JKIICE Journal of the Korea Institute of Information and Communication Engineering

한국정보통신학회논문지 Vol. 22, No. 4: 664~669, Apr. 2018

TiO_2 박막의 온도에 따른 산소공공의 분포와 전기적인 특성사이의 상관성

오데레사*

Relationship between Electrical Characteristics and Oxygen Vacancy in Accordance with Annealing Temperature of TiO_2 Thin Film

Teresa Oh*

*Department of Semiconductor Engineering, Cheongju University, Cheongju, 28053 Korea

요 약

본 연구는 투명산화물반도체의 전기적인 특성과 산소공공과의 관계를 알아보기 위해서 TiO_2 박막을 증착하여 MIM 구조를 만들어서 전압전류 특성을 관찰하였다. 산소공공은 XPS분석으로 이루어졌으며, 커패시턴스를 측정하여 전하의 용량이 많은 곳에서 산소공공이 어떤 영향을 주는가에 대하여도 조사하였다. 열처리를 통하여 결정질구조로 변하는 TiO_2 박막은 산소공공이 가장 낮은 곳에서 커패시턴스 값이 가장 높았으며, 전하의 양이 많았다. 따라서 전하의 양이 많은 TiO_2박막이 CO_2 가스에 대하여 가장 잘 민감하게 반응하는 것을 확인하였다.

ABSTRACT

To observe the relationship between the oxygen vacancy and electrical characteristics of TiO_2 due to the CO_2 gases, the TiO_2 were deposited by the mixing gases of $Ar:O_2$=20 sccm:20 sccm and annealed with various temperatures. The bonding structure was changed with the annealing temperature from amorphous to crystal structure, and the oxygen vacancy was also changed with these bonding structures. The CO_2 gas reaction of TiO_2 films showed the variation in accordance with the bonding structure. The capacitance increased at the amorphous structure TiO_2, and the current also increased. However the oxygen vacancy decreased at this amorphous structure TiO_2. Because of the formation of oxygen vacancies is in inverse proportion to the amorphous structure. Moreover, the diffusion current in the depletion layer such as the amorphous structure showed the difference in accordance with the CO_2 gas flow rates.

키워드 : 티타늄다이옥사이드, 커패시턴스, 산소공공, 쇼키접합, 이산화탄소

Key word : TiO_2, Capacitance, Oxygen vacancy, Schottky contact, CO_2

Received 18 January 2018, **Revised** 26 February 2018, **Accepted** 3 April 2018

*** Corresponding Author** Teresa Oh (E-mail : teresa@cju.ac.kr, Tel : +82-43-229-8445)
Department of Semiconductor Engineering, Cheongju University, Cheongju 28503, Korea

Open Access http://dx.doi.org/10.6109/jkiice.2018.22.4.664 pISSN:2234-4772

ⓒThis is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(http://creativecommons.org/li-censes/by-nc/3.0/) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.
Copyright ⓒ The Korea Institute of Information and Communication Engineering.

