

산소 분압에 따른 산화주석 박막의 전계효과 이동도 변화 분석

마대영^{1,a}

¹ 경상대학교 전기공학과 및 공학연구원

Analysis on the Field Effect Mobility Variation of Tin Oxide Thin Films with Oxygen Partial Pressure

Tae Young Ma^{1,a}

¹ Department of Electrical Engineering and ERI, Gyeongsang national University, Jinju 660-701, Korea

(Received March 25, 2014; Revised May 14, 2014; Accepted May 21, 2014)

Abstract: Bottom-gate tin oxide (SnO₂) thin film transistors (TFTs) were fabricated on N⁺ Si wafers used as gate electrodes. 60-nm-thick SnO₂ thin films acting as active layers were sputtered on SiO₂/Al₂O₃ films. The SiO₂/Al₂O₃ films deposited on the Si wafers were employed for gate dielectrics. In order to increase the resistivity of the SnO₂ thin films, oxygen mixed with argon was introduced into the chamber during the sputtering. The mobility of SnO₂ TFTs was measured as a function of the flow ratio of oxygen to argon (O₂/Ar). The mobility variation with O₂/Ar was analyzed through studies on crystallinity, oxygen binding state, optical properties. X-ray diffraction (XRD) and XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) were carried out to observe the crystallinity and oxygen binding state of SnO₂ films. The mobility decreased with increasing O₂/Ar. It was found that the decrease of the mobility is mainly due to the decrease in the polarizability of SnO₂ films.

Keywords: Thin film transistors, Tin oxide, Mobility, XRD, XPS

1. 서론

산화주석 (SnO₂)은 투명도전막, 가스센서 등의 재료로서 오랫동안 연구되어 왔으며 [1-3], 최근에는 투명박막트랜지스터의 이동도를 높이는 인듐을 대체할 수 있는 물질로 각광을 받고 있다 [4,5]. 이것은 LCD display, 태양전지 등의 대형화와 생산량 증가에 따라 투명전극으로 사용되는 ITO (indium tin oxide)의 주

원료인 인듐의 가격이 비등할 가능성이 높기 때문이다.

일반적으로 SnO₂막은 산소 결함에 의해 n-type 반도체 특성을 나타내지만, 공정 조건에 따라서 p-type으로 변하는 등 그 전기적 및 광학적 특성이 크게 달라지는 것으로 알려져 있다 [6,7]. 순수한 SnO₂는 저항률이 낮아 박막트랜지스터 (thin film transistor, TFT)의 활성층으로 사용하기에는 어려움이 따른다. 그러나 SnO₂를 활성층으로 하는 TFT를 제조할 수 있다면, 게이트전압을 조절하여 SnO₂막의 반송자 농도, 계면전계 등을 변화시킬 수 있게 되어 센서 등으로서의 활용성이 확대될 것으로 기대된다. SnO₂막에 대한 물성 연구는 오랫동안 이루어져 왔으나, SnO₂막을 활성층으로 사용한 SnO₂ TFT에 대한 보고는 드물다.

a. Corresponding author; tyma@gnu.ac.kr

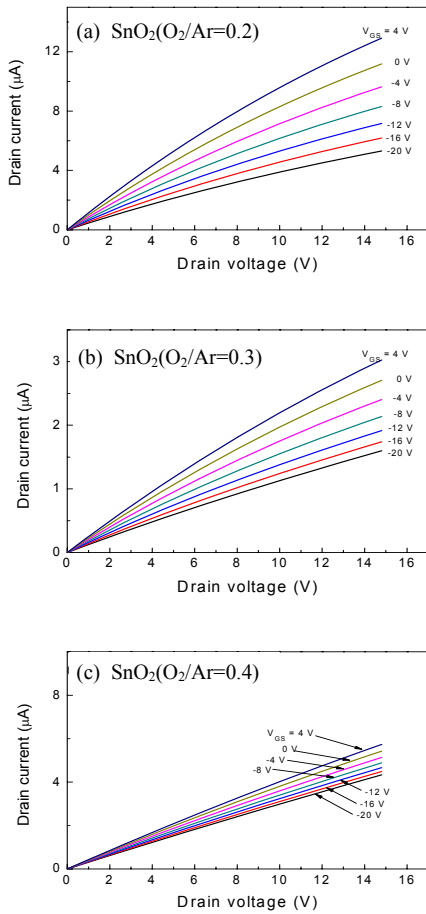


Fig. 1. Output characteristics of SnO₂ TFTs. (a) SnO₂(0.2), (b) SnO₂(0.3), and (c) SnO₂(0.4).

