

## 예열 온도 변화에 따른 Sol-Gel 법에 의해 제작된 ZnO 박막의 물리적 특성 연구

김익주\*\*\* · 한호철 · 이충선\* · 송용진\* · 태원필\*\* · 서수정 · 김용성†

성균관대학교 정보통신융 신기능성 소재 및 공정연구센터

\*아주대학교 물리학과

\*\*인하대학교 소재연구소

\*\*\*LG 생산기술원

(2003년 11월 19일 접수; 2004년 1월 20일 승인)

### Physical Properties of ZnO Thin Films Grown by Sol-Gel Process with Different Preheating Temperatures

Ik-Joo Kim,\*\*\* Ho-Cheol Han, Choong-Sun Lee,\* Yong-Jin Song,\* Weon-Pil Tai,\*\*  
Su-Jung Suh, and Young-Sung Kim†

Advanced Material Process of Information Technology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

\*Department of Physics, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

\*\*Institute of Advanced Materials, Inha University, Incheon 402-751, Korea

\*\*\*LG Production Engineering Research Center, Pyungtaek-si 451-713, Korea

(Received November 19, 2003; Accepted January 20, 2004)

#### 초 록

출발물질로 zinc acetate dihydrate( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ )를 사용하였고, 이 물질을 isopropanol( $(CH_3)_2CHOH$ )-monoethanolamine(MEA: $H_2NCH_2CH_2OH$ ) 용액에 용해하여 균일하고 안정한 sol을 만들었다. Sol-gel spin-coating 법에 의해 ZnO 박막을 제조시 예열 온도에 따른 박막의 c-축 배향성과 그 물리적 특성을 조사하였다. c-축으로의 성장은 예열 온도의 변화에 따라 차이를 보였으며, 275°C에서 예열 후 650°C에서 최종 열처리한 ZnO 박막은 XRD 측정결과 기판에 수직인 (002) 방향으로 강한 배향성을 나타내었다. 200~300°C에서 예열 후, 650°C에서 최종 열처리한 ZnO 박막은 UV-vis 측정결과 가시광선 영역에서 온도에 따른 투과도의 변화를 보이지만 평균 85% 이상의 높은 투과도를 보였다. 또한 370 nm 부근에서 흡수단을 나타내었으며, 광학적 밴드갭은 약 3.22 eV로 나타났다. 발광방출(PL) 측정결과, 황색(620 nm, 2.0 eV)발광이 관찰되어, 무기발광 소자로의 응용 가능성을 나타내었다.

#### ABSTRACT

A homogeneous and stable ZnO sol was prepared by dissolving the zinc acetate dihydrate( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) in solution of isopropanol( $(CH_3)_2 \cdot CHOH$ ) and monoethanolamine(MEA: $H_2NCH_2CH_2OH$ ). ZnO thin films were prepared by sol-gel spin-coating method and investigated for c-axis preferred orientation and physical properties with preheating temperature. The c-axis growth had a difference as increasing preheating temperature. ZnO thin film preheated at 275°C and post-heated at 650°C was highly oriented along the (002) plane. After preheating at 200~300°C and post-heating at 650°C, the transmittance of ZnO thin films by UV-vis. measurement was over 85% in visible range and exhibited absorption edges at about 370 nm. The optical band gap energy was obtained about 3.22 eV. The photoluminescence emission characteristics of ZnO thin film preheated at 275°C and post-heated at 650°C was found to orange emission(620 nm, 2.0 eV) by PL measurement, which revealed the possibility for application of inorganic photoluminescence device.

**Key words :** Zinc oxide, Sol-gel process, Thin films, Photoluminescence

#### 1. 서 론

ZnO는 3.3 eV의 직접 천이형 wide band gap을 갖는 II-

VI 족 화합물 반도체이다. 기본적으로 ZnO는  $c=5.21 \text{ \AA}$ ,  $a=3.25 \text{ \AA}$ 인 wurtzite 결정구조<sup>1)</sup>를 이루고 있으며 산소 이온이 hexagonal site에 위치하고 아연 이온이 tetrahedral interstitial site에 위치한다. c축 방향으로의 압전성이 뛰어나며,<sup>2,3)</sup> 넓은 범위의 비저항을 갖는 재료로 SAW filter 등의 압전재료로 사용되기도 하고, 가스센서, varistor, 표시 소자, 태양전지<sup>4)</sup> 등으로의 응용이 기대되는 재료이다.<sup>5)</sup>

