Photoacid generator가 포함된 광경화성 전구체 기반 자가패턴 가능한 용액 공정형 Zinc Tin 산화물 트랜지스터 연구

김재영^{1,a} · 최건오^{2,a} · 안태규^{2,*} · 정용진^{1,*}

¹한국교통대학교 신소재공학과

²한국교통대학교 나노고분자공학과

Study of Self-Patterned Zinc Tin Oxide Thin-Film Transistors Prepared from Photocurable Precursor Solution with Photoacid Generator

Jae Young Kim^{1,a}, Geonoh Choe^{2,a}, Tae Kyu An^{2,*}, and Yong Jin Jeong^{1,*}

¹Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Republic of Korea

²Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Republic of Korea

Abstract: Solution-processed zinc tin oxide (ZTO) thin-film transistors (TFTs) have great potential uses in next-generation wearable and flexible electronic products. Zinc and tin precursor materials are naturally abundant and have low fabrication costs. To integrate a single ZTO TFT into logic circuits including inverters, NAND, and NOR gates will require the development of a facile patterning process to replace conventional and complicated photolithography techniques which are usually time-consuming and toxic. In this study, self-patterned ZTO thin films were prepared using a photo-patternable precursor solution including a photoacid generator, (4-methylthiophenyl)methyl phenyl sulfonium triflate. Solution-processed ZTO precursor films fabricated with the photoacid generator were successfully micropatterned by UV exposure, and transitioned to a semiconducting ZTO thin film by heat treatment. The UV-irradiated precursor films became insoluble in developing solvent as the generated proton from the photoacid generator affected the metal-containing ligand and changed the solubility of the metal oxide precursors. The resulting ZTO thin films were utilized as the active layers of n-type TFTs, which exhibited a typical n-type transfer, and output characteristics with appropriate threshold voltage, on/off current ratio, and field-effect mobility. We believe that our work provides a convenient solution-based route to the fabrication of metal-oxide semiconductor patterns.

(Received January 21, 2021; Accepted February 3, 2021)

Keywords: oxide thin-film transistors, zinc tin oxide, self-patterning, photoacid generator, solution process

1. 서 론

초박막 디스플레이 소자에 관한 요구가 늘어나면서 이에 대응할 수 있는 박막 트랜지스터에 대해 연구가 활발히 지속되고 있다 [1]. 산화물 반도체에 관한 소재 개발은 실리콘 기반 반도체를 거의 대체할 수 있을 수준의 전하전달

특성을 나타내었고, 전기적 안정성 및 신뢰성을 확보하여 차세대 능동형 디스플레이의 backplane으로 응용할 수 있게 되었다 [2-4]. 하지만 고성능 산화물 반도체의 대부분은 아직까지도 스퍼터링, 펄스 레이저 증착법, 원자층 증착법과 같은 진공증착 방법을 통해 제작되고 있으나, 향후 산화물반도체를 구성하는 소재와 박막 공정에서의 제작 단계 절감을 위해서는 인쇄공정, 코팅공정과 같이 용액형 공정 방법을 이용하여 넓은 면적에 쉽게 제작 가능해야 한다 [5-7]. 이에 따라 지금까지 다양한 금속 전구체를 개발하고 원소 비율 최적화를 통해 용액 물성 조절 연구가 진행되었으며 후처리 공정의 개발과 함께 양질의 산화물반도체 성

- 김재영·최건오: 학사과정, 안태규·정용진: 교수

*Corresponding Author: Tae Kyu An, Yong Jin Jeong

[Tel: +82-43-841-5608, E-mail: taekyu1985@ut.ac.kr]

[Tel: +82-43-841-5383, E-mail: yjjeong@ut.ac.kr]

^aJae Young Kim and Geonoh Choe contributed equally to this work.

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

막을 확보하였다 [6]. 다음으로 고려해야 할 용액공정 산화물반도체의 주요 이슈는 패턴 과정으로, 스프인코팅법과 같은 코팅공정은 균일하고 치밀한 산화물반도체 성막을 얻을 수 있으나 photolithography와 같은 추가적인 패턴공정을 필요로 한다. 전형적인 photolithography는 현재 수 nm 수준으로 높은 해상도의 패턴을 가능케 하지만 공정과정이 다소 복잡하고 비용이 많이 들며 유독물질의 사용으로 환경에 치명적인 문제점이 있다 [8,9]. 이를 해결할 수 있는 방안으로 전구체 용액에 첨가제를 넣거나, 스스로 광경화를 할 수 있는 acrylate와 같은 기능기를 포함하는 전구체 소재를 선정하는 방법으로 자가패턴성 산화물반도체 성막에 대한 연구 결과가 보고되고 있다 [10-12].

