

논문 2006-43SD-2-2

# Sol-gel 법으로 제작된 ZnO 박막의 결정화 및 PL 특성에 관한 연구

(The Crystallization and the Photoluminescence Characteristics of ZnO  
Thin Film Fabricated by Sol-gel Method)

최 병 균\*, 장 동 훈\*\*, 강 성 준\*\*\*, 윤 영 섭\*\*

(Byeong Kyun Choi, Dong Hoon Chang, Seong Jun Kang, and Yung Sup Yoon)

## 요 약

졸-겔 법으로 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 ZnO 박막을 제작하여, 열처리 온도에 따른 박막의 결정화 특성 및 미세구조와 광학적 특성을 조사하였다. XRD 측정 결과로부터, 열처리 온도가 600°C 일때 가장 우수한 c-축 배향성을 나타냈으며, 이때 반가폭은 0.4360° 이었다. AFM 으로 ZnO 박막의 표면형상과 표면 거칠기를 관찰한 결과, 600°C 열처리 온도에서 입자가 고르게 성장하여 치밀한 박막이 형성되었음을 관찰할 수 있었고, 표면 거칠기도 1.048nm 로 가장 우수한 값을 나타내었다. ZnO 박막의 열처리 온도에 따른 PL 특성을 조사한 결과, 600°C 로 열처리된 ZnO 박막에서 자외선 영역의 발광 피크 (378nm)는 가장 크게 가시광 영역의 발광 피크 (510nm)는 가장 작게 관찰되었다. 가시광 영역의 발광 피크가 작은 것은 산소 공공 또는 불순물이 매우 적다는 것을 의미하므로, 600°C로 열처리된 ZnO 박막은 비교적 화학양론적으로 성장되었음을 확인할 수 있었다.

## Abstract

We have fabricated ZnO thin film on Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si substrate by the sol-gel method and have investigated the effect of annealing temperature on the structural morphology and optical properties of ZnO thin films. The ZnO thin film annealed at 600°C exhibits the highest c-axis orientation and its FWHM of X-ray peak is 0.4360°. In the results of surface morphology investigation of ZnO thin film by using AFM, it is observed that ZnO thin film annealed at 600°C exhibits the largest UV (ultraviolet) exciton emission at around 378nm and the smallest visible emission at around 510nm among these of ZnO thin films annealed at various temperatures. It is deduced that the ZnO thin film annealed at 600°C is formed most stoichiometrically since the visible emission at around 510nm comes from oxygen vacancy or impurities.

**Keywords** : PL (photoluminescence), Sol -gel process, ZnO thin film, Annealing temperature

## I. 서 론

ZnO 박막은 II-VI족의 화합물 반도체로서 hexagonal wurtzite 결정구조 ( $a=3.249\text{\AA}$ ,  $c=5.2057\text{\AA}$ )를 가지고 있다. ZnO (Zinc Oxide) 박막은 가시광 영역에서 광 투

과도가 높아 투명 전도막<sup>[1]</sup>이나 태양전지창<sup>[2]</sup>과 같은 분야에 응용되고 있고, 압전 특성도 우수하기 때문에 표면탄성파<sup>[3]</sup> (SAW) 소자나 체적 공진기 필터 (FBAR) 에 사용하려는 연구도 활발히 진행되고 있다. 또, ZnO 박막은 정보화 시대의 핵심부품으로 그 중요성을 더해가는 센서들 중 습도센서에도 응용되어지고 있으며, 상온에서 광 밴드갭 에너지가 3.37 eV 를 가지며, 엑시톤 결합에너지 (exciton binding energy) 가 60 meV 로서 ZnSe 와 GaN 와 비교했을 때 상대적으로 큰 값을 가지므로 발광소자로서의 응용 가능성도 점차 중요성을 더

\* 학생회원, \*\* 정회원 인하대학교 전자공학과  
(Dept. of Electronics Engineering, Inha University)  
\*\*\* 정회원, 여수대학교 반도체학과  
(Dept. of Semiconductor Materials & Devices, Yosun National University)  
접수일자 : 2005년9월12일 수정완료일 : 2006년1월23일

해 가고 있다<sup>[4]</sup>.

