

유 리 반 도 체

● 技術展望

朴 昌 燁*

— 차 레 —

1. 序 論
2. 유리질 半導體의 組成과 製法
3. 유리질 半導體의 스위칭 現象과 記憶現象

4. 유리질 半導體의 光學的 可逆性
5. 유리질 半導體素子の 應用 및 將來性
6. 結 論

1. 序 論

半導體와 그의 應用素子 는 지난 20여년간 눈부신 發展을 이룩하였다. 이는 주로 單結晶의 製作技術 進歩에 依한 것으로 본다. 그러나 最近 單結晶과는 全然다른 유리질(또는 非晶質)半導體가 국제회의에서도 그 우수성을 議論하기에 이르렀다. 유리질 半導體가 注目을 끌게 된 것은 1968년 Ovshinsky가 “無秩序 構造에 있어서 可逆의 스위칭 現象”이라는 論文이 發表되고 유리질 半導體를 사용한 Ovonic 스위칭 素子の 出現에 기인된다. 유리질 半導體가 電氣스위칭作用, 記憶作用을 나타낸다고 하는 Ovshinsky의 發表는 電子製置로서의 應用에 對해 贊反되는 의견이 있었지만 物性的 研究의 교량적인 역할을 했다고 할 수 있다. 이런 半導體에 속하는 材料는 呼稱도 여러 가지로 유리질半導體, 非晶質半導體無定形半導體 등으로 불리어진다.

單結晶體가 각 格子間에 장거리질서(long range order)를 갖는 반면 유리질半導體는 無秩序한 構造로 各格子間에 단거리질서(Short range order)를 갖는 것이 單結晶과는 本質적으로 다른 點이라 본다. 유리半導體의 종류는 첫째, 元素性 유리半導體로서 Ge, Si, Se, Te 등과 같이 單一元素로 된 것과, 둘째 IV, V, VI 족 元素로 된 공유결합 합금인 As₂ Se₃-As₂ Te₃ 系 Ge Si As Te系등의 칼코게나이드 유리등으로 금지대는 어느 것이나 2eV이하이다. 셋째 이온결합인 SiO Al₂O₃, Ta₂O₃, Si₃N₄등의 산화물 및 질화물로 대표되는 분자성 비정질 물질로서 금지대는 2eV보다 큰 세종류로 크게 분류할 수 있다.

2. 유리질 半導體의 組成과 製法

物質을 유리질화 하기 위해서는 無秩序한 原子配列을 그대로 凍結하면 된다. 보통의 유리製法과 같이 용

융되어 있는 狀態를 急冷하는 方法이 취해진다. 유리半導體의 研究는 Se, Cu₂O등에서 시작된 오랜 역사를 갖고 있지만 構成元素에 依해서 酸化物系와 Se, S, Te 등을 酸化物系에서 酸素의 치환한 칼코게나이드系가 있다. 칼코젠(Chalcogen)元素中 單體로서 유리化 되는 것은 S, Se, Si, Te등이고 二元素로 된 代表的인 化合物에는 As₂S₃, As₂Se₃등이 있다. 三元系 및 四元系는 混合物로서 유리질화 되는 化合物을 첨가시켜 많은 종류의 化合物을 만들 수 있다.

表 1은 칼코게나이드 유리반도체의 대표적인 예이다 이 중 특히 반도체적인 성질이 많은 것을 택하면 표 2와 같다.

〈표 1〉 대표적인 칼코게나이드 유리질과 그의 특징

구성원소	예	특 징
As - 칼코젠	As Sx (x ≤ 1.5) As-S-Se As-S-Te As-Se-Te As-S- Se-Te	가장 기본적인 칼코게나이드 유리질 Te가 많이 포함되면 전기저항이 감소하는 경향이 있다. As Si _{1.35} ~As S _{4.1} 의 영역에는 비저항이 10 ¹⁵ ~10 ¹⁶ [Ω-cm]
As 칼코젠 - 할로젠	As-S-Cl As-S-Br As-S-I As-Se-I As-Te-I	일반적으로 할로젠 원소가 포함되면 유리질의 연화온도가 낮아진다. As ₁₉ S ₃₄ Br ₄₇ 의 연화온도는 약 60°C 비저항은 10 ⁶ [Ω-cm] 팽창계수는 크다
Tl-As-칼코젠	Tl-As-S Tl-As-Se	Tl이 포함되는 경우로 할로젠이 포함되는 경우와 같은 효과를 나타낸다. Tl-As-S는 비저항이 10 ⁸ ~10 ¹² Ω-cm, Tl-As-Se는 비저항이 16 ⁶ ~10 ¹⁴ Ω-cm, Tl이 많으면 비저항은 감소한다.
4족원소 -As -칼코젠	Si-As-Te Ge-As-S Ge-As-Se Ge-As-Te	유리질의 구조를 조밀하게 한다. 전이온도, 연화온도가 높다.
중금속 -As	Cu, Ag, Au, Zu	중금속의 첨가에 따라 유리화가 저해되는 경우가 많다.