최근 광산 발생제(photoacid generator, PAG)를 이용하여 반도체 나노입자와 산화물반도체를 효과적으로 패턴할 수 있는 방법에 대한 연구 결과가 보고되었다 [13]. PAG는 빛을 받으면 proton을 발생하는 물질로 발생된 proton이 나노입자의 표면특성을 변경시키거나 InGaZnO 전구체 물질의 chelate 화합물 형성에 관여하여 빛에 의해 박막을 패턴할 수 있는 역할을 할 수 있다. 현재 상용화에 가까운 산화물 반도체 물질은 InGaZnO, In_2O_3 , InZnO 등 대부분 In이 포함되어 있으나 In은 매장량이 적고 값이 비싸다는 단점이 있어 풍부하게 매장되어 있는 원소를 이용하여 소재의 가격경쟁력을 확보해야 한다 [14]. 많은 연구자들이 In을 대체하기위해서 많은 노력을 하고 있고, 그 중 ZnO에 Tin을 첨가한 ZnSnO (ZTO) 성막을 제조하여 자유전자밀도를 향상시키는 방법을 가장 많이 활용하고 있다 [15,16].

따라서 본 연구에서는 PAG를 이용하여 자가패턴이 가능한 ZTO 산화물반도체 성막을 제작하고 이를 반도체로 활용한 n-형 박막 트랜지스터를 구현하였다. Zn, Sn 전구체에 대표적인 PAG 중 하나인(4-methylthiophenyl)methyl phenyl sulfonium triflate을 첨가하여 자외선(ultraviolet light)에 광경화시켜 현상액에 녹지 않는 광 패턴된 박막을 용액 공정과 UV 조사를 통해 성공적으로 제작하였다. 이와 같은 자가패턴 가능한 ZTO 박막을 이용하여 트랜지스터로 제작, 소자의 전기적 구동 특성을 확인하였다.

2. 실험방법

ZTO 박막을 스프인 코팅하기 위하여 100 nm 두께로 SiO_2 열산화 처리된 heavily doped Si 기판을 사용하였다. 기판을 2-propanol 용액을 끓여 세척한 후 2-propanol, acetone, distilled water에 차례로 담궈 소니케이터에서 세

척하였다. 세척이 끝난 기판의 표면은 추가적으로 UV-ozone 처리하여 세척 및 코팅성을 향상시켰다. 준비된 기판 위에 ZTO박막을 만들기 위해 zinc nitrate hexahydrate ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.2 mmol과 Tin(II) chloride (SnCl_2) 0.1 mmol을 2-methoxy ethanol (2ME) 2 ml에 용해시켜 70 °C에서 2 h 이상 교반(stirring) 하였다. 교반이 끝난 용액에 (4-methylthiophenyl)methyl phenyl sulfonium triflate와 ethanol을 10:1비율로 섞은 용액을 0.2 ml 첨가하고 추가적으로 30 s 동안 voltexing 하였다. 이후 준비된 기판위에 PTFE (0.2 μm) 필터를 통과한 용액을 떨어뜨려 3000 rpm 속도에서 40 s 동안 스프인코팅 하였다. 코팅 끝난 기판 위에 웨도우 패턴 마스크를 올리고 254 nm 파장의 (power = 50 W, G15T8, Sankyo Denki) UV에 20 min 동안 노출시킨 뒤 ethanol에 현상하였다. 패턴공정이 끝난 후 준비된 샘플을 hot plate 위에서 450 °C에서 1 h 열처리하여 반도체 성막을 제조하였다. 마지막으로 100 nm 두께의 알루미늄을 10^{-6} torr이하의 진공상태에서 2 Å/s ~ 3 Å/s 속도로 열증착하여 소스/드레인 전극을 제작하였다.

