

## Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O를 활용한 Multi-layer 구조 LED 특성에 관한 연구

손지훈<sup>1</sup>, 김상현<sup>2</sup>, 장낙원<sup>2,a</sup>, 김홍승<sup>3</sup>

<sup>1</sup> SK 하이닉스 DRAM 개발본부

<sup>2</sup> 한국해양대학교 전기전자공학부

<sup>3</sup> 한국해양대학교 나노반도체공학과

### The Characteristics of Multi-layer Structure LED with Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O Thin Films

Jihoon Son<sup>1</sup>, Sang Hyun Kim<sup>2</sup>, Nakwon Jang<sup>2,a</sup>, and Hong Seong Kim<sup>3</sup>

<sup>1</sup> DRAM Development Division, SK Hynix, Icheon, 467-701, Korea

<sup>2</sup> Division of Electrical and Electronics Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

<sup>3</sup> Department of Nano Semiconductor Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

(Received August 10, 2012; Revised August 24, 2012; Accepted August 31, 2012)

**Abstract:** The effect of co-sputtering condition on the structural properties of Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O thin films grown by RF magnetron co-sputtering system was investigated for manufacturing ZnO/MgZnO structure LED. Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O thin films were grown with ZnO and MgO target varying RF power. Structural properties were investigated by X-ray diffraction (XRD) and Energy dispersive spectroscopy (EDS). The ZnO thin films have sufficient crystallinity on the high RF power. As RF power of ZnO target increased, the contents of MgO in the Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O film decreased. LED was manufactured using ZnO/MgZnO multi-layer on p-GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate. Threshold voltage of multi-layer LED was appeared at 8 V, and it was luminesced at wave length of 550 nm.

**Keywords:** ZnO, MgZnO, LED, EDS, Threshold voltage, Wave length

#### 1. 서 론

GaN계 질화물 반도체를 이용한 전자소자는 높은 항복 전압 (breakdown voltage), 최대전류, 안정된 고온동작 및 높은 열전도도 등의 다양한 장점을 가지고 있어 LED (light emitting diode) 연구에 대한 기초를 마련하였을 뿐만 아니라 이를 통해 디스플레이, 조명, BLU (back light unit) 등 여러 분야에 걸쳐 다양하게 응용할 수 있게 되었다 [1-3].

GaN계 반도체는 주로 사파이어 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 기판에 성장시키는데, 이때 사파이어 기판과 GaN계 반도체의 격자상수 및 열팽창 계수의 차이로 인해 결정성장이 어려워 많은 결함이 발생한다. 또한 GaN을 성장시키기 위해서는 MBE나 MOCVD와 같은 고가의 장비가 요구되고 있으며, GaN의 원료인 Ga는 그 매장량이 한계점이 보이고 있을 뿐만 아니라 가격적인 측면에서 대량 생산에 큰 걸림돌이 되고 있어 이를 대체할 새로운 물질의 개발이 요구되고 있다 [4].

따라서 이와 같은 GaN의 한계점을 극복하기 위해서 GaN을 대체하기 위한 물질의 연구가 이루어지고 있다. ZnO는 대표적인 II-VI족 산화물 반도체로 GaN과 유사한

a. Corresponding author: [nwjang@hhu.ac.kr](mailto:nwjang@hhu.ac.kr)

구조적 특성을 갖고 있으며 동종 기관의 제작이 용이하고 GaN에 비해 고품질의 단결정 성장과 전기전도도의 제어가 용이한 물질이다. 또한 ZnO 박막은 가시광선 영역에서 우수한 광학적 투과성을 가져 GaN를 대체하여 LED 소자에 응용하기 위한 연구가 활발하게 진행 중이다 [5-7]. 그러나 아직까지 ZnO를 활용한 LED의 경우 낮은 발광재결합 효율로 인해 상품화에 어려움을 겪고 있어 ZnO를 활용한 LED 제작에는 보다 많은 연구와 노력이 필요한 실정이다 [8,9].

