

산화인듐아연 박막에 대한 급속 열처리 효과

김 원, 방정환, 엄현석, 박진석
한양대학교 전자전기제어계측공학과

Effects of rapid thermal annealing on indium-zinc-oxide films

Won Kim, Hyun-Seok Uhm, Jung-Hwan Bang, Jin-Seok Park
Dept. of Electronic, Electrical, Control and Instrumentation Engineering, Hanyang University

Abstract - This work shows the effect of rapid thermal annealing (RTA) on properties of indium-zinc oxide (IZO) thin films. The RTA temperature was controlled between 300 and 500°C under the two different ambient conditions such as vacuum and oxygen. Structural, optical, and electrical properties of IZO films were characterized in terms of RTA conditions. XRD and resistivity measurements showed that crystallization for IZO films occurred at an RTA temperature of about 400°C. For the IZO film treated at 500°C of RTA, the resistivity, carrier concentration, hall mobility, and transmittance were approximately 10²Ωcm, 10¹⁵cm⁻³, 10cm²/V·s, and 85%, respectively, which would be suitable for its application to the channel layer in transparent thin film transistors.

1. 서 론

투명 전도성산화물(transparent conductive oxide, TCO)은 액정 디스플레이(LCD), 유기발광다이오드(OLED), 태양전지 등에 투명전극 재료로서 사용될 뿐 아니라, 최근에는 박막 트랜지스터(TFT)의 활성층(active 혹은 channel layer) 재료로서 많은 관심이 집중되고 있다.[1,2] TFT의 활성층으로서 기존의 비정질 실리콘(a-Si) 혹은 다결정질 실리콘(poly-Si)을 대체할 TCO 재료로서는, ZnO, In-Ga-Zn-O(IGZO), Zn-Sn-O(ZTO), In-Zn-O(IZO), Mg_{1-x}Zn_xO 등 다양한 물질들이 연구되고 있다.[3] 이 중에서, IZO는 높은 이동도와 조절 가능한 전도도를 가지고 있기 때문에, 특히 투명 박막 트랜지스터에서 소스(source)/드레인(drain) 전극 뿐 아니라 반도체 활성층으로도 모두 활용이 가능하다.[4] IZO는 산소공공(oxygen vacancy)과 같은 자연적 결함(native defect)이 주된 전자공여체(donor)로 작용하고, 이를 조절하여 캐리어 농도(carrier concentration)를 결정할 수 있다. 이와 관련하여 최근에는 IZO 성장시 산소분압의 조절, 후열처리(post-annealing) 등을 통하여 박막 트랜지스터의 활성층으로 사용하기에 적합한 IZO 박막의 캐리어 농도를 결정하는 연구들이 많이 수행되고 있다.[4-6]

본 연구에서는 IZO 박막을 투명 박막 트랜지스터의 활성층 재료로 이용하기 위하여 스퍼터링(sputtering) 방법으로 상온에서 IZO 박막을 증착한 후 급속열처리(rapid thermal annealing, RTA)를 수행하였고, 열처리시 분위기 조건 및 온도의 변화에 따른 박막의 전기적, 광학적, 구조적 특성을 체계적으로 확인하였으며, 특히 구조적 변화에 따른 캐리어 농도, 이동도, 산소공공 등과의 상관관계를 규명하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

본 연구에서 사용된 IZO 박막은 유리기판(corning 1737) 위에 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 4인치 IZO 타겟(In₂O₃-10 wt.% ZnO)을 사용하여 100nm 두께로 증착하였다. IZO 박막의 주요 증착조건으로서, 스퍼터링 전력은 1.23W/cm², 증착압력은 20mTorr, 기저압력은 5x10⁻⁶Torr, 타겟과 기판간의 거리는 10cm, 기판온도는 상온, 스퍼터링 가스는 Ar 12sccm을 사용하였다. 증착된 IZO 박막들에 대하여 진공과 산소 분위기에서 각각 5분간 300, 400, 500°C로 RTA를 수행하였다.

열처리가 수행된 IZO 박막들은 Van der Pauw 구조를 형성한 후 3000Gauss에서 정전류 공급기(Keithley 236)와 전위계(Keithley 619)를 이용하여 홀 효과(Hall effect) 측정시스템을 구성하고 암실에서 전기적 특성을 측정하였다. 또한, 박막의 투과율은 UV-VIS spectrophotometer (Senco, S-3100)를 사용하여 250nm~1100nm 파장에서 측정하였으며, 고출력 XRD(Rigaku, DMAX-2500)를 이용하여 열처리 전후 변화된 박막의 구조적 특성을 분석하였다. 박막의 두께는 박막두께 측정기(K-MAC, ST2000-DLXn)를 사용하여 광학적 방법으로 측정하였다.

