

초음파분무열분해법으로 제조한 ZnO:Pt막의 전기적 및 구조적 특성

마대영[†] · 박기철

Electrical and Structural Properties of ZnO:Pt Films Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis

Tae Young Ma[†] and Ki Cheol Park

Abstract

Pt-doped zinc oxide (ZnO:Pt) films were deposited by ultrasonic spray pyrolysis. Resistivity variation with Pt concentration was measured. The Pt distribution in ZnO:Pt films was studied through Auger Electron Spectroscopy (AES). The ZnO:Pt films were annealed in the ambient of air, water vapor and ozone, respectively. The variation in crystallographic properties and surface morphologies with respect to the annealing condition was observed by X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The resistivity variation of the films with the annealing condition was measured. Finally, Atomic Force Microscopy (AFM) measurements were carried out to study the effects of the annealing on the roughness of ZnO:Pt films.

Key Word : ZnO:Pt, ultrasonic spray pyrolysis, ozone

1. 서 론

에너지 소모의 증가와 함께 공해물질의 배출 역시 급격히 증가하고 있으나, 대기의 감시 및 관리는 제대로 이루어지지 않고 있다. 현재 사용되고 있는 대기측정장비는 부피가 클 뿐 아니라 전력소모 및 장비의 가격이 매우 높아 대중화하기에는 한계가 있기 때문이다. 따라서 대기측정시스템의 일반화를 위한 신뢰성있고 경제적이면서 선택성이 우수한 고체 가스센서의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

ZnO막은 가스흡착성이 우수하여 암모니아 등의 가스센서로 널리 연구되고 있다. 그러나 ZnO만으로 제작된 박막 가스센서는 동작온도가 높고, 막 자체의 전기적 특성이 불안정하다. 따라서 Pt 등을 ZnO막에 첨가하여 막의 가스감지 특성을 향상 시키려는 연구가 진행되어 왔다. ZnO는 직접접이 반도체로서 태양전지, 가스센서^[1,2], 투명전극^[3,4], 압전소자^[5,6] 등으로 널리 연구되고 있다. 특히 ZnO막은 도핑의 용이함, 저가, 무독

성, 수소분위기 내에서의 안정성 때문에 투명도전막 및 가스센서로서 많은 관심을 끌고 있다.

ZnO막을 제조하기 위해 분무열분해법(spray pyrolysis)^[7,8], rf magnetron sputtering^[9], 졸겔법(Sol-Gel)^[10] 및 유기금속화학증착법(MOCVD, Metal Organic Chemical Vapor Deposition)^[11] 등이 사용되어 왔다. 그 중에서 초음파분무법은 장치의 간단함과 사용원료의 낮은 가격 때문에 최근에 연구자들의 관심을 받고 있다^[3,12].

본 연구에서는 초음파분무법을 이용하여 간단하며 경제적인 방법으로 ZnO:Pt막을 증착하였다. Pt 첨가에 따른 ZnO:Pt막의 전기적 · 구조적 특성변화 및 증착된 ZnO:Pt막의 전기적 · 구조적 특성에 미치는 후속열처리의 영향을 조사하였다.

2. 실험 및 측정

이산화규소가 입혀진 실리콘웨이퍼 위에 약 300 nm 두께의 ZnO:Pt막을 초음파분무법으로 증착하였다. ZnO 증착을 위해 메탄올에 희석된 zinc acetate를 zinc의 전구체(precursor)로 선택하였다. 메탄올 내의 zinc acetate의 농도는 0.03 mol/l였다. 초음파 진동에 의한 파쇄로 생성된 에어로졸은 반송가스인 질소가스에 의

경상대학교 전기전자공학부 및 RICIC(Dept. of Electrical and Electronics Engineering, Gyeongsang National University, RICIC)

[†]Corresponding author: tyama@nongae.gsnu.ac.kr

(Received : July 24, 2003, Accepted : December 26, 2003)

