



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0077787
(43) 공개일자 2012년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 17/00 (2006.01) *C01G 15/00* (2006.01)
H01B 1/08 (2006.01) *H01L 31/00* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-0139869
 (22) 출원일자 2010년12월31일
 심사청구일자 2010년12월31일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
 서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 (신촌동)
 (72) 발명자
김현재
 서울특별시 종로구 삼일대로 461, SK허브 A동 904호 (경운동)
최유리
 서울특별시 성동구 독서당로 218, 삼성아파트 103동 206호 (옥수동)
김건희
 서울특별시 서대문구 연세로 50, 연세대학교 공학원 173호 (신촌동)
 (74) 대리인
권혁수, 송윤호, 오세준

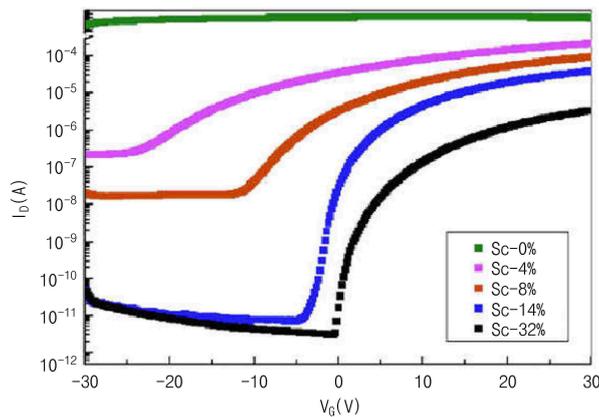
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 산화물 박막용 조성물, 산화물 박막용 조성물 제조 방법, 산화물 박막용 조성물을 이용한 산화물 박막 및 전자소자

(57) 요약

산화물 반도체용 조성물, 그 제조 방법, 이를 이용한 산화물 반도체 박막 및 전자 소자 형성 방법이 제공된다. 산화물 반도체용 조성물은 인듐화합물 또는 주석화합물과, 아연화합물과 스칸듐화합물을 포함한다.

대표도 - 도5



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0018878

부처명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업(도약연구사업)

연구과제명 차세대 디스플레이를 위한 SBS (Solution Based Si) 박막 및 ASB (All Solution Based) TFT기술개발

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2010.07.01 ~ 2011.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

주석 또는 인듐을 포함하는 제1 화합물;

아연을 포함하는 제2 화합물; 및

스칸디움을 포함하는 제3 화합물을 포함하는 산화물 박막용 조성물.

청구항 2

제1항에서,

상기 스칸디움은 아연 및 인듐 또는 아연 및 주석의 총 원자수 대비 1 내지 99 원자%로 포함되는 것을 특징으로 하는 산화물 박막용 조성물.

청구항 3

제2항에서,

상기 스칸디움은 아연 및 인듐 또는 아연 및 주석의 총 원자수 대비 4 내지 32 원자%로 포함되는 것을 특징으로 하는 산화물 박막용 조성물.

청구항 4

제3항에서,

상기 스칸디움은 아연 및 인듐 또는 아연 및 주석의 총 원자수 대비 약 14 원자%로 포함되는 것을 특징으로 하는 산화물 박막용 조성물.

청구항 5

제3항에 있어서, 아연과 인듐 또는 아연과 주석의 원자수 비율은 1:5 내지 5:1인 것을 특징으로 하는 산화물 박막용 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에서,

상기 제3 화합물은 스칸디움 아세테이트 하이드레이트 (Scandium acetate hydrate), 스칸디움 아세토네이트 하이드레이트 (Scandium acetylacetonate hydrate), 스칸디움 클로라이드 (Scandium chloride), 스칸디움 클로라이드 헥사하이드레이트 (Scandium chloride hexahydrate), 스칸디움 클로라이드 하이드레이트 (Scandium chloride hydrate), 스칸디움 플루라이드 (Scandium fluoride), 스칸디움 니트레이트 하이드레이트 (Scandium nitrate hydrate) 또는 이들의 조합을 포함하는 산화물 박막용 조성물.

청구항 7

인듐 또는 주석;

아연; 그리고

스칸디움을 포함하는 산화물 반도체 박막을 포함하는 전자소자.

청구항 8

제7항에서,

상기 스칸디움은 아연 및 인듐 또는 아연 및 주석의 총 원자수 대비 1 내지 99 원자%로 포함되는 것을 특징으로 하는 전자소자.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 스칸디움은 아연 및 인듐 또는 아연 및 주석의 총 원자수 대비 4 내지 32 원자%로 포함되는 것을 특징으로 하는 전자소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 스칸디움은 아연 및 인듐 또는 아연 및 주석의 총 원자수 대비 약 14 원자%로 포함되는 것을 특징으로 하는 전자소자.

청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항의 산화물 반도체 박막;

상기 산화물 반도체 박막과 이격되어 중첩하는 게이트 전극;

상기 산화물 반도체 박막과 전기적으로 연결되며 상기 게이트 전극 일단에 위치하는 소오스 전극; 그리고

상기 산화물 반도체 박막과 전기적으로 연결되어 있으며 상기 게이트 전극 타단에 위치하여 상기 소오스 전극과 마주하는 드레인 전극을 포함하는 전자소자.

명세서

기술분야

[0001] 여기에 개시된 실시 예들은 산화물 박막용 조성물, 그 제조 방법, 산화물 박막 형성 방법 그리고 산화물 박막을 포함하는 전자소자에 관련된 것이다.

