

## 버퍼막 두께에 따른 ZnO/ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드 특성 평가

허주희 · 류혁현<sup>†</sup> · 이종훈\*

인제대학교 나노시스템공학과, \*한국해양대학교 응용과학과

### Dependence of the Heterojunction Diode Characteristics of ZnO/ZnO/p-Si(111) on the Buffer Layer Thickness

Jooheo Heo, Hyukhyun Ryu<sup>†</sup> and Jonghoon Lee\*

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

\*Major of Nano Semiconductor, Korea Maritime University, Busan 606-791

(2010년 10월 22일 접수 : 2010년 11월 24일 최종수정 : 2010년 11월 24일 채택)

**Abstract** In this study, the effects of an annealed buffer layer with different thickness on heterojunction diodes based on the ZnO/ZnO/p-Si(111) systems were reported. The effects of an annealed buffer layer with different thickness on the structural, optical, and electrical properties of zinc oxide (ZnO) films on p-Si(111) were also studied. Before zinc oxide (ZnO) deposition, different thicknesses of ZnO buffer layer, 10 nm, 30 nm, 50 nm and 70 nm, were grown on p-Si(111) substrates using a radio-frequency sputtering system; samples were subsequently annealed at 700°C for 10 minutes in N<sub>2</sub> in a horizontal thermal furnace. Zinc oxide (ZnO) films with a width of 280nm were also deposited using a radio-frequency sputtering system on the annealed ZnO/p-Si (111) substrates at room temperature; samples were subsequently annealed at 700°C for 30 minutes in N<sub>2</sub>. In this experiment, the structural and optical properties of ZnO thin films were studied by XRD (X-ray diffraction), and room temperature PL (photoluminescence) measurements, respectively. Current-voltage (I-V) characteristics were measured with a semiconductor parameter analyzer. The thermal tensile stress was found to decrease with increasing buffer layer thickness. Among the ZnO/ZnO/p-Si(111) diodes fabricated in this study, the sample that was formed with the condition of a 50 nm thick ZnO buffer layer showed a strong c-axis preferred orientation and I-V characteristics suitable for a heterojunction diode.

**Key words** zinc oxide, ZnO buffer layer, heterojunction diode.

## 1. 서 론

ZnO 는 3.37 eV의 넓은 밴드갭과 60 meV의 높은 여기 결합에너지로 가지는 육방정계 결정구조를 가지는 II-VI 족 화합물 반도체로서 무독성, 가시광선 영역에서의 높은 광학적 투과도 특성을 가지며 UV (ultraviolet) 파장에서의 발광이 가능하다.<sup>1-3)</sup> 이러한 특성으로 인하여 ZnO는 반도체 저항소자, LED (light emitting diode), LD (laser diode), FED (field emission display),<sup>4)</sup> TFT (thin film transistor),<sup>5)</sup> 센서<sup>6)</sup> 등의 분야에서 많은 연구가 진행되고 있으며 향후 차세대 신기능 소자 개발에 커다란 기여를 할 수 있으리라 예상되는 물질이다.

일반적으로 도핑되지 않은 상황에서의 ZnO는 zinc 침입 (Zn<sub>i</sub>)과 산소 공공 (V<sub>O</sub>)과 같은 자연적인 결함에 의해 n-type의 ZnO가 형성되기 때문에 p-type의 ZnO의 제작이

힘들다. 이러한 이유들 때문에 다른 연구진에서는 이종접합 구조를 만들기 위해서 p-GaN, p-SiC, p-diamond, p-Si 등과 같은 p-type 기판 위에 n-type ZnO를 성장시킨다.<sup>7)</sup>