본 연구에서는 고주파 스퍼터링으로 증착한 SnO₂ 막을 활성층으로 사용하여 TFT를 제조하였다. SnO₂ 막의 저항률을 높이기 위해 스퍼터링 시 아르곤과 함께 산소를 주입하였다. 산소 주입에 따른 TFT의 이동도 변화를 조사하였으며, 그 결과를 SnO₂막의 XRD (X-ray diffraction), XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), 광 특성 측정 등을 통해 분석하였다. 본 논문은 SnO₂ TFT의 이동도를 감소시키는 원인을 밝히는 것을 목적으로 한다.

2. 실험 방법

저항이 낮은 N⁺ 실리콘웨이퍼를 게이트전극으로

사용하여 bottom-gate 구조의 TFT를 제조하였다. 우선 실리콘웨이퍼를 습식 산화시켜 ~100 nm의 SiO₂를 기른 후 그 위에 ~50 nm 두께의 Al₂O₃를 원자층 증착법 (atomic layer deposition)으로 증착하였다. SiO₂는 Sn의 침투에 의해 절연성이 훼손될 가능성이 있기 때문에 Sn의 확산 방지를 목적으로 Al₂O₃를 SiO₂와 SnO₂ 사이에 증착하였다. 게이트절연층으로 사용되는 SiO₂/Al₂O₃막 위에 ~60 nm 두께의 SnO₂막을 상온에서 고주파 스퍼터링하여 TFT의 활성층으로 사용하였다. 직경 3인치의 SnO₂ 타겟을 5 mtorr의 챔버압력에서 90 W의 고주파전력으로 스퍼터링하였다. SnO₂막의 저항률을 높이기 위해 산소를 아르곤과 함께 주입하여 방전시켰다. 산소 분압을 변화시키기 위하여 산소의 유속 (flow rate)을 0, 10, 15 및 20 sccm으로 변화시켰다. 이때 아르곤의 유속은 50 sccm으로 고정하였다. 증착한 SnO₂를 공기 중에서 400°C로 30분 간 열처리하였다. 그 위에 ~600 nm의 인듐을 진공 증착하여 소스 및 드레인 전극을 형성하였다. 금속마스크를 사용하여 채널 너비 및 길이가 400 µm인 소스/드레인 영역을 형성하였다. Semiconductor parameter analyzer(Keithley 4200)로 박막트랜지스터의 출력 특성을 측정하고 그 결과로부터 이동도를 구하였다.

XRD로 SnO₂막의 결정성을 조사하였으며, XPS 측정을 통하여 산소결합 상태를 분석하였다. XRD 및 XPS 측정에 사용한 SnO₂막의 두께는 각각 ~600 nm 및 ~60 nm 였다. 유리기판 위에 ~600 nm의 SnO₂막을 증착한 후 광투과율을 측정하였으며, 광투과율로부터 에너지밴드갭, 굴절률, Urbach energy를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

SnO₂막을 활성층으로 사용하여 TFT를 제조하고 그 특성을 비교하였다. 본 논문에서는 산소와 아르곤의 유속비(O₂/Ar)가 각각 0, 0.2, 0.3 및 0.4인 상태에서 증착한 SnO₂막을 SnO₂(0), SnO₂(0.2), SnO₂(0.3) 및 SnO₂(0.4)로 표기한다.

