

논문 2000-9-6-08

## 전착법에 의한 ZnO 박막의 결정구조 및 광흡수 특성

최춘태\*, 서정남\*\*

Crystal Structure and Optical Absorption of ZnO Thin Films  
Grown by Electrodeposition

C. T. Choi\* and J. N. Seo\*\*

## 요 약

질산 아연,  $Zn(NO_3)_2$  수용액 속에서 전착에 의해 ITO 유리기판에 ZnO 박막을 성장하였다. 성장 매개 변수로 용액농도, 성장온도, 및 전착 전위를 선택하였으며, 성장된 박막은 SEM사진과 XRD 및 광흡수 계수 측정을 통해 연구되었다. 성장된 ZnO 박막은 육방정계 wurtzite 구조를 가지며, 질산아연 수용액농도가 0.1mol/liter, 성장온도 60°C 및 Ag/AgCl 기준전극에 대한 전위 -0.7V인 조건에서 양질의 ZnO 박막이 성장되었다.

## Abstract

Zinc oxide(ZnO) thin films were cathodically deposited on ITO glass from an aqueous zinc nitrate electrolyte. Three main fabrication parameters were taken into account : deposition potential, solution concentration and growth temperature. Different layers of ZnO thin films grown by varying the three parameters were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscope and optical absorption spectroscopy. The prepared ZnO thin films were shown as a hexagonal wurtzite structure on the X-ray diffraction patterns and the good quality of ZnO thin films were obtained by potentiostatic cathodic deposition at -0.7V vs. Ag/AgCl reference electrode onto ITO glass from aqueous 0.1 mol/liter zinc nitrate electrolyte at 60°C.

## 1. 서 론

ZnO는 전기적, 광학적 및 음향학적 특성 때문에 광 및 전자산업에서 큰 관심의 대상이 되고 있다. ZnO 박막은 RF magnetron sputtering<sup>[1,2]</sup>, chemical vapor deposition<sup>[3]</sup>, ion beam sputtering<sup>[4]</sup>등으로 제작될 수 있다. 그러나 이러한 기존의 방법에 의한 ZnO 박막의 제조는 고온처리 등과 같은 제조변수의 제어가 용이하지 않다. 전착법에 의한 산화막 제조는 Switzer<sup>[6]</sup>에 의

해 thallium oxide에 대하여, 그리고 Gal-Or<sup>[5]</sup>에 의해 zirconium oxide에 대해 행해졌으며, 전착법에 의한 ZnO 박막의 제작은 Masanobu Izaki<sup>[7]</sup>와 Takashi Omi<sup>[8]</sup>에 의해 처음으로 연구되었다. 수용액 속에서 전착법(electrodeposition)에 의한 산화막의 제조는, 박막의 두께와 morphology를 전기화학적 매개변수로 조절이 가능하고, 복잡한 모양에서 비교적 균일한 막을 얻을 수 있으며, 성장률이 다른 방법에 비해 높고, 저렴한 비용과 고온이 필요치 않으며, 또한 제조변수를 쉽게 바꿀 수 있는 등의 장점들을 가지고 있다<sup>[5]</sup>. 따라서 본 연구에서는 이러한 이점들 때문에 전착법을 사용하

\* 순천대학교 물리학과

\*\* 순천대학교 대학원

&lt;접수일자 : 2000년 8월 16일&gt;

여 ZnO 박막을 성장하였으며, ZnO 박막의 특성은 SEM에 의한 표면 관찰과 XRD에 의한 결정구조 및 광흡수 계수 특성으로 관찰하였다. 또한 전착법에 의한 ZnO 박막성장에 관한 기초적인 자료를 얻기 위해서 주요 제조변수로는 용액농도와 성장온도 및 전착 전위를 선택하였으며, 이들 제조변수들이 ZnO 박막의 특성에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

