

Ti/Au 금속과 *n*-type ZnO 박막의 Ohmic 접합 연구

이경수 · 서주영 · 송후영 · 김은규*

한양대학교 물리학과 양자기능연구실, 서울 133-791

(2011년 5월 31일 받음, 2011년 7월 28일 수정, 2011년 8월 16일 확정)

C-plane 사파이어 기판 위에 펄스 레이저 증착법으로 증착시킨 *n*-type ZnO 박막에 대한 Ti/Au 금속의 Ohmic 접합특성을 TLM (transfer length method) 패턴 전극을 통하여 연구하였다. 여기서, Ti와 Au 금속박막은 전자빔 증착기와 열 증착기로 각각 35 nm와 90 nm 두께로 증착하였으며, TLM패턴은 광 리소그래피 법으로 면적이 100×100 μm²인 전극패턴을 6~61 μm 간격으로 형성하였다. Ti/Au 금속박막과 ZnO 반도체 사이의 전기적인 성질을 개선하고 응력과 계면 결함을 감소시키기 위해, 산소 가스 분위기로 100~500°C 온도에서 각각 1분간 금속열처리를 하였다. 300°C의 온도에서 열처리한 시료에서 1.1×10⁻⁴ Ω·cm²의 가장 낮은 비저항 값을 보였는데, 이것은 열처리 동안 티타늄 산화막 형성과정에서 ZnO 박막 표면 근처에 산소빈 자리가 형성됨으로써 나타나는 전자농도의 증가가 주된 원인으로 고려되었다.

주제어 : 펄스레이저증착법, ZnO, Ohmic 접합

I. 서 론

II-VI 족 산화물 반도체인 ZnO 박막은 여러 가지 유용한 전기적, 광학적 특성으로 인해 많은 분야에서 응용이 기대되고 있는 물질이다. 또한 ZnO는 엑시톤 결합 에너지가 60 meV로써 상온 에너지보다 커서 상온에서 엑시톤에 의한 발광이 가능하며, 이러한 특성으로 발광의 효율이 다른 물질에 비해 높다. 60 meV의 엑시톤 결합 에너지는 같은 광대역 반도체인 ZnSe (20 meV)나 GaN (26 meV)에 비해 상당히 높은 값이다 [1,2]. ZnO의 증착법에는 분자빔 에피택시(molecular beam epitaxy), rf 마그네트론 스퍼터링(rf magnetron sputtering), 화학기상 증착법(chemical vapor deposition), 분무 열분해법(spray pyrolysis), 원자층 증착법(atomic layer deposition)과 펄스 레이저 증착법(pulsed laser deposition) 등의 매우 다양한 방법들이 사용되고 있다 [3,4]. 이러한 방법들로 제조된 ZnO박막의 구조적, 광학적, 전기적 특성을 연구한 결과들이 발표되고 있으나, 박막의 특성연구는 이중접합이나 동종접합 구조연구에 선행되어야 할 중요한 과제이다. 즉, *n*-type 및 *p*-type ZnO박막으로 이루어진 LED (light emitting diode) 소자의 성능향상을 위해서는 ZnO 박막의 전기적 물성 연구가 필요하다. 특히, 소자구조에서 운반자

를 잘 주입하기 위한 Ohmic접합을 구현 즉, *n*-type ZnO의 Ohmic조건을 구현함으로써 전극의 전압강하를 최소화하고, *p*-*n*접합 특성을 최대화하여 소자의 성능을 높일 수 있다. *n*-type ZnO박막에 대한 Ohmic접합 연구는 Ti/Al/Pt/Au, Zn/Au, Al/Pt, Re/Ti/Au, Ru 등의 금속을 이용한 연구결과가 보고되고 있다 [5-9].

본 연구에서는 *c*-plane 사파이어 기판 위에 펄스레이저 증착법으로 성장한 *n*-type ZnO 박막을 이용하여 그 위에 TLM (transfer length method)패턴을 형성한 후 [10], Ti/Au의 금속 접합구조를 적용하였다. 금속과 반도체 박막의 Ohmic접합을 개선하는 방법은 BOE (buffered oxide etch)와 왕수를 이용한 표면처리, 플라즈마 이용, 레이저 이용 등 여러 가지 방법이 있으나, 본 실험에서는 열처리를 통한 방법을 이용하여 Ohmic접합을 개선하였다.

