http://dx.doi.org/10.21186/IPR.2016.1.2.007

SnO_2 박막의 열처리온도에 따른 결정성과 전기적인 특성 연구

연수지*, 이승희**, 오데레사***
청주대학교 반도체공학과

Study on Electrical Properties and Structures of SnO_2 Thin Films Depending on the Annealing Temperature

Su Ji Yeon*, Sung Hee Lee, and Teresa Oh*****
Dept. of Semiconductor, Cheongju University

요 약 SnO_2 박막의 결정성과 화학적인 결합구조의 변화가 전기적인 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 증착한 SnO_2은 결정질 특성을 가지며 열처리온도가 증가함에 따라 비정질 특성으로 변하였으며, 산소공공의 함량변화는 열처리 온도가 증가할수록 증가하였다가 감소하였다. 산소공공이 증가하면 결정성이 증가하다가 산소공공이 감소하기 시작하면 비정질특성이 우세하게 나타났다. 이러한 결정성에서 비정질로 변화하는 특성의 차이는 PL 분석에 의한 광학적 특성에서 뚜렷하게 나타났으며, 100도와 150도 열처리를 한 박막에서 가장 큰 차이가 나는 것을 보여주었다. XRD 분석보다는 SnO_2 결정구조의 변화에 대하여 광학적인 특성변화에서 더 뚜렷하게 나타난 이유는 케리어의 이온화에 의한 광학적 여기량이 150도 열처리에서 크게 증가하였기 때문이며, 더 높은 온도에서는 광학적 여기량이 감소한 이유는 산소공공에 의한 케리어가 많지 않았기 때문으로 확인할 수 있다.

주제어 : SnO_2, XRD, XPS, PL

Abstract SnO_2 films were annealed in a vacuum atmosphere conditions to research the temperature dependency of current-voltage characteristics, crystal structure and chemical properties. The SnO_2 film annealed in a vacuum became an amorphous structure, but the degree of amorphous structure changed in accordance with the content of oxygen vacancy, which increased at film annealed at 100℃ and then decreased over the sample at annealed at 150℃. Because the crystallinity was affected the content of oxygen vacancy. The oxygen vacancy as carriers disappeared with increasing the annealing temperatures, and the depletion layer increased. Therefore the content of exiton as optical properties increased with becoming the amorphous structure. So the intensity of PL spectra increased with increasing the annealing temperature.

Key Words : SnO_2, XRD, XPS, PL

Received 26 June 2016, Revised 4 July 2016
Accepted 8 July 2016
Corresponding Author: Teresa Oh(Cheongju Unversity)
Email: teresa@cju.ac.kr

© Industrial Promotion Institue. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0), which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ISSN: 2466-1139

