



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0116180
(43) 공개일자 2016년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 5/06 (2006.01) C07F 3/00 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C07F 5/06 (2013.01)
C07F 3/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0042514
(22) 출원일자 2015년03월26일
심사청구일자 2015년03월26일

(71) 출원인
주식회사 네페스
충청북도 음성군 삼성면 금일로965번길 105
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경
희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자
허현수
충청북도 청주시 청원구 오창읍 오창중앙로 32
208동 104호 (각리, 중앙하이츠아파트)
신수정
인천광역시 부평구 이규보로 5-5 (십정동)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인세립

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 금속 산화물 전구체 화합물, 이를 포함하는 코팅액 및 이를 사용하여 제작된 산화물 박막 트랜지스터 소자

(57) 요약

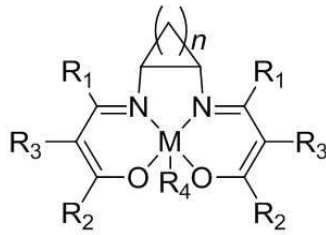
본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물 전구체 화합물과 이를 이용하여 제작한 산화물 박막트랜 (뒷면에 계속)

대표도 - 도7



지스터 소자에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M은 2가 금속 또는 3가 금속이고, n은 1 내지 10으로 상기 화학식 1은 하나 이상의 -CH₂- 결합을 포함하는 지방족 시클로 알케인 또는 바이시클로 알케인을 포함하며, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소(H), C₁-C₆ 선형 알킬 또는 분지형 알킬, C₆-C₁₂ 아릴 및 C₃-C₁₂ 시클로알킬, 시안(CN), 트리플로오로메틸(CF₃), 니트로(NO₂), 카복실산(COOH), 에스테르(COOR₅), 아미노기(NH₂), 디알킬아미노기(N(R₅)₂), 모노알킬아미노기(NHR₅), 히드록시기(OH), 알콕시기(OR₅) 및 아지드(N₃)로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나를 포함하며, R₅는 수소(H), C₁-C₆ 선형 알킬 또는 분지형 알킬로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나를 포함하며, 상기 M이 2가 금속인 경우에는 M과 직접 결합하는 R₄ 치환기는 존재하지 않는다.

(52) CPC특허분류

C07F 5/069 (2013.01)

H01L 29/786 (2013.01)

(72) 발명자

김유경

인천광역시 중구 북성동3가 5-2 한일연립 지하3호

이다해

서울특별시 마포구 마포대로 195 413동 1104호 (아현동, 아현래미안푸르지오아파트)

장진

서울시 서초구 잠원로 88, 302동 908호(잠원동, 신반포7차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10045269

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 산업융합원천기술개발사업

연구과제명 AMOLED TV용 Soluble TFT 및 화소 형성 소재/공정 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경희대 산학협력단

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30

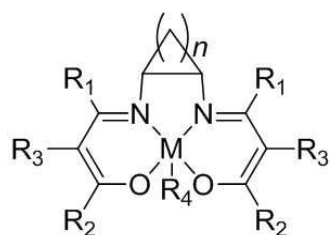
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 금속 산화물 전구체 화합물:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

M은 2가 금속 또는 3가 금속이고,

n은 1 내지 10으로 상기 화학식 1은 하나 이상의 $-CH_2-$ 결합을 포함하는 지방족 시클로 알케인 또는 바이시클로 알케인을 포함하며,

R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소(H), C_1-C_6 선형 알킬 또는 분지형 알킬, C_6-C_{12} 아릴 및 C_3-C_{12} 시클로알킬, 시안(CN), 트리플로오로메틸(CF_3), 니트로(NO_2), 카복실산($COOH$), 에스테르($COOR_5$), 아미노기(NH_2), 디알킬아미노기($N(R_5)_2$), 모노알킬아미노기(NHR_5), 히드록시기(OH), 알콕시기(OR_5) 및 아지드(N_3)로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나를 포함하며, R_5 는 수소(H), C_1-C_6 선형 알킬 또는 분지형 알킬로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나를 포함하며,

상기 M이 2가 금속인 경우에는 M과 직접 결합하는 R_4 치환기는 존재하지 않는다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 M은 3가 금속이며,

상기 M은 알루미늄(Al)인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 전구체 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물 전구체 화합물은 하기 화합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 전구체 화합물.

느 하나를 포함하며,

상기 M이 2가 금속인 경우에는 M과 직접 결합하는 R₂ 치환기는 존재하지 않는다.)

청구항 5

제4항에 있어서,

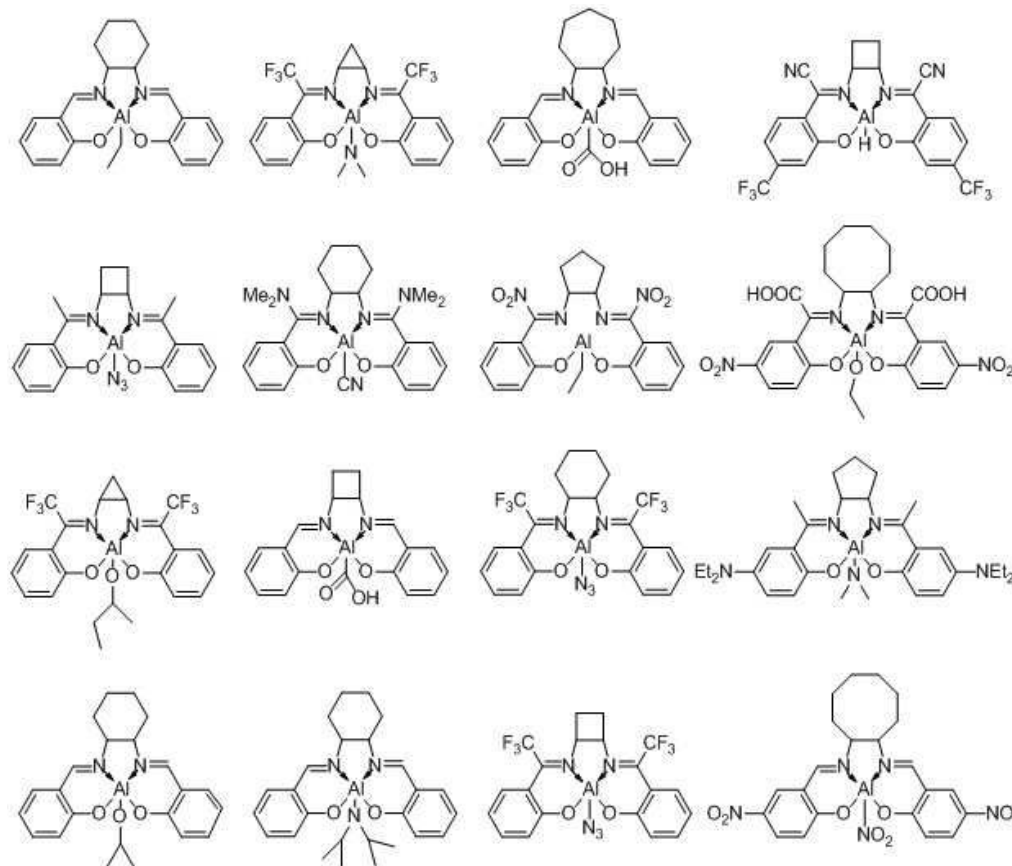
상기 M은 3가 금속이며,

상기 M은 알루미늄(Al)인 것을 특징으로 하는 금속 산화물 전구체 화합물.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 금속 산화물 전구체 화합물은 하기 화합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 산화물 전구체 화합물.



청구항 7

제1항 내지 제6항의 금속 산화물 전구체 화합물들로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 금속 산화물 전구체 화합물;

상기 금속 산화물 전구체 화합물을 용해시키기 위한 용매; 및

용액을 안정시키기 위한 첨가제를 포함하는 코팅액.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 금속 산화물 전구체 화합물은 알루미늄 전구체 화합물이고,

상기 용매는,

메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 이소프로판올(iso-propanol), 프로판올(propanol), 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol), 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol), 2-프로폭시에탄올(2-propoxyethanol), 2-부톡시에탄올(2-butoxyethanol), 아세토나이트릴(acetonitrile), 에틸렌 글라이콜(ethylene glycol), 디메틸 설펍사이드(dimethyl sulfoxide), 디에틸 설파이드(diethyl sulfide), 디부틸 설파이드(dibutyl sulfide), 디부틸 에테르(dibutyl ether), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 톨루엔(toluene), 크실렌(xylene), 헥산(hexane), 헵탄(heptane), 옥탄(octane), 에틸아세테이트(ethylacetate), 부틸아세테이트(buthylacetate), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 아세틸아세톤(acetylacetone), 디메틸아민보란(dimethylamineborane)에테르(ether), 디에틸렌 글리콜 에테르(diethylene glycol ether), 디프로필렌 글리콜디메틸에테르(dipropylene glycol dimethyl ether), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에틸 에테르(diethylene glycol dimethyl ethyl ether), 메틸 메톡시 프로피온산(methyl methoxy propionic acid), 에틸 에톡시 프로피온산(ethyl ethoxy propionic acid) 메틸셀로솔브아세테이트(methyl cellosolve acetate), 에틸셀로솔브아세테이트(ethyl cellosolve acetate), 아세톤(acetone), 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone) 및 디에틸에테르(diethyl ether)로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅액.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 첨가제는,

모노-에탄올 아민(mono-ethanolamine), 디-에탄올아민(di-ethanolamine), 트리-에탄올아민(tri-ethanolamine), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 테트라메틸에틸렌디아민(tetramethylethylenediamine), 다이케톤(diketone) 및 아미노 알코올(amino alcohol)로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅액.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 코팅액은,

상기 용매에 대하여, 상기 금속 산화물 전구체 화합물을 0.1 내지 10 몰 농도로 포함하며,

상기 첨가제를 상기 금속 산화물 전구체 화합물과 비교하여, 동일한 몰수 내지 10배의 몰수로 포함하는 것을 특징으로 하는 코팅액.

청구항 11

게이트 전극과 소스 및 드레인 전극 사이에 배치되어 있는 절연막을 포함하며,

상기 절연막은 상기 제7항의 코팅액을 사용하여 제작된 산화물 박막 트랜지스터 소자.

청구항 12

소스 및 드레인 전극 상부에 배치되어 있는 활성화층을 포함하며,

상기 활성화층은 상기 제7항의 코팅액을 사용하여 제작된 산화물 박막 트랜지스터 소자.

