

누설전류 Zero인 반도체 물질의 구조적 광학적 특성과 전도성과의 상관성

윤태환 · 오데레사†

†청주대학교 반도체공학과

Correlation between Capacitance and Structure-optical Properties of Semiconductor with Zero Leakage Current

Tae Hwan Yun and Teresa Oh†

†Cheongju University, Division of Semiconductor Engineering

ABSTRACT

It was the electrical properties of ZnS treated by the annealing in a vacuum and an atmosphere conditions to rechecked the leakage current effect of semiconductor devices. Most samples were shown the non-linear with unipolar properties, but the ZnS annealed at 100°C in a vacuum was only observed no leakage current in a range of $-20\text{ V} < \text{voltage} < 15\text{ V}$. The crystallinity of ZnS with no leakage current was improved and optical property was also improved. Because the ambipolar characteristics and low leakage currents originated from the extension effect of a depletion width by electron-hole combination in the depletion layer.

Key Words : ZnS, Leakage current, XRD, PL spectra, Capacitance

1. 서 론

고효율 광학소자 혹은 투명 반도체소자 재료물질로 각광받고 있는 산화물반도체로 TeO_2 , WO_3 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , and ZnO 등이 있다. 이러한 산화물반도체들은 주로 n형 반도체물질로 알려져 있으며, p형 반도체 물질로 SnO_2 와 CuO 등이 대표적이다[1-5]. 고효율태양 전지, 메모리, 스위칭소자, 투명디스플레이 반도체 소자의 효율이 높아지기 위해서는 넓은 에너지 갭(3.4 eV)과 높은 투과도가 요구된다. 한편 산화물반도체물질은 반도체 소자를 이용한 센서에도 이용되고 있다. 센서에 적합한 산화물반도체 물질에 필요한 특성은 민감한 감도인데 이러한 감도는 저항 값의 변화에 의한 차이를 가지고 판단하며 에너지 갭이 큰 것을 필요로 하지 않는다[6-8]. 따라서 p형 산화물반도체 물질(1.10-1.71 eV) 이 반도체 센서에 적합할 수 있다. 유독성 오

염물질로 잘 알려진 흔한 물질 중 하나로 황화수소 가스 감지 센서는 CuO 의 산화물반도체를 사용하고 있다. 산화물반도체는 공통적으로 열처리를 하면서 물질이 많이 달라지게 되는데 그 이유는 열처리를 하는 동안 박막표면에 흡착된 산소들(O^- , O^{2-} , O^2)과 반응성 가스들과의 결합에 의하여 박막결합의 결정성이 달라지기 때문이다. 결합구조가 달라지면서 화학적 특성과 전기적인 특성에 차이가 있고 따라서 저항성분이 달라지게 되는 현상을 이용하여 센서가 작동된다. 대부분의 화학 센서들에서는 저항변화에 대한 센서티비티 (Sensitivity)가 높게 나타나는 결과에 대한 분석으로써 반응 가스와 산화물반도체의 상호작용에 의하여 형성된 박막의 결정성에 대한 분석은 많이 이루어지고 있으나 특정 온도에서 좋은 특성을 나타내는 원인에 대한 분석은 많이 이루어지지 않았다. 또한 이러한 화학 센서들의 좋은 특성이 400도 열처리를 하면서 얻어지고 있어서 낮은 공정온도에서도 좋은 반응성과 높은 감도를 얻기 위한 연구개발이 이루어지고 있다[9-11]. 따라서 산화물반도체를 이용한 센서의 최적의 공정

†E-mail : teresa@cju.ac.kr

파라미터를 찾기 위해서는 여러 가지 다양한 환경변화에 따라서 산소와 반응하여 형성된 산화물반도체 박막의 전기적인 특성에 대한 정밀한 분석이 먼저 이루어져야 될 필요가 있다. 산화물반도체의 열처리효과와 활성화 에너지 사이의 상관성은 반도체소자의 오믹접합과 쇼키접합을 불러지는 접합특성으로부터 이해될 수 있다[12-15].

본 연구에서 산화물반도체의 특성이 누설전류에 미치는 영향을 조사하기 위하여 ZnS를 스퍼터링 방법으로 증착된 뒤 진공 중에서도 공기 중에서 노출된 상태로 열처리를 실시하여 결정성과 커패시턴스를 측정하고 전류-전압특성을 조사하였다. ZnS 박막의 누설전류 특성과 결정성 및 광학적 특성 사이의 상관성에 대하여 연구하고 반도체 소자의 공핍층의 효과에 대하여 알아보았다.

