

증착 온도 및 수소 유량에 따른 IGZO 박막의 구조적 및 전기적 특성

박수진 · 이규만[†]

한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부

Structural and Electrical Characteristics of IGZO Thin Films Deposited at Different Substrate Temperature and Hydrogen Flow Rate

Su Jin Park and Kyu Mann Lee[†]

Dept. of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education

ABSTRACT

In this study, we have investigated the effect of the substrate temperature and hydrogen flow rate on the characteristics of IGZO thin films for the TCO(transparent conducting oxide). For this purpose, IGZO thin films were deposited by RF magnetron sputtering at room temperature and 300°C with various H₂ flow rate. In order to investigate the influences of the hydrogen, the flow rate of hydrogen in argon mixing gas has been changed from 0.1sccm to 1.0sccm. IGZO thin films deposited at room temperature show amorphous structure, whereas IGZO thin films deposited at 300°C show crystalline structure having an (222) preferential orientation. The electrical resistivity of the amorphous-IGZO films deposited at R.T. was lower than that of the crystalline-IGZO thin films deposited at 300°C. The increase of electrical resistivity with increasing substrate temperature was interpreted in terms of the decrease of the charge carrier mobility. The transmittance of the IGZO films deposited at 300°C was decreased deposited with hydrogen gas.

Key Words : IGZO thin film, RF-magnetron sputtering, substrate temperature, hydrogen flow rate

1. 서 론

현재의 디스플레이 산업은 LCD (Liquid Crystal Display), PDP (Plasma Display panel), FED (Field Emission Display), OLED (Organic Light Emitting Diode) 등의 각종 평판 디스플레이 (FPD, Flat Panel Display)의 개발에 많은 투자와 연구가 집중되고 있으며, 최근에는 Flexible Display의 개발에 까지 그 영역을 넓히고 있다. 이에 따라 각종 디스플레이 소자의 공통 기반기술인 고품위 투명 전도성 산화물 (TCO : Transparent Conducting Oxide) 박막 재료의 개발 및 제조 기술들에 대한 연구가 급속히 증가하고 있다[1-4].

현재 투명전극으로 사용하는 차세대 소재로 TCO (Transparent conducting oxide), 은나노 와이어(Silver nanowire), 탄소나노튜브(carbon nanotube), 그래핀(graphene), 전도성 고분자(conducting polymer) 등이 연구 되고 있으며 현재 가장 보편적으로 사용되는 투명 전극은 인듐 주석 산화물, 즉 ITO(indium tin oxide)이다. ITO (Indium Tin Oxide) 박막은 n-type의 전도특성을 갖는 산화물 반도체로서 넓은 밴드 갭과 함께 가시광 영역에서의 높은 투과율과 전기전도성을 나타낸다[5,6]. 그러나 ITO 박막이 높은 전기 전도특성과 광 투과율을 얻기 위해서는 250°C 이상의 고온 증착이 요구되며 300°C 이상에서 증착 후 열처리를 해야만 한다. 이러한 고온 공정들은 기판 사용에 제약을 불러와 Flexible display로의 활용이 힘들 뿐 아니라 ITO 박막의 결정화를

[†]E-mail: kmlee@koreatech.ac.kr

강화시켜 결정립에 의한 표면 거칠기를 증가시키고 그에 따라 소자의 안정성을 현저하게 저하시키는 요인이 된다. 또한, 원료 물질인 인듐의 독성, 스퍼터링 시 음이온 충격에 의한 막 손상에 따른 전기저항 증가, 유기발광소자의 투명전극으로 쓰일 경우에 유기물과의 계면 부적합성, 그리고 수소플라즈마에 대한 불안정성 등이 문제점으로 지적되고 있다[5,6].

