



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0098356
(43) 공개일자 2008년11월07일

(51) Int. Cl.
C30B 31/00 (2006.01) H01L 21/22 (2006.01)
H01L 21/265 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7006781
(22) 출원일자 2008년03월20일
심사청구일자 없음
번역문제출일자 2008년03월20일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2006/002290
국제출원일자 2006년08월23일
(87) 국제공개번호 WO 2007/023362
국제공개일자 2007년03월01일
(30) 우선권주장
2005/06752 2005년08월23일 남아프리카(ZA)

(71) 출원인
유니버시티 오브 케이프 타운
남아프리카 케이프 타운 론데보쉬 로버스 위크 (우:7701)
(72) 발명자
브리톤, 데이비드 토마스
남아프리카 8001 케이프 타운 브리 스트리트 120 데오우데 슈우르 704
하르팅, 마르기트
남아프리카 7700 케이프 타운 모우브레이 트웍켄 햄 로드8
(74) 대리인
남상선

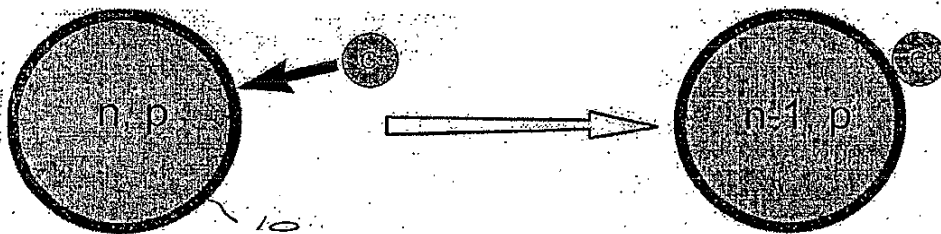
전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 미립 반도체 물질의 도핑 방법

(57) 요약

본 발명은 반도체 물질의 도핑 방법에 관한 것이다. 필수적으로, 본 발명은 미립 반도체 물질을 이온성 염 또는 이온성 염의 체제와 혼합하는 것을 포함한다. 바람직하게는, 미립 반도체 물질은 크기 범위가 1mm 내지 100 μ m인 나노입자를 포함한다. 매우 바람직하게는, 입도는 50nm 내지 500nm이다. 바람직한 반도체 물질은 진성 및 금속 등급 규소이다. 또한, 본 발명은 도핑된 반도체 물질 뿐만 아니라 결합제 및 용매를 포함하는 인쇄가능한 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 p 및 n 타입 특성을 갖는 인쇄가능한 조성물의 층으로부터 형성된 반도체 디바이스에 관한 것이다.

대표도 - 도1a



특허청구의 범위

청구항 1

다량의 미립 반도체 물질을 이온성 염 또는 이온성 염의 제제와 혼합하는 것을 포함하는, 반도체 물질의 도핑 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 이온성 염 또는 이온성 염의 제제가 하나 또는 그 초과금속 할라이드를 포함하는 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서, 이온성 염 또는 이온성 염의 제제가 하나 또는 그 초과금속 알칼리 할라이드, 희토류 할라이드, 또는 전이 금속 할라이드를 포함하는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 이온성 염 또는 이온성 염의 제제가 하나 또는 그 초과금속 알칼리 금속 염을 포함하는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 이온성 염 또는 이온성 염의 제제가 하나 또는 그 초과금속 희토류 염을 포함하는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 이온성 염 또는 이온성 염의 제제가 하나 또는 그 초과금속 전이 금속 염을 포함하는 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서, 이온성 염 또는 이온성 염의 제제가 설페이트, 카보네이트, 니트레이트 또는 이와 유사한 음이온성 착물을 포함하는 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서, 이온성 염 또는 이온성 염의 제제가 금속 양이온 및 음이온 기를 포함하는 화합물을 포함하는 방법.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 상응하는 염의 염기를 첨가함으로써 달성된 과량의 양이온성 화학종을 지닌 이온성 염의 제제를 다량의 미립 반도체 물질에 첨가하는 것을 포함하는 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 양이온성 화학종이 알칼리 금속, 희토류 금속, 전이 금속 또는 그 밖의 양전하를 띠는 금속 이온인 방법.