2. 실험방법

ZnS 반도체의 전기적인 특성과 물리적 화학적 특성과의 상관성을 조사하기 위해서 대기 중과 진공 중에서 각각 열처리를 하였다. 박막의 특성은 XRD, PL, 커패시턴스 값을 비교 분석하였으며, 전류-전압특성과의 상관성을 역시 조사하였다. ZnS의 산화물반도체를 증착하기 위하여 저항이 10 Ω (옴)인 p형 실리콘 반도체 기판 위에 ZnS 타겟을 이용하여 산소 20 sccm을 이용

하여 플라즈마 상태를 조성하고 스퍼터 방법에 의해서 증착 하였다. 증착된 박막은 대기 중에서 그리고 진공 챔버에서 100도와 200도에서 각각 열처리 하였으며, 전기적인 특성을 조사하기 위해서 AI 전극을 이용하여 Al/ZnS/p-Si 구조를 구성하여, I-V 특성과 C-V 특성을 측정하여 반도체 계면특성에 대하여 조사하고 ZnS의 열처리에 따라서 조사하고 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 열처리온도와 열처리 환경에 따른 ZnS 반도체 물질의 전기적인 특성을 관찰하였으며, 미세영역에서의 누설전류의 특성에 차이가 나는 것을 확인하였다. Fig. 1(a)는 ZnS를 증착 후 대기 중에서 열처리를 하였으며, 열처리온도가 증가할수록 음의 방향에서 전류가 잘 통하는 것을 알 수 있다. 증착한 박막에서 전류가 가장 적게 흐르는 것을 알 수 있다. 마치 누설전류가 없는 것처럼 보인다. Fig. 1(b)는 ZnS 증착 후 진공 중에서 열처리를 하였으며, 100도에서 열처리한 박막에서 전류가 가장 작게 흐르는 것으로 나타났다. 그리고 열처리온도가 200도인 경우 음의 방향으로 급격하게 전류가 증가한다. Fig. 1(c)는 같은 조건에서 증착한 샘플로 Fig. 1(a)와 Fig. 1(b)에서 사용된 증착한 ZnS 샘플들의 전류-전압 측정결과를 서로 비교하였다. 음의 방향에서 전류가 증가하고 있는 서로 비슷한 경

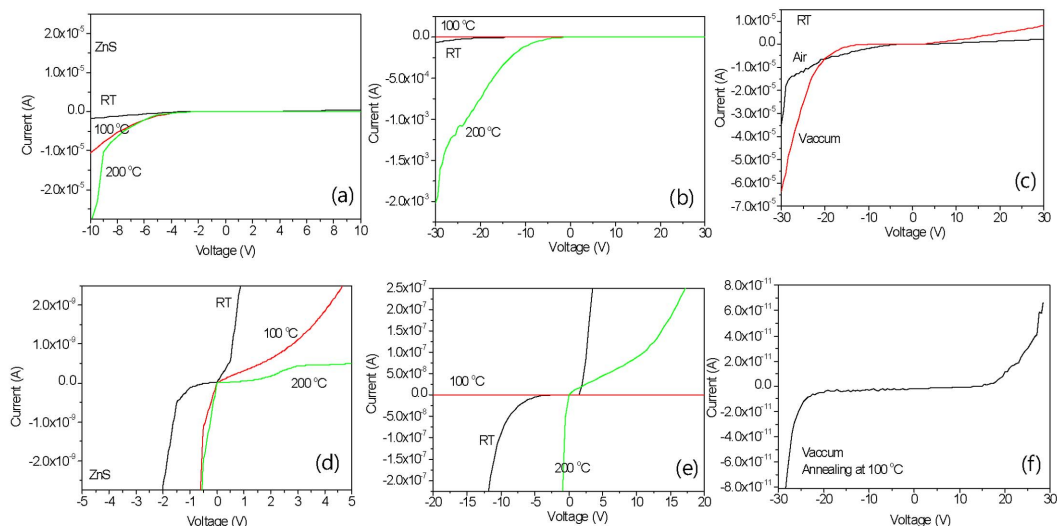


Fig. 1. Leakage current of ZnS depending on annealing temperatures and ambient condition, (a) ZnS with an atmospheric annealing, (b) ZnS with a vacuum annealing, (c) currents at a room temperature, (d) ZnS annealed at 100°C, (e) ZnS annealed at 200°C, (f) ZnS annealed at 100°C in a vacuum without leakage current in $-20 < V < 20$.

