

PLD법으로 PES 기판 위에 제작된 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 박막의 제작 조건에 따른 특성

김상현¹, 이현민¹, 장낙원^{1,a}, 박미선², 이원재², 김홍승³

¹ 한국해양대학교 전기전자공학부

² 동의대학교 융합부품공학과

³ 한국해양대학교 나노반도체공학과

The Characteristics of $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ Thin Films on PES Substrate According to Fabricated Conditions by PLD

Sang-Hyun Kim¹, Hyun-Min Lee¹, NakWon Jang^{1,a},
 Mi-Seon Park², Won-Jae Lee², and Hong-Seung Kim³

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

² Department of Nano Technology, Dong Eui University, Busan 614-714, Korea

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

(Received July 20, 2013; Revised July 24, 2013; Accepted July 24, 2013)

Abstract: Concern for the TOS (Transparent Oxide Semiconductor) is increasing with the recent increase in interest for flexible device. Especially $MgZnO$ has attracted a lot of attention. $Mg_xZn_{1-x}O$, which ZnO -based wideband-gap alloys is tuneable the band-gap ranges from 3.36 eV to 7.8 eV. In particular, the flexible substrate, the crystal structure of the amorphous as well as the surface morphology is not good. So research of $MgZnO$ thin films growth on flexible substrate is essential. Therefore, in this study, we studied on the effects of the oxygen partial pressure on the structural and crystalline of $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ thin films. $MgZnO$ thin films were deposited on PES substrate by using pulsed laser deposition. We used XRD and AFM in order to observe the structural characteristics of $MgZnO$ thin films. UV-visible spectrophotometer was used to get the band gap and transmittance. Crystallization was done at a low oxygen partial pressure. The crystallinity of $MgZnO$ thin films with increasing temperature was improved, Grain size and RMS of the films were increased. $MgZnO$ thin films showed high transmittance over 80% in the visible region.

Keywords: $MgZnO$, buffer layer, XRD, AFM, UV

1. 서 론

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

Copyright ©2013 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.

차세대 성장 동력산업 중 하나로 디스플레이 및 광 소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 그 중 소자의 유연성으로 인한 다양한 모양, roll to roll 공정에 의한 높은 생산성, 기존 소자에 비해 초경량에 의한 경제성 등의 장점으로 플렉서블 디스플레이 및

전자소자에 대한 관심이 커지고 있다 [1,2]. 이러한 플렉서블 디스플레이 및 전자소자에 대한 관심으로 인해 투명 산화물 반도체 (transparent oxide semiconductor)에 대한 관심 또한 증가하였으며 그 중 ZnO가 주목받고 있다. ZnO는 II-VI족 산화물 반도체로 열적·화학적으로 안정한 상태이며 저온성장이 가능할 뿐만 아니라 높은 60 meV의 자유 엑시톤 결합 에너지와 3.36 eV의 밴드갭을 가지고 있다. 또한 ZnO는 높은 전기전도성과 가시광선 영역에서 80% 이상의 높은 투과율로 TCO (transparent conducting oxide), TFT (transparent thin film transistor), 태양전지 등의 분야에서 각광받고 있다 [3-6].

UV 영역대의 LED나 LD와 같은 광전자 소자를 위해 ZnO에 불순물을 첨가하여 밴드갭을 조절하기 위한 연구가 필수적이며 밴드갭 조절을 위해 ZnO에 Zn^{2+} (0.6 Å)와 이온반경이 비슷한 Mg^{2+} (0.57 Å)를 적절히 고용함으로써 3.36 ~ 7.8 eV로 밴드갭 조절이 가능하다. 하지만 ZnO (hexagonal)와 MgO (cubic)는 서로 다른 결정 구조로 Mg 함유량이 증가할수록 불안정한 구조를 가지게 된다. 현재 연구된 $Mg_xZn_{1-x}O$ 의 고용 한계치에 대한 연구는 대부분 사파이어나 실리콘 기판에 대해서 행해졌을 뿐만 아니라 선행 연구의 결과 MgO가 함유될 경우 최대 고용 한계치는 33 mol.%로, 이 이상일 경우 hexagonal 구조에서 cubic 구조로 상변이가 일어나는 것으로 알려져 있다 [7,8].

