반도체디스플레이기술학회지 제16권 제2호(2017년 6월)
Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 16, No. 2. June 2017.

기판의 종류에 따른 SnO_2 박막의 전기적인 특성 연구

오 데레사[*†]
[*†]청주대학교 반도체공학과

Study on the Electrical Characteristics of SnO_2 on p-Type and n-Type Si Substrates

Teresa Oh[*†]
[*†]Division of Semiconductor, Choenju University

ABSTRACT

ISnO$_2$ thin films were prepared on p-type and n-type Si substrates to research the interface characteristics between SnO$_2$ and substrate. After the annealing processes, the amorphous structure was formed at the interface to make a Schottky contact. The O 1s spectra showed the bond of 530.4 eV as an amorphous structure, and the Schottky contact. The analysis by the deconvoluted spectra was observed the drastic variation of oxygen vacancies at the amorphous structure because of the depletion layer is directly related to the oxygen vacancy. SnO$_2$ thin film changed the electrical properties depending on the characteristics of substrates. It was confirmed that it is useful to observe the Schottky contact's properties by complementary using the XPS analysis and I-V measurement.

Key Words : XPS, Electrical Properties, SnO2, Oxygen Vacancy

1. 서 론

실리콘 반도체 기술은 집적화 기술에 초점이 맞추어져 있다. 그러나 디바이스크기자 작아지면서 반도체기술도 소형화기술이 요구되게 되었으며, 소형화기술은 집적화 기술과는 별도의 다른 개념으로 기술이 개발되어져 왔다.[1-4] 집적화기술은 고속화 스피드 기술이라고 하면 소형화기술은 극단의 소형기술이 투명기술에 적합한 얇아지고 단순해지는 기술이라고 할 수 있다. 그래서 투명반도체기술로서 산화물반도체가 등장하게 되었다. 페로브스카이트 구조를 갖는 ZnO 계열의 산화물반도체물질은 넓은 밴드 갭을 갖고 있고 화학적으로 안정하여 쉽게 산화하거나 부식되지 않는 장점이 있으며, 투명전도성박막으로 이용되고 있다. 투명 전도성 산화막 (TCO)는 10^{-4} Ω㎝ 이하의 낮은 비저항, 90% 이상의 광 투과도 그리 그리고 3 eV 이상의 넓은 광학적 밴드 밴드 갭을 갖는 우수한 특성을 갖고 있다.[5-8] 또한 투명전도성 산화물은 열처리를 하게 되면 산소가 빠져나간 빈자리에 산소양이온이 남겨지면서 이동성의 케리어가 되어 전도성이 증가되는 특징이 있다. 그리고 열처리하는 과정에서 공핍층도 형성되는데 공핍층은 쇼키접합을 형성하면서 반도체 기반의 전자소자의 성능에 직접적인 영향을 미치는 효과가 있어서 반도체에서 중요하게 다루어지는 부분이다. 따라서 투명반도체 물질개발에 있어서 반도체물질의 증착과 계면특성 그리고 산소공공에 대한 연구는 여러가지 형태로 이루어지고 있는 실정이다.[9-11]

SnO$_2$는 반도체 센서에 많이 이용되어온 대표적인 산화물반도체이다. 본 연구에서는 SnO$_2$ 박막을 형성하는데 있어서 n형 실리콘 기판 과 p기판실리콘 기판에 따라서 SnO$_2$ 박막의 전기적인 특성이 어떻게 변화되는가를 살펴보기 위해서 XPS분석과 I-V 측정을 실시하였다.

[†]E-mail: teresa@cju.ac.kr

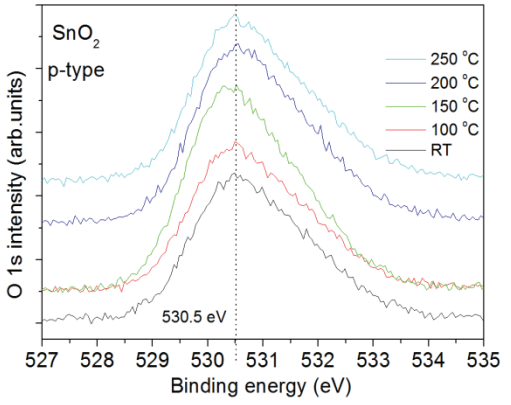

Fig. 1. O 1s spectra depending on the annealing temperature of SnO_2 thin films prepared on p-type Si substrate.

