

결정질AZO 박막과 비정질IGZO 박막의 결정구조와 결합에너지와의 상관성

소영호*, 송정호**, 서동명***, 오데레사****
청주대학교 반도체공학과

A Study on the Chemical Properties of AZO with Crystal Structure and IGZO of Amorphous Structure Due to the Annealing Temperature

Young Ho So*, Jung Ho Song**, Dong Myung Seo***, and Teresa Oh****
Dept. of Semiconductor, Cheongju University

요약 산화물반도체의 결정질특성과 비정질특성을 이해하기 위하여 AZO 박막과 IGZO 박막을 증착하고 열처리하여 물리적 화학적인 특성을 비교하였다. AZO 박막은 열처리온도가 올라갈수록 결정성이 높아졌으나 IGZO 박막은 열처리온도가 높을수록 비정질특성이 우수하였다. AZO 박막은 열처리에 따라서 PL, XPS 분석에서 화학적 이동이 나타났으나 IGZO 박막은 화학적 이동이 나타나지 않았다. AZO의 O 1s 결합 에너지는 531.5 eV였으며, IGZO 박막은 530 eV으로 낮았다.

주제어 : IGZO, AZO, XPS, XRD, ZnO

Abstract To research the correlation between the amorphous and crystal structure of oxide semiconductors, AZO and IGZO films were deposited and annealed with various temperatures in a vacuum state. AZO increased the degree of crystal structure with increasing the annealing temperature, but IGZO became an amorphous structure after the annealing process at high temperature. The series of AZO films with various annealing temperatures showed the chemical shift from the analyzer of PL and O 1s spectra, but the results of IGZO films by PL and O 1s spectra were not observed the chemical shift. The binding energy of oxygen vacancy of AZO with a crystal structure was 531.5 eV, and that of IGZO with an amorphous structure was 530 eV as a lower binding energy.

Key Words : IGZO, AZO, XPS, XRD, ZnO

1. 서론

대표적인 투명전극 ITO의 대체물질인 ZnO계 물질에

대하여 많은 연구가 진행되고 있는 추세이다. AZO박막을 살펴보면, 3족원소인 Al은 가격면에서도 저렴할 뿐만 아니라, ZnO를 첨가할 경우 캐리어 밀도를 높여 우수한

* 본 논문은 한국산업기술진흥원의 2014년 지역기술인재의 지역기업취업촉진을 위한 인력양성사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

Received 28 December 2015, Revised 4 January 2016

Accepted 11 January 2016

Corresponding Author: Teresa Oh(Cheongju University)

Email: teresa@cju.ac.kr

ISSN: 2466-1139

© Industrial Promotion Institute. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

전도성을 가지고 있다.[1-5] 적외선과 가시광선 영역에서 높은 투과성과 수소플라즈마 노출에서 안전하다. 또한 인듐산화물의 독성에서 자유롭다는 장점이 있고, 고온에서 안정된 전기적인 특성과 낮은 원가 등의 이점을 가지고 있다.[6-9] 이러한 장점들 때문에 AZO는 최근 각광받는 물질로 떠오르고 있으며 활발한 연구가 이루어지고 있는 실정이다. 유연성 있는 전자기기의 구동을 위해서는 저온 공정이 가능하면서 전기적, 기계적 특성이 우수해야 하며, 안정성을 갖는 Back-plane 기술이 필요하다. 비정질 실리콘 박막 트랜지스터는 낮은 이동도의 문제점을 가지고 있다.[10-14] 이러한 낮은 이동도는 잔류 동영상처리 문제를 가지고 있고 문제점을 해결하지 못하고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 In 저감형 물질인 IGZO는 ZnO 계열의 산화물 반도체에 Ga를 도핑하여 안정성을 높이고, 큰 반경을 가지는 In이온을 첨가하여 이동도를 크게 올린 물질이다. 그리고 통상적으로 박막성장 조건에서 비정질 구조로 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 IGZO는 4성분계 산화물 반도체 이므로 고갈의 위험이 있는 In을 줄이는 효과를 크게 기대할 수 있다.[15-17]

본 연구는 ZnO계 산화물반도체 물질 중에서 결정질의 AZO와 비정질의IGZO를 진공상태에서 RT, 100°C, 200°C에서 열처리를 함에 따라 변하는 상태를 측정하고 산소공공의 발생하는 원인과 분석데이터 결과들의 차이점에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