널리 알려진 플렉서블 기판으로는 PET, PEN, PC, PES 등의 고분자 기판이 있으며 이 중 영국 ICI사에서 개발한 비결정성 투명한 호박색인 PES 기판은 투명한 디스플레이 및 소자를 위한 내열성, 광학적 등방성, 투과성, 치수안정성이 비교적 우수하다 [9]. 현재 고온에서 성장할 수 없는 플라스틱 기판에서의 플렉서블 전자소자 제작을 위한 $MgZnO$ 박막 성장에 관한 연구는 많이 보고되지 않은 실정이며 플라스틱 기판의 경우 비결정성 고분자 기판이기 때문에 박막의 단일막 및 에피 성장을 위해 버퍼층의 활용이 불가피하다고 판단된다.

따라서 본 논문에서는 타겟과 같은 조성을 갖는 박막 형성을 위해 펄스레이저 증착법을 이용하여 플렉서블 비결정성 고분자 기판에서의 10 mol.% 보다 높은 고용치의 박막을 위한 버퍼층 및 플렉서블 전자소자로 활용하기 위해 박막의 제작 조건에 따른 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 박막의 구조적 특성 및 광학적 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 수행한 박막 증착에는 펄스레이저 증착법(PLD)을 사용하였으며 그림 1은 PLD 시스템의 모식도를 보여 준다.

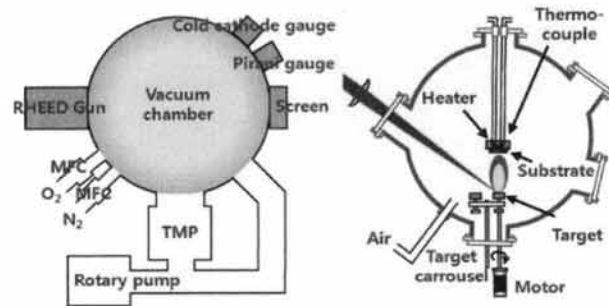


Fig. 1. PLD system mimetic diagram.

PLD의 레이저 원으로는 KrF 엑시머 펄스 레이저 (Lambda Physik COMPexpro 110, $\lambda = 248$ nm, $\tau = 20$ ns)를 사용하여 레이저 ablation 방법으로 제작하였다. 박막 증착을 위해 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ (1 inch, 99.99%) 타겟을 사용하여 PES 기판 위에 증착하였다. PES 기판은 박막을 형성하기 전에 유기물 및 오염물질을 제거하기 위해 메탄올과 DI water를 이용하여 초음파 세척하였으며 세척이 끝난 후 N_2 (99.999%) 가스를 이용하여 건조하였다. 챔버 내부의 초기 진공은 TMP (turbo molecular pump)를 이용하여 3×10^{-6} Torr까지 초기 진공상태로 형성하였다. 에너지 밀도, 증착 시간, 레이저의 반복 주기, 타겟과의 거리는 200 mJ/cm², 1 hr, 3 Hz, 45 mm로 고정하였다. PES 기판의 최대 공정온도인 230°C를 고려하여 온도는 상온, 100°C, 200°C로 변화시켜 주었으며 각각의 온도에 대해서 산소분압은 30, 130, 200 mTorr로 변화시켜 주었다. 증착 시 화학양론적인 박막 증착을 위하여 타겟은 3 rpm의 속도로 회전시켰다.

