

논문 20-10-10

## P형 반전층을 갖는 ZnO 자외선 수광소자의 제작과 $V_r$ - $I_{ph}$ 특성 분석

### The Fabrication of ZnO UV Photodetector with p-type Inversion Layer and Analysis of $V_r$ - $I_{ph}$ Properties

오상현<sup>1</sup>, 김덕규<sup>2</sup>, 박춘배<sup>1,a</sup>  
(Sang-Hyun Oh<sup>1</sup>, Deok-Kyu Kim<sup>2</sup>, and Choon-Bae Park<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

Investigation of improving the properties of UV detector which uses the wide bandgap of ZnO are under active progress. The present study focused on the design and fabrication of i-ZnO/p-inversion layer/n<sup>-</sup>Si Epi. which is characterized with very thin p-type inversion layer for UV detectors. The i-ZnO thin film for achieving p-inversion layer which was grown by RF sputtering at 450 °C and then annealed at 400 °C in O<sub>2</sub> gas for 20 min shows good intrinsic properties. High (0002) peak intensity of the i-ZnO film is shown on XRD spectrum and it is confirmed by XPS analysis that the ratio of Zn : O of the i-ZnO film is nearly 1 : 1. Measurement shows high transmission of 79.5 % in UV range (<400 nm) for the i-ZnO film. Measurement of  $V_r$ - $I_{ph}$  shows high UV photo-current of 1.2 mA under the reverse bias of 30 V.

**Key Words** : UV detector, p-type inversion layer, ZnO thin films, RF sputtering system

#### 1. 서론

상온에서 3.37 eV의 직접전이 wide bandgap을 가지고 있는 II-VI족 화합물반도체 ZnO는 현재 매우 다양한 분야에서 응용되고 있는 III-V족 화합물 반도체 GaN 보다 exciton binding 에너지가 약 2.5배 크고, Zn-O의 결합력이 Ga-N 결합에 비해 크기 때문에 용점이 약 2000 °C로 높으며, 이로 인한 기계적·열적 저항력이 높아 소자로서의 신뢰성을 높일 수 있는 등 여러 가지 장점을 가지고 있다. ZnO는 단파장 영역의 LEDs 등 발광소자 뿐만 아니라 UV detector 등 수광소자 분야에서도 주목을 받고 있다. UV detector는 상업용, 의학용,

우주항공 통신 및 군사용 등으로 광범위하게 사용이 가능하며, 광통신에 응용될 경우 그 전송속도는 현재 사용되고 있는 적외선 레이저를 이용한 통신에 비해 수십 배 이상 증진될 수 있을 것으로 예상된다[1-3].

현재 사용되고 있는 반도체형 자외선 센서의 재료로는 Si, SiC, GaAs 등이 널리 사용되고 있으며 이러한 재료의 에너지 밴드갭 (Si : 1.12 eV, SiC : 2.9 eV, GaAs : 1.42 eV)은 상대적으로 작기 때문에 자외선 뿐만 아니라 가시광이나 적외선 영역에서도 응답이 나타나며, 극한 환경에서 동작 할 때 잡음이 발생하는 등의 큰 단점을 가지고 있다[4,5]. 또한, p-n 접합형 자외선 센서는 p층의 두께가 두꺼워 전자-정공쌍의 결합이 p/n접합면의 깊은 곳에서 형성됨으로써 자외선과 같이 파장이 짧은 빛의 도달에 문제가 발생하며 이로 인해 효율이 감소하는 문제를 갖고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방안으로 ZnO의 wide bandgap을 이용한 단파장 영역의 UV detector에 관한 연구가 현재 활발히 진행되고 있다[6-10].