따라서 본 연구에서는 낮은 발광재결합 효율을 갖는 ZnO 계 LED의 특성을 보완하기 위해 ZnO와 ZnO에 Mg를 첨가한 MgZnO를 활용한 LED 제작에 대한 연구를 진행하였다. ZnO 박막은 상대적으로 가격이 저렴하고 대면적 및 저온성장이 가능한 sputtering 법을 통해 증착하였으며,  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막은 ZnO와 MgO 타겟을 이용한 co-sputtering 법을 통해 상온에서 성장시켰다. 증착 파워를 변화시키며 박막을 제작하였으며 이에 따른 박막의 구조적 특성을 분석하였다. 또한  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 특성을 활용하여 ZnO 박막과 multi-layer 구조를 이루도록 설계하여 LED를 제작한 후, 제작된 LED의 광학적·전기적 특성에 대한 분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 ZnO와 MgZnO 박막 증착

본 연구에서는 multi-layer LED 제작에 앞서 단일막을 증착한 후 분석하여 최적의 조건을 확인한 후 LED 제작에 활용하였다. 박막을 증착하기 위해 RF 마그네트론 sputter를 사용하였다. 먼저 ZnO 박막의 특성을 조사하기 위해 ZnO 타겟의 스퍼터링 파워를 50, 100, 150 W로 변화시키며 박막을 증착하였다. 또한 co-sputtering 파워 변화에 따른  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 특성을 알아보기 위해 MgO 타겟의 파워를 100 W로 고정하고 ZnO 타겟의 파워를 50, 100, 150 W로 변화시키며 박막을 증착하였다. 이때 chamber의 증착 압력은 5 mTorr로 설정하였다.

증착된 ZnO와  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막은 XRD (X-ray diffraction), EDS (energy dispersive spectroscopy) 법을 이용하여 증착 실험 조건에 따른 구조적 특성을 분석하였다. XRD법은 X'pert PROMPD (Cuka  $\lambda = 0.1542$  nm)를 사용하였다.

### 2.2 Multi-layer 구조의 LED 제작

n-ZnO/MgZnO/p-GaN multi-layer 구조의 LED를 그

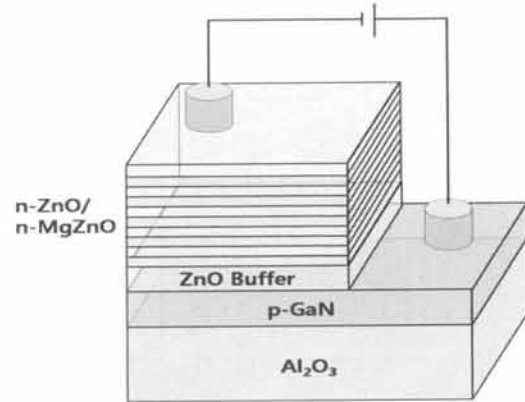


Fig. 1. The schematic of multi-layer structure LED.

림 1과 같은 구조로 제작하였다. Multi-layer 구조 LED 제작을 위한 공정은 다음과 같이 진행하였다.

먼저 사파이어( $Al_2O_3$ ) 기판 위에 성장된 p-GaN를 사용하여 p층을 구현하였다. 다음으로 50 nm 두께의 ZnO 버퍼층을 형성하였다. 버퍼층의 형성은 상온에서 100 W의 파워를 인가하여 5 mTorr의 증착 압력에서 수행하였다. 그 후 16 nm 두께의  $Mg_xZn_{1-x}O$  와 7 nm 두께의 ZnO 박막을 각각 10회 씩 번갈아가며 증착하여 총 230 nm의 multi-layer를 형성하였다. ZnO 박막은 100 W의 파워로 증착하였으며,  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 경우 co-sputtering 법을 통해 MgO는 100 W의 파워를 고정하고 ZnO의 파워를 50, 100, 150 W로 변화를 주어 증착한 3가지의 소자를 제작하였다. 마지막으로 사진식각 작업과 E-beam을 이용하여 Au(50 nm)/Ni(15 nm) 구조로 이루어진 p-전극과 n-전극을 형성하였다. 전극 형성이 완료된 LED는 반도체 물질과 메탈 전극 사이의 ohmic 접촉을 형성하기 위해 thermal oxidation furnace를 이용하여 350°C,  $N_2$  분위기로 5분 동안 공정을 진행하였다. 제작된 LED의 광학적 특성과 전기적 특성을 평가하기 위해서 EL (electroluminescence) 측정과 I-V 측정을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 ZnO 박막의 구조적 특성

n-ZnO/MgZnO/p-GaN multi-layer 구조 LED의 버퍼층과 n-ZnO 층으로 사용되는 ZnO 박막의 특성을 알아보기 위해 sputtering 파워 변화에 따른 ZnO 박막의 구조적

