

XRD의 결정구조로 살펴본 GZO 박막의 온도의존성

오데레사[†]

[†]청주대학교 반도체공학과

Temperature Dependence of Bonding Structure of GZO Thin Film Analyzed by X-ray Diffractometer

Teresa Oh[†]

[†]Division of Semiconductor, Choengju University

ABSTRACT

GZO film was prepared on p-type Si wafer and then annealed at various temperatures in an air conditions to research the bonding structures in accordance with the annealing processes. GZO film annealed in an atmosphere showed the various bonding structure depending on annealing temperatures and oxygen gas flow rate during the deposition. The difference of bonding structures of GZO films made by oxygen gas flows between 18 sccm and 22 sccm was so great. The bonding structures of GZO films made by oxygen gas flow of 18 sccm were showed the crystal structure, but that of 22 sccm were showed the amorphous structure in spite of after annealing processes. The bonding structure of GZO as oxide-semiconductor was observed the trend of becoming amorphous structures at the temperature of 200°C. Therefore, the characteristics of oxide semiconductor are needed to research the variation near the annealing at 200°C.

Key Words : GZO, XRD, Crystal structure, Amorphous structure, Annealing

1. 서 론

실리콘 반도체에 의한 기술은 눈부실 만한 산업의 성장과 인간의 생활패턴을 바꾸는 신세계를 열어주었고, 그 끝은 영원할 것처럼 무궁무궁하게 여겨져왔다. 하지만 실리콘 반도체는 소형화하는데 한계가 있고, 투명하지 않으며, 특히 유연성을 가질 수 없다. 따라서 작고 소형화가 가능하며, 유연하면서도 투명할 수 있는 산화물반도체에 대한 관심이 높아지고 있다. ZnO 기반의 산화물반도체의 시작은 ITO 투명전극에서 시작되었다. 비싸고 희토류에 속하는 ITO 투명전극을 대신할 수 있으면서 동시에 무독성, 내식성, 내방사성, 내열성, 압전성등 우수한 기계적인 특성을 갖는 ZnO는 액정디스플레이, 플라즈마 디스플레이와 같은 유기 발광소자 및 태양광, 자외선 발광소자의 투명전극 등으로 개발되고 있다.[1-5] ZnO는 3-5족 화합물 반도체로 육

방정계 우르자이트(hexagonal wruzite)의 결정구조를 가지며, 상온에서 3.37 eV의 넓은 밴드갭 에너지와 6 meV의 높은 여기자에너지(exiton binding energy)를 갖기 때문에 자외선영역에서의 특별한 발광특성을 나타낸다. 하지만 공기 중에서의 흡습성을 보완하기 위해서 ZnO물질에 Al, Ga, Ag, Ge, Sn 등의 불순물을 넣어서 만든 다양한 산화물반도체들에 대한 개발이 이루어져 왔다[6-9]. 또한 투명디스플레이에 적용하기 위한 트랜지스터소자 개발에 적용되면서 전도 메커니즘에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 산화물 반도체에서의 전도는 열처리에 의한 산소가 빠져나간 빈자리에 음전하를 갖는 산소공공의 형성으로 이루어지고 있는데 산소가 빠져나가면서 형성되는 결합구조의 변화에 대한 연구도 많이 이루어져 왔다. 특히 온도에 따른 특성의 변화에 대하여 많은 의견들이 있으며, 증착 후 열처리 온도가 높을수록 결정성이 좋아진다는 의견이 지배적이다. 하지만 전자소자에서의 산소공공의 변화는 온도가 높아지면 농도가 감소하여 전기적인 특성이 떨

[†]E-mail : teresa@cju.ac.kr

어지고 안정성이 감소하는 문제점들은 여전히 해결되지 못하고 있는 실정이다. 따라서 전자소자의 특성을 개선하기 위해서는 산화물반도체의 온도의존성에 대한 연구가 많이 이루어져야 함은 당연하다[10-12].