1. 원광대학교 전기전자및정보공학부

(전북 익산시 신용동 344-2)

2. 청주대학교 전자정보공학부

a. Corresponding Author : cbpark@wonkwang.ac.kr

접수일자 : 2007. 8. 24

1차 심사 : 2007. 9. 15

심사완료 : 2007. 9. 18

본 연구에서는 p층의 두께를 최소화 할 수 있는 방안으로 3.37 eV bandgap의 ZnO와 1.12 eV의 bandgap의 Si의 접합부에서 반전층이 발생하는 원리를 이용하였다. p층의 두께가 1,000 Å 정도로 매우 얇은 i-ZnO/p-반전층/n<sup>-</sup>Si Epi. 구조의 UV detector를 설계하고 제작하였다. RF sputtering법으로 n<sup>-</sup>Si Epi. wafer위에 i-ZnO 박막을 증착하였으며, 증착온도와 열처리 조건에 따른 Zn와 O의 정량분석을 실시하였다. 제작된 UV detector의 V<sub>r</sub>-I<sub>ph</sub>특성을 비교 분석하였다.

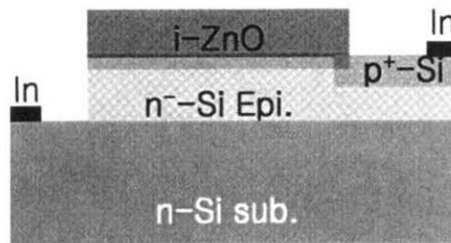


그림 1. p형 반전층을 갖는 ZnO계 자외선 수광소자의 모식도.

Fig. 1. Structural drawing of ZnO based UV photodetector with p-type inversion layer.

## 2. 실험

### 2.1 실험 방법

p형 반전층을 갖는 ZnO계 UV detector는 그림 1의 모식도와 같이 i-ZnO/p-반전층/n<sup>-</sup>Si Epi. 구조로 설계·제작하였다. 시편의 제조는 n<sup>-</sup>Si Epi. (14.5 ~ 17.0 Ω·cm) wafer위에 p-반전층의 전극 역할을 하는 p<sup>+</sup>-Si층을 Ion-implanter장비를 사용 2 μm 두께로 제작하였다. ZnO 박막 증착 전 native oxide를 제거하기 위해 BHF (Buffered HF, HF : D.I water = 7 : 1) 용액에서 5분간 산화물을 제거하고 D.I water에서 초음파 세척을 실시하였다. ZnO 박막은 RF magnetron sputtering 법으로 ZnO (99.999 %) 타겟을 이용하여 150 nm 두께로 증착하였다. 증착조건은 초기진공도 8.0 × 10<sup>-6</sup> Torr, 작업진공도 15 mTorr이었고, RF power는 120 W로 하였으며, 분위기는 아르곤과 산소를 각각 40 sccm

과 10 sccm으로 혼합 설정하였다. 반전층 형성을 위한 가장 중요한 요소인 i-ZnO를 증착하기 위해 증착온도는 300 °C, 450 °C, 600 °C로 변화를 주었으며, 분위기 열처리는 선행연구를 통해 확인한 결과를 이용해 400 °C에서 20분 동안 O<sub>2</sub>분위기에서 이루어졌다[11,12]. 이러한 ZnO 박막의 증착조건을 표 1에 정리하였다. 제작된 소자의 V<sub>r</sub>-I<sub>ph</sub>특성 분석을 위해 전극은 In을 n-Si sub.와 p<sup>+</sup>-Si 층에 열증착기를 이용하여 증착하였다.

### 2.2 특성 분석

증착온도를 파라미터로 증착된 ZnO 박막의 미세구조와 표면형상을 관찰하기 위해서 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) 분석을 하였다. XRD (X-ray Diffraction) 분석을 통해 ZnO 박막의 결정성을 관찰하였고, 증착된 ZnO 박막의 Zn와 O의 정량분석을 위해 XPS (X-ray Photo-electron Spectrometer, KBSI: ESCALAB 250 XPS spectrometer)를 이용하였다. 또한, 증착된 박막의 빛 투과율을 알아보기 위해 300 nm ~ 700 nm 파장에 걸쳐 투과도를 측정하였다. 제작된 소자의 V<sub>r</sub>-I<sub>ph</sub>특성의 변화를 확인하기 위해 Semiconductor Parameter Analyser (HP 4155A)를 사용하였고, 자외선 광원으로는 peak 파장 352 nm ~ 368 nm, 출력 1.5 W의 Hg Lamp를 사용하였다.