실리콘 기판은 대면적의 기판 크기와 낮은 가격의 전자소자 등에 쉽게 적용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만 Si 기판과 ZnO 사이의 큰 격자상수 차이와 쉽게 실리콘 산화막이 생성되는 이유 때문에 Si 기판 위에 ZnO 박막을 증착하였을 때 낮은 질의 ZnO 박막이 성장된다. 그리고 고열에서 열처리시 ZnO 박막과 Si 기판 사이의 내부 확산이 일어나게 되어 ZnO 박막의 질을 떨어뜨리게 된다.<sup>8)</sup> 이러한 열화 현상을 개선시키기 위해 앞선 연구에서 ZnO 버퍼막 삽입을 통한 향상된 ZnO 박막의 질을 형성시킬 뿐 아니라 광학적 특성 또한 향상됨을 보고하였다.<sup>9)</sup>

n-ZnO/p-Si 이종접합 다이오드 기반 발광소자의 발광효율 등의 소자특성은 ZnO 박막 성장 결과에 따라 매우 큰 영향을 받는다. 본 연구에서는 ZnO 박막의 질을 향상시키기 위해 Si 기판과 ZnO 박막 사이에 ZnO 버퍼막을 삽입하여

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : hhryu@inje.ac.kr (H. Ryu)

ZnO와 Si 기판 사이의 격자상수 차이의 감소와 열팽창 계수의 차이를 줄여 고품질의 ZnO 박막을 증착하여 n-ZnO/p-Si 이종접합 다이오드를 제조하고 그 구조적, 광학적 특성 및 인가전압에 따른 전류 특성에 대해 논의하였다.

## 2. 실험 방법

ZnO 박막은 RF magnetron 스퍼터링 방법으로 ZnO 버퍼막/p-Si (111) 기판 위에 상온에서 성장되었다. ZnO 박막을 성장하기 전, 10, 30, 50, 70 nm의 두께로 p-Si (111) 기판 위에 성장된 ZnO 버퍼막은 700°C의 온도에서 10분간 질소 분위기에서 열처리 하였다. 이 때 사용된 p-Si(111) 기판은 0.004-0.0055 Ω·cm (p+)의 비저항을 가진다. p-Si (111) 기판은 90°C 온도의 피라나 용액에서 15분간 세척되었고, 자연 산화막의 제거를 위해 20%의 HF 용액에서 1분간 세척되었다. 각각의 세척 후, 기판은 DI water를 사용하여 초음파 세척되었고 질소 가스로 건조하였다. n-ZnO/ZnO/p-Si 이종접합 다이오드 제작을 위한 ZnO 박막의 성장 전, 진공 챔버에 ZnO/p-Si(111) 기판을 넣어 초기 공정 압력을  $\sim 10^{-6}$  Torr의 고진공을 유지하였으며 플라즈마 반응 가스는 아르곤(Ar) 가스(18 sccm)를 MFC (mass flow controllers)를 사용하여 챔버 내로 주입하였다. ZnO 박막 성장시의 작업 압력은 3 mTorr, 그리고 RF 파워는 100 W로 고정하였으며 모든 ZnO 박막의 두께는 280 nm로 하였다. 성장이 끝난 ZnO 박막은 수평의 석영 반응관에서 질소 분위기의 700°C 온도에서 30분간 열처리되었다.

다음 Fig. 1은 n-ZnO/ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드의 패턴 및 제작 순서를 나타낸 모식도이다. n-ZnO/ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드는 노광 공정, BOE (buffered oxide etch)용액을 이용한 선택적 에칭을 통해 제작되었고, E-beam evaporator를 이용하여 둥근 모양의 n-전극과 p-전극 (Au(50 nm)/ Ti(15 nm))을 증착 하였다. 금속전극과 반도체 사이의 저항성 접합 (Ohmic Contact)을 향상시키기 위해 소자를 질소분위기에서 350°C의 온도로 5분간 열처리를 해주었다.

