

진공열증착으로 성막된 산화구리 박막의 p-형 전도특성

이호년^{1*}, 송병준²

¹순천향대학교 전자정보공학과, ²순천향대학교 전기.로봇공학과

P-type transport characteristics of copper-oxide thin films deposited by vacuum thermal evaporation

Ho-Nyeon Lee^{1*} and Byeong-Jun Song²

¹Department of Display and Electronic Information Engineering, Soonchunhyang University

²Department of Electrical and Robot Engineering, Soonchunhyang University

요 약 p-채널 박막트랜지스터에 이용할 수 있는 p-형 산화구리 박막반도체를 얻기 위한 연구를 하였다. 진공열증착 방법으로 산화구리 박막을 성막하였으며, 증착 후 열처리 조건을 조절하여 박막트랜지스터의 활성층에 적용 가능한 특성을 가지는 산화구리 박막반도체를 얻었다. 열처리 전에 10^{22} cm^{-3} 수준의 전자 이송자농도를 가지던 n-형 박막이 열처리 조건을 최적화함에 따라 10^{16} cm^{-3} 수준의 정공 이송자농도를 가지는 p-형 산화물반도체 박막으로 변화하였다.

Abstract This study was focused on getting p-type copper-oxide thin-film semiconductors suitable for p-channel thin-film transistors. Vacuum thermal evaporation and thermal annealing were used to get copper-oxide thin-film semiconductor having properties adoptable as an active layer of thin-film transistors. n-type thin films having electron carrier density of about 10^{22} cm^{-3} before thermal annealing was converted to p-type thin films having hole carrier density of about 10^{16} cm^{-3} as the thermal annealing conditions were optimized.

Key Words : Copper Oxide, P-Type, Vacuum thermal evaporation, Thermal annealing

1. 서론

평판디스플레이용 박막트랜지스터(TFT)는 규소 박막 반도체로 제작되고 있으나, 평판디스플레이 기술의 발달에 따라 보다 높은 성능과 낮은 제조단가를 가지는 새로운 박막반도체 트랜지스터 기술의 개발이 요구되고 있다[1,2]. 규소 박막반도체의 한계를 극복하는 유력한 대안으로 높은 이동도 및 안정성과 쉬운 공정조건 및 낮은 단가의 장점을 동시에 가지는 산화물 박막반도체가 주목받고 있다[3,4]. 특히, 비정질 산화물반도체는 스퍼터링 등의 방법으로 낮은 온도에서 성막이 가능하고, 이를 이용하여 제작되는 비정질산화물 TFT는 $10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 내외의 비교적 높은 전계효과이동도를 가진다[5,6]. 비정질 산화물 TFT는 유기발광디스플레이(OLED), system-on-panel

(SOP) 디스플레이 등 새로운 평판디스플레이에 적용 가능할 것으로 기대된다[7,8].

우수한 성능을 보이는 산화물반도체가 주로 n-형의 특성을 가지고 있기 때문에 산화물 TFT 연구는 n-채널에 집중되어 왔다. 산화물 박막반도체 기술의 응용성을 높이기 위해서는 p-형 산화물반도체 기술의 개발이 필요하다. 평판디스플레이의 화소회로 및 주변회로의 고성능화를 위해서는 n-채널 및 p-채널 산화물 TFT로 구성되는 상보성 금속산화물반도체(CMOS)기술의 확보가 필요하기 때문이다. 기판면에서 정공이 주입되는 OLED의 안정적인 구동을 위해서도 p-채널 TFT 기술의 확보가 필요하다.

TFT용 p-형 산화물 박막반도체의 연구에는 PLD (Pulsed Laser Deposition) 방법, 반응성 스퍼터링 방법 및 반응성 증발 방법 등이 적용되어 왔다[9-11]. PLD 방법은

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2010-0023459)

*교신저자 : 이호년(hnlee@sch.ac.kr)

접수일 11년 02월 05일

수정일 (1차 11년 03월 26일, 2차 11년 05월 07일)

게재확정일 11년 05월 12일

다른 방법에 비해서 비교적 고품위의 박막을 얻을 수 있으나, 결정질 소스 및 레이저 빔의 크기 제한에 의해서 적용 가능한 기관의 크기가 매우 작다. 반응성 방법에 의한 산화물 박막반도체는 박막특성의 재현성 및 신뢰성 확보에 어려움을 겪고 있다.

