

펨토초 레이저 어닐링 기술을 이용한 용액 공정 기반의 비정질 인듐 징크 산화물 트랜지스터에 관한 연구

김한상, 김성진^a

충북대학교 전자정보대학

Study on Solution Processed Indium Zinc Oxide TFTs Using by
Femtosecond Laser Annealing Technology

Han-Sang Kim and Sung-Jin Kim^a

College of Electrical and Computer Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea

(Received September 21, 2017; Revised October 24, 2017; Accepted October 26, 2017)

Abstract: In this study, a femtosecond laser pre-annealing technology based on indium zinc oxide (IZO) thin-film transistors (TFTs) was investigated. We demonstrated a stable pre-annealing process to analyze the change in the surface structures of thin-films, and we improved the electrical performance. Furthermore, static and dynamic electrical characteristics of IZO TFTs with n-channel inverters were observed. To investigate the static and dynamic responses of our solution-processed IZO TFTs, simple resistor-load-type inverters were fabricated by connecting a 1-M Ω resistor. The femtosecond laser pre-annealing process based on IZO TFTs showed good performance: a field-effect mobility of 3.75 cm²/Vs, an I_{on}/I_{off} ratio of 1.8 \times 10⁵, a threshold voltage of 1.13 V, and a subthreshold swing of 1.21 V/dec. Our IZO-TFT-based N-MOS inverter performed well at operating voltage, and therefore, is a good candidate for advanced logic circuits and display backplane.

Keywords: IZO TFT, Femtosecond laser annealing, Solution processed

1. 서 론

최근 OLED (organic light emitting diode) TV 제품이 출시되면서 OLED가 평판 디스플레이 장치로서 많은 각광을 받고 있다. 이러한 평판 디스플레이 장치에서 TFT (thin-film transistor)는 디스플레이 소자에 상관없이 사용되는 핵심 요소로서 단위 화소의 동작을 제어하여 계조 표현을 하는 데 사용된다. 현재까지 널리 양산되고 있는 LCD (liquid crystal display) TV에

서, a-Si 기반의 TFT가 사용되고 있지만 초대형 고해상도 LCD, OLED 및 차세대 디스플레이용 TFT의 채널의 물질로써 유기물 반도체가 고려되어 왔다. 이러한 소자를 적용한 TFT의 이동도 개선, 장기 신뢰성 확보 등에 많은 연구가 진행 중에 있으며, 차세대 디스플레이의 박막으로 비정질 산화물 반도체인 IZO (indium zinc oxide) [1-3], ZnO (zinc oxide), ZnSnO, ZTO (zinc tin oxide) [4,5], InGaZnO (indium gallium zinc oxide) [6,7]를 이용하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 이러한 산화물 반도체는 이동도가 기존의 a-Si 이나 유기 반도체보다 높아서 디스플레이 구동 회로 집적에 유리하고 고속 구동 회로 구현이 가능하며 저온 진공 공정에서 제작이 수월한 특징을 가지고 있다. 이 중 IZO는 넓은 밴드갭, 뛰어난 광 투과성, 높은 이