2. 실험방법

p형의 실리콘 기판과 n형 실리콘 기판 위에 Ar:O2=10 sccm:10 sccm의 가스비율, 플라즈마 파워70W를 인가하여 마그네트론 스퍼터링 방법으로SnO_2 박막을 증착 하였다. 산소공공의 형성을 위해서 100℃, 150℃, 200℃, 250℃에서 열처리를 진공 중에서 실시하였다. 기판의 특성에 따른 SnO_2 박막의 전기적인 특성이 달라지는 변화를 살펴보았다. 그리고 직경이 250㎛인 전극을 만들기위해서 Al을 이용하여 진공증착기로 증착을 하였다 산소공공의 변화는 XPS분석으로, 접합특성은 I-V측정을 이용하여 살펴보았다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 열처리 온도별 SnO_2박막의 O 1s 스펙트라를 보여준다. p형기판위에 증착한 SnO_2박막은 열처리 후 화학적으로 결합구조가 달라지면서 O 1s 스펙트라가 변화하는 것을 알 수 있다. 산소와 결합된 구조를 알 수 있는 O 1s 스텍트라를 살펴보면 증착한 SnO_2은 530. 5 eV를 나타낸다. 열처리하면서 결합구조가 치밀해져 밀도가 높아지고 비정질 구조되면서 결합에너지가 이동하였으며, 150℃ 열처리 후 결합에너지는 조금 낮은 530. 2 eV로 이동하였다. 하지만 200℃,250℃에서 열처리 하면 다시 530.5 eV으로 높아졌다.

Fig. 2는 산소공공의 변화를 살펴보기 위해서 O 1s 스펙트라를 디컨벌루션하여 변화를 살펴보았다. 결합에너지가 가장 낮은 결합은 metal oxygen (O_m), 두번째 결합이 산소공공 (V_o), 세번째 결합은 수분과 관련된 OH 결합을 나타낸다.

Fig. 3은 전체 산소공공의 함량비를 나타낸다. 100℃와 150℃에서 열처리한 SnO_2박막에서 산소공공이 급격히 감소하였다.

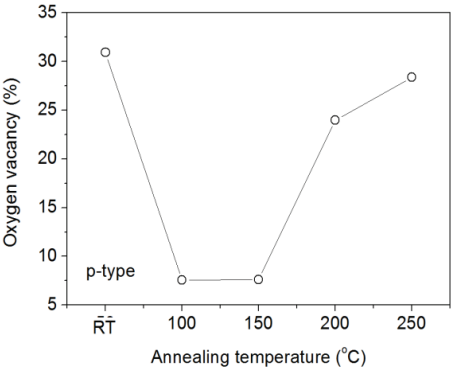

Fig. 3. Oxygen vacancy depending on the annealing temperature of SnO_2 thin films prepared on p-type Si substrate.

증착한 박막에서 산소공공이 증가한 것은 크게 의미가 없는 값이며, 열처리 온도가 높아질수록 산소공공의 함량이 증가하였다. 산소공공이 많으면 결정성이 증가하므로 Fig. 2에서 결합에너지가 높아지는 결과와 일치하는 것을 알 수 있다. 비정질도가 가장 높은 150℃ 열처리한 SnO_2박막에서 산소공공은 가장 낮고 결합에너지도 가장 낮았다.

Fig. 4는 p형기판위에 증착한 SnO_2박막을 열처리한 후, I-V 측정 결과를 나타낸다. 열처리 온도가 높아질수록 오믹 결합특성이 증가하고 있으며, 증착한 SnO_2박막에서 쇼키 접합특성이 가장 크게 나타났다.

