



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월12일
 (11) 등록번호 10-1440006
 (24) 등록일자 2014년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01B 3/00 (2006.01) H01B 3/46 (2006.01)
 H01L 29/78 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0117554
 (22) 출원일자 2013년10월01일
 심사청구일자 2013년10월01일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100307646 B1
 KR1020100083002 A
 KR1020040011797 A
 KR100261234 B1

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
 (72) 발명자
 조성윤
 대전 유성구 대덕대로 549, 8동 102호 (도룡동,
 공동관리아파트)
 배은진
 경상북도 구미시 장천면 명곡2길 33-2번지
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 9 항

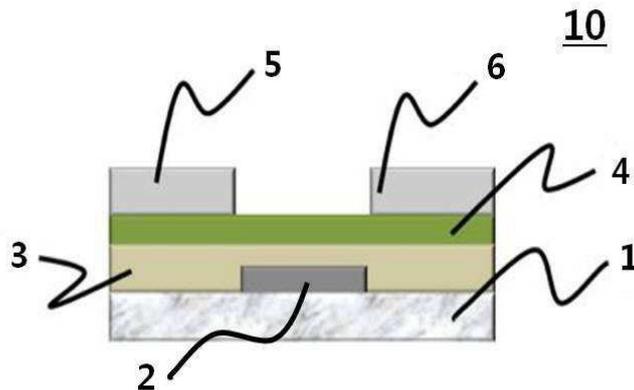
심사관 : 윤여민

(54) 발명의 명칭 **자발적 연소 반응이 발생하는 금속 산화물계 유전체 조성물 및 이를 통해 제조되는 게이트 절연막**

(57) 요약

본 발명은 자발적 연소 반응이 발생하는 금속 산화물계 유전체 조성물 및 이를 통해 제조되는 게이트 절연막에 관한 것이다. 본 발명에 따른 자발적 연소 반응이 발생하는 유전체 조성물은 자발적인 연소반응으로 발생하는 열을 통해 저온에서의 공정이 수행 가능한 효과가 있다. 또한, 이를 통해 제조되는 박막은 트랜지스터 소자의 게이트 절연막의 재료로 이용될 수 있고, 이에 따라 전기적 성능이 향상된 박막 트랜지스터를 제조할 수 있는 효과가 있다. 나아가, 졸-겔 반응이 가능한 유기물을 첨가함으로써 조밀하고 균일한 박막을 제조할 수 있고 신뢰도가 우수한 박막 트랜지스터를 제조할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

강영훈

부산 연제구 온천천남로 110, 41동 911호 (연산동,
한양아파트)

이창진

대전 유성구 엑스포로 448, 501동 1103호 (전민동,
엑스포아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SK-1306

부처명 산업기술연구회

연구사업명 협동연구사업

연구과제명 고 전하 이동도의 유기/산화물 반도체 소재 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.07.01 ~ 2014.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

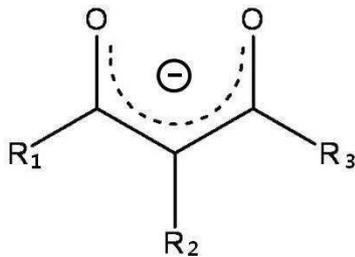
산화재료인 금속 A의 질화물(Nitrate);

연료재료인 금속 B의 하기 화학식 1로 표현되는 착화물; 및

유기물인 유기 알콕시실란(Alkoxysilane)을 포함하고,

상기 금속 A 및 금속 B는 각각 알루미늄, hafnium, 이트륨, 란타넘 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종의 금속인 것을 특징으로 하는 유전체 조성물:

[화학식 1]



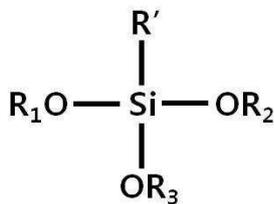
(상기에서 R₁, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁ 내지 C₂ 알킬이고, 여기서 C₁ 내지 C₂ 알킬은 하나 이상의 F로 치환될 수 있다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기 알콕시실란은 하기 화학식 2로 표시되는 실란을 포함하는 것을 특징으로 하는 유전체 조성물:

[화학식 2]



(상기에서 R', R₁, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 알킬기, 케톤기, 아크릴기, 메타크릴기, 알릴기, 방향족기, 할로젠기, 아미노기, 머캡토기, 에테르기, 에스테르기, 알콕시기, 술폰기, 니트로기, 하이드록시기, 사이클로부텐기, 카르보닐기, 카르복실기, 알킬기, 우레탄기, 비닐기, 니트릴기, 수소, 또는 에폭시 작용기를 단독 또는 2종 이상 가지는 직쇄, 측쇄 또는 고리형의 C₁ 내지 C₁₂의 탄화수소기이다.)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유전체 조성물은 용매를 더 포함하고, 산화재료, 연료재료 및 용매의 혼합물의 농도는 0.1 내지 1.0 M인 것을 특징으로 하는 유전체 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유전체 조성물은 산화재료 1 몰에 대하여 유기물 8 내지 45 몰이 혼합하는 것을 특징으로 하는 유전체 조성물.

청구항 5

제1항의 유전체 조성물 용액을 기판 상부로 인쇄 또는 코팅하여 막을 제조하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 제조된 막을 열처리하는 단계(단계 2);를 포함하는 유전체 조성물을 이용한 게이트 절연막의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 단계 1의 인쇄 또는 코팅은 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing), 롤 프린팅(Roll printing), 그라비아 프린팅(Gravure printing), 에어로졸 프린팅(Aerosol printing), 스크린 프린팅(Screen printing), 롤 코팅(Roll coating), 스핀 코팅(Spin coating), 바 코팅(Bar coating), 스프레이 코팅(Spray coating) 및 딥 코팅(Dip coating)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 방법인 것을 특징으로 하는 유전체 조성물을 이용한 게이트 절연막의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 단계 2의 열처리는 200 ℃ 내지 250 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 유전체 조성물을 이용한 게이트 절연막의 제조방법.

청구항 8

제5항의 제조방법을 통해 기판 상부에 형성된 게이트 절연막.

청구항 9

기판 상부에 게이트 전극, 제8항의 게이트 절연막 및 반도체 박막이 순차적으로 적층되고, 상기 반도체 박막 상부에 소스(Source)와 드레인(Drain) 전극이 적층되되, 상기 소스와 드레인 전극은 일정 간격으로 이격되어 있는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터.

