전기수력학 젯 기술을 이용한 아연-주석 산화물 박막트랜지스터에서 첨가제에 의한 전기적 특성 향상

최운섭*·이영직·김용재

호서대학교 반도체공학과

Improving the Electrical Properties of Zinc-Tin Oxide Thin-Film Transistors by Additive using Electrohydrodynamic Jet Technology

Woon-Seop Choi*, Young Jik Lee, and Yong Jae Kim

Department of Semiconductor Engineering, Hoseo University, Asan, 31499, Republic of Korea

Abstract: Oxide thin-film transistors (TFTs) are important semiconductor materials for display backplanes. To fabricate flexible displays, not only display modes but also TFTs are important. Flexible TFTs are especially needed for flexible displays, and related processes need to be developed. Printing is a good choice for the new fabrication of oxide TFTs. Electrohydrodynamic (EHD) jet printing is an excellent alternative for making flexible TFTs. To improve the electrical properties of oxide TFTs using EHD jet printing, propylene monomethyl ether acetate (PGMEA) was added to a zinc-tin oxide (ZTO) formulation. EHD jet printing was performed by Taylor cone jet mode with parameters of 2.4 kV and 0.064 μ L/s to obtain uniform thin films at a substrate temperature of 50°C. Much improved TFT properties were obtained, including a mobility of 7.11 cm²/V s, on-to-off current ratio of 2.8 × 10⁶ and subthreshold slope of 1.44 V/dec for ZTO TFT with 5 wt% of PGMEA, and a mobility of 1.43 cm²/V s, on-to-off current ratio of 2.7 × 10⁵ and subthreshold slope of 1.32 V/dec for the ZTO TFT. Almost no hysteresis behavior was observed in the oxide TFTs with added PGMEA. We report a new way to improve the electrical properties of oxide TFTs, by the simple addition of PGMEA.

(Received 20 March, 2023; Accepted 4 May, 2023)

Keywords: EHD jet, oxide TFT, additive

1.서 론

디스플레이 산업은 액정디스플레이 (liquid crystal display, LCD)에서 유기발광다이오드 디스플레이 (organic light emitting diodes, OLED)로의 전환이 급격하게 이루어지고 있다. OLED는 중소형화면을 시작으로 대형TV까지 그 영역을 확장하고 있다. 산 화물반도체는 LCD는 물론이고 OLED에서도 사용되는 핵심의 반 도체로서 디스플레이의 backplane에서 산화물 트랜지스터 (thinfilm transistor, TFT)를 이루고 있다 [1]. 중소형 OLED에 사용 하는 저온 다결정 실리콘 (low temperature polysilicon, LTPS) 와 대형 디스플레이에 사용하는 산화물반도체 (oxide TFT)를 함 께 사용하는 low temperature polysilicon oxide (LTPO)도 개발 되어 소자에 적용되고 있다.

*Corresponding Author: Woon-Seop Choi [Tel: +82-41-540-5924, E-mail: wschoi@hoseo.edu] 산화물반도체와 LTPS등의 제법은 스퍼터 (sputter)나 PECVD (plasma enhanced chemical vapor deposition)의 공정을 사용하여 제작되는 진공공정이다 [2]. 그러나 이들 진공공정은 고가의 장비 와 lithography 공정이 수반되는 시간과 비용과 다량의 화학물질의 사용이 수반된다. 한편 최근에는 유연성 디스플레이 (flexible display)를 만들기 위한 다양한 기술의 발전이 이루어지는데, 그 중 에서 유연성 TFT를 제작하는 기술로서 인쇄(printing)기술이 개발 되고 있다. 이는 소자를 저렴한 가격과 대형으로 제작이 가능하며 상대적으로 좀 더 친환경적인 공정이다. 이들의 산화물반도체를 이용한 TFT를 제작하는 기술로는 inkjet printing과 electrohydrodynamic printing (EHD jet printing)등이 있다 [3-5].

