

PES 기판 위에 증착된 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 산소압에 따른 구조 및 광학적 특성

이현민¹, 김상현¹, 장낙원^{1,a}, 김홍승²

¹ 한국해양대학교 전기전자공학부

² 한국해양대학교 나노반도체공학과

The Structural and Optical Characteristics of $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ Thin Films Deposited on PES Substrate According to Oxygen Pressure

Hyun-Min Lee¹, Sang-Hyun Kim¹, Nakwon Jang^{1,a}, and Hong-Seung Kim²

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

² Department of Nano Semiconductor Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

(Received September 19, 2014; Revised October 7, 2014; Accepted October 16, 2014)

Abstract: $MgZnO$ has attracted a lot of attention for flexible device. In the flexible substrate, the crystal structure of the thin films as well as the surface morphology is not good. Therefore, in this study, we studied on the effects of the oxygen pressure on the structure and crystallinity of $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ thin films deposited on PES substrate by using pulsed laser deposition. We used X-ray diffraction and atomic force microscopy in order to observe the structural characteristics of $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ thin films. The crystallinity of $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ thin films with increasing temperature was improved. Grain size and RMS of the films were increased. UV-visible spectrophotometer was used to get the band gap energy and transmittance. $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ thin films showed high transmittance over 90% in the visible region. As increased working pressure from 30 mTorr to 200 mTorr, the bandgap energy of $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ thin film were decreased from 3.59 eV to 3.50 eV.

Keywords: Oxide semiconductor, Flexible device, Bandgap, Thin film, Transmittance

1. 서 론

최근 플렉서블 디스플레이는 소자의 유연성과 다양한 모양, roll to roll 공정에 의한 높은 생산성, 기존 소자에 비해 초경량에 의한 경제성 등의 장점으로 많

은 연구가 이루어지고 있다 [1]. 플렉서블 디스플레이용 소자는 실리콘, 사파이어, 글라스 등의 기판이 아닌 유연한 플라스틱 필름 위에 제작되어야 한다. 글라스, 사파이어 기판에 제작된 반도체 소자는 450°C 이상의 고온공정으로 제작되기 때문에 우수한 구조 및 전기적 특성을 얻을 수 있지만 플라스틱 기판에 제작된 소자는 200°C 이하의 저온공정으로 제작되기 때문에 우수한 구조적, 전기적 특성을 얻기 어렵다 [2].

ZnO는 열적·화학적으로 안정한 상태로 200°C 이하의 저온공정이 가능하고 빠른 전자 이동도로 플렉

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

Copyright ©2014 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.

서블 디스플레이 소자에 적용되는 재료로 주목받고 있는 대표적인 II-VI족 산화물 반도체이다 [3-5].

ZnO는 3.36 eV의 밴드갭을 가지고 있으나, UV 영역대의 LED (light emitting diode)나 LD (laser diode)와 같은 광전자 소자를 위해 ZnO에 불순물을 첨가하여 밴드갭을 조절하기 위한 연구가 필수적이다. 다양한 응용을 위해 밴드갭 에너지를 증가시키는 방향으로 밴드갭 엔지니어링에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다 [6,7]. 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 가능하여 높은 밴드갭 에너지를 확보하는 MgZnO에 대한 연구가 주목받고 있다. MgZnO 박막 성장에 대한 연구로 MOCVD (metal organic chemical vapor deposition), MBE (molecular beam epitaxy), sputtering, PLD (pulse laser deposition) 등의 다양한 방법을 통해 연구되고 있다 [8,9]. 그러나 ZnO (hexagonal structure)와 MgO (cubic structure)는 서로 다른 결정구조를 가지고 있어 Mg에 의한 부정합 형성으로 상변이가 일어나는 것으로 알려져 있다 [6,10]. 또한, 대부분의 연구는 글라스 기판 및 사파이어 기판에 대한 연구가 많이 행해져 왔으며, 표면 평탄도가 좋지 않고 고온에서 성장할 수 없는 플라스틱 기판에서의 MgZnO 박막 성장에 대한 연구는 많이 보고되지 않은 실정이다.

