

## 전자빔 증착법에 의해 형성된 MgO 박막의 증착 및 특성

이춘호<sup>†</sup> · 김선일 · 신호식\*

계명대학교 재료공학과

\*태양기전

(2002년 10월 18일 접수; 2002년 12월 11일 승인)

### A Study on the Characteristics of MgO Thin Films Prepared by Electron Beam

Choon-Ho Lee<sup>†</sup>, Sun-Il Kim and Ho-Shik Shin\*

Department of Materials Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

\*Thin Film Division, Tae Yang Electronics Co., LTD., Daegu 704-220, Korea

(Received October 18, 2002; Accepted December 11, 2002)

#### 초 록

MgO 박막은 성장용 기판 또는 완충층으로 이용되고 있으며, 근래에는 AC PDP의 유전체 보호막으로써 그 활용도가 넓어지고 있다. 본 연구에서는 전자빔증착법에 의해 MgO 박막을 증착시켜 증착변수에 따른 MgO 박막의 성장특성을 연구하였다. 실험은 증착기판, 증착속도, 기판온도 등의 변화에 따른 MgO 박막의 우선배향성, 표면형상을 통하여 MgO 박막의 물성을 알아보았다. 실험결과, Si 기판에서는 증착속도가 빠를수록 (111)우선배향된 박막을 얻을 수 있었고, 기판온도가 상온일때는 (200)에서 기판온도가 증가할수록 (220)의 peak이 관찰되었다. 비정질인 slide glass 기판일 경우에는 상온에서 MgO 박막의 (200)면의 우선배향을 얻을수 있었고, 온도에 의해 배향성이 (200)면에서 (111)면으로 바뀌는 것을 알 수 있었다. 또한 MgO 박막의 배향성과 특성에 대한 관계를 조사하였다.

#### ABSTRACT

The growth characteristics on the MgO thin films prepared by the e-beam evaporation method have been investigated. We observed the film of preferred orientation and surface morphology with various parameters such as substrate temperature, deposition rate on Si(100) and slide glass respectively. Consequently, it was shown that MgO(111) preferred orientation films can be obtained as the deposition rate was increased on Si(100) substrate. MgO(220) peak was found as the substrate temperature was increased. Whereas, in case of slide glass the orientation is changed from (200) to (111) by substrate temperature. Also we investigated the relationship between the film characteristics and the orientation of MgO thin films.

**Key words** : E-beam evaporation, Preferred orientation, AC PDP, Slide glass, Si(100)

#### 1. 서 론

MgO는 금속,<sup>1-3)</sup> 반도체,<sup>4)</sup> 초전도체,<sup>5)</sup> 강유전체,<sup>6)</sup> 광전 자소자<sup>7)</sup> 등과 같은 다양한 재료의 성장용 기판 또는 완충층으로 폭넓게 이용되고 있다. MgO는 강한 이온성 결합을 하고 있으며 격자상수가 4.21 Å인 암염형(NaCl type) 결정구조를 가지는 물질로 낮은 표준자유에너지(standard free energy), 유전상수(dielectric constant: ~9.8), 일함수(work function), 스퍼터일드(sputter yield)값과 매우 큰 밴드갭 에너지(band gap energy: ~7.8 eV) 값을 가지고 있어 화학적, 열적으로 안정한 물질로 알려져 있다.<sup>8)</sup> 또 근래

에는 AC-PDP의 유전체 보호막 재료로 사용되고 있다.

MgO 박막의 형성방법으로는 스퍼터링,<sup>8,10)</sup> 전자빔증착,<sup>11,12)</sup> 이온플레이팅,<sup>10)</sup> 화학기상증착<sup>13)</sup> 등 여러가지가 있으나 그중 대면적 증착이 가능하고, 증착속도 조절이 용이하며 기판의 온도를 넓은 범위에 걸쳐 조절할 수 있어 결합력이 강한 산화물 등 거의 모든 재료에서 사용이 가능할 뿐만 아니라 기판과의 뛰어난 결합력과 증착물이 매우 높은 순도를 가진 박막을 얻을 수 있는 전자빔 증착법(E-beam evaporation)으로 MgO 박막을 증착하였다.