## II. 실험

### 1. 박막 성장장치의 제작 및 구성

전착법에 의한 ZnO 박막의 성장은 기준전극(reference electrode), 일 전극(work electrode) 및 상대전극(counter electrode)으로 구성된 전형적인 3 전극법을 사용하였다. 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 상대전극은 가는 백금 봉(직경 1.0mm)에 백금 판( $1 \times 2 \text{ cm}^2$ , 두께 0.3mm)을 용접한 다음에, 이 백금 판에 아연판( $1 \times 2 \text{ cm}^2$ , 두께 1.25mm)을 연결하여 하였으며, 일 전극은 상대 전극과 같은 방법으로 제작되며 단지 아연판 대신 ITO 유리판( $1 \times 2 \text{ cm}^2$ )을 연결하여 사용하였다. 연결장치는 부착 및 탈착을 쉽고 하고 접촉저항을 없애기 위해 두 연결판 사이에 백금판과 아연판(또는 ITO 유리판)을 겹쳐 볼트로 고정 할 수 있도록 제작하였으며 화학적 안정성을 위해 연결장치의 모든 부분을 테플론을 사용하였다.

제작된 일 전극과 상대전극을 유리로 제작된 용기 속에서 1cm 간격으로 서로 평행하게 배치하고, 그 사이에 기준전극을 설치하였다. 직류 전원과 potentiostat을 사용하여 일 전극에는 (-)극을, 상대 전극에는 (+)극을 연결하여 기준전극에 대한 일 전극의 전위(전착 전위)를 조절할 수 있도록 하였다.

일정한 온도를 유지하기 위해 전해조를 정밀한 온도 조절기(정밀도  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ )가 부착된 항온조 속에 넣고 단열효과 등을 고려하여 스티로폼으로 고정시켰다. 박막을 성장하는 동안에는 컴퓨터를 통해 성장시간과 전착 전위, 전류, 전하량 등을 연속적으로 기록되도록 하였다.

### 2. ZnO 박막의 성장

ZnO 박막 성장용 기관(substrate)은 다음과 같은 파

정으로 준비하였다. 먼저 ITO 유리를  $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 크기로 자른 후, 증류수로 세척하였고, 다음에 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 아세톤(acetone), 및 메탄올(methanol)에서 순서대로 각각 약 7-8분 동안 초음파 세척한 후, 마지막으로 증류수로 세척하였다. 전해조의 온도 상승시 ITO유리에 기포가 발생하여 박막의 성장을 방해하게 되는데, 이를 개선하기 위해 최종온도에 도달한 후 10초 동안 초음파를 사용하여 전해조를 진동시켜서 기포를 제거한 후에 성장을 하게된다.

박막 성장시, 전해조 속에  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  수용액을 넣고,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  농도와 전착 전위(deposition potential), 및 온도를 매개변수로 하여 (-)전극의 ITO 유리판 위에 전착으로 ZnO 박막을 성장시켰다<sup>10-12</sup>.

성장조건이 ZnO 박막의 결정 구조 및 광학적 성질에 미치는 영향을 알아보기 위해서  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  수용액의 농도(0.1M, 0.2M 및 0.3M)와 온도( $50^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$ ) 및 전착전위(-0.65V, -0.70V, -0.75V)를 세 개 씩 선택하여 ZnO 박막시료를 ITO 유리에 성장시켰다.

### 3. ZnO 박막의 특성 조사

성장된 ZnO 박막의 두께측정은 알파스텝(Tencor instruments, Alpha-step200)이 사용되었으며, 표면 관찰은 FE SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)(Hitachi, Hitachi S-4200)에 의하여 이루어졌다. 박막의 결정구조는 XRD(X'pert X-ray diffractometer)(Phillips, PW3710 BASED)으로 관찰하였다.

광흡수 계수 측정에는 Spectrophotometer (Hitachi, U-3501 Spectrophotometer)를 사용하였는데, 같은 광원에서 갈라져 나온 두 광선 중에서 하나의 광선은 ITO유리를, 다른 광선은 ZnO 박막을 통과하도록 하였다. 이때 ITO를 투과한 광선의 세기와 ZnO 박막(사실은 ITO유리 + ZnO 박막)을 투과한 광선의 세기의 차를 구하여 ZnO 박막에 대한 흡수율을 얻게 된다.