제작한 박막 트랜지스터의 전기적 특성은 Keithley 2638B 반도체 매개변수 분석장비를 사용하여 측정하였다. 패턴된 ZTO 전구체 박막의 표면특성은 광학현미경(optical microscope, OM)과 주사전자현미경(scanning electron microscope)을 사용하여 관찰하였다. 제작된 박막의 열적 특성은 thermogravimetric analysis (TGA)를 측정하여 확인하였다. 전구체 용액으로부터 코팅된 박막, 자외선에 노출시킨 박막, 열처리한 박막 각각에 대한 화학적 성분과 결합상태를 확인하기 위해 X-선 광전자분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)를 측정하였다. ZTO박막의 결정구조를 분석하기 위해 브루커사의 고분해능 X-선 회절분석기(High-resolution X-ray diffractometer, HR-XRD) (장비명: D8 Advanced)를 사용하였고, 측정 범위는 $2\theta = 25^\circ \sim 75^\circ$ 이다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)에 사용한 금속전구체와 PAG의 구조식이 나타나 있다. 이와 같은 물질은 알코올 계열의 용매(2ME, ethanol)에 잘 녹아 투명한 용액을 확인할 수 있었다(그림 1(b) inset 참고). 제작한 용액의 열적 거동을 통한 적정 열처리 온도를 알아보기 위해 TGA를 측정한 결과가 그림 1(b)에 나타내었다. 120 °C 부근에서 단계적으로 아연 화합물 전구체의 분해에 의한 질량 감소가 시작되었고, 약 450 °C 부근에서 주석 화합물의 분해가 종료되어 산화물

Fig. 1. (a) Chemical structures of zinc nitrate hexahydrate, tin tetra chloride, and 4-methylthiophenyl methyl phenyl sulfonium triflate (b) TGA curves of the ZTO precursor solution and pure 2ME solvent (c) Schematic illustration of the experimental procedure used in this study.

반도체 성막의 열처리 온도를 450 $^\circ\text{C}$ 로 설정하여 화합물의 분해반응을 유도하고 M-OH 결합에서 M-O-M 네트워크를 형성시킬 수 있다. 열처리 온도의 경우 다른 주석 화합물 전구체를 적용하거나 deep UV와 같은 후처리 방법을 활용한다면 보다 저온에서 공정이 가능할 것으로 예상된다 [16,17]. 그림 1(c)는 PAG를 이용하여 광 패턴된 산화물 반도체 성막을 제작하는 과정을 나타낸다. 이와 같은 방법으로 패턴한 전구체 박막을 OM과 SEM으로 관찰하였다.

그림 2(a), 2(b)의 OM image를 통해 준비한 용액을 이용하여 ZTO 전구체 박막을 100 μm 간격뿐 아니라 25 μm 간격까지 패턴이 가능한 것을 확인할 수 있었다. 그림 2(c)는 패턴된 영역을 확대하여 관찰한 SEM 이미지이다. 이를 통해 패턴 되지 않은 부분과 패턴가능한 부분이 명확히 구별되는 것을 확인하였다. 이러한 자가패턴 특성은 자외선 빛을 받았을 때 발생하는 proton이 금속-염 사이 상호작용에 관여하여 전구체의 solubility를 변화시켜 현상액인 2ME에

Fig. 2. OM images of ZTO precursor patterns with gap spacings of (a) 100 μm and (b) 25 μm . (c) SEM image showing edge region of the ZTO precursor pattern.

Fig. 3. Comparative XPS spectra showing (a) the wide scope, (b) F 1s peak, and (c) O 1s peaks of as-coated ZTO precursor film, UV-patterned precursor film, and heat-treated ZTO film.

더 이상 용해되지 않기 때문이다 [13]. 결과적으로 산화물 반도체의 간편한 패터닝을 가능케 함을 확인하였고, 향후 추가적인 photolithography 공정 없이도 반도체층을 효과적으로 패터닝하고 소자 집적도를 높일 수 있는 장점을 기대할 수 있다.

열처리하여 제작한 ZTO 산화물반도체 성막의 화학적 결합 특성을 XPS 분석법을 이용하여 분석하였다. 고진공 하에서 X-ray를 박막샘플에 조사하여 광전효과에 의해 분출되는 신호를 분석하는 방법으로 XPS spectra를 측정하였다. 그림 3(a)는 0~1250 eV의 binding energy 영역에서 측정한 XPS spectra이다. 전체 binding energy 영역에서 Zn, Sn, O 원소를 나타내는 신호 peak가 검출되었다. PAG가 포함되어 있는 전구체 용액을 스핀코팅한 박막(as-coated)과 자외선을 조사하여 패터닝한 박막(UV-patterned)의 경우 F 1s (약 687 eV) 신호가 검출됨을 확인할 수 있는데, 이는 PAG에 포함되어 있는 trifluoromethanesulfonate의 존재에 의한 결과이다. 하지만 450 °C 열처리한 박막(heat-treated)의 경우 F 1s peak 이 사라짐을 그림 3(b)의 deconvoluted XPS spectra에서도 확인할 수 있다. 이는 열처리동안

