

버퍼막 두께 및 버퍼막 열처리 온도에 따른 ZnO/b-ZnO/p-Si(111)의 전기적 특성 변화 및 이종접합 다이오드 특성 평가

허주희 · 류혁현*

인제대학교 나노시스템공학과, 김해 621-749

(2010년 12월 13일 받음, 2011년 1월 18일 수정, 2011년 1월 18일 확정)

본 논문에서는 버퍼막 두께 및 열처리 온도에 따른 ZnO/b-ZnO/p-Si(111) 기반 이종접합 다이오드 전류 특성에 대한 연구가 진행되었고, b-ZnO (ZnO buffer layer) 버퍼막 두께 및 열처리 온도에 따른 p-Si(111) 기판 위에 증착시킨 ZnO 박막의 구조적, 전기적 특성 또한 연구되었다. X-ray diffraction (XRD) 방법을 이용하여 ZnO 박막의 구조적 특성을 측정하였고, semiconductor parameter analyzer를 이용하여 ZnO/b-ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드의 I-V 특성을 평가하였다. XRD 분석 결과 버퍼막 열처리 온도 700°C, 버퍼막 두께 70 nm에서 ZnO 박막은 우세한 (002) 방향의 c-축 배향성을 갖는 육방정계(hexagonal wurtzite) 결정 구조를 나타내었다. 전기적 특성인 운반자 농도, 비저항 값의 경우에는 버퍼막 열처리 온도 700°C, 버퍼막 두께 50 nm에서 우수한 전기적 특성(비저항: $2.58 \times 10^{-4} [\Omega\text{-cm}]$, 운반자 농도: $1.16 \times 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$)을 보였다. 또한 ZnO/b-ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드의 전류 특성은 버퍼막 열처리 온도 700 °C에서 버퍼막 두께가 증가할수록 전류 특성이 향상되는 경향을 보였다.

주제어 : 산화아연(ZnO), 버퍼막, ZnO/b-ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드, X-ray diffraction, Resistivity, Carrier concentration, I-V

I. 서 론

ZnO는 전기적 특성, 광학적 특성 및 플라즈마에 대한 내구성이 우수하고, 가격이 비교적 저렴한 장점을 가지며 넓은 밴드갭(3.37 eV) 그리고 GaN보다 약 2.4배 높은 여기 결합에너지(60 meV)를 가지는 육방정계 울자이트(Hexagonal wurtzite) 결정구조를 가지는 II-VI족 화합물 반도체로, 무독성, 그리고 가시광선 영역에서의 높은 광학적 투과도 특성과 UV (ultraviolet) 파장에서 발광이 가능한 장점을 가진다 [1-3]. 이러한 장점으로 인하여 ZnO는 LED (light emitting diode) [4], photo detector [5], 가스 센서 [6], 태양전지 소자 [7] 등의 분야에서 많은 연구가 진행되고 있으며 향후 차세대 신기능 소자 개발에 커다란 기여를 할 수 있으리라 예상되는 물질이다.

보통 ZnO는 zinc 침입(Zn_i)과 산소 공공(V_o) 등의 자연적인 결함에 의해 보통 n-type의 ZnO가 형성되기 때문에 p-type ZnO의 제작이 힘들다. 이러한 이유들 때문에 이종

접합 구조를 만드는 경우 p-GaN, p-SiC, p-diamond, p-Si 등과 같은 p-type 물질 위에 n-type ZnO를 성장시키고 있다 [8].

실리콘 기판(Si substrate)은 대면적의 기판 크기와 저렴한 가격의 전자소자 등에 쉽게 적용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 Si 기판과 ZnO 사이의 큰 격자상수 차이와 쉽게 실리콘 산화막이 생성되는 이유 때문에 Si 기판 위에 ZnO 박막을 증착시켰을 때 열화된 ZnO 박막이 성장되게 된다. 그리고 높은 온도에서 열처리 시 ZnO 박막과 Si 기판 사이에서의 내부 확산이 일어나게 되어 ZnO 박막의 특성을 떨어뜨리게 된다. 이러한 열화 현상을 해결하기 위해 ZnO 박막과 Si 기판 사이에 버퍼막을 삽입하여 ZnO 박막의 특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다 [9].

