

용액 공정으로 제작된 주석-아연 산화물의 조성 변화에 따른 특성 변화 분석

김동림¹, 임유승¹, 정웅희¹, 김현재^{1,a}

¹ 연세대학교 전기전자공학과

Analysis on the Property Modification in Solution-processed SnZnO Through Composition Ratio Controlling

Dong Lim Kim¹, You Seung Rim¹, Woong Hee Jeong¹, and Hyun Jae Kim^{1,a}

¹ School of Electrical and Electronic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received April 19, 2012; Revised May 23, 2012; Accepted May 24, 2012)

Abstract: In this paper, the properties of SnZnO films obtained from solution process with different component fractions were compared. The thermal behavior of the SnZnO solutions showed only a slight change according to the component fraction change. However, the definite changes were revealed at the structural properties of the SnZnO films. With diverse analyses, the origin of the changes was proved to the influence of phase change from SnO₂ to ZnO in SnZnO lattice. With the SnO₂-phase-dominant SnZnO, the highest field effect mobility and on/off ratio of about 8.6 cm²/Vs and 2 × 10⁸ were achieved, respectively.

Keywords: SnZnO, Solution process, Molar ratio, Structural properties, TFT

1. 서론

투명 비정질 산화물 반도체 (transparent amorphous oxide semiconductor, TAOS)라는 전자 소재의 개념이 제안된 이래로, 본 물질의 탁월한 특성에 대해 보고하는 연구가 지속적으로 수행되어 왔다 [1]. TAOS 물질은 대면적 증착 적합성, 탁월한 전기 전도도 및 광학적 투명성으로 인해 평판 디스플레이나 태양전지 등의 전기광학적인 응용 분야에서 널리 사용될 것으로 기대되고 있다 [2,3]. 이러한 TAOS 물질 가운데 가장 주목받고 있는 것이 인듐-갈륨-아연 산화물 (InGaZnO)이다. 본 산화물에 포함되어 있는 인듐 원자는 구형으로 넓게 퍼진 5s 전자 궤도를 갖고 있어 이들 전자

궤도가 인접한 전자궤도들과 겹쳐진 형태로 전자의 전도경로를 제공하여 비정질 상태에서도 InGaZnO가 안정적인 전기전도도를 보이는 데에 기여하는 것으로 알려져 있다 [4]. 하지만 TAOS 물질을 구현함에 있어서 인듐이 보이는 탁월성은 인듐의 낮은 부존 자원량으로 인하여 크게 제한되며, 인듐의 대체 물질을 발굴하는 것이 중요한 과제로 대두되고 있다 [5].

서로 인접한 전자 궤도 간의 겹침으로 전자의 전도 경로를 제공하기 위해서는, 인듐과 마찬가지로 해당 원자의 주양자수가 4 이상이 되어야 한다. 이러한 조건에 부합되는 투명 전도성 산화물 (transparent conducting oxide, TCO)로는 카드뮴 산화물 (CdO)나 주석 산화물 (SnO₂)이 있으며, 이 가운데 SnO₂는 가장 중요한 TCO 물질 가운데 하나로 일찍부터 주목 받아왔던 물질이다 [6]. SnO₂를 이용하여 박막 트랜

a. Corresponding author: hjk3@yonsei.ac.kr

지스터 (thin-film transistor, TFT)를 제작한 연구도 보고된 바 있으나 [7], 보통은 산소 결핍에 의한 높은 전도성을 제어하기 위하여 다른 금속 원소와의 화합물 형태로 TFT의 활성층에 적용되고 있다 [8]. 특히 아연을 SnO₂에 도입한 주석-아연 산화물 (SnZnO)이 높은 이동도와 뛰어난 스위칭 특성으로 인하여 널리 연구되고 있다 [9]. 본 연구에서는 SnZnO의 제작에 있어서 아연 대비 주석의 양이 풍부한 산화물과 주석이 결핍된 산화물, 그리고 두 금속의 양이 동일한 산화물을 용액 공정으로 구현하고, 각각의 물질들이 보이는 구조적, 광학적, 전기적 특성 차이를 비교 분석하였다. 그를 통하여 주석과 아연이 SnZnO 내에서 수행하는 역할을 확인하고 InGaZnO를 대체하기 위한 적절한 SnZnO 비율을 제안하였다.

