

## 졸-겔법으로 성장시킨 $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ 박막의 Indium 전구체의 종류에 따른 물성에 관한 연구

최효진<sup>1</sup>, 이민상<sup>1</sup>, 김홍승<sup>1</sup> , 안형수<sup>1</sup>, 장낙원<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 한국해양대학교 전자소재공학전공

<sup>2</sup> 한국해양대학교 전기전자공학전공

### Physical Properties of $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ Thin Films Grown by Sol-Gel Method According to Types of Indium Precursors

Hyo Jin Choi<sup>1</sup>, Min Sang Lee<sup>1</sup>, Hong Seung Kim<sup>1</sup>, Hyung Soo Ahn<sup>1</sup>, and Nak Won Jang<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Major of Electronic Material Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

<sup>2</sup> Major of Electrical and Electronics Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

(Received April 6, 2021; Revised April 19, 2021; Accepted April 23, 2021)

**Abstract:** Indium-doped  $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$  thin films were deposited on glass substrates by a sol-gel method. Three types of indium precursors such as indium chloride, indium acetate, and indium nitrate were used as doping sources. Physical properties of fabricated thin films were analyzed through XRD (x-ray diffraction), UV-vis spectrophotometer, Hall effect measurement, and EDS (energy dispersive x-ray spectroscopy). All In-doped thin films grown in this study exhibited a preferred orientation of (002) with over 80% transmittance. The results showed that the  $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$  thin film from indium chloride as the indium precursor has higher crystallinity and transmittance with lower resistivity when compared with those from other indium precursors.

**Keywords:**  $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ , Indium precursor, Thin film, Sol-gel, Spin-coating

### 1. 서론

산화아연(ZnO)은 대표적인 II-VI족 화합물 반도체이고 또한 산화물 반도체 중의 하나이다. 특히 3.3 eV 정도의 비교적 넓은 밴드갭 에너지(band gap energy)와 육방정계 우르자이트(hexagonal wurzite) 결정구조를 가지고 있다. 그리고 가시광선 영역에서 평균 광 투과율이 80%

✉ Hong Seung Kim; hongseung@kmou.ac.kr

Copyright ©2021 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

이상이고 자원이 풍부하며, 재료 가격이 저렴하여 꾸준한 연구가 이루어지고 있는 유망한 재료이다. 특히 발광 다이오드(light emitting diode)와 같은 광전 소자, 산소 측정 가스 센서, 압전 소자 그리고 태양전지나 평면 디스플레이의 투명 전도막 등 매우 폭넓은 응용 분야에서 연구가 진행되어 오고 있다 [1]. 최근에는 MgO (7.8 eV)를 적절히 ZnO 내에 고용하여 MgZnO 조성을 변화시켜 밴드갭 에너지를 증가시키는 연구들이 많이 진행되었다.  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막을 이용한 자외선 발광 다이오드(ultra violet light emitting diode) 및 ZnO/MgZnO 기반 고이동도 전계 효과 트랜지스터(high-mobility field effect transistor)로서의 활용에 대한 연구도 진행 중이다. 특히

전계 효과 트랜지스터로의 응용은 전력 반도체로서의 가능성도 대두되고 있다 [2,3].

ZnO는 산소 공공이 쉽게 생성되어 이로 인한 전자들의 생성으로 n형 반도체를 띠는 것으로 잘 알려져 있다. 이에 Mg의 첨가는 밴드갭 증가와 산소 공공의 제거 등으로 n형 반도체의 특성이 점차 사라지며 저항률을 높이는 효과를 준다. 이러한 MgZnO 박막을 전계 효과 트랜지스터와 같은 전자 소자로 사용하고자 한다면 적절한 도우너 불순물의 첨가로 전기적인 특성을 조정할 수 있어야 한다. 이를 위하여 본 실험에서는 In을 도우너로 첨가하여 이에 따른 MgZnO:In 박막의 특성을 보고자 하였다.