청구항 13

게이트 전극, 상기 게이트 전극 상에 배치된 절연막 및 상기 절연막 상에 배치된 소스 및 드레인 전극을 포함하고,

상기 소스 및 드레인 전극은 상기 제7항의 코팅액을 사용하여 제작된 산화물 박막 트랜지스터 소자.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 금속 산화물 전구체 화합물, 이를 포함하는 코팅액 및 이를 사용하여 제작된 습식 공정 산화물 박막 트랜지스터 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 낮은 공정온도를 가지는 금속 산화물 전구체 화합물, 이를 포

[0001]

합하는 코팅액 및 이를 사용하여 제작된 산화물 박막트랜지스터 소자에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 산화 알루미늄의 일종인 알루미늄(Al_2O_3 , alumina)는 경도가 높고 내마모성, 내열성, 전기절연성이 우수하여 다양한 전자 소자 장치에 폭넓게 사용되는 대표적인 파인세라믹의 일종이다.
- [0003] 현재 산화물 박막트랜지스터(Oxide Thin-Film Transistor)에서 질화실리콘(Si_3N_4), 산화실리콘(SiO_2), 알루미늄(Al_2O_3) 등의 절연막 형성은 화학증착법(CVD)의 진공 증착으로 박막을 형성하고 있으나 점점 평판 디스플레이를 비롯한 전자 소자의 대형화, 대량생산화, 저비용화 등의 요구 등으로 인쇄 및 코팅 용액공정으로 박막 형성을 전환하려는 연구 역시 활발히 진행되고 있다.
- [0004] 습식공정을 이용한 박막 형성에는 최종 박막 형성 화합물의 나노입자가 분산되어 있는 나노-졸(nano-sol) 형태와 최종 화합물의 전구체가 용해되어 있는 졸-겔(sol-gel) 형태의 코팅액으로 크게 나눌 수 있다. 나노-졸을 이용한 습식공정에서는 낮은 분산성을 위해 분산제를 사용하여야 하고, 최종 나노입자의 결정 성장을 위해 고온의 공정온도가 필요하다는 단점이 있다. 고온의 공정온도는 비정형(amorphous) 박막이 필요한 산화물 박막트랜지스터에서 적합하지 않다는 단점 역시 존재한다.
- [0005] 졸-겔 형태의 코팅용액은 인쇄 및 코팅 후 열처리 과정을 통해 최종 화합물 박막이 형성되는 방법으로 화학적으로 불안정한 전구체나 용매와의 반응성이 높은 전구체는 사용에 제약이 있다. 뿐만 아니라 일부 전구체의 경우 박막 형성에 필요한 열처리 온도가 높은 문제점이 있어 효과적인 전구체 선택이 매우 중요하다.
- [0006] 박막 트랜지스터 소자의 절연막용 알루미늄 전구체는 주로 염화알루미늄, 질산알루미늄, 알루미늄산, 알루미늄 알콕사이드(alkoxide)가 사용되나 알루미늄산이나 알루미늄 알콕사이드는 유기 용매에서 용해도가 좋지 않을 뿐만 아니라 용액공정용 졸-겔 형태의 코팅 용액에서 최종화합물의 침전이 쉽게 된다는 단점이 있다.
- [0007] 뿐만 아니라 염화알루미늄의 경우 용액공정용 용액을 이용하여 박막 형성 후 열처리 과정에서 염소이온이 충분히 제거가 되지 않는다. 이러한 미량의 잔존 염소이온은 주위를 쉽게 부식시킬 뿐만 아니라 박막 내 홀이 생겨 전기적인 특성을 저하시키는 문제점이 있다.
- [0008] 기존 기술로는 염화금속염 전구체를 이용한 금속산화물 박막 제조에 대한 기술이 존재한다. 이 기술은 염화금속염을 유기용매에 용해한 후 잉크젯 프린팅 혹은 스핀코팅 방법으로 박막 형성 후 열적 어닐링 방법으로 최종 박막을 형성하는 기술이다. 하기 반응식 1과 같이 열적 어닐링 과정에서 염화수소(HCl) 가스가 발생이 되고 미량의 잔존 염소 가스가 방출이 되지 못할 경우 박막의 전기적인 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0009] [반응식 1]
- [0010]
$$\text{M-Cl}_x + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MO}_x + \text{HCl} \uparrow \quad (\text{M} = \text{metal})$$
- [0011] 알루미늄 전구체 용액을 이용하여 알루미늄 막을 제조하는 습식 공정은 기존의 진공 증착 공정을 대신할 수 있는 매우 효과적인 방법이나, 산화물을 형성하기 위해서는 400°C 이상의 높은 열처리 온도가 필요하다. 알루미늄 막의 공정 온도가 낮을 경우 박막 내에 유기 잔여물로 막의 전기적 특성이 저하될 수 있고, 너무 높을 경우 공정시간과 비용이 증가하는 단점이 있다. 따라서 상기 문제점을 해결하기 위해 염소이온이 존재하지 않고 저온 열처리가 가능한 전구체 및 습식 공정 기술 개발이 요구되는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 미국 공개특허문헌 제US2007-0184576A1호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 염소 이온을 포함하지 않고 낮은 공정 온도를 가지는 금속 산화물 전구체 화합물을 제공하고자 한다.

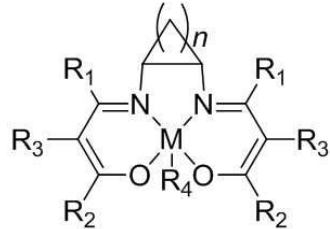
[0014] 또한, 본 발명은 상기 금속 산화물 전구체 화합물을 포함하는 코팅액을 제공하고자 한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 코팅액을 사용하여 제작된 산화물 박막 트랜지스터 소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 금속 산화물 전구체 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0017] [화학식 1]

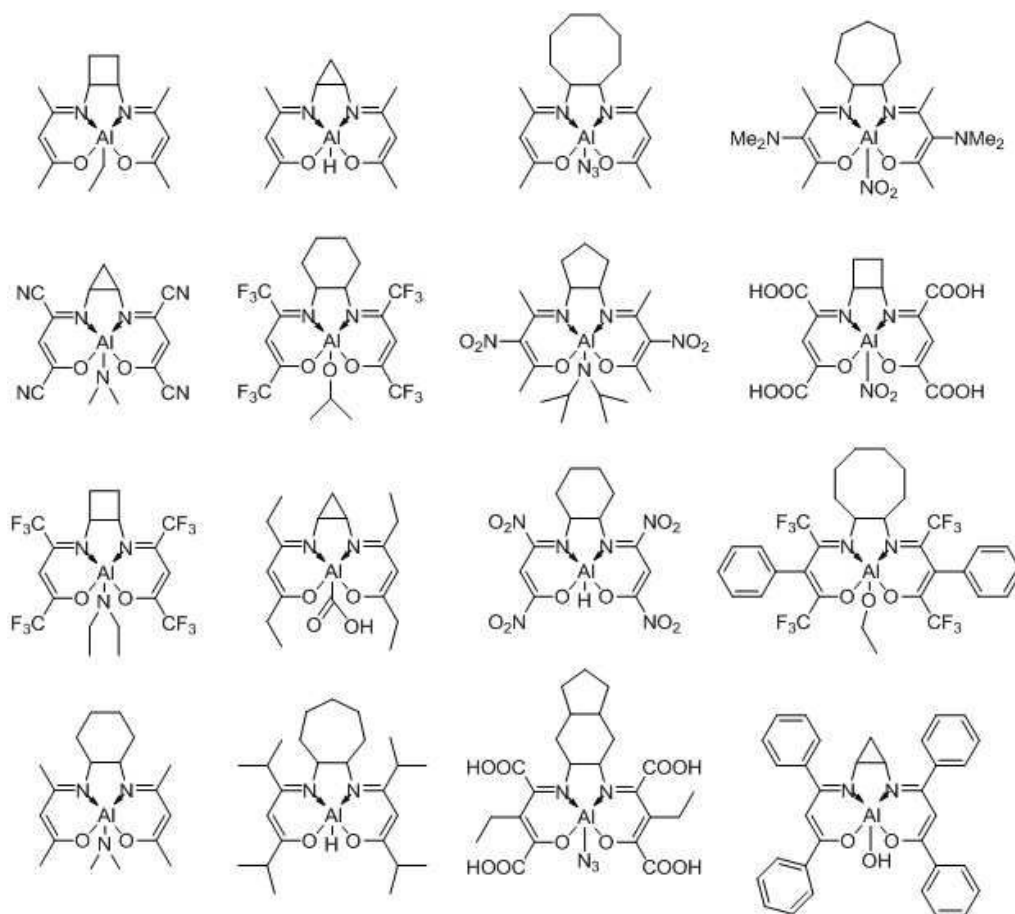


[0018]

[0019] 상기 화학식 1에서, M은 2가 금속 또는 3가 금속이고, n은 1 내지 10으로 상기 화학식 1은 하나 이상의 $-CH_2-$ 결합을 포함하는 지방족 시클로 알케인 또는 바이시클로 알케인을 포함하며, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소(H), C_1-C_6 선형 알킬 또는 분지형 알킬, C_6-C_{12} 아릴 및 C_3-C_{12} 시클로알킬, 시안(CN), 트리플로오로메틸(CF_3), 니트로(NO_2), 카복실산($COOH$), 에스테르($COOR_5$), 아미노기(NH_2), 디알킬아미노기($N(R_5)_2$), 모노알킬아미노기(NHR_5), 히드록시기(OH), 알콕시기(OR_5) 및 아지드(N_3)로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나를 포함하며, R_5 는 수소(H), C_1-C_6 선형 알킬 또는 분지형 알킬로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나를 포함하며, 상기 M이 2가 금속인 경우에는 M과 직접 결합하는 R_4 치환기는 존재하지 않는다.

[0020] 일 실시 예에 있어서, 상기 M은 3가 금속이며, 상기 M은 알루미늄(Al)일 수 있다.

[0021] 일 실시 예에 있어서, 상기 금속 산화물 전구체 화합물은 하기 화합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.



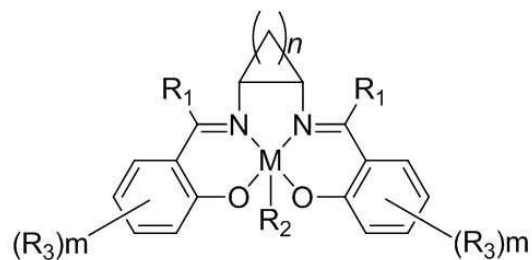
[0022]

[0023]

상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 금속 산화물 전구체 화합물은 하기 화학식 2로 표시된다.

