

非晶質半導體 材料와 應用

— 차 례 —

- 1. 序 論
- 2. 電氣傳導와 Switching 現象
- 3. 非晶質半導體材料와 製法
- 4. 非晶質半導體素子
- 5. 應 用
- 6. 結 論

1. 序 論

金屬과 元素半導體의 接觸으로 이루어진 點接觸트랜지스터를 出發點으로 한 P-N接合트랜지스터는 4半世紀동안 半導體電子 素子の 中心이었다. 이와 같은 半導體素子は 單結晶半導體의 特性을 利用한 것으로 그 製作에 있어 거의 完全에 가까운 結晶構造와 極度の 化學的純粹性이 要求되는 것이다. 이와 같은 要求條件은 接合型 半導體素子製作에 큰 制限을 주게 된다. Gunn Diode, Impatt Diode등으로 半導體素子は Bulk 形式의 것이 脚光을 받게 되었으며 MOS(Metal-Oxide-Semiconductor) 形式의 FET에 이르러 新記元을 이루게 되었다. 이리하여 MOS 技術은 Sapphire 基板을 導入함으로써 SOS (Silicon-on-Sapphire)技法으로 發展을 거듭하게 되었다. 그러나 晶質半導體의 利用이라는 根本的 概念에서는 離脫치못하고 있다.

이상과 같은 晶質半導體素子에 對應하여 反對의 立場에서 不純物濃度の 影響이 적은 非晶質半導體의 研究가 70年以後 美國을 中心으로 活潑하게 展開되고 있다.

그 研究 및 開發結果는 2年마다 이루어지는 液體非晶質半導體國際會議에서 綜合되고 있다.

이 分野에서의 研究는 1968年 Ovshinsky가 非酸化物 Chalcogenide glass 非晶質薄膜 (As-Te-GeSi系)에서의 빠른 應答速度의 兩極對稱性 Switching 現象 發見을 계기로 新局面을 開拓하게 된 것이다. 이들 非晶質半導體에 對한 物性論의 興味와 應用面에 關한 期待로부터 電導機構의 解明과 應用回路의 開發研究가 急速히 進展되고 있다.

2. 電氣傳導와 Switching 現象

非晶質半導體에 關한 研究가 注目을 받게 된 理由는 그들의 스위칭 現象과 記憶現象이 半導體의 表面效果에 의한 것이 아니고 Bulk(體積)效果에 의한 것이라는

것 記憶作用이 不揮發性이어서 外部의에너지가 除去되어도 記憶狀態는 유지되는 것 등의 特色이 있다. 特히 應用面에서 볼 때 (1) 素子製作이 容易하고 (2) 따라서 價格의 低廉이 豫想되며, (3) 兩方向性限界值스위칭 (Threshold Voltage Switching) 作用을 利用한 獨特한 演算이 쉽사리 實現될 수 있고, (4) 消費電力이 매우 적다는 등의 利點이 있다. 예컨대 材料의 純度는 5N程度로 比較的 낮으며 製造時的 工程制御精度도 그리 엄격치 않아도 좋다. 따라서 일찌기 Monolithic IC 에다 薄膜의 形式으로 混成하여 쓰고 있다.

한편 非晶質半導體는 주로 2端子素子로서 사용되고 있어 이것을 쓴 回路에서는 構成部品數가 많아져 組立 工程이 복잡하게 될 뿐 아니라, 入出力間의 分離가 困難하며 增幅度도 比較的 낮다. (10 [dB] 정도)

스위칭 現象과 記憶現象을 나타내는 材料는 Chalcogenide系의 多元合金이며 예컨대 각각 $As_{30}Te_{48}Ge_1Si_{12}$, $Ge_{15}Te_{81}Sb_2S_2$ (原子 %)의 組成을 가지는 것들이다.