ZnO 박막을 만드는 방법에는 sputtering 법<sup>[5]</sup>, sol-gel 법<sup>[6,7]</sup>, PLD (pulsed laser deposition) 법<sup>[8]</sup>, CVD (chemical vapor deposition) 법<sup>[9]</sup> 등의 다양한 증착방법이 있다. 현재 ZnO 박막에 대한 연구는 sputtering 법을 이용한 구조적 및 전기적 특성에 대한 것과 PLD 법을 이용한 광학적 특성에 관한 것이 주를 이루고 있으며, sol-gel 법으로 제작한 ZnO 박막의 구조적 및 광학적 특성에 대한 연구는 거의 이루어지고 있지 않는 실정이다. 그러나, sol-gel 법은 화학적 조성을 조절하기 쉽고, 저비용으로 박막을 제작할 수 있어 ZnO 박막에 대한 구조적 및 광학적 특성을 연구하기에는 아주 유용한 방법이다.

본 연구에서는 출발물질로서 Zinc acetate dihydrate ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) 를 2-methoxyethanol 과 MEA ( $H_2NCH_2CH_2OH$ ) 혼합액에 첨가하여 균질하고 안정된 용액을 만든 후, spin-coating 법으로 ZnO 박막을 제작하였다. 제작된 ZnO 박막의 열처리 온도에 따른 구조적 및 광학적 특성을 조사하여 발광 소자로서의 응용 가능성을 연구하였다.

## II. 실험 방법

그림 1 은 sol-gel 법으로 ZnO 박막을 제조하는 공정도를 개략적으로 나타낸 것이다. 출발물질로는 zinc acetate dihydrate ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) 를 사용하였고, 솔벤트와 안정화제로 각각 2-methoxyethanol 과 MEA (monoethanolamine) 를 사용하였다. Zinc acetate dihydrate 를 실온에서 2-methoxyethanol 과 MEA 의 혼합액에 첨가하였으며, 이때 MEA 와 Zinc acetate dihydrate 의 몰비는 1:1 로 조절하였다. 깨끗하고 균질한 용액을 얻기 위해 60°C 에서 2시간 동안 교반하였고, 교반이 끝난 후 실온에서 자연 냉각시켜 최종적으로 0.5M 의 코팅 용액을 제작하였다. 제작된 코팅 용액은 회전 도포시 0.2  $\mu m$  필터를 이용해 필터링하여 사용하였다. 박막은 clean bench 내에서 회전 도포기를 3000 rpm 에서 30초간 회전시켜 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 형성시켰다. 코팅이 끝나면 박막에 남아 있는 유기용매를 제거하기 위해 300°C 에서 10분간 건조시키고 다시 코팅하는 방법을 사용하여 원하는 두께를 가지는 박막을 제작하였다. 제작된 박막은 결정화를 위해서 최종적으로 40~700°C 에서 30분 동안 열처리 하였다.

ZnO 의 결정화 온도는 DTA (THERMAL ANALYSIS

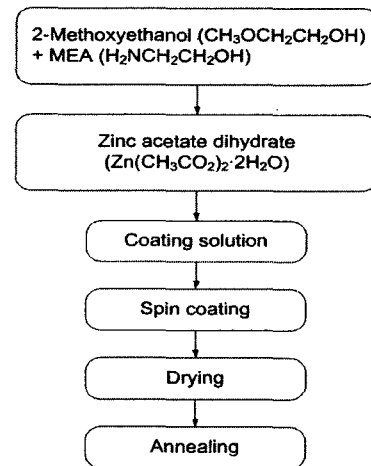


그림 1. Sol-gel 법에 의한 ZnO 박막의 제작  
Fig. 1. Flow chart for the preparation of ZnO thin films by sol-gel method.

SYSTEM, DTA1600) 분석을 이용하여 조사하였다. ZnO 박막의 결정구조는 XRD (Philips PW 3020,  $CuK\alpha$ ) 를 이용하여 분석하였고, 박막의 표면형상과 표면 거칠기는 AFM (SPA400, Seiko) 을 이용하여 조사하였다. ZnO 박막의 광학적 특성을 조사하기 위해 PL (photoluminescence, He-Cd laser, 325nm) 측정을 실시하였다.

## III. 결과 및 논의

건조된 젤 (gel) 의 열분해 거동을 조사하기 위해 0.5 M 용액을 70°C 에서 열처리 하여 젤화 시킨 후, 10°C /min 의 승온 속도로 공기중에서 800°C 까지 DTA 분석을 실시하여 그 결과를 그림 2 에 나타내었다. DTA 곡선을 보면 410°C 부근에서 큰 발열 피크가 관찰되는데, 이는 ZnO 의 결정화로 인한 것이다. 따라서, ZnO 박막의 결정화를 위해서는 400°C 이상의 열처리 온도가 필요함을 알 수 있다.

