

Li 도핑된 ZnSnO 박막 트랜지스터의 전기 및 광학적 특성에 대한 고속 중성자 조사의 영향

조인환 · 김찬중 · 전병혁[†]
한국원자력연구원 신소재융합기술연구부

Influence of Fast Neutron Irradiation on the Electrical and Optical Properties of Li Doped ZnSnO Thin Film Transistor

In-Hwan Cho, Chan-Joong Kim and Byung-Hyuk Jun[†]

Advanced Materials Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 34057, Republic of Korea

(Received December 11, 2019 : Revised February 4, 2020 : Accepted February 4, 2020)

Abstract The effects of fast neutron irradiation on the electrical and optical properties of Li (3 at%) doped ZnSnO (ZTO) thin films fabricated using a sol-gel process are investigated. From the results of Li-ZTO TFT characteristics according to change of neutron irradiation time, the saturation mobility is found to increase and threshold voltage values shift to a negative direction from 1,000 s neutron irradiation time. X-ray photoelectron spectroscopy analysis of the O 1s core level shows that the relative area of oxygen vacancies is almost unchanged with different irradiation times. From the results of band alignment, it is confirmed that, due to the increase of electron carrier concentration, the Fermi level (E_F) of the sample irradiated for 1,000 s is located at the position closest to the conduction band minimum. The increase in electron concentration is considered by looking at the shallow band edge state under the conduction band edge formed by fast neutron irradiation of more than 1,000 s.

Key words ZnSnO thin film transistor, oxide semiconductor, fast neutron irradiation, electrical property, optical property.

1. 서 론

ZnO 산화물 반도체는 용액공정이 가능하고 가시광선 영역에서 투명하며 자체적으로 발생한 캐리어에 의한 n형 반도체 특성 등 기존 비정질 실리콘과 비교하여 큰 장점이 있다. ZnO는 II-IV족 반도체로 2 K에서 약 3.5 eV의 넓은 밴드 갭을 가지고 있으며, 열역학적으로 안정한 wurtzite 구조로 이루어져 있다.¹⁾ ZnO는 상온에서 산소공공(oxygen vacancy) 또는 침입형 Zn(interstitial zinc)에 의해 자체적으로 캐리어가 발생하여 일반적으로 n형 반도체 성질을 띠며, donor 준위는 수소, 인듐, 알루미늄, 갈륨과 같은 다른 원소의 첨가에 의해서도 생성된다.^{2,3)}

산화물 반도체 중 ITO(인듐-주석 산화물) 박막이 광전자 소자의 투명전극으로 이용되고 있으나, 인듐의 적은 매장량으로 인하여 인듐을 대체하기 위한 물질로 주석이 각광받고 있다. 주석의 전자 배치(electronic configuration)는 5p 오비탈을 제외하면 인듐과 같아 전기적 특성이 유사하기 때문이다. ZTO(아연-주석 산화물)는 인듐을 사용하지 않는 대신에 주석의 비율을 늘리고 아연을 첨가한 물질로서 ITO를 대체할 후보군으로 주목받고 있다.⁴⁾ 본 연구의 선행연구로서 ZnSnO에 Li를 첨가하여 향상된 전기적 특성을 보고한 바 있다.⁵⁾

조사에 사용되는 중성자는 에너지 범위에 따라 열(thermal) 그리고 고속(fast) 중성자로 분류할 수 있다. 열 중성자를 이용한 Si 반도체의 중성자 핵변환 도핑(neutron

[†]Corresponding author

E-Mail : bhjun@kaeri.re.kr (B.-H. Jun, KAERI)

© Materials Research Society of Korea, 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.

