

초음파 열분해법을 이용한 ZnO 압전박막의 특성

논문
12-5-9

Properties of ZnO thin films by the ultrasonic spray pyrolysis technique

이영진*, 김학봉*, 정진영**, 이만형**, 권혁채**, 노용래***

(Youngjin Lee*, Hagbong Kim*, Jinyoung Jung**, Manhyeong Lee**, Hyukchae Kwon**, and Yongrae Roh***)

Abstract

We have designed an ultrasonic spray pyrolysis system for deposition of ZnO thin films and determined the optimal conditions for deposition of the films. Through experiments to check the effect of various deposition conditions, we have found that the zinc acetate solution can provide good ZnO films at the substrate temperature of 420[°C], the zinc acetate solution of 0.05 mole doped by 20 atomic percent of LiCl. Further, the resistivity of ZnO films has also increased to 10[Ω · cm] through the annealing under the oxygen environment. Optimal substrate rotation rate and nozzle tilting angle have also been determined to improve the uniformity of the film. ZnO thin films deposited with the conditions show good thickness uniformity over 4" wafer, and good c-axis orientation.

Key Words(중요용어) : Ultrasonic Spray Pyrolysis(초음파 열분해), Doping(불순물주입), Annealing(열처리), Uniformity(균일도)

1. 서 론

ZnO 압전박막은 주로 유리, 금속, 금속 박막, 실리콘 등의 비단결정 기판 상에도 C-축 성장성이 뛰어난 다결정 박막으로 비교적 막소재로서 가격이 저렴하고 우수한 압전성을 갖는 n형 반도체이다. 또한 SAW 디바이스, 광도파관, 센서소자로서 유용하며, 또한 자외선 영역에서 상당한 광전도를 나타내어 전자사진의 감광재료, 태양전지의 창 재료나 투명전극으로도 이용되고 있으며 비단결정 기판 상에서도 C-축 성장이 뛰어난 다결정 박막으로 알려져 있다^{1, 2, 3, 4, 5)}.

이러한 ZnO용 압전박막 제조방법으로는 스퍼터링, 이온 플랜팅, 이온 빔 증착, 화학기상증착

(CVD), 분무 열분해법 등이 있으며 이 중에서 현재 가장 많이 사용되는 대표적인 방법이 스퍼터링법과 CVD법이다. 비교적 최근에 등장한 분무 열분해법은 기존의 스퍼터링 및 CVD에 비해 고가의 고진공, 고온을 조성하는 장비가 불필요하기 때문에 장비의 제작 단가 및 유지비가 저렴하고, 입자의 크기 분포가 균일하여 넓은 면적에 대해 뛰어난 막균일성을 가지며, 빠른 증착 속도, 대량생산성, 비평면 표면에의 박막증착에 적합한 특징을 가진다. 또한 하나의 액적으로부터 하나의 입자가 만들어지므로 입자의 화학 조성을 균일하게 조절하는데 유리하다. 그러나 때로 액적 표면의 용매 증발속도가 빨라 표면에 먼저 침전된 원료가 막을 형성하고, 따라서 내부의 용매가 더 이상 증발하지 못해 입자표면이 균일하지 못하는 등 공정조건을 최적화하기 어렵고, 용액을 사용하므로 증착 가능한 막의 종류가 제한되며 증착장비의 부식성 및 내화학성이 요구되는 단점이 있다^{1, 2, 5, 6)}.

ZnO 압전박막 증착은 지금까지는 스퍼터링법과 CVD에 의한 연구가 대부분이었으며, 열분해법에 의한 연구는 1979년 J. A. Aranovich¹⁾와 1983년 K. L. Chopra²⁾가 대표적이지만, 주로 투명 전극용 등에 이용하기 위해 낮은 비저항을 구현하기

* : 경북대학교 센서공학과

** : 한국전자주식회사 종합기술연구소

*** : 경북대학교 센서공학과

(대구광역시 북구 산격동 1370 경북대학교 대학원
센서공학과 053-940-8716, FAX : 053-950-6827
E-mail : ylee@aslab.kyungpook.ac.kr)

1999년 1월 16일 접수, 1999년 4월 8일 심사완료

위한 연구가 대부분을 이루며 SAW 필터용 박막 등에 요구되는 높은 비저항을 구현하기 위한 연구는 사례를 찾을 수 없다.