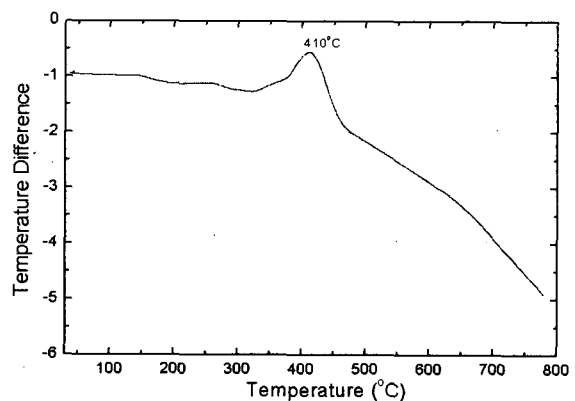


그림 2. ZnO 박막의 DTA 곡선  
Fig. 2. DTA curves of the dried ZnO gel.

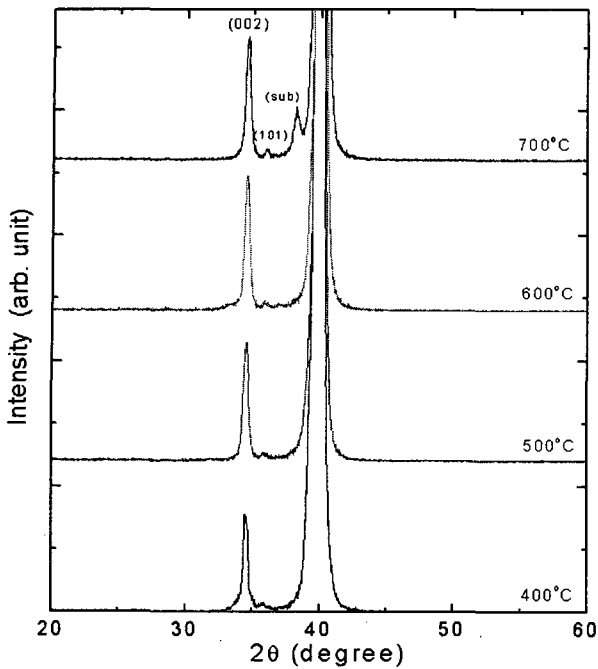


그림 3. 열처리 온도의 변화에 따른 ZnO 박막의 XRD  
Fig. 3. XRD patterns for various annealing temperature of ZnO thin films.

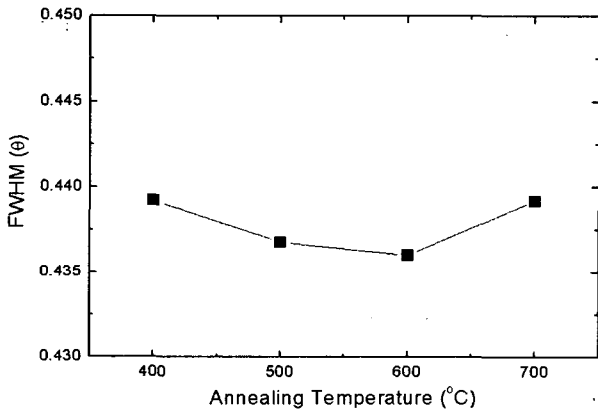


그림 4. 열처리 조건에 따른 ZnO 박막의 반가폭  
Fig. 4. Plot of FWHM for the ZnO thin films as a function of annealing temperature.

그림 3 은 Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 제작된 ZnO 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다. 그림 3 에서 보듯이 (002) 와 (101) 의 결정면이 생긴 것으로 보아 ZnO 박막은 다결정 상태라는 것을 알 수 있었고, 열처리 온도가 400에서 600°C 로 증가함에 따라 (002) 면의 피크가 점차 커지지만, 열처리 온도 700°C 가 되면 오히려 (002) 면의 피크가 감소함을 알 수 있다. 이는 열처리 온도가 너무 높은 경우, Zn 입자들의 휘발로 인해 결정성이 저해되기 때문으로 생각된다. 또, 700°C 에서 열처리한 ZnO 박막의 XRD 결과에

서는 38° 부근에서의 피크가 관찰되는데, 이는 기판의 영향을 받은 피크로 보인다.

