

졸-겔 방법으로 제조한 ZnO 쇼트키 다이오드의 특성 연구

한광준[†] · 강광선^{*} · 김재환^{**}

Schottky diode characteristics of a sol-gel driven ZnO

Kwangjoon Han, Kwangsun Kang and jaehwan Kim

Key Words : Schottky diode, sol-gel method, ZnO thin film

Abstract

ZnO thin films with preferred orientation along the (0 0 2) plane were fabricated by a sol-gel method. The effects of the annealing temperature, time, and thickness were studied by investigating UV-visible spectra, FT-IR spectra, and XRD of ZnO films. The films were dried and annealed at 100 °C, 200 °C, and 300 °C for 1hr, 2hrs, and 3hrs, respectively. The film showed the preferred (0 0 2) orientation and high transmittance near 90% in the visible range. Also, SEM images of the films exhibited very smooth surfaces without holes and cracks. Schottky diodes were fabricated by using ZnO sol-gel material. Au and Al were used as electrodes to make Ohmic and Schottky contacts, respectively. The annealing temperature, time and the thickness dependent I-V characteristics were presented in this article.

1. 서 론

ZnO 는 wurtzite 결정구조를 가지는 II-VI 족 n-type 화합물 반도체로서 c 축 방향으로의 압전성이 뛰어나다.⁽¹⁾ 또한 3.37eV(368nm)의 에너지 밴드 갭과 다양한 범위의 비저항을 갖기 때문에 전자무기재료로서 큰 장점을 가지고 있다.⁽²⁾ 따라서 재료의 압전성을 이용한 사파이어 기관상의 박막형 ZnO SAW filter, 반도체를 이용한 가스센서나 박막형 가변저항, 광학적 성질을 이용한 IR 반사막 등으로 응용이 기대되고 있다. ZnO 박막 제조방법으로는 CVD, spray pyrolysis, ion beam-assisted deposition, RF magnetron sputtering, Pulsed Laser Deposition(PLD), and electron beam evaporation, sol-gel⁽¹⁾⁽³⁾ 등의 다양한 방법이 있다.

특히 sol-gel 방법은 박막의 조성 제어가 용이하며, 낮은 결정화 온도와 대면적 코팅 및 저비용으로 박막을 제조할 수 있다는 큰 장점을 갖고 있다.

본 연구에서는 sol-gel 방법으로 제조된 ZnO 박막의 반도체성을 이용하여 쇼트키 다이오드를 제작하고 그 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 ZnO 졸-겔의 합성

Fig. 1 (a)는 sol-gel spin coating 방법에 의한 ZnO 박막 제조 공정을 보여준다. 출발 물질로는 zinc acetate dihydrate ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)와 2-methoxyethanol($CH_3OCH_2CH_2OH$)을 사용하였고, sol stabilizer로서 monoethanolamine(MEA, C_2H_7NO)을 zinc acetate 와의 몰비가 1:1 이 되도록 첨가하였다.⁽³⁾⁽⁴⁾ 먼저 상온에서 2-methoxyethanol 용액에 zinc acetate 를 0.3M 의 농도로 용해시킨 후 약 1 시간동안 교반하면서, MEA 을 천천히 첨가하였다. 이후 약 60 °C 에서 4 시간동안 reflux 하였다.⁽⁵⁾

[†] 회원, 인하대학교 기계공학과 대학원

E-mail : loseloss@naver.com

TEL : (032)874-7325 FAX : (032)832-7325

^{*} 인하대학교 기계공학과 대학원

^{**} 인하대학교 기계공학과 대학원

2.2 ZnO 박막의 제조 및 특성조사

Fig 1 (b)는 ZnO 박막을 제조하기 위한 공정도이다. ZnO 박막은 spin coating 방법을 이용하여 제조하였다. ZnO sol 을 glass 기판 위에 적정량을 떨어뜨려 2000rpm 에서 30 초 동안 회전시킨 후 ZnO sol 에 포함된 유기물을 모두 제거하기 위해 300 °C 의 hot plate 위에서 10 분동안 건조하였다.⁽³⁾ 상기 과정은 박막두께의 영향을 조사하기 위해 각각 1, 3, 5 번 반복되었으며, 이 후 annealing 온도와 시간의 영향을 알기 위해 100 °C , 200 °C , 300 °C 에서 1 시간, 2 시간, 3 시간 동안 hot plate 위에서 시편들을 각각 annealing 하였다.

