

다양한 기판온도에서 증착된 투명 전도성 IGZO 박막의 특성

김미선¹, 김동영¹, 서성보¹, 배 강¹, 손선영¹, 김화민^{1,a}

¹ 대구가톨릭대학교 전자공학과

Properties of Transparent Conductive IGZO Thin Films Deposited at Various Substrate Temperatures

Mi-Sun Kim¹, DongYoung Kim¹, Sung-Bo Seo¹, Kang Bae¹,
Sun-Young Sohn¹, and Hwa-Min Kim^{1,a}

¹ Department of Electronics Engineering, Catholic University of Daegu, Gyeongsan 712-702, Korea

(Received August 20, 2010; Revised October 28, 2010; Accepted December 1, 2010)

Abstract: In this study, we investigated the optical, electrical, and structural properties of the IGZO(In₂O₃:Ga₂O₃:ZnO=1:9:90 wt.%) thin films prepared by RF-magnetron sputtering system under various substrate temperatures. All of the IGZO thin films shows an average transmittance of over the 80% in visible range. Most of all, deposited IGZO thin film at 100 °C substrate temperature have ZnO (002) of main growth peak and 17.02 nm of increased grains. And also IGZO thin film have low resistivity($1.35 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$), high carrier concentration($6.62 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) and mobility($80.1 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$). IGZO thin film have 2.08 mV at surface potential of electric force microscopy(EFM). We suggest that pre-annealing at 100 °C can be applied for improving optical, electrical and structural properties.

Keywords: TCO, RF-magnetron sputtering, IGZO, Pre-annealing, Electric force microscopy

1. 서 론

투명 전도성 산화물 (transparent conductive oxide, TCO) 박막은 liquid crystal display (LCD), plasma display panel (PDP), 압전소자 및 태양전지의 투명전극으로 사용되어지고 있다. 투명전극의 재료로 많이 쓰이는 indium tin oxide (ITO)는 가시광선영역에서의 높은 투과율과 우수한 전기전도성을 가진다. 하지만 수소 플라즈마 시 In과 Sn이 환원되어 전기적, 광학적으로 불안정하여 큰 문제점으로 지적되고 있다 [1, 2]. 이를 대체 할 물질로 주목받고 있는 ZnO는 육방정계형 wurtzite 구조로서 결정구조의 이방성, 가시광선영역에서 광학적 투과성, 높은 굴절계수, 큰 압전상수

등의 다양한 특성을 가진 재료이다. 또한 3.3 eV 정도의 넓은 밴드갭을 가지는 n형 반도체로서 비화학적론적인 결합으로 인하여 높은 전기전도성을 나타낸다. 이러한 장점으로 ZnO를 이용한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 일반적으로 순수한 진성 ZnO 박막의 경우 낮은 전하 운반자 농도로 인하여 투명전극으로 적용하기에는 전기적인 특성을 향상시켜야 한다. 따라서, 이러한 단점을 보완하기위해 ZnO에 Al, In, Ga, B 등의 3족의 불순물을 도핑함으로써 전기 전도도를 높이고 대기 중에서도 안정된 전기적 성질을 가진 투명전극에 관한 연구 결과들이 보고되고 있다 [3]. 또한, 기판온도에 따른 증착조건 및 열처리 공정조건을 최적화시킴으로써 indium zinc oxide (IZO)와 gallium zinc oxide (GZO) 투명전도막의 특성이 향상된다는 연구결과도 보고되었다

a. Corresponding Author; hmkim@cu.ac.kr

[4,5]. 뿐만아니라 In_2O_3 와 Ga_2O_3 도핑한 ZnO (IGZO) 박막의 경우 TFT 채널층 및 산화물 박막 트랜지스터의 투명 전극으로 적용되고 있다. 반면, IGZO 박막은 일부 광전자 소자에 적용된 연구 결과는 보고되었으나 공정조건 또는 열처리 조건에 따른 연구결과는 보고된 바가 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 선행실험으로 RF-magnetron sputtering 방법을 이용해 In_2O_3 와 Ga_2O_3 의 혼합비에 따른 IGZO 박막의 특성들을 분석하였으며, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ 의 비율이 1:9:90 wt.%일 때 가장 뛰어난 전기적 특성을 갖는 것을 확인하였다. 따라서 최적화된 혼합비를 기준으로 IGZO 박막의 전기적, 구조적, 광학적 특성들에서 기판 온도의 영향을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 조건

