Regular Paper
J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.
Vol. 30, No. 1, pp. 54-58 January 2017
DOI: http://dx.doi.org/10.4313/JKEM.2017.30.1.54
ISSN 1226-7945 (Print), 2288-3258 (Online)

전자빔 조사가 ZnO 박막의 전기적 특성 변화에 미치는 영향

최준혁 [a], 조인환, 김찬중, 전병혁
한국원자력연구원 중성자응용기술부

Influence of Electron Beam Irradiation on the Electrical Properties of ZnO Thin Film Transistor

Jun Hyuk Choi [a], In Hwan Cho, Chan-Joong Kim, and Byung-Hyuk Jun
Neutron Utilization Technology Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 34057, Korea

(Received September 8, 2016; Revised October 12, 2016; Accepted October 15, 2016)

Abstract: The effect of low temperature (250℃) heat treatment after electron irradiation (irradiation time = 30, 180, 300s) on the chemical bonding and electrical properties of ZnO thin films prepared using a sol-gel process were examined. XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) analysis showed that the electron beam irradiation decreased the concentration of M-O bonding and increased the OH bonding. As a result of the electron beam irradiation, the carrier concentration of ZnO films increased. The on/off ratio was maintained at ~10^5 and the V_{TH} values shifted negatively from 11 to 1 V. As the irradiation time increased from 0 to 300s, the calculated S. S. (subthreshold swing) of ZnO TFTs increased from 1.03 to 3.69 V/decade. These values are superior when compared the sample heat-treated at 400℃ representing on/off ratio of ~10^2 and S. S. value of 10.40 V/decade.

Keywords: Electron beam irradiation, Oxide semiconductor, Oxygen vacancy, Sol-gel, ZnO

1. 서 론

최근 고성능화 되어가는 전자기기들의 성능에 발맞춰 우수한 특성의 반도체에 대한 수요가 급증하고 있다. 기존의 비정질 Si 기반의 반도체는 안정적이며 재료 수급이 용이하다는 장점을 가지고 있으나 이동도가 낮아 고성능 전자기기에 적용되기에는 부족하다. 이러한 단점을 보완시켜줄 재료로 산화물 반도체가 각광받고 있으며, 최근 십여 년간 많은 연구가 진행되고 있다. 산화물 반도체는 뛰어난 전기적 특성과 안정성을 가지고 있고, 비정질상에서도 높은 전기적 특성을 나타내기 때문에 저온 열처리가 가능하여 유리, 금속, 플라스틱 등 기판 종류에 상관없이 증착이 가능하다. 특히, ZnO 기반의 산화물 반도체는 광 투과성이 우수하여 차세대 유연/투명 디스플레이의 TFT 재료로 각광 받고 있다.

ZnO 는 우르짜이트(wurtzite) 격자구조와 3.37 eV의 넓은 밴드갭 에너지를 가진 재료로 낮은 문턱 전압 특성을 보이며, 열 안정성이 우수하여 소자의 수명이 길다는 장점을 가지고 있다 [1-3]. ZnO 는 산소공공이나 Zn 의 침입에 의한 결함으로 인해 자체적으로 n 형 반도체의 특성을 띄며 [4], 반도체, LED, Sensor 등 다양한 분야에 적용을 시도하고 있다. 특히 유연/투명 기판에 적용을 위한 TFT 재료로 사용하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만 ZnO 박막트랜지스터 제조를 위해서는 400℃ 이상의 열처리 온도가 필요하고 이는 유연기판에 적용하기에 고온이라는 단점을 가

a. Corresponding author; comever81@gmail.com

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://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.

지고 있다. 이러한 단점을 해결하기 도핑, UV 및 microwave 조사 등에 대한 연구가 진행되고 있으나 도핑 물질의 높은 가격과 유독성 등이 또 다른 단점으로 부각되고 있다.

본 연구에서는 300℃ 이하의 저온 열처리 시에도 ZnO 의 장점인 높은 투과성과 전기적 특성을 유지하고, 우수한 트랜지스터 성능을 가지는 소자 제조를 목표로 전자빔 조사 방법을 사용하였으며, 특정 에너지를 갖는 전자빔 조사에 따른 박막의 전기적, 화학적 특성 변화를 연구하였다.

2. 실험 방법

ZnO 박막은 솔젤 방법과 spin-coating 으로 제조하였다. ZnO 박막 트랜지스터 제작을 위하여 용질인 zinc acetate dihydrate ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$)를 용매인 2-methoxyethanol 에 0.5 M 의 몰농도로 혼합하여 전구체 용액을 제조하였으며, 반응활성화제로 MEA (monoethanolamine)를 사용하였다.