MgZnO:In 박막을 증착시키는 방법에는 여러 가지가 존재하는데, 대표적으로는 스퍼터(sputter) [4], 펄스 레이저 증착(pulsed laser deposition) [5]과 졸-겔법(sol-gel method) 등이 있다. 스퍼터나 펄스 레이저 증착법은 고품질의 박막을 얻을 수 있다는 장점이 있으나 대부분 고온·고압을 필요로 하고 특히 도핑 특성 연구를 위해서는 다양한 불순물이 첨가된 타깃들이 필요하다, 반면, 용액 기반의 졸-겔법은 고온과 고진공이 불필요하며 비용이 저렴하고 상대적으로 제작이 빠르며 불순물 첨가가 용이하여 다양한 농도의 불순물이 첨가된 합성용액을 쉽게 제조할 수 있다 [6]. 본 연구에서는 이러한 졸-겔법을 이용하여 In 불순물을 첨가한 MgZnO:In 박막을 제작하고 그에 대한 특성을 연구하였다. 특히 본 실험에서는 In 불순물 전구체로 보고되고 있는 염화물(chloride) 계열, 아세테이트(acetate) 계열, 그리고 질화물(nitrate) 계열의 3가지 In 전구체를 이용하여 MgZnO 박막의 도핑 특성에 대한 비교 분석을 하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

In이 첨가된 Mg<sub>0.05</sub>Zn<sub>0.95</sub>O 용액을 다음과 같이 합성하였다. 용매로는 2-ME (2-Methoxyethanol)를 사용하였고, Zn 및 Mg 전구체는 zinc acetate [Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O]와 magnesium acetate [(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> Mg · 4H<sub>2</sub>O]를 각각 사용하였다. In 전구체는 전구체들의 특성을 비교하기 위해서 세 가지 종류의 전구체들을 사용하였다. Indium (III) acetate [In(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], indium (III) nitrate [In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 그리고 indium (III) chloride (InCl<sub>3</sub>)이다. 먼저, 전구체를 20 ml의 2-ME에 맞춰서 Zn의 몰농도를 0.3 M으로 고정하였다. 그리고 Mg/(Mg+Zn)이 5 mol%, In/(In+Zn)의 농도를 1, 5, 10 mol%로 다양하게 하여 용액을 제조하였다. 곧이어 자력 교반기를 사용하여 75°C,

1,000 rpm으로 용액을 30분 동안 교반한 뒤 졸 안정제 역할을 하는 MEA (monoethanolamine)을 Zn 양과 같은 0.3 M으로 정량하여 첨가하였다. 그 후에 2시간 동안 같은 조건에서 교반을 추가로 진행하고, 실온에서 24시간 숙성시킨 후 사용하였다. 박막은 스핀 코팅 기술을 이용하여 glass 기판에 성장하였다. 졸-겔법과 스핀 코팅 공정에 대한 개략도를 그림 1에 나타내었으며, 전체적인 실험 조건들을 표 1에 정리하였다. 성장한 샘플들은 In chloride를 전구체로 사용한 샘플을 C, In nitrate를 전구체로 사용한 샘플을 N, In acetate를 전구체로 사용한 샘플을 A로 기재하였으며, 첨가한 mol%에 따라 뒤에 1, 5, 10을 함께 표시하였다. 이를 표 2에 정리하였다.



Fig. 1. Schematic diagram of the sol-gel method.

Table 1. The main condition parameters about experiment.

Parameter	Value	
Zn	Precursor	Zn acetate dehydrate
	Concentration	0.3 M
Mg	Precursor	Mg acetate tetrahydrate
	Concentration	5 mol%
Doping condition	Precursor	In (III) chloride, In (III) acetate, In (III) nitrate
Concentration	1, 5, 10 mol%	
Stir condition	1,000 rpm, 75°C, 2 h 30 m	
Spin coating	2,500 rpm, 30s	

**Table 2.** Sample ID.

Sample ID	Precursor	mol%
C1	In chloride	1
C5		5
C10		10
A1	In acetate	1
A5		5
A10		10
N1	In nitrate	1
N5		5
N10		10