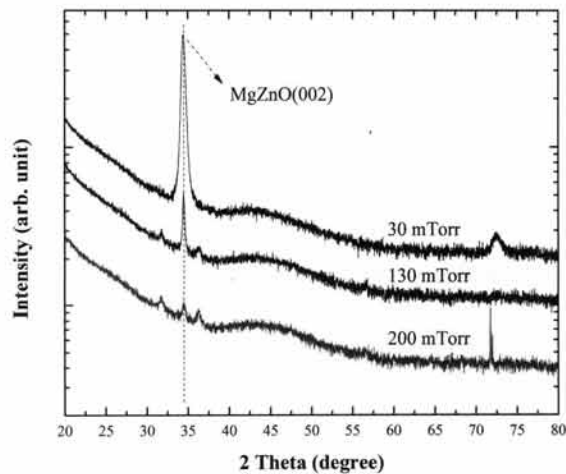
표 1에는 박막의 제작 조건을 나타내었다. 증착된 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 박막은 XRD (X-ray diffraction), AFM (atomic force microscopy)을 이용하여 증착 온도 및 산소 분압에 따른 구조적 특성에 대해 분석하였고 UV-visible spectrophotometer를 이용하여 성장 조건에 따른 광학적 특성에 대해 관측하였다.

Table 1. Thin films deposition condition.

| Parameter | Deposition conditions |
|-----------------|---------------------------------------|
| Target | Mg _{0.1} Zn _{0.9} O |
| Substrate | PES |
| Laser Energy | 200 mJ/cm ² |
| Laser Frequency | 3 Hz |
| Deposition time | 1 hr |
| Temperature | RT, 100, 200°C |
| Oxygen pressure | 30, 130, 200 mTorr |
| T - S distance | 45 mm |

3. 결과 및 고찰

3.1 산소분압에 따른 박막의 구조적 특성

Fig. 2. XRD results of Mg_{0.1}Zn_{0.9}O thin films according to oxygen partial pressure.

적절한 산소 분압을 찾기 위하여 200°C의 온도에서 산소분압을 30, 130, 200 mTorr로 변화시켜서 Mg_{0.1}Zn_{0.9}O 박막을 증착하였다. 증착된 Mg_{0.1}Zn_{0.9}O 박막은 XRD를 통해 구조적 특성에 관해 분석하였다.

그림 2는 200°C의 온도에서 산소분압을 30, 130, 200 mTorr로 변화시켰을 때의 Mg_{0.1}Zn_{0.9}O 박막의

XRD 결과이다. 측정 시 2θ의 범위는 20° ~ 80°로 하였다. 그림에서 보는 것과 같이 200°C의 온도에서 산소분압을 변화시켰을 때 30 mTorr의 산소 분압에서 PES 기판의 Mg_{0.1}Zn_{0.9}O 박막의 intensity는 가장 크게 나타났으며 34.4° 부근의 피크를 통하여 (002) 면으로 성장한 Worzite 구조의 MgZnO 박막임을 확인하였다. 산소 분압이 130, 200 mTorr로 높아짐에 따라 박막은 다결정으로 성장하였으며 이는 높은 산소분위기에서의 Mg_{0.1}Zn_{0.9}O 박막 성장은 단결정 박막 성장을 저해하는 것으로 판단된다.

3.2 온도에 따른 박막의 구조적 특성

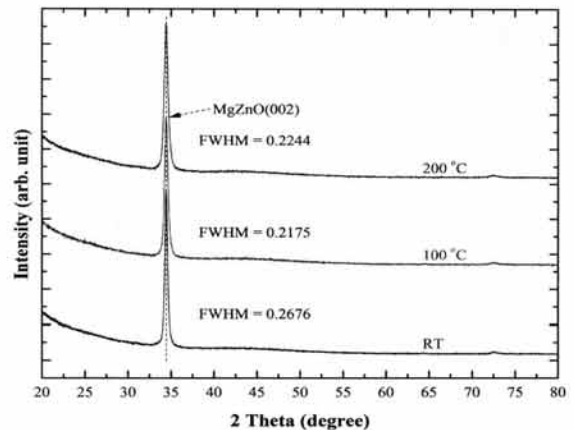
Fig. 3. XRD results of Mg_{0.1}Zn_{0.9}O thin films according to temperature at 30 mTorr.