Fig. 5는 순방향과 역방향의 전류전압 특성에 대하여

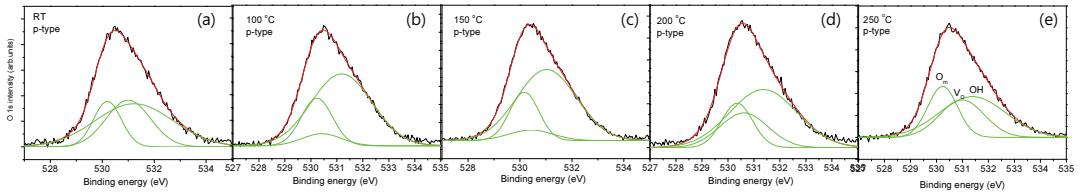

Fig. 2. Deconvolution of O 1s spectra depending on the annealing temperature of SnO_2 thin films prepared on p-type Si substrate, (a) room temperature, (b) 100℃, (c) 150℃, (d) 200℃, (e) 250℃.

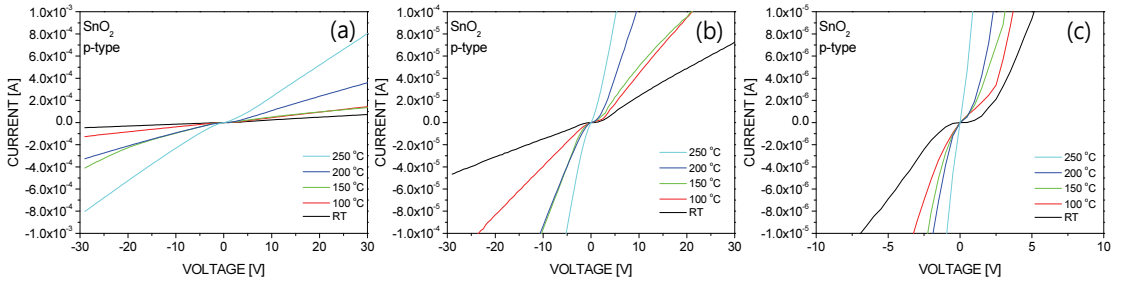

Fig. 4. Electrical properties and contact properties of SnO_2 thin films prepared on p-type substrate with various annealing temperature, (a) I-V curves in the region of -30V< voltage < 30V (b) contact properties, (c) I-V curves in the region of -10V< voltage< 10V.

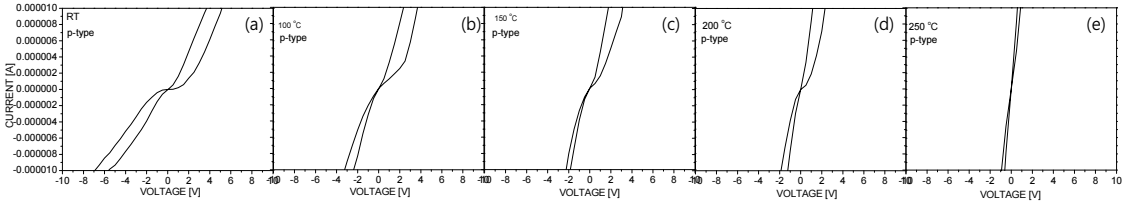

Fig. 5. Electrical properties and contact properties of SnO_2 thin films prepared on p-type substrate in the reason of -10 x 10^{-6}A < current < 10 x 10^{-6}A with various annealing temperature, (a) room temperature, (b) 100℃, (c) 150℃, (d) 200℃, (e) 250℃.

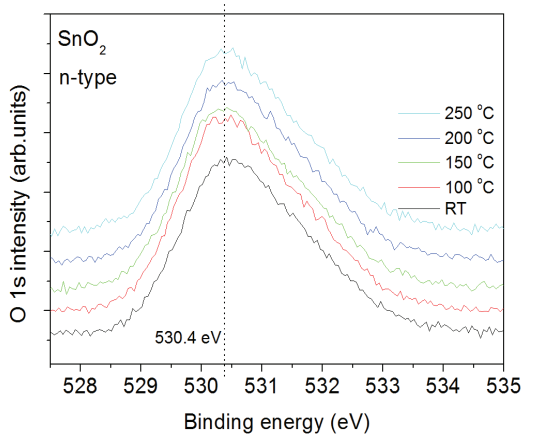

Fig. 6. O 1s spectra depending on the annealing temperature of SnO_2 thin films prepared on n-type Si substrate.