따라서 본 연구에서는 초음파 분무 열분해법(Ultrasonic Spray Pyrolysis : USP)을 이용하여 우수한 C-축 배향성과 높은 비저항($10^6 \sim 10^7 [\Omega \cdot \text{cm}]$)을 가지는 ZnO 압전박막을 4" SiO₂/Si 웨이퍼 상에 균일하게 증착하고자 하였다. 이를 위해 우선 4" 웨이퍼용 초음파 열분해 장치를 제작하고, 박막의 제조공정을 수립하여 박막의 증착 및 특성평가를 실시하였으며 특히 증착기판의 온도, 용액의 농도, 분위기 등 ZnO 압전박막의 형성에 영향을 미치는 영향을 조사하여 최적의 ZnO 박막을 증착하고자 하였다.

2. 이 론

2.1. 초음파 분무열분해법(Ultrasonic Spray Pyrolysis : USP)

초음파 분무 열분해 방법은 초음파 분무에 의해 생성되는 액정의 열분해에 바탕을 둔 것으로 다양한 금속염 용액을 분무하여 원하는 구성물이 기판 근처 또는 표면에서 열분해가 일어나 박막이 형성되는 방법이다. LTCVD(Low Temperature Chemical Vapor Deposition)와 유사한 초음파 분무 열분해 방법은 조작이 쉽다는 것과 가격이 저렴하고 액정 크기의 분포에 의한 균등성의 결과로 양질의 박막을 얻을 수 있는 특성을 가진다. 분무는 공압식과 초음파 가진 방법의 두 종류가 있는데 본 연구에서는 초음파 가진 방법을 이용하였다. 액체표면에 초음파 빔을 집중함으로써 초음파 분출물이 형성되고 동시에 액체 내에 공동효과와 진동효과가 발생되어 하나의 액정이 구성된다. 이 액정은 용액 자체의 성질과 주파수, 그리고 초음파 빔의 세기에 좌우된다⁷⁾.

공정변수로는 용액의 성분, 농도, 유속, 노즐의 종류 및 파워, 기판온도, 진공도, 기판과의 거리, 불순물의 첨가, 열처리, 분위기 온도 등이 있으며, 이러한 공정 변수에 의해 박막의 결정구조, 미세구조, 증착속도, 불순물 함유량, 표면 거칠기 등이 크게 변화하게 되므로 적절한 조절을 통해 최적 조건을 찾아내는 것이 중요하다. 이들 여러 가지 변수 중 열분해에 의한 박막 증착과정을 거치는 초음파 분무 열분해법의 특성상 기판 온도가 가장 중요한 변수가 된다.

1975년 Viguie와 Spitz는 그림 1과 같이 네 가

지 성장 원리를 용제의 증발과 기판온도 및 상대적 거리로 분석하였다⁸⁾. a 공정단계에서는, 분무된 액정이 기판에 충돌하고, 이에 용액이 기화되고 금속염은 산화물 또는 황화물의 목적 물질로 열분해되면서 기판에는 건조한 침전물(precipitate)을 남긴다. b 공정단계에서는, 액정이 기판 표면에 닿기 직전에 기화되면서 이어 건조된 침전물이 기판에 닿으면서 열분해 된다. c 단계에서는, 액정이 기판에 접근하면서 기화되고, 액정 내의 금속염은 승화(vaporization)되어 이 증기상이 기판으로 확산 전달에 의해 증착된다. 이 때의 기판은 불균일(heterogeneous) 반응의 CVD 공정 단계이다. d 단계는, 가장 높은 온도의 기판 분위기로써 금속염을 포함한 화합물이 기판에 닿기 이전에 승화되어 증기상태에서 화학 반응이 생긴다. 기존의 연구 결과를 보면 차이는 있으나 c 공정 단계에서 증착된 형상이 매끈하며 균일한 결과를 나타내며, d 단계에서 증착된 박막은 분말의 형상을 보인다. 요구되는 용액의 특성은 공기나 수분이 있는 상태에서 산화되지 않아야 하고, 상온에서 안정적이고, 500 [°C] 이하에서 승화가 일어나야 한다. 또한 사용되는 원료의 중요한 성질 중의 하나는 원료에 열을 가할 때 용해 온도 부근에서 분해되지 않아야 한다. 따라서 본 실험에서는 이러한 성질을 가지며 가격이 저렴하고 안전한 물질인 Zinc Acetate(Zn(CH₃COO)₂·2H₂O)를 원료로 설정하였다.