성장된 ZnO 박막의 성장 방향과 결정구조는 XRD (X-Ray Diffraction)를 사용하여 측정하였고 He-Cd 레이저를 사용하는 상온 PL measurement를 사용하여 광학적 특성을 측정하였다. 제작된 n-ZnO/ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드의 전류 특성은 Semiconductor parameter analyzer를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 XRD 분석 결과로서 버퍼막의 두께를 10 (nm),

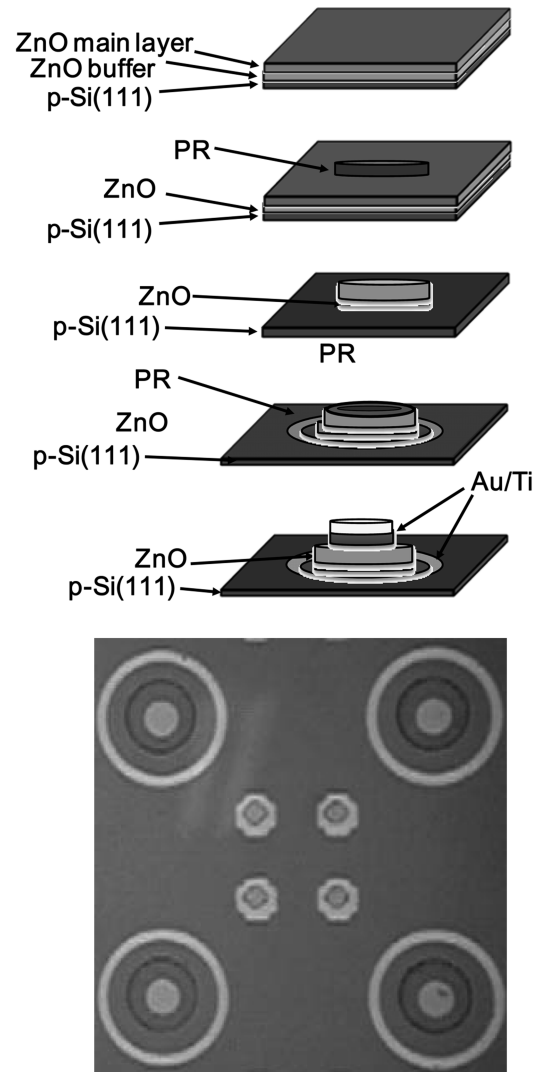


Fig. 1. A diagram of fabrication and image the ZnO/ZnO/p-Si(111) heterojunction diode.

30 (nm), 50 (nm), 70 (nm)로 각각 변화시켜 제작된 n-ZnO/ZnO/Si(111) 박막의 XRD 패턴과 반치폭(Full Width Half Maximum, FWHM)을 나타내었다. XRD의 패턴을 통해 알 수 있듯이 제작된 n-ZnO/ZnO/Si(111) 박막의 우수한 c-축 배향성을 확인할 수 있었다. 또한 n-ZnO/ZnO 박막간의 배향성과 결정성의 정확한 비교는 통상적인 ZnO의 회절각  $2\theta = 34.45^\circ$  (002) 피크와 FWHM을 조사하여 수행하였다. n-ZnO/ZnO의 배향성을 조사한 결과 버퍼막의 두께가 증가할수록 (002) 방향의 피크가 증가하는 것을 확인하였고 버퍼막의 두께가 50 nm에서 가장 높은 (002) 방향의 피크를 보였다가 그 이상의 버퍼막 두께에서 다시 감소하였다. 이것은 버퍼막의 박막성장에 대한 영향으로 생각할 수 있다. 버퍼막의 두께가 증가함에 따라서 버퍼막의 거칠기가 증가하여 ZnO 성장할 수 있는 핵생성 자리를 제공하여 (002) 방향으로의 성장이 잘 이루어졌다. 하지만 버

