

## 열처리 온도에 따라서 절연체, 반도체, 전도체의 특성을 갖는 GZO 박막의 특성연구

오데레사<sup>†</sup>  
청주대학교 반도체공학과

### Study on GZO Thin Films as Insulator, Semiconductor and Conductor Depending on Annealing Temperature

Teresa Oh<sup>†</sup>

Department of Semiconductor Engineering, Cheongju University

(Received February 4, 2016 : Revised May 24, 2016 : Accepted May 24, 2016)

**Abstract** To observe the bonding structure and electrical characteristics of a GZO oxide semiconductor, GZO was deposited on ITO glasses and annealed at various temperatures. GZO was found to change from crystal to amorphous with increasing of the annealing temperatures; GZO annealed at 200 °C came to have an amorphous structure that depended on the decrement of the oxygen vacancies; increase the mobility due to the induction of diffusion currents occurred because of an increment of the depletion layer. The increasing of the annealing temperature caused a reduction of the carrier concentration and an increase of the bonding energy and the depletion layer; therefore, the large potential barrier increased the diffusion current and the Hall mobility. However, annealing temperatures over 200 °C promoted crystallinity by the defects without oxygen vacancies, and then degraded the depletion layer, which became an Ohmic contact without a potential barrier. So the current increased because of the absence of a potential barrier.

**Key words** GZO, amorphous, XRD, PL spectra, capacitance, chemical shift.

### 1. 서 론

투명할 수 있고 휘어질 수 있는 반도체 소자의 재료로 각광받고 있는 산화물 반도체소자의 재료물질로 ZnO 기반의 ZTO, AZO, IGZO, TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 있다. 산화물 반도체는 ZnO 물질에 불순물을 포함시켜 다양한 형태로 진화되고 있으며, 주로 n형의 반도체 특성을 갖으며, p형의 반도체 특성을 갖는 것으로는 SnO<sub>2</sub> 와 CuO 이 알려져 있다.<sup>1-5)</sup> 처음에는 투명디스플레이의 효율을 높이기 위한 용도로 개발이 주로 이루어져 왔으나 최근에는 메모리, 웨어러블 센서 소자, 화학센서, 반도체 센서, 전자피부, IoT 기반의 센서소자 등에 이용하려는 연구들이 진행되고 있다. ZnO 기반의 산화물반도체는 산

소 공공의 발생에 의한 결정구조의 변화에 기여하는 물리적 화학적 광학적 변화들을 이용하게 되는데 산화물 반도체는 공통적으로 열처리를 하면서 물성이 많이 달라지는 것을 쉽게 관측할 수 있다.<sup>6-11)</sup> 열처리를 하는 동안 박막표면에 흡착된 산소들(O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>, O<sup>2-</sup>)과 반응성 가스들과의 결합에 의하여 박막결합의 결정성이 달라지는데, 주로 열처리하게 되면 결정성이 증가하게 된다. 최근에는 비정질 IGZO 산화물반도체의 화학적으로 안정하면서도 전기적인 우수성이 알려지면서 비정질 산화물 반도체에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.<sup>12-15)</sup> ZnO 기반의 산화물반도체의 온도와 결합사이의 상관성은 많은 연구가 이루어졌음에도 불구하고 반도체 소자 구현시 속도가 느려지고 안정성을 확보하지 못하는 어려움이 여

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : [teresa@cju.ac.kr](mailto:teresa@cju.ac.kr) (T. Oh, Cheongju Univ.)

© Materials Research Society of Korea, 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.