a. Corresponding author; ksj@cbnu.ac.kr

Copyright ©2018 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

동도 그리고 훌륭한 유연성과 같은 장점을 가지고 있어서 디스플레이의 백플레인 소자로 널리 사용되고 있다 [8-12]. 이러한 산화물 반도체를 제작하는 방법으로는 용액 공정, 화학기상 증착법, 펄스레이저 증착법, 스퍼터와 같이 다양한 방법이 존재한다. 이 중에서 기존의 펄스레이저 증착법, 스퍼터와 같은 진공 증착법은 높은 유지비와 공정 장비 값이 비싸다는 문제점이 존재한다. 하지만 용액 공정법은 저렴한 가격, 간단한 공정 과정을 거치며 짧은 시간에 높은 성능의 소자를 쉽게 제작할 수 있어서 많이 사용되고 있다 [13-15]. 또한 전자의 이동도 등의 전기적 특성을 향상시키는 방법으로 환경 친화적이고 비접촉 공정으로 기존의 공정을 대체할 수 있는 레이저 어닐링이 사용된다. 레이저 어닐링 중 기존의 펄스 레이저는 긴 펄스 시간을 가지는 램프 여기 방식을 가진다는 단점이 있었지만 이에 반해 펄스 레이저 [16]는 펄스폭이 짧으면서 큰 첨두 출력(peak power)의 펄스를 생산하는 방식이다. 이러한 펄스 레이저를 이용하면 미세 공정에 유리하여 빠르고 저렴하며 공정이 안정적이고, 레이저와 재료의 상호반응 시에 재료의 열적 손상이나 구조 변화를 발생시키지 않는 장점이 있다 [17,18]. 따라서 본 논문에서는 소자의 전기적 특성을 향상시키기 위해서 펄스 레이저 어닐링을 거친 용액 공정 기반의 IZO 산화물 반도체를 제작하였으며, 제작한 산화물 반도체를 기반으로 한 트랜지스터 소자의 전기적 특성을 평가하기 위해 I-V curve를 측정하였고, 박막의 표면 상태를 확인하기 위해서 원자간력 현미경(atomic force microscope, AFM)의 이미지를 촬영하여 분석하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 본 연구에서 기판이자 하부전극으로써 heavily doped n-type 실리콘 웨이퍼를 사용한 metal oxide semiconductor (MOS) [19,20] 기반으로 제작된 IZO 기반의 산화물 반도체 소자의 구조를 나타낸다. 기판 생성 후 절연막 형성을 위해서 furnace에서 thermal oxidation 방식을 통해 100 nm의 SiO₂를 성장시켰으며, 이후 피라냐 세정(piranha cleaning)을 이용하여 표준 세정을 실시하였다.

용액 공정 기반의 산화물 반도체 특성을 나타내는 활성층인 IZO 박막을 제작하기 위해서 시약으로 0.1 M indium nitrate hydrate [In(NO₃)₃ · xH₂O]과 0.1 M zinc acetate dehydrate [Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O]를

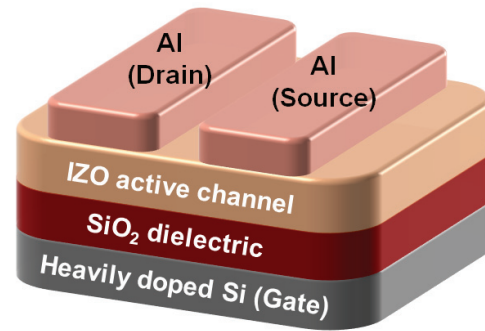


Fig. 1. Schematic representation of the IZO-based TFT structure.

사용하여 프리커서 용액을 제조하였다. 촉매의 역할을 하기 위해서 acetylacetone, NH₃를 indium 용액에 첨가하였고, zinc 용액에는 acetylacetone을 첨가하고 두 용액의 용해 공정을 촉진하기 위해 자석 교반기 (magnetic stirrer)를 사용하여 60°C에서 700 rpm으로 2시간 동안 stirring을 충분히 진행하였다. 용해 후에 7:3 비율의 2.1 ml의 indium nitrate hydrate 용액과 0.9 ml의 zinc acetate dehydrate 용액으로 이루어진 IZO 용액에 대하여 상온에서 stirring을 2시간 동안 충분히 진행하여 투명한 용액을 만들었다.