†Corresponding author : Young-Sung Kim

E-mail : youngsk@skku.ac.kr

Tel : +82-31-299-6702 Fax : +82-31-290-5644

본 연구에서는 zinc acetate dihydrate-isopropanol-monoethanolamine(MEA) 용액으로부터 유리기판 위에 sol-gel 스피닝코팅법으로 ZnO 박막을 형성하였으며, 중간열처리인 예열 온도를 제어하여 결정 배향성을 제어하였다. Sol-gel 법에 의해 제조된 ZnO 박막 연구를 보면 isopropanol과 같이 낮은 끓는점을 갖는 물질을 용매로 사용하였을 때 박막의 구조적 이완이 충분히 일어나지 않아 박막내 결정립의 정렬이 완전하지 못하여 다결정으로 성장하는 경향을 나타내나, 저온공정에서 박막의 결정 배향성 제어가 가능함을 시사하고 있다.<sup>6,7)</sup> 다른 연구에서 사용한 sol의 조합, 2-methoxyethanol-MEA와 isopropanol+diethanolamine (DEA)의 결과를 보면, 전자의 경우 (002) 면 c-축 방향으로의 결정 배향성이 뛰어나고, 후자의 경우에는 c-축에 대한 결정 배향성이 감소하여 다결정화 경향을 보였다. 또한 결정배향성을 제어하기 위해 후열처리에 대한 많은 연구결과들이 700°C 이상의 고온에서의 결정 배향성에 대해 보고 되었으나 예열에 대한 연구결과는 거의 보고되지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 낮은 끓는점을 갖는 isopropanol 용매를 사용하여 (002) 면에 의한 결정 배향성을 촉진하고, (100), (101) 면에 의한 결정면의 성장을 최소화 하기 위해 중간 단계의 열처리 온도를 제어 하고자 하였다. 박막 형성 후 이때 열처리 온도의 구간은 열분석 곡선에 의해 마지막 질량감소가 일어나는 200°C 부터 25°C 간격으로 300°C까지로 하여 열처리를 하였고, 예열 온도에 따른 c-축 성장 경향을 알아보았다. 이 경향에 따라 성장된 ZnO 박막에 대한 XRD, SEM, XPS spectrum 등의 결과로부터 구조적인 특성을 조사하고 UV-vis., photoluminescence emission 등의 결과에서 광학적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

출발물질로 zinc acetate dihydrate( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ )를 사용하여 isopropanol( $(CH_3)_2CHOH$ )에 용해하였다. 이때 isopropanol에 대한 용해도가 매우 낮으므로 여기에 monoethanolamine(MEA: $H_2NCH_2CH_2OH$ )를 첨가하였다.

먼저 상온에서 isopropanol+MEA 용액에 zinc acetate dihydrate를 용해하는데, 이때 zinc acetate와 MEA의 몰 비는 1.0으로 하였다. Zinc acetate의 농도는 0.7 mol/l로 하였으며, 균질하고 투명한 용액을 얻기 위해 50°C에서 약 1시간동안 교반하며 용해시켰다. 완전히 용해가 된 후 상온에서 1시간 동안 저어주며 안정화 시켰다. 박막의 열처리 온도를 결정하기 위해 용액상태에서 승온속도 10°C/min으로 550°C까지 TG/DTA 분석을 하여 예열 온도를 결정하였다. Corning 7059 유리기판에, 용액은 24시간 aging 한 후, 3000 rpm에서 20초 동안 스피닝코팅한 후 200, 225, 250, 275, 300°C에서 각각 10분동안 예열을 하였다. 이 공

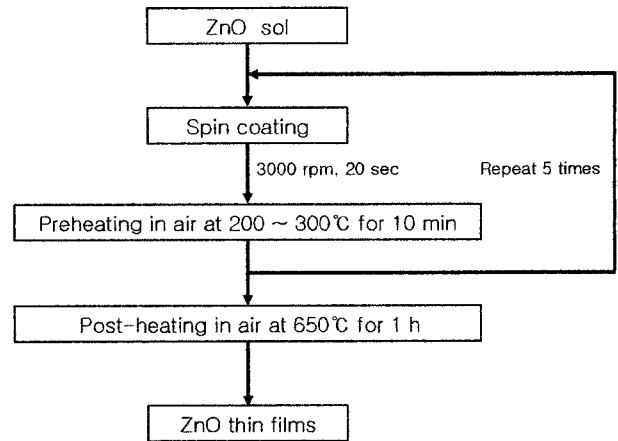


Fig. 1. Flow chart for the preparation of ZnO thin films by sol-gel method.

정을 각각에 대해 5회 반복 코팅한후, 650°C에서 1시간 동안 열처리 하여 ZnO 박막을 제조하였으며 그 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 후열처리를 끝낸 ZnO 박막의 c-축 배향성을 알아보기 위해 X-ray diffractometer (Rigaku Rotaflex D/max system)를 이용하였으며, 표면 및 단면의 미세구조는 SEM(XL30 ESEM-FEG, FEI Company)을 이용하여 관찰하였다. UV-vis. spectrometer를 이용하여 투과도를 측정하고 광학적 밴드갭 에너지를 계산하였다. 그리고 ZnO 박막 내에 존재하는 아연과 산소의 상태를 조사하기 위해 XPS spectrum(ESCA 2000, VG Microtech)을 이용하였으며 photoluminescence emission(SFM25, Kontron) 분석을 통해 ZnO 박막의 발광특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에서는 ZnO sol의 TG-DTA 곡선을 나타내었다. TG 곡선 상에서 30~60°C 부근과 100~200°C, 210~250°C의 세 구간에서 질량변화가 관찰되었다. 첫 번째 질량감소