Ⅰ. 서 론

반도체기술의 미세화, 대용량화는 미세가공기술, 새로운 구조와 트랜지스터의 기술과 새로운 회로기술의 발달에 바탕을 두면서 재료, 박막기술, 테스트기술, 패키지 기술 등 광범위한 기술의 발달을 동반하면서 동시에 이루어지는 종합적인 결과물이라 할 수 있다. 실리콘을 기반으로 이루어지는 반도체 재료에서 실리콘이 아닌 ITO 유리, PEN, PET 외 플라스틱 기판 위에 ZnO 기반의 화합물반도체 물질을 이용한 트랜지스터, 메모리와 디스플레이가 동작하는 반도체 소자는 두께가 얇아서 유연하거나 투명할 수 있어서 기존의 실리콘이 할 수 없는 영역까지 가능한 전자소자를 만들 수 있는 수많은 가능성을 제시하고 있다. 두께가 얇은 디스플레이, 스마트폰을 넘어서 옷감이나 피부에 까지 적용가능한 반도체 디바이스가 등장하고 있고 투명망토 등 일반적인 기술을 능가하여 예측할 수 없는 반도체 기술의 등장에 대하여 4차 산업, IoT 기술이 접목되면서 미래의 반도체 기술에 대하여 예측하고 있다. 얇고 투명한 박막증착 기술은 기존의 반도체기술이 불순물을 도핑하는 기술을 기반으로 하는 실리콘 반도체 기술에서는 찾아 볼 수 없는 특이한 특성들이 많이 보고 되면서 기존의 반도체와는 조금은 다른 영역 관점에서 나노반도체 기술이라고 다르게 취급하고 있다. 산화물반도체가 그 중 하나이며, 그 이전에 산화물반도체는 metal organic semiconductor (금속유기물반도체)로 불려지고 있었는데, ITO가 등장하면서 ITO가 디스플레이 분야에서 탁월한 기능과 절대적인 필요에 의해서 널리 쓰여지고, 희토류인 인듐을 대신할 수 있는 새로운 반도체 물질을 개발하기 위해 ZnO 기반의 반도체에 대한 연구가 많이 이루어진 탓에 산화물반도체에 대한 관심을 최근에 많이 이루어지고 있는 실정이다. ZnO 산화물반도체에는 n형과 p형이 있는데 주로 n형의 ZnO 산화물반도체가 흔하며, p형의 ZnO 산화물반도체는 만들기 어려운 것으로 알려져 있다. 그러나 산화물반도체가 얇고 투명한 만큼 불순물을 이용한 기존의 실리콘반도체의 특성을 갖도록 기술을 개발하는 것은 큰 의미를 부여하기에 어려움이 있다. 도핑물질의 농도가 높을수록 전기적인 특성이 우수해 지는 실리콘 반도체의 특성대로 얇고 투명한 ZnO 산화물반도체에 고농도로 도핑하는 일은 쉽지 않기 때문이다. 그럼에도 ITO, ZnO, IGZO, AZO, ZTO 등 다양한 산화물반도체 물질이 디스플레이, OLED 심지어 메모리소자 등에 쓰이고 있는 것은 불순물의 농도가 높지 않아도 전기적인 특성이 이러한 반도체 소자들에 적용할 만하기 때문이다. 뿐만 아니라 산화물반도체 혹은 나노 반도체에서만 볼 수 있는 독특한 특성들이 존재하기 때문이다. 그 중에 하나가 터널링 현상이다. 케리어 농도가 낮을수록 터널링 현상이 잘 일어나고 트랜지스터의 전달특성이 우수해지는 양방향성 트랜지스터에 대한 연구들이 보고되고 있다[1-3].

ITO를 이용한 투명전극에 대한 관심은 디스플레이 기술이 발달하면서 크게 증가되었으며, 실리콘 반도체 기술이 크기가 작아지는 집적화기술의 한계가 드러나면서 소형화기술로 진화하면서 두께가 얇아지는 투명반도체물질에 대한 관심도 증가하게 되었다[4,5]. 휘어질 수 있으면서 투명할 수 있는 차세대 반도체 물질로 알려진 산화물반도체는 그 쓰임이 다양해지면서 메모리소자에 적용하려는 연구도 이루어지고 있다. ZnO를 기반으로 한 산화물반도체에는 전기적인 특성을 개선시키기 위해서 여분의 불순물을 첨가하게 되는데, 첨가되는 불순물에 따라서 AZO, ZTO, IGZO, GZO 등의 산화물반도체 물질들이 있다. 산화물반도체를 이용한 메모리는 저항의 변화에 따라서 동작 특성을 갖는 메모리로써 ReRAM (resistive random access memory)이 있다[6-11]. 산화물을 사용하여 저항을 변화시켜가면서 스위칭이 일어나게 하는 메모리소자로써 가장 많이 사용되는 물질이 TiO_2가 있다. TiO_2박막은 염료형 태양전지를 만드는데 있어서도 이용되며, 새집증후군을 없애주는 벽지코팅제로도 쓰여지는 환경친화적인 물질로도 알려져 있다. 산화물반도체의 넓은 에너지 갭과 산소공공에 의하여 변화가 일어나는 전기적인 특성을 이용할 수 있으면서도 높은 전기전도도와 미세한 변호에도 변화가 요구되는 반도체 가스센서에도 적용하려는 연구가 이루어지고 있다[12-14]. 반도체센서에는 SnO_2가 화제경보기에 쓰이는 가스센서로 많이 이용되었으나 감도가 떨어지는 단점이 있다.