Spin-coating 을 이용하여 SiO_2 (100 nm)/highly-doped P^+ Si 기판 위에 두께 약 50 nm 정도의 ZnO 박막을 증착하였다. 증착 된 박막은 핫플레이트(hot plate)에서 150℃로 10 분간 건조를 거친 후 전자빔 조사를 실시하였다. 전자빔 조사는 한국원자력연구원 전자빔 조사 장치를 이용하였다. 전자빔 에너지는 0.1 MeV 로 고정하였고, 조사 시간은 각 30 초, 180 초, 300 초로 달리하였으며, 전자빔의 dose 량은 각각 7.5×10^{15}, 4.5×10^{16}, 7.5×10^{16} electrons/cm^2 이다. 전자빔 조사 후, 대기 분위기 250℃에서 1 시간 동안 열처리를 진행하여 ZnO 박막을 완성하였다. 전자빔 조사 시편과 비교를 위해 대기분위기 400℃에서 1 시간 동안 열처리한 ZnO 박막을 제조하여 비교군으로 사용하였다. Al 소스와 드레인 전극을 thermal evaporator 을 이용하여 약 100 nm 두께로 증착하여 디바이스 제작을 완료하였다.

ZnO 전구체 용액의 열 거동 분석과 박막의 열처리 온도를 확인하기 위해 TG/DTA (thermogravimetry/ differential thermal analysis)를 사용하였다. 전자빔 조사 전과 후의 ZnO 박막의 화학적 특성과 구조를 측정하기 위해 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)를 사용하였고, semiconductor parameter analyzer를 이용하여 전자빔 조사 전후의 포화 이동도(saturation mobility, μ_{sat}), 문턱전압(threshold voltage, V_{TH}), on/off 비(on/off ratio), 문턱전압 이하 기울기(subthreshold swing, S. S.) 등 전기적 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

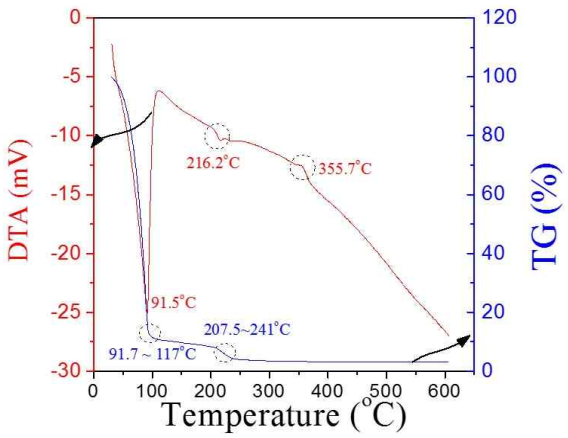

Fig. 1. TG/DTA curves of the ZnO precursor solutions.

그림 1 은 ZnO 전구체 용액의 열적 거동을 분석하기 위하여 실시한 TG-DTA 결과 그래프이다. 우선 91.5°C 부근에서 큰 흡열 반응과 함께 약 90%의 중량 감소를 관찰할 수 있었다. 이는 용매인 2-methoxyethanol 과 첨가제인 MEA 의 분해와 증발에 의한 현상이다. 216.2℃ 부근의 미세한 흡열 반응과 함께 나타나는 약 5%의 중량 감소는 M-OH 의 dehydroxylation 반응에 의한 것으로 판단되며 355.7℃에서 관찰되는 발열픽은 ZnO 의 형성에 의한 것으로 사료된다 [5].

전자빔 조사에 따른 박막 내부의 화학적 결합과 거동을 확인하기 위하여 XPS 측정을 실시하였다. 그림 2 는 조사 시간 증가((a) 0s, (b) 180s, (c) 300s)에 따른 시편의 산소 결합(O1s)을 측정한 그래프이다. 표 1 에는 그래프를 통해 얻은 결과와 400℃에서 열처리한 ZnO 박막의 산소 결합을 측정한 결과를 정리하였다. 그래프와 표에 표시된 O_I, O_{II}, O_{III} 는 각각 M-O (metal-oxide) 결합, 산소공공, OH 결합을 나타낸다 [6-8].

그림 2 와 표 1 에서 전자빔 조사 후 250℃에서 열처리한 시편((b), (c)) 의 O_{II} 값이 400℃에서 열처리한 시편에 비해 감소한 것을 확인할 수 있고, 이를 통해 산소공공이 감소한 것을 알 수 있었다.

