



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월26일
(11) 등록번호 10-1840077
(24) 등록일자 2018년03월13일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 18/12 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7022607
(22) 출원일자(국제) 2012년01월27일
심사청구일자 2017년01월25일
(85) 번역문제출일자 2013년08월27일
(65) 공개번호 10-2014-0023277
(43) 공개일자 2014년02월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/023042
(87) 국제공개번호 WO 2012/103528
국제공개일자 2012년08월02일
- (30) 우선권주장
61/462,125 2011년01월28일 미국(US)
61/502,644 2011년06월29일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2010010175 A
US20100258793 A1
- (73) 특허권자
노오쓰웨스턴유니버시티
미합중국60208일리노이에반스톤클라크스트리트633
플렉스테라, 인크.
미국 60077 일리노이주 스코키 스위트 043 라몬
에비뉴 8025
- (72) 발명자
파체티 안토니오
미국 일리노이주 60640 시카고 노쓰 글렌우드 애
비뉴 5412
마크스 토빈 제이
미국 일리노이주 60201 에반스톤 센트랄 파크 애
비뉴 2300
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

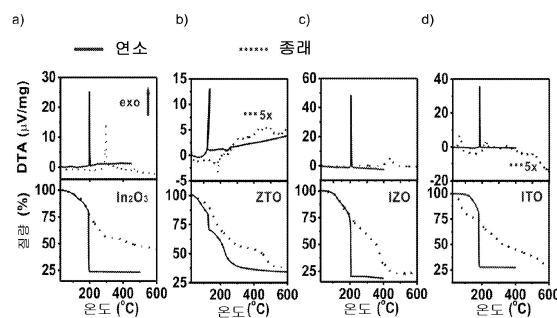
심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 금속 산화물 박막 및 나노물질-유도되는 금속 복합체 박막의 저온 제조 방법

(57) 요약

저온(<400℃)에서의 용액 공정을 통해 금속 산화물 박막 및 나노물질-유도된 금속 복합체 박막을 제조하는 신규 방법이 개시되어 있다. 본 박막은 박막 반도체, 박막 유전체, 또는 박막 도체로서 유용하며, 박막 트랜지스터 및 박막 광기전 장치 같은 반도체 장치 중으로 설치될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

카나트지디스 머큐리 쥬

미국 일리노이주 60092 월메트 센트랄 애비뉴 1523

김명길

미국 일리노이주 60201 에반스톤 그린베이 로드
2540 아파트먼트 에이

시즈 윌리엄 크리스토퍼

미국 일리노이주 60640 시카고 유니트 1더블유 웨
스트 윈드맥 애비뉴 1233

얀 헤

미국 일리노이주 60077 스코키 유니트 211 오크톤
스트리트 4953

시아 유

미국 일리노이주 60077 스코키 유니트 203 매디슨
스트리트 5055

명세서

청구범위

청구항 1

금속 산화물 박막 반도체를 박막 게이트 유전체에 결합시킴을 포함하는, 기판, 박막 게이트 전극, 박막 게이트 유전체, 금속 산화물 박막 반도체, 및 소스 및 드레인 전극을 포함하는 금속 산화물 박막 트랜지스터를 제조하는 방법으로서,

상기 금속 산화물 박막 반도체를 박막 게이트 유전체에 결합시키는 과정이, 박막 게이트 유전체를 반도체 전구체 조성물과 접촉시키고, 박막 게이트 유전체와 접촉하는 반도체 전구체 조성물을 250℃ 미만의 온도에서 어닐링시켜 연료와 하나 이상의 산화제 사이에 연소 반응을 개시함으로써, 금속 산화물 박막 반도체를 제공하고 연료를 CO₂, H₂O 및 임의적으로 N₂로 전환시킴을 포함하며,

상기 반도체 전구체 조성물이 용매 또는 용매 혼합물 중에 연료 및 하나 이상의 산화제를 포함하고, 상기 연료 및/또는 하나 이상의 산화제(들)가 인듐을 포함하는 금속 염을 포함하고, 상기 연료 및 하나 이상의 산화제가 금속 산화물 형성 및 연료의 완전한 연소를 허용하는 양으로 존재하는, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 반도체 전구체 조성물이 갈륨 및 연료 음이온 또는 산화성 음이온을 포함하는 금속 염, 및 아연 및 연료 음이온 또는 산화성 음이온을 포함하는 금속 염을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

박막 게이트 유전체를 박막 게이트 전극에 결합시키는 과정이, 상기 박막 게이트 전극을 유전체 전구체 조성물과 접촉시키고, 박막 게이트 전극과 접촉하는 유전체 전구체 조성물을 350℃ 미만의 온도로 어닐링시켜 연료와 하나 이상의 산화제 사이에 연소 반응을 개시함으로써, 금속 산화물 박막 유전체를 제공하고 연료를 CO₂, H₂O 및 임의적으로 N₂로 전환시킴을 포함하며,

상기 유전체 전구체 조성물이 용매 또는 용매 혼합물 중에 연료 및 하나 이상의 산화제를 포함하고, 상기 연료 및/또는 하나 이상의 산화제(들)가 알루미늄 또는 세륨을 포함하는 금속 염을 포함하고, 상기 연료 및 하나 이상의 산화제가 금속 산화물 형성 및 연료의 완전한 연소를 허용하는 양으로 존재하는, 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 방법이 상기 박막 게이트 전극을 기판에 결합시킴을 추가로 포함하고, 상기 박막 게이트 전극을 기판에 결합시키는 과정이, 상기 기판을 도체 전구체 조성물과 접촉시키고, 기판과 접촉하는 도체 전구체 조성물을 350℃ 미만의 온도로 어닐링시켜 연료와 하나 이상의 산화제 사이에 연소 반응을 개시함으로써, 금속 산화물 박막 도체를 제공하고 연료를 CO₂, H₂O 및 임의적으로 N₂로 전환시킴을 포함하며,

상기 도체 전구체 조성물이 용매 또는 용매 혼합물 중에 연료 및 하나 이상의 산화제를 포함하고, 상기 연료 및/또는 하나 이상의 산화제(들)가 금속 염을 포함하고, 상기 연료 및 하나 이상의 산화제가 금속 산화물 형성 및 연료의 완전한 연소를 허용하는 양으로 존재하는, 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

박막 게이트 전극을 가요성 기판에 결합시키는, 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

하나 이상의 산화제 각각이 산, 산화성 음이온을 포함하는 금속 염 및 무기 산화성 시약으로부터 선택되는, 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

하나 이상의 산화제 각각이 나이트레이트, 퍼클로레이트, 클로레이트, 하이포클로라이트, 아자이드, 퍼옥사이드, 슈퍼옥사이드, 고가(high-valent) 옥사이드, N-옥사이드, 퍼설페이트, 다이나이트라마이드, 나이트로사이아나마이드, 나이트로아릴카복실레이트, 테트라졸레이트 및 이들의 수화물로부터 선택되는, 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

연료가 아세틸아세톤, $\text{CF}_3\text{COCH}_2\text{COCF}_3$, $\text{CH}_3\text{COCHFCOCH}_3$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(=\text{NH})\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NH})\text{CHFC}(=\text{NH})\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(=\text{NCH}_3)\text{CF}_3$, $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NCH}_3)\text{CHFC}(=\text{NCH}_3)\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NH})\text{CHFC}(=\text{NCH}_3)\text{CH}_3$, $\text{Ph}_2\text{POCH}_2\text{COCH}_3$, 우레아, N-메틸우레아, 나이트로메테인 및 말론산 무수물로부터 선택되는 유기 화합물인, 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

연료가 아세틸아세톤인, 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

연료가 아세틸아세톤에이트, 시트레이트, 옥살레이트, 아스코르베이트 및 스테아레이트로부터 선택된 유기 음이온을 포함하는 금속 또는 암모늄 염인, 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

반도체 전구체 조성물이 염기를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

용매 또는 용매 혼합물이 알콕시알콜을 포함하는, 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

접촉 단계가 회전-코팅, 슬롯-코팅, 블레이드 코팅, 분무-코팅 또는 인쇄에 의해 수행되는, 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

어닐링 단계가 200℃ 미만의 온도에서 수행되는, 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

어닐링 단계가 150℃ 미만의 온도에서 수행되는, 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

청구항 72

삭제

청구항 73

삭제

청구항 74

삭제

청구항 75

삭제

청구항 76

삭제

청구항 77

삭제

청구항 78

삭제

청구항 79

삭제

청구항 80

삭제

청구항 81

삭제

청구항 82

삭제

청구항 83

삭제

청구항 84

삭제

청구항 85

삭제

청구항 86

삭제

청구항 87

삭제

청구항 88

삭제

청구항 89

삭제

청구항 90

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 산화물 박막 및 나노물질-유도되는 금속 복합체 박막의 저온 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 매크로전자(macroelectronics)에 대한 최근의 연구 노력은 투명한 가요성 평면 패널 디스플레이, 태양 전지 및 대규모 센서 어레이 같은 혁명적인 용도를 약속한다. 이러한 기능을 달성하기 위하여 대두되는 물질은 유기 반도체, 탄소계 반도체 및 다양한 무기 나노물질을 포함한다. 그러나, 금속 산화물 전자 기술은 현재 우위를 점하고 있는 수소화된 비정질 규소(a-Si:H) 기술(전자 이동도 약 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$)과 비교할 때 대규모 양립성 및 인상적인 장치 성능(전자 이동도 약 $100\text{cm}^2/\text{Vs}$ 이하)이 입증되어 아마도 가장 큰 가능성을 보유한다. 이들 전도 유망한 특성은 비용이 저렴하고 처리량이 높은 용액-가공과 양립가능한 가요성 플라스틱 기관 상에서 산화물 전자

제품을 제조하고자 하는 노력을 촉발시켰다.

[0003] 이러한 가능성에도 불구하고, 금속 산화물 전자 제품의 용액 가공은 전형적으로 높은 어닐링 온도(예를 들어, $T_{\text{어닐링}} \geq 400^\circ\text{C}$)를 필요로 한다. 예를 들어, 종래의 졸-겔 접근법에서는, 염기[전형적으로는 촉매 같은 브론스테드(Bronsted) 염기] 및 유기 안정화제(예를 들어, 리간드 화합물)와 함께 금속 전구체(예를 들어, 금속 염)를 사용하여 졸 용액을 합성한 다음, 이를 기판 상에 회전 코팅한다. 금속 전구체, 전형적으로는 금속 알콕시화물 또는 금속 염화물은 가수분해 반응 및 중축합 반응을 거쳐 겔을 형성한다. 금속 산화물의 제조는 금속 중심을 옥소(M-O-M) 가교로 연결하여 용액 중에서 금속-옥소 중합체 및 부분적인 연결의 경우 금속-하이드록소(M-OH...HO-M) 중합체를 생성시킴을 포함한다. 금속 산화물의 밀도를 높이기 위하여, 즉 H_2O 를 제거함으로써 (M-OH...HO-M)을 (M-O-M) 격자로 전환시키고 금속 산화물 막의 유기 부분을 완전히 연소시키기 위하여, 고온($\geq 400^\circ\text{C}$)에서의 소결이 필요하다. 이로써, 금속 산화물 막을 가공하기 위하여 이용되는 현행 용액-상 기술은 통상 저렴한 가요성 플라스틱 기판과 양립불가능하다. 이러한 높은 가공 온도에 의해 부과되는 제한은 산화물 물질을 대규모 가요성 매크로전자 제품에 설치할 수 없도록 한다.

[0004] 뿐만 아니라, 금속 산화물 박막이 미리 제조된 나노물질 용액으로부터 유도되는 경우에는, 유사하게 용액을 안정화시키는데 유기 리간드가 필요하다. 그러므로, 회전-코팅 후, 리간드를 제거하기 위해, 생성된 나노물질 막의 고온(예컨대, $\geq 400^\circ\text{C}$)에서의 소결이 다시 필요하다. 그렇게 하지 않으면, 막 내의 잔류 리간드가 나노물질 사이에서 형태 면에서 또한 전기적으로 불량한 연결을 야기하여, 전하 캐리어의 수송을 방해하고 상응하게 장치 성능을 제한할 수 있다.

[0005] 따라서, 당 업계에서는 저온에서 전자 금속 산화물 박막을 제조하는데 이용될 수 있는 신규의 전구체 시스템 및 용액-상 공정이 필요하다.

발명의 내용

[0006] 상기 내용에 비추어, 본 교시내용은 저온에서 다양한 전자 금속 산화물 막의 용액 침착을 달성하는데 이용될 수 있는 방법을 제공한다. 구체적으로, 본 발명의 방법을 이용하여 통상 약 400°C 미만(약 150°C 정도)의 어닐링 온도에서 전기적 기능성 금속 산화물 막을 제조할 수 있다. 본 교시내용은 또한 생성된 막을 다양한 반도체 장치에 설치하는데 관한 것이다. 구체적으로, 전기 수송 요소(예를 들어, 반도체 및/또는 임의의 소스, 드레인 및 게이트 전극(들)) 및/또는 전기 절연 요소(들)(예컨대, 게이트 유전체)로서 본 금속 산화물 막을 설치함으로써 저렴하고/하거나 가요성인 기판 상에서 고성능 트랜지스터를 획득할 수 있다. 다른 반도체 장치는 태양 전지, 센서, 발광 트랜지스터 및 회로를 포함할 수 있다.

[0007] 한 양태에서, 본 교시내용은 저온에서 용액-상 공정을 통해 금속 산화물 박막 반도체, 금속 산화물 박막 유전체 및/또는 금속 산화물 박막 도체를 제조하는데 사용될 수 있는 배합물을 제공한다.

[0008] 본 교시내용에 따른 배합물(또는 전구체 조성물)은 통상 용매 또는 용매 혼합물 중에 연료 및 하나 이상의 산화제를 포함하며, 여기에서 연료 및 산화제(들)는 산화환원 쌍을 형성하고, 연료 및 각각의 산화제(들)는 용매 또는 용매 혼합물에 적어도 부분적으로 가용성이다. 산화제는 산화성 음이온을 포함하는 금속 시약, 산화성 음이온을 포함하는 무기 시약, 또는 산화성 산일 수 있다. 연료는 통상 산화 과정에 의해 에너지(즉, 열)를 방출할 수 있는 유기 화합물 또는 유기 음이온으로서 기재될 수 있다. 따라서, 연료는 유기 연료, 연료 음이온을 포함하는 금속 시약, 또는 연료 음이온을 포함하는 무기 시약일 수 있다. 용매 또는 용매 혼합물은 알코올을 포함할 수 있다. 일부 실시양태에서, 산화제 및/또는 연료는 12족 금속, 13족 금속, 14족 금속, 15족 금속, 전이금속(임의의 3족 내지 11족 금속) 또는 란타늄 금속으로부터 선택되는 금속을 포함하는 금속 시약을 포함할 수 있다. 산화제 및 연료중 어느 것도 금속 시약을 포함하지 않는 다른 실시양태에서는, 연료 및 산화제에 덧붙여 금속 염(예를 들어, 금속 할로겐화물)을 전구체 조성물에 첨가할 수 있다.

[0009] 흡열 반응을 통해 전구체를 금속 산화물로 전환시키는 졸-겔 접근법에 기초한 종래의 전구체와는 달리, 본 배합물의 산화제와 연료는 반응하여 자가-에너지 발생 연소를 유도한다. 전구체의 반응으로부터 자가-발생된 열은 편재된 에너지 공급을 제공함으로써, 금속 산화물 격자를 완성시키기 위하여 외부에서 가해지는 높은 가공 온도에 대한 요구를 없앤다. 그러므로, 본 배합물은 종래의 졸-겔 전구체의 사용을 통한 것보다 훨씬 더 낮은 온도에서 금속 산화물을 형성시킬 수 있다.

[0010] 더욱 일반적으로, 본 교시내용은 반도체 장치에서 전기 수송 또는 절연 요소로서 사용될 수 있는 금속 산화물

박막을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 방법은 (a) 본원에 기재되는 전구체 조성물로부터 박막을 침착시키고; (b) 약 350℃ 이하의 온도에서 박막을 어닐링시키고; 앞서 침착 및 어닐링된 임의의 박막 상에 상부(overlying) 박막을 침착시켜 단계 (a) 및 (b)를 한 번 더 수행함으로써 완전히 조밀한 금속 산화물 박막을 획득함을 포함할 수 있으며, 이 때 단계 (a) 및 (b)의 1회 사이클에 의해 제조되는 각 박막은 약 50nm 이하의 두께를 갖는다. 통상적인 열처리(예를 들어, 오븐에서의)에 의해 및/또는 선 공급원(예를 들어, 적외선(IR), 자외선, 엑시머 레이저, 극초단파)에 노출시킴으로써 어닐링 단계를 수행할 수 있다.

[0011] 본 발명의 저온-가공된 금속 산화물 박막은 전계 효과 트랜지스터(예컨대, 박막 트랜지스터), 광 전지; 유기 발광 다이오드(OLED) 및 유기 발광 트랜지스터(OLET) 같은 유기 발광 장치; 상보성 금속 산화물 반도체(CMOS), 상보성 인버터, D 플립-플롭, 정류기, 링 발진회로, 태양 전지, 광기전 장치, 광검출기, 및 센서 등의 제품 내에 혼입될 수 있다. 본 발명의 저온-가공된 금속 산화물 박막은 임의의 특정 이론에 얽매이고자 하지 않으면서 개선된 막 텍스처링 및/또는 계면 및 관련 형태학적 고려사항을 통해 달성될 수 있는 유리한 전계-효과 이동도를 제공할 수 있다.

[0012] 본 발명의 저온 용액-가공된 금속 산화물 박막은 열 증발 및 다양한 물리적 및 화학적 증착 기술(예컨대, 스퍼터링, 플라즈마-향상 화학적 증착(PECVD), 원자 층 침착(ALD), 펄스 레이저 침착(PLD) 및 이온-보조 침착(IA D))과 같은 다른 용액-상 공정 또는 통상적인 방법을 통해 침착된 금속 산화물(예를 들어, IGZO), 질화물(예를 들어, Si₃N₄), 아비산염(예컨대, GaAs), 또는 유기 반도체(예를 들어, 라일렌, 공여체-수용체 블렌드) 막과 조합되어 하이브리드 다층을 생성시킬 수 있다.

[0013] 따라서, 본 발명의 교시내용은 또한 박막 반도체, 박막 유전체, 박막 게이트 전극, 및 소스 및 드레인 전극을 포함하는 박막 트랜지스터를 제조하는 방법에 관한 것으로, 이 때 이 방법은 박막 반도체를 박막 유전체에 결합시키고, 박막 유전체를 박막 게이트 전극에 결합시킴을 포함할 수 있다. 구체적으로는, 박막 유전체를 반도체 전구체 조성물과 접촉시킴으로써 박막 반도체를 박막 유전체에 결합시킬 수 있는데, 이 때 상기 반도체 전구체 조성물은 본원에 기재된 바와 같이 용매 또는 용매 혼합물 중에 하나 이상의 산화제 및 연료를 포함할 수 있다. 박막 유전체와 접촉하는 반도체 전구체 조성물을 약 350℃ 이하의 온도로 어닐링시켜, 약 50nm 이하의 두께를 갖는 금속 산화물 박막 반도체를 제공할 수 있다. 어닐링 단계 후에는, 접촉 단계와 어닐링 단계를 포함하는 새로운 사이클을 1회 이상 반복하여, 최종 금속 산화물 박막 반도체의 두께를 증가시킬 수 있다.

[0014] 다른 양태에서, 본 교시내용은 다양한 반도체 장치에 사용하기에 적합한 전자 특성을 갖는 나노물질-유도되는 금속 산화물 또는 금속 산화물/금속 복합체 박막을 제공한다. 더욱 구체적으로, 본 교시내용은 본원에 기재된 바와 같은 연소 전구체(즉, 산화제 및 연료)를 포함하는 결합제 조성물 및 금속 산화물 나노물질의 단일 분산액 또는 별도의 분산액으로부터 침착되는 금속 산화물 박막을 제공한다. 금속 산화물 나노물질은 금속 산화물 나노입자, 금속 산화물 나노구체(nanosphere), 금속 산화물 나노와이어, 금속 산화물 나노리본, 금속 산화물 나노봉체(nanorod), 금속 산화물 나노튜브, 금속 산화물 나노시트 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 금속 산화물 나노물질의 금속 성분은 12족 금속, 13족 금속, 14족 금속, 15족 금속, 전이 금속 또는 란타넘 금속을 포함할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 산화제 및/또는 연료는 금속 산화물 나노물질과 동일한 금속을 포함할 수 있다. 금속 산화물 나노물질 및/또는 산화제(들) 및 연료의 분산액(들)은 알콜을 포함하는 용매 또는 용매 혼합물을 포함할 수 있다.

[0015] 일부 실시양태에서, 나노물질-유도되는 금속 산화물 또는 금속 산화물/금속 복합체 박막은 나노물질 및 결합제 조성물의 별도의 분산액으로부터 제조될 수 있다. 더욱 구체적으로는, 용매 또는 용매 혼합물 중에 금속 산화물 또는 금속 나노물질을 포함하는 제 1 분산액으로부터 제 1 박막 층을 침착시킬 수 있다. 이 제 1 박막 층은 약 5nm 내지 약 1000nm의 전형적인 두께를 가질 수 있으며, 이를 임의적으로는 산소-함유, 환원, 또는 불활성 대기하에 약 350℃ 이하의 온도에서 어닐링시킬 수 있다. 나노물질 분산액을 침착시킨 후, 연소 전구체를 포함하는 결합제 조성물을 1회 이상(즉, 1회 이상의 침착 사이클에서) 침착시켜, 약 5nm 내지 약 100nm의 전형적인 두께를 갖는 제 2 박막 층을 제공할 수 있다. 이 결합제 조성물은 나노물질 사이의 물리적 간격을 채우는데 도움을 줄 수 있다. 다양한 실시양태에서, 각각의 침착 사이클은 약 50nm 이하의 전형적인 두께를 갖는 결합제 세부층(sublayer)을 제공할 수 있다. 일부 실시양태에서는, 각각의 2회 침착 사이클 사이에서 어닐링 단계를 수행할 수 있다. 다른 실시양태에서는, 여러 번의 침착 사이클이 끝난 후에 제 2 박막 층을 어닐링한다. 어닐링 단계(들)는 전형적으로 약 350℃ 이하의 온도에서 수행한다.

[0016] 본 교시내용의 상기 및 다른 특징 및 이점은 하기 도면, 상세한 설명, 실시예 및 특허청구범위로부터 더욱 충분히 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0017]

아래 기재되는 도면은 예시 목적만을 위한 것임을 알아야 한다. 도면은 반드시 축적대로 그려진 것은 아니며, 통상 본 교시내용의 원리를 도시하는 곳을 강조한다. 도면은 어떠한 방식으로든 본 교시내용의 영역을 한정하고자 하지 않는다.

도 1은 본 교시내용에 따른 연소 전구체(실선) 대 하기 금속 산화물의 종래의 전구체(점선)의 시차 열 분석(DTA, 상부) 및 열 중량 분석(TGA, 하부) 데이터를 비교한다: (a) In_2O_3 , (b) ZTO, (c) IZO 및 (d) ITO.

도 2는 본 교시내용에 따른 연소 전구체 또는 종래의 전구체를 사용하여 침착되고 표시된 온도에서 어닐링된 하기 다양한 산화물 막의 스침 입사각 x-선 회절(GIAXRD) 데이터를 도시한다: (a) 연소 전구체를 사용하여 침착된 In_2O_3 막; (b) 종래의 전구체를 사용하여 침착된 In_2O_3 막; (c) 연소 전구체를 사용하여 침착된 ITO; (d) 연소 전구체를 사용하여 침착된 IZO 막; 및 (e) 연소 전구체를 사용하여 침착된 ZTO 막.