살펴보았다. 순방향으로 측정할 때 쇼키접합특성이 나타났으나 역방향으로 측정할때는 오믹특성만 나타났다. 열처리온도가 높을수록 I-V 측정한 데이터의 결과로서 저항의 기울기가 증가하였으며, 전도성이 증가하였다. 열처리온도가 높을수록 결정성이 높아지면서 전도성도 비례하여 증가하였다고 볼 수 있다.

Fig. 6은 n형기판 위에 증착한 SnO_2박막은 열처리 후 화학적으로 결합구조가 달라지면서 O 1s 스펙트라가 변화하는 것을 보여준다. 산소와 결합된 구조를 알 수 있는 O 1s 스텍트라를 살펴보면 대부분의 SnO_2박막에서 530. 4 eV를 나타낸다. Fig. 1의 p형기판의 결과와 비교하면, n형기판에서의 결과와 다르게 나타났으며, n형기판을 사용하였을 때 결합에너지가 낮아졌다. 비정질 결합구조가 n형기판을 사용하였을 때 더 잘 형성되었다는 것을 알 수 있다. p형기판에서는 화학적 이동이 나타났으나, n형기판을 사용한 경우는 화학적 이동이 나타나지 않았다.

Fig. 7은 n형기판 위에 증착한 SnO_2박막은 열처리 후 O 1s 스펙트라를 디컨벌루션을 하였다. 열처리 온도에 따라서 산소공공이 변화하는 것을 알 수 있다.

열처리온도에 따른 산소공공의 변화의 변화를 그림 8에 나타내고 있으며, n형기판을 사용한 경우 150℃ 열처리한 SnO_2박막에서 산소공공이 가장 높게 나타났으며, 화학적 이동이 나타나지 않았고 결합에너지가 530,4 eV으로 낮아서 n형기판 위에 증착하고 열처리한 SnO_2박막은 전체적으로 비정질특성이며, 그 가운데서도 150℃에서 열처리한 경우 비정질도는 가장 높았다고 볼 수 있다. SnO_2박막의 비정질 결합구조를 분석하는데 있어서 O 1s 결합이 530.4 eV위치에서 발생하였다는 것이며, O 1s 스펙트라를

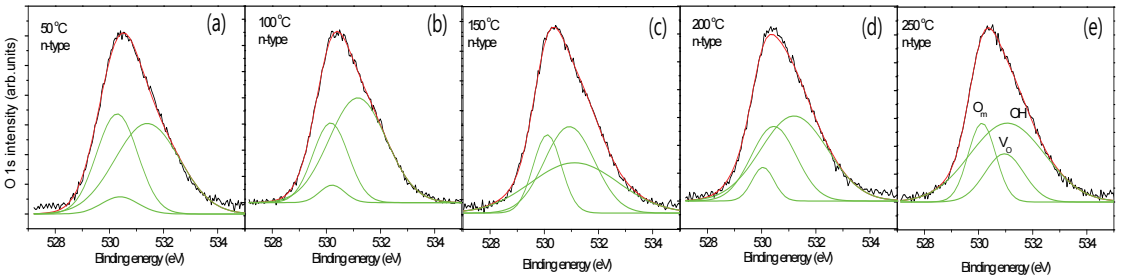

Fig. 7. Deconvolution of O 1s spectra depending on the annealing temperature of SnO_2 thin films prepared on n-type Si substrate, (a) room temperature, (b) 100℃, (c) 150℃, (d) 200℃, (e) 250℃.

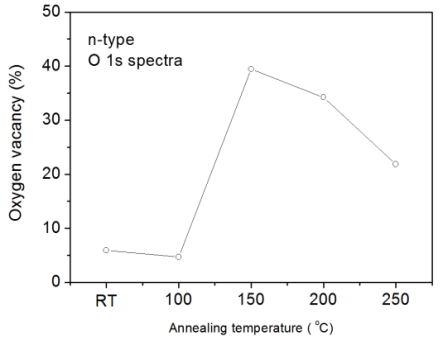

Fig. 8. Oxygen vacancy depending on the annealing temperature of SnO_2 thin films prepared on n-type Si substrate.