그림 1은 SnO₂ TFT의 출력 특성을 나타낸 것이다. TFT의 출력 특성을 측정하기 위하여 게이트전압 (V_{GS}) 및 드레인전압(V_{DS})을 각각 -20 V~4 V 및 0 V~15 V 인가하고 그에 따른 드레인전류(I_D)를 측정하였다. 산소를 주입하지 않고 증착한 SnO₂(0)의 경우,

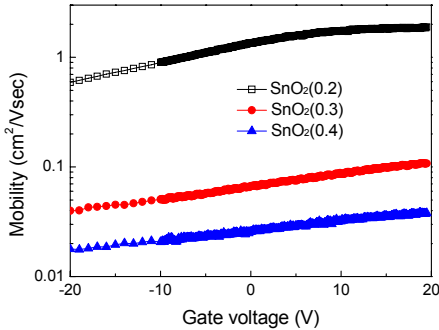


Fig. 2. Field effect mobility as a function of gate-source voltage.

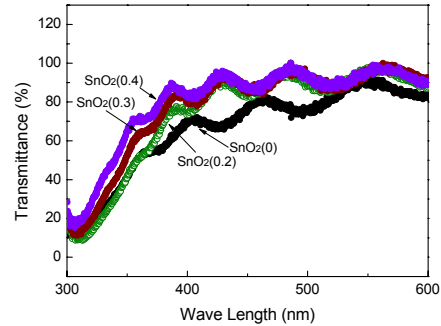


Fig. 4. Transmittance of SnO₂ films as a function of O₂/Ar.

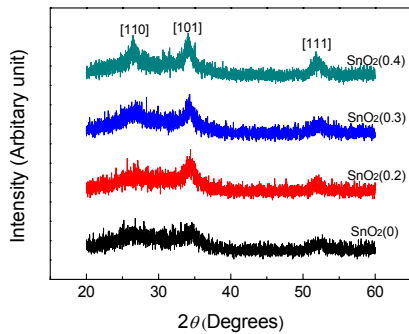


Fig. 3. XRD patterns of SnO₂ films as a function of O₂/Ar.

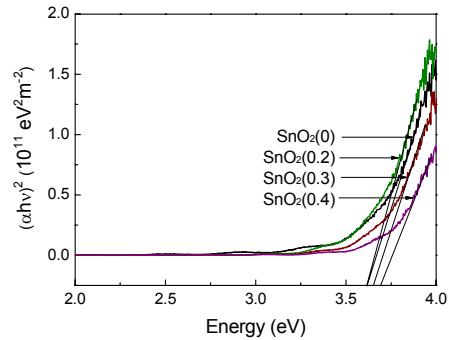


Fig. 5. $(\alpha h\nu)^2$ dependance on $h\nu$.

낮은 저항률로 인해 전계 효과가 나타나지 않았다. SnO₂(0.2), SnO₂(0.3) 및 SnO₂(0.4)로 제조한 TFT에서는 게이트 전압에 의한 드레인 전류의 변화는 관찰할 수 있었으나, 일반적인 MOSFET에서 볼 수 있는 포화영역을 확인할 수 없었다. 이것은 SnO₂막의 저항률이 낮아서 드레인 부근의 공핍영역이 채널을 완전히 차단하지 못하기 때문이다. O₂/Ar을 0.4까지 증가시키고 V_{GS}를 -20 V까지 낮추었으나 채널을 차단시킬 수 없었다. 그러나 V_{GS}에 의해 채널의 전자 농도가 변하는 게이트 전계효과는 확인할 수 있었다.

산소분위기에서 증착한 SnO₂막은 TFT의 활성층으로 사용하기에는 저항률이 낮지만, Hall 효과를 측정하기에는 저항률이 너무 높다. 따라서 본 연구에서는 SnO₂ TFT의 전계효과 이동을 구하여 그 값을 비교하였다. 전계효과 이동도(μ_{FE})는 아래의 식으로 표현된다 [8].

$$\mu_{FE} = \frac{Lg_m}{ZC_G V_{DS}} \quad (1)$$

여기서 L , Z , C_G 및 g_m 은 각각 채널 길이, 채널 너비, 게이트의 단위 면적 당 커패시턴스 및 전달 콘덕턴스를 의미한다. 일반적으로 MOSFET에서는 포화영역에서 구하는 포화 이동을 사용하지만, 본 실험에서는 포화영역을 관측할 수 없었기 때문에 전계효과 이동을 구하였다. 포화 이동도는 V_{GS}에 따라 차이를 보이지만, 전계 이동도는 V_{GS}뿐만 아니라 V_{DS}의 영향도 받는다. 본 연구에서는 산소 분압에 따른 SnO₂막의 이동을 상대 비교하는 것이 목적이기 때문에 V_{DS}= 15 V, V_{GS}= -20~20 V 구간에서 구한 최대 이동을 μ_{FE} 로 사용하였다.

