https://doi.org/10.21186/IPR.2018.3.1.001

SnO_2 박막의 결정에 영향을 주는 요소

오데레사*
청주대학교 반도체공학과*

Element to Change the Bonding Structures of SnO_2 Thin Films

Teresa Oh*
Dept. of Semiconductor Eng., Cheongju University*

요 약 SnO_2의 결정 변화에 따라서 달라지는 전기적인 특성을 조사하기 위해서 박막의 결정에 영향을 주는 열처릴 온도를 다르게 하여 SnO_2을 준비하였다. XRD, 커패시턴스, 전류전압 특성을 조사하여 서로 상관성을 조사하였다. SnO_2 박막은 진공 중에서 열처리를 하면 접합계면에서 pn접합이 생기고 결정내부에는 많은 결함들이 생기면서 이온화에 의해 공핍층이 생성된다. 결함과 공핍층의 형성은 열처리 온도에 따라서 달라지며, 결정성, 결합에너지는 물론 결과적으로 전하량의 변화에 의해 전기적인 특성이 변화하는 것을 알 수 있었다. SnO_2 박막은 열처리하면서 결정성이 높아졌으며, 150도 열처리한 SnO_2 박막에서 쇼키전류가 형성되면서 증가하는 것을 확인하였다.

주제어 : ZTO, XRD, XPS, 결합에너지, 쇼키 접합

Abstract SnO_2 films were annealed in a vaccum atmosphere conditions to research the temperature dependency of current-voltage characteristics in according to the bonding structures. The SnO_2 film annealed in a vacuum became an amorphous structure but films annealed in an atmosphere condition had a crystal structure. The defects or depletion layer were formed by the electron-hole combination after annealing processes, and the electrical properties were changed depending on the crystal structure, binding energy and the variation of carriers. SnO_2 became more crystal-structural with increasing the annealing temperature, and the current increased at SnO_2 film annealed at 150 ℃ with Schottky current.

Key Words : SnO_2, XRD, Capacitance, PN contact, Schottky contact

1. 서론

실리콘 반도체가 대신할 수 없는 투명하고 유연성을 가질 수 있는 산화물반도체가 주목을 받고 있다[1-5]. 산화물반도체는 ZnO (Zinc Oxide) 물질에 Al, Sn,Cu, Ga 등의 불순물을 주입하여 ZnO의 흡습성, 고저항등의 부족한 특성을 보완하고자 연구가 되어왔다. 그런데 현재는 투명한 전자소자를 만들 수 있다는 장점에 의하여 다방면에서 많은 연구가 이루어지고 있다[6-8]. 투명전도성물질의 대표적인 물질 중 하나인 ZnO 기반 TFT는 a-si에 비해 높은 이동도를 가지고 고속 회로 구동이 가능하며 저온 진공공정에서의 제작이 가능한 특징이 있다. 또한 상대적으로 넓은 밴드 갭(Wide band gap, 3.3eV)을 갖고 있으며 높은 결합에너지를 갖는다[9-11].

Received 16 Oct 2017, Revised 13 Nov 2017
Accepted 7 Dec 2017
Corresponding Author: Teresa Oh
(Cheongju Unversity)
Email: teresa@cju.ac.kr
ISSN: 2466-1139

© 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.

본 논문에서는 p형의 실리콘 기판 기판위에 SnO_2 박막을 증착하여, 열처리온도에 따른 결정성, 산소관련 결합에너지의 변화로부터 전기적인 특성이 어떻게 변화하는가를 관찰하였다.