산소공공의 감소는 V_{TH}의 양의 방향으로의 이동과

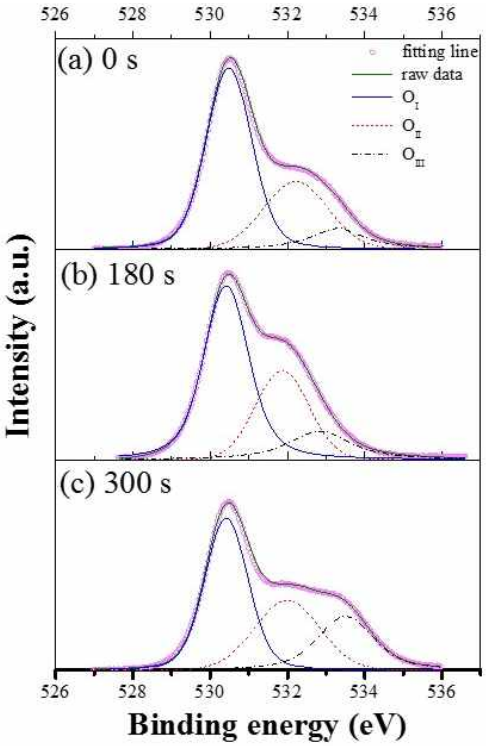

Fig. 2. O1s core-level XPS spectra of ZnO thin films with the electron beam irradiation time; (a) 0s, (b) 180s, and (c) 300s.

Table 1. Measured binding energy of the O1s level from the XPS spectra.

	O_I (%)	O_{II} (%)	O_{III} (%)
400℃	53.5	36.8	9.7
0s	60.0	30.2	9.8
180s	55.9	30.3	13.8
300s	46.5	30.6	22.9

on/off비의 증가, μ_{sat}의 감소 및 S. S. 값 향상의 원인이 된다 [9-12].

산화물 반도체 내부의 산소공공은 아래 식 (1)에서 보이는 바와 같이 산화물 반도체의 주요 캐리어로 작용하며, 하나의 산소공공($V_O^{\bullet\bullet}$)에서 최고 두 개의 전자를 생성한다.

$$O_o^x \rightarrow \frac{1}{2}O_2(g) + V_o^{\bullet\bullet} + 2e^- \quad (1)$$

이러한 캐리어의 감소가 n 형 반도체에서 상기한 결과들의 원인이 되는 것으로 보고되고 있다 [10].

XPS 그래프를 통해 전자빔 조사 시간의 증가에 따른 O_I, O_{II}, O_{III}의 변화도 확인할 수 있다. 그림 2(a), (b), (c)와 표 1의 결과에 따르면 전자빔 조사 시간의 증가에 따라 O_I 값은 감소, O_{III} 값은 증가하였고, O_{II} 값에는 큰 변화가 없었다. 앞선 연구에 따르면 식 (2)에 의해 박막 내부에 존재하는 H 원자들은 Zn 및 O 이온과 반응하여 캐리어 증가에 기여한다 [13].

$$H + Zn^{2+} + O^{2-} \rightarrow H^+ + Zn^{2+} + O^{2-} + e \rightarrow OH^- + Zn^{2+} + e \quad (2)$$

식 (2)는 H와 Zn 및 O 이온의 반응에 의해 OH 결합이 증가하고 전자가 생성되는 결과를 보여준다. OH 결합의 증가는 O_{III}의 증가와 밀접한 관계가 있으며, O_{III}의 증가가 캐리어 증가와 관계가 있음을 알 수 있다. 전자빔 조사에 의해 기존의 Zn-O 결합(M-O 결합, O_I)이 분해되고 OH 결합(O_{III})이 생성된 것으로 판단된다.

그림 3은 전자빔 조사 시간에 따른 각각 시편의 전달 특성 곡선 그래프이다. 그래프에 따르면 시편의 μ_{sat}는 조사 시간 증가와 상관없이 10^{-3} cm^2/Vs 정도의 값을 보였고, V_{TH}는 조사 시간 증가에 따라 11 V에서 1 V로 음의 방향으로 이동함을 확인 할 수 있었다. S. S. 값은 전자빔 조사 시간 증가와 함께 1.03 V/dec에서 3.69 V/dec으로 변하였고, 조사 전인 ZnO 박막(0s)에 비해 조사 후의 ZnO 박막의 S. S. 값이 커진 것을 확인할 수 있었다. S. S.와 μ_{sat} 값은 다음 식 (3), (4)를 통하여 도출하였다.

