


DUV와 열의 하이브리드 저온 용액공정에 의해 형성된 Al_2O_3 게이트 절연막 연구

장현규, 김원근, 오민석, 권순형 

전자부품연구원 디스플레이연구센터

Study of Low Temperature Solution-Processed Al_2O_3 Gate Insulator by DUV and Thermal Hybrid Treatment

Hyun Gyu Jang, Won Keun Kim, Min Suk Oh, and Soon-Hyung Kwon

Display Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 13509, Korea

(Received May 12, 2020; Revised May 18, 2020; Accepted May 19, 2020)

Abstract: The formation of inorganic thin films in low-temperature solution processes is necessary for a wide range of commercial applications of organic electronic devices. Aluminum oxide thin films can be utilized as barrier films that prevent the deterioration of an electronic device due to moisture and oxygen in the air. In addition, they can be used as the gate insulating layers of a thin film transistor. In this study, aluminum oxide thin film were formed using two methods simultaneously, a thermal process and the DUV process, and the properties of the thin films were compared. The result of converting aluminum nitrate hydrate to aluminum oxide through a hybrid process using a thermal treatment and DUV was confirmed by XPS measurements. A film-based a-IGZO TFT was fabricated using the formed inorganic thin film as a gate insulating film to confirm its properties.

Keywords: TFT, Hybrid process, DUV, Thermal treatment, Barrier, Insulating layer

1. 서론

디스플레이 분야에서 산화알루미늄(Al_2O_3) 박막은 수분 투과를 막기 위한 배리어 및 thin film transistor (TFT) 게이트 절연층으로 사용되는 대표적인 무기막 재료이다 [1,2]. 용액공정을 이용하여 제작 가능할 뿐만 아니라 투명한 특성까지 가지고 있어 이에 대한 연구는 최근 활발하게 진행되고 있다. 또한 기존의 게이트 절연막으로 사용되던 실리콘 옥사이드(SiO_2)보다 높은 유전율값을 가지고 있어 저전압 구동이 가능한 장

점도 가지고 있다. 디스플레이용 투명 박막을 형성하는 기술은 물리적 방식의 스퍼터링(sputtering)과 화학적 방식의 화학기상증착법(CVD), 흡착 방식의 단일원자층 증착법(ALD)과 같은 진공방식과 용액을 코팅하는 비진공방식으로 크게 나눌 수 있다. 진공방식은 균일하고 치밀한 박막을 형성할 수 있어 우수한 배리어 특성을 가진다. 그러나 재료 이용 효율이 낮고, 설비 투자 비용이 높고, 대규모 제조가 어려운 단점을 가진다 [3,4]. 이에 반해 용액 공정은 매우 간단한 방법으로 박막을 형성할 수 있는 장점을 가진다. 스프코팅, 딥코팅, 스프레이 코팅 등과 같은 방법은 사용이 편리하지만, 형성된 박막이 치밀하지 못해 수분이나 산소 침투에 대한 보호 특성이 우수하지 않다 [5]. 이러한 단점을 극복하기 위해 기존에는 알루미늄 전구체를 기판에 코팅 후 400°C 이상의 고온에서 열처리하는 방법을 많이 사

✉ Soon-Hyung Kwon; kwonsh@keti.re.kr

Copyright ©2020 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.

용하였으나 이러한 방법은 열에 약한 유연기판에 적용하기 어려워 새로운 용액공정 방법이 필요한 상황이다 [6]. 이에 본 연구에서는 알루미늄 전구체 코팅층에 DUV (deep ultra violet)를 조사함으로써 산화 알루미늄층으로 변환시키는 저온 공정을 제시한다. DUV 조사는 상기 단계의 열에너지를 대체하는 공정으로 DUV 광자는 알콕시 그룹의 광화학 절단을 유도하여 metal-oxygen-metal (M-O-M) 네트워크 형성에 도움을 준다 [7,8]. 고품질의 산화막을 형성하기 위해서는 고온의 어닐링을 통한 M-O-M 결합 형성이 필요한데 이때 열에너지가 충분히 공급되어야 한다. 이를 위해 DUV 조사와 유연 기판의 허용 온도 범위인 160°C의 열처리를 동시에 진행하여 열처리 유무에 따른 산화막 특성을 amorphous indium-gallium-zinc oxide (a-IGZO) TFT를 제작하여 측정 비교하였다.