## III. 실험결과 및 고찰

그림 1에서 보는 바와 같이  $60^\circ\text{C}$ 에서 제작된 ZnO 박막의 성장률은  $0.005 \sim 0.019 \mu\text{m}/\text{min}$ 의 값을 가지고 있으며, 성장률의 전착전위에 대한 의존성은 매우 크지만, 질산아연( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ) 용액농도에 대한 의존성은 상대적으로 크지 않은 것으로 나타났다.

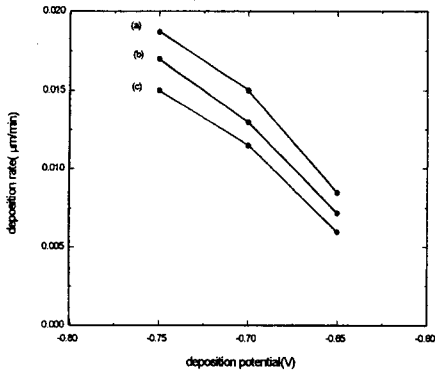


그림 1. 성장온도 60°C, 질산아연 용액농도 (a) 0.1, (b) 0.2 및 (c) 0.3 mol/liter에서 전착전위에 따른 ZnO박막의 전착율

Fig. 1. Dependence of deposition rate of ZnO films on the deposition potential in zinc nitrate electrolyte of (a): 0.1, (b): 0.2 and (c): 0.3 mol/liter and at 60°C.

그림 2는 질산아연 용액 농도가 0.1M, 성장온도가 60°C이고 다른 전착전위에서 성장된 ZnO 박막들의 SEM 사진들을 보여 주고 있는데, 전착 전위에 관계없이 모두 뚜렷하게 육방정계 구조를 보이고 있다. 특히, -0.70V의 전착 전위에서 성장된 박막의 경우에 (0002) 방향으로 성장하는 경향이 뚜렷할 뿐만 아니라 매우 조밀한 구조를 가지고 있다. 또한 -0.70V에서 성장된 ZnO박막은 -0.65V와 -0.75V의 전위에서 성장된 것에 비해 grain size가 상대적으로 작는데, 이는 결정의 성장 방향과 성장초기의 형성되는 결정 핵의 밀도 등과 연관된 것으로 보인다.

그림 3은 그림 2의 시료에 대한 XRD 측정결과를 보여주고 있다. 측정된 XRD peak들의 위치와 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) data card의 ZnO결정 분말에 대한 일련의 peak의 위치는 모두 잘 일치하고 있다. 따라서 박막시료들은 모두 육방정계 wurtzite 구조의 ZnO임을 알 수 있었다.

한편 XRD peak의 세기의 관점에서 보면, 전착전위 -0.7V에서 성장된 ZnO 박막은 -0.65V와 -0.75V에서 성장된 시료에 비해 각각의 면에 대응하는 XRD peak들의 세기가 모두 크게 나타나고 있는데, 이것은 -0.70V에서 성장된 시료는 다른 두 시료에 비해 조밀한 구조를 가지고 있다는 것을 반영하는 것으로 미세구조를 나타낸 그림 2의 결과와도 잘 일치하고 있다.

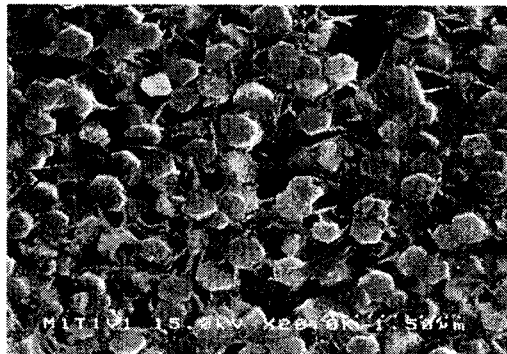
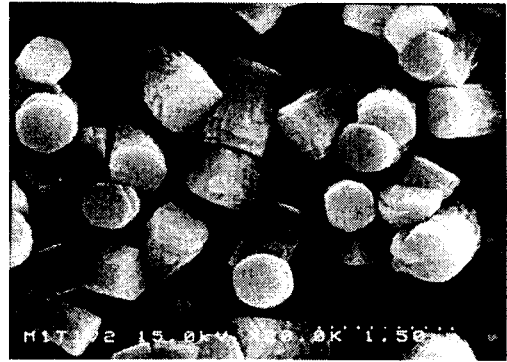