본 연구에서 TiO_2 박막의 가스반응성을 조사하기 위하여 열처리 공정을 통하여 TiO_2 박막의 결정구조를 변화시켜서 CO_2 가스를 흘려주면서 전류가 변화하는 것을 관찰하였다. 열처리 온도에 따라서 산소공공이 변하는 것을 관찰하고 산소공공이 CO_2 가스반응에 어떤 영향을 미치는지에 대하여 조사하였다.

Ⅱ. 소자제작방법

박막을 증착하기에 앞서 모든 웨이퍼는 클리닝을 하고 TiO_2 박막을 증착하기 위해서 n-type Si기판 위에 rf 마크네트론 스퍼터링으로 TiO_2 타겟을 사용하였다. 반응가스로는 Ar은 20 sccm과 산소의 유량은 20 sccm을 흘려주면서 70W 파워에서 10분간 증착하였다. Rapid Themal Annealing system (RTA)을 이용하여 온도제어기를 60도~210도까지 변화시키면서 열처리를 저기압의 진공 중에서 실시하였다. 전기적인 특성을 관찰하기 위해서 MIM (Metal-TiO_2 -Si wafer) 구조의 전극을 만들어 커패시터를 제작하였다. TiO_2박막이 CO_2 가스에 대하여 어떤 반응성을 나타내는지 살펴보기 위하여 가스를 흘려보낼 때 전기적인 특성 I-V 곡선을 관찰하였으며, 미시영역에서의 접합특성을 조사하고 접합특성과 산소공공의 연관성 그리고 결정구조에 따른 전압-전류특성에 대하여도 조사하였다.

Ⅲ. 결과 및 분석

그림 1은 산소와 아르곤 혼합가스를 이용하여 제작한 TiO_2의 결정구조를 살펴보았다. TiO_2를 증착하고 60℃~210℃까지 열처리를 하여도 결정구조는 변하지 않는 것을 보여준다.

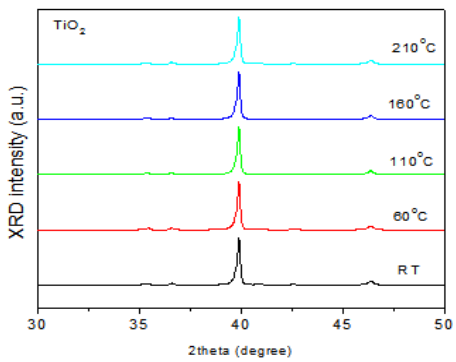

Fig. 1 XRD patterns in according to the annealing temperatures of TiO_2 thin film.

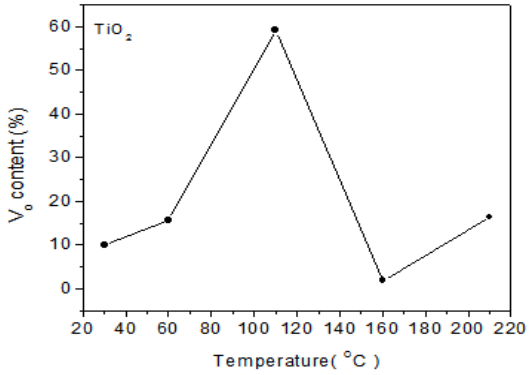

Fig. 2 Content of oxygen vacancy in according to the annealing temperatures of TiO_2 thin film annalyzed by XPS.

그림 2는 O1s 결합에너지로부터 추출한 산소공공의 함량비를 나타낸다. 110℃에서 열처리한 박막에서 산소공공의 함량이 가장 높았다.

