

열처리 방식에 따른 실리콘 산화아연 박막의 물성 분석

이상혁\*, 전현식\*, 박진석\*  
한양대학교 전자시스템공학과\*

Characterization of Silicon-Zinc-Oxide films by thermal annealing methods

Sang-Hyuk Lee\*, Hyun-Sik Jun\*, Jin-Seok Park\*  
Department of Electronic Systems Engineering, Hanyang University\*

**Abstract** - Silicon zinc oxide (SZO) thin films were deposited via co-sputtering. Two kinds of post-treatment, furnace annealing and hot pressing, were carried out on the deposited SZO films. The effects of the post-treatment on the chemical bond and surface roughness of the deposited SZO films were analyzed as functions of the post-treatment conditions that were used. It was observed from the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results that the amount of Si-O bonds in the SZO film drastically increased after the low-temperature furnace annealing. The experiment results showed that the hot pressing method would be favorable as it could improve the electrical characteristics of the SZO-TFTs.

었고, 균일한 박막 증착을 위하여 증착시 4 rpm의 속도로 기판을 회전시키며 SZO 박막을 150nm 두께로 증착하였다. SZO 박막의 증착조건으로는 ZnO 및 Si 타겟의 RF 전력을 각각 100W 및 60W, 증착시 압력 1.34 Pa, Ar 및 O<sub>2</sub> 가스의 유입량은 각각 60sccm 및 0.2sccm 등으로 고정하였다. 제작된 SZO 박막은 furnace(Intec, TF-500H) 및 hot-pressing(Ocean science, COAD 1006) 을 활용하여 열처리를 수행하였다.

1. 서 론

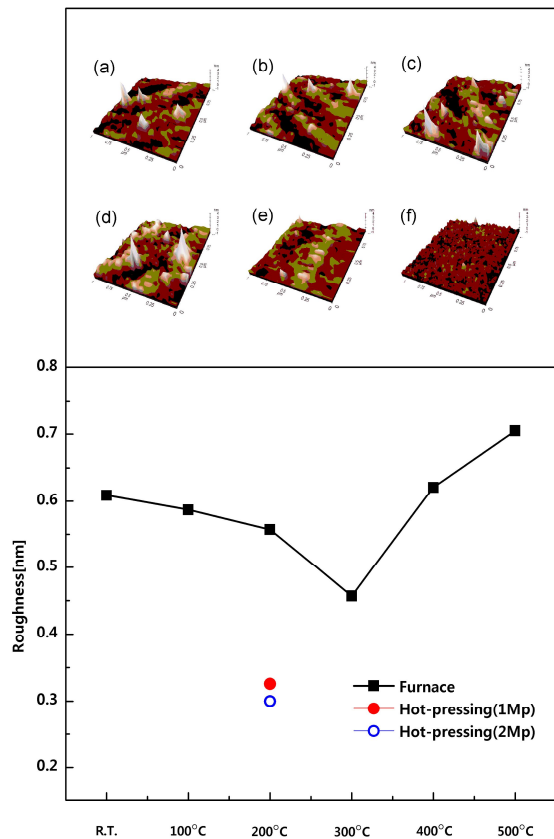
산화물 박막 트랜지스터 (thin film transistor, TFT) 는 비정질 실리콘 TFT보다 전자 이동도가 10배 이상 높고 (10cm<sup>2</sup>/Vs), 가시광선 영역 (400-800nm) 에서 높은 광투과율을 가지고 있어 투명 박막을 형성할 수 있다. 또한 대면적에서도 TFT 특성의 균일도를 유지한다. 그래서 비정질 실리콘과 저온 다결정 실리콘 TFT를 대체할 TFT로 산화물 TFT가 활발히 연구 되고 있다[1]. 특히, ZnO는 대체가능성이 가장 높은 산화물 TFT 물질중 하나로 ZnO를 기반으로 하여 다양한 도핑, 열처리, 플라즈마 처리와 같은 방법을 통하여 박막의 특성 향상을 위해 다양한 시도가 이루어지고 있다. ZnO 물질의 장점은 넓은 밴드갭 (3.3-3.4 eV) 물질로 광학적 특성 (>85%) 이 매우 우수하며, 이동도가 매우 높고, 높은 on/off 전류비, 그리고 상온에서 증착할 수 있다는 점을 들 수 있다. 가장 널리 활용되고 있는 산화물 활성층 물질은 인듐이 도핑된 indium-zinc-oxide (IZO) 및 indium-gallium-zinc-oxide (IGZO)와 같은 물질이다[2, 3]. 하지만 IGZO TFT의 박막을 구성하는데 가장 결정적인 역할을 하는 인듐 (indium, In) 은 세계적으로 매장량이 매우 적은 희토류 금속으로서, 상용화 하기엔 실용성이 많이 떨어진다. 따라서 In을 배제한 Al, Ga, Si 등 도핑 (doping) 에 의해 적절한 전기적 특성을 확보하려는 연구가 진행되고 있다[4-7]. 또한, oxide-TFT의 특성 향상을 위해 가장 빈번히 사용되고 있는 방법 중 하나는 열처리이다. 활발한 연구가 이루어지고 있는 IGZO 물질의 경우, furnace 열처리를 통해 향상된 전기적 특성 및 안정성을 확보할 수 있어 많은 연구에서 furnace 열처리가 필수적으로 이루어지고 있으며[8], Hot-pressing은 터치패널에 사용되는 CNT 및 graphene의 콘택 저항 향상 및 ZnO 기반 전계 효과 트랜지스터 (field-effect transistor, FET) 의 전극-활성층 사이의 콘택 저항을 향상시키기 위해 사용되고 있다[9]. 하지만, 비인듐 산화물인 SZO 박막 및 TFT에 대한 furnace 및 hot-pressing 열처리 효과에 대한 연구는 아직 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 In을 포함한 산화물 박막을 대체하기 위해 실리콘 타겟과 산화아연 타겟을 사용하여 다중 스퍼터링 방식으로 Si이 도핑된 산화아연 박막 (SZO) 을 증착하였으며, SZO 박막 및 TFT의 열처리 효과를 관찰하기 위해 furnace 및 hot-pressing 열처리를 수행하여 표면 거칠기 및 화학적 결합 변화를 비교 분석 하였다.

