

<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 47, No. 5, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.5.239>

RF 마그네트론 스퍼터링법으로 상온 증착된 비정질 ITZO 산화물의 전기적 및 광학적 특성

이기창, 조광민, 이준형, 김정주, 허영우*

경북대학교, 신소재공학부

Electrical and Optical Properties of Amorphous ITZO Deposited at Room Temperature by RF Magnetron Sputtering

Ki Chang Lee, Kwang-Min Jo, Joon-Hyung Lee, Jeong-Joo Kim, Young-Woo Heo*

School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea

(Received October 10, 2014 ; revised October 18, 2014 ; accepted October 19, 2014)

Abstract

The electrical and optical properties of amorphous In-Tin-Zinc-Oxide(ITZO) deposited at room temperature using rf-magnetron sputtering were investigated. The amorphous ITZO thin films were obtained at the composition of In:Sn:Zn = 6:2:2, 4:3:3, and 2:4:4, but the ITZO (8:1:1) showed a crystalline phase of bixbyite structure of In_2O_3 . The resistivity of ITZO could be controlled by oxygen pressure in the sputtering ambient. The resistivity of post-annealed ITZO thin films exhibited the dependence on the amount of Indium. Optical energy band gap and transmittance increased as the amount of indium in ITZO increased. For the device application with ITZO, the bottom-gated thin-film transistor using ITZO as a active channel layer was fabricated. It showed a threshold voltage of 1.42V and an on/off ratio of 5.63×10^7 operated with saturation field-effect mobility of $14.2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

Keywords: ITZO, RF Magnetron sputtering, Oxide TFT, transparent conductive oxide

1. 서 론

최근 디스플레이 산업은 눈부신 발전을 거듭하고 있다. 해상도는 고해상도(FHD; Full High Definition)급을 넘어 UHD (Ultra High Definition)급 이상으로 기술이 발전하고 있으며 투명디스플레이, 플렉시블(flexible) 디스플레이 등의 개발이 빠른 속도로 이루어지고 있다. 이렇게 다양한 분야에 적용 가능하고 새로운 분야를 창출해 내는 원동력이 되고 있는 디스플레이의 핵심 기술이 산화물 박막 트랜지스터(oxide thin film transistor) 기술이다¹⁻²⁾. 산화물 박막 트랜지스터는 높은 이동도를 가지며 가시광선 영역에서 투명하여 기존의 비정질 Si의 낮은

이동도(약 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)와 가시광선 영역에서의 불투명함을 극복하여 디스플레이 업계의 패러다임을 바꾸어 나가고 있다. 그러나 현재 산화물 박막 트랜지스터의 핵심소재인 채널층용 산화물 반도체로 많이 사용되는 In-Ga-Zn-O(IGZO) 산화물의 경우 이동도가 $5\text{-}10 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 수준이어서 향후 개발 되어질 초고해상도/고속구동 디스플레이 실현(이동도 $50 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이상)에는 한계가 있다. 초고해상도로 갈수록 패널의 게이트 수가 많아지고, 이에 따라 스위칭 TFT의 gate on-time이 짧아지게 되면서, 충전 특성과 개구율과의 trade off 문제가 생긴다. 또한 화면의 구동 속도(Motion-flow frame-rate)도 점점 빨라지고 있기 때문에 전송 데이터양이 많아지게 되어 LCD에 사용되는 TFT의 빠른 속도가 요구되고 있다. 따라서 이를 해결 할 수 있는 'post-IGZO' 개발이 필요하