그림 3은 TiO_2를 증착하고 60℃~210℃까지 열처리한 박막의 커패시턴스의 변화를 나타내고 있다. 그림 3(a)에서 열처리온도가 가장 높은 210℃에서의 커패시턴스는 다른 샘플들과 비교하여 매우 다른 경향의 값을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 열처리 온도가 너무 높은 경우 박막의 특성이 달라지는 것을 알 수 있다. 그림 3(b)는 열처리 210℃를 제외한 열처리된 TiO_2 박막의 커패시턴스 값만을 비교하였다. 열처리온도가 올라감에 따라서 커패시턴스 값도 서서히 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 하지만 그림 3(a)에서와 같이 210℃ 열처리한 박막은 갑자기 커패시턴스 값이 낮아지는 것은 TiO_2박막의 특성이 다른 샘플들과 매우 다르게 될 가능성이 있다는 것을 의미한다. 따라서 TiO_2박막을 210℃에서 열처리하는 것을 바람직하지 않다는 것을 간접적으로 알 수 있다. 160℃의 TiO_2박막은 산소공공이 가장 낮은데 커패시턴스가 높다는 것은 공핍층효과에 의한 전위장벽이 크다는 의미이며, 따라서 전위장벽이 크기 때문에 전하량도 증가한다고 볼 수 있다. 상대적으로 210℃에서 열처리한 박막의 경우 커패시턴스가 낮은 이유는 산소공공에 의한 케리어의 생성이 전위장벽이 감소효과에 의하여 커패시턴스가 감소되는 요인이 되는 것이다. 따라서 산소공공에 의한 케리어는 커패시턴스와 비례관계가 되지 않는다는 것을 보여준다. 이러한 결과는 산화물 반도체에서 일반적으로 나타나

는 특성들이다. 산화물반도체는 케리어의 증가가 커패시턴스의 증가와 일치하지 않는다.

그림 4는 TiO_2 박막의 전압전류특성을 살펴보았다. 그림 4(a)는 증착된 TiO_2박막은 열처리함에 따라서 전기적인 특성이 다양하게 변화되고 있는 것을 보여준다. 그림 4(b)는 TiO_2박막의 계면특성을 살펴보기 위하여 미소영역인 -10V<전압<10V 영역에서 전류전압특성을 살펴보았다. 증착한 박막은 양방향으로 전압이 증가하면 전류도 증가하는 특성을 나타내지만 열처리 온도가 증가할수록 음의 방향 전압이 증가할수록 전류는 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 데이터는 TiO_2 박막이 열처리를 통하여 정류성 전압전류 특성인 반도체 특성으로 서서히 변화하고 있는 것을 보여준다. 그림 3(c)는 열처리한 박막들 중에서 상대적으로 이상적인 쇼키특성을 갖는 샘플을 찾기 위해서 -2V<전압<2V 영역에서 전압전류 특성을 살펴보았다. 110℃에서 열처리한 박막에서 상대적으로 이상적인 쇼키특성이 나타나는 것을 알 수 있다. 60℃와 160℃에서는 전압전류특성 곡선이 비대칭형이며, 210℃ 열처리한 박막에서는 전압전류특성 곡선에서 나타나듯이 전압이 증가하여도 전류가 증가하지 않는 절연특성이 나타난다. 그림 3에서 210℃ 열처리한 박막이 커패시턴스가 감소하였고 따라서 전류가 감소하는 것은 당연한 결과라 할 수 있다.

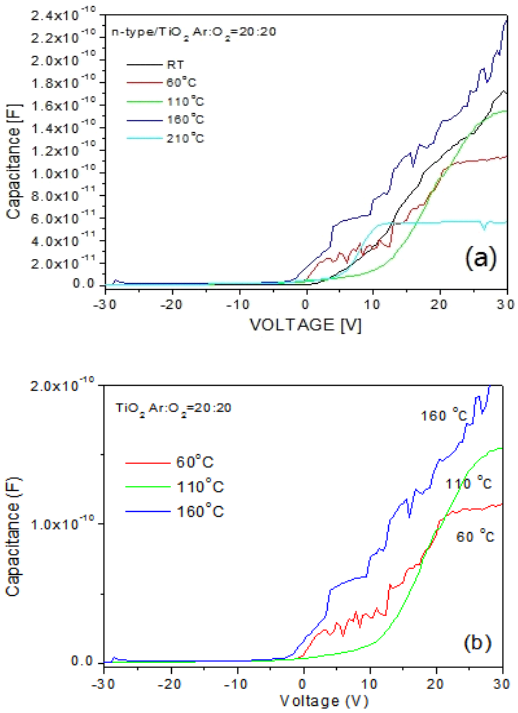

Fig. 3 Capacitance of TiO_2 thin film, (a) capacitance of in according to the annealing temperatures,
(b) capacitance of films annealed at 60℃ and 160℃.