해 기관으로 운반된다. 반응가스의 유속(flow rate)은 1 l/min이고 기관온도는 230°C로 하였다. ZnO막 내부에 Pt원자들을 첨가하기 위하여 0-3.0 wt%의 PtCl을 zinc acetate와 함께 메탄올에 첨가하였다. 증착한 ZnO:Pt막을 금속열처리장치(MILA-3000, ULVAC)를 이용하여 800°C 및 1000°C에서 30초 동안 대기, 오존 및 수증기 상태로 분위기를 바꾸어 가며 열처리 하였다. α -step(Tencor Instruments 500)을 사용하여 ZnO:Pt막의 두께를 측정하였으며, X-Ray Diffraction(XRD)과 Scanning Electron Microscopy(SEM)을 사용하여 막의 결정학적 특성들과 형태학적 특성들을 조사하였다. X-선 원은 Cu-K α ($\lambda=0.1542$ nm)를 사용하였고 주사각은 20°에서 60°까지로 하였다. 막의 저항율은 4단자법으로 측정하였다. Auger Electron Spectroscopy(AES)로 ZnO막내의 Pt 분포를 관찰하였으며, Atomic Force Microscopy(AFM)로 막의 표면거칠기를 비교하였다. 여기서 표면거칠기란 막 표면 요철의 평균값을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZnO막내의 Pt 분포

ZnO:Pt막의 성분을 분석하기 위하여 AES 측정을 하였다. 그림 1에 ZnO:Pt(1.0 wt%)막의 depth profile을 나타내었다. ZnO막의 전반에 걸쳐 Pt가 감지되었다. 그림 2에 ZnO:Pt막의 표면에서 측정된 Pt 피크의 Zn 피크에 대한 상대적 크기(Pt/Zn)를 증착용액 속의 Pt 농도를 변수로 하여 나타내었다. 그림 2로 볼 때, 2.0 wt%의 Pt를 증착용액에 첨가할 경우에 ZnO막내에 첨가되는 Pt의 양이 거의 포화되는 것으로 판단된다. 본 실험의 결과 1.0 wt%의 Pt 첨가만으로도 충분한 Pt 도우핑이 이루어진 것으로 추정되었으며, 따라서 증착용액에 Pt가 1.0 wt% 첨가된 ZnO:Pt(1.0 wt%)막을 중심으로 열처리 효과 등을 조사하였다. Al이 첨가된 ZnO:

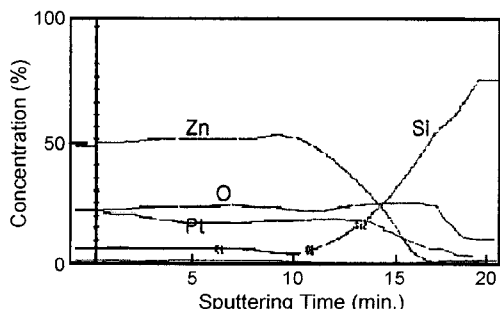


그림 1. ZnO:Pt(1.0 wt%)막의 depth profile
Fig. 1. Depth profile of ZnO:Pt(1.0 wt%) film.

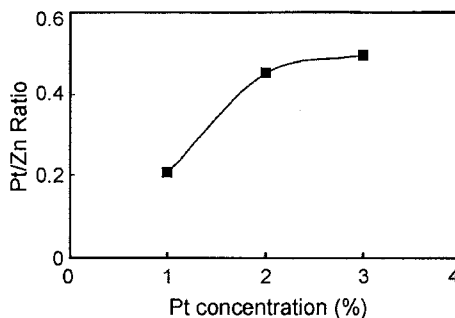


그림 2. Pt 농도에 따른 ZnO:Pt막의 표면에서 측정된 Pt/Zn AES peak의 비
Fig. 2. Pt/Zn AES peak ratio of ZnO:Pt films as a function of Pt concentration in the solution.

Al막의 열처리 실험결과^[3]를 볼 때, Pt 첨가량에 관계 없이 열처리온도 증가에 따라 ZnO:Pt막의 그레인 크기도 증가할 것으로 생각된다.

3.2. ZnO:Pt막의 전기적 특성

알루미늄(Al) 불순물이 ZnO막내에 도핑되면, Zn²⁺자리에 Al³⁺가 대체 불순물이 되어 하나의 자유전자를 생성한다. 따라서 알루미늄 불순물은 ZnO안에서 효과적인 도너의 역할을 수행한다. 같은 이유로, Pt 또한 ZnO막내에서 도너의 기능을 할 것으로 생각된다. 그림 3은 Pt 도우핑에 따른 ZnO:Pt 막의 저항율 변화를 나타낸 것이다. 1.0 wt%의 Pt를 도우핑할 경우 저항율이 0.3 Ω cm로 급격히 감소하였으며, 더 이상의 도우핑에서는 저항율의 변화를 나타내지 않았다. 그림 4는 열처리온

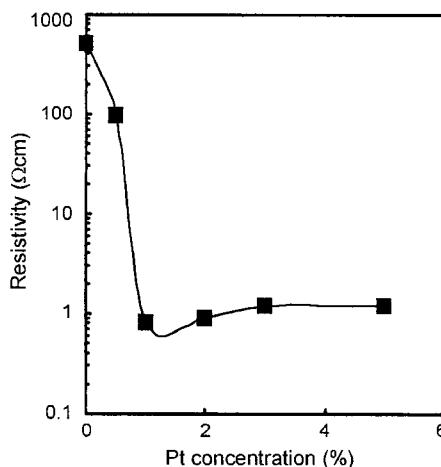


그림 3. Pt 농도에 따른 ZnO:Pt 막의 저항율 변화
Fig. 3. Resistivity variation of ZnO:Pt films with Pt concentration.