[0024]

[화학식 2]



[0025]

[0026]

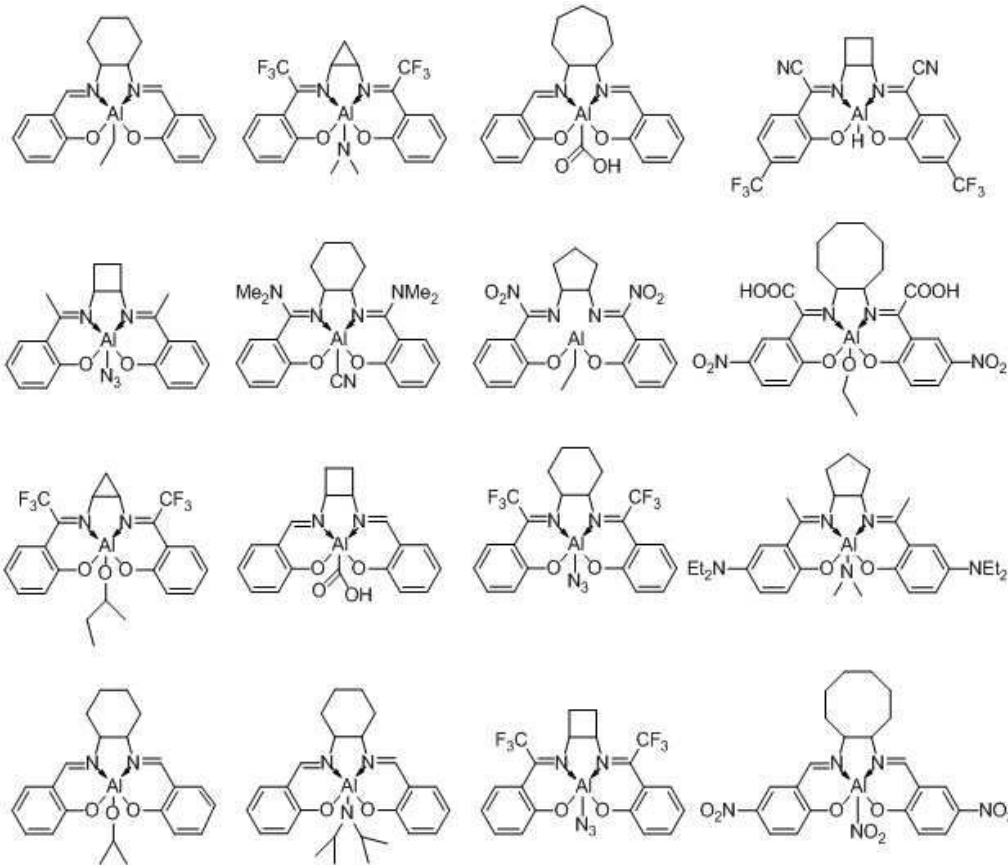
상기 화학식 2에서, M은 2가 금속 또는 3가 금속이고, n은 1 내지 10으로 상기 화학식 2는 하나 이상의 -CH₂-결합을 포함하는 지방족 시클로 알케인 또는 바이시클로 알케인을 포함하며, m은 1 내지 4이며, R₁, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 수소(H), C₁-C₆ 선형 알킬 또는 분지형 알킬, C₆-C₁₂ 아릴 및 C₃-C₁₂ 시클로알킬, 시안(CN), 트리플로오로메틸(CF₃), 니트로(NO₂), 카복실산(COOH), 에스테르(COOR₅), 아미노기(NH₂), 디알킬아미노기(N(R₅)₂), 모노알킬아미노기(NHR₅), 히드록시기(OH), 알콕시기(OR₅) 및 아지드(N₃)로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나를 포함하며, R₅는 수소(H), C₁-C₆ 선형 알킬 또는 분지형 알킬로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나를 포함하며, 상기 M이 2가 금속인 경우에는 M과 직접 결합하는 R₂ 치환기는 존재하지 않는다.

[0027]

일 실시 예에 있어서, 상기 M은 3가 금속이며, 상기 M은 알루미늄(Al)일 수 있다.

[0028]

일 실시 예에 있어서, 상기 금속 산화물 전구체 화합물은 하기 화합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.



[0029]

[0030]

상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 코팅액은 상기 금속 산화물 전구체 화합물, 상기 금속 산화물 전구체 화합물을 용해시키기 위한 용매 및 용액을 안정시키기 위한 첨가제를 포함한다.

[0031]

일 실시 예에 있어서, 상기 금속 산화물 전구체 화합물은 알루미늄 전구체 화합물이고, 상기 용매는, 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 이소프로판올(iso-propanol), 프로판올(propanol), 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol), 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol), 2-프로폭시에탄올(2-propoxyethanol), 2-부톡시에탄올(2-butoxyethanol), 아세토나이트릴(acetonitrile), 에틸렌 글라이콜(ethylene glycol), 디메틸 설펍사이드(dimethyl sulfoxide), 디에틸 설파이드(diethyl sulfide), 디부틸 설파이드(dibutyl sulfide), 디부틸 에테르(dibutyl ether), 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran), 톨루엔(toluene), 크실렌(xylene), 헥산(hexane), 헵탄(heptane), 옥탄(octane), 에틸아세테이트(ethylacetate), 부틸아세테이트(buthylacetate), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 아세틸아세톤(acetylacetone), 디메틸아민보란(dimethylamineborane), 에테르(ether), 디에틸렌 글리콜 에테르(diethylene glycol ether), 디프로필렌 글리콜디메틸에테르(dipropylene glycol dimethyl ether), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에틸 에테르(diethylene glycol dimethyl ethyl ether), 메틸 메톡시 프로피온산(methyl methoxy propionic acid), 에틸 에톡시 프로피온산(ethyl ethoxy propionic acid), 메틸셀로솔브아세테이트(methyl cellosolve acetate), 에틸셀로솔브아세테이트(ethyl cellosolve acetate), 아세톤(acetone), 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone) 및 디에틸에테르(diethyl ether)로 이루어지는 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0032]

일 실시 예에 있어서, 상기 첨가제는, 모노-에탄올 아민(mono-ethanolamine), 디-에탄올아민(di-ethanolamine), 트리-에탄올아민(tri-ethanolamine), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 테트라메틸에틸렌디아민(tetramethylethylenediamine), 다이케톤(diketone) 및 아미노 알코올(amino alcohol)로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0033]

일 실시 예에 있어서, 상기 코팅액은 상기 용매에 대하여, 상기 금속 산화물 전구체 화합물은 0.1 내지 10 몰 농도로 포함하며, 상기 첨가제는 상기 금속 산화물 전구체 화합물과 비교하여, 동일한 몰수 내지 10배의 몰수로 포함할 수 있다.

[0034]

상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 산화물 박막 트랜지스터 소자는 게이트 전극과 소스 및 드레인 전극 사이에 배치되어 있는 절연막을 포함하며, 상기 절연막은 상기 코팅액을 사용하여 제작된

다.

[0035] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 산화물 박막 트랜지스터 소자는 소스 및 드레인 전극 상부에 배치되어 있는 활성화층을 포함하며, 상기 활성화층은 상기 코팅액을 사용하여 제작된다.

[0036] 상기 다른 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 산화물 박막 트랜지스터 소자는 게이트 전극, 상기 게이트 전극 상에 배치된 절연막 및 상기 절연막 상에 배치된 소스 및 드레인 전극을 포함하고, 상기 소스 및 드레인 전극은 상기 코팅액을 사용하여 제작된다.

발명의 효과

[0037] 본 발명의 일 측면에 따르면 우수한 물성의 전구체를 손쉬운 공정 방법인 습식 공정을 통하여 제조 할 수 있기 때문에 진공 공정에 비해 소자의 제조 비용을 줄일 수 있다.

[0038] 또한, 보다 저온에서 열처리가 가능하므로 유연성이 있는 플라스틱 기판 위에서의 성막이 가능하게 되어 산업적으로 OLED, 플라스틱 TFT-LCD, 전자종이와 같은 플렉시블 디스플레이, 스마트카드와 같은 플렉시블 전자소자를 구현할 수 있다.

[0039] 그리고, 산소와 수분에 취약하지 아니하고 열적으로 안정하여 상온에서 전구체를 다루기 쉽고 여러 가지 유기 용매에 사용 가능하며, 전구체 내에 염소(C1) 음이온이 함유되어 있지 않아 박막 내의 전기적 특성에 영향을 줄 가능성을 줄일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 합성 예 1에 따라 제조된 화합물의 수소 핵자기 공명분광 결과를 나타내는 그래프이다.

도 2는 합성 예 2에 따라 제조된 화합물의 수소 핵자기 공명분광 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3은 합성 예 2에 따라 제조된 화합물의 열중량 분석(TGA) 결과를 나타내는 그래프이다

도 4a, 4b는 염화 알루미늄 전구체를 24시간 동안 상온 보관한 전, 후를 비교한 사진이고, 4c, 4d는 합성 예 2에 따라 제조된 알루미늄 전구체를 24시간동안 상온 보관한 전, 후를 비교한 사진이다.

도 5a, 5b는 비교 예 1에 따라 제조된 염화 알루미늄 전구체 용액을 질소 분위기에서 72시간 상온 보관한 전, 후를 비교한 사진이고, 도 5c, 5d는 실시 예 2에 따라 제조된 알루미늄 전구체 용액을 질소 분위기에서 72시간 상온 보관한 전, 후를 비교한 사진이다

도 6은 실시 예 4에 따라 글라스 기판 위에 알루미늄 박막을 코팅한 사진이다.

도 7은 실시 예 6에 따라 제작된 산화물 박막 트랜지스터 소자의 단면도이다.

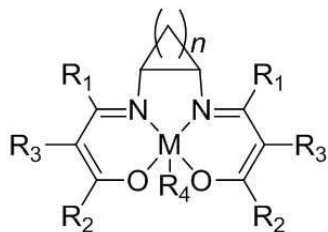
도 8a는 실시 예 6에 따라 제작된 산화물 박막트랜지스터 소자의 전달 특성을 보여주는 전류-전압 그래프이고, 8b는 실시 예 6에 따라 제작된 산화물 박막트랜지스터 소자의 히스테리시스 특성을 보여주는 전류-전압 그래프, 8c는 실시 예 6에 따라 제작된 산화물 박막트랜지스터 소자의 출력 특성을 보여주는 전류-전압 그래프이다.

