



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0115933
(43) 공개일자 2014년10월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 9/02 (2006.01) H01L 29/786 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0164867
(22) 출원일자 2013년12월27일
심사청구일자 2013년12월27일
(30) 우선권주장
1020130029569 2013년03월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스내 (서천동, 경희대학교)
(72) 발명자
김홍두
경기 용인시 기흥구 사은로126번길 46, 312동 1601호 (보라동, 현대모닝사이드1차아파트)
황재은
경기도 과천시 별양로 85, 408동 1105호 (별양동, 주공아파트)
이민규
경기도 용인시 처인구 남사면 봉무리 101번지
(74) 대리인
특허법인필앤온지

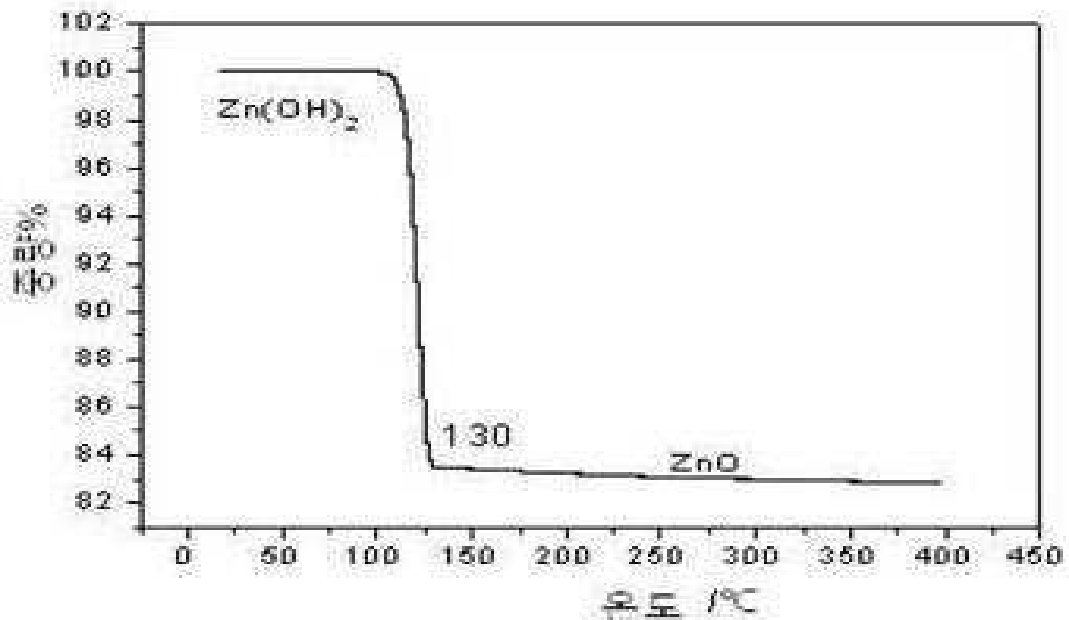
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 산화아연 전구체의 제조방법, 이로부터 수득되는 산화아연 전구체 및 산화아연 박막

(57) 요약

본 발명은 산화물 반도체에 사용되는 산화아연 전구체인 수산화아연을 고 순도의 결정체로 제조하는 방법 및 이와 같이 제조된 수산화아연을 사용하여 스펀 코팅된 ZnO 박막 트랜지스터 디바이스를 제조하는 발명에 관한 것이다. 즉, 상기 용액을 기판에 코팅하고 150 °C 이하의 낮은 온도에서 소성하거나 150°C에서의 열처리/자외선 동시 처리에 의해 형성된 산화아연 박막을 형성함으로써 고성능의 디바이스가 가능해졌으며, 디바이스 및 회로 용도에서 큰 표면적 프로세스, 저비용 제조에 적합하게 될 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10041808

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가원

연구사업명 산업융합원천기술개발사업

연구과제명 150℃ 이하 인쇄기반 플렉서블 디스플레이 백플레인용 산화물 반도체, 절연체 잉크 소재
및 공정 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국전자통신원

연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

아연염을 물에 용해시켜서 아연염 용액을 수득하는 단계;

상기 아연염 용액에 염기성 물질을 첨가하여 징케이트(zincate) 염 용액을 형성시키는 단계; 및

상기 징케이트 염 용액으로부터 형성된 침전물을 분리하는 단계를 포함하는

산화아연 전구체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아연염이 염화아연, 황산아연, 질산아연, 초산아연, 인산아연, 플루오르화아연, 브롬화아연 및 요오드화아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 산화아연 전구체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 염기성 물질이 암모니아수, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 수산화리튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 산화아연 전구체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

아연 이온 1몰에 대하여 히드록시 이온 5 내지 12몰이 되도록 염기성 물질이 첨가되는 것을 특징으로 하는 산화아연 전구체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 염기성 물질이 과포화 염기성 용액으로부터 용액 부분을 분리한 것임을 특징으로 하는 산화아연 전구체의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항중 어느 한 항에 따라 제조된 것을 특징으로 하는 산화아연 전구체.

청구항 7

제6항의 산화아연 전구체를 50 내지 200 °C 온도 범위에서 열처리하는 단계를 포함하는 산화아연 박막의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 열처리가 100 내지 150 ℃ 온도 범위에서 실시되는 것을 특징으로 하는 산화아연 박막의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 열처리가 1분 내지 90분동안 실시되는 것을 특징으로 하는 산화아연 박막의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 열처리가 공기 또는 Ar/H₂ 중에서 실시되는 것을 특징으로 하는 산화아연 박막의 제조방법.

청구항 11

제6항의 산화아연 전구체를 상온 내지 200 ℃ 온도 범위에서 열처리하면서 자외선 처리하는 단계를 포함하는 산화아연 박막의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 열처리가 상온 내지 150℃ 온도 범위에서 실시되는 것을 특징으로 하는 산화아연 박막의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 열처리 및 자외선 처리가 1초 내지 30분동안 실시되는 것을 특징으로 하는 산화아연 박막의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 자외선 처리가 100 내지 1000 nm 파장 범위에서 실시되는 것을 특징으로 하는 산화아연 박막의 제조방법.

청구항 15

제7항 내지 제14항중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해 수득되는 것을 특징으로 하는 산화아연 박막.

청구항 16

제15항에 있어서,

투명전극, 태양전지, 광센서, 박막 트랜지스터(TFT), 산화아연 나노와이어(nanowire) 또는 발광 재료에 사용

되는 것을 특징으로 하는 산화아연 박막.