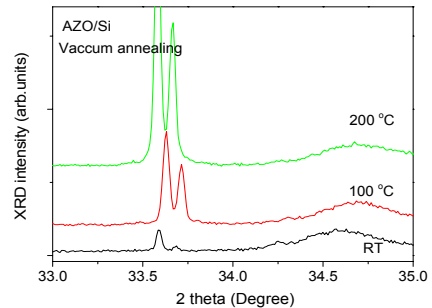
본 연구에서는 AZO, IGZO 박막 증착에는 RF magnetron sputtering 방법을 이용하였다. Target은 IGZO, AZO(ZnO 97wt%, Al₂O₃ 3wt%, 직경 3inch)를 이용하고, reaction gas로는 산소(99.999% 순도 5N)를 이용하였다. 기판으로는 glass를 이용하였다. RF power는 100W, 증착 시 압력은 5mtorr 정도의 값을 갖게 하였다. 이후 annealing을 각각 100°C, 200°C에서 건식을 이용하여 10분씩 증착을 하였다. AZO박막을 증착하고 난후에는 PL spectra는 제논램프를 사용하였고, ZnO의 박막의 구조는 X-Ray diffraction (XRD)을 사용하여 2Theta의 PEAK 값과 FWHM값을 측정함으로써 조사하였고, 증착

된 AZO박막 내 에서의 Zn, O, Al원소들의 at% 함유량과 화학 결합상태를 조사하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 사용하였다.

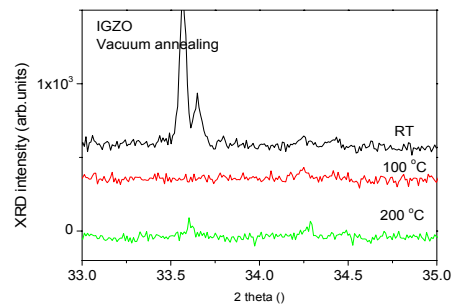
AZO박막과 IGZO 박막은 p형의 실리콘 위에 AZO 타겟소스와 IGZO 타겟소스를 사용하고 산소가스를 20 sccm을 주입하여 플라즈마를 형성하였으며, RF magnetron sputtering 장비를 이용하여 10분동안 증착하였다. 증착이 된 각각의 박막들은 대기압과 진공에서 각각 RT, 100°C, 200°C에서 열처리를 10분동안 실시하였으며, 각각의 박막들의 분석은 XRD, XPS, PL 과 전기적인 분석을 하여 서로 비교하였다. 전기적인 특성을 조사하기 위해서 Al 전극을 이용하여 Al/ZnO/p-Si 구조를 구성하여, I-V 특성을 측정하여 반도체 계면특성에 대하여 조사하고 열처리 온도에 따른 결정구조와의 상관성을 조사하였다.

3. 결과 및 데이터 분석

[Fig. 1]은 진공 중에서 열처리한 AZO 박막의 XRD 패턴이다. 열처리온도가 높을수록 결정성이 높아지고 있다.



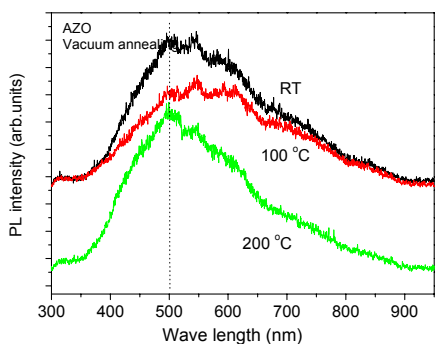
[Fig. 1] XRD patterns of AZO thin films after annealing process in a vacuum



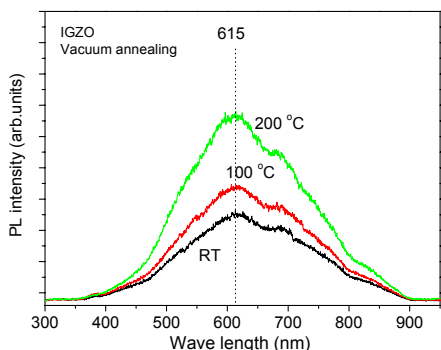
[Fig. 2] XRD patterns of IGZO thin films after annealing process in a vacuum

진공 중에서 열처리하는 동안에 산소성분의 결핍으로 인하여 AZO박막의 밀도가 증가되는 효과에 의하여 결정성이 높아졌다 할 수 있다.