본 연구에서는 E-beam evaporation법으로 형성시킨 MgO 박막의 결정방향별 증착공정을 확립시키고자 노력하였으며, 기판의 종류와 증착온도, 증착속도의 변화에 따른 박막의 성장특성과 배향성에 따른 박막의 표면을 관찰하고 그에 따른 플라즈마 부식률을 측정하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Choon-Ho Lee  
E-mail : ch1594@kmu.ac.kr  
Tel : +82-53-580-5566 Fax : +82-53-580-5165

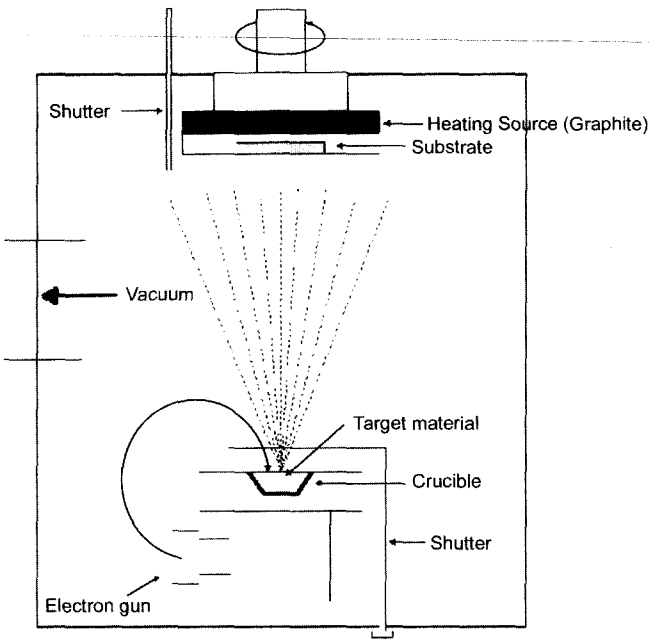


Fig. 1. Schematic diagram of E-beam evaporating system.

## 2. 실험방법

전자빔 증착을 위한 출발물질은 순수한 MgO 분말시료 (99%, Aldrich)를 1300 Pa 압력으로 일방향 가압 프레스로 성형, 1200°C 온도로 2시간동안 소결한 소결체를 사용하였다.

증착을 위한 기판은 76×26 mm의 slide glass와 3×3 cm의 크기로 자른 p-type (100)방향의 Si wafer를 알코올, 아세톤, 증류수 순으로 각 2분간 초음파세척을 행한 후, 질소가스로 표면을 완전히 건조시켜 사용하였다.

본 연구에 사용된 전자빔 증착기는 최대출력이 3 kW (6 kV, 0.5 A)인 전자총을 가지고 있으며, 기판의 가열 및 회전 기능이 가능한 장비로 Fig. 1에 전자빔증착기의 개략도를 나타내었다.

증착된 MgO 박막의 성장방향성을 X-Ray Diffractometer (XRD)를 사용하여  $2\theta/\theta$  모드로 측정하였고, 표면형상을 알아보기 위해 Scanning Electron Microscopy(SEM)을 사용하였으며 막의 표면거칠기를 Atom Force Microscope (AFM)로, 플라즈마 부식율은 Fast Atom Beam(FAB)로 sputtering을 행하여 surface profile measuring system( $\alpha$ -step)을 이용하여 부식된 박막을 두께를 알아보았다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 증착속도의 영향

기상 또는 액상으로부터의 석출에 의해 기판위에 제조된 박막은 많은 경우 기판에 수직인 방향으로 결정의 특

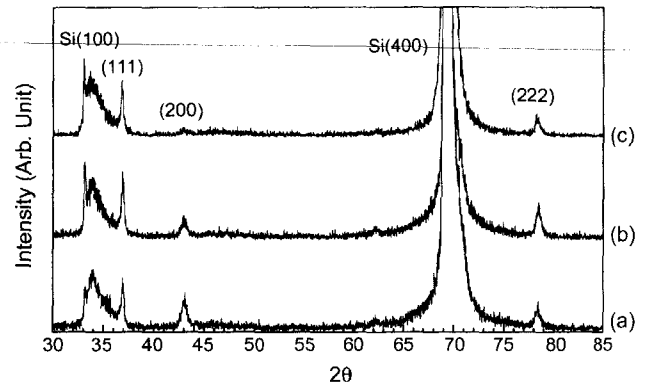


Fig. 2. XRD patterns of the MgO films deposited on Si substrate at deposition rate of (a) 5 Å/sec, (b) 10 Å/sec and (c) 15 Å/sec.