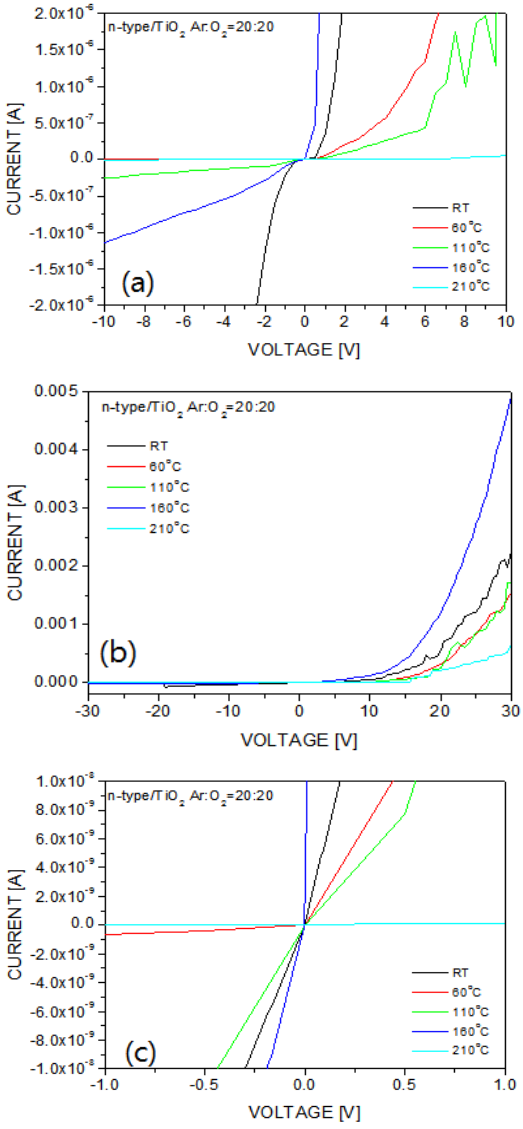

Fig. 4 Current-voltage characteristics of TiO_2 thin film,
(a) I-V curves in the region of -10V<voltage<10V,
(b) I-V curves in the region of -30V<voltage<30V,
(c) I-V curves of the annealed films.

