

## SILAR법에 의한 AZO박막의 제조

김 명 호

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《새 재료부문의 과학자, 기술자들은 전자공업에 절실히 필요한 화합물반도체와 정밀사기재료를 개발하고 그 생산을 공업화하기 위한 연구사업을 다그치며 초전도재료와 금속수지복합재료를 비롯한 새 재료들과 우리 나라에 없는것을 대신할수 있는 재료를 개발하기 위한 연구사업도 전망성있게 밀고나가야 합니다.》《김정일선집》증보판 제15권 487페이지)

태양전지제작에서 값죽고 성능이 높은 투명전도성유리를 개발하는것이 매우 중요한 문제로 제기된다.[2, 3]

본문에서는 원가가 낮고 공업화가 쉬운 화학침적법[1, 4]의 일종인 련속이온흡착 및 반응법(Successive Ion Layer and Reaction: SILAR법)[5]으로 Al이 혼입된 면저항이 작은 ZnO 박막(AZO박막)을 만드는데서 나서는 몇가지 문제들을 논의하였다.

### 재료 및 방법

AZO박막을 만드는데 쓴 초산아연, 초산알루미늄, 수산화나트륨은 분석순이였다.

기판재료로는 알카리규산염유리를 썼다. 이때 유리의 크기는 2cm×10cm, 10cm×10cm로 하였다.

Al이 혼입된 ZnO박막은 선행방법[5]의 변법으로 만들었다. 박막소결은 자체로 제작한 마플로에서 진행하였다. 온도는 크로멜-알루멜열전대를 리용하여 온도측정장치(《МПП-154М》)에서 측정하였다. 박막의 저항은 만능회로시험기 《□-4111》로 측정하였다.

박막의 흡수스펙트르를 방온도에서 아무 물질도 입히지 않은 빈 유리를 대조로 하여 분광계(《КФК-3》)로 측정하였다. 박막의 적외선흡수스펙트르는 적외선분광측정장치(《FTIR-8101》)로 기록하였다. 박막의 X선회절분석은 X-선회절분석기(《XRD-Rigaku IGC2》,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda=1.5406\text{\AA}$ )로 진행하였다.

박막의 두께는 ZnO의 밀도( $5.67\text{g/cm}^3$ )를 리용하여 질량측정법으로 결정하였다.

### 결과 및 논의

#### 1) AZO박막의 분광학적특성

혼입물을 첨가하지 않은 ZnO박막과 AZO박막의 자외가시선 흡수스펙트르는 그림 1과 같다.

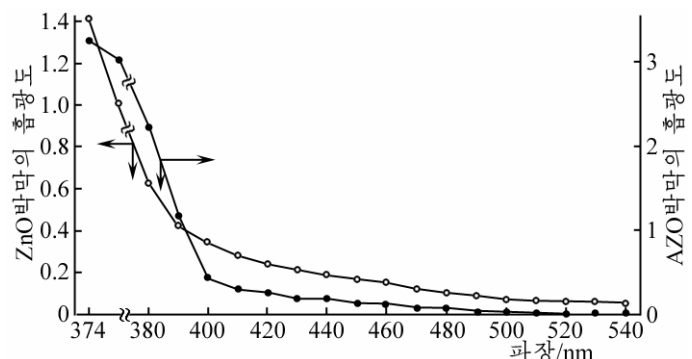


그림 1. AZO박막의 자외가시선 흡수스펙트르

그림 1에서 보는바와 같이 AZO박막의 흡광도는 자외선대역에서 혼입물이 첨가되지 않은 박막보다 더 크다. 또한 그림 1에서 알수 있는바와 같이 ZnO박막과 AZO박막은 가시선대역의 빛을 거의 흡수하지 않는다.

각이한 온도에서 열처리한 시료의 적외선스펙트르는 그림 2와 같다.