*Corresponding author. E-mail : ywheo@knu.ac.kr

다. 이에 IZO, ZTO, IGO, ITZO 등[3-6] 다양한 조성 연구가 진행되고 있으며 스퍼터링 법이나 Sol-gel법 등 다양한 방법을 통한 산화물박막 제작 연구도 이루어지고 있다^{7,8)}. 본 연구에서는 투명 디스플레이 및 플렉시블 디스플레이 등의 적용될 수 있는 산화물 박막 트랜지스터의 중요 구성요소 중 하나인 채널용 투명 산화물 박막 소재뿐만 아니라, ITO, IZO와 같은 투명 전도막 응용^{9,10)}을 위한 In-Sn-Zn-O(ITZO)의 물성을 조사 하였다. ITZO 산화물 타겟을 이용하여 RF 마그네트론(radio frequency magnetron sputtering) 법으로 ITZO 박막을 증착하였다. ITZO 조성별 특성 연구를 위하여 ITZO(In : Sn : Zn = 8 : 1 : 1, 6 : 2 : 2, 4 : 3 : 3, 2 : 4 : 4)의 4가지 조성으로 타겟을 제작하였으며 스퍼터링 시 아르곤과 산소의 비(Ar:O₂ ratio) 변화 및 열처리를 진행하였다. ITZO 박막의 전기적 특성과 광학적 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 RF 스퍼터링 법으로 박막을 제조하였다. ITZO 타겟을 사용하였으며 타겟 제조 공정은 일반적인 산화물 혼합방법을 사용하였다. 원료 물질은 In₂O₃ (ALDRICH 99.99% USA), SnO₂ (고순도 화학 99.9% Japan), ZnO(고순도 화학 99.999% Japan)를 사용하였다. In₂O₃, SnO₂, ZnO 분말의 원자비를 8:1:1, 6:2:2, 4:3:3 그리고 2:4:4로 맞추어 폴리에틸렌 병에 지르코니아 볼 및 에틸알코올 용매와 함께 넣어 12시간 동안 습식으로 혼합하였다. 이때 원료분말 : 볼 : 에틸알코올의 부피 비는 1:1:2로 하였다. 혼합된 원료 분체는 70°C에서 24시간 동안 완전 건조한 다음 지름이 65 mm인 금형에 넣어 가성형을 한 후 100 MPa의 압력으로 5분 동안 정수압성형 (cold isostatic pressure : CIP)을 하여 성형체를 제조하였다. 성형한 시편을 1°C/min의 승온 속도로 600°C까지 온도를 올려 (PVA 15%) binder를 제거했다. 그리고 10시간을 유지 후 1550°C까지 5°C/min로 승온하고 2시간 동안 유지 후 로냉 하였다. 모든 소결 공정은 공기 분위기에서 행하였다.

ITZO 박막을 증착하기 위하여 기판은 Samsung Corning eagle glass를 사용하였고, 초음파 세척기로 트리클로로에틸렌, 아세톤, 알코올에서 각각 5분간 세척하였다. ITZO 타겟의 In, Sn, Zn 조성비는 그림 1과 같이 각각 8:1:1, 6:2:2, 4:3:3, 2:4:4 at% (atomic percent ratio)이며 2 inch 크기를 사용하였다. 증착 전 챔버 내의 초기 진공도는 약 1×10^{-6} Torr로 배기하였으며 증착압력은 10 mTorr로 유지하였

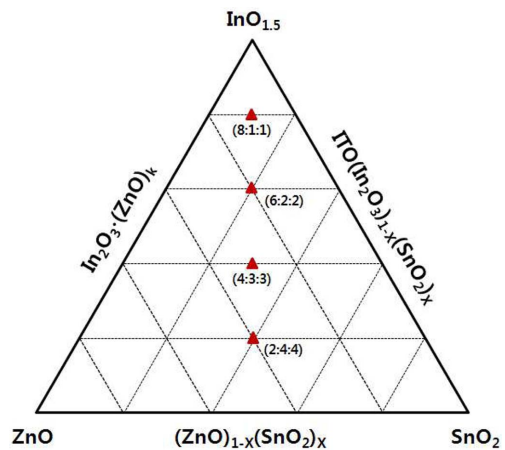


Fig. 1. Compositions of ITZO in the In₂O₃-SnO₂-ZnO system.

