

## 용액공정을 이용한 ZnSnO 산화물 반도체 박막 트랜지스터에서 Mg 첨가에 따른 영향

최준영<sup>1,2</sup>, 박기호<sup>1,2</sup>, 김상식<sup>2</sup>, 이상렬<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 한국과학기술연구원 전자재료연구센터

<sup>2</sup> 고려대학교 나노반도체공학과

### Electrical Properties of Mg Doped ZnSnO TFTs Fabricated by Solution-process

Jun Young Choi<sup>1,2</sup>, Ki-Ho Park<sup>1,2</sup>, Sangsig Kim<sup>2</sup>, and Sang Yeol Lee<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Electronic Materials Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

<sup>2</sup> Semiconductor Engineering, University of Korea, Seoul 136-781, Korea

(Received July 26, 2011; Revised August 16, 2011; Accepted August 24, 2011)

**Abstract:** Thin-film transistors(TFTs) with magnesium zinc tin oxide(MZTO) channel layer are fabricated by solution-process. The threshold voltage ( $V_{th}$ ) shifted toward positive directly with increasing Mg contents in MZTO system. Because the Mg has a lower standard electrode potential (SEP) than Sn, Zn, thus degenerate the oxygen vacancy ( $V_O$ ). As a result, the Mg act as carrier suppressor and oxygen binder in the MZTO as well as a  $V_{th}$  controller.

**Keywords:** Solution-process, Transistor, Threshold voltage shift, Oxide semiconductor

#### 1. 서 론

최근 디지털 기술의 진전과 융합에 따라 보편화되는 멀티미디어 환경으로 인해 디스플레이의 요구되는 수요 기술이 변화하고 있다. 특히 대형화, 고화질화가 중요시 되면서, 차세대 디스플레이로써 UD (ultra definition), 3D (3-dimensional) 그리고 이동성이 뛰어난 flexible 패널이 주목을 받고 있다. 이에 따라 소자의 특성 또한 매우 중요하게 거론되고 있으며, 기존의 a-Si은 기술적 물리적으로 한계에 도달하면서, 높은 전기적 특성과 안정성을 지닌 산화물 반도체의 개발이 중요하게 대두되고 있다. 그 중 아연 산화물 (ZnO) 기반 반도체박막 트랜지스터는 a-Si에 비해 높은 이동도를

가지며, 투명도, 소자안정성이 우수해 차세대 소자로써 각광을 받고 있다. 넓은 광학적 밴드갭 (>3.5 eV) 을 가지고 있는 ZnO 기반 산화물은 높은 투과율을 가지고 있어 투명 디스플레이에 적용이 가능하며 이러한 특징들로 인해 IGZO (indium gallium zinc oxide), IZO (indium zinc oxide), SIZO (silicon indium zinc oxide), HIZO (hafnium indium zinc oxide)와 같은 투명산화물반도체가 TFT (thin film transistor)의 채널 물질로써 많이 거론되고 있다 [1-5]. 높은 이동도를 가지는 채널을 만들기 위해서 In을 많이 사용하고 있는데, In은 산화물 반도체에서 carrier transport를 형성하여 자유 전자의 이동을 쉽게 한다. 이는 active 채널에 많은 자유전자를 공급하여 이동도를 높이는데 매우 중요한 역할을 한다 [6]. 하지만 In의 희귀성으

a. Corresponding author: lsy@kist.re.kr

로 인한 비싼 가격 때문에 In이 없는 TFT 소자가 필요하며, 이를 대체하기 위한 ZTO (zinc tin oxide) 계열의 TFT의 채널의 개발이 필요하다. 기존의 진공증착 방법은 진공상태를 유지하기 위한 장비의 가격이 비싸며, 대면적의 어려움이 있다. CVD (chemical vapor deposition), RF 스퍼터 (radio frequency magnetron sputtering), 혹은 PLD (pulsed laser deposition) 방법은 진공장비들의 복잡한 제조공정과 높은 생산단가 등으로 생산율이 높지 않다. 하지만 solution deposition 공정은 간단하고, 낮은 제조비용과 대면적의 박막을 증착이 가능하기 때문에 R2R이나 프린팅 기법에도 적용이 가능하다 [7,8]. 특히 다 성분 계 산화물 반도체를 제작 시 solution 공법은 재료의 선택이 간단하며 각각의 조성비를 조절하는 것이 가능하다 [9,10].