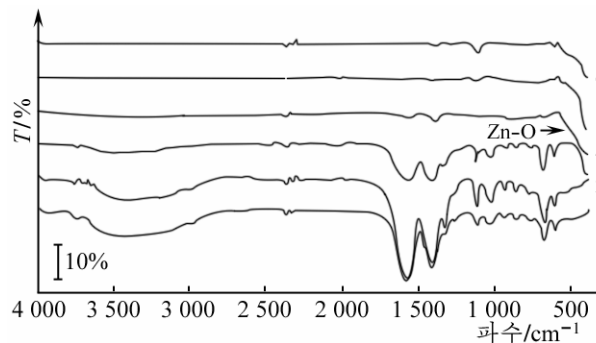


그림 2. 각이한 온도에서 열처리한 시료의 적외선스펙트르  
1-6은 열처리온도가 각각 25, 100, 200, 300, 400, 450°C일 때

그림 2에서 보는바와 같이 열처리를 진행하지 않았을 때에는 OH기의 신축진동과 결정수로 인하여  $3\,600\text{--}3\,000\text{cm}^{-1}$ 에서 흡수띠가 나타났다. 또한  $1\,580$ 과  $1\,430\text{cm}^{-1}$ 에서 비대칭 C-O 신축진동과 대칭 C-O 신축진동으로 인한 띠가 나타났는데 이 띠들의 크기는 온도가 증가함에 따라 감소하였다. Zn-O 신축진동띠( $400\text{cm}^{-1}$ )는 시료를  $200^\circ\text{C}$ 로 가열할 때 나타나며  $300^\circ\text{C}$ 에 이르러야 이 띠의 세기가 크게 증가하였다. Al-O 신축진동에 전형적인  $400\text{cm}^{-1}$ 부터  $1\,000\text{cm}^{-1}$ 까지의 흡수띠는

나타나지 않는데 이것은 알루미늄의 농도가 작기때문일수 있다. 그리고  $400^\circ\text{C}$  이상에서는  $1\,100\text{cm}^{-1}$  근방에서 띠가 나타나는데 이 띠의 세기는 온도가 증가함에 따라 커진다.

## 2) SILAR법에 의한 AZO박막제조에 미치는 몇가지 인자들의 영향

용액농도의 영향 SILAR법에 의한 AZO박막제조과정은 용액에서의 이온교환반응에 기초하고있으므로 용액의 농도가 중요한 인자로 된다.

초산아연용액의 농도가 AZO박막의 면저항에 주는 영향은 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 초산아연용액의 농도가  $0.1\text{mol/L}$ 일 때 면저항이 가장 작은 AZO박막이 얻어졌다. 그리하여 좋은 AZO박막을 얻기 위한 초산아연용액의 농도를  $0.1\text{mol/L}$ 로 정하였다.

용액 pH가 주는 영향 SILAR법에 의한 AZO박막제조에서 화학반응과정에  $\text{H}^+$ 이온과  $\text{OH}^-$ 이온이 생기므로 용액의 pH역시 중요한 인자로 된다. 용액의 pH가 AZO박막의 면저항에 주는 영향은 그림 4와 같다.

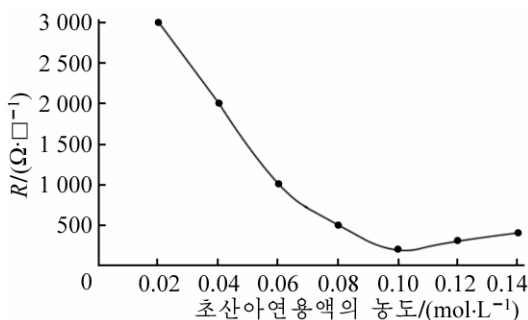


그림 3. AZO박막의 면저항에 미치는 초산아연용액의 농도의 영향

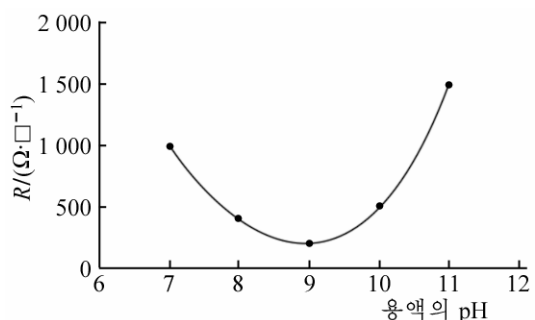


그림 4. AZO박막의 면저항에 미치는 용액pH의 영향

그림 4에서 보는바와 같이 면저항이 작은 AZO박막을 얻는데서 용액의 pH는 9가 제일 좋았다.