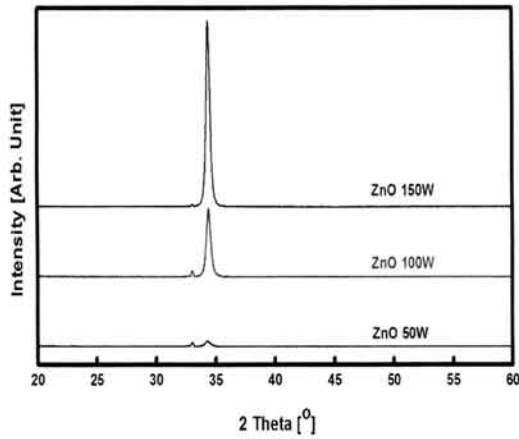


Fig. 2. XRD patterns of ZnO thin films with different power.

특성을 알아보았다. ZnO 타겟에 인가가 되는 파워는 50, 100, 150 W로 변화시키며 박막을 증착하였으며 증착한 ZnO 박막의 XRD 결과는 그림 2에 나타내었다. XRD 측정은 2θ-omega scan 방식으로 하였으며, 2θ의 범위는 ZnO(002)면의 피크 34.422° (ICDD card # : 00-036-1451)를 포함하는 20°~60°로 하였다. 각 파워에서 ZnO 박막은 intensity의 차이는 있지만 34.4° 근처의 피크를 통해 (002)면으로 성장한 Wurzite 구조의 ZnO 박막임을 확인할 수 있었다. 그러나 50 W에서는 ZnO(002)면의 피크가 크게 나타나지 않아 결정화가 잘 이루어지지 않은 것으로 생각된다. FWHM (full width half maximum)은 파워가 100 W에서 150 W로 변화함에 따라 0.3899에서 0.3361로 줄어들어 결정성은 좋아지는 경향을 보이고 있다. 이는 그림 3의 AFM을 통해 측정된 ZnO의 그레인 크기가 100 W에서는 110 nm이었으나 150 W에서는 160 nm로 커지며 결정성이 향상된 것으로 생각된다.

AFM을 통해 증착 파워에 따른 박막의 표면 거칠기를 분석하였다. 그림 3은 AFM을 통해 측정된 각 파워에서 ZnO 박막의 표면 사진을 나타내고 있으며 그림 4에는 각 박막의 표면 거칠기의 RMS의 변화를 나타내었다. ZnO 파워가 증가함에 따라 RMS가 선형적으로 증가하는 경향이 나타나어 ZnO 파워가 50 W에서 150 W로 변화함에 따라 RMS가 약 4배 증가하였으며 거친 표면이 나타남을 확인할 수 있다 150 W의 경우는 결정성은 좋으나 표면이 거칠어 다층으로 적층하는 LED에 적합하지 않아 buffer층과 n-ZnO층으로는 100 W의 ZnO 박막을 사용하였다.

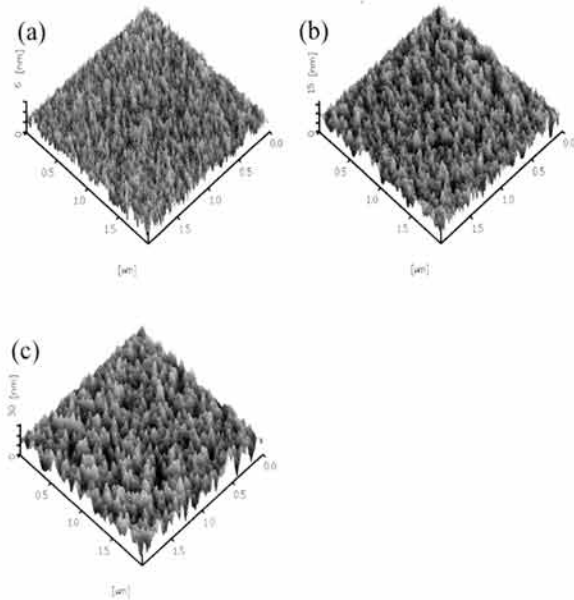


Fig. 3. AFM surface image with different ZnO power. (a) ZnO 50 W, (b) ZnO 100 W, (c) ZnO 150 W.