1. 서론

실리콘 반도체 기술은 점점 작아지는 소형화기술로 진화되어 왔다. 하지만 소형화 기술의 한계점이 드러나면서 소형화기술에 어려움을 극복하기 위하여 많은 노력이 이루어져왔다.[1-6] 그 중에 하나가 산화물반도체기술이다. 실리콘 반도체와 마찬가지로 산화물반도체는 p형의 산화물반도체물질과 n형의 반도체물질들이 있다. p형의 반도체 물질과 n형의 반도체물질들을 이용하여 pn접합을 만들어 실리콘 반도체와 유사한 접합을 이용하여 여러 가지 디바이스를 만들어내는 기술이다.[7-13] p형의 산화물반도체물질은 흔하지 않으며, CuO과 SnO2가 있으며, 대부분의 산화물반도체 물질들이 n형의 산화물반도체물질에 해당한다. 따라서 AZO, ZTO, GZO, IGZO, IZO 및 ZnO 등이 이에 해당한다. 여기서 n형의 산화물반도체물질들을 다시 나눈다면 비정질물질과 결정질물질로 나눌 수 있다. 이유는 산화물반도체가 비정질물질인가 혹은 결정질물질이냐에 따라서 전기적인 특성이 다르게 나타나기 때문이다. IGZO 물질이 대표적인 비정질물질이며, 나머지 대부분의 산화물반도체 물질들은 결정질물질로 분류된다. 페로브스카이트 구조를 갖는 ZnO 계열의 산화물반도체물질은 넓은 밴드 갭을 갖고 있고 화학적으로 안정하여 쉽게 산화하거나 부식되지 않는 장점이 있으며[14-19], 투명전도성박막으로 이용되고 있다. 투명전도성 산화막 (TCO)는 10-4 Ω·cm 이하의 낮은 비저항, 90% 이상의 광 투과도 그리 그리고 3 eV 이상의 넓은 광학적 밴드 밴드 갭 을 갖는다. 투명전도성 산화물은 대부분 n형의 반도체 특성을 갖으며, 결정성이 높을수록 전도성이 높은 특징이 있으나 일부 SnO2계 박막에서는 비정질도가 높을수록 전도성이 높아지는 특성을 나타내기도 한다[20-23]. 공통적으로 ZnO 계열의 산화물반도체물질은 산소공공에 의한 전도성이 변화되는 것으로 나타나며 산소공공은 산소가 빠져나간 빈자리에 산소양이온이 남겨지면서 케리어가 되어 전도성이 증가되는 것으로 보고되고 있다. 따라서 산소공공이 많아지면 전도성이 높아지는데 산소공공을 만들기 위해서는 열처리가 필요하며, 이때 열처리 환경이 산소에 노출되어 있는 경우 혹은 산소가 없는 진공 열처리를 하느냐에 따라서 산소공공의 함량은 달라지게 된다. 따라서 열처리 환경과 열처리온도가 산화물반도체의 전기적인 특성을 결정하는 중요한 변수가 될 수 있다.[24-26]

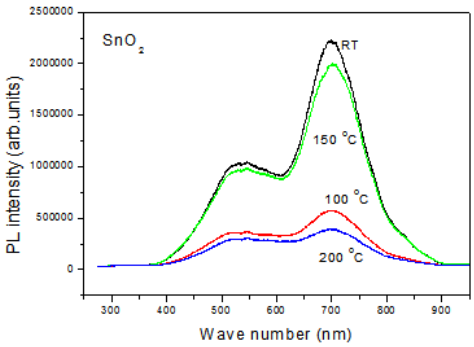
본 논문에서는 ITO 유기 기판 위에 SnO2 박막을 증착하여, 열처리온도에 따른 결정성, 산소관련 결합에너지의 변화로부터 전기적인 특성이 어떻게 변화하는가를 관찰하였다.

2. 실험방법

SnO2 박막은 ITO 유리기판 위에 SnO2 타겟을 사용하고 아르곤과 산소 혼합가스(Ar:O2=5 sccm:17 sccm)를 주입하여 70 W 파워의 플라즈마를 형성하였으며, RF magnetron sputtering장비를 이용하여 10분동안 증착하였다. 증착이 된 SnO2 박막은 진공에서 각각 RT, 100℃~250℃에서 열처리를 10분동안 실시하였으며, 각가의 박막들의 분석은 PL, XRD, XPS를 이용하여 결정성과 화학적인 특성을 조사하고 전기적인 특성과의 상관성을 조사하였다. 전기적인 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 데이터 분석

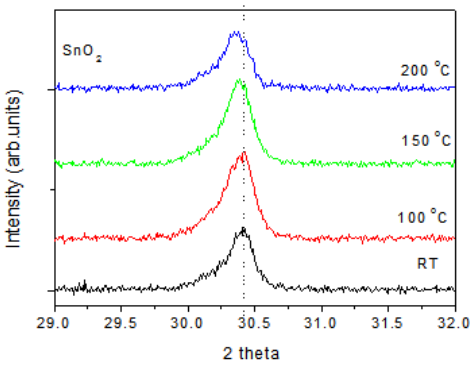
그림 1은 진공 중에서 열처리한 SnO2 박막의 PL 스펙트라로서 100도와 150도에서 광학적 특성의 변화가 크게 일어나고 있음을 알 수 있다.