청구항 11

제 9항 또는 제 10항에 있어서, 염이 염화나트륨(NaCl)이고, 염기가 수산화나트륨(NaOH)인 방법.

청구항 12

제 9항 또는 제 10항에 있어서, 염이 염화마그네슘(MgCl₂)이고, 염기가 수산화마그네슘(Mg(OH)₂)인 방법.

청구항 13

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서, 상응하는 염의 산을 첨가함으로써 달성된 과량의 음이온성 화학종을 지닌 이온성 염의 제제를 다량의 미립 반도체 물질에 첨가하는 것을 포함하는 방법.

청구항 14

제 13항에 있어서, 음이온성 화학종이 할로젠, 설페이트, 카보네이트, 니트레이트 또는 그 밖의 음전하를 띠는 금속 이온인 방법.

청구항 15

제 13항 또는 제 14항에 있어서, 염이 염화나트륨(NaCl)이고, 산이 염산(HCl)인 방법.

청구항 16

제 13항 또는 제 14항에 있어서, 염이 염화마그네슘(MgCl₂)이고, 산이 염산(HCl)인 방법.

청구항 17

제 1항 내지 제 16항 중 어느 한 항에 있어서, 미립 반도체 물질이 제 IV족 원소; 2성분, 3성분 또는 4성분 화합물 반도체; 산화물; 또는 칼코게나이드(chalcogenide) 반도체 물질을 포함하는 방법.

청구항 18

제 17항에 있어서, 미립 반도체 물질이 규소를 포함하는 방법.

청구항 19

제 17항 또는 제 18항에 있어서, 미립 반도체 물질이 진성(intrinsic) 물질을 포함하는 방법.

청구항 20

제 19항에 있어서, 미립 반도체 물질이 진성 규소를 포함하는 방법.

청구항 21

제 17항 또는 제 18항에 있어서, 미립 반도체 물질이 n 타입 물질을 포함하는 방법.

청구항 22

제 21항에 있어서, 미립 반도체 물질이 금속 등급 규소를 포함하는 방법.

청구항 23

제 1항 내지 제 22항 중 어느 한 항에 있어서, 미립 반도체 물질의 입도가 1nm 내지 100 μ m 범위 내에 있는 방법.

청구항 24

제 23항에 있어서, 미립 반도체 물질의 입도가 10nm 내지 1000nm의 범위 내에 있는 방법.

청구항 25

제 24항에 있어서, 미립 반도체 물질의 입도가 50nm 내지 500nm의 범위 내에 있는 방법.

청구항 26

제 25항에 있어서, 미립 반도체 물질이 명목상 평균 입도가 60nm인 진성 규소 나노분말을 포함하는 방법.

청구항 27

제 25항에 있어서, 미립 반도체 물질이 평균 입도가 200nm인 금속 등급 규소 나노분말을 포함하는 방법.

청구항 28

제 1항 내지 제 27항 중 어느 한 항의 방법에 따라 도핑된 미립 반도체 물질, 결합제 및 용매를 포함하는 인쇄 가능한 조성물.

청구항 29

제 28항에 있어서, 미립 반도체 물질이 결합제 및/또는 용매와의 혼합 전에 이온성 염 또는 이온성 염의 제제로 도핑되는 인쇄가능한 조성물.

청구항 30

제 28항에 있어서, 미립 반도체 물질이 이온성 염 또는 이온성 염의 제제의 첨가 전에 결합제 및/또는 용매와 혼합되는 인쇄가능한 조성물.

청구항 31

제 28항 내지 제 30항 중 어느 한 항에 있어서, 결합제가 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB)인 인쇄가능한 조성물.

청구항 32

제 28항 내지 제 31항 중 어느 한 항에 있어서, 용매가 클로로포름, 아세톤 또는 시너(thinner)인 인쇄가능한 조성물.

청구항 33

제 28항 내지 제 30항 중 어느 한 항에 있어서, 결합제가 폴리에스테르 또는 자동중합(autopolymerising) 에스테르(단량체)이고, 용매가 알코올, 아세톤 또는 시너인 인쇄가능한 조성물.