다. 반응 가스는 Ar (99.99%), O₂ (99.99%)를 사용하였으며, Ar:O₂ 비율(X : 1)을 X = 10 ~ 1000으로 설정하였다. RF power는 50 W에서 기판과 타겟의 거리는 70 mm로 고정하였고, 상온에서 박막을 증착하였다. ITZO 박막의 결정방향 및 결정성은 X-선 회절(X-ray diffractometer, MAC; M03XHF)를 통해 분석하였으며 전기적인 특성은 Hall effect measurements (ECOPIA; HMS-3000)을 통해 비저항(resistivity)을 측정 하였다. 광학적인 특성은 UV-visible spectrophotometer (일본, Shimadzu Co.)를 사용하여 측정범위 300 ~ 800 nm에서 광투과도 및 광학적 에너지 밴드갭을 알아보았다. 소자 및 반도체, 절연체의 전기적 특성을 알아보기 위하여 I-V 곡선을 측정 하였다. I-V 측정 장비는 ICS 프로그램과 연동되어진 HP 4155A를 사용하여 프로브 스테이션에서 상온 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2에는 상온에서 ITZO (In : Sn : Zn = 8 : 1 : 1, 6 : 2 : 2, 4 : 3 : 3, 2 : 4 : 4) 타겟을 이용하여 glass위에 증착한 박막의 X-ray 회절 패턴을 나타낸 것이다. 조성별 ITZO 박막 분석 결과 8 : 1 : 1 조성에서 30.5°와 35.5°에 각각 (222)면과 (400)면의 In₂O₃ cubic 구조가 관찰되었으며 그 외 ITZO (6 : 2 : 2), ITZO (4 : 3 : 3), ITZO (2 : 4 : 4) 조성의 경우 모두 비정질로 나타났다. Sn과 Zn의 양이 적은 8 : 1 : 1 조성에서는 결정성을 나타내며 Sn, Zn의 양이 증가하면 3가지 조성의 혼합물의 엔트로피 증가에 따른 비정질화 경향을 보이고 있다. 소결체에서는 In, Sn, Zn 3가지 조성의 In_(2-2x)Sn_xZn_xO₃에서 결정질의 ITZO 단일 상을 만드는 구간은 0 < x < 0.40로 보고되고 있다¹¹⁾.

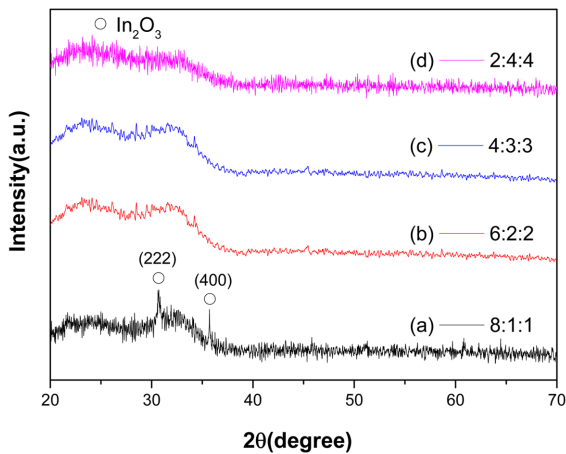


Fig. 2. XRD patterns of ITZO thin films (In : Sn : Zn = (a) 8 : 1 : 1, (b) 6 : 2 : 2, (c) 4 : 3 : 3 and (d) 2 : 4 : 4) deposited at RT with Ar:O₂ = 1000 : 1

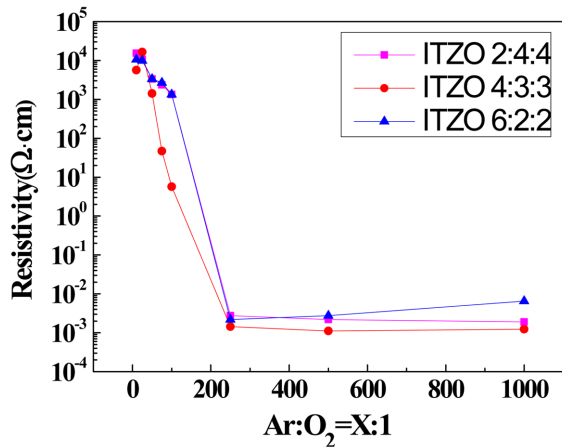


Fig. 3. Resistivity of ITZO thin films deposited at room temperature (RT) as a function of Ar:O₂ ratio.

