

졸-겔 공법으로 제작된 SnO₂ 박막 트랜지스터의 광전기적 특성

이창민¹ · 장재원^{1,2*}

Optoelectronic Properties of Sol-gel Processed SnO₂ Thin Film Transistors

Changmin Lee¹ and Jaewon Jang^{1,2*}

Abstract

In this study, a highly crystalline SnO₂ thin film was formed using a sol-gel process. In addition, a SnO₂ thin-film transistor was successfully fabricated. The fabricated SnO₂ thin-film transistor exhibited conventional *n*-type semiconductor properties, with a mobility of 0.1 cm² V⁻¹ s⁻¹, an on/off current ratio of 1.2 × 10⁵, and a subthreshold swing of 2.69. The formed SnO₂ had a larger bandgap (3.95 eV) owing to the bandgap broadening effect. The fabricated photosensor exhibited a responsivity of 1.4 × 10⁻⁶ Jones, gain of 1.43 × 10⁷, detectivity of 2.75 × 10⁻⁶ cm Hz^{1/2} W⁻¹, and photosensitivity of 4.67 × 10².

Keywords: SnO₂, Sol-gel, Thin film transistor, Photo sensor

1. 서 론

광센서는 우주에서의 통신, 광전자 소자 및 광학 이미지 센서 등 차세대 반도체 산업에서 핵심 소자로 알려져 있다 [1]. 현재까지 대부분의 광센서는 고결정성의 Si 반도체를 기반으로 하여 제작되어 있다. 기존의 Si 반도체 기반의 광 센서의 경우 Si 반도체의 형성 및 박막 형성에 있어, 고온과 고진공의 장비를 요구하고 있다. 이로 인하여 소자 제작의 단가 상승을 야기하고, 대면적 공정 및 유연기판에 제작이 어려워 소자의 설계에 제약을 주고 있다. 이러한 Si 반도체의 한계를 극복하기 위해서 다양한 무기물 화합물 반도체인 ZnS, InSe, CdS, Ag₂Se, ZnO, CeO₂ 및 V₂O₅ 등이 최근 연구되고 있다[2-6]. 특히 ZnO, CeO₂ 및 V₂O₅와 같은 산화물 반도체의 경우 Bandgap 이 상대적으로 크기때문에 고투명도를 확보할 수 있어, 다양한 응용분야에 적용될 것으로 기대하고 있다. 또한 산화물 반도체를 제작함에 있어 Sol-gel 공법이라는 액상 공정을 사용하면, 고결정성의 산화물을 진공 장비 없이, 대 면적에 제작 할 수 있어, Spray 공법, Spin-

coating 공법 및 인쇄 전자에 사용되는 잉크로 최근 각광을 받고 있다[7-9]. 대표적으로 ZnO, In₂O₃, 및 SnO₂ 는 잘 알려진 *n*-type 반도체이며, 특히 SnO₂ 의 경우 상대적으로 고가의In 을 포함하고 있지 않아, 낮은가격으로 박막을 형성 할 수 있다. 또한 SnO₂ 반도체는 ZnO 및 In₂O₃ 대비 낮은 녹는점과, 고이동도 및 높은 밴드갭을 보여주어, 고성능의 광전자소자를 제작 하는데 있어, 가장 적합한 반도체 물질로 각광받고 있다[10-12]. 따라서 본 연구에서는 Sol-gel 공법을 이용하여 SnO₂ 박막을 형성 하였고, 이를 이용하여 박막 트랜지스터를 제작하고 특성을 평가하였다. 또한 제작된 박막 트랜지스터의 광 응답 특성을 확보 하고, 다양한 Parameter 를 평가하였다.