청구항 34

제 33항에 있어서, 알코올이 에탄올인 인쇄가능한 조성물.

청구항 35

제 1항 내지 제 27항 중 어느 한 항의 방법에 따라 도핑된 미립 반도체 물질과 결합제의 혼합물로 구성된 반도체 복합체.

청구항 36

기판, 기판 상에 서로 접촉하여 증착된 반도체 물질의 제 1층 및 제 2층, 및 제 1층 및 제 2층으로 이루어진 각각의 전기적 콘택트를 포함하며, 각각의 제 1층 및 제 2층은 제 28항 내지 제 34항 중의 어느 한 항에 따른 인쇄가능한 조성물을 포함하고, 제 1층 및 제 2층 중 어느 하나는 n 타입 특성을 지니며, 나머지 하나는 p 타입 특성을 지니어서 이들 층 사이에 p-n 접합이 형성되는, 반도체 디바이스.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 미립 반도체 물질을 도핑시키는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 반도체 나노입자의 도핑에 관한 것이며, 광범위한 크기 범위를 갖는 입자의 도핑에 일반적으로 적용될 수 있다.

배경기술

<2> 수 나노미터에서 수백 나노미터까지의 특징적 크기를 갖는 반도체 나노입자는 광범위하게 연구된 물질의 형태이며, 그 크기 영향력이 벌크 물질의 특성들을 좌우한다. 일반적으로, 특정한 물질 및 그의 적용에 따라, 하기 3가지 상이한 크기-관련 현상이 나노입자들의 전자, 광학, 열 및 기계적 특성들을 변화시킬 수 있다:

- <3> 1. 공지된 벌크 상(phases)과 비교되는 상이한 구조 및 조성;
- <4> 2. 표면 상태 및 공정0을 좌우하는, 벌크 상에 비교되는 보다 높은 입자의 표면 대 체적 비율; 및
- <5> 3. 물체의 크기가 기본 여기(fundamental excitation)(전자 상태, 광 파장 또는 포논(phonon) 여기)의 파장 및 간섭 길이(coherence length)와 같거나 이보다 작은 경우의 양자 구속 효과.