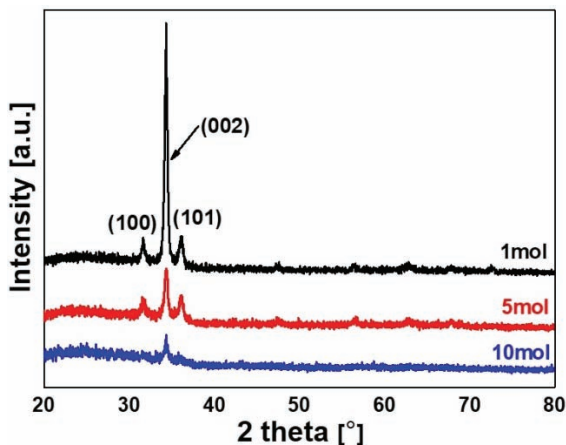
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 X-선 회절 분석

그림 2는 In chloride를 이용하여 제작한  $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$ :In 박막의  $20^\circ$ 에서  $80^\circ$ 까지  $\theta$ - $2\theta$  법을 이용한 XRD 분석 결과이다. C1 샘플에서는 (002)에서 가장 큰 회절 피크 강도가 나타났고, (100)과 (101) 피크도 관찰되었다. In의 농도가 증가할수록 전체 회절 피크 강도가 감소하였다.

표 3은 모든 샘플들의 회절 피크의 상대적 강도비와 반치 폭, 그리고 결정 크기에 대해 나타낸 표이다. 결정 크기는 다음의 scherrer 식으로 계산할 수 있다 [7].

$$D = 0.94\lambda / \beta_{002} \cdot \cos(\theta_{002}) \quad (1)$$

**Fig. 2.** XRD patterns of  $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$  films of C samples.**Table 3.** XRD patterns analysis: intensity, FWHM of (002) peak, and the crystallite size D.

Sample	$I_{002}/I_{tot}$ [%]	$I_{100}/I_{tot}$ [%]	$I_{101}/I_{tot}$ [%]	$\beta_{002}$ [°]	D [nm]
C1	76.67	11.48	11.85	0.38	22.58
C5	46.11	25.47	28.42	0.45	19.39
C10	51.43	27.35	21.22	0.33	25.99
A1	37.83	28.74	33.43	0.68	12.84
A5	40.81	26.46	32.74	1.18	7.35
A10	37.45	33.98	28.57	1.95	4.44
N1	85.86	6.54	7.59	0.46	18.77
N5	37.12	32.58	30.30	1.33	6.55
N10	36.64	32.76	30.60	2.44	3.57

이때  $\lambda$ 는 x선 파장,  $\theta_{002}$ 는 Bragg 각도,  $\beta_{002}$ 는 반치폭을 나타낸다. 표 3에서 상대적 강도비의 결과들을 보면 모든 샘플에서 (002) 면 회절 피크의 강도가 우세하게 나타난 것을 확인할 수 있다. 이는 ZnO의 c-축 우선 성장이 In의 농도가 증가함에도 유지된다는 것을 보여준다 [8]. ZnO의 (002) 방향 면이 다른 방향 면보다 표면 자유 에너지가 낮기 때문에, 안정된 상태에서 박막이 성장되는 경우에는 (002) 방향의 면이 우선 성장된다. 또한, Ohyama *et al.*에 따르면 졸 안정제로 사용한 MEA가 (002) 면의 배향성 형성에 효과적임을 보고한 바가 있다 [9].

표 3에서, A 그룹 샘플들은 전체적으로 결정성이 저하되는 것을 볼 수 있으며, N 그룹 샘플들은 1 mol%에서는 결정성과 (002) 배향성이 좋으나 도핑 농도가 높아질수록 저하되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 C 그룹 샘플들에서는 In의 농도가 10 mol%까지 증가해도 (002) 방향의 강도가 전체 피크 강도의 50% 이상을 차지하며 우선 배향성을 가지는 것을 확인할 수 있다. 또, 반치폭이 모두  $0.5^\circ$  이하의 값을 가지고 있으며, 결정 크기 또한 다른 그룹 샘플들에 비해 20 nm 전후의 상대적으로 큰 값을 가지는 것을 확인할 수 있다.

