

전계효과트랜지스터 기반 반도체 소자 응용을 위한 스프레이 공정을 이용한 nc-ZnO/ZnO 박막 제작 및 특성 분석

조준희^{*†}

^{*†}상명대학교 전자공학과

Morphological and Electrical Characteristics of nc-ZnO/ZnO Thin Films Fabricated by Spray-pyrolysis for Field-effect Transistor Application

Junhee Cho^{*†}

^{*†}Department of Electronics Engineering, Sangmyung University

ABSTRACT

Field-effect transistors based on solution-processed metal oxide semiconductors has attracted huge attention due to their intrinsic characteristics of optical and electrical characteristics with benefits of simple and low-cost process. Especially, spray-pyrolysis has shown excellent device performance which compatible to vacuum-processed Field-effect transistors. However, the high annealing temperature for crystallization of MOS and narrow range of precursors has impeded the progress of the technology. Here, we demonstrated the nc-ZnO/ZnO films performed by spray-pyrolysis with incorporating ZnO nanoparticles into typical ZnO precursor. The films exhibit preserving morphological properties of poly-crystalline ZnO and enhanced electrical characteristics with potential for low-temperature processability. The influence of nanoparticles within the film was also researched for realizing ZnO films providing good quality of performance.

Key Words : zinc oxide, spray pyrolysis, metal oxide, nanoparticle

1. 서 론

산화물 반도체를 이용한 전계효과트랜지스터(field-effect transistors)는 차세대 디스플레이 응용 분야에 있어 많은 관심을 받아왔다. 실제 삼성이나 LG 디스플레이 같은 세계 선도 기업들이 최신 제품에 적용을 하고 있기에 그 활용도는 더욱 커질 것으로 예상된다. 산화물 반도체는 기존 비정질 실리콘이나 유기물 기반의 반도체들 대비 매우 높은 전계 효과에 의한 이동도를 갖는다. 이는 디스플레이 이 구동 소자를 선정함에 있어 중요한 높은 스위칭 속도

를 제공하게 되는데, 이로 인해 최신 디스플레이 기술들을 구동함에 있어서도 매우 유리한 위치를 선점하고 있다[1,2]. 더 나아가 산화물 반도체의 대표적 물성인 커다란 밴드갭(band gap)에 의해 나타나는 결과물인 투명도는 투명 전자 장치 개발에 있어 활용도가 매우 크다고 할 수 있다. 이런 물성적 특징들은 산화물 반도체를 다른 물질 기반의 반도체 대비 경쟁력을 갖게 해준다[3,4].

이 중 특히 산화 아연을 기반으로 한 산화물 반도체는 넓은 밴드갭과 높은 자유 여기자 에너지(free-exciton binding energy)로 인하여 물리적 화학적으로 안정성이 높으며, 압전기(piezoelectricity), 광전도도(photoconductivity) 등의 특성을 가져 다양한 분야에서 활용도가 높아 많은 관심을 받아, 1960년대 후반부터 많은 연구가 이루어져 왔다[5,6]. 이후

[†]E-mail: jh_cho@smu.ac.kr

꾸준한 연구가 이루어져 2007년부터 LG전자와 삼성 SDI에 의해 산화 아연 기반의 산화물 반도체를 이용하여 구동되는 능동 구동형 유기 발광 다이오드 디스플레이가 Society for Information Display (SID) 같은 세계적 컨퍼런스에서 발표되기 시작하였고 더 나아가 상용화까지도 이루어졌다[7].