- <6> 경우에 따라, 반도체 입자, 반도체 층, 또는 복합 반도체 물질의 도핑 수준을 제어하는 것은 특별한 문제가 된다. 공지된 공정에서는, 이미 도핑된 벌크 물질을 사용하여 이러한 물질이 작은 입도로 세분된다. 또 다른 가능성은 도펀트(dopant) 원자를 나노스케일 클러스터의 바텀-업(bottom-up) 합성 동안 나노물질에 혼입시키는 것이다. 모든 경우에, 도핑 타입(n 또는 p)이 일반적으로 나노스케일에 대해 유지되더라도, 입자, 및 이들 조성의 전기적 특성은 벌크 프로토타입(prototype)과 상당히 다를 수 있고, 제어가 어려울 수 있다.
- <7> 본 발명의 목적은 미립 반도체 입자를 도핑하는 대안적 방법을 제공하는 것이다.
- <8> **발명의 요약**
- <9> 본 발명의 제 1 양태에 따르면, 다량의 미립 반도체 물질을 이온성 염 또는 이온성 염의 제제와 혼합하는 것을 포함하는, 반도체 물질의 도핑 방법이 제공된다.
- <10> "도핑"은 반도체 물질의 캐리어 농도 및/또는 타입을 변화시키는 것을 의미한다.
- <11> 이온성 염 또는 이온성 염의 제제는 하나 또는 그 초과와 금속 할라이드를 포함할 수 있다.
- <12> 다르게는, 이온성 염 또는 이온성 염의 제제는 하나 또는 그 초과와 알칼리 할라이드, 희토류 할라이드, 또는 전이 금속 할라이드; 하나 또는 그 초과와 알칼리 금속 염; 하나 또는 그 초과와 희토류 염; 하나 또는 그 초과와 전이 금속 염; 또는 셀레이트, 카보네이트, 니트레이트 또는 이와 유사한 음이온성 착물을 포함한다.
- <13> 이온성 염 또는 이온성 염의 제제는 금속 양이온 및 음이온 기를 포함하는 화합물을 포함할 수 있다.
- <14> 상기 방법은 상응하는 염의 염기를 첨가함으로써 달성되는 과량의 양이온성 화학종을 지닌 이온성 염의 제제를 다량의 미립 반도체 물질에 첨가하는 것을 포함할 수 있다.
- <15> 상기 양이온성 화학종은 알칼리 금속, 희토류 금속, 전이 금속 또는 그 밖의 양전하를 띠는 금속 이온일 수 있다.
- <16> 예를 들어, 상기 염은 염화나트륨(NaCl)일 수 있고, 상기 염기는 수산화나트륨(NaOH)일 수 있다.
- <17> 또 다른 예로서, 상기 염은 염화마그네슘(MgCl₂)일 수 있고, 상기 염기는 수산화마그네슘(Mg(OH)₂)일 수 있다.
- <18> 상기 방법은 상응하는 염의 산을 첨가함으로써 달성되는 과량의 음이온성 화학종을 지닌 이온성 염의 제제를 다량의 미립 반도체 물질에 첨가하는 것을 포함할 수 있다.
- <19> 이러한 경우에, 상기 음이온성 화학종은 할로젠, 셀레이트, 카보네이트, 니트레이트 또는 그 밖의 음전하를 띠는 화학종 또는 착물일 수 있다.
- <20> 예를 들어, 상기 염은 염화나트륨(NaCl)일 수 있고, 상기 산은 염산(HCl)일 수 있다.
- <21> 또 다른 예로서, 상기 염은 염화마그네슘(MgCl₂)일 수 있고, 상기 산은 염산(HCl)일 수 있다.
- <22> 미립 반도체 물질은 제 IV족 원소; 2성분, 3성분 또는 4성분 화합물 반도체; 산화물; 또는 칼코게나이드(chalcogenide) 반도체 물질을 포함할 수 있다.
- <23> 바람직한 구체예에서, 미립 반도체 물질은 규소를 포함한다.
- <24> 미립 반도체 물질은 진성(intrinsic) 규소와 같은 진성 물질을 포함할 수 있다.
- <25> 다르게는, 미립 반도체 물질은 금속 등급 규소와 같은 n 타입 물질을 포함할 수 있다.
- <26> 미립 반도체 물질의 입도는 1nm 내지 100 μ m 범위일 수 있다.
- <27> 바람직하게는, 미립 반도체 물질의 입도는 10nm 내지 1000nm의 범위, 매우 바람직하게는 50nm 내지 500nm이다.
- <28> 일 구체예에서, 미립 반도체 물질은 명목상 평균 입도가 60nm인 진성 규소 나노분말을 포함할 수 있다.
- <29> 또 다른 구체예에서, 미립 반도체 물질은 평균 입도가 200nm인 금속 등급 규소 나노분말을 포함할 수 있다.
- <30> 본 발명의 제 2 양태에 따르면, 상기 정의된 방법에 따라 도핑된 미립 반도체 물질, 결합제 및 용매를 포함하는 인쇄가능한 조성물이 제공된다.
- <31> 인쇄가능한 조성물은 결합제 및/또는 용매와의 혼합 전에 이온성 염 또는 이온성 염의 제제로 도핑된 미립 반도체

체 물질을 포함할 수 있다.