혼입물농도의 영향 Zn와 Al의 물질량비에 따르는 AZO박막의 면저항변화는 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는것처럼 물질량비가 100 : 1일 때 박막의 면저항이 최소로 된다.

Zn과 Al의 물질량비에 따라서 박막의 면저항이 달라지는것은 Al의 농도가 커질수록 박막에서 전기나르개의 농도가 커지는것과 관련된다. ZnO박막에 Al원자 1개가 첨가될 때 1개의 자유전자가 산생되며 박막에서 Al의 농도가 커질수록 자유전자들의 농도가 커져 박막의 비전도도가 커진다. 물질량비가 100 : 1이상에서 저항이 다시 커지는것은 Al의 농도가 그보다 커질 때 Al이 ZnO의 결정격자에서 떨어져 결정격자공간에 존재하기때문이다.

침지시간의 영향 아연산나트륨용액에 잠그는 시간에 따르는 AZO박막의 면저항특성을 보았다.(그림 6)

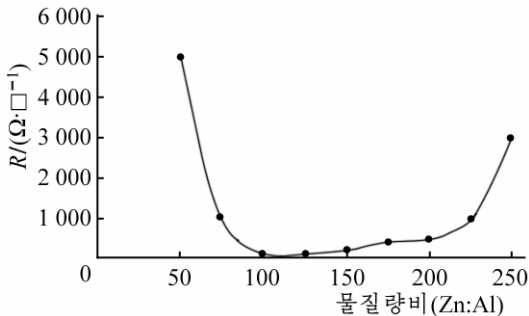


그림 5. Zn과 Al의 물질량비에 따르는 AZO박막의 면저항변화

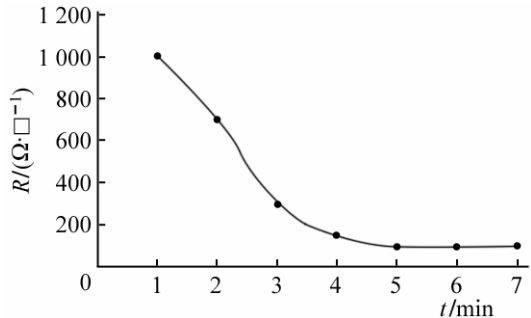


그림 6. 침지시간에 따르는 AZO박막의 면저항변화

그림 6에서 보는바와 같이 침지시간이 길수록 면저항이 작아지다가 5min이상에서부터는 변화가 나타나지 않는다. 그러나 투과도는 낮아진다. 박막성장시간이 길어짐에 따라 투과도가 낮아지는것은 박막의 두께가 두꺼워지는것과 관련된다.

열처리온도의 영향 열처리온도에 따르는 AZO박막의 면저항변화는 그림 7과 같다.

그림 7에서 보는바와 같이 유리기관우에 성장시킨 박막의 면저항은 온도에 매우 예민하게 의존한다. 열처리온도가 높아짐에 따라 면저항은 작아지다가 673K근방에서 189Ω/□ 정도로 최소로 되었다가 다시 커진다.

열처리온도가 높아짐에 따라 면저항이 작아지는것은 온도에 따르는 박막구조에서의 변화와 관련된다. 열처리온도가 높아짐에 따라 박막에서 결정화과정이 진행되고 온도가 높아질수록 결정화도가 높아지기때문이다. 무정형에서의 전자이동보다 결정에서의 이동도가 크므로 결정화도가 높아지면 높아질수록 전자의 이동도가 그것에 비례하여 커진다.

