

Co-sputtering법으로 제작된 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 인가 파워에 따른 구조적 특성

김상현¹, 손지훈², 장낙원^{1,a}, 김홍승³, 윤영⁴

¹ 한국해양대학교 전기전자공학부

² SK 하이닉스 DRAM 개발본부

³ 한국해양대학교 나노반도체공학과

⁴ 한국해양대학교 전파공학과

The Structural Characteristics of $Mg_xZn_{1-x}O$ Thin Films with Sputtering Power by Co-sputtering Method

Sang Hyun Kim¹, Jihoon Son², Nakwon Jang^{1,a}, Hong Seong Kim³, and Young Yun⁴

¹ Division of Electrical and Electronics Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

² DRAM Development Division, SK Hynix, Icheon 467-701, Korea

³ Department of Nano Semiconductor Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

⁴ Department of Radio Communication Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

(Received October 19, 2012; Revised December 10, 2012; Accepted January 4, 2013)

Abstract: The effect of co-sputtering condition on the structural properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films grown by RF magnetron co-sputtering system was investigated for manufacturing UV LED. $Mg_xZn_{1-x}O$ 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 $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films have sufficient crystallinity on the high ZnO power. The EDS analyzed showed that the Mg content in the $Mg_xZn_{1-x}O$ films decreased from 3.99 to 24.27 at.% as the RF power of ZnO target increased. The Mg content in the $Mg_xZn_{1-x}O$ films could be controlled by co-sputtering power.

Keywords: MgZnO, UV LED, EDS, Oxide semiconductor, Grain size

1. 서론

선박의 평형을 유지하여 선박이 안전 운항을 하기

위해 선박에 유입되는 선박평형수 (ballast water)는 박테리아, 병원균, 플랑크톤 등과 같은 외래 생물종이 포함하고 있어 해양 생태계 교란 및 환경 문제도 우려되는 실정이다. 이런 이유로 국제해사기구 (IMO)에서는 외국에서 입항하는 모든 선박에 선박평형수 처리 의무를 규정하였다 [1]. 선박평형수의 처리 방법으로는 여과, 열처리, 전기분해 등을 이용한 방법들이 있으나, 살균효과가 탁월하고 잔류 독성이 없는 자외

a. Corresponding author; nwjang@hhu.ac.kr

선램프를 방식도 개발되고 있다. 자외선 램프 방식은 전력 소모량이 크고 점등 시 고전압을 이용하기 때문에 방폭 및 안전에 대한 문제가 있어 최근에는 소비 전력이 적은 자외선 발광 다이오드 (UV LED)를 적용하려는 시도가 이루어지고 있다 [2].

현재 UV LED는 GaN 기반의 LED로 자외선에서 광 흡수가 발생하여 적용이 불가능하고 큰 에너지대를 갖는 AlN 기반의 재료를 사용한다. AlGaIn/GaN계는 온도 민감성, 높은 Al 농도에서의 낮은 성장률, 높은 결합밀도 등으로 제작에 많은 어려움이 있다 [3].

산화물 반도체 ZnO는 AlGaIn/GaN계 UV LED를 대체할 차세대 물질로 주목을 받고 있다. ZnO는 우수한 전기적, 광학적 특성을 갖는 대표적인 직접 천이형 산화물 반도체로서 열적·화학적으로 안정한 상태이며 높은 자유 엑시톤 결합 에너지를 가지고 있으며 고품질의 단결정 성장과 전기전도도의 제어가 용이하여 UV LED 소자로 응용하기 위한 연구가 활발하게 진행 중이다 [4-6].

