

논문 15-1-3

PLD 방법에 의해서 증착된 ZnO 박막의 전기적 특성 및 접합 특성에 관한 연구

Electrical Characterization and Metal Contacts of ZnO Thin Films Grown by the PLD Method

강수창, 신무환
(Soo-Chang Kang and Moo-Whan Shin)

Abstract

In this study, metal/ZnO contacts were thermally annealed at different temperatures (as-dep., 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C) for the investigation of electrical properties, and surface and interface characteristics. The analysis of the element composition and the chemical bonding state of the surface was made by the XPS(X-ray photoelectron spectroscopy). An attempt was made to establish the electrical property-microstructure relationship for the (Ti, Au)/ZnO. The Ti/ZnO contact exhibits an ohmic characteristics with a relatively high contact resistance of $4.74 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}^2$ after an annealing at 400°C. The contact showed a schottky characteristics when the samples were annealed at higher temperature than 400°C. The transition from the ohmic to schottky characteristics was contributed from the formation of the oxide layers as was confirmed by the peaks for O-O and Ti-O bondings in XPS analysis. For the Au/ZnO contact the lowest contact resistance was obtained from the as-deposited sample. The resistance was slowly increased with annealing temperature up to 600°C. The ohmic characteristics were maintained even for 600°C annealing. The XPS analysis showed that the Au-O intensity was dramatically decreased with temperature above 600°C.

Key Words : ZnO (zinc oxide), TLM (transmission line measurement), Current-voltage, XPS (x-ray photoelectron spectroscopy), Band bending

1. 서론

ZnO(zinc oxide) 박막은 압전 효과와 광전학적 성질이 우수하여, 투명 전극, SAW 소자(surface acoustic wave device)나, 음향-광학소자(acousto-optic device) 등 방대한 응용범위를 가지고 있으며 여러 분야에서 그 응용 가능성이 기대

되는 소재이다. ZnO는 성장 직후 n형 전도성을 가지는 육방정계(a = 3.2495 Å, c = 5.2069 Å)의 wurtzite 구조를 갖는 직접 천이형 소재로서 완전한 구조에 도핑이 되지 않았을 경우, 비저항이 약 $10^8 \Omega \text{cm}$ 정도이고, 그 에너지 갭이 상온에서 3.37 eV 정도인 투명한 결정질 박막이며, 이러한 큰 에너지 갭으로 인하여 UV(ultraviolet)에 해당하는 발광 특성이 가능하다. 거대한 시장성의 잠재력 때문에 소자 품위의 ZnO 에피택시 박막 기술을 위하여 세계적으로 많은 연구가 진행되고 있으며, 특히 최근에는 GaN, ZnSe 등 III-V족 반도체와 II-VI족 반도체들의 발광으로 ZnO의 전계 발광 소자의

명지대학교 세라믹공학과
(경기도 용인시 남동 38-2,
Fax : 031-330-6457

E-mail : sckang@mju.ac.kr)

2001년 10월 15일 접수, 2001년 11월 12일 1차심사완료
2001년 12월 2일 2차심사완료

응용 가능성으로도 주목받기 시작하고 있다. 에피층 성장을 위한 기판으로는 사파이어와 Si이 쓰이고 있으며, 최근 일본과 미국의 연구그룹에서는 높은 격자상수 차이(18.4 %)에도 불구하고 사파이어 기판 위에 ZnO 박막을 성장시켜서 UV photoluminescence와 같은 광학적 발광특성을 얻었다 [1-4]. 이러한 우수한 물성의 ZnO가 전자·광전자 소자로 사용되기 위하여서는 무엇보다 이 재료의 표면상태와 이에 따르는 접합특성에 관한 체계적인 분석이 전제되어야 한다. 일반적으로 반도체 소재의 표면결함은 밴드갭 내에서 페르미 준위를 고정시킴으로 반도체와 접합을 이루는 금속의 일함수에 관계없는 일정한 장벽높이(barrier height)를 형성하여 소자의 전류-전압 특성을 좌우할 수 있는 결합 센터(recombination center)로 작용된다[5]. 비교적 큰 밴드 갭을 가지는 ZnO에서는 쉽게 트랩(trap) 준위가 형성되어, 전자-정공의 재결합을 이용함으로써 전계발광 소자의 응용가능성으로도 주목받기 시작하고 있지만 정작 그 표면상태 특성에 대한 구체적인 보고는 아직 전무한 상태이다. 또한 ZnO는 물성적으로 밴드갭이 크기 때문에 높은 에너지 장벽으로 인하여 낮은 접촉저항의 구현은 상대적으로 용이하지 않으며 ZnO 소재를 이용한 소자제작에 있어서 중요한 과제가 되고 있다. 소자에 있어서 오믹 접합은 칩 안의 개별소자들뿐 아니라, 이들을 외부회로와 연계시키고 있으며, 낮은 접촉저항을 갖고 소자의 활성층간에서 발생하는 전압강하보다도 훨씬 적은 값의 전압강하로서 필요한 전류를 공급할 수 있어야 한다. 하지만 지금까지의 ZnO에 대한 연구보고는 대부분 박막 성장에 관한 것이며 소자개발을 위한 ZnO와의 금속 접합의 전기적 특성이나 표면상태의 화학적 결합에 관하여 고찰한 보고는 전무한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 PLD(pulsed laser deposition) 방법으로 증착된 ZnO 샘플에 대하여 각각 Ti와 Au 금속박막을 증착한 후, 서로 다른 온도(as-dep., 400, 600, 800, 1000℃)에서 열처리하여 샘플의 전류-전압 특성을 분석하였다. 아울러 XPS를 사용하여 표면 및 계면에 대한 화학적 결합 상태를 분석하여 이의 미세 구조적 해석을 시도하고자 하였다.