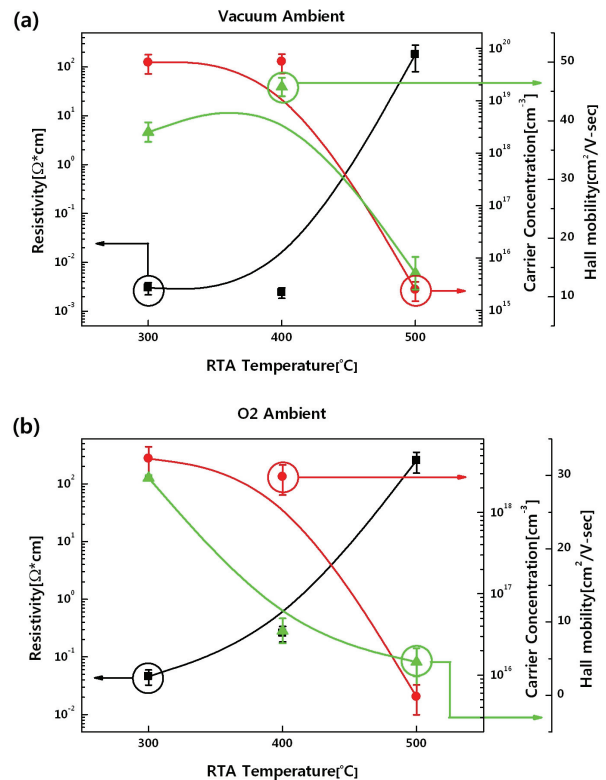
2.2 결과 및 고찰

2.2.1 전기적 물성 변화

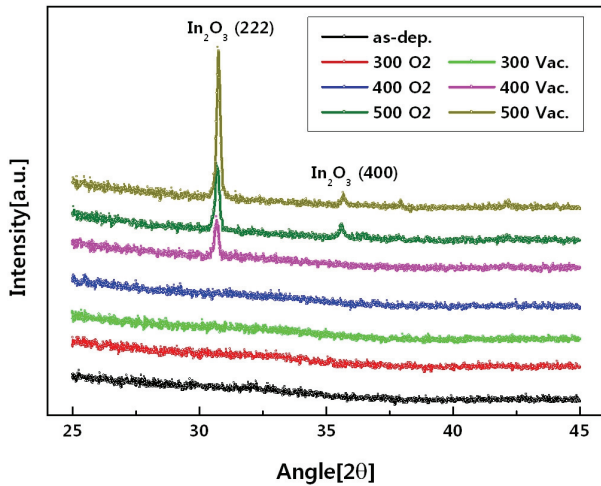
RTA를 수행하기 이전 상온에서 증착한 IZO 박막은 9.85±0.5×10⁻⁴Ωcm의 비저항, 2.39±0.5×10²⁰cm⁻³의 캐리어 농도, 23.8±2cm²/V·s의 홀이동도를 나타내었으며, 이는 투명전극재료로서 일반적으로 요구되는 물성 범위(즉, 비저항 10³Ωcm 이하, 캐리어 농도 10¹⁹cm⁻³ 이상)를 만족한다고 할 수 있다.[7]

그림-1의 (a)는 상기한 IZO 박막을 진공분위기에서 RTA 처리후에 홀 효과 측정을 통하여 얻은 전기적 특성이며, 모든 IZO 박막은 n형 성질을 가지고 있음을 확인하였다. RTA 온도가 300°C에서 500°C로 증가할수록 IZO 박막의 비저항이 증가되는 특성을 나타내며, 이는 RTA 온도가 400°C 이상이 되면 비정질 구조의 IZO가 일부 결정화가 진행되면서 산소공공이 감소하게 되어 캐리어 농도가 감소하게 되고, 전자의 이동에 직접적인 영향을 주는 결정입계(grain boundary)가 명확히 생성되어 특히 400~500°C 구간에서 전자의 이동도가 현저히 감소하였기 때문이라 사료된다.[5,8]

산소 분위기에서 RTA를 수행한 결과는 그림-1의 (b)에 나타내었으며, 비저항과 캐리어 농도의 변화가 진공에서 RTA를 수행한 경우의 결과와 유사하였으며, 전자의 이동도는 경우 온도가 증가할수록 단조적으로 감소하는 경향을 나타내었다.