정한 면들이 배향하는 우선방위(preferred orientation)특성을 가진다.<sup>14)</sup> 이러한 특성은 MgO 박막의 물성에 많은 영향을 끼친다. 이러한 우선방위는 MgO의 결정면의 밀도와 관계가 있고 증착변수에 따라 방향성을 제어할 수 있다. MgO의 경우, (200)면의 Mg(혹은 O)가 같은 Mg(혹은 O)에 비해 O(혹은 Mg)와의 결합수가 많아져서 표면에너지가 가장 낮게 된다. MgO 박막에 대한 표면에너지는 (200) < (220) < (111) 순서로 증가한다.

Fig. 2는 Si기판의 경우 상온에서 증착속도에 따른  $2\theta/\theta$  mode로 측정된 XRD 그래프를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 증착속도가 증가할수록 (111)면의 상대강도가 증가함을 알 수 있다. 이는 박막의 우선방위현상과 관계가 있다. 박막의 표면에너지와 연관해서 D. N. Lee<sup>15)</sup>는 물질의 우선방위현상을 설명하기 위해 이차원 모델을 제시하였는데 이러한 이차원 모델에 의한 우선방위현상은 기판 표면에 도달하는 adatom들의 농도에 매우 크게 의존함을 밝혔다. 또한 증착속도가 증가할수록 표면에서의 mobility가 감소하므로 (111)면의 상대강도가 증가한다. 박막의 증착시 우선방위는 adatom의 mobility와 깊은 연관관계를 가진다는 것은 A. Gittis와 D. Dobrev<sup>16)</sup>가 밝히고 있다. 증착시 adatom이 큰 mobility를 가질 수 있는 증착조건에서는 낮은 표면에너지를 가진 면으로 증착이 되며, mobility가 작은 조건에서 증착될 경우에 박막은 높은 표면에너지의 면으로 증착된다. 즉, 증착속도가 높을수록 표면에 부착되는 입자의 수가 증가하고 adatom의 mobility가 감소하므로 높은 표면에너지를 가진 (111)면으로 성장한 것으로 생각된다. Fig. 3은 slide glass기판을 사용하였을 때의 XRD 그래프를 나타낸 것이다. slide glass기판의 경우 상온일 때 증착속도가 증가할수록 (200)면의 우선 성장함을 볼 수 있다. 이는 기판이 비정질(amorphous)이므로 순수한 MgO 분말의 XRD 패턴과 같이 MgO 물질의 가장 낮은 표면에너지를 가지는 (200)면으로 성장하는 것이 가

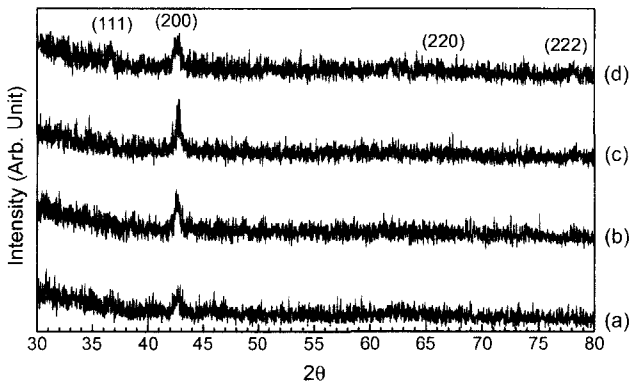


Fig. 3. XRD patterns of the MgO films deposited on slide glass substrate at deposition rate of (a) 0.5 Å/sec, (b) 1 Å/sec, (c) 5 Å/sec and (d) 10 Å/sec.

