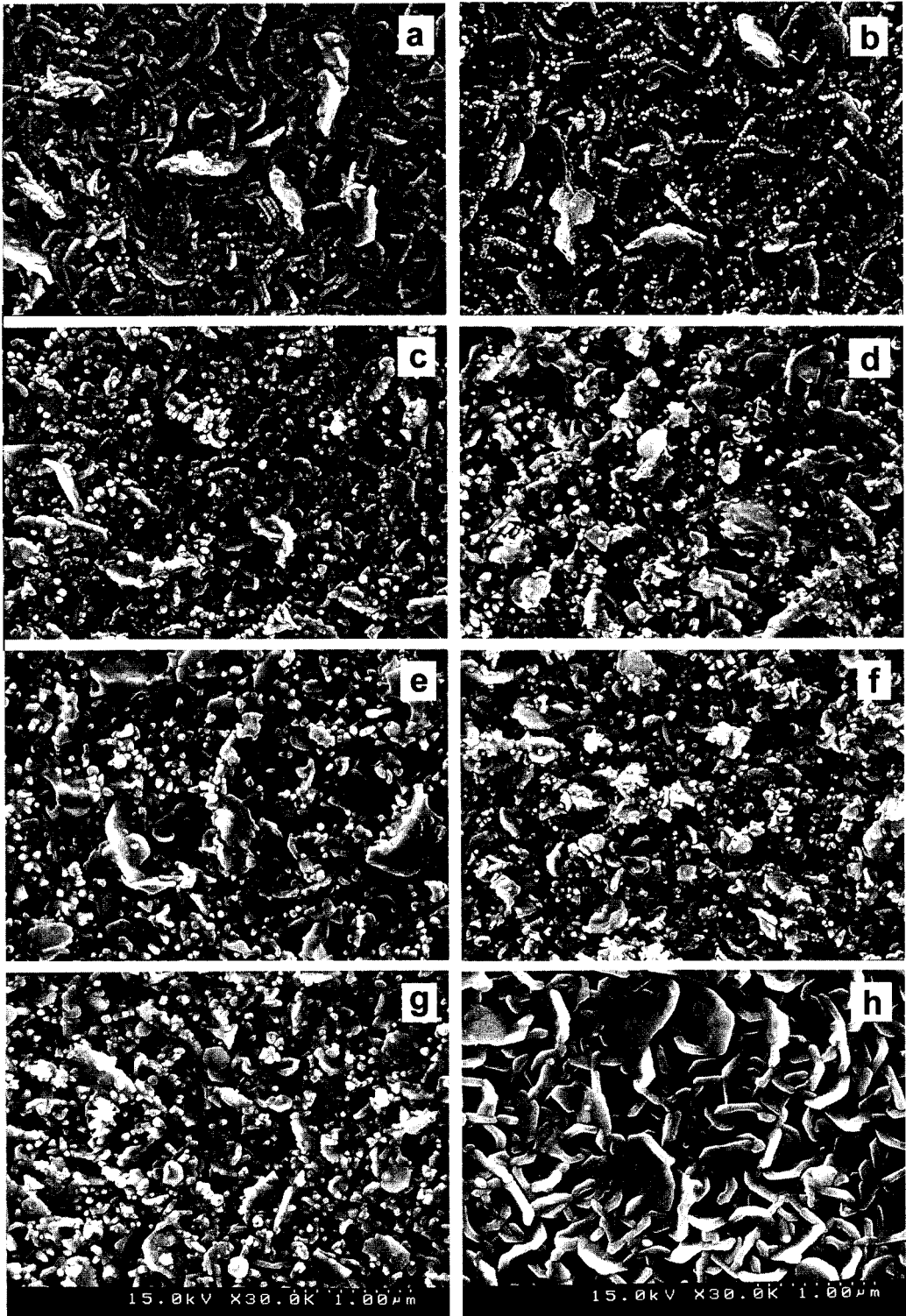


Fig. 6. SEM photography of ZnO film. (a) 360°C (b) 380°C (c) 400°C (d) 420°C (e) 440°C (f) 460°C (g) 480°C (h) 500°C.

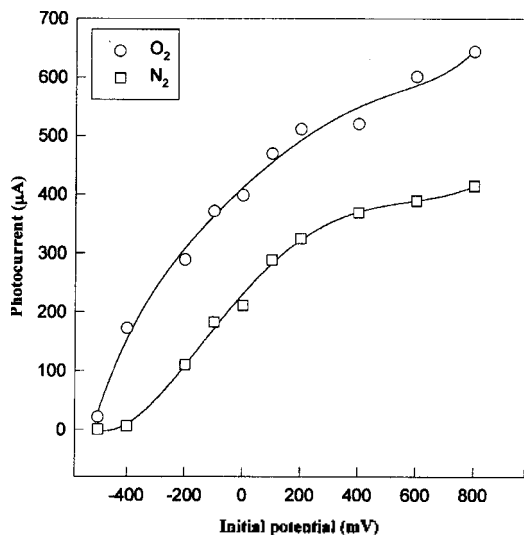


Fig. 7. Photocurrent-potential characteristic of ZnO film.