ZnO/p-Si 이종접합 다이오드 기반의 발광소자의 소자 특성은 ZnO 박막 성장 결과에 많은 영향을 받는다. 본 논문에서는 ZnO 박막의 특성을 향상시키기 위해 Si 기판과 ZnO 박막 사이에 ZnO 버퍼막을 삽입하여 ZnO와 Si 기판

* [전자우편] hhryu@inje.ac.kr

사이의 격자상수 차이 감소와 열팽창 계수 차이를 감소시킴으로서 좋은 특성의 ZnO 박막 제조를 시도하였다. 버퍼막 두께 및 열처리 온도에 따른 ZnO 박막의 구조적 특성에 대해 연구하였으며 ZnO/b-ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드 구조에서 인가전압에 따른 전류 특성에 대해서도 분석하였다.

II. 실험

ZnO 박막은 ZnO 타겟을 이용하여 RF magnetron 스퍼터링 방법으로 b-ZnO/p-Si(111) 기판 위에 상온에서 성장되었다. ZnO 박막을 성장하기 전, 10, 30, 50 및 70 nm의 네 가지 두께로 p-Si(111) 기판 위에 증착된 b-ZnO (ZnO buffer layer) 버퍼막은 500°C 및 700°C의 온도에서 30분간 질소 분위기로 석영 반응관에서 각각 열처리 되어 준비되었다. 이 때 사용된 p-Si(111) 기판은 $4 \times 10^{-3} - 5.5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ (p+)의 비저항을 가진다. p-Si(111) 기판은 90°C 온도의 피라나 용액으로 15분간 세척되었고, 자연 산화막 제거를 위해 20%의 HF 용액에서 1분간 세척되었다. 이후, 기판은 DI water를 사용하여 초음파세척되었고 질소 가스로 건조하였다. 진공 챔버에 b-ZnO/p-Si(111) 기판을 넣고 초기 공정 압력을 $\sim 10^{-6}$ Torr의 고진공을 유지하였으며 플라즈마 반응 가스인 아르곤(Ar) 가스(18 sccm)를 MFC (mass flow controllers)를 사용하여 챔버 내로 주입하였다. ZnO 박막 성장 시 공정 압력은 3 mTorr, 그리고 RF 파워는 100 W로 고정하였으며 모든 ZnO 박막의 두께는 280 nm로 하였다. 성장이 끝난 ZnO 박막은 질소 분위기의 수평 석영 반응관에서 700°C 온도에서 30분간 열처리 되었다.

다음 Fig. 1은 ZnO/b-ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드 제작 순서를 나타낸 모식도이다. ZnO/b-ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드는 노광 공정, BOE용액을 이용한 선택적 식각을 통해 제작되었고, E-beam evaporator를 이용하여 둥근 모양의 n-전극과 p-전극 (Au(50 nm)/Ti(15 nm))을 형성하였다. 금속전극과 반도체 사이의 저항성 접합(ohmic contact)을 향상시키기 위해 질소분위기의 석영관 반응로에서 350°C의 온도로 5분간 열처리를 해주었다.

성장된 ZnO 박막의 구조적 특성은 XRD (X-ray

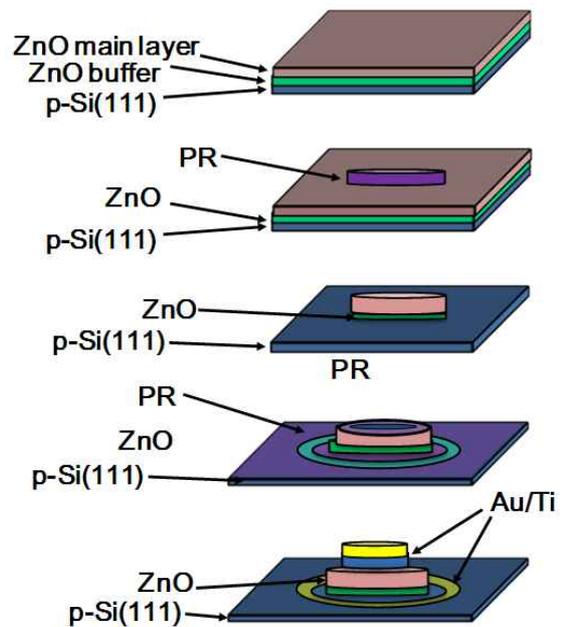


Figure 1. Process flow diagram for ZnO/b-ZnO/p-Si(111) heterojunction diode.