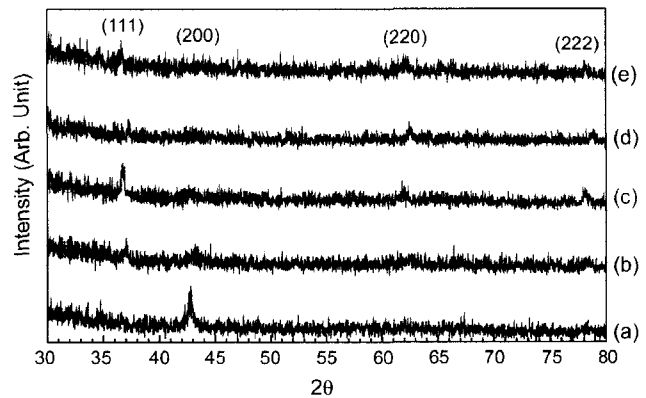


Fig. 5. XRD patterns of MgO films deposited at various slide glass substrate temperature (a) R.T, (b) 50°C, (c) 100°C, (d) 200°C and (e) 300°C.

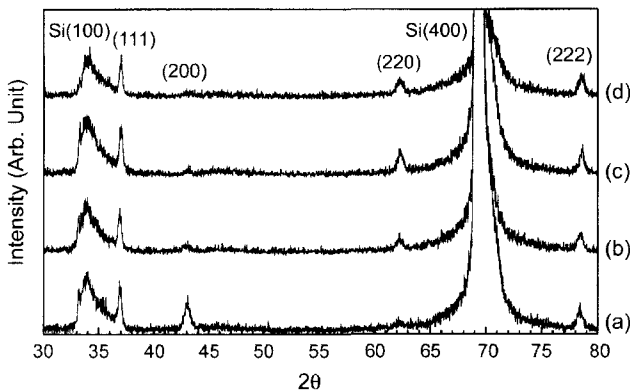


Fig. 4. XRD patterns of MgO films deposited at various Si substrate temperature (a) R.T, (b) 100°C, (c) 200°C and (d) 300°C.

장 안정하기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 증착속도가 10 Å/s 이상이 되면 부착되는 입자의 수가 증가하므로 높은 표면에너지를 가진 (111)면의 성장도 관찰할 수 있다. MgO 박막의 배향성은 증착속도의 변화로 인한 각 면들의 표면에너지와 adatom의 농도의 관계로 이해할 수 있다.

### 3.2. 기판온도의 영향

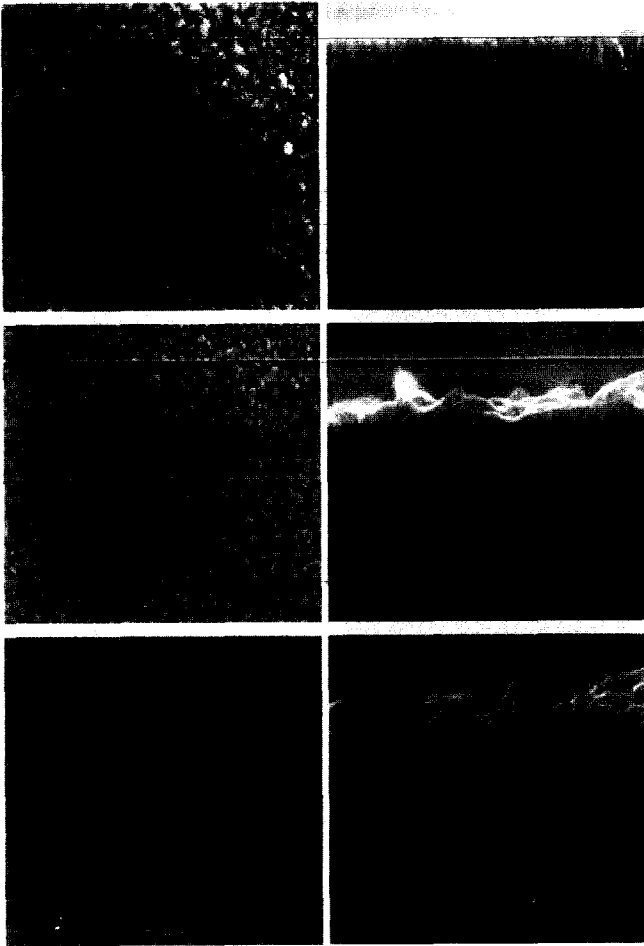
Fig. 4는 Si기판의 경우 증착속도가 5 Å/s일때 기판온도에 따른 MgO 박막의 XRD 그래프를 나타낸 것이다. 기판온도변화에 상관없이 모두 (111)면으로 우선성장을 하였으나, 상온에서 나타나던 (200)면의 peak은 기판온도를 증가시킬수록 사라지고, 상온에서 약하게 보이던 (220)면의 peak은 온도가 올라감에 따라 성장하였다. 기판주위의 원자농도는 기판온도가 높을수록, 증발속도가 빠를수록 높다. 원자농도는 박막증착시의 과포화도로 간주되는데, 실제 과포화도는 원자농도 뿐만 아니라 기판 위 부착원자들의 표면이동도와 밀접한 연관이 있다. 기판온도가 증가하면 기판주위의 원자농도가 증가하여 과포화도가 증