그 후 기판에 박막을 제작하기 위해서 준비한 IZO 용액을 30초 동안 1,500 rpm으로 스핀 코팅(spin coating)을 진행하여 IZO 산화물 박막을 30 nm의 두께로 기판에 코팅하였다. 스핀 코팅 후 Al source, drain 전극을 증착하기 전에, 펄스 레이저(power: 3 W/cm² and wavelength: 800 nm)를 이용하여 박막을 5초 동안 pre-annealing을 진행하여 용매를 증발시키고 실리콘 웨이퍼에 대한 접착력을 향상시켰다. 이후 즉시 기판에 대해서 vacuum furnace에서 2시간 동안 400°C로 hard baking을 진행하였다. 열처리 공정이 끝난 후 열 증착기(thermal evaporator)를 이용하여 Al source, drain을 IZO 층의 상부에 진공 열증착하여 100 nm 두께의 상부 전극을 제작하였고 length 200 μm, width 2,000 μm인 TFT 소자 channel을 생성하였다.

최종적으로 실온의 암실에서 반도체 파라미터 분석 기인 Agilent 1500B를 사용하여 제조한 IZO 소자의 파라미터를 추출하여 전기적 성능을 측정하였고, 제작한 산화물 반도체를 기반으로 제작한 트랜지스터 소자의 특성을 평가하기 위해 I-V curve를 측정한 후 제작한 소자를 이용하여 supply voltage (V_{DD}) 3 V로 load type inverter [21,22]를 구성한 후 static test, dynamic test를 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

IZO 박막을 증착 후 소자의 전기적인 성능을 향상시키기 위해 진행되는 펨토초 레이저 어닐링은 짧은 펄스폭과 높은 첨두출력 특성을 레이저 가공에 이용할 때 가공 재료의 열확산 시간보다 조사되는 레이저 펄스의 시간이 짧아 물질의 열적 변성이 없는 비열 가공이 가능해진다.

그림 2는 본 연구에서 진행한 펨토초 레이저 어닐링을 통해 다양한 결함을 가지고 있는 원자 배열의 변화를 나타낸다. 프리 어닐링을 진행하지 않는 이전의 상태에서는 원자의 배열이 이상적인 3차원의 주기적 배열에서 다소 벗어나 있고, 빠진 격자점 혹은 격자 간극으로의 구성 입자의 침입이 일어나는 것을 확인할 수 있다. 결정 격자점의 배열이 빠진 존재를 lattice defect(격자 결함)이라고 하며, 고온에서는 열평형 상태로 어느 정도 빠진 격자점을 포함한다. 또한 산소의 빈자리 부분인 oxygen vacancy(산소 결핍)의 결함을 가지고 있어 이동도가 증가할수록 신뢰성이 떨어지는 문제점이 생길 수 있다. 게다가 표면에 수산화물이 생성되는 surface hydroxide(표면 수산화물) 결함도 존재한다. 하지만 IZO 박막 생성 후 펨토초 레이저 어닐링을 통해서 경도를 줄이고 잔류 응력을 완화하여 연성을 높이고 입자 미세화를 촉진하여 다양한 결함을 방지할 수 있는 것을 확인할 수 있다 [23].

그림 3은 5초의 펨토초 레이저 어닐링을 진행하여 제작된 IZO TFT의 전기적 특성을 상세하게 조사하기 위해 drain-to-source voltage (V_{DS})가 25 V일 때 IZO TFT의 output curve, transfer curve를 나타낸다. 그림 3(a)는 gate voltage (V_G)가 0, 10, 20, 30 V에서의 output curve를 측정된 그래프로 안정적으로 saturation이 되며 gate voltage의 값이 0 V에서도

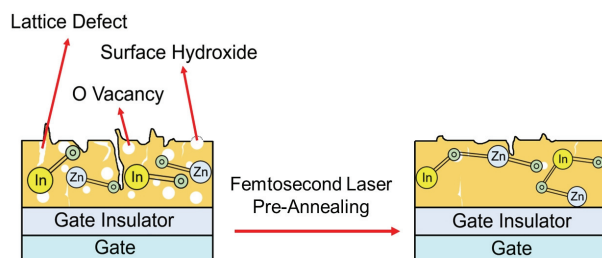


Fig. 2. Schematics for the process of generating organic chemical-induced defects, comparing thin-film formation of IZO solutions with femtosecond laser pre-annealing.