명세서

기술 분야

- [0001] 본 발명은 산화아연 전구체의 제조방법, 이로부터 수득되는 산화아연 전구체 및 산화아연 박막에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 산화아연 전구체의 일종인 수산화아연을 고 순도의 결정체로 제조하는 방법 및 이러한 방법으로 제조된 수산화아연을 사용하여 저온 소성에 의해 산화물 반도체 등의 용도로 사용될 수 있는 산화아연 박막을 형성하는 발명에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 차세대 디스플레이는 저가격화를 이루기 위한 노력으로 인쇄공정을 이용하고자 하며, 이를 이루기 위해서는 반도체에 의한 백프레인도 용액 공정으로 형성되어야 한다. 특히 반도체를 제조함에 있어, 실리콘을 이용하는 방법에서 용액 공정이 가능한 산화물 반도체를 이용하고자 하는 노력이 가속화되고 있다. 이러한 방법으로는 IGZO(indium-gallium-zinc oxide)와 같은 타겟 물질을 이용하여 진공 중에서 반도체를 형성하는 방법이 있으며, 소정의 결과를 얻고 있다. 그러나, 이 방법은 여전히 진공 하에서 수행되고 있으며 미래 공정인 인쇄전자 방식과는 아직 괴리가 있다.
- [0003] 인쇄방식의 공정을 적용하기 위해서는 산화물 반도체를 용액화하는 과정이 필수적이며 또한 플렉시블 디스플레이에 필요한 반도체가 되기 위해서는 저온 소성후에도 예컨대, 박막 트랜지스터(TFT)에서 필요로 하는 전기적 특성 등 소정의 특성을 보여 주어야 한다.
- [0004] 현재까지 알려진 방식으로는 용액 공정이라 하더라도 적어도 200℃가 넘는 높은 온도에서 소성하는 공정이 알려져 있으며, 현재 바람직한 방법으로 알려진 방법들도 질소분위기에서 용액을 스핀 코팅하는 공정을 채택하고 있다.
- [0005] 한편, 산화아연(ZnO)은 약 3.3eV의 넓은 광학적 밴드갭을 가지며 반도체 제조에 사용되는 물질이다. 산화아연 박막은 강한 압전성과 광전 효과를 가지고 있어서 기존의 자외선/청색 발광 다이오드(LED) 및 레이저 다이오드(LD) 소자의 재료인 GaN과 유사한 광학적 특성을 가지고 있다. 특히, 상온에서 GaN의 3배나 되는 여기 구속 에너지(excitation binding energy)를 가져서, 고효율의 발광이 가능하고, 레이저 펌핑에 의한 자발적 발광(stimulated spontaneous emission)시 문턱에너지가 매우 낮다는 좋은 특성을 갖는다.
- [0006] 산화아연 박막은 적외선 및 가시광선 영역에서의 투과성 및 전기 전도성과 플라즈마에 대한 내구성이 우수하며, 원료 가격이 저렴하여 박막 트랜지스터(TFT), 도핑에 의한 투명 전극, 광촉매제, 에너지 절약형 창유리 코팅재료, 음향 광학 소자, 강유전체 메모리, 태양전지, 환원가스검출센서등 그 응용범위가 매우 광범위하다.
- [0007] 수산화아연은 소성에 의해 산화아연으로 변화되는 산화아연 전구체의 일종으로, 아연염을 물에 녹이고 염기성 물질을 투입하면 수산화아연이 침전 형성된다. 이 방법은 간단한 공정에 의해 수산화아연을 수득할 수 있는 장점이 있으나, 공정에서 사용되는 염기성 물질이 공기중의 이산화탄소와 반응하여 탄산염을 쉽게 형성함으로써 불순물을 발생시키고 아연염에 있는 음이온도 함께 석출될 가능성이 있어서, 이러한 방법으로 수득된 수산화아연은 고 순도를 필요로 하는 산화물 반도체에 사용하기에는 적합하지 않다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 1. KR10-2009-0125194A (공개일: 2009. 12. 03)
(특허문헌 0002) 2. KR10-2010-0004202A (공개일: 2010. 01. 13)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위하여 착안된 것으로, 제조가 용이하면서도 고순도를 가지며 저온에서도 소성가능한 산화물 반도체용 산화아연 전구체의 제조방법 및 이로부터 형성된 산화아연 전구체 및 산화아연 박막을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 양태에 따르면, 아연염을 물에 용해시켜서 아연염 용액을 수득하는 단계; 상기 아연염 용액에 염기성 물질을 첨가하여 징케이트(zincate) 염 용액을 형성시키는 단계; 및 상기 징케이트 염 용액으로부터 형성된 침전물을 분리하는 단계를 포함하는 산화아연 전구체의 제조방법이 제공된다.
- [0011] 상기 아연염은 염화아연, 황산아연, 질산아연, 초산아연, 인산아연, 플루오르화아연, 브롬화아연 및 요오드화아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0012] 상기 염기성 물질은 암모니아수, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 수산화리튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.
- [0013] 아연 이온 1몰에 대하여 히드록시 이온 5 내지 12 몰이 되도록 염기성 물질이 첨가될 수 있다.
- [0014] 상기 염기성 물질은 과포화 염기성 용액으로부터 용액 부분을 분리한 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 전술한 방법에 따라 제조된 산화아연 전구체가 제공된다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 양태에서는 상기 산화아연 전구체를 50 내지 200 °C 온도 범위에서 열처리하는 단계를 포함하는 산화아연 박막의 제조방법이 제공된다.
- [0017] 상기 열처리는 100 내지 150 °C 온도 범위에서 실시될 수 있다.
- [0018] 상기 열처리는 1분 내지 90분동안 실시될 수 있다.
- [0019] 상기 열처리는 공기 또는 Ar/H₂ 중에서 실시될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 양태에서는 상기 산화아연 전구체를 상온(25°C) 내지 200 °C의 온도 범위에서 열처리하면서 자외선 처리하는 단계를 포함하는 산화아연 박막의 제조방법이 제공된다.
- [0021] 상기 열처리는 상온 내지 150°C의 온도 범위에서 실시될 수 있다.
- [0022] 상기 열처리 및 자외선 처리는 1초 내지 30분동안 실시될 수 있다.
- [0023] 상기 자외선 처리는 가시광선이 포함되어도 무방한 100 내지 1000 nm 파장 범위에서 실시될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 상기 제조방법에 의해 수득된 산화아연 박막이 제공된다.
- [0025] 상기 산화아연 박막은 투명전극, 태양전지, 광센서, 박막 트랜지스터(TFT), 산화아연 나노와이어(nanowire) 또는 발광 재료에 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명에 따라 수득된 수산화아연은 고순도 및 고결정성 구조를 특징으로 한다.
- [0027] 또한, 본 발명에 따라 수득된 수산화아연은 높은 용해도로 용해되어 산화아연 전구체 용액을 형성할 수 있어 코팅 방법에 의한 박막 공정에 용이하게 적용될 수 있다.
- [0028] 기관에 인쇄방식으로 적용된 산화아연 전구체 용액은 저온 소성에 의해 바람직한 물성을 갖는 ZnO 박막을 형성할 수 있으며, 본 발명의 일 실시양태에 따른 ZnO 박막 트랜지스터는 패시베이션(passivation)에 의해 더 향상될 수 있다.
- [0029] 또한, 상기 아연전구체 용액으로 제조된 박막 트랜지스터는 향상된 품질을 갖게 되고 단축된 가공 시간내에 향상된 디바이스 성능을 갖도록 제조될 수 있다.

- [0030] 본 발명에서의 이러한 시간 단축은 마이크로웨이브 어닐링 방법에 비견할 수 있을 정도일뿐만 아니라, 포화 전계 효과 이동도에서 더 우수하고 실제 산업적 용도에 적합하게 변형할 수 있으므로 마이크로웨이브 어닐링 방법에 비해 더 단순한 장점이 있다.
- [0031] 본 발명에 따른 산화아연 박막은 산화물 반도체뿐만 아니라, 투명전도 박막, 가스 센서와 같은 여러 가지 용도에 광범위하게 적용가능하다.

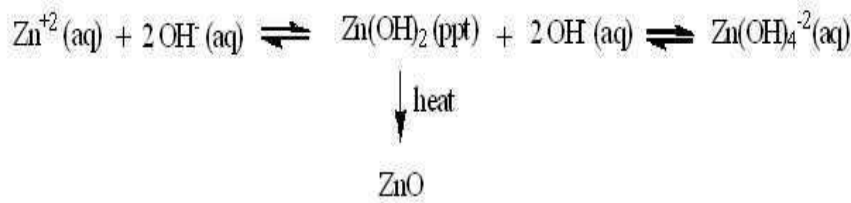
도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 실시예 1-1에서 수득한 수산화아연의 TGA (Thermogravimetric Analysis) 열분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 실시예 1-1에서 수득한 수산화아연을 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope)로 촬영한 사진이다.
- 도 3a는 실시예 1-1에서 수득한 수산화아연의 XRD(X-ray Diffraction) 그래프이고, 도 3b는 실시예 2-1에서 수득한 산화아연의 XRD 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1-1에서 수득한 수산화아연을 100℃에서 1시간 또는 3시간 열처리한 후의 XRD 그래프이다.
- 도 5는 실시예 1-1에서 수득한 수산화아연을 150℃에서 어닐링 시간을 달리하여 처리한 후의 XRD 그래프이다.
- 도 6a는 실시예 1-1에 따라 제조된 수산화아연을 25% 암모니아수에 용해시킨 용액을 촬영한 사진으로, 왼쪽으로부터 오른쪽으로 각각 1중량%, 2중량%, 3중량%, 4중량%, 5중량% 농도의 용액이다.
- 도 6b는 도 6a와의 비교를 위한 사진으로, Junsei사의 수산화아연을 25% 암모니아수에 녹인 결과를 보여준다. 왼쪽부터 0.9중량%, 1.2중량% 용액의 사진을 보여주고 있으며 최대 용해도는 0.9% 정도이며, 도 6a에서 보여주는 용해도보다 낮은 용해도를 보여준다.
- 도 7은 실시예 2-1에서 수득한 산화아연을 150℃에서 3분간 열처리한 후에 25% 암모니아수에 용해시킨 용액을 촬영한 사진으로, 왼쪽으로부터 오른쪽으로 각각 0.45중량%, 0.90중량%, 1.35중량%, 1.8중량% 농도의 용액이다.
- 도 8은 시판되는 산화아연을 150℃에서 3분간 열처리한 후에 25% 암모니아수에 용해시킨 용액을 촬영한 사진으로, 왼쪽으로부터 오른쪽으로 각각 0.45중량%, 0.90중량%, 1.35중량% 농도의 용액이다.
- 도 9a 및 도 9b는 다양한 조건을 이용한 실시예에서 수득된 $Zn(OH)_2$ 및 ZnO 박막을 사용한 트랜지스터의 출력(output) 곡선 및 트랜스퍼(transfer) 곡선을 각각 나타낸다.
- 도 10a 내지 도 10d는 실시예 2-1, 2-2, 2-3, 2-6에서 수득된 ZnO 박막의 FE-SEM이고, 상기 이미지 각각에 박막 두께가 기재되어 있다.
- 도 11은 실시예 2-1 및 2-3 각각에서 수득된 ZnO 박막의 X-선 회절 패턴을 나타내는 그래프이다.
- 도 12a 내지 12c는 실시예 2-1, 2-3 및 2-6에서 수득된 ZnO 박막의 XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0034] 본 발명의 일 양태에 따르면, 아연염을 물에 용해시켜서 아연염 용액을 수득하는 단계; 상기 아연염 용액에 염기성 물질을 첨가하여 징케이트(zincate) 염 용액을 형성시키는 단계; 및 상기 징케이트 염 용액으로부터 형성된 침전물을 분리하는 단계를 포함하는 산화아연 전구체의 제조방법이 제공되며, 이러한 제조방법은 하기 반응식 1을 이론적 근거로 한다.