2.3 ZnO 쇼트키 다이오드의 제조 및 특성조사

ZnO 쇼트키 다이오드를 제작하기 위해 Aluminum 이 코팅된 glass 위에 2.2 절에 제시된 공정을 따라 ZnO 박막이 제조되었다. 이 후 제조된 ZnO 박막위에 Gold 전극을 도금함으로써 ZnO 쇼트키 다이오드를 완성하였다. Fig. 3 는 ZnO 쇼트키 다이오드의 구조를 보여주는 도식도이다.⁽⁶⁾⁽⁷⁾ Al 과 Au 사이의 직접접촉을 피한 적정 두께를 확보 하기 위해 ZnO sol 을 5 번 반복코팅된 후 hot plate 위에서 annealing 하였다. annealing 온도에 따른 다이오드 특성을 조사하기 위해 100 °C , 200 °C , 300 °C 에서 각각 제조하여 특성을 평가하였다.

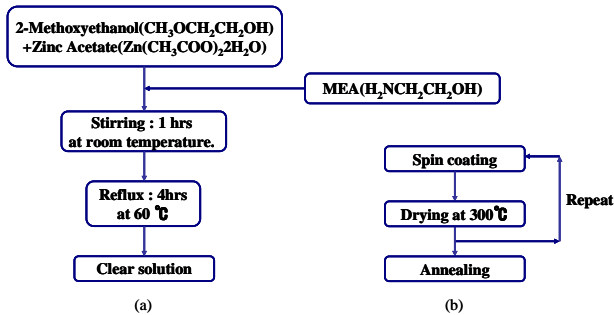


Fig. 1 ZnO sol-gel procedure (a) sol fabrication process (b) coating process

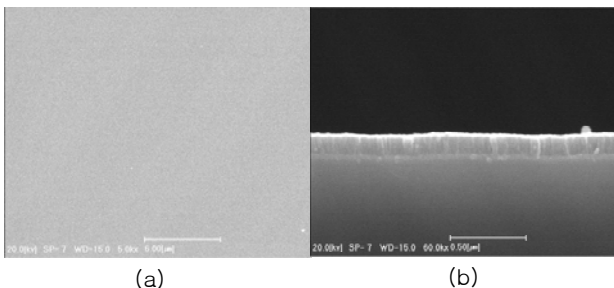


Fig. 2 SEM images of ZnO thin film (a) Surface SEM image, (b) Cross sectional SEM image

