

졸-겔법으로 성장시킨 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 Mg 전구체의 종류에 따른 광학적 · 구조적 특성에 관한 연구

염아람¹, 김홍승¹ , 장낙원², 윤 영³, 안형수¹

¹ 한국해양대학교 전자소재공학전공

² 한국해양대학교 전기전자공학전공

³ 한국해양대학교 전파공학과

The Effect of Mg Precursors on Optical and Structural Characteristics of Sol-Gel Processed $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ Thin Films

Ahram Yeom¹, Hong Seung Kim¹, Nak Won Jang², Young Yun³, and Hyung Soo Ahn¹

¹ Major of Electronic Material Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

² Major of Electrical and Electronics Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

³ Department of Radio Communication Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

(Received January 30, 2020; Revised February 19, 2020; Accepted February 24, 2020)

Abstract: In this study, $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films, which can be applied not only to active layers of light-emitting devices (LEDs), such as UV-LEDs, but also to solar cells, high mobility field-effect transistors, and power semiconductor devices, are fabricated using the sol-gel method. ZnO and $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ solution synthesized by the sol-gel method and the thin film were grown by spin coating on a Si (100) substrate and sapphire substrate. The solutions are synthesized by dissolving precursor materials in 2-methoxyethanol (2-ME) solvent, and then monoethanolamine (MEA) was added to the mixed solution as a sol stabilizer. Zinc acetate dihydrate is used as a ZnO precursor, while Mg nitrate hexahydrate and Mg acetate tetrahydrate are used as an MgO precursor. Then, the optical and structural characteristics of the fabricated thin films are compared. The molar concentration of the Zn precursor in the solvent is fixed at 0.3 M, and the amount of the Mg precursor is 30% of Mg^{2+}/Zn^{2+} . The optical characteristics are measured using an UV-vis spectrophotometer, and the transmittance of each wavelength is measured. Structural characteristics are measured using X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Composition analyses are performed using energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ thin film was well formed at the ratio of the Mg precursor added regardless of the type of Mg precursor, and the c-axis of the thin film was decreased, while the band gap was increased to 3.56 eV.

Keywords: ZnO, MgO, MgZnO, Precursor, Thin film, Sol-gel, Spin-coating

1. 서론

II-VI족 화합물 반도체 중 대표적인 재료인 산화아

연(zinc oxide, ZnO)은 육방정계 우르자이트의 결정구조를 띠며 3.37 eV의 비교적 넓은 에너지 밴드갭(energy band gap)과 60 meV의 엑시톤 결합 에너지를 가진다. 이러한 특성은 기존의 발광 다이오드(light emitting diode, LED), 레이저 다이오드(laser diode, LD) 등의 광전소자 등에 사용되는 질화갈륨(gallium nitride, GaN)에 비하여 광학적 · 전기적 특성이 비교적 우수하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 외에도

✉ Hong Seung Kim; hongseung@kmou.ac.kr

Copyright ©2020 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.

가스 센서, 압전 소자 그리고 태양전지나 평판 디스플레이의 투명 전도막 등 매우 폭넓은 응용 분야에서 연구가 진행되어 오고 있다 [1]. 또한 Zn^{2+} 와 Mg^{2+} 간의 이온반경이 각각 0.60 \AA 과 0.57 \AA 으로 서로 비슷하기 때문에 ZnO 내에 MgO (7.8 eV)를 적절히 고용하면 밴드갭 에너지를 증가시키는 엔지니어링이 가능하다 [2,3], 밴드갭이 향상된 $Mg_xZn_{1-x}O$ 박막은 자외선 발광 다이오드(ultra violet light emitting diode, UV-LED) 및 ZnO 기반 고이동도 전계효과 트랜지스터(high-mobility field effect transistor, HEMT)의 활성층으로서 활용이 가능하며 또한 전력 반도체로의 활용도 기대된다 [4,5]. 그러나 ZnO는 육방정계 구조(hexagonal structure: $a = 3.25 \text{ \AA}$, $c = 5.21 \text{ \AA}$) 그리고 MgO는 입방정계 구조(cubic structure: $a = 4.214 \text{ \AA}$)로 서로 다른 결정구조를 가지고 있다. ZnO에 MgO가 고용이 될 때 ZnO와 같은 육방정계 구조를 유지하는 Mg의 최대 고용한계치가 33 mol%로 알려져 있으며 이 한계치를 넘어서면 MgO 기반의 2차 상변화가 일어나는 상 분리 현상이 발생하게 된다 [6,7]. 때문에 본 실험에서는 Mg의 첨가량을 30 mol%로 하여 실험을 진행하였다.