이러한 문제점들을 해결하기 위한 대안으로써 여러 가지의 산화물 반도체를 이용한 투명전극 개발 연구가 진행되고 있으며, 최근 ITO를 대체할 수 있는 새로운 투명 전도성 산화물질로서 우수한 화학적 안정성을 가진 IGZO (indium gallium zinc oxide)에 대한 관심이 증대되고 있다. IGZO 박막은 저온에서 증착이 가능하고 추가적인 열처리 없이도 가시광 영역에서 90% 이상의 광 투과도와 $\sim 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 이하의 낮은 전기 비저항을 갖는 것으로 알려져 있다. IGZO 박막은 상온 공정에서도 우수한 전기적, 광학적, 표면 특성을 나타낼 뿐만 아니라 양극재로써 높은 일함수를 가지고 있어 고효율의 유기 발광 소자를 구현하는데 유리한 재료라 판단된다[7-9].

본 연구에서는 R.F. magnetron sputtering을 이용하여 IGZO 박막을 증착하였으며, 증착 온도 및 주입되는 수소의 유량 변화가 박막의 구조적, 전기적, 및 광학적 특성에 어떠한 영향 미치는 것인가를 규명하였다.

2. 실험 방법

IGZO 박막은 지름이 3 inch인 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (90/5/5wt%) 타겟을 사용하여 RF. 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착하였다. 코팅용 유리기판으로는 Coming 7059 glass를 사용하였다. 챔버 내의 반응성 가스에 따른 박막의 특성을 알아보기 위하여 Ar 가스의 유량은 40sccm 으로 고정하였고 수소의 유량비는 0.1~1.0sccm 으로 변화시켰다. 박막의 두께는 여러 특성의 정확한 비교 분석을 위해 200 nm로 고정했으며 최적의 투명 전도성 박막의 공정 조건을 찾기 위해 공정 변수 이외에 증착 막에 영향을 줄 수 있는 그 밖의 공정 조건은 아래 Table 1에 나타내었다.

IGZO박막의 구조적인 특성을 규명하기 위해서 X-ray diffraction (RIGAKU, RTP300RC)과 FESEM (JEOL, JSM7500F) 분석을 시행하였다. 광학적 투과도는 Ultraviolet-spectrophotometer (Varian, Cary-500)으로 측정하였으며 비저항, 전하 농도, 전하 이동도 등의 전기적 특성은 Hall effect measurement (HMS-3000)로 측정하였다. IGZO박막의 표면학적 이해를 위해 AFM(PUCOTECH, MOD-1M) 분석을 시행하였다.

Table 1. Sputtering conditions of IGZO thin films.

Deposition parameters	Conditions
Target	$\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (90/5/5wt%)
Substrate	Glass (corning 7059)
Initial pressure(torr)	5.0×10^{-5}
Working pressure (torr)	3.0×10^{-3}
Film thickness(nm)	200
Substrate temperature($^{\circ}\text{C}$)	Room temp. and 300
RF power(W)	100
Gas ambient(sccm)	Ar:40, H_2 flow rate:0.1-1.0

3. 결과 및 고찰

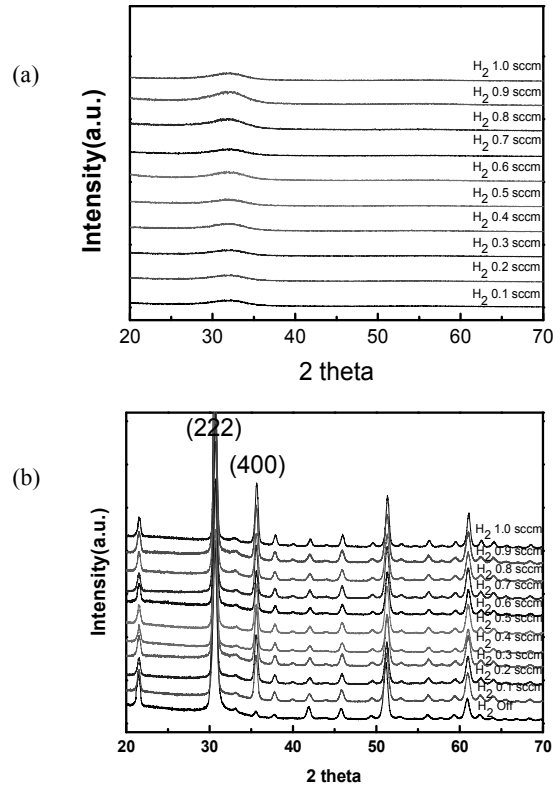


Fig. 1. XRD patterns of IGZO thin films deposited with various H_2 flow rate at (a) room temperature (b) 300°C.