가하기보다는, 기판위 부착원자들의 표면이동도가 높아져 과포화도는 오히려 떨어진다. 이로써, 기판온도가 100°C가 되면 원자농도는 증가하여 (111)면의 상대강도가 증가하나 그 이상의 온도에서는 표면이동도가 높아져 과포화도의 감소로 인해 (111)면보다 낮은 표면에너지를 갖는 (220)면이 성장한 것으로 보인다.

Fig. 5는 slide glass 기판의 경우 기판온도에 따른 MgO 박막의 XRD 그래프를 나타낸 것이다. 상온에서의 (200)면의 성장이 온도가 증가함으로써 점차 (111)면의 성장으로 변화됨을 볼 수 있으며 (220)면의 성장도 미약하게 볼 수 있다. 이것은 기판온도의 증가로 인한 높은 농도로 (111)면의 성장을 보이는 것으로 생각이 되고, 증착속도가 5 Å/s일때 온도에 따른 XRD 그래프이므로 상온에서는 (200)면을 성장시키기 위해선 가장 빠른 증착속도이다. 온도의 증가로 adatom의 농도가 더욱 증가하여 100°C의 온도에서는 (111)면의 성장을 볼 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 증착속도와 기판온도에 따른 adatom의 농도와 mobility의 관계로써 설명할 수 있다. 온도가 올라감에 따라 mobility가 증가하나 비정질인 기판의 영향으로 adatom의 mobility는 증가되지 않았고, 온도의 상승으로 인한 원자농도의 과포화도와 기판의 변질등 복합적인 영향으로 결정화가 제대로 이루어지지 못하여 (200)면으로 성장하지 못하고 (111)면으로 성장한 것으로 생각된다.

### 3.3. 미세 구조 관찰

Fig. 6은 기판의 종류와 (111), (200)면의 우선성장에 대한 미세 구조 사진을 나타낸 것이다. 사진 (a)와 (b)를 보면 P-type (100)방향의 결정성을 가진 Si기판 위에서의 박막이 표면에 수직인 방향으로 아주 잘 성장함을 볼 수 있다. 이는 기판의 영향으로 결정성을 가진 기판 위에서는 막이 기판의 영향을 받아 막의 성장이 더 쉽게 이루어짐을 알 수 있다. 그리고 사진 (b)와 (c)의 표면사진을 보면