따라서 본 논문은 PES (polyethersulfone) 기판에서 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 를 이용한 플렉서블 소자를 제작하기 위해 PLD법으로 플렉서블 기판 위에 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막을 성장시켜 제작조건에 따른 구조 및 광학적 특성에 관한 연구를 수행하였다. 플렉서블 기판으로는 PET (polyethylene terephthalate), PEN (polyethylene naphthalate), PC (polycarbonate), PES 등의 고분자 기판이 있으나, 내열성, 광학적 등방성, 투과성, 치수 안정성이 비교적 우수한 비결정성 PES 기판을 사용하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 그림 1과 같은 PLD 시스템을 이용하여 펄스레이저 증착법 (PLD)으로 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 증착하였다. PLD 시스템의 레이저 원은 KrF 엑시머 펄스 레이저 (Lambda Physik COMPexpro 110, $\lambda = 248$ nm, $\tau = 20$ ns)를 사용하였다.

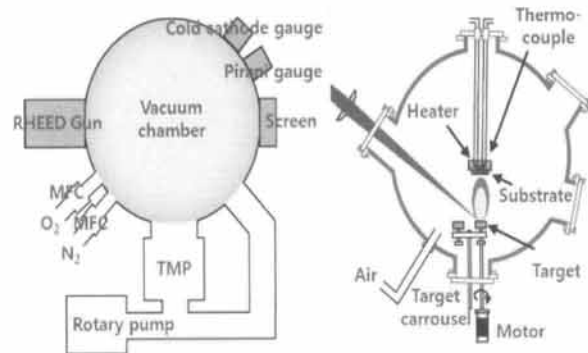


Fig. 1. PLD system mimetic diagram.

Table 1. Thin films deposition condition.

Parameter	Deposition conditions
Target	$Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$
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

박막 증착을 위해 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ (1 inch, 99.99%) 타겟을 사용하여 PES 기판 위에 증착하였다. $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 타겟은 ZnO (99.99%, High Purity Chemical Company, Japan)와 MgO 분말 (99.99%, High Purity Chemical Company, Japan)을 사용하여 제작하였다.

PES 기판은 박막을 형성하기 전에 유기물 및 오염 물질을 제거하기 위해 메탄올과 deionized water을 이용하여 초음파 세척하였으며 세척이 끝난 후 N_2 (99.99%) 가스를 이용하여 건조하였다.

챔버 내부의 초기 진공은 TMP (turbo molecular pump)를 이용하여 3×10^{-6} Torr까지 초기 진공상태로 형성하였다. 박막 증착 시 증착 속도와 두께에 영향을 주는 레이저 에너지와 반복 주기는 200 mJ/cm², 3 Hz로 고정하였으며, 타겟은 3 rpm의 속도로 회전시켰다. 박막 증착 시 공정온도 및 산소압을 변화시켰다. 증착 시 화학 양론적인 박막 증착을 위하여 표 1에는 박막의 제작 조건을 나타내었다.

증착된 박막은 XRD (X-ray diffraction), AFM (atomic

force microscopy)을 이용하여 산소압에 따른 구조적 특성에 대해 분석하였고, UV-visible spectrophotometer를 이용하여 성장 조건에 따른 광학적 특성에 대해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산소압에 따른 박막의 구조적 특성

$Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막을 증착하는 PES 기판의 최대 공정온도가 $230^{\circ}C$ 를 고려하여 $200^{\circ}C$ 이하의 저온공정에서의 박막의 결정화 정도를 알아보기 위해 증착온도에 따른 박막의 결정화 특성을 조사하였다. 박막 증착 시 온도를 상온, $100^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ 로 변화시켜 주었으며, 산소압은 30 mTorr로 고정하였다.