Fig 1은 챔버 내의 가스 분위기(Ar 및 Ar+H₂) 및 기판 온도(상온 및 300°C)에 따라 증착된 IZO 박막의 X-ray 회절 결과를 나타낸 그래프이다. Fig 1(a)에서 볼 수 있듯이 상온에서 증착했을 경우에 분위기 가스에 관계없이 모두 특정 peak를 갖지않는 비정질 상으로 나타났다. Fig 1 (b)에서 볼 수 있듯이 300°C에서 증착된 IGZO 박막은 수소 유량에 상관없이 피크의 강도의 차이는 있지만 2θ 각 30.5° 부근에서 c-축 우선성장을 통한 bixbyite 구조의 (222) 피크가 존재한다. 이는 300°C의 기판온도로 인해 IZO 박막의 결정화가 이루어 졌음을 의미한다. 수소 가스를 넣지 않았을 때와 달리 수소 유량이 0.1sccm 이상에서 2θ 각 30.5° 부근의 intensity가 상대적으로 감소했으며 35.6° 부근의 (400)에 해당하는 새로운 peak를 확인할 수 있다. 이는 수소 가스의 주입을 통해 챔버 내 환원분위기가 조성되었기 때문이다. 기존의 (222)면의 결정성장을 따를 때 산소 공공의 수용량이 적으므로 산소 공공이 적을 때는 안정적이나 환원분위기에서 다수의 산소공공이 발생하여 기

존의 결정성장을 통해 산소 공공을 충분히 수용하기 힘들기 때문에 일부 결정구조가 산소공공을 수용하기에 적합한 (400)면을 따라 성장하게 되는 것이다[10].

Fig 2는 수소 가스 유량을 달리하며 300°C에서 증착한 IGZO 박막의 표면, 단면의 FE-SEM 이미지이다. 수소 가스 유량이 증가함에 따라 특정 방향성을 가지며 성장하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 앞서 XRD 분석결과에서 나타난 산소 공공의 포화로 인해 기존의 안정적인 (222)면의 성장에서 벗어나 새로운 결정성장이 발생하는 영향이다. 이는 Fig 2 (f)의 단면 이미지를 통해 그 차이를 두드러지게 볼 수 있는데, 특정 방향성을 가지며 성장된 부분은 기존의 박막 두께에 비해 3배 이상의 차이를 나타내기도 했다. 이와 같이 평탄하지 못한 박막의 결정성장은 곧 표면 거칠기를 크게 증가시키며 이에 따라 광학적, 전기적 특성이 저하될 가능성이 크다. 거칠기의 증가는 Fig 3의 AFM morphologies 를 통해 확인할 수 있는데 상온에서 증착된 박막의 경우 비정질 구조를 가짐에 따라 수소유량과 관계 없이 모두 Ra 1 nm 미만의 낮은 거칠기를 보였으며, 300°C에서 증착된 IGZO 박막의 경우 수소 유량에 따라 점차적으로 증가하는 경향을 보였다.