그림 4 는 XRD 결과를 정성적으로 분석하기 위해 열처리 온도에 따른 ZnO 박막의 (002) 면 반가폭 (Full Width at Half Maximum) 을 나타낸 것이다. 그림 4 에서 보듯이 열처리 온도가 400 에서 600°C 까지 증가함에 따라, 반가폭은 0.4392 에서 0.4360° 으로 감소하는 경향을 나타냈으나 열처리 온도가 700°C 로 증가하면 반가폭은 0.4390° 으로 다시 증가하였다. 이로부터, 600°C 에서 열처리된 ZnO 박막이 (002) 결정성이 가장 우수함을 알 수 있었다.

그림 5 는 열처리 온도 변화에 따른 ZnO 박막의 표면형상을 나타낸 것이다. 그림 5 에서 보듯이, 열처리 온도가 400 에서 600°C 로 증가함에 따라 입자들이 점차 고르게 성장하고 분포하여 치밀한 박막이 형성됨을 알 수 있다. 그러나, 700°C 의 열처리 온도에서는 과도한 열에너지 공급으로 인한 영향으로 Zn 입자의 휘발이 발생하여 표면 상태가 열악해지는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 Ohyama<sup>[10]</sup> 의 연구결과와도 일치하는 것이다.

그림 6 은 열처리 온도에 따른 ZnO 박막의 표면 거칠기를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 표면 거칠기는 감소하는 경향을 보였고, 600°C 의 열처리 온도에서 표면 거칠기는 1.048nm 로 가장 좋은 값을 나타냈다. 그러나, 열처리 온도가 700°C 로 증가하면 표면 거칠기는 다시 나빠짐을 확인할 수 있었다.

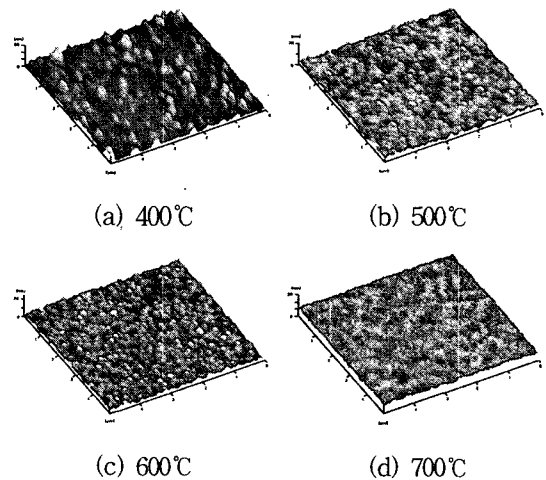


그림 5. 열처리 온도에 따른 ZnO 박막의 표면형상  
Fig. 5. AFM images of ZnO thin films as a function of annealing temperature.

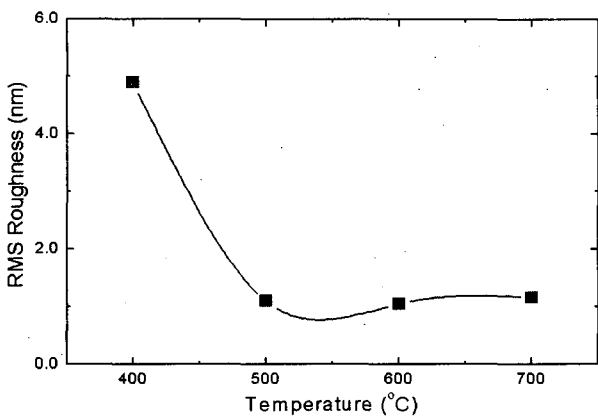


그림 6. 열처리 온도에 따른 ZnO 박막의 표면거칠기  
Fig. 6. RMS Roughness of ZnO thin films as a function of annealing temperature.

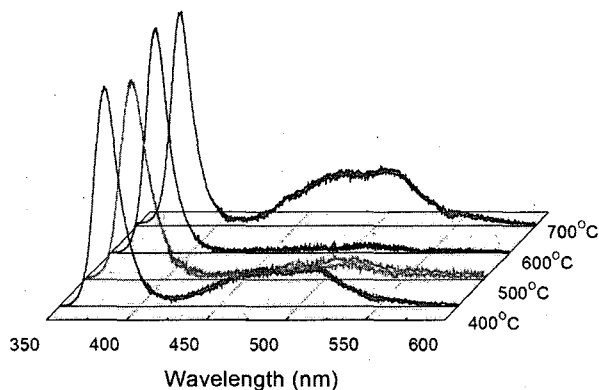


그림 7. ZnO 박막의 어닐링 온도에 따른 PL 특성  
Fig. 7. The PL spectra of ZnO thin films as annealing temperature.