그림 2에 XRD 측정 결과에 대한 분석 값을 나타내었다. XRD ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) 측정은 2θ -omega scan 방식으로 $20^{\circ} \sim 60^{\circ}$ 로 하였다. $MgZnO$ 는 Mg 함유량에 따라 입방정계 및 육방정계의 결정성을 갖는다. 육방정계 $MgZnO$ (hexagonal- $MgZnO$: h- $MgZnO$) (002) 피크는 34° 부근에서 관찰되며, 입방정계 $MgZnO$ (cubic- $MgZnO$: C- $MgZnO$) (200) 피크는 42° 부근에서 관측된다 [11].

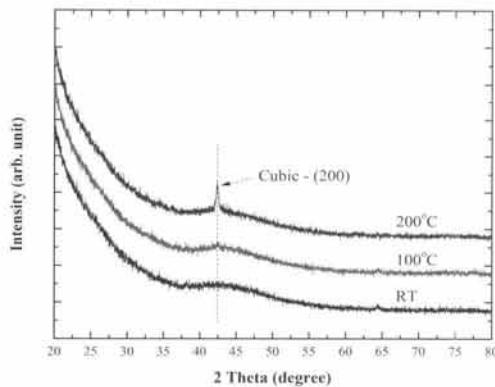


Fig. 2. XRD patterns of $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ thin films according to substrate temperature.

증착된 박막의 두께는 100 nm이며, 그림에서 보듯이 $200^{\circ}C$ 에서 증착된 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막은 PES 기판에서 42° 부근의 C- $MgZnO$ (200) 피크가 관찰되는 것을 보아 (200)면의 단일 cubic structure로 성장한 것을 볼 수 있

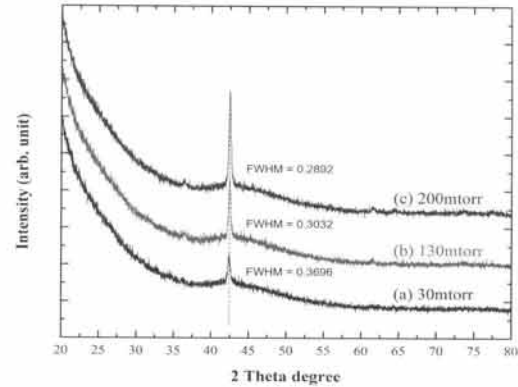


Fig. 3. XRD patterns of $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ thin films according to oxygen pressure.

었다. 선행 연구의 경우 실리콘과 사파이어 기판에서의 성장에 대해 많이 보고되었으며 고용 한계치는 33 mol%로 알려져 있다 [6]. 하지만 본 연구의 결과는 33 mol%보다 낮은 30 mol.%의 Mg 조성비임에도 불구하고 입방정 구조로 성장한 것을 볼 수 있었다. PES 기판의 경우 표면상태와 부정합으로 인해 입방정 구조로 성장한 것으로 생각된다. 또한 실리콘과 사파이어 기판에서의 성장은 $800^{\circ}C$ 이상의 고온에서 성장하여 안정적인 육방정 구조로 성장하나 비정질의 PES 기판에서는 $200^{\circ}C$ 이하 저온에서 성장하여 입방정 구조로 성장한 것으로 생각된다.

그러나 $200^{\circ}C$ 에서 관찰된 42° 부근의 (200) 피크는 $200^{\circ}C$ 보다 낮은 상온 및 $100^{\circ}C$ 에서는 관찰되지 않았다. 상온에서 증착된 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 경우 회절 피크가 관찰되지 않는 비정질상을 나타내었고, 기판 온도를 $100^{\circ}C$ 로 증가한 박막의 경우 42° 근처에 약하게 피크가 관찰되나 완전히 결정화가 이루어지지 않았다는 것을 예상할 수 있다. 증착 시 기판의 온도를 상온에서 $100^{\circ}C$, $200^{\circ}C$ 로 증가함에 따라 $MgZnO$ (002)면의 피크가 크게 증가하여 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 결정화는 $200^{\circ}C$ 에서 이루어지는 것을 알 수 있다. 박막 증착 시 산소압의 변화가 박막의 결정구조에 미치는 영향을 알아보기 위해서 산소압을 변화시켜 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막을 제작한 후 XRD 분석을 수행하였다.