Chalcogenide 系非晶質半導體에는 結晶半導體에는 結晶半導體에서와 같은 性質 (活性化에너지를 갖는 電子傳導)와 非晶質特有的 性質 (結晶化轉移現象) 이 共存하고 있는 것으로 알려져 있다 보통 常溫에서는 眞性結晶半導體와 같이 넓은 溫度範圍에서 一定한 活性化에너지를 나타내며 電子傳導性半導體이다. 여러 金屬들과 쉽사리 Ohmic Contact를 이룬다. 이들의 Carrier 輸送 現象을 解析하는 데는 所謂 CFO(Cohen-Fritzsche-Ovshinsky) 模型이 쓰이고 있다. 卽 Energy gap 대신 高密度의 局部單位가 存在하는 Mobility gap의 概念을 導入하여 結晶體에서의 帶域論과 類似한 方法으

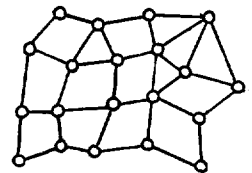


그림 1. 非晶質固體의 格子
Fig. 1. An amorphous solid

* 서울대工大教授(工博)

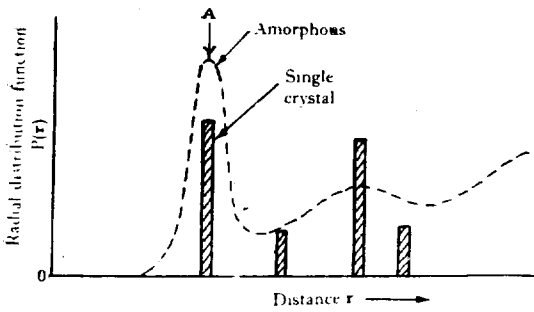


그림 2. 結晶과 非晶質에서의 分布函數
 Fig. 2. The radial distribution function for a crystalline solid and for a liquid

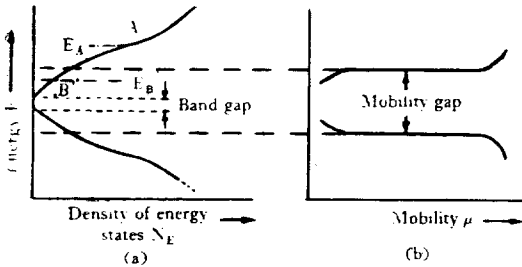


그림 3. Mobility gap와 Energy gap
 Fig. 3. (a) The density of states plotted as a function of energy for an amorphous solid. Unlike the crystalline case, the edge of the conduction and valence bands are smeared out by a tail of energy levels. These small density-of-states exist in what was the forbidden gap. (b) the mobility μ shown as a function of energy.

로 解析을 하고 있다.

한편 非晶質材料를 熱力學的으로 非平衡狀態에 있는 固體이므로 材料固有의 유리轉移點以上으로 溫度를 높이면 結晶化轉移(一次轉移)를 이룬다. 結晶화된 것은 縮退狀態로 되어 金屬體 같은 低抵抗($10^{-2} \sim 10^{-3} [\Omega \cdot \text{cm}]$)을 나타내며, 光의 反射率은 增加되고 透過率은 低下된다. 이와같은 相轉移에 의한 電氣의 光學的特性의 急變이 電氣의 光學的 記憶素子로서 非晶質材料를 利用하는 根元이 되어있다.

非晶質半導體의 高速度 스위칭 機構에 대한 確定理論은 없다.