[0035] 반응식 1



[0036]

[0037] 상기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 아연염을 물에 용해시킨 후 적량의 염기성 물질을 첨가하면 불용성 수산화아연이 침전되지만, 이보다 과량의 염기성 물질을 투입하게 되면 수산화아연이 징케이트 이온(zincate ion)으로 형성되면서 용매에 용해된다. 형성된 징케이트 이온은 중간단계와 화학평형을 이루고 있으므로, 수산화아연이 형성되어 석출됨에 따라 평형은 차차 왼쪽으로 이동되고 이 과정에서 순수한 수산화아연 결정체가 형성되면서 석출된다.

[0038] 이렇게 석출되어 수득된 수산화아연은 불순물이 거의 없는 순수한 상태이며, 50 내지 200℃, 보다 바람직하게는 100 내지 150℃의 낮은 온도에서 열분해되어 산화아연으로 변화될 수 있다. 이 때, 열처리하는 자외선 조사 없이 실시되는 양태를 나타내며, 열처리 시간은 1분 내지 90분일 수 있다. 열처리가 자외선 조사와 동시에 실시되는 양태는 하기에 설명되어 있으며, 열처리만으로 소성하는 방법보다 더 저온에서 더 단축된 시간내에 산화아연 전구체 소성이 이루어질 수 있다.

[0039] 본 발명에서 사용가능한 아연을 포함하는 화합물은 수용성 아연염이다. 본 발명에서 사용가능한 아연염의 비제한적인 예로는 질산아연, 염화아연, 초산아연, 황산아연, 인산아연, 플루오르화 아연, 브롬화 아연, 요오드화 아연 등이 있으며, 이들을 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 아연염 중에서, 질산아연이 저온 소성에 의한 열분해 결과 측면에서 바람직하다.

[0040] 본 발명에서 사용가능한 염기성 물질로는 물에 쉽게 녹아 염기성 용액을 형성할 수 있는 다양한 염기성 물질이 사용될 수 있다. 그 예로는 NaOH, KOH, LiOH, 암모니아수 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 상기 염기성 물질은 공기 중에 있는 이산화탄소와 반응하여 쉽게 탄산염을 형성하므로, 본 발명에서는 탄산염 생성을 방지하기 위해 탄산염의 수 용해도가 낮은 점에 착안하여 염기성 물질을 물에 과포화되게 투입하고 용액 부분만을 분리하여 사용할 수 있다. 이에 의해, 불필요한 탄산염이 수산화아연에 혼입되는 것을 최소화할 수 있다. 이와 같은 방식으로 탄산아연의 형성도 방지될 수 있다.

[0042] 본 발명에서 염기성 물질은 아연이온에 대하여 과량으로 사용된다. 구체적으로, 아연 이온 1몰에 대하여 이론치 보다 많은 히드록시 이온 5 내지 12 몰이 되도록 염기성 물질이 사용된다. 5 몰 미만으로 사용되면 징케이트 형성이 용이하지 않게 되고 12 몰보다 많이 사용하면 이에 비례하여 수산화아연의 형성이 저해되므로 무의미하다.

[0043] 상기 반응의 온도 및 압력 조건은 본 발명의 목적에 부합하는 한 특별히 제한되지 않으며, 실온 및 대기압에서 실시될 수 있으며 반응 속도를 올리기 위해서 50℃ 이하의 온도로 가열할 수 있으나, 그 이상의 온도에서는 원치 않는 산화아연이 형성될 수도 있다.

[0044] 상기 반응에 의해 수득된 수산화아연을 당업계에서 통상적인 방법으로 분리하여 세정 및 건조시킨다.

[0045] 수산화아연은 증류수, C₁ ~C₃ 알코올, 암모니아 또는 이들의 혼합액에 첨가되어 산화아연 전구체 용액을 형성한다.

[0046] 수산화아연은 알루미늄(Al), 주석(Sn), 인듐(In), 갈륨 (Ga), 철(Fe), 안티몬(Sb) 및 리튬(Li)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속으로 도핑(doping)될 수 있다. 이를 위해, 수산화아연이 용해되어 있는 산화아연 전구체 용액에 도핑 금속을 첨가할 수 있다.

[0047] 산화아연 전구체 용액 중의 아연 농도는 바람직하게는 0.1 ~ 5 중량%이나 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 농도가 0.1 중량%보다 낮은 경우, 형성되는 산화아연 박막의 두께를 용이하게 조절할 수 없고, 5 중량%보다 높은 경우 투명하고 균일한 전구체 용액을 얻기 어렵다.

[0048] 본 발명의 산화아연 전구체 용액은 용매에 대한 용해도가 높기 때문에 안정제 또는 개질제를 포함하지 않거나

또는 보다 적게 포함할 수 있다. 기존의 합성방법을 통한 산화아연 전구체는 용매에 대한 용해도가 낮기 때문에 제한된 범위(0.9%이하)의 농도로 용액을 만들 수 있었으나 본 발명에 의하면 안정제 또는 개질제를 첨가하지 않거나 소량 첨가하는 것만으로도 투명하고 균질한 수산화아연 전구체 용액을 제조할 수 있다.

[0049] 안정제의 예로는 모노에탄올아민(monoethanolamine), 디에탄올아민(diethanolamine) 및 트리에탄올아민(triethanolamine) 등과 같은 아민계 안정제가 있으나 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 그러나, 반도체 전구체라는 특수성 때문에 안정제를 넣지 않는 조건이 최선이다.

[0050] 안정제가 사용되는 경우, 이들의 농도는 산화아연 박막용 전구체 용액 중의 아연 농도에 따라서 조절되나, 반도체 형성후 특성저하를 동반할 수 있으므로 아연 100 중량부를 기준으로 5 중량% 이하로 포함되는 것이 바람직하다.

[0051] 산화아연 전구체 용액을 기판에 도포하는 방법으로는 스핀코팅(spin coating), 딥코팅(dip coating), 롤코팅(roll coating), 스크린 코팅(screen coating), 분무코팅(spray coating), 스핀 캐스팅(spin casting), 흐름 코팅(flow coating), 스크린 인쇄(screen printing), 잉크젯(ink jet) 또는 드롭캐스팅(drop casting)등이 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0052] 산화아연 전구체 용액이 코팅되는 기판은 웨이퍼 기판, ITO 기판, 석영유리 기판, 플라스틱 기판으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 본 발명의 일 실시양태에 따라 수득된 수산화아연 용액을 기판에 저온 증착하는 경우, 화합물의 순도 및 형성된 박막의 균질하고 조밀한 모폴로지(morphology)가 고성능 반도체 박막에서 특히 중요한 역할을 한다.