2. 연구 방법

본 연구에 사용된 모든 시약은 Sigma-Aldrich 에서 구입하였으며, 추가적인 공정없이 실험에 사용되었다. SnO₂ 박막을 형성 하기 위하여 전구체로 SnCl₂·2H₂O를 사용하였다. 56.4 mg 의 전구체를 10ml ethanol 에 분산하여 0.025 mol 의 전구체를 준비 하였다. SnO₂ 박막 트랜지스터는 다음과 같은 방법으로 제작되었다. SnO₂ 박막 트랜지스터는 Bottom gate coplanar 구조이다. Boron 이 도핑된 *p*-type 실리콘 기판 위에 100 nm 두께의 SiO₂ 절연막을 Dry-oxidation 방법을 통하여 성장시켰다. 이후 Source/ Drain 전극을 Photolithography 공정과 E-beam evaporation 공정을 이용하여 Au Source/Drain 전극을 제작하였다. 제작된 Source/ Drain 전극의 두께는 50 nm 이며, 채널의 길이와 폭은 각각 1000 um 및 100 um 이다. SnO₂ 박막을 형성하기 전, 표면의 불순물

¹ 경북대학교 IT 대학 전기전자공학부 (School of Electronic and Electrical Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566)

² 경북대학교 IT 대학 전자공학부 (School of Electronics Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566)

*Corresponding author: jljang@knu.ac.kr

(Received : Sep. 3, 2020, Revised : Sep. 7, 2020, Accepted : Sep. 9, 2020)

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<https://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.

제거 및 균일한 박막의 형성을 위하여 UV/O₃ 조사하였다. 이후 3000 rpm 에서 50초 동안 Spin coating 방법을 통하여 박막을 형성시켰다. 전구체가 도포된 기판을 Hotplate 에서 150 °C 로 10분간 열처리를 하였다. 이후 Furnace에서 500 °C 로 2시간 동안 공기중에서 열처리 하였다. 측정 전 게이트 누설 전류 및 Fringe 효과를 막기위해 증착된 박막을 기계적으로 패터닝하였다. 박막의 결정 구조는 X'pert pro grazing incidence X-ray diffractometer 를 이용하여 분석하였다. 박막의 광특성은 UV-Vis spectroscopy를 측정하여 분석하였다. 제작된 트랜지스터의 광전기적 특성은 상온, 공기중에서 Agilent 4155 반도체 Parameter 분석기로 측정하였다. 주사된 백색광은 OSRAM HLX64633 할로겐 램프 (100 mW cm²)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1 은 열처리 후의 SnO₂ 박막의 GIXRD 패턴을 보여준다. 얻어진 Peak 을 토대로 확인해 본 결과, 측정된 박막의 스펙트럼은 표준 JCDPS 41-1445 데이터와 일치함을 확인하였다. 이를 통하여 형성된 박막은 tetragonal 구조의 SnO₂ 박막임을 확인하였다. 또한 Sn 및 SnO Peak 이 나타나지 않았으며, 전구체가 SnO₂ 박막으로 변환되었음을 확인할 수 있었다. 또한 다양한 plane의 Peak이 확인되는 것을 보아 poly-crystalline 구조임을 확인하였다. 특히 (110) 방향의 Peak 의 세기가 가장 크게 확인되는 것으로 열처리 과정에서 (110) 방향의 결정 성장이 쉽게 일어남을 확인할 수 있었다. 열처리 후 박막의 결정 크기는 Scherrer Equation (1)을 통하여 알 수 있었다

$$D = 0.9\lambda / (\beta \cos \theta) \tag{1}$$

여기서 D 는 결정크기, λ 는 파장, β 는 최대 강도를 가지는 Peak 의 반치폭, θ 는 최대 강도를 가지는 Peak 의 위치이다. 이 식을 통하여 계산한 SnO₂ 박막의 결정 크기는 4.67 nm 이다

그림 2 (a) 는 열처리 후의 SnO₂ 박막의 흡광도 결과를 보여주고 있다. 이를 바탕으로 한 광에너지 (ahv) 에 대한 그래프는 그림 2 (b) 에 보여주고 있다. 아래의 수식을 이용하여, 주어진

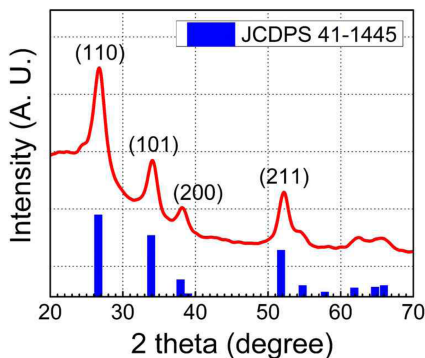


Fig. 1. XRD spectra of sintered SnO₂ films.