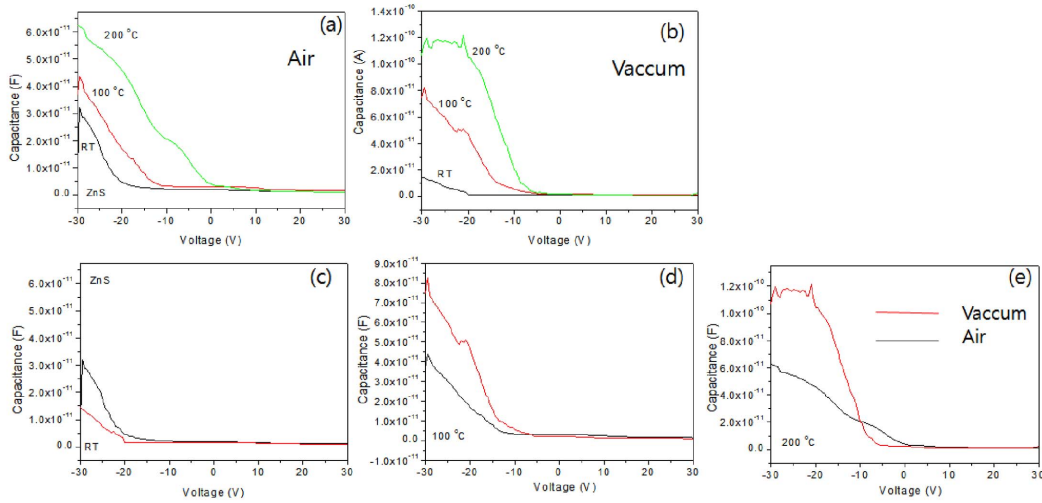


Fig. 2. Capacitance of ZnS depending on annealing temperatures and ambient condition, (a) atmospheric condition, (b) vacuum condition, (c) room temperature, (d) ZnS annealed at 100°C, (e) ZnS annealed at 200°C.

향성을 나타내고 있다. Fig. 1(d)는 Fig. 1(a)의 결과에 대하여 $\sim 10^{-9}$ A 범위의 미세 전류 특성을 살펴보았다. Fig. 1(a)에서 전류가 흐르지 않는 것처럼 보였던 RT의 ZnS 샘플에서 음의 영역과 양의 영역에서 전류가 크게 증가하고 있으며, 양의 영역에서는 열처리한 샘플보다도 전류는 더 크게 증가하고 있다. 대기 중에서 100도와 200도 열처리를 한 샘플은 전체적으로 정류성의 반도체특성을 보여주면서도 양의 방향으로 조금의 전류가 증가하는 특성을 나타낸다. 양의 방향에서 열처리온도가 높을수록 전류는 감소하고 있다. Fig. 1(e)는 Fig. 1(b)에 대하여 $\sim 10^{-9}$ A 범위의 미세 전류 특성을 살펴본 결과이다. 양의 방향으로 RT 샘플의 전류의 증가가 더욱 크게 나타나는 것을 Fig. 1(d)의 결과와 같으며, 이러한 특성을 Fig. 1(c)로부터 예측되는 결과이다. 200도 열처리한 박막은 음의 방향으로 급격히 전류가 증가하고 양의 방향에서 전류가 조금 증가하고 있다. 하지만 100도 열처리 한 샘플의 전류는 전류의 증가현상이 나타나지 않는다. Fig. 1(f)는 전류의 관찰 범위를 더욱 좁혀서 $\sim 10^{-12}$ A 범위에서 진공 중에서 100도 열처리한 박막의 전류특성을 살펴보았다. 전압이 $-20 < V < 15$ 범위에서 전류가 증가하지 않았으며, 그 밖의 영역에서 전류가 증가하는 것이 보인다. 이러한 특성은 ZnS가 진공 중에서 100도 열처리한 경우 누설전류가 전혀 없으며, 반도체물질로서 좋은 전기적인 특성을 갖는다는 것을 보여주는 것으로 가장 이상적인 ZnS의 결정구조와 화학적 광학적인 특성이 우수할 수 있음을 예측할 수 있게 하는 결과이다.