2. 실험

본 연구를 위하여 사용된 ZnO 샘플은 PLD법으

로 사파이어(α -Al₂O₃) (001) 기판 위에 증착되었던 에피택셜한 ZnO 박막의 홀 측정(Hall measurement) 분석 결과 비저항 값이 0.859 Ωcm 이고, 운반자(n) 농도는 약 $4.7 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 임을 확인하였다. 이렇게 성장된 ZnO 샘플 위에 전자빔 증착기를 이용하여 3000 Å 두께의 Ti 박막을 약 10^{-6} torr의 압력 하에서 증착하여 Ti/ZnO 접합을 구현하였고, Au/ZnO 접합은 열증착기를 사용하여 제작되었다. 금속 증착 시에 Al 웨도우 마스크를 이용하여 원하는 직사각형의 TLM(transmission line measurement) 패턴을 얻었다. 이때, 직사각형 패턴의 크기는 $500 \times 200 \mu\text{m}$ 이며 일련의 패턴들이 150 ~ 390 μm 사이의 거리를 두고 한 세트를 이루게 하여 접촉 패턴의 거리에 따른 접촉저항의 변화를 조사하였다. Ti, Au/ZnO 접합에 대한 열처리하는 미리 가열된 튜브형 노에서 서로 다른 샘플에 대하여 각각 400, 600, 800, 그리고 1000 °C의 열처리 온도에서 20 분 동안 수행하였고, 열처리 동안에는 Ar(99.999 %)을 계속해서 흘려주어 비활성 분위기를 유지하였다. 열처리 온도 변화에 따른 금속/ZnO 접합간의 특성 분석을 위하여 전류-전압 측정기(HP 4145B PA meter)로부터 접촉 비저항을 구하였고, 열처리 효과에 따른 계면의 원소 조성 및 화학적 결합 상태를 관찰하기 위하여 XPS 분석(EscaLab MK 2, VG scientific LTD)실험을 각각 다른 온도에서 열처리된 샘플과 as-deposit된 샘플에 대하여 수행하였다. XPS 분석시에 광방출(photoemission) 챔버의 기본 압력은 최소 1×10^{-9} torr 이하의 초고진공상태를 유지하여 실험 중에 오염 물질의 흡착 등을 배제하였으며 방출 전자의 해상도는 Mg K_α non-monochromated X선 소스(E = 1253.6 eV)이고, 시편과 전자검출기가 이루는 각은 90°, 방출 전류는 20 mA, 양극 전압은 15 kV 로 유지되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 as-dep. 및 400 °C에서 열처리된 Ti/ZnO 접합 샘플에 대하여 TLM 패턴들간의 거리에 따른 전체저항 값 변화를 나타낸 그래프이다. 거리 L_i을 갖는 접촉 패드간의 전체저항 R_i는 다음 식을 이용하여 계산할 수 있다[6].

$$R_i = 2 R_c + R_s \left(\frac{L_i}{W} \right) \quad (1)$$

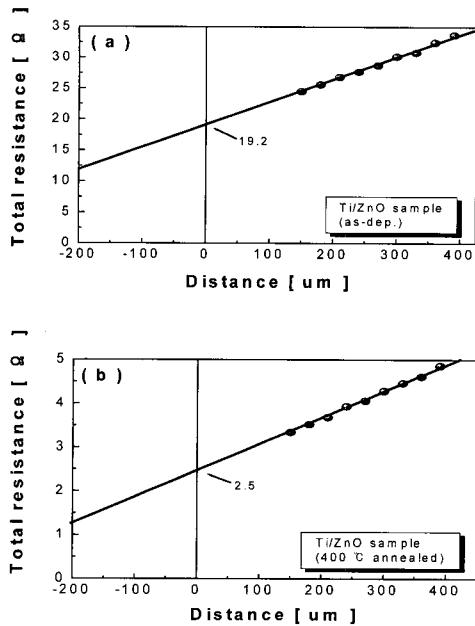


그림 1. Ti/ZnO 샘플의 거리에 따른 총 저항값의 변화 : (a) as-deposited (b) 400 °C의 열처리 온도.

Fig. 1. (a) The variation of contact resistivity as a function of the TLM spacing between the Ti/ZnO patterns: a) as-deposited and (b) annealed at 400°C.

여기서, R_s 는 접합 아래의 면저항(sheet resistance)이고 R_c 는 접촉저항(contact resistance)을 나타낸다. 각각의 접합은 폭 W 와 길이 L_c 를 갖는다. R_s 와 L 의 곡선에서 x 축 절편은 $-2R_cW/R_s$, y 축 절편은 $2R_c$, 그리고 기울기는 R_s/W 이다. x 축 절편은 전류가 접합의 모서리로부터 거리 L_T 에서 금속으로부터 반도체까지 전이되어짐을 나타내기 때문에 전이 길이(transfer length) $L_T(=R_cW/R_s)$ 로 정의되어진다. 이때

$$L_T = \sqrt{\frac{\rho_c}{R_s}} \quad (2)$$

여기서, 접촉비저항(specific contact resistance) ρ_c 는 $\rho_c = W_2R_c^2/R_s$ 이다[7]. 열처리 온도 변화에 따른 전류-전압 측정 결과, as-dep. 샘플에 비해 400 °C에서 열처리된 샘플에서 더 낮은 접촉저항