이용한 산소공공에 대한 결과가 Fig. 3과 Fig. 8로부터 150℃ 열처리 온도에서 비정질구조가 가장 잘 형성되었는데 Fig. 3에서는 산소공공의 함량이 가장 적고 Fig. 8에서는 산소공공의 함량이 가장 크게 나타났다는 상반된 결과를 보이는 것은 디컨벌루션의 분석방법이 직접적인 원인분석에 이용할 수 없는 간접적인 분석방법으로 이용되어져야 한다는 것임을 보여준다.[12-13]

Fig. 9는 n형기판 위에 증착한 SnO_2박막을 열처리한 후 전기적인 측정 결과를 나타낸다. 150℃ 열처리한 SnO_2 박막에서 비선형성이 가장 크게 나타나는 쇼키특성이 가장 잘 형성된 것을 알 수 있으며, 양의 전압영역에서 전류의 크기가 급격히 증가하는 것을 보여준다.

Fig. 10은 n형 기판위에 증착하고 열처리한 SnO_2 박막을 -0.0004 A<전류<0.0004 A 영역에서 측정한 전류-전압의 특성을 보여준다. 똑 같은 영역에서 살펴보면, 150℃ 열처리한 SnO_2 박막에서 비선형 특성이 강하다는 것을 알 수 있다. Fig. 4와 비교하여 보면 p형기판에서 보다는 n형기판에서 쇼키접합이 더 잘 형성되고 있는 것을 알 수 있다. n형 반도체에 존재하는 전자 케리어들이 SnO_2물질의 이온화된 케리어들과 접합계면에서 전자-홀 쌍 재결합이 이루어지면서 공핍층이 형성되는데 p형 반도체물질에서보다는 n형 반도체물질에서 공핍층이 더 잘 만들어지기 때문에 더블어서 쇼키접합이 잘 형성된다고 유추할 수 있다.

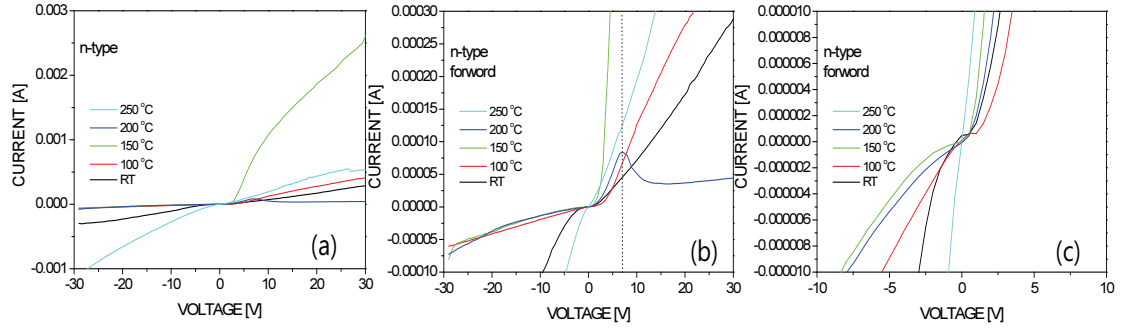

Fig. 9. Electrical properties and contact properties of SnO_2 thin films prepared on n-type substrate with various annealing temperature, (a) I-V curves in the region of -30V< voltage< 30V (b) contact properties, (c) I-V curves in the region of -10V< voltage< 10V.

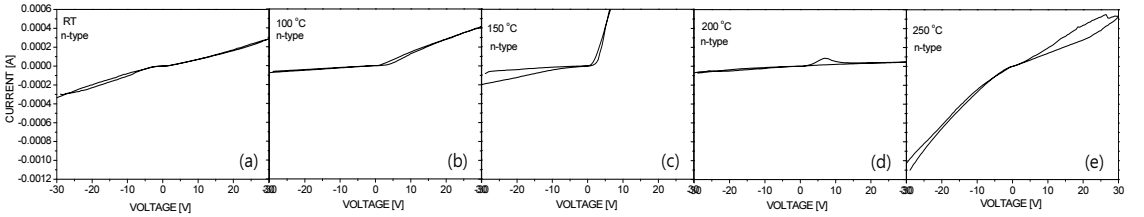

Fig. 10. Electrical properties and contact properties of SnO_2 thin films prepared on n-type substrate in the reason of -4 x 10^4A < current < 4 x 10^{-4}A with various annealing temperature, (a) room temperature, (b) 100℃, (c) 150℃, (d) 200℃, (e) 250℃.