그래프에서 선형으로 피팅하여 박막의 밴드갭을 계산하였으며, 계산된 박막의 밴드갭은 3.95 eV 임을 확인할 수 있었다.

$$(ahv)^{1/n} = A(hv - E_g) \tag{2}$$

여기서 a 는 흡광상수, hv 는 광에너지, n 은 Power Factor, A는 상수, E_g 는 박막의 밴드갭 값을 의미한다. Power Factor는 직접천이형의 반도체의 경우인 0.5 값을 사용하였다. 또한 흡광상수 값은 아래의 수식을 이용하여 계산하였으며, 여기서 A 는 흡광도, t는 박막의 두께이다. 특정된 박막의 두께는 4.4 nm 이다.

$$\alpha = 2.303A/t \tag{3}$$

계산된 SnO₂ 박막의 밴드갭은 3.95 eV 로 Bulk SnO₂ 반도체의 밴드갭인 3.67 eV 보다는 큰 값을 보여주었다. 이는 박막의 두께가 얇아짐에 따라 2D 박막에서 발생하는 밴드갭 브로드닝 효과가 발생함을 확인 할 수 있었다. 또한, 아래의 수식을 통하여 브로드닝 효과를 예측할 수 있다[13].

$$E_g(dot) = E_g(bulk) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \tag{4}$$

여기서 E_g 는 밴드갭, R는 두께, m_e^{*}, m_h^{*} 는 각각 전자와 정공의 유효 질량을 의미한다. 측정된 박막의 두께를 이용하여 계산한 결과 3.92 eV 로 측정값과 유사한 값을 확인하였다.

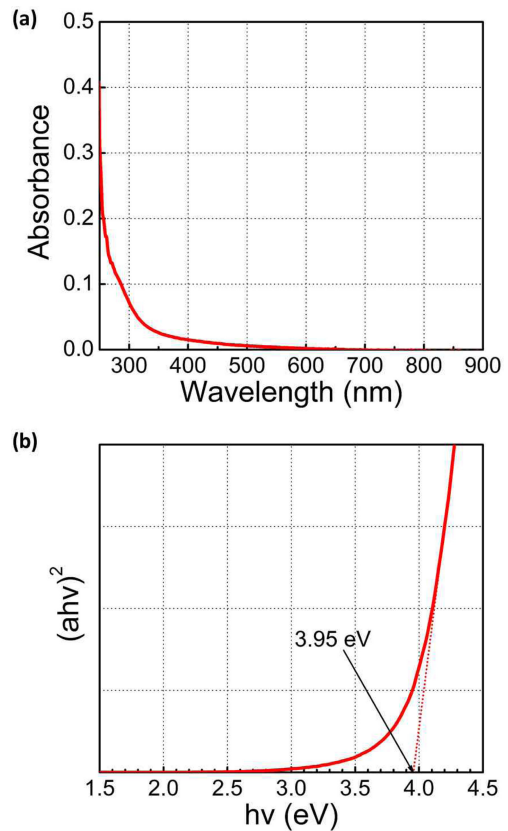


Fig. 2. (a) Absorbance and (b) (ahv)² vs hv curves of Sol-gel processed SnO₂ thin films.