표 1. ZnO 박막 증착을 위한 RF 마그네트론 스퍼터링 조건.

Table 1. Conditions of RF magnetron sputtering to deposit ZnO thin films.

파라미터	공정조건
기판	n <sup>-</sup> Si Epi. wafer
초기 압력	8.0x10 <sup>-6</sup> Torr.
작업 압력	15 mTorr.
증착 RF power	120 W
기판온도	300, 450, 600 °C
증착시간	1 hr
가스비	Ar : O <sub>2</sub> = 40 : 10
후열 처리 온도	O <sub>2</sub> 400 °C
시간	20 min

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 구조적 특성 분석

그림 2는 온도에 따라 증착된 ZnO 박막의 표면을 FE-SEM으로 분석한 것이다. 모든 ZnO 박막에서 mirror-like하고 평탄한 표면을 얻었다. 증착된 ZnO

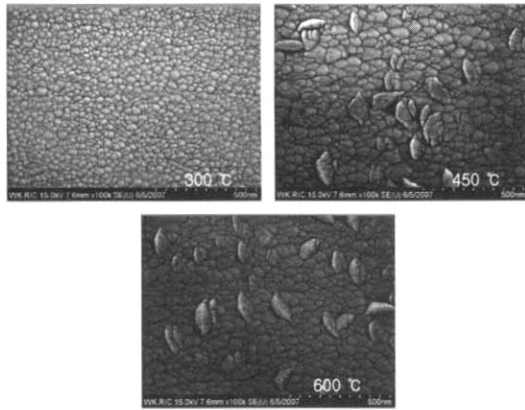


그림 2. 증착온도에 따른 ZnO 박막의 FE-SEM 사진.

Fig. 2. FE-SEM photographs of ZnO thin films with deposition temperature.

박막은 증착온도에 따라 두 가지 형태를 보이고 있다. 300 °C에서 증착된 ZnO 박막의 표면은 작은 결정립들이 전 영역에 걸쳐 균일하게 존재해 있음을 확인하였으며, 450 °C, 600 °C에서 증착된 박막은 길쭉한 형태의 큰 결정립과 작은 결정립이 공존함을 확인 할 수 있었다. 증착온도가 증가하면서 결정의 치밀화가 발생하여 결정립이 커진 것으로 판단된다. 또한, 박막의 단면 관찰을 통해 관찰된 박막의 두께는 모든 증착온도에서 약 150 nm임을 확인하였다.

그림 3은 증착온도에 따라 증착된 ZnO 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. 모든 ZnO 박막에서 ZnO (0002)면과 관계된 피크가 약 34.4°에서 관찰되었으며 증착 온도에 관계없이 c-축 우선 배향성을 보였다. ZnO (0002)피크의 intensity는 증착 온도가 증가하면서 강해지다가 다시 약해지는 패턴을 보이고 있다. 즉, 450 °C에서 증착된 ZnO 박막에서 가장 강한 intensity를 나타내었고, 600 °C에서 가장 약한 intensity를 나타내었다. 또한, ZnO (0002)피크의 FWHM (Full Width at Half Maximum)은 증착 온도가 450 °C 보다 높아지면 증가하는 경향을 나타내었다. 300 °C, 450 °C, 600 °C에서의 FWHM은 각각 0.7°, 0.7°, 0.94°였다. 450 °C에서 증착된 ZnO 박막에서 강한 intensity와 0.7°로 가장 작은 FWHM을 나타내고 있다. 삽입 그림은 SiO<sub>2</sub> (0002)면과 관계된 피크를 나타낸 것으로 약 62.8°에서 관찰되었으며 증착 온도가 증가하면서 intensity가 증가함을 알 수 있다. 특히, 600 °C에서의 SiO<sub>2</sub> 피크 intensity는 450 °C 경우 보다