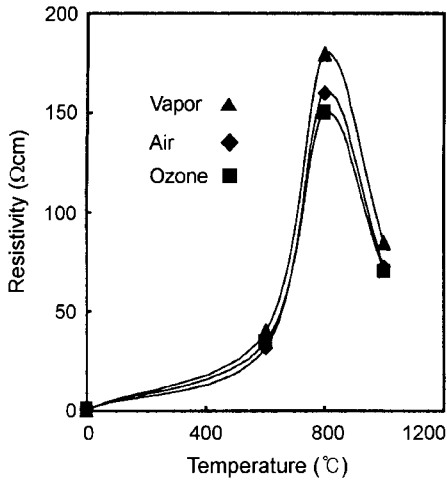


그림 4. 열처리 온도에 따른 ZnO:Pt 막의 저항률 변화
Fig. 4. Resistivity variation of ZnO:Pt films with annealing temperature.

도에 따른 ZnO:Pt(1.0 wt%)막의 저항률 변화를 나타낸 것이다. 열처리분위기는 대기, 수증기, 오존이었으며 열처리 시간은 30초였다. 열처리분위기에 따른 저항률 변화의 차이는 미소하였으며, 열처리에 의하여 저항률이 200배까지 증가하였다. 열처리 과정에서 일어나는 산소의 보충이 ZnO:Pt막의 저항률을 증가시키는 것으로 사료된다. 1000°C에서 열처리할 경우 저항률이 오히려 감소하였다. 이는 열처리온도 증가에 따른 그래인의 성장이 원인인 것으로 생각된다.

3.3. ZnO:Pt막의 구조적 특성

그림 5는 Pt가 첨가되지 않은 ZnO막을 800°C에서 열처리한 후 XRD측정한 것이다. 열처리 전에는 XRD 피크가 관측되지 않았으나, 800°C의 열처리에 의해 (002)와 (102)면에 의한 피크가 확인되었다. 대기, 오존, 수증기 등 열처리 분위기에 따른 패턴의 차이는 보이

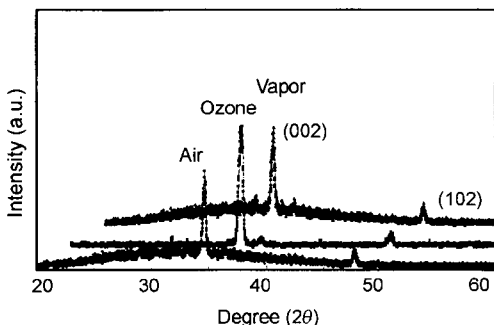


그림 5. 800°C에서 열처리한 ZnO막의 XRD 패턴
Fig. 5. XRD patterns of ZnO films annealed at 800°C.

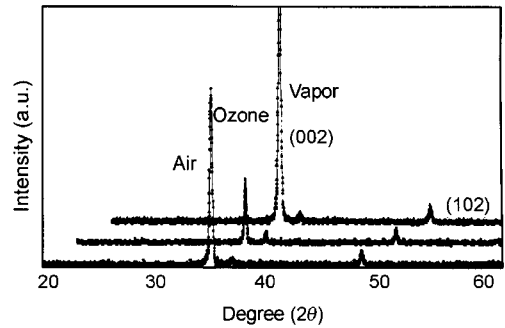


그림 6. 1000°C에서 열처리한 ZnO막의 XRD 패턴
Fig. 6. XRD patterns of ZnO films annealed at 1000°C.