#### 3.2 UV visible spectrophotometer

그림 3은 빛의 파장대(200~800 nm)에 따른 박막의 광투과도와 이를 토대로 계산한 박막의 밴드 갭 에너지를 나타낸 그래프이다. 모든 샘플들에서 80% 이상의 높은 투과율을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

350 nm 근처의 강한 흡수 지역에서 밴드 갭 에너지는

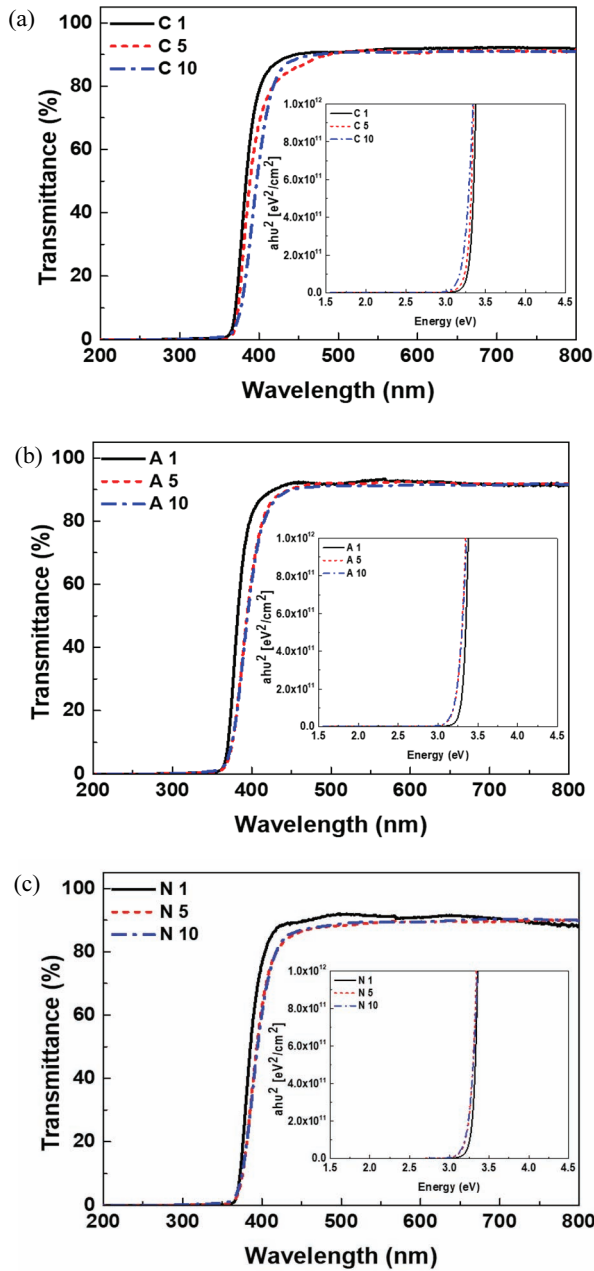


Fig. 3. UV-vis spectra of  $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$  samples using (a) C, (b) A, and (c) N as In precursor.

$(\alpha h\nu)^2$  vs. Tauc plot으로 추정되어 선형적으로 나타냈다. 직접 밴드 갭 재료들의 흡수 계수는 다음 식 (2)로 나타낼 수 있다 [11].

$$\alpha = A/h\nu \sqrt{h\nu - E_g} \quad (2)$$

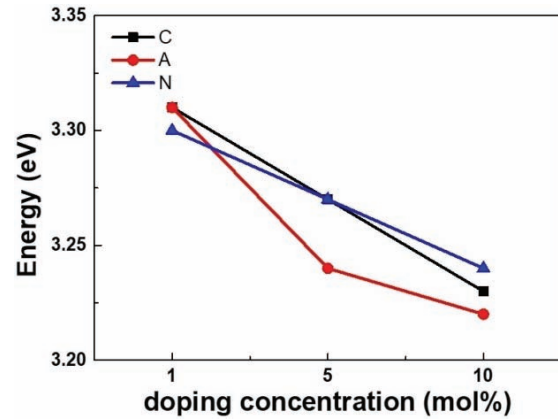


Fig. 4. Band gap of  $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$  samples.

