

저온 용액공정을 이용한 인듐갈륨 산화물(IGO) 박막트랜지스터 제조 및 특성 연구

배은진* · 이진영* · 한승열** · Chih-Hung Chang** · 류시옥*†

*영남대학교 화학공학부
712-749 경북 경산시 대동 214-1
**오레곤주립대학교 화학생물환경공학부
97331 미국 오레곤주 코발리스시
(2011년 1월 17일 접수, 2011년 3월 25일 채택)

A Study on Indium Gallium Oxide Thin Film Transistors prepared by a Solution-based Deposition Method

Eunjin Bae*, Jin Young Lee*, Seung-Yeol Han**, Chih-Hung Chang** and Si Ok Ryu*†

*School of Chemical Engineering, Yeungnam University, 214-1 Dae-dong, Gyeongsan-si, Gyeonbuk 712-749, Korea
**School of Chemical, Biological and Environmental Engineering, Oregon State University, Corvallis, Oregon 97331, USA
(Received 17 January 2011; accepted 25 March 2011)

요 약

본 연구에서는 박막 트랜지스터(TFTs)에 사용 가능한 Indium Gallium 산화물(IGO) 박막을 스피코팅을 이용한 화학적 용액공정을 사용하여 SiO₂/Si 기판 위에 증착시켰다. 또한 IGO 박막을 증착한 후에 이루어지는 열처리 온도가 박막의 결정화에 미치는 영향과 이들의 전기적 특성이 조사되었다. 스피코팅법에 의한 IGO 박막을 증착하기 위해 사용된 In과 Ga의 비율은 2:1로 고정하였으며, 박막의 열처리 온도는 300~600 °C의 범위에서 변화시켰다. 공기 중에서 300 °C와 600 °C에서 1시간 동안 열처리한 IGO 박막을 사용하여 제조한 박막 트랜지스터의 전류 이동도(field effect mobility)는 각각 0.34와 3.83 cm²/V·s로서 양호한 전자소자의 성능을 보였다. 또한 on/off 전류비(current ratio)는 10⁵ 이상이었으며, IGO 박막의 평균 투과율은 98%이었다.

Abstract – Solution processed IGO thin films were prepared using a general chemical solution route by spin coating. The effect of the annealing temperature of IGO thin films based on the ratio of 2:1 of indium to gallium on crystallization was investigated with varying annealing temperature from 300 °C to 600 °C. The electronic device characteristic of IGO thin film was investigated. The solution-processed IGO TFTs annealed at 300 and 600 °C in air for 1 h exhibited good electronic performances with field effect mobilities as high as 0.34 and 3.83 cm²/V·s, respectively. The on/off ratio of the IGO TFT in this work was 10⁵ with 98% transmittance.

Key words: Transparent Conducting Oxide, IGO, TFT, Semiconductor, Solution-Based Deposition Method

1. 서 론

광대역 투명 전도성 산화물 반도체(wide-band gap transparent conducting oxide semiconductors)는 고성능 박막트랜지스터(TFT)를 위한 채널층으로써 광범위하게 연구되고 있다[1]. Indium Gallium 산화물(IGO)은 삼성분계 n-형 산화물 반도체이고, 채널 이동성이 좋고 광투과도가 우수해 투명 TFT에 매우 유용하게 사용할 수 있다. 또한 IGO는 높은 저항 값을 나타내는 비정질 구조와(amorphous structure)와 낮은 저항 값을 나타내는 입방구조(cubic structure) 사이에서 이차수 크기의 저항 값 변화를 보이며, 이러한 특성 때문에 낮은 전력

으로도 구동이 가능한 상변화 메모리(Phase Change Memory, PCM) 소자에 적합한 재료로 간주되고 있다[2].