그림 7 은 열처리 온도에 따른 ZnO 박막의 PL 특성을 나타낸 것이다. 그림 7 에서 보듯이, ZnO 박막은 자외선 (378nm) 과 녹색 (510nm) 영역에서 발광하는 것이 관찰되었다. 이러한 ZnO 박막이 자외선과 가시광선 영역에서 발광하는 것은 Studerinkin의 연구에서도 관찰되었다<sup>[11]</sup>. ZnO 박막의 자외선 발광은 광 밴드 갭에 해당되는 것으로 보이며, 열처리 온도 600°C 에서 가장 크게 관찰되었다. Vanheusdend 등<sup>[12]</sup>의 연구를 통하여 가시광선 영역의 녹색 발광은 ZnO 박막의 산소 공공 등의 점 결함에 의한 것으로 알려져 있다<sup>[13]</sup>.

열처리 온도가 400 에서 600°C 로 증가함에 따라 녹색 발광영역에서 PL 특성의 피크는 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나, 700°C 로 열처리 온도가 증가하면, 녹색 발광 피크의 크기가 다시 증가하는 양상을 나타내었다. 이는 산소 분자와 결합하는 Zn 분자의 양이 증가하더라도 높은 열처리 온도 때문에 Zn 분자의 휘발이 더 많이 일어나기 때문에 발생하는 현상이라고 생각

된다. 600°C 의 열처리 온도에서 UV 영역의 큰 피크와 녹색 발광 영역에서의 가장 작은 피크로 보아 이 온도에서 열처리된 ZnO 박막이 가장 근접한 화학양론적인 조성을 가지고 있다고 생각된다.

#### IV. 결론

본 연구에서는 sol-gel 법으로 ZnO 박막을 제작하였다. DTA 분석을 통하여 400°C 이상의 열처리 온도에서 ZnO 박막이 결정화되는 것을 확인할 수 있었다. 열처리 온도에 따른 XRD 측정 결과로부터, 열처리 온도가 600°C 일때, 가장 큰 (002) 피크가 관찰되었고, 반가폭도 0.4360° 로 가장 좋은 값을 나타내어 이 경우가 c 축으로의 배향성이 가장 우수하다는 것을 확인할 수 있었다. ZnO 박막의 표면형상은 열처리 온도가 증가함에 따라 입자의 결정이 고르게 성장되어 치밀한 박막이 형성됨을 알 수 있었으나, 열처리 온도가 700°C 로 증가하면 ZnO 박막의 표면형상은 Zn 휘발에 의해 오히려 나빠졌다. 또, 열처리 온도에 대한 ZnO 박막의 표면 거칠기는 600°C 에서 가장 작은 1.048nm 값을 나타내었다. ZnO 박막의 PL 특성을 조사한 결과, 600°C 에서 열처리된 ZnO 박막에서 가장 큰 자외선 영역에서의 피크 (378nm) 와 가장 작은 가시 발광 영역에서의 피크 (510nm) 가 관찰되었다. 가시광 영역의 발광 피크가 작은 것은 산소 공공 또는 불순물이 거의 없다는 의미로 600°C에서 열처리된 ZnO 박막의 경우 비교적 화학양론적인 박막이 성장되었음을 확인할 수 있었다.

향후, ZnO 박막의 도핑 효과에 대한 연구 등에 본 연구에서 최적화된 sol-gel 법이 매우 유용하게 사용되리라 사료된다.

#### 참고 문헌

[1] J. B. Webb, D. F. Williams, M. Buchanan, "Transparent and Highly Conductive Films of ZnO Prepared by RF Reactive Magnetron Sputtering", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 39, No. 8, pp. 640-642, 1981.

[2] Z. C. Jin, I. Hamberg, C. G. Granqvist, B. E. Sernelius, K. F. Berggren, "Reactively Sputtered ZnO:Al Films for Energy-efficient Windows", *Thin Solid Films*, Vol. 164, pp. 381-386, 1998.