trifluoromethanesulfonate가 분해되어 제거되고 F 역시 M-O-M 네트워크에 참여하지 않는 것을 의미한다. Cl과 관련된 신호(Cl 2p and Cl 2s)와 N 1s 신호 역시 열처리 후에 검출되지 않았다. 이를 통해 열처리과정에 의한 ZTO 산화물반도체 성막 형성시 전구체 성분들은 대부분 분해되거나 제거됨을 확인할 수 있다. ZTO 박막의 O 1s core level의 XPS spectra 결과의 경우 세 가지 세부 peak로 deconvolution 할 수 있다. 그림 3(c)는 각각의 샘플의 O 1s XPS spectra를 나타낸다. O_I는 M-O-M 결합, O_{II}는 M-O-C 및 산소공공, O_{III}는 M-O-H 및 불순물의 화학 흡착 상태를 나타내는 deconvoluted peak이다 [12]. As-coated, heat-treated 샘플에 비해 열처리한 ZTO 산화물반도체 성막의 경우 O_I peak의 세기가 크게 증가한 것을 알 수 있으며 이를 통해 열처리했을 때 M-O-M 결합이 잘 이루어지고 약간의 산소공공이 존재하여 전하운반자 농도를 증가시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

그림 4는 열처리한 ZTO의 XRD 분석 spectra 결과이다 (Cu-K α radiation, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). SiO₂/Si 기판에 PAG가 포함된 ZTO 산화물반도체 전구체 용액을 코팅 한 후

Fig. 4. θ - 2θ mode out-of-plane XRD profiles of the ZTO films prepared from photo-patternable precursor with PAG.

450 °C, 1 h 열처리 후 XRD pattern을 측정하였다. $2\theta = 34^\circ$ 와 36° 에서 강한 세기의 peak가 존재하였고 이외에 작은 신호를 띠는 peak를 여러개 관찰할 수 있었다. 이전 ZTO 연구 결과와 JCPDS card를 참고하였을 때 [18-20] 본 연구에서 준비한 ZTO는 Zn_2SnO_4 뿐 아니라 ZnSnO_3 , wurtzite 결정 구조의 ZnO, 그리고 rutile 결정구조의 SnO_2 등이 short-range order의 결정으로 존재하는 것으로 판단할 수 있다.

제작된 자가패턴 ZTO 박막의 전기적 물성을 살펴보기 위해 그림 5(a)와 같이 bottom-gate-bottom-contact 구조를 가지는 박막트랜지스터를 제작하였다. 그림 5(b)와 5(c)는 각각 제작된 ZTO 트랜지스터의 전달(transfer) 특성과 출력(output) 특성을 나타낸다. 드레인(Drain) 전압(V_D)을 40 V로 가한 상태에서 게이트(Gate) 전압(V_G)을 -20 V~40 V까지 sweep 하여 포화 영역에서의 전달 곡선을 측정한 결과 양의 V_G 에서 소자가 켜지고 최대 포화 drain 전류(I_D)가 10^{-4} 이상의 값을 가지는 전형적인 n형 트랜지스터의 전기

적 특성을 보였다. V_G vs $I_D^{1/2}$ 곡선에서 선형외삽법과 식 $I_D = \mu_{\text{FET}} C_i W (2L)^{-1} (V_G - V_T)^2$ 을 활용하여 포화 영역에서의 전하이동도(field-effect mobility, μ_{FET})와 문턱전압(threshold voltage, V_T)을 계산할 수 있다. W 는 채널의 폭(1000 μm), L 은 채널의 길이(100 μm), C_i 는 단위 면적당 게이트 절연체의 정전용량($\sim 30 \text{ F/cm}^2$)이다. 제작한 ZTO 트랜지스터 소자는 전달 특성에서 평균 $1.48 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 μ_{FET} 값을 나타내었고 V_T 는 약 6.5 V로 측정되었다(표 1). 또한 그림 5(c)로부터 V_G , $V_D = 40 \text{ V}$ 까지 자가패턴 ZTO 트랜지스터의 안정적 output 특성 구동을 확인했다. 결과적으로 자원 친화적인 Zn와 Sn을 사용하고 간단한 방법으로 자가패턴이 가능한 ZTO 산화물 반도체 성막을 제작할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 ZTO 전구체 용액에 PAG를 첨가하여 별도의 포토레지스트를 활용하는 복잡한 포토리쓰그래피 없이 전구체 박막이 자외선 조사에 의해 자가패턴 되는 산화물반도체를 획득하고 이를 TFT 소자의 활성층으로 적용하여 전기적 특성을 분석하였다. PAG가 포함된 전구체 용액을 코팅하고 자외선을 조사하면 proton이 발생하여 전구체의 solubility를 변화시켜 빛을 받은 부분은 내용매성을 가지게 되고, 빛을 받지 않는 영역은 2ME 용매에 제거되어 패턴을 얻을 수 있었다. 패턴화 된 박막은 열처리 공정을 통해 전형적인 산화물 반도체 성막을 형성하였고 n형 TFT 장치의 채널층으로 안정적인 전달 특성 및 출력 특성을 보였다. 향후 용액공정 방법을 통한 대면적 디스플레이 소자 제작에 백플레인용으로 사용할 수 있는 트랜지스터를 복잡한 포토리쓰그래피 공정이 없고 회로부의 사용을 피한 자원친화적 방법으로 제작할 수 있는 핵심 기술로 응용할 수 있다고 판단한다.