Lang은 가진 초음파의 주파수(f)에 대한 액정의 크기(d)를 다음과 같은 식으로 나타내었다⁹⁾.

$$d = k \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (1)$$

여기서,

k : 상수 (≃ 0.34)

ρ : 액정의 밀도

σ : 표면 장력

따라서 조밀한 ZnO 입자 한 개의 액정을 구성한다고 가정하면 분무되는 ZnO 입자의 평균크기는

$$d_{ZnO} = \left(\frac{M_{ZnO} \cdot c}{M_{ZincAcetate} \rho_{ZnO}} \right) d \quad (2)$$

M : 분자량, c : 액정의 농도

ρ_{ZnO} : 5.67 g/cm³

$M_{ZincAcetate}$: 219.5

M_{ZnO} : 81.4

로 표현된다. 따라서 높은 주파수를 이용할수록 더욱 미세한 액정을 형성할 수 있으며, 이는 증착기

판 상에서 뛰어난 균일성을 이룰 수 있다. 본 연구에서는 상용제품으로 가장 높은 주파수를 가지고 있는 Sono-tek 사의 120kHz 용 노즐을 사용하였다.

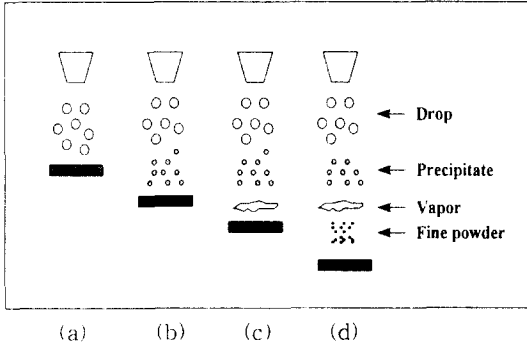


그림 1. 열분해법을 이용한 박막증착 시 액젓의 기화와 증착의 네가지 모드
Fig. 1. 4 different modes for droplet evaporation and deposition to form a thin film in spray pyrolysis

일반적인 ZnO 박막은 태양전지 전극 등의 투명전극용으로 사용될 만큼 $10^{-2}[\Omega \cdot \text{cm}]$ 정도의 낮은 비저항을 가지고 있다. 본 연구에서는 표면탄성과 필터 응용 등에 사용될 수 있는 높은 비저항을 가지는 박막을 증착하고자 불순물(Li, Ni)을 첨가함으로써 비저항을 높이고자 하였다. 일반적으로 박막의 비저항은 박막이 가지는 결함에 의한 격자구조의 불균일성이나 열진동에 의한 격자구조의 변형에서 생긴 불완전한 격자와의 충돌에 의해 체적형 재료보다 높은 비저항값을 가지는데 Matthiessen's rule에 의한 비저항 ρ_T 는⁽⁹⁾

$$\rho_T = \rho_{Th} + \rho_i + \rho_D \quad (3)$$

- ρ_{Th} : 열에 의한 비저항
- ρ_i : Impurity에 의한 비저항
- ρ_D : Defect에 의한 비저항

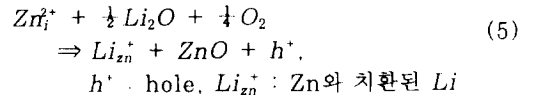
로 표현된다.

일반적으로 증착된 ZnO는 Zn이 과잉으로 존재한다. 따라서, 완전한 전기적 중성을 이루지 못하고 과잉 Zn의 외관전자가 전기전도도에 영향을 미치는 n-

형 반도체의 성질을 띄고 있다.



이러한 n-형 반도체의 특성을 띄는 ZnO의 비저항을 증가시키기 위한 방법으로 1가 금속인 Li를 첨가하여 ZnO 박막을 형성하면, 식 (5)에 나타난 것과 같이 Li은 ZnO 박막내에서 Zn와 치환되어 억셉터로 작용하고 과잉의 Zn에 의한 전도 전자를 포획하게 되어 ZnO 박막의 저항을 증가시킬 수 있다.



본 실험에서는 불순물로 Li와 Ni를 용액에 첨가하여 높은 비저항을 구현하고자 하였으며 O_2 기압과 산소조성비를 높이고자 O_2 분위기 증착 및 열처리 효과에 대한 실험을 수행하였다.

3. 실험 및 결과

3.1. Pyrolysis 장치의 제작

본 실험에서 사용한 초음파 분무 열분해 증착장비는 그림 2와 같이 구성하였다. 진공장비는 내열성과 내화확성이 우수한 SUS304 재질을 이용하여 이중 구조로 구성하였고 수냉 시스템을 통하여 고온에서도 안정성을 유지하도록 설계하였다. 이외에 기판의 높이조절기, 히터 및 온도 컨트롤러, 진공 펌프, 초음파 분무 노즐, 노즐 각도 조절기, 기관 회전기, 유량 조절기(mass flow controller) 등으로 구성되어 있다.