그림 2는 V_{GS}에 따른 μ_{FE} 의 값을 나타낸 것이다. SnO₂(0.2), SnO₂(0.3) 및 SnO₂(0.4) TFT의 최대 μ_{FE} 는 각각 1.85, 0.11 및 0.03 cm²/Vsec였다. 산소 분압을 높이면 SnO₂막의 산소 결함이 줄어들어 전자의 이동도가 증가할 것이라는 예상과 달리 산소 분압의 증가는 이동을 급격히 감소시켰다. 이것은 산소 결함보다 더 큰 요인이 SnO₂막의 전자 이동도에 영향을 미친 것을 의미한다. 산소 분압이 SnO₂막의 특성

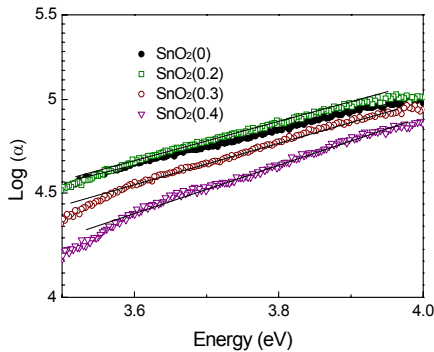


Fig. 6. log(α) dependance on $h\nu$.

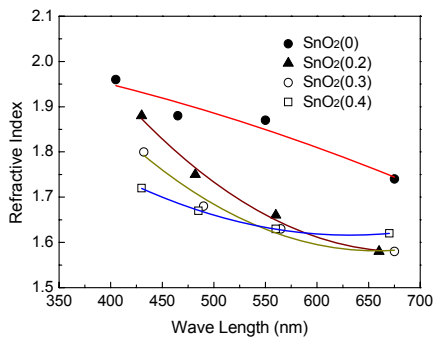


Fig. 7. Refractive index of SnO_2 films as a function of wave length.

에 미치는 영향을 조사하기 위하여 결정성, 광 특성, 산소결합 상태를 비교하였다.

그림 3은 SnO_2 막의 XRD 결과이다. SnO_2 다결정분말의 경우, $2\theta = 33^\circ$ 및 $2\theta = 28^\circ$ 부근에서 가장 강한 XRD 피크가 나타나며, 이것은 각각 [110] 및 [101] 회절피크로 알려져 있다. 본 연구에서 증착한 SnO_2 막에서는 [110], [101] 및 [111] 피크를 확인할 수 있었다. 산소 분압을 높임에 따라 XRD 피크도 증가하였다. 이 결과는 산소 분압의 증가에 따라 증착되는 SnO_2 막의 결정성이 향상됨을 의미한다. [101] 피크의 반폭치(FWHM)를 Scherrer의 공식 [9]에 대입하여 그래인 크기를 구하였으며, 그 결과 증착된 막은 4 nm 이하의 그래인을 갖는 나노구조인 것으로 확인하였다.

SnO_2 막의 광투과율을 측정된 결과를 그림 4에 나타내었다. 산소 분압의 증가에 따라 SnO_2 막의 투과율이 높아졌다. 이것은 산소 보충에 의해 증착된 SnO_2 막의 화학양론적 결합성이 높아졌기 때문이다. 직접 재결합을 하는 SnO_2 막의 광흡수계수(α)는, 광 에너지

($h\nu$)가 에너지밴드갭(E_G)보다 큰 Tauc 영역에서 빛의 주파수(ν)와 아래의 관계를 갖는다 [10].

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_G)^{1/2} \quad (2)$$

여기서 h 는 Planck 상수이다. 식 (2)를 통하여 SnO_2 막의 E_G 를 구하였다.