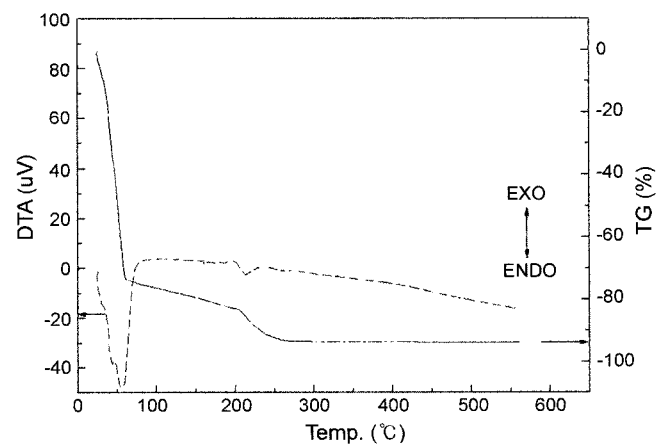


Fig. 2. TG-DTA curves of the 0.7 mol/l ZnO sol.

구간은 isopropanol의 증발과 관계되고, 두 번째 구간에서는 수분의 증발과 MEA의 분해로 인한 완만한 곡선형태의 질량감소를 보인다. 마지막 구간의 질량감소 부분의 흡열반응은 합성된 유기물의 증발과 ZnO의 결정화에 수반되는 것으로 판단된다.

TG-DTA 분석을 바탕으로 ZnO 박막의 결화를 위한 예열 온도는 마지막 질량 감소가 나타나는 200°C 부터 300°C 까지 25°C 간격으로 열처리 온도 구간을 설정하였다. 결정립의 성장을 위한 후열처리 온도는 유리기판의 연화점 및 기존 열처리 조건에 대한 연구 보고들<sup>9)</sup>을 토대로 650°C의 저온으로 설정하였다.

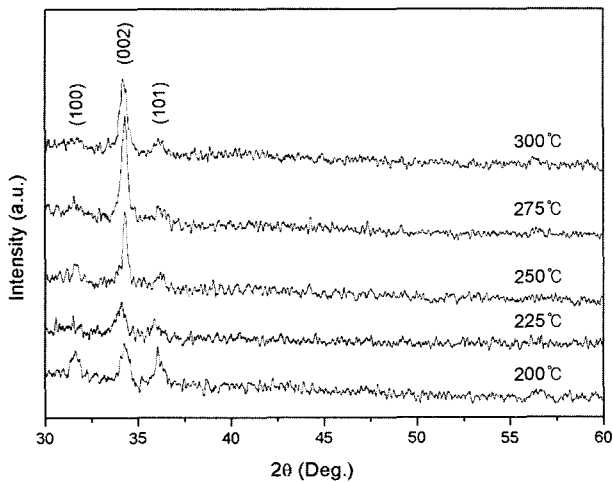


Fig. 3. The XRD patterns of ZnO preheated at 200~300°C.

Fig. 3은 유리기판 위에 0.7 mol/l ZnO sol을 스핀코팅법에 의해 5회 코팅된 박막을 예열 온도변화에 따라 XRD 분석된 결과를 나타내었다. 200°C와 225°C에서 예열한 ZnO 박막은 (100), (101)과 (002) 결정면들이 성장해 있는 다결정임을 알 수 있었고, 예열온도가 증가함에 따라 (002) 결정면이 크게 성장하고 있음을 알 수 있었다. 또한 250°C를 경계로 예열온도가 증가함에 따라 (100), (101) 결정면의 성장이 현저하게 감소함을 알 수 있었다.<sup>10)</sup> 이는 예열 온도가 zinc acetate의 열분해 온도인 240°C 부근에 도달하지 않는 경우에는 c-축으로의 결정면 성장이 (100), (101) 결정면과 동시에 일어나는 것으로 보인다. 예열온도가 250°C 이상에서는 상대적인 강도의 차이를 보이는데 275°C에서 예열한 ZnO 박막의 경우 (002) 결정면의 배향도가 가장 강하며 상대적으로 (100), (101) 결정면의 피크는 가장 약하게 나타났다. 더 나아가, 300°C 이상의 경우 zinc acetate의 열분해와 결정화가 동시에 급격히 발생하기 때문에 (002)면의 결정배향도가 감소하였고 (100)과 (101) 피크들의 상대 강도는 증가함을 나타내었다. Zinc acetate 용액으로부터 성장시킨 ZnO 박막의 c-축 결정성장에 대한 보고에서<sup>9)</sup> ZnO 박막의 결정화는 용매의 종류와 예열, 후열처리 온도 등에 따라 크게 변화한다. 끓는점이 낮은 물이나 isopropanol을 용매로 사용한 경우에는 박막의 결정립의 정렬이 완전하지 못하여 다결정화 된다고 보고되었으며,<sup>5)</sup> 이 실험에서 사용한 isopropanol-MEA 용액의 경우에서도 합성된 sol의 끓는점이 다른 용매들에 비해 상대적으로 낮기 때문에 결정성장이 완전하지 못하여 부분적으