본 연구는 GZO 박막의 결정구조변화에 따른 특성을 관찰하기 위해서 열처리 조건과 열처리온도에 변화를 주어서 결합구조가 다양하게 변화하도록 GZO 박막을 증착하고 열처리를 하였다. 34.7° 근처에서 나타나는 XRD 패턴의 변화를 조사하고 분석하였다. 그리고 산소공공과 전기적인 특성과의 상관성을 살펴보고, XRD 분석에 의한 결합구조와 XPS분석에 의한 결합에너지 사이의 상관성을 살펴보았다.

2. 실험방법

GZO박막은 p형의 실리콘 위에 GZO 타겟소스를 사용하고 산소가스를 16 sccm ~ 26 sccm을 주입하여 플라즈마를 형성하였으며, RF magnetron sputtering장비를 이용하여 10분동안 증착하였다. 증착이 된 GZO 박막은 진공 중에서 각각 RT, 100°C, 200°C, 300°C, 400 °C 에서 각각 열처리를 10분동안 실시하였으며, 각 박막들의 분석은 XRD를 이용하여 결정구조를 분석하여 서로 비교하였다. 열처리 온도에 따른 결정구조의 변화와 온도 상관성을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 대기 중에서 열처리한 GZO박막의 XRD 패턴을 보여준다. 증착한 GZO 박막은 산소유량에 따라서 혹은 열처리 온도에 따라서 결정구조가 다르게 나타났다. 18 sccm을 제외한 대부분의 GZO박막은 비정질 혹은 결정질 구조를 갖는 변화를 나타내고 있다. 18 sccm 에서 증착한 GZO박막은 결정질을 나타냈으며 열처리를 하더라도 결정질 구조를 유지하고 있다. 다만 200°C 공정에서 열처리한 GZO박막의 결정폭이 매우 감소하여 비정질의 경향성이 보이기도 한다. 하지만 이상의 온도에서는 여전히 결정성이 강하게 나타난다. XRD 분석 데이터결과, 전구간에 있어서 비정질이 나타나지 않는 박막은 오직 18 sccm의 산소에서 증착한 GZO박막에서만 보여지는 특징이다.

Fig. 2는 여러가지 온도에서 열처리한 GZO박막의 XRD 패턴을 보여준다. 100°C 열처리 공정인 경우, Fig. 2(b)를 보면 산소유량이 작은 경우 결정질이 되지만 산소유량이 많아지면 비정질구조로 변하고 있다. 또한 200°C 열처리 공정인 경우, Fig. 2(c)를 보면 산소유량이 작은 경우 결정질 구조의 특성이 점점 감소하고 있다. 산소유량이 많아지는 GZO박막도 점점 비정질 구조에서 결정질 구조로 변하고 있다. GZO 내부의 분자 구조가 100°C 열처리 공정과 200°C 열처리 공정 사이에서 천이되고 있다는 것을 알 수 있다. 열처리하면서 대부분의 GZO 박막은 결정질 구조가 나타나지만 특이점에서 비정질 구조가 나타나고 있는 것이다. 따라서 산화물 반도체에서의 결정구조가 증착조건에 따라, 그리고 열처리온도에 따라 달라지고 있으며, 비