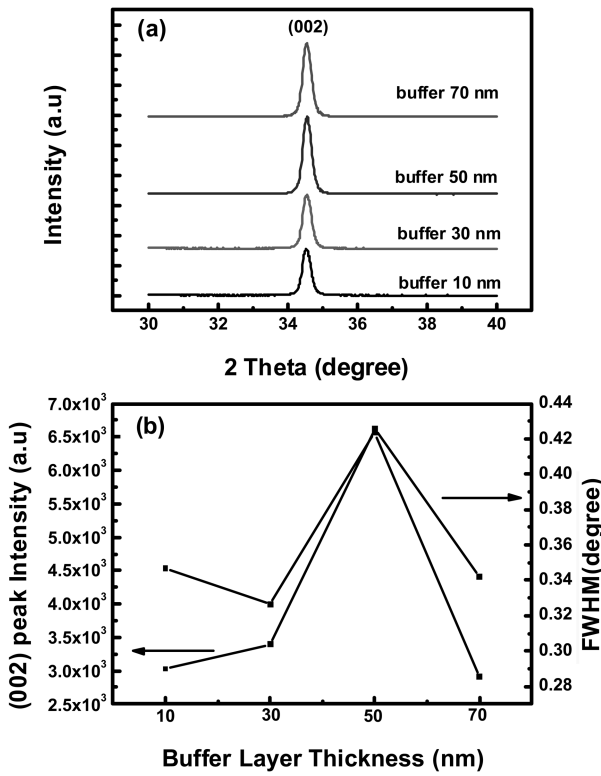


Fig. 2. XRD patterns of ZnO/ZnO/p-Si(111) sample with various ZnO buffer layer thickness; (a) XRD spectra and (b) (002) peak intensity and FWHM.

퍼막 두께가 더 증가함에 따라서 ZnO가 핵생성할 수 있는 핵생성 자리의 밀도가 감소하여 (002) 피크가 감소하게 된다.<sup>6,10)</sup>

버퍼막 두께에 따른 반치폭을 나타낸 그래프를 통해 반치폭이 버퍼막 두께 50 nm까지 증가한 후 다시 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 반치폭은 특정방향의 결정 크기에 대해 반비례하므로 버퍼막 두께 50 nm까지는 결정크기가 작아지다가 그 이상의 버퍼막 두께에서는 다시 커지는 것을 알 수 있다.<sup>11)</sup>

Fig. 3은 버퍼막 두께에 따른 (002) 피크 위치를 나타낸 그래프이다. ZnO 파우더의 (002) 방향의 피크 위치가  $2\theta = 34.43^\circ$ 인데,<sup>12)</sup> 샘플들의 (002) 피크 위치 이동은 residual stress의 존재를 나타낸다.<sup>13)</sup> 다음의 방정식에 의해 c-축 방향의 변형률( $\epsilon_{zz}$ ) 값이 계산되었다.

$$\epsilon_{zz}(\%) = \frac{c - c_0}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

격자상수 C는 Bragg's Law ( $2d\sin\theta = \lambda$ )을 사용하여 값을 구했고,  $C_0(5.2066 \text{ \AA})$ 는 ZnO의 변형되지 않은 격자상수이다.<sup>14)</sup> 버퍼막 두께에 따른 박막의 변형률은 각각  $-0.313$ ,  $-0.249$ ,  $-0.320$ ,  $-0.167$ 이다. Biaxial 박막의 응력  $\sigma$ 은 다음의 식을 볼 때 c축 변형률과 관계가 있다.<sup>15)</sup>