배경기술

[0002] 최근, 기존의 규소 기반 반도체 소자를 대신할 산화물 반도체에 대한 연구가 널리 진행되고 있다. 산화물 반도체로서, 재료적인 측면에서는 인듐 산화물 (In_2O_3) 및 아연 산화물 (ZnO) 또는 주석 산화물 (SnO_2) 및 아연 산화물 (ZnO) 등에 기반한 이성분계 산화물 반도체에 대한 연구 결과가 보고되고 있다. 한편, 산화물 반도체로서 공정적인 측면에서 기존의 진공증착을 대신한 액상공정에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0003] 액상공정을 이용한 이성분계 산화물 반도체 제조 공정의 문제점 중 하나는 자연적으로 외부환경에 의해 산소 공공(oxygen vacancy)을 유발할 가능성이 있으며, 이는 전자농도의 조절을 어렵게 하여 소자의 안정성과 신뢰성을 떨어뜨린다는 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 일 구현 예는 산화물 반도체 박막의 전자 농도를 조절할 수 있는 산화물 반도체 박막용 조성물, 이를 이용한 산화물 반도체 박막, 산화물 반도체 전자 소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 실시 예에 따른 산화물 박막용 조성물은 주석 또는 인듐을 포함하는 제1 화합물, 아연을 포함하는 제2 화합물, 그리고 스칸디움을 포함하는 제3 화합물을 포함한다.

[0006] 일 실시 예에서, 상기 스칸디움은 아연 및 인듐 또는 아연 및 주석의 총 원자수 대비 1 내지 99 원자%로 포함된다.

[0007] 일 실시 예에서, 상기 스칸디움은 아연 및 인듐 또는 아연 및 주석의 총 원자수 대비 4 내지 32 원자%로 포함된다.

[0008] 일 실시 예에서 상기 스칸디움은 아연 및 인듐 또는 아연 및 주석의 총 원자수 대비 약 14 원자%로 포함된다.

[0009] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전자소자는 인듐 또는 주석 중 어느 하나, 아연 그리고 스칸디움을 포함하는 산

화물 반도체 박막을 포함한다.

- [0010] 일 실시 예에서, 스칸디움은 인듐 및 아연의 총원자 대비 14 내지 32 원자%로 포함된다.
- [0011] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전자소자는 인듐 또는 주석 중 하나, 아연, 그리고 스칸디움을 포함한다.
- [0012] 일 실시 예에서, 상기 스칸디움은 아연 및 인듐 또는 아연 및 주석의 총 원자수 대비 1 내지 99 원자%로 포함된다.
- [0013] 일 실시 예에서, 상기 스칸디움은 아연 및 인듐 또는 아연 및 주석의 총 원자수 대비 4 내지 32 원자%로 포함된다.
- [0014] 일 실시 예에서, 상기 스칸디움은 아연 및 인듐 또는 아연 및 주석의 총 원자수 대비 약 14 원자%로 포함된다.
- [0015] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전자소자는 인듐 또는 주석 중 어느 하나, 아연 그리고 스칸디움을 포함하는 산화물 반도체 박막과, 상기 산화물 반도체 박막과 이격되어 중첩하는 게이트 전극과, 상기 산화물 반도체 박막과 전기적으로 연결되며 상기 게이트 전극 일단에 위치하는 소오스 전극과, 그리고 상기 산화물 반도체 박막과 전기적으로 연결되어 있으며 상기 게이트 전극 타단에 위치하여 상기 소오스 전극과 마주하는 드레인 전극을 포함한다.

발명의 효과

- [0016] 본 발명의 실시 예들에 따르면, 액상을 사용하여 산화물 반도체를 형성할 수 있어 제조 공정을 단순화하고 제조 비용을 낮출 수 있다.
- [0017] 본 발명의 실시 예들에 따르면, 인듐(또는 주석) 및 아연을 기반으로 하고 스칸디움과 같은 낮은 전기음성도를 갖는 물질을 추가함으로써, 높은 전계효과 이동도, 높은 점열비, 우수한 온/오프 전류 특성 등 전기적 특성이 우수한 신뢰성 있는 소자를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1a 및 도 1b는 본 발명의 일 실시예에 따른 지르코늄 주석 아연 산화물(ZrSnZnO)를 사용한 전계효과 트랜지스터의 전류-전압 특성을 나타낸 그래프이고,
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 지르코늄 주석 아연 산화물(ZrSnZnO) 박막의 광투과율을 나타낸 그래프이고,
 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 지르코늄 주석 아연 산화물(ZrSnZnO) 박막의 광대역폭을 나타낸 그래프이고,
 도 4a는 비교예에 따른 전구체 용액(지르코늄을 포함하지 않는 전구체 용액)을 사용하여 제조된 박막 트랜지스터(ZTO 박막 트랜지스터)에 대한 바이어스 스트레스 테스트 결과를 나타낸 그래프이고,
 도 4b는 위 실시예들에 따른 전구체 용액(지르코늄을 포함하는 전구체 용액)을 사용하여 제조된 박막 트랜지스터(ZTZO 박막 트랜지스터)에 대한 바이어스 스트레스 테스트 결과를 나타낸 그래프이고,
 도 6는 본 발명의 일 구현예에 따른 박막 트랜지스터를 도시한 단면도이고,
 도 7 내지 도 9은 도 6의 박막 트랜지스터를 제조하는 방법을 차례로 보여주는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술 되는 실시 예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시 예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시 예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0020] 만일 정의되지 않더라도, 여기서 사용되는 모든 용어들(기술 혹은 과학 용어들을 포함)은 이 발명이 속한 종래 기술에서 보편적 기술에 의해 일반적으로 수용되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적인 사전들에 의해 정의된 용어들은 관련된 기술 그리고/혹은 본 출원의 본문에 의미하는 것과 동일한 의미를 갖는 것으로 해석

될 수 있고, 그리고 여기서 명확하게 정의된 표현이 아니더라도 개념화되거나 혹은 과도하게 형식적으로 해석되지 않을 것이다.

[0021] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시 예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다' 및/또는 이 동사의 다양한 활용형들 예를 들어, '포함', '포함하는', '포함하고', '포함하며' 등은 언급된 조성, 성분, 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 조성, 성분, 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0022] 본 명세서에서 '및/또는'이라는 용어는 나열된 구성들 각각 또는 이들의 다양한 조합을 가리킨다.