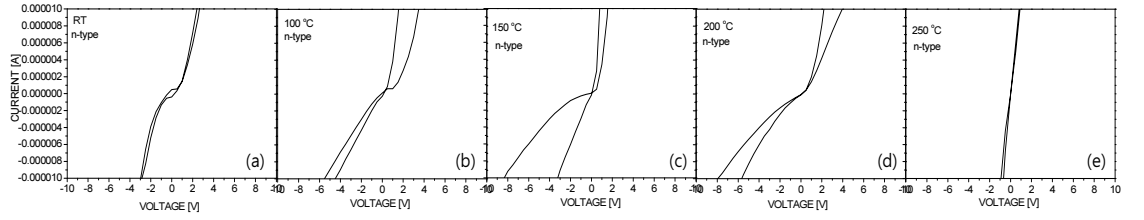

Fig. 11. Electrical properties and contact properties of SnO_2 thin films prepared on n-type substrate in the reason of -10 x 10^{-6}A < current < 10 x 10^{-6} A with various annealing temperature, (a) room temperature, (b) 100℃, (c) 150℃, (d) 200℃, (e) 250℃.

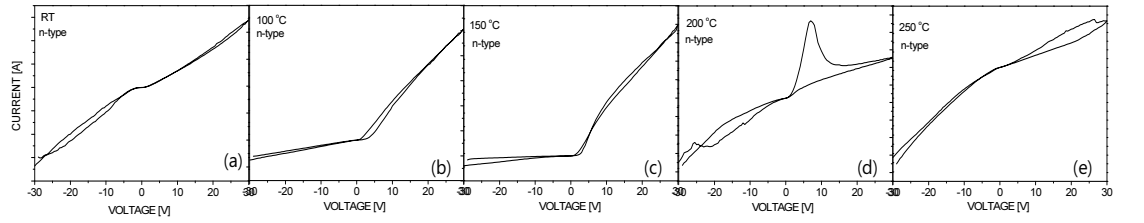

Fig. 12. Electrical properties and contact properties of SnO_2 thin films prepared on n-type substrate with various annealing temperature, (a) room temperature, (b) 100℃, (c) 150℃, (d) 200℃, (e) 250℃.

Fig. 11은 -10V<전압<10V 영역에서 I-V 특성을 살펴보았다. 순방향으로 측정하였을 때 쇼키특성이 잘 보여지고 역방향으로 측정하였을 때는 쇼키특성이 약화되었다. Al/SnO_2/n-type Si의 구조에서 순방향인 경우 공핍층이 잘 형성될 수 있기 때문이며, 역방향에서는 공핍층이 형성되기가 다소 어려운 구조가 되기 때문이다. 특히 Fig. 11(c)에서와 같이 150℃ 열처리한 SnO_2 박막에서 0V 근처에서 비선형 특성이 잘 형성되었다. 250 ℃ 열처리한 SnO_2 박막에서는 오믹특성의 선형 특성이 관찰되었다. 공핍층이 형성되지 않았기 때문이다. 하지만 Fig. 12를 보면 SnO_2 박막은 거의 모든 I-V 특성에서 쇼키특성인 것을 알 수 있다. 따라서 반도체 소자의 접합특성을 규명하기 위해서는 미시영역과 거시영역에서 살펴볼 필요성이 있으며, 산소공공의 효과도 전기적인 특성에 매우 큰 영향을 미치기 때문에 상호보완적으로 분석이 이루어져야 한다는 것을 확인하였다.