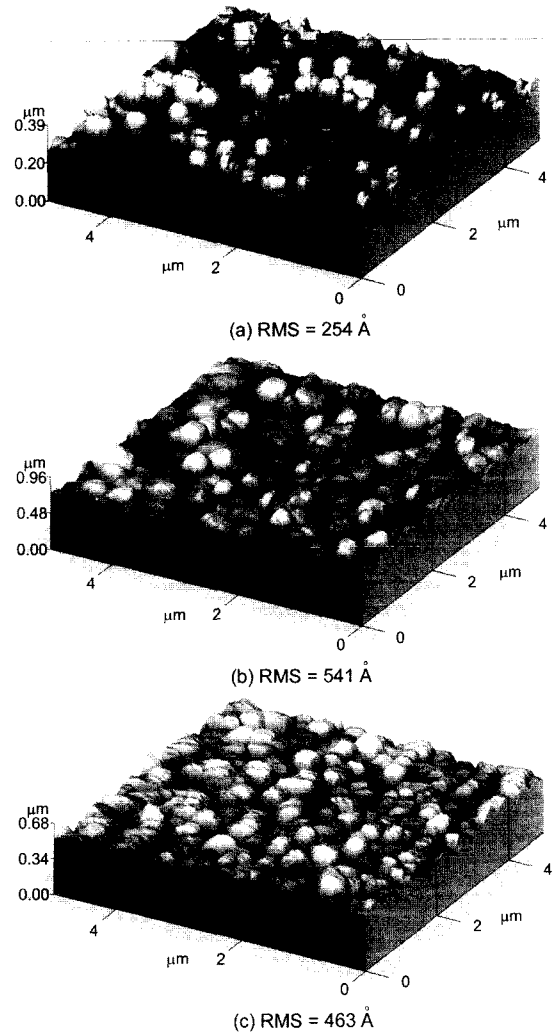


**Fig. 6.** SEM micrographs of MgO films.  
 (a) (111) preferred orientation (Si substrate), (b) (111) preferred orientation (Slide glass) and (c) (200) preferred orientation (Slide glass).

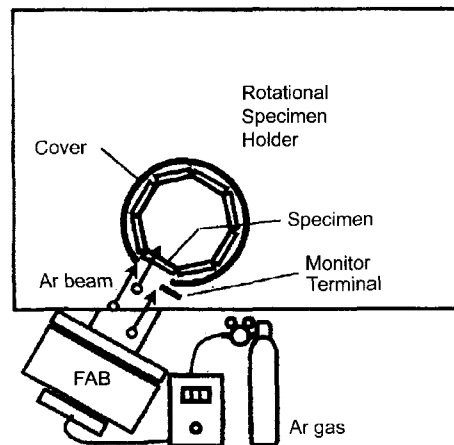
같은 유리기판 위에서 (111)면으로 배향된 MgO 박막이 (200)면으로 배향된 박막에 비해 치밀한 표면 형상을 나타내고 있다. Fig. 7에서의 AFM으로 보아 Si기판에서 성장한 박막이 비정질인 slide glass 경우에 비해 표면의 거칠기가 감소함을 볼 수 있고, slide glass의 경우 방향성에 대한 morphology는 (200)면으로 성장한 박막이 (111)면으로 성장한 박막에 비해 표면거칠기가 다소 감소하였다. 이로써 (200)면으로 성장한 박막이 미세하고 평탄하게 잘 증착되었음을 알 수 있다.

**3.4. 플라즈마 내식성**

플라즈마 내식성은 slide glass 기판에 MgO 박막을 증착시킨 시편을 사용하였다. 인가된 플라즈마에 대한 MgO 박막의 저항성을 측정하기 위해 1.5 keV로 30 min동안 Fast Atom Beam(FAB) sputtering으로 건식식각을 행하였다. Fig. 8에 FAB sputtering의 개략도를 나타내었다. MgO 박막을



**Fig. 7.** AFM images of MgO films.  
 (a) (111) preferred orientation (Si substrate), (b) (111) preferred orientation (Slide glass) and (c) (200) preferred orientation (Slide glass).



**Fig. 8.** The outline of the chamber.

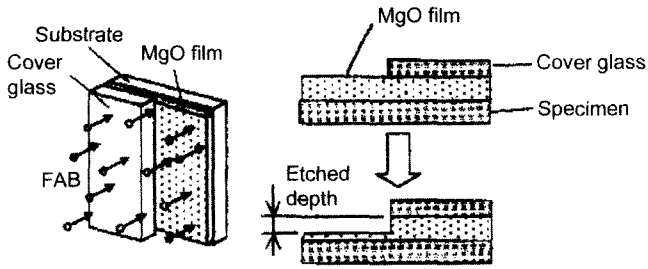


Fig. 9. Test of the sputter-resistance of film against FAB irradiation by kurume national college of technology in japan.