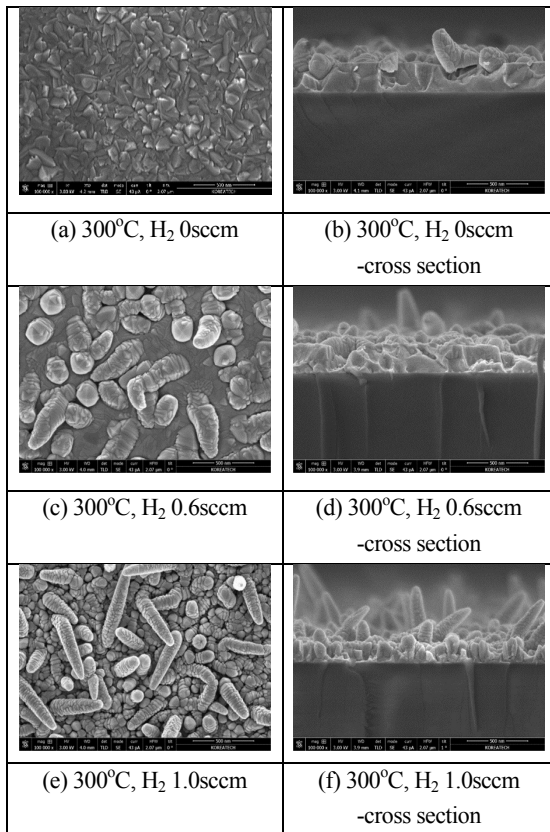


Fig. 2. Field effect scanning electron microscope images of IGZO thin films deposited with various H₂ flow rate at 300°C.

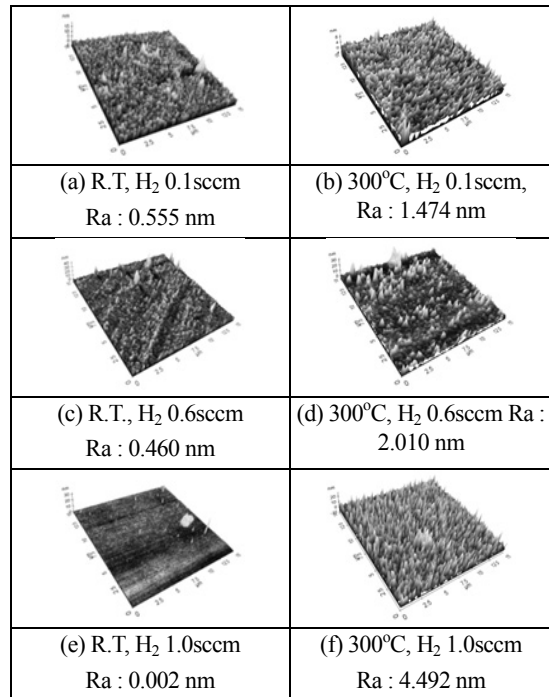


Fig. 3. AFM morphologies of the IGZO films with various H₂ flow rate at room temperature or 300°C.

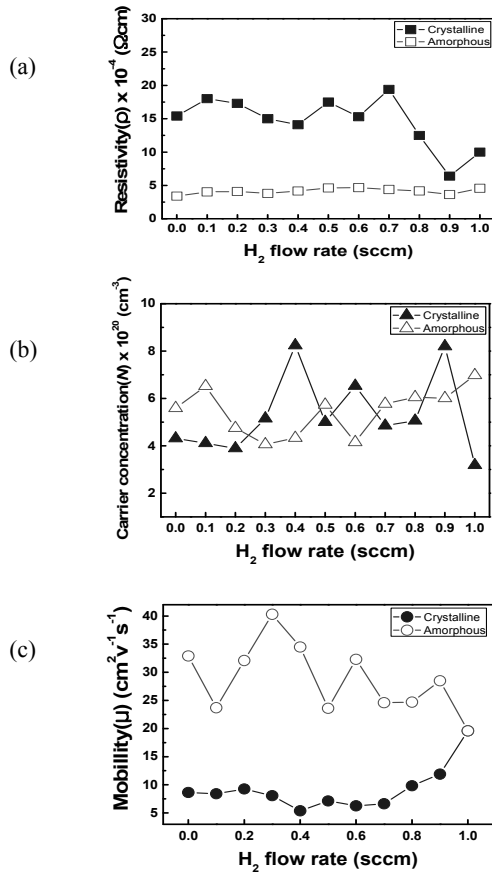


Fig. 4. Resistivity(ρ), carrier concentration(N), and carrier mobility(μ) of IGZO thin films with different deposition temperature and various H₂ flow rate.