도 9a는 비교 예 1에 따라 제조된 알루미늄 전구체 코팅 용액을 이용하여 제작된 산화물 박막트랜지스터 소자의 전달 특성을 보여주는 전류-전압 그래프이고, 9b는 비교 예 1에 따라 제조된 알루미늄 전구체 코팅 용액을 이용하여 제작된 산화물 박막트랜지스터 소자의 히스테리시스 특성을 보여주는 전류-전압 그래프이고, 도 9c는 비교 예 1에 따라 제조된 알루미늄 전구체 코팅 용액을 이용하여 제작된 산화물 박막트랜지스터 소자의 출력 특성을 보여주는 전류-전압 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 본 발명의 일 실시 예에 따른 금속 산화물 전구체 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0042] [화학식 1]



[0043]

[0044]

상기 화학식 1에서, M은 2가 금속 또는 3가 금속이고, n은 1 내지 10으로 상기 화학식 1은 하나 이상의 $-\text{CH}_2-$ 결합을 포함하는 지방족 시클로 알케인 또는 바이시클로 알케인을 포함하며, R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소(H), C_1 - C_6 선형 알킬 또는 분지형 알킬, C_6 - C_{12} 아릴 및 C_3 - C_{12} 시클로알킬, 시안(CN), 트리플로오로메틸(CF_3), 니트로(NO_2), 카복실산(COOH), 에스테르(COOR_5), 아미노기(NH_2), 디알킬아미노기($\text{N}(\text{R}_5)_2$), 모노알킬아미노기(NHR_5), 히드록시기(OH), 알콕시기(OR_5) 및 아지드(N_3)로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나를 포함하며, R_5 는 수소(H), C_1 - C_6 선형 알킬 또는 분지형 알킬로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나를 포함하며, 상기 M이 2가 금속인 경우에는 M과 직접 결합하는 R_4 치환기는 존재하지 않는다.

[0045]

상기 화학식 1에서 볼 수 있듯이, 공기 중에서 불안정한 금속염 출발물질에 $\text{O}^-\text{N}^+\text{N}^-\text{O}$ 네자리 결합자리를 가지면서 동시에 키크제이션 결합을 갖고 또한, 화학적으로 안정한 시클로 이민(Imine) 타입의 리간드를 도입함으로써 공기 중에서 안정하고 낮은 분해를 가지는 화합물을 설계할 수 있다. 뿐만 아니라 출발물질로 염소(Cl) 이온이 포함되어 있지 않은 금속 산화물 전구체를 사용함으로써 원하고자 하는 물질을 만든 이후에 염소 기체가 빠져 나오지 못해서 잔류한 염소 기체가 물질의 성질에 영향을 미치는 것을 최소화 할 수 있다.

[0046]

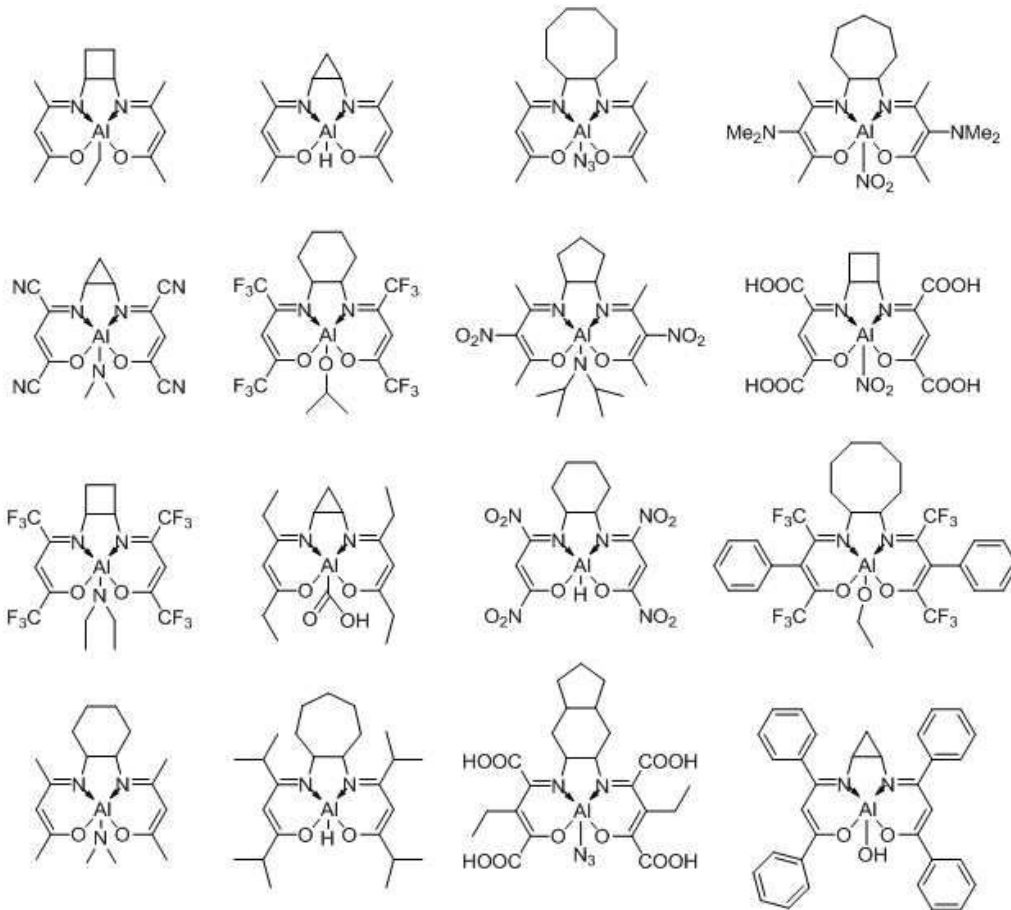
특히, 상기 화학식 1에서 금속 M은 2가 또는 3가의 금속이 될 수 있으며, 3가 금속(M^{3+})의 경우에 산화가에 영향을 미치는 음이온성 치환기는 OH에서 탈수소화된 O^- 치환기 2개와 R_4 치환기 1개의 총 3개의 음이온성 치환기가 될 수 있다. 그러나, M이 2가 금속(M^{2+})인 경우에는 R_4 치환기가 없이 $\text{O}^-\text{N}^+\text{N}^-\text{O}$ 리간드의 O^- 치환기 2개만이 금속의 산화가에 영향을 미치는 음이온성 치환기가 될 수 있다.

[0047]

또한, 금속 산화물 전구체 화합물은 금속이 3가 금속이며, 알루미늄(Al)인 전구체 화합물을 제공할 수 있다. 알루미늄(Al) 출발 물질은 공기 중에서 불안정할 수 있으나, $\text{O}^-\text{N}^+\text{N}^-\text{O}$ 네자리 결합자리를 가지면서 동시에 키크제이션 결합을 가지는 화학적으로 안정한 시클로 이민 타입의 리간드를 도입하여 공기 중에서의 안정성을 도모할 수 있다. 또한, 출발물질로 염소(Cl) 이온이 포함되어 있지 않은 알루미늄 전구체를 사용함으로써 알루미늄 박막 제조 후, 박막 내에 염소(Cl) 이온이 잔존 하지 않게 할 수 있다.

[0048]

그리고, 상기 화학식 1에 의한 금속 산화물 전구체 화합물은 하기 화합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나인 금속 산화물 전구체 화합물일 수 있다.



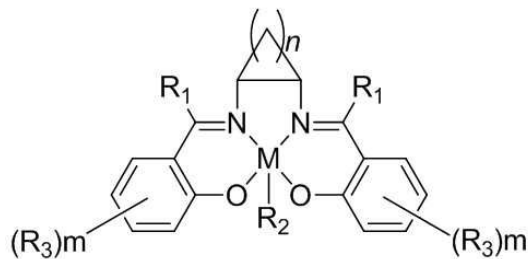
[0049]

[0050]

[0051]

또한, 본 발명의 일 실시 예는 하기 화학식 2로 표시되는 금속 산화물 전구체 화합물을 제공할 수 있다.

[화학식 2]



[0052]

[0053]

상기 화학식 2에서, M은 2가 금속 또는 3가 금속이고, n은 1 내지 10으로 상기 화학식 2는 하나 이상의 -CH₂-결합을 포함하는 지방족 시클로 알케인 또는 바이시클로 알케인을 포함하며, m은 1 내지 4이며, R₁, R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로 수소(H), C₁-C₆ 선형 알킬 또는 분지형 알킬, C₆-C₁₂ 아릴 및 C₃-C₁₂ 시클로알킬, 시안(CN), 트리플로오로메틸(CF₃), 니트로(NO₂), 카복실산(COOH), 에스테르(COOR₅), 아미노기(NH₂), 디알킬아미노기(N(R₅)₂), 모노알킬아미노기(NHR₅), 히드록시기(OH), 알콕시기(OR₅) 및 아지드(N₃)로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나를 포함하며, R₅는 수소(H), C₁-C₆ 선형 알킬 또는 분지형 알킬로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나를 포함하며, 상기 M이 2가 금속인 경우에는 M과 직접 결합하는 R₂ 치환기는 존재하지 않는다.

