(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월07일
(11) 등록번호 10-1415089
(24) 등록일자 2014년06월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 11/00 (2014.01) *C09D 11/52* (2014.01)
(21) 출원번호 10-2011-0128712
(22) 출원일자 2011년12월05일
심사청구일자 2011년12월05일
(65) 공개번호 10-2013-0062478
(43) 공개일자 2013년06월13일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100032098 A*
KR1020060112025 A
KR1020110058307 A
KR100727434 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
정선호
대전광역시 유성구 가정로 65, 두레아파트 103-1206 (신성동)
최영민
대전광역시 서구 청사로 254, 107동 1204호 (둔산동, 둥지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 박진

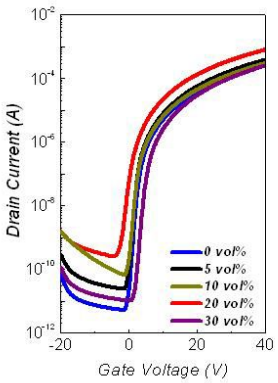
(54) 발명의 명칭 **금속산화물 반도체 잉크 조성물 및 이를 이용한 박막 트랜지스터의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 금속양이온 전구체, 용매, 안정화제 및 첨가제를 포함하는 금속산화물 반도체 잉크 조성물 및 상기 조성물을 이용한 박막 트랜지스터 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 고성능 금속산화물 반도체 잉크 조성물은 화학적 첨가제의 조성에 따라 인쇄공정성이 확보되는 동시에 박막 트랜지스터 소자의 특성이 향상되는 것을 특징으로 한다. 또한, 인쇄공정을 통한 소자제작 접근방법은 기상이 아닌 액상에서 이루어지기 때문에, 환경 친화적이며 저가의 대량생산에 적합한 방법이라는 장점을 가지고 있다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

류병환

대전광역시 서구 둔산로 155, 크로바아파트 104-103 (둔산동)

서영희

경기도 광명시 시청로101번길 10-7, 201호 (철산동)

이지윤

대전광역시 유성구 신성남로 61-12, 206호 (신성동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10031712-2010-13
부처명	지식경제부
연구사업명	전략기술개발사업
연구과제명	다이렉트 나노패터닝용 반도체 잉크소재 개발(3)
기 여 율	50/100
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2010.10.01 ~ 2011.09.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	KK-1102 -B0
부처명	산업기술연구회
연구사업명	기관고유사업
연구과제명	인쇄공정기반 화학소재 원천기술 개발 사업
기 여 율	50/100
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2011.01.01 ~ 2011.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

금속양이온 전구체, 용매, 안정화제 및 화학적 첨가제를 포함하고,

상기 화학적 첨가제는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 에탄다이올, 프로판다이올, 부탄다이올, 펜탄다이올, 포름아마이드, 다이메틸포름아마이드, 글리세롤, 다이옥산, 다이메틸설폭사이드, 테트라하이드로퓨란으로부터 선택되는 1종 이상이고,

상기 금속양이온 전구체는 인듐(In) 전구체와, 갈륨(Ga), 징크(Zn), 틴(Sn), 알루미늄(Al) 중 어느 하나 이상의 금속 전구체를 포함하고,

상기 용매에 대한 상기 화학적 첨가제의 비율이 부피 기준으로 90:10~60:40인 것을 특징으로 하는 금속산화물 반도체 잉크 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 금속 양이온 전구체는 용매를 기준으로 0.01 ~ 1.0의 몰농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 금속산화물 반도체 잉크 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 안정화제는 금속 양이온 전구체를 기준으로 0.1 ~ 20의 몰농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 금속산화물 반도체 잉크 조성물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 인듐(In) 전구체는 인듐 아세테이트 (indium acetate), 인듐 아세테이트 하이드레이트 (indium acetate hydrate), 인듐 아세틸아세토네이트 (indium acetylacetonate), 인듐 부톡사이드 (indium butoxide), 인듐 클로라이드 (indium chloride), 인듐 클로라이드 하이드레이트 (indium chloride hydrate), 인듐 클로라이드 테트라하이드레이트 (indium chloride tetrahydrate), 인듐 플로라이드 (indium fluoride), 인듐 하이드록사이드 (indium hydroxide), 인듐 아이다이드 (indium iodide), 인듐 나이트레이트 (indium nitrate), 인듐 나이트레이트 하이드레이트 (indium nitrate hydrate), 인듐 설페이트 (indium sulfate), 인듐 설페이트 하이드레이트 (indium sulfate hydrate) 및 인듐 옥사이드 (indium oxide)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이고,

상기 갈륨(Ga) 전구체는 갈륨 아세틸아세토네이트 (gallium acetylacetonate), 갈륨 클로라이드 (gallium chloride), 갈륨 플로라이드 (gallium fluoride), 갈륨 나이트레이트 하이드레이트 (gallium nitrate hydrate), 갈륨 옥사이드 (gallium oxide), 갈륨 설페이트 (gallium sulfate) 및 갈륨 설페이트 하이드레이트 (gallium sulfate hydrate)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이고,