$$S.S. = \left[\frac{d(\log_{10} I_{DS})}{d V_{GS}}\right]^{-1} \quad (3)$$

$$I_{DS} = \left(\frac{C_i \mu_{sat} W}{2L}\right)(V_{GS} - V_{TH})^2 \quad (4)$$

이러한 결과들을 표 2에 간단히 정리하였다. 로그 그래프인 그림 3(a)와 선형그래프인 그림 3(b)를 통해 V_{TH}의 이동을 확인할 수 있다. 앞선 XPS 결과에서 O_{III}의 증가와 함께 나타난 박막 내부의 캐리어 증가와 부합하는 결과이다. 또한 표 2에서 400℃에서 열처리된 시편과 전자빔 조사 후 250℃에서 열처리된 시편들을 비교했을 때 전자빔 조사된 시편의 on/off비가 3.02×10^2에서 약 10^3~10^5으로 증가하였고, S. S. 값은 10.40 V/dec에서 약 4.00 V/dec 이하로 크게 향상됨을 확인할 수 있다. 이러한 전기적 특성의 향상은 전자빔 조사와 저온 열처리에 의한 산소공공 감소에 의한 것으로 판단되며 XPS 결과를 통해 산소공공 감소를 확인할 수 있었다.

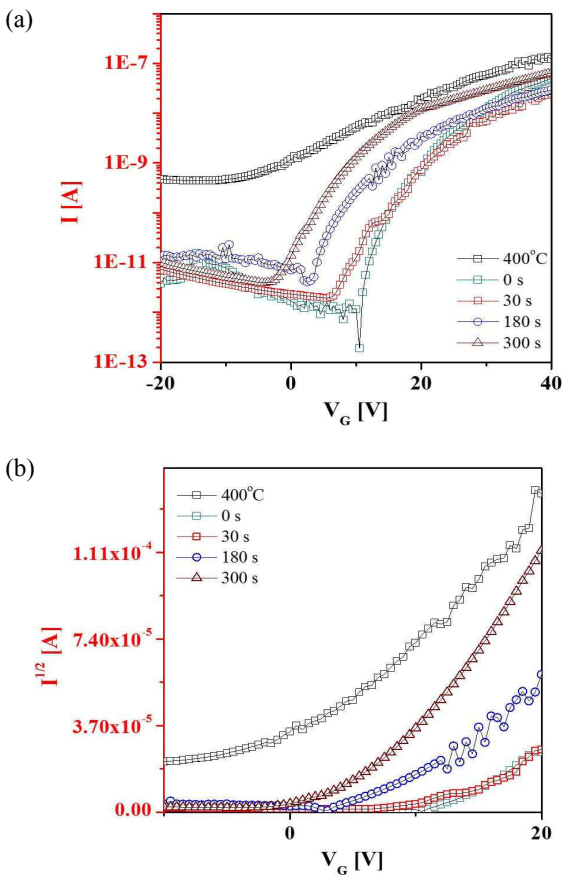

Fig. 3. Transfer characteristics of the ZnO TFTs sintered at different electron beam irradiation; (a) log scale and (b) linear scale.

Table 2. Variation of electrical properties of ZnO devices with irradiation time.

Irradiation time (s)	μ_{sat} (cm^2/Vs)	V_{TH} (V)	on/off ratio	S.S (V/dec)
400℃	0.045	-	3.02×10^2	10.40
0	0.004	11	2.66×10^5	1.03
30	0.009	9	1.29×10^4	3.42
180	0.003	2	1.47×10^4	2.42
300	0.002	1	1.67×10^4	3.69

하지만 XPS 분석과 박막의 전달특성 곡선 분석만으로 결함의 상태나 결함이 생성되는 준위를 완벽하게 파악할 수 없으며, 전자빔 조사에 의해 박막 밴드갭 내부의 트랩 생성과 밴드갭 에너지의 변화가 ZnO 박막의 전기적 특성 변화에 일정한 영향을 미쳤을 것이다 [14,15]. 본 실험에서의 밴드갭의 변화와 전기적 특성의 상관관계에 대해서는 후속 연구가 필요하다.