하지만 기존의 산화아연 기반의 산화물 반도체들은 대부분 진공 공정을 이용하여 생산되었고[8,9] 따라서 높은 비용을 수반할 수밖에 없다. 또한 높은 공정 온도는 사용 가능한 기판을 제한하기 때문에 최근 많은 각광을 받고 있는 플렉시블(flexible) 전자장치에 활용되기에는 한계가 존재하게 된다. 이러한 단점들을 극복하기 위하여 다양한 산화물 반도체 박막 증착 기술들이 연구되기 시작하였고, 용액 공정도 그 중 하나이다. 용액 공정의 장점은 공기 중에서 증착 공정이 이루어지기 때문에 공정 자체가 간단하고 이에 따른 비용도 적게 소모된다. 또한 공정 온도를 낮출 수 있는 여지가 타 공정 대비 더 크기 때문에 다양한 어플리케이션(application)에 이용할 수 있다는 점에서 큰 장점을 갖는다. 이런 이점들을 활용하기 위해 실제로 많은 용액 공정 기반의 산화아연 기반 산화물 반도체들이 연구되어 왔고, 그 결과 스핀 코팅(spin coating)[10], 잉크젯 프린팅(inkjet printing)[11] 그리고 스프레이 분사(spray pyrolysis)[12] 등의 방법을 이용한 산화물 반도체 소자 개발이 이루어져 왔다.

이런 활발한 연구 및 개발에도 불구하고 이들 용액 공정에는 공통적인 문제가 있었는데, 채널층 성능 향상을 위한 고온에서의 결정화 과정이다. 산화아연은 결정화 온도가 소자 성능에 큰 차이를 유발한다[13]. 이런 고온의 공정은 기판(substrate)의 선택에 있어 큰 제약을 가져오기 때문에 용액 공정의 큰 장점인 플렉시블 소자로서의 활용 면에서 제한하게 된다. 이에 우리는 성능과 공정 온도 두 가지를 만족시킬 수 있는 방법을 찾고자 nanoparticle 혼합 용액을 이용한 스프레이 공정을 개발하였다. 이 연구를 통해 우리는 공정 온도를 플라스틱 기판 사용이 가능한 온도인 섭씨 300도로 떨어뜨렸고, 이런 공정 온도의 저하에도 불구하고 박막의 특성 면에서는 산화규소의 결정 크기 및 분포는 유지하고 전기적 전도율은 향상된 박막을 제작할 수 있었다. 이러한 결과는 향후 전계효과 트랜지스터 제작에 있어 좋은 초석이 될 수 있을 것으로 예상된다.

2. 공정 방법

2.1 ZnO nanoparticle 합성

ZnO nanoparticle 합성은 Beek et al.[14] 그리고 Ko et al.[15]

두 논문에서 사용되었던 방법을 이용하여 진행하였다. ZnO nanoparticle 합성에는 증류 플라스크에 콘덴서(condenser)와 드로핑 깔때기(dropping funnel)를 연결하여 합성 반응을 진행하였다. 먼저, 아연 아세테이트 이수화물(Zinc acetate dihydrate, Aldrich >99.0%) 2.95 g을 섭씨 60도에서 1 시간동안 메탄올 125 ml에 녹였다. 그 후, 1.89 g의 수산화 칼륨(Potassium hydroxide, Aldrich 86.6%)을 65 ml에 혼합한 후 이를 섭씨 60도로 유지되고 있는 아연 아세테이트 이수화물 용액에 한 방울씩 떨어뜨리며 130 분 동안 강력히 휘저으며 반응을 유도시켰다. 반응이 끝난 후에는 히터를 제거한 후 상온에서 2시간 넘게 식혀주었다. 이후 용액은 원심분리 과정을 거친 후 고체 잔여물들은 메탄올을 이용하여 씻어내게 되는데, 이 과정을 세 번 반복해준다. 이렇게 형성된 nanocrystalline zinc oxide는 Malvern Instruments사의 Zetasizer Nano ZS 장비를 이용하여 올바른 나노결정화를 이루었는지 분석 및 평가 과정을 거치게 된다. 상기 합성을 통해 제조된 nc-ZnO particle는 평균 5 나노미터 정도의 크기로 형성되었다.

2.2 스프레이 공정을 이용한 ZnO 박막 형성

상기와 같이 합성된 nanocrystalline zinc oxide particle(nc-ZnO)는 스프레이 분사 공정을 이용하여 박막 생성을 위해 기존 ZnO precursor와 nc-ZnO가 포함되어 있는 용액을 혼합하는 과정을 거쳤다.