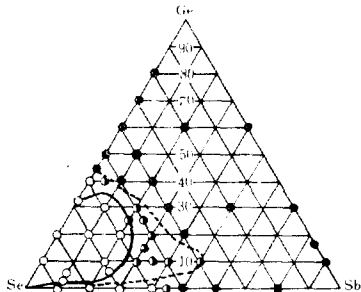
*正會員 · 延世大教授(工博) · 當學會編修理事

—칼코겐	Mg. Ga. In Su. Pb —As—Se	
5족원소 —칼코겐	Sb—As—S Bi—As—S Sb—As—Se Bi—As—Se	As—칼코겐의 As의 일부가 Sb나 Bi로 치환한 형
4족원소 —5족원소 —칼코 겐	Si—Sb—S Si—Sb—Se Ge—Sb—Se Ge—P—S Ge—P—Se Ge—P—Te Si—P—Te	
1, 2족원 소 —3, 4 족원소 —칼코 겐	Na ₂ S—GeS ₂ Na ₂ Se —GeSe ₂ BaS—CaS —Ga ₂ Se ₃	산화물 칼코겐의 산소물 칼 코겐으로 치환한 형

〈표 2〉 半導體的 性質을 갖는 칼코게나이드 유리질

구 성 원 소	비 저항 [Ω-cm]
As ₂ Se ₃ —As ₂ S	10 ¹³ ~10 ¹⁴
As ₂ Se ₃ —As ₂ Te ₃	10 ⁶ ~10 ¹³
As ₂ Se ₃ —Sb ₂ Te ₃	10 ¹⁰ ~10 ¹²
As ₂ Se ₃ —Tl ₂ Se	10 ⁷ ~10 ¹²
As ₂ (SeTe) ₃ —Tl ₂ Se	10 ³ ~10 ⁷
As—Te—I	10 ³ ~10 ⁷
As—S—Te	10 ⁸ ~10 ¹⁷
Si—As—Te	10 ⁴ ~10 ¹¹
Si ₁₂ Ge ₁₀ As ₃₀ Te ₄₂	2×10 ⁷

Ovshinsky가 사용한 材料는 Te—As—Si인 三元系이다. 三元系化合物인 Se—Sb—Ge系를 例로서 생각하면 Gibbs triangle을 사용하여 유리질화 하기 쉬운 領域을 알 수 있다. 그림 1과 같이 空氣中에서 試料를 急冷하던 實線으로 表示한 것과 같이 유리질화하는 領域이



- : 용융상태에서는 반도체
- : 용융상태에서 금속적인 전도를 나타냄
- ◐ : 용융상태에서는 상당히 전기전도가 크나 전기전도의 온도계수 ds/dT 가 正으로 반도체적인 전기전도를 나타냄

그림 1. Se—Sb—Ge의 유리질화 영역

나타나고 물로 冷却시키면 點線과 같이 유리질화하는 領域이 커진다. 이 유리질화 領域은 製造過程에 依해 影響을 받으면 實驗者에 따라 多少左右된다. 이는 高溫의 유리 狀態를 常溫까지 갖고 오는 技術에 달렸기 때문이다. 高溫에서 試料가 용융된 狀態로 電氣傳導를 測定할 때 半導體性 또는 金屬性여부를 알 수 있다면 유리 半導體를 나타내는 領域이 좀 더 명확하게 될 것이다. 그림 1에서 ○는 高抵抗으로 半導體, ●는 低抵抗으로 金屬이고, ◐는 實선 低抵抗이나 抵抗의 溫度係數가 負($dp/dT < 0$, $ds/dT > 0$)가 되고 半導體的 역할을 하는 中間의 領域이 된다.