명세서

기술분야

본 발명은 자발적 연소 반응이 발생하는 금속 산화물계 유전체 조성물 및 이를 통해 제조되는 게이트 절연막에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 전자소자에서 유전체 절연막은 반도체와 함께 중요한 역할을 한다. 특히, 유전체 절연막은 박막 트랜지스터(TFT)의 게이트 절연막으로 응용되고 있으며 박막 트랜지스터의 특성 및 소자 성능은 게이트 절연막과 밀접한 관계를 갖고 있기 때문에 관심이 커지면서 많은 연구가 이루어지고 있다.
- [0003] 현재 널리 이용되는 게이트 절연막은 이산화 실리콘(SiO_2)이며, 상기 이산화 실리콘은 3.9의 유전상수를 나타낸다. 습식 및 건식으로 치밀(Dense)하게 성장된 비결정질 이산화 실리콘층은 열과 전기적으로 안정된 특성을 보여준다.
- [0004] 그러나, 반도체 업계의 요구와 기반 기술의 발전이 진행되면서 실리콘 산화물 계열의 게이트 절연막 두께는 기술 세대별로 0.75 배씩 줄어들고 있지만, 얇은 두께로 인해 게이트로부터 절연막으로의 불순물의 투과, 전자 소자의 신뢰성, 그리고 수명(Life time) 등의 문제가 발생하였다.
- [0005] 따라서, 실리콘 산화물 계열 게이트 절연막의 물리적인 한계는 높은 유전율(High-k dielectric) 특성을 가지는 많은 새로운 물질에 대한 연구를 가속시켰다.
- [0006] 높은 유전율을 갖는 금속 산화물의 소재의 경우, 박막이 얇은 등가 산화막 두께(Equivalent oxide thickness)에도 불구하고 박막 트랜지스터의 소스와 드레인 전극과 하부 게이트 전극 사이에 발생하는 누설전류를 최소화할 수 있으며, 박막 트랜지스터에 이용되는 활성층의 종류에 따라 종횡비(On/Off), 이동도(Mobility) 등과 같은 전기적 특성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 소자의 소형화, 고속화 및 단가 절감 등을 실현시킬 수 있기 때문에 미래형 부품 소재 산업에 필수적인 소재로 각광받고 있다.
- [0007] 일반적으로 이산화 실리콘을 대체하기 위한 높은 유전율을 가지는 게이트 절연막은 다음과 같은 특성이 요구된다.
- [0008] 첫 번째는 열적 안정성으로, 일반적인 반도체 회로 직접 공정은 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 이하에서 공정이 진행되나, 박막 트랜지스터에 사용되는 다양한 활성층의 열처리에 해당하는 온도에서 게이트 절연막은 열적으로 안정한 특성을 가져야 한다.
- [0009] 두 번째는 기존의 이산화 실리콘 산화막 보다 높은 유전 상수를 가진 높은 유전체 소재를 제조해야 한다. 유전 상수가 너무 높은 경우 박막의 두께는 매우 두꺼워져야 하는데, 두꺼운 절연막의 두께는 게이트 컨트롤을 오히려 저해하므로 적절한 유전상수를 가진 높은 유전체를 제조할 수 있어야 한다.
- [0010] 세 번째로 높은 유전체 소재는 비정질상(Amorphous)인 것이 유리하다. 누설 전류는 결정화된 박막의 입계(Grain boundary)를 따라 증가하기 때문이다.
- [0011] 앞에서 언급한 세 가지뿐만 아니라 유전체와 실리콘 계면의 안정성, 계면의 상태, 박막의 형상(Morphology) 등 고려해야 할 특성들이 다양하다. 현재, 열적인 안정성, 실리콘과의 계면의 안정성, 높은 유전상수, 상대적으로 높은 밴드갭 특성을 가지는 하프늄(Hf), 지르코늄(Zr), 알루미늄(Al) 기반의 높은 유전율 소재들이 주목받고 있으며, 희토류계 산화막이나 란타나이트, 가돌리늄 산화물(Gd_2O_3), 스칸듐 산화물(Sc_2O_3) 등이 높은 유전율 소재로 보고되고 있다.
- [0012] 현재, 게이트 절연막은 원자층 증착법(Atomic layer deposition, ALD), 유기 금속 화학 증착법(Metal organic chemical vapor deposition, MOCVD) 및 유기 기상 증착법(Organic vapor deposition, OVD) 등 다양한 방법이 개발되고 있다.
- [0013] 그러나, 최근 디스플레이 장치 등의 전자제품들이 저렴한 가격대를 형성함에 따라, 근래의 전자 정보 산업은 초

저가 및 대면적 공정과 대량생산이 중요해지고 있다. 따라서 높은 공정비용을 수반하는 노광 또는 진공 증착 공정을 대체하기 위하여, 용액 기반의 공정을 개발할 필요가 있다. 이러한 용액 기반의 공정을 이용한 박막 트랜지스터 소자 제조는 유-무기 반도체 물질에 관한 연구는 많으나, 용액 공정 기반의 게이트 절연막에 관한 연구는 기상 증착으로 연구되던 게이트 절연막들은 용액 기반으로의 적용이 어려울 뿐만 아니라, 용액 기반으로 제작된 게이트 절연막의 누설 전류, 열적, 화학적 안정성 등과 같은 게이트 절연막으로서 가져야할 특성이 부족하여 많은 문제점을 가지고 있다.

[0014] 이러한 문제점 해결을 위한 용액 기반 공정의 게이트 절연막 제작에 관해 많은 관심이 집중되고 있으며, 기존에 사용되어온 기상 증착법으로 제작된 이산화 실리콘(SiO₂)보다 높은 유전율을 가지는 절연막들에 관하여 다양한 재료들이 연구되고 있다. 용액 기반 공정으로는 졸-겔법(sol-gel), 유기 금속 분해법(MOC), 화학 욕조법(CBD) 등이 있다.

[0015] 이러한 게이트 절연막 제작에 주로 사용되는 졸-겔법은 적절한 pH를 가지는 전구체 용액을 스핀 코팅이나 딥 코팅을 사용하여 기판 위에 도포한 후 열처리를 한다. 열처리 과정 중 전구체는 가수 분해(Hydrolysis) 및 응축(Condensation) 반응을 하게 되며, 이들 반응으로부터 발생하는 금속과 산소의 결합으로 인하여 산화물을 형성하게 된다. 일반적으로 이러한 열처리에는 높은 공정온도를 필요로 하며 최소 유연 전자 소자에 대한 높은 관심으로 용액 공정 후 열처리 온도를 낮출 수 있는 방법이 주된 연구의 중심이 되고 있다.