본 실험에서는 glass 기판에 RF-magnetron sputtering 방법으로 IGZO 박막을 증착하기 위해 자체적으로 타겟을 제작하였다. 우선 Ga_2O_3 , In_2O_3 , ZnO의 분말들을 각각 진공오븐에서 800°C 의 온도에서 60분 동안 분말들의 수분을 제거하였다. 그 후에 ball mill 방법으로 각각의 분말들을 혼합한 후 열처리 과정을 통해 2차 소성과정을 거친 후 hand mill과 ball mill 방법으로 24시간 동안 교반 및 분쇄 작업을 반복하였다. 마지막으로 sputtering용 타겟으로 사용하기 위해 2인치 펠렛 (pellet) 형태로 $1100 \text{ kg} \cdot \text{weight}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 압착한 후에 IGZO 타겟을 고형화 하였다. 증착 전 기판은 TCE, 아세톤, 메탄올의 순서로 각각 10분간 세정하였으며, 질소가스로 건조시켰다. RF-magnetron sputtering 장치를 이용하여 IGZO 박막을 제작하기 위해서 타겟과 기판 사이의 거리는 60 mm, RF power는 100 W, 공정압력은 3.0×10^{-3} torr, 아르곤의 유량은 13 sccm으로 고정하였다. 박막 증착시 기판 온도는 RT에서 400°C 까지 변수로 두었으며, 자세한 증착조건은 표 1에 나타내었다.

성막된 IGZO 박막의 전기적 특성을 알아보기 위하여 Hall measurement system (HEM-2000, EGK Co.) 장비를 사용하여 캐리어 농도 및 홀 이동도를 측정하였으며, X-ray diffractor (XRD, panalytical Co.)를 사용하여 제작된 박막들의 기판온도에 따른 성장방향 및 결정성들을 분석하였다. UV-visible spectrophotometer (UV-Vis, shimadzu Co.)을 사용하여 광학적 특성을 측정하였으며, electric

Table 1. Deposition conditions of IGZO films using RF-magnetron sputtering system.

| Deposition parameter | Conditions |
|----------------------|---|
| Target Ratio | $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{ZnO}$ (1:9:90 wt.%) |
| Working Pressure | 3.0×10^{-3} torr |
| Carrier Gas | Ar 13sccm |
| RF Power | 100W |
| Film Thickness | 300nm |

force microscopy (EFM, VEECO Co.) 장비를 사용하여 성막된 박막의 표면의 이미지와 표면전위들을 비교, 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기판온도에 따른 IGZO 박막의 광학적 특성

그림 1은 200~1100 nm의 파장 범위에서 측정된 IGZO 박막의 투과 스펙트라이이다. 기판의 온도에 상관없이 제작된 모든 박막들은 가시광 영역에서 80% 이상의 높은 광투과율을 나타내었다. 열처리 하지 않은 박막과 비교해 다양한 온도에서 제작된 박막들은 흡수단이 장파장 또는 단파장으로 이동하지 않았다. 이는 100°C 에서 400°C 까지의 기판온도 변화에 의해서는 IGZO 박막의 밴드갭이 변하지 않았다는 것을 의미한다.

3.2 기판온도에 따른 IGZO박막의 구조적 특성

그림 2는 IGZO 박막의 기판온도에 따른 XRD 측정 결과를 나타내었다. 실험결과 실온에서 증착된 IGZO 박막에 비해 기판온도가 100°C 인 조건에서 제작된 박막은 ZnO (002) 방향의 Peak가 향상된 것을 보이고 있다. 반면, 기판온도가 100°C 이상일 경우 ZnO (002) 방향의 결정성은 감소되는 경향을 보이고 있다. Scherrer formular를 이용해 XRD 스펙트럼의 반가폭 (full width at half maximum, FWHM)으로부터 입자 크기를 계산한 결과, 기판온도가 100°C 인 박막에서 약 17.02 nm의 가장 큰 입자 크기를 갖는 것으로 나타났다.

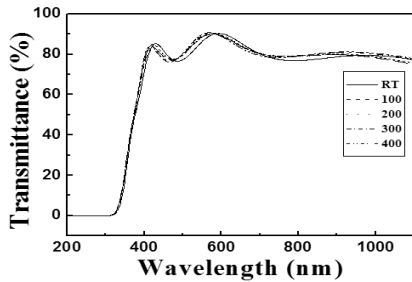


Fig. 1. Optical transmission spectra of the IGZO thin films as a function of the substrate temperature.