이를 위해 먼저 0.1M Zinc acetate dihydrate [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] 용액을 메탄올에 상온에 1 시간동안 섞어주는 과정을 통해 ZnO precursor를 준비하였다. 이후, nc-ZnO를 메탄올에 녹인 후 이를 두 가지 다른 농도(nc-ZnO: ZnO 비율 = 2.5:100 와 5.0:100)로 ZnO precursor에 첨가해 주었다. 이 과정을 통해 만들어진 ZnO/nc-ZnO precursor를 헨드 스프레이건을 이용해 200 nm 두께의 이산화 규소층(silicon dioxide)을 갖는 붕소(boron)로 도핑된 <100> 결정 방향을 갖는 p-type 실리콘 기판 위에 분사하였다(그림 1 참조). 이번 연구는 추후 nc-ZnO/ZnO 박막을 이용한 전계효과 트랜지스터 제작을 위한 초석으로 진행될 연구이기에 이러한 기판 선택이 이루어지게 되었다.

스프레이 분사 공정은 준비된 실리콘 기판을 핫플레이트(hot plate) 위에 올려둔 상태에서 진행이 되었다. 이는 nanoparticle 이 섞여 있는 ZnO precursor 가 결정화 과정을 거치게 하기 위함이다. 일련의 최적화 과정을 통해 우리는 섭씨 300도에서 15초 분사/45초 휴식의 과정을 반복함으로써 양질의 20 nm 두께의 nc-ZnO/ZnO 박막을 만들어 낼 수 있었다. 분사 및 휴식 과정의 반복은 precursor 분사 시 핫플레이트의 온도가 떨어지게 되는데 휴식 과정을 통해 결정화에 필요한 온도가 어느정도 유지되는 것을 보장하

기 위함이다.

이후 전기적 특성 측정을 위해 알루미늄 전극 80나노미터를 ZnO/nc-ZnO 박막 위에 섀도우(shadow) 마스크를 이용하여 열증착 방법으로 증착 하였다. 이 때, 두 가지 디자인이 사용되었는데, 수평적 전기 특성 분석에는 전형적인 source/drain 전극 디자인 ($W/L = 1000\mu\text{m}/70\mu\text{m}$)을 그리고 수직적 전기 특성 분석에는 지름 1mm 크기의 원형 닷(dot) 모양의 전극을 증착하여 실험을 진행하였다.

3. 실험 결과 및 분석

3.1 nc-ZnO/ ZnO 박막 형태 분석

먼저, 스프레이 분사 공정을 통해 형성된 박막의 표면 형태를 원자 반발력 현미경(atomic force microscope(AFM))을 이용하여 분석해 보았다. 기존 스프레이 공정을 이용한 연구들에서 진행되었던 ZnO 박막 대비 분석을 하기 위해 nc-ZnO 가 첨부가 안된 순수 ZnO precursor만을 이용하여 제작한 nc-ZnO/ZnO 박막과 동일한 두께(20 nm)의 ZnO 박막과 비교하였다.

그림 1(a)와 (b)는 각각 원자 반발력 현미경을 이용하여 측정한 100:5 비율로 혼합한 nc-ZnO/nc-ZnO precursor-용액(5% nc-ZnO)을 이용하여 제작한 박막과 ZnO 만으로 이루어진 precursor를 이용하여 제작한 박막의 표면을 측정한 이미지 결과를 보여주고 있다.

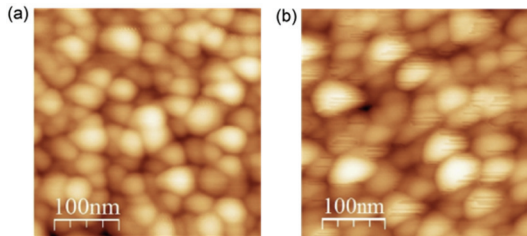


Fig. 1. The AFM images of (a) ZnO/nc-ZnO and (b) ZnO only films fabricated by spray pyrolysis process in 300 °C.