상기 징크(Zn) 전구체는 징크 아세테이트 (zinc acetate), 징크 아세테이트 다이하이드레이트 (zinc acetate dihydrate), 징크 아세틸아세토네이트 하이드레이트 (zinc acetylacetonate hydrate), 징크 클로라이드 (zinc chloride) 및 징크 플로라이드 (zinc fluoride)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이고,

상기 틴(Sn) 전구체는 틴 아세테이트 (tin acetate), 틴 아세틸아세토네이트 (tin acetylacetonate), 틴 부톡사이드 (tin tert-butoxide), 틴 클로라이드 (tin chloride), 틴 클로라이드 다이하이드레이트 (tin chloride dihydrate), 틴 클로라이드 펜타하이드레이트 (tin chloride pentahydrate), 틴 플로라이드 (tin fluoride), 틴 아이오다이드 (tin iodide), 틴 옥사이드 (tin oxide) 및 틴 설페이트 (tin sulfate)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이고,

상기 알루미늄(Al) 전구체는 알루미늄 아세테이트 (aluminium acetate), 알루미늄 아세틸아세토네이트

(aluminium acetylacetonate), 알루미늄 부톡사이드 (aluminium tert-butoxide), 알루미늄 클로라이드 (aluminium chloride), 알루미늄 클로라이드 하이드레이트 (aluminium chloride hydrate), 알루미늄 클로라이드 헥사하이드레이트 (aluminium chloride hexahydrate), 알루미늄 에톡사이드 (aluminium ethoxide), 알루미늄 플로라이드 (aluminium fluoride), 알루미늄 하이드록사이드 (aluminium hydroxide), 알루미늄 아이오다이드 (aluminium iodide), 알루미늄 이소프로폭사이드 (aluminium isopropoxide), 알루미늄 락테이트 (aluminium lactate), 알루미늄 나이트레이트 모노하이드레이트 (aluminium nitrate monohydrate) 및 알루미늄 포스페이트 (aluminium phosphate)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 금속산화물 반도체 잉크 조성물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 용매는 메탄올 (methanol), 에탄올 (ethanol), 이소프로필 알코올 (iso-propyl alcohol), 1-프로판올 (1-propanol), 메톡시에탄올(2-methoxyethanol), 아세토나이트릴 (acetonitrile), 다이메틸 설폭사이드 (dimethyl sulfoxide), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran)으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 금속산화물 반도체 잉크 조성물.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 안정화제는 아세틸아세토네이토, 에탄올아민, 다이에탄올아민, 트리에탄올아민, 아세트산, 에틸렌아민, 다이에틸렌트리아민, 에틸렌다이아민, 에틸아세토아세테이트, 에틸렌다이아민테트라아세테이토로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 금속산화물 반도체 잉크 조성물.

청구항 7

삭제

청구항 8

a) 청구항 1의 금속산화물 반도체 잉크 조성물을 이용하여 기판에 성막하여 금속산화물 반도체 박막을 만드는 단계; 및

b) 상기 성막된 금속산화물 반도체 박막을 100 ~ 600℃에서 열처리하는 단계;

를 포함하는 박막 트랜지스터의 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 금속산화물 반도체 박막을 만드는 단계는

스핀 코팅, 딥코팅, 바코팅, 드랍 캐스팅, 슬롯 다이 코팅으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 용액 공정; 및

잉크젯 프린팅, EHD(electrohydrodynamic) 프린팅, 스크린 프린팅, 임프린팅, 그라비아 프린팅, 그라비아 오프셋 프린팅, 리버스 오프셋 프린팅으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 인쇄 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속산화물 반도체 잉크 조성물 및 이를 이용한 박막 트랜지스터의 제조방법에 관한 것이며, 더욱 자세하게는 금속양이온 전구체, 용매, 안정화제 및 첨가제를 포함하는 금속산화물 반도체 잉크 조성물 및 상기 조성물을 이용한 박막 트랜지스터 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 산화물 반도체 기반 박막 트랜지스터에 있어서, 기존의 진공 증착 방법 및 후속 패터닝 공정이 필요한 용액 공정이 아닌 직접 패터닝이 가능한 인쇄 공정을 통해 우수한 전기적 물성을 가지는 고성능 박막 트랜지스터를 제작하는 것이 필수적이다. 기존의 용액 공정을 통한 박막 트랜지스터 제작시, 소자의 물성은 산화물 반도체의 양이온 조성 및 열처리 온도에 따라서 그 특성이 크게 제한되며, 반도체 조성물의 인쇄공정에 대한 부적합성 때문에 인쇄공정 기반의 고성능 박막트랜지스터 제작은 극히 제한적이었다.

[0003] 이에 대하여 한국 공개특허 제10-2010-0032098호 및 한국 공개특허 제10-2011-0010435호에서는 균일한 성막을 얻거나 용액의 점도가 개선된 산화물 반도체 제조용 용액이 개시되어 있으나 인쇄공정 자체를 개선하고자 하는 목적 및 효과는 개시된 바 없다. 또한 일본 공개특허 제2010-283002호에서 반도체성 잉크 조성물 및 이를 이용한 반도체성 산화물 박막을 개시하였으나, 인쇄 공정성을 용이하게 하지 않는다.