EHD jet printing은 inkjet printing과는 다른 메커니즘에 의하 여 동작 되는 것으로 용액의 jetting을 위해 노즐에 일정한 압력 을 가하며 동시에 높은 인가 전압을 노즐과 기판 사이에 가하여 인쇄가 진행되는 기술이다. 이와 같은 inkjet 이나 EHD jet printing은 필요한 곳에만 패턴 된 박막을 선택적으로 제작할 수 있는 drop-on-demand (DOD) 기술이다. EHD jet 인쇄공정은 단 순하고, 각종 공정 parameter의 조절로 마크로 (macro)에서 나노

⁻ 최운섭: 교수, 이영직 · 김용재: 연구원

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

(nano)까지의 다양한 패턴형태과 함께 고해상도의 패턴을 제작할 수 있다 [6]. 최근에 본 연구팀은 용액공정과 인쇄공정을 이용한 TFT를 제작하는 연구를 진행하고 있다. 산화물용액을 사용하여 inkjet printing과 EHD jet printing를 이용하여 금속산화물 TFTs 를 제작하였다 [4,5]. 한편, EHD jet printing기술에는 두가지의 line printing기술과 spray기술이 있다. 본 연구팀에서는 EHD jet spray를 이용하여 ZTO TFT를 보고하였다 [7]. 최근에는 EHD jet spray (atomization) 기술을 이용하여 quantum dots을 분산 코팅하여 QD-LED를 제작하는 연구도 보고하였다 [8,9].

산화물반도체로서 아연주석 산화물(zinc-tin oxide, ZTO)이 각 광을 받는데, 이는 고가의 인듐을 사용하지 않고, 저가의 재료와 용이한 공정으로도 전기적특성을 확보할 수 있기 때문이다. 본 연구팀은 이에 주목하여 ZTO를 인쇄공정으로 제작하는 연구를 선도적으로 하여 왔다. Inkjet printing을 이용한 산화물 반도체 연구로서 우수한 이동도를 얻었고, EHD jet을 이용한 연구로서 도 우수한 전기적 특성을 발표하였다 [4,5]. 한편, 반도체의 특성 을 향상하기 위한 연구중의 하나로 도핑에 의하여 운반자를 조 정함으로 원하는 목적을 달성한 경우가 많다. 용액공정을 이용한 ZTO로 제작된 전자소자에서는 많은 산소 공핍 (oxygen vacancies)으로 전기적특성을 가지지 못하는 경우가 있다. 따라서 산소 공핍을 제어하기 위하여 여러가지 이온을 도핑하는 연구로 Ga, Zr, Al, Hf등이 사용되고 있다 [10-12]. 한편, 이에 반하여 Zr을 도핑한 경우에는 ZTO TFTs의 전기적 특성을 낮추는 경우 나 [13], Zr의 도핑농도를 미세하게 조절할 경우에는 오히려 전 기적 특성이 향상되는 현상이 보고 되기도 하였다 [14]. 본 연구 팀은 최근 연구결과를 통해 ZTO TFT에 인듐을 도핑하여 7.4 cm²/V s의 이동도와 1.87 × 10⁶의 전류특성비를 얻었다. 또한 인듐산화물에 아연을 도핑하여 1.8 cm²/V s의 이동도와 1.49 × 107의 전류비의 특성을 보고하였다 [15,16].

이외에도, 최근에 본 연구팀은 전도성 페이스트를 연구하면서 propylene monomethyl ether acetate (PGMEA)에 주목하였다. 고 점도의 은(Ag)과 구리 (Cu)을 사용하여 전도성 도선을 제작 하기 위하여 EHD jet으로 line pattern을 구성하여 그 특성을 얻 었다 [17,18]. 고 점도의 페이스트를 그대로 jet printing 할 경우 에는 원하는 line을 형성할 수 없었다. 그러나 PGMEA를 첨가할 경우는, PGMEA에 의한 효과로 jetting특성이 개선되어 100 μm 이하의 패턴을 얻었고, 그 전기적특성이 크게 향상됨을 얻을 수 있었다.

따라서 본 연구는 고 점도의 전도성 페이스트에 첨가된 PGMEA가 저 점도의 산화물 용액에서도 효과를 가질 수 있는지 에 대해 초점을 맞추게 되었다. 저 점도의 ZTO 용액에 첨가하여 EHD jet printing의 특성에도 개선이 가능할 것인가, EHD jet print으로 제작된 ZTO TFT의 특성 값에 항상을 가져올 수 있는 지를 연구하여 그 전기적특성에 대하여 보고 하고자 한다.