transmutation doping, NTD) 이라는 효과가 가장 대표적인 예인데 이는 열 중성자의 핵반응으로 ^{30}Si 이 ^{31}P 으로 변화하여 기존의 이온주입 방법과 비교 시 매우 균일한 n형 도핑이 이루어지는 기술이다.⁶⁾ 열 중성자 뿐만 아니라 중성자 조사 결합 기술의 저변확대, 원자력 기술의 산업화로의 응용 가능성 타진 등을 목적으로 고속 중성자를 이용한 반도체 소자의 특성 변화 연구 또한 진행되었다. 양성자와 전자 조사의 경우 표면의 점결함을 유도하는 반면에, 중성자 조사는 높은 투과력으로 인하여 큰 범위의 균일한 결합을 발생시킨다.⁷⁾

Reisman 등은 고속 중성자 조사는 대부분 소자를 투과하여 고정 양극 전하(fixed positive charge)와 중성 전자 트랩(neutral electron trap)을 형성함을 확인하였다.⁸⁾ Polyakov 등은 10^{15} n/cm² 이상의 고속 중성자 조사량에서 이동도와 면저항이 감소함을 확인하였다.⁹⁾ 중성자 이외에도 전자,¹⁰⁻¹³⁾ 양성자,^{14,15)} 이온¹⁶⁾ 등 다양한 형태의 조사 연구가 수행되어 왔으며 입자선의 종류와 에너지에 따라 소자의 특성이 향상 또는 저하 되는 결과를 보였다. 하지만 ZTO 기반 산화물 반도체에 대한 고속 중성자 조사 연구는 수행되지 않았으며 본 연구에서는 Li 도핑된 ZTO 박막의 고속중성자 조사로 인한 전기적 특성 변화를 분석하여 산화물 반도체 공정에서의 적용 가능성을 알아보고자 하였다.

2. 실험 방법

Li-ZTO 용액 제조에 사용된 금속 전구체는 Zn acetate dihydrate [$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], Sn chloride dihydrate [$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] 그리고 Li acetate dihydrate [$\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]을 사용하였다. Zn:Sn 비율은 1:2로 고정하였으며 Li의 전체 용액의 3 at%를 첨가하여 0.5 M 농도의 전구체 용액을 제작하였다. 용액은 핫플레이트에서 60 °C, 2 시간 동안 교반하였다. Spin-coating 법을 이용하여 제조된 용액을 SiO_2 (100 nm)/ P^{++} -Si 기판 위에 3,000 rpm, 30초 동안 약 40 nm 두께로 증착하였다. 선행연구를 통하여 약 100 °C에서 용매의 증발과 가수분해반응, 260 °C 부근에서 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, LiOH, 그리고 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 의 분해반응, 그리고 400 °C 이상의 온도 구간에서 박막의 치밀화가 이루어짐을 확인하였다.⁵⁾ 따라서 박막은 핫플레이트를 이용하여 150 °C로 10분간 건조시켜 용매를 증발시킨 후, 튜브로를 이용하여 500 °C에서 1시간 동안 대기중에서 열처리하여 박막을 합성하였다.

중성자 조사는 한국원자력의학원의 MC-50 사이클로트론의 수평형 조사 시설을 이용하였다. 사이클로트론으로부터 가속된 30 MeV의 양성자빔을 베릴륨(Be) 판에 조사 후 발생하는 고속 중성자를 실험에 사용하였다. 발생

된 고속 중성자의 플럭스(flux)는 약 10^8 neutrons/cm²·sec이며 조사 시간을 10, 100, 1,000 그리고 2,000초로 달리 하여 중성자 조사량을 조절하였다. 이때 각 조사 시간에 해당하는 도즈(dose)는 약 10^9 , 10^{10} , 10^{11} 그리고 2×10^{11} n/cm² 이었다. 중성자 조사 후 thermal evaporator로 약 100 nm 두께의 Al 소스와 드레인을 증착하여 트랜지스터를 제작하였다.