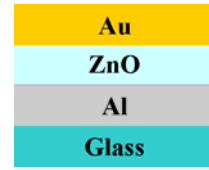


Fig. 3 The schematic diagram of the structure for ZnO Schottky diode

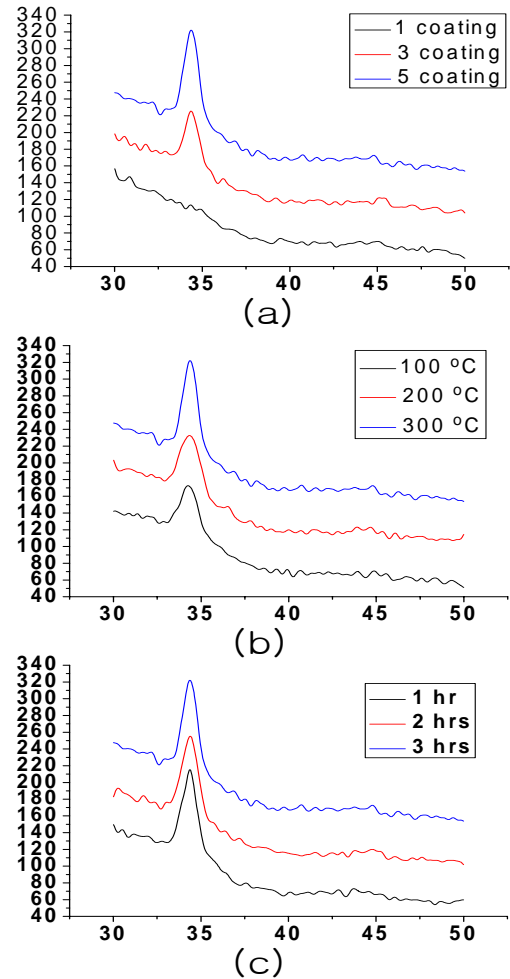


Fig. 4 XRD results of ZnO thin film (a) thickness dependent, (b) annealing temperature dependent, (c) annealing time dependent.

3. 결과 및 고찰

3.1 ZnO 박막의 특성

0.3M 의 ZnO sol 이 각각 1, 3, 5 회 spin coating 된 유리 기판을 annealing 온도 100 °C , 200 °C , 300 °C 에서 1 시간, 2 시간, 3 시간동안 열처리 한결과 나타난 X-ray diffraction 분석결과와 UV-visible spectra 를 Fig. 4 와 Fig. 5 에서 나타내었다. 일반적

으로 ZnO 박막의 결정성장 방향은 가장 낮은 값을 갖는 표면자유에너지의 영향을 받고 그 외에 solvent 의 종류, drying 온도 및 annealing 온도에 영향을 받는다. 특히 drying 온도는 sol 에 포함된 유기물의 분해를, annealing 온도는 박막의 결정 성장에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. Fig. 4 (a)를 보면 1 번 코팅한 박막에서는 결정면을 발견하기 어려우나, 코팅 횟수가 증가함에 따라 (002) 결정면이 발달해가는 것을 알 수 있다. 이는 1 회 코팅으로는 ZnO film 의 두께가 매우 얇아 결정성장이 제대로 이루어지지 않기 때문이다. Fig. 2 의 SEM 이미지에서 볼 수 있듯이 ZnO 박막은 무결점의 매끄러운 표면을 가지고 있으나, 5 번 코팅 후에도 약 120nm 의 두께를 가지기 때문이다. 이 결과는 ZnO 결정성장을 위해서는 일정수준이상의 두께를 충족시켜야 함을 나타낸다. 또한 Fig. 4 (b) 를 통해 annealing 온도의 증가에 따라 (002) 결정면이 크게 성장하고 있음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 4. (c)는 1 시간 이상의 annealing time 은 박막의 결정성에 큰 영향을 주지 않는다는 것을 나타낸다. 많은 연구결과들은 ZnO 결정 성장을 위해 450 °C 이상의 annealing 온도를 요구하고 있지만, Fig 4 는 300 °C 이하의 저온공정에서도 충분히 결정구조를 성장시킬 수 있음을 나타낸다.

Fig. 5 (a)는 3 번 코팅 후의 Fig. 5 (b)는 5 번 코팅 후의 UV-visible spectra 이다. 두 경우 모두 90%에 근접한 투과율을 나타내었으나 5 번 코팅한 경우 가시광선의 단파장 영역대에서 90%이상의 높은 투과율을 나타내었다. 이 결과로부터, annealing 온도와 시간은 박막의 투과율에 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 투과율에 가장 큰 영향을 미치는 변수는 박막두께로서 400~600nm 영역대에서는 5 번 코팅한 경우가 오히려 3 번 코팅한 경우보다 높은 투과율을 보여주었다. 이는 XRD 결과에서도 볼 수 있듯이 더 두꺼운 박막의 결정성장 정도가 더 크기 때문으로 추측된다.