그림 2. 온도 60°C, 질산아연 용액 농도 0.1mol/liter 이고, 전착전위 (a) -0.65, (b) -0.70, 및 (c) -0.75V에서 성장된 ZnO 박막의 SEM 사진.

Fig. 2. Field emission scanning electron micrographs of the surface of ZnO thin films prepared from 0.1 mol/liter zinc nitrate electrolyte at 60°C and at the deposition potentials of (a): -0.65, (b): -0.70 and (c): -0.75V.

또한 JCPDS data card의 ZnO 결정 분말 XRD peak의 상대적 세기를 고려하면, 이들 세 개의 ZnO 박막들은 모두 (0002)면으로 성장되는 경향이 가장 크게

나타났다. 그러나  $-0.70V$ 에서 성장된 ZnO 박막은 (0002)면으로 성장이 매우 지배적이며  $-0.65V$ 와  $-0.75V$ 에서 성장된 시료의 경우는 그렇지 않다는 것을 볼 수 있는데, 이것 역시 그림 2와 잘 일치하고 있다.

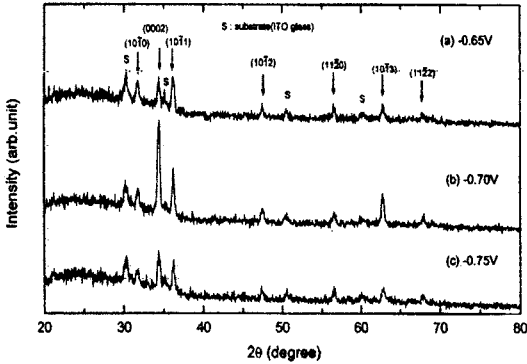


그림 3. 온도  $60^{\circ}C$ , 질산아연 용액 농도  $0.1mol/liter$  이고, 전착전위 (a)  $-0.65$ , (b)  $-0.70$ , 및 (c)  $-0.75V$ 에서 성장된 ZnO 박막의 X-ray pattern.

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ZnO thin films prepared from  $0.1 mol/liter$  zinc nitrate electrolyte at  $60^{\circ}C$  and at the deposition potentials of (a):  $-0.65$ , (b):  $-0.70$  and (c):  $-0.75V$ .

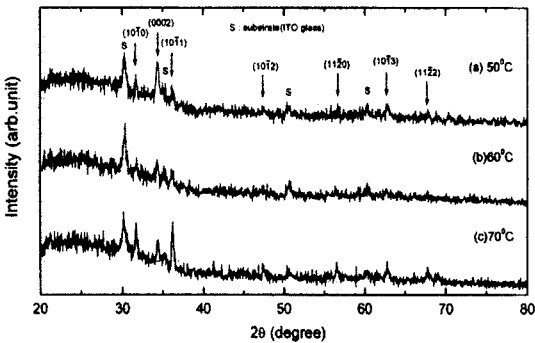


그림 4. 질산아연 용액농도  $0.2mol/liter$ , 전착전위  $-0.70V$  이고, 성장온도가 (a)  $50^{\circ}C$ , (b)  $60^{\circ}C$ , (c)  $70^{\circ}C$ 에서 성장된 ZnO 박막의 X-ray pattern.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of ZnO thin films prepared from  $0.2 mol/liter$  zinc nitrate electrolyte at the deposition potential  $-0.7V$  and at the temperature of (a):  $50^{\circ}C$ , (b):  $60^{\circ}C$ , (c):  $70^{\circ}C$ .