[Fig. 1] PL spectra of SnO_2 thin films after annealing in a vacuum condition

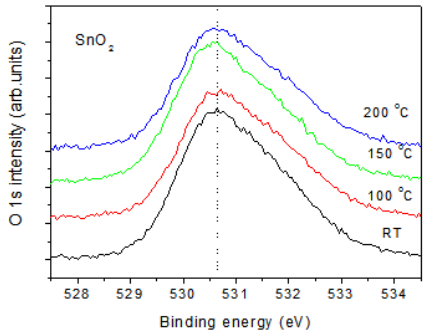
그림 2는 진공 중에서 열처리한 SnO2 박막의 XRD 패턴을 보여준다. 증착한 SnO2 박막은 30.4o (degree)에서

픽이 나타나며 결정성이 보이는데 열처리온도가 증가할수록 픽이 낮은 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 광학적인 PL 변화에서 100도 공정에서 큰 변화를 찾을 수 있었던 것과는 반대로 결정적으로는 큰 변화를 찾을 수는 없었다.

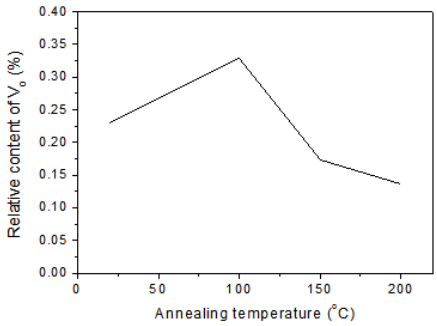


[Fig. 2] XRD patterns of SnO_2 thin films after annealing in a vacuum condition

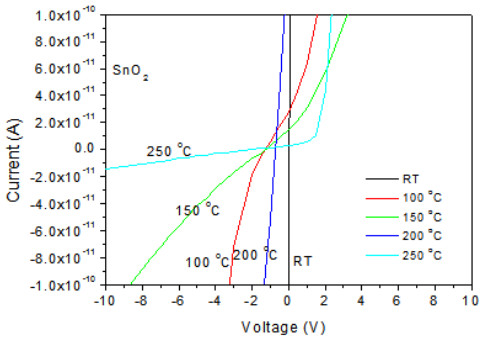
그림 3(a)은 XPS 분석에 의한 O 1s 결합에너지를 보여준다. 530.6 eV에서 픽이 보여지며, 열처리 온도가 증가할수록 결합에너지가 낮은 쪽으로 이동하는 경향성이 보이는 것 같다. 따라서 산소공공과 관련된 원자들 사이의 결합력을 예측하기 위해서 그림 3(b)와 같이 디컨벌류션을 통하여 추출한 산소공공의 함량을 살펴보면 100도에서 열처리한 샘플에서 산소 공공의 함량이 가장 높은 것을 알 수 있다. 그림 1에서 100도 공정의 샘플에서 PL 픽의 강도가 낮고 150도에서 PL 강도가 갑자기 높아지는 이유는 산소 공공과 관련이 있으며, 산소공공이 감소가 PL강도를 급격히 증가시키는 원인임을 알 수 있다. 또한 그림 2로부터 PL 강도의 증가는 결정구조의 변화와 관계가 있음을 알 수 있다. 증착한 SnO2의 결정구조에서 산소관련 결합에너지의 감소로 인한 비정질구조로 변화하기 때문인 것을 그림 2에서 확인하였으며, 비정질구조가 광학적으로 여기가 많이 일어날 수 있는 환경이기 때문에 열처리 온도가 증가할수록 PL강도가 증가하게 되었다.



[Fig. 3(a)] O 1s spectra of SnO_2 thin films after annealing in a vacuum condition analyzed by XPS patterns



[Fig. 3(b)] O 1s spectra of SnO_2 thin films after annealing in a vacuum condition analyzed by XPS patterns



[Fig. 4] Current-voltage characteristics of SnO_2 thin films

그림 4는 SnO2 박막의 열처리온도에 따른 전기적인 특성을 보여준다. 증착한 SnO2 박막은 오믹특성을 나타내다가 열처리온도가 증가함에 따라서 공핍층의 증가하고 점점 쇼키접합 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

SnO2 박막은 열처리 온도에 따라서 다양한 화학적, 물리적, 전기적인 특성이 나타나는 것을 알 수 있다.