[0004] 따라서, 인쇄공정성을 개선하고 고성능 소자 특성을 발현시킬 수 있는 산화물 반도체 잉크 조성물의 개발은 필수적이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) KR 10-2011-0010435 A

(특허문헌 0002) KR 10-2010-0032098 A

(특허문헌 0003) JP 2010-283002 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 인쇄 공정을 포함하는 용액 공정 기반의 고성능 산화물 반도체 박막 트랜지스터를 제작하기 위한 산화물 반도체 잉크 조성물을 개발하는데 그 목적을 지니고 있으며, 인쇄공정성의 확보 및 소자 성능의 향상을 가능케 하는 화학적 첨가제를 포함하는 산화물 반도체 잉크 조성물을 개발하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기한 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 금속양이온 전구체, 용매, 안정화제 및 첨가제를 포함하고,

[0008] 상기 용매에 대한 상기 첨가제의 비율이 부피 기준으로 90:10~60:40인 것을 특징으로 하는 금속산화물 반도체 잉크 조성물을 제공한다.

[0009] 또한 본 발명은 a) 상기 금속산화물 반도체 잉크 조성물을 이용하여 기판에 용액 공정 및 인쇄 공정을 통해 성막하는 단계; 및

[0010] b) 상기 성막된 금속산화물 반도체 박막을 열처리하는 단계;

[0011] 를 포함하는 박막 트랜지스터의 제조방법을 제공한다.

[0012] 본 발명은 인쇄공정을 포함하는 용액공정용 반도체 소재를 합성함에 있어서, 인쇄공정성 및 고성능 소자특성을 확보하기 위해, 산화물 반도체 잉크 조성물이 화학적 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 의한 인쇄 공정을 포함하는 용액 공정용 산화물 반도체 잉크 조성물은 기존의 산화물 반도체 잉크 조성물에 비하여, 화학적 첨가제의 도입에 따라 인쇄 공정성을 용이하게 확보할 수 있는 동시에 소자의 특성을 향상 시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한, 산화물 반도체 잉크 조성물의 합성 및 소자 제작 공정이 액상에서 이루어지기 때문에 보다 환경 친화적이며, 저가의 대량생산에 적합한 방법이라는 장점을 가지고 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 비교예1,2 및 실시예 1-3에서 합성된 화학적 첨가제로 에틸렌글리콜이 첨가된 산화물 반도체 잉크를 스핀 코팅법을 통해 반도체막으로 성막한 후 제작한 소자의 전기적 특성을 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 4,5에서 실시된 화학적 첨가제로 에틸렌글리콜이 첨가된 산화물 반도체 잉크의 잉크젯 프린팅 거동을 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 4,5에서 실시된 잉크젯 프린팅을 통해 반도체막으로 성막한 후 제작한 소자의 전기적 특성을 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 5에서 실시된 잉크젯 프린팅을 통해 반도체막으로 성막한 후 제작한 소자의 광학현미경 이미지이다.

도 5는 실시예 10에서 실시된 EHD 프린팅 거동을 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 8,9에서 실시된 화학적 첨가제로 포름아마이드가 첨가된 산화물 반도체 잉크의 잉크젯 프린팅 거동을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 상기한 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 산화물 반도체 잉크 조성물은 금속양이온 전구체, 용매, 안정화제 및 첨가제를 포함하고,

[0016] 상기 용매에 대한 상기 첨가제의 비율이 부피 기준으로 90:10~60:40인 것을 특징으로 하는 금속산화물 반도체 잉크 조성물을 제공한다.