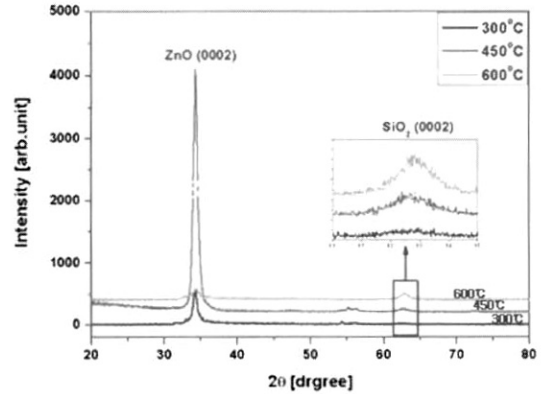


그림 3. 증착 온도에 따른 ZnO 박막의 XRD 결과.  
Fig. 3. XRD results of ZnO thin films with various deposition temperature.

두 배정도 강하게 나타났다. FE-SEM결과 450 °C와 600 °C에서 증착된 ZnO 박막의 미세구조가 비슷하였지만 XRD결과 결정성에 큰 차이를 보이고 있다. 이 결과는 기판과 ZnO 계면에 생성된 SiO<sub>2</sub> 층에 의한 것으로 판단된다[8]. FE-SEM결과와 XRD결과를 볼 때 증착 온도가 ZnO 박막의 미세구조와 결정성에 상당한 영향을 주고 있음을 확인하였다.

증착된 ZnO 박막의 Zn와 O의 결합 에너지와 정량비를 분석하기 위해 XPS 분석을 실시하였다. 표 2에 증착온도에 따른 Zn와 O원소들의 결합 에너지와 성분비를 정리하였다. 온도에 따른 Zn<sub>2p</sub>와 O<sub>1s</sub>의 결합 에너지를 보면 300 °C, 450 °C에서 비슷하였고, 600 °C에서는 다른 온도에 비해 조금 증가하였다. 300 °C, 450 °C, 600 °C에서 증착된 ZnO 박막의 Zn : O성분비는 각각 1 : 1.1315, 1 : 1.0592, 1 : 1.1020 였으며, 450 °C에서 증착된 ZnO 박막에서 1 : 1에 가장 가까움을 확인할 수 있었다.

표 2. XPS 분석에서 측정된 Zn<sub>2p</sub>와 O<sub>1s</sub>의 결합 에너지와 Zn/O의 비율.

Table 2. Binding energy and Zn/O ratio measured at XPS analysis.

Sub.	Zn <sub>2p</sub> [eV]		O <sub>1s</sub> [eV]	Zn/O rate
	1 st	2 st		
300 °C	1022.4	1045.5	531.15	1/1.1315
450 °C	1022.35	1045.45	531.1	1/1.0592
600 °C	1022.5	1045.7	531.3	1/1.1020

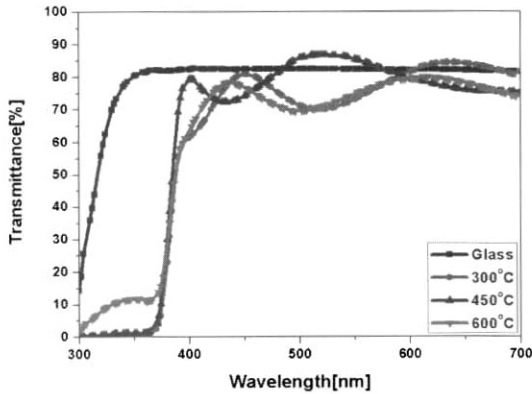


그림 4. 증착온도에 따른 ZnO 박막의 투과도.  
Fig. 4. Transmittance of ZnO films with various deposition temperature.