2. 본 론

2.1 실험 방법

SZO 박막은 Si (99.999%) 및 ZnO (99.999%) 타겟을 사용한 RF 마그네트론 다중 스퍼터링 방법으로 상온에서 유리 (Corning 1737) 및 저저항 (2 × 10<sup>-3</sup>Ωcm) Si기판위에 증착하였다. 이 때, 다중 스퍼터링 과정 동안에 발생할 수 있는 주파수 간섭 현상을 방지하기 위하여 ZnO 및 Si target에 인가한 a.c. 파워 소스의 주파수는 각각 13.56 MHz 및 12.56 MHz로 서로 다르게 설정하였다. 타겟 표면에서 발생할 수 있는 불순물의 오염을 방지하기 위하여 약 30분 동안 사전 스퍼터링 공정을 수행하

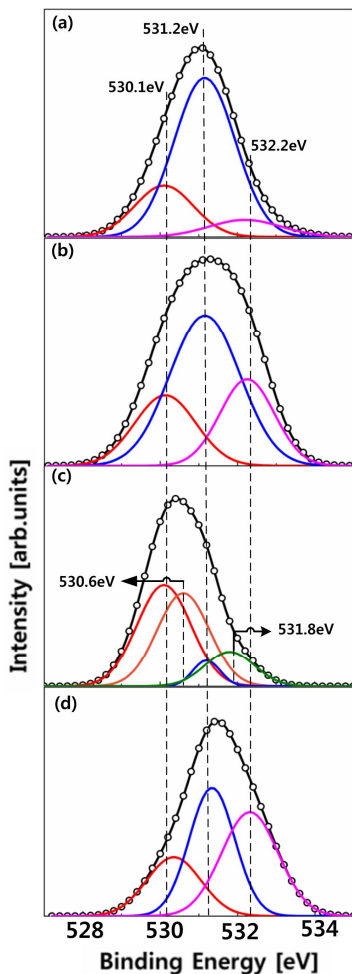


<그림 1> 열처리에 따른 SZO 박막의 표면 거칠기 : furnace [(a) as-dep, (b) 200°C, (c) 400°C, (d) 500°C] and hot-pressing [(e) 200°C, 1MPa, (f) 200°C, 2MPa]