[0017] 본 발명에 있어서, 금속양이온 전구체로는 인듐 아세테이트 (indium acetate), 인듐 아세테이트 하이드레이트 (indium acetate hydrate), 인듐 아세틸아세토네이트 (indium acetylacetonate), 인듐 부톡사이드 (indium butoxide), 인듐 클로라이드 (indium chloride), 인듐 클로라이드 하이드레이트 (indium chloride hydrate), 인듐 클로라이드 테트라하이드레이트 (indium chloride tetrahydrate), 인듐 플로라이드 (indium fluoride), 인듐 하이드록사이드 (indium hydroxide), 인듐 아이다이드 (indium iodide), 인듐 나이트레이트 (indium nitrate), 인듐 나이트레이트 하이드레이트 (indium nitrate hydrate), 인듐 설페이트 (indium sulfate), 인듐 설페이트 하이드레이트 (indium sulfate hydrate), 인듐 옥사이드 (indium oxide), 갈륨 아세틸아세토네이트 (gallium acetylacetonate), 갈륨 클로라이드 (gallium chloride), 갈륨 플로라이드 (gallium fluoride), 갈륨 나이트레이트 하이드레이트 (gallium nitrate hydrate), 갈륨 옥사이드 (gallium oxide), 갈륨 설페이트 (gallium sulfate), 갈륨 설페이트 하이드레이트 (gallium sulfate hydrate), 징크 아세테이트 (zinc acetate), 징크 아세테이트 다이하이드레이트 (zinc acetate dihydrate), 징크 아세틸아세토네이트 하이드레이트 (zinc acetylacetonate hydrate), 징크 클로라이드 (zinc chloride), 징크 플로라이드 (zinc fluoride), 틴 아세테이트 (tin acetate), 틴 아세틸아세토네이트 (tin acetylacetonate), 틴 부톡사이드 (tin tert-butoxide), 틴 클로라이드 (tin chloride), 틴 클로라이드 다이하이드레이트 (tin chloride dihydrate), 틴 클로라이드 펜타하이드레이트 (tin chloride pentahydrate), 틴 플로라이드 (tin fluoride), 틴 아이오다이드 (tin iodide), 틴 옥사이드 (tin oxide), 틴 설페이트 (tin sulfate), 알루미늄 아세테이트 (aluminium acetate), 알루미늄 아세틸아세토네이트 (aluminium acetylacetonate), 알루미늄 부톡사이드 (aluminium tert-butoxide), 알루미늄 클로라이드 (aluminium chloride), 알루미늄 클로라이드 하이드레이트 (aluminium chloride hydrate), 알루미늄 클로라이드 헥사하이드레이트 (aluminium chloride hexahydrate), 알루미늄 에톡사이드 (aluminium ethoxide), 알루미늄 플로라이드 (aluminium fluoride), 알루미늄 하이드록사이드 (aluminium hydroxide), 알루미늄 아이오다이드 (aluminium iodide), 알루미늄 이소프로폭사이드 (aluminium isopropoxide), 알루미늄 락테이트 (aluminium lactate), 알루미늄 나이트레이트 모노하이드레이트 (aluminium nitrate monohydrate), 알루미늄 포스페이트 (aluminium phosphate)로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 인듐 나이트레이트 하이드레이트, (Indium nitrate hydrate), 갈륨 나이트레이트 하이드레이트 (gallium nitrate hydrate), 징크 아세테이트 다이하이드레이트 (zinc acetate dihydrate)로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 인듐양이온 전구체, 갈륨양이온 전구체 및 징크양이온 전구체를 모두 포함할 수 있다. 상기 금속양이온 전구체는 첨가 후 교반을 통해 균질한 용액을 형성시킨 후 다

시 다른 금속양이온 전구체를 첨가하는 것이 좋다. 상기 금속 양이온 전구체는 용매를 기준으로 0.01 ~ 1.0의 몰농도로 용매에 혼합하는 것이 좋다.

[0018] 본 발명에 있어서, 용매는 상기 전구체의 용해를 위하여 사용되며, 그 구체적인 예로서 메탄올 (methanol), 에탄올 (ethanol), 이소프로필 알코올 (iso-propyl alcohol), 1-프로판올 (1-propanol), 메톡시에탄올(2-methoxyethanol), 아세토나이트릴 (acetonitrile), 다이메틸 설폭사이드 (dimethyl sulfoxide), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran)로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으며,바람직하게는 메톡시에탄올을 사용할 수 있다.

[0019] 본 발명에 있어서, 금속염의 용해도를 증가시키는 안정화제로는 아세틸아세토네이토, 에탄올아민, 다이에탄올아민, 트리에탄올아민, 아세트산, 에틸렌아민, 다이에틸렌트리아민, 에틸렌다이아민, 에틸아세토아세테이트, 에틸렌다이아민테트라아세테이토 로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으며,바람직하게는 에틸렌아민을 사용할 수 있다. 상기 안정화제는 금속 양이온 전구체를 기준으로 0.1 ~ 20의 몰농도로 포함된다.

[0020] 본 발명에 있어서, 화학적 첨가제는 소자의 성능을 향상시키는 동시에 인쇄공정성을 가능케 하는 역할을 하는 것으로서, 화학적 첨가제로는 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 에탄다이올, 프로판다이올, 부탄다이올, 펜탄다이올, 포름아마이드, 다이메틸포름아마이드, 글리세롤, 다이옥산, 다이메틸설폭사이드, 테트라하이드로퓨란으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으며,바람직하게는 에틸렌글리콜 또는 포름아마이드를 사용할 수 있다. 상기 화학적 첨가제에 있어서 용매에 대한 상기 첨가제의 비율이 부피 기준으로 90:10~60:40인 것이 바람직하다.

[0021] 첨가제의 양이 90:10보다 적을 때에는 소자 성능 향상 및 인쇄공정성 확보의 화학적 첨가제의 기능성이 제대로 발현되지 못하며, 60:40을 초과할 때에는 반도체 잉크 조성물내에 침전물이 생기거나, 소자 성능이 저하되는 문제가 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 a) 상기 금속산화물 반도체 잉크 조성물을 이용하여 기판에 용액 공정 및 인쇄 공정을 통해 금속산화물 반도체 박막을 성막하는 단계; 및

[0023] b) 상기 성막된 금속산화물 반도체 박막을 열처리하는 단계;

[0024] 를 포함하는 박막 트랜지스터의 제조방법을 제공하는 것을 특징으로 한다.

[0025] 상기 금속산화물 반도체 박막을 성막하는 방법으로는 스핀 코팅, 딥코팅, 바코팅, 드랍 캐스팅, 슬롯 다이 코팅들을 포함하는 용액 공정 및 잉크젯 프린팅, EHD (electrohydrodynamic) 프린팅, 스크린 프린팅, 임프린팅, 그라비아 프린팅, 그라비아 오프셋 프린팅, 리버스 오프셋 프린팅등을 포함하는 인쇄 공정을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 스핀 코팅, 잉크젯 프린팅, EHD 프린팅이 바람직하다.