[Fig. 2]는 진공 중에서 열처리한 IGZO 박막의 XRD 패턴이다. 열처리온도가 높을수록 비정질 특성을 나타내고 있다. 진공 중에서 열처리를 하게 되면 증착된 IGZO 박막 내에 산소성분이 빠져나가면서 박막의 밀도는 증가하지만 Al 보다 원자 크기가 크고 결합 길이가 큰 Ga와 In 원자들이 주변의 원소들과 결합하는 길이는 더욱 늘어나게 되면서 결정성을 높이기 보다는 비정질구조를 가질 확률이 높아진다고 볼 수 있다. 그 결과 [Fig. 2]와 같이 온도를 높일수록 비정질의 XRD 패턴이 관측되었다.



[Fig. 3] PL spectra of AZO thin films after annealing process in a vacuum



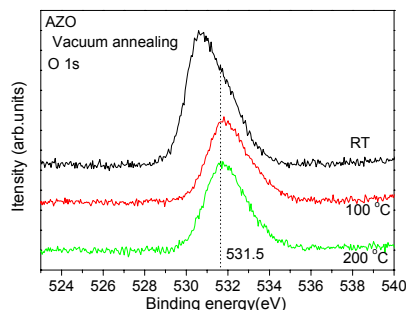
[Fig. 4] PL spectra of IGZO thin films after annealing process in a vacuum

[Fig. 3]은 진공 중에서 열처리한 AZO의 PL 분석데이터이다. 500 nm 부근에서 피크 나타났으며, 350 nm~900 nm 까지의 넓은 밴드를 보여준다. 열처리 온도가 높아가면서 500nm으로 수렴하고 있다.

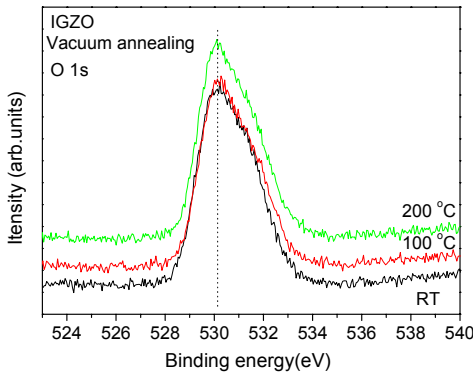
[Fig. 4]는 진공 중에서 열처리한 IGZO의 PL 분석 데이터이다. 615 nm 부근에서 피크 나타났으며, 400 nm~900 nm 까지의 넓은 밴드를 보여준다. 열처리 온도가 변하여도 중심 피크 크게 달라지지는 않았다. AZO박막에서 중심 피크 낮은 파장으로 나타나고 IGZO박막의 경우 AZO 박막보다는 장파장에서 관측된 이유는 IGZO가 열처리를 하면서 비정질구조를 나타내기 때문이다. AZO는 열처리 온도가 높을수록 결정성이 높아지기 때문에 가장 높은 온도에서 가장 짧은 파장을 나타내고 있는 것을 확인하였다.

[Fig. 5]는 진공 중에서 열처리한 AZO의 O 1s 전자궤도 스펙트럼이다. 열처리 온도가 높을수록 O 1s스펙트럼은 높은 쪽으로 이동하고 있으며, 200도에서 열처리한 AZO 박막의 O 1s 주피크는 531.5 eV 으로 높았다.

[Fig. 6]은 진공 중에서 열처리한 IGZO의 O 1s 전자궤도 스펙트럼이다. 열처리온도가 높아져도 크게 달라지지 않았으며, 200도에서 열처리한 IGZO 박막의 주피크는 530 eV 으로 AZO 박막의 경우보다 낮았다. [Fig. 1]과 [Fig. 2]에서 나타난 200도 열처리한 경우 AZO의 결정성과 IGZO의 비정질특성으로부터 XPS분석에 의한 [Fig. 5]와 [Fig. 6]의 결과로부터 비정질특성인 IGZO박막에서 결합 에너지가 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있다.