전기적 특성은 semiconductor parameter analyzer를 이용하여 분석하였으며, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)로 화학결합을, spectroscopic ellipsometer(SE)로 광학 밴드갭과 전도대 아래 엣지 영역을 분석하였다. XPS 측정은 O 1s peak 분석을 통해 화학결합을 관찰하였고, 광학 밴드갭은 SE 측정에서 흡광 계수가 급격히 증가하는 지점을 기준으로 외삽법을 통해 도출하였다. SE의 광학적 밴드갭 측정 결과와 XPS 가전자대 준위 측정 결과를 결합하여 밴드 정렬을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 고속 중성자 조사 시간에 따른 transfer curves, Fig. 1(b)는 transfer curve로부터 계산된 parameter의 변화를 나타낸다. 문턱전압(threshold voltage, V_{TH})은 $V_{\text{DS}} > V_{\text{G}} - V_{\text{TH}}$ 인 영역에서 선형 외삽법을 이용하여 구하였고 게이트 문턱전압 이하에서의 기울기(subthreshold swing, S.S.)와 포화이동도(saturation mobility, μ_{sat}) 값은 각각 식 (1), (2)를 통하여 도출하였다.¹⁷⁾

$$\text{S.S.} = \frac{dV_{\text{GS}}}{d\log I_{\text{DS}}} \quad (1)$$

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

여기서 W(120 μm)와 L(40 μm)은 각각 채널의 폭과 길이이며, C_i 는 단위면적당 게이트 절연체의 전기용량을 의미한다. 측정 조건은 게이트 전압 20 V, 드레인 전압을 -20부터 40 V까지 증가하며 드레인 전류 변화를 측정하였다.

이동도와 문턱전압은 100초까지 큰 변화가 관찰되지 않았지만, 1,000초부터 변화하기 시작하여 2,000초에서 이동도는 $11.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 증가하였으며 문턱전압은 0.86 V로 (-) 방향으로 이동하였다. 1,000과 2,000초 조사된 TFT에서 이동도와 문턱전압의 변화는 캐리어 농도 증가와 관련이 있을 것으로 생각된다. 중성자 조사량에 따른 전기적 특성 변화가 박막의 화학적 결합 또는 캐리어 농도와 관련 있을 것으로 생각되며 XPS와 SE 분석을 진행하여 파악하고자 하였다.

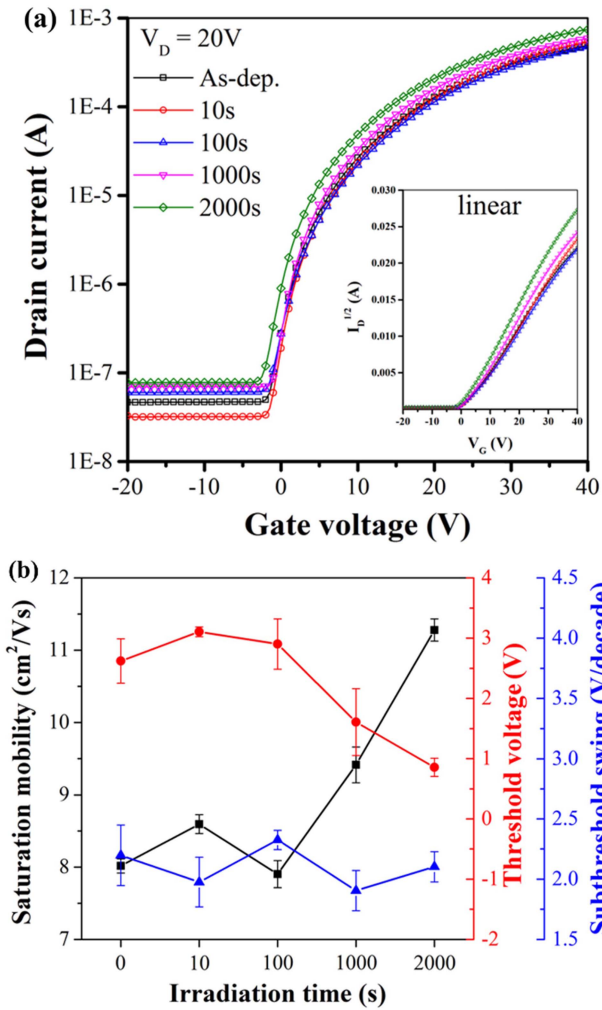


Fig. 1. (a) Transfer curves (inset; linear scale) of Li-ZTO TFTs, (b) Electrical properties as a function of fast neutron irradiation time.