($4.74 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}^2$)을 나타내었다. 600 °C의 열처리 온도에서는 옴이 아닌 쇼키 특성을 나타내기 시작하였다 (그림 2(a)). 이와 같이 열처리 온도를 증가시킴으로 인해 옴 형태의 곡선에서 정류 곡선을 나타내는 전류-전압 특성은 일반적으로 금속-전도성 활성층 사이에 비의도적인 불순물의 첨가나 금속과 ZnO 박막간의 상호반응에 의한 새로운 절연물의 형성에 따른 접합계면에서 생성된 전위장벽 크기가 높게 형성된 경우이다. 일반적으로 금속의 표면에 전자를 끌어내는 방향으로 큰 전계가 가해질 때에 방출 전자량이 그 금속온도에 대응하는 열전자 방출량보다 많지 않으면 금속/반도체 접합의 전계 전송 기구가 쇼키 효과에 의하여 지배를 받게 된다. 이 때에 유도되는 쇼키 전류와 전계장과의 상관관계는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$I = A^* T^2 \exp \left[-\phi_B + \sqrt{\frac{E}{aT}} \right] \quad (3)$$

이때 A^* 는 Richardson 상수, a 는 상수이며, E 는 전계장의 세기이고 ϕ_B 는 장벽높이를 나타낸다.

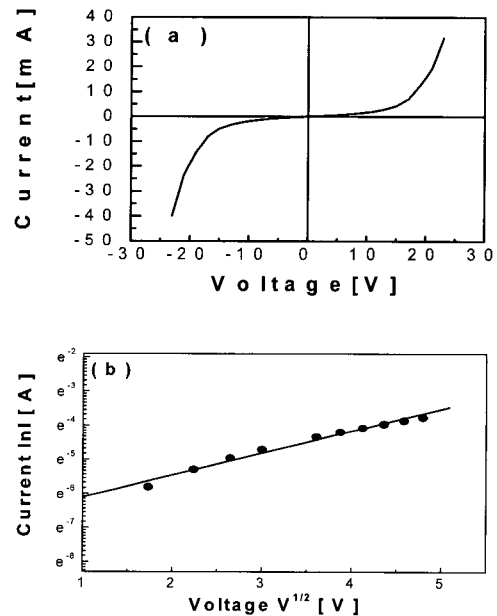


그림 2. 600°C에서 열처리된 Ti/ZnO 샘플에 대한 (a) 전류-전압 특성과 (b)쇼키특성 그래프.
Fig. 2 (a) I-V characteristics (b) Schottky plot for Ti/ZnO sample annealed at 600 °C.

실제의 경우에 샘플에 가해지는 전기장의 방향으로 거리가 일정하므로 위의 식에서 전기장 대신에 전압을 대치할 수 있으며 양변에 로그를 취할 경우 $\ln I$ 와 \sqrt{V} 는 선형적 관계임을 알 수 있다. 그림 2(b)는 전류-전압의 지수적 상관관계를 보여주고 있으며, 전압의 제곱근에 지수전류가 선형적으로 비례함을 나타냄으로써 쇼키 효과가 600 °C에서 열처리된 시료의 전류-전압특성을 지배함을 알 수 있다. 쇼키 특성으로 변환된 600 °C에서 열처리된 Ti/ZnO 샘플의 순방향 특성 중 장벽 높이는 다음과 같은 식으로 구해질 수 있다[8].

$$\phi_B = \frac{kT}{q} \ln \frac{A^* T^2}{J_s} \quad (4)$$

여기서, k 는 볼츠만 상수이며 J_s 는 포화전류 밀도이고, T 는 절대온도, A^* 는 리차드슨 상수이다. 위의 식으로 600 °C의 열처리 온도에서 Ti/ZnO 접합에 대해 계산된 쇼키 장벽높이의 계산을 위하여 A^* 는 약 $32A/cm^2K^2$ ($A^* = 4\pi q m^*k^2/h^3$, 여기서 $m^* \sim 0.27m_0$) 값을 사용하였다[9]. 이때 구해진 장벽높이는 약 1.782 eV의 값을 나타내었다. Ti/ZnO 접합으로 인해 형성된 이론적인 장벽높이와 비교하였을 때 상당히 큰 장벽높이 값을 나타내는데 이는 금속과 ZnO 접합사이에서 전류 전송 기구를 지배하는 계면상태가 존재함을 나타낸다. 쇼키 접합 형성에 있어서, 표면상태, 오염물질, 그리고 표면층의 결함들은 장벽높이와 누설전류에 영향을 미친다. 또한, 금속/ZnO 접합에서, 화학적 공정에 의해 생산된 고저항층의 산화물이 계면에 존재한다는 것이 거의 당연한 것으로 나타난다[10]. 이러한 비의도적으로 생성된 계면상태의 존재는 인가된 전압에 따라 이동하는 캐리어들을 트랩(trap)하는 장벽 역할을 하여 상대적인 저항값의 증가를 초래하여 순방향 특성을 저하시키는 것으로 나타났다. 한편 800 °C 및 1000 °C에서의 열처리 후에는 Ti/ZnO 접합과 Au/ZnO 접합 모두 증착된 금속면과 ZnO를 광학현미경으로 구분하기 어려운 정도로 샘플 자체의 손상이 심하여 전기적 측정이 불가능하였다. 이는 높은 증기압을 갖는 ZnO 내의 Zn가 온도가 증가함에 따라 샘플에서 이탈하거나 금속과의 심한 상호확산으로 인한 현상으로 해석할 수 있다.