[0023] **발명의 개요**

[0024] 본 발명의 일 실시 예는 인듐(또는 주석) 및 아연 기반의 산화물 반도체의 전기적 특성을 더욱 향상하기 위해서 표준전극전위(Standard Electrode Potential:SEP) 값이 낮고, 전기음성도가 낮고, 산화되었을 때 대역폭(밴드갭)이 높은 스칸디움을 더 포함한다.

[0025] 스칸디움은 전기음성도가 1.3으로 낮고 자유 에너지가 높아 산소와의 친화력이 높고 따라서 산화물 반도체의 반송자(carrier) 농도를 용이하게 조절할 수 있다. 스칸디움은 표준전극전위가 약 -2.36V로서 낮으며, 이 값이 낮을수록 산화되기 쉬우며 산화물의 산소공공의 수 및 전자농도는 작아지게 된다. 산화물에서 산소공공은 도너(doner) 역할을 하여 반송자 농도를 증가시키는 역할을 한다. 산화물의 대역폭이 크면 결합과 관련된 도너 레벨에 있는 전자들의 전도대역으로의 활성화 에너지가 커지므로 상대적으로 반송자 농도가 작아지게 된다.

[0026] 또한, 스칸디움산화물(Sc_2O_3)의 대역폭은 6.3eV 로 상대적으로 넓어 가져 가시광선 영역에서 높은 투과율을 나타내어 관련 플렉시블소자, 투명 전자소자와 같은 전자소자 응용에 활용할 수 있다.

[0027] **산화물 박막용 조성물(전구체 용액)**

[0028] 본 발명의 일 실시 예에 따른 용액 조성물에 대해서 설명한다. 본 발명의 일 실시 예에 따른 용액 조성물은 산화물 반도체 박막을 형성하는 데 사용되는 전구체 용액이다.

[0029] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전구체 용액은 인듐(In)을 함유하는 화합물(이하 '인듐화합물'), 아연(Zn)을 함유하는 화합물(이하 '아연 함유 화합물') 및 스칸디움을 함유하는 화합물(이하 '스칸디움화합물')을 포함한다.

[0030] 본 발명의 다른 실시 예에 따른 전구체 용액은 주석(Sn)을 함유하는 화합물(이하 '주석화합물'), 아연화합물 및 스칸디움화합물을 포함한다.

[0031] 본 발명의 일 실시 예에서 스칸디움화합물은 스칸디움 염 및 이들의 수화물에서 선택될 수 있으나 이것에 한정되는 것은 아니다. 스칸디움화합물의 구체적 예로는, 스칸디움 아세테이트 하이드레이트 (Scandium acetate hydrate), 스칸디움 아세토네이트 하이드레이트 (Scandium acetylacetonate hydrate), 스칸디움 클로라이드 (Scandium chloride), 스칸디움 클로라이드 헥사하이드레이트 (Scandium chloride hexahydrate), 스칸디움 클로라이드 하이드레이트 (Scandium chloride hydrate), 스칸디움 플루라이드 (Scandium fluoride), 스칸디움 니트레이트 하이드레이트 (Scandium nitrate hydrate) 일 수 있다.

[0032] 인듐화합물은 인듐 염들 및 이들의 수화물에서 선택될 수 있으나 이것에 한정되는 것은 아니다. 인듐화합물의 구체적 예로는, 인듐 클로라이드 (Indium Chloride), 인듐 클로라이드 테트라하이드레이트 (Indium chloride tetrahydrate), 인듐 플루라이드 (Indium fluoride), 인듐 플루라이드 트리하이드레이트 (Indium fluoride trihydrate), 인듐 하이드록사이드 (Indium hydroxide), 인듐 니트레이트 하이드레이트 (Indium nitrate hydrate), 인듐 아세테이트 하이드레이트 (Indium acetate hydrate), 인듐 아세틸아세토네이트 (Indium acetylacetonate) 또는 인듐 아세테이트 (Indium acetate)일 수 있다.

[0033] 주석화합물은 주석 염들 및 이들의 수화물에서 선택될 수 있으나 이것에 한정되는 것은 아니다. 주석화합물의 구체적인 예로는 틴(II) 클로라이드(Tin(II) chloride), 틴(II) 이오다이드(Tin(II) iodide), 틴(II) 클로라이드 디하이드레이트(Tin(II) chloride dihydrate), 틴(II) 브로마이드(Tin(II) bromide), 틴(II) 플루라이드