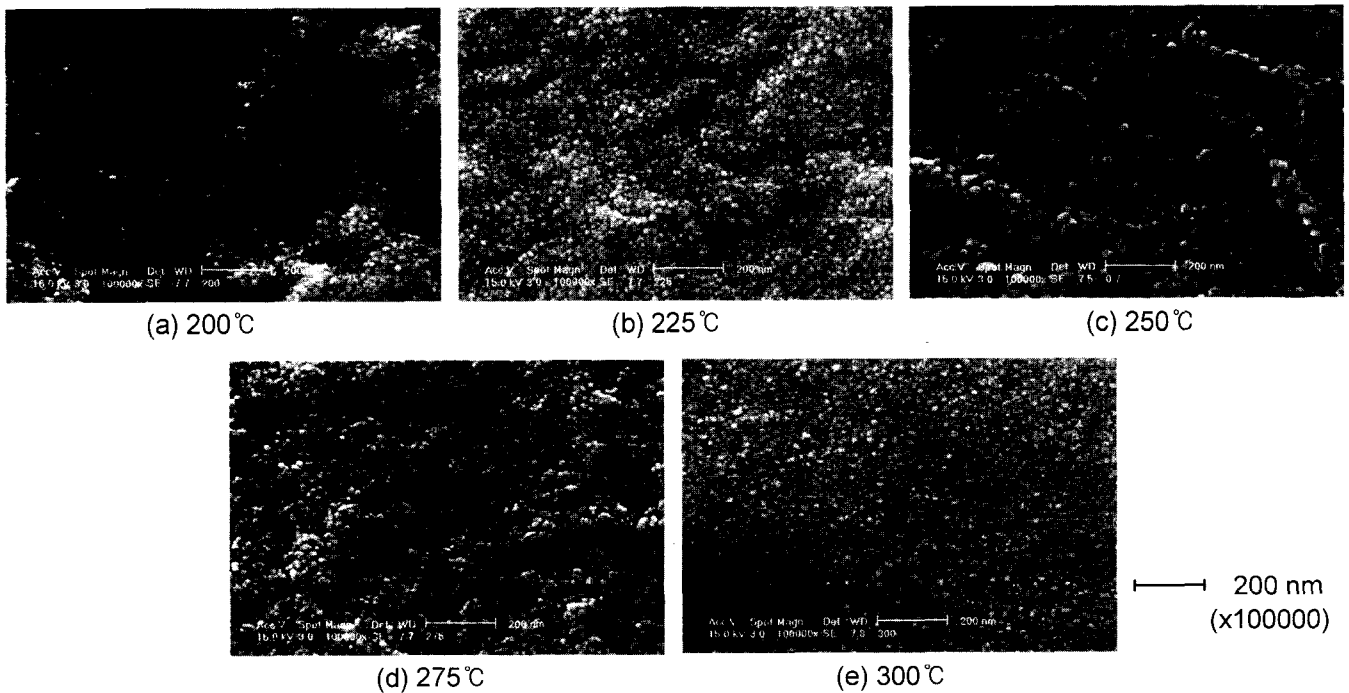


Fig. 4. SEM photographs for the surface of the ZnO films preheated at 200~300°C. All films were post-heated at 650°C.

로 (100), (101) 면의 피크가 함께 나타난다.<sup>5)</sup> ZnO는 육방구조를 가지므로 위의 (002) 피크에 대한 결정면간 거리  $d$ -값으로부터 격자상수  $c$ 를 계산한 결과는  $5.22 \text{ \AA}$ 로 이는 다른 연구 결과와 잘 일치한다.<sup>10)</sup> 한편 용매인 isopropanol과 MEA의 끓는점이  $82.4^\circ\text{C}$ 와  $170^\circ\text{C}$ 이므로 이들이 박막 밖으로 배출되기 위해서는  $200^\circ\text{C}$  이상의 열처리가 필요하다. 또한 zinc acetate의 열분해 온도가  $240^\circ\text{C}$ 이므로, 이 박막의 결정화는  $250^\circ\text{C}$  부근에서 이루어질 것으로 판단된다.<sup>9)</sup> 고온 열처리시 급격한 온도증가는 zinc acetate의 열분해와 결정화가 동시에 일어나기 때문에 특정 방향으로의 성장이 어려워진다. 반면 저온 열처리시 zinc acetate의 열분해 과정이 예열과정에서 끝나지 않고 후열처리 과정까지 진행되어 특정방향으로 결정성장에 방해받게 된다. 따라서  $c$ -축으로 잘 배향된 ZnO 박막을 제조하기 위해서는 충분한 구조적 이완이 일어날 수 있는 용매의 선택, zinc acetate의 열분해와 박막의 결정화, 합성된 유기물 제거를 열처리 과정을 적절하게 조절하는 것이 요구된다.<sup>8,9)</sup>