ZnO를 활용한 UV LED가 고효율 발광 소자 구현 및 단파장 영역대로 접근하기 위해서는 ZnO에 불순물을 첨가하여 밴드갭 에너지를 조절하는 연구가 필수적이다 [7]. MgO는 상온에서 7.8 eV의 넓은 밴드갭을 가지며 이온 반경이 0.57 Å으로 ZnO 이온 반경 0.6 Å과 유사하며 입방정 구조를 가져 ZnO의 첨가 불순물로 적절하다 [8]. 그러나 ZnO와 MgO는 서로 다른 결정구조를 가지고 있어 Mg의 침입에 의한 부정합이 형성되기 때문에 Mg 함유량이 증가할수록 불안정한 구조를 가진다 [9]. 따라서 Mg 함유량에 영향을 미칠 수 있는 $Mg_xZn_{1-x}O$ 의 성장 조건 및 성장 방법 등에 대한 연구가 중요하다.

따라서 본 논문에서는 UV LED에 적용할 MgZnO 박막의 성장방법에 따른 특성을 연구하였다. 상대적으로 가격이 저렴하고 대면적 및 저온성장이 가능한 co-sputtering 방법을 이용하여 박막을 $Mg_xZn_{1-x}O$ 증착하였다. 상온에서 co-sputtering시 ZnO와 MgO 타겟에 인가되는 파워에 따른 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 결정성 및 표면 특성 등 구조적 특성을 분석하여 증착 조건이 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 조성비에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 수행한 박막 증착에는 RF 마그네트론 스퍼터를 사용하였으며 ZnO (4 inch, 99.999%)와 MgO (4

inch, 99.999%) 타겟을 사용하여 Si(100) 기판 위에 증착하였다. $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막을 성장시키기 전에 유기물 및 오염 물질을 제거하기 위해 Si(100) 기판은 아세톤과 메탄올 용액을 이용하여 초음파 세척하였으며 유기 세척이 끝난 후 $NH_4OH : H_2O_2 : H_2O(1 : 1 : 3)$ 용액으로 표면처리하고 HF 용액을 이용하여 기판 위의 자연 산화막을 제거하였다.

$Mg_xZn_{1-x}O$ 박막은 ZnO 타겟과 MgO 타겟을 사용하여 co-sputtering법을 통해 증착하였으며 각 타겟은 10분 간 pre-sputtering을 한 뒤 박막 증착을 수행하였다. Sputtering 파워 변화에 따른 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 특성을 알아보기 위해서는 ZnO와 MgO 타겟의 파워를 각각 50, 100, 150 W로 변화시키며 박막을 증착하였다. 박막은 Ar 가스를 사용하였으며 5 mTorr 압력으로 상온에서 성장시켰다.

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

3. 결과 및 고찰

3.1 ZnO 파워 변화에 따른 박막의 구조적 특성

ZnO의 밴드갭을 조절하여 UV LED에 적용하기 위해 ZnO와 MgO 두 개의 타겟을 이용하여 co-sputtering 방법으로 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막을 제작하였다. 먼저 MgO 타겟에 인가되는 파워는 100 W로 고정하고 ZnO 타겟에 인가되는 파워를 50, 100, 150 W로 변화시키면서 박막을 증착하여 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 구조적 특성을 알아보았다.

그림 1에 증착된 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 XRD 측정 결과를 나타내었다. ZnO(002)면의 XRD 피크는 34.422° (ICDD card #: 00-036-1451)에 위치하고, MgO(111)면의 XRD 피크는 면의 36.947° (ICDD card # 00-004-0829)에 위치하고 있다. 그림에서 보는 것과 같이 파워 변화에 관계없이 모든 박막에서 ZnO(002)면과 피크와 관련된 34.4° 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 피크가 크게 증가하여 결정성이 상대적으로 크다는 것을 나타낸다. MgO(111)면의 피크는 37° 에서 관찰되는데 100 W와 150 W에서 제작된 박막의 경우 37° 근처의 피크가 약하게 관찰되는 것을 보아 Mg의 함량이