그림 3은 X-ray 회절 분석 결과 비정질로 나타난 ITZO (6 : 2 : 2), ITZO (4 : 3 : 3), ITZO (2 : 4 : 4) 조성의 타겟을 이용하여 아르곤과 산소의 비가 1000 : 1, 500 : 1, 250 : 1, 100 : 1, 75 : 1, 50 : 1, 25 : 1, 10 : 1 구간에서 증착된 박막의 비저항 특성을 나타내었다. 증착된 박막은 아르곤과 산소의 비가 1000 : 1에서 10 : 1로 산소의 양이 증가할수록 비저항이 증가하는 경향을 보인다. 특히 아르곤과 산소의 비가 250 : 1에서 1000 : 1 구간에서는 조성에 관계없이 $1 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 범위의 낮은 비저항 값을 가지며 반면 아르곤과 산소의 비가 100 : 1 보다 산소량이 많은 구간에서는 비저항이 급격히 증가하여 아르곤과 산소의 비가 10 : 1 구간에서는 $5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 범위의 값을 가진다. 이를 통하여 아르곤과 산소의 비를 조절하여 ITZO 박막의 비저항 제어가 가능함을 알 수 있다. ITZO 박막의 비저항 변화의 요인은 아르곤과 산소 비에 따른 ITZO

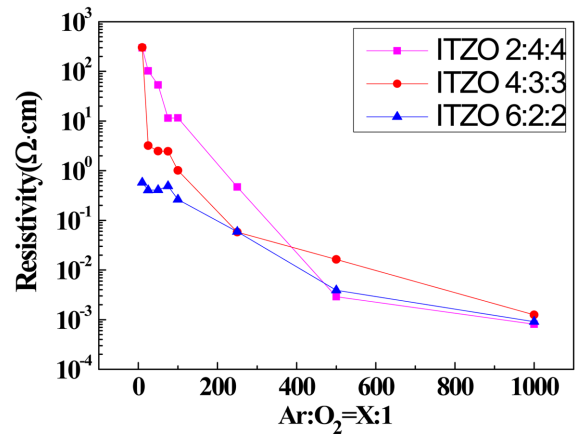


Fig. 4. Resistivity of ITZO thin films as a function of Ar:O₂ ratio after post-annealing treatment at 300°C in air.

박막의 캐리어 농도 변화와 연관이 있다. 아르곤과 산소의 비 1000 : 1에서 10 : 1로 산소양이 증가함에 따라 ITZO (6 : 2 : 2)의 캐리어 농도는 $9.58 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 에서 $2.92 \times 10^{12}/\text{cm}^3$ 로 감소하였고, ITZO (4 : 3 : 3)는 $2.76 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 에서 $3.76 \times 10^{11}/\text{cm}^3$ 로, ITZO (4 : 2 : 2)는 $2.17 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 에서 $9.71 \times 10^{11}/\text{cm}^3$ 로 감소하였다. 이는 ITZO 박막의 전하 운반 생성 기구로 알려진 산소 공공(oxygen vacancy)의 농도가 산소 공급으로 감소하기 때문에 나타나는 것으로 보인다.

그림 4는 증착된 박막을 300°C 공기 중에서 30분 동안 열처리 한 박막들의 비저항 값이다. 후열처리 결과 아르곤과 산소 비에 따라 비저항의 변화 경향은 같으나 열처리 전과 비교하여 상대적으로 아르곤과 산소 비가 100 : 1 이상의 높은 산소 분압에서 증착된 박막의 비저항은 열처리 후에 감소하고 이는 후열처리에 따른 비정질 박막이 결정화는 되지 않지만 치밀화에 따른 박막의 밀도와 결정성이 증가함에 기인한 것으로 사료 된다. 아르곤과 산소 비가 100 : 1 이하의 낮은 산소 분압에서 증착된 박막의 경우 ITZO (6 : 2 : 2), ITZO (4 : 3 : 3), ITZO (2 : 4 : 4) 조성별로 인듐의 양이 증가 할수록 비저항이 감소하는 경향성을 나타낸다. 이는 IGZO등의 물질에서 In₂O₃이 산소공공(Vo)을 생성하여 높은 전자 밀도를 형성하고 In 5s orbital이 conduction band의 밑단을 이루면서 electron pathway를 형성하는 것과 같이, ITZO에서도 In의 양이 IGZO처럼 비저항과 밀접한 연관이 있음을 알 수 있다^{12,13}. 또 IGZO에서 Ga의 역할로 carrier suppressor로의 역할을 하는 것으로 알려져 있으며, 이에 Ga이 첨가 되지 않은 IZO 조성의 캐리어 농도 조절이 어렵다고 보고되고 있다¹². 하지만 본 연구에서는 Ga대신 Sn을 사용하여 산소 분압 및 열처리를 통하여 성공적으로