ZnO nanoparticle(nc-ZnO)을 첨가한 precursor를 이용하여 제작한 필름 이미지(그림 1(a) 참조)를 살펴보면 그림 1(b)와 비교하였을 때, ZnO로만 이루어진 필름의 경우 nc-ZnO를 포함한 필름에 비해 상대적으로 결정 크기 균일도가 좀 더 고르게 분포하고 있음을 확인할 수 있었다. 하지만 이 정도의 결정 크기와 분포 면에서 차이는 큰 차이로 보기에는 어려워 보이며, 실제 두 박막은 surface roughness 측정 결과 대략 10 nm의 RMS 값을 실험 오차 내의 측정치로 보여주고 있다. 이를 통해 우리는 필름의 표면 형태를

형성함에 있어서 nanoparticle 이 아닌 ZnO precursor 가 필름의 표면 형태를 주도적으로 형성한다는 결론에 이르게 되었다.

3.2 nc-ZnO/ ZnO 박막의 전기적 특성

박막의 표면 형태 면에서 봤을 때 nc-ZnO는 박막 특성에 큰 영향을 끼치지 못하는 것으로 관찰이 된 반면, nc-ZnO의 첨가는 전기적 특성 면에서 꽤 큰 차이를 야기시켰다. 그 차이는 수평적 그리고 수직적 전기 전도도를 모두에서 관측이 되었다. 그림 2(a)와 (b)는 수평적 전기적 특성 측정을 위해 만들어진 소자의 구조이다. 정확한 특성 평가를 위해 nc-ZnO /ZnO 박막층을 고립시킨 후 그 위에 $W/L = 1000\mu\text{m}/70\mu\text{m}$ 의 디자인을 갖도록 소스와 드레인 전극을 증착하였다.

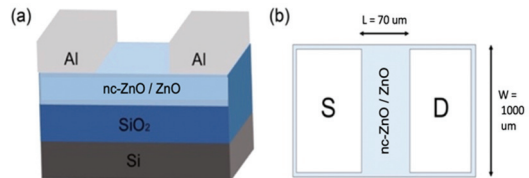


Fig. 2. The structure of nc-ZnO/ZnO films for horizontal conductivity; (a) 3D view (b) plain view.

수평적 전기적 특성은 채널(channel)의 특성과 직접적으로 연관이 되어 있기에 본 연구의 최종 목표인 전계효과 트랜지스터 제작에 있어 매우 중요한 요소이다. 이에 우리는 기존 전계효과트랜지스터 구조를 그대로 갖고 있는 소자를 제작하였다. 아직은 공정의 최적화가 이루어지지 않아 소자의 트랜스퍼(transfer) 특성이나 output특성에 대해서는 연구가 마무리되지 않아 본 논문에는 발표를 못하였으나 제조한 박막의 채널에서의 전기적 전도율 특성에 대해 선 연구 단계로서 실험을 진행해 보았다. 그림 3은 ZnO에 nc-ZnO를 0:100, 0.25:100, 0.50:100 세 가지 농도로 섞

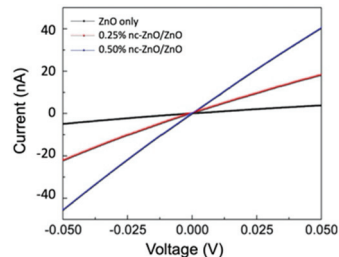


Fig. 3. The current-voltage (I-V) characteristics between two electrodes (source/drain) of nc-ZnO/ZnO films in horizontal.

은 후 스프레이 공정을 통해 제조한 필름의 전류-전압 전기 특성을 측정한 데이터를 보여준다.