2. 실험방법

ZTO 용액은 0.3 M의 zinc acetate dihydrate (Zn(CH₃COO)₂. 2H₂O, 99.999%), 와 0.3 M의 tin chloride (SnCl₂, 98%)를 용매 로서는 2-methoxyethanol (CH₃OCH₂CH₂OH, 99.8%), 안정제로서



Fig. 1. EHD jet printing mode with applied various voltages between steel-type syringe nozzle (I.D. 100 μ m) and substrate.

는 acetylacetone을 첨가하여 60°C 에서 8시간 교반 하여 제조하였다. 이때 이들 용액에 첨가제로서 PGMEA (CH₃CO₂CH(CH₃)CH₂OCH₃, 99.5%)를 0.5, 1, 3, 5, 10 wt%까지 첨가하여 PGMEA가 함유된 ZTO용액을 제조하였다.

본 연구에서 사용된 EHD jet printer는 printing 용액을 넣은 주사기에 노즐을 붙이고, 미세조정이 가능한 마이크로 펌프로 압 력을 가하면서 노즐과 기판사이에 높은 전압을 인가한다. 이때 발생하는 전위차로 인하여 노즐 끝에서 용액의 토출 (jetting)과 분산(spray)이 일어나게 된다. 전압과 압력에 따른 용액의 토출 과정은 고속 카메라로 관찰되며 원하는 토출 조건을 확보한다. 용액이 토출 되는 기판은 구동축에 의하여 좌우 (x-, y-axis)와 상하 (z-axis)로의 이동이 가능하고, 토출되는 전 과정은 컴퓨터 로 제어가 가능하다. 공정변수로는 노즐과 기판사이의 전압과 간 격, 미세펌프의 속도, 그리고 토출되는 시간, 기판의 온도등을 조 정할 수 있다.

마이크로 펌프를 이용하여 0.0032 μL/min의 속도로 서서히 용 액에 압력을 가하는 동시에 노즐과 기판 사이에 고전압을 인가시 키면, 그림 1와 같이 가해지는 전압이 2 kV 부근이 되면서 용액 이 가늘어 지기 시작하고 부분적인 액적의 토출이 시작된다. 전 압이 약 2.4 kV 내외로 증가되면서 액적의 토출이 일정하게 이루 어지는데 이 경우를 Taylor cone jet mode라 하며 일정한 토출 로서 패턴을 형성하며 인쇄가 가능해진다. 노즐은 금속 syringe로 서 내경은 100 μm이고, 기판의 온도는 상온에서 진행되었다.

TFT소자를 제작하기 위하여, 열 성장된 산화물 실리콘의 실리 콘 웨이퍼 기판을 IPA/초음파 세정공정으로 세정한 후에 산소 플 라즈마로 150 W에서 30분간 처리하여 표면을 친수성으로 개질 하였다. PGMEA함유된 ZTO용액을 EHD jet printing하기 위하 여 가열된 기판에서 EHD jet 장비를 사용하여 토출 (jetting)하였 다. 이때의 공정조건은 기판온도 50°C, 기판의 이동속도 4000 µm/min, 실린지 속도 0.064 µL/s, 그리고 인가전압은 2.3 에서 2.5 kV이다. EHD jet으로 토출 된 박막은 전열처리 (soft baking, 100°C, 3분)로 용매를 증발시키고, 후열처리로 400°C에서 1시간 hard baking를 행하였다. TFT의 source-drain (S/D) 전극 을 형성하기위여 알루미늄으로 열 증착기를 이용하여 10.6 Torr 에서 증착하여 bottom-gate와 top-contact TFT를 제작하였다. 이 때의 채널의 길이는 100 µm이고 채널의 길이와 폭의 비율은 1:15이다.