그림 3과 같이 초음파 노즐은 기관의 바로 위쪽에 위치하고 있으며 이는 박막의 불균일성을 야기할 수 있다. 따라서 기관의 회전 및 초음파 노즐의 기울기를 조절함으로써 4" Si 웨이퍼 상에서 균일한 박막을 형성할 수 있도록 하였다.

3.2. ZnO 박막의 증착

ZnO 증착기관으로 가장 일반적인 재료인 Si를 이용하였으며 Si 웨이퍼 상에 SiO_2 층을 5000[Å]의 두께로 형성시켜 박막의 성장을 용이하게 하였다.

기관의 온도 및 용액의 농도는 초음파 분무 열분

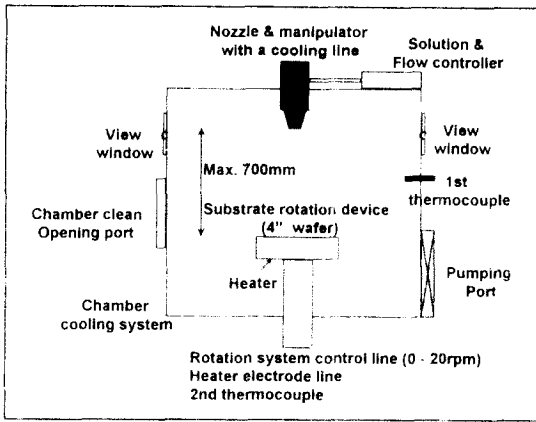


그림 2. ZnO 박막 증착 장치의 개략도
Fig. 2. Schematic view of the ZnO thin film deposition apparatus

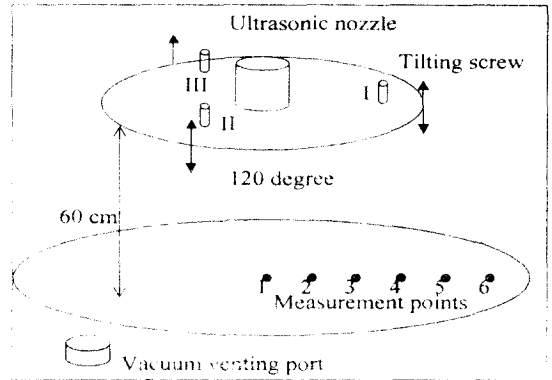


그림 3. 노즐 기울기 조절기의 개략도
Fig. 3. Schematic view of the nozzle tilting system

해 방법을 이용한 ZnO 압전박막의 형성에 가장 큰 영향을 미치는 변수이다. 따라서 우선 1단계 실험으로서, 최적의 증착조건을 찾기 위하여 주요변수인 기판의 온도 및 용액농도를 변화시켜 ZnO 박막의 특성을 조사하였다. 최적 기판온도를 구하기 위해 ZnO의 상변화가 일어나는 것으로 알려져 있는 372[°C]를 중심으로⁸⁾ 340[°C]에서 440[°C]까지 20[°C] 간격으로 6구간을 설정하였다. 또 zinc acetate($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)를 증류수에 섞어 0.01, 0.03, 0.05 [mole]의 세 종류로 구분하여 농도변화에 따른 ZnO 박막의 특성을 알아보게 하였다. 그 밖의 조건, 즉 용액의 유속, 진공도, 노즐 파워, 노즐과 기판거리, 증착시간 등은 예비실험을 통하여 표 1과 같이 고정하였다.

표 1. 증착 실험조건
Table 1. Deposition parameters throughout the experiments

Deposition parameter	value
Solution flow rate	2 ml/min
Vacuum degree	3 Torr
Nozzle power	8.5 watt
Distance from nozzle to substrate	60 cm
SiO ₂ thickness	5000 Å
Deposition time	2 hours

2단계 실험에서는 불순물을 첨가하여 10⁶[Ω·cm] 이상의 높은 비저항을 구현하고자 하였다. 불순물로 사용된 Li와 Ni의 농도를 3~40 [at%]까지 변화시켜 비저항, C-축 결정성정도, 표면상태 및 정량분석 실험을 수행하였다. 이 때 기판의 온도와 용액농도는 1단계 실험을 통해 적정값으로 선정된 온도와 농도로 고정하였으며 그 밖의 조건은 1단계 실험과 동일하게 유지하였다.