그림 4는 증착 온도에 따른 ZnO 박막의 300 nm ~ 700 nm 파장에서의 투과도이다. 투과도를 측정하기 위해 유리기판 위에 ZnO 박막을 성장하고 측정하였다. 유리 기판은 360 nm에서 700 nm 까지 파장에서 82 %의 투과율을 보인 반면 ZnO 박막은 400 nm에서 700 nm 범위의 파장에서 파장에 따라 70 % ~ 87 %의 투과율이 변화하였다. 특히, ZnO 박막들은 ZnO 밴드갭 파장 (370 nm, ~ 3.34 eV) 이후에 급격히 증가하는 특성을 보이고 있다. 450 °C에서 증착된 ZnO 박막은 UV 영역 (< 400 nm)에서 79.5 %의 높은 투과도를 나타낸 반면 300 °C와 600 °C에서 증착된 ZnO 박막은 62 %의 투과율을 보이고 있다. 이 현상은 XRD 결과와 일치하는 것으로 고품질의 ZnO 박막 성장에 의한 것으로 판단된다.

p형 반전층을 이용하기 위해서는 진성 ZnO 박막을 성장하는 것이 매우 중요한데 이는 진성 ZnO 박막과 n-Si를 접합하면 큰 밴드갭 차이에 의해 p형 반전층이 형성되기 때문이다. 그림 5는 진성 ZnO 박막과 n<sup>-</sup>-Si층의 접합 후의 에너지밴드 구조를 나타내고 있다. 그림에서와 같이 wide bandgap ZnO 반도체와 Si 반도체의 이종 접합에 의한 에너지밴드 접합부에는 돌출형의 p-반전층이 페르미준위 E<sub>f</sub> 위에 형성된다[13]. 일반적으로 ZnO 박막은 n-type 특성을 나타내는데 이 경우 페르미준위의 상승에 의해 반전층도 사라지게 된다. 그러므로 진성 ZnO 박막의 성장은 UV Detector 제작의 성공여부를 판단할 수 있는데, 이를 확인하기 위해 Hall 측정을 실시하였다. 그 결과는 모든 ZnO 박막에서 높은 저항 값이 나타나 Hall 측정이 불가능

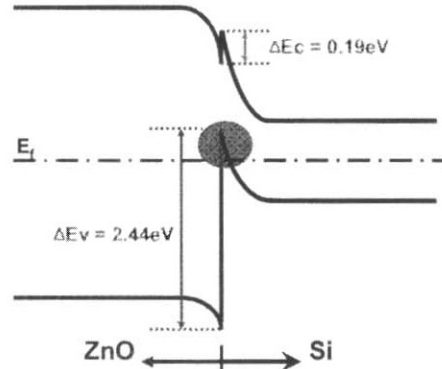


그림 5. 반전층 생성 밴드 다이어그램.  
Fig. 5. Band diagram of inversion layer.

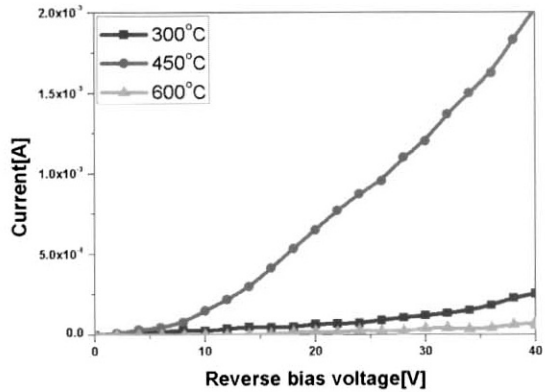


그림 6. 자외선 수광소자의 Vr-I<sub>ph</sub> 특성.  
Fig. 6. The Vr-I<sub>ph</sub> characteristics of UV detectors.

하였다. 이러한 Hall 측정 결과와 XPS 분석을 통해 진성 ZnO 박막이 생성되었음을 확인할 수 있으며, 따라서 p형 반전층이 생성된 것으로 판단된다.