drain current가 흐르지 않아서 누설 전류(leakage current)가 거의 없음을 알 수 있다. 또한 그림 3(b)는 -10~30 V까지의 gate voltage 값에서의 transfer curve를 측정된 그래프이다. 문턱 전압이 음의 방향으로 이동하지 않고 불필요한 구간에서 소자가 구동될 수 있는 문제점이 없고 1.8×10^5 의 전류 점별비 값을 가지고 있으면서 문턱 전압이 약 1 V임을 확인할 수 있다. 또한 그림 3(b) 하단의 삽화는 본 연구에서 제조한 IZO 산화물 반도체에 대한 용액 공정을 진행하고 펨토초 레이저 어닐링을 진행한 후의 표면 사진을 AFM으로 측정된 것이다. pre-annealing을 진행한 후의 IZO 박막은 정렬이 잘 되어서 표면 굴곡이 심하지 않은 편이며, 뚜렷한 grain들이 생기는 것을 확인하였다.

표 1은 용액 공정 후에 5초의 펨토초 레이저 어닐링을 통해서 제작된 IZO 기반 TFT의 전기적 특성을 측정하기 위해서 4가지 parameter에 대하여 정리한 결과를 나타낸다. 상온(23°C), dark room(암실)의 측정 환경에서 source와 drain을 하나는 ground에서, 또 다른 하나는 voltage를 25 V로 고정시킨 후 gate에 -10~30 V의 전압을 지속적으로 인가하여 측정하였다. 그 결과 전하 이동도가 $3.75 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, S/S가 1.21 V/dec로 측정

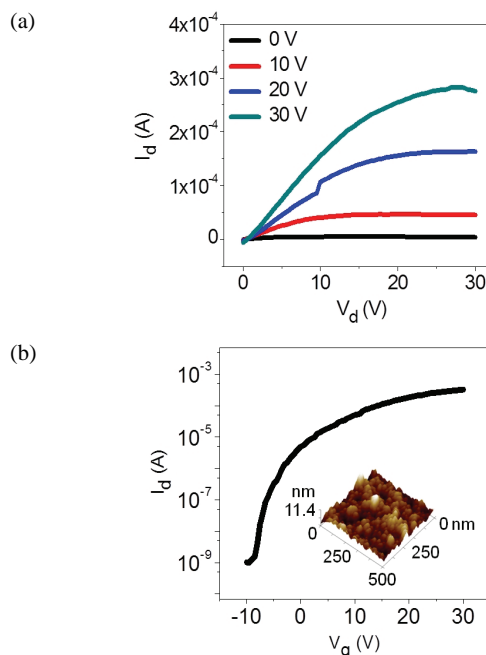


Fig. 3. (a) Drain current versus voltage for the IZO TFTs at $V_{GS} = 5 \text{ V}$ intervals and (b) transfer characteristics of the TFTs with $V_{DS} = +30 \text{ V}$ (Inset: AFM topographies of IZO film).

Table 1. Electrical performance of the IZO TFTs with femtosecond laser pre-annealing at 5 s.

Laser heat treatment time (s)	μ_{sat} (cm^2/Vs)	I_{on}/I_{off}	V_{th} (V)	S/S (V/decade)
5	3.75	1.8×10^5	1.13	1.21