Au/ZnO 접합의 경우에도 Ti/ZnO 접합과 같이 서로 다른 온도(as-dep., 400, 600, 800, 1000 °C)에

서 열처리 후 전기적 특성분석 및 XPS를 이용한 화학적 분석을 실시하였다. 그림 3(a), (b), (c)는 각각 as-dep. 샘플, 400 °C 및 600 °C에서 열처리된 샘플에 대한 TLM 결과를 나타내고 있다. 그림에서 보는 것과 같이 이 온도구간에서 관찰된 Au/ZnO접합은 옴릭 접합을 나타내었으며 이 중 As-dep. 샘플에서 가장 낮은 접촉저항($6.95 \times 10^{-3} \Omega cm$)을 얻었다.

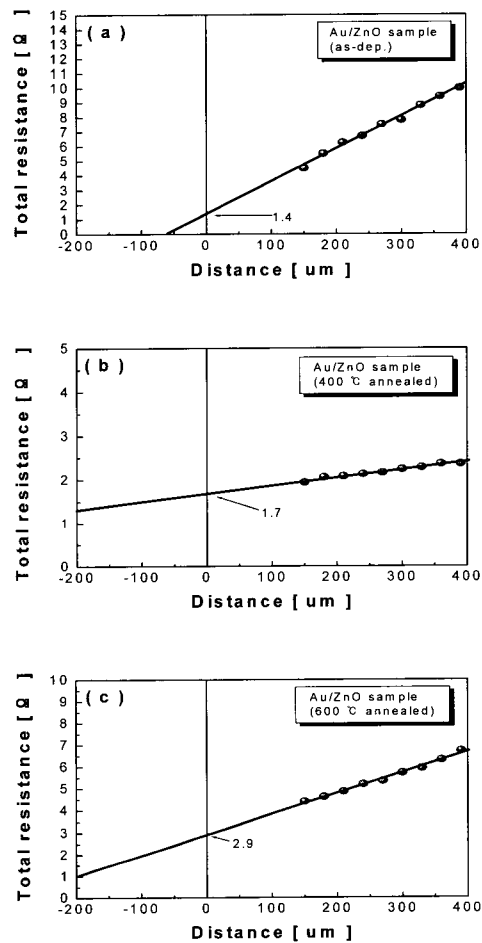


그림 3. Au/ZnO 샘플의 거리에 따른 총 저항값의 변화 : (a) as-dep., (b) 400 °C 열처리된 샘플 (c) 600 °C 열처리된 샘플.

Fig. 3. (a) The variation of contact resistivity as a function of the TLM spacing between the Au/ZnO patterns: a) as-dep., (b) annealed at 400 °C and (b) 600 °C.

열처리 온도가 증가함에 따라 저항값은 400 °C 열처리된 샘플의 경우 $8.55 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}^2$, 600 °C 열처리된 샘플의 경우 $1.50 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}^2$ 로서 열처리 온도가 증가할 수록 그 값이 계속해서 증가하는 경향을 보였다. 800 °C와 1000 °C에서 고온에서의 열처리된 샘플의 경우에는 심한 계면의 손상으로 인하여 전기적 특성의 측정이 불가능하였다. 금속과 ZnO 박막의 접합 표면과 계면관찰을 위하여 XPS 분석을 수행하였다. 분석을 위해 증착된 Ti 금속의 두께를 수십 Å로 얇게 증착하였다. 분석을 통해 얻어진 O 1s, C 1s, Zn 2p_{3/2}, Ti 2p 피크의 분석은 정량적인 접근을 위해 curve fitting과 피크를 분리하여 표면 내 결합상태의 변화를 비교하였다. 결합상태의 해석은 분리된 피크의 상대적인 결합에너지 크기와 FWHM(Full Width Half Maximum)을 일치시키고 가우시안(gaussian) 분포를 근사하여 이루어졌다. 그림에서 표기된 실선은 각각의 성분 에 대한 core level 스펙트럼을 나타내고 점선은 curve fitting을 통해 분리된 피크를 나타낸다. 열처리에 따른 각 결합의 안정도를 비교하기 위해서 결합 정도를 온도에 따른 스펙트럼의 면적을 계산하여 정량화 하였다.

그림 4(a) ~ (e)는 각각의 열처리 온도에 따른 Ti/ZnO 접합 계면에서 얻어진 core level 스펙트럼이다. ZnO 박막은 그 표면이 불안정하여 공기, 습

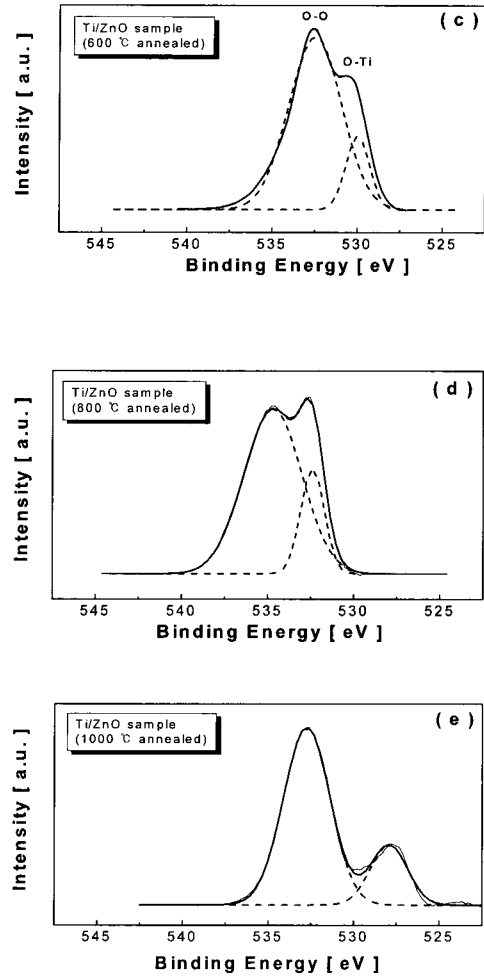
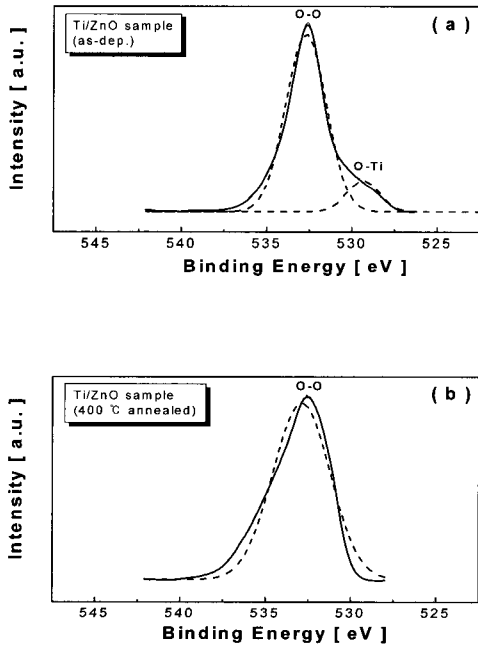