이때 A는 상수,  $h\nu$ 는 광자 에너지, 그리고  $E_g$ 는 광학 밴드 갭 에너지이다.

또한 그림 4는 박막의 밴드 갭 에너지를 나타낸 그래프이다. 도핑이 적은 1 mol%에서 5 mol%까지는 C 그룹 샘플이, 5 mol%에서 10 mol%까지는 N 그룹 샘플이 더 큰 밴드 갭 값을 보였다. 세 가지 전구체 모두 In 도핑 농도가 높아질수록 밴드 갭 에너지가 감소하는 양상을 보였다. 이는 주로 도핑 불순물의 농도가 증가하여 Burstein-Moss 효과로 인한 밴드 갭 협소화로 보인다 [12].

### 3.3 EDX

표 4는  $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O:In$  샘플들의 EDS를 측정된 결과이다. 졸-겔법같이 용액 기반의 성장법은 정량이 어렵고 검출 또한 정확하게 하기 힘들다는 문제가 있다.

그러나 측정 결과에서 각각의 전구체 첨가량이  $Mg/(Mg+Zn)=5\%$ ,  $In/(In+Zn)=1, 5, 10\%$ 인 것과 비교하면 첨가한 전구체 양과 유사하게 박막의 조성이 형성된 것을 확인할 수 있다.

Table 4. The content of Mg and In of  $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O$  samples.

Sample	Mg [at%]	In [at%]
C1	5.37	1.65
C5	6.60	8.01
C10	6.99	9.39
A10	6.04	10.85
N10	5.62	9.55

### 3.4 Hall effect measurement

그림 5는 성장시킨  $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O:In$  샘플들의 전구체 종류 및 mol%에 따른 비저항 그래프이다. C 그룹과 A 그룹 내에서는 전구체의 농도가 10 mol%인 경우 낮은 비저항을 갖고 있었으나, N 그룹 내에서는 1 mol% 값이 가장 낮은 비저항을 보여주었다. 이 세 그룹을 비교했을 때는 1 mol%에서는 모두가 유사한 비저항 값을 보여주었으나 5 mol%와 10 mol%으로 농도가 높아짐에 따라 N 그룹 샘플에 비해 C와 A 그룹 샘플들이 절반 정도의 낮은 비저항을 나타내었다. 특히 가장 낮은 값을 가진 C 10 샘플은 Benzitouni *et al.*이 보고한 연구에서 얻은  $0.41 \Omega \cdot cm$  보다 40% 정도 낮은  $0.24 \Omega \cdot cm$ 를 얻었다 [13]. 또한 그래프의 실제 수치를 표 5로 정리하였다. XRD 패턴을

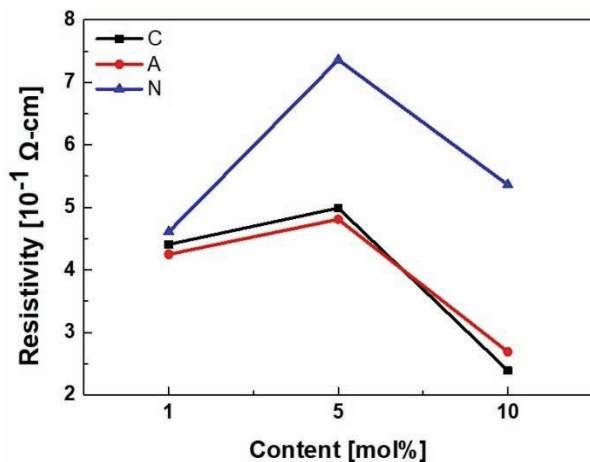


Fig. 5. Resistivity of  $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O:In$  samples measured by HMS.

Table 5. The resistivity of  $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O:In$  samples.