In₂O₃와 Ga₂O₃는 모두 투명성이 우수한 광대역 갭의 반도체로서 In₂O₃와 Ga₂O₃의 에너지 띠 간격은 각각 3.7 eV와 4.9 eV이다. IGO의 에너지 띠 간격은 In과 Ga의 화학양론비에 의해 3.7~4.9 eV 사이의 범위에서 조정될 수 있다[3,4]. In₂O₃는 실온에서 용융점까지의 온도 범위에서는 안정적인 체심 입방 bixbyite 구조(body-centered cubic bixbyite structure)로 결정체를 이룬다. Indium 기반의 투명 전도성 산화물은 디스플레이 분야와 광기전 소자 분야에서 널리 사용되고 있다[3,5,6]. β-gallia 구조인 Ga₂O₃는 단사구조로 결정화되며, 양이온 사이트의 절반은 팔면체로 배위되고 나머지 절반은 사면체로 배위된다. 이는 240~260 nm 범위의 원 자외선(deep UV) 영역에서 사용 가능한 우수한 성능의 투명 산화물 반도체로 간주되고 있다[7-9]. 일

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: soryu@ynu.ac.kr

‡ 이 논문은 전북대학교 김기주 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

반적으로, IGO의 화학양론적 식은 $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$ 로 표시된다. $x \leq 0.41 \sim 0.44$ 인 $\text{In}_{2x}\text{Ga}_{2-2x}\text{O}_3$ 의 고용체(solid solutions)는 인듐이 β -gallium 산화물(Ga_2O_3) 격자로 치환되고, $x \geq 0.895$ 일 때는 갈륨이 입방체의 인듐 산화물(In_2O_3) 격자로 치환된다. 즉, 두 고용체 사이에 존재하는 x 값의 경우에는 상 분리(phase segregation)가 일어나게 된다[10-12]. IGO 박막을 증착하기 위하여 사용되는 지금까지의 제조방법으로는 대부분 기상 증착법으로서, rf 마그네트론 스퍼터링법(rf magnetron sputtering), 동시 증발법(co-evaporation), 유기금속 화학증착법(MOCVD) 등이 있다[2,3,10,13,14]. 이러한 증착 방법들은 고품질의 박막을 성장시킬 수 있다는 장점이 있으나 고가의 진공장비 및 부대 시설이 사용되고 이로 인한 제조비용의 상승이 예상되는 단점이 있다. 또한 높은 공정온도로 인하여 열에 약한 유연기판(flexible substrate)에 적용하기가 어렵다. 이러한 단점을 보완하기 위해 최근에는 공정비용이 저렴하고, 증착공정이 비교적 간단하고, 잉크젯 인쇄기술을 적용할 수 있는 저온 용액공정을 이용한 투명 산화물 반도체 제작에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[15]. 따라서 본 연구에서는 인듐과 갈륨의 양론비는 2:1로 고정하여 스펀코팅법으로 IGO 박막을 증착한 후에 열처리 온도를 변화시켜 합성된 IGO 박막의 광학적, 구조적 물성변화를 관찰하고, 박막 트랜지스터를 제작하여 이들의 전기적 특성을 측정하였다.

2. 실험

IGO 박막을 증착하기 위하여 사용한 기판은 p형 실리콘 웨이퍼 위에 100 nm의 두께로 SiO_2 가 열산화 처리된 기판을 사용하였고, 이 기판은 먼저 1 M의 NaOH 수용액으로 초음파를 이용하여 세척하고, 아세톤, 메탄올, 증류수(AMD)의 순서로 화학적 세척을 한 다음, 질소 가스로 완전히 건조시켜 사용하였다. 준비된 기판 위에 IGO 박막을 증착시키기 위하여 스펀코팅(spin coating) 법을 사용하였다. 스펀코팅 법에서는 인듐이 함유된 전구물질로 0.03 M의 InCl_3 [Alfa Aesar]를 용매 혼합물에 용해시켜 준비하였으며, 갈륨의 전구체 용액을 위해서는 0.015 M의 GaCl_3 [Alfa Aesar]를 사용하였다. IGO 박막 증착을 위한 용매로는 CH_3CN [Mallinckrodt Chemicals]과 $\text{HO}(\text{CH}_2)\text{OH}$ [Mallinckrodt Chemicals]을 10:1의 비율로 혼합된 용매를 사용하였다. 본 연구에서는 인듐과 갈륨의 몰비를 2:1로 고정하여 사용하였으며, 기판의 회전속도는 3,000 rpm으로 고정한 상태에서 IGO 박막을 1분 동안 증착하였다. 이렇게 증착된 IGO 박막은 공기 중에서 300~600 °C 사이의 범위에서 온도를 달리하여 1시간 동안 열처리하였다. IGO channel layer는 표준 photolithographic method로 패턴을 만들었으며, TFT의 source 전극과 drain 전극은 shadow mask를 사용하여 알루미늄을 열증착(thermal deposition)하였다.