Fig. 2는 중성자 조사 시간에 따른 Li-ZTO 박막의 O 1s, Sn 3d 그리고 Zn 2p 측정 결과이며 조사 시간 변화에 따라 XPS 결과의 변화는 관찰되지 않았다. 중성자 2,000초에 해당하는 조사량은 대략적으로 2×10^{11} n/cm²이며, 이에 해당하는 조사량은 박막의 결함상태를 변화시키기에는 다소 낮은 조사량으로 판단된다. XPS 결과 중 캐리어 농도와 가장 밀접한 관계가 있는 O 1s의 산소공공 (O_{II})¹⁸ 비율은 약 25%로 중성자 조사 시간에 따른 변화를 관찰할 수 없었다. 따라서 중성자 조사 후 Li-ZTO TFT의 이동도 및 문턱전압 변화는 향상은 산소공공 증가가 아닌 다른 원인에 기인하는 것임을 확인할 수 있었다.

SE와 XPS 측정을 통해 광학 밴드갭과 가전자대 영역을 측정하였으며 두 측정값을 종합하여 Fig. 3과 같이 밴드정렬을 하였다. 밴드갭은 10초에서 약간 증가 후 100초에서 감소하였으며, 가전자대 영역은 100초에서 감소

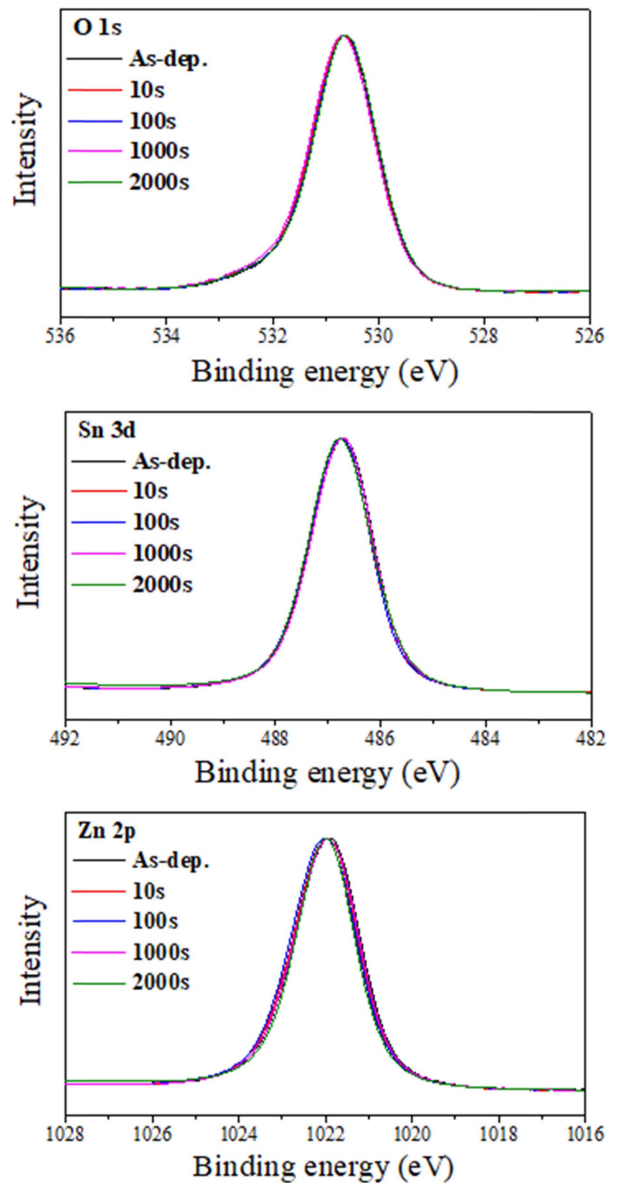


Fig. 2. XPS O 1s, Sn 3d and Zn 2p core level spectra of Li-ZTO thin films as a function of fast neutron irradiation time.