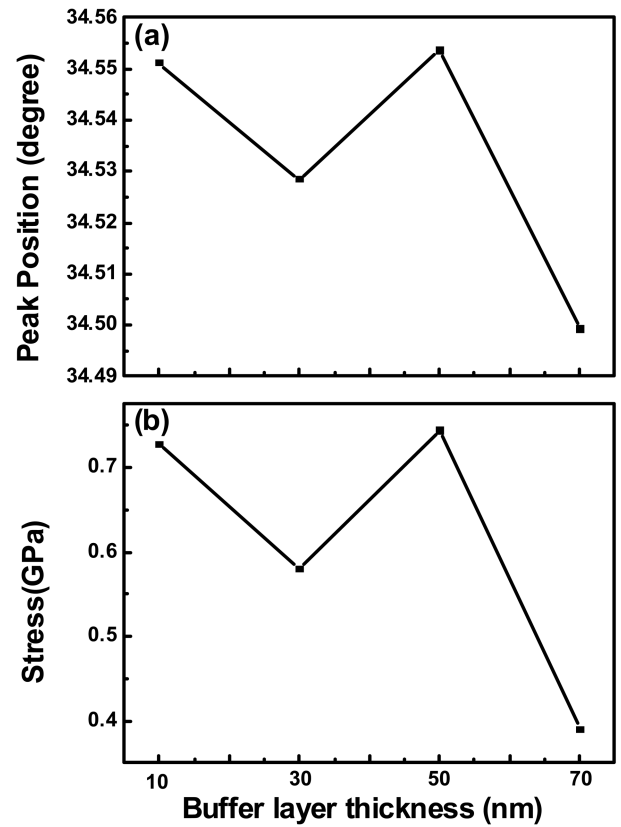


Fig. 3. (a) XRD (002) Peak position and (b) stress of the ZnO/ZnO/p-Si(111) sample with various ZnO buffer layer thickness.

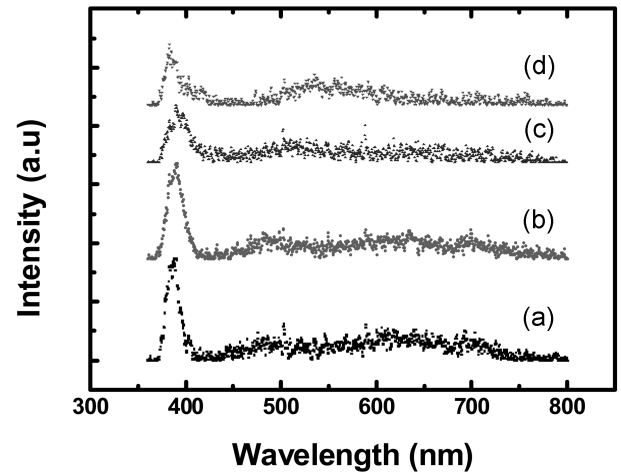


Fig. 4. PL spectra of the ZnO/ZnO/p-Si(111) sample with various ZnO buffer layer thickness. (a) buffer 10 nm, (b) buffer 30 nm, (c) buffer 50 nm and (d) buffer 70 nm.

$$\sigma = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} \times \frac{c - c_0}{c_0} \quad (2)$$

$c_{ij}$ 는 단결정 ZnO의 탄성 스티프니스이다. ( $C_{11} = 208.8 \text{ GPa}$ ,  $C_{33} = 213.8 \text{ GPa}$ ,  $C_{12} = 119.7 \text{ GPa}$ ,  $C_{13} = 104.2 \text{ GPa}$ ).<sup>16)</sup> 버퍼막 두께에 따른 박막의 응력은 각각 0.7277, 0.5797,

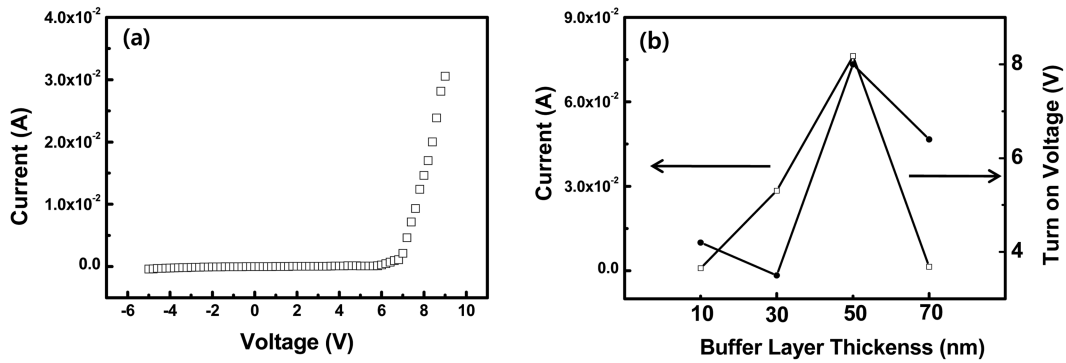


Fig. 5. I-V characteristics of ZnO/ZnO/p-Si(111) sample with various ZnO buffer layer thickness ; (a) I-V curve at 50 nm buffer layer thickness and (b) current and turn on voltage.