그림 3은 30 mTorr의 산소분압에서 온도를 상온, 100, 200°C로 변화하였을 때의 Mg_{0.1}Zn_{0.9}O 박막의 XRD 결과이다. 그림 3의 XRD 결과를 통해 온도가 증가함에 따라 높은 intensity는 큰 변화는 없었으며 Mg_{0.1}Zn_{0.9}O 박막의 FWHM (full width half maximum)은 0.2676에서 0.2244로 감소하는 것을 통해 박막의 결정성이 좋아지는 것을 확인할 수 있었다.

그림 4는 각 온도에서의 박막의 표면 사진을 나타내었으며 그림 5와 그림 6은 각 박막의 rms roughness와 grain size의 변화를 나타내었다. 30 mTorr의 압력에서 온도가 증가할수록 grain size는 46.73 nm에서 63.26 nm로 커졌으며 rms roughness는 1.088 nm에서 1.87 nm로 증가하는 것을 확인하였다.

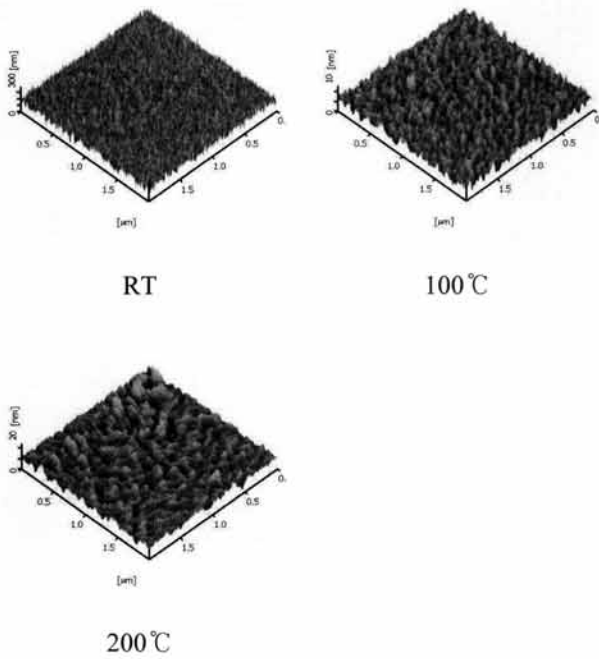


Fig. 4. AFM 3D image of Mg_{0.1}Zn_{0.9}O thin films according to temperature at 30 mTorr.

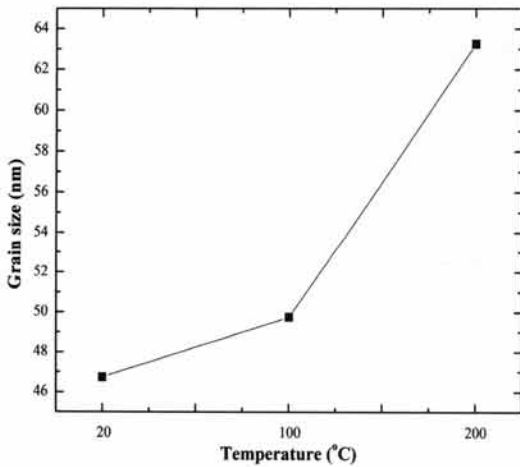


Fig. 5. Variation of the rms of Mg_{0.1}Zn_{0.9}O films different temperature.