2. 실험 방법

본 논문에서는 DUV와 열처리 하이브리드 공정과 열처리 공정으로 제작된 각각의 산화막 특성을 비교 분석하기 위해 a-IGZO TFT를 PAR (polyarylate) 필름기판을 사용하여 다음과 같이 제작하였다. TFT를 구성하는 채널층과 소스/드레인 전극 및 게이트 전극은 진공공정을 이용하여 제조하였다. 채널 length는 90 μm , width는 895 μm 로 설계하였다. 채널층은 우수한 온/오프 비율, 높은 이동성 및 우수한 전기적 특성을 갖는 a-IGZO로 구성하였으며 RF 스퍼터를 이용하여 a-IGZO 층을 100 nm 두께로 증착하였다. 소스/드레인 전극 소재로 알루미늄을 사용하였고 열증발기 (삼원 진공, 한국 열전사)를 이용하여 각각 100 nm 두께로 증착하였다. 게이트 전극은 몰리브덴을 사용하였고 두께는 45 nm로 증착하였다. 게이트 절연막 재료로 산화알루미늄 (Al_2O_3)을 선택하였고 스프인코팅 공정을 위해 용액을 제작하였다. 용액형 금속 산화막 제작을 위해 순도 99.997%의 aluminum nitrate nonahydrate 2.25 g과 2-methoxyethanol 4.82 g 섞은 후 50°C 조건에서 750 rpm 속도로 6시간 교반하여 1.2몰 농도의 알루미늄 용액을 합성하였다. 그 후 용액을 PAR 필름 기판에 3,000 rpm 속도로 스프인 코팅하여 두께 50~60 nm를 가지는 박막을 형성한 후 50°C에서 2분간 열처리하였다. 기판은 용액의 코팅 특성 향상을 위해 O_2 플라즈마(PINK GmbH Thermosysteme, Germany, 저압 플라즈마 시스템 V15-G) 처리한 후 스프인 코팅 공정을 진행하였다.

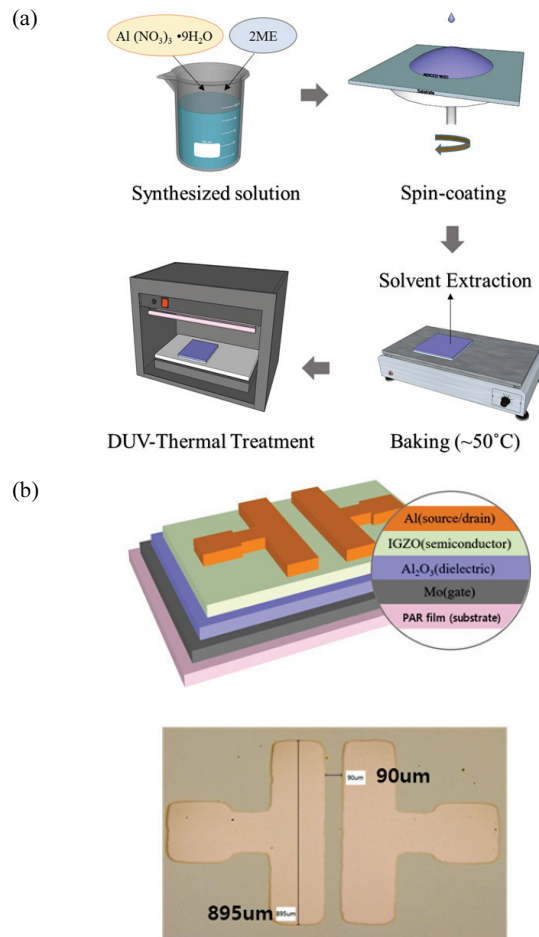


Fig. 1. Hybrid solution process by thermal and DUV treatment.