[3] Mitsuyu, T, Ono, S, and Wasa, K, "Deposition of Highly Oriented ZnO Films by Spray Pyrolysis and their Structural, Optical and

- Electrical Characterization", *J. Appl. Phys.*, Vol. 44, pp. 1061, 1973.
- [4] J. A. Aranovich, D. Golmayo, A. L. Fehrenbruch, and R. H. Bube, "Photovoltaic Properties of ZnO/CdTe Heterojunctions Prepared by Spray Pyrolysis", *J. Appl. Phys.*, Vol. 51, pp. 460-68, 1980.
- [5] K. B. Sundaram, A. Khan, "Characterization and Optimization of Zinc Oxide Films by R.F Magnetron Sputtering", *Thin Solid Films*, Vol. 295, pp. 87-91, February 1997.
- [6] 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*, Vol. 306, pp. 78-85, August 1997.
- [7] D. Bao, H. Gu, and A. Kuang, "Sol-gel Derived c-axis Oriented ZnO Thin Films", *Thin Solid Films*, Vol. 312, pp. 37-39, January 1998.
- [8] K. L. Narasimhan, S. P. Pai, V. R. Palkar, R. Pinto, "High Quality Zinc Oxide Films by Pulsed Laser Ablation", *Thin Solid Films*, Vol. 295, pp. 104-106, February 1997.
- [9] Y. Kashiwaba, F. Katahira, K. Haga, T. Sekiguchi, H. Watanabe, "Hetero-epitaxial Growth of ZnO Thin Films by Atmospheric Pressure CVD Method", *J. Cryst. Growth*, Vol. 221, pp. 431-434, December 2000.
- [10] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, S. Sakka, "Preparation of ZnO Films with Preferential Orientation by Sol-Gel Method", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, Vol. 104, No. 4, pp. 296, 1996.
- [11] S. A. Studenikin, N. Golego, and M. Cocivera, "Fabrication of Green and Orange Photoluminescent, Undoped ZnO Films Using Spray Pyrolysis", *J. Appl. Phys.*, Vol. 84, No. 4, pp. 2287-2294, 1998.
- [12] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, "Correlation between Photoluminescence and Oxygen Vacancies in ZnO Phosphors", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, No. 3, pp. 403-405, 1996.
- [13] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, J. E Van Nostrand, R. Jones and J. Jenny, "Source of the Yellow Luminescence Band in GaN by Gas-Source Molecular Beam Epitaxy and the Green Luminescence Band in Single Crystal ZnO", *Solid State Communications*, Vol. 106, No. 10, pp. 701-704, 1998.

---

 저 자 소 개
 

---

## 최 병 균(학생회원)

2004년 영동대학교 전자공학과 학사 졸업.  
 2004년~현재 인하대학교 전자공학과 석사 과정.  
 <주관심분야: 광소자, 반도체>



## 장 동 훈(정회원)

1995년 수원대학교  
 전자재료공학과 학사 졸업.  
 1997년 인하대학교  
 전자재료공학과 석사 졸업.  
 2003년 인하대학교  
 전자재료공학과 박사 졸업.

<주관심분야: 디스플레이 응용을 위한 강유전체 박막, Pyroelectric 센서>



## 강 성 준(정회원)

1989년 인하대학교  
 응용물리학과 학사 졸업.  
 1994년 인하대학교  
 전자재료공학과 석사 졸업.  
 1999년 인하대학교  
 전자재료공학과 박사 졸업.

1999년~2000년 인하대학교 전자재료공학과 연구원 (Post Doc.)  
 2000년~현재 국립여수대학교 반도체학과  
 <주관심분야: 강유전체 박막을 이용한 메모리 소자, 압전박막, 광소자>



## 윤 영 섭(정회원)

1975년 서울대학교  
 금속공학과 학사 졸업.  
 1977년 한국과학원  
 재료공학과 석사 졸업.  
 1988년 Univ. Southern California  
 전자공학과 박사 졸업.

1987년~1988년 Oklahoma State University  
 대우교수  
 1988년~1989년 UCLA Device Research Lab.  
 연구원  
 1989년~1992년 삼성전자 기흥반도체연구소  
 수석연구원

1992년~현재 인하대학교 전자공학과 교수  
 <주관심분야: ULSI DRAM 을 위한 신물질 개발, 강유전성 박막, Pyroelectric 센서, SAW device>