그림 3은 증착 온도를 $200^{\circ}C$ 로 고정하고 산소압을 30, 130, 200 mTorr로 변화시켰을 때의 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 XRD 분석 결과를 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막은 산소압의 세기와 관계없이 42° 부근의 C- $MgZnO$ (200) 피크가 관찰되어 단일 입방정 구조 (cubic structure)로 성장한 것

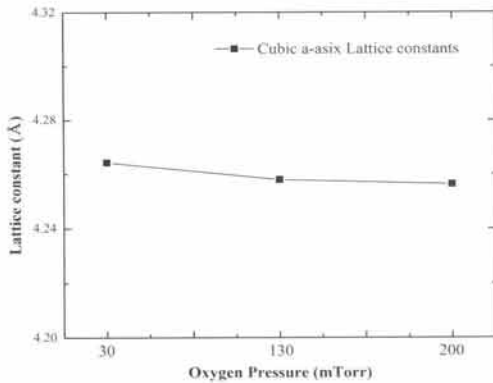


Fig. 4. Lattice constants of $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ thin films according to oxygen pressure.

을 볼 수 있었다. 증착 시 산소압이 30 mTorr에서 200 mTorr로 증가함에 따라 피크의 세기는 선형적으로 커졌으며 반축폭 FWHM (full width half maximum)은 0.3696에서 0.2892로 감소하는 것을 볼 수 있었다. 산소압이 증가 할수록 입방정 구조로 성장한 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 결정성이 우수해지는 것을 알 수 있었다. 이는 박막 증착 시 충분한 산소가 공급되어 Mg-O 결합 및 Zn-O 결합이 안정적으로 이루어져 결정성이 좋아지는 것으로 판단된다.

그림 4는 XRD 회절패턴을 통해 얻어진 C-MgZnO (200) 피크의 2 θ 값을 이용하여 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 a 축 격자상수 값을 브래그 공식에 적용하여 계산한 결과이다. 산소압이 30 mTorr에서 200 mTorr까지 증가함에 따라 a-축 격자상수는 4.264에서 4.256 Å으로 거의 유사한 값을 나타내었다. 이 값들은 표준상태의 ZnO (5.205 Å) 보다는 감소하고, MgO (4.235 Å)의 격자상수보다는 증가한 것을 나타낸다. 이 같은 결과는 산소압이 증가할수록 XRD 분석 결과와 같이 박막 증착 시 산소가 충분히 공급되어 안정적인 Mg-O 결합이 증가하여 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 결정성이 증가하고 MgO 입방정계 구조로 성장해 격자 상수 값이 감소하는 것으로 생각된다. AFM을 통해 산소압에 따른 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 표면 거칠기와 그레인 크기를 분석하였다.

그림 5는 200°C에서 증착된 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 산소압에 따른 결정립 크기와 표면거칠기를 나타내었다. 산소압이 30 mTorr에서 200 mTorr로 증가함에 따라 결정립 크기는 82.92 nm에서 56.31 nm로 감소

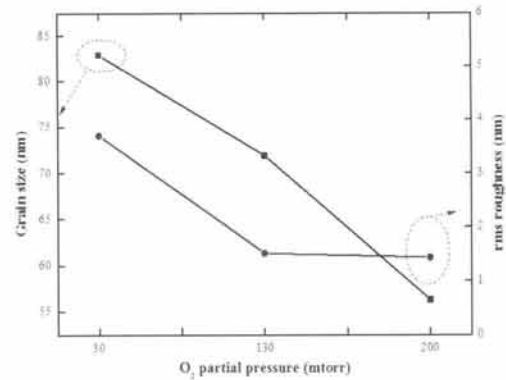


Fig. 5. Grain sizes and rms roughness of $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ thin films according to oxygen pressure.