그래프에서 알 수 있듯 nc-ZnO의 농도가 높을수록 더 높은 수평적 전기 전도율을 보이고 있다. 이는 nc-ZnO 들이 전기 전도율 측면에서 300 °C에서 결정화를 겪은 ZnO 대비 전기적인 특성이 더욱 뛰어나다는 것을 의미한다. 비록 전계효과트랜지스터 성능에 있어서 ZnO 박막 대비 더 좋은 소자 특성을 보장해 줄 수 있는 것은 아니다. 하지만, nc-ZnO의 농도를 최적화 과정을 거친다면 충분히 기존 다결정(poly-crystalline) ZnO 박막을 이용한 전계효과트랜지스터 대비 저온 공정 온도에서 좋은 성능을 보일 수 있는 가능성이 존재한다고 할 수 있다.

우리는 nc-ZnO의 필름 내 전기적 동작에 대해 더 자세히 살펴보기 위해 우리는 수직 방향에 대한 필름의 전기적 특성에 관해서도 살펴보았다. 이를 위해 우리는 앞서 제작하였던 구조와 다른 p-type 실리콘 위에 동일한 스프레이 공정을 통해 세 가지 농도의 precursor를 이용하여 박막을 제작하였다. 이후 새도우 마스크를 이용하여 원형 dot 모양의 알루미늄 전극을 열증착기를 통해 증착 하였다. 이 때, 전극의 크기는 지름 1mm 로 제작하였다. 이를 이용하여 p-type 실리콘 기판과 알루미늄 사이에 흐르는 전압에 따른 전류의 차이를 측정하였다.(그림 4(a) 참조)

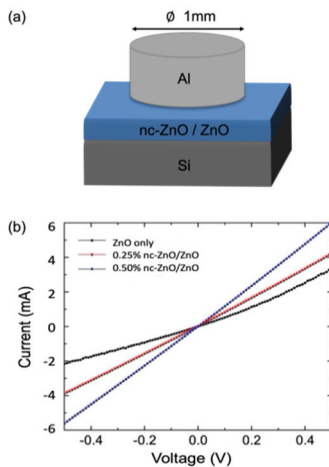


Fig. 4. (a) The structure of nc-ZnO/ZnO device for vertical electrical characterization (b) The vertical current-voltage (I-V) characteristics of nc-ZnO/ZnO films.

수직적인 전기적 흐름에 있어서도 nc-ZnO를 포함한 박막에서 ZnO 만으로 구성된 박막 대비 전기적 전도가 더 잘 이루어짐을 확인할 수 있었다. 그림 4(b)는 수직으로 전압을 걸어주었을 때 박막에 발생하는 전류 특성을 보

여준다. 앞서 수평적 특성과 마찬가지로 수직적 움직임에 있어서도 nc-ZnO 가 더 많이 포함될수록 nc-ZnO/ZnO 박막이 전기적으로 더 많은 전하의 이동이 이루어졌음을 알 수 있다. 이 결과는 우리에게 nc-ZnO 를 참가하여 제작한 박막의 경우, 수평적 방향 뿐 아니라 수직적인 방향으로 전도 전도율이 향상된다는 것을 알려준다. 이와 같은 박막 특성은 nc-ZnO 가 캐리어(carrier)에 추가적인 전기적 통로를 제공하고 있음을 의미하며, 이 때 이 통로들이 특정 방향이 아닌 무작위적으로 생성되고 있음을 알려준다. 이는 채널층에서의 전기 전도율을 증가시키기는 하나 이를 컨트롤 하기 쉽지 않음을 시사한다. 이는 향후 트랜지스터 제작 시 극복해야할 과제로 보인다.