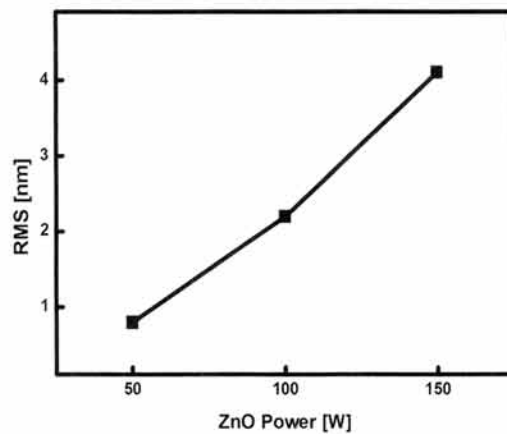


Fig. 4. Variations of the RMS roughness of ZnO films different power.

### 3.2 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 박막의 구조적 특성

ZnO와 같이 multi-layer 구조 LED의 n-type 반도체로 사용될 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 박막의 구조적 특성을 알아보기 위해 co-sputtering 방법으로 박막을 증착하였다. ZnO와 MgO 두 개의 타겟을 이용하여 co-sputtering 방법으로 제작된 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 박막은 MgO 타겟에 인가되는 파워는 100 W

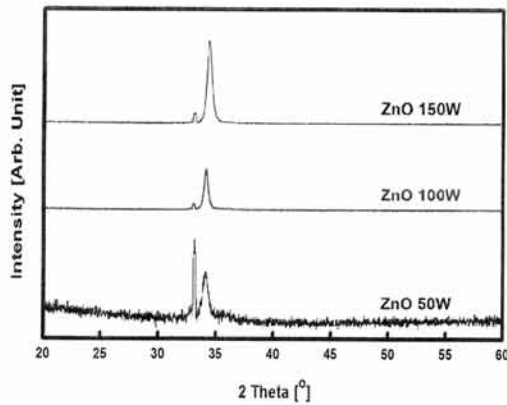


Fig. 5. XRD patterns of  $Mg_xZn_{1-x}O$  thin films with different power.

로 고정하고 ZnO 타겟에 인가되는 파워를 50, 100, 150 W로 변화시키면서 박막을 증착하였다.

그림 5는 증착된  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 XRD 측정 결과이다. ZnO(002)면의 XRD 피크는  $34.422^\circ$  (ICDD card #: 00-036-1451)에 위치하고, MgO(111)면의 XRD 피크는 면의  $36.947^\circ$  (ICDD card # 00-004-0829)에 위치하고 있다. 그림에서 보는 것과 같이 파워 변화에 관계없이 모든 박막에서 ZnO(002)면과 피크와 관련된  $34.4^\circ$  근처의 피크가 관찰되었다. 이는 증착된  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막 모두 Wurtzite 구조를 갖고 있음을 알 수 있다. ZnO 타겟에 인가되는 파워가 50 W에서 150 W로 증가함에 따라 ZnO (002)면의 피크의 크게 증가하여 결정성이 상대적으로 크다는 것을 나타낸다. ZnO 타겟에 인가되는 파워가 50 W일 때  $37^\circ$  근처에서 약한 피크를 볼 수 있는데 이는  $37^\circ$ 에서 관찰되는 MgO(111)면의 피크와 관련된 것으로 생각된다. 50 W에서 제작된 박막의 경우 Mg의 함량이 조금 크다는 것을 알 수 있다. 그러나 100 W와 150 W에서 제작된 박막의 경우  $37^\circ$  근처의 피크가 관찰되지 않는 것을 보아 Mg의 함량이 크지 않다는 것을 예상할 수 있다. ZnO와 MgO 타겟에 인가되는 파워의 변화에 따라 Mg의 함량이 감소하였으며, 박막 내에 첨가된 Mg에 의해서 박막의 구조적 특성이 변화되고 있음을 예상할 수 있다.