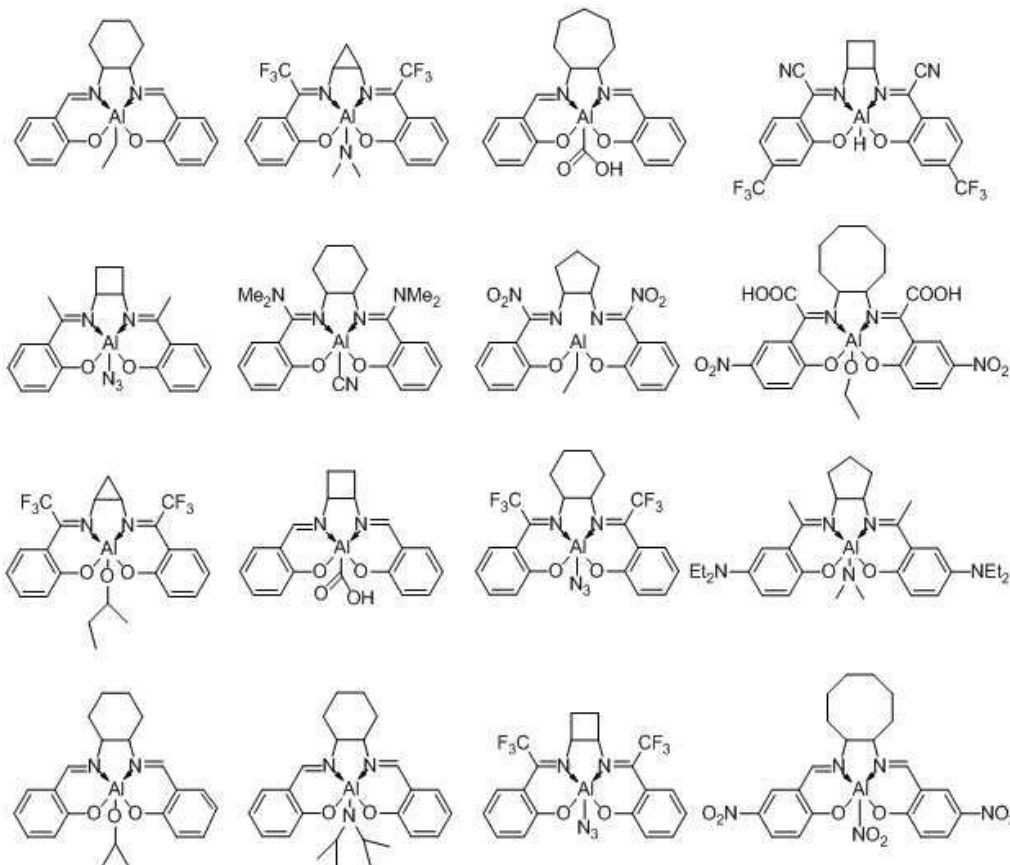
[0054]

전술한 바와 같이, 공기 중에서 불안정한 금속 출발물질에 O⁻N⁻N⁻O 네자리 결합자리를 가지면서 동시에 키크제이션 결합을 갖고 또한, 화학적으로 안정한 시클로 이민(Imine) 타입의 리간드를 도입함으로써 공기 중에서 안정하고 낮은 분해를 가지는 화합물을 설계할 수 있다. 또한, 출발물질로 염소(Cl)이온이 포함되어 있지 않은 금속 산화물 전구체를 사용함으로써 원하고자 하는 물질을 만든 이후에 염소 기체가 제거 되지 못해서 잔류한 염소 기체가 물질의 성질에 미치는 영향을 최소화 할 수 있다.

[0055] 또한, 상기 화학식 2에서 금속 M은 2가 또는 3가의 금속이 될 수 있으며, 3가 금속(M^{3+})의 경우에 산화수에 영향을 미치는 음이온성 치환기는 OH에서 탈수소화된 O^- 치환기 2개와 R_4 치환기 1개의 총 3개의 음이온성 치환기가 될 수 있다. 그러나, M이 2가 금속(M^{2+})인 경우에는 R_4 치환기가 없이 O^- 리간드의 O^- 치환기 2개만이 금속의 산화수에 영향을 미치는 음이온성 치환기가 될 수 있다.

[0056] 그리고, 금속 전구체 화합물의 금속은 3가 금속이며, 알루미늄(Al)인 전구체 화합물을 제공할 수 있다. 알루미늄(Al) 출발 물질은 공기 중에서 불안정할 수 있으나, O^- 네자리 결합자리를 가지면서 동시에 컨쥬게이션 결합을 갖는 화학적으로 안정한 시클로 이민타입의 리간드를 도입하여 공기 중에서의 안정성을 도모할 수 있다. 또한, 출발물질로 염소(Cl) 이온이 포함되어 있지 않은 알루미늄 전구체를 사용함으로써 알루미늄 박막 제조 후, 박막 내에 염소(Cl) 이온이 잔존 하지 않도록 할 수 있다.

[0057] 또한, 상기 화학식 2에 의한 금속 산화물 전구체 화합물은 하기 화합물로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나인 금속 산화물 전구체 화합물일 수 있다.



[0058]

[0059] 또한, 본 발명의 일 실시 예는 상기 금속 산화물 전구체 화합물, 상기 금속 산화물 전구체 화합물을 용해시키기 위한 용매 및 용액을 안정시키기 위한 첨가제를 포함하는 코팅액을 제공할 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 실시 예에 따른 금속 산화물 전구체 화합물이 코팅액에 사용되는 경우, 특히 전자 소자에 사용되는 코팅액에 사용되는 경우에는 화학적으로 안정된 코팅액을 제조할 수 있으며, 기존의 진공 공정에 비해서 소자의 제조 비용을 감소시키는 효과가 있을 수 있다. 또한, 저온 열처리가 가능하기 때문에 유연성 있는 플라스틱 기판 위에서의 성막이 가능하게 되어 산업적으로도 OLED, 플라스틱 TFT-LCD, 전자종이와 같은 플렉서블 디스플레이 및 스마트 카드와 같은 플렉서블 전기 소자를 구현할 수 있다. 그리고, 산소와 수분에 강하고 열적으로 안정하기 때문에 상온에서 전구체를 다루기 용이하고 여러 가지 유기 용매에 사용할 수 있다. 게다가 전구체 내에 염소(Cl) 음이온이 함유되어 있지 않아 박막내의 전기적 특성에 영향을 미칠 가능성이 감소할 수 있다.

[0061] 그리고, 금속 산화물 전구체 화합물로는 특별히 한정이 있는 것은 아니나, 예를 들어, 금속으로 알루미늄(Al)을 사용하는 알루미늄 전구체 화합물이 사용되어 글라스 기판 위에 알루미늄 박막을 입히는 코팅액으로 사용될 수 있다.

- [0062] 용매로는 금속 산화물 전구체 화합물을 용해시킬 수 있는 것으로서, 그 종류에 특별히 한정된 것은 아니나, 예를 들어, 메탄올(methanol), 에탄올(ethanol), 이소프로판올(iso-propanol), 프로판올(propanol), 2-메톡시에탄올(2-methoxyethanol), 2-에톡시에탄올(2-ethoxyethanol), 2-프로폭시에탄올(2-propoxyethanol), 2-부톡시에탄올(2-butoxyethanol), 아세토나이트릴(acetonitrile), 에틸렌 글라이콜(ethylene glycol), 디메틸 설펜사이드(dimethyl sulfoxide), 디에틸 설펜사이드(diethyl sulfide), 디부틸 설펜사이드(dibutyl sulfide), 디부틸 에테르(dibutyl ether), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 톨루엔(toluene), 크실렌(xylene), 헥산(hexane), 헵탄(heptane), 옥탄(octane), 에틸아세테이트(ethylacetate), 부틸아세테이트(buthylacetate), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide), 아세틸아세톤(acetylacetone), 디메틸아민보란(dimethylamineborane), 에테르(ether), 디에틸렌 글리콜 에테르(diethylene glycol ether), 디프로필렌 글리콜 디메틸 에틸 에테르(dipropylene glycol dimethyl ether), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에틸 에테르(diethylene glycol dimethyl ethyl ether), 메틸 메톡시 프로피온산(methyl methoxy propionic acid), 에틸 에톡시 프로피온산(ethyl ethoxy propionic acid), 메틸셀로솔브아세테이트(methyl cellosolve acetate), 에틸셀로솔브아세테이트(ethyl cellosolve acetate), 아세톤(acetone), 메틸이소부틸케톤(methyl isobutyl ketone) 및 디에틸에테르(diethyl ether)로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으며, 즉, 어느 하나의 용매만을 포함하거나 2이상의 용매를 포함하는 혼합 용매일 수 있다.
- [0063] 첨가제는 코팅액에 졸 안정화 효과를 가져다 줄 수 있는 것으로, 그 종류에는 특별히 한정된 것은 아니나, 예를 들어, 모노-에탄올 아민(mono-ethanolamine), 디-에탄올아민(di-ethanolamine), 트리-에탄올아민(tri-ethanolamine), 에틸렌디아민(ethylenediamine), 테트라메틸에틸렌디아민(tetramethylethylenediamine), 다이케톤(diketone) 및 아미노 알코올(amino alcohol)로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0064] 또한, 상기 코팅액은 상기 용매에 대하여, 상기 금속 산화물 전구체 화합물을 0.1 내지 10 몰 농도로 포함하며, 상기 첨가제를 상기 금속 산화물 전구체 화합물과 비교하여, 동일한 몰수 내지 10배의 몰수로 포함할 수 있는데 첨가제가 금속 산화물 전구체 화합물과 동일한 몰수보다 적게 첨가되는 경우에는 졸 안정화 효과를 기대할 수 없고, 금속 산화물 전구체 화합물의 10배 보다 많은 몰수가 사용되는 경우에는 박막 형성 시 코팅액을 통해 얻고자 하는 효과를 얻을 수 없다.
- [0065] 또한, 본 발명의 일 실시 예는 상기 전구체 화합물 및 이를 이용한 코팅액을 절연막 재료로서 채용하고 있는 산화물 박막트랜지스터를 제공할 수 있다. 즉, 게이트 전극과 활성 반도체 층 사이에 구비되어 있는 절연막을 포함하고 있는 산화물 박막트랜지스터를 제공할 수 있다.
- [0066] 또한, 본 발명의 일 실시 예는 상기 전구체 화합물 및 이를 이용한 코팅액을 활성화층 재료로서 채용하고 있는 산화물 박막트랜지스터를 제공할 수 있다. 즉, 소스 및 드레인 전극 상부에 배치되어 있는 활성화층을 포함하고 있는 산화물 박막트랜지스터를 제공할 수 있다.
- [0067] 또한, 본 발명의 일 실시 예는 상기 전구체 화합물 및 이를 이용한 코팅액을 소스 및 드레인 전극 재료로서 채용하고 있는 산화물 박막트랜지스터를 제공할 수 있다. 즉, 게이트 전극, 상기 게이트 전극 상에 배치된 절연막 및 상기 절연막 상에 배치된 소스 및 드레인 전극을 포함하고 있는 산화물 박막트랜지스터를 제공할 수 있다.
- [0068] 즉, 본 발명의 일 실시 예에 따른 상기 금속 산화물 전구체 화합물을 이용하여 금속 산화물을 포함하는 절연막, 활성화층, 소스 및 드레인 전극을 형성할 수 있다.
- [0069] 이하 본 발명의 일 실시 예에 따른 산화물 박막트랜지스터의 제조 방법을 살펴보기로 한다.
- [0070] 먼저, 기판을 선택한다. 여기에서 기판으로 통상적인 전기소자에서 사용되는 기판을 사용하는데, 투명성, 표면 평활성, 취급용이성 및 방수성이 우수한 유리기판 또는 플라스틱 기판이 사용될 수 있다. 상기 유리 기판은 실리콘 산화물 또는 실리콘 질화물 등을 포함한 것을 사용할 수 있다.
- [0071] 상기 플라스틱 기판은 절연성 유기물을 포함한 것을 사용할 수 있으며, 상기 절연성 유기물의 구체적인 일례로는 폴리에테르술폰, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르 이미드, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리페닐렌 설펜사이드, 폴리알릴레이트, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 셀룰로오스 트리아세테이트 및 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 등 중에서 선택한 1 종 이상을 사용할 수 있다.
- [0072] 상기 기판 상부에 게이트 전극(Mo)을 증착한 후, 게이트 전극에 게이트 절연막으로 금속 산화물을 진공 증착 또는 습식 코팅하여 절연막을 형성할 수 있다.