즉 溶融된 狀態로 半導體的 性質을 갖는 物質(용융 狀態로 가전조건을 만족하고 있는 物質이라고 생각함)을 急冷함으로써 그대로 結晶狀態를 常溫으로 갖고 올 수 있다면 우리가 求하는 유리 半導體가 된다. 따라서 유리 半導體가 만들어지는 경계가 그림 1의 ◐로 表示되는 部分이 되고 이 點으로 포위된 領域의 內側이 유리 半導體的 領域이다.

스위칭現象을 나타내는 구성원소의 예로서는 Ovshinsky가 사용한 材料外에 As—Te—I, As—Si—Te, As—S—I 등 여러 종류의 유리 半導體가 있지만 그림 1에서 보는 바와 같이 유리질화되는 범위는 한정되어 있다. 유리질화하기 힘든 領域에서도 超急冷하면 예를 들어 액체질소(−196°C)에 담으면 유리질화 되므로 유리질화 되는 종류나 범위는 더욱 넓어질 수 있다.

실제로 試料의 製造는 單結晶과는 달리 比較的 簡單하다. 이 點은 實用素子로서 利用할 때 하나의 큰 利點이기도 하다. 이와같이 하여 만든 試料는 막막 素子를 만드는 材料가 된다. 素子は 主로 유리板, 또는 네자 유리板 위에 이 試料를 증착시켜 만들지만 증착법보다는 스퍼트링 方法에 依한 것이 더 안정되고 강한 막막이 된다. 이 막막의 두께는 0.03~0.2μm정도가 된다. 유리질의 판별법은

- 1) 현미경으로 관찰한다.
- 2) 電氣抵抗을 측정한다.
- 3) Differential thermal Analysis로 전이온도 Tg를 측정하고 흡열 및 발열의 미소량을 검출한다.

3. 유리질半導體的 스위칭현상과 기억현상

소모 部分이 없는 半導體 스위치는 스위칭소자로서 重要하고 응용범도 광범위하다. 스위칭소자의 양면에 2個의 電極을 부착시켜 電壓을 印加하며 I-V특성을 보면 그림 2와 같다. 電壓이 어떤 문턱전압(threshold voltage), Vth에 도달하기 전에는 거의 유리질반도체의 본연의 절연 특성을 나타낸다. 電壓이 Vth에 도달

하면 지연시간 즉 0.15n sec 정도 경과 후 급격히 큰 電流가 흐르는 導電狀態인 ON狀態가 되어 유지전압(Holding Voltage) V_h 는 거의 變지 않고 電流의 增減만이 이루어진다. 그러나 電流가 유지전류(holding Current) I_h 보다 적어지면 Off狀態 즉 高抵抗狀態로 환원된다.

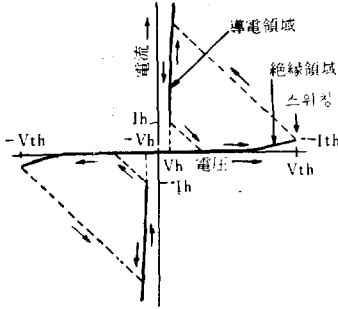


그림 2. OTS의 I-V特性

물론 이것이 電極接觸部에서의 현상만이 아닌 것은 박막의 두께를 변화시켜보면 V_{th} 가 2.5~300V인 범위에 걸쳐 임의로 제어할 수 있다는 것으로서 명백하다. V_{th} 에서의 電流 I_{th} 는 10~30 μ A이고 ON狀態에서의 V_h 는 0.5~3V로 이것은 電極의 종류에 따라 다르게 된다. 電壓과 電流를 反對極性으로 하더라도 대칭적으로 된다. 여기서 스위칭작용이 일어날 때 몇 μ sec 정도의 지연시간이 있고 또 ON狀態에서 OFF狀態로 환원될 때 같은 程度의 회복시간이 필요하다. 이런 성질을 나타내는 素子를 OTS素子(Ovonic Threshold Switch device)라 한다.