[0054] 박막 트랜지스터의 작동 파라미터(operational parameter)에 대한 그레인 모폴리지 및 박막 밀도의 영향은 그레인 입계(grain boundary) 효과에 의해 주요 결정요인(main factor)이 된다. 따라서, 저온에서의 대규모 소결(sintering) 및 그레인 증식이 저온에서 유리하지 않은 경우에는, 저온 가공된 디바이스 성능에서, 코팅된 표면의 모폴로지가 가능한한 조밀하여야 한다. 특히, 저온 소성 방법에서 주된 계면 상태인(prodominant interface state) 박막 표면에 다공성 응집(porous agglomeration)이 생성되어 캐리어 이동도가 제한될 뿐만 아니라 역치이하의 기울기(subthreshold slope), 누설 전류(off current) 및 스위칭 전압(switching voltage)과 같은 박막 트랜지스터의 전기적 특성에 부정적인 영향이 있다는 점을 고려할 때 200℃ 이하, 특히, 150℃ 이하의 저온 소성이 가능하게 된 점은 주목할만하다.

[0055] 본 발명의 또 다른 실시 양태에 따르면, 수산화아연을 포함하는 용액을 50 내지 200℃, 보다 바람직하게는 100 내지 150℃ 이하에서 열 및 자외선으로 동시 처리함으로써 단시간에 산화아연 박막을 형성할 수 있다. 자외선 처리는 가시광선을 포함해도 되는 100 내지 1000 nm 파장 범위, 더욱 바람직하게는 180 내지 400 nm 파장 범위에서 실시할 수 있다. 자외선 및 열 처리동안에 신속한 탈수 역학(dehydration kinetics)이 발생할 수 있으며, 이어서 Zn-O-Zn 결합의 축합이 형성될 수 있다. 비교적 낮은 온도에서는 역학적으로 결정화 공정이 어려우며 Zn-O-Zn 결합의 재배열이 저해되므로(hindered), 장시간의 열처리가 필요하다고 알려져 있다. 본 발명에서는 자외선으로 처리하여 주위 산소의 광분해(photolysis)가 발생하여 Zn 땀글링 결합(dangling bond)과 반응하는 반응성 산소 종을 발생시켜서 금속-산소 결합을 형성시키고, 산소 빈자리(vacancy)를 채우며, Zn-O-Zn 결합을 공격한다. 비교적 저온에서의 이러한 결합-형성/변형(deforming) 공정은 자외선을 사용한 하소(calcinations)에 의해 발생하며, 보다 큰 그레인을 갖는 조밀한 박막을 생성시킨다. 따라서, 고성능 디바이스(device)에 있어, 주위 분위기(ambient atmosphere) 중에서 50 내지 200℃, 바람직하게는 100 내지 150℃에서의 열 및 자외선 동시 처리는 1초 내지 30분, 바람직하게는 3분 이내에 완료될 수 있으며, 5중량% 이하의 Zn(OH)₂/NH₄OH 용액을 사용하여 보다 조밀하고 큰 그레인을 갖는 ZnO 박막을 효과적이고 시간 절약적으로 형성할 수 있다.

[0056] 본 발명의 다른 양태는 본 발명의 방법에 의해 수득된 산화아연 박막을 포함하는 전자부품에 관한 것이다. 본 발명에 의한 전자부품은 투명전극, 태양전지, 광센서, TFT, 산화아연 나노와이어(nanowire), 발광 재료를 포함하나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 이하, 실시예에서는 본 발명을 보다 구체적으로 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 예시를 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기 실시예로 제한되는 것은 아니다.

[0058] **실시예 1-1: 수산화아연의 합성**

[0059] 수산화나트륨(NaOH)을 물에 용해시켜 탄산염을 포함하지 않는(carbonate-free) 50% NaOH 용액을 준비하였다. 투명한 용액 부분을 분리하여 프탈산수소칼륨(potassium hydrogen phthalate: KHP)으로 적정한 후, 탄산염을 포함하지 않는 2.4M NaOH 용액을 제조하였다.

[0060] 5L 2구 둥근 플라스크에 49.8g의 질산아연 6수화물을 900ml의 3차 증류수에 용해시켜서 아연 수용액을 준비하였다. 탄산염을 포함하지 않는 2.4M NaOH 용액 600ml을 상기 아연 수용액에 넣었다. 용액을 서서히 가열하여 50℃로 2시간동안 교반하였다. 교반 가열 중에 $Zn(OH)_2$ 이 형성되면서 입자가 형성되었다. 만들어진 $Zn(OH)_2$ 는 종이 필터를 이용하여 감압 필터하고 필터된 물질을 다시 증류수에 분산시켜 세정하며 이를 2번 반복하였다. 마지막 단계에서는 메탄올을 이용하여 세정 후 자연 건조시켜 수산화아연을 얻었다.

[0061] **실시예 1-2: 수산화아연의 합성**

[0062] 실시예 1-1의 방법에서 가열 온도를 40℃로 낮추고 교반 시간을 3시간 정도로 하여 원하는 수산화아연을 수득하였다.

[0063] **실시예 1-3: 수산화아연의 합성**

[0064] 실시예 1-1의 방법에서 가열 온도를 25℃로 낮추고 교반 시간을 10시간 정도로 하여 원하는 수산화아연을 수득하였다.

[0065] **실시예 1-4: 수산화아연의 합성**

[0066] 실시예 1-1의 방법에서 가열 온도를 15℃로 낮추고 교반 시간을 24시간 정도로 하여 원하는 수산화아연을 수득하였다.

[0067] **실시예 1-5: 수산화아연의 합성**

[0068] 실시예 1-1에서 질산아연 대신 염화아연을 이용하여 같은 방법으로 원하는 수산화아연을 얻었다.

[0069] **실시예 1-6: 수산화아연의 합성**

[0070] 실시예 1-1에서 질산아연 대신 초산아연을 이용하여 같은 방법으로 원하는 수산화아연을 얻었다.

[0071] **실시예 1-7: 수산화아연의 합성**

[0072] 실시예 1-1에서 수산화나트륨대신 수산화칼륨을 이용하여 같은 방법으로 원하는 수산화아연을 얻었다.

[0073] **실시예 1-8: 수산화아연의 합성**

[0074] 실시예 1-2에서 수산화나트륨대신 수산화칼륨을 이용하여 같은 방법으로 원하는 수산화아연을 얻었다.

[0075] **실시예 1-9: 수산화아연의 합성**

[0076] 실시예 1-1 내지 1-6에서 수산화나트륨대신 25% 암모니아수를 이용하여 같은 방법으로 원하는 수산화아연을 얻었다.

[0077] **실시예 2-1: 산화아연 박막 및 디바이스의 제조**

[0078] 상기에서 합성된 수산화아연(Zn(OH)_2)을 수성 NH_4OH (Duksan, 25 내지 30%)에 용해시켜서, ZnO 층을 제조하기 위한 2중량% 전구체 스톱 용액을 제조하였다. Zn(OH)_2 / NH_4OH 용액을 0.2 μm PVDF 필터에 여과시키고, 100nm SiO_2 /p-도핑된 Si 기판 상에 30초동안 4000 rpm 속도로 스핀 코팅하였다. 코팅된 박막이 공기에서 150℃로 예열 처리된 고온 플레이트 상에서 1시간동안 경화되도록 소성하였다. 이어서, 50 μm 채널 너비 및 40 μm 길이를 갖는 금속 증발기(VPC-260)를 사용하여 ZnO 박막 상에 알루미늄 층을 증착시켜 소스 및 드레인 전극을 제조하여서, ZnO 베이스 박막 트랜지스터의 제조시에 하부-게이트 및 상부-접촉 박막 트랜지스터 구조물이 맞추어졌다..

[0079] **실시예 2-2: 산화아연 박막 및 디바이스의 제조**

[0080] 소성 조건으로 공기 대신 Ar/H_2 을 사용하는 것을 제외하고 실시예 2-1와 동일한 방법으로 산화아연 박막 및 디바이스를 제조하였다. 보다 구체적으로는, 코팅된 박막을 관상로(tube furnace)에서 Ar/H_2 을 100cc/min으로 흘리면서 150℃에서 경화하였다.