Fig. 4는 3000 rpm에서 20초 동안 스펀코팅하여  $200\sim 300^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 10분 예열한 후 ZnO 박막을  $650^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 후열처리 한 ZnO 박막의 SEM 표면 사진이다. 예열온도가  $200^\circ\text{C}$ 에서  $250^\circ\text{C}$ 까지 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가함을 알 수 있다. 그러나  $250^\circ\text{C}$ 를 지나  $300^\circ\text{C}$ 로 증가함에 따라 결정립의 크기는 점차 감소하였다. Ohyama 등의 연구에 의하면<sup>8)</sup> 최종 열처리의 온도에 따라 결정립의 크기가 증가하는 경향을 보였다. 본 연구에서는 예열의 단계에서도 일정온도까지는 결정립의 크기가 증가함을 알 수 있었다. 즉, zinc acetate의 열분해가 일어나는 온도인  $250^\circ\text{C}$ 에 가까워지는 온도에서 예열을 하게 되면 gel 상태의 박막에서 용매와 합성된 유기물이 원활하게 빠져 나가게 되므로 후열처리 단계에서 결정성장에 방해받지 않기 때문에 결정립의 크기가 증가하게 된다. 그러나 고온으로 갈수록 결정립의 크기가 감소하게 되는 이유는 Ohyama 등<sup>9,11)</sup>의 연구결과와 같이 급격한 온도변화를 경험하면 zinc acetate의 열분해와 동시에 결정화로 인해 특정 방향으로의 성장이 억제되어 결정립의 크기가 감소하게 된다.

Fig. 5는 예열온도변화에 따라 X-선 회절과 SEM을 이용하여 결정립 크기를 비교, 검토하였다. X-선 회절 피크의 반폭치 FWHM(Full Width at Half Maximum)과  $2\theta$  값에서 Scherrer 법에 의해 구한 결정립의 크기는  $9.46\sim 24.25 \text{ nm}$ 였다. 결정립들은 나노 입자크기로 균일하고 치밀한 표면구조로 성장하였으며, XRD와 SEM의 결정립 크기의 결과는 잘 일치함을 알 수 있다. 예열온도에 따른 결정립 크기의 변화는 Fig. 4의 SEM 사진으로부터,  $250^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 박막의 사진을 보면 결정립 사이에 부분적으로 많은 기공이 관찰되고 있다. 따라서 적은 수의

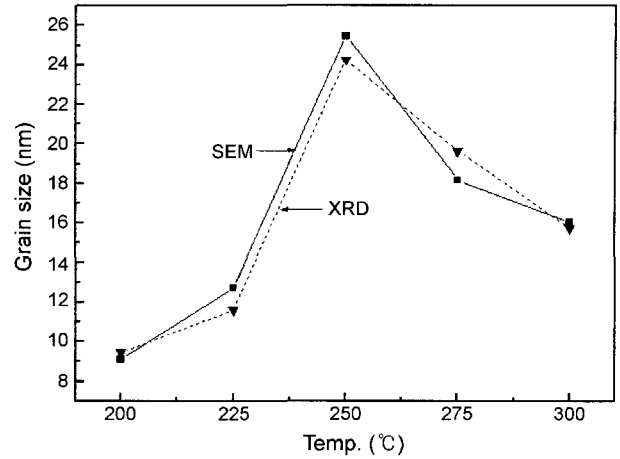


Fig. 5. The change in grain size for ZnO thin films preheated at  $200\sim 300^\circ\text{C}$ . All films were post-heated at  $650^\circ\text{C}$ .

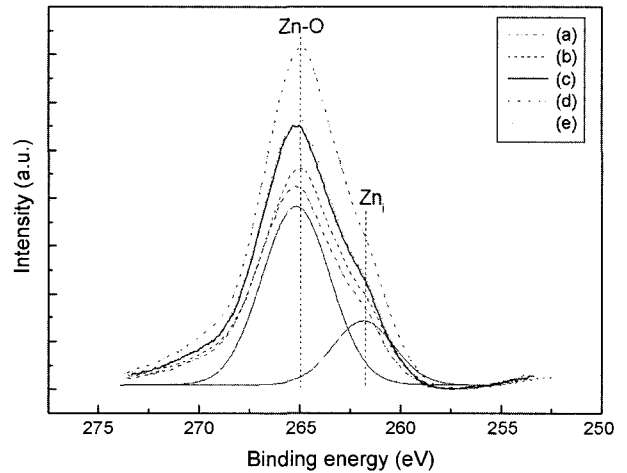
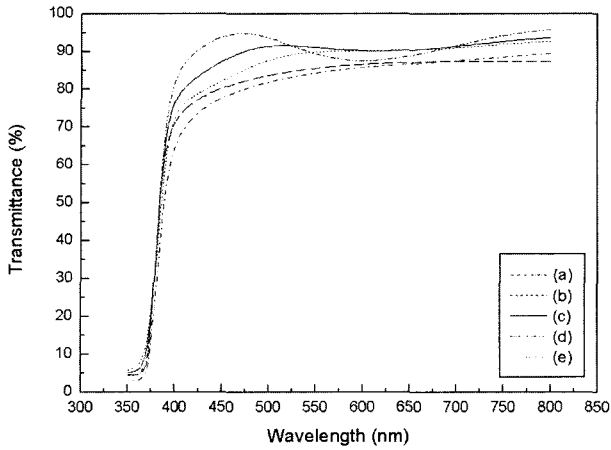


Fig. 6. XPS spectra of ZnO films preheated at (a)  $200^\circ\text{C}$ , (b)  $225^\circ\text{C}$ , (c)  $250^\circ\text{C}$ , (d)  $275^\circ\text{C}$ , and (e)  $300^\circ\text{C}$ .