그림 5는 식(2)로부터 E_G 를 구하기 위해 $(\alpha h\nu)^2$ 를 $h\nu$ 의 함수로 나타낸 것이다. 광흡수계수는 광투과율로부터 계산하였으며, Tauc영역의 직선 그래프와 x축이 만나는 점을 E_G 로 정의하였다. $\text{SnO}_2(0)$ 의 E_G 는 ~ 3.62 eV였으며, 아르곤에 산소를 20% 첨가하여 스퍼터링한 $\text{SnO}_2(0.2)$ 의 E_G 역시 ~ 3.62 eV로 거의 변화가 없었다. 그러나 산소를 30% 첨가한 $\text{SnO}_2(0.3)$ 막의 E_G 는 ~ 3.65 eV 그리고 $\text{SnO}_2(0.4)$ 막의 E_G 는 ~ 3.70 eV로 증가하였다. $\text{SnO}_2(0)$ 막의 경우, 산소 결핍에 의한 빈자리가 전도대 부근에 도너레벨을 형성하며, 이것이 저항률 및 에너지갭 감소 (red shift)의 원인이 된다. 에너지밴드갭 가장자리 아래의 상태 밀도가 높은 영역을 Urbach 영역이라고 하며, Urbach 영역의 α 는 $h\nu$ 에 지수적으로 비례한다 [11].

$$\alpha \propto \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (3)$$

여기서 E_U 는 Urbach tail 에너지를 나타낸다. E_U 의 크기는 Urbach 영역의 상태 밀도와 연관이 있으며, 박막에 결함이 많을수록 E_U 가 증가한다. 그림 6에 $\log(\alpha)$ 와 $h\nu$ 의 관계를 나타내었다.

그림 6의 직선영역 기울기를 통해 $\text{SnO}_2(0)$, $\text{SnO}_2(0.2)$, $\text{SnO}_2(0.3)$ 및 $\text{SnO}_2(0.4)$ 의 E_U 를 구하면, 각각 1.072, 0.853, 0.835 V 및 0.825 V이다. 스퍼터링 시 첨가된 산소에 의해 SnO_2 막의 상태 밀도가 감소된다는 것을 그림 6에서 구한 E_U 로부터 확인할 수 있었다. 이 결과는 산소 분압의 증가는 SnO_2 막의 결정성을 높인다는 XRD 결과와 일치한다. Swanepoel의 연구 [13]에 따르면, 유리 위에 증착된 반투명막은 기판과의 굴절률(n) 차이에 의해 투과율(T)의 크기가 빛의 파장에 따라 진동하며 그 관계는 아래 식으로 표현된다.

$$n = [N + (N^2 - s^2)]^{1/2} \quad (4)$$

$$N = s\left(2M + \frac{s}{2}\right) + \frac{1}{2} \quad (5)$$

$$s = \frac{1}{T_s} + \left(\frac{1}{T_s^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$M = \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} \quad (7)$$

여기서 T_s , T_M 및 T_m 은 각각 기관의 투과율, SnO_2 막의 투과율 파동의 최대치 및 최소치를 의미한다. 위 식을 사용하여 SnO_2 막의 굴절률을 구하였다 (그림 7). 파장 450 nm에서 측정된 굴절률은 1.70~1.92였으며, 산소 분압을 높임에 따라 굴절률이 감소하였다. 막의 굴절률은 분극률 (polarizability)에 비례하며, 분극률은 이온성 (ionicity)이 커지면 감소한다 [12]. Sn과 O의 결합에서 이온성은 Sn과 O의 p-orbital 에너지 차이에 의해 나타나며, SnO_2 가 SnO에 비해 이온성이 높은 것으로 알려져 있다 [12]. 따라서 그림 7에서 나타난 굴절률 감소는 산소 분압의 증가에 따른 산소 빈자리 감소에 의해 SnO_2 막의 이온성이 감소하기 때문인 것으로 사료된다. SnO_2 막의 산소결합 상태를 분석하기 위하여 XPS 측정을 하였다. 샘플 보관 등에 따른 표면의 상태 변화 인자를 제거하기 위하여 표면을 60초 동안 아르곤으로 에칭한 후 측정하였다.