As-Te-Si-Ge 系非晶質薄膜(電極은 黑鉛 또는 Mo)의 경우 一定한 限界值電壓 V_{th} 以上에서는 高抵抗狀態에 低抵抗狀態로 轉換(Switch On)된다. 遲延時間(τ_d) $0.1 \sim 10[\mu s]$ 후 $1[ns]$ 以下の 스위칭時間으로 이 轉換은 이루어진다. 그 機構는 純熱的過程(熱破壞)과 純電子的過程이 생각되지만 아직 決定的 理論은 없

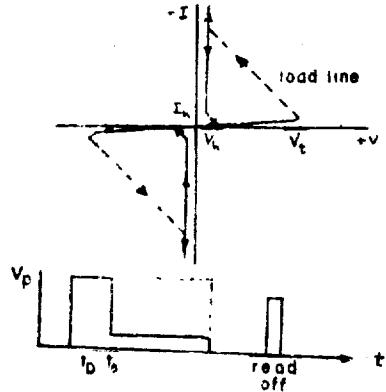


그림 4. (a)

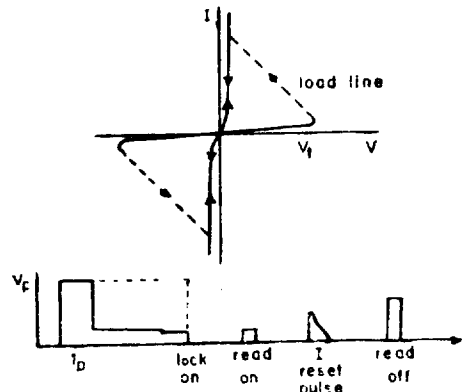


그림 4-(b)

그림 4. 電流-電壓特性和 스위칭 過程

Fig. 4. Sketch of the current-voltage curve and of the time response to a voltage pulse $V_p > V_t$ and to interrogating voltage pulses $V < V_t$. (a) For a threshold switch. (b) For a memory switch.

며 $1[\mu m]$ 이하의 薄膜의 경우는 적어도 電子的過程이 內包되어 있다고 생각된다. 이 電子의 機構로 具體的으로는 여러가지가 提案되고 있으나 大體로 Mobility gap의 概念에 立脚한 것이다. ON 狀態는 兩電極으로부터의 電子와 Hole의 2重注入으로 空間電荷領域이 形成成長되어 그들의 重量으로서 이루어진다고 解釋하고 있다.

非晶質半導體의 光學的記憶(光照射에 의한 記憶)現象의 機構는 앞서 말한 바와 같으나 大略 두가지로 細分하여 생각할 수 있다. 즉 光의 熱作用으로 結晶化溫度以上으로 되면 分相·結晶化를 일으키며 이狀態는 光照射을 停止한 후도 유지되어 記憶現象이 나타난다. 한편 非晶質薄膜에 光을 照射할 경우 透過率이 감소하며 이것을 加熱하면 透過率이 증가한다. 즉 光照射과

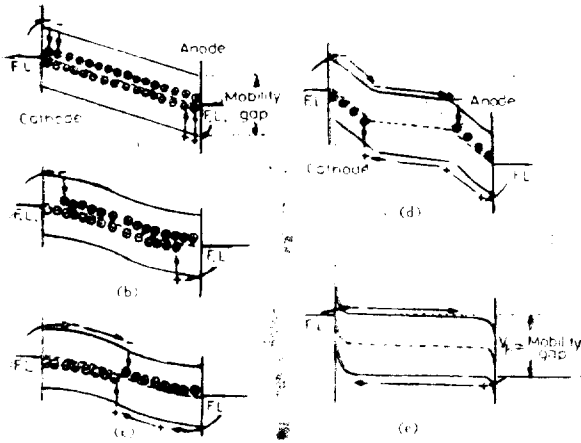


그림 5. 注入模型에 의한 스위칭 過程說明圖
 Fig. 5. Schematic illustration of the switching sequence in one of the "injection" models

加熱에 의하여 光透過率을 增減시킬 수 있다. 이것은 結晶化에 의하지 않는 記憶現象이다. 이 경우 加熱溫度는 유리轉移點以下이고 結晶化가 涉及될 溫度보다 낮다. 또 融點보다도 훨씬 아래 強度이다. 어느 경우에 있어서나 이들 記憶現象은 (1) 不揮發性이며 (2) 記錄