diffraction)를 사용하여 분석하였고 비저항, 운전자 농도 등 전기적 특성은 Van der Pauw법을 적용한 Hall effect measurement system (ECOPIA HMS-3000)을 사용하여 실온에서 측정하였다. 제작된 ZnO/b-ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드의 전류 특성은 semiconductor parameter analyzer를 사용하여 측정하였다.

III. 결과

Fig. 2는 버퍼막의 두께를 10, 30, 50 및 70 nm로 각각 증착시킨 후 500°C와 700°C의 온도에서 열처리한 후 제작된 ZnO/b-ZnO/Si(111) 박막의 XRD 패턴을 나타내었다. 모든 XRD 패턴을 통해 알 수 있듯이 제작된 ZnO/b-ZnO/Si(111) 박막의 우수한 c-축 배향성을 확인할 수 있다. Fig. 3은 XRD (002) 피크 세기와 반치폭(Full Width Half Maximum, FWHM) 값을 나타낸 그래프이다. ZnO 박막의 배향성과 결정성은 회절각 $2\theta=34.45^\circ$ 에서의 (002) 피크 세기 값과 반치폭 값을 조사하여 분석하였다. ZnO의 배향성을 조사한 결과 버퍼막 열처리 온도 500°C에서는 버퍼막 두께 50 nm에서 가장 높은 (002) 방향의 피크 세기를 보이는 것을 알 수 있다. 그리고 버퍼막 두께 증가에 따라

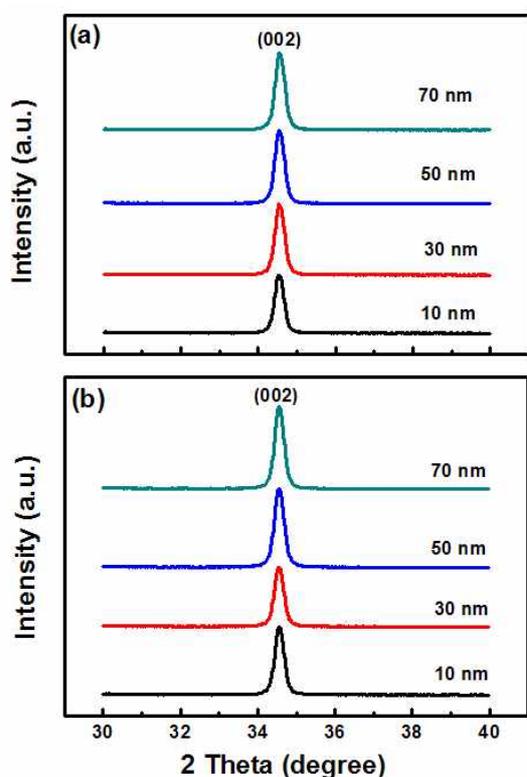


Figure 2. XRD spectra of ZnO film with various ZnO buffer layer thicknesses: (a) 500°C, and (b) 700°C.

전체 박막의 반치폭이 감소하는 것을 나타내고 있는데 이는 두께 증가에 따라 전체 박막의 결정립 크기가 커지고 결정립계의 밀도가 작아져서 결정성이 좋아지는 것으로 판단된다. (002) 피크 세기가 50 nm에서 제일 크고 다른 곳에서는 거의 같은 값을 보이는 것은 전체 박막의 결정립의 c 축 방향으로의 배향성이 50 nm에서 제일 좋은 것으로 해석된다. 버퍼막 열처리 온도 700°C의 경우에는 버퍼막의 두께 30 nm에서 가장 낮은 (002) 방향의 피크 세기를 보이다가 그 이상의 버퍼막 두께에서는 두께가 증가함에 따라 피크 세기도 증가한다. 반치폭 값의 경우는 버퍼막 두께 30 nm 조건에서 가장 큰 값을 보이다가 버퍼막 두께가 50 nm 이상으로 증가하는 경우 감소하는 결과를 나타내고 있다. 700°C의 경우 (002) 피크 세기와 반치폭 값이 반대되는 경향을 나타내고 있는데, 700°C 열처리 온도와 버퍼막 두께 70 nm에서 가장 큰 (002) 피크 세기와 가장 작은 반치폭 값을 가지고 있음을 알 수 있으며 이 조건에서 성장된 ZnO 박막이 가장 우수한 구조적 특성을 가진다는 것을 알 수 있다.