다음으로 DUV 조사 장치(Filgen, Japan, UV253H)를 사용하여 기판 온도를 160°C로 유지한 채 하이브리드 공정을 2시간 진행하였다. 산소가 없는 분위기를 유지하기 위해 질소 분위기를 형성하여 공정 진행하였다. 160°C 열처리와 DUV를 동시에 진행한 하이브리드 공정과 160°C 열처리만 진행한 공정을 비교하기 위해 시료를 각각 제작하였다. 또한 절연막의 경우 충분한 두께가 확보되어야 누설전류 방지를 할 수 있기 때문에 멀티코팅 횟수별 시료를 1회, 2회, 3회로 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

용액공정을 통한 Al_2O_3 금속 산화물막이 정상적으로 형성된 것을 확인하기 위해 X선 광전자 분광법(XPS, Thermo Fisher Scientific, 미국, X-RAY Photoelectron

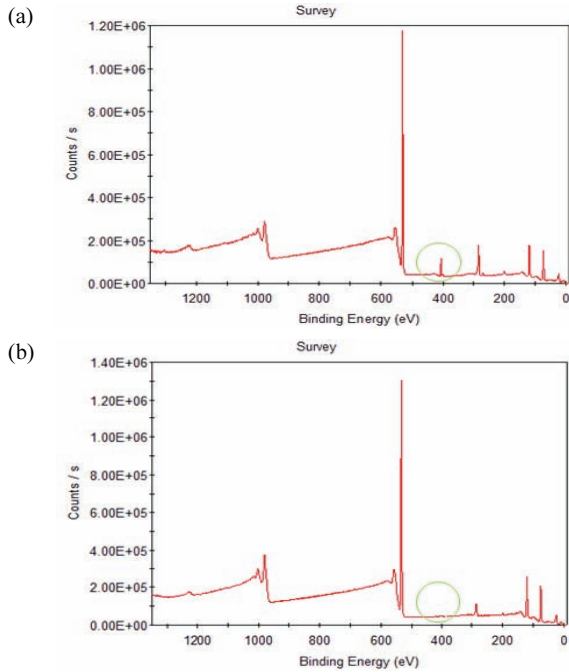


Fig. 2. (a) X-ray photoelectron spectroscopy of Al₂O₃ precursor with only 160°C thermal treatment and (b) X-ray photoelectron spectroscopy of Al₂O₃ precursor with thermal and DUV treatment.

Spectroscopy (K-ALPHA +)] 장비를 이용하여 질산염과 같은 리간드의 존재 유무를 N(1s) 피크를 통해 확인하였다.

질소 산화물의 결합 에너지는 일반적으로 403.9~407.7 eV로 알려져 있다 [9]. 160°C 열처리만 진행한 시료에서는 그림 2(a)와 같이 403.9~407.7 eV 범위의 피크가 발견되어 질소 산화물(NO_x)이 존재하는 것으로 추정되었다. 반면 열처리와 DUV 공정을 동시에 진행한 하이브리드 공정 시료 그림 2(b)에서는 N(1s)에 해당하는 피크가 발견되지 않았다. 이는 시료의 질산염이 하이브리드 공정을 통해 일산화질소와 이산화질소로 분해·제거되었고 금속 산화물 전구체 응축 메커니즘에 따라 치밀한 Al₂O₃ 박막 형성에 기여하였음을 나타낸다 [10]. 하이브리드 공정을 통해 졸-겔 박막으로부터 질소를 제거한다는 것이 가능함을 확인할 수 있었다. Al₂O₃ 금속 산화물층을 게이트 절연막으로 사용하기 위해서는 절연 특성이 우수해야 한다 [11].

Al₂O₃는 기존 High-k 물질들 중에서 절연특성이 우수하고 밴드갭이 큰 장점이 있는 소재로 현재 많이 사용되고 있는 SiO₂ 대체할 유력한 후보 물질이다. 멀티코팅에 따른 Al₂O₃ 두께는 그림 3과 같이 1층은 약 55 nm, 2층은 155 nm, 3층은 303 nm로 측정되었다. 그