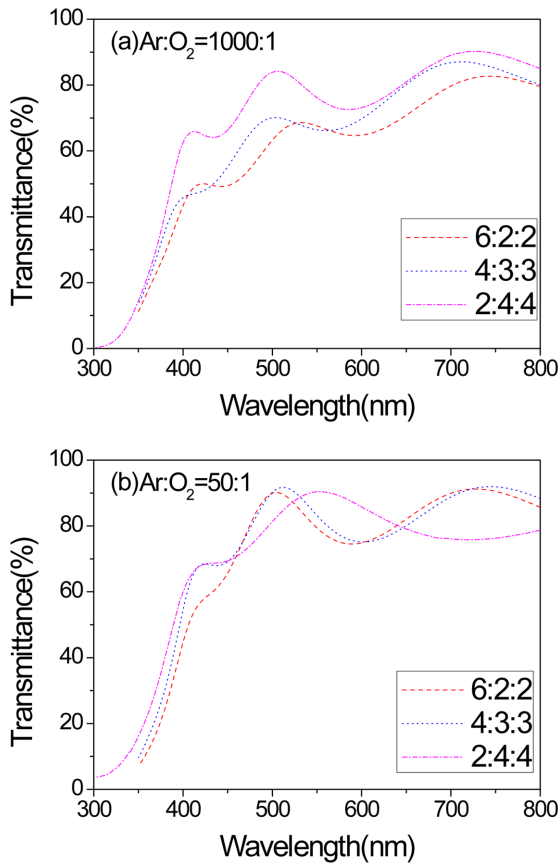


Fig. 5. Transmittance of ITZO thin films deposited at RT with (a) Ar:O₂ = 1000 : 1 and (b) Ar:O₂ = 50 : 1.

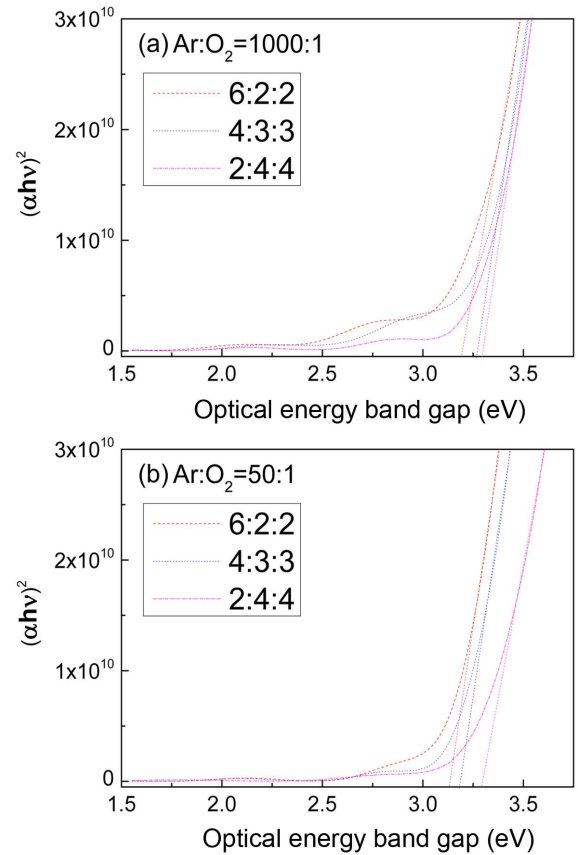


Fig. 6. Optical energy bandgap of ITZO thin films deposited at RT with (a) Ar:O₂ = 1000 : 1 and (b) Ar:O₂ = 50 : 1.