II. 실험방법

본 연구에 사용한 ZnO 박막은 *c*-면 사파이어기판 위에 펄스레이저 증착법으로 ZnO target을 이용하여, 초기 압력 1.0×10⁻⁶ Torr, 성장 압력 1.0×10⁻⁴ Torr, O₂ 가스 10 sccm, 기판온도 500°C에서 3시간 동안 성장하였다. 여기

* [전자우편] ek-kim@hanyang.ac.kr

서 사용한 레이저는 YAG:Nd의 비선형 조화발전으로 파장 266 nm의 에너지 밀도 90 mJ/cm²를 가진 10 Hz 레이저펄스를 이용하였다. 비선형 조화 발전(266 nm)을 사용한 이유는 Fundamental (1,064 nm)와 Second Harmonic (532 nm) 보다 파장이 작기 때문에 ZnO 타겟에 더 큰 에너지를 주어 박막 증착이 유리하기 때문이다. 이때 박막성장의 속도는 약 0.25 Å/sec였다. 성장된 박막 위의 유기물제거는 Acetone, Methanol, DI-water 순으로 각각 5분씩 음과처리방법으로 세정하였고 N₂ 가스를 이용하여 건조하였다. 또한, 성장한 ZnO 박막은 구조적, 전기적, 광학적 특성을 향상시키기 위해 1,000°C, O₂가스 40 sccm의 분위기에서 1분간 급속 열처리(rapid thermal annealing)하였다. 홀 측정 결과 ZnO 박막은 *n*-type이었고 운반자 농도는 1.483×10¹⁸ cm⁻³으로 나타났다. ZnO 박막의 비저항을 구하기 위해 TLM방식을 채택하였는데, 본 실험에서는 mesa etch없이 시료표면에 패턴을 형성하여 수행하였다. TLM패턴전극을 형성하기 위해 전자빔 증착기를 이용하여 Ti를 35 nm 두께로 증착한 후, 90 nm 두께의 Au박막을 열 증착기로 증착하였다. 광 리소그래피 법으로 면적 100×100 μm²의 크기를 갖는 전극패턴을 간격 6~61 μm로 형성하였다. 이러한 ZnO박막의 Ohmic 접합을 구현하기 위해 시료를 각각 as-deposited, 100, 200, 300, 400, 500°C의 열처리 조건으로 40 sccm의 O₂가스 분위기에서 1분간 급속열처리를 진행하였다. 열처리한 시료의 면저항과 비저항을 알아보기 위해 semiconductor analyzer 4156A를 사용하여 전류-전압을 측정하였다. 측정한 전류-전압 그래프로부터 면저항과 비저항을 구하

였고, ZnO Ohmic 조건을 확인하였다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 TLM 패턴에 대한 개략도로서, 6, 11, 21, 41, 61 μm의 간격으로 접합면의 크기가 100×100 μm²임을 보여준다. Fig. 1(b)는 5개의 방향으로 형성된 것을 보여주는 광학 현미경 이미지이다. 방향성을 가진 TLM 시료들을 100, 200, 300, 400, 500°C에서 각각 열처리하여 거리가 11 μm인 전극패턴에서, 열처리 온도에 따른 전류-전압 특성곡선을 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 열처리한 시료의 전류-전압 그래프에서 기울기는 300°C에서 가장 작은 것으로 나타났으며, 300°C의 열처리 온도가 Ohmic 접합을 형성하기 위한 최적의 조건임을 확인하였다. 열처리 온도를 500°C로 증가시킴에 따라 다시 저항이 높아지는 것은 Ti가 ZnO 박막 내부로 깊숙이 침투됨에 따라 ZnO 결정성이 좋지 않게 되어 나타나는 것으로 추측된다 [10]. Fig. 3은 거리에 따른 전극의 전류-전압을 측정하고 기울기인 전체 저항을 나타내었다. 거리에 따른 전체 저항의 값은 비례관계를 나타내고 있으나 접합면의 간격이 멀수록 전체저항의 차이가 작았다. 위와 같은 현상을 나타낸 이유는 TLM패턴 제작 과정 중 mesa etch를 생략하여 전극 사이로만 흘러야 할 전류가 전극 사이가 아닌 측면 방향으로 흘러 저항이 낮게 측정된 것으로 생각된다. 비저항과 면저항을 구하기 위해 Fig. 3(a)의 그래프를 선형 fitting하여 Fig. 3(b)를 얻었다. 이렇게 fitting된 직선은 아래 식(1)에

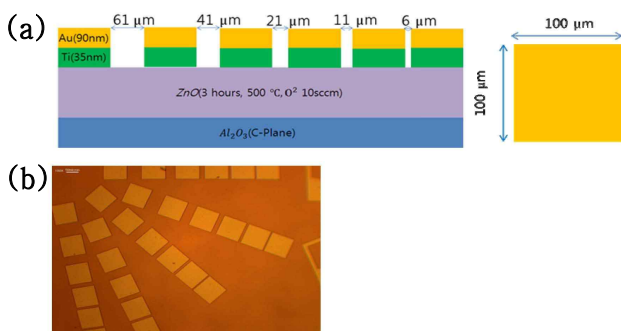


Figure 1. (a) Schematic views of TLM pattern with 6~61 μm spaces and 100×100 μm² contacts. (b) Optical microscopy of TLM patterns oriented in various direction with 6 to 61 μm contact spaces.