그림 6은 증착 온도에 따라 제작된 소자의 UV 조사 상태에서의 Vr-I<sub>ph</sub> 특성을 나타내고 있다. 30 V reverse bias에서 측정된 광전류는 450 °C에서 증착된 소자에서 1.2 mA로 가장 크게 나타났고, 600 °C에서 증착된 소자에서 0.04 mA로 가장 작게 나타났다. 이 현상은 앞선 XRD, 투과도 특성에서 나타난 바와 같이 450 °C에서 고품질의 ZnO 박막이 증착되었으며, 이로 인해 많은 양의 UV 빛이 반전층 내로 투과되어 많은 양의 전도 캐리어를 생성하여 나타나는 현상으로 판단된다. UV 영역에서 비슷한 투과도를 나타내에도 불구하고 600 °C에서 증착된 소자가 300 °C에서 증착된 소자에 비

해  $V_f$ - $I_{ph}$ 특성이 나쁜 이유는 기판과 ZnO 박막 계면에 생성된 oxide층에 의한 것으로 판단되며, 이는 XRD의  $SiO_2$ 층의 intensity 값과도 일치한다[8].

이상의 연구결과를 통해 고품질의 i-ZnO 박막을 제작할 수 있을 뿐만 아니라, ZnO 박막을 이용한 UV detector의 실용 가능성을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 p형 반전층을 갖는 두께가 매우 얇은 i-ZnO/p-반전층/n<sup>-</sup>Si Epi.구조의 ZnO 자외선 수광소자를 제작하였다. RF magnetron sputtering 법으로 ZnO 박막을 증착하고, 박막의 미세구조와 전기적·광학적 특성 그리고  $V_f$ - $I_{ph}$ 특성을 분석하였다. p-반전층 형성을 위한 가장 중요한 요소기술은 i-ZnO 박막을 형성하는데 있다. i-ZnO 박막을 증착하기 위해 증착온도는 300 °C, 450 °C, 600 °C로 변화를 주었으며, 분위기 열처리는 선행연구 결과를 적용해 400 °C에서 20분 동안 O<sub>2</sub>분위기에서 이루어졌다. 제작된 소자의 특성을 분석한 결과를 정리하면 다음과 같다.

- 1) FE-SEM 분석을 통해 모든 ZnO 박막에서 Mirror-like하고 평탄한 표면을 확인하였고, 두께는 약 150 nm임을 확인하였다.
- 2) XRD 패턴분석을 통해 증착 온도에 관계없이 모든 ZnO 박막에서 c-축 우선 배향성을 보였으며, 450 °C에서 증착된 ZnO 박막에서 가장 강한 intensity를 나타냈다. 또한, ZnO (0002) 피크의 FWHM은 증착온도가 증가하면서 각각 0.7°, 0.7°, 0.94°로 증가하였다. 또한, 약 62.8°에서 SiO<sub>2</sub> (0002)면과 관계된 피크가 관찰되었으며, 증착 온도가 증가하면서 intensity가 증가했다.
- 3) XPS 분석을 통해 450 °C에서 증착된 ZnO 박막의 Zn와 O의 비율이 1 : 1.0592로 i-ZnO 박막에 가장 근접함을 확인하였다. Hall측정에서도 절연체임을 확인 할 수 있었다.
- 4) 투과도 분석을 통해 ZnO 박막들은 ZnO 밴드갭 파장 (370 nm, ~ 3.34 eV)이후에 급격히 증가하는 특성을 보이고 있다. 450 °C에서 증착된 ZnO 박막은 UV 영역 (< 400 nm)에서 79.5 %의 높은 투과도를 나타낸 반면 300 °C와 600 °C에서 증착된 ZnO 박막은 62 %의 투과율을 보이고 있음을 알 수 있었다.
- 5) 30 V reverse bias에서 측정된 UV 광전류 특성도 450 °C에서 ZnO 박막이 증착된 소자에서 1.2 mA로 가장 우수한  $V_f$ - $I_{ph}$  특성을 나타냈다.