본 연구에서는 용액공정을 이용하여 마그네슘 (Mg)을 고용한 MZTO (Mg-Zn-Sn-O) 박막 트랜지스터를 제작 평가하였다. Zn와 Sn의 비율은 고정시킨 채 Mg의 비율을 조절하면서 ZTO 활성 층에서 Mg의 첨가에 따른 특성의 변화를 측정하였다. Mg(-2.37)은 Zn(-0.76)와 Sn(-0.13) 보다 낮은 SEP (standard electrode potential) 값을 가지고 있기 때문에 산소와의 결합이 강하다. 그 결과 ZnO 기반 산화물 박막 트랜지스터의 주 carrier인 oxygen vacancy의 생성을 억제하고 이로 인해 on-current가 감소하는 것을 확인할 수 있었다 [11]. oxygen vacancy의 억제는 전자의 감소로 이어져 문턱전압 또한 positive 쪽으로 이동하는 것을 관찰할 수 있었다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 전구체용액을 만들기 위해 출발원료로 0.5 M Zn [Zinc acetate dihydrate ( $C_2H_3O_2$ ) $Zn \cdot 2H_2O$ ], Sn [Tin chloride (SnCl)], Mg [magnesium nitrate hydrate ( $Mg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ )]을 출발원료로 사용하였으며, 용매로써 2-methoxyethanol을 사용했다. 용해도를 높이기 위해 monoethanolamine을 첨가했다. 몰비는 Zn : Sn 1 : 1로 고정하고 Mg의 몰비를 0.1~1로 조정했다. 충분한 반응이 일어나게 하기 위해 제조된 용액을 75°C에서 12시간 동안 교반하였다. 이렇게 얻어진 최종 전구체 용액을 0.5  $\mu m$  필터를 장착한 주사기로 200 nm의 p-type SiO<sub>2</sub>/Si 실리콘웨이퍼에 spin-coater을 이용하여 5,000 rpm에서 30초 간 코팅하였다. 트랜지스터의 구조는 bottom-gate structure를 선택하였으며 이를 그림 1에 도식화 하였다. 코팅한

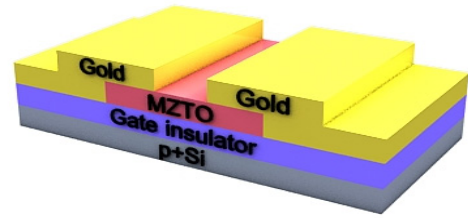


Fig. 1. A schematic of bottom-gate and top-electrode structure.

박막은 solvent와 유기용매를 날리기 위해 300°C에서 5분간 baking 하였다.

채널의 L/W는 250/50  $\mu m$ 이고 채널의 두께는 35 nm이다. 결정도를 높이기 위해 400°C에서 1시간 동안 annealing을 한 다음, 소스와 드레인 전극을 형성하기 위해 티타늄 (10 nm)과 골드 (60 nm)를 각각 evaporator와 thermal 방식으로 증착하여, lift-off 방법으로 전극을 형성하였다. 물질의 결정성을 알아보기 위해 XRD (x-ray diffraction)를 사용하였으며, 전기적 특성을 알아보기 위해 semiconductor parameter analyzer를 이용하여, 상온 상태에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

제작된 소자의 Mg의 함량이 0.1~1로 줄어들에 따른 문턱전압의 변화에 대해 연구하였다.

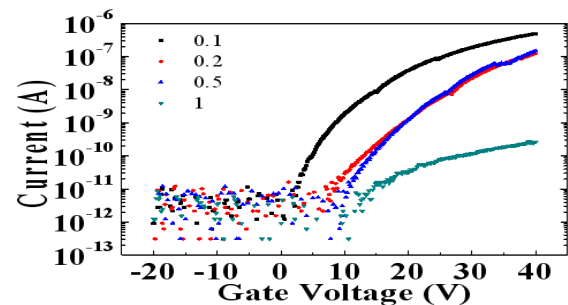
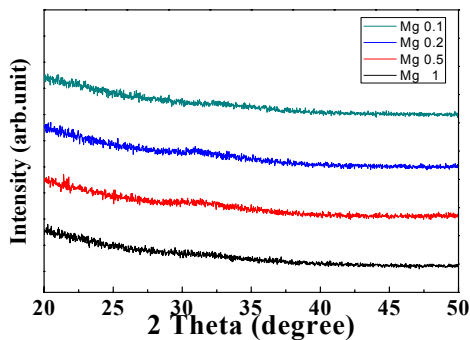


Fig. 2. Transfer curve of Mg doped ZTO TFTs as function of Mg contents ratio.