그림 4는 용액 농도  $0.2 M$ 과 전착전위  $-0.7V$ 에서 다른 온도에서 성장된 박막시료들에 대한 XRD 측정결과를 보여주고 있는데, 이들 박막은 다결정 ZnO의 구조 특성을 나타내고 있다. 한편 성장온도가 높아지면  $(10\bar{1}0)$ 과  $(10\bar{1}1)$ 면에 대응하는 peak의 세기는 증가하고, 반면에 (0002)면에 대응하는 peak의 세기는 오히려 감소하는 나타났으며, 따라서 성장온도에 따라 결정성장방향이 바뀌는 것을 알 수 있었다.

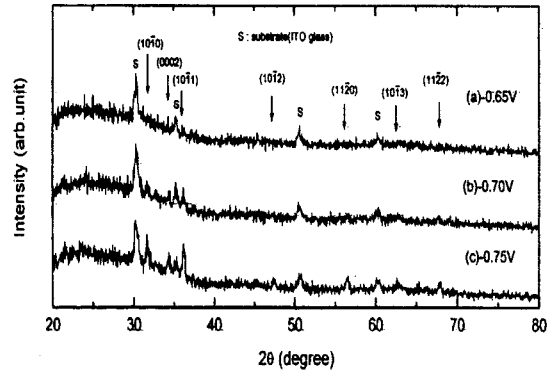


그림 5. 질산아연 용액농도  $0.3mol/liter$ , 성장온도  $70^{\circ}C$  이고 전착전위가 (a)  $-0.65$ , (b)  $-0.70$ , 및 (c)  $-0.75V$ 에서 성장된 ZnO 박막의 X-ray pattern.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of ZnO thin films prepared from  $0.3 mol/liter$  zinc nitrate electrolyte at  $60^{\circ}C$  and at the deposition potentials of (a):  $-0.65$ , (b):  $-0.70$  and (c):  $-0.75V$ .

그림 5는 용액 농도  $0.3M$ 과 성장온도  $70^{\circ}C$ 이고 다른 전착전위에서 성장된 박막 시료들에 대한 XRD관측 결과를 보여 주고 있는데, peak의 세기는 약하지만 역시 일련의 다결정 ZnO 특성 peak들이 나타나고 있다. 그러나 이 경우의 시료들(그림 5)은, 농도  $0.1M$ 과  $60^{\circ}C$ 에서 성장된 시료(그림 3)와는 다르게, 전착전위에 따라 각 결정면에 대응하는 peak들의 상대적 세기에는 큰 변화를 보이지 않고 있으며, 따라서 전착전위의 변화는 결정 성장방향에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

그림 6는 성장온도  $60^{\circ}C$  및 전착전위  $-0.70V$ 와 각기 다른 용액농도에서 성장된 ZnO 박막들에 대한 광흡수 계수의 측정결과를 보여주고 있다. 직접 전이 반도체에서 광흡수 계수  $\alpha$ 는 광 에너지 띵 간격( $E_g$ )과 다음의 관계를 갖는다<sup>[9]</sup>.

$$\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1)$$

여기서  $h$ 는 Planck 상수이고,  $\nu$ 는 입사광의 진동수이다. 따라서 광에너지에 따른 광흡수 계수의 측정으로부터 광 에너지 띠 간격을 구할 수 있다. 그러나 Burnstein<sup>[10]</sup>에 의하면 축퇴(degenerate)반도체의 경우 전도띠 내의 Fermi 준위의 증가 때문에 에너지 띠 퍼짐(blue shift) 효과가 생기게 된다. 이러한 단파장 쪽으로 광 흡수단의 이동은 Moss-Burnstein 이동<sup>[11~16]</sup>으로 설명될 수 있다.

에너지 띠 퍼짐( $\Delta E_g$ )은 전하 운반자 농도  $n_e$ 와 다음 관계를 가지고 있다.

$$\Delta E_g = \frac{\hbar^2}{8m^*} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{2/3} n_e^{2/3} \quad (2)$$

여기서  $m^*$ 는 전도 띠에서 전자의 유효질량이다.