그림 8에 SnO_2 막의 산소피크를 나타내었다. 산소피크를 가우시안 함수로 분해한 결과 530.5 ± 0.2 eV 및 531.7 ± 0.2 eV에 중심을 둔 2개의 피크가 나타났다. 530.5 ± 0.2 eV는 결정격자에 위치한 산소에 의한 피크이며, 531.7 ± 0.2 eV는 산소결핍영역에 존재하는 산소에 의한 피크이다 [14]. 산소결핍영역에는 산소원자와 결합하지 못한 Sn에 의한 과잉전자가 존재하고 이 전자들의 전하 스크린 현상에 의해 측정되는 산소의 binding energy 값이 증가하게 된다. 산소 빈자리의 양을 비교하기 위하여 전체 산소피크와 산소결핍영역의 면적 비를 구하였다. $\text{SnO}_2(0)$, $\text{SnO}_2(0.2)$, $\text{SnO}_2(0.3)$ 및 $\text{SnO}_2(0.4)$ 의 산소결핍영역 면적비는 각각 36.8%, 30.7%, 29.7% 및 29.2%였다. 미소한 차이지만 산소 분압의 증가에 따라 산소 결함이 감소한다는 것을 XPS 측정을 통해 확인하였다.

본 연구의 XRD 및 XPS 측정 결과에 의하면, 산소 분압이 증가하면 SnO_2 막의 μ_{FE} 가 증가할 것으로 예상된다. 그러나 예상과 달리 SnO_2 TFT에서 측정된 μ_{FE} 는 산소 분압의 증가에 따라 감소하였다. TFT의 μ_{FE} 는 막의 게이트 절연층과 활성층 사이의 계면 특성에 의존하지만, 산소 분압의 증가에 따라 계면 상태 (interface states)가 증가한 증거는 XRD 및 XPS 측정에서 발견할 수 없었다. 본 논문에서는 SnO_2 TFT의 산소

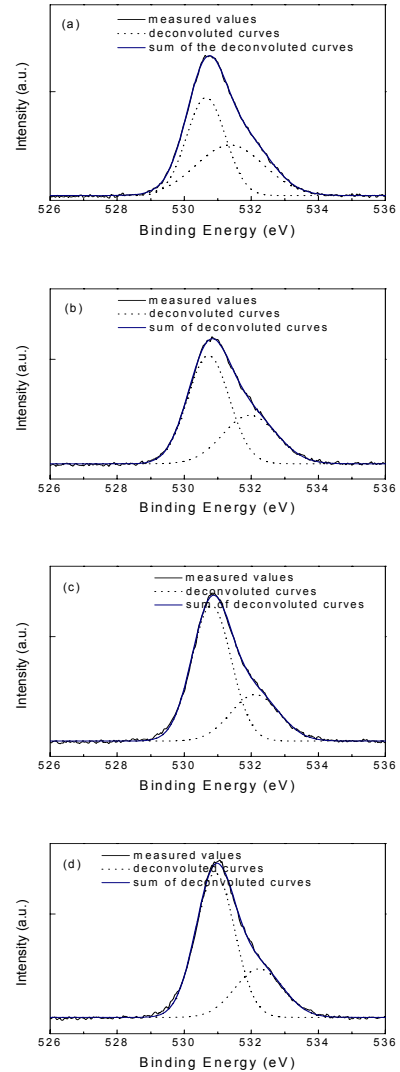


Fig. 8. O1s peaks of SnO_2 films. (a) $\text{SnO}_2(0)$, (b) $\text{SnO}_2(0.2)$, (c) $\text{SnO}_2(0.3)$, and (d) $\text{SnO}_2(0.4)$.

분압에 따른 μ_{FE} 의 감소를 다음과 같이 설명한다. 식 (1)에 따르면, μ_{FE} 는 g_m 에 비례한다. g_m 은 게이트전압의 증가에 따른 반전층의 자유전자 농도 증가에 비례한다 ($g_m \propto \Delta n$). 식 (1)은 문턱전압 이상의 모든 게이트전압이 반전층의 전자유도에 기여 ($\Delta n = C_G \Delta V_{GS}$)한다고 가정하고 있다. 그러나 분극률이 낮은 SnO_2 의 경우, 게이트전압의 일부는 전자분극에 기여하고 일부만 전자유도에 참여하게 된다. 따라서 산소 분압이 증가하면 증착되는 SnO_2 의 분극률이 감소하며 이것은 게이트전압에 따른 Δn 즉, g_m 의 감소를

가져온다. 결국 g_m 의 감소는 μ_{FE} 를 낮추게 된다. 본 설명에 대한 실험적인 증거에 대해서는 연구 중이다.