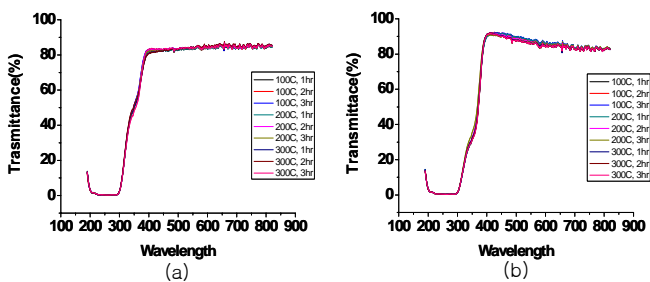


Fig. 5 UV-visible spectra of ZnO thin film (a) 3 coating, (b) 5coating

3.2 ZnO 쇼트키 다이오드의 특성

ZnO 쇼트키 다이오드는 Fig. 3 와 같은 구조로 제작되었다. ZnO 는 약 4.5eV 의 일함수를 가지고 있기 때문에, ZnO 와 Ohmic 접촉을 만들기 위해, 4.3eV 의 일함수를 가지는 Aluminum 을 배면전극으로 선택하였고, 쇼트키 접촉을 만들기 위해 5.1eV 의 일함수를 가지는 Gold 를 반대면의 전극으로 선택하였다. Fig. 6 는 제작된 ZnO 쇼트키 다이오드의 전류밀도-전압 (C-V) 특성을 보여준다. 100 °C 에서 annealing 된 경우 순방향 전류밀도는 2V 하에서 약 74mA/cm² 였으나, annealing 온도를 증가시킴에 따라 점차적으로 증가하여, 300 °C 로 annealing 한 sample 은 약 200 mA/cm² 의 전류밀도를 가졌다. 또한 Fig. 6 을 통해 annealing 온도가 증가하면서, turn on 전압이 점차 작아지는 것을 확인할 수 있다. 100 °C 에서 1 V 에 근접하던 turn on 전압은 300 °C 에서는 0.7~0.8 V 로 줄어들었다. 이러한 영향들은 annealing 온도의 증가에 따라 ZnO 박막의 결정구조가 성장하면서 재료의 electron mobility 를 함께 증가시켰기 때문이다. Fig. 6 을 보면 순방향 전류밀도뿐만 아니라 역방향 전류밀도 또한 증가된 것을 볼 수 있는데, 이는 재료의 전체적인 mobility 가 증가했기 때문이다. 또한 쇼트키 다이오드 제조시 ZnO sol 을 5 번 코팅하여 약 120nm 의 두께를 얻었는데, 그 이유는 5 번 이하의 코팅은 박막의 모든 결점을 막지 못하여 Aluminum 과 gold 사이의 직접 접촉을 유발하고, 5 번 이상의 코팅은 다이오드의 성능을 저하시키기 때문이다. 따라서, ZnO 쇼트키 다이오드는 특성은 두께와 annealing 온도에 큰 영향을 받는다.

4. 결론

본 연구에서는 sol-gel 법으로 제조한 ZnO 박막의 전기적, 광학적 특성을 조사하였으며, ZnO 박막을 이용하여 쇼트키 다이오드를 제조하여 그 특성을 파악하였다.

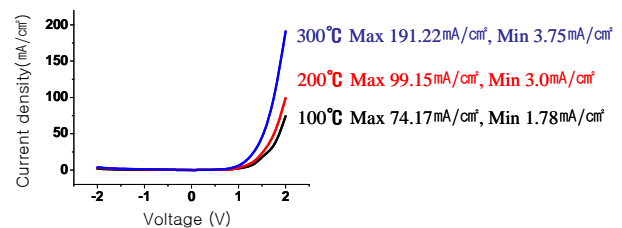


Fig. 6 Temperature dependent Current density-Voltage characteristics of ZnO Schottky diode

1. zinc acetate dihydrate 를 출발물질로하여, 2-methoxyethanol 을 용매로 사용하고, 안정제로서 monoethanolamine 을 사용함으로써 상온에서 안정한 ZnO sol 을 형성할 수 있었고, spin coating 법을 이용하여 코팅횟수에 따라 30~120nm 의 ZnO 박막을 제조할 수 있었다.