전히 남겨진 과제라 할 수 있다. 또한 온도와 결정구조의 변화가 전기적인 특성에 미치는 영향에 대한 연구는 실리콘 반도체 기반에 기반을 두고 이루어지고 있으며, 투명한 유리 혹은 휘어지는 플라스틱 기판 위에서 일어나는 현상에 대한 연구는 아직도 많이 이루어지고 있지는 않다. 실리콘 반도체인 경우 주입되는 불순물에 의한 채널의 효과에 의하여 특성이 많이 결정되는 반면 비 실리콘 반도체인 경우 전기적인 특성은 반도체소자의 오믹접합과 쇼키접합을 불러지는 접합특성으로부터 이해될 수 있다.<sup>16-19)</sup>

본 연구에서 투명하고 유연한 반도체 소자에 사용할 수 있는 GZO 산화물반도체의 열처리 온도에 따른 결정구조의 변화와 전기적인 특성과의 상관성을 조사하였다. GZO 박막에서 산소공공의 형성과 공핍층의 효과에 대하여 알아보았으며, 산소공공에 결정구조에 미치는 변화에 따른 전기적인 특성과 계면효과에 변화를 살펴보고 물리적 화학적 광학적으로 변화하는 특성을 관찰함으로써 GZO 박막의 절연특성, 반도체 특성, 전도체로서의 특성과의 상관성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

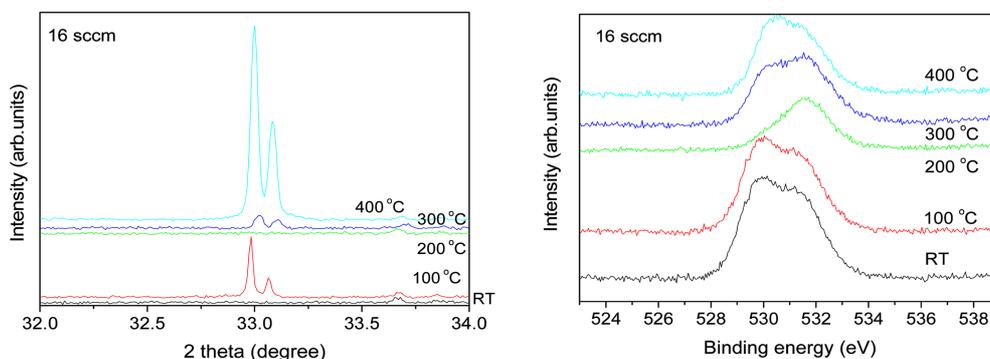
열처리 온도에 따른 GZO 반도체의 전기적인 특성과 물리적 화학적 특성을 조사하였다. 박막의 특성은 XRD, PL, XPS, 커패시턴스, I-V 측정을 통하여 비교 분석하였다. GZO 박막은 ITO 유리 위에 고 순도 산소유량이 16 sccm으로 스퍼터링 방법으로 증착하였다. 증착된 박막은 대기 중에서 100도, 200도, 300도, 400에서 각각 열처리 하였으며, 전기적인 특성을 조사하기 위해서 Al 전극을 이용하여 Al/GZO/p-Si 구조를 구성하여, I-V 특성과 C-V 특성을 측정하여 반도체 계면특성을 조사하고 산소공공의 형성과 GZO의 열처리에 따른 결정구조의 변화를 조사하고 비교하였다.

**Table 1.** Conditions for GZO processes.

Substrate	ITO glass
Target	GZO
Equipment	Sputtering
Initial vacuum	$3 \times 10^{-3}$ Torr
High vacuum	$5 \times 10^{-5}$ Torr
Vacuum during the deposition	$1.2 \times 10^{-2}$ Torr
Gas for plasma	Oxygen 16 sccm
Time	10 minute
Annealing temperature, time,	100 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 10 Min.
Annealing ambient	atmosphere
RF power	70 W