Sample	Resistivity [ $\Omega \cdot cm$ ]
C1	0.44
C5	0.50
C10	0.24
A1	0.43
A5	0.48
A10	0.27
N1	0.46
N5	0.74
N10	0.54

분석한 구조 속성에서도 보였듯이 결정화가 증가하면 저항률이 감소하는 것으로 나타났다. 그리고 주기율표에서 볼 수 있듯이  $Cl^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $NO_3^-$  중에서  $Cl^-$ 가 전기 음성도가 높아서 전자를 포획하는 경향이 있다 [10].  $MgZnO$  박막에 첨가되었을 때  $O^{2-}$  자리를  $CH_3COO^-$ 와  $NO_3^-$ 에 비해  $Cl^-$ 가 더 잘 치환해 들어가서 전반적으로 안정적인 도핑 특성을 갖는 것으로 보인다.

### 4. 결론

본 실험에서는  $Mg_{0.05}Zn_{0.95}O:In$  박막을 졸-겔법을 이용하여 성장시켰다. In 도핑을 위하여 세 가지 다른 종류의 In 전구체(chloride, acetate, nitrate)를 각각 사용하였다. XRD 그래프에서 In 첨가와 관계없이 (002) 면의 c 축 성장이 우선 배향성을 가지는 것이 확인되었으며, 전구체 종류에 따라 결정성의 차이를 나타내었고, 염화물(chloride) In 전구체의 경우가 제일 좋은 결정성을 보여주었다. UV-visible 분광 광도계 측정 결과 전체적으로 80% 이상의 투과율을 가졌으며, In의 도핑 농도가 증가함에 따라 밴드 갭이 감소하였다. 비저항의 경우 C 그룹과 A 그룹 내에서는 전구체의 농도가 10 mol%인 경우 낮은 비저항을 갖고 있었으나, N 그룹 내에서는 1 mol% 값이 가장 낮은 비저항을 보여주었다.

### ORCID

Hong Seung Kim

<https://orcid.org/0000-0001-8014-188X>

### 감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(No.NRF-2019 R1F1A1063959)와 2020년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구(P0012451, 2020년 산업전문인력역량강화사업)입니다.

### REFERENCES

- [1] A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.*, **72**, 126501 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>]
- [2] P. N. Ni, C. X. Shan, B. H. Li, and D. Z. Shen, *Appl. Phys.*

- Lett.*, **104**, 032107 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4862789>]
- [3] F. J. Klüpfel, H. von Wenckstern, and M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 033502 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4906292>]
- [4] D. J. Cohen, K. C. Ruthe, and S. A. Barnett, *J. Appl. Phys.*, **96**, 459 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1760239>]
- [5] A. Kaushal and D. Kaur, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 193 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.09.039>]
- [6] A. Yeom, H. S. Kim, N. W. Jang, Y. Yoon, and H. S. Ahn, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **33**, 214 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2020.33.3.214>]
- [7] C. A. Gupta, S. Mangal, and U. P. Singh, *Appl. Surf. Sci.*, **288**, 411 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.048>]
- [8] F. Zhang, B. R. Jang, C. H. Kim, J. H. Lee, H. S. Kim, N. W. Jang, M. W. Pin, and W. J. Lee, *J. Korean Phys. Soc.*, **62**, 1295 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.62.1295>]
- [9] M. Ohyama, H. Kouzuka, and T. Yoko, *Thin Solid Films*, **306**, 78 (1997). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(97\)00231-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00231-9)]
- [10] S. Alamdari, M. J. Tafreshi, and M. S. Ghamsari, *Mater. Lett.*, **197**, 94 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.113>]
- [11] M. Huang, S. Wang, X. Yin, G. Mu, G. Wan, X. Duan, and L. Yi, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **50**, 215106 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa6a75>]
- [12] K. G. Saw, N. M. Aznan, F. K. Yam, S. S. Ng, and S. Y. Pung, *PLoS One*, **10**, e0141180 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0141180>]
- [13] S. Benzitouni, M. Zaabat, A. Mahdjoub, A. Benaboud, and B. Boudine, *Mater. Sci.-Pol.*, **36**, 427 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1515/msp-2018-0037>]