2. 실험 방법

SnZnO 제작을 위한 용액은 다음과 같은 방식으로 제작되었다. 먼저 주석과 아연 금속의 전구물질로써 무수 염화주석 [Sn(Cl₂)₂]과 수화아세트산아연 [Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O]이 사용되었으며, 이들의 혼합물을 용해시키기 위하여 2-메톡시에탄올 (2-methoxyethanol) [CH₃OC₂H₄OH]이 사용되었다. 두 금속 화합물을 용매에 적하한 뒤 70°C의 온도를 가하며 30분 교반한 뒤 24시간 동안 상온에서 보관하여 균일한 용액을 제작하였다. 위의 과정을 통하여 제작된 SnZnO 용액은 몰농도가 0.15 M으로 고정되었으며, 용액 내의 주석 대 아연 비율이 Sn:Zn = 3:1, 1:1, 1:3으로 조절되었다.

준비된 SnZnO 용액을 0.2 μm 필터를 통해 친수처리를 거친 SiO₂/유리기판 위에 적하하고, 3,000 rpm의 속도로 30초 동안 스핀 코팅을 수행한 뒤 500°C의 핫플레이트 위에서 2시간 열처리를 통하여 30 nm 수준의 SnZnO 박막을 획득할 수 있었다.

이상의 공정은 상압의 공기 중에서 수행되었다. SnZnO TFT를 제작하는 공정도 이와 유사하게 수행되었는데, 게이트 도입을 위하여 p⁺⁺ 저저항 실리콘 웨이퍼 위에 SiO₂ 박막을 열성장산화 (thermally grown oxide)시킨 기판을 사용하였으며, SnZnO 박막 제작 이후에 스퍼터링 (sputtering)을 통하여 알루미늄 금속을 소오스와 드레인 (S/D) 전극으로 증착하는 공정을 추가하였다. 이를 통하여 제작된 SnZnO TFT는 채널의 넓이/길이비 (W/L)를 1,000/150 μm로 가졌다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 아연 대비 주석의 양을 변화시키며 제작된 SnZnO 용액에 대한 열중량 분석과 시차주사열량 분석 (thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, TG-DSC)을 수행한 결과를 보여주고 있다.

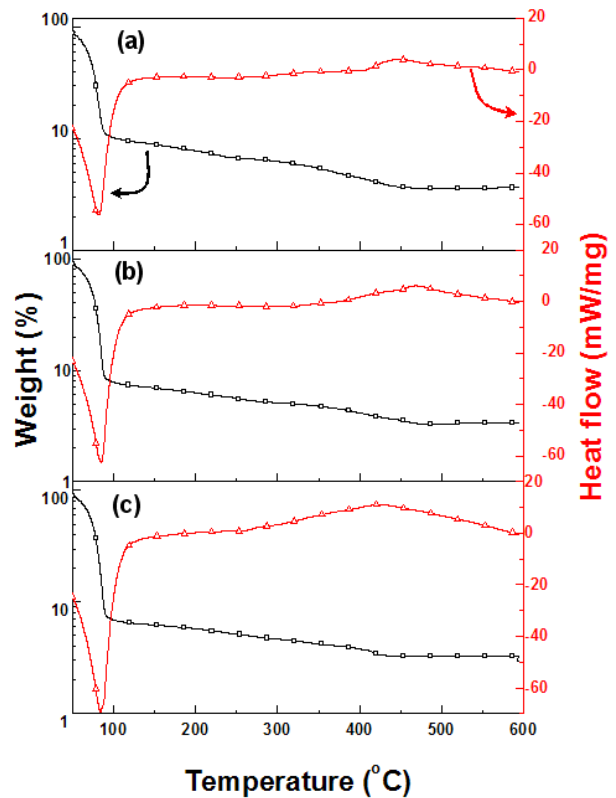


Fig. 1. TG-DSC spectra for diverse SnZnO solution with (a) Sn:Zn = 3:1, (b) Sn:Zn = 1:1, and (c) Sn:Zn = 1:3.