이는 박막의 입자크기가 커지므로 rms값도 함께 증가한 것으로 여겨진다 [10]. 온도가 증가할수록 grain size의 증가와 FWHM의 감소를 통해서 높은

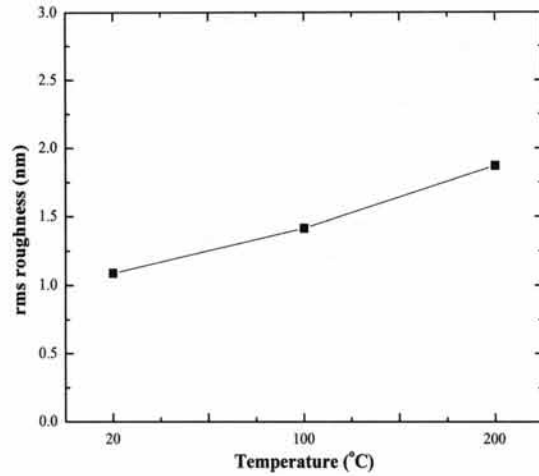


Fig. 6. Variation of the grain size of Mg_{0.1}Zn_{0.9}O films different temperature.

온도에서 성장한 Mg_{0.1}Zn_{0.9}O 박막의 질이 우수하다고 판단된다.

3.3 온도 및 산소분압에 따른 박막의 광학적 특성

제작된 Mg_{0.1}Zn_{0.9}O 박막의 투과율을 평가하기 위해 200 ~ 800 nm의 파장 범위에서 분석을 실행하였고, 그림 7은 각각의 온도에서 산소분압의 변화에 따른 Mg_{0.1}Zn_{0.9}O 박막의 투과율을 나타낸다. 성장한 박막은 가시광선 영역에서 80% 이상의 높은 투과율을 나타내었으며 200°C의 130, 200 mTorr에서 성장된 박막은 360 nm 파장에서 광학적 흡수가 일어나는 것을 볼 수 있었다.

그림 8은 각각의 온도에서 산소 분압의 변화에 따라서 증착되어진 Mg_{0.1}Zn_{0.9}O 박막의 투과도 측정 결과로 얻어진 광 밴드갭 에너지에 대한 $(\alpha h\nu)^2$ 의 그래프이다. 광 밴드갭 에너지를 알기 위해서, 식 (1)과 (2)를 이용하였다.

$$T = A \exp(-\alpha d) \tag{1}$$

$$\alpha h\nu = A' (h\nu - E_g) \frac{1}{2} \tag{2}$$

식 (1)은 박막의 두께와 광 투과율의 관계를 보여주고 있으며 A는 상수, α 는 흡수계수, 그리고 d는 박막의 두께를 나타낸다. 그리고 식 (2)를 이용하여 광

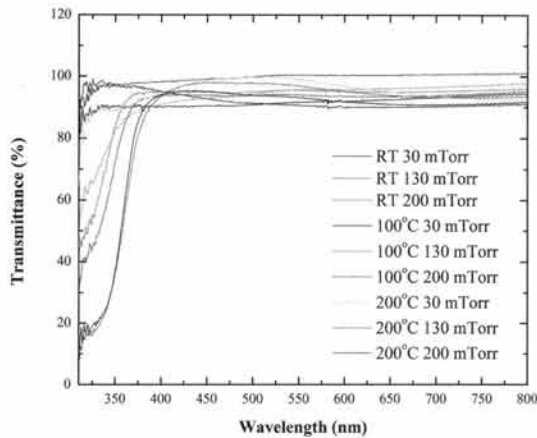


Fig. 7. UV results of $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ thin films according to temperature and oxygen partial pressure.

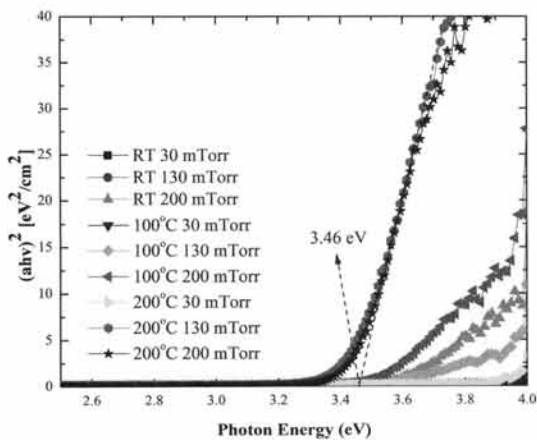


Fig. 8. Band-gap energy of $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ thin film according to temperature and oxygen partial pressure.