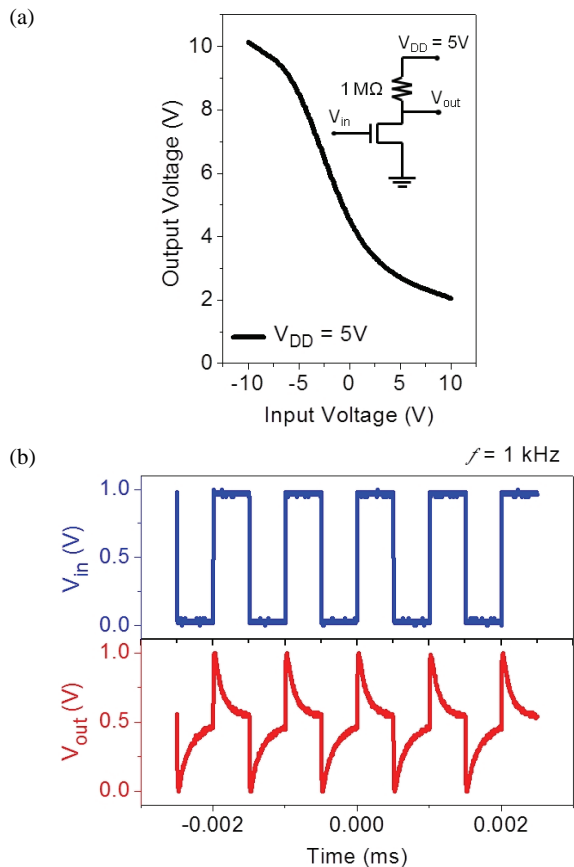


Fig. 4. (a) Static characteristics of resistive load inverters based on IZO TFTs and (b) dynamic response at 1 kHz frequencies.

되는 것을 확인하였다.

그림 4는 본 연구에서 용액 공정 후 펨토초 레이저 어닐링을 통해서 제작한 IZO 기반의 TFT로 제조된 부하 저항이 $R = 1 \text{ M}\Omega$ 으로 구성된 인버터의 등가 회로와 이러한 저항 부하 인버터의 dynamic 응답을 측정 한 그래프이다. 그림 4(b)는 V_{DD} 값이 5 V이고 주파수 f 값이 1 kHz인 구형파의 입력 전압에 대한 제작한 인버터의 응답을 나타낸다. 그래프를 분석하였을 때 IZO TFT의 기하학적인 동적 동작에 대해서 RC 지연으로

인해 상승 및 하강 에지에서 비교적 큰 비대칭을 갖는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 dynamic 결과를 통해서 용액 공정 후 펨토초 레이저 어닐링을 사용하여 제조된 IZO 기반의 TFT가 논리 회로에서 실제로 사용 가능성이 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

본 논문에서는 용액 공정 기반으로 제작한 IZO 산화물 반도체의 성능을 향상시키기 위해서 공정 후에 5초간의 펨토초 레이저 어닐링을 통하여 보다 안정성을 제공하며 빠르고 저비용의 제조 방법을 실현하였다. 제작한 소자의 output curve, transfer curve를 측정하여 전기적 특성을 분석하였고, 5초로 진행된 펨토초 레이저 어닐링을 통해서 제작하였을 때 문턱 전압이 1.13 V, S/S는 1.21 V/dec, 전류 점멸비는 1.8×10^5 , 그리고 전하 이동도가 $3.75 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 비교적 좋은 전기적 성능을 가지는 것을 확인하였다. 또한 제작한 IZO TFT의 dynamic response를 조사하기 위해서 1 MΩ의 부하 저항을 연결하여 간단한 load type inverter를 제작하였다. 결론적으로 본 논문에서 용액 공정 후의 IZO TFT에 대해 진행한 펨토초 레이저 기반 어닐링 기술은 저가의 제조 과정으로 다양한 분야에 광범위하게 연구될 수 있으며 높은 전기적 성능을 요구하는 차세대 과학 연구 및 응용을 위한 토대가 될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

This research was supported by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (2017R1D1A3B03029782) and by a Human Resources Development, Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) grant funded by the Korea government Ministry of Trade, Industry & Energy (No. 20144030200450). This research was also financially supported by the Ministry of Trade, Industry, and Energy (MOTIE), Korea, under the "Regional Specialized Industry Development Program" (reference number P0000434) supervised by the

Korea Institute for Advancement of Technology (KIAT).