4. 결론

우리는 ZnO를 이용한 전계효과트랜지스터 제작에 있어 저온 공정 개발을 목적으로 nanoparticle를 혼합한 박막 필름을 스프레이 방식을 적용하여 제작하였다. 이 연구를 통해 우리는 zinc oxide nanoparticle을 많이 포함한 ZnO 박막에서 박막 표면에서는 큰 차이를 보이지 않으며 더 큰 전기적 전도율을 확인할 수 있었다. 이를 통해 zinc oxide nanoparticle 은 ZnO 결정화에는 방해가 되지 않는 반면 전기적 통로 제공을 통해 전하의 이동을 향상시킨다는 사실을 발견하였고, 이는 향후 트랜지스터 개발에 있어 초석을 세우는데 큰 도움을 줄 것으로 예상하고 있다. 다만, 우리가 원하던 zinc oxide nanoparticle에 의한 특정 방향으로의 전기적 특성 향상이 아닌 무작위적으로 통로가 향상됨을 확인한 만큼 이에 대한 해결책이 필요해 보인다.

참고문헌

1. A. Kolodziejczak-Radzimska and T. Jesionowski, "Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review," *Materials*, vol. 7, no. 4, pp. 2833-2881, Apr. 2014.
2. Fortunato, E.; Barquinha, P.; Martins, R. Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances. *Adv. Mater.* 2012, 24, 2945-2986
3. Y. Mi, H. Odaka, and S. Iwata, "Electronic Structures and Optical Properties of ZnO, SnO₂ and In₂O₃," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 6, pp. 3453-3458, Jun. 1999
4. D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, "Valence-band ordering in ZnO," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 4, pp. 2340-2344, Jul. 1999
5. C. W. Litton, T. C. Collins, and D. C. Reynolds, "Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications". John Wiley & Sons, 2011.

6. W.-H. Lee, W.-T. Jang, J.-S. Kim and S.-N. Lee, "Top-emission Electroluminescent Devices based on G-doped ZnO Electrodes," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 16, No. 2, pp.44-48, 2017.
7. J. Jang, "Past, current and future TFT technologies for display manufacturing," pp. 17–20, 2013.
8. I. Seo, and S. Ryu, "Structural and Electrical Properties of Aluminum Doped ZnO Electrodes Prepared by Atomic Layer Deposition for Application in Organic Solar Cells," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 13, No. 2, pp.1-6, 2014.
9. M. Yu and J. Jo, "Sputtering Growth of ZnO Thin-Film Transistor Using Zn Target," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 13, No. 3, pp.35-38, 2014.
10. C. Li, Y. Li, Y. Wu, B. S. Ong, and R. O. Loutfy, "ZnO field-effect transistors prepared by aqueous solution-growth ZnO crystal thin film," *J. Appl. Phys.*, vol. 102, no. 7, p. 076101, 2007.
11. Y.-Y. Noh, X. Cheng, H. Sirringhaus, J. I. Sohn, M. E. Welland, and D. J. Kang, "Ink-jet printed ZnO nanowire field effect transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 4, p. 043109, Jul. 2007.
12. G. Adamopoulos, S. Thomas, P. H. Wöbkenberg, D. D. C. Bradley, M. A. McLachlan, and T. D. Anthopoulos, "High-Mobility Low-Voltage ZnO and Li-Doped ZnO Transistors Based on ZrO₂ High-k Dielectric Grown by Spray Pyrolysis in Ambient Air," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 16, pp. 1894–1898, Apr. 2011.
13. D. Yoo, H. Kim, J. Kim and J. Jo, "Current Variation in ZnO Thin-Film Transistor under Different Annealing Conditions," *Journal of the Semiconductor & Display Technology*, Vol. 13, No. 1, pp.63-66, 2014.
14. W. Beek, M. M. Wienk, and M. Kemerink, "Hybrid zinc oxide conjugated polymer bulk heterojunction solar cells," *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, pp.9505-9516, 2005
15. D.-H. Ko, J. R. Tumbleston, L. Zhang, S. Williams, J. M. DeSimone, R. Lopez, and E. T. Samulski, "Photonic Crystal Geometry for Organic Solar Cells," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 7, pp. 2742–2746, 2009.

접수일: 2021년 9월 8일, 심사일: 2021년 12월 8일,
게재확정일: 2021년 12월 14일