InGaZnO에 대하여 수행되었던 TG-DSC 분석에서 용액이 화학반응을 거침에 따라 뚜렷한 열출입 피크를 보여주었던 것과 달리 [10], 본 SnZnO 용액의 TG-DSC 분석은 열출입 피크와 그에 따른 열중량 변화가 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 이것은 주석 전구물질에 결합되어 있는 염소의 결합이 잘 분해되지 않는 데에서 기인한다 [11]. 높은 후열처리 온도에서도 분해되지 않고 남아 있는 염소로 인하여 SnZnO 용액에서의 열반응은 450°C 이상의 고온 영역까지 길게 지

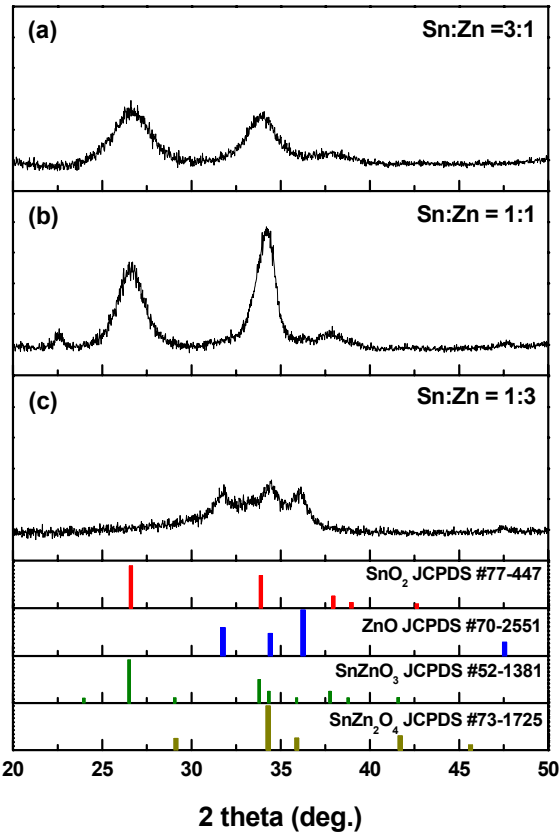


Fig. 2. XRD spectra for SnZnO thin films with Sn:Zn ratio of (a) 3:1, (b) 1:1, and (c) 1:3. JCPDS database for each Sn-Zn oxide lattice is given for the clear comparison.

연되어 발생하게 된다. 이러한 느린 열적 반응으로 인해 반응물이 얻게 되는 에너지도 작아지며, 결과적으로 산화물 박막 내에 잔류하게 되는 염소나 아세트이트 등의 반응물의 양도 많아지게 된다. 그러나, 본 그림의 열반응 곡선에서 용액 내에 함유된 염소 음이온의 총량과 열반응의 상관관계가 뚜렷하게 드러나지는 않았다.

그림 2는 각 SnZnO 용액으로 제작된 박막의 결정도를 분석한 XRD (X-ray diffraction) 측정 결과이다. 전반적으로 넓은 폭을 가진 피크가 확인되는 것으로 보아 본 박막들이 비정질 내지 나노결정질 (nanocrystalline) 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 박막에 존재하는 결정 구조를 확인하기 위하여 JCPDS 파일의 데이터베이스와 비교해 보았을 때, 모든 SnZnO 시료에 주석과 아연이 공통적으로 함유되어 있음에도, 두 금속 원소의

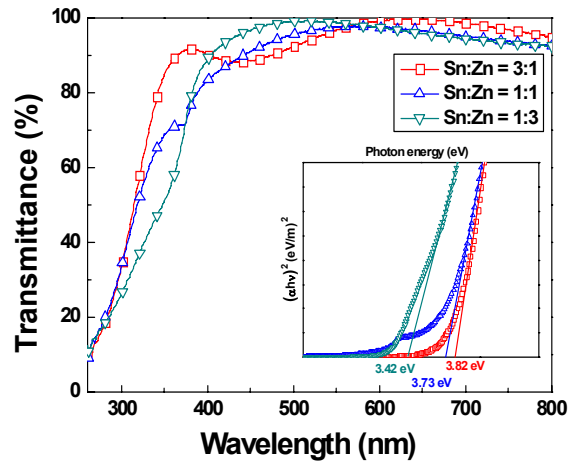


Fig. 3. Optical transmittances for SnZnO thin films with Sn:Zn ratio of (a) 3:1, (b) 1:1, and (c) 1:3. Inset shows Tauc plot for each sample.