그림 2에서 나타난 결과는 박막 트랜지스터의 전기적 특성인 transfer curve를 5.1 V의 드레인 전압

**Table 1.** Electrical performance parameters of transistors fabricated from MZTO.

	V <sub>th</sub>	I <sub>on</sub>	I <sub>off</sub>	I <sub>on/off</sub>	$\mu$
MZTO 0.1	10.1	4.9 $\times 10^{-07}$	-5.9 $\times 10^{-12}$	-8.3 $\times 10^{04}$	7.30 $\times 10^{-02}$
MZTO 0.2	21.1	1.2 $\times 10^{-07}$	-2.2 $\times 10^{-12}$	-5.7 $\times 10^{04}$	8.51 $\times 10^{-03}$
MZTO 0.5	22.0	1.5 $\times 10^{-07}$	5.5 $\times 10^{-12}$	2.7 $\times 10^{04}$	1.11 $\times 10^{-03}$
MZTO 1	-	2.8 $\times 10^{-10}$	4.9 $\times 10^{-12}$	5.6 $\times 10^{01}$	6.37 $\times 10^{-05}$

**Fig. 3.** X-ray diffraction patterns obtained from MZTO layer for Mg concentration ranging from 0.1 to 1 mol %.

(drain voltage)에서 Mg의 함량에 따라서 나타낸 것이다. Mg의 양이 0.1~1으로 증가할수록 on-current가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

ZnO 기반 산화물 물질은 carrier 생성을 억제하는 metal 물질이 첨가되어도 n형 반도체의 특성을 나타낸다 [10]. Mg은 Zn 보다 낮은 SEP (standard electrode potential) 값을 가지고 있기 때문에 산소와의 결합력이 더 강하다 [11]. 산소와 강한 결합력을 가지고 있기 때문에 Mg의 첨가는 산소공공의 생성을 억제시켰으며 이로 인해 이동도와 on-current는 감소하는 것을 확인할 수 있었고, 문턱전압 역시 positive 방향으로 shift하는 것을 확인할 수 있었다. Mg이 carrier suppressor로 작용하였기 때문에 off-current가 내려가면서 semiconductor한 물질이 점점 insulator 특성을 보이게 되었다.

그림 3은 XRD를 이용하여 MZTO박막의 비정질 구조를 확인하였다. 모든 박막이 Mg의 함유량과는 관계없이 비정질 상을 보이고 있다. ZnO 기반의 산화물 반도체는 금속의 최외각 전자 중에 s-오비탈 파동함수가 overlap이 되면서 electron path가 형성되기

때문에 비정질의 박막을 가지고 있어도 높은 이동도를 가질 수 있다 [12].

#### 4. 결론

본 연구에서는 solution 공정을 이용한 Mg의 함량에 따른 ZTO 박막의 특성에 대해서 연구하였다. Mg의 함량이 증가할수록 문턱전압이 positive로 shift하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Mg의 함량이 증가하여도 결정성에 미치는 영향이 적은 것으로 사료되며, Mg의 낮은 SEP값으로 인해 산소와의 강한 결합으로 산소공공을 줄여 carrier suppressor로 작용하였기 때문에 on-current가 내려감으로써 반도체 물질이 절연체의 특징을 나타내는 것을 확인하였다.

#### 감사의 글

This work is supported by the core competency project from KIST.

#### REFERENCES

- [1] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, **432**, 488 (2004).
- [2] E. G. Chong, Y. S. Chun, and S. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 152102 (2010).
- [3] E. G. Chong, Y. S. Chun, and S. Y. Lee, *Electrochem. Solid State Lett.*, **14**, H96 (2011).
- [4] E. Fortunato, A. pimentel, A. Goncalve, A. Marques, and R. Martins, *Thin Solid Films*, **502**, 104 (2006).
- [5] B. D. Ahn, J. H. Kim, H. S. Kang, C. H. Lee, S. H. Oh, K. W. Kim, G. E. Jang, and S. Y. Lee, *Thin Solid Films*, **516**, 1382 (2008).
- [6] E. M. C. Fortunato, L. M. N. Pereira, P. M. C. Barquinha, A. M. B. D. Rego, G. Gonçalves, A. Vilà, J. R. Morante, and R. F. P. Martins, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 222103 (2008).
- [7] H. S. Kim, P. D. Byrne, A. Facchetti, and T. J. Marks. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12580 (2008).
- [8] J. P. Chang, Y. S. Lin, S. Berger, A. Kepten, R. Bloom, and S. Levy, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B19**, 2137 (2001).
- [9] Y. J. Chang, D. H. Lee, G. S. Herman, and C. H. Chang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, 135 (2007).

- [10] D. H. Lee, Y. J. Chang, G. S. Herman, and C. H. Chang, *Adv. Mater.*, **19**, 843 (2007).
- [11] G. H. Kim, W. H. Jeong, B. D. Ahn, H. S. Shin, H. J. Kim, H. J. Kim, M. K. Ryu, K. B. Park, J. B. Seon, and S. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 163506 (2010).
- [12] H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, *Thin Solid Films*, **516**, 1516 (2008).