Fig. 5. (a) Schematic illustration showing the structure of ZTO TFTs. (b) Transfer characteristics ($V_D = 40 \text{ V}$) and (c) output characteristics of ZTO TFTs prepared from photo-patternable precursor with PAG.

감사의 글

This work was supported by the Basic Science Research Capacity Enhancement Project (National Research Facilities and Equipment Center) through the Korea Basic Science Institute funded by the Ministry of Education (Grant No. 2019R1A6C1010047), Republic of Korea. This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (NRF-2020R1A2C1008958). This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (2018R1A6A1A03023788).

REFERENCES

1. V. N. Ganesh and R. C. Shantharama, *Int. J. Adv. Sci.* **29**, 11092 (2020).
2. S. K. Dargar and V. M. Srivastava, *Heliyon* **5**, e01452 (2019).
3. R. Yao, Z. Zheng, Z. Fang, H. Zhang, X. Zhang, H. Ning, L. Wang, J. Peng, W. Xie, and X. Lu, *J. Mater. Chem. C* **6**, 2522 (2018).
4. J. Sheng, J.-H. Lee, W.-H. Choi, T. Hong, M. Kim, and J.-S. Park, *J. Vac. Sci. Technol. A* **36**, 060801 (2018).
5. N. Tiwari, A. Nirmal, M. R. Kulkarni, R. A. John, and N. Mathews, *Inorg. Chem. Front.* **7**, 1822 (2020).
6. J. W. Park, B. H. Kang, and H. J. Kim, *Adv. Funct. Mater.* **30**, 1904632 (2019).
7. W.-S. Choi, *Korean J. Met. Mater.* **57**, 170 (2019).
8. H. C. Lin, F. Stehlin, O. Soppera, H. W. Zan, C. H. Li, F. Wieder, A. Ponche, D. Berling, B. H. Yeh, and K. H. Wang, *Sci. Rep.* **5**, 10490 (2015).
9. Y. S. Rim, H. Chen, Y. Liu, S. H. Bae, H. J. Kim, and Y. Yang, *ACS Nano* **8**, 9680 (2014).
10. Y. S. Rim, H. S. Lim, and H. J. Kim, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 3565 (2013).
11. H. S. Lim, Y. S. Rim, and H. J. Kim, *Sci. Rep.* **4**, 4544 (2014).
12. Y. J. Jeong, T. K. An, D. J. Yun, L. H. Kim, S. Park, Y. Kim, S. Nam, K. H. Lee, S. H. Kim, J. Jang, and C. E. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 5499 (2016).
13. Y. Wang, I. Fedin, H. Zhang, and D. V. Talapin, *Science* **357**, 385 (2017).
14. 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).
15. S. Sanctis, N. Koslowski, R. Hoffmann, C. Guhl, E. Erdem, S. Weber, and J. J. Schneider, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 21328 (2017).
16. S. Cho, J.-H. Yang, J. G. Oh, S.-H. Cho, C.-S. Hwang, J. Jang, and S. Nam, *J. Mater. Chem. C* **5**, 6521 (2017).
17. Y. H. Kim, J. S. Heo, T. H. Kim, S. Park, M. H. Yoon, J. Kim, M. S. Oh, G. R. Yi, Y. Y. Noh, and S. K. Park, *Nature* **489**, 128 (2012).
18. J. Wang, H. Li, S. Meng, L. Zhang, X. Fu, and S. Chen, *Appl. Catal. B Environ.* **200**, 19 (2017).
19. H. Q. Chiang, J. F. Wager, R. L. Hoffman, J. Jeong, and D. A. Keszler, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 013503 (2005).
20. O. A. Fouad, G. Glaspell, and M. S. El-Shall, *Top. Catal.* **47**, 84 (2008).