기억스위칭의 경우는 스위칭素子를 만드는 組成比를 약간 바꾸면 즉 As-Te-Ge에서 As를 5%정도 減少시키면 그림 3에서와 같이 일단 ON狀態가 될 때 印加電壓을 제거하여도 그대로 ON狀態인 高導電狀態를 유지하는 현상이 나타난다. 즉 기억작용이 있기 때문에 일단 기억된 상태가 되면 다른 에너지가 필요치 않게 된다. 이런 성질이 있는 素子를 OMS素子(Ovonic Memory Switch device)라 한다. 이런 기억상태를 없애려면 逆方向의 큰 電流펄스를 가하면 된다. 이런 기억작용을 Ovshinsky 효과라 한다. 그런데 이러한 효과가 어떠한 原理에 의하여 생기는 가 하는 문제는 아직 잘 알려지지 않고 있다. 스위칭동작 메카니즘에 관한 논문이 있으나 아직 이론체계가 확립되지 못하고 있다. 문턱스위칭 (OTS)은 반도체 모델에서 금지대 部分의 원소가 불규칙하여 큰 포획밀도가 생성되고 電界印加時 이 포획은 이온화현상과 유사한 현상을 일으켜 전자농도가 증가하기 때문에 일어난다고 볼 수 있다.

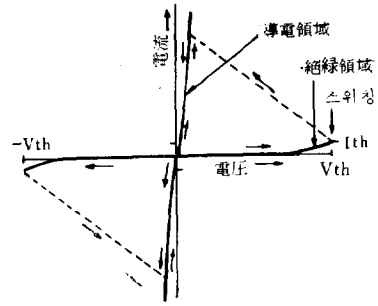


그림 3. OMS의 I-V特性

일 전류가 어떤 유지전류 이하로 떨어지면 포획의 양향으로 傳導를 방해하여 다시 고저항 상태로 환원된다 이것은 스위칭동작메카니즘을 무질서구조와 結合시킨 본질적인 것이다.

한편 스위칭동작을 관측하여 극부용해에 의한 필라멘트 효과가 있다는 설명을 하기도 한다. 또한 기억스위칭의 경우 동작 메카니즘은 소자에 어떤 형태의 에너지가 인가되면 원자결합의 변화가 생긴다고 볼 수 있다. 즉 반도체는 原子가 매우 무질서하게 되어있고 극히 좁은 범위의 규칙성 즉 단거리 질서가 존재하고 이것으로부터 규칙성을 갖는 구조변화가 이루어져 스위칭상태 즉 금속성과 같은 성질이 있는 상태가 유지된다. 이 결과 에너지대 간격이 1ev에서 0.1 ev로 감소하여 도전성이 높아진다.

電流 펄스를 가하면 온도가 상승하여 규칙성이 없어 지므로 이 상태를 냉각시켜 凍結하면 원래의 고저항상태 즉 OFF상태로 환원된다.

4. 유리질 半導體의 光學的 可逆性

加熱이나 강한 光照射에 의해 透過率이 增大하고 약한 光에 의해 透過率이 감소하는 것은 이미 알고 있는 사실이다. 예로서 Ge량이 많은 $As_{25} Se_{45} Ge_{30}$ 시료에서는 투과율은 감소 않고 Ge를 포함치 않는 $As_2 Se_3$ 에서 투과율은 증대치 않는다. 그러나 $As_{40} Se_{50} Ge_{10}$ 인 시료에서는 투과율의 증감이 있다.

투과율증대 ↔ 투과율감소가 可逆的으로 생긴다. 이러한 효과는 加熱에 의해 투과율이 증대한 상태(이를 M 상태라 함)에서 약한 光을 照射하면 透過率이 減少한 상태(이를 D 상태라 함)를 만들 수 있다. 逆으로 D狀態를 加熱 또는 강한 光照射에 의해 M狀態로 만들 수 있다.

그림 4의 b)에서 B 영역과 D 영역사이의 變換이 이루어진다.

그림 5는 加熱과 光照射에 의한 透過率의 變化이다

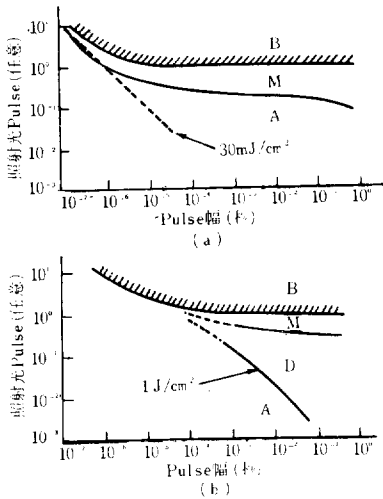


그림 4. a) $As_{25}Se_{45}Ge_{30}$ 과
b) $As_{40}Se_{50}Ge_{10}$ 에 대한 光熱射效果

가열온도는 $200^{\circ}C$ 로서 이 시료의 전이온도 T_g 보다 약간 낮은 온도이다. 光照射는 He-Ne 레이저光을 사용하여 포화될때까지 照射한 것이다. 또 點線은 加熱 또는 光照射前의 透過率이다. 신뢰성에 대해서 100번 반복하여도 어떤 變化가 없다. 재현성이 있으면 안정된 재료임을 확인할 수 있다.