도 3은 (a) 본 교시내용에 따른 연소 전구체 및 (b) 종래의 전구체로 침착되고 표시된 온도에서 어닐링된 In_2O_3 막의 x-선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼을 도시한다(530.1eV: M-O-M 격자 산소, 531.1eV: M-OH 금속 수산화물 산소, 532.3eV: 흡착된 산소 물질).

도 4는 (a) 본 교시내용에 따른 연소 전구체 및 (b) 종래의 전구체로 침착되고 400°C, 250°C, 200°C 및 150°C (상부에서 하부로)에서 어닐링된 In_2O_3 막의 XPS 스펙트럼을 도시한다.

도 5는 (a) 단일 층의 침착에 의해 수득된 80nm-두께의 연소 전구체-유도되는 In_2O_3 막($\text{NH}_3/\text{In}=4$) 및 (b) 20nm-두께의 층 4개를 침착함으로써 수득된 80nm-두께의 연소 전구체-유도되는 In_2O_3 막($\text{NH}_3/\text{In}=2$)의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 도시한다.

도 6은 상이한 어닐링 온도에서 제조된, 연소 전구체(원형 기호) 대 종래의 전구체(사각형 기호)로부터 유도되는 (a) In_2O_3 , (b) ZTO 및 (c) IZO 박막 트랜지스터의 이동도(μ^{sat})를 비교한다.

도 7은 상이한 어닐링 온도에서 제조된, 연소 전구체(원형 기호) 대 종래의 전구체(사각형 기호)로부터 유도되는 ITO 막의 전도율을 비교한다.

도 8은 200°C 및 250°C에서 어닐링된 비정질 알루미늄 막의 특징 결정 데이터를 제공한다: (a) 10kHz에서의 C-V 측정치; (b) 누설 전류 측정치; (c) 3V에서의 주파수 의존성 측정치; 및 (d) GIAXRD 스펙트럼.

도 9는 2000 μm 채널 폭, 100 μm 채널 길이, Al 전극을 갖는 연소 전구체-유도된 TFT의 대표적인 전달 및 출력 플롯을 도시한다: (a) 300nm $\text{SiO}_2/\text{p+Si}$ 기판 상에서 250°C에서 어닐링된 연소 전구체-유도된 In_2O_3 , ZTO 및 IZO TFT 장치의 전달 플롯; (b) n++Si/ α -알루미나 유전체(250°C에서 어닐링된 38nm α -알루미나, 200°C에서 어닐링된 41nm α -알루미나) 상의 대표적인 연소 전구체-유도된 In_2O_3 TFT 장치의 전달 플롯; 250°C에서 어닐링된 모든 산화물 TFT($\text{In}_2\text{O}_3/38\text{nm } \alpha\text{-알루미나}/250\text{nm ITO}/1737 \text{ F 유리}$)의 (c) 대표적인 전달 플롯 및 (d) 대표적인 출력 플롯을 도시한다.

도 10은 대표적인 가요성 연소 전구체-유도된 금속 산화물 TFT 장치($\text{In}_2\text{O}_3/41\text{nm } \alpha\text{-알루미나 유전체}/30\text{nm Al 게이트 전극}/30\text{nm 아릴라이트(AryLite: 상표) 기판}$)의 (a) 전달 플롯 및 (b) 출력 플롯을 도시한다.

도 11은 상이한 상대 습도에서 어닐링된 연소 전구체-유도된 IGZO TFT 장치의 대표적인 전달 플롯을 도시한다.

도 12는 Si/300nm $\text{SiO}_2/\text{ZnO}/100\text{nm Al}$ 구조를 갖는 ZnO-계 TFT($L=100\mu\text{m}$, $W=5000\mu\text{m}$)의 대표적인 전달 및 출력 플롯을 도시한다: (a) ZnO 나노봉체-계(원형 기호) 및 나노복합체-계(사각형 기호) TFT의 전달 플롯; (b) 대표적인 ZnO 나노복합체-계 TFT의 출력 플롯; 및 (c) 대표적인 ZnO 나노봉체-계 TFT의 출력 플롯.

도 13은 가공 온도의 함수로서 공기 하에 측정된, (a) H_2 처리되지 않은 또한 (b) H_2 처리된 나노입자-계 대 나노복합체-계 ITO 박막의 전도율을 비교한다.

도 14는 박막 트랜지스터의 네 가지 상이한 형태를 도시한다.

도 15는 벌크-헤테로 접합 박막 광기전 장치(태양 전지로도 알려짐)의 두 가지 상이한 형태를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본원 전체에서, 조성물이 특정 성분을 갖거나 포함하는 것으로 기재되거나 또는 방법이 특정 단계를 갖거나 포함하는 것으로 기재되는 경우에는, 본 교시내용의 조성물이 또한 인용된 성분으로 본질적으로 이루어지거나 또는 구성되고, 본 교시내용의 방법이 또한 인용된 공정 단계로 본질적으로 이루어지거나 또는 구성되는 것으로 생각된다.
- [0019] 본원에서, 원소 또는 성분이 인용된 원소 또는 성분의 목록에 포함되고/되거나 인용된 원소 또는 성분의 목록으로부터 선택되는 것으로 기재되는 경우에는, 원소 또는 성분이 인용된 원소 또는 성분중 임의의 하나일 수 있거나, 또는 인용된 원소 또는 성분중 둘 이상으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있음을 알아야 한다. 또한, 본원에 기재된 조성물, 장치 또는 방법의 요소 및/또는 특징부는, 본원에서 명시적이거나 암시적이거나 간에, 본 교시내용의 원리 및 영역으로부터 벗어나지 않으면서 다양한 방식으로 조합될 수 있음을 알아야 한다.
- [0020] 용어 "포함하다", "포함하는", "갖다" 또는 "갖는"의 사용은 달리 구체적으로 언급되지 않는 한 제한되지 않고 비-한정적인 것으로 통상 이해되어야 한다.
- [0021] 본원에서 단수형의 사용은 달리 구체적으로 언급되지 않는 한 복수형을 포함한다(그 반대도 마찬가지). 또한, 용어 "약"이 수량 값 앞에 사용되는 경우, 본 교시내용은 달리 구체적으로 언급되지 않는 한 특정 수량 값 그 자체도 포함한다. 본원에 사용되는 용어 "약"은 달리 표시되거나 암시되지 않는 한 공칭 값으로부터의 $\pm 10\%$ 변화를 가리킨다.
- [0022] 단계의 순서 또는 특정 행위를 수행하는 순서는 본 교시내용이 작동가능하게 유지되는 한 중요하지 않음을 알아야 한다. 뿐만 아니라, 둘 이상의 단계 또는 행위를 동시에 수행할 수 있다.
- [0023] 본 교시내용은 부분적으로는 반도체 장치에서 전기 수송 또는 절연 요소로서 사용되는 경우 다양한 이점을 제공할 수 있는 금속 산화물 박막을 제조하는 방법을 제공한다. 예를 들어, 금속 산화물의 조성에 따라, 금속 산화물 박막을 반도체 장치에서 하나 이상의 반도체 요소, 하나 이상의 유전체 요소 또는 하나 이상의 도체 요소로서 사용할 수 있다. 특정 실시양태에서는, 본 방법을 이용하여 상이한 조성의 다중 금속 산화물 박막을 제조할 수 있는데, 여기에서는 상이한 조성의 금속 산화물 박막을 반도체 장치에서 상이한 요소로서 사용할 수 있다. 특정 실시양태에서는, 본 방법을 이용하여 반도체 요소, 유전체 요소 및 도체 요소를 포함하는 트랜지스터를 제조할 수 있으며, 이 경우 이들 요소중 하나 이상, 이들 요소중 둘 이상, 또는 이들 요소 각각은 본 방법에 따라 제조되는 금속 산화물 박막으로 구성될 수 있다. 다른 실시양태에서는, 본 방법을 이용하여, 본 방법에 따라 제조되는 금속 산화물 박막으로 구성되는 반도체 요소, 하나 이상의 도체 요소 및/또는 하나 이상의 중간층 요소를 포함하는 광기전 전지를 제조할 수 있다.
- [0024] 따라서, 한 양태에서, 본 교시내용은 반도체 장치에서 전기 수송 요소(예를 들어, 반도체 요소 또는 도체 요소) 또는 전기 절연 요소(예컨대, 유전체 요소)로서 사용하기 위한 금속 산화물 박막을 제조하는 방법에 관한 것일 수 있다. 이 방법은 통상 본원에 기재된 전구체 조성물로부터 박막을 침착시키고, 약 350°C 이하의 온도에서 박막을 어닐링시켜, 금속 산화물 박막을 생성시킴을 포함한다. 금속 산화물 박막을 가공하기 위한 기존의 용액-상 방법에 다양한 전구체를 사용해 왔으나, 종래의 전구체(예를 들어, 상기 기재된 바와 같이 금속 공급원, 염기 촉매, 안정화제 및 용매를 포함하는 졸-겔 시스템)는 전형적으로 전구체 졸의 응축, 박막 내의 유기 안정화제의 제거 및 마지막으로 금속 산화물 박막의 완전한 밀집화를 완결시키는데 고온($\geq 400^{\circ}\text{C}$)을 필요로 한다. 이들 단계중 임의의 단계에 의한 이러한 고온 조건은 열 팽창 계수 mismatch에 의해 유도되는 막 균열 같은 말벌의 위험이 있을 수 있다. 또한, 이러한 높은 가공 온도 조건은 이들 방법을 대부분의 통상적인 가요성 플라스틱 기판과 양립불가능하게 만든다. 가공 온도가 낮아질 수 있는 한정된 경우에도, 생성되는 금속 산화물 박막 반도체에 의해 달성되는 보고되는 이동도가 제한된다(약 $1\text{cm}^2/\text{Vs}$).
- [0025] 그에 비해, 본 교시내용에 따른 전구체 조성물은 연소 반응을 유도하는 조건하에서 선택되어 제공되는 전구체의 산화환원 쌍(연료 및 산화제)을 포함한다. 구체적으로, 전구체는 연료와 산화제가 일련의 반응에서 반응하고(그 동안 열이 발생됨) 연료가 산화제에 의해 산화되고 대부분 CO_2 , H_2O 및 N_2 같은 기체로 전환되도록 하는 양으로 선택되어 제공된다. 전구체의 반응으로부터 자가-발생된 열은 편재된 에너지 공급을 제공함으로써, 외부에서 가해지는 높은 가공 온도에 대한 필요를 없앤다. 따라서, 어닐링 단계의 온도 조건은 통상 약 400°C 미만, 바람직하게는 약 350°C 이하, 약 300°C 이하, 약 250°C 이하, 약 200°C 이하, 또는 약 150°C 로 낮아질 수

있다. 더 낮은 어닐링 온도의 사용에도 불구하고, 전구체 및 이들이 가능한 연소 반응의 선택은 바람직한 미소 구조적 특징 및 분자 특징을 갖는 금속 산화물 박막을 생성시키고, 이들 특징은 반도체 장치에서 전기 수송 또는 절연 요소로서 유용하도록 하는 만족스러운 전자 특성을 막에 부여한다. 예를 들어, 박막 트랜지스터 내로 혼입될 때, 본 방법에 의해 제조된 금속 산화물 반도체는 증가된 전계 효과 이동도(예컨대, $>1\text{cm}^2/\text{Vs}$) 같은 향상된 전계 효과 특징을 나타낼 수 있다. 구체적으로는, 본원에서 이후 기재되는 실시예에 의해 입증되는 바와 같이, 본 금속 산화물 박막을 반도체로서 설치하는 트랜지스터 장치에 의해 약 $40\text{cm}^2/\text{Vs}$ 정도의 높은 이동도가 달성되었으며, 이 때 어닐링 온도는 겨우 약 250°C 였다. 약 200°C 정도로 낮은 어닐링 온도를 사용하는 경우에도, $10\text{cm}^2/\text{Vs}$ 를 넘는 이동도가 달성되었다. 유사하게, 겨우 약 250°C 의 어닐링 온도에서 본 방법에 의해 제조된 투명한 전도성 금속 산화물 박막을 사용하여 약 $100\text{S}/\text{cm}$ 보다 큰 전도율을 획득하였다. 그러므로, 본 교시내용에 따른 낮은 가공 온도는 낮은 내열성을 갖는 통상적인 가요성 플라스틱 기관 상에서의 고성능 장치 제조를 가능케 할 수 있다.

[0026] 따라서, 하나의 양태에서, 본 교시내용은 다양한 박막 금속 산화물 반도체, 박막 금속 산화물 도체 및 박막 금속 산화물 유전체를 비롯하여, 용액-상 공정을 통해 다양한 금속 산화물 박막을 제조하는데 사용될 수 있는 전구체 조성물에 관한 것이다. 예시적인 반도체 금속 산화물은 산화인듐(In_2O_3), 산화아연인듐(IZO), 산화주석아연(ZTO), 산화갈륨인듐(IGO), 산화아연갈륨인듐(IGZO), 산화주석(SnO_2), 산화니켈(NiO), 산화구리(Cu_2O) 및 산화아연(ZnO)을 포함한다. 이들 반도체 막은 전자(n-형의 경우) 또는 정공(p-형의 경우) 이동도 및/또는 전도율을 개선하기 위하여 도판트(예컨대, 플루오르, 황, 리튬, 로듐, 은, 카드뮴, 스칸듐, 나트륨, 칼슘, 마그네슘, 바륨 및 란탄)를 가질 수 있다. 예시적인 절연성 금속 산화물은 알루미나(Al_2O_3), 산화세륨(CeO_x), 산화이트륨(Y_2O_3), 산화티탄(TiO_2), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화하프늄(HfO_2), 산화탄탈(Ta_2O_5), 및 산화티탄바륨 및 스트론튬($(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$)을 포함한다. 예시적인 전도성 금속 산화물은 산화주석인듐(ITO, 또는 주석-도핑된 산화인듐 Sn-In-O , 이때 Sn 함량은 약 10% 이하임), 인듐-도핑된 산화아연(IZO), 산화주석인듐아연(ZITO), 갈륨-도핑된 산화아연(GZO), 갈륨-도핑된 산화인듐(GIO), 플루오르-도핑된 산화주석(FTO), 산화주석인듐갈륨(GITO) 및 알루미늄-도핑된 산화아연(AZO) 같은 투명한 전도성 산화물을 포함한다.

[0027] 본 교시내용에 따른 전구체 조성물은 통상 용매 또는 용매 혼합물 중에 연료 및 하나 이상의 산화제를 포함하며, 여기에서 연료 및/또는 하나 이상의 산화제(들)는 금속 시약을 포함하고, 연료 및 하나 이상의 산화제는 연소 반응에 우호적인 조건하에서 제공된다. 일반적으로, 연료 및 하나 이상의 산화제는 목적하는 금속 산화물의 생성 및 잔류 시약의 완전한 연소를 가능케 하는 실질적인 화학량론적 양으로 존재한다(즉, 화학량론적 비는 모든 성분의 이상적인 산화에 기초하여 계산되어야 한다). 화학량론적 양으로부터의 약간의 변화가 허용가능하다는 사실에도 불구하고, 전구체 조성물이 너무 많은 산화제(예를 들어, 화학량론적 양을 10배 이상 초과하는 양) 또는 너무 많은 연료(예컨대, 화학량론적 양을 10배 이상 초과하는 양)를 포함하는 경우에는, 연소 반응이 불리해지고, 이러한 전구체 조성물이, 금속 산화물 박막이 연소 화학에 따른 바람직한 열역학 하에서 형성되지 못하게 할 수 있으며, 이는 높은 수준의 불순물, 불량한 막 형태 및/또는 금속-O-금속 격자 내에서의 불량한 전기적 연결을 야기할 수 있다. 또한, 종래의 금속 산화물 전구체 조성물은 전형적으로 하나 이상의 금속 알콕시화물을 포함하지만, 본 전구체 조성물은 금속 공급원으로서 어떠한 알콕시화물도 포함하지 않는다.

[0028] 본 교시내용에 따른 전구체의 산화환원 쌍의 상이한 실시양태가 가능하다. 특정 실시양태에서, 본 전구체 조성물은 하나 이상의 금속 시약, 유기 연료 및 임의적으로는 무기 시약을 포함할 수 있으며, 여기에서 유기 연료는 금속 시약 또는 무기 시약중 하나 이상과 산화환원 쌍을 형성한다. 즉, 금속 시약 또는 무기 시약중 하나 이상은 연소 반응에서 유기 연료(유기 화합물)와 반응하여 연료의 조성에 따라 CO_2 , H_2O 및 임의적으로는 N_2 및/또는 다른 기체를 생성시킬 수 있는 산화성 음이온을 포함한다. 다른 실시양태에서, 본 전구체 조성물은 연료 및 산화제를 포함할 수 있고, 이 때 연료는 제 1 금속 시약의 형태일 수 있으며(즉, 연료는 음이온의 형태를 취할 수 있음) 산화제는 제 2 금속 시약의 형태일 수 있다(즉, 제 2 금속 시약은 산화성 음이온을 포함할 수 있음). 또 다른 실시양태에서, 연료는 제 1 금속 시약의 형태일 수 있고(즉, 연료는 음이온의 형태를 취할 수 있음), 산화제는 산화성 음이온을 포함하는 산 또는 무기 시약일 수 있다. 다양한 실시양태에서, 본 전구체 조성물은 염기, 전형적으로 NH_3 를 포함할 수 있다. 다양한 실시양태에서는, 연료 및 산화제를 용매 또는 용매 혼합물에 완전히 용해시킨 후 염기를 전구체 조성물 중으로 도입할 수 있다.

[0029] 산화성 음이온의 예는 나이트레이트, 나이트라이트, 퍼클로레이트, 클로레이트, 하이포클로라이트, 아자이드,

N-옥사이드($R^3N^+-O^-$), 퍼옥사이드, 슈퍼옥사이드, 고가 옥사이드, 퍼셀페이트, 다이나이트라마이드, 나이트로사이아나마이드, 나이트로아릴카복실레이트, 테트라졸레이트, 및 이들의 수화물을 포함하지만 이들로 한정되지는 않는다. 상기 기재된 바와 같이, 일부 실시양태에서, 산화제는 산의 형태일 수 있으며, 이 경우 산은 본원에 기재되는 산화성 음이온중 하나의 상응하는 산(예컨대, 질산)일 수 있다. 예를 들어, 연료가 연료 음이온을 포함하는 금속 시약인 실시양태에서, 산화제는 산의 형태일 수 있다.

[0030] 본 전구체 조성물중의 연료는 통상 산화제에 의해 산화되고 산화 과정에 의해 에너지(즉, 열)를 방출시킬 수 있는 화합물 또는 음이온으로 기재될 수 있다. 이 연료 성분은 CO_2 , H_2O 및 임의적으로는 N_2 로 전환되기 전에 COO^- , CO , CH_4 , CH_3O^- , NH_2NHOH , NH_3 , $N_2H_3^-$, N_2H_4 및 $N_2H_5^+$ 같은 하나 이상의 중간체로 분해될 수 있다. 연료가 유기 화합물인 경우, 유기 연료는 탄소, 산소 및 수소로, 또한 일부 실시양태에서는 질소로 분해될 수 있다. 플루오르, 황 및 인 같은 다른 원소가 연료에 존재할 수 있다. 전형적으로, 유기 연료는 비교적 저분자량의 화합물이다. 예를 들어, 유기 연료는 약 200g/몰 이하의 몰 질량을 가질 수 있다. 본 방법에 따른 전구체중 하나로서 사용될 수 있는 유기 연료의 예는 아세틸아세톤($CH_3COCH_2COCH_3$), 아세틸아세톤의 플루오르화된 유도체(예를 들어, $CF_3COCH_2COCF_3$ 또는 $CH_3COCHF_2COCH_3$), 아세틸아세톤의 이민 유도체(예컨대, $CH_3COCH_2C(=NR)CF_3$ 또는 $CH_3C(=NR)CHF_2C(=NR)CH_3$), 아세틸아세톤의 포스핀 유도체(예를 들어, $Ph_2POCH_2COCH_3$), 우레아($CO(NH_2)_2$), 티오우레아($CS(NH_2)_2$), 글라이신($C_2H_5NO_2$), 알라닌($C_3H_7NO_2$), N-메틸우레아($CH_3NHCONH_2$), 시트르산($HOC(COOH)(CH_2COOH)_2$), 스테아르산($CH_3(CH_2)_{16}COOH$), 아스코르브산, 중탄산암모늄(NH_4HCO_3), 나이트로메테인, 탄산암모늄($(NH_4)_2CO_3$), 하이드라진(N_2H_4), 카보하이드라자이드($CO(N_2H_3)_2$), 옥살릴 다이하이드라자이드, 말론산 다이하이드라자이드, 테트라 폼알 트리프 아진(TFTA), 헥사메틸렌테트라민($C_6H_{12}N_4$), 말론산 무수물($OCH(CH_2)CHO$)뿐만 아니라 탄소 원자 6 개 이하의 내부 알킬 쇄를 갖는 다이아민, 다이올 또는 다이오산을 포함하지만, 이들로 국한되지는 않는다. 연료 성분이 금속 공급원으로서도 작용하는 실시양태에서는, 본원에 기재된 카복실산의 상응하는 에스터 또는 무수물을 대신 사용할 수 있다. 예를 들면, 연료 음이온의 예는 아세틸아세톤에이트(그의 플루오르화된, 이민 또는 포스핀 유도체 포함), 옥살레이트, 시트레이트, 아스코르베이트, 스테아레이트 등을 포함할 수 있으며, 이들로 한정되지 않는다. 알루미늄(III) 아세틸아세톤에이트, 아연(II) 아세틸아세톤에이트 및 지르코늄(IV) 아세틸아세톤에이트를 비롯한 다양한 금속 아세틸아세톤에이트가 시판되고 있다. 인듐(III) 아세틸아세톤에이트, 갈륨(III) 아세틸아세톤에이트 및 티탄(II) 아세틸아세톤에이트뿐만 아니라 다양한 금속 옥살레이트, 금속 시트레이트, 금속 아스코르베이트 및 금속 스테아레이트가 문헌에 공지되어 있다.

[0031] 목적하는 금속 산화물의 조성에 따라, 하나 이상의 금속 시약이 전구체 조성물에 존재할 수 있다. 각각의 금속 시약은 전이금속(3족 내지 11족의 임의의 금속), 12족 금속, 13족 금속, 14족 금속, 15족 금속 및 란타늄족 금속으로부터 선택되는 금속을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 본 전구체 조성물은 13족 금속, 14족 금속, 15족 금속 및 란타늄족 금속으로부터 선택되는 금속을 갖는 금속 시약을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 본 전구체 조성물은 In_2O_3 , IZO , IGO , $IGZO$ 또는 ITO 같은 전기 수송 금속 산화물을 제조하기 위하여 적어도 13족 금속 시약, 예를 들어 인듐(In) 시약 및/또는 갈륨(Ga)을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 본 전구체 조성물은 Al_2O_3 , CeO_x , La_2O_3 또는 $LaAlO_3$ 같은 절연성 금속 산화물을 제조하기 위하여 13족 금속(예컨대, 알루미늄(Al)) 및/또는 란타늄족 금속(예를 들어, 란타(La) 또는 세륨(Ce))을 포함할 수 있다.