[0026] 상기 성막된 금속산화물 반도체 박막의 열처리는 온도에 있어서 크게 제한받지 않으나 100 ~ 600℃의 범위가 바람직하다. 상기 열처리는 일반 대기, 비활성 가스 분위기, 진공 분위기, 수소 분위기중에서 이루어지는 것이 바람직하다. 기존의 산화물 반도체 잉크 조성물의 경우, 우수한 전기적 특성을 가지는 소자의 제작을 위해서는 500℃ 이상의 고온 열처리가 요구된다. 하지만, 이러한 고온 열처리 공정은 다양한 기판 사용 및 다양한 응용분야로의 적용 측면에서 한계점을 지닌다. 따라서, 본 발명에서 제시된 화학적 첨가제에 의한 소자 성능 향상 효과는 고온 열처리 공정 없이 400℃ 이하의 열처리 공정을 통해 우수한 성능의 소자 제작을 가능케 하며, 특히 인쇄공정을 통한 소자 제작을 가능케 한다.

[0027] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예를 이용하여 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 본 발명은 하기에 의해 한정되지 않고 다양하게 수정 및 변경될 수 있다.

[0028] **실시예 1 내지 10 및 비교예 1 내지 5: 금속산화물 반도체 박막의 제조**

[0029] [실시예 1]

[0030] 인듐 갈륨 징크 산화물 (IGZO) 반도체 전구체 용액을 합성하기 위해, 금속 양이온 전구체로서 인듐 나이트레이트 하이드레이트(Indium nitrate hydrate), 갈륨 나이트레이트 하이드레이트 (gallium nitrate hydrate), 징크 아세테이트 다이하이드레이트(zinc acetate dihydrate)를 이용하였다.

[0031] 각각의 전구체의 몰비율은 In:Ga:Zn = 63:10:27이 되도록 조성을 제어하였다. 전구체의 용해를 위한 용매로서는 메톡시에탄올 (2-methoxyethanol)을 이용하였으며, 금속염의 원활한 용해 및 안정화를 위해 에탄올아민 (ethanolamine)을 이용하였다. 전구체의 몰 농도는 0.375 M 이며, 에탄올아민의 몰 농도 0.87 M로 제어하였다. 또한, 인쇄공정성 확보 및 소자 특성 향상을 위해 화학적 첨가제로 에틸렌글리콜을 용매:화학적 첨가제의 부피비가 90:10이 되도록 첨가하였다.

[0032] 구체적으로는, 에탄올아민을 용매인 메톡시에탄올에 용해시킨 후, 갈륨 나이트레이트 하이드레이트, 인듐 나이트레이트 하이드레이트, 징크 아세테이트 다이하이드레이트를 첨가하였다. 합성된 혼합 용액에 에틸린 글리콜을 첨가한 후 상온에서 3시간 동안 교반하였다

[0033] 트랜지스터 제작을 위해, 100 나노미터의 두께를 가지는 SiO_2가 열성장 된 heavily-doped Si 웨이퍼를 아세톤 (acetone), 이소프로필알코올 (isopropyl alcohol), 메탄올 (methanol), 에탄올 (ethanol)을 이용하여 세척 및 질소건을 통한 건조과정을 거친 후, 플라즈마 클리너를 이용하여 표면을 세척하였다. 그 후, 합성된 전구체 용액을 스핀 코팅을 통해 성막하였으며, 코팅된 반도체 전구체 막은 400 ℃에서 열처리되었다. 소스 및 드레인 전극 형성을 위한 알루미늄 전극은 열 증착법을 통해 형성되었다.

[0034] [실시예 2]

[0035] 화학적 첨가제로 에틸렌글리콜을 용매:화학적 첨가제의 부피비가 80:20이 되도록 첨가하는 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 금속산화물 반도체 박막을 제조하였다.

[0036] [실시예 3]

[0037] 화학적 첨가제로 에틸렌글리콜을 용매:화학적 첨가제의 부피비가 70:30이 되도록 첨가하는 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 금속산화물 반도체 박막을 제조하였다.

[0038] [실시예 4]

[0039] 합성된 전구체 용액을 잉크젯 프린팅을 통해 성막하는 것 외에는 실시예 2와 동일한 방법으로 금속산화물 반도체 박막을 제조하였다.

[0040] [실시예 5]

[0041] ITO를 증착한 후 포트리소그래피 공정을 통해 소스 드레인 전극으로 패터닝한 후, 합성된 전구체 용액을 잉크젯 프린팅을 통해 성막하는 것 외에는 실시예 2와 동일한 방법으로 금속산화물 반도체 박막을 제조하였다.

[0042] [실시예 6]

[0043] 화학적 첨가제로 포름아마이드를 용매:화학적 첨가제의 부피비가 80:20이 되도록 첨가하는 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 금속산화물 반도체 박막을 제조하였다.

[0044] [실시예 7]

[0045] 화학적 첨가제로 포름아마이드를 용매:화학적 첨가제의 부피비가 60:40이 되도록 첨가하는 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 금속산화물 반도체 박막을 제조하였다.