화합물인 SnZnO₃나 SnZn₂O₄와 같은 2원 산화물 (binary oxide)의 결정 구조는 뚜렷하게 확인되지 않았다. 반면 1원 산화물 (unary oxide) SnO₂ 결정 구조에서 기인한 것으로 보이는 26.6° {SnO₂ (110) 평면}, 34° {SnO₂ (101) 평면} 등의 피크나 ZnO 결정 구조의 (100), (002), (101) 평면에 의한 31.8°, 34.5°, 36.1°의 피크가 주요하게 확인되었다. 주석-아연의 2원 산화물과 각각의 1원 산화물의 피크 위치가 유사한데다 각각의 1원 산화물에 의한 것으로 볼 수 없는 위치에 존재하는 피크들이 확인되므로, 2원 산화물이 전혀 존재하지 않는다고는 할 수 없으나, SnZnO 용액으로 제작된 박막에서는 SnO₂와 ZnO 라는 1원 산화물이 혼합된 형태의 박막 구조가 주요하게 형성되는 것임을 알 수 있다.

그림 3은 각 박막에 대하여 수행된 자외선-가시광선 영역 투과도 측정 (UV-vis transmittance) 결과를 보여주고 있다. SnZnO 박막들은 모든 조성에서 400 nm 이상 파장에 대하여 85% 이상의 높은 투명도를 보였는데, Tauc식을 통하여 확인된 광학적 밴드갭은 산화물 박막 내의 아연 비율이 낮아짐에 따라 SnO₂의 밴드갭인 3.8 eV [12]에서 ZnO의 밴드갭인 3.3 eV [13] 사이의 값을 취하며 점차적으로 작아지는 경향성을 보였다. 이것은 박막 내의 구조적인 형태와는 별개로 SnZnO 박막들이 아연과 주석 비율에 따라 SnO₂와 ZnO가 갖는 특성의 중간값을 갖고 있음을 확인시켜 준다.

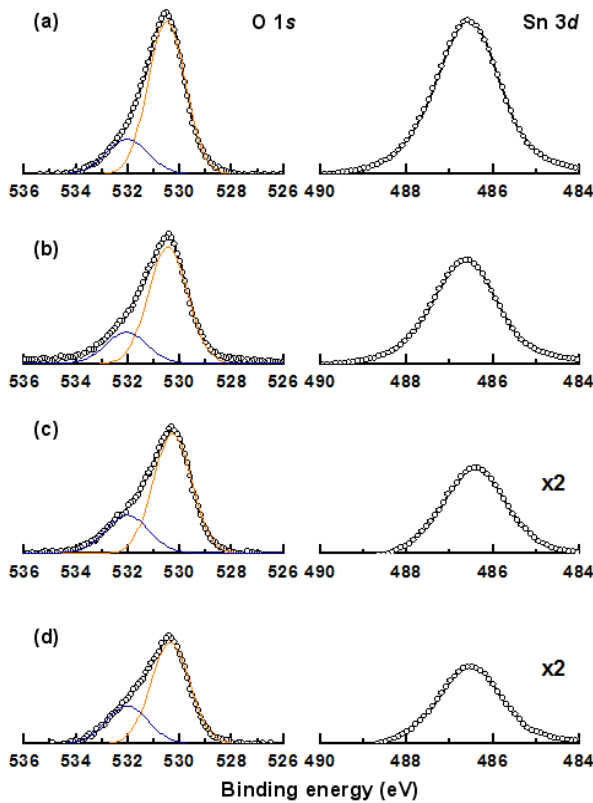


Fig. 4. O 1s and Sn 3d level XPS spectra for SnZnO films for Sn:Zn = (a) 1:0 (SnO₂), (b) 3:1, (c) 1:1, and (d) 1:3.