[0016] 상기와 같이 금속 산화물계 막을 제조하는 종래 기술을 살펴보면, Howard E. Katz 등의 연구에 따르면 SBA(Sodium beta-alumina) 게이트 절연막을 졸-겔법으로 고온 공정(830 °C)과 저온 공정(200 °C)의 두 가지 공정으로 박막을 제조하는 방법이 개시된 바 있다(Nature Mater., 2009, 8, 898-903). 상기 게이트 절연막으로 제조된 산화물 박막 트랜지스터의 전하 이동도는 고온 공정 시, 최고 28 cm²/V·s, 저온 공정 시, 최고 10 cm²/V·s를 가졌다. 하지만, 점멸비가 10³ 이고, 높은 이동도의 구현을 위해 매우 높은 온도에서 공정을 수행해야 하는 문제가 있다.

[0017] 장진 교수 등의 연구에 따르면 졸-겔법을 이용하여 산화 알루미늄 게이트 절연막의 제조방법이 개시된 바 있다(J. Mater. Chem., 2011, 21, 10649-10652). 상기의 제조방법으로 제조된 산화물 박막 트랜지스터의 이동도는 33 cm²/V·s이며, 점멸비는 10⁸ 을 나타낸다. 하지만, 게이트 절연막 제조 시, 여러 번 코팅을 하는 방법(Multi-coating)을 사용하여 박막 코팅과 열처리 과정을 반복적으로 하기 때문에 공정이 어려운 문제가 있다. 또한, 이러한 금속 산화물 전구체만을 사용하여 용액 공정을 통해 절연막을 제조하면 일반적으로 막의 표면 균일도와 밀도가 고분자 등의 유기막에 비해 좋지 않다는 단점이 있다.

[0018] 이에 본 발명자들은 우수한 특성을 나타내는 금속 산화물 게이트 절연막의 제조방법을 연구하던 중 연료재료와 산화재료가 배워진 금속 전구체를 발견하였으며, 두 금속 전구체를 혼합함으로써, 전하 이동도 및 점멸비 특성이 향상된 게이트 절연막을 제조할 수 있는 유전체 조성물을 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

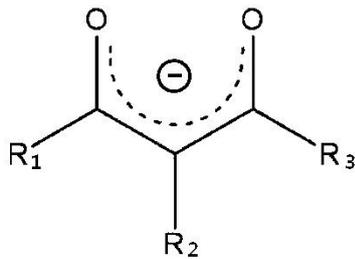
해결하려는 과제

[0019] 본 발명의 목적은 자발적 연소 반응이 발생하는 금속 산화물계 유전체 조성물 및 이를 통해 제조되는 게이트 절연막을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0020] 상기 목적을 해결하기 위하여, 본 발명은
- [0021] 산화재료인 금속 A의 질화물(Nitrate);
- [0022] 연료재료인 금속 B의 하기 화학식 1로 표현되는 착화물; 및
- [0023] 유기물인 유기 알콕시실란(Alkoxysilane)을 포함하고,
- [0024] 상기 금속 A 및 금속 B는 각각 알루미늄, 하프늄, 이트륨, 란타늄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종의 금속인 것을 특징으로 하는 유전체 조성물을 제공한다.

[0025] [화학식 1]



- [0026]
- [0027] (상기에서 R₁, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁ 내지 C₂ 알킬이고, 여기서 C₁ 내지 C₂ 알킬은 하나 이상의 F로 치환될 수 있다.)

- [0028] 또한, 본 발명은
- [0029] 상기의 유전체 조성물 용액을 기관 상부로 인쇄 또는 코팅하여 막을 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0030] 상기 단계 1에서 제조된 막을 열처리하는 단계(단계 2);를 포함하는 유전체 조성물을 이용한 게이트 절연막의 제조방법을 제공한다.

- [0031] 나아가, 본 발명은
- [0032] 상기의 제조방법을 통해 기관 상부에 형성된 게이트 절연막을 제공한다.

- [0033] 더욱 나아가, 본 발명은
- [0034] 기관 상부에 게이트 전극, 제9항의 게이트 절연막 및 반도체 박막이 순차적으로 적층되고, 상기 반도체 박막 상부에 소스(Source)와 드레인(Drain) 전극이 적층되되, 상기 소스와 드레인 전극은 일정 간격으로 이격되어 있는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터를 제공한다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명에 따른 자발적 연소 반응이 발생하는 유전체 조성물은 자발적인 연소반응으로 발생하는 열을 통해 저온에서의 공정이 수행 가능한 효과가 있다. 또한, 이를 통해 제조되는 박막은 트랜지스터 소자의 게이트 절연막의 재료로 이용될 수 있고, 이에 따라 전기적 성능이 향상된 박막 트랜지스터를 제조할 수 있는 효과가 있다. 나아가, 졸-겔 반응이 가능한 유기물을 첨가함으로써 조밀하고 균일한 박막을 제조할 수 있고 신뢰도가 우수한 박막 트랜지스터를 제조할 수 있는 효과가 있다.

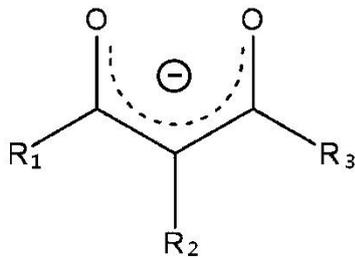
도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 박막 트랜지스터를 나타낸 개략도이고;
- 도 2는 본 발명에 따른 실시예 8, 비교예 5 및 비교예 6에서 제조된 박막 트랜지스터의 전류 전달 특성을 나타낸 그래프이고;
- 도 3은 본 발명에 따른 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2의 유전체 조성물의 저온에서의 발열 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 본 발명은
- [0038] 산화재료인 금속 A의 질화물(Nitrate);
- [0039] 연료재료인 금속 B의 하기 화학식 1로 표현되는 착화물; 및
- [0040] 유기물인 유기 알콕시실란(Alkoxysilane)을 포함하고,
- [0041] 상기 금속 A 및 금속 B는 각각 알루미늄, 하프늄, 이트륨, 란타늄 및 지르코늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종의 금속인 것을 특징으로 하는 유전체 조성물을 제공한다.