이러한 $Mg_xZn_{1-x}O$ 를 성장시키는 방법은 여러 가지가 존재하는데 대표적으로 유기금속 화학 기상증착(metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD) [8], 분자선에피택시(molecular beam epitaxy, MBE) [9], 스퍼터링(sputtering) [10], 그리고 펄스레이저 증착(pulsed laser deposition, PLD) [11] 등이 있다. 위와 같은 장비로 증착하는 기술들은 좋은 품질의 박막을 얻을 수는 있으나 대부분 고온과 고진공을 필요로 하고 높은 비용이 발생하며 시간이 오래 걸린다는 여러 가지 단점들이 있다. 하지만 용액 기반의 성장법들은 고온과 진공을 필요로 하지 않으며 비용이 저렴하고 제작이 빠르며 대면적에 활용할 수 있을 뿐만 아니라 용액을 한 번 제작한다면 반복적으로 사용할 수 있다는 몇 가지 장점들이 있다 [12]. 그중 졸-겔법은 가장 대표적인 용액 기반의 성장법으로 유기용매에 금속 전구체를 녹인 후 숙성을 통해 가수 분해된 합성용액을 스핀코팅하여 성장시키는 방법이다. $MgZnO$ 를 졸-겔법으로 성장 시 사용되는 Mg 전구체로 Mg nitrate hexahydrate [$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$]와 Mg acetate tetrahydrate [$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$]가 사용되고 있으나 고용되는 Mg의 농도가 높지 않고 각각의 전구체를 비교한 보고가 거의 없다 [13,14]. 이에 본 실험에서는 ZnO 박막과 이 2개의 전구체를 각각 사용한 $MgZnO$ 박막을 성장시켜 위 박막들의 변화와

특성들을 비교하였다. 또한 Mg 전구체의 양은 ZnO의 육방정계 구조를 유지하며 성장시키기 위해 Mg^{2+}/Zn^{2+} 의 비율이 30%가 되도록 하여 실험하였다.

2. 실험 방법

ZnO 및 $MgZnO$ 용액은 졸-겔법에 따라 합성하였고 박막은 스핀 코팅 기술로 Si (100) 기판 및 Al_2O_3 기판 상에 성장되었다. 기판을 처리하기 전에 아세톤 및 메탄올 DI-water 순서로 초음파 세척기에서 각각 10분 동안 세척하였다. 용매로서 사용한 2-ME (2-methoxyethanol)에 Zn 전구체인 zinc acetate dihydrate [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] 및 Mg 전구체 Mg acetate와 Mg nitrate를 용해시켜 용액을 합성했다. 그리고 졸 안정제로 MEA (monoethanolamine)를 사용하였다. 먼저, 금속 전구체들을 20 ml의 2-ME에 맞춰 정량하였다. 2-ME에 대한 Zn의 몰농도는 0.3 M으로 고정하였고, Mg/Zn이 30%가 되도록 Mg 전구체를 정량하여 첨가하였다. 이어서, 자력교반기를 사용하여 약 $75^\circ C$ 에서 30분 동안 1,500 rpm으로 교반하였다. 그 후, MEA를 Zn 양과 동일한 0.3 M로 정량하여 한 방울씩 떨어뜨렸다. 그 후 2시간 동안 교반을 추가로 진행하였다. 교반이 끝난 후, 실온에서 24시간 동안 숙성시킨 뒤 용액을 사용하였다. 졸-겔 합성법과 스핀코팅에 대한 개요를 그림 1에 나타내었고 재료와 합성법을 표 1에 정리하였다.