다음으로 1, 2단계에서 얻어진 조건들을 바탕으로 열처리효과 및 산소분위기 조절 등을 통해 최적 박막을 구현하고자 하였다. 열처리 실험은 열처리 온도(400[°C], 600[°C], 800[°C])와 열처리시간(20[분], 30[분], 40[분], 1[시간], 2[시간])을 조절하며 비저항의 증가를 조사하는 방법 외에, ZnO 박막 증착시 산소분위기(O₂ : 5, 50, 500 [SCCM])를 조성하여 박막특성의 변화를 살펴보았다. 또한 증착이 끝난 직후 산소분위기에서 기판을 식힐 때의 특성변화를 조사하였다. 이상의 실험을 통하여 얻어진 최적의 열처리조건을 근거로 기판온도를 추가적으로 변화시켜 Li이 첨가된 ZnO 박막의 최적 증착조건을 구현하고자 하였다.

박막의 특성평가는 증착조건에 따른 결정구조, 상생성의 정도, 정량분석, 표면 형상관찰, 증착두께 및 전도도를 측정하여 조건을 찾고자 하였다. 박막의 결정구조와 상생성의 정도는 Cu-Kα radiation source에 의해 얻어진 전압 40[kV], 전류 50[mA]의 X-ray를 이용한 X-Ray Diffraction(XRD, Philips-X'PERT) 분석을

통하여 측정하였으며 박막의 표면형상 관찰은 Scanning Electron Microscopy(SEM, Zoel 5400)를 이용하였다. 또 증착된 박막의 정량분석은 Auger Electron Spectroscopy(AES, Perkin-Elmer)를 이용하여 분석하고, 비저항은 Keithley220 정전압원 및 617 multimeter를 이용한 4-point probe를 이용하였으며 막의 두께측정은 ellipsometer 및 α -step 200을 이용하였다.

3.3. ZnO 박막의 특성

표 2에서처럼 증착온도의 변화에 따라 박막의 상생성의 정도에 많은 차이가 발생하였다. C-축 배향도를 나타내는 I 및 두께의 결과를 나타내고 있는데 420[$^{\circ}\text{C}$], 0.05[mole]의 농도에서 가장 뛰어난 결과를 나타내고 있다. 0.01[mole]의 경우에도 좋은 I 값을 나타내지만 박막의 성장률이 너무 낮은 문제점이 있다. 0.05[mole]의 경우 그림 4의 XRD 측정의 결과와도 일치함을 알 수 있다. 그림 5의 SEM 사진에서 보이듯 400[$^{\circ}\text{C}$]이하의 기판온도에서는 열분해가 완전히 일어나지 못한 흰색의 분말형태 입자가 존재하는 것을 볼 수 있으나, 400[$^{\circ}\text{C}$] 이상의 온도에서는 육각형의 격자구조를 보이고 흰색의 분말이 크게 줄어들어 치밀한 결정립이 성장하는 것을 알 수 있다. 따라서 온도가 증가할수록 입자의 간격이 줄어들어 치밀한 구조가 형성되었으며 이는 증착된 박막의 두께가 온도가 증가할수록 조금씩 줄어드는 것으로도 알 수 있다. 이는 열분해로 인해 생성된 입자들이 온도가 낮을수록 기판 표면 위에서 낮은 확산 이동도를 가지므로 확산거리가 짧아지기 때문에 온도가 증가할수록 표면에 흡착된 입자들이 먼 거리까지 확산하게되고, 결정 결합이 줄어들어 양질의 박막을 얻을 수 있다.

증착된 박막의 두께는 다소 조금씩의 차이는 있으나 1200~1600[\AA]이며 이 때의 비저항은 10^{-2} [$\Omega \cdot \text{cm}$]의 낮은 값을 보였다. 과다한 Zn로 인한 전기전도도의 증가를 막기 위하여 2장에서 밝힌대로 일반적으로 증착 중에 산소분위기를 형성하는 방법이 있으며, 다른 방법으로서 산소분위기에서 열처리 방법 및 불순물 주입을 통한 비저항의 증가 방법이 있다.

불순물 첨가 실험 결과, Ni에 비해 Li의 불순물 첨가 효과가 더욱 뛰어났으며 Ni의 경우 검은빛의 이물질이 눈에 보이는 등 막질의 저하현상이 심하였다. 따라서 불순물 첨가효과에 대한 실험은 Li 도핑에 대해서 이루어졌으며 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 비저항과 C-축 배향성은 LiCl의 농

도가 20[at%]일 때까지는 지속적으로 증가하나, 그 이상의 농도에서는 포화현상이 일어나고 있으며, 이 때의 비저항은 $1.76\text{E}+0$ [$\Omega \cdot \text{cm}$]으로 도핑이 이루어지기 전에 비해 약 10^2 배의 비저항 증가 효과를 나타내었다.