4. 결론

SnO2 박막은 열처리 온도가 높아짐에 따라서 산소공공이 증가하였다가 감소하는데 산소공공은 결합구조와 광학적인 특성에도 영향을 주었으며, 결과적으로 전기적인 특성에도 영향을 주는 것을 확인하였다. SnO2 박막의 비정질구조는 쇼키접합의 형성과 밀접한 관련이 있으며, 비정질구조가 증가할수록 산소공공은 감소하는 것을 확인하였다. 비정질구조의 쇼키접합 특성은 전기적으로 반도체 특성을 잘 표현해주는 특성임을 알 수 있었다.

References

[1] Sung Hoon Oh, Sae Won Kang, Gun Hwan Lee, Woo Seok Jung, Pung Keun Song, “Effect of Annealing on the Electrical Property and Water Permeability of ZTO/GZO Double-layered TCO Films deposited by DC, RF Magnetron Co-sputtering”, The Korean Institute of Surface Engineering, Vol. 45, pp. 34-45, 2012.

[2] Young Deuk Ann, Jae Ho Yeon and Teresa Oh, “Comparison between the Electrical Properties and Structures after Atmosphere Annealing and Vaccum Annealing of IGZO Thin Films,” Industry Promotion Research, Vol. 1, pp. 1-6, 2016.

[3] D. H. Hwang, H. H. Ahn, K. N. Hui, K. S. Hui, and Y. G. Son, “Effect of Oxygen Partial Pressure Contents on the Properties of Al-doped ZnO Thin Films Prepared by Radio Frequency Sputtering,” J. Ceram. Proc. Res., Vol. 12, pp. 150-154, 2011.

[4] I. P. M. Bouchoms, W. A. Schoonveld, J. Vrijmoeth and T. M. Klapwijk, “Morphology Identification of the Thin Film Phases of Vacuum Evaporated Pentacene on SiO2 Substrates,″ Synthetic Metals, Vol. 104, pp. 175-178, 1999.

[5] Y-H Kim, S-K Lee and H-J Kim, “Low-k Si-O-C-H Compoiste Films Prepared by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition Using Bis-trimethylsilymethane Precursor,″ J. Vac. Sci. Technol. A Vol. 18, No. 4) pp. 1216-1219, 2000.

[6] M. S. Jeon, S. Yoshiba and Koichi Kamisako, ″Intrinsic Amorphous Silicon (a-Si:H) Thin Film Prepared by Using Remote Plasma Chemical Vapor Depositeion Method and Used as a Passivation Layer for a Heterojunction Solar Cell,″ J. Korean Phys. Soc. Vol. 54, pp. 194-199, 2009.

[7] M. J. Kellicutt, I. S. Suzuki, C. R. Burr, M. Suzuki, M. Ohashi and M. S. Whittingham, “Variable Range Hopping Conduction and the Poole-Frenkel Effect in a Polyaniline Vermiculite Intercalation Compound”, Phys. Rev. B. Vol. 47, No. 20, pp. 13664-13673, 1993.

[8] Chu, M.C., Meena, J.S., Liu, P.T., Shieh, H.D., You, H.C., Tu, Y.W., Chang, F.C., and Ko, F.H., “Oxygen Plasma Functioning of Charge Carrier Density in Zinc Oxide Thin-Film Transistors,” Applied Physics Express, Vol. 6, 076501, 2013.

[9] Young Ho So, Jung Ho Song, Dong Myung Seo and Teresa Oh, “A Study on the Chemical Properties of AZO with Crystral Structure and IGZO of Aorphous Structure due to the Annealing Temperature,” Industry Promotion Research, Vol. 1, pp. 1-6, 2016.

[10] B. K. Lee and K. M. Lee, “Structural and Electrical Characteristics of IZO Thin Flms Deposited on Fexible Sbstrate”, The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, Vol. 10, pp. 39-44, 2011.

[11] Teresa Oh, “Correlation Between Energy Gap and Defect Formation of Al Doped Zinc Oxide on Carbon Doped Silicon Oxide”, TRANSACTIONS ON ELECTRICAL AND ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 15, No. 4, August 25, pp. 207-212, 2014,

[12] Teresa Oh, “Correlation between Oxygen Related Bonds and Defects Formation in ZnO Thin Films by Using X-ray Diffraction and X-ray Photoelectron

Spectroscopy", MRSK, 24, pp. 134-138, 2014.