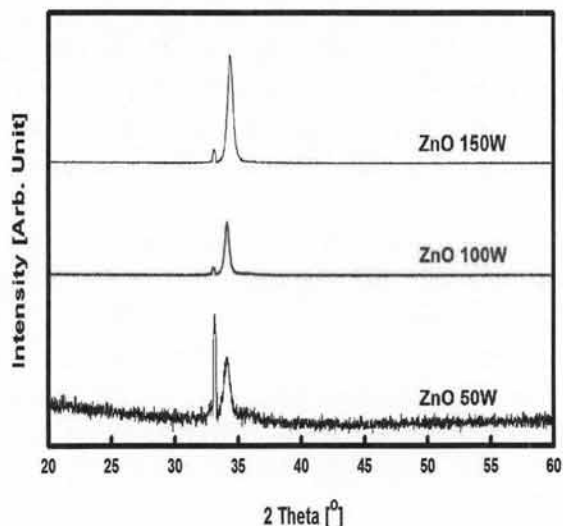


Fig. 1. XRD patterns of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films with different ZnO power.

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. AFM을 통해 증착 파워에 따른 박막의 그레인 크기와 표면 거칠기를 분석하였다.

그림 2는 AFM을 통해 측정된 각 파워에서 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 표면 사진을 나타내고 있으며, 그림 3에는 각 박막의 그레인 크기 및 표면 거칠기의 RMS의 변화를 나타내었다. ZnO 파워가 증가함에 따라 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 그레인 크기와 표면 거칠기의 RMS 값이 증가하여 박막 표면이 거칠어지는 것을 볼 수 있다. 이는 파워가 증가함에 따라 ZnO가 상대적으로 쉽게 sputtering되면서 일어나는 현상으로 생각된다. 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 4는 MgO 타겟의 파워를 100 W 인가하고, ZnO 타겟 파워 변화에 따른 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 EDS (energy dispersive spectroscopy) 측정 결과를 나타낸 것이다.

또한, 그림 5는 $Mg_xZn_{1-x}O$ 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 줄

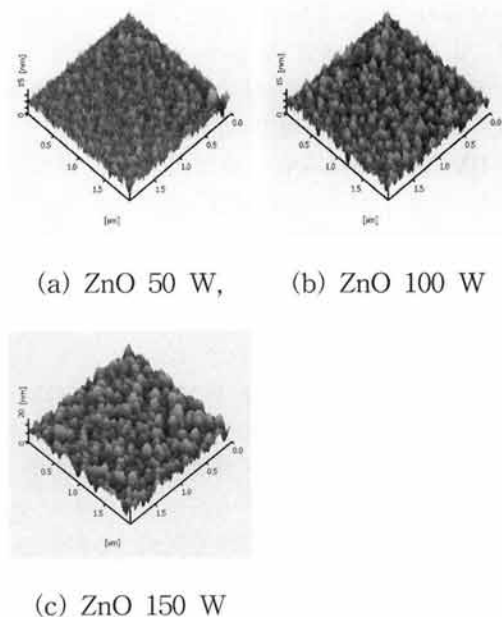


Fig. 2. AFM image of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films with different ZnO power. (a) ZnO 50 W, (b) ZnO 100 W, (c) ZnO 150 W.

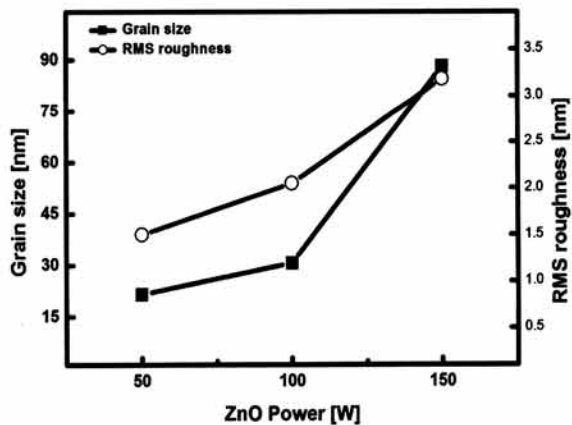


Fig. 3. Variations of the grain size and RMS roughness of ZnO films different power.