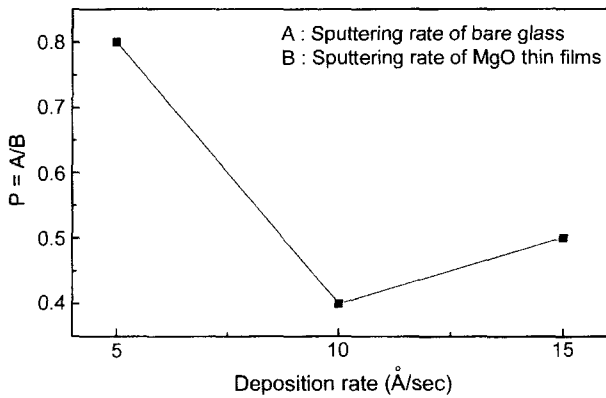


Fig. 10. Resistance coefficient (P) of MgO films deposited at various deposition rate.

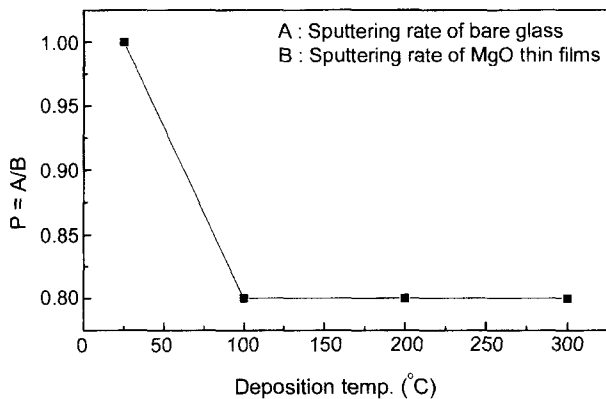


Fig. 11. Resistance coefficient (P) of MgO films deposited at various deposition temperature.

회전이 가능한 홀더에 장착한 다음 Fig. 9에 나타낸 것처럼 MgO 박막 위에 부분적으로 cover glass를 놓고 sputtering을 행한 뒤 식각된 부분의 차이를  $\alpha$ -step를 이용하여 측정하였다.

Fig. 10은 증착속도에 따른 플라즈마 내식성을 나타낸 것이다. 증착속도가 증가함에 따라 부식율이 증가하는 어떤 경향성은 보이지 않고 있다. 그러나 증착속도가 증가하여 박막의 배향성이 변화됨에 따라 부식율은 증가하여

MgO 박막의 내식성은 좋지 않다. 이것은 증착속도에 따른 MgO 박막의 배향성의 변화와 (200)면으로 성장한 막이 더 치밀한 결정구조를 가지기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 11은 기판온도에 따른 플라즈마 내식성을 나타낸 것이다. 상온에서는 우수한 플라즈마 내식성을 나타내고 있으나, 기판의 온도가 올라가게 되면 배향성의 변화로 플라즈마 내식성은 좋지 않게 된다. 기판의 온도에 따라 상온에서의 (200)면의 우선성장과 100°C 이상에서의 (111)면의 우선성장을 비교해보면 (200)면으로 우선성장 했을 시 좋은 플라즈마 내식성을 가짐을 알 수 있었다. 이는 (100)면의 우선성장이 표면에너지가 가장 낮은 안정한 면이기 때문이다.

#### 4. 결 론

MgO 박막을 전자빔 증착법으로 증착시켜 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 방향성을 가지는 Si기판에서와 비정질인 slide glass 기판에서의 MgO 박막의 우선배향성이 달라짐을 알 수 있었다.
2. 박막의 우선배향성은 면밀도, 과포화도, 원자 mobility가 중요한 영향을 끼침을 알 수 있었다.
3. MgO 박막의 증착속도가 증가할수록 (111)면으로 우선 성장하였다. 또한 (111)방향의 성장을 위한 최적의 조건은 Si일 경우엔 상온에서 15 Å/sec이고, slide glass일 경우엔 100°C에서의 5 Å/sec의 증착속도가 됨을 알 수 있었다.
4. Si기판을 사용하였을 경우 기판온도가 상온일때는 (200)의 peak이 관찰되었으나 온도가 높아질수록 (200) peak은 사라지고 상온에서 보이지 않던 (220)의 peak 성장하였다.
5. slide glass 기판을 사용하였을 경우 상온에서 증착속도가 5 Å/s 일 때 MgO (200)면을 우선성장 시킬 수 있었다. (220)면으로 성장한 박막이 (111)면으로 성장한 박막에 비해 표면거칠기가 감소하였으며, 우수한 플라즈마 내식성을 나타내었다.