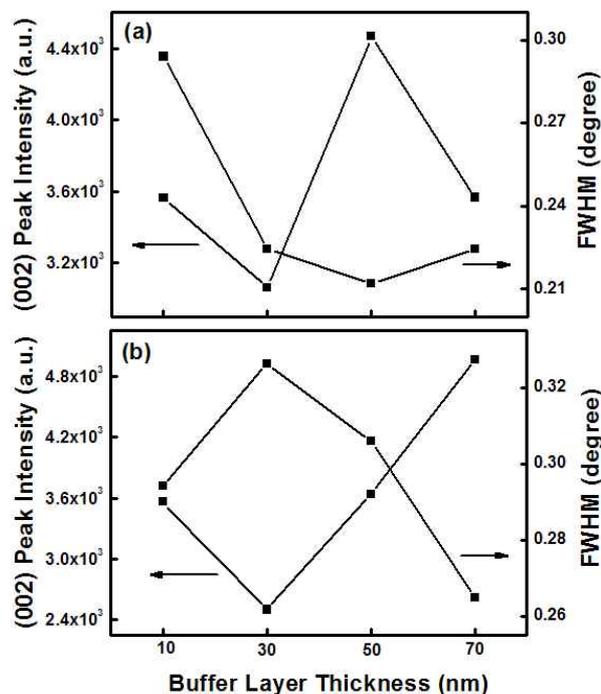


Figure 3. XRD (002) peak intensity and FWHM of ZnO film with various ZnO buffer layer thicknesses: (a) 500°C, and (b) 700°C.

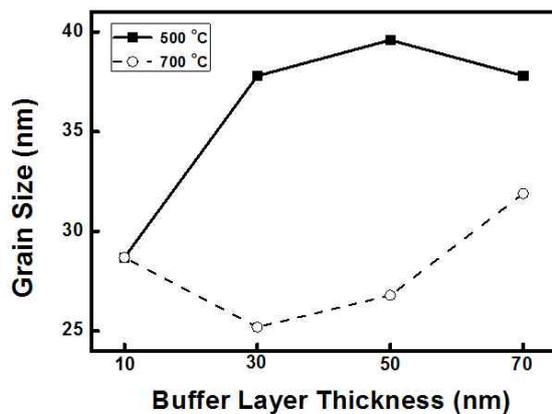


Figure 4. Mean grain size of ZnO film with various ZnO buffer layer thicknesses.

Fig. 4는 버퍼막 두께에 따른 ZnO 박막의 평균 결정크기를 나타낸 그래프이다. ZnO 박막의 결정크기는 Scherrer's formula에 의해 계산되었다 [10,11].

$$D = C\lambda / (B\cos\Theta)$$

여기서, D는 평균결정크기, λ는 x-ray 파장(Cu Kα = 0.154 nm), B는 측정된 반치폭, Θ는 bragg diffraction angle, 그리고 C는 correction factor로 0.9이다. 버퍼막

열처리 500°C의 경우 버퍼막의 두께 10, 30, 50 및 70 nm에서 각각 28.7, 37.8, 39.6 및 37.8 nm의 결정크기를 가지고, 700°C의 경우에는 버퍼막 두께 10, 30, 50 및 70 nm에서 각각 28.7, 25.2, 26.8 및 31.9 nm의 결정크기를 나타내고 있다. 전반적으로 버퍼막 두께가 증가 할수록 결정 크기가 증가함을 알 수 있다. 500°C 경우 버퍼막의 두께가 증가함에 따라서 ZnO 성장을 위한 핵생성 자리를 제공하게 되어 (002) 방향의 성장이 잘 이루어지나 버퍼막 두께가 더 두꺼워지는 상황에서는 핵생성 자리 밀도가 다시 감소하게 되어 (002) 방향의 성장이 다시 감소하는 것으로 판단된다 [12]. 그러나 700°C 경우에는 높은 열처리 온도에 의해 버퍼막의 재결정이 일어나고 이를 통해 더 많은 핵생성 자리를 제공함으로써 버퍼막 두께가 두꺼워질수록 더 큰 (002) 방향의 성장이 이루어지는 것으로 판단된다 [13].