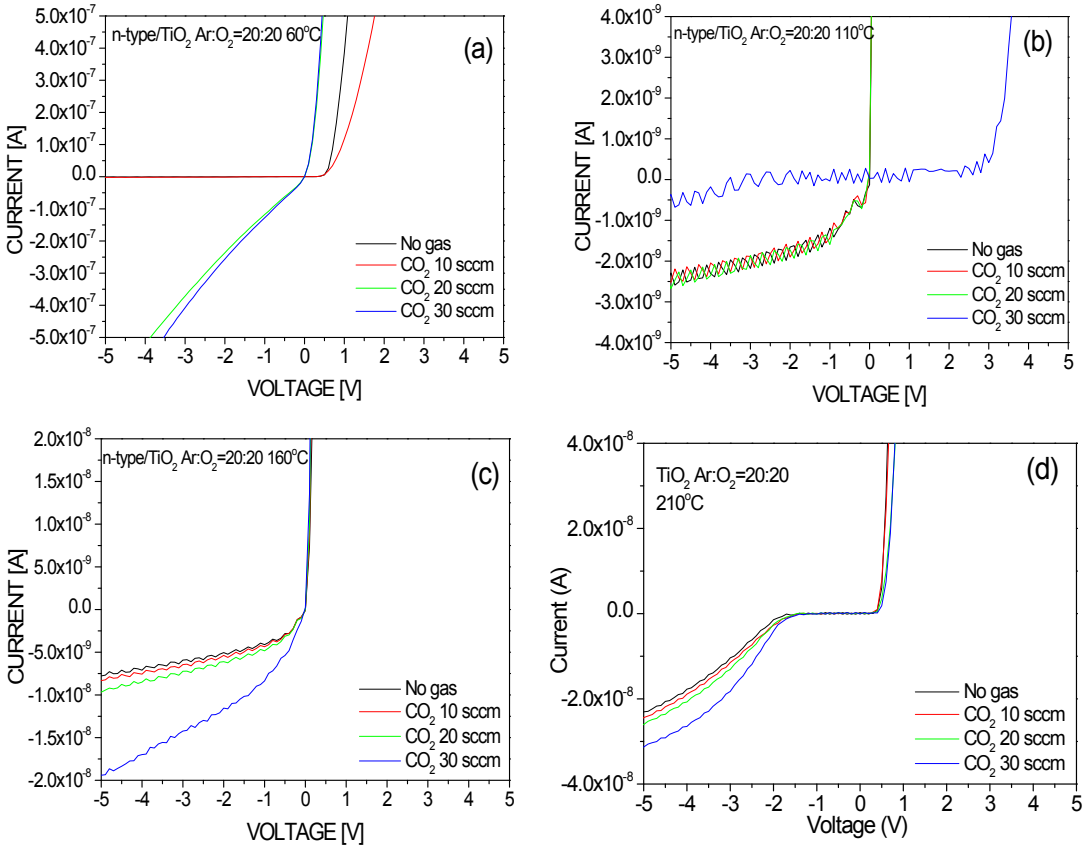

Fig. 5 Electrical characteristics of TiO_2 thin film in according to the CO_2 gas flow rates, (a) film annealed at 60℃, (b) film annealed at 110℃, (c) film annealed at 160℃, (d) film annealed at 210℃.

그림 5는 CO_2 가스에 대한 반응성을 살펴보았다. 그림 5(a)와 5(c)에서 보여주듯이 60℃와 160℃에서 열처리한 TiO_2박막은 가스유량이 많아질수록 전류의 양이 지속적으로 증가하지만, 그림 5(b)에서는 가스유량에 따라서 음의 전압이 증가하여도 전류의 값이 일정하게 수렴되는 것을 알 수 있다. 그림 5(d)는 210℃ 열처리한 박막에서 CO_2 가스에 대한 전압전류특성이 큰 변화가 없는 것을 보여준다. 이와 같이 TiO_2박막의 CO_2 가스에 대한 반응성에서 알 수 있듯이 TiO_2박막을 가스센서에 적용하기 위해서는 쇼키접합특성이 잘 형성되는 110℃에서 열처리를 실시하는 것이 타당하다는 것을 알 수 있다. TiO_2박막은 110℃에 가장 높은 전위장벽을 갖게 되며, 높은 전위장벽으로 인하여 CO_2 가스에 대한 반응이 일정하게 나타나며, 전류의 값이 지속적으로 증가하지 않게 된다는 것을 알 수 있다. 이러한 특성은 가스센서의 안정성 면에서도 반도체의 쇼키저항 특성이 중요한 의미를 갖는다는 것을 보여준다.

Ⅳ. 결 론

스퍼터링을 이용한 TiO_2 박막을 증착하여 열처리를 하여 가스센서로서의 적용가능성에 대하여 조사하였다. 전기적인 특성이 다양하면서도 일관성을 갖는 TiO_2 박막을 얻기위해서 증착조건이 같은 TiO_2 박막을 60℃~210℃까지 열처리를 하였다. 사용한 가스는 CO_2 가스이며, 유량을 변화시켜가면서 전류의 량이 변화하는 것을 살펴보았다. TiO_2 박막은 110℃에서 열처리 하였을 경우 쇼키접합이 형성이 우수하였으며, 전위장벽이 가장 높은 쇼키접합에서 CO_2 가스반응성을 살펴본

결과 음의 전압이 증가하면 전류의 값이 수렴하는 특성을 얻을 수 있었다. 쇼키접합 형성이 미흡한 박막인 60℃, 160℃와 210℃에서 열처리한 박막은 음의 전압이 증가할수록 전류의 값도 지속적으로 증가하는 특성을 얻었다. 따라서 가스센서로서의 특성을 얻기 위해서는 110℃에서 열처리한 TiO_2 박막이 적합하다는 것을 알 수 있다.