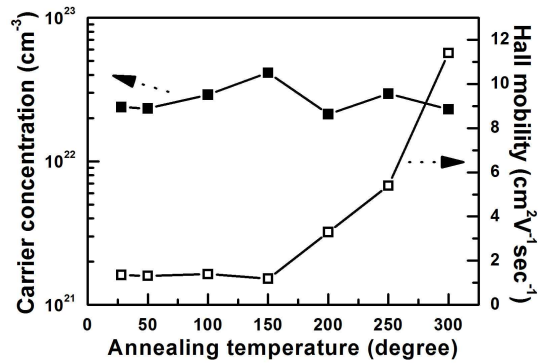
본 연구는 대면적 성막이 쉽고 공정단가가 낮은 방법을 이용하여 p-채널 산화물반도체 TFT의 제작이 가능한 수준의 p-형 전도특성을 가지는 구리산화물 박막반도체를 얻는 것을 목표로 하였다. 이를 위하여 공정 조건의 확보가 용이하고 공정비용이 낮은 진공열증착(vacuum thermal evaporation) 방법을 이용하여 박막을 성막하였으며, 후속 열처리 공정을 이용하여 TFT에 적용할 수 있는 낮은 이송자 농도 및 안정된 상태의 p-형 전도특성을 얻었다. 본 연구에 사용된 진공열증착 방법은 OLED 양산 공정에 적용되는 것과 같은 방식으로 대면적 생산성이 입증된 방식이다. 본 연구의 열증착 방법은 원료 물질의 결합구조 및 분포의 정밀한 제어가 필요한 반응성 박막 증착 방법에 비해서 균일성 및 재현성의 확보가 용이할 것으로 기대된다. 박막증착의 원료물질로 사용되는 Cu_2O 분말은 스퍼터링 방법에 사용되는 타겟이나 PLD 방법에 사용되는 결정질 원료에 비해서 단가가 매우 낮아 공정 단가의 저감에 기여할 것이다.

Cu_2O (산화제1구리)는 p-형 전도특성을 가지는 것으로 알려져 있다. Cu_2O 는 입방구조를 가지며 단결정 상태에서는 약 $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{sec}^{-1}$ 의 정공이동도를 갖는다. 비정질 내지는 미세결정 상태 Cu_2O 박막의 p-형 박막반도체로서의 응용 가능성을 확인하기 위해 수행한 연구의 결과를 본 논문에서 제시한다. 산화구리 박막의 특성 변화를 연구하기 위하여, 균일한 두께의 산화구리 박막을 제작하고 50°C 간격으로 300°C 까지 조건을 달리하여 열처리한 후 변화된 박막의 특성을 분석하였다.

2. 실험방법 및 결과

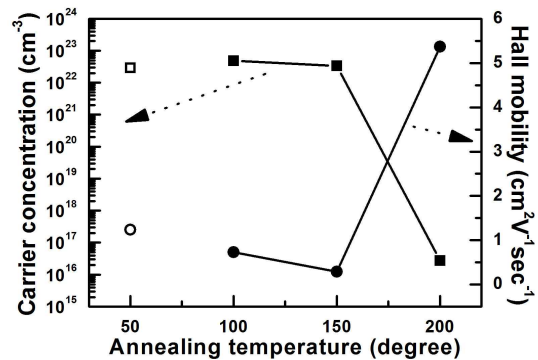
0.5 mm 두께, 25 mm×25 mm 크기의 무알카리 유리 기관(삼성코닝정밀유리, Eagle XG)을 사용하여 시료를 제작하였다. 기관은 증류수를 이용한 초음파 세정 후, 아세톤, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올을 차례로 사용하여 증착 전 세정을 실시하였다. 세정 후 110°C 에서 기관 열처리를 하여 기관 표면에 남아있는 수분을 제거하였다. 구리산화물 박막의 증착은 진공열증착 방식을 사용하였는데, 구리산화물 원료물질로는 99.99% Cu_2O 분말(씨그마알드리지)을 사용하였다. 진공열증착은 셀코스의 CETUS OL100 시스템에서 시행되었으며, 기관을 삽입한

증착실은 5×10^{-5} torr 이하의 진공을 유지하였고 Cu_2O 분말을 약 800°C 의 텅스텐보트를 이용하여 증착하였다. 진공열증착 방법으로 성막된 산화구리박막은 약 1×10^{11} torr 압력의 진공열처리(우신크라이오백, OmniProbe) 및 대기 압열처리(동서과학, Box furnace) 등의 과정을 거쳐서 박막의 특성을 분석하였다. 산화물박막의 주요이송자 형태와 밀도, 이동도를 알기 위해서 Hall효과 측정(에코피아, HMS-3000)을 실시하였다. Hall효과 측정에는 약 0.5T의 자석이 사용되었으며, 상온의 대기 상태에서 측정하였다.