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (1)$$

계산에 적용된 X-선의 파장 (λ)은 Cu-K α 선 (1.5405 Å)이며, B는 (002) peak의 반치폭, θ 는 Bragg의 회절각을 의미한다 [6].

그래프의 결과로부터 알 수 있듯이 ZnO를 기반으로 한 박막들의 경우 34° 부근에서 ZnO (002) 결정방향에 대하여 C-축 우선 배향성을 갖는다. 100 °C에서 증착된 IGZO 박막의 ZnO (002) peak가 결합력에 부족한 에너지를 열에너지가 충분히 공급됨으로써 원자의 표면 이동에 의한 영향으로 인해 Zn과 O₂ 간의 결합력이 In 및 Ga의 결합력보다 높아져 ZnO peak가 향상되었으며, 기판온도가 100 °C보다 높은 곳에서 증착된 IGZO 박막은 In과 Ga의 O₂와 결합력이 더 커짐으로서 Zn과 O₂와의 결합력이 낮아져 ZnO peak가 감소되었다고 사료된다. 이를 통해 나타난 기판 온도가 100 °C인 박막에서 결정성이 가장 크며, 이는 박막 내에 전하의 이동도를 증가시켜 박막의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다 [7,8].

그림 3은 기판온도에 따른 IGZO 박막들의 EFM 측정결과 표면 형상들을 나타낸 것이다. 측정결과 박막의 표면 거칠기는 상온에서 1.75 nm가 나타났으며, 100°C에서 증착된 IGZO 박막은 2.69 nm의 표면 거칠기를 가지며 이는 제작된 박막들 가운데 가장 거친 것으로 나타났다. 이는 기판온도 100°C인 박막에서 표면의 결정화가 가장 높게 증가하고 동시에 결정의 크기가 증가하여 표면이 거칠어지게 되는 것으로 사료된다 [9]. 반면 기판의 온도가 200°C에서 증착된 IGZO 박막은 100°C에서 증착된 IGZO 박막보다 표면 거칠기가 낮아졌으며, 400°C의 기판온도에서 증착된 IGZO 박막은 0.92 nm의 가장 낮은 표면 거칠기를

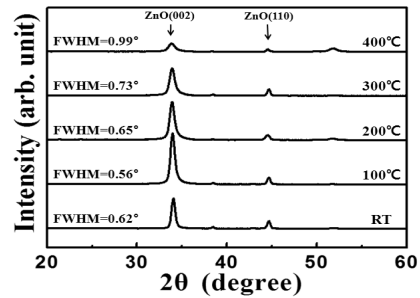


Fig. 2. XRD spectra of the IGZO thin films as a function of the substrate temperature.

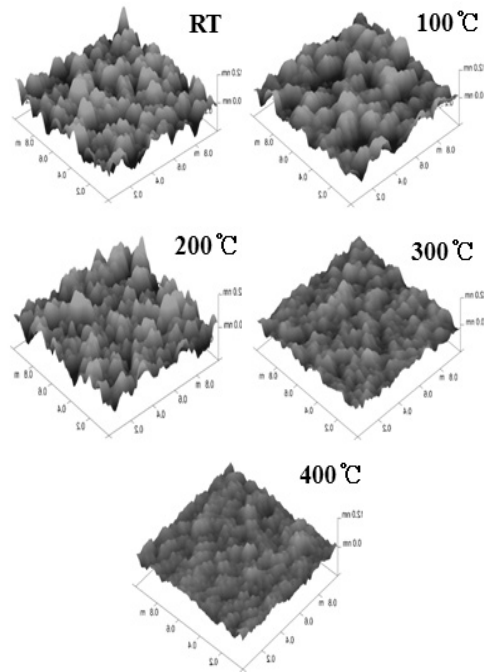


Fig. 3. Surface morphology of the IGZO thin films as a function of the substrate temperature.

나타내었다.