EDS (energy dispersive spectroscopy) 분석을 통해 ZnO 타겟과 MgO 타겟을 이용한 co-sputtering 방법으로 제작된  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막 내의 Mg 함량을 분석하였다. 그림 6은 MgO 타겟의 파워를 100 W 인가하고 ZnO 타겟 파워 변화에 따른  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 EDS (energy dispersive

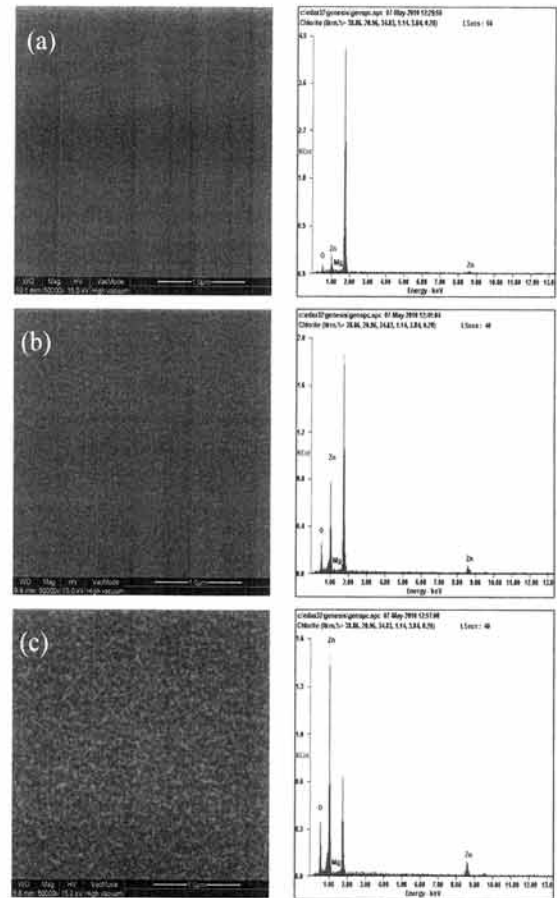


Fig. 6. EDS spectra of  $Mg_xZn_{1-x}O$  thin films with ZnO power. (a) ZnO 50 W, (b) ZnO 100 W, (c) ZnO 150 W.

spectroscopy) 측정 결과를 나타낸 것이다. 또한, 그림 7은  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막 내 Mg 함량을 나타내었다. 제작된 박막의 반도체적 특성에 큰 영향을 미치는 Mg과 Zn의 함량만을 고려하여 나타내었다. ZnO 50 W의 경우 박막 내의 Mg 함량이 24.27%이나, 150 W일 때는 3.99%로 ZnO에 인가되는 파워가 증가할수록 Mg 함량이 크게 줄어드는 것을 볼 수 있다. ZnO 타겟에 인가되는 파워가 증가할수록 기판에 증착되는 Zn의 함량이 증가하여 상대적으로 Mg의 함량이 줄어드는 것으로 XRD 분석 결과와도 일치하는 것을 볼 수 있다.

XRD와 EDS의 분석 결과에서 보듯이  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막 내 Mg 함량은 Zn 보다 크게 작다. 이는 ZnO가 MgO 보다 상대적으로 sputtering이 쉽게 되기 때문에 같은 파워를 인가하는 경우에도 ZnO 함량이 훨씬 크게 나타낸다. ZnO와 MgO 타겟에 인가되는 파워가 100 W로 같은 경우 박막의 조성비는  $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 이다.

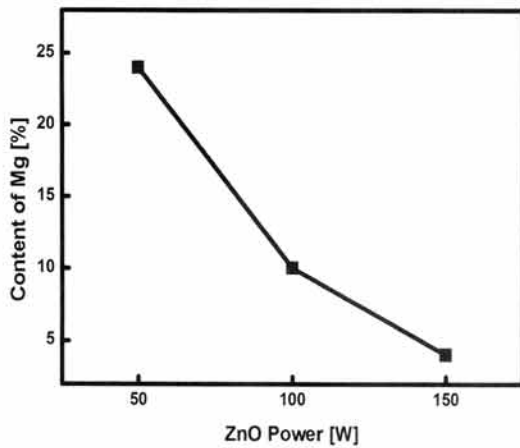


Fig. 7. The content of Mg in Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O films with different power.

또한 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 박막의 결정성이 ZnO 파워가 증가할수록 FWHM과 intensity 면에서는 보다 우수한 특성을 가지고 있음을 볼 수 있는데 이는 3.1절의 ZnO 박막의 XRD 분석 결과도 일치한다. Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 박막의 결정성은 박막 내 Mg 함량과는 관계없이 박막의 주성분인 Zn의 영향을 받는 것을 생각할 수 있다. 그러나 3.1절의 50 W로 증착된 ZnO 박막보다 ZnO 50 W, MgO 100 W 인가로 증착된 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 박막의 결정성이 조금 좋게 나타나는 것을 보아 co-sputtering 시 MgO의 영향으로 결정성이 향상된 것으로 생각된다.