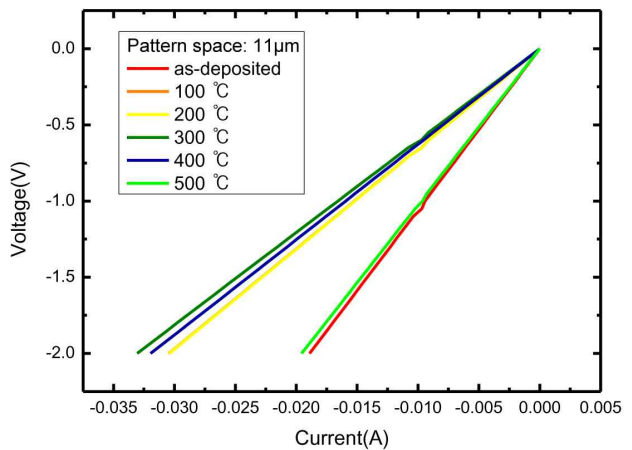


Figure 2. Current-voltage characteristics for the annealed samples with spacing of 11 μm.

의해 면저항과 비저항을 얻을 수 있다 [11].

$$R_{tot} = \frac{R_{sh}}{z}(d+2L_T) \quad (1)$$

위 식에서 R_{tot} 은 전체저항, R_{sh} 은 면저항, Z 는 패턴의 폭, d 는 패턴간의 간격, L_T 는 전달길이이다. L_T 는 대부분의 전류가 반도체에서 금속으로 또는 금속에서 반도체로 전달 되는 거리이다. $\frac{R_{sh}}{z}$ 과 L_T 는 각각 전체저항-거리 그래프에서 기울기와 절편에 해당된다. 여기서, 측정된 데이터를 선형 fitting함에 따른 표준편차는 기울기의 경우는 비교적 작았으나 y 축 절편 값의 편차는 크게 나타났다. 그러나 상대적인 수치의 비교는 가능하였다. 또한, 아래 식(2)에 의해 ρ_c 를 구할 수 있다. ρ_c 는 비저항이며 단위는 시료의 저항 값에 단면적을 곱하고 길이로 나눈 것과 같은 값이고 단위는 $\Omega \cdot \text{cm}$ 이다.

$$L_t = \sqrt{\rho_c / R_{sh}} \quad (2)$$

Fig. 3(b)의 기울기로부터 Z 를 알고 있으므로 식 (1)의 기울기로부터 면저항을 구할 수 있고, y 축 절편으로부터 L_T 를 구할 수 있으므로 (2)의 관계식에서 비저항을 구할 수 있다. Fig. 3(b)에서 열처리 전 시료와 500°C의 열처리된 시료에서 면저항이 각각 125, 127 Ω 으로 가장 큰 것을 알 수 있으며, 100, 200, 300, 400°C의 열처리된 시료의 면저항 값은 각각 92, 74, 82, 74 Ω 으로 나타났다. 식 (1)의

기울기에 의해 얻어진 면저항을 식 (2)에 대입하여 열처리 온도에 따른 ρ_c 을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보면, 300°C의 열처리된 시료는 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로 최소 비저항 값을 나타내었고, 열처리전과 500°C에서 열처리한 시료에서는 각각 6.41×10^{-4} 과 $6.4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 비저항을 나타내었다. 그리고, 열처리 온도가 100, 200, 400°C의 시료에서는 각각 1.34×10^{-4} , 1.77×10^{-4} , $1.41 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 비저항 값을 보였다. 한편, 열처리전의 시료에서도 300°C에서 열처리된 비저항 값보다는 크지만 비교적 낮은 값으로 Ohmic 특성을 보이는 것은 Ti가 ZnO보다 더 높은 산소 친화도를 가지고 있어서 Ti/ZnO 계면에 티타늄 산화막이 생성되었기 때문이라고 판단된다 [12]. 계면에 티타늄 산화막이 생성됨으로 인해 계면근처에 형성된 산소 빈자리