(Tin(II) fluoride), 틴(II) 옥살레이트(Tin(II) oxalate), 틴(II) 설페이드(Tin(II) sulfide), 틴(II) 아세테이트 (Tin(II) acetate), 틴(IV) 클로라이드(Tin(IV) chloride), 틴(IV) 클로라이드 펜타하이드레이트 (Tin(IV) chloride pentahydrate), 틴(IV) 플루라이드(Tin(IV) fluoride), 틴(IV) 이오다이드(Tin(IV) iodide), 틴(IV) 설페이드(Tin(IV) sulfide), 틴(IV) 터트-부톡사이드(Tin(IV) tert-butoxide), 및 이들의 수화물을 들 수 있으며, 이들 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0034] 아연화합물은 아연 염들 및 이들의 수화물에서 선택될 수 있으나 이것에 한정되는 것은 아니다. 아연화합물의 구체적인 예로는 아연 시트레이트 디하이드레이트(Zinc citrate dihydrate), 아연 아세테이트(Zinc acetate), 아연 아세테이트 디하이드레이트(Zinc acetate dihydrate), 아연 아세틸아세토네이트 하이드레이트(Zinc acetylacetonate hydrate), 아연 아크릴레이트(Zinc acrylate), 아연 클로라이드(Zinc chloride), 아연 디에틸디씨오카바메이트(Zinc diethyldithiocarbamate), 아연 디메틸디씨오카바메이트(Zinc dimethyldithiocarbamate), 아연 플루라이드(Zinc fluoride), 아연 플루라이드 하이드레이트(Zinc fluoride hydrate), 아연 헥사플루오아세틸아세토네이트 디하이드레이트(Zinc hexafluoroacetylacetonate dihydrate), 아연 메타아크릴레이트(Zinc methacrylate), 아연 니트레이트 헥사하이드레이트(Zinc nitrate hexahydrate), 아연 니트레이트 하이드레이트(Zinc nitrate hydrate), 아연 트리플루로메탄술포네이트(Zinc trifluoromethanesulfonate), 아연 운데실레네이트(Zinc undecylenate), 아연 트리플루로아세테이트 하이드레이트(Zinc trifluoroacetate hydrate), 아연 테트라플루로보레이트 하이드레이트(Zinc tetrafluoroborate hydrate), 아연 퍼클로레이트 헥사하이드레이트(Zinc perchlorate hexahydrate) 및 이들의 수화물을 들 수 있으며, 이들 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0035] 용매로서는 탈이온수, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-프로폭시에탄올 2-부톡시에탄올, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 디에틸렌글리콜메틸에테르, 에틸렌글리콜에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄, 옥탄, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에틸에테르, 메틸메톡시프로피온산, 에틸메톡시프로피온산, 에틸락트산, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜메틸아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸아세테이트, 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈, γ -부틸로락톤, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디글라임, 테트라히드로퓨란, 아세틸아세톤 및 아세토니트릴에서 선택될 수 있으며, 이들 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전구체 용액에서 스칸디움 대 아연과 인듐(또는 주석)은 1:99 내지 99:1의 원자수 비율로 포함될 수 있다.

[0037] 일 실시 예에서 스칸디움은 아연 및 인듐(또는 주석)의 총원자수 대비 4 내지 32원자%로 포함될 수 있다.

[0038] 일 실시 예에서 스칸디움은 아연 및 인듐(또는 주석)의 총원자수 대비 약 14원자%로 포함될 수 있다.

[0039] 일 실시 예에서 아연과 인듐 또는 아연과 주석은 1:5 내지 5:1의 원자수 비율로 포함될 수 있다.

[0040] 상기 원자수의 비율은 산화물 반도체 박막 형성 후에도 거의 그대로 유지된다.

[0041] 스칸디움은 전구체 용액으로부터 형성된 산화물 반도체가 박막 트랜지스터와 같은 전자소자에 적용될 때 전자소자의 점열비, 반송자 이동도, 문턱전압, 턴온전압 등을 조절하는 인자로 작용할 수 있다. 이에 본 발명의 일 실시 예에 따르면 높은 점열비, 높은 반송자 이동도, 낮은 턴온전압 변동, 낮은 문턱전압 변동 등을 갖는 전자소자를 형성할 수 있다.

[0042] 상기 전구체 용액은 안정제를 더 포함할 수 있다. 안정제는 아민기를 포함하는 화합물을 포함한다. 예를 들어 아민기를 포함하는 화합물은 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 모노이소프로필아민, N,N-메틸에탄올아민, 아미노에틸 에탄올아민, 디에틸렌글리콜아민, 에틸렌디아민, 테트라메틸에틸디아민, N-t-부틸에탄올아민, N-t-부틸디에탄올아민, 메틸아민, 에틸아민 등을 포함할 수 있다.

[0043] 안정제는 또한 2-(아미노에톡시)에탄올, 테트라메틸암모늄하이드록시드, 아세틸아세톤을 포함할 수 있다.

[0044] 안정제는 전구체 용액에 포함되어 다른 성분의 용해도를 높일 수 있다. 따라서 전구체 용액으로부터 얻은 산화물 반도체 박막은 균일하게 형성될 수 있다. 안정제는 상술한 다른 성분의 종류 및 함량에 따라 그 함유량이 달라질 수 있으나, 전구체 용액의 총 함량에 대하여 약 0.01 내지 30중량%로 함유될 수 있다.

[0045] 아연화합물, 인듐화합물(또는 주석화합물), 스칸디움화합물 및 안정제는 용매에 혼합되어 전구체 용액으로 제

조된다. 이때, 아연화합물 및 인듐화합물(또는 주석화합물)은 각각 용매에 혼합된 용액으로 제조된 후 이들을 혼합하고 여기에 스칸디움화합물 또는 스칸디움화합물이 함유되어 있는 용액을 혼합할 수 있다. 안정제는 각 성분의 용액에 첨가될 수 있고 각 용액을 혼합한 후에 첨가될 수도 있다.

[0046] 또는 아연화합물, 인듐화합물(또는 주석화합물), 스칸디움화합물 및 안정제를 용매에 함께 혼합하여 전구체 용액을 제조할 수 있다.

[0047] 상술한 아연화합물, 인듐화합물(또는 주석화합물) 및 스칸디움화합물은 산화물 반도체 박막의 전구체이며, 후술하는 바와 같이 열처리 등을 통해서 아연, 인듐(또는 주석) 및 스칸디움을 포함하는 스칸디움인듐아연 산화물(ScInZnO) 또는 스칸디움주석아연 산화물(ScSnZnO) 박막으로 성장한다.

[0048] 이 같은 용액 형태로 산화물 반도체 박막을 형성함으로써 진공증착 등의 복잡하고 고가의 공정을 수행할 필요 없이 제조 공정을 단순화할 수 있다.