ZnO 박막의 비저항 값과 운반자 농도와 같은 전기적 성질은 Van der Pauw법을 이용한 Hall effect 측정 장치를 사용하여 실온에서 측정하였다. Fig. 5는 b-ZnO 버퍼막 두께에 따른 ZnO 박막의 운반자 농도 및 비저항 값을

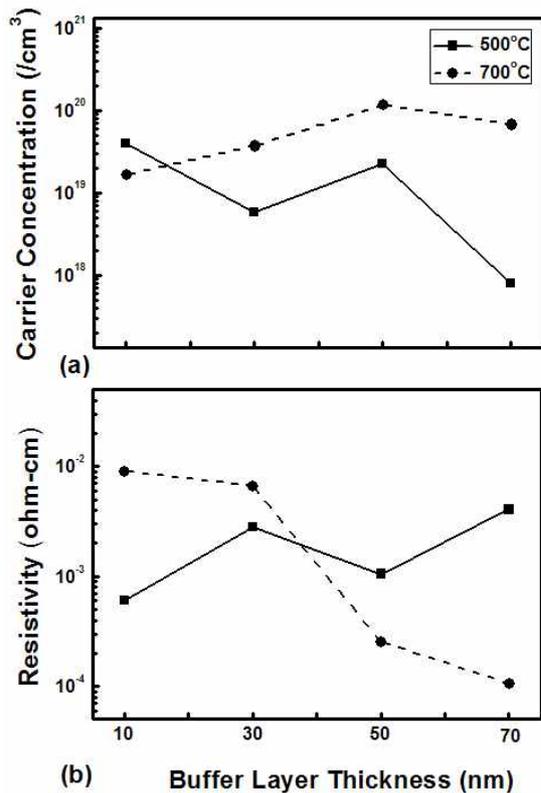


Figure 5. Electrical properties of ZnO film with various ZnO buffer layer thicknesses: (a) carrier concentration, and (b) resistivity.

나타내고 있다. 버퍼막 열처리 온도 500°C에서는 버퍼막 두께가 증가할수록 비저항 값이 다소 높아지는 특성을 보였으나 700°C에서는 버퍼막 두께가 증가 할수록 비저항 값이 낮아져서 버퍼막 두께 50 및 70 nm에서 약 2.5×10^{-4} [Ω -cm] 정도의 낮은 비저항 값을 나타내었다. 운반자 농도의 경우에는 열처리 온도 500°C에서는 버퍼막 두께가 증가함에 따라 농도값은 조금씩 감소하는 경향을 나타내었으나 온도 700°C에서는 버퍼막 두께가 증가함에 따라 50 nm까지 증가하다가 70 nm에서는 다시 감소하는 결과를 나타내고 있다. 버퍼막 열처리 온도 500°C와 700°C 조건에서 나타나는 ZnO 박막의 이러한 전기적 특성 차이는 버퍼막 열처리 효과에 의해 ZnO 박막의 구조적, 전기적 성질이 의존한다는 것을 보여주는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 버퍼막 두께에 따른 ZnO/b-ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드의 전류특성을 나타내었다. ZnO/b-ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드의 전류 특성을 파악하기 위해 ZnO 박막과 Si(111) 기판 위에 Au/Ti 전극을 형성시키고 저항성 접촉임을 확인하였고 전류특성은 semi-conductor parameter analyzer를 사용하여 측정하였다.