지 않는다. 그림 6은 1000°C에서 열처리한 ZnO막의 XRD 패턴이다. 800°C에서 열처리한 경우에 비해 결정성장이 강화된 것으로 나타났으나, 오존분위기에 열처리한 막은 오히려 결정성장이 나빠진 것으로 보인다. 오존의 강한 반응성이 고온의 결정성장을 방해하여 표면의 결정성을 악화시킨 것으로 사료된다. 그림 7과 8은 1.0 wt%의 Pt를 첨가한 ZnO:Pt(1.0 wt%)막의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 각각 800°C 및 1000°C에서 열처리한 경우이다. Pt 첨가에 의해 결정성이 현저히 나

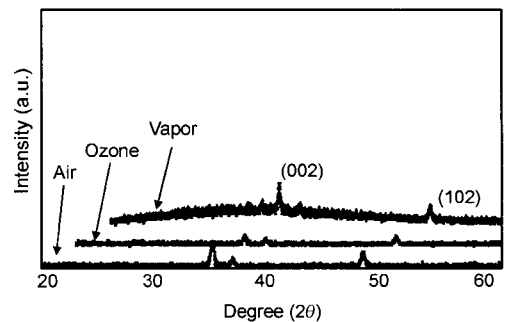


그림 7. 800°C에서 열처리한 ZnO:Pt막의 XRD 패턴
Fig. 7. XRD patterns of ZnO:Pt films annealed at 800°C.

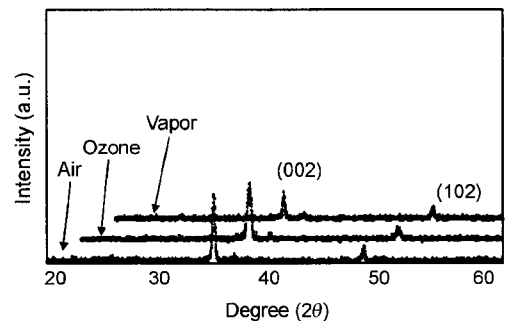
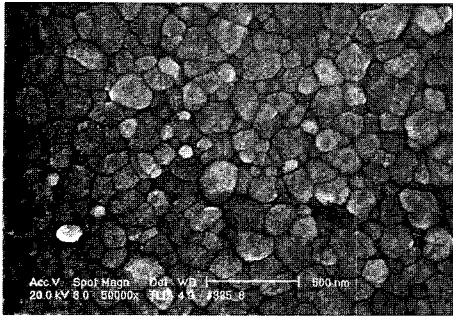
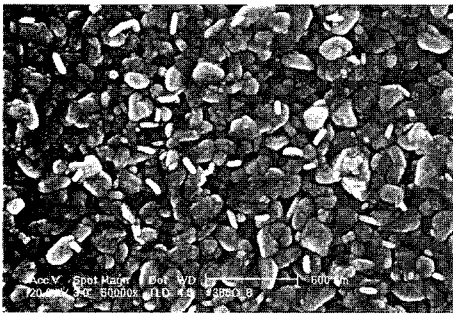


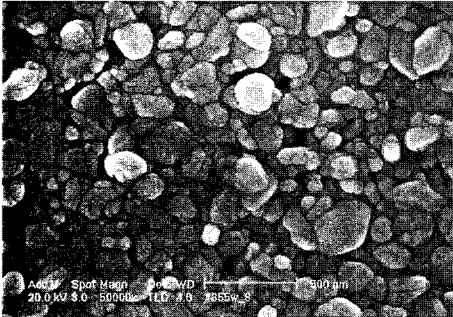
그림 8. 1000°C에서 열처리한 ZnO:Pt막의 XRD 패턴
Fig. 8. XRD patterns of ZnO:Pt films annealed at 1000°C.



(a)



(b)

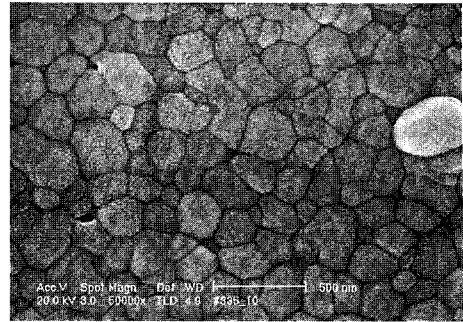


(c)

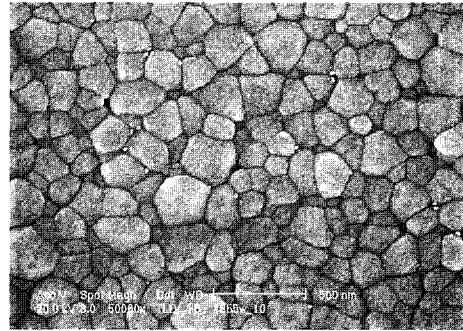
그림 9. 800°C에서 열처리한 ZnO:Pt(1.0 wt%)막의 SEM 사진 : (a) 대기, (b) 수증기 및 (c) 오존
 Fig. 9. SEM micrographs of ZnO:Pt(1.0 wt%) annealed at 800°C in the ambient of: (a) air, (b) water vapor, and (c) ozone.