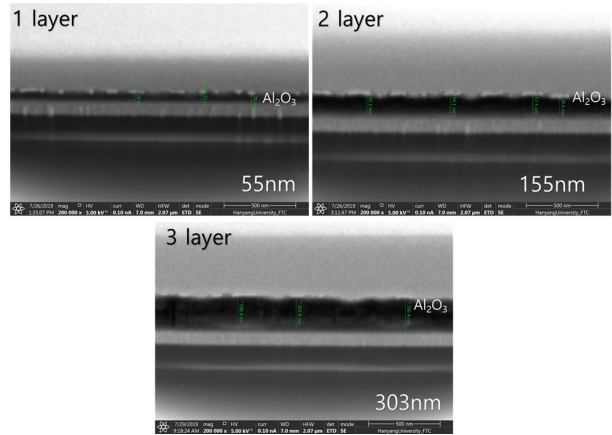


Fig. 3. Fib-SEM images of Al₂O₃ dielectric multi-layer.

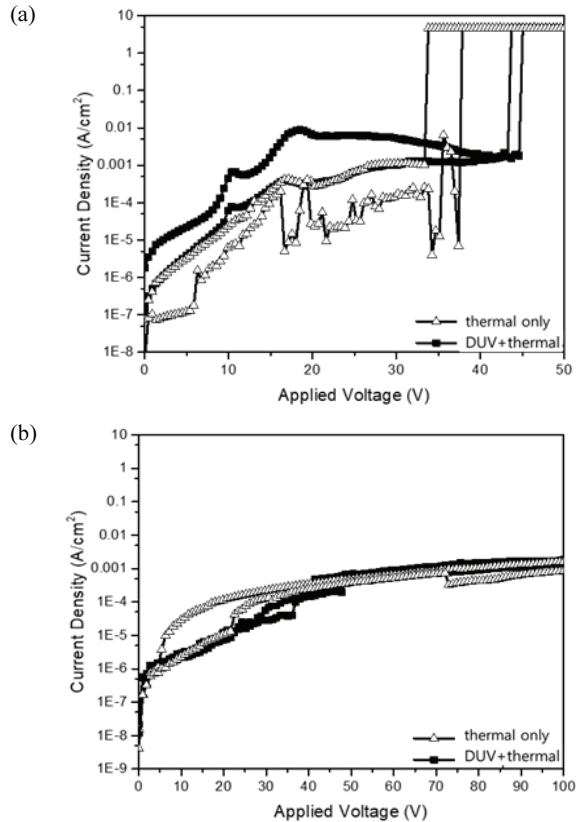


Fig. 4. (a) Dielectric strength and breakdown curves of the 2 layer Al₂O₃ insulator and (b) 3 layer Al₂O₃ insulator.

림 4는 Al₂O₃를 1~3층으로 공정한 a-IGZO TFT 시료에 대한 절연특성을 나타낸다. 1층과 2층은 낮은 전압에서도 많은 누설전류를 보였다. 안정적인 누설전류 특성을 확보하기 위해 일정 두께 이상의 절연막이 필요