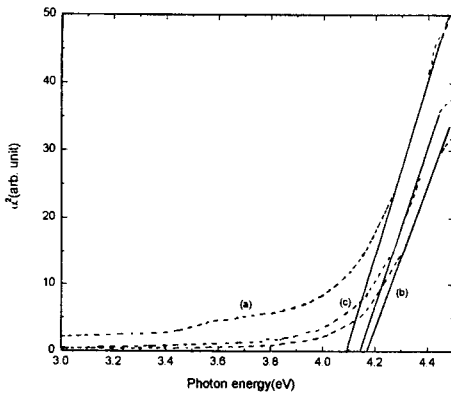


그림 6. 온도 60°C, 전착전위 -0.70V이고, 질산아연 용액 농도 (a) 0.1, (b) 0.2 및 (c) 0.3 mol/liter에서 성장된 ZnO 박막에 대해 측정된 광 에너지 대 광흡수 계수의 자승.

Fig 6. Square of the absorption coefficient as a function of photon energy for the ZnO thin films prepared at the temperature 60°C and at the deposition potential -0.7V in zinc nitrate electrolyte of (a): 0.1, (b): 0.2 and (c): 0.3 mol/liter.

그림 6에서 외삽법으로 구한 0.1, 0.2 및 0.3M에서 성장된 ZnO 박막의  $\Delta E_g$  값은 각각 0.78, 0.87 및 0.84eV 이었다. 진성 ZnO의 띠 간격 에너지를 3.3 eV<sup>[17]</sup>, 전도 띠에서 전자의 유효 질량을 0.38  $m_e$ <sup>[18]</sup>으로

가정하고, 위에서 외삽법으로 구한  $\Delta E_g$ 의 값들을 식 (2)에 대입하여 전하 운반자 농도를 계산한 결과, 0.1, 0.2 및 0.3M에 대해 전하 운반자 농도 값은 각각  $7.3 \times 10^{20}$ ,  $8.6 \times 10^{20}$  및  $8.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 이었다. 나머지 다른 모든 시료에 대한 광흡수 계수 측정으로부터 구한 전하 운반자 농도분포 역시  $7.0 \times 10^{20} \sim 9.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  영역의 값을 가지고 있었다.

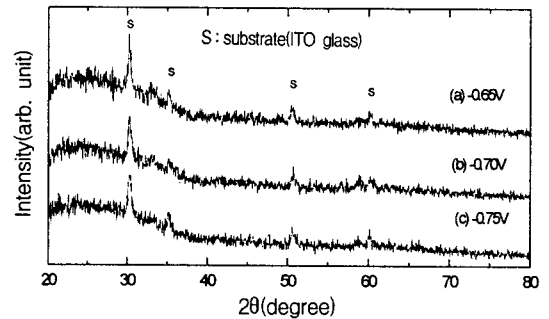


그림 7. 온도 50°C, 질산아연 용액 농도 0.3mol/liter이고, 전착전위 (a) -0.65, (b) -0.70, 및 (c) -0.75V에서 성장된 ZnO 박막의 X-ray pattern.

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of ZnO thin films prepared from 0.3 mol/liter zinc nitrate electrolyte at 50°C and at the deposition potentials of (a): -0.65, (b): -0.70 and (c): -0.75V.

그림 5에 의하면 용액농도 0.3M, 성장온도 70°C에서 성장된 시료는 전착전위의 절대 값이 작아지면 XRD peak의 세기가 약해지고 있다. 이런 경향은 50°C에서는 더욱 증가하여 ZnO 특성 peak를 거의 관찰할 수 없었다(그림 7). 그러나, 그림 6에서 보는 바와 같이 0.3M에서 성장된 시료는 다른 용액농도(0.1 및 0.2M)에서 성장된 시료들과 광흡수단에서 약간의 차이를 보이고는 있으나, 근본적으로 ZnO의 광흡수 특성을 나타내는 것으로 판단되며, 따라서 ZnO 특성 XRD peak이 관측되지 않는 박막은 거의 비정질 ZnO으로 보인다.