#### 감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 산학연협력 기업부설연구소설치지원사업의 연구결과로 수행되었음.

#### 참고 문헌

- [1] Y. R. Ryu, T. S. Lee, J. A. Lubguban, H. W. White, Y. S. Park, and C. J. Youn, "ZnO devices: Photodiodes and p-type field-effect transistors", Appl. Phys. Lett., Vol. 87, p. 153504. 2005.
- [2] 이주영, 김홍승, 이정윤, 장지호, 안형수, 양민, 이삼녕, "Si 기판 위에 증착된 ZnO막의 열처리 효과에 대한 구조적, 광학적 특성", 한국물리학회, 48권, 5호, p. 458, 2004.
- [3] C. H. Park, I. S. Jeong, H. S. Bae, T. G. Kim, and S. Im, "n-ZnO/p-Si photodiodes fully isolated by B<sup>+</sup>ion-implantation", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 216, p. 127, 2004.
- [4] M. A. Khan, Q. Chen, J. Sun, M. Shur, and B. Gelmont, "Two-dimensional electron gas in GaN/AlGaIn heterostructures deposited using trimethylamine-alane as the aluminum source in low pressure metalorganic chemical vapor deposition", Appl. Phys. Lett., Vol. 67, p. 1429, 1995.
- [5] S. N. Mohammad, A. A. Salvador, and H. Morkoc, "Emerging gallium nitride based devices", Proceeding of the IEEE, Vol. 83, No. 10, p. 1306, 1995.
- [6] C. H. Park, J. Y. Lee, S. Im, and T. G. Kim, "n-ZnO/p-Si photodiodes fabricated using ion-beam induced isolation technique", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 206, p. 432, 2003.
- [7] T.-H. Moon, M.-C. Jeong, W. Lee, and J.-M. Myoung, "Schottky metal library for ZnO-Based UV photodiode fabricated by the combinatorial ion beam-assisted deposition", Applied Surface Science, Vol. 240, p. 280, 2005.

- [8] J. Y. Lee, Y. S. Choi, W. H. Choi, H. W. Yeom, Y. K. Yoon, J. H. Kim, and S. Im, "Characterization of films and interfaces in n-ZnO/p-Si photodiodes", *Thin Solid Films*, Vol. 420-421, p. 112, 2002.
- [9] Y. W. Heo, B. S. Kang, L. C. Tien, D. P. Norton, F. Ren, J. R. La Toche, and S. J. Pearton, "UV photoresponse of single ZnO nanowires", *Appl. Phys. A*, Vol. 80, p. 497, 2005.
- [10] F. Masuoka, K. Ooba, H. Sasaki, H. Endo, S. Chiba, K. Maeda, H. Yoneyama, I. Niikura, and Y. Kashiwaba, "Applicability of ZnO single crystals for ultraviolet sensors", *Phys. Stat. Sol. (c)*, Vol. 3, No. 4, p. 1238, 2006.
- [11] 유인성, 소순진, 박춘배, "기판의 결정구조에 따른 RF 스퍼터링 ZnO 박막의 성장과 미세 구조 분석", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 5호, p. 461, 2006.
- [12] 왕민성, 유인성, 박춘배, "In-situ 분위기 Annealing에 따른 ZnO/Sapphire(0001) 박막의 구조적 특성 분석", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 8호, p. 769, 2006.
- [13] H.-S. Kwack, Y.-H. Cho, G. H. Kim, M. R. Park, D. H. Youn, S. B. Bae, K. S. Lee, J.-H. Lee, J.-H. Lee, T. W. Kim, T. W. Kang, and K. L. Wang, "Optical properties and carrier dynamics of two-dimensional electrons in AlGaIn/GaN single heterostructures", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 87, p. 041909, 2005.