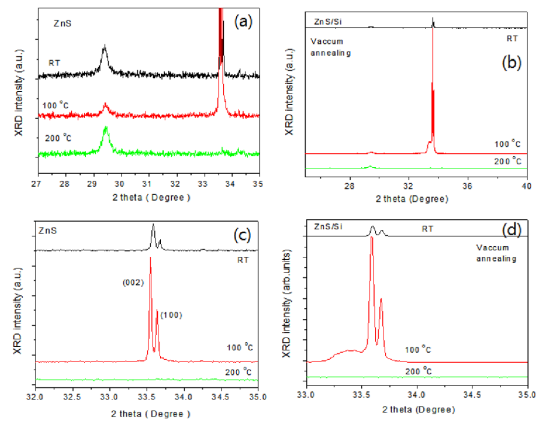


Fig. 3. XRD patterns of ZnS in accordance with the annealing process condition, (a) atmospheric condition in a range of $25^\circ < \theta < 35^\circ$, (b) vacuum condition in a range of $25^\circ < \theta < 35^\circ$, (c) atmospheric condition near 33.5° , (d) vacuum condition near 33.5° .

Fig. 2는 열처리온도와 열처리 환경에 따라 ZnS 반도체 물질의 커패시턴스를 측정하였으며, 그 값을 서로 비교하였다. Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)에서 커패시턴스는 열처리온도가 높을수록 커지고 있고 진공에서 열처리한 박막일수록 커패시턴스 값은 대기 중에서 열처리한 박막에 비하여 2배정도로 더욱 높은 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 Fig. 3(a)와 3(b)는 $27^\circ < \theta < 35^\circ$ 영역에서의 XRD 패턴 결과로써 결정성에 따라 33.5° 에서 피

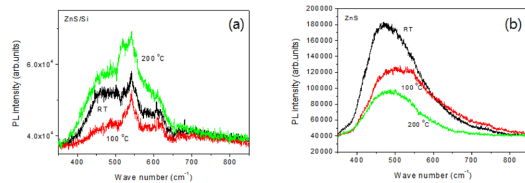


Fig. 4. PL intensity of ZnS depending on annealing temperatures and ambient condition, (a) atmospheric condition, (b) vacuum condition.

이 나타나며, 29.3°에서 나타나는 픽은 대기 중에서 열처리한 샘플에서 진공 중에서 열처리한 샘플에서는 거의 나타나지 않고 있다. 따라서 29.3°은 대기 중의 산소와 관련된 픽임을 알 수 있다. 33.5°에서의 픽은 200도 열처리한 막에서는 나타나지 않으며, 100도에서 열처리한 박막에서 공통적으로 픽의 강도가 크다. 따라서 ZnS의 결정성은 온도가 높은 200도 보다는 100도 공정온도가 적당함을 알 수 있다. 열처리온도가 너무 높으면 결정성이 떨어진다는 것을 입증한다.

Fig. 4는 대기 중에서 열처리하고 진공 중에서 열처리한 ZnS 박막의 PL 스펙트라이다. 대기 중에서 열처리한 ZnS 박막의 픽은 530 nm 근처에서 강도가 크며, 진공 중에서 열처리한 샘플은 490 nm 근처에서 픽의 강도가 크다. 이는 진공 중에서 열처리한 샘플의 경우에서 높은 파장의 결과를 얻을 수 있어서 광학적 전기적인 특성이 우수해 질 수 있음을 의미한다.