[그림1] RTA 후처리에 따른 IZO 박막의 전기적 물성 (비저항, 캐리어 농도, 전자의 이동도) 변화 - (a) 진공 분위기 RTA (b) 산소 분위기 RTA



[그림2] RTA 후처리에 따른 IZO 박막의 XRD 측정 결과

2.2.2 구조적 물성 변화

그림-2는 RTA를 수행하지 않은 IZO 박막(“as-dep.”)과 진공 및 산소 분위기에서 RTA 후처리된 IZO 박막들에 대하여 XRD를 측정된 결과이다. 진공과 산소분위기 모두 300°C RTA 후처리에 대해서는 큰 변화를 보이지 않았으나, 더 높은 온도 즉, 500°C에서 RTA 후처리를 수행한 이후에는 $2\theta=30.6^\circ$ 와 35.5° 에서 In_2O_3 의 (222)면과 (400)면이 명확히 확인되었으며, 이는 상온에서 증착된 비정질 구조의 IZO 박막이 RTA 후처리후 bixbyite 구조로 변화한 것으로 사료된다.[9]

또한, 그림2의 XRD 결과는 500°C 정도의 높은 온도에서 RTA를 수행한 경우 박막의 결정크기가 증가하고 경계입계가 명확해져서 앞에서 설명한 바와 같이 전자의 이동도 및 전도도가 감소하는 결과를 야기한 것으로 사료된다. RTA에 따른 산소공공의 변화를 간접적으로 확인하기 위하여, 열처리 전과 후에 박막두께를 측정하여 비교한 결과, 진공과 산소분위기에서 500°C-RTA를 수행한 이후 박막의 두께가 각각 10%와 6% 정도 감소된 것을 확인하였다. 이는 비정질 구조의 IZO 박막에서 큰 부피를 차지하고 있었던, 산소공공이 RTA를 통하여 박막의 결정화 동안에 일부 소멸된 것으로 사료되고, 특히 산소 분위기에서 RTA를 수행한 경우 두께의 감소 비율이 더 작은 것은 외부산소의 공급에 의하여 산소공공의 소멸이 일부 보상(compensation)되었기 때문이라 생각된다.

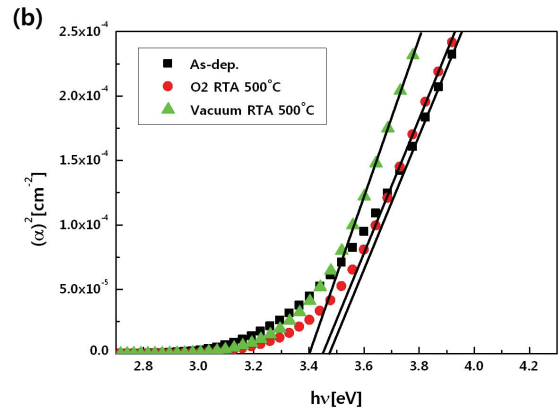
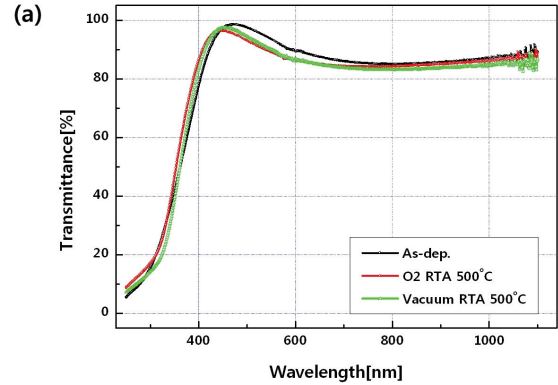
2.2.3 광학적 물성 변화

그림-3의 (a)는 “as-dep” IZO 박막과 진공 및 산소 분위기에서 각각 RTA-500°C로 후처리한 IZO 박막들의 가시광선 영역에서 측정된 광투과율을 비교하여 나타낸 것이다. 상기한 박막들의 순서대로 400nm ~ 700nm 파장영역에서 산출한 평균 광투과율은 각각 91.62%, 89.83%, 89.48% 등으로서 거의 90%에 가까운 높은 투과율을 보였다. ITO 박막의 경우에 90% 이상의 높은 투과율을 얻기 위해서는 일반적으로 증착시 기판온도를 200°C 이상 가열하거나 후열처리 공정을 수행해야 하는 것에 비하여, 본 연구에서는 IZO 박막을 상온에서 증착하고 열처리를 수행하지 않았음에도 90% 이상의 투과율을 얻을 수 있었다. 또한, RTA를 수행한 이후 앞에서 고찰한 바와 같이 IZO 박막의 구조적 물성이 일부 결정화 하였음에도 투과율은 거의 감소하지 않았음을 알 수 있었다.