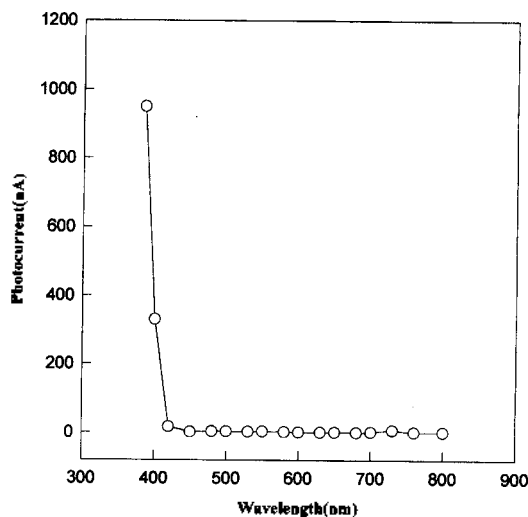


Fig. 8. Photocurrent action spectrum of ZnO by wavelength dependence (in 1.0 M NaNO₃).

전도대의 전자는 $O_2 + \ominus \rightarrow O_2^-$ (3)

과 같이 되어 표면에 흡착된 산소는 광전류에 영향을 미치게 되는 것으로 결론 지을 수 있다.

결 론

분무법으로 전도성 유리 위에 산화아연의 투명 박막 전극을 만들 수 있었다. 막을 생성하기 적절한 온도는 460°C 부근이었으며 두께는 온도가 증가함에 따라 증가하다가 480°C 부터는 감소하는 경향을 나

타내었다. 산화아연 막 형성이 가장 좋은 온도에서의 광 운반체 발생이 최대를 나타냈으며 XRD에서의 세기가 큰 온도와 일치되었다. 형광의 세기는 460°C에서 가장 큰 효율을 보였으며 이것은 광전류에 기여하는 운반체의 발생 농도가 증가 되어 광전류에 대한 이동도가 크다는 것을 알 수 있었다. 산소의 영향은 산화아연의 광전류를 2 배 정도 증가시키는 것으로 밝혀졌다.

인 동 문 헌

1. Bahadur, L.; Hamdani, M.; Koenig, J. F.; Chartier, P. *Solar Energy Mater.* **1986**, *14*, 107.
2. Arya, S. P. S.; Srivastava, O. N. *Cryst. Res. Technol.* **1988**, *23*, 669.
3. Yamazaki, O.; Mitsuyu, T.; Wasa, K. *Trans. Sonics Ultrason.* **1980**, *Su-27*, 369.
4. Hauffe, K. H. *Photogr. Sci. & Eng.* **1976**, *20*, 124.
5. Jean, J. H. J. *Mater. Sci. Lett.* **1990**, *9*, 127.
6. Maruyama, T.; Shionoya, J. *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, *11*, 170.
7. Ogawa, M. F.; Natsume, Y.; Hirayama, T.; Sakata, H. *J. Mater. Sci. Lett.* **1990**, *9*, 1351.
8. Ogawa, M. F.; Natsume, Y.; Hirayama, T.; Sakata, H. *J. Mater. Sci. Lett.* **1990**, *9*, 1354.
9. Cossement, D.; Streydio J. M. *J. Cryst. Growth* **1985**, *72*, 57.
10. Wu, P.; Gao, Y.-M.; Baglio, J.; Kershaw, R.; Dwight, K.; Wold, A.; *Mater. Res., Bull.* **1987**, *24*, 905.
11. Caillaud, F.; Smith, A.; Baumard, J. F. *J. Eur. Ceramic. Soc.* **1990**, *6*, 313.
12. Jin, E.; Kim, Y. S.; Fujishima, A. *J. Kor. Chem. Soc.* **1998**, *42*, 42.
13. Aranovich, J.; Ortiz, A.; Bube, R. H. *J. Vac. Sci. Technol.* **1979**, *16*, 994.
14. Tominaga, K.; Yuasa, T.; Kume, M.; Tada, O. *J. Appl. Phys.* **1985**, *24*, 944.
15. Bahnmann, D. W.; Kormann, C.; Hoffman, M. R. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3789.
16. Brett, M. J.; Parsons, R. R. *Solid State Commun.* **1985**, *54*, 603.
17. Maniv, S.; Westwood, W.; Columbini, E. *J. Vac. Sci. Technol.* **1982**, *20*, 162.
18. Gawlak, C.; Aita, C. *J. Vac. Sci. Technol.* **1983**, *A1*, 415.
19. Maniv, S.; Zangvil, A. *J. Appl. Phys.* **1978**, *49*, 2787.
20. Eberspacher, C.; Fahrenbruch, A. L.; Bube, R. H.

- Thin Solid Films* **1985**, *136*, 1.
21. Lagowski, J.; Sproles, E. S.; Gatos, H. C. *J. Appl. Phys.* **1977**, *48*, 3566.
 22. Islam, M. N.; Ghosh, T. B.; Chopra, K. L.; Acharya, H. N. *Thin Solid Films* **1996**, *280*, 20.
 23. Sakata, T.; Arai, S. *J. Soc. Colour Mat. Jpn.* **1970**, *43*, 76.
 24. Niikura, I.; Watanabe, H.; Wada, M. *J. Appl. Phys. Jpn.* **1973**, *12*, 657.
 25. Gopel, W.; Lampe, U. *Phys. Rev.* **1980**, *B22*, 6447.
 26. Minami, T.; Sato, H.; Sonada, T.; Nanto, H.; Takata, S. *Thin Solid Films* **1989**, *171*, 307.