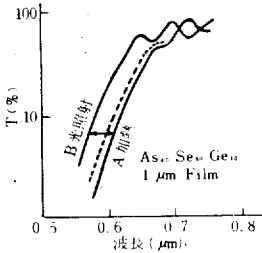


그림 5. $As_{40}Se_{30}Ge_{10}$ 의 가열, 광조사시의 경우의 투과율

5. 유리질 반도체소자의 응용 및 장래성

가) 문턱스위칭 소자

일반적으로 利用되는 스위칭 소자는 負抵抗=端子素子이다. 三端子素子は 二端子素子와 같은 용량을 갖는다. 다면 제어와 스위칭으로서의 응용면에서 二端子素子보다 一般的으로 양호한 성능을 갖는다. 그 이유는 二端子素子는 제어신호와 Control signal Path간을 분리시켜 요구하는 素子 매개변수의 2차한계를 적게하기 때문이다. 그러나 내구용량(Performance Capabilities)이나 제작상 이유때문에 二端子素子가 보다 바람직하다. 二端子素子의 모양은 그림 6과 같다.

문턱스위칭소자의 응용분야는 display pannel이다. 이 경우 문턱스위치는 교류발광소자의 勵起를 制御하는데 이용된다. 발광소자는 문턱스위치와 직렬로 연결되어 정전용량(Capacitance)으로 動作하여 交流電壓의

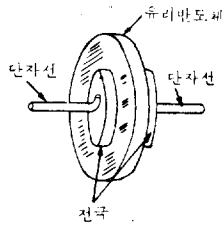


그림 6. 二端子 스위칭 素子

은 대단히 밝다.

나) 感光記錄素子

유리질 반도체 박막은 한번 쓰고 지우고 다시 쓰는 감광기록재료로 쓰일 수 있다. 이런 意味로 比較될 수 있는 종래의 기록재료로서는 사진乳劑가 있다. 사진乳劑와 다른 點은 쓰고 지우고 다시 쓸 수 있다는 것과 現象 定着과 같은 操作이 必要없다는 것이다. 現在로서 感度는 高解像度필름과 比較하여 感度が 대단히 떨어지나 解像도는 $2,000\text{개}/\text{mm} \sim 2,500\text{개}/\text{mm}$ 로서 사진乳劑와 같은 程度 또는 그 이상이 된다. 따라서 Micro film식 사용법은 지우고 쓰는 과정을 많이 반복을 요하는 경우에 적합하다. 즉 전회번호안내, 주민등록초본 등이며 또 정보를 일시적으로 기록해 놓고 그후 hard copy를 많이 찍고 싶은 경우에 쓰인다.

다) bit記憶用 記錄素子

이미 사용되고 있는 MnBi 磁性薄膜과 같이 bit메모리용 기록재료로서 사용할 수 있다. 磁性薄膜과 比較해보면 磁界 및 偏光板이 必要치 않은 장치이다. bit密度로서는 $10^7/\text{cm}^2$ 이상이 기대되지만 실용적으로는 bit밀도가 Reading Detector로 制約된다.

라) 表示用 端末機器

이에 관한 응용은 文字나 Pattern을 직접 薄膜에 써 넣고 적당히 照明하여 읽는다. 이 경우 증착용 基板으로는 유리보다 유연성이 있는 필름이 좋다.

6. 結 論

위에서 열거한 여러素子の 應用面에서 볼 때 대부분의 유리질 반도체소자의 특징을 간추려 보면 다음과 같다.

- 1) 현재 사용되고 있는 半導體素子和 比較하여 製作이 용이하며 특히 薄膜化에 依해 多量生産이 가능하다.
- 2) 放射線에 의해 物質이 거의 영향을 받지 않는다. 또한 不純物의 混入 잘 되지 않고 表面狀態의 變化에 強하다.
- 3) ON, OFF되는 스위칭 時間이 0.15n sec 정도만을

要한다.