[0049] **인듐, 아연 및 스칸디움을 함유하는 전구체 용액의 제조**

[0050] 0.25M의 아연 아세테이트 디하이드레이트 (Zinc acetate dehydrate), 인듐 나이트레이트 하이드레이트 (Indium nitrate hydrate), 스칸디움 나이트레이트 하이드레이트 (Scandium nitrate hydrate)를 준비한다. 용매 2-메톡시에탄올에 상기 아연 아세테이트 디하이드레이트 (Zinc acetate dehydrate), 인듐 나이트레이트 하이드레이트 (Indium nitrate hydrate), 스칸디움 나이트레이트 하이드레이트 (Scandium nitrate hydrate)를 넣고 혼합한다. 이때, 인듐 대 아연의 몰비(원자수비)는 3:2로 고정하고, 스칸디움은 인듐과 아연대비 0.2:3:2, 0.4:3:2, 0.7:3:2, 1.6:3:2의 몰비로 각각 포함되도록 하였다.

[0051] 추가적으로 모노에탄올아민 및 아세트산 같은 안정제를 첨가했다. 용매와 안정제의 볼륨비가 25:1이 되도록 안정제를 첨가하였다.

[0052] 그 후 핫 플레이트 (hot plate)에서 1시간 동안 70℃에서 스테어링(stirring)하고, 균일하고 안정적인 숙성 용액(aged solution)을 만들기 위해 24시간 동안 숙성(aging) 시켰다. 충분히 교반시킨 용액은 무색투명한 형태를 나타내었으며 이후 0.25 μ m 필터를 이용하여 불순물을 걸러내어 무색투명한 전구체 용액을 얻었다.

[0053] **박막 트랜지스터 제조**

[0054] 상기와 같이 제조된 전구체 용액을 사용하여 박막 트랜지스터를 제조하였다.

[0055] 산화막(SiO₂)이 형성된 실리콘 기판 위에 제조한 전구체 용액을 스핀-코팅 방법(3000rpm 30초)을 사용하여 도포한 후 약 300℃에서 5분 동안 선열처리를 진행 한 후 약 550℃에서 2시간 동안 후열처리를 진행하여 산화물 반도체 박막을 형성하였다. 선열처리는 핫플레이트 위에서 후열처리는 퍼니스에서 실시하였다.

[0056] 산화물 반도체 박막을 형성한 후 소스 드레인 전극으로 스퍼터링 방법으로 Ta을 1000Å 증착한 후 사진식각공정을 진행하여 소스 전극 및 드레인 전극을 형성하였다.

[0057] **박막 특성 고찰**

[0058] 위와 같이 준비한 전구체 용액 및 이를 사용하여 제조한 박막 트랜지스터에 대한 박막 특성을 평가하였다.

[0059] 이하의 박막 특성 평가는 스칸디움 함량을 각각 달리하여 - 스칸디움:인듐:아연의 몰비(원자수비)를 0:2:3, 0.2:3:2, 0.4:3:2, 0.7:3:2, 1.6:3:2로 각각 달리하여 - 형성한 전구체 용액으로 제조된 산화물 반도체 박막에 대한 것이다. 여기서 스칸디움의 원자%는 아연 및 인듐의 총 원자수 대비 스칸디움 원자수의 퍼센트를 가리킨다.

[0060] 도 1은 스칸디움 함량을 각각 달리하여 형성한 전구체 용액으로 제조된 산화물 반도체 박막에 대한 HR-TEM 사진이다.

[0061] 스칸디움이 첨가되지 않은 박막 InZnO(도 1의 (a))을 제외하고 스칸디움을 포함하는 ScInZnO (도 1의 (b) ~ (d))은 비정질 매트릭스에서 국소적으로 분산된 ~ 5 nm 의 스칸디움 나노입자를 포함하는 것을 확인할 수 있다. 나노입자의 양은 스칸디움의 함량이 증가할 수록 많아지는 것을 알 수 있다. 그레인 경계(grain

boundary)의 수 역시 스칸디움의 함량이 8원자%에서 32원자%로 증가할 수록 많아지는 것을 확인할 수 있다. 그레인-경계 산란(scattering) 효과를 그레인 사이즈(size) 및 평균자유행로(mean free path)에 의해서 아래 수식에 따라 평가하였다.

$$\ell = \frac{h}{2e} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{1/3} \mu$$

[0062]

(위 수식에서 h는 플랑크 상수, e는 전하, N은 반송자 농도, μ 는 이동도이다.)

[0063]

[0064] 계산된 평균자유행로는 TEM 사진으로부터 예측된 그레인 사이즈보다 훨씬 작았다. 따라서 그레인-경계 산란 효과는 무시되었다. 이 같은 결과는 결정성 같은 스칸디움 함량에 따른 구조적 변화가 줄-겔 ScInZnO 박막의 TFT 동작 특성에 영향을 주는 주요 인자가 아니라는 것을 의미한다.

[0064]

[0065]

도 2는 ScInZnO 박막의 XPS 스펙트럼으로서, (a)는 Sc 2p를 (b)는 O 1s 영역을 도시하고, (c)~(e)는 (b)의 O 1s 피크의 디콘볼루션이 가우시안 피팅에 의해 수행된 것을 도시한다.

[0066]

Sc 2p_{3/2}, In 3d_{5/2}, 그리고 Zn 2p_{3/2} 에 대한 결합 에너지는 각각 대략 204eV, 444.875eV, 그리고 1011eV 로 측정되었으며, 이는 기준에 보고된 수치 Sc 2p_{3/2}:402eV, In 3d_{5/2}:444.6eV 그리고 Zn 2p_{3/2}:1021.8eV와 거의 유사한 것이다. 스칸디움:인듐:아연:산소의 원자비는 XPS를 사용하여 분석하였다.

[0067]

530eV (도 2(b)를 참조) 근처의 O 1s 피크를 주의 깊게 조사하였는데, 왜냐하면 산소와 금속의 결합 상태를 나타내기 때문이다. 가우시안 피팅을 통해 O 1s 피크의 디콘볼루션을 수행하였다(도 2(c) ~ 2(e)). 이하에서 530eV 근처의 아래 부분의 결합 에너지 산소 피크는 O₁ 으로 표기하며, 이는 스칸디움인듐아연 산화물 박막에서 아연, 인듐 및 스칸디움과 결합한 O²⁻ 이온을 나타낸다. 한편 531.6eV 근처의 윗 부분의 결합 에너지 산소 피크는 O₁₁ 으로 표기하며, 이는 스칸디움인듐아연 산화물 박막에서 산소 결합 영역(oxygen deficient region)과 관련이 있다.