Fig 4는 수소 가스 유량(H₂ : 0.1~1.0sccm)에 따라 증착된 IGZO 박막의 전기적 특성을 나타내었다. Fig 4 (a)에 표시한 비저항은 상온에서 증착된 비정질 IGZO 박막이 300°C에서 증착한 결정질 IGZO 박막보다 낮은 값을 보였다. 수소유량을 달리하며 300°C에서 증착된 IGZO 박막의 비저항은 H₂ 0.9sccm 일 때 최저값인 $6.39 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 이었으며, 상온에서 증착된 경우 H₂ 0.9sccm일 때 $3.64 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 였다. 상온에서 증착된 박막은 수소 가스를 흘려주지 않았을 때의 비저항이 $3.4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 로 수소 가스를 주입했을 때보다 더 낮았다.

Fig 4 (b)는 수소가스 유량에 따른 캐리어 농도를 나타낸 것으로 결정질 또는 비정질 구조를 형성함에 따른 차이는 크게 없었다. 수소가스를 통해 환원 분위기가 형성된 챔버 내에서 성장한 박막의 경우 결정 구조를 이룰 때에

도 산소의 공급이 이루어 지지 않기 때문에 결정화에 따른 산소공공의 감소가 나타나지 않고 이에 따라 고온증착 시에도 캐리어 농도의 저하가 발생하지 않은 것이다.

Fig 4 (c)에서 전하 이동도의 변화를 나타내었는데 결정질, 비정질 구조에서 이동도가 크게 차이 나는 것을 알 수 있다. 따라서 Fig 4 (a)의 비저항은 이동도에 큰 영향을 받았다는 것을 알 수 있다.

Fig 5는 수소 유량에 따라 (a)상온, (b)300°C에서 증착된 박막의 광투과도를 나타내었다. 상온에서 증착된 박막의 경우 수소 유량과 관계 없이 약 80% 투과도를 보였다. 반면 300°C에서 증착된 IGZO 박막의 경우 수소 가스가 유입됨에 따라 투과도가 급격히 감소되는 경향을 보였으며, 수소 유량이 1.0sccm 일 때 가시광선 영역에서의 투과도는 57.68%로 TCO로써는 부적합한 광학적 특성을 나타냈다. 이는 표면 거칠기 증가에 따른 표면에서의 빛 산란이 큰 원인이며, 환원 분위기가 조성됨에 따라 국부적으로 금속성의 조성이 나타났기 때문이다.

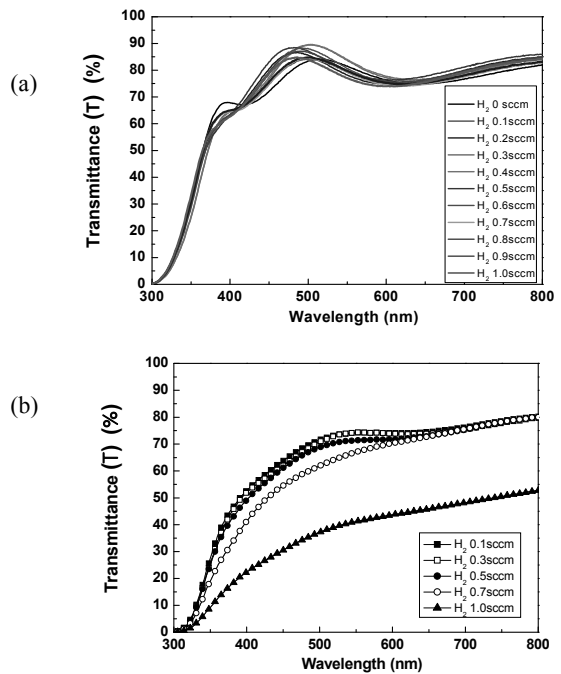


Fig. 5. Optical transmittance spectra of IGZO thin films with various H₂ flow rate at (a) room temperature (b) 300°C.