[0042] [화학식 1]

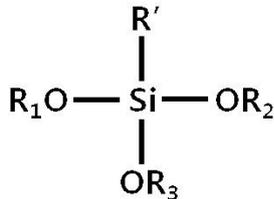


- [0043] (상기에서 R₁, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁ 내지 C₂ 알킬이고, 여기서 C₁ 내지 C₂ 알킬은 하나 이상의 F로 치환될 수 있다.)
- [0044] 이하, 본 발명의 유전체 조성물을 상세히 설명한다.
- [0045] 본 발명에 따른 유전체 조성물은 상기 산화재료와 연료재료가 배워진 두 금속 전구체를 혼합함으로써 자발적인 연소반응이 발생할 수 있으며, 이로 인해 발생하는 열을 통해 저온에서의 공정이 수행 가능하다.
- [0046] 이때, 본 발명에 따른 유전체 조성물에 있어서, 상기 산화재료 및 연료재료의 금속 A 및 금속 B는 알루미늄, 하프늄, 이트륨, 란타늄 및 지르코늄 등의 금속인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명에 따른 유전체 조성물에 있어서, 상기 화학식 1로 표현되는 착화물은 일례로서, 아세틸아세토네이트(Aluminum acetylacetonate)를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0047] 본 발명에 따른 유전체 조성물에 있어서, 상기 유전체 조성물은 유기물로서 유기 알콕시실란(Alkoxysilane)을 포함한다.

[0049] 본 발명에 따른 유전체 조성물에 졸-겔(Sol-gel) 반응이 가능한 유기물인 유기 알콕시실란을 혼합함으로써, 상기 유기 알콕시실란을 포함하는 유전체 조성물을 사용하여 박막을 제조하는 경우, 형성된 박막의 수축량을 줄이며, 부피가 큰(Bulky) 유기물 부분이 금속 산화물 전구체의 결합 사슬 사이의 기공을 메움으로서 조밀한 박막을 형성할 수 있다.

[0050] 이때, 상기 유기 알콕시실란은 하기 화학식 2로 표시되는 실란을 포함하는 것을 특징으로 하는 유전체 조성물인 것이 바람직하다.

[0051] [화학식 2]



[0052]

[0053] (상기에서 R', R₁, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 알킬기, 케톤기, 아크릴기, 메타크릴기, 알릴기, 방향족기, 할로젠기, 아미노기, 머캡토기, 에테르기, 에스테르기, 알콕시기, 술폰기, 니트로기, 하이드록시기, 사이클로부텐기, 카르보닐기, 카르복실기, 알키드기, 우레탄기, 비닐기, 니트릴기, 수소, 또는 에폭시 작용기를 단독 또는 2종 이상 가지는 직쇄, 측쇄 또는 고리형의 C₁ 내지 C₁₂의 탄화수소기이다.)

[0054] 더욱 바람직하게는, 3-메타크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필 트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실) 에틸트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시사이클로헥실) 에틸트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 메틸트리프로폭시실란, 프로필에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리프로폭시실란, 페닐트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필 메틸비스(트리메톡시)실란, 3-아크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필 트리에톡시실란, 3-아크릴옥시프로필 트리프로폭시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 3-(메트)아크릴옥시프로필 트리에톡시실란, 테트라에톡시실란 및 테트라메톡시실란 등의 유기 알콕시실란을 사용할 수 있다.

[0055] 또한, 본 발명에 따른 유전체 조성물은 산화재료 1 종, 연료재료 1 종 및 유기 알콕시실란 1 종을 혼합한 3 종의 물질의 혼합물일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 2 종의 산화재료, 1 종의 연소재료 및 1 종의 유기 알콕시실란, 1 종의 산화재료, 2 종의 연소재료 및 1 종의 유기 알콕시실란을 혼합하여 사용할 수 있고, 또한 2 종의 산화재료, 2 종의 연소재료 및 1 종의 유기 알콕시실란을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0056] 본 발명에 따른 유전체 조성물에 있어서, 상기 유전체 조성물은 용매를 더 포함하고, 산화재료, 연료재료 및 용매의 혼합물의 농도는 0.1 내지 1.0 M인 것이 바람직하다. 상기 유전체 조성물의 농도는 용매에 대한 전구체 물질의 몰농도를 나타낸다. 만약, 상기 유전체 조성물에서 산화 재료, 연료 재료 및 용매의 혼합물의 농도가 0.1 M 미만일 경우에는 게이트 절연막을 제조하는 경우 박막이 형성되지 않는 문제가 있으며, 1.0 M을 초과하는 경우에는 게이트 절연막을 제조하는 경우 박막이 균일하지 않으며 균열이 일어나는 문제가 있다.

[0057] 이때, 상기 용매는 이소프로필알코올, 클로로벤젠, N-메틸 피롤리돈, 에탄올 아민, 에탄올, 메탄올, 2-메톡시에탄올 및 이들의 혼합물 등인 것이 바람직하나, 상기 산화재료 및 연료재료를 용해시킬 수 있는 용매면 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 또한, 본 발명에 따른 유전체 조성물에 있어서, 상기 유전체 조성물은 산화재료 1 몰에 대하여 유기물 8 내지

45 몰이 혼합되는 것이 바람직하다. 만약, 상기 유전체 조성물이 산화재료 1 몰에 대하여 유기물을 8 몰 미만으로 포함하는 경우에는 유전체 조성물을 사용하여 박막을 제조하는 경우 균열이 발생하는 문제가 있으며, 45 몰을 초과하여 포함하는 경우에는 제조되는 박막 트랜지스터의 전기적 특성이 저하되는 문제가 있다.