[그림 1] 진공열처리 온도에 따른 이송자농도 및 Hall이동도

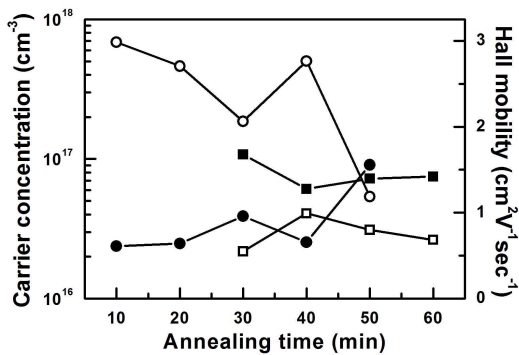
그림 1은 진공 열처리 온도에 따른 Hall 측정 결과를 보여주고 있다. 열처리 시간은 2시간이었으며 압력은 약 0.1 torr 이었다. Hall효과 측정결과 열처리 전 및 열처리 후의 전도는 n-형 특성을 보였다. 이송자농도는 열처리 온도에 따른 영향이 거의 없는 것으로 관측되었으나 Hall 이동도는 열처리 온도가 올라감에 따라 증가하는 양상을 보였다.



[그림 2] 대기열처리 온도에 따른 이송자농도 및 Hall이동도

그림 2는 대기열처리 온도에 따른 Hall효과 측정 결과를 보여주고 있다. 그림에서 비워진 사각형 및 동그라미는 n-형 전도특성을 의미하며, 채워진 사각형 및 동그라미는 p-형 전도특성을 의미한다. 즉, 50°C 열처리 조건에서는 n-형 전도특성이 유지되지만 100°C 이상의 열처리 조건에서는 p-형 전도특성을 얻을 수 있었다. 이송자농도는 열처리 온도가 증가할수록 감소하였으며, Hall이동도는 열처리 온도에 따라 증가하는 양상을 보였다.

그림 3은 대기열처리 시간에 따른 Hall효과 측정 결과를 보여주고 있다. 열처리 온도는 200°C (사각형) 및 250°C (동그라미) 이었다. 비워진 기호는 Hall이동도를 나타내고, 채워진 기호는 이송자농도를 나타낸다. 그림에서 비워진 사각형 및 동그라미는 Hall이동도를 의미하며, 채워진 사각형 및 동그라미는 정공 이송자농도를 의미한다. 200°C 열처리의 경우는 20분 열처리까지는 n-형 전도 특성을 유지하였으며 30분 이상의 열처리 조건에 대해서 p-형 전도특성을 보였다. 250°C 열처리 조건의 경우는 10분 열처리 조건에서부터 p-형 전도특성을 나타내기 시작하였다.



[그림 3] 대기 중 열처리 시간에 따른 이송자농도 및 Hall 이동도

3. 검토 및 고찰

Cu₂O분말을 사용한 진공열증착 방법으로 성막된 박막은 10²² cm⁻³ 영역의 전자 이송자농도 및 약 1 cm²V⁻¹sec⁻¹의 Hall이동도를 가지는 n-형 전도특성을 보였다. 비교적 높은 이송자농도 및 n-형 전도특성을 보여주는 것은 증착된 박막에 구리 성분이 석출된 결과로 유추된다. 1 cm²V⁻¹sec⁻¹ 정도의 낮은 이동도를 보이는 것은 박막이 비정질 상태로 성막된 결과로 볼 수 있다. 열처리 전의 박막 상태에 대한 해석은 X-선 회절(XRD) 분석 결과와 일

치하였다. 열처리를 거치지 않은 박막의 XRD 분석 결과는 43.4°에서 미약한 피크를 보이고 전체적으로 비정질의 형태를 보였다. 43.4°는 Cu (111)면에 해당하는 피크로, 비정질 상태의 산화구리 박막에서 Cu (111)면의 구리 성분이 일부 석출되었을 것으로 해석 가능하였다. 진공열증착 과정의 진공도가 5×10⁻⁵ Torr 이하의 고진공이어서 성막된 박막의 산소분율 저하와 이에 따른 구리 성분의 석출이 유도되는 것으로 생각할 수 있다. 또한, 진공열증착이 기판에 대한 별도의 가열 없이 진행되므로 낮은 온도에 의한 비정질 박막의 성장이 이루어지는 것으로 볼 수 있다.