3.3 기판온도에 따른 IGZO 박막의 전기적 특성

그림 4와 그림 5는 EFM 측정 결과로부터 정전기력을 사용하여 시료의 표면전위 및 표면전하를 측정 한 결과로부터 박막의 EFM 이미지와 평균 표면전위 그래프를 보여주고 있다. 측정시 기판에 10.0 mV의 바이어스를 인가하였으며, IGZO 박막들의 표면 전위

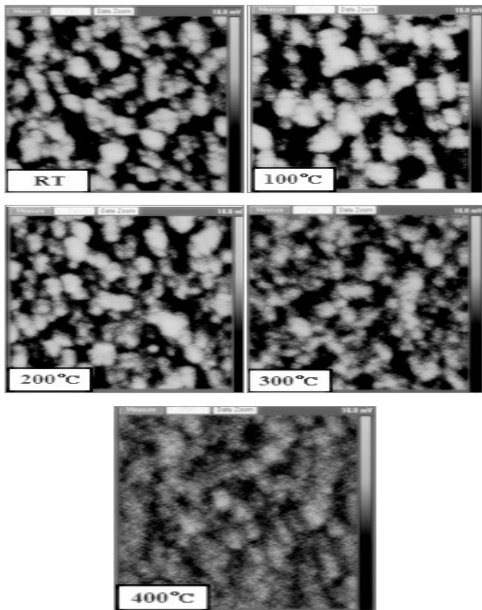


Fig. 4. EFM images of the IGZO thin films as a function of the substrate temperature.

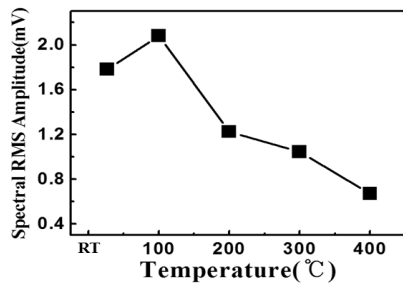


Fig. 5. Average surface electric potential graph of IGZO thin films as a function of the substrate temperature.

를 측정 한 결과 기판의 온도가 100°C인 박막에서 2.08 mV로 가장 높은 평균 표면전위를 나타내었다.

$$F = -\frac{dC}{dz} V_{dc} V_{ac} \quad (2)$$

위의 식은 표면 전위를 구할 때 적용된 식이며, Surface Potential의 진동 전압 (oscillating voltage) V_{ac} 는 cantilever에 직접적으로 인가된다. 이 때 진동 힘 F 는 식 (2)에 의해 결정된다. dC/dz 는 시료와 tip 사이에 capacitance 값의 수직 미분 값이고, V_{dc} 는 tip과 시료

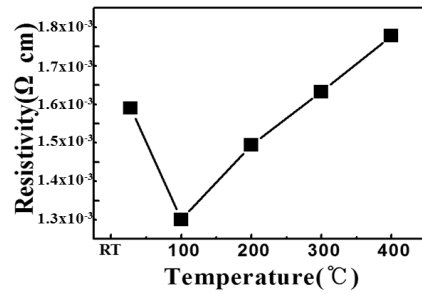


Fig. 6. Resistivity property of IGZO thin film as a function of the substrate temperature.

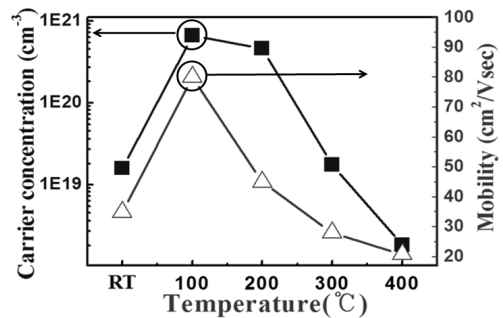


Fig. 7. Carrier concentration (left) and mobility (right) of the IGZO thin films as a function of the substrate temperature.

에 걸리는 직류 전압간의 차이이다.

만약 팁과 시료사이에 걸리는 전압이 없으면 V_{dc} 는 0이며, 측정시 cantilever를 통해 다이오드에 입력되는 주파수 변화는 관측되지 않을 것이다 [9]. 만약에 주파수 변화가 없거나 매우 작을 경우 측정된 표면 포텐셜 이미지는 어둡게 나타날 것이다. 반대로 주파수 변화가 클 경우 측정된 이미지는 밝게 나타날 것이며, 이는 샘플의 전도성이 뛰어나다는 것을 의미한다. 기판의 온도가 100°C인 IGZO 박막의 결정립 크기가 가장 크면서도 표면 포텐셜 에너지 값이 가장 큰 것으로 나타났다. 이는 100°C에서 증착된 박막의 전도성이 가장 우수하다는 것을 의미하며, 그림 4의 결과와도 일치함을 보인다.