빠짐을 알 수 있다. 800°C에서 1000°C로 열처리온도를 높일 경우 결정성의 향상을 가져오나, 여전히 순수 ZnO막에 비해 결정성이 떨어지는 것으로 관찰된다.

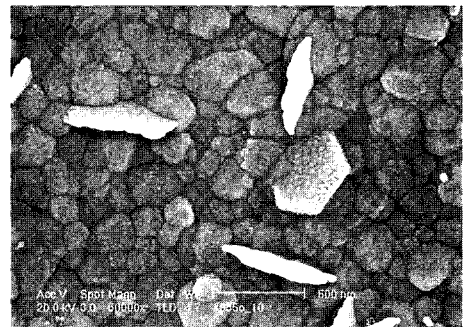
ZnO:Pt(1.0 wt%)막을 사용하여 열처리 분위기에 따른 막 표면의 변화를 조사하였다. 그림 9에 대기, 수증기 및 오존 분위기에서 800°C로 열처리한 ZnO:Pt(1.0 wt%)막의 SEM사진을 나타내었다. 대기에서 열처리한 경우에 비하여 오존 및 수증기에서 열처리된 막의 표면이 거칠어짐을 알 수 있다. 특히 오존 분위기에서 열



(a)



(b)



(c)

그림 10. 1000°C에서 열처리한 ZnO:Pt(1.0 wt%)막의 SEM사진 : (a) 대기, (b) 수증기 및 (c) 오존
 Fig. 10. SEM micrographs of ZnO:Pt(1.0 wt%) annealed at 1000°C in the ambient of: (a) air, (b) water vapor, and (c) ozone.

처리된 막은 그레인 이 작은 알갱이를 섞어 놓은 듯한 모양을 띄었다. 오존 및 수증기 분위기에서 열처리하는 경우, 열처리로 안의 산소농도가 대기에 비해 높다는 공통점을 갖고 있다. 따라서 열처리 분위기에 포함되어 고농도의 산소가 ZnO:Pt막의 결정성장을 방해하는 것으로 사료되나, 명확한 원인 파악을 위해서는 더 많은 실험이 요구된다. 거친 표면은 가스와의 접촉면적을 넓혀, 가스감지 특성을 향상시키는 원인이 될 수 있다. 그림 10은 대기, 수증기 및 오존 분위기에서 1000°C로

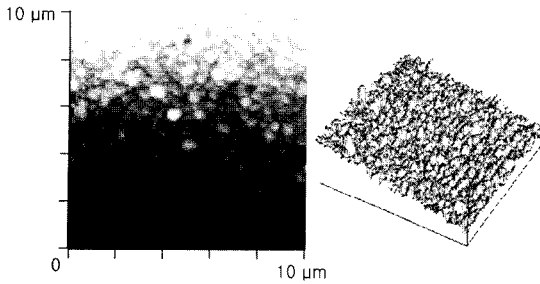


그림 11. 대기에서 1,000°C로 열처리한 ZnO:Pt(1.0 wt%) 막의 AFM사진

Fig. 11. AFM image of ZnO:Pt(1.0 wt%) film annealed at 1,000°C in air.

표 1. ZnO:Pt(1.0 wt%)막의 표면거칠기 (Å)

Table 1. Average surface roughness (Å) of ZnO:Pt(1.0 wt%) films.

	800°C	1,000°C
Air	167 - 176	218 - 224
Water Vapor	177 - 185	208 - 219
Ozone	280 - 293	462 - 502

열처리한 ZnO:Pt(1.0 wt%)막의 SEM사진을 나타낸 것이다. 800°C에 비해 그래인이 크게 성장되었음을 알 수 있다. 800°C에서 열처리한 경우와 마찬가지로 오존 열처리에 의해 거칠어진 표면을 확인할 수 있다.

AFM을 이용하여 열처리 분위기에 따른 표면거칠기의 변화를 측정하였다. 그림 11에 공기에서 1,000°C로 열처리한 ZnO:Pt(1.0 wt%)막의 AFM사진을 대표로 나타내었다. 표 1은 AFM으로 구한 ZnO:Pt(1.0 wt%)막의 표면거칠기를 나타낸 것이다. 오존 열처리에 의해 표면거칠기가 증가함을 재확인하였다.