2. XRD 분석결과 두께가 증가하고, annealing 온도가 증가할수록 결정화도 증가함을 알 수 있었고, UV-visible spectra 는 오직 두께에 의해 영향받음을 또한 알 수 있었다.

3. Al-ZnO-Au 의 구조로 ZnO sol-gel 법을 이용하여 쇼트키 다이오드를 제작하였다. 두 전극사이의 직접 접촉을 피하고, 최적의 성능을 내기 위해 약 120nm 의 ZnO 박막이 이용되었다.

4. ZnO 쇼트키 다이오드는 annealing 온도의 영향을 크게 받았으며, 온도의 증가에 따라 electron mobility 가 증가하여, 전류의 흐름이 원활해지고, turn on 전압이 작아지는 효과를 나타내었다.

본 논문에서는 300 °C 이하의 온도에서 제작된 ZnO 박막과 쇼트키 다이오드를 소개하였다.

Crystal 구조를 갖는 ZnO 박막을 제조하기 위해 많은 연구들은 450 °C 이상의 annealing 온도를 제시하지만, 광학적 응용이 아닌 쇼트키 다이오드의 제작에 있어서는 300 °C 이하의 공정으로도 충분함을 보였다.

후 기

이 논문은 한국과학재단 산하 창의적연구진흥사업단의 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- (1) Shane O'Brien, L.H.K. Koh, and Gabriel M. Crean, 2008, "ZnO thin films prepared by a single step sol-gel process", *Thin Solid Film*, Vol. 516, pp. 1391~1395
- (2) Yang Zhang, Bixia Lin, Xiankai Sun, and Zhuxi Fu, 2005, "Temperature-dependent photoluminescence of nanocrystalline ZnO thin films grown on Si (100) substrates by the sol-gel process", *Applied Physics Letters*, Vol. 86, pp. 131910-1~131910-3
- (3) Hongxia Li, Jiyang Wang, Hong Liu, Huaijin Zhang, and Xia Li, 2005, "Zinc oxide films prepared by sol-gel method", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 275, pp. e943~e946
- (4) Zhifeng Liu, Zhengguo Jin, Wei Li, and Jijun Qiu, 2005, "Preparation of ZnO porous thin films by sol-gel method using PEG template", *Materials Letters*, Vol. 59, pp. 3620~3625
- (5) P.T. Hsieh, Y.C. Chen, K.S. Kao, M.S. Lee, and C.C.

Cheng, 2007, "The ultraviolet emission mechanism of ZnO thin film fabricated by sol-gel technology", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 3814~3818.

- (6) Suku Kim, B. S. Kang, and F. Ren, 2004, "Sensitivity of Pt/ZnO Schottky diode characteristics to hydrogen", *Applied Physics Letters*, Vol. 84, No. 10, pp. 1698~1700.
- (7) Yonge Cao, Lei Miao, Sakae Tanemura, and Masaki Tanemura, 2006, "Low resistivity p-ZnO film fabricated by sol-gel spin coating", *Applied Physics Letters*, Vol. 88, pp. 251116-1~251116-3.
- (8) B.J. Coppa, R.F. Davis, and R.J. Nemanich, 2003, "Gold Schottky contacts on oxygen plasma-treated, n-type ZnO(0001)", *Applied Physics Letters*, Vol. 82, No. 3, pp. 400~402.
- (9) Yang Zhang, Bixia Lin, Zhuxi Fu, Cihui Liu, Wei Han, 2006, "Strong ultraviolet emission and rectifying behavior of nanocrystalline ZnO films", *Optical Materials*, Vol.28, pp. 1192~1196