## 3. 결과 및 토론

산화물반도체를 유연한 플라스틱 기판 위에서 사용하기 위해서는 박막의 결정구조 또한 결정성을 갖고 있으면 문제가 발생하게 된다. 따라서 비정질 구조의 산화물반도체 소재의 개발이 필요해지게 된다. Fig. 1은 ITO 유리기판 위에 GZO 박막을 증착하여 대기 중에서 100 °C ~ 400 °C 열처리를 하여 열처리 온도에 따라서 GZO 박막의 결합구조가 변화되는 것을 관찰하였다. XRD 분석에 의하면 GZO 박막을 증착하였을 때는 비정질 특성을 나타내지만 열처리하게 되면 결정성을 갖는 것을 알 수 있다. 하지만 200도에서 열처리를 하면 비정질특성을 나타내고 있다. XPS 분석에 의하면 530 eV 근처에서 나타나는 O 1s 전자 오비탈 스펙트럼 특성에서 화학적 이동이 나타나는 것을 알 수 있고 200도 열처리한 박막에서 가장 높은 결합에너지를 갖고 있으므로 GZO 박막이 200도 열처리에서 가장 단단한 결합구조를 갖는 것을 알 수 있다. O 1s 전자 오비탈 스펙트럼은 2개의 결합력이 융합에 의해서 구성되었으며, 대부분 박막에서 왼쪽 결합이 강하게 나타났으나 300도와 200도 열처리한 박막에서는 오른쪽 결합이 강하게 나타났다. 따라서 200



**Fig. 1.** Physical-chemical characteristics of GZO, (a) XRD pattern, (b) O 1s electron spectra.

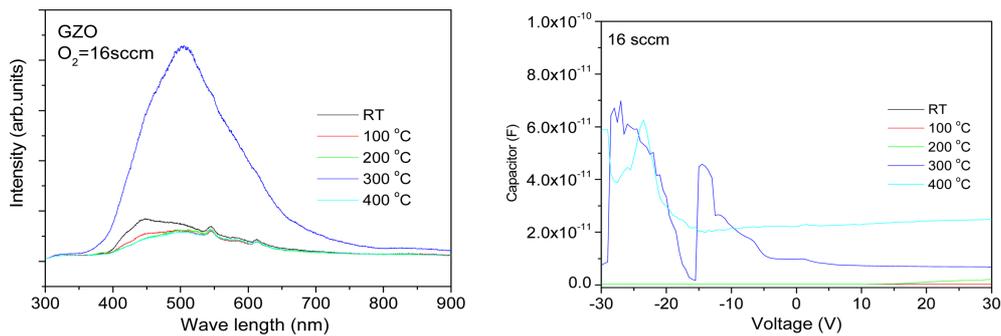


Fig. 2. Optical-electrical characteristics of GZO, (a) PL intensity, (b) Capacitance.

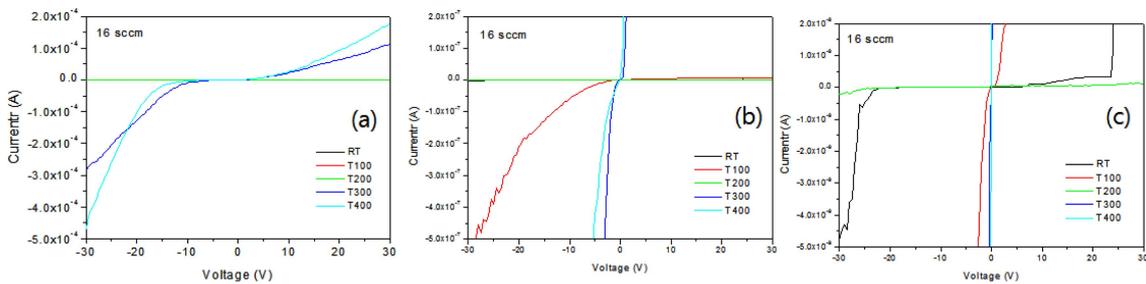


Fig. 3. Current-voltage characteristics of GZO with various annealing temperatures, (a)  $-5 \times 10^{-4} \text{ A} < I < 2 \times 10^{-4} \text{ A}$ , (b)  $-5 \times 10^{-7} \text{ A} < I < 2 \times 10^{-7} \text{ A}$ , (c)  $-5 \times 10^{-7} \text{ A} < I < 2 \times 10^{-7} \text{ A}$ .