그 후, 이전 과정에서 세척된 기판을 핫플레이트 위에 $200^\circ C$ 로 30분 동안 탈수시켰다. $MgZnO$ 및 $MgZnO$ 의 박막은 Si (100) 기판 및 Al_2O_3 기판 상에 2,500 rpm의 속도로 실온에서 30s 동안 스핀 코팅 공정으로 성장되었다. 스핀 코팅 공정은 모든 샘플에 대해 20회 반복 진행하였다. 각 1회의 코팅이 끝난 후에, 증착된 필름을 용매를 증발시키고 필름에서 유기 성분을 제거하기 위해 핫플레이트에서 $200^\circ C$ 에서 10분 동안 예열하였다.

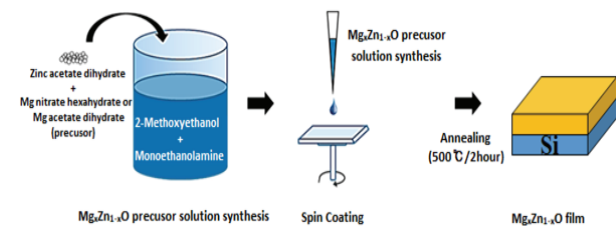


Fig. 1. Schematic diagram of the sol-gel method.

Table 1. The important condition parameters about preparing solution.

Parameter	Value
Material	2-methoxyethanol monoethanolamine
Zn precursor	Zn acetate dihydrate
Mg precursor	Mg acetate tetrahydrate Mg nitrate hexahydrate
Concentration	0.3 M
Stir speed	1,500 rpm
Stir time	2 h 30 m
Temperature	Room temperature

Table 2. The main condition parameters about spin coating and annealing process.

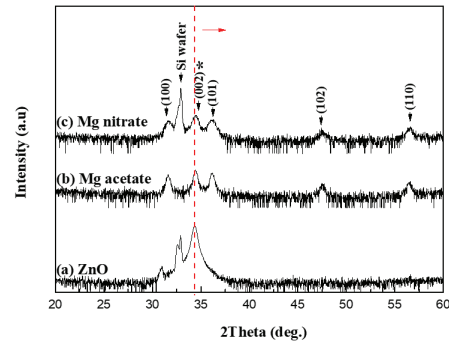
Parameter	Value	
Spin-coating	Speed	2,500 rpm
	Time	30s
	Times	20
	Temperature	Room temperature
	Preheating	200 °C/10 m
Heating	Gas composition	The air
	Time	2 h
	Temperature	500 °C

최종적으로, 건조된 졸-겔 필름을 공기 중에서 500°C로 2시간 동안 석영 튜브에서 열처리하여 잔류 유기 물질을 연소시켜 결정질 산화물 박막을 형성하였다. 스펀코팅과 열처리의 조건들을 표 2에 간략하게 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 X-선 회절 분석

그림 2는 ZnO 박막과 Mg acetate, Mg nitrate를 각각 사용하여 제작한 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막의 전구체의 종류에 따른 XRD의 θ - 2θ 측정 결과이다. ZnO 박막에서는 ZnO (002) 면의 회절 피크가 우세하게 관찰되어 Si (100) 기판에서 c-축 우선 성장한 것을 확인하였다. 이러한 결과는 (002) 방향의 면이 다른 방향 면보다 표면자유에너지(surface free energy)가 낮기 때문에 안정된 상태에서 박막이 성장될 경우, (002) 방향의 우선 성장성을 가지기 때문이다. 그리고 Mg이 첨가됨에 따라 (002) 면의 회절 피크의 강도가 감소하고 (101), (102) 그리고 (110)의 회절 피크가 약한 강도로 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 Mg이 첨가되면서 결정성이 다소 감소했으나 (002) 우선 방향성을 가지고 있음을

**Fig. 2.** XRD patterns of ZnO and MgZnO films on Si (100) for different Mg precursors: (a) ZnO, (b) MgZnO (Mg acetate), and (c) MgZnO (Mg nitrate).