반대로 673K이상의 온도에서 면저항이 온

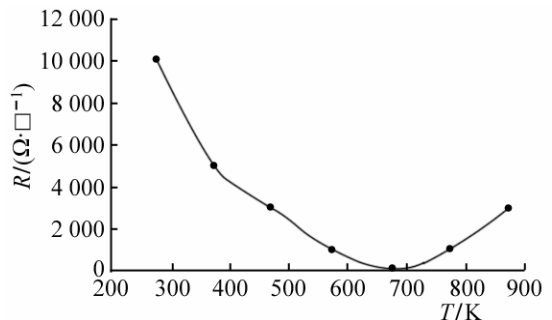


그림 7. 열처리온도에 따르는 AZO박막의 면저항변화

도가 높아짐에 따라 커지는것은 박막에서 결정들의 배향성이 달라지기때문이다. 열처리온도가 높아짐에 따라 정상배향이 달라지고 이상배향이 생기는것은 결정방향에 따르는 박막성장의 활성화에너르기가 다르기때문이다.

### 3) AZO박막의 결정구조분석

각이한 온도에서 열처리한 AZO박막의 X선회절스펙트르는 그림 8과 같다.

그림 8에서 보는바와 같이 비교적 높은 (002)봉우리가 나타나는데 이것은  $c$ 축배향이 우세하다는것을 보여준다. ZnO박막의 (002)면은 원자배열이 최대로 밀집된 면으로서  $c$ 축선택배향성장특성을 가지는데 얻어진 시료들의 X선회절봉우리는 주로 (002)결정면회절봉우리이다. 방온도와 100, 200, 300, 400°C에서 성장한 시료에서 (002)결정면회절봉우리의 위치는 각각 34.47, 34.49, 34.49, 34.50°이다. 이 위치들은 표준ZnO(002)회절봉우리의 위치(34.45°)에 매우 가깝게 접근하였는데 이것은 Al이 혼입되어도 ZnO의 결정구조에서는 변화가 없으며 Al은 결정구조에서  $Zn^{2+}$ 의 위치에 들어간다는것을 보여준다.  $Zn^{2+}$ 의 반경은  $72 \times 10^{-12}m$ 이고  $Al^{3+}$ 의 반경은  $53 \times 10^{-12}m$ 로서 그 차이는 약 26.4%이다. 그러므로 박막내에서  $c$ 축길이는 짧아지며 따라서 우의 시료들의 (002)회절봉우리의 위치는 표준ZnO(002)회절봉우리의 위치보다 더 크게 된다. 또한  $Al^{3+}$ 가  $Zn^{2+}$ 의 위치를 차지하므로 결정화과정에 생기는 잔여응력도 XRD봉우리의 위치에 영향을 준다.

유리기판의 온도가 증가함에 따라 AZO박막의 (002)회절봉우리의 세기도 증가하며 400°C에서 성장시킨 박막의 회절봉우리세기가 가장 크다. 방온도와 100, 200, 300, 400°C에서 얻어진 박막의 (002)회절봉우리의 반폭은 각각 0.45, 0.38, 0.36, 0.30, 0.28°이다. 쉘러의 공식에 (002)회절봉우리의 반폭( $B$ )과 봉우리의 위치를 넣어 결정립자의 평균크기를 구할수 있다.

그림 9는 유기기판의 온도에 따르는 결정립자의 크기변화를 보여준다.