[0032] 예시하자면, 본 교시내용에 따른 전구체 조성물을 사용하여 인듐-함유 금속 산화물, 예를 들면 In_2O_3 , IZO , IGO , $IGZO$ 또는 ITO 를 제조할 수 있다. 따라서, 일부 실시양태에서, 본 교시내용에 따라 인듐-함유 금속 산화물 박막을 제조하는데 사용될 수 있는 전구체 조성물은 아세틸아세톤(그의 플루오르화된, 이민 또는 포스핀 유도체 포함), 우레아, N-메틸우레아, 시트르산, 스테아르산, 아스코르브산, 하이드라진, 카보하이드라자이드, 옥살릴 다이하이드라자이드, 말론산 다이하이드라자이드 및 말론산 무수물로부터 선택되는 유기 연료; 및 나이트레이트, 나이트라이트, 퍼클로레이트, 클로레이트, 하이포클로라이트, 아자이드, N-옥사이드, 퍼옥사이드, 슈퍼옥사이드, 고가 옥사이드, 퍼셀페이트, 다이나이트라마이드, 나이트로사이아나마이드, 나이트로아릴카복실레이트, 테트라졸레이트 및 이들의 수화물로부터 선택되는 산화성 음이온을 포함하는 인듐 염을 포함할 수 있다. 예를 들어, 전구체 조성물은 $In(NO_3)_3$ 또는 그의 수화물, 및 아세틸아세톤에이트, $CF_3COCH_2COCF_3$, $CH_3COCHF_2COCH_3$, $CH_3COCH_2C(=NR)CF_3$, $CH_3C(=NR)CHF_2C(=NR)CH_3$, $Ph_2POCH_2COCH_3$ 또는 우레아 같은 유기 연료를 포함할 수 있다. 바람직하게, $CH_3COCH_2C(=NR)CF_3$ 는 $CH_3COCH_2C(=NH)CF_3$ 또는 $CH_3COCH_2C(=NCH_3)CF_3$ 이고,

$\text{CH}_3\text{C}(=\text{NR})\text{CHFC}(=\text{NR})\text{CH}_3$ 는 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NH})\text{CHFC}(=\text{NH})\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NCH}_3)\text{CHFC}(=\text{NCH}_3)\text{CH}_3$ 또는 $\text{CH}_3\text{C}(=\text{NH})\text{CHFC}(=\text{NCH}_3)\text{CH}_3$ 이다. 다른 실시양태에서는, 아세틸아세톤에이트, 옥살레이트, 시트레이트, 아스코르베이트 및 스테아레이트로부터 선택되는 연료 음이온을 포함하는 인듐 염; 및 나이트레이트, 나이트라이트, 퍼클로레이트, 클로레이트, 하이포클로라이트, 아자이드, N-옥사이드, 퍼옥사이드, 슈퍼옥사이드, 고가 옥사이드, 퍼셀페이트, 다이나이트라마이드, 나이트로사이아나마이드, 나이트로아릴카복실레이트, 테트라졸레이트 및 이들의 수화물로부터 선택되는 산화성 음이온을 포함하는 산 또는 무기 시약인 산화제를 포함할 수 있는 전구체 조성물을 사용하여 본 교시내용에 따라 인듐-함유 금속 산화물 박막을 제조할 수 있다. 예를 들면, 전구체 조성물은 연료로서 인듐 아세틸아세톤에이트를, 또한 산화제로서 질산(HNO_3) 또는 NH_4NO_3 를 포함할 수 있다. 또 다른 실시양태에서는, 나이트레이트, 나이트라이트, 퍼클로레이트, 클로레이트, 하이포클로라이트, 아자이드, N-옥사이드, 퍼옥사이드, 슈퍼옥사이드, 고가 옥사이드, 퍼셀페이트, 다이나이트라마이드, 나이트로사이아나마이드, 나이트로아릴카복실레이트, 테트라졸레이트 및 이들의 수화물로부터 선택되는 산화성 음이온을 포함하는 제 1 인듐 염; 및 아세틸아세톤에이트(그의 플루오르화된, 이민 또는 포스핀 유도체 포함), 옥살레이트, 시트레이트, 아스코르베이트 및 스테아레이트로부터 선택되는 연료 음이온을 포함하는 제 2 인듐 염을 포함할 수 있는 전구체 조성물을 사용하여 본 교시내용에 따라 인듐-함유 금속 산화물 박막을 제조할 수 있다. 이들 실시양태중 임의의 실시양태에서, 전구체 조성물은 NH_3 를 포함할 수 있다.

[0033] 혼합된 산화물(예를 들어, 3원 또는 4원 산화물)이 요구되는 경우, 추가적인 금속 시약(들)은 전구체 조성물의 용매 또는 용매 혼합물중의 금속 시약(들)에 만족스러운 용해도를 부여하는 임의의 음이온을 포함할 수 있다. 따라서, 추가적인 금속 시약(들)은 독립적으로 산화성 음이온, 연료 음이온 또는 비-산화성 음이온을 포함할 수 있다. 비-산화성 음이온의 예는 할라이드(예를 들어, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 카보네이트, 아세테이트, 폼에이트, 프로피온에이트, 셀라이트, 셀페이트, 하이드록사이드, 알콕사이드, 트라이플루오로아세테이트, 트라이플루오로메테인설폰에이트, 토실레이트, 메실레이트 및 이들의 수화물을 포함하지만, 이들로 국한되는 것은 아니다. 요구되는 금속이 산화제 염으로서 화학적으로 안정하지 않고/않거나 본원에 기재된 연료 음이온을 포함하는 염으로서 용이하게 입수되지 않는 경우에는, 산화성 음이온 또는 연료 음이온을 포함하는 무기 시약을 사용할 수 있다. 예를 들어, 산화제로서 사용될 수 있는 무기 시약은 암모늄 나이트레이트, 암모늄 다이나이트라마이드, 암모늄 나이트로사이아나마이드 및 암모늄 퍼클로레이트로부터 선택될 수 있다. 연료로서 사용될 수 있는 무기 시약의 예는 암모늄 아세틸아세톤에이트, 암모늄 옥살레이트, 암모늄 아스코르베이트, 암모늄 시트레이트 및 암모늄 스테아레이트를 포함할 수 있으나, 이들로 국한되지는 않는다.

[0034] 특정 실시양태에서, 본 전구체 조성물은 제 1 금속 염 및 제 2 금속 염을 포함할 수 있으며, 이때 제 1 금속 염은 연료를 포함하고 제 2 금속 염은 산화성 음이온을 포함한다. 예를 들어, 본 전구체 조성물은 금속 나이트레이트 및 금속 아세틸아세톤에이트를 포함하는 산화환원 쌍을 포함할 수 있다. 알루미늄(III) 아세틸아세톤에이트, 아연(III) 아세틸아세톤에이트 및 지르코늄(IV) 아세틸아세톤에이트를 비롯한 다양한 금속 아세틸아세톤에이트는 시판되고 있다. 인듐(III) 아세틸아세톤에이트, 갈륨(III) 아세틸아세톤에이트 및 티탄(II) 아세틸아세톤에이트는 문헌에 공지되어 있다. 연료로서 작용할 수 있는 금속 염의 다른 예는 금속 옥살레이트, 금속 시트레이트, 금속 아스코르베이트, 금속 스테아레이트 등을 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다.

[0035] 전구체 조성물중 금속 시약의 농도는 약 0.01M 내지 약 5.0M일 수 있다. 예를 들어, 금속 시약은 약 0.02M 내지 약 2.0M, 약 0.05M 내지 약 1.0M, 약 0.05M 내지 약 0.5M, 또는 약 0.05M 내지 약 0.25M의 농도를 가질 수 있다. 전구체 조성물이 둘 이상의 금속 시약을 포함하는 실시양태에서, 금속 시약의 상대적인 비는 변할 수 있으나, 전형적으로는 1 내지 10이다.

[0036] 용매 또는 용매 혼합물은 물 및/또는 하나 이상의 유기 용매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 용매는 물, 알콜, 아미노알콜, 카복실산, 글라이콜, 하이드록시에스터, 아미노에스터 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서, 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥실 알콜, 헵틸 알콜, 에틸렌글라이콜, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 메톡시프로판올, 에톡시프로판올, 메톡시부탄올, 다이메톡시글라이콜, N,N-다이메틸폼아마이드 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서, 용매는 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 메톡시프로판올, 에톡시프로판올 또는 메톡시부탄올 같은 알콕시알콜일 수 있다.

[0037] 몇몇 실시양태에서, 전구체 조성물은 세제, 분산제, 결합제, 상용화제, 경화제, 개시제, 보습제, 소포제, 습윤제, pH 조절제, 살생물제 및 정균제로부터 선택되는 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 계면활성제, 킬레이트화제(예컨대, 에틸렌다이아민테트라아세트산(EDTA)) 및/또는 다른 중합체(예를 들어, 폴리스타이렌, 폴리에틸렌, 폴리-알파-메틸스타이렌, 폴리아이소부텐, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트 등)가

분산제, 결합제, 상용화제 및/또는 소포제로서 포함될 수 있다.

[0038] 본원의 실시예에 의해 입증되는 바와 같이, 연료와 산화제 사이의 연소 화학을 이용하는 금속 산화물 합성은 막 용액 가공에 많은 이점을 제공한다. 첫째로, 로(furnace) 없이 국부적으로 높은 온도를 이용할 수 있어서 비용이 저렴한 대규모 박막 합성이 가능하고, 높은 자가-발생된 에너지가 낮은 공정 온도에서 전구체를 상용하는 산화물로 전환시킬 수 있다. 대조적으로, 졸-겔 화학 전환에 기초한 종래의 전구체를 통한 산화물 생성은 흡열성이고, 금속-0-금속 격자를 형성하는데 상당한 외부 에너지 투입을 필요로 하는 반면, 연소 합성은 발열성이고, 일단 점화되면 외부 에너지 투입을 필요로 하지 않는다. 뿐만 아니라, 종래의 전구체는 전형적으로 유기 안정화제를 분해하여 상-순수 생성물을 획득하기 위하여 고온을 필요로 하는 반면, 균형을 이룬 산화환원 화학의 연소 반응에서는 원자 면에서 국부적인 산화제가 코크스 형성 없이 유기 불순물을 효율적으로 제거할 수 있다.

[0039] 다양한 실시양태에서, 전구체 조성물은 막 침착 단계 전에 약 3시간 이상, 약 6시간 이상, 약 9시간 이상, 약 12시간 이상, 또는 약 18시간 이상동안 숙성될 수 있다. 다양한 용액-상 방법에 의해 침착 단계를 수행할 수 있다. 예를 들어, 잉크젯 인쇄 및 다양한 접촉 인쇄 기법(예를 들어, 스크린-인쇄, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 패드 인쇄, 석판 인쇄, 플렉소 인쇄 및 미소접촉 인쇄)을 비롯한 인쇄에 의해 침착 단계를 수행할 수 있다. 다른 실시양태에서는, 회전-코팅, 슬롯-코팅, 드롭-캐스팅, 대역 캐스팅(zone casting), 침지 코팅, 블레이드 코팅, 분무-코팅, 봉 코팅 또는 스탬핑에 의해 침착 단계를 수행할 수 있다.

[0040] 침착 단계 및/또는 어닐링 단계를 수행하는데 전형적인 대기는 주위 공기이지만, 제어된 습도 수준을 갖는 공기, 산소가 풍부한 대기, 질소가 풍부한 대기, 순수한 산소, 순수한 질소 또는 순수한 수소를 비롯한 다른 조건도 가능하다. 특정 실시양태에서는, 상이한 대기에서 침착 단계와 어닐링 단계를 수행할 수 있는데, 예를 들면 두 단계를 모두 주위 공기하에 수행할 수 있으나, 각 단계를 상이한 상대 습도 수준을 갖는 주위 공기하에서 수행할 수 있다. 특정 실시양태에서는, 낮은 습도를 갖는 산소-함유 대기하에 어닐링 단계를 수행하여 연소 반응을 향상시킬 수 있다. 어닐링 단계 동안, 용매가 제거되고, 산화성 금속 시약과 연료(또는 연료를 포함하는 금속 염 및 산화제)가 반응하여 금속-0-금속 격자를 형성한다. 또한, 박막 내의 유기 불순물이 제거된다. 상기 기재된 바와 같이, 본 전구체 조성물에 의해 가능해진 연소 화학 기술은 어닐링 온도를 약 350℃ 이하로 낮출 수 있다. 다양한 실시양태에서, 어닐링 단계는 약 325℃ 이하, 약 300℃ 이하, 약 275℃ 이하, 약 250℃ 이하, 약 225℃ 이하, 약 200℃ 이하, 약 180℃ 이하, 또는 약 150℃에서 수행될 수 있다. 더욱 통상적으로는, 목적하는 금속 산화물의 탈수 온도 미만의 온도에서 어닐링 단계를 수행할 수 있다. 표 1은 다양한 금속 산화물의 보고된 탈수 온도를 제공한다.

표 1

금속 수산화물		
Mg(OH) ₂	MgO (300 °C)	
Al(OH) ₃	AlOOH (300 °C)	Al ₂ O ₃ (500 °C)
Si(OH) ₄	a-SiO ₂ (600 °C)	
Zn(OH) ₂	ZnO (155 °C)	
Ga(OH) ₃	Ga ₂ O ₃ (420-500 °C)	
Cd(OH) ₂	CdO (360 °C)	
In(OH) ₃	In ₂ O ₃ (270-330 °C)	
Sn(OH) ₄	SnO ₂ (290 °C)	
Pb(OH) ₂	PbO (T _{탈수} < 100 °C)	
Y(OH) ₃	YOOH (250 °C)	Y ₂ O ₃ (400 °C)
H ₂ Ti ₂ O ₄ (OH) ₂	TiO ₂ (400 °C)	
ZrO _x (OH) _{4-2x}	a-ZrO ₂ (≈200-400 °C)	
Ni(OH) ₂	NiO (300 °C)	
Cu(OH) ₂	CuO (T _{탈수} < 120 °C)	
Ce(OH) ₄	CeO ₂ (T _{탈수} < 200 °C)	

[0041]

[0042] 예를 들어, 금속 산화물의 탈수 온도보다 25℃ 이상, 50℃ 이상 또는 70℃ 이상 더 낮은 온도에서 어닐링 단계를 수행할 수 있다. 당 업계에 공지되어 있는 다양한 방법에 의해, 예를 들면 각 어닐링 사이클당 약 5초 내지 약 1시간 이상동안 저항성 요소(예컨대, 오븐), IR 선(예를 들어, IR 램프), 극초단파(예컨대, 극초단파 오븐) 및/또는 자기 가열을 이용함으로써 어닐링 단계를 수행할 수 있다. 아래에 논의되고 본원의 다른 부분에서 입증되는 바와 같이, 우수한 표면 형태, 미소구조 특징 및 전자 특성을 갖는 금속 산화물을 획득하기 위하여 어닐

링 온도 감소를 이용할 수 있다.

- [0043] 특히, 금속 산화물 박막 전자 물질(반도체, 유전체 및 도체로서의 이들의 용도와는 무관하게)은 최적 성능을 달성하기 위하여 우수한 표면 형태를 필요로 하기 때문에, 각 침착 단계에 의해 제공되는 박막의 두께는 약 50nm 이하여야 한다. 대부분의 실시양태에서, 각 침착 단계에 의해 제공되는 박막의 두께는 약 40nm 이하, 약 30nm 이하, 약 25nm 이하, 약 20nm 이하, 약 15nm 이하, 약 10nm 이하, 또는 약 5nm 이하여야 한다. 여러 번의 침착 단계에 의해 약 100nm 이하의 더 두꺼운 막을 획득할 수 있다. 구체적으로는, 각 침착 단계 사이에서, 박막을 어닐링하여 새로운 박막이 침착되기 전에 완전히 밀집화시킨다. 더 얇은 세부층(예컨대, $\leq 20\text{nm}$)은 통상 비정질 금속 산화물의 형성에 우호적일 수 있는 반면, 더 두꺼운 막(단일 침착 사이클에 의해 또는 여러 번의 침착 사이클에 의해 수득됨)은 결정질 금속 산화물의 형성에 우호적일 수 있다. 더 두꺼운 막(예컨대, $>100\text{nm}$), 특히 약 50nm보다 큰 두께를 갖는 각각의 세부층을 사용하여 수득한 막은 또한 높은 다공성을 갖는 경향이 있는데, 이러한 높은 다공성은 특정 용도에 유용할 수 있으나, 트랜지스터 요소로서는 바람직하지 않다.
- [0044] 본 방법을 이용하여 2원 산화물 및 3원 산화물 같은 혼합된 산화물을 포함하는 다양한 조성의 금속 산화물을 제조할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 금속 산화물은 하나 이상의 13족 금속, 하나 이상의 14족 금속, 및/또는 하나 이상의 란타늄 금속을 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서는, 본 방법을 이용하여 비정질 금속 산화물, 구체적으로는 비정질 3원 또는 4원 금속 산화물을 포함하는 박막 반도체를 제조할 수 있다. 예를 들어, 비정질 금속 산화물 박막 반도체는 $\alpha\text{-IZO}$, $\alpha\text{-ZTO}$, $\alpha\text{-IGO}$ 및 $\alpha\text{-IGZO}$ 로부터 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서는, 본 방법을 이용하여 비정질 금속 산화물을 포함하는 박막 유전체를 제조할 수 있다. 예를 들어, 비정질 금속 산화물은 $\alpha\text{-알루미나}$ 또는 $\alpha\text{-CeO}_2$ 일 수 있다. 특정 실시양태에서는, 본 방법을 이용하여 ITO 및 AZO로부터 선택되는 3원 금속 산화물을 포함하는 박막 도체를 제조할 수 있다.
- [0045] 따라서, 다양한 실시양태에서, 본 방법은 전형적으로 (a) 본원에 기재된 전구체 조성물로부터 박막을 침착시키고; (b) 약 350°C 이하의 온도에서 박막을 어닐링시켜 금속 산화물 박막을 형성하며; 임의의 앞서 침착되어 어닐링된 박막 위에 새로운 박막을 침착시킴으로써 단계 (a) 및 (b)를 1회 이상 수행함을 포함하며, 이때 단계 (a)와 (b)의 단일 사이클에 의해 형성되는 각 박막은 약 50nm 이하의 두께를 갖는다.
- [0046] 본 교시내용에 따라 제조된 금속 산화물 박막을 다양한 유형의 반도체 장치에 사용할 수 있다. 예를 들어, 본 금속 산화물 박막을 발광 장치의 투명한 전도성 금속 산화물로서; (벌크-헤테로 접합(BHJ-OPV) 또는 염료-중감된(DSSC)) 광전 장치의 전극 또는 계면 층(예를 들어, 정공-수송 층(HTL) 또는 전자-수송 층(ETL))으로서; 또한 박막 트랜지스터의 반도체, 유전체 및/또는 도체로서 사용할 수 있다.
- [0047] 따라서, 한 양태에서, 본 교시내용은 박막 트랜지스터를 제조하는 방법에 관한 것일 수 있다. 박막 트랜지스터는 상이한 구성, 예를 들어 상부-게이트 상부-접속 구조, 상부-게이트 하부-접속 구조, 하부-게이트 상부-접속 구조 또는 하부-게이트 하부-접속 구조를 가질 수 있다. 박막 트랜지스터는 통상 기판, 전기 도체(소스, 드레인 및 게이트 도체), 게이트 도체에 연결된 유전성 요소, 및 한쪽 면에서 유전체에 연결되고 다른 면에서 소스 및 드레인 도체에 연결된 반도체 요소를 포함한다. 본원에 사용되는 "연결된"은 임의의 화학적 결합의 형성 없이(예를 들어, 흡착에 의한) 두 물질의 단순한 물리적 접촉뿐만 아니라 둘 이상의 성분 및/또는 화학적 잔기, 원자 또는 이들의 분자 사이에서의 화학적 결합(예를 들어, 이온 또는 공유 결합)의 형성을 의미할 수 있다.
- [0048] 박막 트랜지스터를 제조하는 본 방법은 박막 반도체를 박막 유전체에 연결하고; 박막 유전체를 박막 게이트 전극에 연결함을 포함할 수 있다. 박막 유전체를 반도체 전구체 조성물과 접촉시킴으로써 박막 반도체를 박막 유전체에 연결할 수 있으며, 여기에서 반도체 전구체 조성물은 용매 또는 용매 혼합물 중에 연료 및 하나 이상의 산화제를 포함할 수 있으며, 연료 및/또는 산화제(들)중 하나 이상은 금속 시약을 포함하고, 연료 및 하나 이상의 산화제는 금속 산화물 형성 및 완전한 연소를 허용하도록 하는 실질적인 화학량론적 양으로 존재한다. 예를 들어, 반도체 전구체 조성물은 하나 이상의 산화성 금속 시약, 및 아세틸아세톤(그의 플루오르화된, 이민 또는 포스핀 유도체 포함), 우레아, N-메틸우레아, 하이드라진, 말론산 무수물, 및 금속 아세틸아세톤에이트로부터 선택되는 연료를 포함할 수 있다. 특정 실시양태에서, 반도체 전구체 조성물은 둘 이상의 금속 시약을 포함할 수 있으며, 여기에서 금속 시약중 하나 이상은 산화제를 포함하고, 금속 시약중 하나 이상은 란타늄 금속, 13족 금속 및 14족 금속으로부터 선택되는 금속을 포함한다. 이제, 박막 유전체와 접촉하는 반도체 전구체 조성물을 약 350°C 이하의 온도로 어닐링시켜, 약 50nm 이하의 두께를 갖는 금속 산화물 박막 반도체를 제공할 수 있다. 어닐링 단계 후에, 접촉 단계와 어닐링 단계를 포함하는 새로운 사이클을 1회 더 반복하여, 최종 금속 산화물 박막 반도체의 두께를 증가시킬 수 있다.

[0049] 박막 유전체는 무기 물질(예를 들어, SiO_2 , Al_2O_3 또는 HfO_2 같은 산화물; 및 Si_3N_4 같은 질화물), 유기 물질(예컨대, 폴리카본에이트, 폴리에스터, 폴리스타이렌, 폴리할로에틸렌, 폴리아크릴레이트 같은 중합체), 또는 하이브리드 유기/무기 물질로 구성될 수 있다. 윤(Yoon) 등의 문헌[*PNAS*, 102 (13): 4678-4682 (2005)] 및 하(Ha) 등의 문헌[*Chem. Mater.*, 21(7): 1173-1175 (2009)]에 기재되어 있는 것과 같은 자가-조립된 나노유전체 물질; 및 하 등의 문헌[*J. Am. Chem. Soc.*, 132(49): 17428-17434 (2010)]에 기재되어 있는 용액-가공가능한 무기/유기 하이브리드 물질의 성장을 비롯한 당 업계에 공지되어 있는 다양한 방법에 의해 박막 유전체를 박막 게이트 전극에 연결할 수 있으며, 상기 문헌의 개시내용은 본원에 참고로 인용된다. 다양한 실시양태에서, 본 교시내용에 따라 제조된 금속 산화물 박막 반도체와 접촉하는 박막 유전체 물질은 높은 유전 상수를 가질 수 있다. 예를 들어, 박막 유전체 물질은 약 4 내지 약 30의 유전 상수를 가질 수 있다. 또한, 유전체 물질은 2층 형태일 수 있으며, 이때 하나의 층은 본 교시내용에 따른 금속 산화물 반도체 층과 접촉하는 전기 절연성 유기 층 및 용액 가공 또는 스퍼터링 같은 증착에 의해 침착될 수 있는 제 2의 전기 절연성 금속 산화물 층으로 구성된다. 이러한 실시양태에서, 유기 층은 약 2 내지 약 4의 유전 상수를 가질 수 있고, 산화물 층은 약 4 내지 약 30의 유전 상수를 가질 수 있다.