[0081] **실시예 2-3: 산화아연 박막 및 디바이스의 제조**

[0082] 소성 조건으로 공기에서 150℃ 열처리/자외선 노출을 동시 처리하는 것을 제외하고 실시예 2-1와 동일한 방법으로 산화아연 박막 및 디바이스를 제조하였다. 자외선 처리를 위해, 365 nm에서 피크 강도를 갖는 1.1 kW 중압 수은 UV 램프(Lichtzen, 대한민국)를 사용하였고, 시료에서 램프까지의 거리는 7 cm로 설정하였다. 자외선 노출동안 고온 플레이트의 표면 온도는 10℃까지 증가하였으며, 이어서, 5분내에 목적하는 온도로 정착되었다.

[0083] **실시예 2-4: 산화아연 박막 및 디바이스의 제조**

[0084] 수산화아연 코팅을 2회 실시하는 것을 제외하고 실시예 2-3과 동일한 방법으로 산화아연 박막 및 디바이스를 제조하였다.

[0085] **실시예 2-5: 산화아연 박막 및 디바이스의 제조**

[0086] 100 nm SiO_2 /p-도핑된 Si 기판 상에 Al 게이트 전극을 형성한 후에, 100 nm 두께를 갖는 Al_2O_3 게이트 절연체를 원자층 증착에 의해 더 코팅하는 것을 제외하고 실시예 2-3과 동일한 방법으로 산화아연 박막 및 디바이스를 제조하였다.

[0087] **실시예 2-6: 산화아연 박막 및 디바이스의 제조**

[0088] 4중량%의 수산화아연 용액을 사용하는 것을 제외하고 실시예 2-3과 동일한 방법으로 산화아연 박막 및 디바이스를 제조하였다.

[0089] **실시예 2-7: 산화아연 박막 및 디바이스의 제조**

[0090] 4중량%의 수산화아연 용액을 사용하는 점, 실시예 2-1에 기재된 공정으로 진행하다가 실시예 2-3에 기재된 공정으로 진행하는 점을 제외하고 실시예 2-3에 기재된 방법으로 산화아연 박막 및 디바이스를 제조하였다.

[0091] **분석/평가 방법**

[0092] 열처리 또는 자외선 처리 이후의 Zn(OH)_2 분말 또는 ZnO 박막을 XRD로 측정하였다.

[0093] Bruker D8 Advance를 사용하여 XRD 데이터를 모았다.

- [0094] TA 인스트루먼트(Q50)를 사용하여 2℃/min 열처리 속도로 Zn(OH)₂ 분말의 열중량 분석을 실시하였다.
- [0095] JASCO FT/IR 6100에서 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR) 스펙트럼을 획득하였다.
- [0096] Carl Zeiss LEO SUPRA 55로 필드 방사주사 전자 현미경(FE-SEM) 이미지를 얻었다.
- [0097] X-선 광전자 분광법(XPS)을 사용하여 ZnO 박막에서 상대적인 산소 빈자리를 확인하였다.
- [0098] 상기 디바이스의 전기적 특징은 반도체 파라미터 분석기(Agilent 4155B)를 사용하여 주위 공기에서 분석하였다.

[0099] **평가예 1: TGA 측정**

- [0100] 실시예 1-1에서 획득한 수산화아연을 열처리한 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1을 보면, 실시예 1-1에서 획득한 수산화아연은 130℃에서 한 단계만에 산화아연으로 변화되었다. 이 과정에서, 하기 반응식 2와 같이 하얀색의 분말 Zn(OH)₂로부터 물분자 하나가 빠져 나가며 ZnO로 분해되는데, 물분자 하나가 빠져나가며 약 18.12%의 무게 손실이 발생하여 이론적으로 남은 무게량비는 약 81.88%이 된다:

[0101] **반응식 2**

- [0102]
$$\text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$$

- [0103] 시료의 양, TGA 스캔 속도에 따라 수산화아연이 산화아연으로 최종 변화하는 온도에 약간의 편차가 있었지만 100℃에서 시작하여 약 150℃에서 이론치에 근접한 83%의 무게 함량을 보여주고 있다. 열분해 반응은 실제로 이보다 낮은 온도에서도 진행되는데, 이는 동력학적으로 속도가 결정되기 때문이다.

[0104] **평가예 2: 수산화아연의 SEM 사진**

- [0105] 실시예 1-1에서 획득한 수산화아연을 FE-SEM으로 촬영하여 도 2에 나타내었다. 도 2를 보면, 실시예 1-1에서 획득한 수산화아연은 하나의 정상인 결정체로 깨끗이 얻어졌다.

[0106] **평가예 3: 수산화아연 및 산화아연의 XRD 결과**

- [0107] 실시예 1-1에서 획득한 수산화아연의 XRD를 측정하고, 그 결과를 도 3a에 나타내었다. 도 3a에 따르면, 실시예 1-1에서 획득한 수산화아연의 XRD는 orthorhombic 구조의 수산화아연의 표준시료와 일치한다.
- [0108] 실시예 1-1에서 획득한 수산화아연을 각각 100℃에서 1시간 또는 3시간 열처리한 후에 XRD를 측정하고, 그 결과 그래프를 도 4에 나타내었다. 1시간 및 3시간 열처리후의 XRD가 거의 일치하는 사실로부터, 실시예 1-1에서 획득한 수산화아연은 100℃에서 1시간이내의 짧은 시간의 소성으로도 산화아연으로 변화함을 알 수 있다.

[0109] **평가예 4: FT-IR에 의한 수산화아연의 열변화특성**

- [0110] 실시예 1-1에서 획득한 수산화아연의 150℃에서 1분, 3분, 5분 및 15분 소성한 후에 각각에 대한 FT-IR을 측정하고, 그 결과 그래프를 도 5에 나타내었다. 도 5로부터, 150℃에서 3분 소성시에 수산화아연의 OH기(약 3500cm⁻¹ 피크)가 사라짐을 알 수 있다. 이는 본 발명에 따른 수산화아연이 소성에 의해 쉽게 산화아연으로 변화될 수 있어서 반도체로의 특성을 얻을 수 있음을 의미한다.

[0111] **평가예 5: 수산화아연의 암모니아수 용해도**

- [0112] 실시예 1-1에서 획득한 수산화아연을 25% 암모니아수에 각각 1중량%, 2중량%, 3중량%, 4중량% 및 5중량% 농도로 용해시킨 후 이를 사진 촬영하여 도 6a에 나타내었다. 도 6a에 따르면, 실시예 1-1에서 획득된 수산화아연은 25% 암모니아수에서 5중량% 농도로 용해되는 경우에도 완전히 투명하고 균질하게 용해되어 용액을 형성하는 것으로 나타났다.

[0113] 상기 실험에 5와의 비교를 위해, 시중에서 유통되는 수산화아연(Junsei 사)을 25% 암모니아수에 용해시키고, 이를 사진 촬영하여 도 6b에 나타내었다. 도 6b에 따르면 시중에서 유통되는 상기 수산화아연은 0.9%의 용해도를 갖는 것으로 나타났다.

[0114] **평가예 6: 소성된 산화아연의 암모니아수 용해도**

[0115] 실시예 1-1에서 수득한 수산화아연을 150℃에서 3시간 소성하여 형성된 산화아연을 25% 암모니아수에서 0.45중량%, 0.90중량%, 1.35중량%, 1.8중량% 농도로 용해시키고, 이를 사진 촬영하여 도 7에 나타내었다. 도 7에 따르면, 상기 산화아연은 1.35중량% 농도에서도 암모니아수에 완전히 용해되는 것으로 나타났다.

[0116] 비교를 위해, 시중에서 구매한 산화아연(Aldrich사, 99.9중량%)을 25% 암모니아수에 0.45중량%, 0.90중량%, 1.35중량% 농도로 용해시키고, 이를 촬영하여 도 8에 나타내었다. 도 8에 의하면, 시중에서 구매한 산화아연이 25% 암모니아수에서 투명한 용액을 형성하며 용해되는 농도는 0.9%이었다.

[0117]

[0118] **평가예 7: 산화아연 박막의 두께 및 그레인 입계 평가**

[0119] 실시예 1-1에서 합성한 수산화아연을 25% 암모니아수에 용해시켜서 각각 1중량%, 2중량%, 3중량%, 4중량%, 5중량% 농도의 산화아연 전구체 용액을 제조하였다. 제조된 산화아연 전구체 용액을 실리콘 웨이퍼 기판에 스핀 코팅하고 150℃로 충분히 소성한 후 얻은 산화아연 박막의 두께 변화를 FE-SEM을 이용하여 조사하였다. 그 결과, 산화아연 박막의 두께는 산화아연 전구체 농도에 따라 거의 직선적으로 변하는 것으로 나타났다.