Furnace 열처리는 석영 (quartz) 관에 샘플을 삽입하여 석영관 외부의 히터에서 열을 전달하는 방식이다. hot-pressing 장비는 furnace와 달리 가열된 기판을 샘플에 직접 접촉시켜 일정한 열과 압력으로 열처리를 수행하는 방식이다. 제작된 샘플에 Furnace 열처리를 상온에서 500°C까지 100°C 단위로 상승하였으며, 예열시간 30분 및 열처리 60분을 수행하였다. Hot-pressing 공정시 온도는 200°C, 압력은 1MP 및 2MP 으로 변화시켰으며, 예열시간 및 공정시간은 10초 및 30초로 각각 고정하였다. SZO 박막의 표면의 화학결합의 변화를 관찰하기 위하여 엑스레이 광전자 분광기 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Thermo, MultiLab 2000) 를 사용 하였고, 박막의 표면 형태 분석을 위해서 원자력 현미경 (atomic force microscopy, AFM, Park systems, XE-100)를 각각 사용하였다.

## 2.2 결과 및 고찰

Furnace 및 hot-pressing을 활용한 열처리 시 SZO 박막의 표면에 미치는 영향을 관찰하기 위해 AFM을 활용하여 열처리 후 SZO 박막의 표면 거칠기를 측정하여 그림 1에 나타내었다. Furnace 열처리의 경우 as-dep SZO 박막의 실험 거칠기 (Rq)는 0.61nm지만 열처리 온도가 증가함에 따라 300°C에서 Rq가 0.46nm까지 줄어들었다. 이는 열처리 과정에서 SZO 박막의 구조가 비정질 구조로 바뀌기 때문이다[10]. 하지만, 400°C 및 500°C에서는 Rq가 0.62 및 0.70nm로 각각 다시 상승하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 고온 열처리의 경우 구조가 다결정으로 다시 바뀌는 과정에서 발생한 현상으로 보인다[11]. Hot-pressing을 활용하여 열처리를 수행한 경우 200°C 1MP 및 2MP 조건에서 Rq가 각각 0.33 및 0.30nm로 나타났다. 이 결과는 hot-pressing을 수행하는 경우 furnace를 이용한 열처리보다 표면 거칠기가 감소될 수 있음을 의미한다. 그림 2는 furnace 열처리 및 hot-pressing을 수행한 이후 측정된 SZO 박막의 O 1s-state에 대한 XPS 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림 1(a)는 열처리를 하지 않은 as-dep 상태의 SZO 박막으로 Zn-O 결합 (530.1 eV), 산소 공공 (531.2 eV) 및 SiO<sub>x</sub> (x < 2.0, 532.2 eV)에 의해 나타나는 3가지 전형적인 피크를 관찰할 수 있다[12]. Furnace에서 200°C로 열처리를 수행한 그림 2(b)는 열처리 이전 상태의 그림 2(a)와 비교해 보았을 때, 산소 공공이 줄고 Zn-O 결합이 증가하였다. 이와 동시에, Si-O 결합이 증가한 것을 확인할 수 있는데, 이러한 화학 결합은 SZO 박막내 비저항을 증가시킨다[13]. 또한, 200°C 2MP 조건에서 hot-pressing을 수행한 경우 그림 2(d)에 나타냈듯이 200°C furnace 열처리의 경우와 비교하여 산소 공공의 감소와 및 Si-O 결합의 증가가 더 뚜렷하게 나타났다. 그림 2(c)는 500°C의 고온에서 열처리를 수행한 SZO 박막의 XPS 결과를 나타낸 것으로서 200°C의 열처리의 경우와는 달리 Si-O bonding이 거의 관찰되지 않았으며, 그대신 O-H bonding이 관찰되었다[14]. 또한, 530.6 eV에서 새로운 피크가 관찰되었는데, 이 피크는 Si이 고농도로 도핑된 SZO 박막에서 주로 나타나는 피크이다. 하지만 상기 설명한 결합 에너지의 경우 명확한 결합 형태를 확정하지 못한 상태이다[12].