합성한 IGO 박막의 표면 형상을 관찰하기 위해서 Scanning electron microscope(SEM; Hitachi Ltd., S-4800)를 사용하였고, 광학적 물성을 측정하기 위하여 UV-vis spectrophotometer(Ocean Optics Inc, USB 2000 광학분광계)를 사용하였다. X-ray diffraction(XRD; Panalytical, MPD for thin film)로 IGO 박막의 구조적 분석을 하였고, 소자 특성은 Micro Cascade probe station과 HP 4157B Semiconductor Parameter 분석기를 사용하였다. 합성한 IGO의 화학적 조성과 결합 에너지는 X-ray photon spectroscopy(XPS; VG ESCALAB, 200-IXL, with Mg K)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. IGO 박막의 XRD 분석

스핀코팅법으로 증착한 IGO 박막의 열처리 온도에 따른 결정성과 결정구조를 XRD로 분석하였으며, 열처리 온도를 변화시킨 네 가지 시료의 XRD 측정 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 300 °C에서 열처리한 후의 IGO 박막의 XRD 분석결과에서는 피크를 거의 관찰할 수 없었다. 이는 300 °C의 열처리 온도에서는 IGO 박막이 무정형 상태로 존재하기 때문일 것으로 판단된다. 그러나 열처리 온도를 400 °C 이상으로 올렸을 때는 XRD 피크가 뚜렷하게 나타났다. 즉, 400, 500, 그리고 600 °C에서 열처리한 시료의 XRD 분석결과에서는 모두 2-theta 값이 30.6°와 35.5°에서 피크가 명확하게 관찰되었으며, 이와 같은 2-theta 값들은 각각 (222)와 (400) 결정면에 해당되기 때문에 전형적인 IGO의 체심 입방 bixbyite 결정구조를 나타낸다고 할 수 있다[2]. XRD 분석결과로부터 500 °C까지는 열처리 온도가 높을수록 IGO 박막의 XRD 피크 강도가 증가함을 관찰할 수 있었다.

3-2. IGO 박막의 표면형상

열처리 온도의 변화에 따른 IGO 박막의 표면형상을 분석하기 위하여 주사전자현미경(SEM)을 사용하였으며, 그 관찰 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서와 같이 300 °C에서 열처리한 IGO 박

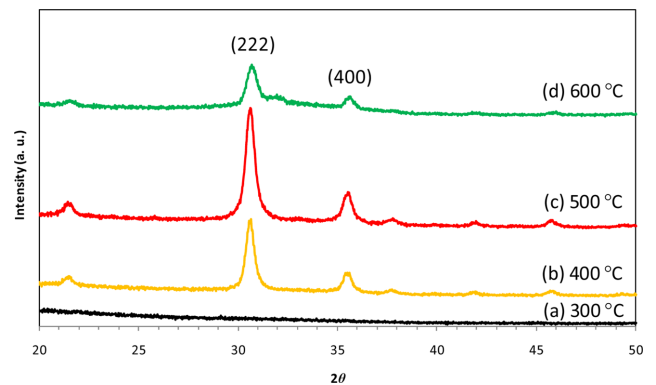


Fig. 1. XRD patterns of IGO thin films prepared by spin coating with varying the annealing temperature in the range of 300~600 °C, (a) 300 °C, (b) 400 °C, (c) 500 °C, and (d) 600 °C.