도와 300도 열처리한 박막은 같은 부류로 취급해 볼 수 있다. 또한 XPS 분석에 의해서 200도 열처리한 GZO 박막이 비정질 구조를 갖는 것을 이미 확인하였으므로 비정질 구조가 결정질 구조에 비하여 단단한 결합력을 갖는 것을 입증한다고 볼 수 있다. 이러한 특성은 웨어러블한 유연성이 요구되는 기관에 적합한 특성으로 GZO 박막이 연성기관에 적합한 특성을 갖는 것을 알 수 있다. 산화물반도체에서 나타나는 일반적인 특징으로 산소와 관련된 결합의 변화에 따라서 전기적인 특성이 달라지는데 열처리 온도에 따른 산소결합의 효과가 달라지는 현상을 GZO 박막에서도 찾아볼 수 있다. 일반적으로 530 eV 근처에서 나타나는 O 1s 결합은 금속성 산소 (Metal oxygen), 산소공공(Oxygen vacancy)과 OH결합의 3가지 성분으로 구성되어 있는 것으로 알려져 있다. GZO 박막의 경우 200도 열처리에서 산소공공의 형성이 줄어들면서 비정질이 되면서도 단단해지는 효과를 얻을 수 있게 된 것을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 GZO 박막의 광학적 전기적인 특성을 살펴 보았다. Fig. 2(a)의 PL측정을 보면 300도 열처리 한 GZO 박막에서 광학적으로 전자의 여기가 많이 일어나는 것을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 열처리 온도에 따른 커패시턴스를 측정하였으며, 열처리 온도가 높을수록 커패시턴스 값이 증가하였으며, 300도에서 가장 높은 값을 나타내었다. XPS에서 화학적 이동이 크게 일어나는 박막

에서 PL 특성도 크게 변화를 보였으며, 커패시턴스도 크게 변화되는 것을 알 수 있다. 따라서 200도 300도에서의 열처리 온도가 GZO 박막의 결합구조에 많은 변화를 주고 있다는 것을 알 수 있게 한다.

Fig. 3은 GZO 박막의 열처리 온도에 따른 전류-전압 측정 결과이다. Fig. 1에서 비정질 구조의 GZO 박막인 RT와 200도 열처리한 박막에서 전류 값이 매우 작은 것을 보여준다.

비정질이면서 전류가 매우 작아서 절연물질 특성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 그러나 300도와 400도에서 열처리를 한 경우 전류의 증가폭은 매우 커서 전도체로서의 특성이 강하게 나타나고 있고, Fig. 3(b)를 보면 100도 열처리한 GZO 박막은 한쪽 방향으로 전도성이 강한 반도체 특성을 갖는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 ITO 유리기관과 GZO 증착 박막 사이의 계면 특성으로서 ITO와 GZO 박막의 계면 변화를 살펴보기 위하여 Fig. 4(a)와 같이 일정범위의 전류 값( $-4 \times 10^{-8} \text{ A} < I < 4 \times 10^{-8} \text{ A}$ )에서 전류-전압 특성 곡선을 서로 비교하였다. Fig. 4(a)에서는 열처리 온도에 따라서 전류의 변화로부터 절연체(200도 열처리), 반도체(100도 열처리), 전도체(300도, 400도 열처리) 특성을 확인하였다. Fig. 4(b)에서는 홀측정에 의한 저항, 캐리어 농도와 홀 이동도를 나타낸다.