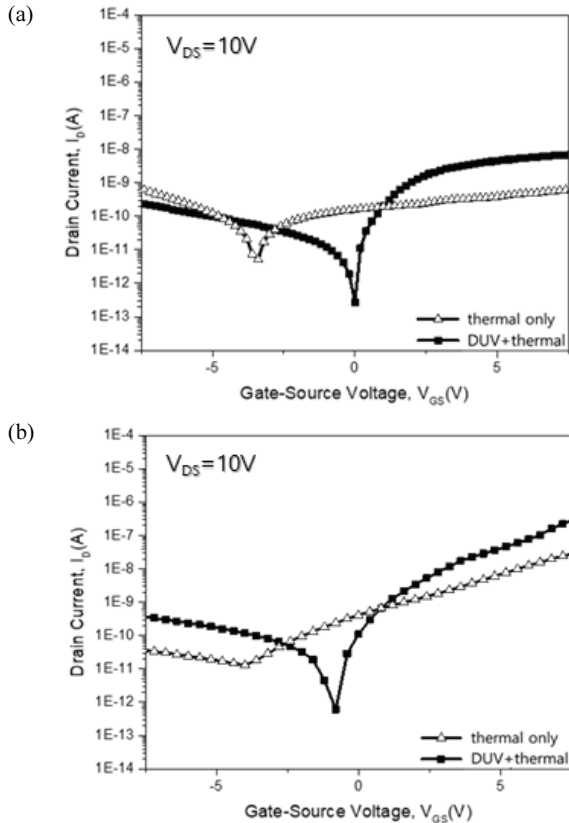


Fig. 5. (a) Transfer characteristics of a-IGZO TFTs with 2 layer of Al₂O₃ gate dielectrics by thermal and DUV hybrid process (square line) and only thermal process (triangle line) and (b) transfer characteristics of a-IGZO TFTs with 3 layer of Al₂O₃ gate dielectrics by thermal and DUV hybrid process (square line) and only thermal process (triangle line).

Table 1. Comparison in performance of a-IGZO TFTs with each layer of Al₂O₃ gate dielectrics using different method of 160°C thermal process and thermal & DUV process.

Classification	3 layer of Al ₂ O ₃	
	Thermal	Hybrid
Mobility (cm ² /Vs)	0.005	0.651
Threshold voltage (V)	4.57	7.64
Subthreshold swing (V/dec)	2.282	0.281
I _{on/off} ratio	2.375×10 ⁴	4.534×10 ⁷

함을 알 수 있었다. 3층의 경우 160°C 열공정은 40 V 까지 10⁻⁴ A/cm²의 누설전류를 보였으며 하이브리드 공정은 40 V까지 10⁻⁵ A/cm²의 누설전류를 보여 하이브리드 공정으로 제작된 박막의 특성이 보다 우수함을 보여주었다. 용액공정으로 형성된 Al₂O₃층을 게이트

절연막으로 적용하여 a-IGZO TFT의 특성을 비교하였다. 용액공정은 160°C 열처리 공정과 하이브리드 공정으로 진행하였고 두께에 따른 특성을 알아보기 위해 멀티코팅 횟수를 1회, 2회, 3회로 실행한 후 각 시료별 절연파괴전압, 전자이동도, 임계전압, 온/오프 비율, transfer characteristics 특성을 측정하였다. Al₂O₃ 절연막을 1층과 2층으로 코팅한 소자는 누설전류가 매우 커서 TFT 특성을 측정할 수 없어 3층 소자만 측정하였다. 160°C 열처리만 진행한 소자는 이동도 0.005 cm²/Vs, 문턱전압 -4.57 V, subthreshold swing 2.282 V/dec, on/off 전류비율 2.375×10⁴을 나타내었다.

이에 반해 하이브리드 공정을 진행한 소자는 이동도 0.651 cm²/Vs, 문턱전압 7.64 V, subthreshold swing 0.281 V/dec, I_{on/off} 비율 4.534×10⁷을 나타내었다. 그림 5(a)의 2층 코팅 소자의 경우 열공정 소자는 TFT 성능을 평가할 수 없었으나 하이브리드 소자는 이동도 0.001 cm²/Vs, 문턱전압 -4.6 V, subthreshold swing 0.1 V/dec, I_{on/off} 비율 2.47×10⁴로 측정되었다. 2층 소자보다 3층 소자의 캐리어 이동도가 더 높았고 I_{on/off} 비율 또한 향상된 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 2층 소자 절연 특성에 기인한 것으로 추정되며 TFT 소자의 기본특성을 확보하기 위해서는 3층 이상의 절연막 두께가 확보되어야 한다. 또한 멀티코팅으로 인해 절연막 두께가 증가한 것도 TFT 특성에 영향을 미친 것으로 추정된다 [12]. 3층 소자의 경우 열처리만 진행한 소자보다 하이브리드 공정을 진행한 소자의 TFT 특성이 캐리어 이동도, 문턱전압, subthreshold swing, I_{on/off} 전류비율 항목에서 우수한 것으로 나타났다.

이를 확인하기 위해 열공정 소자와 하이브리드 소자의 유전율과 capacitance를 측정해 보았다. 유전율은 각각 4.64, 5.73으로 capacitance는 각각 145.435, 215.328 pF로 측정되었다. 160°C의 저온 공정으로 치밀한 산화물막을 용액공정으로 형성하기 위해서는 160°C의 열에너지로는 부족하며 반드시 DUV와 같은 에너지가 추가되어야 한다.