핵 생성 사이트가 생성이 되고 결정립이 성장되기에 충분한 공간이 있을 경우 후열처리에 결정립 성장이 가능하다. 하지만  $275^\circ\text{C}$  이상에서 핵 생성 사이트의 수가 많은 경우, 결정립이 성장시 주변의 다른 결정립에 의해 성장에 방해받게 되어 충분한 입자의 성장을 할 수 없다. 이는 결정립 간의 치밀도를 비교하여 판단할 수 있었다.

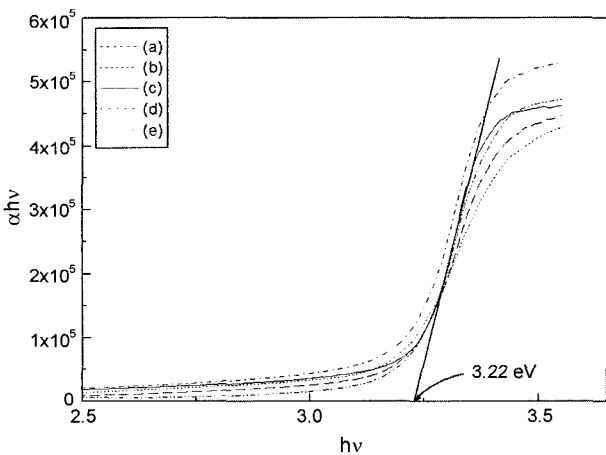
Fig. 6은  $200\sim 300^\circ\text{C}$ 에서 10분 동안 예열한 후,  $650^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 예열 한 ZnO 박막 내에 존재하는 아연과 산소의 결합 상태를 XPS spectrum에서 auger signal을 검출하여 분석한 결과이다.<sup>7)</sup> Major peak는  $264.9 \text{ eV}$ 에서 관찰되었고, shoulder peak는  $261.5 \text{ eV}$ 에서 관찰되었다. Major peak는 ZnO 결정내의 O와 결합을 이루는  $\text{Zn}(\text{L}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45})$ 를 나타내는 반면, shoulder peak는 ZnO film의 결정 격자 내에 격자간 zinc 원자의 형태로 금속 zinc가 존재함을 나



**Fig. 7.** The optical transmittance spectra of the ZnO films with preheating at (a) 200°C, (b) 225°C, (c) 250°C, (d) 275°C, and (e) 300°C.

타낸다.<sup>7,15)</sup> 이러한 금속 zinc 원자의 존재는 산소공공의 형성과 함께 전기적으로 n-형의 결함구조를 생성하는데 필요한 자유 에너지를 낮추는 것으로 판단된다.<sup>7,12,15)</sup>

Fig. 7은 예열온도변화에 따른 ZnO 박막의 상온에서 350~850 nm 파장 영역에서의 투과 스펙트럼이다. 370 nm 정도에서의 흡수단이 나타나며 가시광선 영역에서의 투과율은 80~90%로 투명하였다. 이 흡수단에 해당하는 에너지는 ZnO 결정의 밴드갭 에너지 3.2 eV와도 잘 일치한다.<sup>11-13)</sup> Fig. 7(a)는 275°C에서 예열한 ZnO 박막으로, 400~500 nm 파장 영역에서 95% 이상의 투과율을 나타낸다. 예열온도가 200°C에서 275°C까지 증가할수록 투과도가 증가하다가 300°C에서 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 XRD의 결과와 연관하여 판단할 때 기판에 수직인 c축으로의 배향성이 강할수록, 빛의 투과율은 증가하였다. 다결정 구조의 박막에 빛을 조사할 경우, 즉 (100),



**Fig. 8.**  $(\alpha hv)$  vs.  $hv$  plot from the results related to transmittance spectra. Preheated at (a) 200°C, (b) 225°C, (c) 250°C, (d) 275°C, and (e) 300°C.