200도 열처리 한 GZO 박막에서 이동도가 가장 높게

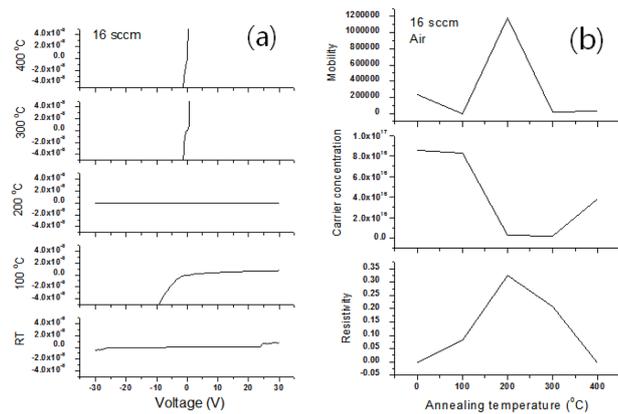


Fig. 4. Electrical characteristics of GZO, (a) contact properties with various annealing temperatures, (b) Hall measurement.

나타났으며, 캐리어 농도는 낮게 나타났다. 비정질 특성이면서 전류가 낮은 절연특성을 갖는 200도 열처리한 GZO 박막으로서 캐리어 농도가 낮고 이동도가 높다는 것은 200도에서 열처리 하는 동안 ITO와 GZO 계면에서 캐리어들의 재결합에 의하여 공핍층이 증가하였다는 의미이며, 캐리어들의 감소로 전류의 양은 감소하였으며, 공핍층의 증가로 전위장벽이 증가하고 결국 공간전하 발생확률이 높아지며, 즉 확산전류의 발생이 증가하였고, 결과적으로 이동도가 높아진 것을 알 수 있었다. 100도에서 열처리한 GZO 박막은 캐리어가 증가하여 반도체 특성이 나타났다. 하지만 캐리어의 증가로 저항은 감소되었으나 홀 이동도는 감소하였기 때문에 좋은 반도체로서의 특성은 아님을 보여준다. 300도에서 열처리한 박막은 캐리어농도는 매우 낮아서 저항은 크고 이동도도 감소하였다. Fig. 4(a)를 보면 전위 장벽이 없이 전류가 잘 통하고 있는 것을 보여준다. 따라서 공핍층이 무시될 정도로 매우 작은 전도체임을 알 수 있다. GZO 박막은 증착하였을 때 산소 공공( $V_O^+$ )을 많이 갖고 있어서 캐리어 농도는 크게 증가하였다. 하지만 열처리를 하면서 산소 공공은 점점 줄어들면서 공핍층이 증가하고 200도 열처리 공정에서 산소 공공은 거의 사라지면서 가장 넓은 공핍층을 형성하게 되었고 결정구조도 이상적인 비정질 구조를 갖으면서 결합 구조적으로도 치밀하고 결합에너지가 큰 GZO 박막이 되었다. 하지만 200도 이상 온도로 가열하게 되면 산소 공공 이외의 부분에서 결정화가 진행되면서 결정질 구조가 되고 캐리어 농도도 감소할 뿐만 아니라 계면에서의 미스매칭이 일어나면서 이동도도 감소하고 저항은 증가하게 된다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 모든 GZO의 특성은 아니며, GZO 타겟을 이용한 증착조건이 산소의 유량이 16 sccm 인 경우 형성되는 GZO 박막의 열처리 온도에 따라서 형성되는 결정구조의 변화인 것으로 한정할 수 있다.

산화물 반도체의 특성은 대체로 온도에 민감하며, 최적의 열처리 공정 온도를 찾는 것이 하나의 연구테마가 되는 경우가 많다. GZO의 경우 200도 열처리 온도에서 물리적 화학적 전기적인 특성이 변화가 크게 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 GZO의 특성들은 투명하고 웨어러블하면서 전기적으로 안정된 반도체 소자를 제작하는데 있어 본 연구에서의 결과들이 산화물반도체의 증착과 온도의존성과 깊은 관련을 갖고 있음을 예측하고 우수한 성능의 소자를 제작하는데 도움을 줄 수 있을 것으로 예측된다.