[0050] 특정 실시양태에서, 박막 유전체는 본 방법에 따라 제조되는 금속 산화물 박막(아래 기재되는 바와 같은 나노물질-유도되는 금속 산화물 박막 포함)일 수 있다. 이후 본원의 실시예에서 입증되는 바와 같이, 본 방법에 의해 제조된 금속 산화물 박막 반도체와 저온 비정질 금속 산화물 박막 유전체를 설치하면 훨씬 개선된 반도체-유전체 계면을 야기할 수 있으며, 이는 트랜지스터 성능을 상당히 향상시킬 수 있다. 따라서, 특정 실시양태에서는, 박막 게이트 전극을 유전체 전구체 조성물과 접촉시킬 수 있는데, 여기에서 유전체 전구체 조성물은 용매 또는 용매 혼합물 중에 연료 및 하나 이상의 산화제를 포함할 수 있으며, 연료 및/또는 산화제(들)중 하나 이상은 금속 시약을 포함하고, 연료 및 하나 이상의 산화제는 금속 산화물 형성 및 완전한 연소를 허용하도록 하는 실질적인 화학량론적 양으로 존재한다. 예를 들어, 유전체 전구체 조성물은 용매 또는 용매 혼합물 중에 하나 이상의 금속 시약 및 유기 연료를 포함할 수 있으며, 이때 금속 시약 및 유기 연료는 산화환원 쌍을 형성한다. 특정 실시양태에서, 금속 시약은 알루미늄 또는 세륨을 포함할 수 있다. 이제 박막 게이트 전극과 접촉하는 유전체 전구체 조성물을 약 350°C 이하의 온도로 어닐링시켜, 약 50nm 이하의 두께를 갖는 금속 산화물 박막 유전체를 제공할 수 있다. 어닐링 단계 후, 접촉 단계와 어닐링 단계를 포함하는 새로운 사이클을 1회 이상 반복하여 최종 금속 산화물 박막 유전체의 두께를 증가시킬 수 있다.

[0051] 게이트 전극 및 다른 전기 접속부(소스 및 드레인 전극)는 독립적으로 금속(예를 들어, Au, Ag, Al, Ni, Cu), 투명한 전도성 산화물(예를 들어, ITO, FTO, IZO, ZITO, GZO, GIO, GITO), 또는 전도성 중합체(예컨대, 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜) 폴리(스타이렌설폰에이트)(PEDOT:PSS), 폴리아닐린(PANI) 또는 폴리피롤(PPy))로 구성될 수 있다. 특정 실시양태에서, 박막 트랜지스터의 게이트 전극(및/또는 소스 및 드레인 전극)은 본 방법에 따라 제조된 금속 산화물 박막(예를 들어, ITO, IZO, ZITO, GZO, GIO 또는 GITO 같은 투명한 전도성 산화물)(아래 기재되는 나노물질-유도되는 금속 산화물 박막 포함)일 수 있다. 따라서, 특정 실시양태에서, 본 방법은 기판을 도체 전구체 조성물과 접촉시킴으로써 박막 게이트 전극을 기판에 연결시킴을 포함할 수 있으며, 여기에서 도체 전구체 조성물은 용매 또는 용매 혼합물 중에 연료 및 하나 이상의 산화제를 포함할 수 있고, 연료 및/또는 산화제(들)중 하나 이상은 금속 염을 포함하고, 연료 및 하나 이상의 산화제는 금속 산화물 형성 및 완전한 연소를 허용하도록 하는 실질적인 화학량론적 양으로 존재한다. 특정 실시양태에서, 도체 전구체 조성물은 둘 이상의 금속 시약 및 아세틸아세톤(그의 플루오르화된, 이민 또는 포스핀 유도체 포함), 우레아, N-메틸우레아, 하이드라진, 말론산 무수물 및 금속 아세틸아세톤에이트로부터 선택되는 연료를 포함할 수 있다. 이제 기판과 접촉하는 도체 전구체 조성물을 약 350°C 이하의 온도로 어닐링하여 금속 산화물 박막 도체를 제공할 수 있다. 어닐링 단계 후, 접촉 단계와 어닐링 단계를 포함하는 신규 사이클을 1회 이상 반복하여, 최종 금속 산화물 박막 게이트 전극의 두께를 증가시킬 수 있다. 상기 기재된 바와 같이, 본 방법의 임의의 어닐링 단계(반도체 전구체 조성물, 유전체 전구체 조성물 및/또는 도체 전구체 조성물을 어닐링시킴)는 전 공급원의 노출을 포함할 수 있다.

[0052] 기판 요소는 도핑된 규소, 유리, 알루미늄 또는 다른 금속(단독으로 또는 중합체 또는 다른 기판 상에 코팅됨), 도핑된 폴리티오펜뿐만 아니라 폴리이미드 또는 다양한 가요성 플라스틱을 비롯한 다른 플라스틱으로부터 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서, 기판은 내열성이 낮은 가요성 플라스틱 기판일 수 있는데, 이는 산화물 박막을 가공하기 위한 종래 기술의 통상적인 전구체와는 양립불가능하다. 이러한 가요성 기판의 예는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리카본에이트 같은 폴리에스터; 폴리프로필렌, 폴리비닐 클로라이드 및 폴리스타이렌 같은 폴리올레핀; 폴리페닐렌 설파이드 같은 폴리페닐렌 설파이드; 폴리아마이드; 방향족

폴리아마이드; 폴리에터 케톤; 폴리이미드; 아크릴 수지; 폴리메틸메타크릴레이트; 및 이들의 블렌드 및/또는 공중합체를 포함한다. 특정 실시양태에서, 기판은 비교적 낮은 내열성 및/또는 내약품성을 갖는 저렴한 강성 기판일 수 있다. 예를 들어, 석영 및 바이콜(VYCOR: 등록상표) 같은 더 값비싸고 내열성 및/또는 내약품성이 더 높은 유리 기판과는 대조적으로 저렴한 소다 석회 유리 기판에 본 금속 산화물 박막을 연결할 수 있다.

[0053] 따라서, 본 교시내용은 또한 기판(도핑된-규소 웨이퍼, 유리 상의 주석-도핑된 산화인듐, 마일라 막 상의 주석-도핑된 산화인듐, 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 상의 알루미늄 같은(이들로 한정되지는 않음) 기판-게이트 물질 포함), 기판/기판-게이트 상에 침착된 본원에 기재된 유전체 물질, 유전체 물질 상에 침착된 반도체 물질, 및 소스-드레인 접촉부를 포함하는 TFT 장치를 포함한다. 일부 실시양태에서, TFT는 하기중 하나 이상을 포함하는 투명한 TFT일 수 있다: 투명하거나 실질적으로 투명한 기판, 투명하거나 실질적으로 투명한 게이트 도체, 투명하거나 실질적으로 투명한 무기 반도체 요소, 투명하거나 실질적으로 투명한 유전체 요소, 및 투명하거나 실질적으로 투명한 소스 및 드레인 접촉부. 본원에 사용되는 "투명한"은 가시광 스펙트럼 영역에서 90% 이상의 투과율을 가짐을 가리키며, "실질적으로 투명한"은 가시광 스펙트럼 영역에서 80% 이상의 투과율을 가짐을 나타낸다.

[0054] 특정 실시양태에서, 본 교시내용은 가요성 중합체 기판을 사용하여 저온-가공된 비정질 알루미늄이나 게이트 유전체 및 ITO 게이트 전극 상에서 본 저온 가공된 금속 산화물 박막 반도체(예를 들어, In_2O_3 또는 IGZO)로 제조된 고성능 금속 산화물 TFT에 관한 것일 수 있다.

[0055] 다른 양태에서, 본 교시내용은 개선된 표면 형태 및 나노물질 간의 접촉을 갖는(이는 다시 개선된 전자 특성을 야기함) 나노물질-유도된 금속 산화물 박막을 제공한다. 일반적으로, 본 나노물질-유도된 금속 산화물 박막은 금속 산화물 나노물질 및 결합제 성분을 포함하며, 이때 결합제 성분은 하나 이상의 산화제와 연료의 산화환원 반응 생성물을 포함하고, 연료 및/또는 산화제(들)는 금속 산화물 나노물질과 동일한 금속을 포함한다. 금속 산화물 나노물질은 전형적으로 금속 산화물 박막의 전체 중량에 기초하여 약 50중량% 이상의 양으로 존재하는 한편, 결합제 성분은 통상 금속 산화물 박막의 전체 중량에 기초하여 약 10중량% 이상의 양으로 존재한다.

[0056] 본원에 사용되는 "나노물질"은 통상 약 300nm 이하의 하나 이상의 치수를 갖는다. 나노물질의 예는 나노입자(불규칙적이거나 규칙적인 기하학적 형태를 가질 수 있음), 나노구체, 나노와이어(큰 종횡비를 특징으로 함), 나노리본(편평한 리본 같은 기하학적 형태 및 큰 종횡비를 가짐), 나노봉체(전형적으로 나노와이어보다 작은 종횡비를 가짐), 나노튜브 및 나노시트(편평한 리본 같은 기하학적 형태 및 작은 종횡비를 가짐)를 포함한다. 다양한 금속 산화물 나노물질이 시판되고 있거나, 또는 당 업자에 의해 제조될 수 있다. 하기 표 2는 본 교시내용에 따라 사용될 수 있는 금속 산화물 나노물질의 예를 제공한다.

표 2

[0057]

조성	나노물질의 유형
ZnO	나노입자, 나노봉체, 나노와이어
GZO(갈륨 도핑된 산화아연)	나노입자
Ga_2O_3	나노입자
$\text{In}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_3$	나노입자
In_2O_3	나노입자, 나노봉체, 나노와이어
ITO(주석 도핑된 산화인듐)	나노입자, 나노봉체, 나노와이어
SnO_2	나노입자, 나노봉체, 나노와이어
ATO(안티몬 도핑된 산화주석)	나노입자
BaTiO_3	나노입자
$(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$	나노입자
LiNbO_3	나노입자
Fe_2O_3	나노입자
Sb_2O_3	나노입자
Bi_2O_3	나노입자
CuO	나노입자

Co_3O_4	나노입자
ZnFe_2O_4	나노입자
PbTiO_3	나노와이어

[0058] 금속 산화물 나노물질은 상기 본원에 기재된 바와 같이 전기 전도성, 전기 절연성 또는 반도체성일 수 있다. 금속 산화물 나노물질은 전이금속(임의의 3족 내지 11족 금속), 12족 금속, 13족 금속, 14족 금속, 15족 금속, 란타늄 금속 및 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다.

[0059] 다양한 실시양태에서, 산화제는 금속 염 또는 암모늄 염의 산화성 음이온의 형태를 취할 수 있다. 예를 들어, 산화성 음이온은 나이트레이트, 퍼클로레이트, 클로레이트, 하이포클로라이트, 아자이드, N-옥사이드, 퍼옥사이드, 슈퍼옥사이드, 고가 옥사이드, 퍼셀페이트, 다이나이트라마이드, 나이트로사이아나마이드, 나이트로아릴카복실레이트, 테트라졸레이트 또는 이들의 수화물일 수 있다. 일부 실시양태에서, 산화제는 질산 같은 산일 수 있다. 금속 염의 금속 성분은 12족 금속, 13족 금속, 14족 금속, 15족 금속, 전이금속 또는 란타늄 금속을 포함할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 금속 성분은 전형적으로 금속 산화물 나노물질의 금속(들)과 동일한 금속(들)을 포함한다. 금속 산화물 나노물질이 혼합된 산화물인 실시양태에서, 무기 시약은 전형적으로 둘 이상의 금속 염을 포함하며, 이 경우 금속 염중 하나만이 산화성 음이온을 포함할 필요가 있다. 다른 금속 염은 할라이드(예컨대, 클로라이드, 브로마이드, 아이오다이드), 카보네이트, 아세테이트, 폼에이트, 프로피온에이트, 셀레이트, 설페이트, 하이드록사이드, 트라이플루오로아세테이트, 트라이플루오로메테인설폰에이트, 토실레이트, 메실레이트 및 이들의 수화물로부터 선택될 수 있는 산화성 또는 비-산화성 음이온(들)을 포함할 수 있다.

[0060] 상기 기재된 연료는 발열성 산화환원 반응에서 산화제(들)와 반응하고 이들 실시양태에서 금속 산화물 나노물질과 동일한 금속 산화물을 생성시키도록 선택되는 유기 화합물 또는 금속 시약의 음이온일 수 있다. 적합한 유기 시약의 예는 아세틸아세톤, 우레아, 폼알데하이드, 글라이신, 알라닌, N-메틸우레아, 시트르산, 아스코르브산, 스테아르산, 중탄산암모늄, 나이트로메테인, 탄산암모늄, 하이드라진, 카보하이드라자이드, 옥살릴 다이하이드라자이드, 말론산 다이하이드라자이드, 테트라 폼알 트리스 아진, 헥사메틸렌테트라민 및 말론산 무수물 같은 상기 기재된 다양한 유기 연료를 포함한다. 다른 예는 아세틸아세톤에이트, 옥살레이트, 시트레이트, 아스코르베이트 또는 스테아레이트를 포함하는 금속 염을 포함한다. 상기 기재된 바와 같이, 이들 유기 시약은 각각 산화시 COO^- , CO , CH_4 , CH_3O^- , NH_2NHOH , NH_3 , N_2H_3^- , N_2H_4 및 N_2H_5^+ 같은 하나 이상의 환원성 잔기 또는 환원된 잔기로 분해될 수 있다. 연료는 통상 추진제 화학 작용에 따라 산화제(들)의 약 50% 내지 약 200%의 균형을 이룬 비로 존재한다. 균형을 이룬 화학 반응식은 최종 생성물로서 N_2 , CO_2 , HX , H_2O , MO_x 를 가정하여 시약의 산화수로 계산될 수 있다. 예를 들면, 산화제 대 연료의 상대적인 물비는 균형을 이룬 화학식과 관련하여 약 1일 수 있다.

[0061] 일부 실시양태에서는, 용매 또는 용매 혼합물중 금속 산화물 나노물질의 분산액("나노물질 분산액")으로부터 제 1 박막 층을 침착시킨 다음, 용매 또는 용매 혼합물 중에 연료 및 하나 이상의 산화제를 포함하는 결합제 조성물로부터 제 2 박막 층을 침착시키고, 제 1 박막 층과 제 2 박막 층을 포함하는 복합체 막을 어닐링시킴으로써, 본 나노물질-유도된 금속 산화물 박막을 제조할 수 있다. 제 1 박막 층(또는 "금속 산화물 나노물질 막")은 전형적으로 제 2 박막 층보다 훨씬 더 두껍다. 예를 들어, 제 1 박막 층은 통상 약 40nm 내지 약 1000nm의 두께를 가질 수 있는 반면, 제 2 박막 층은 통상 약 100nm 이하의 두께를 갖는다. 특정 실시양태에서는, 결합제 조성물로부터 제 2 박막 층을 침착시키기 전에 제 1 박막 층을 어닐링시킬 수 있다. 특정 실시양태에서는, 2회 이상의 침착 사이클로부터 제 2 박막 층을 침착시킬 수 있는데, 여기에서 각 침착 사이클은 약 50nm 이하, 특정 실시양태에서는 약 5nm 이하의 두께를 갖는 박막 세부층을 제공할 수 있다. 특정 실시양태에서는, 이러한 박막 세부층의 각각의 두 침착 사이클 사이에서 박막 세부층을 어닐링시킬 수 있다. 다른 실시양태에서는, 각각의 두 중간 침착 사이클 사이에서 박막 세부층을 공기 건조시켜 용매를 제거할 수 있으나, 제 2 박막 층의 목적하는 두께가 달성될 때까지 어닐링은 수행하지 않는다. 일부 실시양태에서는, (a) 제 1 박막 층을 침착시키고(어닐링을 수행하거나 수행하지 않음), (b) 제 2 박막 층을 침착시키며(단일 침착 단계를 통해 또는 중간에 어닐링을 수행하거나 수행하지 않으면서 다수 회의 침착 단계를 통해), (c) 복합체 막을 어닐링시키는 사이클을 2회 이상 수행할 수 있다.

[0062] 나노물질 분산액 및/또는 결합제 조성물의 점도를 조정함으로써, 또한 침착 방법의 하나 이상의 매개변수(예컨대, 침착 사이클의 수, 회전 또는 인쇄 속도 등)를 변화시킴으로써, 제 1 박막 층 및/또는 제 2 박막 층의 두께

를 제어할 수 있다. 예를 들어, 나노물질 분산액의 점도는 약 20℃에서 약 2cP 내지 약 10000cP일 수 있으며, 나노물질 분산액은 약 1중량% 내지 약 50중량%의 나노물질 로딩(loading)을 가질 수 있다. 예를 들어, 나노물질 분산액은 약 5mg/mL 내지 약 500mg/mL의 나노물질 로딩을 가질 수 있다. 그에 비해, 결합제 조성물은 약 20℃에서 약 2cP 내지 약 10000cP의 점도 및 약 1중량% 내지 약 50중량%의 고형분 로딩을 가질 수 있다.

[0063] 다른 실시양태에서는, 금속 산화물 나노구조체뿐만 아니라 연료 및 하나 이상의 산화제를 포함하는 나노물질-결합제 분산액으로부터 본 나노물질-유도된 금속 산화물 박막을 제조할 수 있다. 나노물질-결합제 분산액의 전체 중량에 기초하여, 금속 산화물 나노물질은 약 20중량% 이상의 양으로 존재할 수 있는 한편, 산화제(들)는 약 5중량% 내지 약 80중량%의 양으로 존재할 수 있고, 연료는 약 2.5중량% 내지 약 40중량%의 양으로 존재할 수 있다.

[0064] 어느 실시양태에서나, 인쇄(예컨대, 잉크젯 인쇄, 스크린-인쇄, 그라비아 인쇄, 오프셋 인쇄, 패드 인쇄, 석판 인쇄, 플렉소 인쇄, 및 미소접촉 인쇄), 회전-코팅, 슬롯-코팅, 드롭-캐스팅, 대역 캐스팅, 침지 코팅, 블레이드 코팅, 분무-코팅, 봉 코팅 또는 스탬핑을 비롯한 다양한 용액-상 방법에 의해 침착 단계(들)를 수행할 수 있다.

[0065] 나노물질 분산액 및 결합제 조성물에 다양한 용매를 사용할 수 있다. 예를 들어, 용매는 물, 알콜, 아미노알콜, 카복실산, 글라이콜, 하이드록시에스터, 아미노에스터 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 일부 실시양태에서, 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥실 알콜, 헵틸 알콜, 에틸렌글라이콜, 메톡시에탄올, 에톡시에탄올, 메톡시프로판올, 에톡시프로판올, 메톡시부탄올, 다이메톡시글라이콜, N,N-다이메틸폼아마이드 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 특정 실시양태에서, 결합제 조성물은 또한 암모니아 수용액같은 염기도 포함할 수 있다. 세제, 분산제, 결합제, 상용화제, 경화제, 개시제, 보습제, 소포제, 습윤제, pH 조절제, 살생물제 및/또는 정균제 같은 하나 이상의 첨가제도 나노물질 분산액 및/또는 결합제 조성물에 첨가할 수 있다. 예를 들어, 계면활성제, 킬레이트(예컨대, 에틸렌다이아민테트라아세트산(EDTA)) 및/또는 다른 중합체(예를 들어, 폴리스타이렌, 폴리에틸렌, 폴리-알파-메틸스타이렌, 폴리아이소부텐, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트 등)를 분산제, 결합제, 상용화제 및/또는 소포제로서 포함시킬 수 있다.

[0066] 상기 본원에 기재된 바와 같이 주위 공기, 제어되는 습도 수준을 갖는 공기, 산소가 풍부한 대기, 질소가 풍부한 대기, 순수한 산소, 순수한 질소 또는 순수한 수소를 비롯한 상이한 대기 하에서 어닐링 단계를 수행할 수 있다. 다양한 실시양태에서, 각 어닐링 단계의 어닐링 온도는 약 300℃ 이하, 약 250℃ 이하, 특정 경우 약 250℃ 이하, 특정 경우 약 150℃ 이하일 수 있다. 저온 가공 때문에, 나노물질-유도된 금속 산화물 박막을 제조하는 본 방법을, 전형적으로 낮은 내열성을 갖는 다양한 가요성(예를 들어, 플라스틱) 기판 상에서 수행할 수 있다. 통상적인 열처리(예를 들어, 오븐에서)에 의해 및/또는 선 공급원(예컨대, 적외선(IR), 극초단파)을 사용한 조사에 의해 어닐링 단계를 수행할 수 있다.

[0067] 본 나노물질-유도된 금속 산화물 박막은 통상 본 결합제 조성물의 사용 없이 동일한 금속 산화물 나노물질로부터 제조된 금속 산화물 박막과 비교할 때 더욱 우수한 전자 특성을 갖는다. 유사하게, 본 나노물질-유도된 금속 산화물 박막은 또한 통상 당 업계에 공지되어 있는 다른 유기 또는 무기 결합제를 사용하여 제조된 것보다 더 우수한 전자 특성을 갖는다. 아래 본원의 실시예에 의해 입증되는 바와 같이, 결합제로서 본 교시내용에 따른 연소 전구체를 사용하면 예기치 못하게도 전도율(전기 전도성 금속 산화물의 경우), 전하 이동도(반도성 금속 산화물의 경우) 또는 누설 전류 밀도(전기 절연성 금속 산화물의 경우)가 개선된다. 따라서, 본 나노물질-유도된 금속 산화물 박막을 사용하여 개선된 장치 성능을 갖는 다양한 박막 반도체 장치를 제공할 수 있다. 예를 들어, 본 금속 산화물 박막을 발광 장치의 투명한 전도성 금속 산화물; 광기전 장치의 전극; 박막 트랜지스터의 반도체, 유전체 및/또는 도체로서 사용할 수 있다.

[0068] 따라서, 한 양태에서, 본 교시내용은 박막 트랜지스터, 예를 들어 상부-게이트 상부-접속 트랜지스터, 상부-게이트 하부-접속 트랜지스터, 하부-게이트 상부-접속 트랜지스터 또는 하부-게이트 하부-접속 트랜지스터를 제조하는 방법에 관한 것일 수 있다.

[0069] 예를 들면, 일부 실시양태에서는, 본 나노물질-유도된 금속 산화물 박막을 하부-게이트 박막 트랜지스터 내로 혼입시킬 수 있다. 예를 들어, 하부-게이트 박막 트랜지스터는 그의 반도체 요소로서 본 교시내용에 따른 나노물질-유도된 금속 산화물 박막을 포함할 수 있다. 반도성 금속 산화물 나노물질의 분산액을 박막 유전체 물질 상에 침착시켜, 박막 유전체와 접촉하는 금속 산화물 나노물질 반도체 막을 제공할 수 있으며, 이를 임의적으로 어닐링시킬 수 있다(예를 들어, 약 350℃ 이하의 온도에서, 선 공급원에 노출시키거나 노출시키지 않음). 이어, 본 교시내용에 따른 연소 전구체의 산화환원 쌍을 포함하는 반도체 결합제 조성물을 금속 산화물 나노물질

질 반도체 막 상에 침착시킨다. 이어, 이제 금속 산화물 나노물질 반도체 막과 접촉하는 반도체 결합제 조성물을 약 350℃ 이하의 온도로 어닐링시켜 금속 산화물 박막 반도체를 제공할 수 있다. 앞서 기재된 바와 같이, 임의의 두 침착 사이클 사이에서 임의적으로 어닐링 처리를 하는 1회 이상의 침착 사이클을 통해 반도체 결합제 조성물을 침착시킬 수 있다. 반도체 결합제 조성물의 산화제(들)는 전형적으로 반도체 금속 산화물 나노물질과 동일한 금속(들)을 포함한다. 예를 들어, 금속 산화물 나노물질은 ZnO 나노입자, ZnO 나노봉체, ITO 나노입자, ITO 나노봉체, In₂O₃ 나노입자, In₂O₃ 나노봉체, Al₂O₃ 나노입자 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 산화제는 질산아연 및/또는 질산인듐을 포함할 수 있다. 연료는 아세틸아세톤 및/또는 우레아 같은 유기 연료일 수 있다.