그림 4. 각각의 열처리 온도에 따른 Ti/ZnO 접합 계면 core level의 스펙트럼 : O 1s.

Fig. 4. Core level spectra of O 1s for Ti/ZnO contact interfaces annealed at different temperatures.

기 그리고 빛에 의해 전기적 특성들과 같은 성질이 크게 변화된다.

분석 시 시료에서 검출되는 C 원소는 증착을 시키는 도중이나 열처리 시 비의도적으로 포함되었고, O 원소는 시료의 분석을 위하여 이동하는 동안 시료의 공기 노출에 의해 시료의 표면에 형성하여 특성 분석 시 같이 검출되어진 것으로 판단된다. 비의도적으로 첨가된 미소한 표면의 O 원자와 Ti 원자와의 반응으로 as-dep. 샘플의 경우 (그림

4(a)) 접촉저항에 영향을 미쳤지만 400 °C의 열처리 온도에서는 Ti 원자의 O 원자와의 반응보다는 우세한 ZnO 박막간의 상호 혼합에 따른 접합으로 Ti-O 피크가 극소해져서 (그림 4(b)) 400 °C 이상의 열처리 온도에선 접촉 저항 값이 최소를 나타내었다. 600 °C의 경우 Zn-O 결합의 파괴에 따른 추가적인 O 원자의 생성이 Ti와의 반응에 참여하게 되어 장벽높이와 접합저항을 변화시켜 오믹이 아닌 쇼키 특성으로의 변환이 이루어진 것이라 사료된다. O 1s의 경우 O-O 결합이외에 O-Ti 결합의 피크가 400 °C 이상의 온도에서 나타나지 않았고 그 이상의 온도에서는 강도가 증가하고 결합에너지가 증가하여 1000 °C에서는 완전히 분리되어 독립적인 피크의 형태를 나타내었다. Ti 금속은 산화막과의 접촉성이 대단히 강하고 산화에 필요한 생성 에너지는 음수이며, 절대값이 218 (kcal/mole)로 대부분의 금속보다 크기 때문에 안정적인 산화막을 형성할 수 있어서 큰 저항값의 접촉을 형성하는 특성을 지닌다 [11]. 열처리 온도에 따른 각각의 결합상태와 결합에너지를 비교하였을 경우, 600 °C의 온도에서는 400 °C에서 발견되지 않았던 Ti-O 결합 피크가 생성되기 시작하였고 열처리 온도가 증가함에 따라 Ti와 O간의 결합 에너지는 530.06 eV(at 600 °C)에서 527.8 eV(at 1000 °C)로 감소하여 독립적인 피크를 생성하였다 (그림 4(c)). 산소로부터 방출되는 O 1s 광전자의 스펙트럼의 경우에는 O 원자가 전기음성도가 낮은 Ti (전기음성도, 1.54) 원자에 의하여 둘러 쌓인 상태로 O 원자(전기음성도, 3.44)가 주위에 있을 경우에 비해 전자를 덜 빼앗기기 때문에 결속에너지가 작아지게 된다. 온도 증가에 따라 Zn-O 간 결합에너지에 비해 Ti-O간의 결합 에너지가 커지므로 Zn-O 결합이 파괴되고 이에 따른 Ti-O 결합이 발생하게 된다.

그림 5(a) ~ (e)는 각각의 열처리 온도에 따른 Au/ZnO 접합 계면에서 얻어진 core level 스펙트럼이다. Au/ZnO 접합의 경우, 열처리 온도가 증가함에 따라 O 1s의 피크가 증가하여 결정성은 향상되었고 O-O 결합의 강도가 증가하였고 O-Au 결합의 강도는 감소하여 600 °C 이상의 고온에서는 피크가 없어졌다. 일반적으로 Au 금속의 경우에는 산화막과 접촉성이 대단히 약할 뿐만 아니라, 산화에 필요한 생성에너지가 양수이고 절대값이 19 (kcal/mole)로 작기 때문에 산화막을 형성하기 쉽지 않고 형성되어도 낮은 저항값의 접촉을 형성한다. As-dep. 샘플에서 O-Au 결합의 강도가 커