表 1. 非晶質半導體의 分類

Table 1. Classification and examples of non-crystalline semiconductors

1. Covalent Non-crystalline Solide	
A. Tetrahedral Amorphous Films	
Si, Ge, SiC, InSb, GaAs, GaSb...	
B. Tetrahedral Glasses, $A^{\text{IV}}B^{\text{IV}}C_2^{\text{V}}$	
CdGe _x As ₂ , CdSi _x P ₂ , ZnSi _x P ₂ , CdSn _x As ₂ ...	
C. Lone Pair Semiconductors	
(i) elements and compounds	
Se, S, Te, As ₂ Se ₃ , As ₂ S ₃ ...	
(ii) cross-linked networks	
Ge-Sb-Se	Si-Ge-As-Te
Ge-As-Se	As ₂ Se ₃ -As ₂ Te
As-Se-Te	Tl ₂ Se-As ₂ -Te ₃
...	...
D. Others	
B, As, (Cu _{1-x} Au _x)Te ₂ ...	
2. Semiconducting Oxide Glasses	
V ₂ O ₅ -P ₂ O ₅	MnO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
V ₂ O ₅ -P ₂ O ₅ -BaO	CoO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
V ₂ O ₅ -GeO ₂ -BaO	FeO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂
V ₂ O ₅ -PbO-Fe ₂ O ₃	TiO ₂ -B ₂ O ₃ -BaO
3. Dielectric Films	
SiO _x , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Ta ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ , BN...	

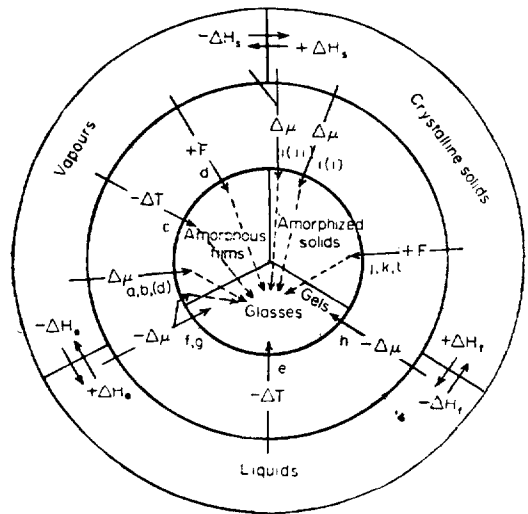


그림 6. 非晶質固體의 根元과 相互關係
 Fig. 6. Schematic illustration of the origin and inter-relationships of amorphous solids

또는 記憶) 變更이 가능하다는 特色을 가지고 있다.

3. 非晶質 半導體材料及 製法

表 1은 非晶質 半導體의 分類를 보인 것이다.

일반적으로 非晶質固體의 製造方法은 氣相(Vapour Phase)에서부터 出發하는 것에서 固體(Solid)를 始發物質로 하는 것까지 最小한 12種이 있으며 各自 그 목적에 따라 적절한 方法을 채택하게 된다. 그들을 列舉하면 다음과 같다. 다만 여기서는 有機高分子非晶質의 生成方法은 明示치 아니하였다.

- (1) Vapour Phase-hydrolysis(氣相加水分解)
- (2) Glow-discharge decomposition(글로우放電分解)
- (3) Thermal evaporation(加熱蒸着)
- (4) Sputtering(스파터링)
- (5) Glass formation by Cooling a liquid(液體冷却 矽子質形成)
- (6) Chemical reaction and precipitation from solution(化學反應 및 溶液으로부터의 沈澱)
- (7) Electrolytic deposition from solution(電着)
- (8) Desiccating gels(겔의 乾燥)
- (9) Reaction amorphized solids(反應非晶質化固體)
 - a. Oxidation(酸化)
 - b. loss of a volatile Constituent(揮發분의 除去)
- (10) Irradiation(照射)
 - a. Neutron bombardment(中性子衝突)
 - b. Ion bombardment(이온衝突)