PGMEA가 첨가된 ZTO 박막의 특성평가를 위하여, DSC/TGA 분석은 10°C/min의 승온 속도로 thermogram을 측정하였고, 박막

의 결정성을 확인하기 위하여 X-ray diffractometry (XRD, Rigaku)를 측정하였고, 원자조성 비율을 확인하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, Thermo VG ESCA Sigma Probe) 분석을 15 kV, 100 W에서 진행하였다. 이때 전처리로서 sputtering을 하였으며, Al Kα 단파장을 사용하였고, 또한 C 1s (285 eV)로 교정 (calibration) 하였다. 제작된 PGMEA 첨가에 의한 ZTO TFT의 특성 평가는 parameter analyzer (Kiethley 4200)를 사용하여 상온/암실에서 전기적 평가를 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

EHD jet printing을 위하여 준비된 PGMEA첨가된 ZTO용액에 서 용매를 증발시켜서 열분석으로서 TG/DSC 시료를 준비하였다. 그림 2는 약 10°C/min으로 승온시킨 TG/DSC thermogram을 보여주고 있다. DSC의 첫번째 피크가 약 100-150°C부근에서 넓 은 발열피크로 나타난다. 이는 용매로 사용되는 2methoxyethanol의 증발에 의하여 나타나는 것으로 TGA에서도 중량의 감소가 동시에 발생하는 것을 확인 할 수 있다. 한편 PGMEA는 150°C 전후에 발열이 진행되면서 꾸준하게 나타난다. 이는 TGA 상에서는 용매의 증발과 같이 나타나서 전반적으로 중량이 감소하는 곡선을 나타낸다. 이후에는 약 300°C 부근에서 약하게 발열피크 (exothermic peak)가 나타나는데, 이는 유기물등 의 분해로 인하여 나타나는 것으로 금속산화물 (metal-oxide)의 networking이 발생하기 시작하는 것인데, 흥미로운 것은 이 온도 가 ZTO 단독의 경우보다는 낮아진 것이다. 이것은 dehydroxylation에 의하여 금속과 산화물 사이의 결합이 이루어지 며 ZTO 박막이 형성되며 박막의 밀도도 증가한다. 한편 이 경우 는 기존의 In₂O₃ 합성에서의 자기연소 (self-combustion)에 의한 저온 발열 반응은 일어나지 않는 것으로 판단된다.

일반적으로 sol-gel 공정에 의하여 제작된 금속산화물의 박막은 amorphous의 특성을 보인다. PGMEA가 첨가된 ZTO용액으로 제 조된 박막을 XRD 분석을 시행하였다. 그림 3에서와 같이 XRD peak상에서 결정성이 나타나지 않는 것을 확인 하였다. ZTO 단 독 박막의 경우는 공정 조건에 따라서 미세한 결정구조가 나타 나는 경우도 있지만 대체적으로 무정형이다. PGMEA는 유기물 로서 금속산화물의 결정형성에 방해를 줄 수 있기에 XRD 분석 에 따라 무정형의 구조를 같는 것은 예측이 가능한 것이다.

PGMEA가 첨가된 금속산화물 ZTO 박막의 원소구성을 확인하 기 위하여 그림 4과 같이 XPS 분석을 하였다. 금속산화물 박막 의 XPS분석 spectra에서 O ls core shell을 Gaussian deconvolution 방법으로 fitting에 의하여 세개의 sub peaks로 fitting된 결과를 그림 4와 표 1과 같이 얻었다 [4,5]. 이때 PGMEA의 함량은 0% 에서 10 wt%까지 변화하였다. 가장 낮은 결합 peak는 529.7 eV 부근으로 이는 금속산화물내의 금속인 Zn와 Sn와의 결합과 관련되는 O₂ 이온(MO)에 의하여 나타나는 것이다. 다음의 낮은 결합 peak 는 530.8 eV 부근에 나타나는데 이것은 산소의 공핍영역 (oxygen-deficient region)과 연관된 O₂ 이온 (VAC)에 의하여 나타나는 것이고, 마지막으로 높은 결합 peak는 531.6 eV 부근에 나타나며, 이는 금속산화물의 표면에 흡 착된 수분이나 산소등의 결합과 관련되는 산소원소 (OH)에 관련



Fig. 2. DSC/TGA thermogram of PGMEA added ZTO solution.