표 1

[0120]

산화아연 전구체 농도	ZnO 박막 두께
1중량%	12.7nm
2중량%	17.6nm
3중량%	27.4nm
4중량%	36.7nm

[0121] 또한, 합성된 $Zn(OH)_2$ 용액으로부터 다양한 소성 조건을 사용하여 제조된 ZnO 박막의 FE-SEM 이미지가 도 10a 내지 10d에 도시되어 있다.

[0122] 실시예 2-1 박막은 35.5 nm 두께를 가져서(도 10a), 자외선과 열을 3분동안 동시 처리한 도 10c의 박막 두께(33.7nm)와 유사하였다.

[0123] 박막에서 그레인 입계의 크기는 자외선 또는 열 처리와 같은 소성 방법에 따라 결정된다. 자외선 처리한 박막의 그레인 입계(도 10b와 도 10c)는 자외선 처리없이 열처리에 의한 박막 그레인 입계(도 10a)보다 더 컸다.

[0124] 특히, 실시예 2-6 박막(도 10d)은 실시예 2-1 박막(실시예 10a)보다 더 큰 그레인을 갖고, 다른 시료보다 적어도 2 내지 3배 높은 농도의 $Zn(OH)_2$ 용액을 사용하였기 때문에 1회 코팅이 이루어졌음에도 불구하고 보다 두꺼운 48.5nm의 박막 두께를 가졌다.

[0125] **평가예 8: 수산화아연의 ICP-MS 분석**

[0126] 실시예 1-1에서 수득한 수산화아연내에 존재하는 불순물의 양을 ICP-MS를 이용하여 조사하였다. 출발물질의 순도가 99.50% 이상이면 들어있는 다른 양이온의 불순물은 전부 ppm 이하로 무시해도 좋은 수준이다. 따라서, 본 실시예 1-1에서 만든 수산화아연의 순도는 아주 우수하다.

표 2

[0127]

Impurity	Impurity in $Zn(OH)_2$ / ppb	
	$Zn(NO_3)_2$ 99.50%	$Zn(NO_3)_2$ 99.999%
Na	201.1	320.9

Mg	23.3	48
Al	47.5	52.2
K	156.8	276.7
Ca	22	41.2
Fe	134.4	110.1
Pb	1.6	4.8

[0128] **평가예 9: 산화물 반도체의 특성 분석**

[0129] 실시예 1-1에서 수득한 수산화아연을 25% 암모니아수에 용해시켜 2중량% 농도의 산화아연 전구체 용액을 제조하였다. 상기 용액을 100nm의 산화실리콘으로 만들어진 p-도핑된 실리콘 웨이퍼에 스핀 코팅한 후 110℃로 소성하였다. 그 후, 소스와 드레인 전극을 알루미늄으로 증착하여 형성시킨 후 TFT 전기적 특성을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 요약하였고, 산화물 반도체의 transfer 곡선을 도 9b에 나타내었다:

[0130] 하기 표 3은 다양한 소성 조건을 이용하여 전계효과 이동도(field-effect mobility), 임계이하 스윙(subthreshold swing), I_{on}/I_{off} 비 및 임계 전압(threshold, V_{th})과 같은 박막 트랜지스터의 중요한 전기적 특징을 요약한 것이다.

표 3

[0131]

실시예 No.	수산화아연 농도	소성 조건	이동도 $cm^2/V \cdot s$	임계이하 스윙 V/decade	I_{on}/I_{off}	V_{th} (V)
2-1	2중량%	150℃, 1h, 공기(air)	0.6	1.1	약 10^5	8
2-2	2중량%	150℃, 1h, Ar/H ₂	0.5	0.92	약 10^6	17
2-3	2중량%	150℃, 3분, UV	0.63	0.76	약 10^6	18
2-4	2중량%	150℃, 3분, UV, 2개층	1.07	0.45	약 10^6	17
2-5	2중량%	150℃, 3분, UV, Al ₂ O ₃ (유전체)	1.15	0.6	약 10^7	25
2-6	4중량%	150℃, 3분, UV	2.91	0.47	약 10^6	15
2-7	4중량%	150℃, 1h, 공기->150℃, 3분, UV	1.17	0.8	약 10^6	2

[0132] 실시예 2-3 산화아연 박막은 실시예 2-1 산화아연 박막과 실질적으로 유사한 전기적 특징을 나타내었으며, 이는 자외선 조사와 열처리를 동시 실시하면 열처리만을 실시하는 경우에 비해 ZnO 그레인(grain)의 반도체 채널이 단축된 공정 시간에서도 효과적으로 활성화될 수 있음을 의미한다.

[0133] 반면, 실시예 2-2 산화아연 박막의 전기적 특성은 그다지 변화하지 않았다.

[0134] 실시예 2-4 산화아연 박막에서는 동일한 용액을 2배로 코팅한 결과, 채널 두께가 증가하여 이동도 성능이 2배 향상되었다.

[0135] 패터화된 게이트를 갖도록 제작된 ZnO 박막 트랜지스터는 3분동안 150℃에서 자외선 조사하고 게이트 유전체로 원자층 증착(ALD)에 의해 100 nm 두께의 Al₂O₃에 맞도록 변형된 것으로, 디바이스 성능이 향상되었다.

[0136] 실시예 2-5의 ZnO-TFT의 트랜스퍼 특징은 10^{-12} A 미만의 낮은 누설 전류(off-current) 및 약 10^7 의 보다 높은 on-off current ratio를 나타내었다(도 9b 참조). 측정된 포화 이동도는 40V 게이트 전압에서 $1.15 cm^2/Vs$ 이었고, 임계 전압(V_{th}) 및 임계이하 스윙은 각각 25V 및 0.6V/dec 이었다.

[0137] 실시예 2-6 및 2-7 산화아연 박막은 전형적인 전계 효과 트랜지스터 양태를 나타내는 것으로 도 9b에 도시되어 있다. 도 9b에서 I_{on}/I_{off} current ratio는 약 10^6 이고, 패터화된 활성 채널층에 의해 더 향상될 것으로 예

측된다. 임계 전압(V_{th}) 및 임계이하 스윙은 각각 14.6V 및 0.47V/dec 이었다. 포화 regime에서 extracted 전계 효과 이동도는 150℃에서 3분동안 자외선 조사하는 경우에 게이트 전압 40V에서 $2.91 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ 이었다.

[0138] 박막 트랜지스터의 전기적 특성은 ZnO 박막의 두께 및 그레인 크기에 의해서도 영향을 받는데, 실시예 2-6 박막은 그레인 입계가 크고 박막 두께가 두꺼우므로 $2.91 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ 라는 향상된 전계 효과 이동도를 나타내었다. 자외선/열 처리가 동시에 이루어져서 더 커진 ZnO 결정은 그레인 입계 전체에서 이동 길이(migration length)가 감소되기 때문에 ZnO 박막 트랜지스터의 이동도를 유의하게 향상시킨다.

[0139] 도 11은 자외선 처리없이 150℃로 열처리한 ZnO 박막의 X선 회절 패턴을 나타내고(A 곡선), 자외선 조사하면서 3분동안 150℃로 열처리한 ZnO 박막의 X선 회절 패턴을 나타낸다(B 곡선).

[0140] 도 11에서 A 곡선은 ZnO 회절 패턴을 나타내지 않는 반면, B 곡선은 도 4에 도시된 바와 같이 (100), (002), (101) 플레인(plane)에서 다결정질 ZnO의 3개 회절 피크에 따른 패턴을 나타낸다. 자외선 처리없이 열처리한 ZnO 박막보다 자외선 처리하에 열처리한 ZnO 박막에서 결정화도가 증가된 XRD 패턴을 나타내는 것으로 증명되었다. 즉, 자외선/열 동시 처리는 아연 전구체의 증착 및 박막 결정화 둘다를 증가시키고, 전체적인 공정 시간을 크게 감소시킨다.

[0141] 산화물 반도체 물질의 특성에 있어서 또 다른 중요한 포인트는 벌크 결함 구조(bulk defect structure)이고, 내부 ZnO 박막의 상대적 농도의 일반적인 경향은 XPS에 의해 확인될 수 있다. ZnO 박막의 O 1s XPS 스펙트럼이 도 12a 내지 12c에 도시되어 있으며, 이는 소성 방법에 따라 결정된다.