[0046] [실시예 8]

[0047] 합성된 전구체 용액을 잉크젯 프린팅을 통해 성막하는 것 외에는 실시예 7과 동일한 방법으로 금속산화물 반도체 박막을 제조하였다.

[0048] [실시예 9]

[0049] ITO를 증착한 후 포트리소그래피 공정을 통해 소스 드레인 전극으로 패터닝한 후, 합성된 전구체 용액을 잉크젯 프린팅을 통해 성막하는 것 외에는 실시예 7과 동일한 방법으로 금속산화물 반도체 박막을 제조하였다.

[0050] [실시예 10]

[0051] 합성된 전구체 용액을 EHD 프린팅을 통해 성막하는 것 외에는 실시예 5와 동일한 방법으로 금속산화물 반도체 박막을 제조하였다.

[0052] [비교예 1]

[0053] 인듐 갈륨 징크 산화물 (IGZO) 반도체 전구체 용액을 합성하기 위해, 금속 양이온 전구체로서 인듐 나이트레이트 하이드레이트(Indium nitrate hydrate), 갈륨 나이트레이트 하이드레이트 (gallium nitrate hydrate), 징크 아세테이트 다이하이드레이트(zinc acetate dihydrate)를 이용하였다.

[0054] 각각의 전구체의 몰비율은 In:Ga:Zn = 63:10:27이 되도록 조성을 제어하였다. 전구체의 용해를 위한 용매로서는 메톡시에탄올 (2-methoxyethanol)을 이용하였으며, 금속염의 원활한 용해 및 안정화를 위해 에탄올아민(ethanolamine)을 이용하였다. 전구체의 몰 농도는 0.375 M 이며, 에탄올아민의 몰 농도 0.87 M로 제어하였다.

[0055] 구체적으로는, 에탄올아민을 용매인 메톡시에탄올에 용해시킨 후, 갈륨 나이트레이트 하이드레이트, 인듐 나이트레이트 하이드레이트, 징크 아세테이트 다이하이드레이트를 첨가한 후, 상온에서 3시간 동안 교반하였다

[0056] 트랜지스터 제작을 위해, 100 나노미터의 두께를 가지는 SiO_2가 열성장 된 heavily-doped Si 웨이퍼를 아세톤(acetone), 이소프로필알코올 (isopropyl alcohol), 메탄올 (methanol), 에탄올 (ethanol)을 이용하여 세척 및 질소건을 통한 건조과정을 거친 후, 플라즈마 클리너를 이용하여 표면을 세척하였다. 그 후, 합성된 전구체 용액을 스핀 코팅을 통해 성막하였으며, 코팅된 반도체 전구체 막은 400 ℃에서 열처리되었다. 소스 및 드레인 전극 형성을 위한 알루미늄 전극은 열 증착법을 통해 형성되었다.

[0057] [비교예 2]

[0058] 화학적 첨가제로 에틸렌 글리콜을 용매:화학적 첨가제의 부피비가 50:50이 되도록 첨가하는 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 금속산화물 반도체 박막을 제조하였다.

[0059] [비교예 3]

[0060] 화학적 첨가제로 포름아마이드를 용매:화학적 첨가제의 부피비가 94:6이 되도록 첨가하는 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 금속산화물 반도체 박막을 제조하였다.

[0061] [비교예 4]

[0062] 화학적 첨가제로 포름아마이드를 용매:화학적 첨가제의 부피비가 30:70이 되도록 첨가하는 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 금속산화물 반도체 박막을 제조하였다.

[0063] [비교예 5]

[0064] 화학적 첨가제로 포름아마이드를 용매:화학적 첨가제의 부피비가 0:100이 되도록 첨가하는 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 금속산화물 반도체 박막을 제조하였다.

[0065] **실험예 1: 에틸렌 글리콜을 첨가한 금속산화물 반도체 박막의 전하이동도 및 문턱 전압의 측정**

[0066] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 및 2에서 제조된 금속산화물 반도체 박막의 전기적 특성을 semiconductor parameter anlayzer (Agilent, E5270B)를 이용하여 측정하였고, $(\text{drain current})^{1/2}$ vs. gate voltage 그래프로부터 전하이동도 및 문턱전압을 분석하였다. 측정된 전하이동도 및 문턱전압을 하기 표 1에 정리하였다.

[0067] **실험예 2: 포름아마이드를 첨가한 금속산화물 반도체 박막의 전하이동도 및 문턱 전압의 측정**

[0068] 상기 실시예 6 내지 7 및 비교예 1 및 3 내지 5에서 제조된 금속산화물 반도체 박막의 전기적 특성을 semiconductor parameter anlayzer (Agilent, E5270B)를 이용하여 측정하였고, $(\text{drain current})^{1/2}$ vs. gate voltage 그래프로부터 전하이동도 및 문턱전압을 분석하였다. 측정된 전하이동도 및 문턱전압을 하기 표 2에 정리하였다.