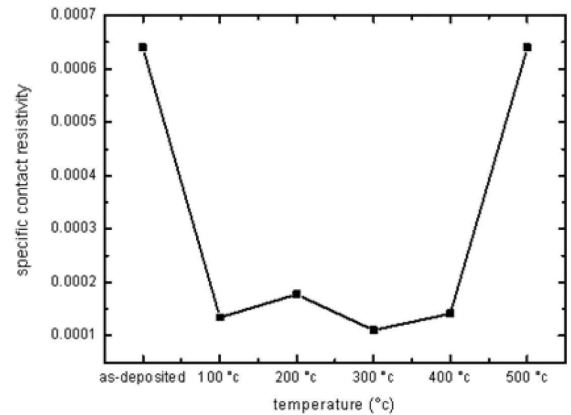


Figure 4. Dependence of the specific contact resistivity on the annealing temperature for Ti/Au contact to *n*-type ZnO film.

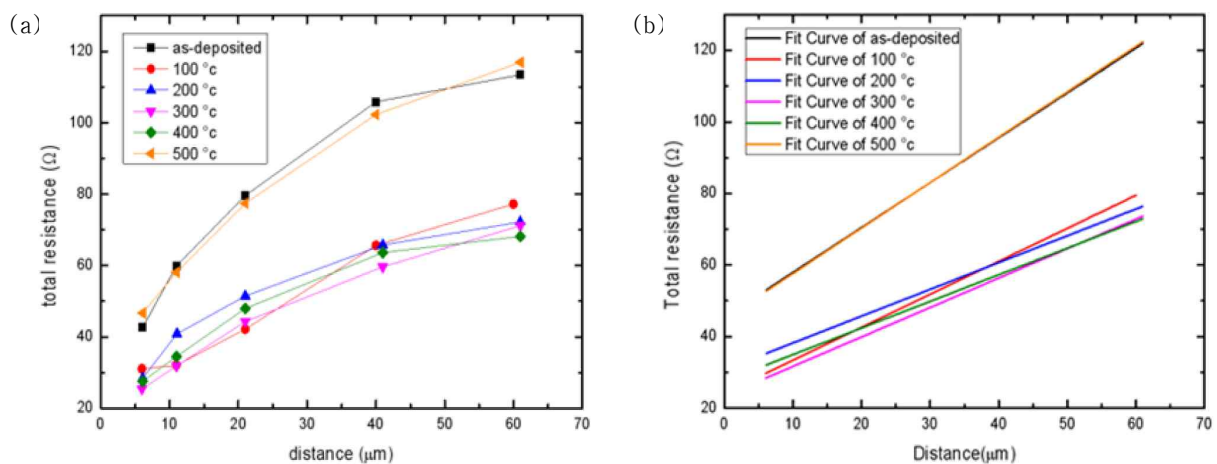


Figure 3. (a) Total resistance as a function of pad spacing for the annealed samples. (b) Fitting curves of Fig. 3 as a function of pad spacing.

는 ZnO 박막 내부에서 도너(donor) 역할을 하므로 ZnO 박막 표면 근처의 운반자 농도를 증가시키고 터널링 확률을 증가시키게 된다 [10,13,14]. Ohmic 접합의 전류 메커니즘에는 반도체에서의 전자가 금속-반도체 사이에 쇼트기 장벽을 넘어 방출하는 현상 또는 양자역학적인 관점에서 운반자의 농도가 높을 때 쇼트기 장벽이 폭이 좁아져 이를 뚫고 지나가는 전자 터널링 효과, 공간전하 영역에서의 운반자의 재결합, 중성지역에서의 운반자의 재결합 등이 있다. 여러 가지 전류 메커니즘 중에서 Ti/ZnO 계면에 티타늄 산화막의 생성과 이로 인한 산소격자 빈자리로부터 생성된 전자의 증가를 고려해 본다면, 본 실험의 Ohmic 접합의 주된 전류흐름은 터널링에 의한 효과가 가장 클 것이라고 예상된다. 또한 300°C에서 비저항 값이 가장 낮은 원인은 열처리에 의한 Ti와 ZnO의 계면 접촉이 향상되었기 때문인 것으로 여겨진다. 그러나 Fig. 4의 열처리에 대한 비저항의 그래프가 보여주듯이 열처리 온도가 300°C보다 더 증가하면 표면 상태가 열화되어 오히려 비저항 값이 더 크게 된다 [10].