### 3.3 n-ZnO/MgZnO/p-GaN multi-layer LED 특성

분석된 ZnO 박막과 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 박막의 특성을 기초로 하여 그림 1과 같은 구조의 n-ZnO/MgZnO/p-GaN multi-layer 구조의 LED를 제작하였다. 먼저 LED 제작에 있어 현재의 기술로는 충분한 특성을 갖는 p-ZnO 박막의 성장에 어려움이 따르기 때문에 사파이어 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 기판 위에 성장된 p-GaN를 사용하였으며 상온에서 100 W의 파워를 인가하여 50 nm 두께의 ZnO buffer layer를 형성하였다. 16 nm 두께의 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O와 7 nm 두께의 ZnO 박막을 각각 10회 씩 번갈아가며 증착하여 총 230 nm의 multi-layer를 형성하였다. Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 박막의 경우 co-sputtering 법을 통해 MgO는 100 W의 파워를 고정하고 ZnO의 파워를 50, 100, 150 W로 변화를 주어 증착한 3가지의 소자를 제작하였다. 표 1에 제작된 소자 sample의 제작 조건을 나타내었다.

Table 1. Sputtering power of multi-layer LED samples.

| Sample ID | ZnO Layer |           | MgZnO Layer |           |
|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|
|           | ZnO Power | ZnO Power | MgO Power   | MgO Power |
| A         | 100       | 50        | 100         |           |
| B         | 100       | 100       | 100         |           |
| C         | 100       | 150       | 100         |           |

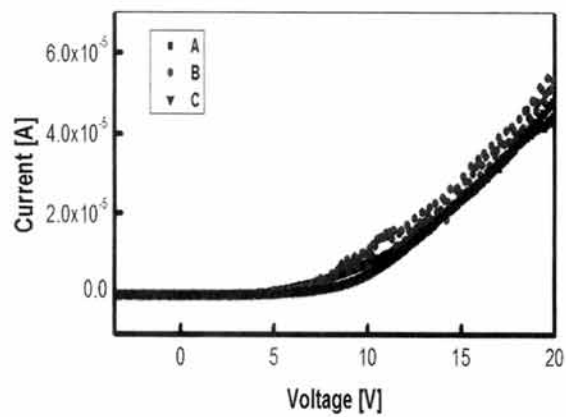


Fig. 8. Current-voltage characteristics of multi-layer LED.

그림 8은 n-ZnO/MgZnO/p-GaN multi-layer LED의 I-V 특성 곡선을 나타내고 있다. 제작된 LED는 유사한 전기적 특성이 나타남을 확인하였다. A-C 모든 샘플에서 순방향 전압 인가 시 전류가 비선형적으로 증가하는 전형적인 p-n 접합 다이오드의 I-V 특성이 나타남을 확인하였다. 또한 문턱전압의 경우 샘플 모두 약 8 V 정도임을 확인하였다. 문턱전압이 8 V인 것은 기존 LED 소자 보다 매우 높은 값으로 ZnO와 Mg<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O 박막의 결정성과 표면 상태, multi-layer 구조로 적층하면서 인접한 층과의 계면 상태에 큰 영향을 받은 것으로 생각된다. 특히 p-GaN 층과 ZnO buffer 층과의 계면에도 영향을 받은 것으로 생각된다.

그림 9는 n-ZnO/MgZnO/p-GaN multi-layer LED의 발광 특성을 나타내고 있다. 파장의 측정 범위는 280~860 nm로 하였으며 4 mA의 전류를 인가하였을 때 나타나는 LED의 발광 특성을 보여주고 있다. 모든 샘플에서 380 nm 근처의 UV 피크와 450 nm의 청색 발광 피크, 결합과 관련된 550 nm 근처의 녹색 발광 피크와 650 nm 근처의 적색 발광 피크나 나타남을 확인할 수 있다.