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 측정을 통하여 SnZnO 박막 내의 화학적인 결합을 세밀하게 분석하였다. 그림 4에서는 본 SnZnO 박막 내부의 O 1s 전자와, Sn 3d 스펙트럼선 (spectral line)을 보여 주고 있다. O 1s 전자는 산화물 박막의 전기적 특성을 규정하는데 중요한 요소로 지적되고 있으며, 본 그림에서는 본 피크를 530 eV 인근의 낮은 결합 에너지를 갖는 O_a와 532 eV 인근의 높은 결합 에너지를 갖는 O_b로 구별하고 있다. 낮은 결합 에너지를 갖는 O_a는 금속-산화물 격자 내에 존재하고 있는 산소를 나타내고 있는데, 이 산소들은 인접 금속 원자들과의 결합으로 완전히 이온화된다 (O²⁻). 이보다 높은 결합 에너지를 갖는 O 1s 스펙트럼선은 격자 내에 산소 공공 (oxygen vacancy, V_O)이 발생하였을 때나 표면에 흡착된 산소에 의해서 관측된다고 알려져 있다 [14]. 하지만 일반적으로 사용되고 있는 산소 공공에 의한 O 1s 결합 에너지와

Table 1. Peak proportion in oxygen 1s spectral line for SnZnO thin films with different Sn:Zn ratio.

Sample	Proportion of O _b peak area O _b /(O _a +O _b)
Sn:Zn = 1:0	20.8%
Sn:Zn = 3:1	24.4%
Sn:Zn = 1:1	28.6%
Sn:Zn = 1:3	29.1%

표면에 흡착된 산소에 의한 결합 에너지의 차이는 0.5 eV 미만으로 일반적인 수치해석적 방법으로 분석하기 어려움이 따랐다. 때문에 본 연구에서는 두 가지 결합 형태에 따른 O 1s 결합 에너지를 합쳐서 O_b로 구별하였다. 본 해석 방식은 산소 분자가 산화물 표면의 산소 공공과 반응하여 이온화된 단원자 형태로 흡착된다는 Kawabe의 연구 결과를 따른 것으로 [15], 이 경우에 산소는 -1의 산화수를 갖는다 (O⁻). 때문에 본 그림에서 O_b 피크는 SnZnO 박막에 존재하는 산소 공공의 양을 비례적으로 보여준다고 생각될 수 있다. 이에 대한 정량적인 분석을 위하여 표 1에서 산소의 O_a와 O_b 피크의 넓이를 비교하였다.

박막 내의 아연의 함량이 증가함에 따라 O_b 피크의 넓이가 증가하는 경향성이 뚜렷하게 관찰되었다. 이는 SnO₂에서의 산소 공공 형성에너지 (formation energy)가 ZnO에서의 산소 공공 형성에너지보다 높다는 보고와 일치하는 것으로 [16], 박막 내의 ZnO 비율이 증가함에 따라 산소 공공 형성도 증가함을 알 수 있다. 뚜렷한 변화를 보이는 O 1s 피크와 달리 Sn 3d 피크는 주석의 함량 감소에 따라 세기만이 지속적으로 감소할 뿐 다른 변화는 관찰되지 않았다. 이는 격자 내의 주석이 산화수 +4의 형태 (Sn⁴⁺)로 충분히 산화되어 있음을 증명한다. 아연의 경우에도 1021.9 eV 부근에서 피크가 관찰되었으며 세기 외에 별다른 변화를 보이지 않았는데 이는 아연 역시 산화되어 격자를 형성하고 있음을 뒷받침하는 것이다 (본 논문에는 표시되지 않았다).

그림 5는 위의 SnZnO 박막으로 제작된 TFT 결과를 보여주고 있다. 본 실험에서 TFT의 특성 곡선 (transfer curve)들은 소오스와 드레인 간 전압 (V_{DS})을 10.1 V로 가한 상태에서 소오스와 게이트 간 전압 (V_{GS})을 -15 V에서 20 V까지 변화시키며 측정되었다.