표 2. 증착온도변화에 따른 ZnO 막의 두께와 c-축 배향도(I)의 변화

Table 2. Variation of the thickness and c-axis orientation ratio (I) of the ZnO film in relation to the change of deposition temperature

Condition		Thickness (\AA)	I (%)
Temp.($^{\circ}\text{C}$)	Sol. Concen.(at.%)		
360	0.05	1500	12.12
380	0.05	1600	87.20
400	0.05	1460	81.80
420	0.05	1442	99.90
360	0.03	1390	99.70
380	0.03	1200	94.07
400	0.03	1400	99.54
420	0.03	1350	99.37
360	0.01	600	99.90
380	0.01	570	80
400	0.01	550	99.9
420	0.01	600	99.9

where

$$I = \frac{\text{C-axis peak value}}{\sum \text{of all the peak values in the XRD graph}}$$

열처리 및 산소분위기 형성을 통한 ZnO 박막의 비저항 증가 실험은 다양한 방법을 이용하였는데, 우선 박막증착 중의 산소공급 유무, 열처리 중 산소공급 유무 및 냉각 중 산소의 유무상태에 따라 각 경우에 대하여 실험을 진행하였다. 증착중의 산소분위기 유지가 비저항 증가에 큰 효과를 미칠 것으로 기대했던 결과와는 반대현상이 나타났는데 이는 주입된 산소가 산소분위기를 조성하기보다는 반응기내의 정적상태 유지를 방해하여, 즉 미세분무에 영향을 미쳐 박막의 형성에 오히려 역효과를 미치는 것에 기인하는 것으로 여겨진다. 열처리 및 산소분위기에 의한 비저항 효과 실험 결과, 그림 7과

같은 500[SCCM]의 산소분위기 및 온도 조건에서 가장 뛰어난 비저항 증가 및 높은 C-축 배향을 나타내었으며 비저항은 $10^7[\Omega \cdot \text{cm}]$ 까지 증가하였다. 즉, 증착 중에는 산소 분위기를 유지하지 않고 증착이 끝난 후 산소 분위기를 유지시키며 30분의 증착온도를 유지한 후 자연냉각시킨 경우가 가장 효과적인 특성증가를 나타내었다. 그 외 다양한 조건들의 결과를 표 3에 나타내었다.

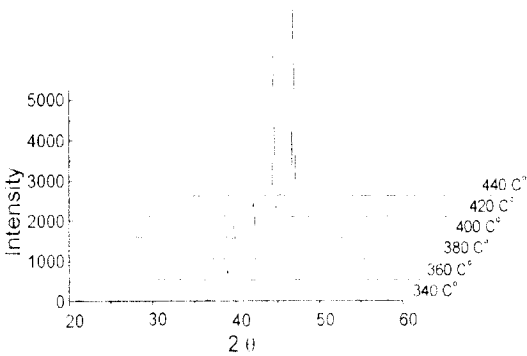
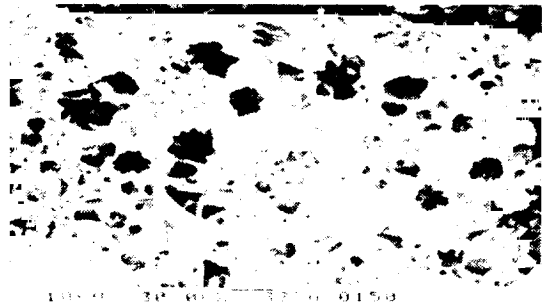
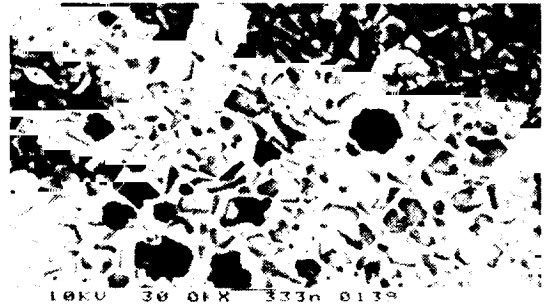


그림 4. 0.05[mole]의 zinc acetate 용액에 대해 증착온도변화에 대한 ZnO 막의 XRD 패턴
Fig. 4. XRD patterns of the ZnO film deposited at various substrate temperatures with 0.05[mole] zinc acetate solution