[13] Teresa Oh, "Investigation on electrical properties of low-dielectric constant fluorinated amorphous carbon film", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 45, pp. 7871-7875, 2006.

[14] P. de Rouffignac, Z. Li, and R. G. Gordon, "Sealing Porous Low-k Dielectrics with Silica", Electrochemical and Solid State Letters, Vol. 7, pp. G360-G308, 2004.

[15] T. Oh, "Organic Thin Film Transistors Using Pentacene and SiOC film", IEEE Transactions on Nanotechnology, Vol. 5, pp. 23-29, 2006.

[16] Ioannis Kymissis, C. D. Dimitrakopoulos and Sampath Purushothaman, "High-Performance Bottom Electrode Organic Thin-Film Transistors", IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, Vol. 48, pp. 1060-1064, 2001.

[17] Akiko Nara and Hitoshi Itoh, "Low Dielectric Constant Insulator Formed by Downstream Plasma CVD at Room Temperature Using TMS/O2", Jpn. J. Appl. Phys. 36, pp.1477-1480, 1997.

[18] X. Peng, G. Horowitz, D. Fichou and F. Garnier, "All-Organic Thin-Film Transistors made of Alpha-Sexithienyl Semiconducting and Various Polymeric Insulating Layers," Applied Physics Letters, Vol. 57, No. 19, pp. 2013-2015, 1990.

[19] M. A. Tamor, C. H. Wu, "Graphitic Network Models of Diamondlike Carbon", J.Appl. Phys, Vol. 67, No. 2, pp. 1007-1012, 1990.

[20] Jung Hyung Kim, Sang Hun Seo, Seok Min Yun, Hong Young Chang, Kwang Man Lee and Chi Kyu Choi, "The Deposition of SiOF Film whth Low Dielectric Constant in a Helicon Plasma Source", Appl. Phys. Lett, Vol. 68, No. 11, pp. 1507-1510, 1996.

[21] Teresa Oh, "Depletion Effect of Oxide Semiconductor Analyzed by Hall Effects", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 14, pp. 9047-9050, 2014.

[22] S. Vallon, A. Hofrichter, B. Drevillon, J. E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, F. Poncin-Eaillard, "Improvement of the Adhesion of Silica Layers to Polypropylene Induced by Nitrogen Plasma Treatment", Thin Solid Tilms, Vol. 290-291, pp. 68-73, 1996.

[23] C. Li, G. Fang, Y. Ren, Q. Fu and X. Zhao, "Silver Nanoisland Induced Synthesis of ZnO Nanostructures by Vapor Phase Transport," J. Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 6, pp. 1467-1473, 2006.

[24] Teresa Oh, "Analysis of Electrical Characteristics of Oxide Semiconductor of ZnO, SnO2 and ZTO", Korean Journal of Materials Research, Vol. 25, pp. 347-349, 2016.

[25] Meng Yu and Jungyol Jo, "Sputtering Growth of ZnO Thin-Film Transistor Using Zn Target", The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, September Vol. 13, pp. 35-38, 2014.

[26] H. M. Kim and J. J. kim, "Heat Treatment Effects on the Electrical Properties of In2O3-ZnO Films Prepared by RF-Magnetron Sputtering Method," J. Korean Vacuum Society, Vol. 14, pp. 238-244, 2005.

연 수 지(Yeon, Su Ji)

· 현재 청주대학교 반도체공학과 재학
· 관심분야 : 반도체소자
· E-Mail : dustnwl295@naver.com

이 승 희(Lee, Sung Hee)

· 현재 : 청주대학교 반도체공학과 재학
· 관심분야 : 반도체재료
· E-Mail : s83223@naver.com

오 데레사(Oh, Teresa)

· 1996년 2월 : 제주대학교 공학석사
· 2000년 2월 : 제주대학교 공학박사
· 현재 : 청주대학교 반도체공학과 교수
· 관심분야 : 반도체재료, 반도체장비, 플라즈마
· E-Mail : teresa@cju.ac.kr