**Table 1.** The Optical Bandgap Energy and Refractive Indices of the ZnO Films with Preheating Temperature

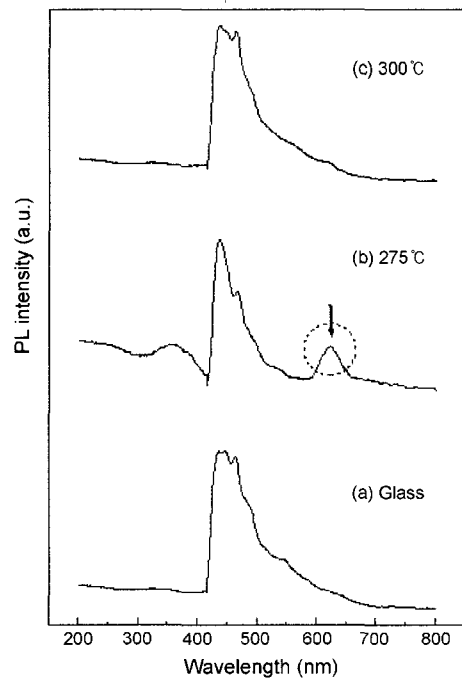
Preheating temperature (°C)	200	225	250	275	300
Optical bandgap energy (eV)	3.18	3.20	3.21	3.22	3.19
Refractive index	1.782	1.760	1.756	1.752	1.750

(002), (101) 세 방향으로 결정면이 성장되면 내부 결정립계에서 산란이 심해지게 되어 빛의 투과도가 감소하게 된다. 따라서 c-축으로의 배향성이 좋은 경우 산란이 감소하여 높은 투과도를 나타낸다.

Fig. 7의 투과율의 관계에서  $(\alpha hv)$  대 포톤 에너지  $hv$  (eV)의 상관관계 식으로부터 Fig. 8의 광 밴드갭 에너지를 얻을 수 있다( $\alpha$ : 흡수계수,  $h$ : 플랑크 상수,  $\nu$ : 주파수). 370 nm에서의 흡수단이 나타내는 에너지는 약 3.2 eV이다. Fig. 8의 곡선의 변곡점에서 직선을 그어 에너지축의 교점까지 외삽을 하면 그 부분이 광 밴드갭 에너지를 나타내는데, 이 값은 ZnO 다결정 박막의 값과 잘 일치한다.<sup>8,12-14)</sup>

Table 1은 여러 예열온도에 따른 광 밴드갭 에너지와 ZnO 박막의 굴절을 값을 정리한 것이다.

예열온도가 증가함에 따라 ZnO 박막의 굴절을 값은 미미하게 감소하는 경향을 나타내어 Ohyama 등의 결과와 일치하였으며 박막의 굴절을 값은 벌크에서 조밀한 wurtzite



**Fig. 9.** Photoluminescence emission characteristics of (a) glass substrate, (b) ZnO film preheated at 275°C, and (c) at 300°C.

구조의 ZnO의 값인 2.0 보다는 상대적으로 낮았다.<sup>9)</sup>

Fig. 9는 유리기판과 275°C와 300°C에서 예열 후, 650°C에서 후열처리한 ZnO 박막과 유리기판의 상온에서의 PL 특성을 나타낸 그래프이다. ZnO의 발광은 near band edge emission과 defect에 기인한 황색, 녹색 발광이 나타난다고 보고되고 있다.<sup>12-15)</sup> 본 연구에서는 250°C 미만에서 예열 처리된 박막들은 Fig. 9(a)의 유리기판에서 보인 PL 특성과 동일한 Xenon 표준광원의 발광 피크인 420~450 nm 대역만 보였으며, PL 강도의 차이는 나타나지 않았다. 이와 같은 결과는 ZnO 박막의 발광특성이 아닌 유리기판의 효과임을 나타내고 이는 다른 연구결과 보고들<sup>18,19)</sup>과 일치하였다. 275°C에서 예열한 ZnO 박막은 유리기판의 파장대역과 유사한 결과를 보이지만 620 nm 부근의 적색에 근접한 황색발광 피크가 Fig. 9(b)에서 관찰되었다. 예열온도가 300°C로 증가하면 황색 발광 피크는 거의 사라져서 발광의 정도는 미미함을 Fig. 9(c)에 보였다. Fig. 9에서 유리기판의 PL 강도(a)와 비교하여 ZnO 박막이 존재하는 유리기판의 PL 강도(b)에서 보다 큰 녹색 영역의 피크가 나타나지 않는 관계로 실온에서 녹색 발광은 관측되지 않았다고 판단된다.

이러한 발광의 원인으로는 비화학적양론과 관련된 공공 및 침입형 결함 등의 내적 결함과 산소공공 및 Zn 침입형 donor 준위에서 acceptor 준위로의 donor-acceptor 전이에서 기인하는 것으로 생각된다. 또한 다른 ZnO 시편 보다 상대적으로 c-축 배향성이 우수한, 예열온도 275°C의 ZnO 박막의 경우에서만 강한 황색발광이 관찰되었다. XRD 분석과 발광방출 특성의 관찰결과, 발광현상에 c-축 배향성이 영향을 미치는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