- (11) Shock-wave transformation(衝擊波成分置換)
- (12) Shear-amorphized layers(粉碎非晶質化層)

이들 중 (1)~(4)는 氣體로부터 非晶質薄膜을 얻는 방법이나, (3)과(4)에서는 固體에서 始初出發하여 도중에 液相을 경유할 것이다. (5)~(8)은 液體(또는 溶液)에서부터 시작하는 것이며 (9)~(12)는 固體로부터

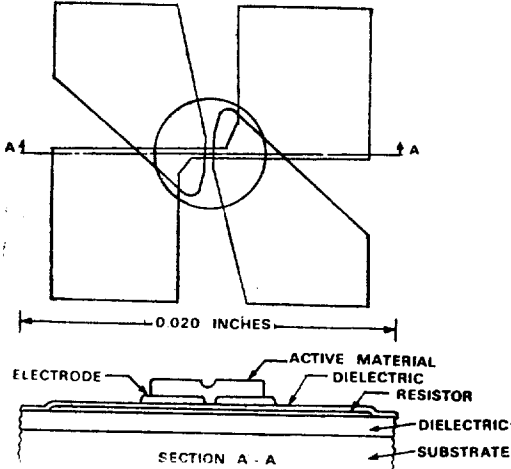


그림 7. 4端子 OTS의 구조
Fig. 7. 4TOTS Structure

表 2. 非晶質半導體의 應用

Table 2. Applications of Amorphous Semiconductors

Energy Transfer Means	Property Affected	Application
Without Change of Structure		
voltage	conductance	threshold switch, 2 and 4 terminals, and 3-terminal analog device
With Change of Structure		
electrical pulse	conductance	memory switch
laser scanning	{ transmission reflectance chemical reactivity wettability conductivity dielectric relaxation density secondary electron emission	{ optical mass memory holography photography microfiche printing electroluminescent display electrostatic printing gravure plate electron beam memory
electron beam		
optical image exposure, e.g., room light, flash, UV, etc.		

또는 記憶회로의 特性을 가지며 이것을 Matrix로 편성하면 文字表示裝置, SCR의 트리거用電話交換시스템, 기타 論理회로等に 利用할 수 있다. 4端子形式의 OTS는 OMS 記憶素자와 結合시켜 薄膜集積회로로하여 使用할 수도 있다. OMS 素子は Matrix로 編成하여 RMM

直接非晶質固體를 얻는 方法이다.

4. 非晶質半導體素子

理論的 確立이 이루어지지 않았음에도 不拘하고 非晶質半導體素子の 製作은 상당히 進展을 보이고 있다. 대표적인 것은 OTS(Ovonic Threshold Switch)素子和 OMS(Ovonic Memory Switch)素子이다. (E.C.D. Co. USA.) OTS에는 2 端子 및 4 端子의 것이 開發되어 있다.

5. 應用

OTS 素子は EL(電界効果루미네선스) 素子和 直列로하여 OVEL 回路를 만든다. 이 回路는 雙安定 回路

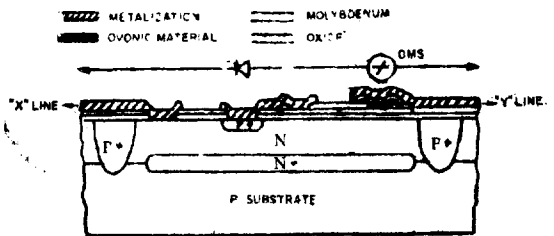


그림 8. OMS 素子和 다이오드의 結合素子
Fig. 8. Diagrammatic side elevation of the amorphous silicon integrated array

(Read Mostly Memory)로 市販되고 있다. Microprogramming에의 利用을 고려할 때 ROM, RAM에 대신하는 不揮發性이며 記錄變更이 可能한 RMM의 將來性은 적지 않을 것으로 여겨진다.

<p.34 계속>