[0069] **실험예 3: 인쇄공정성 테스트**

[0070] 상기 실시예 1 내지 7, 비교예1 내지 5에서 실시된 산화물 반도체 전구체 용액의 잉크젯 프린팅 젯팅 특성을 확인하였으며, 상기 실시예 10에서 실시된 산화물 반도체 전구체 용액의 EHD 프린팅 특성을 확인하였다. 잉크젯 프린팅 테스트는 microfab사의 30 um의 내경 크기를 가지는 노즐을 이용하여 테스트하였으며, 30 V의 젯팅 전압을 인가하였다. EHD 프린팅 테스트는 30 um의 내경 크기를 가지는 초경합금 재질의 노즐을 사용하였으며, 1.0 kV의 전압을 인가하여 테스트를 진행하였다.

표 1

[0071]

	용매:화학적 첨가제 부피비	반도체 성막 공정	소스 드레인 전극	전하이동도 (cm^2/Vs)	문턱 전압 (V)	인쇄 공정성
실시예 1	90:10	스핀 코팅	Al	1.69	8.77	O
실시예 2	80:20	스핀 코팅	Al	4.42	7.28	O
실시예 3	70:30	스핀 코팅	Al	1.83	11.01	O
실시예 4	80:20	잉크젯 프린팅	Al	4.9	8.93	O
실시예 5	80:20	잉크젯 프린팅	ITO	7.56	11.14	O
비교예 1	100:0	스핀 코팅	Al	1.58	9.23	X
비교예 2	50:50	스핀 코팅	Al	침전물 생성		X

[0072] 인쇄공정성 평가 기준:

[0073] O: 인쇄 위치의 정밀도가 우수하여 젯팅특성의 안정성 인정

[0074] X: 인쇄 위치의 제어 불가능하여 젯팅특성이 불안정함

표 2

[0075]

	용매:화학적 첨가제 부피비	반도체 성막 공정	소스 드레인 전극	전하이동도 (cm^2/Vs)	문턱 전압 (V)	인쇄 공정성
실시예 6	80:20	스핀 코팅	Al	5.94	-5.31	O
실시예 7	60:40	스핀 코팅	Al	7.87	0.31	O

비교예 1	100:0	스핀 코팅	Al	1.58	9.23	X
비교예 3	94:6	스핀 코팅	Al	1.57	3.48	X
비교예 4	30:70	스핀 코팅	Al	1.74	9.34	X
비교예 5	0:100	스핀 코팅	Al	1.08	14.96	X

[0076] 상기 표 1 및 2와 도 1 및 3으로부터 첨가제를 사용한 경우의 박막의 전하이동도의 변화 및 인쇄공정성의 변화를 알 수 있다.

[0077] 표 1에서와 같이 에틸렌 글리콜을 첨가제로 사용한 실시예 1 내지 5의 산화물 반도체 잉크 조성물의 경우, 박막 트랜지스터 제조시 인쇄공정성이 확보될뿐만 아니라 전하 이동도 특성이 향상된다.

[0078] 특히, 화학적 첨가제가 20 vol%의 부피비로 첨가될 경우 실시예 2의 경우 소자의 전하 이동도가 4.42 cm^2/Vs로 향상될 뿐만 아니라, 잉크젯 프린팅을 통해 제작된 소자의 경우, 실시예 5에서와 같이 7.56 cm^2/Vs의 전하이동도를 가지는 우수한 전기적 특성을 나타낸다.

[0079] 이에 반하여 비교예 1 및 2의 산화물 반도체 잉크 조성물의 경우, 박막 트랜지스터 제조시 인쇄공정성이 확보되지 않을 뿐만 아니라 낮은 전하 이동도 특성이 발현된다. 특히 비교예 2의 경우 반도체 잉크 조성물내에 침전물 생성되는 문제점이 있다.

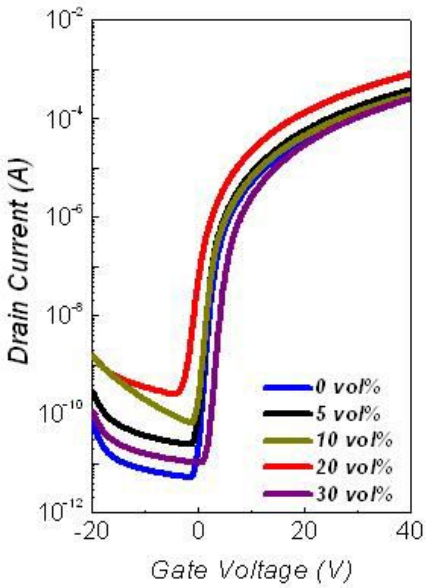
[0080] 또한 표 2에서와 같이 포름아마이드를 첨가제로 사용한 실시예 6 내지 7의 산화물 반도체 잉크 조성물의 경우, 박막 트랜지스터 제조시 인쇄공정성이 확보될뿐만 아니라 전하 이동도 특성이 향상된다.

[0081] 특히, 화학적 첨가제로서 포름아마이드가 40 vol%의 부피비로 첨가될 경우, 실시예 7에서와 같이 소자의 전하이동도 특성이 7.87 cm^2/Vs로 크게 향상될 뿐만 아니라, 프린팅용 젯팅 안정성을 확보할 수 있다.