그림 6은 기판온도 변화에 따른 IGZO 박막의 비저항 그래프이다. 실온에서 증착된 IGZO 박막과 비교해 100°C에서 열처리 과정 후 증착된 박막의 비저항

은 $1.35 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 전기적 특성이 향상되었다. 그러나 기판의 온도가 100°C 이상으로 증가될 경우 박막의 경우 비저항은 증가하였다. 이는 그림 7에서 기판온도에 따른 박막들의 캐리어농도와 이동도의 결과에서 확인 할 수 있듯이 기판의 온도가 100°C 인 IGZO 박막에서 가장 높은 캐리어농도 ($6.62 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)와 이동도 ($80.1 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$)를 갖는 것으로 확인되었다. 결론적으로 RF-magnetron sputtering을 이용하여 최적화된 온도에서 열처리된 IGZO 박막은 결정성이 향상되어 전하의 농도와 이동도를 상승시켜 비저항이 감소하는데 기여하였다 [10]. 반면에, IGZO 박막의 경우 100°C 이상의 기판온도에서 성장될 경우 각 물질의 화학조성의 불균형으로 인해 ZnO (002) 방향의 C-축 우선 배향성이 오히려 감소해 전기적 특성이 저하된다.

4. 결론

본 실험에서는 RF-magnetron sputtering 방법으로 다양한 기판온도에서 제작된 IGZO 박막들의 광학적, 구조적, 전기적 특성들을 분석하였다. 제작된 IGZO 박막들은 80%이상의 높은 광학적 투과도를 보였다. 특히, XRD 결과를 통하여 100°C 에서 제작한 IGZO 박막에서 가장 높은 ZnO (002) 배향성을 확인하였으며, 반가폭으로부터 입자의 크기를 계산한 결과 17.02 nm 로 가장 큰 입자크기를 나타내었다. 전기적 특성을 확인하기 위하여 캐리어 농도 및 홀 이동도를 측정된 결과, 기판온도 100°C 에서 증착된 IGZO 박막에서 가장 낮은 비저항 ($1.35 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)과 높은 캐리어농도 ($6.62 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 및 홀이동도 ($80.1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)를 확인하였다. 박막들의 표면 포텐셜 에너지 값을 측정된 결과, 100°C 에서 증착된 IGZO 박막은 2.08 mV 로 가장 높은 평균 표

면전위를 나타내었다. 본 연구를 통해 IGZO 박막의 증착 온도를 최적화함으로써 평판디스플레이나 태양전지의 투명소자로의 적용 가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 중소 기업청에서 지원하는 2010년도 산학연공동기술개발지원사업 (일련번호:00043339)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

REFERENCES

- [1] J. Han, P. Q. Mantas, and A. M. R. Senos, *J. EUR. CERAM. SOC.* **21**, 1338 (2001).
- [2] T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, 280 (1984).
- [3] P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F. Braz Fernandes, P. Vilarinhob, and R. Martins, *Vacuum*, **64**, 281 (2002).
- [4] S.-U. Oh, E.-W. Kim, T.-Y. Lee, H.-I. Kang, B.-S. Kim, and J.-T. Song, *J. KIEEME* **20**, 776 (2007).
- [5] J.-J. Kim and H.-M. Kim, *J. Kor. Vac. Soc.* **14**, 238 (2005).
- [6] H. Okano, Y. Takahashi, T. Tanaka, K. Shibata, and S. Nakono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 3017 (1992).
- [7] P. Wang, N. Chen, Z. Yin, F. Yang, and C. Peng, *J. Cryst. Growth* **290**, 56 (2006).
- [8] R. K. Sahu, R. D. Vispute, S. Dhar, D. C. Kundaliya, and S. S. Manoharan, *Thin Solid Films*, **517**, 1829 (2008).
- [9] D.-Y. Kim, H.-M. Kang, and H.-J. Kim, *J. Kor. Vac. Soc.* **19**, 177 (2010).
- [10] C. A. Hubber, T. E. Hubber, M. Sadoqi, L. A. Lubin, S. Manalis, and C.B. Prater, *Science*, **263**, 800 (1994).