[0073] 상기 절연막 물질로서는 특별히 한정이 있는 것은 아니나 알루미늄(Al_2O_3), 지르코늄 옥사이드(ZrO_2), 지르코늄 알루미늄 옥사이드 (ZAO), 하프늄 옥사이드(HfO_2), 실리콘 옥사이드(SiO_2), 실리콘 나이트라이드(Si_3N_4) 등이 사용할 수 있다.

[0074] 본 발명의 일 실시 예에 따른 금속 산화물 전구체 및 이를 이용한 코팅액을 습식 공정으로 절연막으로 사용할 수 있다. 습식 공정에 의해 생성된 절연막의 두께는 $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ 이며, 이 범위 내에서는 소자의 전기적 신뢰성이 좋다.

[0075] 상기 절연막 상부에 소스 전극 및 드레인 전극을 형성하기 위하여 진공 증착 또는 습식 코팅하여 전극을 형성할 수 있다. 소스 전극 및 드레인 전극은 Au, Pd, Pt, Ni, Rh, Ru, Ir, Os, Al-Nd 합금, Mo-W 합금, 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO), 산화인듐아연(IZO), 산화안티몬주석(ATO), 산화니켈(NiO), Ag_2O , $\text{In}_2\text{O}_3\text{-Ag}_2\text{O}$, CuAlO_2 , SrCu_2O_2 및 Zr으로 도핑된 ZnO 중에서 선택한 1 종 이상을 포함한 것을 사용할 수 있다.

[0076] 상기 소스 전극 및 드레인 전극 상부에 활성화층(Active layer)을 형성함으로써, 산화물 박막 트랜지스터 소자가 완성 될 수 있다. 활성화층은 산화인듐주석(ITO), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO), 산화인듐아연(IZO), 산화안티몬주석(ATO), 산화인듐아연(IZO), 산화아연주석(ZTO), 산화인듐갈륨(IGO), 산화인듐알루미늄(IAO), 산화인듐아연주석(IZTO), 산화인듐갈륨아연(IGZO)을 사용할 수 있다.

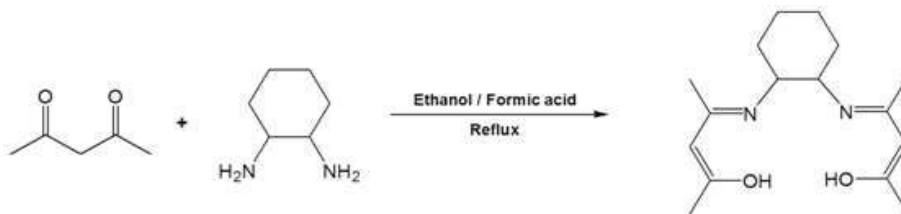
[0077] 다음은 본 발명의 일 실시 예에 따른 금속 산화물 전구체 화합물 실제로 합성한 예이다. 본 실시 예에서는 알루미늄 전구체를 제조하기 위한 실험을 실시하였으며, 이는 일 실시 예에 불과할 뿐 이로써 권리범위가 이에 한정된다고 볼 것은 아니고 통상의 기술자가 도출할 수 있는 부분까지 권리범위가 미친다고 봄이 타당하다.

[0078] 산화물 반도체 전구체의 제조

[0079] <합성 예 1> 리간드의 제조

[0080] 4,4'-시클로헥산-1,2-디일비스(아잔-1-일-1-일라인데)디펜트-2-엔-2-올 4,4'-cyclohexane-1,2-diylbis(azan-1-yl-1-ylidene)dipent-2-en-2-ol)의 합성

[0081] [반응식 2]



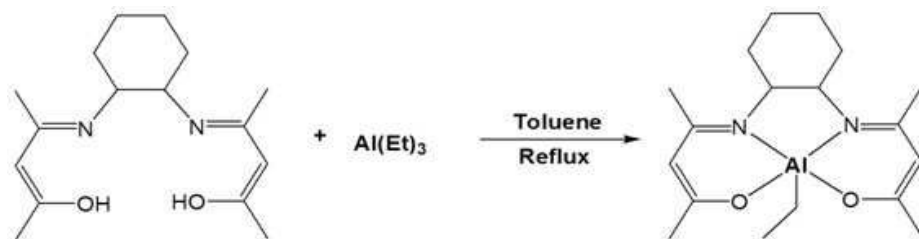
[0082]

[0083] 상기 반응식 2와 같이, 에탄올(ethanol) 200ml에 아세틸아세톤(acetylacetone) (14.4g, 0.14mol)과 1,2-디아미노사이클로헥산(1,2-diaminocyclohexane) (8.0g, 0.07mol)을 첨가하고 질소 분위기를 유지한 상태로 12시간 환류하였다. 그 후 회전식 감압증류기로 용매를 농축한 후 재결정하여 백색 고체를 수율 73.0%(14g)로 얻었다. 결과 값은 하기와 같고 이를 도 1에 도시하였다. ^1H NMR(CDCl_3 , 300MHz) : δ 11.16(s, 1H), 11.10(s, 2.5H), 5.01(s, 1H), 4.89(s, 2.5H), 3.68-3.61(m, 1H), 3.26-3.17(m, 2.5H), 2.0(s, 4.4H), 1.98(s, 7.3H), 1.91(s, 3.6H), 1.83(s, 8.7H), 1.77-1.62(m, 5H), 1.47-1.26(m, 6H).

[0084] <합성 예 2> 알루미늄 전구체의 제조

[0085] 에틸-비스(아세틸아세톤)-프로판-1,2-디이미노싸이클로헥산-알루미늄(III) (ethyl-(bis(acetylacetone)-propane-1,2-diiminocyclohexane-aluminium(III))의 제조

[0086] [반응식 3]



[0087]

[0088] 상기 반응식 3과 같이, 톨루엔(toluene) 200ml에 4,4'-cyclohexane-1,2-diylbis(azan-1-yl-1-ylidene)dipent-2-en-2-ol (12.8g, 0.0459mol)과 트리에틸알루미늄(triethylaluminum) (5.24g, 0.0459mol)을 첨가하고 질소 분위기를 유지한 상태로 12시간 환류하였다. 그 후 용매를 농축한 후 미색 고체를 수율 86%(11g)로 얻었다. 결과 값은 하기와 같고 이를 도 2에 도시하였다. ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz): δ 5.00(s, 2H), 3.52-3.41 (m, 2H), 2.00(s, 6H), 1.98(s, 6H), 1.21(t, 3H), -0.18(q, 2H).

[0089] <실시 예 1> 공기 중 안정성 관찰

[0090] 본 발명에 따른 합성 예 2에서 제조된 알루미늄나 전구체를 염화 알루미늄과 각 각 살레에 담아 24시간 동안 공기 중에서의 안정성을 관찰하였고, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에 나타낸 바와 같이 (a)와 (b)는 염화 알루미늄을 공기 중에서 24시간 두었을 때 흰색 고체에서 회색 고체로 변한 것을 확인할 수 있고 이에 따라 염화 알루미늄은 공기 중에서 안정하지 못하다는 것을 알 수 있다. 반면 합성 예 2에서 제조된 (c)와 (d)는 알루미늄나 전구체 화합물이 공기 중에서 24시간 동안 아무런 변화가 없다는 것을 알 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 합성 예 2와 염화 알루미늄 전구체와 비교하였을 때 공기 중에서 더 안정하다는 것을 확인할 수 있다.

[0091] <실시 예 2> 알루미늄나 전구체 코팅 용액의 제조

[0092] 알루미늄나 전구체 코팅 용액을 제조하기 위해, 금속 산화물 전구체로는 합성 예 2의 화합물을 코팅 용액으로 제조하였고 전구체의 용해를 위한 용매로 톨루엔(toluene)을 이용하였다.

[0093] 알루미늄나 막의 형성을 위하여, 용매 25ml에 상기 금속 산화물 전구체를 0.2M이 되도록 첨가한 후, 상온에서 30분간 교반 후 필터하여 알루미늄나 전구체 코팅 용액을 제조하였다.

[0094] <비교 예 1> 알루미늄나 전구체 코팅 용액의 제조

[0095] 알루미늄나 전구체 코팅 용액을 제조하기 위해, 금속 산화물 전구체로는 AlCl₃ 화합물을 코팅 용액으로 제조하였고 전구체의 용해를 위한 용매로 톨루엔(toluene)을 이용하였다.

[0096] 알루미늄나 막의 형성을 위하여, 용매 25ml에 상기 금속 산화물 전구체를 0.2M이 되도록 첨가한 후, 상온에서 30분간 교반 후 필터하여 알루미늄나 전구체 코팅 용액을 제조하였다.