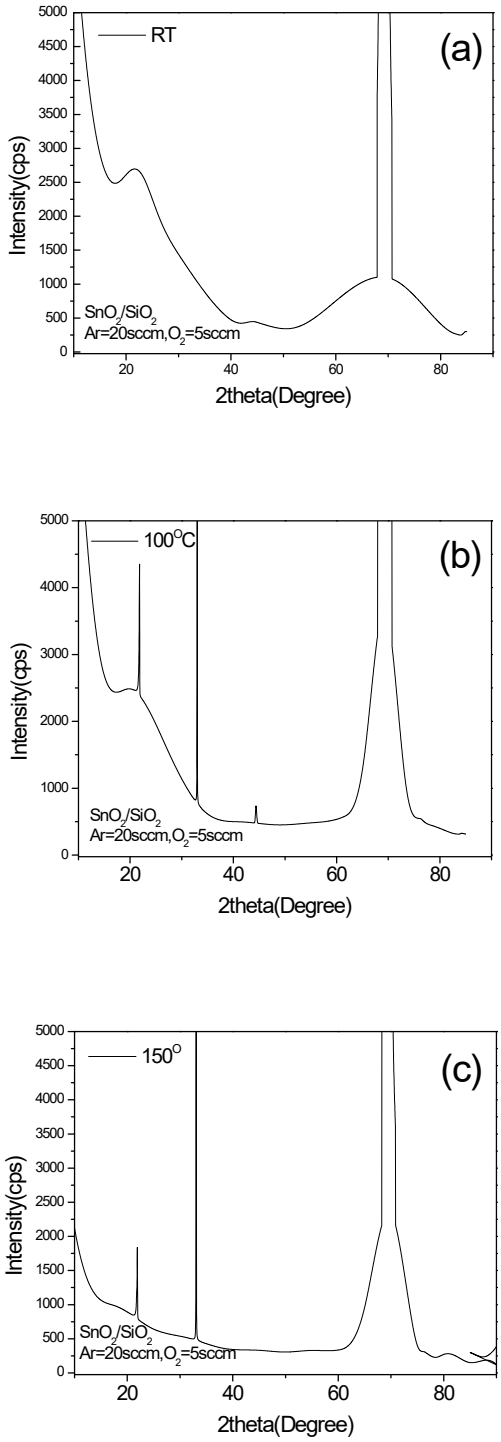
2. 실험방법

SnO_2 박막은 p형의 기판 위에 SnO_2 타겟을 사용하고 아르곤과 산소 혼합가스($Ar:O_2$=20 sccm:5 sccm)를 주입하여 70 W 파워의 플라즈마를 형성하였으며, RF magnetron sputtering장비를 이용하여 10분 동안 증착하였다. 증착이 된 SnO_2 박막은 진공에서 각각 RT, 100℃~150℃에서 열처리를 10분동안 실시하였으며, 각각의 박막들의 분석은 X-ray diffraction (XRD)를 이용하여 결정적인 특성을 조사하고 전기적인 특성과의 상관성을 조사하였다. 전기적인 특성을 조사하기 위해서 Al 전극을 이용하여 Al/SnO_2/p-Si 의 구조를 이용하여, 커패시턴슬, I-V 특성을 측정하여 pn접합 계면특성에 대하여 조사하고 열처리 온도에 따른 전기적인 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 데이터 분석

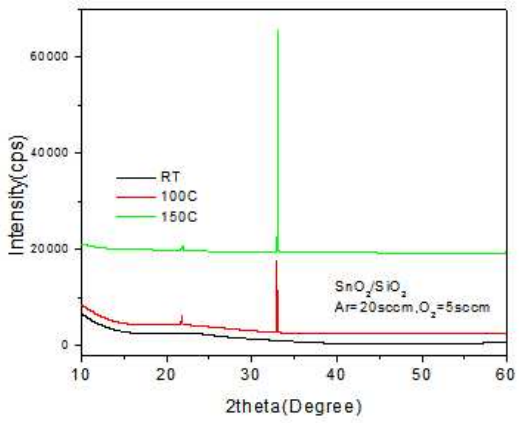
SnO_2 박막은 증착하고 열처리 후 물리적 특성와 전기적인 특성이 어떤 영향을 받는지를 조사하기 위해서 XRD 분석, I-V 특성을 측정하였다.

Fig. 1은 진공 중에서 열처리한 SnO_2 박막의 XRD 패턴을 나타낸다. 증착한 SnO_2 박막은 비정질특성을 나타내지만, 열처리 오도가 높아짐에 따라서 서서히 결정질 특성으로 변하고 있다. 21°와 32°근처에서 나타나는 XRD 픽에서 비정질 특성과 결정성의 특성이 달라지는 모습을 확실히 알 수 있다. 증착한 SnO_2 박막은 21°에서 브로드한 결합특성이 나타나고 41° 근처에서도 결합이 있는 것을 보여준다. 전형적인 비정질특성을 나타내고 있다. 100도에서 열처리하게 되면 21°의 픽이 급격히 상승하면서 결정적인 특성이 나타나고 150도에서 열처리하게 되면 21°의 픽의 강도는 다소 떨어진다. 하지만 증착한 경우 나타나지 않았던 32°의 픽의 강도는 반대로 100도에서보다는 150도에서 열처리했을 경우 급격히 증가하였다. 증착할 때 나타났던 42°의 픽의 강도는 열처리 하면서 100도에서 살짝 나타났다 150도에서는 완전히 사라졌다.