[0068]

스칸디움의 함량이 0원자%에서 32원자%로 증가할수록 피크 강도는 증가하며 반-최대치(half-maximum value)에서의 폭은 각각 2.25eV 에서 1.75eV 로 감소하였다. O₁₁/O₁ 비는 19.9%에서 8.1%로 감소하였다. (아래 표 1 참조)

[0069]

따라서 스칸디움의 함량을 증가시키면 O²⁻ 이온이 감소하고 이는 산소공공(oxygen vacancies)의 농도 변화와 관련된다. 산소공공은 다성분 산화물 반도체 박막의 전도도에 영향을 주는 것을 확인할 수 있다. 스칸디움의 첨가는 산소공공을 감소시키는 것을 알 수 있다.

표 1

스칸디움 함량에 따른 O₁₁/O₁ 의 변동

[0070]

스칸디움 함량(원자%)	0%	4%	8%	14%	32%
O ₁₁ /O ₁	0.199	0.187	0.178	0.165	0.081

[0071]

스칸디움은 산화물 반도체 박막의 광학적 및 전기적 특성에도 영향을 미치며 이를 도 3 및 도 4를 참조하여 설명을 한다.

[0072]

도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 스칸디움 함량에 따른 산화물 반도체 박막의 가시광선영역 (300~700nm)에서의 광투과 스펙트럼을 도시하고 도 4는 스칸디움 함량에 따른 산화물 반도체 박막의 전기저항을 도시한다. 먼저 도 3을 참조하면, 가시광선 영역에서 높은 광투과도(>90%) 를 보이는 것을 확인할 수 있다. 스칸디움의 함량이 증가할수록 광투과도는 증가하는 것을 확인할 수 있다. 한편, 광학 밴드갭 에너지(E_{opt})는 $(ah\nu)^2$ 대 $h\nu$ 의 플롯(plot) 으로부터 선형흡수단(linear absorption edge)을 외삽하여 구할 수 있다(여기서, a는 흡수 계수, h는 플랑크 상수, ν 는 주파수임)(Y.KWON, Y.Li, Y.W.H대 M.Jones, P.H.Holloway, D.P. Norton, Z.V. Park, and S.Li, Appli. Phys. Lett. 84, 2658(2004) 참조). 스칸디움의 함량이 4원자%에서 32원자%로 증가할수록 대응하는 E_{opt}는 3.35eV에서 3.70eV로 증가하였다. E_{opt}의 확장(증가)은 산소공공 및 금속침입형

결함(metal interstitial)에 기원한 얇은 결함 상태를 위한 활성화 에너지의 증가로 이어질 수 있다. 이는 반송자가 전도대로 이동하는 것을 어렵게 한다. 또한 인듐 또는 아연에 비해서 SEP가 상대적으로 낮기 때문에, 스칸디움은 쉽게 이온화되어 산소와 강하게 결합한다. 이는 금속-산소 결합 파괴를 어렵게 하고 반송자로 작용하는 산소공공을 감소시킨다. 이 같은 결과들은 박막에서의 반송자 수의 감소로 이어진다. 결과적으로 스칸디움의 함량이 4원자%에서 32원자%로 증가할 때, 평균 전기저항(ρ)은 도 4에 도시된 바와 같이 3.11×10^{-1} 에서 $2.48 \times 10^5 \Omega$ 으로 증가하였다.

[0073] 도 5는 스칸디움 함량에 따른 산화물 반도체 박막 트랜지스터의 전기적 특성을 도시한다. 스칸디움의 함량이 증가할수록 오프 전류는 감소하고 문턱전압은 양(+)의 영역으로 이동한다. 왜냐하면 스칸디움이 반송자 억제 역할을 하기 때문이다. 전기적 특성 관점에서 스칸디움 함량이 14원자%일 때 최적의 트랜지스터 성능이 측정되었으며, 이때 이동도는 $2.06 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 문턱전압은 4.31V, 온-오프 비는 8.02×10^6 , S-인자는 0.93V/decade였다.

[0074] 이하에서는 스칸디움인듐아연 산화물(ScInZnO)을 박막 트랜지스터에 적용한 구현예를 도면을 참고하여 설명한다.

[0075] 도 6은 본 발명의 일 구현예에 따른 박막 트랜지스터를 도시한 단면도이다. 도 5를 참고하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 박막 트랜지스터는 기판(110) 위에 게이트 전극(124)이 형성되어 있고 게이트 전극(124) 위에 기판 전면을 덮는 게이트 절연막(140)이 형성되어 있다.

[0076] 게이트 절연막(140) 위에는 게이트 전극(124)과 중첩하는 산화물 반도체(154)가 형성되어 있다. 산화물 반도체(154)는 스칸디움(Sn), 인듐(In), 아연(Zn)을 포함하는 스칸디움인듐아연 산화물(ScInZnO)로 만들어진다. 산화물 반도체(154)는 산소 공공(oxygen vacancy)의 개수로 반송자(carrier) 농도를 조절할 수 있는데, 스칸디움은 이온 상태에서 산화력이 강하여 산화시 산소 공공을 감소시킬 수 있으므로 반송자(carrier)의 농도를 용이하게 조절할 수 있다. 또한 스칸디움은 산화되었을 때 대역폭(band gap)이 크므로 오프 상태에서 전도성(conductivity)이 크게 낮아져 누설전류를 낮출 수 있다. 따라서 스칸디움인듐아연 산화물(ScInZnO)이 박막 트랜지스터와 같은 전자 소자에서 반도체로 적용될 때 문턱 전압, 전류 특성, 광학특성 등을 개선할 수 있다.