학적 밴드갭 에너지 E_g 를 구할 수 있다. 여기서 $h\nu$ 는 광자에너지이며 흡수계수 α 는 앞의 식 (1)로부터 투과율 T 를 이용하여 구할 수 있다.

식 (1)과 (2)를 이용하여 얻어진 그림 8을 보면 그 그래프에서 곡선의 변곡점으로부터 연장선을 그은 직선과 $h\nu$ 값 (X -값)이 만나는 접점은 광 밴드갭 에너지를 의미한다. 그 결과 200°C의 130, 200 mTorr에서 증착된 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 박막의 광 밴드갭 에너지는 비슷한 값으로 대략 3.46 eV를 나타내었다. 이를 통해 10 mol.%의 Mg 조성비가 기존의 ZnO 밴드갭 에너지를 3.36 eV에서 3.46 eV로 증가시키는 것을 확인할 수

있었다. 따라서 플렉서블 기판에서 $Mg_xZn_{1-x}O$ 의 조성비에 따른 밴드갭 이동에 대한 연구를 통해 UV 영역대의 광전자 소자 제작이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 논문에서는 차세대 플렉서블 디스플레이 및 소자에 사용되는 산화물 반도체인 $MgZnO$ 의 PES 기판에서의 박막 성장 특성에 관해 연구하였다. 타겟과 같은 조성을 갖는 박막 형성을 위해 펄스레이저 증착법을 사용하여 온도 및 산소 분압을 변화시켜 박막을 증착하여 구조적 및 광학적 특성을 분석하였다.

1. PES 기판에서의 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 박막의 성장은 비교적 낮은 산소 분압에서 박막의 결정화가 이루어지는 것을 확인하였다.

2. 30 mTorr의 산소 분압에서 결정화된 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 박막은 증착 온도가 증가함에 따라 grain size와 rms roughness가 증가하였고 FWHM은 0.2676에서 0.2244로 감소를 통해 결정성이 좋아지는 것을 관찰하였다.

3. 광학적 분석을 통해 각각의 온도 및 산소 분압에서 증착된 $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ 박막은 가시광선 영역에서 80% 이상의 높은 투과율을 나타내어 투명 플렉서블 소자 제작의 적합성을 확인하였다.

4. 광학적 흡수는 박막의 결정화와는 무관하게 200°C의 온도에서 130, 200 mTorr의 산소 분압에서 일어나는 것을 알 수 있었으며, 이때의 밴드갭 에너지는 3.46 eV로 10 mol.%의 Mg로 인해 기존의 ZnO (3.36 eV) 보다 증가한 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부와 한국산업기술진흥원의 전략기술인력양성사업으로 수행된 결과임.

REFERENCES

- [1] E. Lueder, *Proc. SPIE*, 64, 3597 (1998).
- [2] Z. Suo, E. Y. Ma, H. Gleskova, and S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.*, 74, 1177 (1999).

- [3] W. W. Wensa, A. Yamada, K. Takahashi, M. Yoshino, and M. Konagai, *J. Appl. Phys.*, **70**, 7119 (1991).
- [4] D. C. Reynolds, D. C. Look, and B. Jogai, *Solid State Commun.*, **99**, 873 (1996).
- [5] D. C. Look, *Mater. Sci. Eng. B*, **80**, 383 (2001).
- [6] H. S. Kang, J. W. Kim, and S. Y. Lee, *J. Appl. Phys.*, **95**, 1246 (2004).
- [7] Y. Chen, H. J. Ko, S. K. Hong, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 559 (2000).
- [8] A. Ohotomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2466 (1998).
- [9] J. Park, J. Hwang, D. Seo, S. Park, D. Moon, and J. Han, *J. KIEEME*, **16**, 1115 (2003).
- [10] B. Z. Dong, G. J. Fang, J. F. Wang, W. J. Guan, and X. Z. Zhao, *J. Appl. Phys.*, **101**, 033713 (2007).