- [0059] 또한, 본 발명은
- [0060] 상기의 유전체 조성물 용액을 기판 상부로 인쇄 또는 코팅하여 막을 제조하는 단계(단계 1); 및
- [0061] 상기 단계 1에서 제조된 막을 열처리하는 단계(단계 2);를 포함하는 유전체 조성물을 이용한 게이트 절연막의 제조방법을 제공한다.
- [0062] 본 발명에 따른 유전체 조성물을 이용한 게이트 절연막의 제조방법에 있어서, 단계 1은 상기의 유전체 조성물 용액을 기판 상부로 인쇄 또는 코팅하여 막을 제조하는 단계이다.
- [0063] 이때, 상기 단계 1의 인쇄 또는 코팅은 잉크젯 프린팅(Ink-jet printing), 롤 프린팅(Roll printing), 그라비아 프린팅(Gravure printing), 에어로졸 프린팅(Aerosol printing), 스크린 프린팅(Screen printing), 롤 코팅(Roll coating), 스피ن 코팅(Spin coating), 바 코팅(Bar coating), 스프레이 코팅(Spray coating) 및 딥 코팅(Dip coating) 등의 방법으로 수행할 수 있다. 본 발명에 따른 게이트 절연막은 상기 인쇄 및 코팅 방법들 중 용이한 방법을 선택하여 제조될 수 있고, 스피ن 코팅을 이용하는 것이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 본 발명에 따른 유전체 조성물을 이용한 게이트 절연막의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 제조된 막을 열처리하는 단계이다.
- [0065] 상기 단계 2는 상기 단계 1에서 기판 상부로 코팅된 박막을 열처리하여 게이트 절연막을 제조하고, 제조된 게이트 절연막 내부에 금속 산화물 나노구조가 균질하게 형성되어 우수한 전하 이동도 등의 전기적 특성을 나타낸다. 또한, 두 금속 전구체 용액이 혼합되어 발생하는 자발적인 연소 반응에 의하여 조밀하고 균일한 박막을 제조할 수 있고, 이에 따라 신뢰도가 향상될 수 있다는 장점이 있다.
- [0066] 자발적인 연소 반응은 본 발명에 따른 유전체 조성물로부터 게이트 절연막을 형성하는 중요한 특징인 바, 산화 특성이 있는 금속 전구체(산화재료)와 연소 특성이 있는 금속 전구체(연소재료)의 연소 반응을 통해 발생하는 내부 발열이 전구체로부터 산화물로의 전환에 필요한 에너지로 이용될 수 있다. 이에 따라 산화물 형성을 위해 가해지는 외부 에너지, 즉 열처리에 필요한 온도를 상당 부분 낮출 수 있다. 따라서 산화물 반도체의 용액 공정에 있어 큰 단점으로 여겨지는 높은 공정 온도를 감소시킬 수 있다.
- [0067] 이때, 상기 단계 2의 열처리는 200 °C 내지 250 °C에서 수행되는 것이 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0068] 본 발명에 따르면 산화재료와 연료재료가 혼합됨에 따라 자발적인 연소반응이 일어나고 그에 따른 발열반응에 의해 산화물 형성 온도가 낮아진다. 따라서 산화물이 용이하게 형성되므로, 상기 게이트 절연막을 포함하는 트랜지스터의 전기적 특성이 크게 향상될 수 있어 유용하다는 장점이 있다.
- [0069] 또한, 본 발명은
- [0070] 상기의 제조방법을 통해 기판 상부에 형성된 게이트 절연막을 제공한다.
- [0071] 본 발명에 따른 게이트 절연막은 배워된 두 가지 금속 전구체로서 산화재료와 연료재료를 혼합함으로써 자발적인 연소 반응이 발생할 수 있는 유전체 조성물로 제조된 게이트 절연막이다. 상기과 같이, 자발적인 연소 반응

으로 발생하는 열을 통해 저온에서의 공정이 수행 가능한 장점이 있다.

- [0072] 또한, 본 발명에 따른 게이트 절연막은 상기 유전체 조성물에 졸-겔(Sol-gel) 반응이 가능한 유기물인 유기 알콕시실란을 혼합함으로써, 형성된 박막의 수축량을 줄이며, 부피가 큰(Bulky) 유기물 부분이 금속 산화물 전구체의 결합 사슬 사이의 기공을 메움으로서 조밀한 박막을 형성할 수 있다.
- [0073] 따라서, 본 발명에 따른 게이트 절연막은 막 내부에 금속 산화물 나노구조가 균질하게 형성되어 우수한 전하 이동도 등의 전기적 특성을 나타낸다. 또한, 두 금속 전구체 용액이 혼합되어 발생하는 자발적인 연소 반응에 의하여 조밀하고 균일한 박막을 제조할 수 있고, 이에 따라 신뢰도가 향상될 수 있다는 장점이 있다.
- [0074] 또한, 본 발명은
- [0075] 기판 상부에 게이트 전극, 제9항의 게이트 절연막 및 반도체 박막이 순차적으로 적층되고, 상기 반도체 박막 상부에 소스(Source)와 드레인(Drain) 전극이 적층되되, 상기 소스와 드레인 전극은 일정 간격으로 이격되어 있는 것을 특징으로 하는 박막 트랜지스터를 제공한다.
- [0076] 본 발명에 무기 박막 트랜지스터의 개략도는 도 1에 나타내었다.
- [0077] 본 발명에 따른 무기 박막 트랜지스터는 막 내부에 상기 게이트 절연막을 포함함으로써, 유전 상수, 전하 이동도, 점멸비 등의 전기적 특성이 우수하다. 또한 메모리, 디스플레이 등 여러 전자소자에 적용될 수 있고, 특히 본 발명에 따른 게이트 절연막의 높은 유전 상수로 인하여 디스플레이 소자에 적용시킬 수 있다.
- [0078] 이때, 상기 기판은 실리콘(Si) 웨이퍼, 유리기판, 플라스틱 기판 등이 이용될 수 있으며, 무기 박막 트랜지스터를 적용할 제품에 맞추어 기판을 선택한다. 예를 들어, 상기 기판이 실리콘(Si) 웨이퍼 기판인 경우 무기 박막 트랜지스터를 메모리 소자에 적용할 수 있고, 유리기판인 경우 디스플레이 소자에 적용할 수 있으며, 플라스틱 기판인 경우 플렉서블(Flexible)한 특성이 요구되는 전자소자에 적용할 수 있다.
- [0079] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예들은 본 발명의 설명을 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0080] <실시예 1> 유전체 조성물의 제조 1
- [0081] 단계 1: 0.5 M의 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트(Aluminum nitrate nonahydrate, $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$)과 0.5 M의 알루미늄 아세틸아세토네이트(Aluminum acetylacetonate, $[Al(C_5H_7O_2)_3]$)를 10 mL의 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol)에 혼합하였다.
- [0082] 균질하고 투명한 용액을 얻기 위하여 상온에서 하루 동안 교반하여 금속 전구체 용액을 제조하였다.
- [0083] 단계 2: 1 mL의 3-글리시드옥시프로필트리메톡시실란(3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane, GPMS)를 1 mL의 2-프로판올(2-Propanol)에 혼합하였다.
- [0084] 균질한 용액을 얻기 위하여 상온에서 20 분 동안 교반을 수행하였으며, 상기 용액에 0.1 M의 질산용액 0.15 mL를 첨가하고, 30 분 동안 교반을 더 수행하여 유기물 용액을 제조하였다.
- [0085] 단계 3: 상기 단계 1에서 제조된 금속 전구체 용액 1 mole과 상기 단계 2에서 제조된 유기물 용액 8 mole을 혼합하고, 균질한 용액을 얻기 위하여 상온에서 1 시간 동안 교반하여 유전체 조성물을 제조하였다.
- [0086] <실시예 2> 유전체 조성물의 제조 2
- [0087] 상기 실시예 1의 단계 3에서 금속 전구체 용액 1 mole과 유기물 용액 15 mole을 혼합한 것을 제외하고는 상기