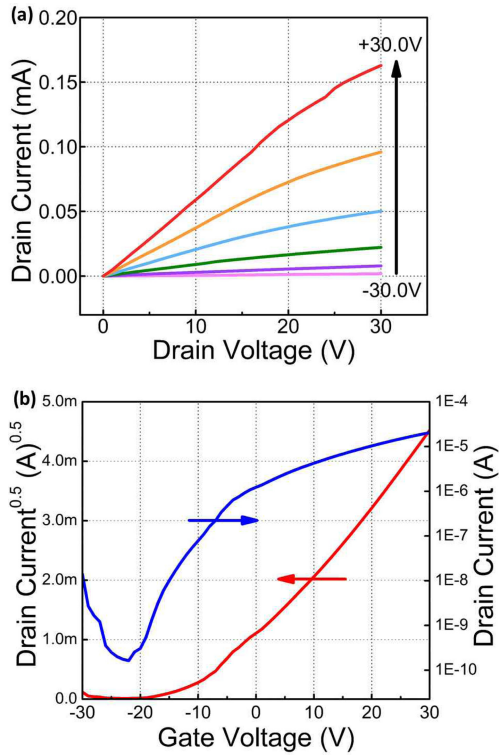


Fig. 3. Output curves of Sol-gel processed SnO₂ thin film transistors: (a) I_D-V_D curves and (b) I_D-V_G curves.

그림 3은 제작된 SnO₂ 박막 트랜지스터의 전기적 특성을 보여준다. 제작된 SnO₂ 박막 트랜지스터는 전형적인 n-type 반도체 소자의 특성을 보여준다. 제작된 소자의 이동도는 0.1 (cm² V⁻¹s⁻¹) 및 I_{on}/I_{off}는 1.2×10⁵이다. 제작된 소자의 V_{th}는 -3.8 V이며, 이를 통하여 제작된 SnO₂ 박막 트랜지스터는 Depletion Mode로 동작함을 확인하였다. 낮은 V_{DS} 전압에서 전압과 전류는 선형적인 특성을 보여주지는 않았으며, 이는 n-type 반도체인 SnO₂와 Source/Drain으로 사용한 Au의 일함수차에서 발생하는 에너지 장벽으로 인한 것임을 확인할 수 있었다[14,15].

그림 4는 제작된 SnO₂ 박막트랜지스터의 광응답특성을 보여준다. 제작된 SnO₂ 박막트랜지스터는 공기중에 노출된 채로 백색광에 노출시켰으며, 인가된 전압은 V_D=+1.0 V와 V_G=-19.0 V이다. 광센서의 특성 평가를 위한 대표적인 Parameter인 responsivity (R), gain (G), detectivity (D*) 및 photosensitivity (S) 값을 아래의 수식으로 평가하였다.

$$R = \frac{I_{ph} - I_d}{P_o} = \eta \left(\frac{q\lambda}{hc} \right) G \quad (5)$$

$$G = \frac{N_{el}}{N_{ph}} = \frac{\tau}{\tau_{tr}} \quad (6)$$

$$D^* = \frac{A^{1/2} R}{(2qI_d)^{1/2}} \quad (7)$$

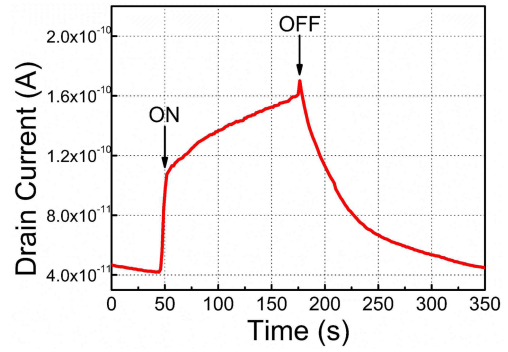


Fig. 4. Transient photocurrent characteristics of Sol-gel processed SnO₂ thin film transistors.