4. 결론

본 논문에서는 Al₂O₃ 투명 박막 제작을 위해 고온의 열처리 공정 없이 필름과 같은 유연기판에 자유롭게 적용 가능한 하이브리드 용액공정 방법을 연구하였다. 기존 Al₂O₃ 박막의 용액공정 연구에서는 400°C 이상의 열처리 공정을 통해 치밀한 박막을 형성한 반면 본 연

구에서는 열처리 공정과 DUV 공정을 동시에 적용한 하이브리드 공정을 통해 M-O-M 구조의 Al_2O_3 산화물 박막을 $160^\circ C$ 의 온도에서 제작하였다. XPS 분석을 통해 알루미늄 전구체의 질산염이 하이브리드 공정에 의해 충분한 에너지를 얻어 분해·제거되었고 이를 통해 필름기판 적용 가능 온도인 $160^\circ C$ 에서도 Al_2O_3 박막이 형성됨을 보였다. 게이트 전극 절연막으로 사용하기 위해 충분한 두께가 필요하여 3회 코팅하여 절연막 두께 303 nm를 확보하였고 40 V까지 $10^{-5} A/cm^2$ 의 누설 전류를 보였다. 3층 두께의 절연막을 적용한 a-IGZO TFT를 제작하여 이동도 $0.651 cm^2/Vs$, 문턱전압 7.64 V, subthreshold swing 0.281 V/dec, on/off 전류 비율 4.534×10^7 을 달성했으며 이는 동일조건에서 $160^\circ C$ 열공정만 진행한 소자보다 우수한 특성을 보였다. 증착 공정 소자에 비해 절연특성이나 TFT 특성이 좋지 않으나 하이브리드 공정 적용을 통해 기존 방법으로는 적용이 어려운 필름과 같은 유연기판이나 유기물 소재를 사용하는 디바이스에 본 공정 적용이 가능할 것으로 기대된다.

ORCID

Soon-Hyung Kwon

<https://orcid.org/0000-0003-3086-1330>

감사의 글

This research was supported by Civil-Military Technology Cooperation Program (No 17-CM-DP-22) of Ministry of Trade, Industry and Energy (MOTIE) and Defense Acquisition Program Administration.

REFERENCES

- [1] W. M. Yun, J. Jang, S. Nam, L. H. Kim, S. J. Seo, and C. E. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 3247 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/am300600s>]
- [2] N. Liu, J. Baek, S. M. Kim, S. Hong, Y. K. Hong, Y. S. Kim, H. S. Kim, S. Kim, and J. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 42943 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b16670>]
- [3] J. S. Park, J. K. Jeong, H. J. Chung, Y. G. Mo, and H. D. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 072104 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2838380>]
- [4] E. Chong, K. C. Jo, and S. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 152102 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3387819>]
- [5] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, and G. Nunes Jr, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1117 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1553997>]
- [6] J. Jin, J. J. Lee, B. S. Bae, S. J. Park, S. Yoo, and K. H. Jung, *Org. Electron.*, **13**, 53 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2011.09.008>]
- [7] Y. H. Kim, J. S. Heo, T. H. Kim, S. Park, M. H. Yoon, J. Kim, M. S. Oh, G. R. Yi, Y. Y. Noh, and S. K. Park, *Nature*, **489**, 128 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature11434>]
- [8] S. Lee and Y. S. Song, *J. Semicond.*, **1**, 16 (2017).
- [9] K. Artyushkova, B. Kiefer, B. Halevi, A. Knop-Gericke, R. Schlogl, and P. Atanassov, *Chem. Commun.*, **49**, 2539 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3CC40324F>]
- [10] S. Park, K. H. Kim, J. W. Jo, S. Sung, K. T. Kim, W. J. Lee, J. Kim, H. J. Kim, G. R. Yi, Y. H. Kim, M. H. Yoon, and S. K. Park, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 2807 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201500545>]
- [11] P. F. Carcia, R. S. McLean, M. H. Reilly, M. D. Groner, and S. M. George, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 031915 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2221912>]
- [12] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, **432**, 488 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nature03090>]