4. 결 론

전자빔 조사를 이용하여 낮은 온도(250℃)의 열처리에서도 우수한 특성의 ZnO TFT를 제조하고자 하였고, 이를 위해 솔젤법을 이용하여 ZnO 박막을 준비하였다. 준비된 시편은 조사 시간을 0~300 초로 달리하여 전자빔 조사를 실시하였고, 조사 시간에 따른 여러 가지 특성 분석을 실시하였다. 전기적 특성 분석 결과 400℃에서 열처리된 ZnO 박막과 비교하여 전자빔 조사 후 250℃에서 열처리된 ZnO 박막의 on/off 비는 약 10^2 에서 10^5 으로 증가하였고, S. S. 값은 10.40 V/dec 에서 약 4.00 V/dec 이하로 크게 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 조사 시간이 증가함에 따라 V_{TH} 가 음의 방향으로 이동하는 현상도 관찰되었다. XPS 분석 결과 400℃ 열처리된 시편에 비해 조사 후 250℃ 열처리된 시편의 산소공공이 감소한 것을 확인하였고, 조사 시간 증가에 따른 M-O 결합의 감소와 OH 결합의 증가를 확인하였다. 이러한 결과들은 전기적 특성 평가 결과와 동일한 경향임을 확인하였다. 본 실험을 통해서 전자빔 조사를 통해 ZnO 박막이 300℃ 이하의 저온 열처리 시에도 반도체 특성을 유지할 수 있는 가능성과 특성 향상에 대한 가능성을 동시에 확인할 수 있었으나 저온 열처리시 이동도 감소라는 단점을 보안하여야 전자빔 조사를 이용한 저온 열처리가 유용한 특성 향상 방법으로 자리 잡을 수 있을 것이라 생각한다.

감사의 글

이 논문은 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2013M2A8A1035822)을 받아 수행된 연구입니다. 그리고 저자들은 전기적 특성 측정에 도움을 주신 충남대학교 신소재공학과 윤순길 교수님께 감사드립니다.

REFERENCES

[1] T. Atsushi, K. Masashi, O. Akira, O. Takeyoshi, O. Keita, O. Hideo, F. C. Shigefusa, and K. Masashi, *Jpn. J. Appl.*

Phys., **44**, L643 (2005). [DOI: https://doi.org/10.1143/JJAP.44.L643]

[2] S. Chu, M. Olmedo, Z. Yang, J. Kong, and J. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 181106 (2008). [DOI: https://doi.org/10.1063/1.3012579]

[3] S. Liang, H. Sheng, Y. Liu, Z. Huo, Y. Lu, and H. Shen, *J. Cryst. Growth*, **225**, 110 (2001). [DOI: https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)00830-2]

[4] A. Janotti and C.G.V. Walle, *Phys. Rev. B*, **76**, 165202 (2007). [DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.165202]

[5] Y. T. Parabhu, K. V. Rao, V.S.S. Kumar, and B. S. Kumari, *Sci. Res.*, **2**, 45 (2013).

[6] J.C.C. Fan and J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.*, **48**, 3524 (1997). [DOI: https://doi.org/10.1063/1.324149]

[7] T. Ishida, H. Kobayashi, and Y. Nakato, *J. Appl. Phys.*, **73**, 4344 (1993). [DOI: https://doi.org/10.1063/1.352818]

[8] B. D. Ahn, J. H. Lim, M. H. Cho, J. S. Park, and K. B. Chung, *J. Phys. D: Appl. Phys*., **45**, 415307 (2012). [DOI: https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/41/415307]

[9] S. Jeong, Y. Jeong, and J. Moon, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 11082 (2008). [DOI: https://doi.org/10.1021/jp803475g]

[10] S. Jeong, Y. Ha, J. Moon, A. Facchetti, and T. J. Marks, *Adv. Mater.*, **22**, 1346 (2010). [DOI: https://doi.org/10.1002/adma.200902450]

[11] T. H. Jeong, S. J. Kim, D. H. Yoon, W. H. Jeong, D. L. Kim, H. S. Lim, and H. J. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys*., **50**, 070202 (2011). [DOI: https://doi.org/10.7567/JJAP.50. 70202]

[12] D. H. Yoon, S. J. Kim, W. H. Jeong, D. L. Kim, Y. S. Rim, and H. J. Kim, *J. Cryst. Growth*, **326**, 171 (2011). [DOI: https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.01.090]

[13] S. K. Jeong, M. H. Kim, S. Y. Lee, H. Seo, and D. K. Choi, *Nano Res. Lett.*, **9**, 619 (2014). [DOI: https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-619]

[14] S. J. Kim, A. R. Song, S. S. Lee, S. Nahm, Y. Choi, S. Jeong, and K. B. Chung, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 1457 (2014). [DOI: https://doi.org/10.1039/C4TC02408G]

[15] B. D. Ahn, K. B. Chung, and J. S. Park, *J. Elctroceram.*, **34**, 229 (2015).