$$S = \frac{I_{ph} - I_d}{I_d} \times 100\% \quad (8)$$

여기서 I_{ph}, I_d, P_o, η, q, λ, h, c, N_e, N_{ph}, τ 및 τ_{tr}는 각각 광전류, 암전류, 주사된 광원의 파워, 양자 효율, 전하량, 주사된 빛의 파장, 플랑크 상수, 광속, 단위시간동안 발생된 전자 및 정공의 수, 재결합 수명 및 천이 시간이다. 이를 바탕으로 추출한 소자의 responsivity, gain, detectivity, 및 photosensitivity는 각각 1.4×10⁻⁶, 1.43×10⁷, 2.75×10⁻⁶ (cm Hz^{1/2}W⁻¹) 및 4.67×10²이었다. 특히 제작된 소자는 빛에 노출되었을 때 발생한 광전류가 초기에 급격히 증가하다가, 이후에 서서히 증가됨을 확인할 수 있었다. 초기의 급격한 증가는 빛에 의해 여기된 전자가 직접적으로 고에너지 준위로 직접이동하기 때문이다. 이후 표면이나 내부의 트랩 준위로 인하여 서서히 증가함을 확인할 수 있었다[16]. 또한 지속적으로 인가된 V_G전압에 의하여 음의 방향으로 이동한 V_{th}도 전류값의 증가에 기여했다고 판단된다. 따라서 안정적인 V_{th}를 위해서 Doping 공정을 진행하고, 구체적인 광전류 메커니즘 분석을 위한 추가적인 연구가 필요하다고 생각된다[17,18].

4. 결 론

본 연구에서는 Sol-gel 공법을 이용하여 고결정성의 SnO₂ 박막을 형성하였다. 형성된 SnO₂ 박막 트랜지스터는 전형적인 n-type 반도체 특성을 보여주었다. 제작된 소자의 이동도는 0.1 (cm² V⁻¹s⁻¹) 및 I_{on}/I_{off}는 1.2×10⁵이다. 제작된 소자의 V_{th}는 -3.8 V이며, 이를 통하여 제작된 SnO₂ 박막 트랜지스터는 Depletion Mode로 동작함을 확인하였다. 제작된 트랜지스터를 백색광에 노출시켜 광응답특성을 확인하여 센서를 제작하였다. 광센서의 특성 평가를 위한 대표적인 Parameter인 responsivity (R), gain (G), detectivity (D*) 및 photosensitivity (S) 값을 아래의 수식으로 평가하였다. 이를 바탕으로 추출한 소자의 responsivity, gain, detectivity 및 photosensitivity는 각각 1.4×10⁻⁶, 1.43 ×10⁷, 2.75×10⁻⁶ (cm Hz^{1/2}W⁻¹), 및 4.67×10²이었다.

감사의 글

이 성과는 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (2019R1F1A1059788)