Fig. 3. XRD spectrum of ZTO thin film after hard baking at 400°C

된 것이다. 이들의 분포를 계산하여 표 1에서 금속결합과 관련된 O 1s core shell은 각 부분의 비율과 MO/(MO+VAC+OH)를 계 산할 수 있다. 흥미로운 것은 PGMEA의 첨가에 따라서 MO 결 합의 비율이 증가함을 알 수 있다. 곧 PGMEA 무첨가시에는 MO 결합의 비율이 69%에서 PGMEA가 첨가되어 함량이 증가 함에 따라서 75%까지 금속 산화물의 비율이 상승하였다. 또한 상대적으로 OH 결합에 의한 비율은 8.25%에서 7.65%로 감소하 였다. 이는 PGMEA의 첨가에 따른 긍정적인 효과로 좀 더 많은 금속산화물의 생성으로 항상된 전기적 특성을 기대할 수 있다. 또한 다른 유기물들은 XPS 분석에서 나타나지 않았다. 이는 금 속산화물 형성중에 완전히 제거되었다는 것을 의미한다.

산화물 TFT의 제작을 위하여 EHD jet printing된 금속산화물 위에 Al로 소스와 드레인 전극 (source and drain electrodes)을 형성하였다. 형성된 ZTO 박막의 두께는 약 14 nm이고, 이때 형 성된 채널의 폭과 길이는 150 μm와 100 μm로 확인되었다. 이 들의 TFT특성을 얻어 그림 6에 transfer curve (그림 5a, d)와 output curve (그림 5c, f)의 특성을 나타내었다. PGMEA가 첨 가되지 않은 ZTO TFT에서는 이동도는 1.43 cm²/V s, 문턱전압



Fig. 4. XPS spectra O 1s core shell spectra after Gaussian deconvolution from ZTO thin films (a) without and (b) with 5 wt% of PGMEA.

 Table 1. XPS spectra o the O 1s core shell of ZTO thin films with PGMEA addition.

PGMEA, wt%	$O_{MO}(\%)$	O _{VAC} (%)	O _{OH} (%)
0	69.27	22.48	8.25
3	69.90	22.02	8.08
5	72.04	19.10	8.86
10	75.59	16.76	7.65

Table 2. Electrical properties of ZTO TFTs with addition ofPGMEA using EHD jet printing.

PGMEA, wt%	Mobility (cm ² /V s)	On/Off ratio	$V_{th}\left(V\right)$	S-S (V/dec)
0	1.43	2.70E+05	0.72	1.32
0.5	3.99	6.39E+05	3.06	0.92
1	5.08	1.02E+06	3.47	0.50
3	5.99	1.75E+06	4.40	1.03
5	7.11	2.85E+06	5.12	0.82
10	4.95	1.28E+06	8.40	1.44

은 0.72 V, 전류비 (on-to-off current ratio)는 2.7 × 10⁵, 그리고 sub-threshold slope는 1.32 V/dec이다. 그러나 PGMEA가 첨가 되면 TFT의 전기적특성이 증가하기 시작한다. PGMEA가 5wt% 첨가되었을 경우에 이동도는 7.11 cm²/V s, 문턱전압은 5.12 V, 전류비(on-to-off current ratio)는 2.86 × 10⁶, 그리고 subthreshold slope는 1.44 V/dec이다. 표 2와 같이 PGMEA의 첨 가로 인한 이동도의 향상, 전류비의 향상이 두드러지는 등의 전 기적특성의 향상이 매우 뛰어남을 알 수 있다.

한편 이들의 transfer curve를 forward와 backward로 측정하여 hysteresis 특성을 살펴보았다 (그림 5b, e). ZTO 박막으로 만든 경우에는 어느 정도의 hysteresis가 존재하나, PGMEA의 첨가로 인하여 획기적으로 개선된 hysteresis의 특성이 얻어 짐을 알 수 있다. 일반적으로 알려진 TFT에서의 hysteresis 특성의 원인으로 는 시계방향으로 일어나는 hysteresis는 반도체와 게이트 절연체 사이의 계면에나 그 부근에서 발생하는 전자의 트랩(trap)이나 또 는 산화물 반도체의 채널 내부에서 생성되는 전자의 트랩에 의한 것이다. 이와는 다른 경우는 게이트 절연체 내부로의 이온 (양이온 이나 음이온)이 이동하는 현상(migration)에 의한 불안정한 메커 니즘에 따르는 시계반대방향으로 일어나는 hysteresis가 있다 [1]. 흥미롭게도 PGMEA의 첨가에 의하여 본 특성이 개선되는 것은 보다 우수한 metal-oxide (금속산화물)의 형성으로 인한 것으로 사료되며, 그로인하여 결함의 감소와 불순불의 감소로 전자트랩 이 발생을 억제하기 때문으로 사료된다.