Sol-gel 스핀코팅법을 사용하여 유리기판위에 ZnO 박막을 제조하여 예열온도 변화에 따른 ZnO 박막의 구조 및 광학적 특성을 조사하였다. ZnO sol의 열분석을 통해, ZnO 박막의 예열온도구간을 설정 하였으며 후열처리 후 박막의 구조 및 광학적 특성을 분석하였다. 예열온도 275°C에서 ZnO 박막은 c-축의 (002) 면으로 뛰어난 배향성을 보였고, 박막표면은 균일하고 치밀한 나노입자의 미세구조로 형성되었다. 끓는점이 낮은 isopropanol 용매를 사용하여도 예열온도를 잘 제어함으로써 c-축 배향성을 가진 박막을 제조할 수 있었다. 400~800 nm 파장대역에서의 예열온도에 따른 광 투과율을 보면, 가시광선 영역에서 85% 이상의 높은 투과율을 나타내었다. 광 흡수단은 370 nm 였으며 광 밴드갭 에너지( $E_{op}$ )는 3.22 eV로 나타났다. ZnO 박막의 발광 방출특성은 상대적으로 c-축 배향성이 우수한 예열온도 275°C의 ZnO 박막에서 상온 황색 발광이 관찰되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 성균관대학교 정보통신용 신기능성 소재 및 공정연구센터의 지원에 의한 것입니다.

#### REFERENCES

1. J. B. Webb, D. f. Williams, and M. Buchanan, "Transparent and Highly Conductive Films of ZnO Prepared by RF Reactive Magnetron Sputtering," *Appl. Phys. Lett.*, **39** 640-42 (1981).
2. M. J. Brett, R. W. McMahon, J. Affinito, and R. R. Parsons, "High Rate Planar Magnetron Deposition of Transparent, Conducting, and Heat Reflecting Films on Glass and Plastic," *J. Vac. Sci. Tech.*, **A1** [2] 352-55 (1983).
3. H. Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Sakata, T. Mori, and N. Ogawa, "Aluminium Content Dependence of Milky Transparent Conducting ZnO:Al Films with Textured Surface Prepared by D.C. Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **246** [1-2] 86-91 (1994).
4. J. A. Aranovich, D. Golmayo, A. L. Fehrenbruch, R. H. Bube, "Photovoltaic Properties of ZnO/CdTe Heterojunctions Prepared by Spray Pyrolysis," *J. Appl. Phys.*, **51** [8] 4260-68 (1980).
5. S. M. Hyun, K. H. and B. H. Kim, "Preparation and Characterization of Al-Doped ZnO Transparent Conducting Thin Film by Sol-Gel Processing," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [2] 149-54 (1996).
6. P. Caillaud, A. Smith, and J. P. Baumard, "Deposition of ZnO Films in Polycrystalline Alumina Substrates by Spray Pyrolysis," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **6** 313-16 (1990).
7. M. Chen, *et al.*, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Auger Electron Spectroscopy Studies of Al-Doped ZnO Films," *Appl. Surf. Sci.*, **158** 134-40 (2000).
8. S. Major, A. Banerjee, and K. L. Chopra, "Highly Transparent and Conducting Indium-Doped Zinc Oxide Films by Spray Pyrolysis," *Thin Solid Films*, **108** 333-40 (1983).
9. M. Ohyama, H. Kozuka, and T. Yoko, "Sol-Gel Preparation of ZnO Films with Extremely Preferred Orientation along (002) Plane from Zinc Acetate Solution," *Thin Solid Films*, **306** [1] 78-85 (1997).
10. JCPDS-International Centre for Diffraction Data, PCPDFWIN, v.1.30, 05-0664.
11. Y. Natsume and H. Sakata, "Zinc Oxide Films Prepared by Sol-Gel Spin-Coating," *Thin Solid Films*, **372** 30-6 (2000).
12. J. Aranovich, A. Oritz, and R. H. Bube, "Optical and Electrical Properties of ZnO Films Prepared by Spray Pyrolysis for Solar Cell Applications," *J. Vac. Sci. Tech.*, **16** 994-1003 (1979).
13. R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, and J. R. Ramos-Barrado, "Growth of Pure ZnO Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis on Silicon," *J. Cryst. Growth*, **247** 497-504 (2003).
14. S. Yamauchi, Y. Goto, and T. Hariu, "Photoluminescence Studies of Undoped and Nitrogen-Doped ZnO Layers

- Grown by Plasma-Assisted Epitaxy," *J. Crystal Growth*, **260** 1-6 (2003).
15. M. Lorenz and E. M. Kaidashev, "Optical and Electrical Properties of Epitaxial  $(\text{Mg,Cd})_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , ZnO, ZnO(Ga,Al) Thin Films on c-Plane Sapphire Grown by Pulsed Laser Deposition," *Solid State Electronics*, **47** 2205-09 (2003).
  16. N. F. Mott and E. A. Davis, "Electronic Processes in Non-crystalline Materials, 2nd Edition," Clarendon Press, Oxford, 272-75 (1979).
  17. Y. Natsume and H. Sakata, "Electrical and Optical Properties of Zinc Oxide Films Post-Annealed in  $\text{H}_2$  after Fabrication by Sol-Gel Process," *Mater. Chem. and Phys.*, **78** 170-76 (2002).
  18. A. Ortiz and C. Falcony, "Photoluminescent Characteristics of Lithium-Doped Zinc Oxide Films Deposited by Spray Pyrolysis," *Thin Solid Films*, **293** 103-07 (1997).
  19. G. Blasse, "The Physics of New Luminescent Materials," *Mater. Chem. Phys.*, **16** 201-36 (1987).