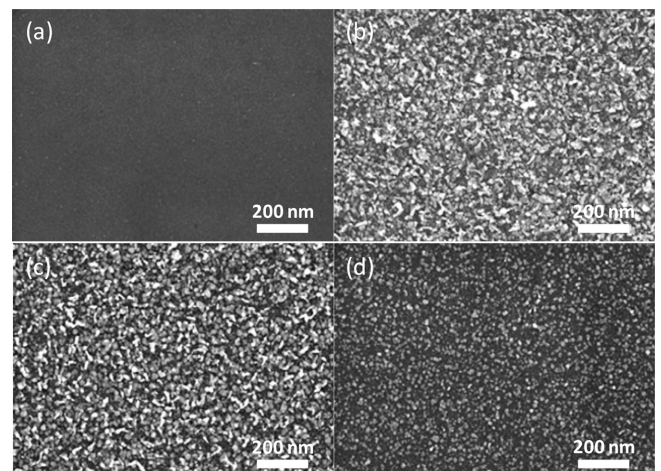


Fig. 2. SEM images of IGO thin films annealed at various annealing temperatures, (a) 300, (b) 400, (c) 500 and (d) 600 °C in air for 1 hour.

막의 SEM 이미지는 균일하고 고른 표면형상을 보여주고 있으며, 이는 Fig. 1의 XRD 분석에서 나타난 비정질 구조와 일치하는 결과이다. 그러나 열처리 온도가 400, 500, 600 °C인 시료의 SEM 이미지에서는 각각 20, 30, 15 nm의 결정립 크기가 관찰되었다. Fig. 1과 2에 나타난 XRD와 SEM 결과 분석을 통하여 300 °C로 열처리된 IGO 박막은 비정질상을 가지는 반면, 300 °C보다 높은 온도에서 열처리된 IGO 박막은 결정상 구조를 가지고 있음을 확인하였다. 결정화된 IGO 박막의 이동성은 결정도 및 결정립 크기와 관련된 미세구조에 의해 크게 좌우될 것으로 예상된다.

3-3. IGO 박막의 전기적 특성

IGO 박막의 전기적 특성을 조사하기 위하여 인듐과 갈륨의 몰비를 2:1로 고정하여 스펀코팅법으로 박막을 증착한 후에 300 °C와 600 °C에서 열처리한 시료를 사용하여 IGO 박막 트랜지스터를 제작하여 소자의 출력 및 이동 특성을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 각각 나타내었다. Fig. 3(a)와 (c)는 300 °C에서 열처리한 시료를 사용하여 제작한 소자의 drain current-drain voltage($I_{DS}-V_D$)의 출력 특성과 drain current-gate voltage(I_D-V_{GS})의 이동 특성을 각각 측정된 결과이며, Fig. 3(b)와 (d)는 600 °C에서 열처리한 시료를 사용하여 제작한 소자의 출력과 이동 특성을 각각 측정된 결과이다. 300 °C의 저온에서 열처리한 IGO 박막 트랜지스터의 field effect mobility는 $0.34 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이었고 on/off current ratio, $I_{on/off}$ 는 10^5 이상이었으며, 600 °C의 고온에서 열처리한 IGO 박막 트랜지스터의 field effect

mobility는 $3.83 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이었고 $I_{on/off}$ 는 10^5 이상이었다. 이러한 결과는 negative gate bias에 적용하기 위한 공핍 모드(depletion mode)에서 n형 반도체의 거동이 우수함을 나타내고 있다. 본 연구에서 제작한 IGO 박막 트랜지스터의 구조는 Fig. 3(c)에 표시하였다. 이 박막 트랜지스터에는 두께가 약 $28 \pm 2 \text{ nm}$ 인 IGO 채널 층을 사용하였다.