후 다시 증가하는 경향을 보였다. 참고로 2,000초 샘플의 경우 전극 에칭 과정에서 박막이 손상되어 부득이하게 SE 측정을 하지 못하였다. 밴드정렬 결과를 보면 중성자 조사 시간이 100초인 경우 페르미 준위가 전도대와 가장 멀게 위치하였고 1,000초인 경우에 다시 그 크기가 감소하여 가장 가깝게 위치함을 확인하였다. 페르미 준위가 전도대와 가깝게 위치하는 경우 전자가 쉽게 전도대로 여기할 수 있기 때문에 전자농도가 증가하며 그에 따라 높은 포화이동도를 나타내게 된다.¹⁹⁾ 산화물 반도체의 주된 캐리어 발생 기구인 산소공공의 변화가 XPS 결과에서 관찰되지 않았으므로 중성자 조사에 의한 전자농도 증가 이유를 확인하기 위하여 전도대 이하 영

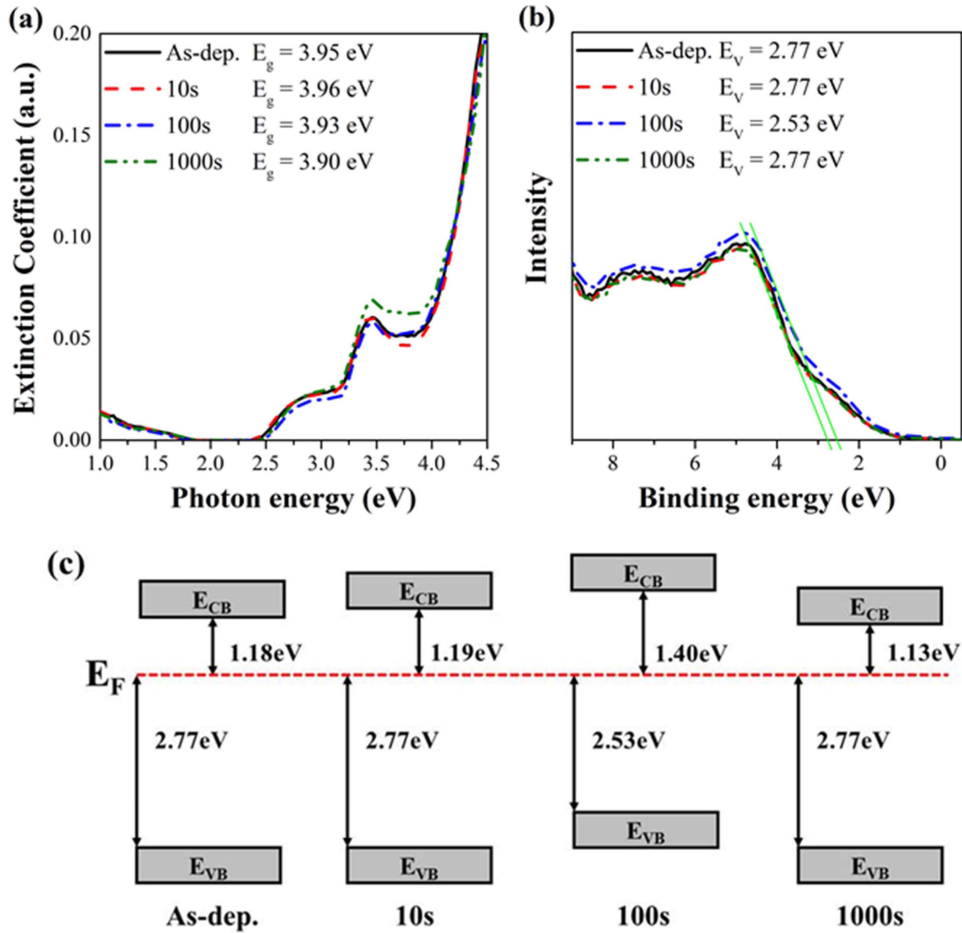


Fig. 3. (a) Extinction coefficient measured by SE, (b) XPS spectra near valence band and (c) schematic band diagram of Li-ZTO thin films as a function of fast neutron irradiation time by combining the optical band gap and the valence band offset results.