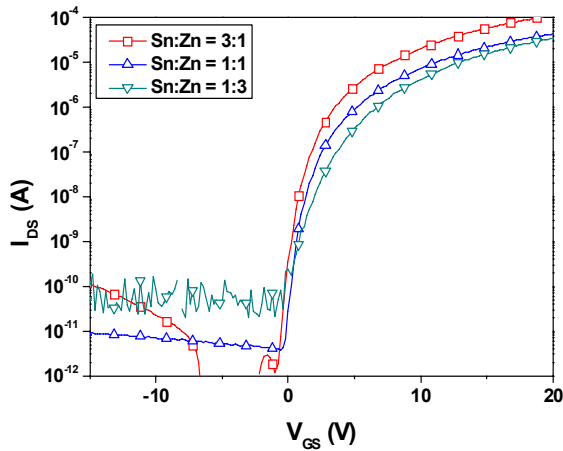


Fig. 5. Transfer curves for SnZnO TFTs with different Sn:Zn ratio.

TFT별 on 전류는 주석의 양이 감소함에 따라 감소하는 뚜렷한 경향성을 보이고 있으나, 이와 달리 off 전류의 경향성은 불분명하며, 오히려 on 전류의 경향성과 반대로 아연 함량이 높은 Sn:Zn = 1:3 TFT에서 가장 높은 값을 보이고 있다. 이 현상은 제한적으로 산소 공공의 양에 따른 반송자 농도 (carrier concentration)의 변화에서 기인하는 것으로 보인다. 일반적으로 산소 공공의 양이 증가하면 반송자 농도가 증가하는 것으로 알려져 있는데 [17], XPS 측정 결과에서 확인되었듯이 산소 공공의 양은 아연의 함량이 증가함에 따라 같이 증가하게 된다. 하지만, SnZnO 박막에서 산소 공공에 의해 발생된 반송자들은 TFT에서 on 전류의 증가에 크게 기여하지 않는 것으로 보인다. 오히려 증가한 반송자들이 off 상태의 누설전류를 증가시킴으로써 off 전류의 증가에만 기여하는 것으로 예상할 수 있다.

아연의 함량이 감소함에 따라, 즉 주석의 함량이 증가함에 따라 나타나는 on 전류의 증가는 산소 공공이나 그와 연계된 반송자 농도의 증가에 의존하기 보다는 산화물 격자 내에 형성된 전자의 전도경로에 의존하는 것으로 보인다. 주양자수 4 이상을 갖는 금속의 경우 넓게 펼쳐진 구형 s 궤도 (s orbital)의 겹침으로 인해 전자의 전도경로가 제공된다는 사실이 알려져 있다. 주석의 경우 최외각 궤도가 s 궤도 외에 p 궤도로 형성되어 있어, 최외각 전자가 s 전자만으로 이루어진 아연보다 s 궤도의 반경은 더 작다. 하지만 전체적인 공유결합 반경이 주석의 경우 139 pm

으로, 아연의 122 pm 보다 길어 주석-산소 결합이 아연-산소 결합보다 전자의 전도에 더욱 기여할 수 있는 것으로 사료된다. 주석의 양이 증가함에 따른 SnZnO 박막의 전기적 특성 변화는, 산화물 내의 인듐의 양이 증가할 때 이동도와 반송자 농도가 같이 증가한다는 기존의 보고와 차이를 보이며 [18], 이는 인듐과 주석 모두 전도도의 증가에 기여하지만 각각의 금속 원자가 갖는 특성에 따라 산화물 내에서 미치는 영향에 차이가 있음을 보여준다.

주석-산소 결합을 통해 공급된 전자 전도경로를 통하여 SnZnO TFT의 전계효과 이동도 (field effect mobility, μ_{FE})는 Sn:Zn = 1:3의 $2.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 에서부터 Sn:Zn = 1:1의 $3.2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, Sn:Zn = 3:1의 $8.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 까지 증가하였다. 특히 Sn:Zn = 3:1로 제작된 SnZnO TFT의 경우 역하전류 기울기 (subthreshold slope, S. S)가 0.47 V/dec., on/off 전류비가 2.15×10^8 에 이르는 탁월한 전기적 특성을 보였다.