4. 결 론

Zinc acetate에 PtCl을 첨가하여 메탄올에 녹인 후 초음파분무법으로 ZnO:Pt막을 제조하였다. Pt 농도 1.0 wt%, 기판온도 230°C의 조건에서 안정된 ZnO:Pt막을 얻을 수 있었다. AES 결과 Pt가 ZnO막내에 균일하게 도우핑된 것으로 나타났으며, 2.0 wt%의 Pt를 증착용액에 첨가할 경우에 ZnO막내에 첨가되는 Pt의 량이 거의 포화에 이르는 것으로 관측되었다. 1.0 wt%의 Pt를 도우핑할 경우 저항율이 0.3 Ωcm로 급격히 감소하였으며, 더 이상의 도우핑에서는 저항율의 변화를 나타내지 않았다. 열처리에 의해 표면 그래인의 크기가 증가 하였으며, 저항율 역시 200배까지 증가하였다. Pt 첨가에 의해 ZnO막의 결정성이 현저히 나빠짐을 알

수 있었다. ZnO:Pt막에 대한 열처리온도를 높일 경우 결정성의 향상을 가져오나, 순수 ZnO막에 비해 여전히 결정성이 떨어지는 것으로 관찰되었다. 오존 분위기에서 열처리한 막은 대기에서 열처리한 경우에 비하여 표면거칠기가 2배까지 증가하였다.

감사의 글

본 논문은 한국과학재단의 지원으로 이루어졌음 (KOSEF 2001-1-30200-020-2).

참고 문헌

- [1] Naoto Koshizaki and Toshie Oyama, "Sensing characteristics of ZnO-based NO_x sensor," *Sensor Actuat.*, vol. B 66, pp. 119~121, 2000.
- [2] S. Basu and A. Dutta, "Room temperature hydrogen sensors based on ZnO," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 47, pp. 93~96, 1997.
- [3] Tae Young Ma and Soo Chul 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, pp. 305, 2000.
- [4] 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, pp. 7764, 1997.
- [5] J. G. E. Gardeni and T. Shiosaki, "High speed fabrication of high-quality sputtered ZnO thin-films for bulk and surface wave applications," *Proc. IEEE 1897 Ultrasonic Symp.*, pp. 110~112.
- [6] T. Yamamoto, T. Shiosaki, and A. Kawabata, "Characterization of ZnO piezoelectric films prepared by RF planar-magnetron sputtering," *J. Appl. Phys.*, vol. 51, pp. 3113~3120, 1980.
- [7] M. de la L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, and S. Tirado-Guerra, "Characteristics of transparent and conductive undoped ZnO thin films obtained by chemical spray using zinc pentanedionate," *Thin Solid Films*, vol. 411, pp. 198~202, 2002.
- [8] H. Tabet-Derraz, N. Benramdane, D. Nacer, A. Bouzidi, and M. Medles, "Investigations on Zn_xCd_{1-x} thin films obtained by spray pyrolysis," *Solar Energy Mater. Solar Cells*, vol. 73, pp. 249~259, 2002.
- [9] Kikuo Tominaga, Takakazu Murayama, Ichiro Mori, Tomoko Ushiro, Toshihiro Moriga, and Ichiro Nak-

- abayashi, "Effect of insertion of thin ZnO layer in transparent conductive ZnO:Al film," *Thin Solid Films*, vol. 386, pp. 267~270, 2001.
- [10] K. Y. Cheong, Norani Muti, and S. Roy Ramanan, "Electrical and optical studies of ZnO:Ga thin films fabricated via the sol-gel technique," *Thin Solid Films*, vol. 410, pp. 142~146, 2002.
- [11] Y. Kashiwaba, K. Sugawara, K. Haga, H. Watanabe, B. P. Zhang, and Y. Segawa, "Characteristics of c-axis oriented large grain ZnO films prepared by low pressure MOCVD method," *Thin Solid Films*, vol. 411, pp. 87~90, 2002.
- [12] Tae Young Ma and Dae Keun Shim, "Effects of rapid thermal annealing on the morphology and electrical properties of ZnO/In films," *Thin Solid Films*, vol. 410, pp. 8~13, 2002.

마 대 영

- [센서학회지 제11권 제1호] 논문2002-11-1-03 p.27 참조
- 현재 경상대학교 전기전자공학부 교수

박 기 철

- [센서학회지 제11권 제1호] 논문2002-11-1-03 p.27 참조
- 현재 경상대학교 전기전자공학부 교수