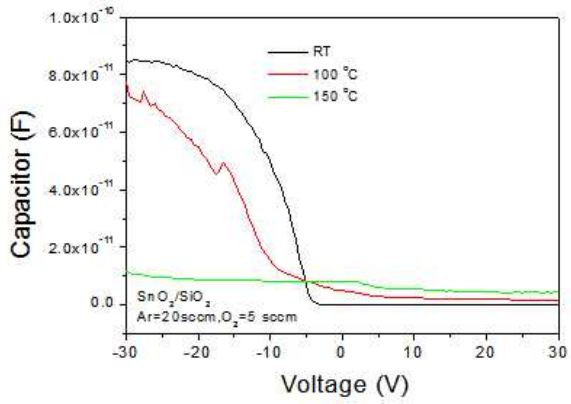
[Fig. 1] XRD patterns near 21° of SnO_2 thin films, (a) as-deposited film, (b) 100 °C annealed film, (c) 150 °C annealed film

Fig. 2는 32의 픽의 강도의 변화를 보여주고 있다. SnO_2 박막은 150도 열처리에 의해서 완전히 결정질로 변한 것을 알 수 있다. ZnO 계열의 산화물반도체인 경우, 증착하는 과정에서 발생하는 잠재적인 산소공공의 구조가 열처리하면서 결정질화하면서 안정된 산소공공을 형성하고 케리어로서 동작하는 특성을 나타내게 된다. SnO_2 박막에서도 마찬가지로 열처리에 의해서 결정성이 되는 것을 확인하였으며, 결정성이 전도성에 미치는 효과를 조사하기 위해서 전기적인 특성을 조사하였다.



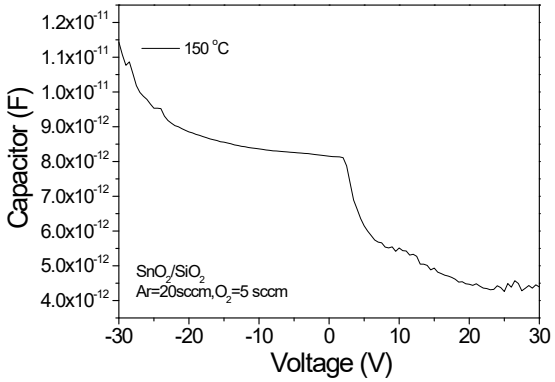
[Fig. 2] XRD patterns near 32° of SnO_2 thin films after annealing in a vacuum condition

Fig. 3은 열처리온도에 따른 커패시턴스를 나타낸다. 커패시턴스는 음의 전압영역에서 나타나고 있으며, p형의 반도체물질이 형성되었음을 알 수 있다. 이것은 기판이 p형 실리콘 웨이퍼를 사용하였다는 것을 입증한다. SnO_2 박막을 증착한 경우 커패시턴스 값이 $8X10^{-11}$ F으로 가장 높았으며, 그 값은 열처리 온도가 높아갈수록 점점 낮아지고 있다. 150도에서 열처리한 경우 커패시턴스 값은 급격히 낮아졌다. 양의 전압에서 살펴보면 커패시턴스는 점점 증가하고 있으며, 양전압에서 커패서턴스값은 150도에서 열처리한 박막에서 가장 높다. -V에서 +V으로 변하되면서 커패시턴스의 변화를 살펴보면 100도에서 열처리한 박막의 커패시턴스는 0V 근처에서 서서히 변하였고, 증착한 박막의 커패시턴스는 음의 영역에서 변화가 나타나서 커패시턴스가 방전되는 값이 음의 영역으로 shift 되는 현상을 나타낸다.