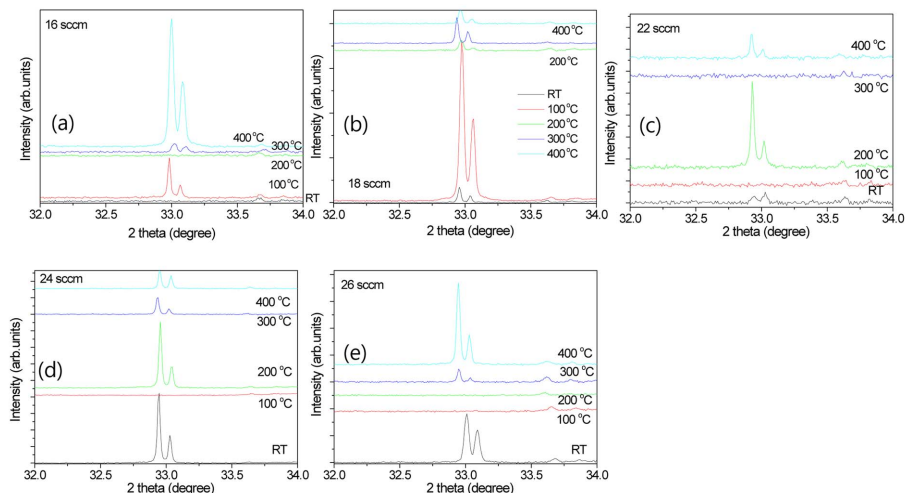


Fig. 1. XRD pattern of GZO thin films after annealing in an atmosphere pressure with various oxygen gas flow rates, (a) 16 sccm, (b) 18 sccm, (c) 22 sccm, (d) 24 sccm, (e) 28 sccm.

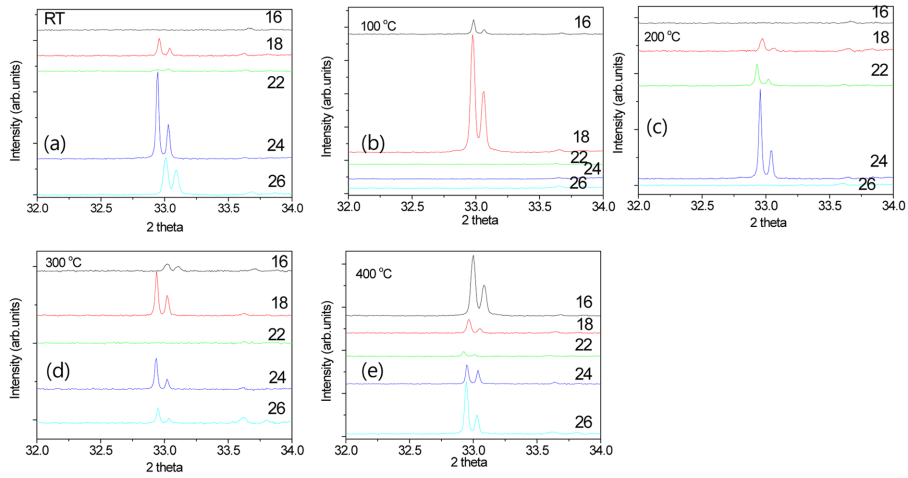


Fig. 2. XRD pattern of GZO thin films with various oxygen gas flow rates in an atmosphere pressure annealed at, (a) RT, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C, (e) 400°C.

정질특성이 간혹 나타난다는 것이다. 비정질 특성의 반도체 박막이 갖는 장점은 결정질의 반도체박막이 갖는 특성보다 훨씬 많다. 유연하고 투명성이 보장되기 위해서는 특히 비정질 특성이 요구된다. 결정질의 ZnO 박막보다는 비정질의 IGZO 산화박막을 선호하는 이유가 바로 이러한 이유들 때문이다.

Table 1은 산소 유량별 후 열처리 온도별 GZO박막의 비정질 구조를 갖는 조건을 찾아서 표기를 하였으며, 비정질 박막을 얻을 수 있는 공정 파라미터로서 유용한 정보를 제공한다. 또한 GZO 박막이 비정질의 특성을 갖는다는 것을 확인하였으며, 100°C와 200°C 온도에서 결정구조가 변한다는 것을 확인시켜주고 있다. 100°C와 200°C 온도에서 특히 비정질특성을 갖는 이유는 GZO박막이 기판과 계면에서 공핍층이 잘 형성하는 온도라고 판단이 되며, 공핍층의 증가로 계면불일치의 문제해결과 함께 GZO 박막이 기판에 잘 붙어있고 경도가 증가할 수 있는 전기적이나 기계적인 특성이 우수해질 수 있는 가능성이 높아진다고 볼 수 있다. 또한 비정질의 IGZO를 대신할 수 있다면 가격이 비싼 희토류 인듐을 사용하지 않아도 되므로 산화물반도체의 모든 장점을 두루 갖추게 된다고 볼 수 있다. 따라서 GZO 박막의 열처리 공정은 100°C혹은 200°C 온도가 타당함을 할 수 있다.