#### REFERENCES

1. T. Harada, M. Asano and Y. Mizutani, "Epitaxial Growth of Ag Deposited on Air-cleaved MgO(100) Surface by Molecular Beam Deposition," *J. Cryst. Growth*, **116** 243-50 (1992).
2. Y. C. Lee, P. Tong and P. A. Montano, "Deposition of Iron on MgO(100): Reaction of CO and H<sub>2</sub>," *Surf. Sci.*, **181** 559-72 (1987).
3. H. Onishi, C. Egawa, T. Aruga and Y. Iwasawa, "Adsorption of Na Atoms and Oxygen-containing Molecules on MgO (100) and (111) Surfaces," *Surf. Sci.*, **191** 479-91 (1987).
4. J. Lahthinen, J. Vaari, A. Talo, A. Vehanen and P. Hautojrvi, "Studies of Mg-O Overlayers on Co(0001): Growth Mode

- and CO Chemisorption Properties," *Surf. Sci.*, **245** 244-54 (1991).
5. R. Sum, H. P. Lang and H. J. Guntherodt, "Scanning Force Microscopy Study of Single-crystal Substrates Used for Thin-film Growth of High-temperature Superconductors," *Phys. C: Superconductivity*, **242** 174-82 (1995).
  6. S. S. Kim, Y. B. Park, Y. M. Kang, W. J. Park, S. G. Baik and A. L. Gruvermanc, "Ferroelectric Domains in Epitaxial PbTiO<sub>3</sub> and BaTiO<sub>3</sub> Thin Films on MgO(100)," *Thin Solid Films*, **312** 249-53 (1998).
  7. R. A. McKee, F. J. Walker, E. D. Specht, G. E. Jellison, L. A. Boatner and J. H. Harding, "Interface Stability and the Growth of Optical Quality Perovskites on MgO," *Phys. Rev. Lett.*, **72** 2741 (1994).
  8. M. Wintersgill and J. Fomtanella, "The Temperature Variation of the Dielectric Constant of "Pure" CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> and MgO," *J. Appl. Phys.*, **50** 8259-61 (1979).
  9. T. Urade, T. Iemori, M. Osawa, N. Nakayama and I. Morita, "A Protecting Layer for the Dielectric in AC Plasma Panels," *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-23**, 313-18 (1976).
  10. C. K. Yoon, J. K. Kim, Y. W. Chung, S. H. Ahn, J. H. Yang and K. W. Whang, "Dependence of ACPDP Discharge Characteristics on MgO," *SID SYM*, 611 (1997).
  11. K. Machida, H. Uchiike and H. Sasaki, "Surface Analysis Comparison of Vacuum Evaporated and Thick-film Printed MgO Films in ac Plasma Displays," *SID SYM*, **531** (1992).
  12. H. Uchiike and S. Harada, "Annealing Process of Evaporated MgO Films in ac Plasma Displays," *SID SYM*, **444** (1991).
  13. K. Kamata, Y. Shibata and Y. Kishi, "MgO Films Deposited by Chemical Vapour Deposition," *J. Mat. Sci. Lett.*, **3** 423-26 (1984).
  14. L. Eckertova, "Physics of Thin Films," pp. 133, Plenum Press, New York, 1986.
  15. Y. G. Lee, S. H. Lee, K. H. Kim and D. N. Lee, "Dendritic Growth Directions of Chromium and Zinc in Solidified Cu-2.3%Cr and Zn-3.8%Al Alloys," *J. Kor. Inst. Met. and Mater.*, **33** 498-503 (1995).
  16. A. Gittis and D. Dobrev, "Development of Textures During the Growth of Silver Films Condensed in Vacuum on Glass," *Thin Solid Films*, **130** 335-40 (1985).