그림 1에서 보이듯이 추가적인 진공열처리에 의해서 이송자의 농도는 별다른 변화를 보이지 않으나 이동도는 열처리 온도에 따라 점차로 증가하는 형태를 보이고 있다. 이것은 열처리 온도가 높아짐에 따라 비정질 상태에서 점차로 다결정 상태로 변이되어 가는 과정의 결과로 해석할 수 있다. 진공열처리이므로 추가적인 산소의 공급이 제한되어 구리 성분의 변화는 기대할 수 없으므로 이송자농도에는 차이가 없는 것으로 해석된다.

대기열처리는 증착된 박막의 전도형태를 변화시키는 것으로 확인된다. 그림2에서 보이듯이 대기열처리 온도가 높아짐에 따라 n-형 전도특성을 보이던 박막이 p-형 전도특성을 가지게 된다. 이송자 농도는 10²² cm⁻³ 영역에서 10¹⁶ cm⁻³ 영역으로 감소하게 되고, Hall이동도는 점차 증가하게 된다. 대기열처리를 행함으로써 충분한 산소의 공급이 이루어져 구리 성분의 산화가 촉진되는 것을 볼 수 있다. Cu₂O 상태의 박막은 p-형 전도 특성을 가짐으로 초기의 n-형 전도가 p-형 전도로 변화하게 된다. p-형 Cu₂O에서 정공을 만드는 것은 구리결핍에 의한 결함으로 생각되어지고 있으므로[12], 열처리 온도를 높여서 보다 안정된 Cu₂O 상태를 만들어줌에 따라 결함이 감소하고 이에 따라 정공 이송자농도가 감소하는 것으로 판단할 수 있다. 열처리 온도의 증가에 따라 이동도가 증가하는 것은 온도의 증가에 따라 비정질에서 점차 다결정으로 변이되는 결과로 해석 가능하다. 그림 3의 결과에서 보이듯이 n-형 전도에서 p-형 전도로 변화되는 시간은 온도가 낮은 경우가 오래 걸리는데, 이것은 산화반응이 온도가 높은 경우에 촉진되는 결과로 해석할 수 있다. 그림 3의 결과에서 보면 이송자의 농도가 낮은 경우가 높은 이동도를 보이는데, 이것은 규소반도체 등 일반적인 반도체에서 보여주는 현상과 유사한 형태로, 높은 이송자 농도에서 높은 전도도를 보이는 산화물반도체의 결과[13]와는 상반된 현상이다.

4. 결론

Cu₂O분말을 사용한 진공열증착 방법으로 산화구리 박막을 성막하고 열처리 조건을 변경하여 변화되는 박막의 특성을 조사하였다. 열처리 전의 박막은 높은 이송자농도와 낮은 이동도를 가지는 n-형 전도특성을 보였다. 이는 구리 성분의 석출에 의한 결과로 해석된다. 진공열처리에 의해서는 n-형 전도특성이 변화하지 않고 이송자농도도 유사하게 유지되었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 이동도가 높아지는 것은 비정질박막에서 다결정박막으로의 상변화의 진행에 따른 결과로 설명할 수 있다. 대기열처리에 의해서 n-형 전도특성이 p-형 전도특성으로 변화되는데, 이는 산소공급과 열처리에 의한 산화반응의 결과로 해석할 수 있다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 10¹⁶ cm⁻³ 정도의 이송자농도 및 5 cm²V⁻¹sec⁻¹ 이상의 Hall이동도를 얻을 수 있었는데, 이는 TFT의 활성층으로 적용가능한 수준이다. 본 연구의 결과물을 p-채널 산화물반도체 TFT에 적용할 수 있을 것으로 판단되어 후속연구를 진행하고 있다.