본 실험 결과에 따르면, 300 °C에서 열처리된 박막으로 제조한 IGO 박막 트랜지스터의 이동도는 TFT의 채널 층에 적용하는데 적합한 것으로 나타났으나, XRD 분석에서 300 °C에서는 어떠한 피크도 관찰되지 않았기 때문에 IGO 결정 구조를 확인할 수 없었다. 따라서, 300 °C에서 열처리된 IGO 박막의 화학 구조와 결합 정보를 얻기 위하여 XPS 분석을 하였다. Fig. 4는 430~1,200 eV 범위에서의 고해상도 XPS 스펙트럼을 나타내고 있다. 443.75, 451.1, 530.3 eV에 위치한 결합에너지 피크는 각각 In $3d_{5/2}$, In $3d_{3/2}$, O 1s의 전자 상태에 해당되고, 1117.5 eV와 1144.2 eV에서 관찰되는 결합에너지 피크는 각각 Ga $2p_{3/2}$ 와 Ga $2p_{1/2}$ 의 전자 상태에 해당하는 것으로 확인되었다[16]. In $3d_{5/2}$ 와 In $3d_{3/2}$ 사이의 결합에너지 차이는 참고문헌의 값과 일치한다[16]. 이러한 XPS 분석 결과는 300 °C의 비교적 낮은 온도에서의 열처리 과정을 통하여도 선택한 전구물질로부터 IGO 박막이 기판 위에 성공적으로 증착되었다는 것을 확인시켜 주는 것이다.

3-4. IGO 박막의 광학적 특성

인듐과 갈륨의 몰비를 2:1로 배합한 용액으로 증착한 IGO 박막을 공기 중에서 1시간 동안 300 °C에서 열처리한 후의 광투과도(optical