[0070] 박막 유전체는 무기, 유기 또는 하이브리드 유기/무기 물질(이의 예는 상기에 제공되었음)로 구성될 수 있고; 나노유전체 물질의 자가-조립, 무기 또는 유기 물질의 기상 또는 용액-상 침착, 및 무기/유기 하이브리드 물질의 용액-상 침착을 비롯한 당 업계에 공지되어 있는 방법에 의해 박막 게이트 전극에 연결될 수 있다.

[0071] 그러나, 특정 실시양태에서, 박막 유전체는 본 방법에 따라 제조된 나노물질-유도된 금속 산화물 박막일 수 있다. 아래 실시예에서 입증되는 바와 같이, 본 방법에 의해 제조된 금속 산화물 박막 반도체와 저온 비정질 금속 산화물 박막 유전체의 설치는 훨씬 개선된 반도체-유전체 계면을 야기할 수 있으며, 이는 트랜지스터 성능을 상당히 향상시킬 수 있다. 따라서, 특정 실시양태에서는, 박막 게이트 전극을 유전체 분산액과 접촉시켜 금속 산화물 나노물질 유전체 막을 제공할 수 있으며, 이때 유전체 분산액은 Al₂O₃ 나노입자 또는 ZrO₂ 나노입자 같은 전기 절연성 금속 산화물 나노물질을 포함할 수 있다. 이어, 본 교시내용에 따른 연소 전구체의 산화환원 쌍을 포함하는 유전체 결합제 조성물을 금속 산화물 나노물질 유전체 막 상에 침착시킬 수 있다. 이어, 이제 금속 산화물 나노물질 유전체 막과 접촉하는 유전체 결합제 조성물을 약 350℃ 이하의 온도로 어닐링시켜, 금속 산화물 박막 유전체를 제공할 수 있다. 앞서 기재된 바와 같이, 임의의 두 침착 사이클 사이에서 임의적으로 어닐링 처리를 하는 1회 이상의 침착 사이클을 통해 유전체 결합제 조성물을 침착시킬 수 있다. 유전체 결합제 조성물중 산화제(들)는 전형적으로 유전체 금속 산화물 나노물질과 동일한 금속(들)을 포함한다. 예를 들어, 무기 시약은 지르코늄 옥시나이트레이트를 포함할 수 있다. 연료는 아세틸아세톤 및/또는 우레아 같은 유기 연료일 수 있다. 특정 실시양태에서, 박막 유전체는 나노물질을 사용하지 않고 본 교시내용에 따른 연소 전구체 조성물로부터 제조되는 금속 산화물 박막일 수 있다.

[0072] 게이트 전극 및 다른 전기 접속부(소스 및 드레인 전극)는 독립적으로 금속, 투명한 전도성 산화물 또는 전도성 중합체(이의 예는 본원에서 상기 기재된 바 있음)로 구성될 수 있다. 특정 실시양태에서, 박막 트랜지스터의 게이트 전극(및/또는 소스 및 드레인 전극)은 본 방법에 따라 제조되는 금속 산화물 박막(예를 들어, ITO, IZO, ZITO, GZO, GIO 또는 GITO 같은 투명한 전도성 산화물)일 수 있다. 따라서, 특정 실시양태에서, 방법은 기판을 도체 분산액과 접촉시켜 금속 산화물 나노물질 도체 막을 제공함으로써 박막 게이트 전극을 기판에 연결시킴을 포함할 수 있으며, 여기에서 도체 분산액은 ITO 나노입자 또는 ITO 나노봉체 같은 전기 전도성 금속 산화물 나노물질을 포함할 수 있다. 이어, 본 교시내용에 따른 연소 전구체의 산화환원 쌍을 포함하는 도체 결합제 조성물을 금속 산화물 나노물질 도체 막 상에 침착시킬 수 있다. 이어, 이제 금속 산화물 나노물질 도체 막과 접촉하는 도체 결합제 조성물을 약 350℃ 이하의 온도로 어닐링하여 금속 산화물 박막 도체를 제공할 수 있다. 앞서 기재된 바와 같이, 임의의 두 침착 사이클 사이에서 임의적으로 어닐링 처리를 하는 1회 이상의 침착 사이클을 통해 도체 결합제 조성물을 침착시킬 수 있다. 도체 결합제 조성물중 산화제(들)는 전형적으로 도체 금속 산화물 나노물질과 동일한 금속(들)을 포함한다. 예를 들어, 산화제는 질산인듐을 포함할 수 있는 한편, 연료는 아세틸아세톤 및/또는 우레아 같은 유기 연료일 수 있다. ITO 박막 나노복합체를 제조하기 위하여, 임의적으로는 NH₄NO₃ 같은 산화제와 함께 주석의 공급원으로서 SnCl₂를 사용할 수 있다. 특정 실시양태에서, 박막 도체는 나노물질을 사용하지 않고 본 교시내용에 따른 연소 전구체 조성물로부터 제조된 금속 산화물 박막일 수 있다.

[0073] 다양한 기판 물질의 예는 상기 제공된 바 있다. 앞서 기재된 바와 같이, 저온 가공 조건 때문에, 기판은 내열성이 낮은 가요성 플라스틱 기판일 수 있으며, 이는 산화물 박막을 가공하기 위한 종래 기술의 통상적인 전구체와 양립불가능하다. 이러한 가요성 기판의 예는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리카본에이트 같은 폴리에스터; 폴리프로필렌, 폴리비닐 클로라이드 및 폴리스타이렌 같은 폴리올레핀; 폴리페닐렌 설파이드 같은 폴리페닐렌 설파이드; 폴리아마이드; 방향족 폴리아마이드; 폴리에터 케톤; 폴리이미드; 아크릴 수지; 폴리메틸메타크릴레이트; 및 이들의 블렌드 및/또는 공중합체를 포함한다. 특정 실시양태에서, 기판은 비교적 낮은 내열성 및/또는 내약품성을 갖는 저렴한 강성 기판일 수 있다. 예를 들어, 석영 및 바이콜(등록상

표) 같은 더 값비싸고 내열성 및/또는 내약품성이 더 높은 유리 기판과는 대조적으로, 저렴한 소다 석회 유리 기판에 본 금속 산화물 박막을 결합할 수 있다.

[0074] 일부 실시양태에서는, 본 나노물질-유도된 금속 산화물 박막을 상부-게이트 박막 트랜지스터 내로 혼입할 수 있다. 예를 들어, 상부-게이트 박막 트랜지스터는 본 교시내용에 따른 나노물질-유도된 금속 산화물 박막을 그의 게이트 유전체 요소 및/또는 게이트 유전체 요소(및 임의적으로는 또한 반도체 요소)로서 포함할 수 있다. 이들 실시양태에서는, 전기 절연성 금속 산화물 나노물질을 포함하는 분산액을 박막 반도체 상에 침착시켜 금속 산화물 나노물질 유전체 막을 제공한다. 이어, 본 교시내용에 따른 연소 전구체의 산화환원 쌍을 포함하는 유전체 결합제 조성물을 금속 산화물 나노물질 유전체 막 상에 침착시킬 수 있다. 이어, 이제 금속 산화물 나노물질 유전체 막과 접촉하는 유전체 결합제 조성물을 약 350℃ 이하의 온도로 어닐링시켜 금속 산화물 박막 유전체를 제공할 수 있다. 앞서 기재된 바와 같이, 임의의 두 침착 사이클 사이에서 임의적으로 어닐링 처리를 하는 1회 이상의 침착 사이클을 통해 유전체 결합제 조성물을 침착시킬 수 있다. 유사한 방식으로 박막 유전체 위에 나노물질-유도된 금속 산화물 박막 게이트 전극을 형성시킬 수 있다. 특정 실시양태에서는, 박막 유전체가 형성되는 박막 반도체도 나노물질-유도된 금속 산화물 박막일 수 있고, 기판 상에서 유사하게 제조될 수 있다.

[0075] 따라서, 본 교시내용은 또한 기판(도핑된-규소 웨이퍼, 유리 상의 주석-도핑된 산화인듐, 마일라 막 상의 주석-도핑된 산화인듐, 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 상의 알루미늄 같은(이들로 한정되지는 않음) 기판-게이트 물질 포함), 기판/기판-게이트 상에 침착된 본원에 기재된 유전체 물질, 유전체 물질 상에 침착된 반도체 물질 및 소스-드레인 접촉부를 포함하는 TFT 장치도 포함한다. 일부 실시양태에서, TFT는 하기중 하나 이상을 포함하는 투명한 TFT일 수 있다: 투명하거나 실질적으로 투명한 기판, 투명하거나 실질적으로 투명한 게이트 도체, 투명하거나 실질적으로 투명한 무기 반도체 요소, 투명하거나 실질적으로 투명한 유전체 요소, 및 투명하거나 실질적으로 투명한 소스 및 드레인 접촉부. 본원에 사용되는 "투명한"은 가시광 스펙트럼 영역에서 90% 이상의 투과율을 가짐을 가리키며, "실질적으로 투명한"은 가시광 스펙트럼 영역에서 80% 이상의 투과율을 가짐을 나타낸다.

[0076] 도 14는 TFT 장치의 몇 가지 상이한 구성을 도시한다: (a) 하부-게이트 상부-접속 구조, (b) 하부-게이트 하부-접속 구조, (c) 상부-게이트 하부-접속 구조 및 (d) 상부-게이트 상부-접속 구조. 도시된 바와 같이, TFT(예를 들어, 전계 효과 트랜지스터, FET; 또는 발광 트랜지스터, LET)는 게이트 유전체 요소(예를 들어, 8, 8', 8" 및 8'"으로 도시됨), 반도체 요소 또는 반도체 층(예컨대, 6, 6', 6" 및 6'"으로 도시됨), 게이트 전극 또는 접속부(예를 들어, 10, 10', 10" 및 10'"으로 도시됨), 기판(예를 들어, 12, 12', 12" 및 12'"으로 도시됨) 및 소스 및 드레인 전극 또는 접속부(예컨대, 2, 2', 2", 2'" , 4, 4', 4" 및 4'"으로 도시됨)를 포함할 수 있다. 도시된 바와 같이, 각 구성에서, 반도체 요소는 소스 및 드레인 전극과 접촉하고, 게이트 유전체 요소는 한 쪽에서는 반도체 요소와, 다른 쪽에서는 게이트 전극과 접촉한다. OLET의 경우, 개별적으로 또는 함께 정공 수송, 전자 수송 및 발광 기능을 수행하는 하나 이상의 층으로 반도체 층을 대체하는 유사한 구조를 채택할 수 있다.

[0077] 다른 양태에서, 본 교시내용은 기판, 박막 금속 산화물 양극, 광 활성 요소, 박막 금속 산화물 음극 및 임의적으로는 양극과 광 활성 요소 사이에 및/또는 음극과 광 활성 요소 사이에 침착될 수 있는 하나 이상의 박막 금속 산화물 계면 층을 포함하는 광기전 장치를 제조하는 방법에 관한 것일 수 있다. 특정 실시양태에서, 박막 양극과 박막 음극중 하나 이상은 본 교시내용에 따른 금속 산화물 박막 도체(나노물질 없이 연소 전구체 조성물로부터 제조됨) 또는 나노복합체-계 금속 산화물 박막 도체(나노물질 막 상의 코팅으로서 또는 나노물질 막 내의 결합제로서 연소 전구체를 사용하여 제조됨)일 수 있다. 전기 전도성 금속 산화물 나노물질(예를 들어, ITO 나노입자, ITO 나노봉체)을 포함하는 분산액을 기판 또는 광 활성 요소 상에 침착시켜 금속 산화물 나노물질 도체 막을 제공할 수 있다. 임의적인 어닐링 단계 후, 본 교시내용에 따른 연소 전구체의 산화환원 쌍을 포함하는 도체 결합제 조성물을 금속 산화물 나노물질 도체 막 상에 침착시킨다. 이어, 이제 금속 산화물 나노물질 도체 막과 접촉하는 도체 결합제 조성물을 약 350℃ 이하의 온도로 어닐링시켜 금속 산화물 박막 도체를 제공할 수 있다. 앞서 기재된 바와 같이, 임의의 두 침착 사이클 사이에서 임의적으로 어닐링 처리를 하는 1회 이상의 침착 사이클을 통해 도체 결합제 조성물을 침착시킬 수 있다. 반도체 결합제 조성물중 산화제(들)는 전형적으로 반도체 금속 산화물 나노물질과 동일한 금속(들)을 포함한다. 예를 들어, 산화제(들)는 질산인듐을 포함할 수 있다. 연료는 아세틸아세톤 및/또는 우레아 같은 유기 연료일 수 있다. 일부 실시양태에서, 박막 금속 산화물 박막 중간층은 본 교시내용에 따라 제조된 금속 산화물 박막(나노복합체-계 금속 산화물 박막 도체 포함)일 수 있다. 예를 들어, 아세틸아세톤 같은 연료와 함께 질산 니켈 또는 질산인듐과 질산아연을 포함하는 연소

전구체의 산화환원 쌍으로부터 NiO 또는 α -IZO 박막을 제조할 수 있다.

[0078] 박막 양극과 박막 음극 사이에 배치되는 광 활성 요소는 "공여체" 물질과 "수용체" 물질을 포함하는 블렌드 막으로 구성될 수 있다. 벌크 헤테로 접합(BHJ) 유기 광기전 장치의 경우, 수용체 물질은 전형적으로 가용화 측쇄로 작용화된 C60 또는 C70 "버키 볼(bucky ball)" 화합물 같은 풀러렌-계 화합물이다. 구체적인 예는 C60 [6,6]-페닐-C61-뷰티르산 메틸 에스터(C₆₀PCBM) 또는 C₇₀PCBM을 포함한다. BHJ 태양 전지에 사용되는 통상적인 공여체 물질은 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT)이지만, 공여체 물질로서 적합한 다른 공액 반도체 중합체가 당 업계에 공지되어 있고, 본 교시내용에 따라 사용될 수 있다. 예시적인 중합체는 국제 특허 공개 WO 2010/135701 호 및 WO 2010/135723 호에 기재되어 있는 것을 포함할 수 있다.

[0079] 도 15는 벌크-헤테로 접합(BHJ) 태양 전지의 두 가지 상이한 구조를 도시한다. 도 15a에 도시되어 있는 바와 같이, 종래의 구성은 투명한 기관(20)(예컨대, 유리), 투명한 높은 일 함수의 양극(22)(예컨대, ITO 또는 FTO), 낮은 일 함수의 음극(26), 및 투명한 전극과 음극 사이에 배치된 광 활성 (벌크-헤테로 접합) 층(24)을 포함한다. 일부 경우, 상부 전극과 광 활성 층 사이에 중간층(28)이 존재할 수 있다. 예를 들어, 음극이 Al인 경우, LiF로 구성되는 중간층이 종종 사용된다. 또한, 투명한 양극(22)과 광 활성 층(24) 사이에는, 정공-수송 층(HTL)(정공 주입 층(HIL)으로도 공지되어 있음) 및/또는 전자 차단 층(EBL)(30)으로서 작용하는 중간층이 존재할 수 있다. 도 15b는 뒤집어진 구조를 갖는 BHJ 태양 전지를 도시한다. 구체적으로는, 공기-안정성인 높은 일 함수의 금속(예를 들어, Ag)을 상부(배면) 전극(32)으로서 사용한다. HTL/EBL(30)은, 종래 구조에서와 같이 투명한 양극(22)과 광 활성 층(24) 사이의 중간층인 대신, 광 활성 층(24)과 상부 전극(32) 사이에 위치된다. 전자-수송 층(ETL)(전자 주입 층(EIL)으로도 알려져 있음) 또는 정공 차단 층으로서 작용하는 추가적인 중간층(34)이 존재할 수 있다. 본 교시내용의 금속 산화물 박막을 전극(양극 및/또는 음극) 및/또는 계면 층(정공 및/또는 전자 수송 층)으로서 사용할 수 있다.

[0080] 또한 본 금속 산화물 박막을 사용하여 다른 유형의 박막 광기전 장치를 가능케 할 수 있다. 예를 들어, 염료-증감된 태양 전지는 본 교시내용에 따라 제조된 메소 다공성(mesoporous) 예추석(TiO₂)의 박막을 포함할 수 있다. 구체적으로, Ti(NO₃)₄ · 4H₂O 및 아세틸아세톤 또는 우레아 같은 연료를 포함하는 전구체 조성물을 FTO-코팅된 유리 기관 상에 침착시켜 약 50nm 이상의 두께를 갖는 예추석 막을 제공한 다음, 약 350℃ 이하의 온도에서 막을 어닐링시킴으로써 광-전환 양극을 제공할 수 있다. 이어, 예추석/FTO/유리 판을 증감성 염료 용액(예를 들어, 감광성 루테늄-폴리피리딘 염료 및 용매를 포함하는 혼합물)에 침지시켜, 예추석 막 내의 공극에 염료를 주입할 수 있다. 이어, 음극로서 사용되는 전도성 시트(전형적으로는 Pt 또는 Pt-코팅된 유리) 위에 펼쳐진 전해질(예컨대, 아이오다이드)의 박층으로 별도의 판을 제조한다. 이어, 두 개의 판을 합치고 함께 밀봉하여 전해질이 누출되지 않도록 한다.

[0081] 박막 트랜지스터 및 박막 광기전 장치에 덧붙여, 본원에 기재된 저온-가공된 금속 산화물 박막을, 센서, 커패시터, 단극 회로, 상보형 회로(예를 들어, 인버터 회로), 링 발진회로 등과 같은 다양한 유기 전자, 광학 및 광전자 장치 내에 일체화시킬 수 있다.

[0082] 본 교시내용을 추가로 예시하고 이해를 용이하게 하기 위하여 하기 실시예를 제공하며, 이들 실시예는 어떠한 방식으로든 본 발명을 한정하고자 하지 않는다.

[0083] 실시예 1: 금속 산화물 전구체 조성물의 제조 및 열 분석

[0084] 모든 시약은 시그마-알드리치(Sigma-Aldrich)에서 구입하였고 받은 상태 그대로 사용하였다.

[0085] 실시예 1A: IZO 전구체 조성물(In_{0.7}Zn_{0.3}O_{1.35})의 제조

[0086] 질산인듐(In(NO₃)₃ · 2.85H₂O, 352.2mg)을 2-메톡시에탄올 5mL에 용해시키고, 여기에 아세틸아세톤 0.2mL를 첨가하였다. 질산아연(Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, 297.5mg)을 2-메톡시에탄올 5mL에 용해시키고, 여기에 아세틸아세톤 0.2mL를 첨가하였다. 금속 질산염이 완전히 용해된 후, 14.5M NH₃(수용액) 114 μL를 각 용액에 첨가하고, 이를 12시간 동안 숙성시켰다. 두 성분 용액을 1시간 동안 교반하면서 In:Zn=7:3의 비로 혼합함으로써, 산화아연인듐(IZO) 전구체 조성물을 수득하였다.

[0087] 실시예 1B: ITO 전구체 조성물(In_{0.9}Sn_{0.1}O_{1.55})의 제조

[0088] 질산인듐(In(NO₃)₃ · 2.85H₂O, 352.2mg)을 2-메톡시에탄올 5mL에 용해시키고, 여기에 아세틸아세톤 0.2mL를 첨가

하였다. 금속 질산염이 완전히 용해된 후, 14.5M NH_3 (수용액) 114 μL 를 용액에 첨가하고, 용액을 12시간동안 숙성시켰다. 염화주석(SnCl_2 , 189.6mg)을 2-메톡시에탄올 5mL에 용해시키고, 여기에 아세틸아세톤 0.2mL를 첨가하였다. SnCl_2 가 완전히 용해된 후, 14.5M NH_3 (수용액) 57 μL 를 첨가하고, 용액을 12시간동안 숙성시켰다. 두 성분 용액을 1시간동안 교반하면서 In:Sn=9:1의 비로 혼합함으로써, 산화주석인듐(ITO) 전구체 조성물을 수득하였다.

[0089] **실시예 1C: In_2O_3 전구체 조성물의 제조**

[0090] 질산인듐($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2.85\text{H}_2\text{O}$, 352.2mg)을 2-메톡시에탄올 5mL에 용해시키고, 여기에 아세틸아세톤 0.2mL를 첨가하였다. 금속 질산염이 완전히 용해된 후, 14.5M NH_3 (수용액) 114 μL 를 용액에 첨가하고, 전구체 조성물을 12시간동안 숙성시켰다.

[0091] **실시예 1D: ZTO 전구체 조성물($\text{Zn}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{O}_{1.7}$)의 제조**

[0092] 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 297.5mg) 및 우레아(100.1mg)를 2-메톡시에탄올 5mL에 용해시켰다. 염화주석(SnCl_2 , 189.6mg), 우레아(60.1mg) 및 질산암모늄(NH_4NO_3 , 80.1mg)을 2-메톡시에탄올 5mL에 용해시켰다. 이어, 두 용액을 72시간동안 숙성시켰다. 산화주석아연(ZTO) 전구체 조성물을 수득하기 위하여, 두 성분 용액을 1시간동안 교반하면서 Zn:Sn=3:7의 비로 혼합하였다.

[0093] **실시예 1E: 열 분석**

[0094] 증발된 전구체 조성물(실시예 1A 내지 1D)로부터 제조된 샘플 10 내지 15mg을 20mL/분의 공기 유동하에 10℃/분의 가열 속도로 열 분석하였다. 금속 할로겐화물, 수산화물 및/또는 금속 알콕시화물을 기계로 하는 증발된 종래의 전구체 조성물로부터 유사하게 수득된 건조된 샘플 상에서 대조용 열 분석을 수행하였다.

[0095] 도 1a 내지 도 1d에서는, In_2O_3 , α -ZTO(연소 전구체의 경우 $\text{Zn}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}\text{O}_{1.7}$, 종래의 전구체의 경우 $\text{Zn}_{1.0}\text{Sn}_{1.0}\text{O}_{3.0}$), α -IZO(연소 전구체의 경우 $\text{In}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_{1.35}$, 종래의 전구체의 경우 $\text{In}_{1.0}\text{Zn}_{1.0}\text{O}_{2.5}$) 및 ITO($\text{In}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{1.55}$)의 다양한 전구체 조성물에 대해 열 중량 분석(TGA) 및 시차 열 분석(DTA) 데이터를 플로팅한다. 얀(Yan) 등의 문헌[Nature, 457: 679-686 (2009)](In_2O_3); 서(Seo) 등의 문헌[J. Phy. D, 42:035106 (2009)](ZnSnO_3); 최(Choi) 등의 문헌[Electrochem. Solid-State Lett., 11:H7-H9 (2008)]($\text{InZnO}_{2.5}$); 및 사카노우에(Sakanoue) 등의 문헌[Nature Mater., 9:736-740(2010)]($\text{In}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{1.55}$)에 기재되어 있는 바와 같이 종래의 전구체 조성물을 제조하였으며, 상기 문헌의 개시내용은 각각 본원에 참고로 인용된다.