실시예 1과 동일하게 수행하여 유전체 조성물을 제조하였다.

- [0088] <실시예 3> 유전체 조성물의 제조 3
- [0089] 상기 실시예 1의 단계 3에서 금속 전구체 용액 1 mole과 유기물 용액 30 mole을 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 유전체 조성물을 제조하였다.
- [0090] <실시예 4> 유전체 조성물의 제조 4
- [0091] 상기 실시예 1의 단계 3에서 금속 전구체 용액 1 mole과 유기물 용액 45 mole을 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 유전체 조성물을 제조하였다.
- [0092] <실시예 5> 유전체 조성물의 제조 5
- [0093] 상기 실시예 1의 단계 2에서 1 mL의 (3-메타크릴옥시프로필) 트리메톡시실란((3-Methacryloxypropyl) trimethoxysilane)를 1 mL의 2-프로판올(2-Propanol)에 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 유전체 조성물을 제조하였다.
- [0094] <실시예 6> 유전체 조성물의 제조 6
- [0095] 상기 실시예 1의 단계 2에서 1 mL의 테트라에톡시실란(Tetraethoxysilane)을 1 mL의 2-프로판올(2-Propanol)에 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 유전체 조성물을 제조하였다.
- [0096] <실시예 7> 박막 트랜지스터의 제조 1
- [0097] 단계 1: 상기 실시예 1에서 제조된 유전체 조성물을 사용하여 ITO(Indium thin oxide) 기판 위에 스핀 코팅(Spin coating)한 후, 핫 플레이트(Hot plate)에서 130 °C의 온도로 10 분간 예열 처리하여 유전체 막 내에 잔존하는 용매(Solvent)를 제거하였다.
- [0098] 그 후, 진공 오븐(Vacuum oven)에서 250 °C의 온도로 1 시간 동안 후열처리하여 200 내지 250 nm 두께의 게이트 절연막을 제조하였다.
- [0099] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 게이트 절연막 위에 산화아연 반도체 조성물을 스핀 코팅한 후, 핫 플레이트에서 250 °C의 온도로 1 시간 동안 열처리하여 반도체 박막을 제조하였다.
- [0100] 단계 3: 상기 단계 2에서 제조된 반도체 박막 위에 증발 증착기(Evaporator)를 이용하여 폭(Width)/길이(Length)가 3000 μm / 50 μm 크기의 소스와 드레인 전극을 120 nm 두께로 증착하여 무기 박막 트랜지스터를 제조하였다.
- [0101] <실시예 8> 박막 트랜지스터의 제조 2
- [0102] 상기 실시예 7의 단계 1에서 실시예 1에서 제조된 유전체 조성물이 아닌, 실시예 2에서 제조된 유전체 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일하게 수행하여 무기 박막 트랜지스터를 제조하였다.
- [0103] <실시예 9> 박막 트랜지스터의 제조 3
- [0104] 상기 실시예 7의 단계 1에서 실시예 1에서 제조된 유전체 조성물이 아닌, 실시예 3에서 제조된 유전체 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일하게 수행하여 무기 박막 트랜지스터를 제조하였다.

- [0105] <실시예 10> 박막 트랜지스터의 제조 4
- [0106] 상기 실시예 7의 단계 1에서 실시예 1에서 제조된 유전체 조성물이 아닌, 실시예 4에서 제조된 유전체 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일하게 수행하여 무기 박막 트랜지스터를 제조하였다.
- [0107] <실시예 11> 박막 트랜지스터의 제조 5
- [0108] 상기 실시예 7의 단계 1에서 실시예 1에서 제조된 유전체 조성물이 아닌, 실시예 5에서 제조된 유전체 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일하게 수행하여 무기 박막 트랜지스터를 제조하였다.
- [0109] <실시예 12> 박막 트랜지스터의 제조 6
- [0110] 상기 실시예 7의 단계 1에서 실시예 1에서 제조된 유전체 조성물이 아닌, 실시예 6에서 제조된 유전체 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 7과 동일하게 수행하여 무기 박막 트랜지스터를 제조하였다.
- [0111] <비교예 1>
- [0112] 단계 1: 0.5 M의 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트(Aluminum nitrate nonahydrate, $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$)를 10 mL의 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol)에 혼합하였다.
- [0113] 균질하고 투명한 용액을 얻기 위하여 상온에서 하루 동안 교반하여 금속 전구체 용액을 제조하였다.
- [0114] 단계 2: 1 mL의 3-글리시드옥시프로필트리메톡시실란(3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane, GPMS)를 1 mL의 2-프로판올(2-Propanol)에 혼합하였다.
- [0115] 균질한 용액을 얻기 위하여 상온에서 20 분 동안 교반을 수행하였으며, 상기 용액에 0.1 M의 질산용액 0.15 mL를 첨가하고, 30 분 동안 교반을 더 수행하여 유기물 용액을 제조하였다.
- [0116] 단계 3: 상기 단계 1에서 제조된 금속 전구체 용액 1 mole과 상기 단계 2에서 제조된 유기물 용액 8 mole을 혼합하고, 균질한 용액을 얻기 위하여 상온에서 1 시간 동안 교반하여 유전체 조성물을 제조하였다.
- [0117] <비교예 2>
- [0118] 단계 1: 0.5 M의 알루미늄 아세틸아세토네이트(Aluminum acetylacetonate, $[Al(C_5H_7O_2)_3]$)를 10 mL의 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol)에 혼합하였다.
- [0119] 균질하고 투명한 용액을 얻기 위하여 상온에서 하루 동안 교반하여 금속 전구체 용액을 제조하였다.
- [0120] 단계 2: 1 mL의 3-글리시드옥시프로필트리메톡시실란(3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane, GPMS)를 1 mL의 2-프로판올(2-Propanol)에 혼합하였다.
- [0121] 균질한 용액을 얻기 위하여 상온에서 20 분 동안 교반을 수행하였으며, 상기 용액에 0.1 M의 질산용액 0.15 mL를 첨가하고, 30 분 동안 교반을 더 수행하여 유기물 용액을 제조하였다.
- [0122] 단계 3: 상기 단계 1에서 제조된 금속 전구체 용액 1 mole과 상기 단계 2에서 제조된 유기물 용액 8 mole을 혼합하고, 균질한 용액을 얻기 위하여 상온에서 1 시간 동안 교반하여 유전체 조성물을 제조하였다.