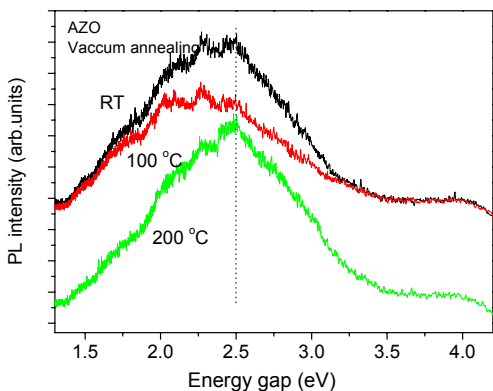
[Fig. 5] O 1s spectra of AZO thin films after annealing process in a vacuum



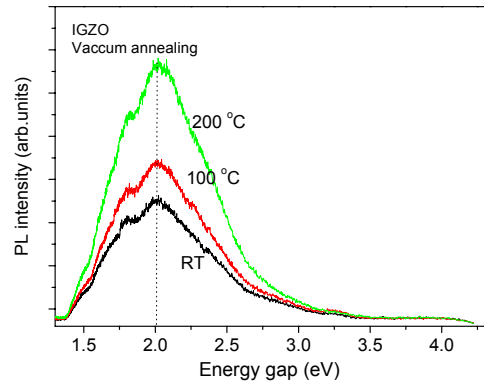
[Fig. 6] O 1s spectra of IGZO thin films after annealing process in a vacuum

[Fig. 7]은 진공 중에서 열처리한 AZO의 에너지 갭을 나타낸다. 진공 중에서 열처리를 하는 동안 산소공공 (Vo-)이 형성되면서 에너지 갭이 2.5eV으로 크다는 것을 알 수 있다.

[Fig. 8]은 진공 중에서 열처리한 IGZO의 에너지 갭을 나타낸다. 비정질 구조의 IGZO는 구조적으로 산소공공을 형성하기 어려워지므로 에너지 갭이 2.0 eV으로 낮다는 것을 알 수 있다. [Fig. 6]에서와 같이 결합에너지가 낮은 것이 에너지 갭이 낮아지는 결과와 잘 일치하며, 결합길이 길어지는 비정질 구조에서 나타나는 특징들과 잘 일치한다는 것을 알 수 있다.



[Fig. 7] Energy gap of AZO thin films after annealing process in a vacuum



[Fig. 8] Energy gap of IGZO thin films after annealing process in a vacuum

따라서 산소공공의 형성은 결정질 AZO박막에서는 열처리를 하면서 산소공공이 증가되면서 결정성이 높아진다. 반면에 비정질의 IGZO박막은 열처리를 하면 비정질 구조로 바뀌면서 산소공공의 농도가 상대적으로 증가하는 것이라고 볼 수 있다. 일반적으로 AZO와 IGZO는 열처리에 의해서 전기적인 특성이 우수하게 된다는 것이 알려져 있으며, 산소공공에 의한 전도도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 산소공공(Oxygen Vacancy)은 산소가 빠져나가면서 산소 1개당 2개의 자유전자를 발생시키고 이 전자들이 전하운반체인 캐리어가 되어 전기전도의 역할을 하게 된다. 이러한 산소공공의 생성원인이 결정질일 때와 비정질일 경우 다르다는 것에 확인하였으며, 따라서 XRD, XPS, PL 데이터의 위치도 각각 다른 위치에서 확인되어야 함을 이해할 수 있다.

4. 결론

결정구조에 따른 산소공공의 역할에 대하여 알아보기 위해서 결정질 AZO와 비정질 IGZO 박막의 진공 중에서 열처리를 하였다. 열처리 온도를 높여가면서 결정구조가 변해가는 것을 확인하였으며, PL, XPS 분석을 통하여 우수한 특성을 갖는 박막에서 산소공공의 형성방법과 분석 데이터와의 상관성을 조사하였다. 우수한 특성을 갖는 200 도 공정에서 얻은 샘플로서 AZO는 결정질이고 IGZO는 비정질이기 때문에 O 1s 스펙트라의 결합에너지와

PL 분석을 이용한 에너지갭의 위 위치가 각각 다르다는 것을 확인하였다. 따라서 산화물반도체를 이해하기 위해서는 반도체 소자재료인 박막의 구조에 따라서 결합에너지나 파장 혹은 에너지 갭의 위치를 확인해야 된다는 것을 알 수 있다.