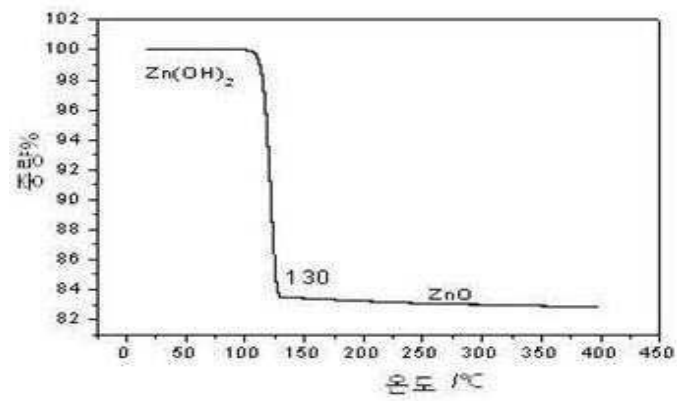
[0142] 도 12a 내지 12c를 살펴보면, 본 발명에서 수득된 수산화아연 박막이 150℃에서 1시간 열처리하여 ZnO로 변환되었다(도 12a 참조). O 1s XPS 스펙트럼에는 530.8 eV 및 531.6 eV 에서 넓은 숄더 피크(broad shoulder peak)를 따라 529.2 eV 에서 인텐시브 피크(intensive peak)가 존재한다. 이들 피크는 격자 산소(lattice oxygen), 산소 빈자리 근처의 산소 및 히드록시 산소를 각각 나타낸다. 축합 및 탈수 공정 전반에 걸친 소성 공정동안에 생성되는 산소 빈자리 및 히드록시 피크에는 경미한(minor) 차이가 있으나, 3개의 XPS 결과 모두는 매우 유사한 것으로 보인다. 또한, 산소 빈자리는 전하 캐리어의 소스(source)인 반면, 히드록시 부분은 디바이스 이동도(mobility)를 다소 저하시킨다. 또한, 수산화아연 박막을 150℃에서 3분 자외선 노출시키는 방법은 1시간동안의 열처리에 상응하고 XPS 결과가 매우 유사하므로(도 12a와 도 12b 참조), 자외선 및 열 동시 처리는 ZnO 박막 트랜지스터 디바이스를 제조하기에 효과적인 방법임을 알 수 있다. 마찬가지로, 수산화아연의 농도를 예컨대, 4중량% 증가시켜 열/자외선 처리하는 방법도 ZnO 박막 트랜지스터 디바이스를 제조하기에 효과적인 방법임을 알 수 있다(도 12c 참조). 자외선/열 동시 처리의 경우, Zn-OH-Zn 이 Zn-O-Zn 으로 용이하게 변환되며, 표면 히드록시 기가 제거되어 실시예 2-6에 도시된 바와 같이 그레인 크기 및 결정화도와 같은 다른 인자에 이어 전체적인 이동도가 증가하였다.

산업상 이용가능성

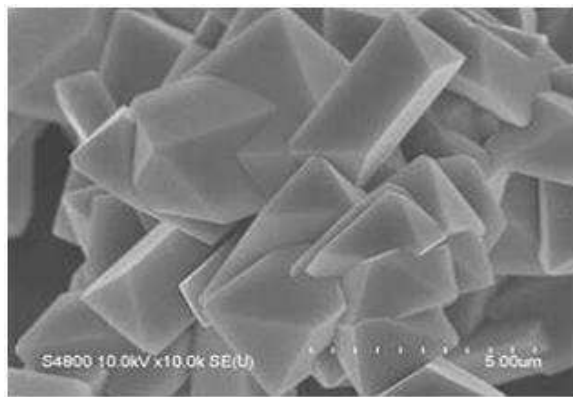
[0143] 본 발명에서 제조된 수산화아연은 고 농도로 용매에 용해될 수 있어서 미래 산화물 반도체를 인쇄공정으로 만들 수 있는 장점을 기대할 수 있으며, 특히 저온 에서 산화아연으로 변화되어 백프레인 반도체로 활용할 수 있어서 플렉시블 디스플레이 산업이나 센서 산업에 기여할 것으로 예측된다.