- [0123] <비교예 3>
- [0124] 0.5 M의 알루미늄 나이트레이트 노나하이드레이트(Aluminum nitrate nonahydrate, $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$)과 0.5 M의 알루미늄 아세틸아세토네이트(Aluminum acetylacetonate, $[Al(C_5H_7O_2)_3]$)를 10 mL의 2-메톡시에탄올(2-Methoxyethanol)에 혼합하였다.
- [0125] 균질하고 투명한 용액을 얻기 위하여 상온에서 하루 동안 교반하여 유기물이 첨가되어 있지 않은 유전체 조성물을 제조하였다.
- [0126] <비교예 4>
- [0127] 상기 실시예 8의 단계 1에서 실시예 1에서 제조된 유전체 조성물이 아닌, 이산화 실리콘(SiO_2)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일하게 수행하여 무기 박막 트랜지스터를 제조하였다.
- [0128] <비교예 5>
- [0129] 상기 실시예 8의 단계 1에서 실시예 1에서 제조된 유전체 조성물이 아닌, 비교예 1에서 제조된 유전체 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일하게 수행하여 무기 박막 트랜지스터를 제조하였다.
- [0130] <비교예 6>
- [0131] 상기 실시예 8의 단계 1에서 실시예 1에서 제조된 유전체 조성물이 아닌, 비교예 2에서 제조된 유전체 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일하게 수행하여 무기 박막 트랜지스터를 제조하였다.
- [0132] <비교예 7>
- [0133] 상기 실시예 8의 단계 1에서 실시예 1에서 제조된 유전체 조성물이 아닌, 비교예 3에서 제조된 유전체 조성물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일하게 수행하여 무기 박막 트랜지스터를 제조하였다.
- [0134] <실험예 1> 박막 트랜지스터의 전류전달특성 분석
- [0135] 본 발명에 따른 유전체 조성물을 사용하여 제조된 게이트 절연막을 포함하는 박막 트랜지스터의 전류전달특성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 7 내지 실시예 10 및 비교예 4 내지 비교예 7에서 제조된 박막 트랜지스터의 유전 상수, 전하 이동도 및 점멸비(on/off ratio)를 반도체 파라미터 측정기(Semiconductor parameter analyzer, Allient, 4155C)를 사용하여 측정하였으며, 이를 도 2 및 표 1에 나타내었다. 이때, 도 2는 실시예 8, 비교예 5 및 비교예 6에서 제조된 박막 트랜지스터의 전류전달특성을 나타낸 그래프이다.
- [0136] 하기 표 1에 나타낸 바와 같이, 일반적으로 사용되는 이산화 실리콘(SiO_2)을 게이트 절연막으로 사용한 박막 트랜지스터인 비교예 4의 경우에는 유전 상수는 3.9를 나타내었으며, 전하 이동도는 $0.19 \text{ cm}^2/V \cdot \text{s}$ 을 나타내고, 점멸비는 10^6 을 나타낸다.
- [0137] 한편, 자발적 연소 반응이 발생하지 않은 유전체 조성물을 사용하여 게이트 절연막을 제조한 비교예 5 및 비교예 6의 박막 트랜지스터의 경우에는 소자의 특성을 측정할 수 없는 문제가 발생하였다.
- [0138] 또한, 유기물을 포함하지 않은 유전체 조성물을 사용하여 게이트 절연막을 제조한 비교예 7의 박막 트랜지스터의 경우에는 성막의 균열(Crack)이 발생하는 문제가 발생하였다.

[0139] 반면, 본 발명에 따른 유전체 조성물을 사용하여 게이트 절연막을 제조한 실시예 7 내지 실시예 10의 박막 트랜지스터의 경우에는 유전 상수가 8.3 내지 15.8로 매우 높은 것을 확인할 수 있다. 또한, 전하 이동도는 13.7 내지 35.7 $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 을 나타내고, 점멸비는 10^5 를 나타낸다.

[0140] 따라서, 본 발명에 따른 자발적 연소반응이 발생하는 유전체 조성물을 사용하여 제조된 게이트 절연막은 유전 상수 및 전하 이동도를 향상시킬 수 있으며, 알콕실레인 계열의 유기물의 첨가량이 증가할수록 게이트 절연막의 유전 상수는 증가하며, 전하 이동도가 감소되는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

[0141] 또한, 본 발명에 따른 게이트 절연막을 이용하여 전기적 특성이 향상된 박막 트랜지스터를 제조할 수 있음을 확인하였다.