[0096] 도식된 바와 같이, 연소 전구체 시스템은 모두 종래의 시스템($T_{\text{종결}} > 500$ 내지 600℃)보다 실질적으로 더 낮은 완전한 전환 온도($T_{\text{종결}} < 200$ 내지 300℃)를 나타낸다. 구체적으로, 산화물 격자 형성의 경우 넓은 흡열부 및 유기 불순물 제거의 경우 발열부를 나타내는 종래의 시스템과는 달리, ZTO를 제외한 연소 시스템은 DTA에서 하나의 강력한 발열부를 나타내는데, 이는 TGA에서의 가파른 질량 손실에 정확하게 상응한다. 이는 발열 반응으로부터의 에너지가 반응을 신속하게 종결시키는데 충분함을 뒷받침한다.

[0097] **실시예 2: 금속 산화물 박막의 제조 및 특징 결정**

[0098] **실시예 2A: 막 제조**

[0099] In_2O_3 , IZO 및 ZTO 전구체 조성물(총 금속 농도=0.05M)을 n++ Si 웨이퍼[몬트코 실리콘 테크놀로지스, 인코포레이티드(Montco Silicon Technologies, Inc.)] 상에 3500rpm으로 35초간 회전-코팅한 다음, 공기 하에 목적하는 온도($T_{\text{어닐링}} = 150^\circ\text{C}$ 내지 400℃)에서 30분간 어닐링시켰다. 전구체 조성물(총 금속 농도=0.4M)을 2000rpm에서 35초간 회전-코팅시킴으로써 ITO 막을 제조한 다음, 공기 하에 목적하는 온도($T_{\text{어닐링}} = 200^\circ\text{C}$ 내지 500℃)에서 어닐링시켰다. 목적하는 막 두께를 획득하기 위해 필요한만큼 이 과정을 반복하였다.

[0100] **실시예 2B: 막 특징 결정**

[0101] 비코 디멘전(Veeco Dimension) ICON PT AFM 시스템 및 히타치(Hitachi) S-4800-II FE-SEM으로 막 표면 형태를 영상화하였다. 다층 거울에 연결된 Cu K α 선을 사용하는 리가쿠(Rigaku) ATX-G 박막 회절 워크스테이션을 사용

하여 스침 입사각 X-선 회절(GIAXRD) 주사를 측정하였다. 박막 유전체 및 반도체에 대해 ITO의 형상 측정법 및 X-선 반사력 또는 편광 분석법에 의해 막 두께를 결정하였다. 캐리(Cary) 5000 자외선-가시광선-근적외선 분광 광도계로 광학 스펙트럼을 획득하였고, 코팅되지 않은 코닝(Corning) 1737F 유리와 비교하였다. $h\nu=1486\text{eV}$ 에서 단색화된 Al K α X-선 공급원을 사용하여 8×10^{-10} 밀리바(UHV)의 기본 압력으로 오미크론(Omicron) ESCA 프로브 시스템 상에서 XPS 스펙트럼을 기록하였다. 15keV Ga^+ 이온 공급원을 사용하여 MATS 4중극 SIMS 기기 상에서 정량적인 이차 이온 질량 분석법(SIMS)을 수행하였다.

[0102] GIAXRD 데이터(도 2a, 2b 및 2c)는 종래의 전구체에 비해 훨씬 더 낮은 온도에서 연소 전구체 조성물이 목적하는 결정질 산화물, 즉 In_2O_3 및 ITO로 전환됨을 확인시켜준다. 두 연소 합성 모두에서는, 약 20°C 에서 전구체 점화 후 상-순수한 비스비사이트 In_2O_3 상을 형성하였다.

[0103] X-선 광전자 분광법(XPS) 분석은 연소 전구체 조성물이 산화물로 완전히 전환되었음을 추가로 입증시켜주었다. 도 3a 및 3b의 O1s 주사는 어닐링 공정을 통한 In_2O_3 전구체 막의 두 유형의 발생을 나타내며, 530.1eV 에서의 특징적인 금속-산소-금속(M-O-M) 격자 특징이 $T_{\text{어닐링}}$ 증가에 따라 증가한다. 이들 결과는 상기 GIAXRD 및 열 분석 데이터와 잘 부합된다. 임의의 특정 이론에 얽매이고자 하지 않으면서, 531.6eV 에서의 특징은 표면 또는 벌크 In-OH 물질에 기여할 수 있다. 낮은 어닐링 온도에서의 우세한 In-OH 특징은 또한 산화물 격자의 불완전한 형성을 확인시켜준다. 532.3eV 에서의 추가적인 피크는 흡착된 산소 물질(H_2O , CO_2 등)의 것일 수 있다.

[0104] 낮은 전환 온도에 덧붙여, 본 연소 전구체 조성물은 또한 종래의 전구체 조성물에 비해 최종 산화물 막중 훨씬 더 낮은 불순물 수준을 야기할 수 있다(도 4a 및 4b).

[0105] 최적 트랜지스터 성능을 획득하기 위해서는 금속 산화물 박막의 표면 형태가 결정적이다. 구체적으로, 금속 산화물은, 생성되는 박막이 매끈하고, 나노구조 면에서 잘 한정되고, 접착성이 강하고, 공형이며, 완전히 조밀하고, 실제로 핀홀이 없도록 하기에 충분히 밀집될 필요가 있다.

[0106] 필요한 표면 형태를 획득하기 위하여, 각 침착-어닐링 사이클로부터 수득되는 박막 층이 바람직하게는 약 40nm 두께 미만인 것으로 밝혀졌다. 또한, 각 침착(예컨대, 회전-코팅) 단계 후, 금속 산화물 박막은 즉시 어닐링되어 최적 밀집화가 이루어지도록 해야 한다. 따라서, 본 금속 산화물 박막이 약 $1\mu\text{m}$ 이하의 최종 두께를 가질 수 있다고 하더라도, 다수 회의 침착-어닐링 사이클로부터 더 두꺼운(예를 들어, 약 40nm 보다 더 두꺼운) 막이 전형적으로 수득되며, 이때 각각의 침착-어닐링 사이클은 약 40nm 두께 미만의 층을 제공한다.

[0107] 도 5a를 참조하면, 단일 침착-어닐링 사이클로부터 80nm 두께의 금속 산화물 막이 침착되었을 때 생성된 막은 균열을 갖고 표면이 매끈하지 않은 것을 볼 수 있다. 동일한 두께의 금속 산화물 막이 4회의 침착-어닐링 사이클(여기에서 각 침착-어닐링 사이클은 약 20nm 두께의 층을 제공한다)로부터 침착되었을 때 표면의 매끈함이 상당히 개선되었다(도 5b). 4회의 침착-어닐링 사이클(각 침착-어닐링 사이클은 5nm 의 층을 제공함)로부터 20nm 의 금속 산화물 막이 침착된 경우, 생성된 막은 극도로 매끈하고 조밀하며 눈에 보이는 균열 또는 핀홀이 없는 것으로 관찰되었다.

[0108] 실시예 3: 장치 제조

[0109] 본 금속 산화물 박막의 전자 특성을 박막 트랜지스터(TFT)에서 평가하였다. 상부-접속 하부-게이트 TFT 장치 구조를 이용하였다.

[0110] 하기 수학적 1 및 2에 기재되어 있는 통상적인 금속 산화물-반도체 전계 효과 트랜지스터(MOSFET) 모델로 포화 이동도(μ_{Sat}), 역치하 진동(S) 및 계면 트랩 밀도(D_{it}) 같은 TFT 성능 매개변수를 평가하였다:

수학적 1

$$\mu_{\text{Sat}} = \left(\frac{\partial \sqrt{I_{\text{DS}}}}{\partial V_{\text{G}}} \right)^2 \frac{2L}{WC_i}$$

[0111]

수학적 2

$$S = \frac{dV_G}{d(\log I_{SD})} \approx \ln 10 \frac{kT}{q} \left[1 + \frac{qD_{it}}{C_i} \right]$$

[0112]

[0113] 지방 창작물인 랩뷰(Labview) 프로그램 및 GPIB 커뮤니케이션에 의해 작동되는 케이슬리(Keithley) 6430 써브펄 토미터(subfemtometer) 및 케이슬리 2400 소스 미터를 이용하여 공기 중에서 맞춤 제작된 프로브 스테이션 상에 서 TFT 장치 특정 결정을 수행하였다.

[0114]

실시예 3A: Si/SiO₂/금속 산화물/Al 상부-접속 TFT

[0115]

회전-코팅된 연소 합성-유도된 In₂O₃, IZO 및 ZTO 박막을 반도체로서 p+Si/300nm SiO₂ 상에 침착시켰다. 열 성 장된 300nm 두께의 알루미늄 소스 및 드레인 전극(2000 μ m 채널 폭, 100 μ m 채널 길이)이 장치 구조를 완성시켰다. 종래의 전구체-유도된 산화물 막으로 대조용 장치를 제조하였다. 트랜지스터 매개변수(이동도, I_{on}/I_{off})는 아래 표 3에 요약된다.

표 3

종래의 전구체				연소 합성에 기초한 전구체			
금속 산화물	T _a (°C)	이동도 (cm ² /Vs)	I _{on} /I _{off}	금속 산화물	T _a (°C)	이동도 (cm ² /Vs)	I _{on} /I _{off}
In ₂ O ₃ [*]	400 °C	0.7	10 ⁶	In ₂ O ₃	180 °C	불활성 ($\mu \sim 10^{-6}$) [‡]	
In ₂ O ₃	200 °C	불활성			200 °C	0.81	10 ⁶
	250 °C	불활성 ($\mu \sim 10^{-4}$) [‡]			225 °C	1.81	10 ⁶
	300 °C	2.30	10 ⁴		250 °C	3.37	10 ⁷
	400 °C	5.92	10 ^{2-10⁴}		300 °C	6.5	10 ⁴
					325 °C	9.4	10 ³
ZnSnO ₃	200 °C	불활성		Zn _{0.3} Sn _{0.7} O _{1.7}	200 °C	불활성 ($\mu \sim 10^{-4}$) [‡]	
	250 °C	불활성 ($\mu \sim 10^{-5}$) [‡]			225 °C	0.29	10 ⁴
	300 °C	불활성 ($\mu \sim 10^{-5}$) [‡]			250 °C	1.76	10 ⁷
	350 °C	0.03	10 ⁴		300 °C	3.03	10 ⁶
	400 °C	1.67	10 ⁷		350 °C	7.02	10 ⁴
					400 °C	7.34	10 ³
InZnO _{2.5}	250 °C	불활성 ($\mu \sim 10^{-4}$) [‡]		In _{0.7} Zn _{0.3} O _{1.35}	200 °C	불활성 ($\mu \sim 10^{-3}$) [‡]	
	300 °C	0.22	10 ⁵		225 °C	0.32	10 ⁶
	350 °C	1.37	10 ⁵		250 °C	0.91	10 ⁶
	400 °C	2.14	10 ⁵		300 °C	3.20	10 ⁵
					400 °C	9.78	10 ⁴

* 김(Kim) 등의 문헌["High performance solution-processed indium oxide thin-film transistors", J. Am. Chem. Soc., 130: 12580-12581 (2008) (50nm Au 전극을 갖는 TFT)]으로부터 수득된 값.

‡ 몇몇 장치는 불활성이고, 몇몇 장치는 활성이다(괄호 안은 최대 이동도).

[0116]

[0117]

도 6a 내지 6c는 두 유형의 전구체로부터 유도된 In₂O₃, ZTO 및 IZO TFT 장치의 어닐링 온도에 대한 캐리어 이동도(μ)를 플롯팅한 것이다. 종래의 전구체 경로의 경우, 전형적으로는 금속 산화물 격자 형성 또는 유기 불순물 산화보다 더 높은 어닐링 온도(즉, $\geq 300^\circ\text{C}$)에서만 적절한 장치 성능이 가능함을 볼 수 있다.

[0118]

그러나, 연소 시스템에서는, 우수한 장치 성능을 위해 흔히 200 $^\circ\text{C}$ 정도로 낮은 어닐링 온도면 충분하다. 임의의 특정 이론에 얽매이고자 하지 않으면서, 연소 합성에서의 산화물 격자 형성을 위한 주된 구동력은 주로 내부 화학적 에너지로부터 유도되는 것으로 생각된다. 즉, 요구되는 가해지는 온도는 반응을 구동시키도록 연속적으

로 유지되어야 하는 것보다는 반응 개시를 위한 것으로 기재될 수 있다.

- [0119] 예를 들어, 도 1a 및 표 1에 보고된 이동도를 참조하면, In_2O_3 에서의 TFT 기능의 개시가 열 분석 결과와 잘 매치됨을 볼 수 있다. 어닐링 온도를 약 200°C 까지 증가시킴으로써, 약 $0.81\text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 이동도가 달성될 수 있는데, 이는 a-Si:H의 경우에 필적한다. 일반적으로, 온도 증가에 따라 연속적인 이동도 증가가 관찰될 수 있다. 임의의 특정 이론에 얽매이고자 하지 않으면서, 이 경향은 산소 공격자점 발생 예비-충전 트랩 부위 및/또는 전단 변형 완화 감소 트랩 부위에 관련되는 것으로 생각된다.
- [0120] IZO와 관련하여, IZO 개시 온도는 전환 온도를 초과하는 것으로 관찰되었다. 이는 하기 관찰결과를 고려함으로써 이해될 수 있다. 도 1c의 열 분석 데이터 및 도 5c의 이동도 경향으로부터, IZO 전환은 약 200°C 에서 일어나는 것으로 보인다. 그러나, TFT 이동도는 225°C 를 더 넘는 온도에 따라 추가로 증가한다. 뿐만 아니라, 소정 가공 온도에서, 관찰되는 이동도는 In_2O_3 막의 이동도보다 상당히 더 낮다(도 5a). 임의의 특정 이론에 얽매이고자 하지 않으면서, 이들 경향은 Zn^{2+} 에 의한 강력한 산소 결합으로 인해 낮은 가공 온도에서 산소 공격자점 발생이 불충분한데 관련될 수 있는 것으로 생각된다.
- [0121] 우레아-계 ZTO 시스템은 열 분석 데이터에서 약간 상이한 경향을 나타낸다. 구체적으로, ZTO DTA 주사는 110°C 에서 날카롭고 강력한 흡열부 및 약 250°C 에서 작고 넓은 흡열부를 나타내며, 상응하는 가파르고 점진적인 질량 손실을 갖는다(도 1b). GIAXRD 분석(도 2e)은 막이 400°C 이하에서 비정질임을 나타낸다. 그러나, 이들 ZTO 막은 도 5b에 도시된 TFT 응답으로부터 판단할 때 약 225°C 에서 금속 산화물 반도체로 전환된다. 구체적으로는, 약 250°C 에서의 완전한 전환 미만에서도, TFT는 약 225°C 에서 약 $0.4\text{cm}^2/\text{Vs}$ 의 이동도를 나타낸다. 임의의 특정 이론에 얽매이고자 하지 않으면서, 저온 점화가능한 우레아-질산암모늄 쌍 발열부 사이의 점화가 더 높은 온도에서의 약하게 흡열성인 Zn-Sn-O 반응과 결합하는 경우 "화학적 오븐" 효과가 진행되고, 점화가 충분한 열을 발생시키면 반응이 완결되도록 하는 것으로 생각된다. 따라서, 본 ZTO 막을 온건한 온도(약 225°C , 이는 종래의 전구체 시스템보다 상당히 더 낮음)에 노출시킬 때, 외부 열 에너지와 결합되는 내부 화학적 에너지는 완전한 산화물 전환을 유도하는데 충분하다.
- [0122] **실시예 3B: Sn-도핑된 산화인듐 투명 전도성 산화물**
- [0123] Sn-도핑된 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{In}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{1.55})$ 박막을 다음과 같이 제조하였다: 약 0.4M의 총 금속 농도를 갖는 실시예 1B에 따른 ITO 전구체 조성물을 2000rpm에서 35초동안 300nm SiO_2/Si 상에 회전-코팅한 다음, 목적하는 온도($T_{\text{어닐링}}=200^\circ\text{C}$ 내지 500°C)에서 30분동안 공기 하에 어닐링시켰다. 목적하는 두께가 될 때까지 이 과정을 반복하였다. 최종 어닐링을 위해, $T_{\text{어닐링}} < 300^\circ\text{C}$ 인 경우에는 공기 어닐링 단계와 동일한 온도에서 또는 $T_{\text{어닐링}} > 300^\circ\text{C}$ 인 경우에는 300°C 에서 수소하에 1시간동안 ITO 막을 어닐링시켰다.
- [0124] 4개-프로브 방법을 이용하여 케이슬리 2182A 나노전압계 및 6221 전류 공급원으로 300nm SiO_2/Si 상의 ITO 박막의 전도율을 측정하였다. 결과는 알람(Alam) 등의 문헌["Investigation of annealing effects on sol-gel deposited indium tin oxide thin films in different atmosphere", Thin Solid Films, 420: 76-82 (2002)]에 보고된 종래의 졸-겔 유형의 $\text{In}_{0.9}\text{Sn}_{0.1}\text{O}_{1.55}$ 전구체에서 수득된 대조용 값과 함께 표 4에 요약된다.
- [0125] 도 1d 및 2c의 열 분석 데이터 및 GIAXRD 데이터는 연소 전구체 시스템으로부터 200°C 의 낮은 온도에서 결정질 ITO가 형성될 수 있음을 뒷받침한다. ITO 전구체 시스템이 고도로 산화성이고 공기 하에 사용되었기 때문에, 높은 ITO 캐리어 농도를 수득하는데 환원 환경에서의 온화한 어닐링-후 처리가 필요하였다. 연소-유도된 ITO 막을 $T_{\text{어닐링}}$ 과 동일한 온도에서($T_{\text{어닐링}} < 300^\circ\text{C}$ 인 경우) 또는 300°C ($T_{\text{어닐링}} > 300^\circ\text{C}$ 인 경우)에서 H_2 대기하에 유지함으로써, 상당한 캐리어 밀도를 달성하였다. 도 7은 상이한 어닐링 온도에서 연소 전구체로부터 유도된 ITO 막의 전도율 대 종래의 전구체로부터 유도된 ITO 막의 전도율을 비교한다.

표 4

종래의 전구체			연소 합성에 기초한 전구체		
금속 산화물	T _a (°C)	전도율 (S/cm)	금속 산화물	T _a (°C)	전도율 (S/cm)
In _{0.9} Sn _{0.1} O _{1.55} (ITO)			In _{0.9} Sn _{0.1} O _{1.55} (ITO)	200 °C	0.35
				225 °C	15
				250 °C	130
	300 °C	약 100		300 °C	140
	400 °C	약 250		400 °C	440
	500 °C	약 1200		500 °C	680

[0126]

[0127]

약 200℃의 낮은 어닐링 온도의 경우, 수득된 막 전도율은 약 0.35S/cm였다. 200℃에서 결정질 ITO로의 완벽한 전환에 대한 GIAXRD 증거(도 2c)를 고려하면, 이 온건한 전도율은 이들 낮은 온도에서의 불충분한 자유 캐리어 농도에 기인할 수 있다. 그러나, 어닐링 온도를 약 250℃로 약간 증가시킴으로써, 약 130S/cm의 전도율이 수득되었는데, 이는 전도성 부식성 중합체 PEDOT:PSS의 전도율에 필적한다. 또한, 약 250℃ 이하의 어닐링 온도가 본 ITO 막을 폴리에터 에터 케톤, 폴리이미드, 및 폴리아릴레이트 같은 시판중인 고온 중합체 기판과 열적으로 양립가능하게 만듦에 주목해야 한다.

[0128]

용액-가공된 ITO의 경우 어닐링 온도 증가에 따르는 전도율의 연속적인 증가(T_{어닐링}=500℃인 경우 약 680S/cm까지)가 관찰되었다. 이들 값은 금속 같은 전도율을 요구하는 투명한 데이터 버스 라인에는 불충분하지만, TFT 접속 전극에는 충분하다. Au 또는 Ag를 기체로 하는 용액-가공된 전극이 전형적으로 Al 또는 ITO에 비해 산화물 반도체에서 불량한 접촉 저항을 나타냄에 주목해야 한다. ITO가 n-형 산화물 반도체의 탁월한 접촉 물질이기 때문에, 저온 용액 가공을 통해 이러한 접촉부를 수득하는 것은 유리할 수 있다.

[0129]

실시예 3C: n⁺⁺ Si/α-알루미나/In₂O₃/Al 상부-접속 TFT

[0130]

본 실시예는 연소-가공된 In₂O₃ 박막 반도체와 저온 용액-가공된 비정질 알루미나 유전체의 통합을 설명한다.

[0131]

2-메톡시에탄올중 Al(NO₃)₃·9H₂O로 구성된 전구체 용액(총 금속 농도=0.1M)으로부터 비정질 알루미나 유전체 막을 n⁺-Si 상에 회전-코팅한 다음, 각 층에 대해 초기 1분의 산소 플라즈마 처리와 함께 200℃ 또는 250℃에서 30분간 어닐링하였다. 목적하는 두께가 될 때까지 이 과정을 반복하였다. 실시예 3A에 기재된 바와 같이 최저 연소 온도에서 반도체 In₂O₃ 박막을 침착시켰다. 열 증발된 50nm 두께의 Au 전극(200μm×200μm)을 사용하여 Keithley 6430 썬브렘프미터 및 HP4192A LF로 α-알루미나의 누설 전류 및 커패시턴스를 측정하였다.

[0132]

도 8에 도시된 바와 같이, 250℃ 및 200℃에서 침착된 α-알루미나 막은 약 11nF/cm²의 보고된 커패시턴스 값을 갖는 300nm SiO₂ 유전체에 비해 각각 훨씬 더 높은 커패시턴스인 188nF/cm² 및 173nF/cm²(10kHz에서 측정함)를 나타내었다. α-알루미나 막은 또한 낮은 작동 전압(약 2V)에서 낮은 누설 전류(1MV/cm에서 약 10⁻⁷A/cm²)를 나타내며, 커패시턴스의 최소 주파수 감도를 갖는다(1kHz에서 1MHz까지 약 10%의 차이).

[0133]

또한, 유전체를 SiO₂로부터 α-알루미나로 변화시킬 때 상당한 TFT 이동도 향상이 관찰되었다(하기 도 9b, 표 5). 예를 들어, T_{어닐링}=250℃의 경우, μ^{sat}는 3.4cm²/Vs(SiO₂)에서 39.5cm²/Vs(α-알루미나)로 증가하였다. 역치하 진동(S) 데이터로부터 계산할 때 2.1×10¹²cm⁻²eV⁻¹(SiO₂)로부터 5.9×10¹¹cm⁻²eV⁻¹(α-알루미나)로의 계면 트랩 밀도(D_{it})의 상당한 감소는 증가된 성능의 주된 기원이 개선된 반도체-유전체 계면임을 나타낸다.

[0134]

실시예 3D: In₂O₃/38nm α-알루미나/250nm ITO/1737F 유리 상부-접속 TFT

[0135]

본 실시예는 약 250℃ 이하의 어닐링 온도로 모든 산화물 용액-가공된 TFT를 제조할 수 있음을 입증한다. 구체적으로는, 용액-가공된 연소 전구체-유도된 산화물 반도체(실시예 3A, In₂O₃), 용액-가공된 연소 전구체-유도된

산화물 게이트 전극(실시예 3B, ITO), 및 용액-가공된 연소 전구체-유도된 산화물 유전체(실시예 3C, α -알루미나)를 유리 기판(코닝 1737F) 상에서 조합하였다. 이 상부-접속/하부-게이트 구조를 완결시키기 위하여, 열 증발에 의해 $2000\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 채널 치수의 30nm Al 소스 및 드레인 전극을 한정하였다.