나타낸다 [15]. Mg의 첨가됨에 따라 이루어진 이러한 배향의 소멸은 표면 에너지 밀도의 증가에 기인되는 것으로 예측된다. 따라서 결정은 여러 결정방향으로 분포되며 XRD 스펙트럼은 분말과 같이 더 많은 피크들이 관찰된다 [16]. 또한 ZnO의 우르자이트 구조에서 바닥면에 해당되는 (002) 면의 2θ 값이 ZnO의 MgO 농도가 증가함에 따라 더 높은 각도로 이동하여 ZnO의 Zn 부위에서 Mg의 치환으로 인해 박막이 변형됨을 나타낸다. ZnO에서 (002) 면의 2θ 값은 약 34.36이었고 Mg acetate로 제작한 박막에서는 34.44, Mg nitrate로 제작한 박막에서는 34.50까지 증가하였다. 이에 따른 c-축 길이의 변화는 ZnO의 경우 약 5.22 Å에서 Mg acetate 박막은 5.21 Å, Mg nitrate 박막은 5.20 Å까지 감소하였다. 이러한 현상은 Mg이 ZnO 격자에 부분적으로 치환될 때 Mg^{2+} 이온 반경이 Zn^{2+} 이온 반경에 비해 작기 때문에 c-축이 감소하여 2θ 값이 증가한 것으로 보고되고 있다.

3.2 UV-visible spectrophotometer

그림 3은 빛의 파장 대역에 따른 박막의 광 투과도를 나타낸 그래프와 이를 통해 계산한 박막의 밴드갭 에너지를 나타낸 그래프이다. 광 투과도 측정을 위하여 Al_2O_3 기판 위에 성장한 샘플들로 측정을 실시하였으며 대체로 높은 가시광 투과율을 보여주고 있다. Mg를 첨가한 기판에서는 약 10% 정도 투과율이 향상됨을 확인할 수 있다. 또한 330 nm에서 370 nm까지 범위에서 날카로운 흡수머리(absorption edge)를 보이며 Mg이 첨가된 박막은 청색 이동을 보인다. 위 그래프로부터 유도한 plot of $(\alpha h\nu)^2$ 그래프는 밴드갭이 증가하는 것을 보여주고 있다. ZnO 박막은 3.26 eV이었고

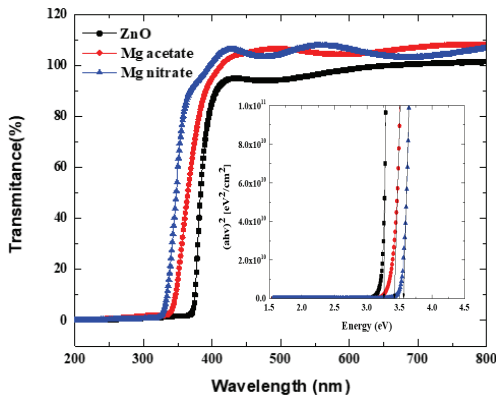


Fig. 3. Transmittance spectra of the samples and plots of $(\alpha hv)^2$ as a function of photon energy (E) for ZnO and ZnMgO thin films.

Mg acetate로 제작한 박막에서는 3.42 eV, Mg nitrate로 제작한 박막에서는 3.56 eV까지 증가하였다. 밴드갭의 절대 값은 차이가 있으나 이전의 보고된 MgZnO의 밴드갭의 변화율과 비교했을 때, Mg nitrate는 이전의 결과와 거의 일치하는 변화율을 나타내었고, Mg acetate의 변화율은 더 작은 것으로 나타났다 [17].

밴드갭이 증가하는 것은 앞서 합성한 MgZnO 용액과 박막이 고용한계 내에서 합성 및 성장되었다고 판단할 수 있다.

3.3 EDS

그림 4는 측정 샘플들의 EDS 스펙트럼을 나타내고

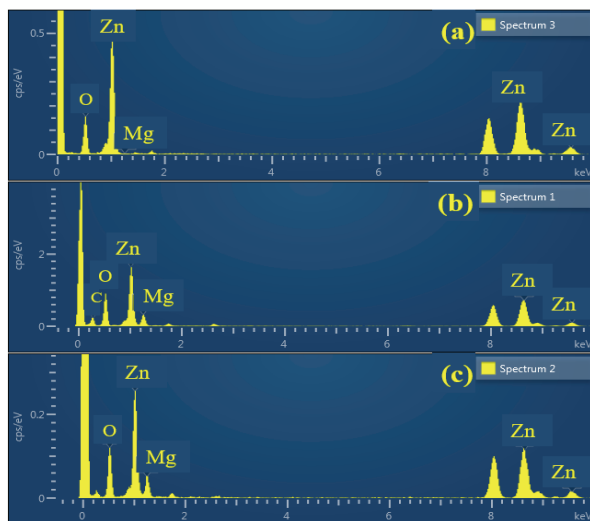


Fig. 4. EDS spectra of samples: (a) ZnO, (b) MgZnO (Mg acetate), and (c) MgZnO (Mg nitrate).