도면

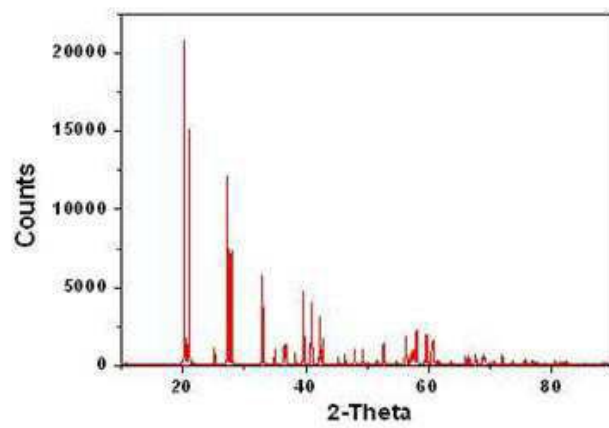
도면1



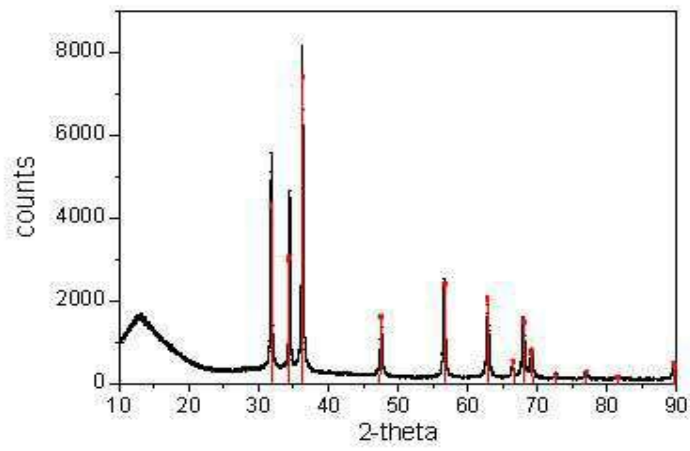
도면2



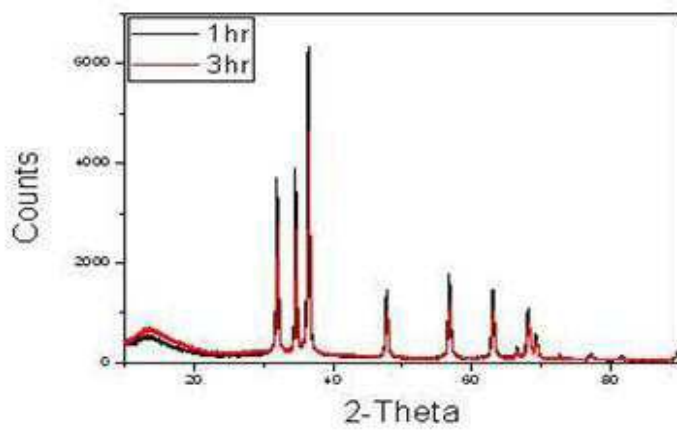
도면3a



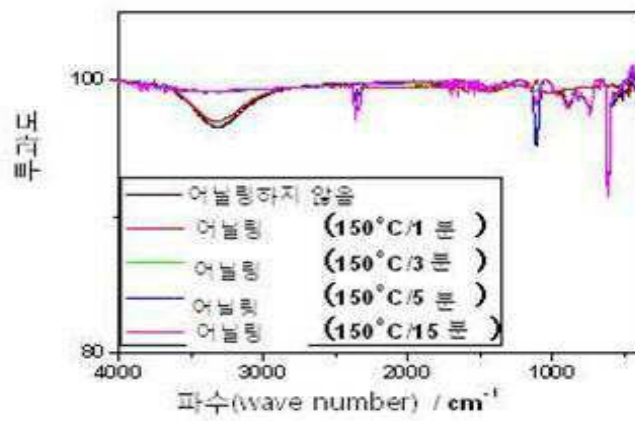
도면3b



도면4



도면5



도면6a



도면6b



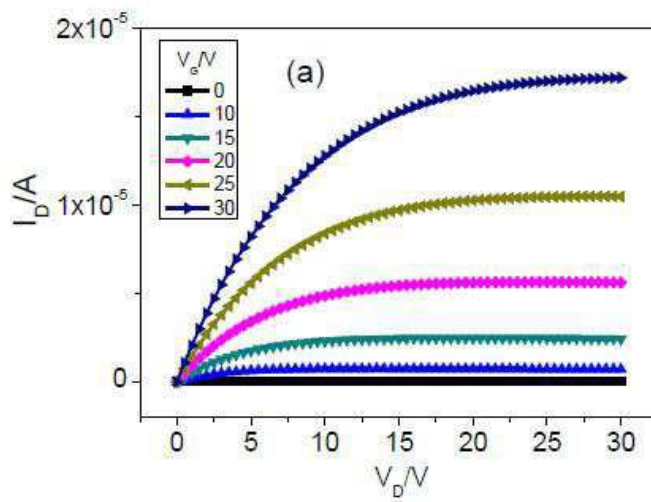
도면7



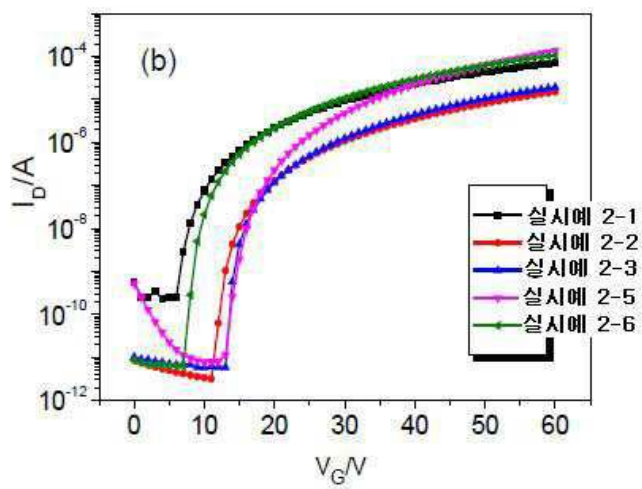
도면8



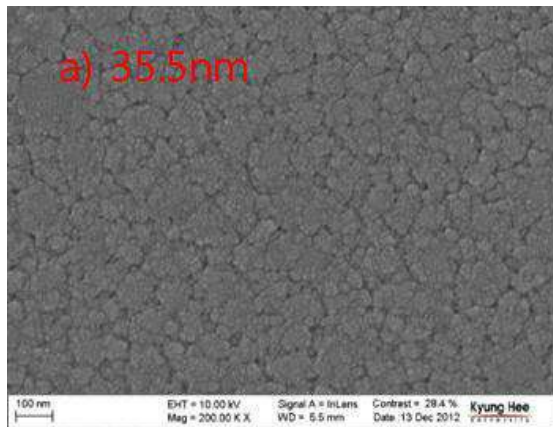
도면9a



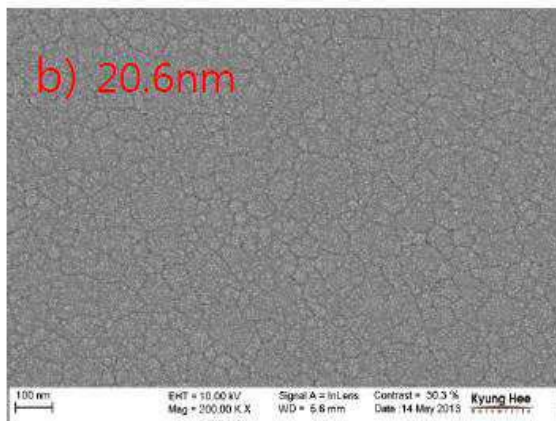
도면9b



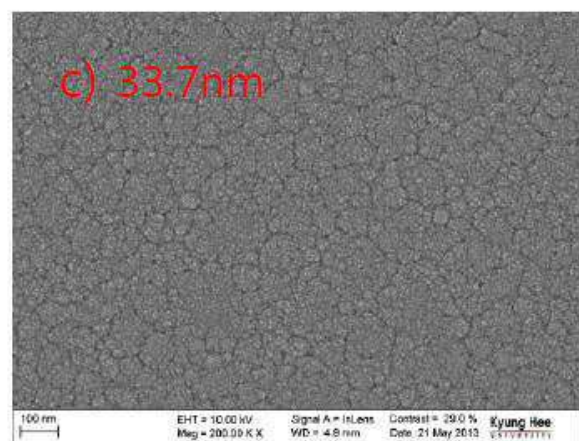
도면10a



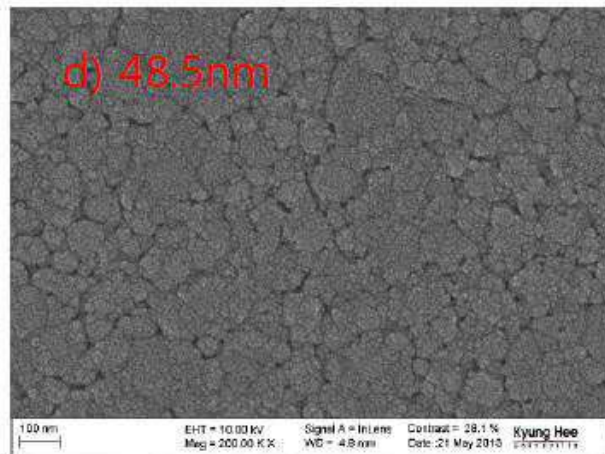
도면10b



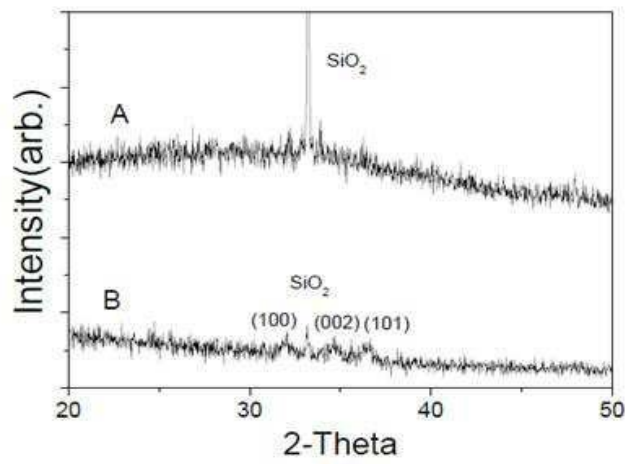
도면10c



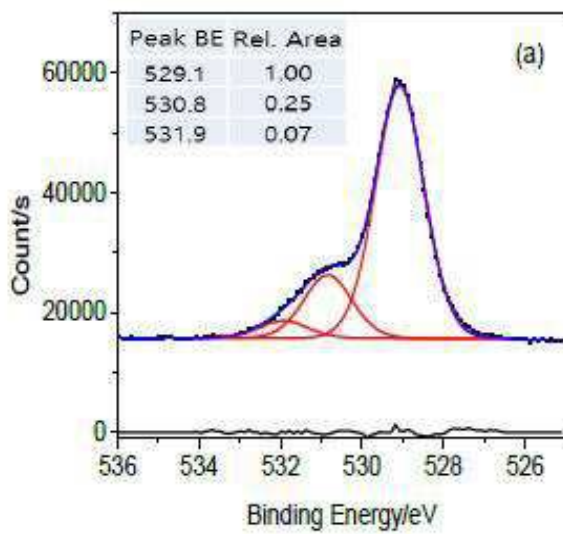
도면10d



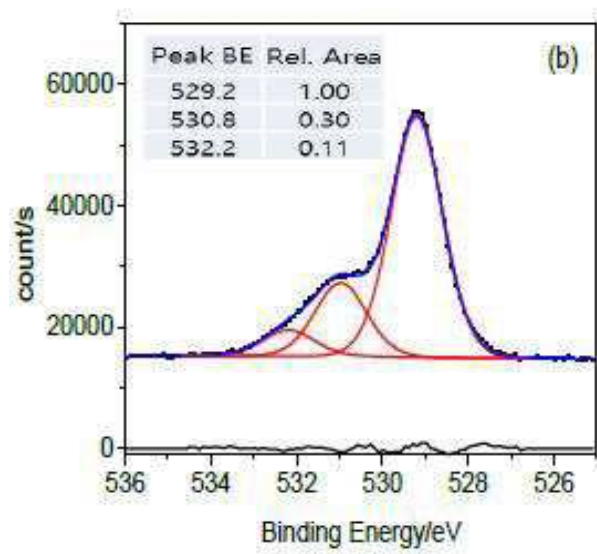
도면11



도면12a



도면12b



도면12c