REFERENCES

- [1] W. B. Jackson, R. L. Hoffman, and G. S. Herman, *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 193503 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2120895>]
- [2] P. K. Nayak, M. N. Hedhili, D. Cha, and H. N. Alshareef, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 202106 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4718022>]
- [3] K. Nomura, T. Kamiya, H. Ohta, K. Ueda, M. Hirano, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 1993 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1788897>]
- [4] W. H. Jeong, J. H. Bae, and H. J. Kim, *IEEE Electron Device Lett.*, **33**, 68 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1109/LED.2011.2173897>]
- [5] J. S. Kim, B. S. Oh, M. Piao, M. K. Joo, H. K. Jang, S. E. Ahn, and G. T. Kim, *J. Appl. Phys.*, **116**, 245302 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4904843>]
- [6] P. Barquinha, A. Pimentel, A. Marques, L. Pereira, R. Martins, and E. Fortunato, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 1749 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.067>]
- [7] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, **432**, 488 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature03090>]
- [8] F. Jaehnik, D. V. Pham, R. Anselmann, C. Bock, and U. Kunze, *ACS Appl. Mat. Interfaces*, **7**, 14011 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03105>]
- [9] E. Fortunato, P. Barquinha, and R. Martins, *Adv. Mater.*, **24**, 2945 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201103228>]
- [10] E.M.C. Fortunato, P.M.C. Barquinha, A.C.M.B.G. Pimentel, A.M.F. Gonçalves, A.J.S. Marques, L.M.N. Pereira, and R.F.P. Martins, *Adv. Mater.*, **17**, 590 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200400368>]
- [11] Y. Sun and J. A. Rogers, *Adv. Mater.*, **19**, 1897 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200602223>]
- [12] H. Q. Chiang, J. F. Wager, R. L. Hoffman, J. Jeong, and D. A. Keszler, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 013503 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1843286>]
- [13] B. Zhang, H. Li, X. Zhang, Y. Luo, Q. Wang, and A. Song, *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 093506 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4914296>]
- [14] C. G. Choi, S. J. Seo, and B. S. Bae, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, H7 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2800562>]
- [15] S. J. Seo, Y. H. Hwang, and B. S. Bae, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **13**, H357 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3474606>]
- [16] S. Y. Liu, T. Chen, J. Wan, G. P. Ru, B. Z. Li, and X. P. Qu, *Appl. Phys. A*, **94**, 775 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4957-5>]
- [17] T. Arguirov, T. Mchedlidze, M. Kittler, R. Rölver, B. Berghoff, M. Först, and B. Spangenberg, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 053111 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2260825>]
- [18] A. Chimmalgi, T. Y. Choi, C. P. Grigoropoulos, and K. Komvopoulos, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1146 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1555693>]
- [19] J. H. Na, M. Kitamura, and Y. Arakawa, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 063501 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2969780>]
- [20] C. Avis and J. Jang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **14**, J9 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.3516608>]
- [21] G. H. Gelinck, H.E.A. Huiteman, E. van Veenendaal, E. Cantatore, L. Schrijnemakers, J.B.P.H. van der Putten, T.C.T. Geuns, M. Beenhakers, J. B. Giesbers, B. H. Huisman, E. J. Meijer, E. M. Benito, F. J. Touwslager, A. W. Marsman, B.J.E. van Rens, and D. M. de Leeuw, *Nat. Mater.*, **3**, 106 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat1061>]
- [22] H. Klauk, U. Zschieschang, J. Pflaum, and M. Halik, *Nature*, **445**, 745 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature05533>]
- [23] Y. C. Wang, H. Ahn, C. H. Chuang, Y. P. Ku, and C. L. Pan, *Appl. Phys. B*, **97**, 181 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s00340-009-3580-2>]