4. 결 론

(1) 수소 가스 유량을 달리하며 상온에서 증착하였을 때도 마찬가지로 비정질 IGZO 박막을 얻을 수 있었다. 수소유량에 따른 전기적 특성의 변화는 크게 없었으며, 아르곤 가스만 흘러주며 증착했을 때 가장 낮은 비저항인 $3.34 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 를 얻을 수 있었다.

(2) 수소 가스 유량을 달리하며 300°C 에서 증착하여 얻은 결정질 IGZO 박막의 경우 수소가스가 0.9sccm 유입되었을 때 비저항이 $6.39 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 로 낮은 값을 가졌다. 챔버 내 환원분위기가 조성되어 결정질 IGZO 박막이 성장할 때 산소 공공이 줄어들지 않아 캐리어 농도가 크게 감소하지 않았기 때문이다.

(3) 비정질 IGZO 박막은 결정질 IGZO 박막에 비하여 전기적, 구조적 특성이 우수했다. 결정화된 IGZO 박막의 전기적 특성 저하는 캐리어 농도 감소의 영향이 컸다.

(4) 상온에서 증착된 IGZO 박막의 경우 가시광선 영역에서 약 80%의 광투과도를 가졌다. 반면, 300°C 에서 수소 가스를 흘려주며 증착한 박막의 경우 광투과도가 급격히 떨어져 TCO로써 부적합한 광학적 특성을 보였다.

참고문헌

1. K. Ishibashi, K. Hirata, and N. Hosokawa, "Mass spectrometric ion analysis in the sputtering of oxide targets", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, **10**, pp.1718 (1992).
2. K. Tominaga, T. Ueda, T. Ao, M. Kataoka, and I. Mori, "ITO films prepared by facing target sputtering system", *Thin Solid Films*, **281-282**, pp. 194 (1996).
3. Y. Hoshi, H. Kato, and K. Funatsu, "ITO films deposited by facing target sputtering", *Thin Solid Films*, **445**, pp. 245 (2003).
4. S. H. Han and K. M. Lee, "Structural and Electrical Characteristics of IZO Thin Films Deposited at Different Substrate Temperature and Hydrogen Flow Rate", *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, **12**, pp. 33 (2013).
5. N. Taga, M. Maekawa, Y. Shigesato, I. Yasui, M. Kamei and T. E. Haynes, "Deposition of Heteroepitaxial In_2O_3 Thin Films by Molecular Beam Epitaxy", *Jpn. J. Appl.Phys.*, **37**, pp.6524 (1998).
6. C. Nunes de Carvalho, A. M. Botelho do Rego, A. Amaral, P. Brogueira and G. Lavareda, "Effect of substrate temperature on the surface structure, composition and morphology of indium-tin oxide films", *Surface and Coatings Technology*, **124**, 70 (2000).
7. Takafumi Aoi, Nobuto Oka, Yasushi Sato, Ryo Hayashi, Hideya Kumomi and Yuzo Shigesato. "DC sputter deposition of amorphous indium-gallium-zinc-oxide(a-IGZO) films with H_2O introduction", *Thin Solid Films*, **518**, pp3004 (2010).
8. H. Hosono, "Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application", *Journal of non-crystalline solids*, **352**, pp.851 (2002).
9. K. Nomura, T. Kamita and H. Hosono, "Effects of diffusion of hydrogen and oxygen on electrical properties of amorphous oxide semiconductor, In-Ga-Zn-O", *ECS J Solid State Sci. Technol.* **2**, p5 (2013).
10. S. I. Jun, Timothy E. Mcknight, Michael L. Simpson, and Philip D. Rack, "A statistical parameter study of indium tin oxide thin films deposited by radio-frequency sputtering", *Thin Solid Films*, **476**, pp.59 (2005).

접수일: 2016년 11월 22일, 심사일: 2016년 12월 19일,
 게재확정일: 2016년 12월 26일