[0077] 산화물 반도체(154) 위에는 서로 마주하는 소오스 전극(173) 및 드레인 전극(175)이 형성되어 있다. 소오스 전극(173) 및 드레인 전극(175)은 턴온시 산화물 반도체(154)와 전기적으로 연결되어 있다. 이때 박막 트랜지스터의 채널(channel)(Q)은 소오스 전극(173)과 드레인 전극(175) 사이의 산화물 반도체(154)에 형성된다.

[0078] 이하 도 6의 박막 트랜지스터를 제조하는 방법에 대하여 도 7 내지 도 9를 도 6와 함께 참고하여 설명한다.

[0079] 도 7 내지 도 9는 도 6의 박막 트랜지스터를 제조하는 방법을 차례로 보여주는 단면도이다.

[0080] 박막 트랜지스터를 제조하기에 앞서, 먼저 상술한 아연화합물, 인듐화합물 및 스칸디움화합물을 용매에서 혼합하여 스칸디움인듐아연 산화물(ScInZnO)의 전구체 용액을 준비한다. 이 전구체 용액의 pH는 약 1 내지 10일 수 있으며, 이 중에서 약 3.8 내지 4.2일 수 있다. 이때 각 성분을 용매에서 혼합한 후에 전구체 용액을 예컨대 상온(약 25°C) 내지 약 100°C의 온도에서 약 1 내지 100시간 동안 교반할 수 있으며, 이때 교반기를 사용하거나 초음파를 사용할 수 있다. 이와 같이 교반 단계를 수행함으로써 용해성 및 박막 코팅성을 개선할 수 있다. 이어서 약 1 내지 240시간 동안 에이징(aging) 단계를 더 수행할 수 있다. 이와 같이 제조된 전구체 용액은 졸(sol) 형태일 수 있다.

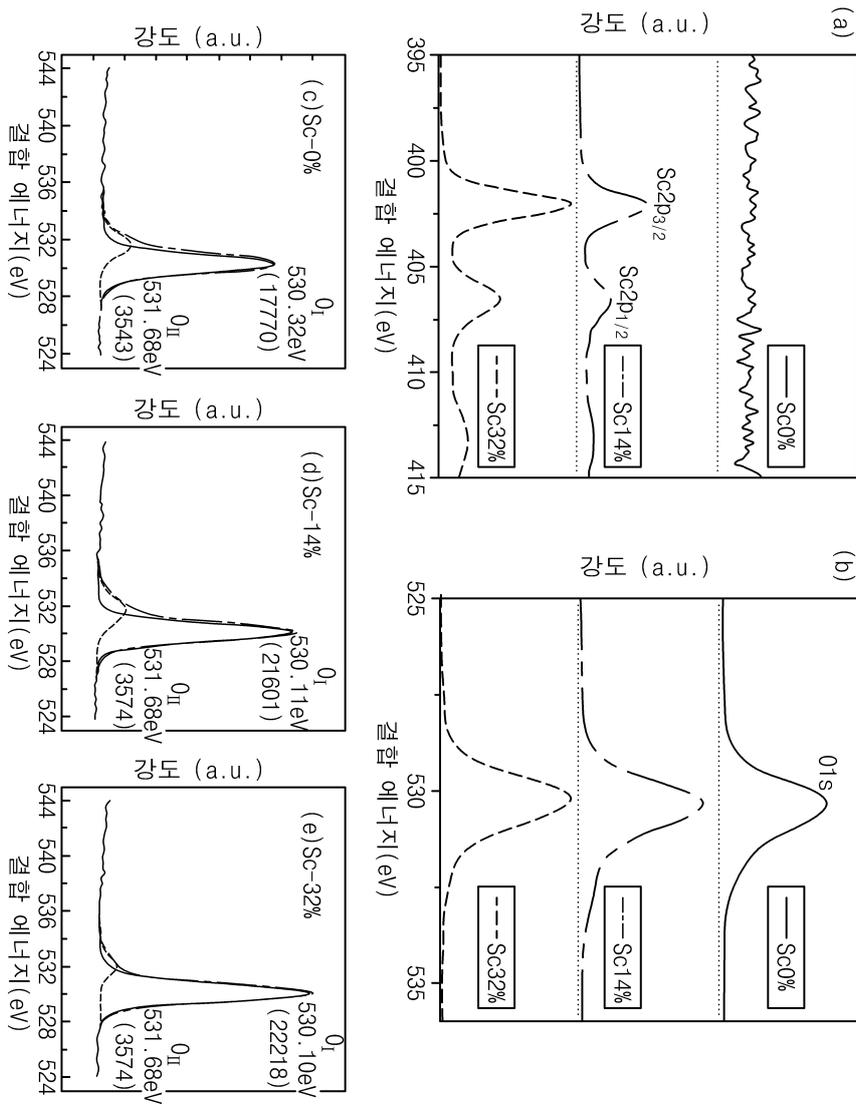
[0081] 도 7을 참고하면, 유리, 규소 또는 플라스틱 따위로 만들어진 기판(110) 위에 도전층을 적층한 후 이를 사진 식각하여 게이트 전극(124)을 형성한다.

[0082] 다음 도 8을 참고하면, 게이트 전극(124) 위에 산화실리콘(SiO₂), 질화실리콘(SiN_x) 또는 유기 절연막 따위를 적층하여 게이트 절연막(140)을 형성한다.