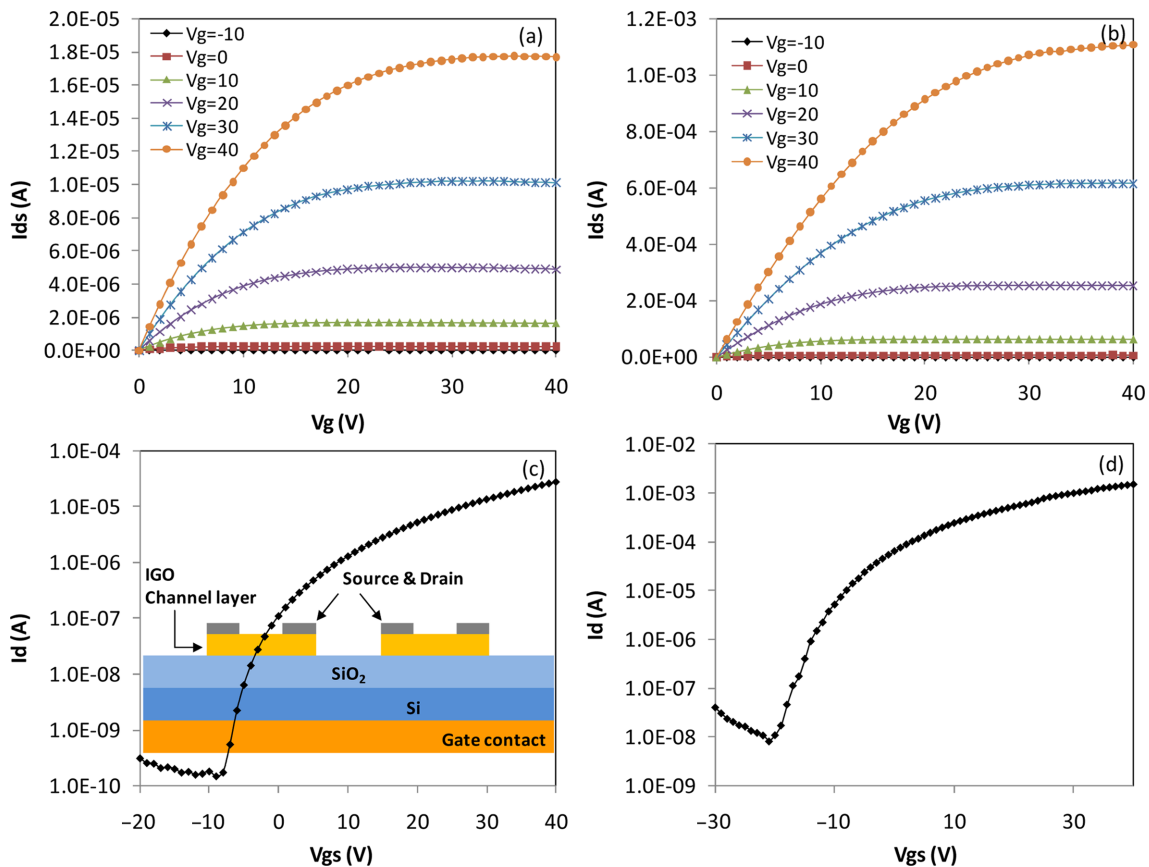


Fig. 3. Electrical properties for the spin coated IGO channel TFT. (a), (b) The drain current-drain voltage ($I_{DS}-V_D$) output characteristics; (c), (d) The drain current-gate voltage (I_D-V_{GS}) transfer characteristics. (a), (c) for the IGO film annealed at 300 °C and (b), (d) for the IGO film annealed at 600 °C.

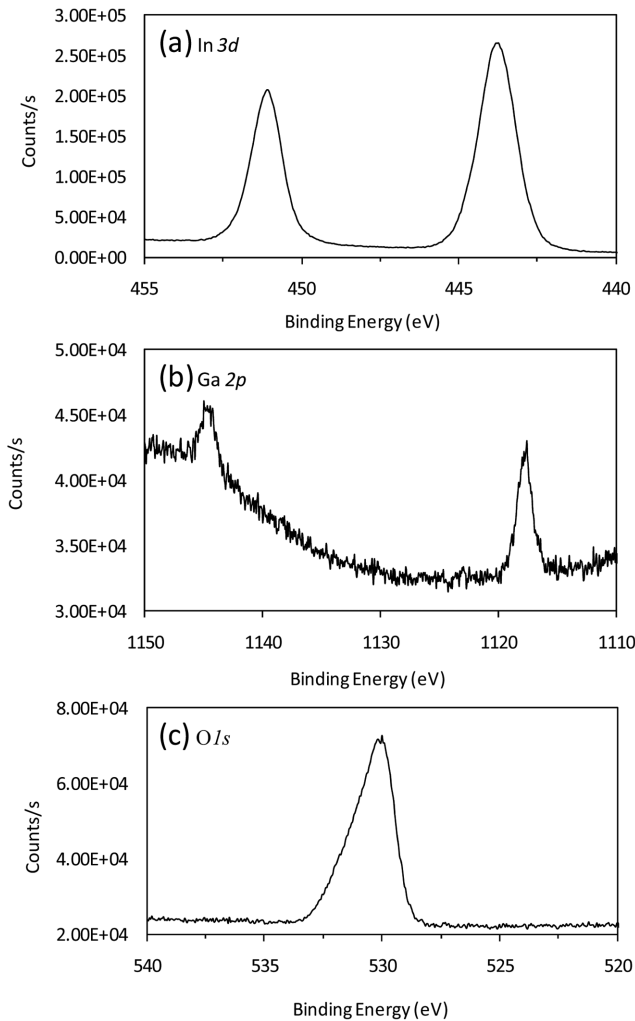


Fig. 4. XPS spectra of IGO thin film annealed at 300 °C in air for 1 hour.