[0136] 생성된 TFT의 성능은 $\mu = 36.2\text{cm}^2/\text{Vs}^{-1}$ 및 약 10^4 의 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 를 갖는 고도로 전도성인 n++Si 게이트 전극 상에서 제조된 장치의 성능에 필적하는 것으로 밝혀졌다(도 9c 및 9d). 이러한 장치는 또한 가시광 영역에서 높은 광학 투명도를 나타낸다($T > 80\%$).

[0137] **실시예 3E: 가요성의 연소-가공된 산화물 TFT**

[0138] 용액 가공의 궁극적인 목적은 가요성 기판 상에서 고-처리량 산화물 장치를 실현시키는 것이다. 가요성 회로를 위한 본 연소 접근법의 효능을 입증하기 위하여, 투명한 아릴라이트(상표) 폴리에스터 기판[A200HC; 페라니아 테크놀로지(Ferrania Technology) 제품]을 적합한 가요성 기판의 예로서 조사하였다. 30nm 두께의 Al 게이트(1000 μm 폭, 진공-증착) 및 α -알루미나 유전체를 아릴라이트(상표) 기판 상에 연속적으로 침착시켰다. 상기 기재된 바와 같이 In_2O_3 반도체를 연소 전구체 조성물로부터 α -알루미나 상에 회전-코팅하였다.

[0139] 도 10a 및 10b는 생성된 장치의 전달 및 출력 플롯을 도시한다. 생성된 가요성 아릴라이트(상표) 기판 상의 In_2O_3 장치는 $\mu^{\text{sat}} = 6.0\text{cm}^2/\text{Vs}$ 및 약 10^3 의 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ 를 가지면서 합당한 성능을 제공한다.

[0140] 표 5는 30nm Al 소스/드레인 전극을 사용하는 다양한 기판 상의 연소 전구체-유도된 회전-코팅된 In_2O_3 반도체막의 전기적 특성을 요약한다.

표 5

기판	T_a ($^{\circ}\text{C}$)	이동도 (cm^2/Vs)	$I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$	V_{TH} (V)	S (V/dec)	D_{it} ($\text{cm}^{-2}\text{eV}^{-1}$)
300 nm $\text{SiO}_2/\text{p}+\text{Si}$	200	0.81	10^6	17.6	2.9	3.3×10^{12}
	250	3.37	10^7	16.5	1.9	2.1×10^{12}
알루미나 / n++ Si	200	12.6	10^4	0.54	0.14	1.5×10^{12}
	250	39.5	10^5	0.43	0.09	6.1×10^{11}
알루미나 /ITO/1737F	250	36.2	10^4	0.00	0.10	8.1×10^{11}
알루미나 /Al/아릴라이트	200	5.97	10^3	0.34	0.15	1.7×10^{12}

[0141]

[0142] **실시예 3F: 잉크젯-인쇄된 연소-가공된 산화물 TFT**

[0143] 본 실시예는 연소-가공된 금속 산화물 박막을 회전-코팅 외의 기법을 통해 용액-가공할 수 있음을 입증한다. 구체적으로는, 후지필름 디매티스 머티리얼즈 프린터(Fujifilm Dimatix Materials Printer) DMP-2800을 사용하여 n++Si/ α -알루미나 유전성 기판 상에 In_2O_3 반도체 채널($500\mu\text{m} \times 5\text{mm}$ 라인)을 인쇄함으로써 잉크젯-인쇄된 연소-가공된 산화물 TFT를 입증하였다.

[0144] **실시예 4: IGZO TFT의 제조 및 특징 결정**

[0145] **실시예 4A: IGZO(α - $\text{In}_6\text{GaZn}_3\text{O}_{13.5}$) 전구체 조성물의 제조**

[0146] 모든 시약은 시그마-알드리치에서 구입하였고 받은 그대로의 상태로 사용하였다. 2-메톡시에탄올 20mL에 질산 인듐($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2.85\text{H}_2\text{O}$, 211.13mg), 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 89.2mg) 및 질산갈륨($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$, 35.5mg)을 용해시킨 다음 아세틸아세톤 204 μL 를 첨가함으로써, In:Ga:Zn 금속의 비가 6:1:3인 0.05M IGZO 전구체 용액을 제조하였다. 금속 질산염이 완전히 용해된 후, 14.5M NH_3 (수용액) 114 μL 를 첨가하고, 용액을 12시간동안 숙성시켰다.

[0147] **실시예 4B: 장치 제조 및 특징 결정**

[0148] n⁺-Si/300nm SiO_2 /IGZO/Al 구성에 기초한 상부-접속 하부-게이트 IGZO TFT를 제조하고 특징을 결정하였다. 총

금속 농도가 0.05M인 IGZO 전구체 용액을 습도가 낮은 공기 환경(RH<5%)에서 3500rpm에서 35초동안 300nm SiO₂ 웨이퍼[더블유알에스 머티리얼즈(WRS Materials)] 상에 회전-코팅한 다음, 목적하는 온도(T_{어닐링}=250℃ 내지 350℃)에서 30분동안 어닐링시켰다. 목적하는 막 두께를 획득할 때까지 이 과정을 4회 반복하였다. 최종 침착 후 어닐링 단계의 경우, 상이한 상대 습도를 갖는 대기 하에서 0.5 내지 4시간동안 각 층을 어닐링하는데 이용된 온도에서 IGZO 막을 어닐링시켰다.

[0149] 상대 습도가 높은 환경에서 침착-후 어닐링 단계를 수행함으로써, 장치가 더 높은 이동도 및 더 낮은 히스테레시스를 나타내는 것으로 관찰되었다(도 11). 구체적으로는, 이동도는 약 1cm²/Vs(RH=20%)에서 약 3cm²/Vs(RH=85%)로 증가하였다.

[0150] 유리/ITO 상에서 상부-게이트 하부-접속 OTFT를 제조하였다. 석판 인쇄 공정을 이용하여 ITO를 패터닝시켜, 10 μm의 채널 길이 및 1000 μm의 폭을 갖는 장치를 제공하였다. 총 금속 농도가 0.05M인 IGZO 전구체 용액을, 습도가 낮은 공기 환경(RH<5%)에서 약 3000 내지 4000rpm에서 35초동안 기판 상에 회전-코팅시킨 다음, 목적하는 온도(T_{어닐링}=250℃ 내지 350℃)에서 약 30분동안 어닐링시켰다. 톨루엔에 용해된 폴리올레핀의 용액을 1000rpm에서 회전-코팅하고 150℃에서 10분동안 어닐링시켜, 유기 유전체 층으로서의 역할을 하도록 하였다. 50nm 두께의 금 게이트 전극을 열 증발시킴으로써 이들 장치를 완성시켰다. 이들 장치의 이동도는 약 4cm²/Vs였다.

[0151] 유리/ITO 상에서 상부-게이트 하부-접속 OTFT를 제조하였다. 석판 인쇄 공정을 이용하여 ITO를 패터닝시켜, 10 μm의 채널 길이 및 1000 μm의 폭을 갖는 장치를 제공하였다. 총 금속 농도가 0.05M인 IGZO 전구체 용액을 습도가 낮은 공기 환경(RH<5%)에서 약 3000 내지 4000rpm에서 35초동안 기판 상에 회전-코팅시킨 다음, 목적하는 온도(T_{어닐링}=250℃ 내지 350℃)에서 약 30분간 어닐링시켰다. ZrO_x(유전상수 약 25)와 접촉하는 패틸렌 막(유전상수 약 3)으로 구성된 2층은 게이트 유전체로서의 역할을 하였다. 공기 절차에 따라 증기 상으로부터 패틸렌 막을 침착시켰다. ZrO_x를 스퍼터링시킨 다음 장치를 후-어닐링시켰다. 총 유전체 두께는 약 200nm였다. 50nm 두께의 은 게이트 전극을 열 증발시킴으로써 이들 장치를 완성시켰다. 이들 장치의 이동도는 약 4.5cm²/Vs였다.

[0152] 유리/ITO 상에서 상부-게이트 하부-접속 OTFT를 제조하였다. 석판 인쇄 공정을 이용하여 ITO를 패터닝시켜, 10 μm의 채널 길이 및 1000 μm의 폭을 갖는 장치를 제공하였다. 총 금속 농도가 0.05M인 IGZO 전구체 용액을 습도가 낮은 공기 환경(RH<5%)에서 약 3000 내지 4000rpm에서 35초동안 기판 상에 회전-코팅시킨 다음, 목적하는 온도(T_{어닐링}=250℃ 내지 350℃)에서 약 30분간 어닐링시켰다. ZrO_x(유전상수 약 25)와 접촉하는 UV-경화성 물질(유전 상수 약 3.5) 막으로 구성된 2층은 게이트 유전체로서의 역할을 하였다. UV-경화성 물질을 사이클로펜탄온으로부터 회전-코팅하고 300mJ/cm²에서 UV-경화시켰다. ZrO_x를 스퍼터링시킨 다음 장치를 후-어닐링시켰다. 총 유전체 두께는 약 300nm였다. 50nm 두께의 은 게이트 전극을 열 증발시킴으로써 이들 장치를 완성시켰다. 이들 장치의 이동도는 약 2cm²/Vs였다.

[0153] **실시예 5: ZnO TFT의 제조 및 특징 결정**

[0154] **실시예 5A: ZnO 전구체 조성물의 제조**

[0155] 모든 시약은 시그마-알드리치에서 구입하였고 받은 그대로의 상태로 사용하였다. 2-메톡시에탄올 10mL에 질산아연(Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, 148.7mg)을 용해시킨 다음 아세틸아세톤 100 μL를 첨가함으로써, 0.05M ZnO 전구체 용액을 제조하였다. 질산아연이 완전히 용해된 후, 14.5M NH₃(수용액) 57 μL를 첨가하고, 용액을 12시간동안 숙성시켰다.

[0156] **실시예 5B: 장치 제조 및 특징 결정**

[0157] n⁺-Si/300nm SiO₂/ZnO/Al 구성에 기초한 상부-접속 하부-게이트 ZnO TFT를 제조하고 특징을 결정하였다. ZnO 전구체 용액을 3500rpm에서 30초동안 300nm SiO₂ 웨이퍼(더블유알에스 머티리얼즈) 상에 회전-코팅한 다음, 목적하는 온도(T_{어닐링}=200℃ 내지 400℃)에서 30분동안 어닐링시켰다. 이 과정을 4회 반복하여 목적하는 막 두께를 획득하였다.

[0158] 수득된 막은 불량한 형태를 나타내었다.

[0159] **실시예 6: 유기 태양 전지의 제조 및 특징 결정**

[0160] **실시예 6A: 계면 전자-차단/정공-수송 층으로서 연소-유도된 NiO를 갖는 유기 태양 전지**

[0161] 본 실시예에서는, 계면 전자-차단/정공-수송 층으로서 연소-유도된 NiO를 갖는 벌크-헤테로 접합 ITO/P3HT:PCBM/LiF/Al 태양 전지를 제조하였다. NiO 대신 폴리(3,4-에틸렌다이옥시-티오펜):폴리(스타이렌설펜 에이트)(PEDOT:PSS)를 사용하여 대조용 장치를 제조하였다.

[0162] 구체적으로는, 2-메톡시에탄올 5mL에 질산니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 290.8mg) 및 우레아(NH_2CONH_2 , 100.1mg)를 용해 시킴으로써, NiO 전구체 조성물을 제조하였다. 금속 질산염과 우레아가 완전히 용해된 후, 용액을 12시간동안 숙성시켰다.

[0163] 장치를 제조하기 전에, 세제, 탈이온수, 아세톤 및 아이소프로필 알콜 중에서의 연속적인 초음파 처리 및 40분 동안의 UV-오존 처리에 의해, 패터화된 ITO-코팅된 유리 기판을 세정하였다. 이어, NiO 전구체 조성물을 2000 내지 4000rpm에서 35초동안 ITO-코팅된 유리 기판 상에 회전-코팅한 다음, 공기 하에 목적하는 온도($T_{\text{어닐링}}=150^\circ\text{C}$ 내지 400°C)에서 30분동안 어닐링하였다. 목적하는 막 두께를 달성하는데 필요한 만큼 이 과정을 반복하였다. 대조용 장치의 경우에는, 약 40nm 두께의 PEDOT:PSS 층을 수용액[클레비오스(Clevios) P VP Al 4083]으로부터 ITO-코팅된 유리 기판 상으로 회전-코팅한 다음, 공기 중에서 150°C 에서 15분동안 소성하였다. 1:1(중량:중량) 비의 위치 규칙적인 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT)과 풀러렌 유도체 [6,6]-페닐- C_{61} 뷰티르산 메틸 에스터(PCBM)의 블렌딩된 용액을 NiO-코팅된 ITO 기판 또는 PEDOT:PSS-코팅된 ITO 기판 상으로 회전-코팅하였다. 장치 제조를 종결시키기 위하여, 약 10^{-6} 토르의 진공하에서 플루오르화리튬(LiF)의 박층(약 0.6nm)과 알루미늄의 박층(약 100nm)을 연속적으로 열 침착시켰다. 장치의 활성 면적은 0.06cm^2 였다. 이어, 글로브 박스에서 UV 경화성 에폭시를 사용하여 장치를 커버 유리로 감쌌다.

[0164] Xe 아크 램프로부터의 AM 1.5G 광(100mWcm^{-2})을 사용하는 스펙트라-노바 클래스 A 솔라 시뮬레이터(Spectra-Nova Class A Solar Simulator) 상에서 OPV 특징 결정을 수행하였다. KG3 필터가 장치된 NREL-인증 Si 다이오드로 광원을 조정하여 스펙트럼 미스매치를 통일하였다. 케이슬리 2400 디지털 소스 미터로 전류 대 전위(J-V) 측정치를 기록하였다. NIST-인증된 Si-다이오드 및 멀린(Merlin) 락-인(lock-in) 증폭기 및 광학 쇼퍼가 장치된 오라이엘 모델(Oriel Model) S3 QE-PV-SI[뉴포트 인스트루먼트(Newport Instruments)]를 사용하여 외부 광자 효율(EQE)을 수행하였다. 300W Xe 아크 램프로부터 단색 광을 발생시켰다.

[0165] 결과는 아래 표 6에 보고된다.

표 6

HTL	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm^2]	FF [%]	PCE [%]
250°C NiO				
10 nm x 2	0.504	7.78	58	2.31
10 nm x 1	0.476	8.53	57	2.34
5 nm x 2	0.483	9.07	56	2.47
5 nm x 1	0.533	8.53	59	2.70
400°C NiO				
10 nm x 2	0.524	8.17	53	2.29
10 nm x 1	0.545	9.31	58	2.96
5 nm x 2	0.533	9.16	59	2.88
5 nm x 1	0.549	8.66	57	2.72
30 nm PEDOT				
30 nm x 1	0.583	9.17	61	3.31

[0166]

[0167] **실시예 6B: 계면 전자-차단/정공-수송 층으로서 연소-유도된 α -IZO를 갖는 유기 태양 전지**

[0168] 본 실시예에서는 ITO/60nm α -InZnO_{2.5}/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag 구성에 기초한 뒤집어진 태양 전지를

제조하였다.

[0169] 구체적으로는, α -IZO 전구체 조성물을 다음과 같이 제조하였다. 2-메톡시에탄올 5mL에 질산인듐($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4.12\text{H}_2\text{O}$, 375mg)을 용해시키고, 여기에 아세틸아세톤 0.2mL를 첨가하였다. 2-메톡시에탄올 5mL에 질산아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 297.6mg)을 용해시키고, 여기에 아세틸아세톤 0.2mL를 첨가하였다. 금속 질산염이 완전히 용해된 후, 14.5M NH_3 (수용액) 110 μL 를 각 용액에 첨가하고, 이어 12시간동안 숙성시켰다. 1시간동안 교반하면서 $\text{In}:\text{Zn}=1:1$ 의 비로 두 성분 용액을 혼합함으로써 산화아연인듐(IZO) 전구체 조성물을 획득하였다.

[0170] 장치를 제조하기 전에, 세제, 탈이온수, 아세톤 및 아이소프로필 알콜 중에서의 연속적인 초음파 처리 및 40분 동안의 UV-오존 처리에 의해, 패턴화된 ITO-코팅된 유리 기판을 세정하였다. 이어, α -IZO 전구체 조성물을 2000rpm에서 20초동안 ITO-코팅된 유리 기판 상에 회전-코팅한 다음, 공기 하에 목적하는 온도($T_{\text{어닐링}}=150^\circ\text{C}$ 내지 250°C)에서 약 20분동안 어닐링하였다. 목적하는 두께를 달성하는데 필요한 만큼 이 과정을 반복하였다. 1:1(중량:중량) 비의 위치 규칙적인 폴리(3-헥실티오펜)(P3HT)과 풀러렌 유도체 [6,6]-페닐- C_{61} 뷰티르산 메틸 에스터(PCBM)의 블렌딩된 용액을 IZO 층 상으로 회전-코팅하였다. 이어, 약 40nm 두께의 PEDOT:PSS 층을 수용액(클레비오스 P VP AI 4083)으로부터 BHJ 층 상으로 회전-코팅시킨 후 공기 중에서 150°C 에서 15분동안 소성하였다. 장치 제조를 종결시키기 위하여, 약 10^{-6} 토르의 진공하에서 Ag 박층을 열 침착시켰다. 이어, 글로브 박스에서 UV 경화성 에폭시를 사용하여 장치를 커버 유리로 감쌌다.

[0171] 이전 실시예에 기재되어 있는 설비를 이용하여 캡슐화된 장치의 광기전 특성을 공기 중에서 시험하였다. 결과는 아래 표 7에 보고된다.

표 7

$T_{\text{어닐링}}(^{\circ}\text{C})$	$V_{\text{oc}} [\text{V}]$	$J_{\text{sc}} [\text{mA}/\text{cm}^2]$	FF [%]	PCE [%]
250	0.575	10.9	53.3	3.39
225	0.562	10.9	60.0	3.68
200	0.576	10.9	62.0	3.90
175	0.574	10.9	61.6	3.84
150	0.576	10.7	55.8	3.45

[0172]

[0173] 실시예 7: 나노물질-유도된 금속 산화물 박막 장치의 제조 및 특징 결정

[0174] 전자 용도를 위해 미리 한정된 구성 블록으로서 나노물질을 사용하기 위해서는 나노물질 사이의 효과적인 전자 캐리어 수송이 결정적이다. 본 실시예는 연소 전구체를 나노물질 사이의 효과적인 결합체로서 사용할 수 있음을 입증한다.

[0175] 실시예 7A: ZnO 나노복합체 TFT의 제조 및 특징 결정

[0176] 썬(Sun) 등의 문헌[J. Phys. Chem. C, 111: 18831 (2007)]에 기재되어 있는 문헌 절차에 따라 ZnO 나노봉체(약 60 내지 80nm)를 합성한 다음, 클로로폼/메탄올(1:1)에 현탁시켰다(30mg/mL). 이 ZnO 나노봉체 현탁액을 2000rpm에서 30초동안 HMDS-처리된 300nm $\text{SiO}_2/\text{p}+\text{Si}$ 의 상부에 회전-코팅시킨 다음, 225°C 에서 공기 하에 30분동안 어닐링시켰다. 2-메톡시에탄올 2.5mL에 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 297.6mg을 용해시키고, 여기에 아세틸아세톤 0.2mL를 첨가함으로써, ZnO 연소 전구체 조성물을 제조하였다. 금속 질산염을 완전히 용해시킨 후, 14.5M NH_3 (수용액) 114 μL 를 첨가하고 용액을 12시간동안 숙성시켰다. 이 ZnO 연소 전구체 조성물을 2000rpm에서 30초간 회전-코팅한 다음 목적하는 온도(200 내지 500°C)에서 공기 하에 30분간 어닐링시킴으로써 ZnO 나노봉체 막 상으로 오버코팅하였다. 오버코팅 단계를 반복적으로 수행하여 임의의 공극을 채웠다. 웨도우 마스크를 통한 열 증발(약 10^{-6} 토르의 압력)에 의해 100nm 두께의 알루미늄 소스 및 드레인 전극을 침착시켜, $100\mu\text{m}(\text{L}) \times 5000\mu\text{m}(\text{W})$ 의 채널 치수를 제공하였다. 지방 창작된 랩뷰 프로그램 및 GPIB 커뮤니케이션에 의해 작동되는 케이슬리 6430 써브랩토미터 및 케이슬리 2400 소스 미터로 맞춤 제작된 프로브 스테이션 상에서 공기 중에서 ZnO 나노복합체 TFT 장치 및 대조용 ZnO 나노봉체 장치(즉, ZnO 연소 전구체 오버코팅 없음)의 특징 결정을 수행하였다. 수학적 식 1에 기재되어 있는 MOSFET 모델과 함께 전달 플롯으로부터 TFT 성능 매개변수, 포화 이동도(μ_{Sat}) 및 전류

온/오프(I_{on}/I_{off}) 비를 평가하였다.

[0177] 대조용 ZnO 나노봉체-계 TFT와 비교할 때 ZnO 나노복합체-계 TFT를 사용하여 향상된 캐리어 수송을 확인하였다. 도 12에 도시되어 있는 바와 같이, 전계 효과 이동도가 10^{-3} 내지 $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (대조용 ZnO 나노봉체-계 TFT로부터 측정함)에서 $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (ZnO 나노복합체-계 TFT로부터 측정함)로 상당히 증가하였다.

[0178] **실시예 7B: ITO 나노복합체 투명 전도성 산화물 막의 전도율**

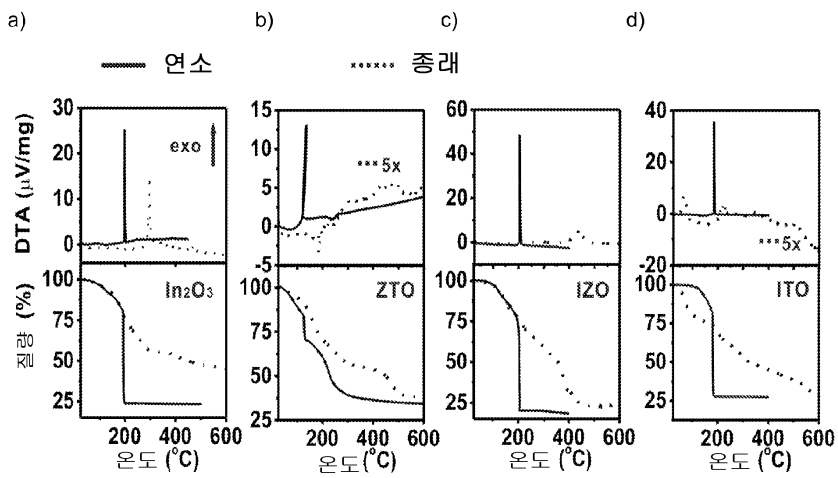
[0179] ITO 나노입자 졸(아이소프로필알콜중 30중량%, <100nm 입경, 제품 번호 700460)을 시그마-알드리치로부터 구입하였다. 이 ITO 나노-졸을 아이소프로필알콜 중에서 20중량%로 희석한 다음, 5000rpm에서 30초동안 300nm $\text{SiO}_2/\text{p+Si}$ 기판 상으로 회전-코팅한 후, 공기 하에 목적하는 온도(100°C 내지 400°C)에서 30분간 어닐링하였다. ITO 연소 전구체 조성물을 다음과 같이 제조하였다. 2-메톡시에탄올 2.5mL에 질산인듐($\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2.85\text{H}_2\text{O}$, 352.3mg)을 용해시키고, 여기에 아세틸아세톤 0.2mL를 첨가하였다. 금속 질산염이 완전히 용해된 후, 14.5M NH_3 (수용액) 114 μL 를 첨가하고 용액을 12시간동안 숙성시켰다. 염화주석(SnCl_2 , 189.6mg) 및 질산암모늄(NH_4NO_3 , 80.1mg)을 2-메톡시에탄올 2.5mL에 용해시키고, 여기에 아세틸아세톤 0.2mL를 첨가하였다. 무기 염을 완전히 용해시킨 다음, 14.5M NH_3 (수용액) 57 μL 를 첨가하고, 용액을 12시간동안 숙성시켰다. 1시간동안 교반하면서 $\text{In}:\text{Sn}=9:1$ 의 비로 두 성분 용액을 혼합함으로써 산화주석인듐(ITO) 전구체 조성물을 획득하였다. 이 ITO 연소 전구체 조성물을 2000rpm에서 30초간 회전-코팅함으로써 ITO 나노입자 막 상에 오버코팅한 다음, 공기 하에 목적하는 온도(200 내지 500°C)에서 30분간 어닐링시켰다. 오버코팅 단계를 반복적으로 실행하여 임의의 공극을 채웠다. 이어, 수소 대기하에 $T_{\text{어닐링}}$ 과 동일한 온도($T_{\text{어닐링}} < 300^\circ\text{C}$ 인 경우) 또는 300°C ($T_{\text{어닐링}} \geq 300^\circ\text{C}$ 인 경우)에서 2시간동안 어닐링시킴으로써 ITO 나노복합체 막을 환원시켰다. 4개-프로브 방법을 이용하여 케이슬리 2400 소스 미터로 ITO 나노복합체 막 및 대조용 ITO 나노입자 막의 전도율을 측정하였다.