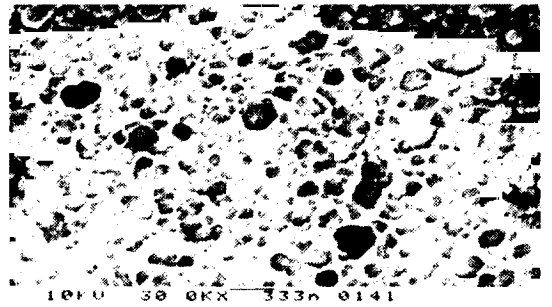
마지막으로 기판의 회전 및 노즐각의 변화를 통해 뛰어난 두께 균일성을 가지는 ZnO 박막을 증착하고자 하였다. 박막두께의 비교는 그림 3과 같이 기판상의 6개의 일정한 거리를 둔 위치에서 측정하였으며, 기판의 회전속도가 느릴수록 뛰어난 균일성 및 표면 형상을 나타내었다. 1/3[rpm]으로 회전 속도를 고정하고 가장 효과적인 노즐각을 얻기 위해 그림 3과 같이 3개의 나사를 통해 노즐의 미세 각도를 조절하였다. 표 4의 결과에서처럼 진공 반응기의 흡입구가 한쪽으로 치우쳐 있어 각 나사에 의한 효과가 다르게 나타났으며 첫 번째 나사를 1° 조절한 경우 가장 뛰어나았으며 6[%] 이하의 두께오차를 나타내었다.



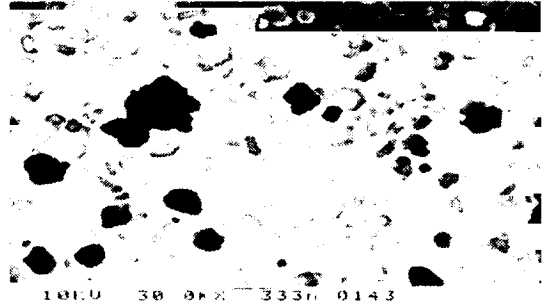
(a) 380 °C



(b) 400 °C



(c) 420 °C



(d) 440 °C

그림 5. 0.05 mole의 zinc acetate 용액에 대해 증착 온도변화에 따른 ZnO 박막의 전자현미경 사진
Fig. 5. SEM morphology of ZnO thin films deposited with 0.05[mole] zinc acetate solution at different temperatures

초음파 열분해법을 이용한 ZnO 압전박막의 특성.....이영진, 김학봉, 정진영, 이만형, 권혁채, 노용래

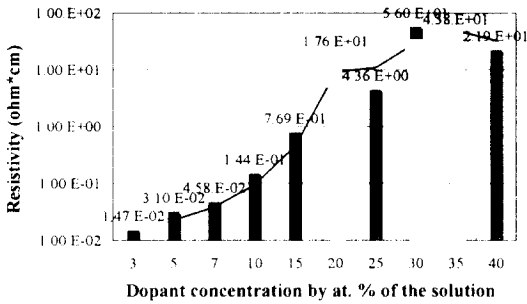


그림 6. LiCl 불순물의 양에 대한 비저항의 변화
Fig. 6. Resistivity changes in relation to the amount of the LiCl dopant.

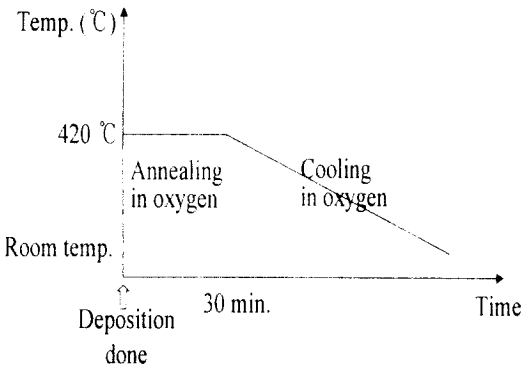


그림 7. 열처리의 최적 시간-온도 조건
Fig. 7. Optimal time-temperature history of the annealing process

4. 결 론

초음파 분무열분해법(Ultrasonic Spray Pyrolysis)을 이용한 ZnO 압전박막을 증착하기 위하여 초음파 분무 열분해법 박막제조장치를 설계, 제작하였다. 여러 실험변수에 의한 증착효과를 살펴 보았으며, 특히 주요변수인 온도와 수용액의 농도 변화에 대한 실험을 통해 최적조건을 구하였다. 또한 비저항을 증가시키기 위해 Li 도핑 및 열처리와 냉각중의 산소분위기, 기판온도 및 시간 조절을 통해 ZnO 박막의 비저항을 증가시킬 수 있었다. 그 결과 420 [°C]의 기판온도에서, 20[at%]의 Li이 첨가된 0.05 [mole]의 zinc acetate 용액을 이용하고, 증착후