박막 표면으로부터의 가시광선 반사율이 5% 이내로 무시할 수 있는 정도이고, IZO 박막을 직접천이 밴드갭 반도체라 가정할 때, 아래의 식을 사용하여 광흡수계수(optical absorption coefficient, α)를 산출할 수 있으며, α^2 대 광자에너지 $h\nu$ 의 관계로부터 그림-3(b)에 나타낸 바와 같이 IZO 박막의 광학적 밴드갭(optical bandgap)을 산출할 수 있다.[9]

$$\alpha \approx \frac{1}{d} \ln \frac{1}{T}$$

여기서, d 는 박막의 두께, T 는 투과율이며, 산출된 광학적 밴드갭은 “as-dep” IZO 박막의 경우 3.48eV, 진공 및 산소 분위기에서 RTA-500°C로 후처리한 박막들의 경우 각각 3.4eV와 3.45eV인 것으로 나타났다. 특히, 진공에서 RTA 후처리한 경우 밴드갭의 감소가 더 크게 나타났는데 이는 Burstein-Moss 이동효과(shift effect)와 일치하는 것으로 사료된다.[10]



[그림3] RTA 후처리에 따른 IZO 박막의 광학적 물성 변화 - (a) 광투과계수, (b) 광학적 밴드갭

3. 결 론

스퍼터링 방법에 의해 상온에서 증착된 IZO 박막에 대하여 진공과 산소분위기에서 RTA 후처리를 수행하고 박막의 전기적, 구조적, 광학적 물성의 변화를 분석하였다. XRD 분석 및 박막 두께의 변화 분석으로부터 400°C 이상의 RTA 후처리에 의해 일부 결정화가 일어나 박막의 구조가 비정질 구조로부터 bixbyite 구조로 변화하였고, 박막 내 산소공공이 감소함에 따라 캐리어의 농도 및 전자의 이동도가 감소하고 비저항이 증가하는 결과가 나타났다. 그러나, 가시광선 영역에서의 투과율은 RTA 후처리 이후에도 거의 90% 정도를 유지하였다. 본 연구를 통하여 세밀한 RTA 공정을 수행함으로써 투명 박막 트랜지스터의 활성층으로서 높은 광투과율을 유지하면서 IZO 박막의 물성에 요구되는 전기적 비저항의 이상적인 범위를 도출할 수 있음을 확인하였다.

[참고문헌]

- [1] B. Kumar, H. Gong and R. Akkipeddi, J. Appl. Phys., 98 (2005) 073703
- [2] G. Machado, D. N. Guerra, D. Leinen, J. R. Ramos-Barrado, R. E. Marotti and E. A. Dalchiale, Thin Solid Films, 490 (2005) 124
- [3] M. Ito, M. Kon, C. Miyazaki, N. Ikeda, M. Ishizaki, R. Matsubara, Y. Ugajin, and N. Sekine, Phys. Stat. Sol. (a), 205(8) (2008) 1885
- [4] E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel, L. Pereira, G. Gonçalves and R. Martins, Phys. Stat. Sol. (RRL), 1(1) (2007) R34
- [5] P. Barquinha, G. Gonçalves, L. Pereira, R. Martins and E. Fortunato, Thin Solid Films, 515 (2007) 8450
- [6] D. C. Paine, B. Yaglioglu, Z. Beiley, and S. Lee, Thin Solid Films, 516 (2008) 5894
- [7] B. Yaglioglu, Y.-J. Huang, H.-Y. Yeom, and D. C. Paine, Thin Solid Films, 496 (2006) 89
- [8] G. Gonçalves, P. Barquinha, L. Raniero, R. Martins, and E. Fortunato, Thin Solid Films, 516 (2008) 1374
- [9] G. Gonçalves, E. Elangovan, P. Barquinha, L. Pereira, R. Martins, and E. Fortunato, Thin Solid Films, 515 (2007) 8562
- [10] I. Hamberg and C.G. Granqvist, J. Appl. Phys., 60 (1986) R123