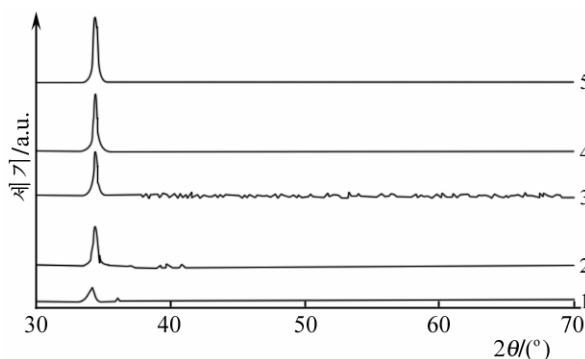


그림 8. 각이한 온도에서 열처리한 AZO박막의 XRD

1-5는 온도가 각각 25(방온도), 100, 200, 300, 400°C일 때

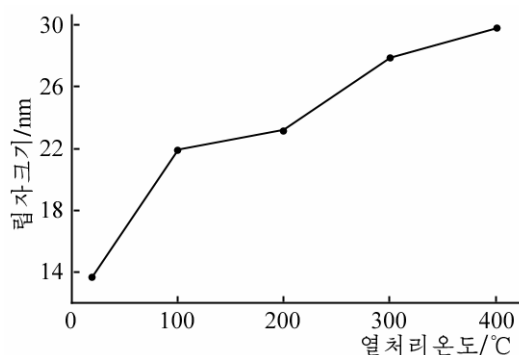


그림 9. 열처리온도에 따르는 립자크기의 변화

그림 9에서 보는바와 같이 온도가 증가함에 따라 AZO박막의 립자크기는 커진다. 비자발적으로 핵이 형성되는 조건에서의 핵형성열력학리론에 근거하여 박막의 핵형성림계밀도는 기판온도가 증가함에 따라 작아지며 결정립자의 크기는 증가하는데 이것은 기판온도가 증가함에 따라 박막의 결정성이 점점 더 개선된다는것을 보여준다.

## 맺 는 말

1) AZO박막은 자외선대역에서 흡입물이 첨가되지 않은 박막보다 더 큰 흡광도를 가진다. Zn-O신축진동띠( $400\text{cm}^{-1}$ )는 열처리온도가  $200^\circ\text{C}$ 일 때부터 나타난다.

2) SILAR법으로  $189\Omega/\square$  정도의 면저항을 가진 AZO박막을 얻는 조건은 초산아연용액의 농도  $0.1\text{mol/L}$ , 수산화나트륨용액의 농도  $0.2\text{mol/L}$ , 아연과 알루미늄의 물질량비 100 : 1, 반응용액의 pH 9, 수욕의 온도  $90^\circ\text{C}$ , 잠그기시간 5min, 열처리온도  $673\text{K}$ 이다.

3) 얻어진 AZO박막은 c축배향이 우세한 결정구조를 가지며 ZnO결정에 Al이 첨가될 때 c축길이는 짧아진다. 또한 열처리온도가 증가함에 따라 AZO박막에서 립자의 크기가 증가하면서 결정성이 개선된다.

## 참 고 문 헌

- [1] A. I. Inamdar et al.; Int. J. Electrochem. Sci., 2, 797, 2007.
- [2] M. F. Hossain et al.; Nano-Micro Letters, 2, 1, 53, 2010.
- [3] L. Giribabu et al.; Current Science, 104, 7, 22, 2013.
- [4] P. Mitra et al.; Materials Chemistry and Physics, 98, 279, 2006.
- [5] S. Mondal et al.; Journal of Physical Sciences, 12, 221, 2008.

주체104(2015)년 12월 5일 원고접수

## Preparation of AZO Thin Film by SILAR

Kim Myong Ho

We discussed the spectroscopy of aluminum doped ZnO(AZO) thin film, the effect of some factors on the preparation of the film by SILAR, and the crystal structure of the prepared film.

The AZO thin film has greater absorbance than the undoped ZnO thin film especially in the ultraviolet region of the spectrum. The Zn-O stretching band ( $400\text{cm}^{-1}$ ) appears when the samples are heated at  $200^\circ\text{C}$  but a significant increase in the band intensity appears only at  $300^\circ\text{C}$ .

The optimal conditions for the preparation of the high quality AZO thin film with  $189\Omega/\square$  by SILAR are as follows: concentration of zinc acetate solution  $0.1\text{mol/L}$ , concentration of sodium hydroxide  $0.2\text{mol/L}$ , molar ratio of Zn to Al 100 : 1, solution pH 9, temperature of water bath  $90^\circ\text{C}$ , dipping time 5min, annealing temperature  $673\text{K}$ .

The prepared AZO thin film has the crystal structure with predominant c-axis orientation and c-axis length becomes short when Al was added into ZnO film. The particle size in the AZO film increases with increasing annealing temperature, which means the improvement of the quality of the film.

Key words: AZO film, SILAR, transparent conducting glass