Table 3. The Mg content depending on the Mg precursor ratio.

Sample	Mg precursor ratio	Mg content
ZnO	0%	0%
Mg acetate	30%	30%
Mg nitrate	30%	30%

있다. 표 3은 위 스펙트럼의 결과를 바탕으로 정리한 것으로 샘플 제작 시에 첨가된 Mg의 양과 측정 결과 검출된 Mg의 양을 Mg/Zn 비율로 나타낸 것이다. 용액 기반의 성장법은 정확한 정량이 어렵고 검출하는 것이 어려워 몇%의 오차를 예상하였다. 하지만 표 3 세 개의 샘플 모두 예상과 달리 첨가한 Mg의 양과 박막의 Mg 조성이 두 샘플 모두 일치하였다.

3.4 TEM

그림 5는 Mg 첨가에 따른 MgZnO 박막의 미세구조 변화와 결정성을 관찰하기 위한 단면 TEM 이미지이다. 가장 먼저 눈에 띄는 것은 Mg 첨가에 따른 박막 두께의 증가이다. 용액 제조, 스프인코팅, 열처리의 과정은 모두 동일하나 용액 제작 시 Mg가 첨가되면서 늘어난 용질의 양이 이에 영향을 미쳤을 것으로 사려된다. 또한 Mg acetate 제작 박막이 Mg nitrate 제작 박막보다 비교적 두껍게 형성되었다. 이는 용액 속성 시 가수분해 과정에서 반응 생성물의 차이에서 기인된 것으로 보인다.

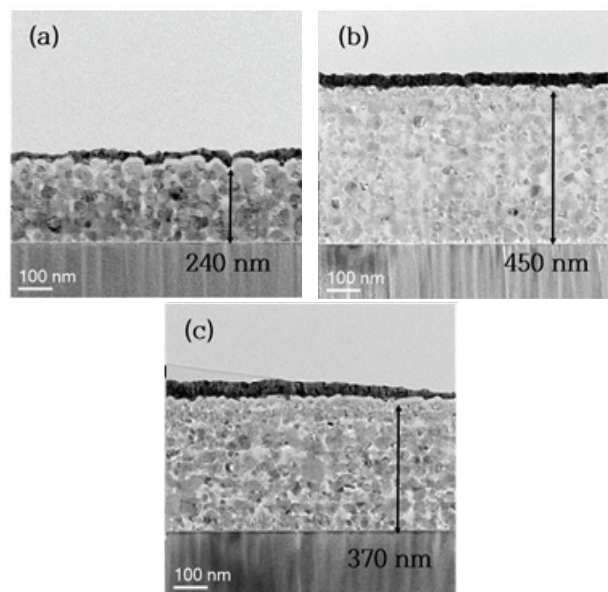


Fig. 5. Cross-sectional bright-field TEM images: (a) ZnO, (b) MgZnO (Mg acetate), and (c) MgZnO (Mg nitrate).

다. 다음은 ZnO의 성장 형태이다. 기존의 증착 방식을 이용한 ZnO의 성장은 c-축 성장에 의한 주상 성장의 형태를 띠나 용액법의 스펀코팅에서는 한 층 한 층 코팅 후 사전 열처리를 반복해 성장시키기 때문에 위와 같은 다결정의 성장 형태를 띠고 있는 것으로 간주된다.