하였다. 또한, 표면거칠기는 3.699 nm에서 1.427 nm로 감소하는 경향을 보였다. 이는 결정성 분석 결과와 같이 산소가 충분히 공급되어 Mg-O 결합이 증가하여 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막이 입방정계 구조로 성장해 박막의 입자크기가 작아지고 표면거칠기도 함께 감소한 것으로 여겨진다.

3.2 산소압에 따른 박막의 광학적 특성

박막 증착 시 산소압 변화에 따른 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 투과율과 에너지밴드갭을 분석하기 위해 자외선-가시광선 분광계 (UV/Vis spectrophotometer (SCINCO - S3100))를 이용하여 200~800 nm의 파장 범위에서 광투과율 분석을 실행하였다.

그림 6은 산소압 변화에 따른 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 광투과율을 나타낸다. 그림에서 보듯이 증착된 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막은 가시광선 영역인 400~800 nm에서 산소압과 관계없이 90% 이상의 우수한 투과율을 나타내었으며, 380 nm에서 광학적 흡수가 일어나는 것을 볼 수 있었다. 박막의 투과율 스펙트럼을 이용하여 흡수 에지 (edge) 부근에서 흡수 계수를 파장에 따라 계산할 수 있었고, 이를 이용하여 외삽법을 통해 광학적 밴드갭을 측정할 수 있었다.

그림 7은 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 투과도 측정 결과로 얻어진 광 밴드갭 에너지에 대한 $(ah\nu)^2$ 의 그래프이다. $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 밴드갭 에너지를 알기 위해서, 식 (1)과 (2)를 이용하였다.

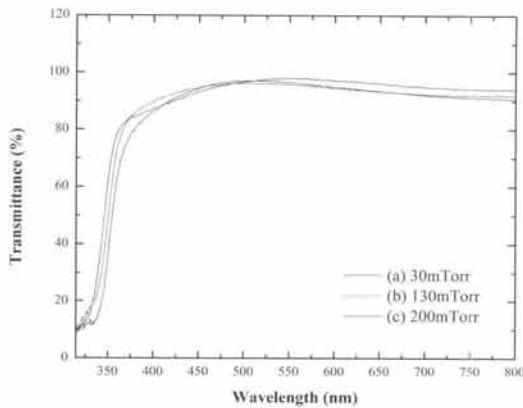


Fig. 6. Transmittance of $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ thin films according to oxygen pressure.

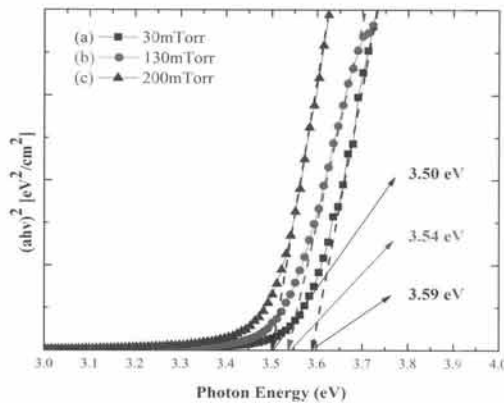


Fig. 7. Band-gap energy of $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ thin films according to oxygen pressure.

$$T = A \exp(-\alpha d) \quad (1)$$

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

식 (1)은 박막의 두께와 광 투과율의 관계를 보여 주고 있으며 A 는 상수, α 는 흡수계수, 그리고 d 는 박막의 두께를 나타낸다. 그리고 식 (2)를 이용하여 광학적 밴드갭 에너지 E_g 를 구할 수 있다 [13].