0.7439, 0.3898 GPa이다. ZnO의 응력은 열적 요소(thermal component)와 본질적인 요소 (intrinsic component)가 있으며, 응력이 (+)이면, biaxial 응력은 tensile이고, 응력이 (-)이면 biaxial 응력은 compressive 이다.<sup>17)</sup> 열적 응력은 ZnO와 Si 기판과의 열팽창계수의 차이에 의해 형성이 되며 ZnO ( $4.75 \times 10^{-6} K^{-1}$ )의 열팽창 계수가 Si ( $2.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ )기판보다 크기 때문에 열처리 후의 ZnO 박막은 tensile 응력을 가지게 된다.<sup>18)</sup> Fig. 3(b) 에서 버퍼막의 두께가 증가 함에 따라서 tensile 응력이 감소하는 경향을 보였다. 이것은 버퍼막의 두께가 증가함에 ZnO 박막과 Si 기판 사이의 열팽창계수 차이에 발생하는 tensile 응력을 완충시켜 감소한 것으로 추정된다.

다음 Fig. 4는 버퍼막 두께에 따른 ZnO 박막의 PL spectra를 나타낸 것이다. 380 nm 근처에서 free exciton의 재결합에 의해 형성된 NBE (near band edge) 발광이 관측되었으며, 불순물에 의해 발생하는 완만한 DLE (deep level emission)이 450~800 nm에서 관측되었다. 일반적으로 DLE는 산소 공공 (Oxygen Vacancy -  $V_o$ ), 아연 공공 (Zinc Vacancy -  $O_m$ ), 산소 침입 (Interstitial Oxygen -  $O_i$ ), 아연 침입 (Interstitial Zinc -  $Zn_i$ ) 등의 의한 것으로 알려져 있다.<sup>19)</sup> XRD (002) 배향성이 버퍼막 두께 50 nm에서 가장 큰 반면 PL NBE/DLE 피크 비율은 버퍼막 두께 30 nm에서 가장 큰 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 버퍼막 두께에 따른 n-ZnO/ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드 소자의 전류특성을 나타내었다. n-ZnO/ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드의 전류 특성을 파악하기 위해 ZnO 박막과 Si(111) 기판에 Au/Ti 전극을 형성시키고 저항성 접촉임을 확인하였고 전류특성은 Semiconductor parameter analyzer를 사용하여 측정하였다. Fig. 5(a)는 버퍼막 두께 50 nm 일 때의 I-V 곡선을 나타낸 그래프이고 (b)는 항복 전압(breakdown voltage)까지 전압을 인가하였을 때 버퍼막 두께에 따른 전류 특성을 나타낸 것으로 버퍼막의 두께가 증가함에 따라 전류특성이 향상되었다가 버퍼막 두께 70 nm에서 급격히 감소되었다. 각각의

문턱 전압(turn on voltage) 또한 버퍼막 두께의 영향을 받아 4 V에서 8 V로 증가하였다가 다시 감소하는 경향을 보였다.