ITZO의 캐리어 농도 및 비저항을 제어할 수 있었다. 박막의 광학적인 특성을 알아보기 위해 아르곤과 산소의 비에 따라 제작 되어진 박막을 300 ~ 800 nm의 파장에 걸쳐 투과율을 측정하였다. 이때 측정된 투과율은 glass 기판과 박막의 투과율에 해당하므로 glass 기판의 투과율을 측정 하여 박막의 투과율을 보정하였다. 그림 5는 상온에서 증착되어진 ITZO 박막의 조성 및 산소 분압 변화에 대한 투과율의 변화양상을 도시화 한 것이다. 그림 5(a)는 아르곤과 산소의 비 1000 : 1에서 증착된 ITZO 박막의 광투과율 결과를 나타내었다. ITZO 조성별 투과율의 경우 ITZO (2 : 4 : 4) 조성이 500 ~ 550 nm의 가시광선 영역에서 84%이상의 높은 투과율을 나타내었으며 ITZO (4 : 3 : 3), ITZO (6 : 2 : 2)의 경우 각각 70%, 68%로 In양이 증가 할수록 투과율이 감소하는 경향을 나타낸다. 그리고 In양이 증가 할수록 흡수단은 장파장 영역으로 이동하는 것으로 나타났다. 그림 5(b)는 아르곤과 산소의 비가 50 : 1로 산소양이 증가할 경우에는 ITZO 2 : 4 : 4, 4 : 3 : 3, 6 : 2 : 2 조성모두 500 ~ 550nm의 가시광선 영역에서 90%이상의 높은 투과율을 나타내었다. 아르곤

과 산소의 비 1000 : 1과 50 : 1을 비교하면 같은 조성에서 산소 분압이 증가함에 따라 투과율이 높아지고 흡수단은 단파장 영역으로 이동하는 것으로 나타났다.

그림 6은 ITZO 조성에 따른 ITZO 박막의 $(\alpha hv)^2$ 와 hv 의 관계와 이것으로부터 얻어진 광학적 에너지 밴드갭의 변화를 보여주고 있다. 광학적 에너지 밴드갭의 경우 흡수 계수 $(\alpha hv)^2$ 와 photon energy(hv)로 나타난 곡선 기울기의 외삽을 통하여 구할 수 있다. Absorption coefficient α 는 transmission(T)와 reflection(R) spectra를 사용한 식 (1)을 이용해 계산할 수 있으며 여기서 d 는 박막의 두께를 나타낸다.

$$\alpha = \left(\frac{1}{d}\right) \ln \left[\frac{(1-R)}{T} \right] \quad (1)$$

그림 6(a)를 보면 아르곤과 산소의 비가 1000 : 1에서 증착된 ITZO 박막의 6 : 2 : 2, 4 : 3 : 3, 2 : 4 : 4 조성별 광학적 에너지 밴드갭은 각각 3.2 eV, 3.25 eV, 3.3 eV로 나타났다. 그림 6의 (b)의 아르곤과 산소의 비가 50 : 1에서 증착된 ITZO 박막의 6 : 2 : 2, 4 : 3 : 3, 2 : 4 : 4 조성별 광학적 에너지 밴드갭은 각각 3.1 eV, 3.2 eV, 3.3 eV로 나타났으며 아르곤과 산

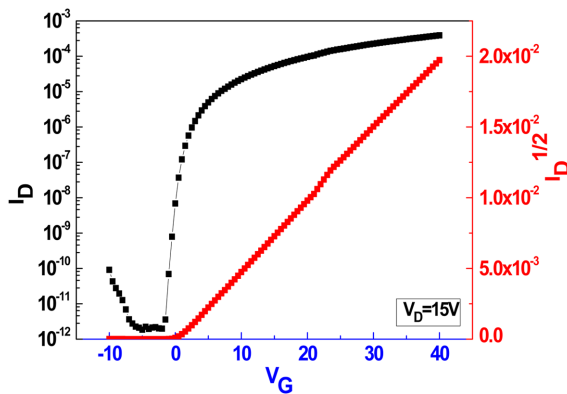


Fig. 7. Current(I_{DS}) - Voltage(V_{GS}) characteristics of ITZO (4 : 3 : 3) TFT at $V_{DS} = 15$ V.

소의 비가 1000 : 1과 50 : 1 모두 In의 양이 증가 할 수록 광학적 에너지 밴드갭은 감소하였다.

그림 7에는 ITZO(4 : 3 : 3) 박막을 채널로 이용하여 제작한 TFT의 I_{DS} - V_{GS} 측정 결과를 나타내었다. 산화물 박막 트랜지스터의 제작에 적용될 반도체 성질은 가진 ITZO 박막의 선택은 홀 측정 결과에서 비저항이 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 정도를 나타내는 아르곤과 산소의 비율이 25:1 ~ 100:1이 되는 조건을 선택하여 제작하였고, 아르곤과 산소의 비율 50 : 1에서 50 nm 두께의 채널층을 100°C 에서 30분간 열처리를 하였을 때 그 특성이 가장 우수하였다. 제작된 ITZO TFT의 특성은 1.42 V의 threshold voltage, 5.63×10^7 의 on/off ratio, 0.38 V/decade의 subthreshold swing, $14.2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 의 field-effect mobility 특성을 얻었다.