References

- [1] H. M. Kim and J. J. kim, "Heat Treatment Effects on the Electrical Properties of In_2O_3 -ZnO films Prepared by RF-Magnetron Sputtering Method," *Journal of the Korean Vacuum Society*, Vol.14, No.4, pp.238-244, 2005.
- [2] Dong-Geun Yoo, Myoung-Hwa Kim, Seong-Hun Jeong, Jin-Hyo Boo, "Study on Wet Chemical Etching Characterization of Zinc Oxide Film for Transparency Conductive Oxide Application," *Journal of the Korean Vacuum Society*, Vol.17, pp.73-79, 2008.
- [3] B. K. Lee and K. M. Lee, "Structural and Electrical Characteristics of IZO Thin Films Deposited on Flexible Substrate," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 10, pp43-49, 2011.
- [4] Su-Kyeong Kwon and Kyu-Mann Lee," Electrical and Optical Characteristics of IZO Thin Films Deposited in Different Oxygen Flow Rate," *Journal of the Semiconductor & Display Technology* Vol. 12, pp49-54, 2013.
- [5] Ya Jun Zhang and Hong Bae Kim," The Optical and Electrical Properties of IGZO Thin Film Fabricated by RF Magnetron Sputtering According to RF Power," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 12, pp. 42-45, 2013.
- [6] Seong-Jin Jeong, Deok-Kyu KiM and Hong-Bae Kim," Properties of ITO Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering with Process Pressure ," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 9, pp. 83-86, 2010.
- [7] D. G. Jun, Y. L. Lee and K. M. Lee," Structural and Electrical Characteristics of IZO Thin Films with Deposition Temperature," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 10, pp. 67-74, 2011.
- [8] Sang-Heon Lee, Keun-Tae Park and Young-Guk Son, "Electrochemical Characteristics of Silicon-Doped Tin Oxide Thin Films," *Korea Jonral of Materials Reasearch*, Vol.12, pp. 240-247, 2002.
- [9] Meng Yu and Jungyol Jo," Sputtering Growth of ZnO Thin-Film Transistor Using Zn Target," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 13, pp. 35-38, 2014.
- [10] Dukyeon Yoo, Hyoungju Kim, Junyeong Kim and Jungyol Jo, "Current Variation in ZnO Thin-Film Transistor under Different Annealing Conditions," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 13,pp. 63-66, 2014.
- [11] Sun Moon Jin , Chul Woo Ahn, Nam In Cho, and Hyoung Gin Nam," The Effect of Ar Plasma Treatment on Al-doped ZnO," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 10, pp. 43-46 ,2011.
- [12] B. K. Lee and K. M. Lee," Effect of Surface Roughness of AZO Thin Films on the Characteristics of OLED Device," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 9, pp. 25-29, 2010.
- [13] Jong-Wook Kim, Chang-Su Hwang and Hong-Bae Kim, "The Transparent Semiconductor Characteristics of ZnO Thin Films Fabricated by the RF Magnetron Sputtering Method," *Journal of the Semiconductor & Display Technology* Vol. 9, pp. 43-50, 2010.
- [14] Hong Woo Lee, Bong Seob Yang, Seungha Oh, Yoon Jang Kim, Hyeong Joon Kim, "The Properties of RF Sputtered Zinc Tin Oxide Thin Film Transistors at Different Sputtering Pressure," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 13, pp. 44-48, 2014.
- [15] Ki Cheol Park1 and Tae Young Ma, "Effects of Oxygen on the Properties of Mg-doped Zinc Tin Oxide Films Prepared by RF Magnetron Sputtering," Vol. 26, pp. 373-379, 2013.
- [16] Tae Young Ma, "The Effects of Oxygen Partial Pressure and Post-annealing on the Properties of ZnO-SnO2 Thin Film Transistors," Vol. 25, pp.

304-308, 2012.

- [17] Teresa Oh, "Electrical Characteristics of Thin Film Transistor According to the Schottky Contacts," Korean Journal of Materials Research, Vol.24, pp.135-139, 2014.

소 영 호(Young Ho So)



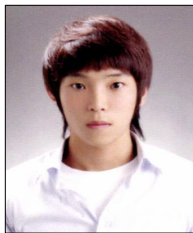
- 2016년 2월 : 청주대학교 반도체공학과(학부)
- 관심분야 : 신소재, 반도체
- E-Mail : so925yon@naver.com

송 정 호(Jung Ho Song)



- 2016년 2월 : 청주대학교 반도체공학과(학부)
- 관심분야 : 디스플레이, 반도체
- E-Mail : sjh3137@naver.com

서 동 명(Dong Myung Seo)



- 2016년 2월 : 청주대학교 반도체공학과(학부)
- 관심분야 : 디스플레이, 반도체
- E-Mail : ehdaud69@naver.com

오 테레사(Teresa Oh)



- 1996년 2월 : 제주대학교 공학석사
- 2000년 2월 : 제주대학교 공학박사
- 현재: 청주대학교 반도체공학과 교수
- 관심분야 : 반도체재료, 반도체장비, 플라즈마
- E-Mail : teresa@cju.ac.kr