4. 결론

SnO_2 TFT를 제조하여 게이트전압에 의한 전계효과를 확인하였다. 선형영역에서 구한 $\text{SnO}_2(0.2)$, $\text{SnO}_2(0.3)$ 및 $\text{SnO}_2(0.4)$ TFT의 전계효과 이동도는 각각 1.85, 0.11 및 $0.03 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ 였다. SnO_2 증착 시 산소 분압의 증가는 이동도를 급격히 감소시켰다. XRD 결과 [110], [101] 및 [111] 피크가 나타났으며, 산소 분압을 높임에 따라 XRD 피크가 증가하였다. 산소 분압의 증가는 SnO_2 막의 투과율 및 에너지갭을 증가시켰다. $\text{SnO}_2(0)$ 의 에너지갭은 $\sim 3.62 \text{ eV}$ 였으나 30%의 산소를 첨가함에 따라 $\sim 3.70 \text{ eV}$ 까지 증가하였다. Urbach 에너지의 비교를 통해 첨가된 산소가 SnO_2 막의 상태 밀도를 감소시킨다는 것을 확인하였다. SnO_2 막의 굴절률은 $1.70 \sim 1.85$ 였으며, 산소 분압을 높임에 따라 굴절률이 감소하였다. 이것은 산소 빈자리 감소에 의해 SnO_2 막의 이온성이 감소하기 때문이다. 산소 분압의 증가에 따라 산소 결함이 감소한다는 것을 XPS 측정을 통해 확인하였다.

XRD, XPS 측정 결과로부터 결정구조 및 산소 결함이 SnO_2 TFT 이동도 감소의 지배적인 원인이 아님을 알 수 있었다. 산소 분압을 높이면 증착되는 SnO_2 의 분극률이 감소하고, 이에 따라 게이트전압의 일부만 전자유도에 참여하게 되며, 이것이 SnO_2 TFT 이동도 감소의 원인으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] A. Kumar, P. Zhang, A. Vincent, R. McCormack, R. Kalyanaraman, H. J. Cho, and S. Seal, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **155**, 884 (2011).
- [2] N. Yamazoe, K. Suematsu, and K. Shimanoe, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **176**, 443 (2013).
- [3] S. K. Lee, D. I. Chang, and S. W. Kim, *J. of Hazard. Mater.*, **268**, 110 (2014).
- [4] C. N. Cha, M. H. Choi, and T. Y. Ma, *Mater. Sci. in Semicon. Proc.*, **15**, 240 (2012).
- [5] T. Y. Ma, *J. KIEEME*, **25**, 304 (2011).
- [6] Y. Huang, Z. Ji, and C. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4819 (2007).
- [7] T. Toyama, Y. Seo, T. Konishi, H. Okamoto, R. Morimoto, Y. Nishikawa, and Y. Tsutsumi, *Thin Solid Films*, **555**, 148 (2014).
- [8] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization* (Wiley-Interscience Publication, 1990) p. 285.
- [9] A. L. Patterson, *Phys. Rev.*, **56**, 978 (1939).
- [10] E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann, and G. Stover, *Phys. Status Solidi A*, **66**, 635 (1981).
- [11] E. Marquez, J. M. Gonzalez-Leal, R. Jimenez-Garay, S. R. Lukic, and D. M. Petrovic, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**, 690 (1997).
- [12] L. Y. Liang, Z. M. Liu, H. T. Cao, Z. Yu, Y. Y. Shi, A. H. Chen, H. Z. Zhang, Y. Q. Fang, and X. L. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, H598 (2010).
- [13] R. Swanepoel, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16**, 1214 (1983).
- [14] L. Jie and X. Chao, *J. of Non-Cryst. Solids*, **119**, 37 (1990).