## V. 결론

Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 수용액에서 전착법을 사용하여 ITO 유리 기판 위에 ZnO 박막을 제작하였으며, SEM 사진과 XRD 및 광 흡수 계수 측정으로부터 다음과 같은 결론

를 얻었다. SEM사진과 XRD측정결과에 의하면 전착법으로 성장된 박막들은 육방정계 wurtzite 구조를 가지는 ZnO이었으며, SEM과 XRD에서 결정성을 나타내지 않는 박막 역시 비정질 ZnO인 것으로 보인다. 광흡수 계수로부터 구한 ZnO 박막 시료들의 전하 운반자농도는  $7.0 \sim 9.0 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  영역의 값을 가지고 있었다.

용액 농도 0.1M과 온도 60°C에서 성장된 ZnO박막들은 결정성이 뚜렷하였고, 특히 -0.7V의 전착전위에서 성장된 박막은 (0002)면으로 성장하는 경향이 가장 크고 조밀한 구조를 가지고 있었다.

참 고 문 헌

[1] K. H. Kim, K. C. Park, and D. Y. Ma, J. Appl. Phys. 81(12), pp 7764-7772 (1997).  
 [2] T. Yamamoto, T. Shiosaki, and A. Kawabata, J. Appl. Phys. 51(6), pp 3113-3120 (1980).  
 [3] T. Shiosaki, S. Ohnishi, and A. Kawabata, J. Appl. Phys. 50(5), pp 3113-3117 (1979).  
 [4] M. Ruth, J. Tuttle, J. Goral, and R. Noufi, J. Crystal Growth 96, pp 363-368 (1989).  
 [5] L. Gal-Or, I. Silberman, and R. Chaim, J. Electrochem. Soc. 138(7), pp 1939 -1942 (1991).  
 [6] J. A. Switzer, J. Electrochem. Soc. 133(4), 722-728 (1986).  
 [7] M. Izaki and T. Omi, J. Electrochem. Soc. 143(3). pp L53 -L55(1996).  
 [8] M. Izaki and T. Omi, Appl. Phys. Lett. 68(17), pp 2439-2440 (1996).  
 [9] E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann, and G. Stover, Phys. Status Solidi A 66, pp 635-648 (1981).  
 [10] E. Burnstein, Phys. Rev. 93, pp 632-633 (1954).  
 [11] Z. C. Zin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys. 64(10), pp 5117 - 5131 (1988).  
 [12] B. E. Sernelius, K. F. Berggren, Z. C. Zin, I. Hamberg, and C. G. Granqvist, Phys. Rev. B 37(17), pp 10244-10248(1988).  
 [13] E. Shanthi, V. Dutta, A. Banerjee, and K. L. Chopra, J. Appl. Phys. 51(12), pp 6243-6251 (1980).  
 [14] T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, Jpn. J. Appl. Phys. 124, L605-607 (1985).  
 [15] B. E. Sernelius, Phys. Rev. B 36(9), 4878-4887 (1987).  
 [16] I. Hamberg, C. G. Granqvist, K. F. Berggren, B. E. Sernelius, and L. Engstrom, Phys. Rev. B 30(6), pp 3240-3249 (1984).  
 [17] V. Sricant and D. R. Clarke, J. Appl. Phys. 81(9), pp 6357-6364(1997).  
 [18] A. P. Roth, J. B. Webb, and D. F. Williams, Solid State Commun. 39, pp 1269-1271 (1981).

著 者 紹 介



최 춘 태 (崔 春 泰)  
 1953년 3월 9일 생  
 1976년 전북대 물리학과 졸업(이학사)  
 1981년 전북대 대학원 졸업(이학석사)  
 1988년 전북대 대학원 졸업(이학박사)  
 현재 순천대 물리학과 부교수



서 정 남  
 1962년 1월 4일 생  
 1986년 전북대 물리교육학과 졸업  
 (이학사)  
 1998년 - 현재 순천대 대학원  
 재학 중