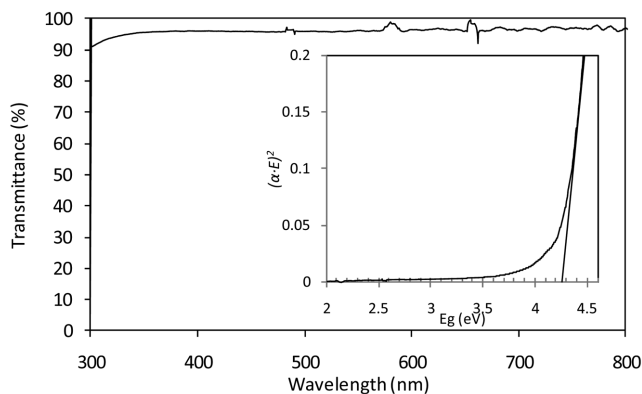


Fig. 5. Transmittance of IGO thin film annealed at 300 °C in air for 1 hour (inset: the estimated energy band gap of IGO thin film, $E_g=4.25$ eV).

transmittance)와 에너지 띠 간격(energy band gap)을 UV-vis spectrophotometer를 사용하여 측정하였다. 400 nm와 800 nm 사이의 가시광선 영역에서 평균 투과율은 약 98%를 나타내었다. IGO 박막의 에너지 띠 간격(E_g)은 Fig. 5에서 나타난 바와 같이 기울기를 외삽함으로써 $h\nu$ 에 대한 $\alpha h\nu^2$ 의 제곱근을 도식하여 추산하였으며, 추산한 IGO

박막의 에너지 띠 간격은 약 4.25 eV로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 IGO 박막을 SiO_2/Si 기판에 스�핀코팅을 이용한 화학적 용액공정을 사용하여 증착하였으며, 증착 후 여러 온도에서 박막에 대한 열처리를 수행함으로써 열처리 온도에 따른 IGO 박막의 결정성과 전기적 특성 변화를 조사하였다. 박막의 열처리 온도는 300~600 °C의 범위에서 변화시켰으며, 증착에 사용한 In과 Ga의 혼합비율은 2:1로 고정하였다. 스�핀코팅 법에 의한 IGO 박막의 결정성장은 열처리 온도에 의해 영향을 받는다는 것을 XRD 분석 결과로부터 알 수 있었으며, XPS 결과로부터 낮은 열처리 온도에서도 IGO 박막이 성장되었음을 확인하였다. 합성한 IGO 박막이 TFT 용으로 사용할 수 있는지를 확인하기 위하여 열처리한 IGO 박막을 사용하여 IGO TFT소자를 제작한 후 광학 및 전기적 특성을 측정하였다. 300 °C와 600 °C에서 열처리한 IGO 박막 트랜지스터의 field effect mobility는 각각 0.34와 3.83 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 이었으며, on/off current ratio는 10^5 이상으로서 양호한 전자소자의 성능을 보였다. 또한 IGO 박막의 평균 투과율은 가시광선 영역에서 약 98%를 나타내었으며, 에너지 띠 간격(E_g)은 약 4.25 eV로 나타났다. 이러한 결과로부터 스�핀코팅과 같은 저비용의 용액공정을 사용하여 증착한 IGO 박막이 TFT에 사용할 수 있을 것으로 기대된다. 차후 연구에서는 IGO와 같은 전도성 산화물 반도체 박막을 유연기판에 증착할 수 있도록 다양한 용액공정을 개발하고 공정변수를 최적화하여 물리화학적, 광학적, 전기적 특성을 더욱 향상시키고자 한다.

감 사

본 연구는 영남대학교의 교비 연구지원금을 받아 수행된 연구결과입니다.