[0097] <실시 예 3> 알루미늄나 전구체 코팅 용액의 침전 여부 관찰

[0098] 본 발명에 따른 실시 예 2에서 제조된 알루미늄나 전구체 코팅 용액의 보관 안정성을 확인하기 위하여, 비교 예 1에서 제조된 알루미늄나 전구체 코팅 용액과 각 각 72시간 동안 질소 분위기 하에서 보관하여 안정성을 관찰하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5에서 나타낸 바와 같이, 비교 예 1에서 제조된 알루미늄나 전구체 코팅 용액의 경우는 제조 후 3일이 지난 후 흰색 침전이 생기는 것을 알 수 있으나 실시 예 2에서 제조된 알루미늄나 전구체 코팅 용액에서는 침전물이 생기지 않음을 확인할 수 있다. 이를 통해, 본 발명에 따른 실시 예 2에서 제조된 알루미늄나 전구체 코팅 용액을 상온 보관하였을 때, 72시간 동안 안정하게 보존할 수 있어 제조 후 오랜 기간 보관 할 수 있다는 것을 확인하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0099] <실시 예 4> 알루미늄나 코팅막의 제조

[0100] 본 발명에 따른 실시 예 2에서 제조된 알루미늄나 전구체 코팅 용액을 스핀코팅 방법을 이용하여 박막을 형성하였다. 스핀 코터 위에 깨끗하게 세척한 유리 기판을 올리고 전구체 용액을 고르게 퍼트린다. 열적 어닐링을 통해 용매를 제거한 후, 여러 번 스핀 코팅하여 박막의 두께를 형성한다. 마지막으로 열적 어닐링을 통해 용매 및 유

기물을 완전히 제거하여 알루미늄 박막을 형성한다. 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0101] <실시 예 5> 알루미늄 코팅막의 염소이온 함량 데이터

[0102] 본 발명에 따른 실시 예 2에서 제조된 알루미늄 전구체 코팅 용액을 이용하여 제조된 박막을 이용하여 박막 내의 염소 이온 함량을 측정하기 위해 ED-XRF(Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer)를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

전구체	염소이온 함량(%)
비교 예 1	0.36
실시 예 2	0

[0104] 상기 표 1에서 볼 수 있듯이, 실시 예 2에서 제조된 알루미늄 전구체 코팅 용액을 이용하여 제조된 알루미늄 코팅막은 염소이온이 0%로 존재하지 않는 것을 알 수 있으나 비교 예 1에서 제조된 알루미늄 전구체 코팅 용액을 이용하여 제조된 알루미늄 코팅막은 0.36% 염소이온이 존재하였다. 이러한 염소이온의 존재는 최종 결과물의 질적 저하를 초래할 수 있기 때문에 본 발명의 일 실시 예에 따른 알루미늄 전구체를 사용하는 것이 코팅된 박막의 질적 향상을 가져올 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0105] <실시 예 6> 알루미늄 절연막을 사용한 산화물 박막트랜지스터의 제작

[0106] 본 발명에서 합성한 알루미늄 전구체의 특성을 확인하기 위해 테스트 박막트랜지스터를 제작하였다. 제작 순서는 다음과 같다. 도 7과 같이 기판 / Gate 전극 / Gate 절연막 / Source, Drain 전극 / 활성층 순서로 구성되었다.

[0107] 기판으로는 소다라임 유리기판 0.7t를 사용하여 아세톤(acetone)을 이용하여 세척하여 박막 형성을 준비하였다. 그리고 Gate 전극을 형성하기 위해서 스퍼터링으로 몰리브덴(Mo)을 증착하여 게이트 전극을 형성한다. 그 후 상기 게이트 전극 위에, 본 발명에 따른 실시 예 2와 비교 예 1에서 제조된 알루미늄 전구체 코팅용액을 사용하여 게이트 절연막을 형성하였다. 절연막 형성 방법은 게이트 전극이 형성된 기판 위에 스핀코팅을 통하여 코팅하였고, 코팅된 박막은 100℃~250℃의 온도에서 핫 플레이트 위에 신속하게 놓여져 용매를 제거하였다. 상기 과정들은 알루미늄 산화물 층의 적당한 두께를 얻기 위해 5회 반복하여 진행하였으며, 마지막으로 공기 중에서 300℃의 온도로 2시간 동안 열적 어닐링을 통해 알루미늄 박막을 형성하였다.

[0108] 상기 게이트 절연막 위에는 소스 전극 및 드레인 전극으로 인듐아연산화물(IZO) 박막을 형성하였다.

[0109] 또한, 소스 전극 및 드레인 전극 위에 아세토나이트릴(acetonitrile)과 에틸렌글리콜(ethylene glycol)의 혼합 용매에 용해된 인듐아연주석산화물(IZTO) 전구체 용액을 스핀코팅 방법으로 코팅하고, 공기 중에서 300℃ 내지 400℃로 2 시간 동안 열처리하여 활성층을 형성하여 알루미늄 산화물을 이용한 박막트랜지스터가 제작되었다.

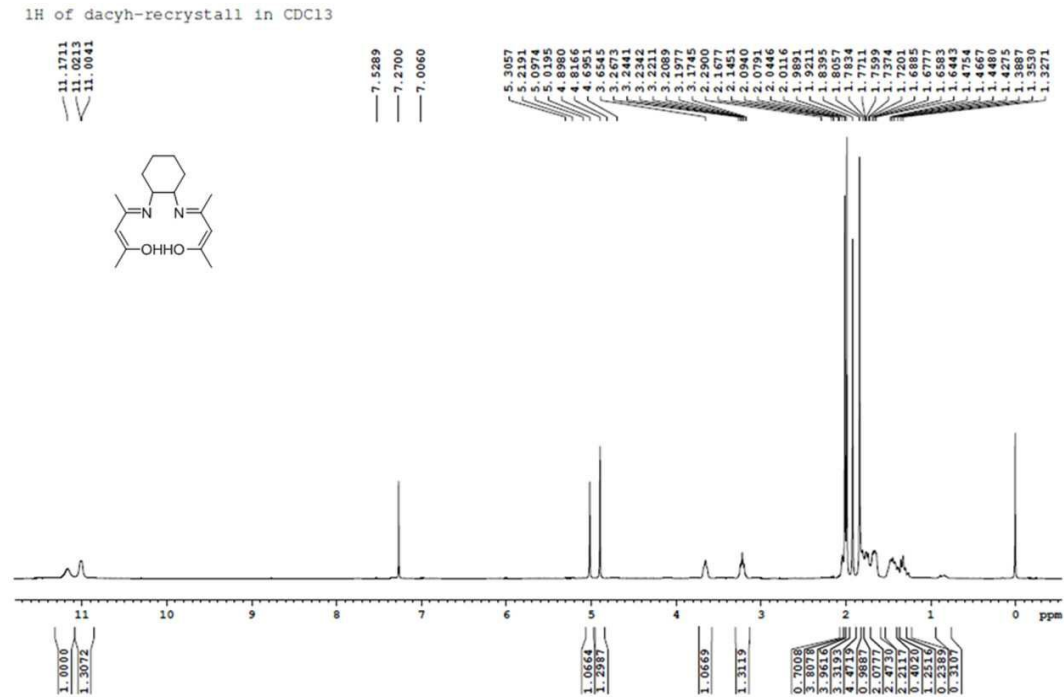
[0110] 도 8a 및 도 9a를 참고하면, 드레인 전압(V_D), 게이트 전압(V_G)이 3V 기준에서 실시 예 6에서 제작된 산화물 박막트랜지스터는 on current가 5.8×10^{-5} A 이고, 비교 예 1에서 제조된 알루미늄 전구체 코팅 용액을 이용하여 제작된 산화물 박막트랜지스터는 1.7×10^{-4} A 로 확인되었으며 비교 예 1에서 제조된 알루미늄 전구체 코팅 용액을 이용하여 제작된 산화물 박막트랜지스터는 높은 on current를 나타낸다. 하지만 이는 도 8b 및 도 9b를 참고하면 비교 예 1에서 제조된 알루미늄 전구체 코팅 용액을 이용하여 제작된 산화물 박막트랜지스터는 순방향, 역방향 게이트 전압 스위프 (sweep) 사이에 반시계 방향 (약 -1.6 V)의 히스테리시스 (hysteresis) 특성을 관찰할 수 있다. 이 결과는 여러 산화물 반도체 박막트랜지스터에서 널리 관찰된 바 있는 게이트 절연막/활성층 계면의 불안정성의 결과로 비교 예 1에서 제조된 알루미늄 전구체 코팅 용액을 이용하여 제작된 산화물 박막트랜지스터에서 나타났으며 이로 인해 on current가 더 높은 결과를 나타내었지만 실제로 이상적인 특성이라고는 할 수 없다. 하지만, 도 8b 에서는 히스테리시스가 없고 턴 온 전압 (turn-on)이 파지티브 (positive) 쪽으로 이동하여 게이트 전압 (V_G) 0 근처에서 턴 온 (turn-on) 되는 결과와 낮은 기류기 (subthreshold swing)를 가지는 우수한 전기적 특성을 나타낸다. 그리고, 도 8c와 9c를 참고하면 실시 예 6에서 제작된 산화물 박막트랜지스터의 출력특성에서는 낮은 드레인 전압(V_D) 범위에서도 전류의 비선형 (non-linear) 현상이 거의 없어 오믹 접촉 (ohmic contact) 특성을 보여줌으로써 전극층에서 활성층으로의 캐리어 주입이 잘 되고 있음을 보여준다. 즉, 실시 예2의 알루미늄 전구체 코팅 용액을 사용하여 전기적 특성이 우수한 박막 트랜지스터 소자 제작이 용이하

다.

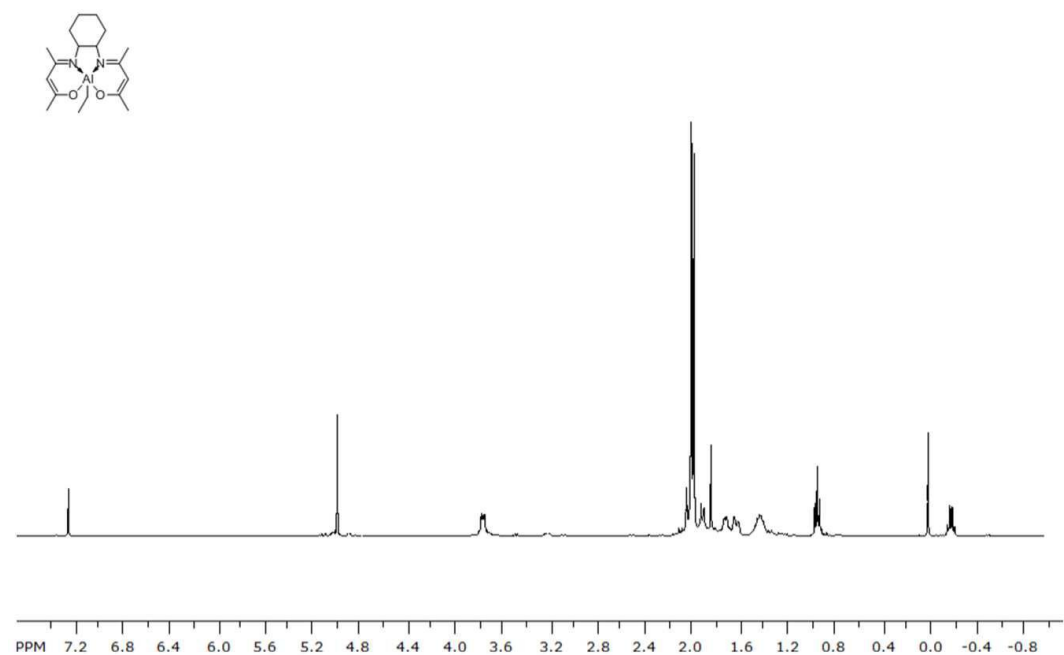
[0111] 상술한 바에 있어서, 본 발명의 예시적인 실시 예들을 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되지 않으며 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 다음에 기재하는 특허청구범위의 개념과 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변경 및 변형이 가능함을 이해할 수 있을 것이다.