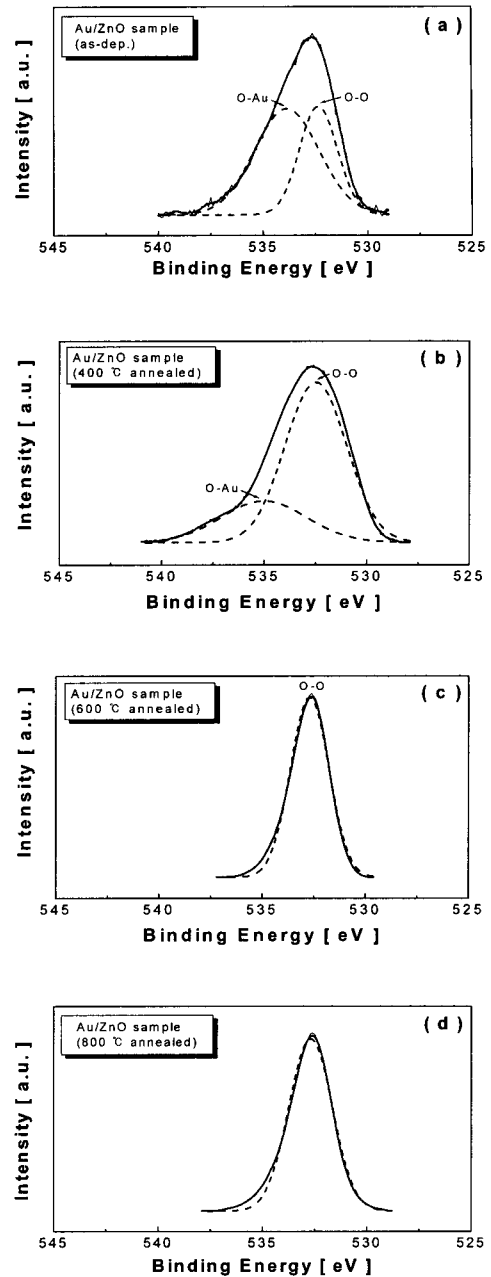


그림 5. 각각의 열처리 온도에 따른 Au/ZnO 접합 계면 core level의 스펙트럼 : O 1s.
 Fig. 5. Core level spectra of O 1s for Au/ZnO contact interfaces annealed at different temperatures.

촉저항값을 감소시켰지만 온도가 증가할수록 O-Au 결합의 강도는 줄어들어 없어졌고 O-O 결합의 강도가 증가하여 저항값을 증가시키는 작용을 한 것으로 생각된다. 이는 산화막과의 접촉성이 대단히 강하고 산화에 필요한 생성 에너지는 음수이며, 절대값이 218 (kcal/mole)로 안정적인 산화막을 형성하는 Ti 와의 경우와는 반대이다. O 1s의 경우 O-O 결합이외에 O-Ti 결합의 피크가 400 °C 이상의 온도에서부터 생성되기 시작하여 강도가 증가하고 결합에너지가 증가하여 1000 °C에서는 완전히 분리되어 독립적인 피크의 형태를 지닌다[12,13].

한 편, 열처리에 따르는 금속/반도체 계면의 표면상태의 화학적 환경의 변화가 화학적 이동(chemical shift)으로 나타나며 이에 대한 가전자대 스펙트럼을 그림 6에 도시하였다.

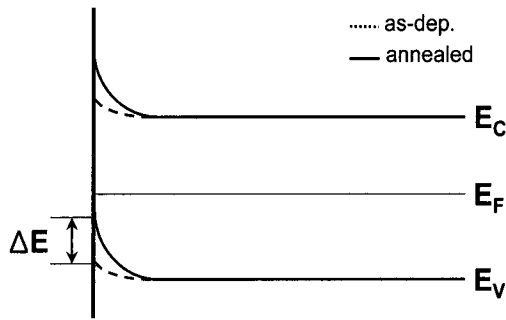


그림 6. 열처리 변화에 따르는 에너지밴드의 변화도.
Fig. 6. Variation of energy band by the annealing process.

ΔE 의 온도에 따른 변화는 곧바로 밴드 휨의 크기와 일치한다고 볼 수 있다. 최대 가전자대(VB Maximum(VBM))의 위치는 강도가 거의 일정한 구간과 강도가 점점 급격히 증가하기 시작하는 부분에 외삽된 선분의 만나는 점으로 정하고 페르미 준위의 위치는 결합 에너지가 0 eV에 해당하는 점으로 한다[14].

그림 7(a)는 Ti/ZnO 접합을 서로 다른 온도에서 열처리 했을 때에 변화하는 ΔE 의 값을 보여주고 있다. Ti/ZnO 접합의 경우에는 400 °C 열처리 후 ΔE 는 as-dep. 상태와 비슷한 값을 보이나, 400 °C를 기점으로 크게 변화되는 것을 볼 수 있다.

Ti/ZnO 접합면에서는 400 °C 와 600 °C 사이의 구

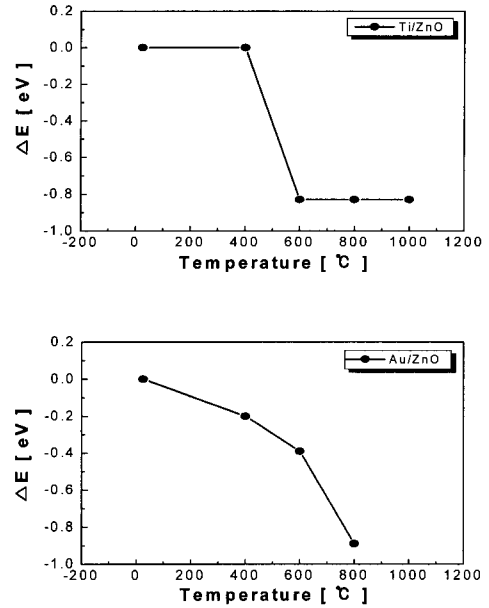


그림 7. 접합의 열처리 온도에 따른 밴드 휨의 변화(열처리 전의 ΔE 를 0 eV으로 가정) : (a) Ti/ZnO 및 (b) Au/ZnO.