역의 결함을 분석하였다.

Fig. 4는 SE로 전도대 아래 엷지 영역 측정하여 가우시안 함수로 분리한 결과이다. 이때 전도대 근처에 있는 흡수 영역을 D1(shallow band edge state), 전도대에서 멀리 떨어진 흡수 영역을 D2(deep band edge state)로 구분할 수 있다. D1의 경우 전도대 근처에 위치하여 캐리어의 이동을 원활하게 하여 캐리어 농도 및 이동도 증가에 영향을 주며, 반대로 D2는 캐리어의 이동을 제한하는 역할을 한다.^{20,21)} D1 영역은 100초에서 가장 작게, 1,000초에서 가장 크게 관찰되었으며 D2 영역은 100초에서 가장 작게, 큰 차이는 없지만 As-dep.에서 가장 크게 관찰되었다. D1과 D2의 변화를 TFT의 전기적 특성 및 전자 농도와 이동도 측면에서 고려하게 되면, D1 영역이 전도대와 가깝게 위치하여 캐리어 농도 및 이동도를 증가시킨다는 측면에서 transfer curve의 포화이동도가 100초에서 가장 낮게, 1,000초에서 높게 측정된 결과와 상응하는 경향을 보여준다. D2의 경우 TFT 특성에서 S.S. 변화와 관련있는 것으로 알려져 있

지만,^{17,18)} 본 결과에서는 D2의 변화와 전기적 특성 및 밴드 구조 변화 사이의 뚜렷한 연관성은 발견할 수 없었다. 따라서 중성자 조사 시간이 1,000초인 Li-ZTO TFT의 전자 농도와 이동도 증가는 중성자 조사로 인하여 생성된 D1 준위 결함에 의한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 솔젤 공정을 통해 제작된 Li (3 at%)-ZTO TFT에 대한 고속 중성자 조사량 변화에 따른 전기, 화학 결합, 광학적 특성 변화를 분석하였다. 조사 시간이 증가함에 따라 Li-ZTO TFT의 on/off 비율과 S.S.의 변화는 관찰되지 않았지만 1,000초와 2,000초에서 이동도 상승과 함께 문턱전압이 음의 방향으로 이동하였다. 낮은 중성자 flux ($\sim 10^8$ n/cm²·sec)로 인하여 산소공공을 포함한 화학결합 변화에는 영향을 미치지 못한 것으로 보여진다. 전도대 이하 엷지 영역을 가우시안 함수로 분리한 결과 1,000초에서 D1 영역이 증가하였고 이