도면

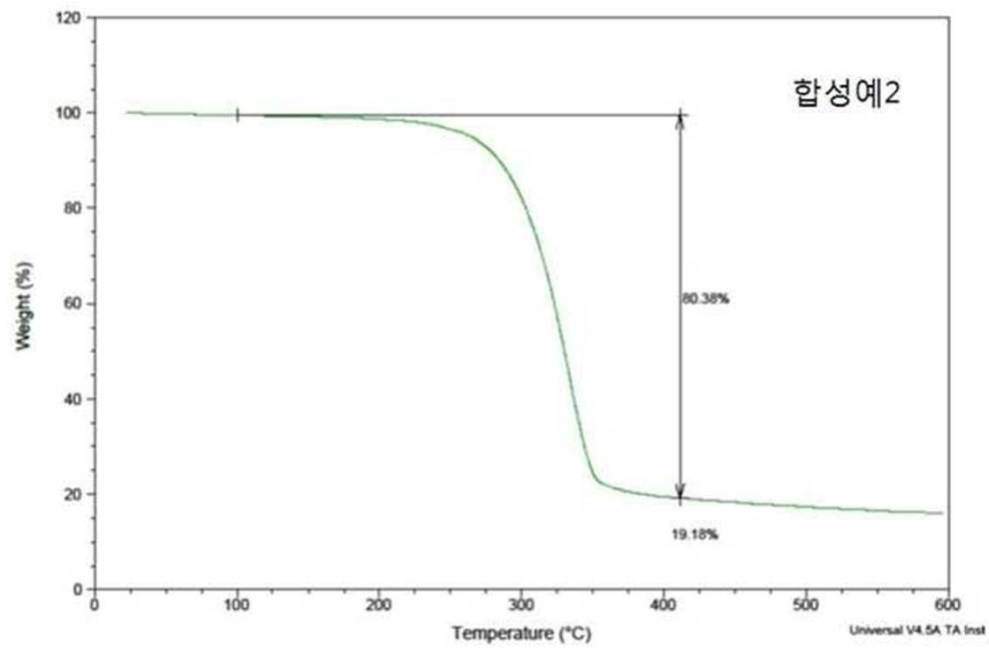
도면1



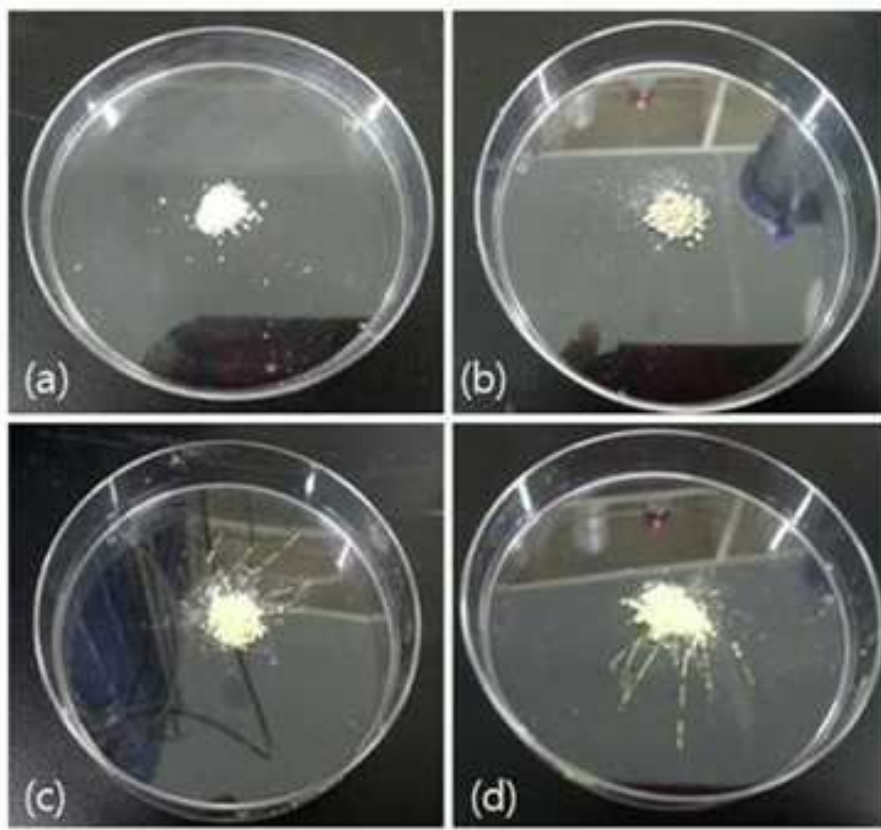
도면2



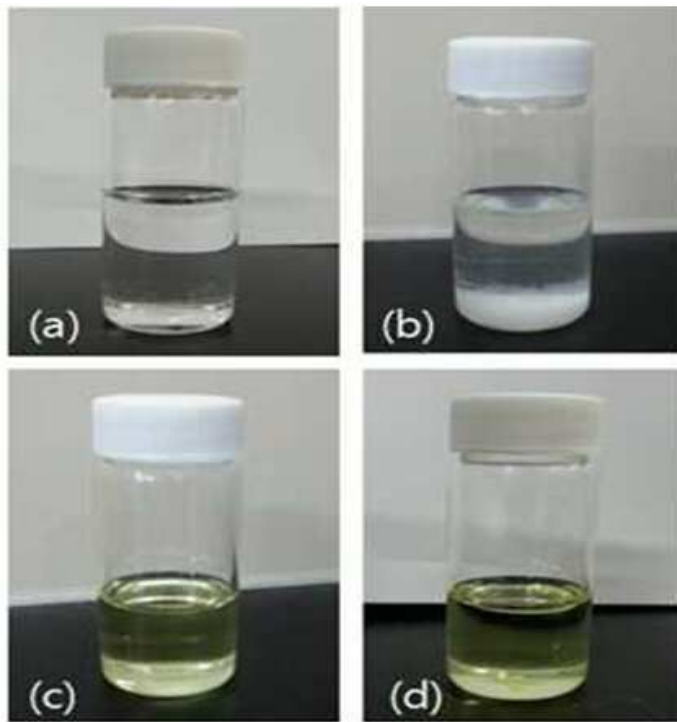
도면3



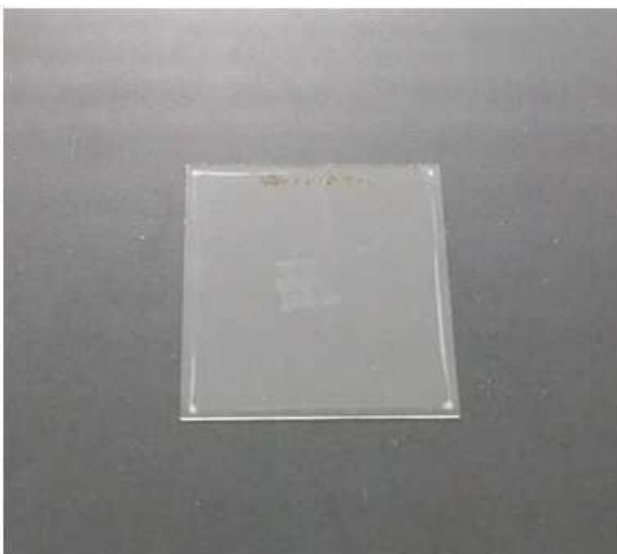
도면4



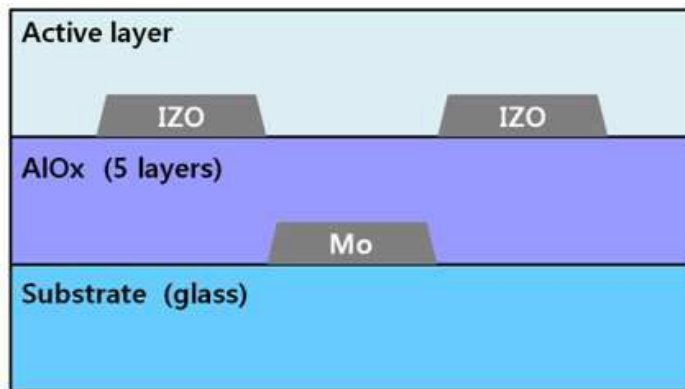
도면5



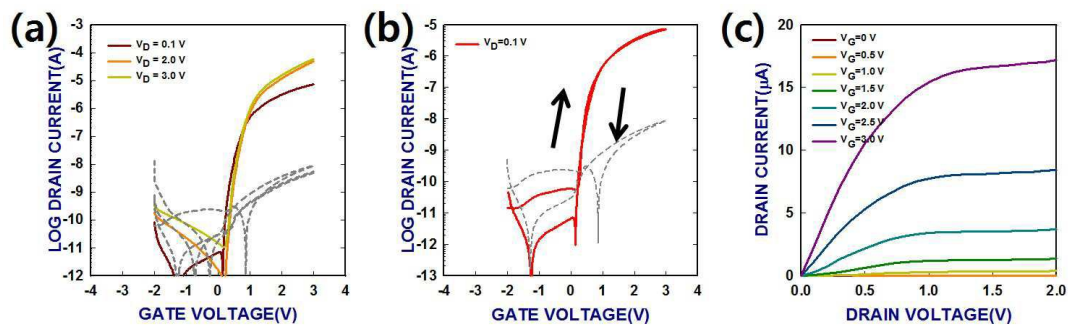
도면6



도면7



도면8



도면9