표 1

박막 트랜지스터	게이트 절연막의 제조에 사용된 조성물	유전상수 (1 kHz)	누설전류 ($1 \text{ MV}/\text{cm}^2$)	절연과피 전압 ($3 \text{ MV}/\text{cm}^2$)	전하 이동도 ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)	점멸비
실시예 7	실시예 1	8.3	180 nA/cm	없음	35.7	$\sim 10^5$
실시예 8	실시예 2	12	8580 nA/cm	없음	32.8	$\sim 10^5$
실시예 9	실시예 3	15.8	156 nA/cm	없음	18.3	$\sim 10^5$
실시예 10	실시예 4	15.8	7.1 nA/cm	없음	13.7	$\sim 10^5$
비교예 4	이산화 실리콘	3.9	0.005 nA/cm	없음	0.19	$\sim 10^6$
비교예 5	비교예 1	소자 측정 불가				
비교예 6	비교예 2	소자 측정 불가				
비교예 7	비교예 3	성막의 균열(Crack) 발생				

[0143] <실험예 2> 유전체 조성물의 열특성 분석

[0144] 본 발명에 따른 유전체 조성물의 열특성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 유전체 조성물을 건조하여 용매를 제거한 후 열질량 및 시차열분석기(SDT 2060, TA instruments, USA)를 이용하여 열조사 ($10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{분}$)에 따른 질량 변화와 조성물의 발열 및 흡열 거동을 관찰하였고, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0145] 도 3에 나타난 바와 같이, 자발적 연소 반응이 발생하지 않는 유전체 조성물인 비교예 1의 경우에는 유기 성분이 완전히 분해되는 온도가 약 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상인 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 비교예 1의 경우에는 강한 발열 현상이 발생하지 않아 연소 반응이 일어나지 않음을 확인할 수 있다.

[0146] 반면, 자발적 연소 반응이 발생하는 본 발명에 따른 유전체 조성물인 실시예 2의 경우에는 약 $170 \text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 급격한 무게감소와 강한 발열을 보임을 확인할 수 있다. 이를 통해, 자발적 연소 반응이 진행됨을 확인할 수 있다.

[0147] 또한, 실시예 2의 경우 비교예 1 또는 비교예 2의 경우보다 전기적 특성이 우수한 것을 상기 표 1을 통해 확인할 수 있는데, 이는 산화재료인 질화물과 연료재료인 아세틸아세토네이트가 혼합된 후 열처리됨에 따라 자발적인 연소반응이 발생하므로 가수분해, 응축반응, 전구체의 유기물 분해 등의 산화물 반응에 필요한 온도가 낮아지고 이에 따라 산화물 박막이 용이하게 형성될 수 있기 때문이다.

[0148] 따라서, 본 발명에 따르면 산화재료와 연료재료가 혼합됨에 따라 자발적인 연소반응이 일어나고 그에 따라 산화

물 형성 온도가 낮아져 산화물이 용이하게 형성되므로, 전기적 특성이 크게 향상될 수 있어 유용하다는 장점이 있다.

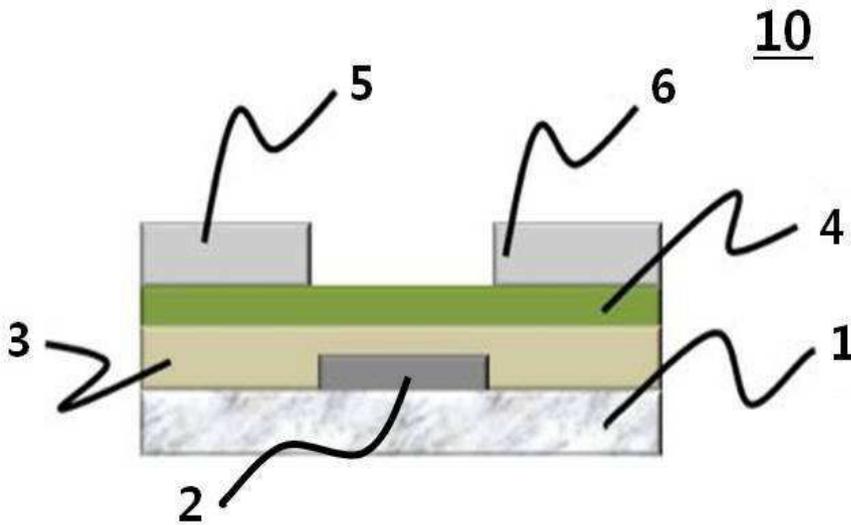
부호의 설명

[0149] 10: 박막 트랜지스터

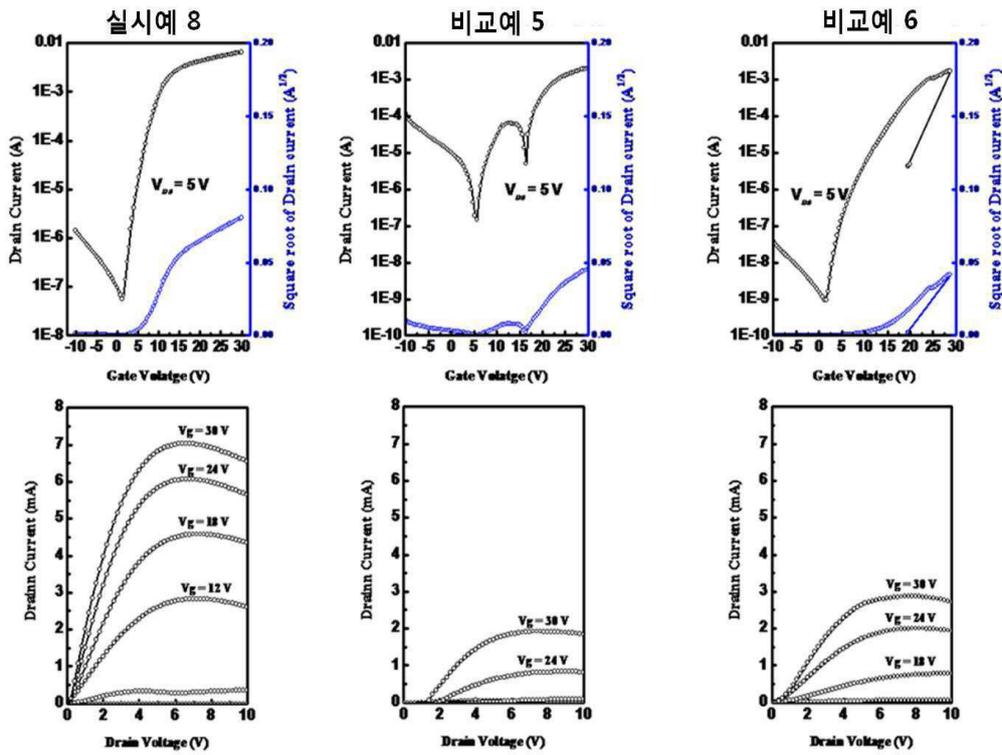
- 1: 기판
- 2: 게이트 전극
- 3: 게이트 절연막
- 4: 반도체 막
- 5: 소스 전극
- 6: 드레인 전극

도면

도면1



도면2



도면3