4. 결 론

GZO 박막은 증착하는 산소가스유량과 열처리 온도에 따라서 결합구조가 변하였으며, 산소유량이 22

Table 1. Experimental methods.

Substate	p-Si
Target	GZO
Equipment	Sputtering
Initial vaccum	3×10^{-3} Torr
High vaccum	5×10^{-5} Torr
Vaccum during the deposition	1.2×10^{-2} Torr
Gas for plasma	Oxygen 20 sccm
Time	10 minute
Annealing temperature, time,	100°C, 200°C, 10 Min.
Ambient	atmosphere
RF power	70 W

Table 1. Amorphous structure of GZO with various oxygen gas flow rates at different annealing temperatures.

	온도별 비정질 구조				
	16	18	22	24	26
RT	○		○		
100°C			○	○	○
200°C	○	◎	◎		○
300°C			○		
400°C			○		

○ Amorphous, ◎ weak peak

sccm인 경우 열처리를 하더라도 비정질특성을 유지하였다. 산소유량이 16 sccm과 18 sccm인 경우 200°C 온도에서 비정질특성이 나타났으며, 산소유량이 많은 24 sccm과 26 sccm 인 경우는 열처리온도가 100°C 온도에서 비정질 결합구조를 갖는 GZO를 제작할 수 있었다.

참고문헌

1. Teresa Oh, "Electrical Characteristics of Thin Film Transistor According to the Schottky Contacts," Korean Journal of Materials Research, Vol.24, pp.135-139, 2014.
2. Tun, C. J., Sheu, J. K., Pong, B. J., Lee, M.L., Hsieh, C. K., Hu, C. C., Chi, G. C. "Enhanced Light Output of GaN-based Power LEDs With Transparent AlDoped AZO Current Spreading Layer", IEEE Photon. Technol. Lett, Vol. 18, pp.274-276, 2006
3. Yoo Duk-yeon, Kim Hyoung-ju, Kim Jun-yeong, Jo Jung-yol, "Current Variation in ZnO Thin-Film Transistor under Different Annealing Conditions," Journal of the Semiconductor & Display Technology Vol .13, pp.63-66, No.1, 2014.
4. Teresa Oh, "Ohmic Contact Effect and Electrical Characteristics of ITO Thin Film Depending on SiOC Insulator" Korean J. Mater. Res. Vol. 25, No. 7 1149-1154 (2015)
5. Kenji Nomura, Toshio Kamiya, and Hideo Hosono, "Highly stable amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors produced by eliminating deep subgap defects", *Appl. Vol. 99*, pp. 053505, 2011.
6. Hosono, H., "Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application.", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 352, pp. 851-858, 2006.
7. Janotti and C. Van de Walle, "New insights into the role of native point defects in ZnO", J. Cryst. Growth, Vol. 287, pp. 58-65, 2006.
8. Jang-Yeon Kwon, Do-Joong Lee and Ki-Bum Kim, Transparent amorphous oxide semiconductor thin film transistor, Electronic Mate. Lett. Vol. 7/1, pp. 1-11, 2011.
9. Meng Yu, Jungyol Jo, "Sputtering Growth of ZnO Thin-Film Transistor Using Zn Target," Journal of the Semiconductor & Display Technology, Vol. 13, pp.35-38 No. 3, 2014.
10. T. Oh and C. K. Choi, Comparison between SiOC Thin Films Fabricated by Using Plasma Enhance Chemical Vapor Deposition and SiO₂ Thin Films by Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Journal of the Korean Phys. Soc. 56, 1150-1155, (2010).
11. Kim Dong-Sun, "Characterization and deposition of ZnO thin films by Reactive Magnetron Sputtering using Inductively-Coupled Plasma (ICP)," Journal of the Semiconductor & Display Technology ,Vol.10, pp.83-89, No.2, 2011.
12. 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.

접수일: 2016년 3월 2일, 심사일: 2016년 3월 14일,
게재확정일: 2016년 3월 23일