4. 결론

본 연구에서는 InGaZnO를 대체하기 위한 물질로써 용액 공정으로 제작된 SnZnO의 가능성을 확인하였으며, 특히 물질 내의 주석 대 아연 조성비의 변화에 따른 물성 변화를 분석하였다. XRD 측정 결과, SnZnO 박막은 주석과 아연이 공통으로 포함되어 있어도 두 원소가 결합된 2원 산화물 형태보다 1원 산화물 형태로 격자를 형성하는 것으로 나타났으며, 그럼에도 박막이 보이는 광학적 흡수도 특성은 주석과 아연의 비율에 따라 결정되는 것으로 확인되었다.

SnO_2 와 ZnO에서의 산소 공공 형성에너지 차이로 인하여 주석의 함량이 높은 SnZnO 박막에서의 산소 공공 발생량이 아연 함량이 높은 SnZnO 박막에서의 산소 공공 발생량보다 적다는 사실이 XPS 분석 결과 확인되었는데, 이러한 산소 공공의 발생은 TFT에서의 on 전류에 기여하지 않았다. 대신 on 전류를 증가시키는 주요 요인이 박막 내의 주석 함량 증가에 따른 전자 전도경로의 공급임을 확인할 수 있었다.

이를 통하여 본 논문에서는 도출된 최적 주석 대 아연 조성비인 Sn:Zn = 3:1에서 SnZnO TFT의 전계효과 이동도 $8.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 역하전류 기울기 0.47 V/dec., on/off 전류비 2.15×10^8 를 갖는 탁월한 TFT 소자를 획득할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원과 (주)삼성전자의 지원을 받아 수행된 연구임 (No.2011-0028819).

REFERENCES

- [1] T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **11**, 044305 (2010).
- [2] H. H. Hsieh, H. H. Lu, H. C. Ting, C. S. Chuang, C. Y. Chen, and Y. Lin, *J. Inf. Display*, **11**, 160 (2010).
- [3] A. Gupta and A. D. Compaan, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 684 (2004).
- [4] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, *Nature*, **432**, 488 (2004).
- [5] E. M. C. Fortunato, L. M. N. Pereira, P. M. C. Barquinha, A. M. Botelho do Rego, G. Goncalves, A. Vila, J. R. Morante, and R. F. P. Martins, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 222103 (2008).
- [6] D. S. Ginley, *Handbook of Transparent Conductors*, 1st ed. (Springer, New York, 2010) p. 28.
- [7] R. E. Presley, C. L. Munsee, C. H. Park, D. Hong, J. F. Wager, and D. A. Keszler, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **37**, 2810 (2004).
- [8] Y. S. Rim, D. L. Kim, W. H. Jeong, and H. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 233502 (2010).
- [9] S. Jeong, Y. Jeong, and J. Moon, *J. Phys. Chem.*, **C112**, 11082 (2008).
- [10] G. H. Kim, H. S. Shin, B. D. Ahn, K. H. Kim, W. J. Park, and H. J. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, H7 (2009).
- [11] L. S. Prabhurashi and J. K. Khoje, *Thermochim. Acta*, **383**, 109 (2002).
- [12] T. N. Soitah, C. Yang, L. Sun, *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, **13**, 125 (2010).
- [13] X. Ma, P. Chen, R. Zhang, and D. Yang, *J. Alloy. Compd.*, **509**, 6599 (2011).
- [14] J. Szuber, G. Czempik, R. Larciprete, D. Koziej, and B. Adamowicz, *Thin Solid Films*, **391**, 198 (2001).
- [15] T. Kawabe, K. Tabata, E. Suzuki, Y. Yamaguchi, and Y. Nagasawa, *J. Phys. Chem.*, **B105**, 4239 (2001).
- [16] I. Tanaka, K. Tatsumi, M. Nakano, and H. Adachi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 68 (2002).
- [17] F. A. Selim, M. H. Weber, D. Solodovnikov, and K. G. Lynn, *Phys. Rev. Lett.*, **99**, 085502 (2007).
- [18] G. H. Kim, B. D. Ahn, H. S. Shin, W. H. Jeong, H. J. Kim, and H. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 233501 (2009).