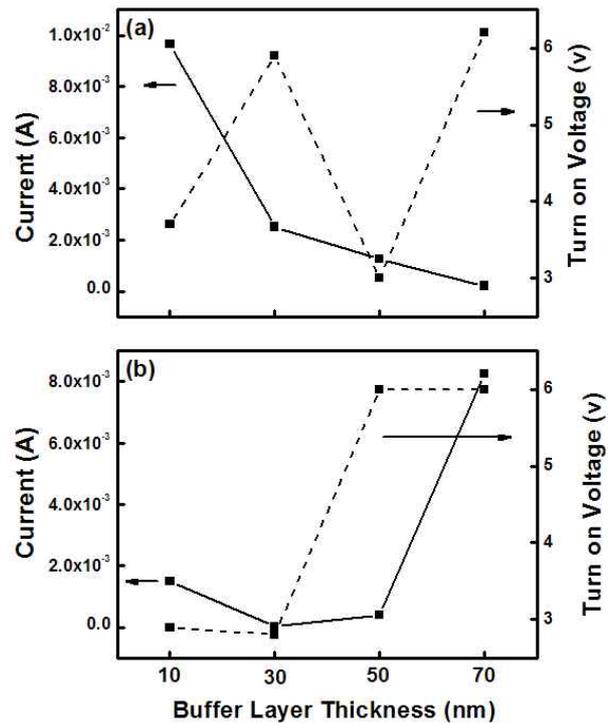


Figure 6. I-V characteristics of ZnO/b-ZnO/p-Si(111) with various ZnO buffer layer thicknesses: (a) 500°C, and (b) 700°C.

Fig. 6은 항복 전압(breakdown voltage)까지 전압을 인가하였을 때 버퍼막 두께에 따른 I-V 특성을 나타낸 것으로 버퍼막 열처리 온도 500°C에서는 버퍼막 두께가 증가할수록 인가된 전압에 따른 전류의 세기가 감소되는 특성을 보였고, 700°C의 경우에는 버퍼막 두께가 증가할수록 전류 세기가 증가되는 경향을 보였다. 버퍼막 열처리 온도 500°C와 700°C 조건에서 ZnO/b-ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드의 인가전압에 따른 전류 특성이 차이가 나는 것은 앞서 언급된 것처럼 고온에서의 버퍼막 열처리 효과에 의해 ZnO 박막의 구조적, 전기적 특성이 변하여 나타나는 것으로 판단된다. 버퍼막 열처리 온도 500°C에서는 문턱 접압(turn on voltage)의 경향성을 찾아 볼 수 없었으나 버퍼막 열처리 700°C에서는 버퍼막 두께의 영향을 받아 두께가 증가함에 따라서 2.8 V에서 6 V로 증가하는 특성을 보였다.

IV. 결 론

ZnO/b-ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드 소자의 특성은 ZnO 박막의 특성에 의해 큰 영향을 받는다. ZnO 박막의 특성을 향상시키기 위해 Si 기판과 ZnO 박막 사이에 b-ZnO (ZnO buffer layer) 버퍼막을 삽입하고 버퍼막 열처리 온도 및 버퍼막 두께에 따른 구조적, 전기적 특성들을 조사하였고 그 후 제작된 ZnO/b-ZnO/p-Si(111) 다이오드 소자의 전류 특성을 측정하였다. XRD 분석결과 버퍼막 열처리 온도 700°C, 버퍼막 두께 70 nm에서 ZnO 박막은 (002) 방향의 우세한 c-축 배향성을 갖는 육방정계(hexagonal wurtzite) 결정 구조를 가지는 것으로 나타났다. 버퍼막 두께가 증가하면 ZnO 박막 결정 크기가 증가하는 경향을 보였으며, 전기적 특성인 운반자 농도, 비저항 값을 비교한 결과 버퍼막 열처리 온도 700°C, 두께 50 nm 버퍼막 위에 성장된 ZnO 박막에서 가장 우수한 전기적 특성(비저항: 2.58×10^{-4} [Ω -cm], 운반자 농도: 1.16×10^{20} [cm^{-3}])을 보였다. ZnO/b-ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드의 전류 특성은 온도 500°C에서는 버퍼막 두께가 증가할수록 전류 특성이 열화되는 특성을 보였으나 700°C의 경우에는 버퍼막 두께가 증가할수록 전류 특성이 향상되는 경향을 보였다. 본 연구에서는 ZnO 버퍼막 삽입을 통해 향상된 박막의 구조적, 전기적 특성을 얻었으며, ZnO/

b-ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드의 전류 특성 향상을 확인할 수 있었다.