Fig. 1에서 보았듯이 진공 중에 100도에서 열처리한 ZnS의 박막에서 나타났던 누설전류의 zero의 특성은 높은 커패시턴스, 높은 결정성과 짧은 파장의 높은 에너지갭의 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 따라서 양방향성의 누설전류 감소의 특성이 반도체 소자가 물성적으로 좋은 특성을 갖게 된다는 것을 보여주는 결과를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

양방향성 누설전류 zero 특성이 반도체의 특성에 미치는 효과를 알아보기 위해서 ZnS를 대기 중에서 열처리를 하고 진공 중에서 열처리를 하여 전류-전압특성, 커패시턴스, XRD, PL스펙트라이의 분석결과를 서로 비교하였다. 반도체물질들의 전류-전압특성을 살펴보면, 대부분 한쪽방향으로 전류가 잘 통하는 반도체적 특성을 나타낸다. 그런데 양방향성의 누설전류 zero 특성을 갖는 반도체물질을 얻을 수 있으며, 이러한 특성은 높은 결정성, 높은 에너지갭, 커패시턴스의 값이 증가하

는 특성을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

청주대학교 연구장학생지원을 통하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. Park, J. S., Maeng, W. J., Kim, H. S. and Park, J. S., "Review of recent developments in amorphous oxide semiconductor thin-film transistor devices," *Thin Solid Films*, 520, pp. 1679-1693, (2012).
2. Choi, J.-H., Roh, S.-C., Jung, J.-D. and Seo, H.-I., "The silicon nitride films according to the frequency conditions of plasma enhanced chemical vapor deposition", *J. of The Korean Society of Semiconductor & Display Technology*, 13, pp. 21-25, (2014).
3. Nomura, K., Kamiya, T. and Hosono, H., "Highly stable amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors produced by eliminating deep subgap defects", *Appl. Vol.* 99, pp. 053505, (2011).
4. Hosono, H., "Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application." *J. Non-Cryst. Solids*, 352, pp. 851-858, (2006).
5. Janotti Janotti and Chris G. Van de Walle, "New insights into the role of native point defects in ZnO", *J. Cryst. Growth*, 287, pp. 58-65, (2006).
6. Kwon, J.-Y., Lee, D.-J. and Kim, K.-B., "Transparent amorphous oxide semiconductor thin film transistor", *Electronic Mate. Lett.* 7(1), pp. 1-11, (2011).
7. Paramahans, P. M., "Fermi-level unpinning and low resistivity in contacts to n-type Ge with a thin ZnO interfacial layer", *Appl. Phys. Lett.*, 101, pp. 182105, (2012).
8. Park, J.-S., Jeong, J. K., Mo, Y.-G., Kim, H. D., Kim, C.-J., "Control of threshold voltage in ZnO-based oxide thin film transistors", *Appl. Phys. Lett.*, 93, pp. 033513, (2008).
9. Yu, M. and Jo, J., "Sputtering growth of ZnO thin-film transistor using Zn target", *J. of The Korean Society of Semiconductor & Display Technology*, 13, pp. 35-38, (2014).
10. Maserjian, J., "Tunneling in thin MOS structures", *J. Vac. Sci. Technol.* 11, pp. 996-1003, (1974).
11. Maserjian, J. and Zamani, N., "Behavior of the Si/SiO₂ interface observed by Fowler Nordheim tunneling", *Appl. Phys. Lett.*, 53, pp. 559-567, (1982).
12. Togo, A., Oba, F. and Tanaka, I., "First-principles calculations of native defects in tin monoxide", *Phys.*

- Rev. B.* 74, pp. 195128, (2006).
13. Ide, K., Kikuchi, Y., Nomura, K., Kimura, M., Kamiya, T. and Hosono, H., "Effects of excess oxygen on operation characteristics of amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors", *Appl. Phys. Lett.* 99, pp. 093507, (2011).
 14. Chen, Wei-Tsung, Hsinchu, Taiwan ; Shih-Yi Lo ; Shih-Chin Kao ; Hsiao-Wen Zan, "Oxygen-dependent instability and annealing/passivation effects in amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors", *IEEE Electron Device Lett.* 32, pp. 1552-1554, (2011).
 15. Nomura, K., Kamiya, T. and Honoso, H., "Am-bipolar oxide thin-film transistor", *Adv. Mater.* 23, pp. 3431-3434, (2011).
 16. Lee, H. W., Yang, B. S., Oh, S., Kim, Y. J. and Kim, H. J., "The properties of RF sputtered zinc tin oxide thin film transistors at different sputtering pressure", *J. of The Korean Society of Semiconductor & Display Technology*, 13, pp. 43-49, (2014).

접수일: 2015년 8월 26일, 심사일: 2015년 9월 7일,
 2차확정일: 2015년 9월 15일, 게재확정일: 2015년 9월 22일