## 4. 결 론

투명하고 유연성을 갖는 반도체소자 제작을 위하여 열처리과정을 이용하여 비정질구조의 GZO 산화물 반도체를 제작하였다. GZO 박막은 산소 개스와 타겟을 이용하는 RF 스퍼터링 방법을 이용하였으며, 열처리 온도에 따라서 GZO 박막의 구조가 비정질에서 결정질구조까지 다양하게 변화하는 것을 확인하였다. GZO의 경우 증착 과정에서 산소공공이 많이 발생하며, 열처리과정에서 산소공공은 감소되면서 계면에서 공핍층의 증가에 의해서 이상적인 비정질 구조로 변화되면서 절연특성이 증가되고 전류가 감소되는 것을 확인하였다. 열처리 온도가 200도 이상으로 높아지면 산소공공 이외의 결합들에서 결정화가 진행되며, 결정질 구조로 변화되고 공핍층은 감소되면서 옴릭특성으로 변화되며 전류가 증가하였다. 결정성이 증가하게 되면 계면에서의 미스매칭이 발생으로 저항이 증가하고 이동도는 감소하는 것을 알 수 있었다. 따라서 산화물 반도체에서 산소공공에 의한 결정 구조변화와 열처리온도가 밀접한 상관성을 갖는다는 것을 알 수 있었으며, 200도에서 급격한 변화가 나타나는 것을 확인하였다.

## References

1. D. S. Lee, D. J. Kim and H. J. Kim, Korean J. Mater. Res., **25**, 238 (2015).
2. JOHN G. SIMMONS, Phys. Rev., **155**, 657 (1967).
3. T. Oh and C. H. Kim, JNN. **16**, 2096 (2016).
4. W. T. Chen, S. Y. Lo, S. C. Kao, H. W. Zan, C. C. Tsai, J. H. Lin, C. H. Fang, and C. C. Lee, IEEE Electron. Dev. Lett., **32**, 1552 (2011).
5. S. W. Tsao, T. C. Chang, S. Y. Huang, M. C. Chen, S. C. Chen, C. T. Tsai, Y. J. Kuo, Y. C. Chen and W. C. Wub, Solid-State Electron., **54**, 1497 (2010).
6. G. Kenugapal and S. J. Kim, Curr. Appl. Phys., **11**, S381 (2011).
7. J. S. Lee, Y. J. Kwack and W. S. Choi, J. Korean Phys.

- Soc., **59**, 3305 (2011).
8. T. Oh, EML. **11**, 853 (2015).
  9. J. Maserjian, J. Vac. Sci. Technol. A, **11**, 996 (1974).
  10. K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, M. Hirano and H. Hosono, Appl. Phys. Lett., **93**, 192107 (2008).
  11. O. Mitrofanov and M. Mantra, J. Appl. Phys., **95**, 6414 (2004).
  12. T. Oh, Korean J. Mater. Res., **25**, 1149 (2015).
  13. M. E. Lopes, H. L. Gomes, M. C. R. Medeiros, P. Barquinha, L. Pereira, E. Fortunato, R. Martins and I. Ferreira, Appl. Phys. Lett., **95**, 063502 (2009).
  14. N. Zhang, Ke Yu, Q. Li, Z. Q. Zhu and Q. Wan, J. Appl. Phys., **103**, 104305 (2008).
  15. J. Heo, H. J. Kim, J. H. Han and J. W. Shon, Thin Solid Films, **515**, 5035 (2007).
  16. D. W. Jeong, J. J. Kim and J. O Lee, J. Korean Phys. Soc., **59**, 3133 (2011).
  17. T. Oh, Korean J. Mater. Res., **25**, 347 (2015).
  18. S. Akasaka, K. Tamura, K. Nakahara, T. Tanabe, A. Kamisawa and M. Kawasaki, Appl. Phys. Lett., **93**, 123309 (2008).
  19. D. Cha, S. Lee, J. Jung and I. An, J. Korean Phys. Soc., **56**, 846 (2010).