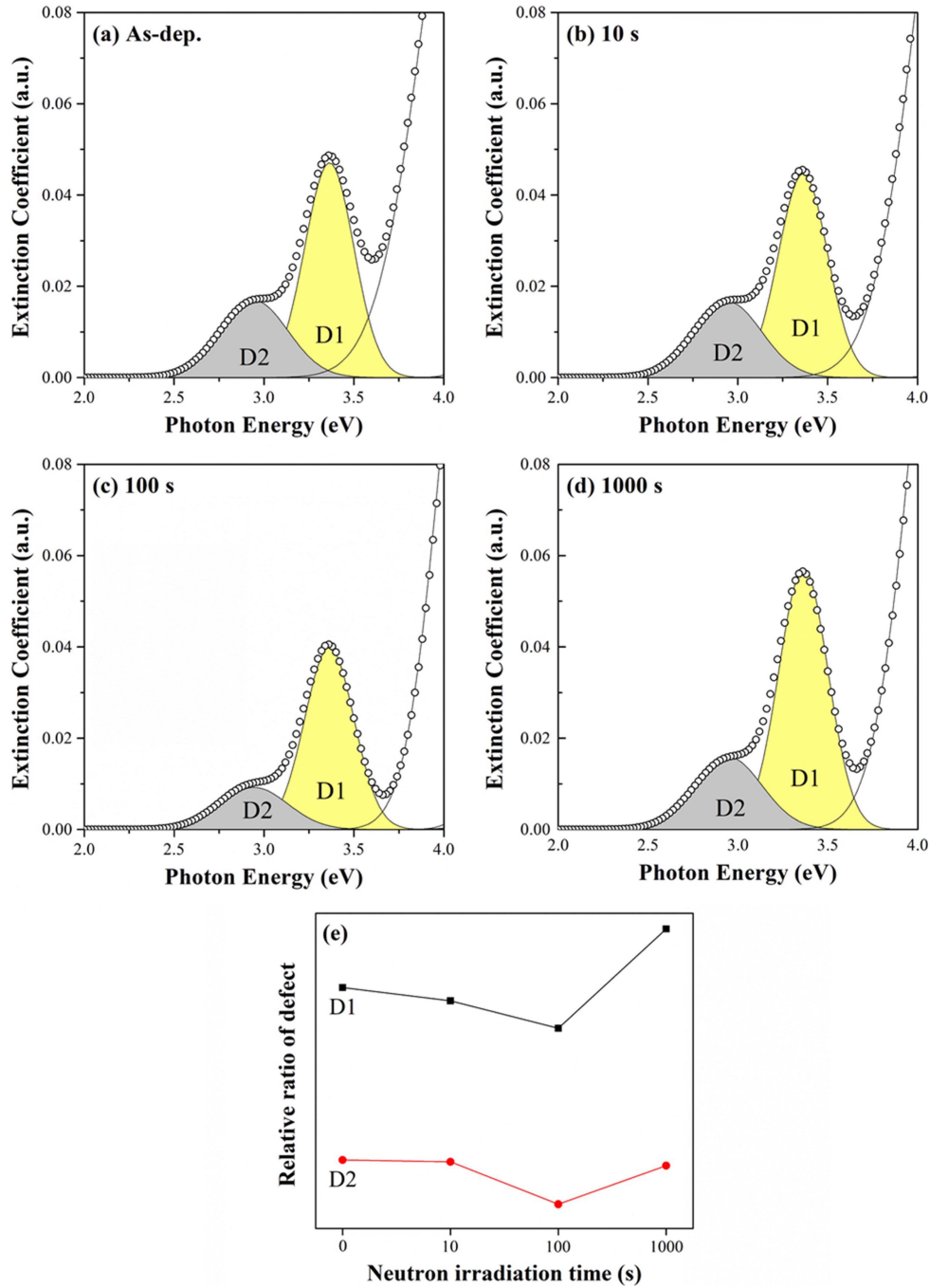


Fig. 4. Shallow (D1) and deep (D2) band edge state under the conduction band edge as a function of fast neutron irradiation time; (a) As-dep., (b) 10 s, (c) 100 s, (d) 1,000 s and (e) relative area of D1 and D2.

로 인하여 전자 농도가 증가하였을 것으로 판단된다. 밴드정렬 결과에서 중성자 조사 1,000초의 포화이동도의 증가는 페르미 준위가 전도대와 가깝게 위치하기 때문이며, 전자가 전도대로 쉽게 여기되기 때문에 높은 전자 농도를 나타내는 것으로 판단된다.