〈그림 2〉 SZO 박막의 O 1s 상태 XPS 분석: (a) as-dep, (b) furnace(200°C), (c) hot-pressed(200°C, 2MPa), and (d) furnace(500°C)

## 3. 결 론

본 연구에서는 SZO 박막을 제작하고 furnace 및 hot-pressing 열처리에 따른 SZO 박막의 화학결합 및 표면거칠기 변화를 분석하였다. 200°C 저온에서 furnace 열처리를 수행한 경우 XPS 분석결과 SZO 박막에서 Si-O 결합이 증가하는 현상을 발견하였으며 박막의 비저항 증가에 기여할 것으로 사료된다. 동일한 온도에서 hot-pressing을 수행한 결과 furnace 열처리와 유사한 특성이 관찰되었다. 이는 hot-pressing에 의한 SZO 박막의 Si-O 결합이 현저히 증가하여 SZO 박막의 비저항이 유사하게 증가할 것으로 보인다. 500°C furnace 열처리를 한 경우에 O-H 결합이 형성되고 이는 박막의 비저항을 감소시킬 것으로 판단된다. 또한, Hot-pressing을 수행한 경우, 표면 거칠기를 현저히 감소시켜 저온(200°C)에서 30초 동안의 짧은 공정 시간에도 불구하고 장시간 furnace 열처리를 수행한 경우와 거의 유사하게 전기적 특성을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

## [참고 문헌]

- [1] H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, H. Hosono, "Amorphous oxide channel TFTs", *Thin Solid Films* 516, 1516-1522, 2008.
- [2] W. Kim, S. H. Lee, J. H. Bang, H. S. Uhm, J. S. Park, "Role of O<sub>2</sub>-Ar mixing ratio on the performances of IZO thin film transistors fabricated using a two-step deposition process", *Thin Solid Films* 520, 1475-1478, 2011.
- [3] H. S. Uhm, S. H. Lee, W. Kim, J. S. Park, "A two-mask process for fabrication of bottom-gate IGZO-based TFTs", *IEEE Electron Device Lett.* 33, 4, 2012.
- [4] S. H. Jeong, J. W. Lee, S. B. Lee, J. H. Boo, "Deposition of aluminum-doped zinc oxide films by RF magnetron sputtering and study of their structural, electrical and optical properties", *Thin Solid Films* 435, 78-82, 2003.
- [5] N. Yamamoto, H. Makino, S. Osone, A. Ujihara, T. Ito, H. Hokari, T. Maruyama, T. Yamamoto, "Development of Ga-doped ZnO transparent electrodes for liquid crystal display panels", *Thin Solid Films* 520, 4131-4138, 2012.
- [6] I. Sorar, D. Saygin-Hinczewski, M. Hinczewski, F. Z. Tepehan, "Optical and structural properties of Si-doped ZnO thin films", *Appl. Surf. Sci.* 257, 7343-7349, 2011.
- [7] R. Chowdhury, P. Rees, S. Adhikari, F. Scarpa, S. P. Wilks, "Electronic structures of silicon doped ZnO", *Physica B* 405, 1980-1985, 2010.
- [8] Y. Kikuchi, K. Nomura, H. Yanagi, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, "Device characteristics improvement of a-In-Ga-Zn-O TFTs by low-temperature annealing", *Thin Solid Films* 518, 3017-3021, 2010.
- [9] Y. K. Chang, F. C. N. Hong, "The fabrication of ZnO nanowire field-effect transistors combining dielectrophoresis and hot-pressing", *Nanotechnology* 20, 6, 2009.
- [10] Z. B. Fang, Z. J. Yan, Y. S. Tan, X. Q. Liu, Y. Y. Wang, "Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films", *Appl. Surf. Sci.* 241, 303-308, 2005.
- [11] T. Yang, Z. Zhang, S. Song, Y. Li, M. Lv, Z. Wu, S. Han, "Structural, optical and electrical properties of AZO/Cu/AZO tri-layer films prepared by radio frequency magnetron sputtering and ion-beam sputtering", *Vacuum*. 83, 257-260, 2009.
- [12] S. H. Lee, W. Kim, J. S. Park, "Effects of co-sputtering powers on the properties of silicon-incorporated zinc oxide used as a channel layer of thin film transistors", *Thin Solid Films* 549, 46-49, 2013.
- [13] H. M. Kim, "Preparation of Transparent Metal Films, Silicon-Doped Zinc-Oxide Films (ZnO)<sub>100-X</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>X</sub> by Using a RF Magnetron Sputtering Method", *J. Korean Phys. Soc.* 53, 3307-3311, 2008.
- [14] J. T. Klopogge, L. V. Duong, B. J. Wood, R. L. Frost, "XPS STUDY OF THE MAJOR MINERALS IN BAUXITE : GIBBSITE, BAYERITE AND (PSEUDO-) BOEHMITE", *J. Colloid. Interface. Sci.* 296, 572-576, 2006.