REFERENCES

[1] T. Oh, "Tunneling Condition at High Schottky Barrier and Ambipolar Transfer Characteristics in Zinc Oxide Semiconductor Thin Film Transistor," *Materials Research Bulletin*, vol. 77, pp.1 – 7, May, 2016.

[2] X. Ma1, J. Zhang, W. Cai, H. Wang, Joshua Wilson, Qingpu Wang, Qian Xin & Aimin Song, "A Sputtered Silicon Oxide Electrolyte for High-Performance Thin-Film Transistors," *Scientific Reports*, vol. 7, Article number: 809, April, 2017.

[3] T. Oh and C. K. Choi, "Comparison between SiOC thin film fabricated by using plasma enhance chemical vapor deposition and SiO_2 thin film by using fourier transform infrared spectroscopy", *Journal of the Korean Physical Society,* vol. 56, pp. 1150-1155, Apr. 2010.

[4] John Robertson, Robert M. Wallace, "High-K materials and metal gates for CMOS applications," *Materials Science and Engineering R*, vol. 88, pp.1 – 41, Feb. 2015.

[5] J. C. K. Lam, Maggie Y. M. Huang, Tsu Hau Ng, M. K. B. Dawood, F. Zhang, A. Du, H. Sun, Z. Shen, and Z. Mai, "Evidence of ultra-low-k dielectric material degradation and nanostructure alteration of the Cu/ultra-low-k interconnects in time-dependent dielectric breakdown failure," *Applied Physics Letter*, vol. 102, pp. 022908, Jan. 2013.

[6] T. Oh, "Tunneling Phenomenon of Amorphous Indium-Gallium-Zinc-Oxide Thin Film Transistors for Flexible Display," *Electronic Materials Lett*, vol. 11. pp. 853-861, Sep. 2015.

[7] J. S. Jeon, S. H. Jo, H. J. Choi, J. T. Park, " Effects of thin-film thickness on device instability of amorphous InGaZnO junctionless transistors," *Journal of the Korea Institute of Information and Communication Engineering*, vol. 21, pp. 1627-1634, Sep. 2017.

[8] S.W. Tsao, *et al*. "Hydrogen-induced improvements in electrical characteristics of a-IGZO thin-film transistors," *Solid-State Electronics*, vol. 54, pp.1497 – 1499, Dec. 2010.

[9] S. Lee, Y. S. Song, H. Kim, and S. O. Ryu, "Characterization of ALD Processed $Al_2O_3/TiO_2/Al_2O_3$ Multilayer Films for Encapsulation and Barrier of OLEDs," *Journal of The Korean Society of Semiconductor & Display Technology,* vol. 16, pp. 1-5, Mar. 2017.

[10] J. Maserjian, N. Zamani, "Behavior of the Si/SiO_2 interface observed by Fowler Nordheim tunneling," *Applied Physics Letter*, vol. 53, pp.559-567, Oct. 1982.

[11] T. Oh, K. S. Kim, K. M. Lee, C. K. Choi, "Generation of SiOC films by the Thermal Induction," *Japanes Journal of Applied Physics*, vol. 44, pp.1409-1413, Mar. 2005.

[12] J. Maserjian, "Tunneling in thin MOS structures," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 11, pp.996-1003, Dec. 1974.

[13] S. D. Ganichev, et al. "Distinction between the Poole-Frenkel and tunneling models of electric-field-stimulated carrier emission from deep levels in semiconductors," *Physics Review* B, vol. 61, No. 15, pp.10361-10365, Sep. 2000.

[14] Q. Mao, Z. Ji and J. Xi, "Realization of forming-free ZnO-based resistive switching memory by controlling film thickness," *Applied Physics*. vol. 43, No. 39, pp.395104, Sep. 2010.

오데레사(Teresa Oh)

공학박사, 청주대학교 반도체공학과 교수

※관심분야 : 화합물반도체, 투명디스플레이, 트랜지스터, LED, Solar cell