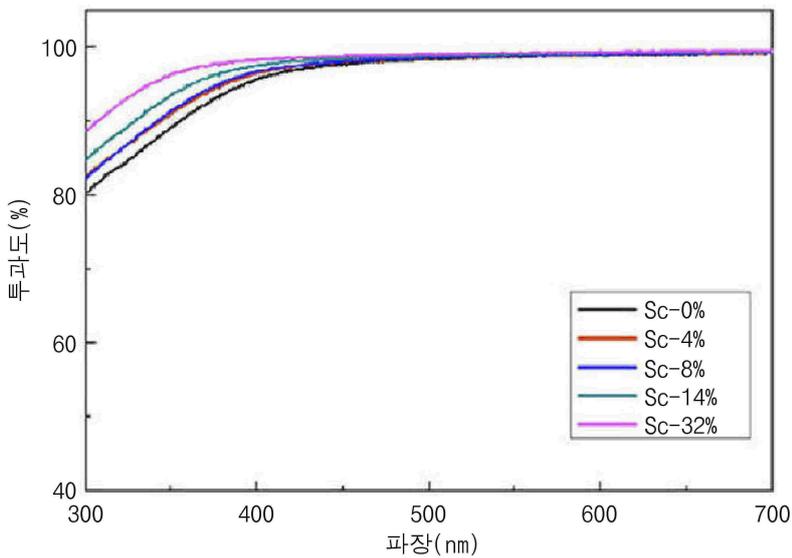
[0083] 다음 도 9를 참고하면, 게이트 절연막(140) 위에 산화물 반도체(154)를 형성한다. 산화물 반도체(154)는 상기 스칸디움인듐아연 산화물(ScInZnO)의 전구체 용액을 스핀 코팅, 슬릿 코팅, 잉크젯 인쇄, 분사(spray), 침지(dipping), 롤-투-롤(roll-to-roll) 또는 나노 임프린트(nano imprint) 등의 방법으로 형성한다.

[0084] 이어서, 상기 전구체 용액을 열처리하여 스칸디움인듐아연 산화물(ScInZnO) 박막으로 성장시킨다. 이 때 열처리는 비교적 낮은 온도에서 선경화(prebake)하여 졸(sol) 상태의 용액을 겔(gel) 상태로 만든 후 고온에서 수

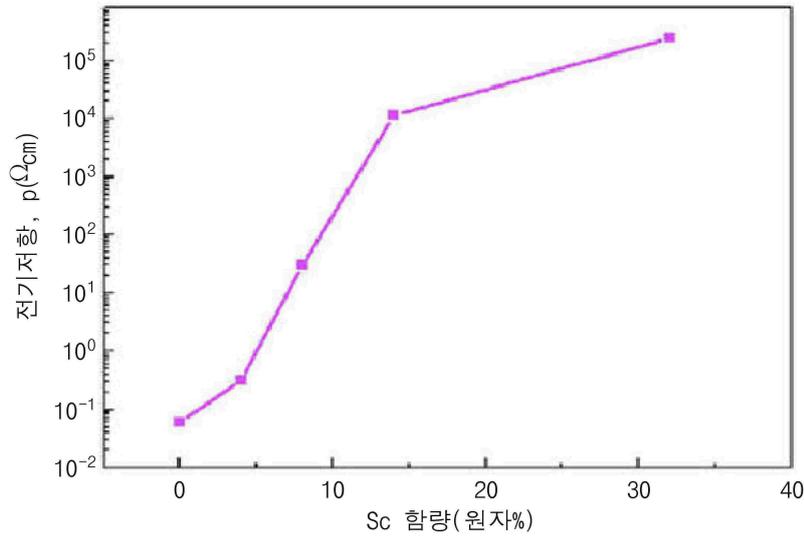
도면2



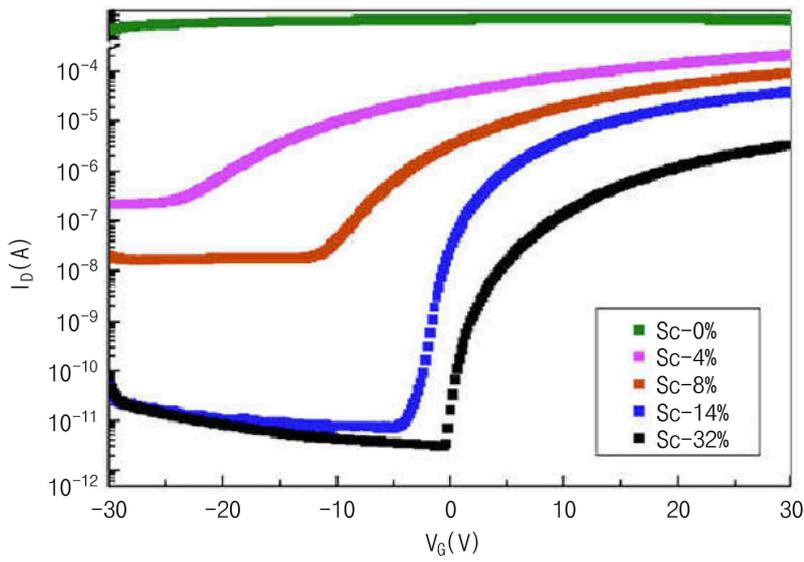
도면3



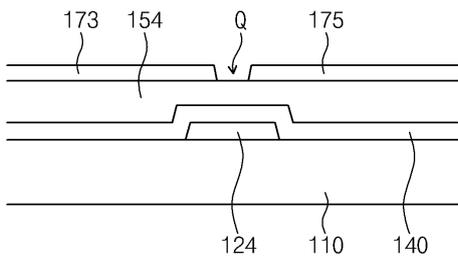
도면4



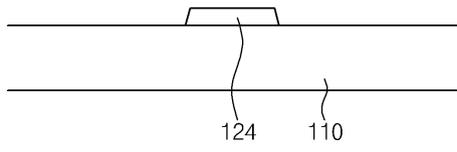
도면5



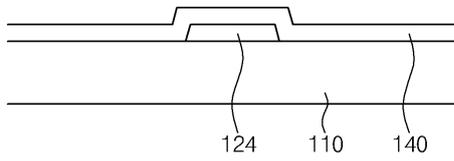
도면6



도면7



도면8



도면9