4. 결론

본 실험에서는 Mg acetate와 Mg nitrate를 사용하여 Mg/Zn이 30%가 되도록 Mg 전구체를 정량화한 MgZnO 용액을 졸-겔법으로 합성하여 스펀 코팅을 통해 $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$ 박막을 성공적으로 형성하였다. XRD 스펙트럼의 결과로 c-축에 수직해 있는 (002) 면의 2θ 값이 Mg의 첨가에 따라 증가하여 Mg 고용의 영향을 확인하였고 생성된 박막들은 다결정상으로 확인되었다. 이는 TEM의 단면 이미지로도 파악할 수 있었으며 Mg 첨가의 유무와 Mg 전구체의 종류에 따른 박막 성장 두께의 차이도 확인하였다. 또한 UV-vis spectrophotometer를 통해 광 파장대별의 투과도를 측정해 이를 가지고 샘플들의 밴드갭이 증가한 것과 EDS를 통해 측정한 Mg의 비율로 첨가된 Mg이 ZnO에 잘 고용되었고 전구체 비율과 같은 수치가 측정되었다. Mg acetate와 Mg nitrate 두 전구체 모두 용액과 박막이 잘 성장되었지만 특성은 조금씩의 차이가 있었다. Mg acetate를 사용한 박막은 비교적 더 두꺼운 박막이 형성되었으나 Mg nitrate를 사용한 박막이 c-축의 격자 상수 변화와 밴드갭의 증가 정도 등에서 비교적 더 높은 변화를 보여주었다.

ORCID

Hong Seung Kim

<https://orcid.org/0000-0001-8014-188X>

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구 (No.NRF-2019 R1F1A1063959)와 산업통상자원부 수송기기 특화조명 핵심기술 개발 전문인력양성사업(과제번호: N0001363, 조선해양 플랜트·해양환경 LED융합조명 핵심기술개발 전문인력양성)으로 지원된 연구입니다.

REFERENCES

- [1] A. Janotti and C. G. Van de Walle, *Rep. Prog. Phys.*, **72**, 126501 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>]
- [2] D. K. Hwang, M. C. Jeong, and J. M. Myoung, *Appl. Surf. Sci.*, **225**, 217 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.10.003>]
- [3] X. Chen and J. Kang, *Semicond. Sci. Technol.*, **23**, 025008 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/23/2/025008>]
- [4] P. N. Ni, C. X. Shan, B. H. Li, and D. Z. Shen, *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 032107 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4862789>]
- [5] F. J. Klüpfel, H. von Wenckstern, and M. Grundmann, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 033502 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4906292>]
- [6] Y. Chen, H. J. Ko, S. K. Hong, and T. Yao, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 559 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.125817>]
- [7] A. Kaushal and Davinder Kaur, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **93**, 193 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.09.039>]
- [8] Y. Zhang, G. Du, D. Liu, H. Zhu, Y. Cui, X. Dong, and S. Yang, *J. Cryst. Growth*, **268**, 140 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.04.110>]
- [9] Z. Vashaei, T. Minegishi, and T. Yao, *J. Cryst. Growth*, **306**, 269 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.05.011>]
- [10] S. W. Kang, Y. Y. Kim, C. H. Ahn, S. K. Mohanta, and H. K. Cho, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **19**, 755 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9403-5>]
- [11] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2466 (1998). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.121384>]
- [12] M. Wang, E. J. Kim, S. Kim, J. S. Chung, I. K. Yoo, E. W. Shin, S. H. Hahn, and C. Park, *Thin Solid Films*, **516**, 1124 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.05.039>]
- [13] A. Singh, A. Vij, D. Kumar, P. K. Khanna, M. Kumar, S. Gautam, and K. H. Chae, *Semicond. Sci. Technol.*, **28**, 025004 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1088/0268-1242/28/2/025004>]
- [14] C. Y. Tsay, S. T. Chen, and M. T. Fan, *Coatings*, **9**, 277 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings9040277>]
- [15] F. Zhang, B. R. Jang, C. H. Kim, J. H. Lee, H. S. Kim, N. W. Jang, M. W. Pin, and W. J. Lee, *J. Korean Phys. Soc.*, **62**, 1295 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.3938/jkps.62.1295>]
- [16] W. Chebil, M. A. Boukadhaha, I. Madhi, A. Fouzri, A. Lussion, C. Vilar, and V. Sallet, *Phys. B*, **505**, 9 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.10.028>]
- [17] J. Liriano, P. Misra, S. Sahoo, and R. S. Katiyar, *ECS Trans.*, **61**, 387 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1149/06104.0387ecst>]