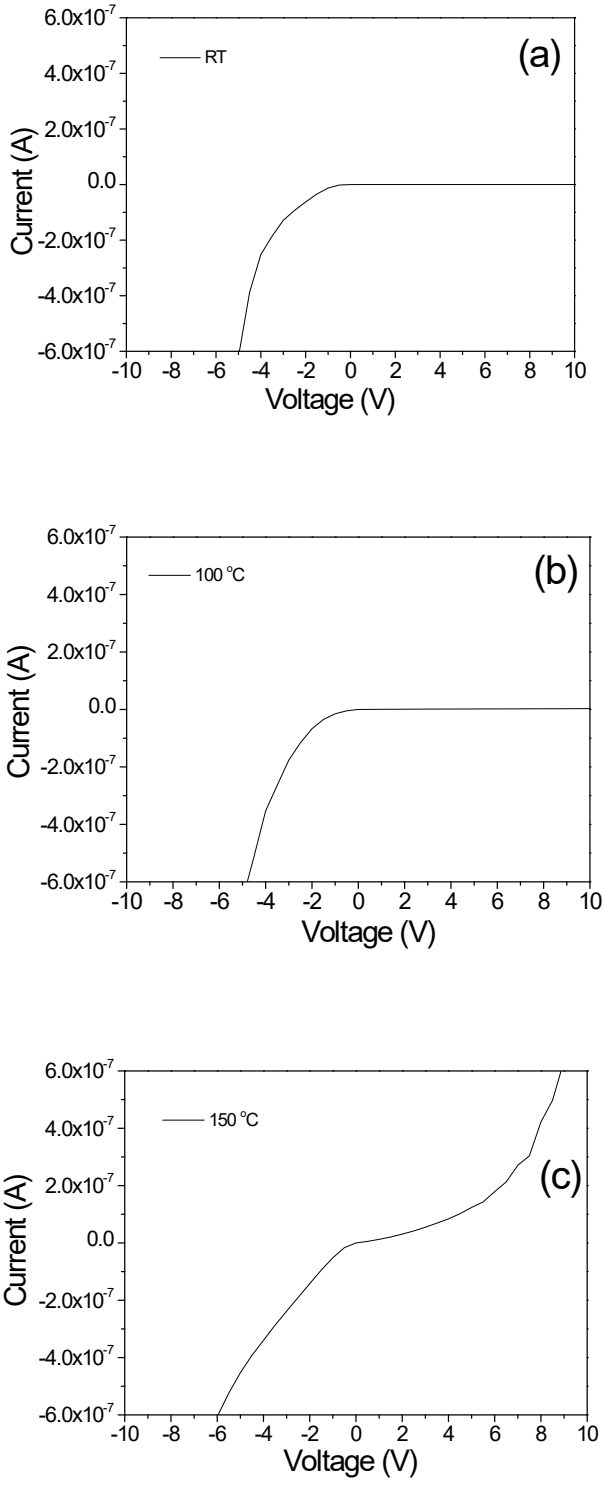


[Fig. 3] Capacitance of SnO_2 thin films with various annealing temperature

Fig. 4는 150도에서 열처리한 SnO_2 박막의 커패시턴스의 변화를 보여준다. 0V 전압에서 커패시턴스의 값이 급격히 변하고 있다. 일반적으로 -V에서 +V으로 변화를 주면 커패시턴스는 서서히 증가하거나 감소하면서 변하는데 0V를 기준으로 확연한 차이를 나타내는 경우는 드문 경우이다. 따라서 그림 3에서처럼 150도 열처리한 SnO_2 박막의 커패시턴스 값이 낮기는 하지만 양의 전압에서 커패시턴스가 크다는 점과 0V에서 급격하게 변화가 일어나는 현상은 일반적이지 않은 특이한 현상이라고 볼 수 있다. 이것은 PN 접합이 확실히 만들어졌다는 의미이며, 접합계면에서 극성의 변화가 명확하게 구분된다는 의미를 갖는다. 따라서 전기적인 특성에서도 많은 영향을 미칠 수 있을 것으로 예상이 된다.



[Fig. 4] Capacitance of SnO_2 thin films at 150°C



[Fig. 5] Current-voltage characteristics of SnO_2 thin films with various annealing temperature