Fig. 7. Variation of band bending as a function of annealing temperature(Assume ΔE before annealing as 0 eV): (a) Ti/ZnO and (b) Au/ZnO contacts.

간을 기점으로 그 이상의 열처리 온도에서는 더 이상의 ΔE 의 감소가 일어나지 않으며 페르미 준위가 재고정되고 있음을 의미한다. 즉, Ti/ZnO의 계면 상태는 열처리 온도 600 °C 이상에서 생성된 화합물에 의하여 페르미 준위 고정 현상을 야기시켰으며 전기적 특성을 옴에서 쇼키 특성으로 변화시킨 것으로 판단된다. 그림 7 (b)는 Au/ZnO 접합에 대하여 열처리 온도 변화에 따르는 ΔE 의 변화를 보여주고 있다. 열처리를 통하여 as-dep. 샘플에 비하여 각각 0.2 eV(at 400 °C), 0.39 eV(at 600 °C), 0.89 eV(at 800 °C)의 까지 ΔE 가 증가하였음을 알 수 있다. 그림 8(a), (b)는 각각 Ti/ZnO 및 Au/ZnO 샘플의 열처리 온도에 따른 반치폭의 변화를 나타낸다. Ti/ZnO 샘플의 경우에는, 열처리 온도가 증가함에 따라 Ti 원소의 결합 에너지가 0.8 eV 까지 감소하였고 이로 인한 O 원소와의 결합으로 O-O 결합에너지가 감소되었을

뿐만 아니라, 반치폭은 상온을 기준으로 400 °C 이상의 고온 열처리에 따라 O-O 결합이외에 O-Ti의 새로운 결합상태의 생성으로 인해 증가(2.069(at as-dep.) → 4.464(at 600 °C))하는 경향(결정성 감소)을 나타냈다.

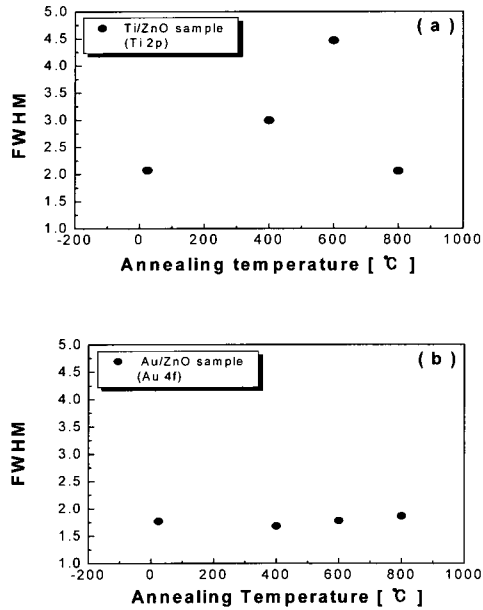


그림 8. ZnO 박막위에 증착된 금속의 열처리 온도에 따른 반치폭의 변화: (a) Ti/ZnO 및 (b) Au/ZnO 접합.

Fig. 8. Variation of FWHM as a function of annealing temperature: (a) Ti/ZnO and (b) Au/ZnO contacts.

열처리 온도가 고온으로 갈수록 O-Ti 결합 피크가 차츰 하나의 단일 피크로 독립되기 시작하여 600 °C 이상 800 °C의 온도에서는 중첩되어져 있던 형태가 아닌 각각 완전히 하나의 피크로 분리되어 O-Ti 결합에 따른 반치폭이 증가하지 않고 오히려 감소(2.057(at 800 °C))하는 경향을 나타내었다. Au/ZnO 샘플의 경우, Au 4f는 피크의 이동은 거의 없었지만, 열처리 온도가 증가함에 따라 Au 원소가 시료 표면에서 검출된 C나 O 원소들과의 결합으로 인해 반치폭은 1.77(at as-dep.)에서 1.86(at 800 °C)으로 증가하고 Au의 결정성은 감소하여 접합에 대한 접촉저항값을 증가시킨 것으로 생각된다. 그림 9는 열처리 온도에 따른 금속과 ZnO 접

합 표면과 계면에서 검출된 원소들에 대한 정량적 분석결과를 나타내었다. 시료에 존재할 수 있는 Zn 및 금속의 경우에는 검출되는 양이 같이 검출되는 다른 성분들의 atomic%에 비해 상대적으로 작음을 알 수 있는데 이는 대부분의 산소가 Zn 및 금속과 결합되어 있음을 의미한다. 열처리 온도가 증가함에 따라 시료에서 검출되는 산소의 atomic%가 증가하고 Au(혹은 Ti)의 atomic%는 감소함을 보인다. 또한 시료에서 검출되는 다른 원소의 양이 증가함에 따라 Au(혹은 Ti) 원소의 검출량이 감소함을 알 수 있다. 또한 Au/ZnO 샘플의 분석의 결과에서 상온에서 Au의 양의 상당히 많이 검출된 것을 확인할 수 있었다.

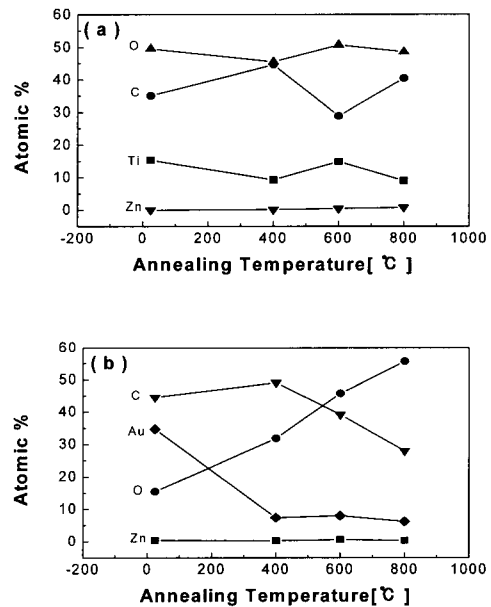


그림 9. 열처리 온도에 따른 금속과 ZnO 접합 계면에서 검출된 여러 원소들의 atomic %: (a) Ti/ZnO 및 (b) Au/ZnO 접합.