Output curve의 특성을 그림 5c와 5f에서 살펴보면, 우수한 contact특성과 공고한 포화 (saturation)특성이 잘 나타난다. 이는 PGMEA의 첨가한 경우에도 동일하게 우수한 output curve를 얻을 수 있다.

4.결 론

산화물반도체인 ZTO TFT의 전기적특성의 향상을 위하여 첨 가제로서 PGMEA를 ZTO formulation에 넣어 용액을 형성하였 다. 이 용액으로 EHD jet printing을 통하여 Taylor cone jet mode의 토출을 진행하여 ZTO pattern을 형성하고 TFT를 제작하 였다. PGMEA가 5 wt% 첨가된 ZTO TFT는 이동도 7.11 cm²/V s, 전류비 (on-to-off current ratio) 2.86 × 10⁶, 그리고 subthreshold slope 1.44 V/dec의 특성값을 나타내었다 PGMEA의 첨가로 인하여 ZTO TFT의 전기적특성이 매우 향상됨을 확인하 였다. 또한 PGMEA 첨가로 인하여 transfer curve의 hysteresis 특성이 거의 사라지는 효과를 얻었다. 이는 PGMEA 첨가에 의 한 효과와 EHD jet printing의 공정특성의 상호 작용으로 박막형 성의 개선에 기여한 이유로 사료된다.



Fig. 5. Transfer curves, hysteresis curve, and output curves of EHD jet printed ZTO TFT without (a, b, and c) and PGMEA (5 wt%) (d, e, and f).

REFERENCES

- J. F. Wager, D. A. Keszler, and R. E. Presley, *Transparent Electronics*, Springer-Verlag, New York, 2008
- H. Yabuta, M. Sano, K. Abe, T. Aiba, T. Den, H. Kumomi, K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* 89, 11212 (2006)
- S. Lee, J. Kim, J. Choi, H. Park, J. Ha, Y. Kim, J. A. Rogers, and U. Paik, *Appl. Phys. Lett.* 100, 102108 (2012).
- J. S. Lee, Y.-J. Kwack, and W.-S. Choi, *Appl. Mater. Interfaces.* 5, 11578 (2013).
- 5. Y. G. Lee and W.-S. Choi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 11167 (2014).
- J. U. Park, M. Hardy, S. Kang, K. Barton, K. Adair, D. K. Mukhopadhyay, C. Lee, M. S. Strano, A. G. Alleyne, J. G. Georgiadis, P.M. Ferreira, and J. A. Rogers, *Nat. Mater.* 6, 782 (2007).
- Y-J. Kwack and W.-S. Choi, *Electro Mater. Lett.* 8, 341 (2012).
- 8. T. C. Nguyen, T.T.T. Can, and W.-S. Choi, Sci. Rep. 9, 9180

(2019).

- T. C. Nguyen, T.T.T. Can, and W.-S. Choi, *Sci. Rep.* 9, 13885 (2019).
- J. Y. Choi, S. S. Kim, and S. Y. Lee, *Appl. Phys. Lett.* 100, 022109 (2012).
- P. T. Tue, T. Miyasako, J. Li, H. T. C. Tu, S. Inoue, E. Tokumitsu, and T. Shimoda, *IEEE Trans. Electron. Dev.* 60, 320 (2013).
- H. J. Jeon, W. J. Maeng, and J. S. Park, *Ceramics Inter.* 40, 8769 (2014).
- Y. S. Rim, D. L. Kim, W. H. Jeong, and H. J. Kim, *Appl. Phys. Lett.* 97, 233502 (2010).
- 14. H. Kim and W.-S. Choi, Ceramics Inter. 43, 4775 (2017).
- 15. W.-S. Choi, Korean. J. Met. Mater. 57, 258 (2019).
- 16. W.-S. Choi, Korean. J. Met. Mater. 57, 170 (2019).
- 17. T. T. Can, C. N. Nguyen, and W.-S. Choi, *Sci. Rep.* 9, 9180 (2019).
- T. T. T. Can, C. N. Nguyen, and W.-S. Choi, *Adv. Eng. Mater.* 22, 1901384 (2020).