#### 4. 결 론

n-ZnO/p-Si 이종접합 다이오드 기반 발광소자의 발광 효율 등은 ZnO 박막의 성장 결과에 따라 매우 큰 영향을 받는다. ZnO 박막의 질을 향상 시키기 위해 Si 기판과 ZnO 박막 사이에 ZnO 버퍼막을 삽입하여 버퍼 두께에 따른 구조적, 광학적, 전기적 특성들을 조사하였고 그 후 제작된 n-ZnO/ZnO/p-Si(111)소자의 전류 특성을 측정하였다. XRD 분석결과 버퍼막 두께 50 nm에서 n-ZnO/ZnO/p-Si(111) 박막은 (002) 방향의 우세한 c-축 배향성을 갖는 육방정계(hexagonal wurtzite) 결정 구조를 가지는 것을 알 수 있었다. 버퍼막 두께가 증가 하면 열팽창계수에 의해 형성된 tensile 응력이 감소하는 경향을 확인할 수 있었으며, n-ZnO/ZnO/p-Si(111) 이종접합 다이오드의 전류 특성은 버퍼막의 두께가 50 nm까지 증가함에 따라 전류 특성이 향상되었다가 버퍼막 두께 70 nm에서 급격히 감소 되었다. 50 nm 두께의 ZnO 버퍼막 삽입을 통해 ZnO 박막의 구조적 특성이 향상되었을 뿐 만 아니라 다이오드의 전류 특성 향상을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 연구임 (No. KRF-2008-313-D00421).

#### 참 고 문 헌

1. S. L. King, J. G. E. Gardeniers and I. W. Boyd, Appl. Surf. Sci., **96-98**, 811 (1996).

2. Y. L. Liu., Y. C. Liu, Y. X. Liu, D. Z. Shen, Y. M. Lu, J. Y. Zhang and X. W. Fan, *Phys. B Condens. Matter*, **322**, 31 (2002).
3. M. Y. Cho, M. S. Kim, G. S. Kim, H. Y. Choi, S. M. Jeon, K. G. Yim, D. Lee, J. S. Kim, J. S. Kim, J. I. Lee and J. Leem, *Kor. J. Mater. Res.*, **20**(5), 262 (2010) (in Korean).
4. Y. Zhang, G. Du, B. Liu, H. C. Zhu, T. Yang, W. Li, D. Liu and S. Yang, *J. Cryst. Growth*, **262**, 456 (2004).
5. S. Kim and J. Myoung, *Kor. J. Mater. Res.*, **19**(1), 24 (2009) (in Korean).
6. N. L. Hung, H. Kim and D. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **20**(5), 235 (2010) (in Korean).
7. 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** (12), 429 (2010).
8. J. Lim and C. Lee, *Thin Solid Films*, **515**, 3335 (2007).
9. 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 Comm.*, **148**, 395 (2008).
10. K. H. Bang, D. K. Hwang and J. M. Myoung, *Appl. Surf. Sci.*, **207**, 359 (2003).
11. M. Y. Cho, M. S. Kim, H. Y. Choi, S. M. Jeon, G. S. Kim, D. Y. Kim, K. G. Yim and J. Y. Leem, *J. Korean Phys. Soc.*, **56**(6), 1833 (2010).
12. A. Miyake, H. Kominami, H. Tatsuoka, H. Kuwabara, Y. Nakanishi and Y. Hatanaka, *J. Cryst. Growth*, **214-215**, 294 (2000).
13. Z. B. Fang, Z. J. Yan, Y. S. Tan, X. Q. Liu and Y. Y. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, **241**, 303 (2005).
14. H. C. Ong, A. X. E. Zhu and G. T. Du, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 941 (2002).
15. R. Hong, J. Huang, H. He, Z. Fan and J. Shao, *Appl. Surf. Sci.*, **242**, 346 (2005).
16. C. Wang, P. Zhang, J. Yue, Y. Zhang and L. Zheng, *Phys. B Condens. Matter*, **403**, 2235 (2008).
17. C. Li, X. C. Li, P. X. Yan, E. M. Chong, Y. Liu, G. H. Yue and X. Y. Fan, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4000 (2007).
18. L. Wang, Y. Pu, Y. F. Chen, C. L. Mo, W. Q. Fang, C.B. Xiong, J. N. Dai and F. Y. Jiang, *J. Cryst. Growth*, **284**, 459 (2005).
19. W. Zhaoyang and H. Lizhong, *Vacuum*, **83**, 906 (2009).