- 4) 기억상태의 유지에 에너지가 따로 필요치 않다.
- 5) 감광기록소자로 사용할 경우 쓰고 지우고 다시 쓸 수 있다.
- 6) 現象, 定着같은 操作이 필요없다.
- 7) 磁界나 偏光板이 필요없다.

이와 같이 이미 사용되고 있는 半導體素子나 사진乳劑등이 요구하는 條件을 거의 만족시키고 있지만 目前 時點에서는 技術面에서의 기초지식, 동작 機構의 명확한 理論이 확립되지 않아 再現性과 신뢰성에 큰 문제를 남기고 있다.

지금까지 結晶을 中心으로 발전해 온 半導體工學上으로는 이해할 수 없는 문제에 당면하게 되지만 차후 이러한 문제에 대한 연구가 집중되면 유리질 반도체가 電氣電子材料로서 그 지위를 확보하는 날이 가까워 질

것이고 또 이를 이용한 응용소자가 널리 응용되는 것이 가능케 될 것이다.

참고문헌

- 1) S.R. Ovshinsky Phys. Rev. Lett, 21, 1450, 1968.
- 2) B.T. Kolomiets and E.A. Lebedev Radio, Eng. Electron Phys. 8.9. 1941. 1963.
- 3) R.W. Haisty and H. Krebs. J. Non-Crystalline Solids. 1. 9, 399 1969
- 4) D.L. Eaton, J. Am, Ceram, Sec, 47 554 1964
- 5) A.D. Pearson and C.E. Miller, Appl, Phys Lett, 14, 280 1969
- 6) H.J. Stocker Appl. Phys. Lett. 15. 85 1969
- 7) I. Igo and Y. Toyoshima. J. Non-Crystalline Solids, 9. 1972

(p. 41 계속)

에도 1주일에 3시간의 專門分野 實習이 있고 그 實習은 科目마다 그를 擔當하는 教授가 가지고 있는 研究所에 찾아가서 두 사람이 1조로 편성되어 거기에 조교 하나씩이 있어 實習을 도우는데 實習에 들어가기 前에 그 날에 수행될 實習課題에 대한 充分한 豫習이 되어 있는 지를 우선 實習에 들어가기 전에 質問으로 確認하며 實習에서 實驗結果가 나오기까지 조교는 過程을 힌트만으로 도우며 學生들의 머리나 能力으로 課業을 스스로 해결할 수 있겠끔 만들어 주고 있으며 實驗結果와 함께 實習 Report를 作成하여 提出하도록 하며, 이 結果에 의하여 實習점수가 나오게 된다. 課目마다 한 강의가 끝날때 일반적으로 숙제를 내어주며 숙제問題들을 1年平均해서 절반 이상을 정답으로 맞게 풀었을 때 이에 대한 證明書(Übungsschein)를 받게 되고 이것을 가진 學生만이 시험에 응할 資格을 받게 된다. 이 숙제들을 풀기 위해서는 그룹을 만들어서 같은 시간에 共同으로 숙제를 풀게 하는데 그때

조교들은 學生들간의 共同解決力을 키워주도록 努力하며, 個人能力開發을 위해서 問題 풀이를 練習時間(Übungsstunde)에 앞에 나가서 說明을 시키며 質問을 받도록 한다. 이로써 學生들 각 개개인의 理解程度를 파악하기도 한다. 各種 시험들은 주로 放學동안에 시행되기 때문에 充分한 試驗준비 시간을 주고 있어 이를 잘 활용할 수가 있으며, 必要한 各種 참고서나 서적들을 試驗場所에서 直接 볼 수 있게 되어 있고 科目에 따라서는 電子計算機도 使用할 수 있다. 試驗問題 內容은 실제 學生들이 卒業後 產業界에서 當面해야 할 實務的인 問題解決을 위주로 하고 있다. 이에 따라 應試者는 理論에 대한 철저한 應用力과 問題를 짧은 시간내에 多量處理 할 수 있는 充分한 能力을 가지고 試驗에 應하여야 한다. 이렇게 함으로써 독일에서는 大學校와 產業界 간에 紐帶가 계속적으로 맺어지고 있는 것 같다.