밴드갭 에너지는 30 mTorr 산소압에서 증착된 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막은 3.59 eV이며 200 mTorr의 산소압에서는 3.50 eV를 나타내었다. 기존의 ZnO (3.36 eV), $Mg_{0.1}Zn_{0.9}O$ (3.46 eV) 박막과 비교하였을 때 최대 3.59 eV로 증가한 밴드갭 에너지를 관찰할 수 있었으나,

이는 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 의 이론적 밴드갭 에너지 4.8 eV 보다 작은 값으로 PES 기판의 특성상 고온이 아닌 200°C의 저온공정에서 박막이 입방정 구조로 성장한 결과로 사료된다. 또한, 산소압이 증가함에 따라 밴드갭 에너지가 약간 감소하는 것을 볼 수 있다.

XRD 결과에서 보듯이 산소압이 증가함에 따라 박막의 구조가 입방정 구조로 성장하여 육방정 구조로 성장한 경우보다 밴드갭이 감소하는 것으로 사료된다. PES 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 플렉서블 디스플레이 응용을 위해 PES 기판 위에 제작된 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 특성에 대한 연구를 수행하였다. PLD법을 사용하여 박막증착 시 산소압에 따른 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 구조 및 광학적 특성을 조사하여 온도와 산소분압이 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 구조적 광학적 특성이 미치는 영향을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. PLD 법을 통한 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막 증착 시 증착 온도에 따른 X-선 회절 분석 결과 200°C에서 단일 입방정 구조로 형성된 것을 관찰하였다.

2. 산소압이 30 mTorr에서 200 mTorr로 증가함에 따라 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 FWHM의 감소를 통해 결정성이 향상되는 것을 확인하였다.

3. 200°C에서 결정화된 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막은 UV 광 발광 특성 분석으로부터 가시광선 영역에서 90% 이상의 높은 투과율을 보였으며 380 nm 부근에서 광학적 흡수가 일어나는 것을 확인 하였다.

4. 투과율을 통해 구해진 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 밴드갭 에너지는 산소압이 200 mTorr일 때 3.50 eV의 값을 가진다.

감사의 글

본 연구는 미래창조과학부 및 정보통신산업진흥원의 대학 ICT연구센터 육성지원 사업의 연구 결과로 수행되었음 (NIPA-2014-H0301-14-1016).

REFERENCES

- [1] Z. Suo, E. Y. Ma, H. Gleskova, and S. Wagner, *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1177 (1999).
- [2] J. Park, J. Hwang, D. Seo, S. Park, D. Moon, and J. Han, *J. KIEEME*, **16**, 1115 (2003).
- [3] W. W. Wensa, A. Yamada, K. Takahashi, M. Yoshino, and M. Konagai, *J. Appl. Phys.*, **70**, 7119 (1991).
- [4] D. C. Look, *Mater. Sci. Eng. B*, **80**, 383 (2001).
- [5] H. S. Kang, J. W. Kim, and S. Y. Lee, *J. Appl. Phys.*, **95**, 1246 (2004).
- [6] Y. Chen, H. J. Ko, S. K. Hong, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 559 (2000).
- [7] A. Ohotomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2466 (1998).
- [8] Z. Vashaei, T. Minegishi, and T. Yao, *J. Cryst. Growth*, **306**, 269 (2007).
- [9] S. W. Kang, Y. Y. Kim, C. H. Ahn, S. K. Mohanta, and H. K. Cho, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, **19**, 755 (2008).
- [10] S. Sadofev, S. Blumstengel, J. Cui, J. Puls, S. Rogaschewski, P. Schafer, Y. G. Sadofyev, and F. Henneberger, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 091903 (2005).
- [12] X. Chen and J. Kang, *Semicond. Sci. Technol.*, **23**, 025008 (2008).
- [13] L. C. Ji, L. Huang, Y. Liu, Y. Q. Xie, F. Liu, A. Y. Liu, and W. Z. Shi, *Thin Solid Films*, **519**, 3789 (2011).