참고문헌

- Nomura, K., Ohta, H., Ueda, K., Kamiya, T., Hirano, M. and Hosono, H., "Thin-film Transistor Fabricated in Single-crystalline Transparent Oxide Semiconductor," *Science*, **300**, 1269-1272 (2003).
- Wang, S.-L., Chen, C.-Y., Hsieh, M.-K., Lee, W.-C., Kung, A. H. and Peng, L.-H., "In-Ga-O Based Double-Heater Phase Change Memory Cell," Proceedings of 2008 Joint Non-Volatile Semiconductor Memory Workshop and International Conference on Memory Technology and Design, IEEE, p. 33-36(2008).
- Hill, R., "Energy-gap Variations in Semiconductor Alloys," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **7**(3), 521-526(1974).
- Yang, F., Ma, J., Luan, C. and Kong, L., "Structural and Optical Properties of $\text{Ga}_{2(1-x)}\text{In}_{2x}\text{O}_3$ Films Prepared on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001) by MOCVD," *Appl. Surf. Sci.*, **255**(8), 4401-4404(2009).
- Ohta, H., Orita, M., Hirano, M., Tanji, H., Kawazoe, H. and Hosono, H., "Highly Electrically Conductive Indium-tin-oxide Thin Films Epitaxially Grown on Yttria-Stabilized Zirconia (100) by Pulsed-laser Deposition," *Appl. Phys. Lett.*, **76**(19), 2740-2742(2000).
- Prince, J. J., Ramamurthy, S., Subramanian, B., Sanjeeviraja, C. and Jayachandran, M., "Spray Pyrolysis Growth and Material Prop-

- erties of In_2O_3 Films;” *J. Cryst. Growth*, **240**(1-2), 142-151(2002).
7. Edwards, D. D., Mason, T. O., Goutenoire, F. and Poeplmeier, K. R., “A New Transparent Conducting Oxide in the Ga_2O_3 - In_2O_3 - SnO_2 System;” *Appl. Phys. Lett.*, **70**(13), 1706-1708(1997).
 8. Coutts, T. J., Young, D. L. and Li X., “Characterization of Transparent Conducting Oxides;” *MRS Bull.*, **25**(8), 58-65(2000).
 9. Ueda, N., Hosono, H., Waseda, R. and Kawazoe H., “Synthesis and Control of Conductivity of Ultraviolet Transmitting β - Ga_2O_3 Single Crystals;” *Appl. Phys. Lett.*, **70**(26), 3561-3563(1997).
 10. Chiang, H. Q., Hong, D., Hung, C. M., Presley, R. E., Wager, J. F., Park, C.-H., Keszler, D. A. and Herman, G. S., “Thin-film Transistors with Amorphous Indium Gallium Oxide Channel Layers;” *J. Vac. Sci. & Technol. B*, **24**(6), 2702-2705(2006).
 11. Vigreux, C., Binet, L., Gourier, D. and Piriou, B., “Formation by Laser Impact of Conducting β - Ga_2O_3 - In_2O_3 Solid Solutions with Composition Gradients;” *J. Solid State Chem.*, **157**(1), 94-101(2001).
 12. Edwards, D. D., Folkins, P. E. and Mason, T. O., “Phase Equilibria in the Ga_2O_3 - In_2O_3 System;” *J. Am. Ceramic Soc.*, **80**(1), 253-257(1997).
 13. Presley, R. E., Hong, D., Chiang, H. Q., Hung, C. M., Hoffman, R. L. and Wager, J. F., “Transparent Ring Oscillator Based on Indium Gallium Oxide Thin-film Transistors;” *Solid State Electronics*, **50**(3), 500-503(2006).
 14. Mensinger, Z. L., Gatlin, J. T., Meyers, S. T., Zakharov, L. N., Keszler, D. A. and Johnson, D. W., “Synthesis of Heterometallic Group 13 Nanoclusters and links for Oxide Thin-Film Transistors;” *Angew. Chem.*, **120**(49), 9626-9628(2008).
 15. Jung, J. Y., Park, N.-K., Han, S.-Y., Lee, T. J., Ryu, S. O. and Chang, C.-H., “The Growth of the Flower-like ZnO Structure using a Continuous Flow Reactor;” *Curr. Appl. Phys.*, **8**(6), 720-724(2008).
 16. Chun, H. J., Choi, Y. S., Bae, S. Y., Choi, H. C. and Park, J. H., “Single-crystalline Gallium-doped Indium Oxide Nanowires;” *Appl. Phys. Lett.*, **85**(3), 461-463(2004).