REFERENCES

- [1] M. Razeghi, and A. Rogalski, "A. Semiconductor ultraviolet detectors", *J. Appl. Phys.*, Vol. 79, No. 10, pp. 7433-7473, 1996.
- [2] T. Zhai, "Recent developments in one-dimensional inorganic nanostructures for photodetectors", *Adv. Funct. Mater.*, Vol. 20, No. 24, pp. 4233-4248, 2010.
- [3] Y. Kim, S. J. Kim, S. Cho, B. H. Hong, and D. Jang, "High-performance ultraviolet photodetectors based on solution-grown ZnS nanobelts sandwiched between graphene layers", *Sci. Rep.*, Vol. 5, pp. 12345(1)-12345(8), 2015.
- [4] W. Y. Lee, S. Ha, H. Lee, J. H. Bae, B. Jang, H. J. Kwon, Y. Yun, S. Lee, and J. Jang, "High Detectivity Flexible Near Infrared Photodetector Based on Chalcogenide Ag₂Se Nanoparticles", *Adv. Opt. Mater.*, Vol. 7, pp. 1900812(1)-1900812(7), 2019.
- [5] Y. Jin, J. Wang, B. Sun, J. C. Blakesley, and N. C. Greenham, "Solution-processed ultraviolet photodetectors based on colloidal ZnO Nanoparticles", *Nano Lett.*, Vol. 8, No. 6, pp. 1649-1653, 2008.
- [6] S. Rahendran, M. M. Khan, F. Gracia, J. Qin, V. K. Gupta, and S. Arumanathan, "Ce³⁺ ion induced visible light photocatalytic degradation and electrochemical activity of ZnO/CeO₂ nanocomposite", *Sci. Rep.*, Vol. 6, pp. 31641(1)-31641(11), 2016.
- [7] B. Jang, T. Kim, S. Lee, W. Y. Lee, H. Kang, C. S. Cho, and J. Jang, "High Performance Ultrathin SnO₂ Thin Film Transistor by Sol-gel Method", *IEEE Electron Device Lett.*, Vol. 39, No. 8, pp. 1179-1182, 2018.
- [8] J. Jang, H. Kang, H. C. N. Chakravarthula, and V. Subramanian, "Fully Inkjet-Printed Transparent Oxide Thin Film Transistors Using a Fugitive Wettability Switch", *Adv. Electron. Mater.*, Vol. 1, pp.1500086(1)-1500086(7), 2015.
- [9] W. J. Scheideler, J. Jang, M. A. Ul Karim, R. Kitsomboonloha, A. Zeumault, and V. Subramanian, "Gravure-Printed Sol-Gels on Flexible Glass: A Scalable Route to Additively Patterned Transparent Conductors", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 7, No. 23, pp. 12679-12687, 2015.
- [10] K. J. Button, C. G. Fonstad, and W. Dreybrodt, "Determination of the electron masses in stannic oxide by sub-millimeter cyclotron resonance", *Phys. Rev. B- Condens. Matter*, Vol. 4, No. 12, pp. 4539-4542, 1971.
- [11] O. Bierwagen and J. S. Speck, "High Electron Mobility In₂O₃(001) and (111) Thin Films with Nondegenerate Electron Concentration", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 97, No. 7, pp. 072103(1)-072103(3), 2010.
- [12] D. C. Look, D. C. Reynolds, J. R. Sizelove, R. L. Jones, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, "Electrical Properties of Bulk ZnO", *Solid State Commun.*, Vol. 105, No. 6, pp. 399-401, 1998.
- [13] S. Ghosh, K. Das, K. Chakrabarti, and S. K. De, "Effect of oleic acid ligand on photophysical, photoconductive and magnetic properties of monodisperse SnO₂ quantum dots", *Dalton Trans.*, Vol. 42, No. 10, pp. 3434-3446, 2013.
- [14] B. Jang, T. Kim, S. Lee, W. Y. Lee, and J. Jang, "Schottky Nature of Au/SnO₂ Ultrathin Film Diode Fabricated Using Sol-gel Process", *IEEE Electron Device Lett.*, Vol. 39, No. 11, pp. 1732-1735, 2018.
- [15] Y. Yun, A. Choi, S. G. Hahm, J. W. Chung, Y. U. Lee, J. Y. Jung, J. Y. Kim, J. I. Park, S. Lee, and J. Jang, "Enhanced Performance of Thiophene-rich Heteroacene, Dibenzothio-pheno [6,5-b:6',5'-f]thieno[3,2-b] Thiophene Thin Film Transistor with MoO_x Hole Injection Layers", *IEEE Electron Device Lett.*, Vol. 38, No. 5, pp. 649-652, 2017.
- [16] J. C. Moore and C. V. Thompson, "A Phenomenological Model for the Photocurrent Transient Relaxation Observed in ZnO-Based Photodetector Devices", *Sensors*, Vol. 13, No. 8, pp. 9921-9940, 2013.
- [17] T. Kim, B. Jang, S. Lee, W. Lee, and J. Jang, "Improvement in Negative Bias Stress Stability of Sol-gel Processed Mg doped In₂O₃ Thin Film Transistors", *IEEE Electron Device Lett.*, Vol. 39, No. 12, pp. 1872-1875, 2018.
- [18] W. Y. Lee, S. Ha, H. Lee, J. H. Bae, I. M. Kang, K. Kim, and J. Jang, "Effect of Mg Doping on the Electrical Performance of a Sol-gel Processed Thin Film Transistors", *Electronics*, Vol. 9, No. 3, pp. 523-532, 2020.