V. 감사의 글

본 연구는 지식경제부 및 정보통신진흥원의 대학 IT 연구센터 지원 사업의 연구결과로 수행되었음(NIPA-2010-C1090-1021-0015).

참고문헌

- [1] Y. Zhang, G. Du, X. Yang, B. Zhao, Y. Ma, T. Yang, H. C. Ong, D. Liu, and S. Yang, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, 755 (2004).
- [2] Simon L. King, and J. G. E. Gardeniers, *Appl. Surf. Sci.* **96**, 811 (1996).
- [3] Y. L. Liu and Y. C. Liu, *Appl. Phys. B* **322**, 1, 31 (2000).
- [4] T. Soki, Y. Hatanaka, and D. C. Look, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3257 (2000).
- [5] J. P. Kar, S. N. Das, J. H. Choi, Y. A. Lee, T. Y. Lee, and J. M. Myoung, *J. Cryst. Growth* **311**, 3305 (2009).
- [6] A. M. Gaskov and M. N. Rumyantseva, *Russ. J. Appl. Chem.* **74**, 440 (2001).
- [7] U. Rau and M. Schmidt, *Thin Solid Films* **387**, 141 (2001).
- [8] J. H. Lee, J. Y. Lee, J. J. Kim, H. S. Kim, N. W. Jang, W. J. Lee, and C. R. Cho, *J. Korean Phys. Soc.* **56**, 1, 429 (2010).
- [9] J. Y. Lee, C. R. Kim, J. H. Heo, C. M. Shin, J. H. Park, T. M. Lee, H. Ryu, J. H. Chang, C. S. Son, B. C. Shin, W. J. Lee, S. T. Tan, J. L. Zhao, and X. W. Sun, *J. Korean Phys. Soc.* **55**, 6, 2556 (2009).
- [10] S. T. Tan, B. J. Chen, X. W. Sun, and W. J. Fan, *J. Appl. Phys.* **98**, 013505 (2005).
- [11] J. Song and S. Lim, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 596

(2007).

[12] Y. Zhang, G. Du, B. Liu, H. C. Zhu, T. Yang, W. Li, D. Liu, and S. Yang, *J. Cryst. Growth.* **262**, 456 (2004).

[13] C. R. Kim, J. Y. Lee, C. M. Shin, J. Y. Leem, H. Ryu, J. H. Chang, H. C. Lee, C. S. Son, W. J. Lee, W. G. Jung, S. T. Tan, J. L. Zhao, and X. W. Sun, *Solid State Commun.* **148**, 395 (2008).

Dependence of the Diode Characteristics of ZnO/b-ZnO/p-Si(111) on the Buffer Layer Thickness and Annealing Temperature

Jooheo Heo and Hyukhyun Ryu*

Department of Nano Systems Engineering, Inje University, Gyeongnam 621-749

(Received December 13, 2010, Revised January 18, 2011, Accepted January 18, 2011)

In this study, the effects of ZnO buffer layer thickness and annealing temperature on the heterojunction diode, ZnO/b-ZnO/p-Si(111), were reported. The effects of those on the structural and electrical properties of zinc oxide (ZnO) films on ZnO buffered p-Si (111) substrate were also studied. Structural properties of ZnO thin films were studied by X-ray diffraction and I-V characteristics were measured by a semiconductor parameter analyzer. ZnO thin films with 70 nm thick buffer layer and annealing temperature of 700°C showed the best c-axis preferred orientation. The best electrical property was found at the condition of buffer layer annealing temperature of 700°C and 50nm thick ZnO buffer layer (resistivity: 2.58×10^{-4} [Ω -cm], carrier concentration: 1.16×10^{20} [cm^{-3}]). The I-V characteristics for ZnO/b-ZnO/p-Si(111) heterojunction diode were improved with increasing buffer layer thickness at buffer layer annealing temperature of 700°C.

Keywords : ZnO, Buffer layer, ZnO/b-ZnO/p-Si(111) heterojunction diode, X-ray diffraction, Resistivity, Carrier concentration, I-V

* [E-mail] hhryu@inje.ac.kr