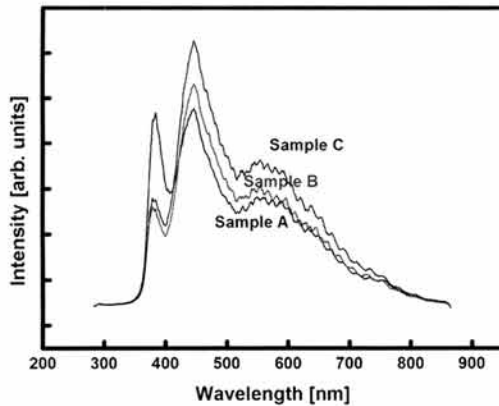


Fig. 9. Electroluminescence characteristics of multi-layer LED.

380 nm 근처의 UV 피크는 ZnO buffer에서 일어나는 발광으로 추측되며, 450 nm 근처의 청색 발광은 p-GaN의 발광 파장과 유사하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 일부 전자-정공쌍의 발광 재결합이 multi-layer층뿐만 아니라 ZnO 버퍼층과 p-GaN에서 일어남을 추측할 수 있다. 그리고 multi-layer층에서 일어나는 발광으로 추측되는 550 nm와 650 nm의 피크는 유사한 크기를 나타나고 있음을 확인하였다.

그림 8과 9의 ZnO와 MgZnO의 multi-layer LED의 전기 및 광 특성을 볼 때 sputter를 사용한 ZnO와 MgZnO의 multi-layer LED 제작이 가능하리라고 판단된다. 기존의 GaN 계열의 LED를 제작하기 위해서는 GaN을 성장시키기 위해서는 MBE나 MOCVD와 같은 고가의 장비가 요구되고 있는 것과 비교하여 상대적으로 저렴하고 대면적으로 ZnO를 활용한 LED 제작이 가능할 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

본 논문에서는 GaN계 LED를 대체하기 위한 연구의 일환으로 ZnO를 활용한 LED 제작에 대한 연구를 수행하였다. 대면적, 저온 성장이 가능한 RF 스퍼터 시스템을 사용하여 ZnO 및  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막의 증착하여 특성 분석을 하였으며 n-[ZnO/MgZnO]/p-GaN multi-layer 구조의 LED를 제작하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. ZnO 박막의 경우, 100 W의 스퍼터링 파워를 증가하였을 때 ZnO (002)면 피크의 FWHM는  $0.3912^\circ$ , 박막 표면의 RMS roughness는 2.10 nm으로 multi-layer 형성에 가장 적합한 표면특성을 나타내었다.

2. Co-sputtering 법을 통한  $Mg_xZn_{1-x}O$  박막 증착 시 인가한 ZnO 타겟에 인가되는 파워가 증가할수록 Mg 함량이 감소함을 알 수 있었다. ZnO 100 W, MgO 100 W의 RF power를 증가하여 증착된 박막은  $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 의 조성을 나타내었다.

3. 제작된 n-ZnO/MgZnO/p-GaN multi-layer LED의 문턱전압은 8 V이며 380 nm 근처의 UV, 450 nm의 청색, 550 nm 근처의 녹색 발광 피크를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 및 정보통신산업진흥원의 대학 IT연구센터 육성지원 사업의 연구결과로 수행되었음 (NIPA-2012-H0301-12-2009).

#### REFERENCES

- [1] I. Akasaki and Amano, *J. Electrochem Soc.*, 141, 2266 (1994).
- [2] S. Nakamura, M. Senoh, N. Iwasa, and S. Nagahama, *Appl. Phys. Lett.*, 67, 1868 (1995).
- [3] H. Sakaki, T. Koide, H. Amamo, and I. Kasaki, *Jpn. Appl. Phys.*, 34, L1429 (1995).
- [4] D. Byum, G. Kim, D. Lim, D. Lee, I. H. Choi, D. Park, and D. W. Kum, *Thin Solid Films*, 258, 256 (1996).
- [5] F. C. Lin, Y. Takao, Y. Shimizu, and M. Egashira, *J. An. Ceramic Society*, 78, 2301 (1995).
- [6] M. H. Francombe and S. V. Krishnaswamy, *J. Vac. Sci. Technol.*, A8, 1382 (1990).
- [7] M. S. Wu, A. Azuma, T. Shiosaki, and Kawavata, *Ferroelectrics. Freq. Control*, 36, 442 (1989).
- [8] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Ueda, and T. Kawai, *Physica*, B302, 140 (2001).
- [9] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Joeng, and H. W. White, *J. Cryst. Growth*, 216, 330 (2000).