4. 결 론

기판 종류에 따른 SnO_2 박막의 증착과 계면특성에 따른 전기적인 특성의 변화를 살펴보았다. 쇼키접합은 반도체 소자의 효율을 높여주는 중용한 파라미터이다. 쇼키접합은 기판의 특성에 따라서 전기적인 특성과 직접적인 연관성이 있으며, SnO_2 박막의 경우 150℃ 열처리한 경우 쇼키접합이 잘 형성되는 것을 확인하였으며, O 1s 스펙트라로 측정해 보면 530. 4eV에서 비정질구조가 만들어지는

것을 확인하였다. 디컨벌루션을 통한 산소공공의 변화를 살펴보면 비정질구조가 형성되는 구간에서 산소공공의 변화가 급격하게 변화하는 것을 확인하였다. 반도체물질과 기판과의 접합계면에서 발생되는 공핍층의 효과에 의해서 쇼키접합이 형성되며, n형 실리콘 기판을 사용할 경우 공핍층은 더욱 잘 형성되었다. O 1s 스펙트라의 디컨벌루션 분석방법은 간접적인 분석방법으로 다른 분석방법과 병합하여 분서기 이루어져야 쇼키접합에 대한 분석이 정확히 이루어질 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

This work was supported by the research grant of Cheongju University in 2017.

참고문헌

1. 1. Oleg Mitrofanov & Michael Mantra. Poole-Frenkel Electron Emission from the Traps in AlGaN/GaN Transistors. J. Appl. Phys. 95, pp. 6414-6419, 2004.
2. Sang-Heon Lee, Keon-Tae Park, and Young-Guk Son. “Electrochemical Characteristics of Silicon-Doped Tin Oxide Thin Films”. Korean Journal of Materials Research. 12 , pp. 240-247, 2002.
3. Z. M. Jarzebski and J. P. Marton , “Physical Properties of SnO2 Materials I . Preparation and Defect Structure,” Journal of the electrochemical Society, 123, pp. 199-203, 1976.
4. Gwangpyo Choi, Hyunwook Ryu, Yongjin Seo, Woosun Lee, Kwangjun Hong, Dongcharn Shin , Jinseong Park and Sheikh A. Akbar . “Cauliflower Hillock Formation through Crystallite Migration of SnO2 Thin Films Prepared on Alumina Substrates by Using MOCVD”. Journal of the Korean Physical Society, 43, No. 6, pp. L967-L971, 2003.
5. Paranjape MA, Mane AU, Raychaudhuri AK, Shalini K, Shivashankar SA, Chakravarty BR, “Metal-organic chemical vapour deposition of thin films of cobalt on different substrates: study of microstructure”, Thin Solid Films, 413(1-2), pp. 8-15, 2002.
6. V. Vasu and A. Subrahmanyam, “Electrical and optical properties of sprayed SnO2 films”, Thin Solid Film, 193/194, pp. 973-980, 1990.
7. Randhawa. H.S, Matthews. M.D, Bunshah, R.F, “SnO_2 films prepared by activated reactive evaporation”, Thin Solid Films, 83, pp. 267-271, 1967.
8. Teresa Oh, “Electrical Characteristics of Thin Film Transistor According to the Schottky Contacts”, Korean Journal of Materials Research, 24, pp. 135-139, 2014.
9. Yoo Duk-yean, Kim Hyoung-ju, Kim Jun-yeong, Jo Jung-yol, “Current Variation in ZnO Thin-Film Transistor under Different Annealing Conditions,” Journal of the Semiconductor & Display Technology Vol .13, pp. 63-66, No.1, 2014.
10. Hong Woo Lee, Bong Seob Yang, Seungha Oh, Yoon Jang Kim and Hyeong Joon Kim, “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.
11. Kenji Normura, Toshio Kamiya and Hideo Hosono, “Ambipolar Oixde Thin-Film Transistor”, Adv. Mater. 23, pp. 3431-3434, 2011.
12. Teresa Oh, Tunneling Phenomenon of amorphous Indium-Gallium-Zinc-Oxide Thin Film Transistors for Flexible Display, Electronic Materials Letters, 11. pp. 853-861, 2015.
13. Teresa Oh, “Ohmic Contact Effect and Electrical Characteristics of ITO Thin Film Depending on SiOC Insulator” Korean J. Mater. Res. 25, No. 7, pp. 1149-1154, 2015.

접수일: 2017년 4월 21일, 심사일: 2017년 6월 19일, 게재확정일: 2017년 6월 19일