특정 조사량 이상에서 (10^{11} n/cm²) 소자의 포화 이동

도가 증가되었으며 이는 기존 고속 중성자 조사를 통한 소자의 특성 저하와는 다른 결과를 보였다. 포화이동도 특성 향상은 전도대 이하 D1, D2 영역이 변화하기 때문으로 판단된다. 본 연구로부터 특성 향상을 목적으로 하는 산화물 트랜지스터 공정에 대한 고속 중성자 조사의 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

Acknowledgement

This work was supported by the National Research Foundation Grant (NRF-2013M2A8A1035822) from Ministry of Science and ICT (MSIT) of Republic of Korea.

References

1. T. Minami, H. Sato, H. Nanto and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **24**, 781 (1985).
2. E. Ziegler, A. Heinrich, H. Oppermann and G. Stoeber, *Phys. Status Solidi*, **66**, 636 (1981).
3. K. I. Hagemark, *J. Solid State Chem.*, **16**, 293 (1976).
4. S. J. Kim, S. H. Yoon and H. J. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 02BA02 (2014).
5. I.-H. Cho, H.-W. Park, K.-B. Chung, C.-J. Kim and B.-H. Jun, *Semicond. Sci. Technol.*, **33**, 085004 (2018).
6. International Atomic Energy Agency, Neutron Transmutation Doping of Silicon at Research Reactors, IAEA-TECDOC-1681, IAEA, Vienna (2012).
7. L. Lv, P. Li, X. Ma, L. Liu, L. Yang, X. Zhou, J. Zhang, Y. Cao, Z. Bi, T. Jiang, Q. Zhu and Y. Hao, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **64**, 643 (2017).
8. A. Reisman, M. Walters and G. H. R. Kegel, *J. Electron. Mater.*, **20**, 935 (1991).
9. A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, A. V. Markov, S. J. Pearton, N. G. Kolin, D. I. Merkurisov, V. M. Boiko, M. Skowronski and I.-H. Lee, *Phys. B (Amsterdam, Neth.)*, **376–377**, 523 (2006).
10. J. J. Kim, J. M. Ha, H. M. Lee, H. S. Raza, J. W. Park and S. O. Cho, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 19192 (2016).
11. H. J. Moon, S. H. Jung, M. K. Ryu, K. I. Cho, E.-J. Yun and B. S. Bae, *J. Korean Phys. Soc.*, **60**, 254 (2012).
12. I.-H. Cho, K.-I. Jo, J. H. Choi, H.-W. Park, C.-J. Kim and B.-H. Jun, *Korean J. Mater. Res.*, **27**, 216 (2017).
13. I.-H. Cho, H.-W. Park, C.-J. Kim and B.-H. Jun, *Korean J. Mater. Res.*, **27**, 345 (2017).
14. Y.-K. Moon, S. Lee, D.-Y. Moon, W.-S. Kim, B.-W. Kang and J.-W. Park, *Surf. Coat. Technol.*, **205**, 109 (2010).
15. B. D. Ahn, J.-S. Park and K. B. Chung, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 163505 (2014).
16. S. Kwon, H.-W. Park and K.-B. Chung, *J. Electron. Mater.*, **46**, 1210 (2017).
17. L. Petti, N. Münzenrieder, C. Vogt, H. Faber, L. Büthe, G. Cantarella, F. Bottacchi, T. D. Anthopoulos and G. Tröster, *Appl. Phys. Rev.*, **3**, 021303 (2016).
18. Y. J. Kim, B. S. Yang, S. Oh, S. J. Han, H. W. Lee, J. Heo, J. K. Jeong and H. J. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 3255 (2013).
19. Y. J. Tak, B. D. Ahn, S. P. Park, S. J. Kim, A. R. Song, K.-B. Chung and H. J. Kim, *Sci. Rep.*, **6**, 21869 (2016).
20. H. W. Park, J. S. Park, J. H. Lee and K. B. Chung, *Electrochem. Solid State Lett.*, **15**, H133 (2012).
21. B. D. Ahn, D.-W. Choi, C. Choi and J.-S. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 092103 (2014).

<저자소개>

조인환

한국원자력연구원, 연구생

김찬중

한국원자력연구원, 책임연구원

전병혁

한국원자력연구원, 책임연구원