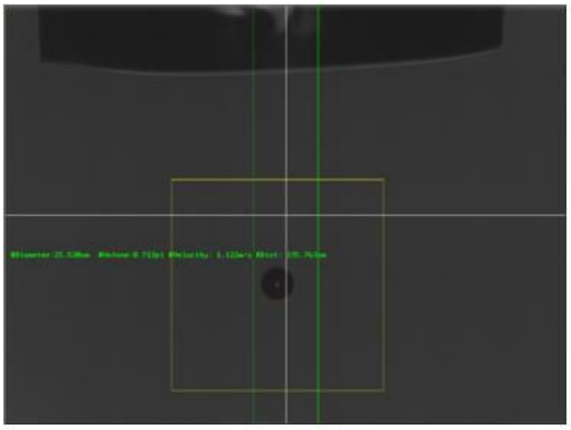
[0082] 이에 반하여 비교예 1 및 3 내지 5의 산화물 반도체 잉크 조성물의 경우, 박막 트랜지스터 제조시 낮은 전하 이동도 특성을 가지는 소자 특성이 발현되고, 잉크젯 프린팅 및 EHD 프린팅을 통한 반도체막 성막시 젯팅된 액적의 안정성이 떨어지는 문제로 인하여 균일한 특성을 가지는 소자를 제작할 수 없는 문제점을 가지고 있다.

도면

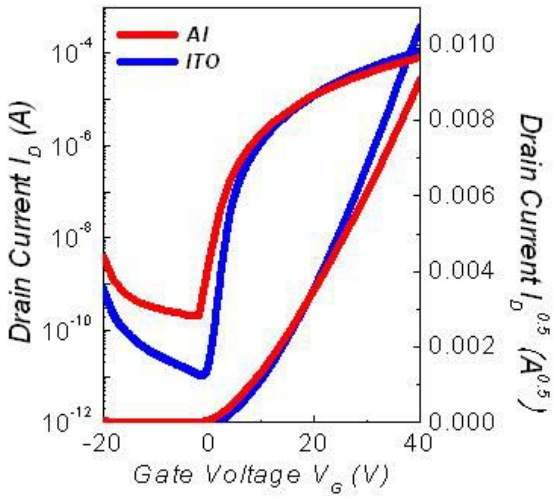
도면1



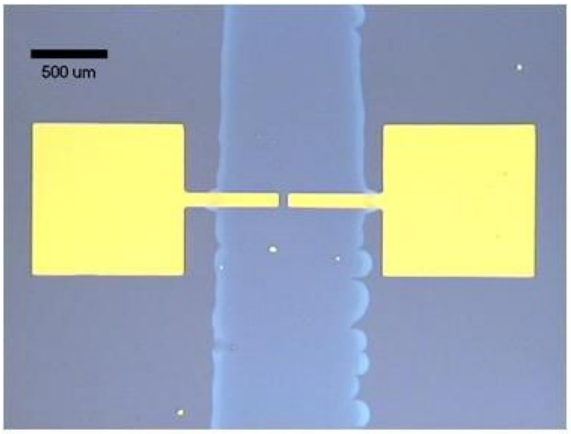
도면2



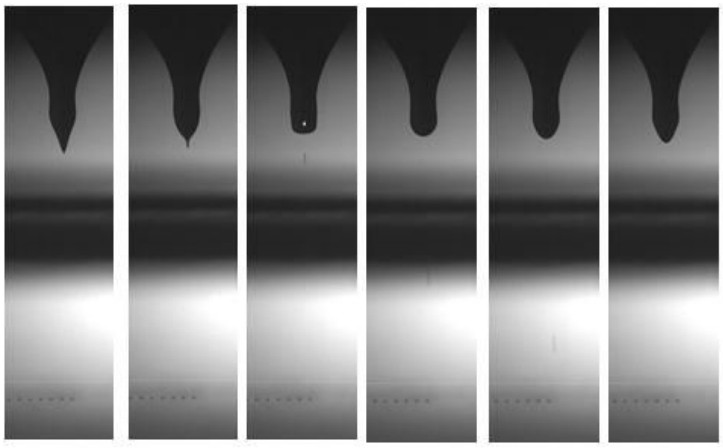
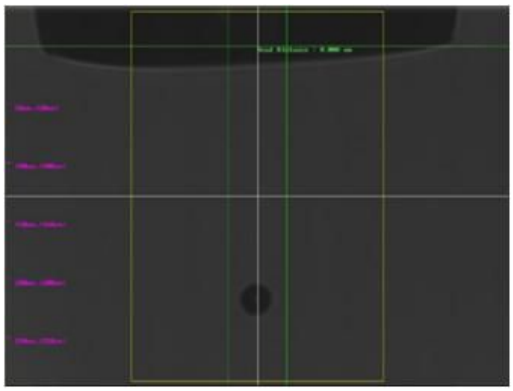
도면3


Al
ITO
Drain Current I_D (A)
Drain Current $I_D^{0.5}$ ($A^{0.5}$)
Gate Voltage V_G (V)
10^{-4}
10^{-6}
10^{-8}
10^{-10}
10^{-12}
0.010
0.008
0.006
0.004
0.002
0.000
-20
0
20
40

도면4


500 um

도면5



도면6