Fig. 9. Atomic % of elements extracted from the interfaces of metal/ZnO contact: (a) Ti/ZnO and (b) Au/ZnO contacts.

이는 ZnO 표면위에 Au 금속층을 증착하였을 때 상온에서 Au가 산소와 잘 반응하지 않아 계면에서 검출된 산소의 양이 다른 온도구간에 비해 상대적으로 적은 이유이다. 이러한 결과는 본 연구의 전기적 특성 분석에서 상온에서 최소의 저항값이 구

현되고 그 이상으로 열처리 온도가 계속해서 증가될 경우 접촉저항값이 증가하는 경향을 나타낸 실험결과와 일치하고 있다. Ti/ZnO 샘플에서는 검출되는 탄소와 산소의 atomic%가 Zn 및 Ti에 비해 상당히 많이 차지하는데 이러한 불순물이 소재표면에 화학적인 흡착을 하게되어, 표면에 결합이 발생하고 전자적으로 표면상태를 형성하여 페르미 준위의 고정을 유발하여 전자의 이동도를 현격히 감소케 하는 트랩 센터로 작용하고, 페르미 준위가 VBM쪽으로 이동함에 따른 밴드 휨의 증가로 포텐셜 장벽의 크기가 증가하였기 때문이다.

4. 결론

본 연구에서는 열처리 효과에 따른 (Ti, Au)/ZnO 집합간의 접촉저항의 변화와 표면의 원소 조성 및 화학적 결합 상태를 분석하였다. Ti/ZnO 집합은 as-dep.된 샘플 및 400 °C에서 열처리 된 샘플에서 오믹 특성을 확인하였으며 이 온도 구간에서는 온도의 증가와 함께 접촉저항이 감소하였다. 400 °C에서 열처리 된 샘플의 접촉 비저항은 $4.74 \times 10^{-1} \Omega \text{cm}^2$ 로 측정되었다. 600 °C의 열처리 온도에서는 전류-전압의 순방향 특성이 쇼키 특성으로 변환되었다. Au/ZnO 집합의 경우에는 as-dep.된 샘플로부터 600 °C에서 열처리한 샘플로부터 오믹 특성을 확인하였으며 As-dep. 샘플에서 가장 낮은 접촉저항($6.95 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}^2$)을 얻었다. (Ti, Au)/ZnO의 계면에서의 전기적 거동과 변화를 XPS 분석으로부터 유추된 결합에너지와 밴드 휨의 거동 및 결정성변화의 인자로 해석하였다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 명지대학교 신진교수 교내 연구 장려금 지원사업으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] V. Gupta and A. Mansingh, "Influence of postdeposition annealing on the structural and optical properties of sputtered zinc oxide film", J. Appl. Phys., Vol. 80, No. 2, p. 1063, 1996.
- [2] G. C. Park, H. D. Chung, W. J. Jeong, and Y. T. Yoo, "Characteristics of ZnO thin films prepared by photo-CVD", 한국전기전자재료학회 1992년계학술대회논문집, p. 117, 1992.
- [3] J. D. Lee, K. W. Jung, S. C. K, and J. T. Song, "Electrical properties of ZnO/sapphire piezoelectric transducer by RF magnetron sputtering", 한국전기전자재료학회 1995년계학술대회논문집, p. 22, 1995.
- [4] S. H. Yi, Y. K. Sung, and J. K. Kim, "A properties of ZnO thin film deposited by magnetron sputtering and its resistivity and microstructure due to annealing", 전기전자재료학회논문지, Vol. 10, No. 2, p. 126, 1997.
- [5] W. Faschinger, S. Ferreira, and H. Sitter, "Doping limitations in wide gap II-VI compounds by Fermi level pinning", J. of Crystal Growth, Vol. 151, p. 267, 1995.
- [6] M. R. Park and W. A. Anderson, "Ohmic contacts to n-type and p-type ZnSe", Solid-State Electronics, Vol. 43, p. 113, 1999.
- [7] W. Schokley, Report No. AI-TOR-64-207, Air Force Atomic Lab., Wright-Patterson Air Force Base, 1964.
- [8] S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices, Chap. 5", John Wiley&Sons, 1981.
- [9] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, and H. Shen, "ZnO schottky ultraviolet photodetectors", J. Crystal Growth, Vol. 225, p. 110, 2001.
- [10] T. Minami, S. Takata, Yamanihi, and T. Kawamura, "Metal-semiconductor electroluminescent diodes in ZnO single crystal", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 18, No. 8, p. 1617, 1979.
- [11] P. J. Gellings and H. J. M. Bouwmeester, "The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry", CRC Press, 1996.
- [12] L. C. Feldman and J. W. Mayer, "Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis", North-Holland New York, 1986.
- [13] A. Mang, K. Reimann, and St. Riidenacke, "Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and excitation binding energies in ZnO under hydrostatic pressure", Solid State Communication, Vol. 94, No. 4, p. 251, 1995.
- [14] T. Ohno and K. Shiraishi, "Surface cleaning with hydrogen plasma for low-defect-density ZnSe homoepitaxial growth", Phys. Rev. B, Vol. 42, No. 17, p. 11194, 1990.