어드는 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.

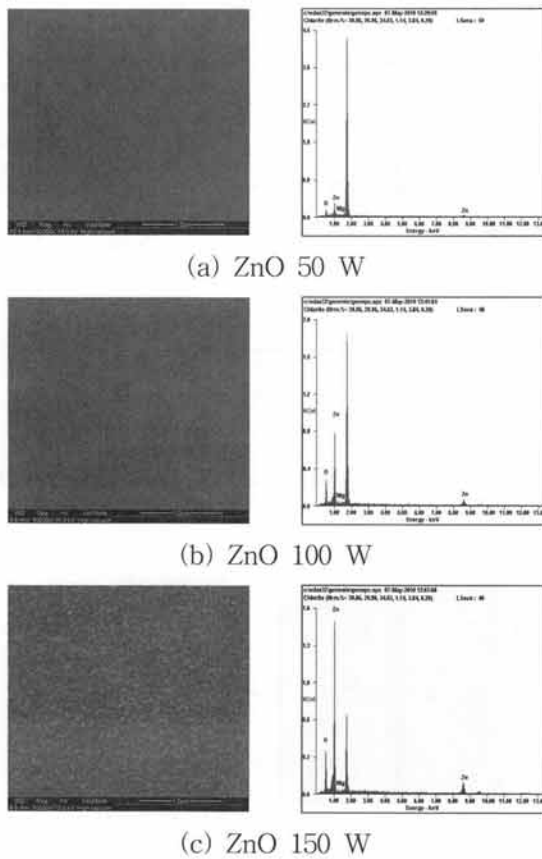


Fig. 4. EDS spectra of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films with ZnO power. (a) ZnO 50 W, (b) ZnO 100 W, (c) ZnO 150 W.

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

3.2 MgO 파워 변화에 따른 박막의 구조적 특성

ZnO와 MgO 두 개의 타겟을 이용하여 co-sputtering 방법으로 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막을 증착하기 위해 이 절에는 ZnO 타겟에 인가되는 파워를 100 W로 고정하고 MgO 타겟에 인가되는 파워를 50, 100, 150 W로 변화시키면서 박막을 증착하여 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 구조적 특성을 알아보았다.

그림 6에 Si(100) 기판 위에 성장시킨 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 2θ -omega scan XRD 측정 결과를 나타내었다.

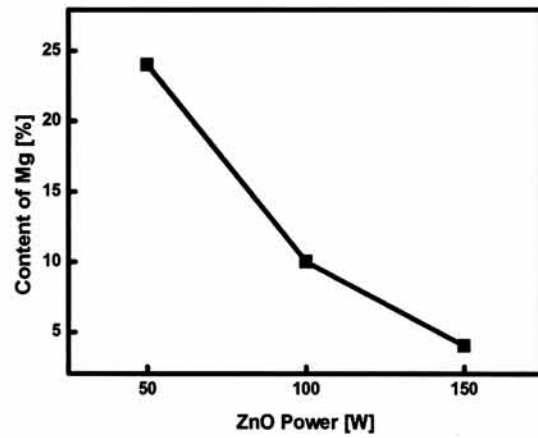


Fig. 5. The content of Mg in $Mg_xZn_{1-x}O$ films with different ZnO power.