표 3. 다양한 열처리 조건과 산소분위기에 대한 ZnO 박막의 특성

Table 3. Properties of the ZnO thin films deposited under various annealing conditions and O₂ atmospheres

Deposition temp. (°C)	Annealing time. (min)	O ₂ flow rate during cooling (SCCM)	O ₂ flow rate during deposition (SCCM)	Resistivity (Ω·cm)	I (%)
400	0	0	5	2.9E+0	85.5
400	0	0	50	1.76E+0	74.2
400	0	0	500	1.70E+0	73.0
400	0	0	500	1.76E+0	73.0
400	30	0	500	9.22E+4	80.4
400	120	0	500	3.33E+2	19.0
400	30	500	500		86.0
400	60	500	500	ρ > 10 ⁷	75.7
400	120	500	500		54.4
370	30	500	500		83.8
430	30	500	500	ρ > 10 ⁷	87.8
460	30	500	500		47.3
490	30	500	500		39.2
400	30	500	0		64.0
420	30	500	0	ρ > 10 ⁷	100
440	30	500	0		100

표 4. 노즐의 기울기각의 변화에 따른 6 지점에서의 막의 두께 변화(I, II, III 은 각 기울기 나사를 의미)

Table 4. Variation of film thickness at the 6 points in relation to the change of nozzle tilting angle(Notation of I, II and III means each tilting screw).

unit (Å)

Measurement point	Tilting angle					
	1	2	3	4	5	6
I-0.5°	1032	1113	1240	1398	1377	1281
I-1.0°	1498	1451	1542	1420	1523	1607
II-0.5°	1143	1201	1327	1402	1396	1250
II-1.0°	997	1024	1105	1365	1413	1464
III-0.5°	1298	1304	1348	1379	1409	1387
III-1.0°	1074	1104	1250	1267	1307	1371

500[SCCM]의 산소분위기에서 30분의 증착온도를 유지한 후 자연냉각시킨 경우에 가장 뛰어난 ZnO 박막이 증착됨을 관찰되었으며 이 때 비저항은 10^7 [$\Omega \cdot \text{cm}$], C-축 배향도는 99[%] 이상의 우수한 특성을 나타내었다. 또한 증착기관의 회전속도 및 초음파 노즐의 기울기각을 조절하여 4" 웨이퍼 상에 두께오차 6[%] 이내의 균일한 박막을 형성할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. Aranovich, A. Ortiz, "Optical and electrical properties of ZnO films prepared by pyrolysis", *J. Vac. Soc. Technol.*, Vol. 16, No. 4, pp. 994-1003, 1979.
2. S. major, A. Banerjee, K. L. Chopra, "Highly transparent and conducting indium-doped Zinc Oxide films by spray pyrolysis", *Thin Solid Films*, Vol. 108, pp. 333-340, 1983.
3. W. W. Wenas, A. Yamada, M. Konagai, K. Takahashi, "Textured ZnO thin films for solar cells grown by metalorganic CVD", *Japanese journal of applied physics*, Vol. 20, No. 3B, pp. L441-L443, 1991.
4. J. Hu, R. G. Gordon, "Textured aluminum doped ZnO thin films from APCVD", *J. Appl. Phys.*, Vol. 71, No. 2, pp. 880-890, 1992.
5. Tian-Quan Liu, Osamu Sakurai, Nobuyasu Mizutani, Masanori Ka, "Preparation of spherical fine ZnO particles by the pyrolysis method", *J. mat. sci.*, Vol. 21, pp. 3698-3702, 1986.
6. 이찬우, 노용래, 정종식, 백성기, "SO_x 가스감지용 SAW 가스 센서 개발", *한국센서학회지*, Vol. 5, No. 3, pp. 41-48, 1996.
7. G. Blandenet, M. Court, Y. Lagarde, "Thin layers deposited by the pyrolysis process", *Thin solid films*, Vol. 77, pp. 81-90, 1981.
8. J. C. Vigue, J. Spitz, "Chemical vapor deposition at low temperatures", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 122, No. 4, pp. 585-588, 1975.
9. Robert J. Lang, "Ultrasonic atomization of liquids", *J. Acoust. Soc. Am.*, Vol. 34, No. 1, pp. 6-9, 1962.
10. L. Eckertova, "Physics of thin films", *Second revised, Plenum Press, New York*, 1984.