4. 결 론

ITZO 조성별 및 박막증착시 산소 분압별로 상온에서 박막을 증착한 뒤 조성별, 산소 분압별 및 열처리에 따른 박막의 구조적, 전기적, 광학적 특성을 분석하였다. 산소 분압이 낮은 영역에서는 80% 이상의 투과도와 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 낮은 비저항값을 나타내어 투명전극으로의 사용가능함을 알 수 있다. 투명 산화물 반도체인 ITZO의 박막 형성시에 산소 분압을 증가시키면 90%이상의 투과도를 가지며 비저항을 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 에서 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 조절 가능함을 알아내었다. 산소 분압이 높은 영역에서 얻어진 투명하고 비저항이 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 범위의 ITZO 박막을 채널층으로 이용하여 100°C 30분 열처리를 통하여 ITZO 박막 트랜지스터를 제작 하였다. 제작되어진 ITZO TFT의 특성은 1.42 V의 threshold voltage, 5.63×10^7 의 on/off ratio, 0.38 V/decade의 subthreshold swing, $14.2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 의 field-effect mobility 특성을 얻었다.

특히 100°C 이하의 낮은 열처리 공정을 통하여서도 높은 이동도, on/off ratio, 낮은 subthreshold swing 등의 특성을 보임으로서 ITZO TFT가 투명전극 뿐만 아니라, 투명 디스플레이와 저온공정이 필수적인 플렉서블 소자에 높은 응용 가능성을 보여준다.

후 기

이 논문은 정부(교육과학기술부, 미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 대학중점연구소지원사업, 기초연구사업으로 수행된 연구임(Nos. 2009-0093819, 2008-0062617, and NRF-2014R1A2A2A04005614). 이 논문은 2012학년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Nature*, 432 (2004) 488.
2. T. Kamiya, K. Nomura, H. Hosono, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 11 (2010) 044305.
3. K. Ebata, S. Tomai, Y. Tsuruma, T. Iitsuka, S. Matsuzaki K. Yano, *Appl. Phys Express*, 5 (2012) 011102.
4. J. S. Seo, B. S. Bae, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(17) (2014) 15335.
5. D. P. Heineck, B. R. McFarlane, J. F. Wager, *IEEE Electron Device Lett*, 30 (2009) 514.
6. K. C. Lee, K. M. Jo, S. Y. Sung, J. H. Lee, J. J. Kim, B. S. Jeong, S. J. Pearton, D. P. Norton Y. W. Heo, *J. Vac. Sci. Technol.*, B, 29 (2011) 021008.
7. S. Y. Sung, J. H. Choi, U. B. Han, K. C. Lee, J. H. Lee, J. J. Kim, W. Lim, S. J. Pearton, D. P. Norton Y. W. Heo, *Appl. Phys. Lett.*, 96 (2010) 102107.
8. Y. H. Kim, J. S. Heo, T. H. Kim, S. Park, M. H. Yoon, J. Kim, M. S. Oh, G. R. Yi, Y. Y. Noh, S. K. Park, *Nature*, 489 (2012) 128.
9. T. D. Jung, P. K. Song, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 45 (2012) 242.
10. L. Raniero, I. Fefreira, A. Pimentel, A. Goncalves, P. Canhola, E. Fortunato, R. Martins, *Thin Solid Films*, 511-512 (2006) 295.
11. C. A. Hoel, T. O. Mason, J. F. Gaillard, K. R. Peoppelmeier, *Chem., Mater.* 22 (2010) 3569.
12. T. Kamiya, K. Nomura, H. Hosono, *J. Disp. Technol.*, 5 (2009) 237.
13. H. Q. Chiang, D. Hong, C. M. Hung, R. E. Presley, J. F. Wager, C. H. Park, D. A. Keszler, G. S. Herman, *J. Vac. Sci. Techol. B*, 24 (2006) 2702.
14. K. Nomura, A. Takagi, T. Kamiya, H. Ohta, M. Mirano, H. Hosono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45 (2006) 4303.