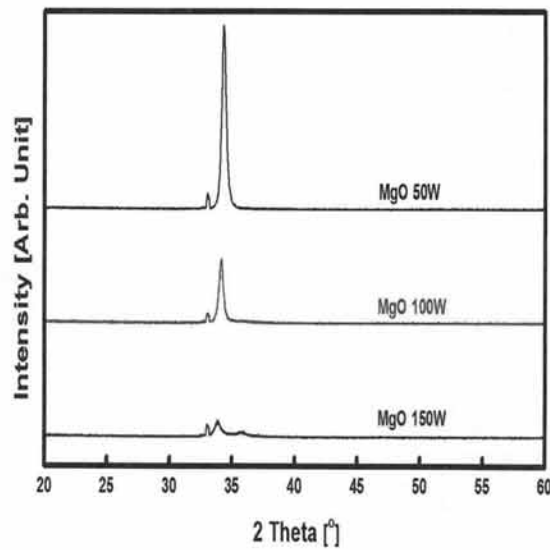


Fig. 6. XRD patterns of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films with different MgO power.

그림에서 보듯이 MgO의 파워 변화에 따른 모든 박막에서 ZnO(002) peak과 관련된 34.4° 근처의 peak이 관찰되어 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막이 모두 Wurtzite 구조를 갖고 있음을 알 수 있다.

MgO 파워가 50 W에서 150 W로 증가함에 따라 ZnO (002) peak의 위치가 왼쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 이는 각 박막에서 MgO의 파워 증가로 인해 Mg의 함량이 증가하였으며, 박막 내에 첨가된 Mg에 의해서 박막의 구조적 특성이 변화되고 있음을 예상할 수 있다. 또한 MgO의

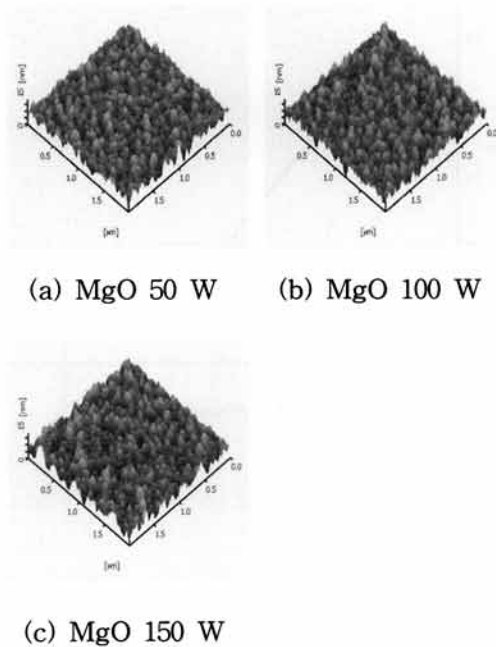


Fig. 7. AFM image of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films with different MgO power. (a) MgO 50 W, (b) MgO 100 W, (c) MgO 150 W.

파워가 50 W에서 150 W로 증가함에 따라 ZnO(002) peak의 FWHM이 증가하고 있어 결정성이 나빠지는 것을 알 수 있다. 또한 MgO(111) peak와 관련된 37° 근처의 peak이 나타나는 것을 볼 수 있어 MgO의 파워가 증가함에 따라 Mg의 함량이 증가로 인해 ZnO의 Wurtzite 구조에서 MgO의 Rocksalt 구조로 변화되고 있음을 예상할 수 있다.

그림 7은 MgO 파워 변화에 따른 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 AFM 분석 사진을 나타내고 있다. 각각의 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막은 ZnO와 MgO의 파워에 따라 박막 표면의 특성이 다르게 나타남을 알 수 있다.

그림 8은 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 그레인 크기 변화와 표면 거칠기의 RMS 변화를 나타내었다. 그림과 같이 MgO 파워가 50 W일 때 그레인 크기가 42 nm에서 MgO 파워가 증가함에 따라 그레인 크기가 조금 감소함을 알 수 있다. 각 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 표면 거칠기 RMS는 1.5~2.1 nm로 평탄한 표면을 보이고 있다. 3.1절의 ZnO 파워가 증가함에 따라 박막 표면이 거칠어지는 특성을 나타내는 것과는 달리 MgO 파워가 증가함에 따라 보다 평탄한 박막 표면을 나타내고 있음을 알 수 있다. Co-sputtering 방법으로 제작된 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막 내의 Mg 함량을 EDS 성분 분석을 조사하였다.