Fig. 5는 반도체소자분석기를 이용하여 열처리 온도가 변함에 따른 SnO_2 박막의 전류-전압특성을 조사하였다. 커패시턴스 값이 큰 증착한 박막과 100도 열처리한 박막은 음의 영역에서 전류가 증가하는 것으로 나타났으나 150도 열처리 한 박막에서는 음전압과 양전압, 양쪽영역에서 전압이 증가할수록 모두 전류가 증가하는 것을 보여준다. 다만 0V영역에서는 비선형의 특성을 갖는다. 이것은 Fig. 4에서 보시다시피 커패시턴스의 급격한 변화로부터 극성의 변화는 전하들의 소모를 뜻하며 따라서 극성을 띄는 전하들이 없다는 것을 의미하며, 따라서 전류도 발생하지 않게 되는 의미와 일치한다. 하지만 0V을 지나면서 전압이 증가할수록 전류도 증가하는 옴의 법칙을 잘 따르는 전기적인 특성을 나타낸다. Fig. 5(a)와 Fig. 5(b)와 같이 박막의 I-V특성에서 전류의 방향이 단방향성을 갖는 것은 소자를 만들 경우에서도 단방향성 특성이 나타난다는 것을 의미하며, 음의 전압에서 동작이 잘 이루어지는다는 것을 의미한다. 따라서 양방향성 특성을 이루기위해서는 PN접합이 잘 이루어져야 하며, PN접합의 특성은 0V에서 전하의 극성변화가 급격히 나타난다는 것을 알 수 있다. 0V에서 전하의 극성변화는 전자와 홀의 재결합에 의한 가능하며, 재결합이 이루어지기 때문에 150도에서 열처리한 박막에서 커패시턴스 값이 낮아지는 이유이기도 하다. XRD 패턴이 결정성을 갖는 이유는 열처리에 의해서 박막의 두께가 얇아지고 치밀해지기 때문에 밀도가 높아지기 때문이다. 재결합과정에서 양자역학적으로 이온들의 결합도 결정방향에 따라서 재결합됨에 따라 SnO_2 박막의 결정성은 높아지게 된다. 이러한 과정은 열처리과정에서 형성되는 과정으로 몇도에서 열처리가 이루어지는가가 중요한 요소로 작용하게 된다. SnO_2 박막의 경우 150도에서 열처리가 수행될 경우 PN접합이 형성되고 양방향으로 전류-전압특성을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

4. 결론

SnO_2 박막은 열처리 온도에 따라서 결정질 특성은 달라졌으며, 진공 중에서 열처리 후 21° (degree)와 32° (degree)에서 나타나는 결정성 픽은 열처리 하면서 변화를 나타냈다.

SnO_2 박막은 열처리하면서 커패시턴스의 값에서 커다란 변화가 나타났으며, 커패시턴스의 값과 전도성과는 상관이 없으며, 150도에서 열처리한 SnO_2 박막이 커패시턴스 값이 가장 낮게 나타났으나 양방향성 특성으로 나타나 전기적으로 오옴의 법칙을 잘 따르는 것을 알 수 있었다. 양방향성 특성은 PN접합의 형성과 관계가 있으며, PN접합이 잘 이루어지지 않은 경우 커패시턴스의 값이 커도 I-V 특성이 단방향으로 나타났다. SnO_2 박막은 150도 진공열처리 공정에서 양방향성의 전기적인 특성이 나타나는 것을 확인하였다. 150도 열처리하는 과정에서 반도체접합계면에서 전자와 홀의 재결합이 이루어지며, 재결합하면서 전하들이 감소하지만 PN접합에 의한 극성반전이 잘 이루어지게 되면서 0V에서 커패시턴스의 급격한 변화가 뚜렷이 보여지며 -V에서 +V에 이르기까지 전압이 변화하는 전체 구간에서 I-V 특성 변화가 나타나는 양방향성 특성을 갖게 된다는 것을 확인하였다.

References

[1] Reynier I. Revilla, Xiao-Jun Li, Yan-Lian Yang, Chen Wang, Large electric field enhanced hardness effect in a SiO_2 film, Sci. Rep. 4, 4523, 2014.

[2] 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.

[3] 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.

[4] 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.

[5] 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.

[6] Kyoungjin Kim and Joong-Youn Park″ Effects of Forced Self Driving Function in Silicon Wafer Polishing Head on the Planarization of Polished Wafer Surfaces ″ The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers, March 2014. Vol. 13,pp13-17 No. 1.

[7] Dukyean Yoo, Hyoungju Kim, Junyeong Kim and Jungyol Jo″ Current Variation in ZnO Thin-Film Transistor under Different Annealing Conditions ″ Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 13, pp.63-66, 2014.

[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 amorphous structure due to the annealing temperature,” Industry Promotion Research, Vol. 1, pp. 1-6, 2016.

[10] 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.

[11] 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.

오 데레사(Teresa Oh)

・2016년 2월 : 청주대학교 반도체공학과
・관심분야 : 반도체재료, 반도체장비, 플라즈마, 트랜지스터, 반도체소자
・E-Mail : teresa@cju.ac.kr