참고문헌

- [1] J. Jeong, J. Jeong, H. Yang, T. Ahn, M. Kim, K. Kim, B. Gu, H. Chung, J. Park, Y. Mo, H. Kim, H. Chung, "12.1-in. WXGA AMOLED display driven by InGaZnO thin-film transistors", *J. Soc. Inf. Disp.*, vol. 17, pp. 95-100, 2009.
- [2] J. Lee, D. Kim, D. Yang, S. Hong, K. Yoon, P. Hong, C. Jeong, H. Park, S. Kim, S. Lim, S. Kim, "World's Largest (15-inch) XGA AMLCD Panel Using IGZO Oxide TFT", *Proc. Soc. Inf. Disp.*, vol. 39, pp. 625-628, 2008.
- [3] C. Kim, S. Kim, J. Lee, J. Park, S. Kim, J. Park, E. Lee, J. Lee, Y. Park, J. Kim, S. Shin, U. Chung, "Amorphous hafnium-indium-zinc oxide semiconductor thin film transistors", *Appl. Phys. Lett.* vol. 95, 252103, 2009.
- [4] D. Lee, Y. Chang, G. Herman, C. Chang, "A General Route to Printable High-Mobility Transparent Amorphous Oxide Semiconductors", *Adv. Mater.*, vol. 19, pp. 843-847, 2007.
- [5] M. Grover, P. Hersh, H. Chiang, E. Kettnering, J. Wager, D. Keszler, "Thin-film transistors with transparent amorphous zinc indium tin oxide channel layer", *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 40, pp. 1335-1338, 2007.
- [6] P. Barquinha, A. Pimentel, A. Marques, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, "Effect of UV and visible light radiation on the electrical performances of transparent TFTs based on amorphous indium zinc oxide", *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, pp. 1756-1760, 2006.
- [7] S. Park, C. Hwang, M. Ryu, S. Yang, C. Byun, J. Shin, J. Lee, K. Lee, M. Oh, S. Im, "Transparent and Photo-stable ZnO Thin-film Transistors to Drive an Active Matrix Organic-Light-Emitting-Diode Display Panel", *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 678-682, 2009.
- [8] A. Suresh, S. Novak, P. Wellenius, V. Misra, J. Muth, "Transparent indium gallium zinc oxide transistor based floating gate memory with platinum nanoparticles in the gate dielectric", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, 123501, 2009.
- [9] B. Yao, L. Guan, G. Xing, Z. Zhang, B. Li, Z. Wei, X. Wang, C. Cong, Y. Xie, Y. Lu, D. Shen, "P-type conductivity and stability of nitrogen-doped zinc oxide prepared by magnetron sputtering", *J. Lumin.*, vol. 122-123, pp. 191-194, 2007.
- [10] Y. Ogo, H. Hiramatsu, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Kimura, M. Hirano, and H. Hosono, "Tin monoxide as an s-orbital-based p-type oxide semiconductor: Electronic structures and TFT application", *Phys. Status Solidi A*, vol. 206, pp. 2187-2191, 2009.
- [11] Y. Ogo, H. Hiramatsu, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, "p-channel thin-film transistor using p-type oxide semiconductor, SnO", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, 032113, 2009.
- [12] D. Scanlon, B. Morgan, and G. Watson, "Acceptor Levels in p-Type Cu₂O: Rationalizing Theory and Experiment", *Phys. Rev. Lett.*, vol. 103, 096405, 2009.
- [13] A. Takagi, K. Nomura, H. Ohta, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, "Carrier transport and electronic structure in amorphous oxide semiconductor, a-InGaZnO₄", *Thin Solid Films*, vol. 486, pp. 38-41, 2005.

이 호 년(Ho-Nyeon Lee)

[정회원]



- 1997년 7월 : 한국과학기술원 물리학과 (이학박사)
- 1997년 9월 ~ 2001년 6월 : 하이닉스 선임연구원
- 2001년 7월 ~ 2004년 3월 : 하이디스테크놀로지 책임연구원
- 2004년 4월 ~ 2006년 8월 : 삼성종합기술원 수석연구원
- 2006년 9월 ~ 현재 : 순천향대학교 전자정보공학과 조교수

<관심분야>

디스플레이 소자, 박막태양전지

송 병 준(Byeong-Jun Song)

[준회원]



- 2010년 2월 : 순천향대학교 정보기술공학부 (공학사)
- 2010년 9월 ~ 현재 : 순천향대학교 전기로봇공학과 석사과정

<관심분야>

디스플레이 소자, 산화물반도체 박막트랜지스터