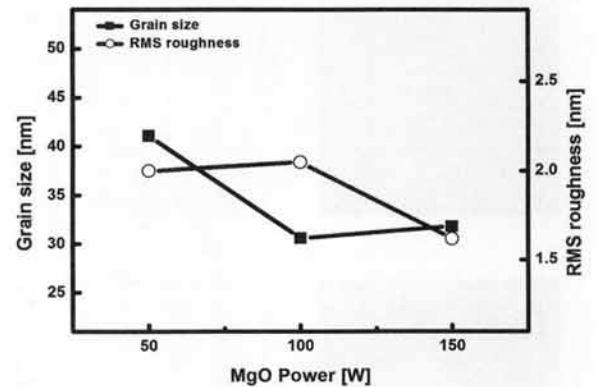


Fig. 8. Variations of the grain size and RMS roughness of $Mg_xZn_{1-x}O$ films different MgO power.

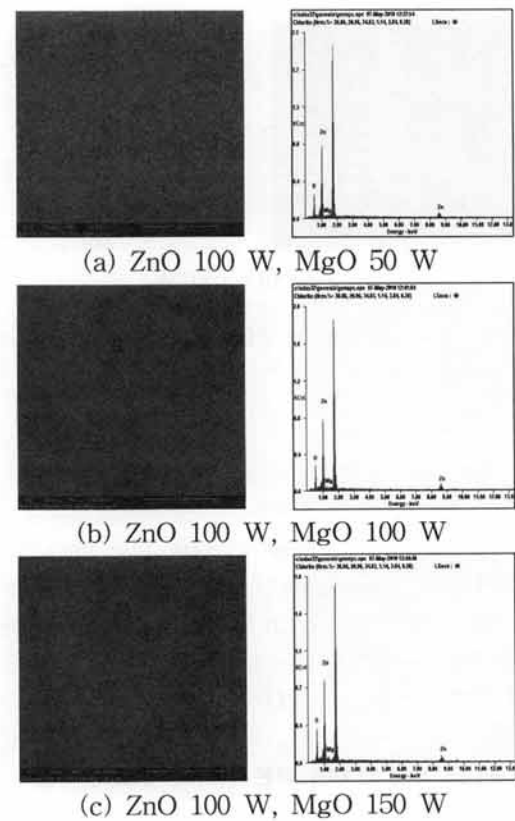


Fig. 9. EDS spectra of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films with different MgO power. (a) ZnO 100 W, MgO 50 W, (b) ZnO 100 W, MgO 100 W, (c) ZnO 100 W, MgO 150 W.

그림 9는 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 EDS 측정 결과를 나타낸 것이고,

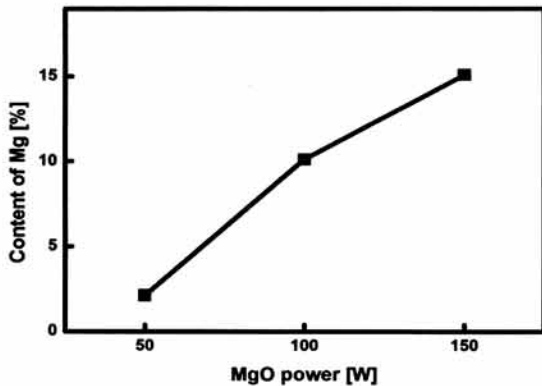


Fig. 10. The content of Mg in $Mg_xZn_{1-x}O$ films with different MgO power.