IV. 결 론

본 논문에서는 *c*-면 사파이어 기판 위에 펄스레이저 증착법으로 성장한 *n*-type ZnO 박막 위에 Ti/Au 금속의 Ohmic 접합 최적공정 조건을 연구하였다. 성장된 ZnO 박막위에 Ti/Au 박막을 35/90 nm의 두께로 증착한 후, 광리소그래피로 TLM 패턴을 형성하였다. 패턴 형성된 시료의 후열처리에 따른 전류-전압 특성곡선과 비저항 값의 변화를 분석한 결과, 300°C에서 1분간 금속열처리된 시료에서 가장 낮은 비저항 값 $1.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 을 나타내었다. 이 결과는 열처리에 의해 금속과 반도체계면에 티타늄 산화막이 형성되고 이 과정에서 ZnO 박막내에 형성된 산소 원자 빈자리 도너상태가 그 근원인 것으로 고려되었다. 본 실험결과는 Ti/Au의 금속-반도체 접합을 이용한 *n*-type ZnO 기반 소자의 응용성이 기대된다.

감사의 글

이 논문은 한국과학기술연구원 및 2011년도 교육과학기술

부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 중견연구자연구사업임(과제번호 2011-0018033).

참고문헌

- [1] H. Kim, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Murata, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, and D. B. Chrisey, *Thin Solid Films* **377**, 798 (2000).
- [2] A. Mitra, R. K. Tharja, V. Ganesan, A. Gupta, P. K. Sahoo, and V. N. Kulkarni, *Applied Surface Science* **174**, 232 (2001).
- [3] V. Craciun, S. Amirhaghi, D. Craciun, J. Elders, J. G. E. Gardeniers, and I. W. Boyd, *Applied Surface Science* **86**, 99 (1995).
- [4] Z. Jiwei, Z. Liangying, and Y. Xi, *Ceramics International* **26**, 883 (2000).
- [5] S. -H. Kim, S. -W. Jeong, D. -K. Hwang, S. -J. Park, and T. -Y. Seong, *Electrochemical and Solid State Letters* **8**, G198 (2005).
- [6] H. K. Kim, K. K. Kim, S. J. Park, T. Y. Seong, and I. Adesida, *Journal of Applied Physics* **94**, 4225 (2003).
- [7] S. H. Kim, K. K. Kim, S. J. Park, and T. Y. Seong, *Journal of Electrochemical Society* **152**, G169 (2005).
- [8] K. Ip, Y. W. Heo, K. H. Baik, D. P. Norton, and S. J. Pearton, *Applied Physics Letter* **84**, 544 (2004).
- [9] H. K. Kim, K. K. Kim, S. J. Park, T. Y. Seong, and Y. S. Yoon, *J. Korean Vacuum Soc.* **11**, 35 (2002).
- [10] H. K. Kim, S. H. Han, T. Y. Seong, and W. K. Choi, *Journal of Electrochemical Society* **148**, G114 (2001).
- [11] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, (Wiley-IEEE Press, New Jersey, 2006).
- [12] J. J. Chen, T. J. Anderson, S. Jang, F. Ren, Y. J. Li, H. S. Kim, B. P. Gila, D. P. Norton, and S.

- J. Pearton, *Journal of Electrochemical Society* **153**, G462 (2006).
- [13] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, (CRC Press, BocaRaton, FL, 1995).
- [14] K. Vanheusden, C. H. Seager, W. L. Warren, D. R. Tallant, and J. A. Voigt, *Applied Physics Letters* **68**, 403 (1996).

Ohmic Contact of Ti/Au Metals on *n*-type ZnO Thin Film

Kyoung Su Lee, Jooyoung Suh, Hooyoung Song, and Eun Kyu Kim*

Quantum-Function Research Laboratory and Department of Physics, Hanyang University, Seoul 133-791

(Received May 31, 2011, Revised July 28, 2011, Accepted August 16, 2011)

The Ohmic contact of Ti/Au metals on *n*-type ZnO thin film deposited on *c*-plane sapphire substrates by pulsed laser deposition was investigated by TLM (transfer length method) patterns. The Ti/Au metal films with thickness of 35 nm and 90 nm were deposited by electron-beam evaporator and thermal evaporator, respectively. By using the photo-lithography method, the 100×100 μm² TLM patterns with 6~61 μm gaps were formed. To improve the electrical properties as well as to decrease an interface states and stress between metal and semiconductor, the post-annelaing process was done in oxygen ambient by rapid thermal annealing system at temperature of 100~500°C for 1 min. In this study, it appeared that the minimum specific contact resistivity shows about 1.1×10⁻⁴ Ω · cm² in 300°C annealed sample, which may be originated from formation of oxygen vacancies of ZnO during an oxidation of Ti metal at the interface of Ohmic contacts.

Keywords : Pulsed laser deposition, ZnO, Ohmic contact

* [E-mail] ek-kim@hanyang.ac.kr