[0180] 대조용 ITO 나노입자-계 TCO 막과 비교할 때 ITO 나노복합체-계 TCO 막을 사용하여 향상된 전도율을 확인하였다. 도 13에 도시되어 있는 바와 같이, ITO 연소 전구체 조성물로 나노입자-계 막을 오버코팅함으로써, 나노입자-계 ITO 막의 전도율이 10^{-1} S/cm 에서 약 10 S/cm 로 상당히 증가하였다. 더욱 현저하게는, ITO 나노입자-계 막을 본 연소 전구체로 오버코팅 또는 함침시킴으로써, 약 150°C 의 낮은 어닐링 온도로 10 S/cm 의 전도율을 획득할 수 있다. 어닐링 후 환원 처리에 의해, ITO 나노복합체-계 TCO 막의 전도율을 약 200°C 의 $T_{\text{어닐링}}$ 의 경우 170 S/cm 로 추가로 증가시켰다. 대조용 ITO 나노입자-계 TCO 막도 어닐링 후 환원 처리에 의해 증가된 전도율을 나타내는 했지만, 전도율은 한 차수 이상 더 낮게 유지되었다($< 10 \text{ S/cm}$).

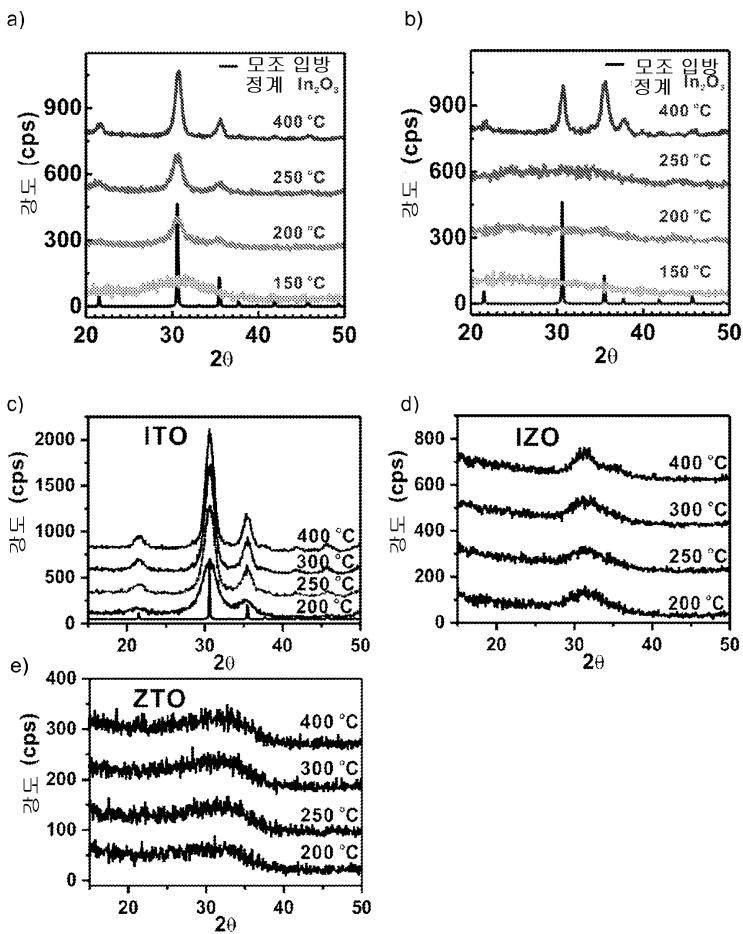
[0181] 본 교시내용은 본 교시내용의 원리 또는 본질적인 특징으로부터 벗어나지 않으면서 다른 구체적인 형태의 실시양태를 포함한다. 따라서, 상기 실시양태는 모든 관점에서 본원에 기재된 본 교시내용을 한정하기 보다는 예시하는 것으로 생각된다. 그러므로, 본 발명의 영역은 상기 기재내용에 의해서라기 보다는 첨부된 특허청구범위에 의해서 표시되며, 특허청구범위와 동일한 의미 및 범위 내에 속하는 모든 변화를 그 안에 포괄하고자 한다.

도면

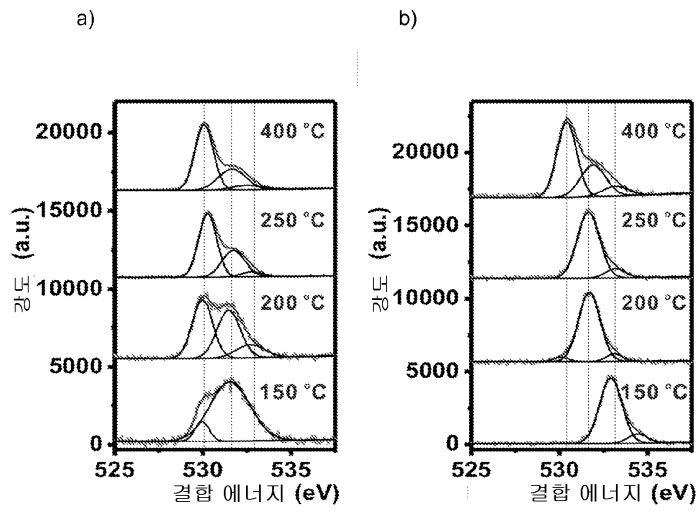
도면1



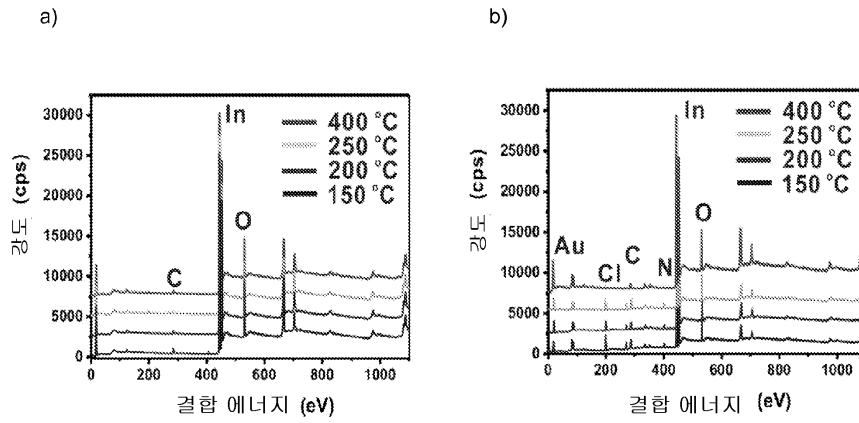
도면2



도면3

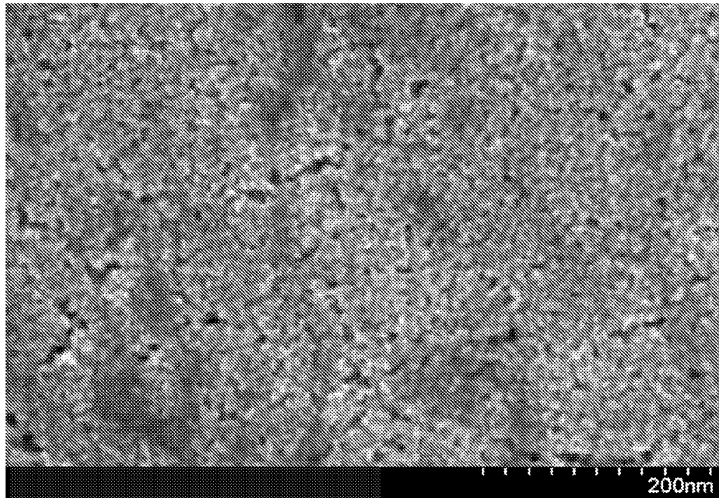


도면4

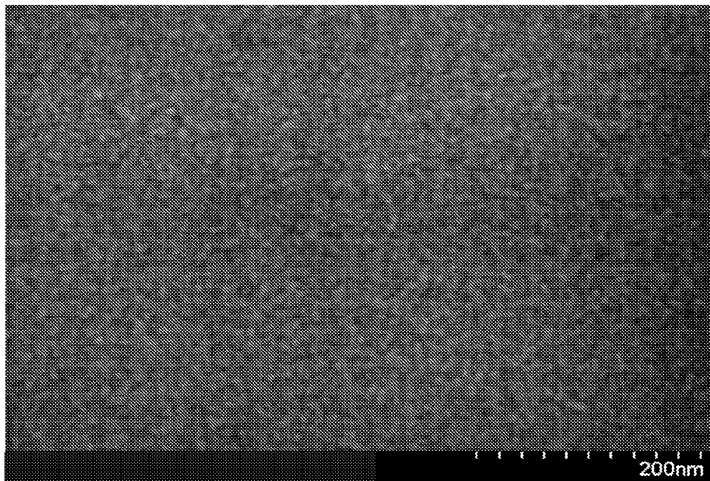


도면5

a)

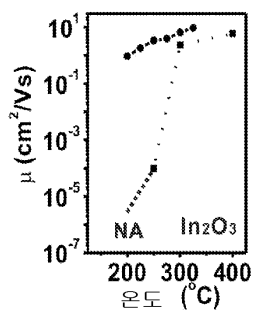


b)

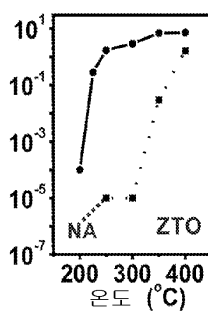


도면6

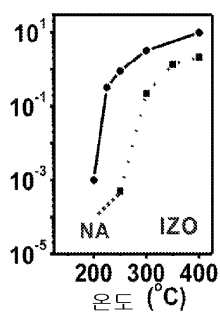
a)



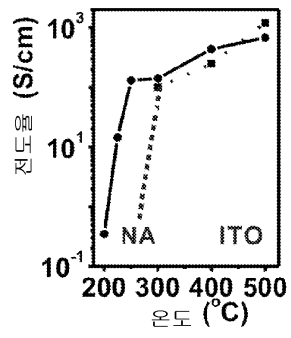
b)



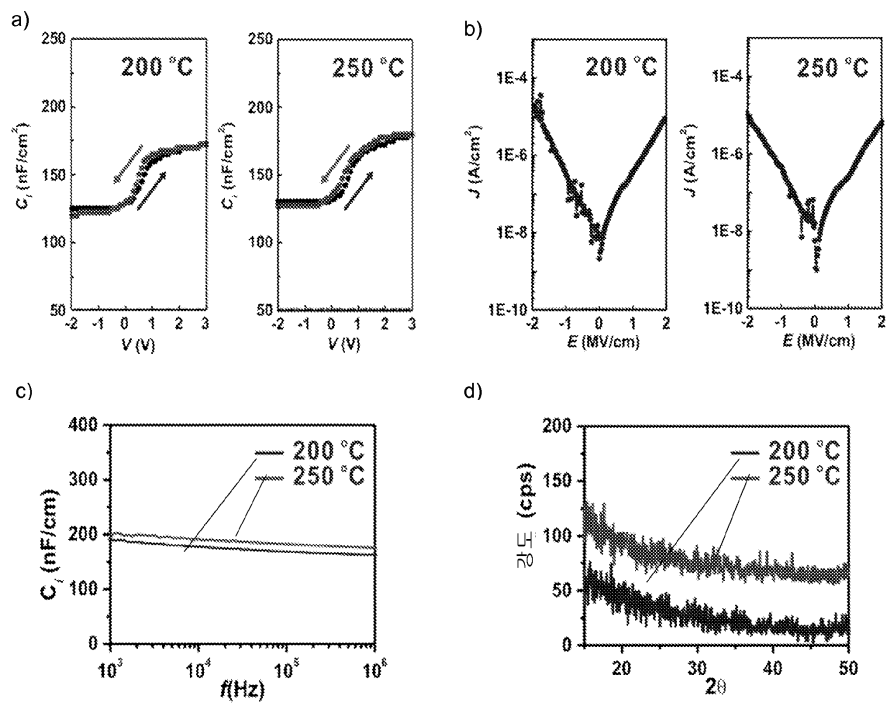
c)



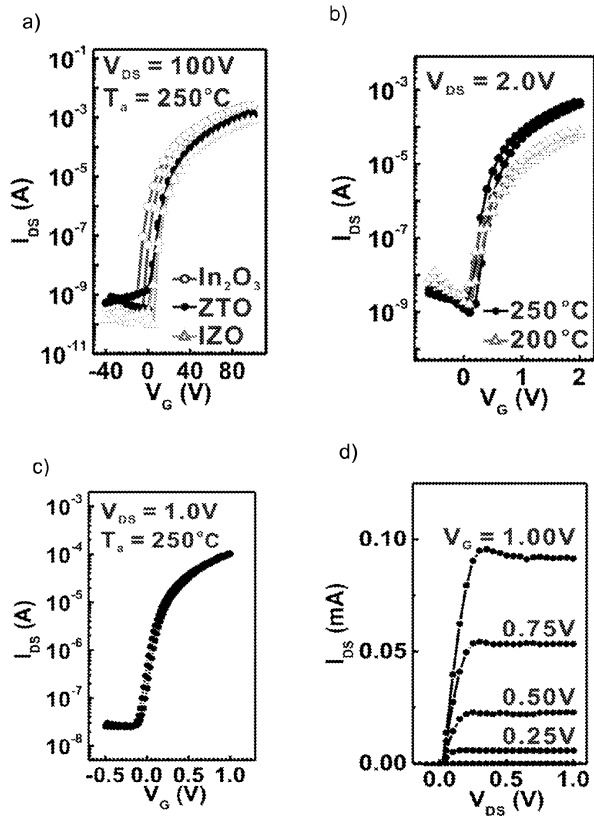
도면7



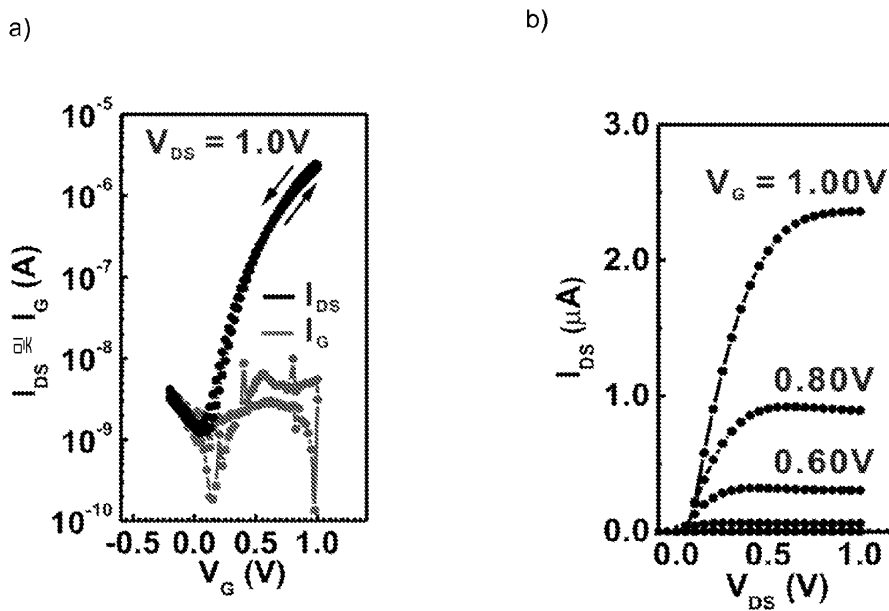
도면8



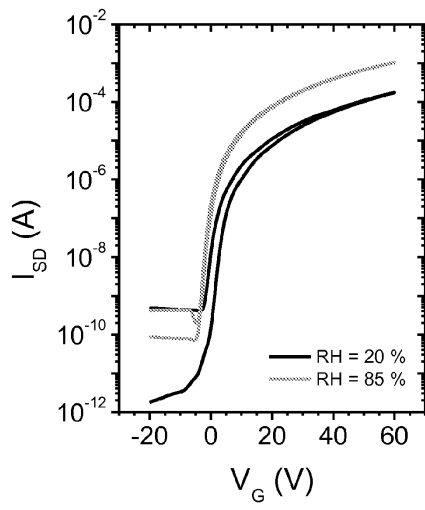
도면9



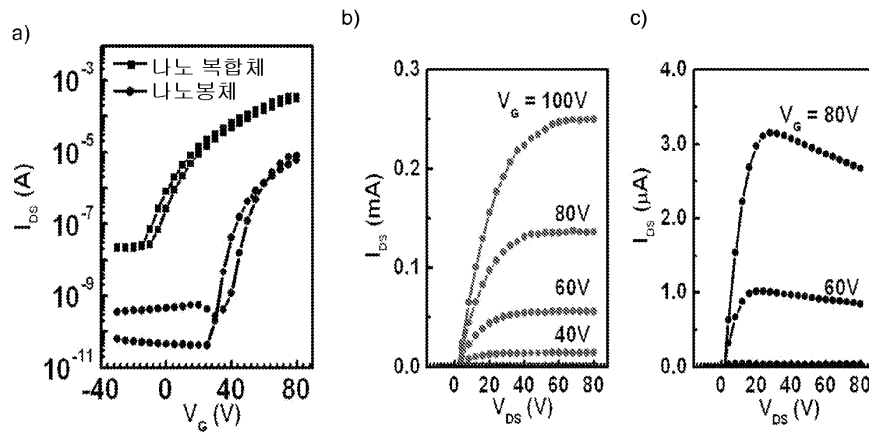
도면10



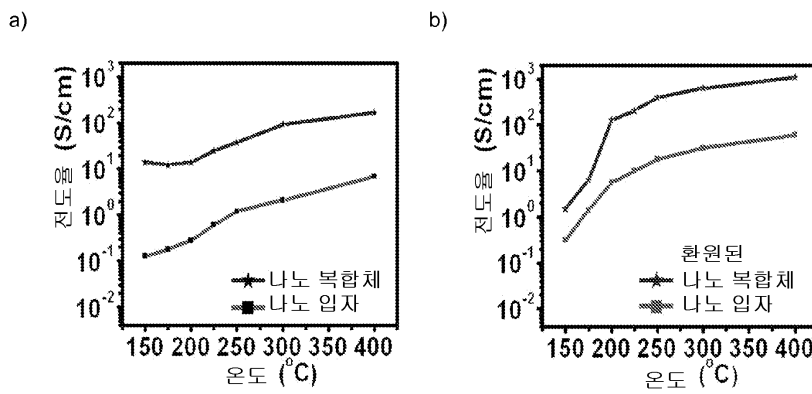
도면11



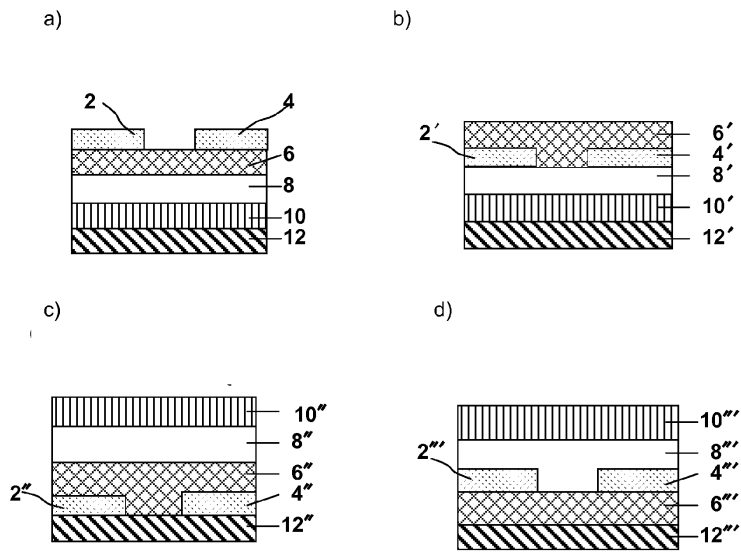
도면12



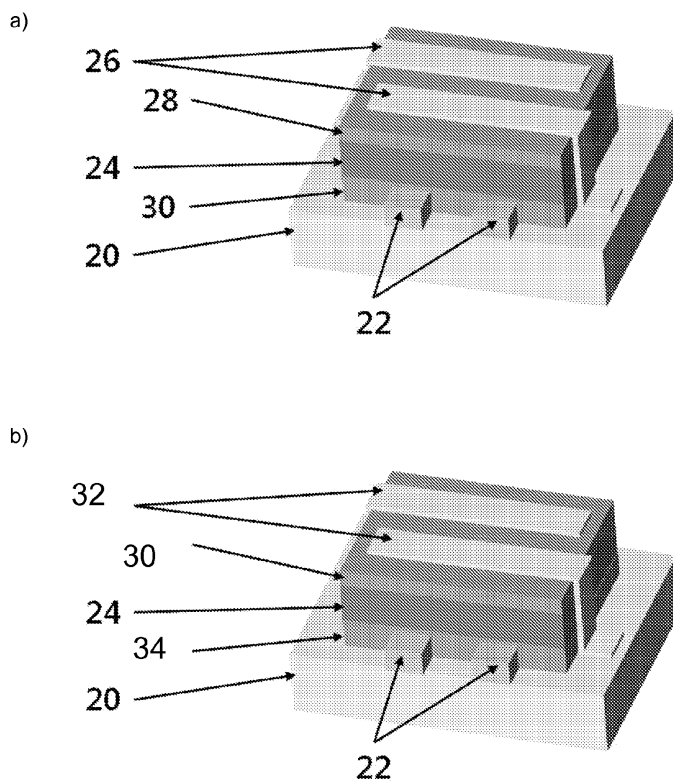
도면13



도면14



도면15



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1 밑에서 세번째줄

【변경전】

상기 연료 및/또는 하나 이상이 산화제(들)가

【변경후】

상기 연료 및/또는 하나 이상의 산화제(들)가