그림 10은 증착한 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 성분 분석 결과를 보여주고 있다. ZnO 100 W일 때 MgO 파워가 증가함에 따라 2.13%에서 15.09%로 증가하였다. 이는 앞의 XRD 분석 결과와 같이 MgO 파워가 증가할수록 Mg 함량이 증가하여 ZnO(002) peak의 위치가 이동함을 알 수 있다. 그리고 XRD 분석 결과 MgO 파워가 150 W일 때 박막의 결정성이 저하의 주된 원인은 MgO 파워의 증가로 인한 sputtering 환경의 변화로 추측할 수 있다. Sputtering 법의 경우 각 타겟의 파워, 타겟 물질의 이동 속도, cathode와 anode 간의 거리, 증착 압력, 플라즈마 생성 가스의 종류와 양 등과 같은 chamber 내부의 복합적인 환경 변화에 따라 증착에 많은 영향을 받고 있다. 따라서 co-sputtering 시 MgO 파워의 증가는 이와 같은 chamber 내부의 정전기적 환경에 변화를 초래하고 이로 인해 각 타겟에서 떨어져 나온 입자의 이동에 변화가 발생하여 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 특성 저하가 일어났음을 예상할 수 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 UV LED에 적용하기 위해 ZnO에 Mg를 첨가한 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 증착 방법에 따른 특성을 연구하였다. 저온성장이 가능한 co-sputtering 법을 이용하여 상온에서 증착 시 ZnO와 MgO 타겟에 인가되는 파워에 따른 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 결정성 및 표면 특성 등 구조적 특성을 분석하여 증착 조건이 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막의 조성비에 미치는 영향을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. Co-sputtering 법을 통한 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막 증착 시 ZnO 타겟에 인가되는 파워가 증가할수록 ZnO (002)면의 피크의 크게 증가하여 결정성이 좋아지며 Mg의 함량이 감소함을 알 수 있었다.

2. $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막 증착 시 MgO 타겟에 인가되는 파워가 증가할수록 ZnO(002) peak의 FWHM이 증가하여 결정성이 나빠지나 Mg의 함량은 크게 증가함을 알 수 있었다.

3. Co-sputtering 법으로 상온에서 ZnO 100 W, MgO 100 W의 RF power를 인가하여 증착된 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막은 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 의 조성을 나타내었다.

감사의 글

본 논문은 지식경제부와 한국산업기술진흥원의 전략기술인력양성사업으로 수행된 연구 결과임. 본 연구는 지식경제부 및 정보통신산업진흥원의 대학 IT연구센터 육성지원 사업의 연구 결과로 수행되었음 (NIPA-2012-H0301-12-2009).

REFERENCES

- [1] IMO, *International Convention for the Control and Managements of Ship's Ballast Water and Sediments, 2004* (BWM/CONF/36, 2004)
- [2] G. S. Kil, S. K. Choi, D. W. Park, S. W. Kim, and S. G. Cheon, *Journal of the Korean Society of Marine Engineering*, 33, 959 (2009).
- [3] D. J. Jones, R. H. French, H. Mullejans, S. Loughin, A. D. Dorneich, and P. F. Carcia, *J. Mater. Res.*, 14, (1999).
- [4] F. C. Lin, Y. Takao, Y. Shimizu, and M. Egashira, *J. An. Ceramic Society*, 78, 2301 (1995).
- [5] M. H. Francombe and S. V. Krishnaswamy, *J. Vac. Sci. Technol.*, A8, 1382 (1990).
- [6] M. S. Wu, A. Azuma, T. Shiosaki, and Kawavata, *Ferroelectrics. Freq. Control*, 36, 442 (1989).
- [7] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Joeng, and H. W. White, *J. Cryst. Growth*, 216, 330 (2000).
- [8] E. Oh, M. Park, S. Kang, H. Cho, B. Koo, M. Yoo, H. Song and T. Kim, *J. Cryst. Growth*, 189, 537 (1998).
- [9] S. Sadofev, S. Blumstengel, J. Cui, J. Puls, S. Rogaschewski, P. Schafer, Yu. G. Sadofyev, and F. Henneberger, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 091903 (2005).