- <32> 다르게는, 미립 반도체 물질은 이온성 염 또는 이온성 염의 제제의 첨가 전에 결합제 및/또는 용매와 혼합된 미립 반도체 물질을 포함할 수 있다.
- <33> 상기 결합제는 셀룰로스 아세테이트 부티레이트(CAB)일 수 있고, 상기 용매는 클로로포름, 아세톤 또는 시너(thinner)일 수 있다.
- <34> 다르게는, 상기 결합제는 폴리에스테르 또는 자동중합(autopolymerising) 에스테르(단량체)일 수 있고, 상기 용매는 알코올, 아세톤 또는 시너일 수 있다.
- <35> 용매가 알코올인 경우, 용매는 에탄올일 수 있다.
- <36> 본 발명의 제 3 양태에 따르면, 상기 정의된 방법에 따라 도핑된 미립 반도체 물질과 결합제의 혼합물로 이루어진 반도체 복합체가 제공된다.
- <37> 본 발명의 제 4 양태에 따르면, 기관, 기관 상에 서로 접촉하여 증착된 반도체 물질의 제 1층 및 제 2층, 및 제 1층 및 제 2층으로 이루어진 각각의 전기적 컨택트를 포함하며, 각각의 제 1층 및 제 2층은 상기 정의된 바와 같은 인쇄가능한 조성물을 포함하고, 제 1층 및 제 2층 중 어느 하나는 n 타입 특성을 지니며, 나머지 하나는 p 타입 특성을 지니 이들 층 사이에 p-n 접합이 형성되는, 반도체 디바이스가 제공된다.

발명의 상세한 설명

- <43> 본 발명은 일반적으로 미립 반도체 물질을 도핑하는 방법에 관한 것이며, 특히 이로부터 제조된 나노입자 뿐만 아니라 조성물 및 복합 물질에 관한 것이다. 이는 이온성 염, 또는 상이한 이온성 염의 제제를 도펀트로서 다량의 미립 물질 또는 입자에 첨가함으로써 달성된다.
- <44> 용어 "염"은, 알칼리 할라이드, 예컨대, NaCl, 희토류 할라이드, 예컨대 MgCl₂을 포함하거나, 설페이트, 니트레이트, 카보네이트, 아세테이트 등과 같은 임의의 복합 음이온기를 포함하는, 일반적으로 염으로서 언급되는 임의의 물질을 포함하는 것으로 충분히 광범위하게 해석되어야 한다.
- <45> 상기 염은, 먼저 물 또는 다른 적합한 용매에 용해시키고, 미립 반도체 물질과 혼합한 후, 건조시킴으로써 반도체 물질에 첨가될 수 있다. 다르게는, 도펀트 염이 미립 반도체, 결합제 및/또는 용매로 이루어진 조성물에 직접 혼합될 수도 있다.
- <46> 본 발명의 방법에서, 도핑된 반도체 입자는 일반적으로 통상적인 반도체 기술에서 그러한 바와 같이 입자가 구성되는 벌크 반도체 물질에 대해서가 아니라 반도체 입자 자체에 대해 수행되는 도핑에 의해 생성된다. 통상적인 반도체 물질에 있어서, 예를 들어 p 타입 도핑은 일반적으로 전자를 수용하는 3가 원자를 첨가함으로써 일어나고, 이에 따라 이것이 결정 구조로 혼입되기 때문에 음이온화된다. 다른 상황에서는, 반대로 일어난다. 화학 반응에서, 동일한 원자는 하나 또는 그 초과를 전자를 공여함으로써 양이온화될 것이다.
- <47> 전체 입자가 도핑되기 때문에, 이에 따라 본 발명의 방법은 수 나노미터에서 수십, 또는 수백 마이크로미터의 모든 크기 스케일에 대해, 그리고 구소, 2성분 및 3성분 화합물, 칼코게나이드 및 산화물과 같은 단원소 반도체를 포함하는 임의의 적합한 물질로 구성된 모든 미립 반도체에 적용될 수 있다. 또한, 본 발명의 방법은 결정형이든지, 무정형이든지, 또는 이들의 혼합물이든지 간에 임의의 구조 상(structural phase)내 입자에 적용될 수 있다.
- <48> 이온성 염을 다량의 반도체 입자에 첨가하는 것은 염을 각 입자의 표면 상에 흡착되게 하거나, 보다 드물게는 입자를 이온에 흡수시켜 전체 입자의 유리 캐리어 농도를 변화시키고, 이에 따라 그 전기적 특성 뿐만 아니라 이러한 많은 입자를 함유하는 복합 물질의 특성들에 영향을 미친다. 이온성 염의 첨가는 캐리어 밀도를 변형시킬 뿐만 아니라 미립 반도체를 n 타입에서 p 타입으로, 그리고 그 반대로 변화시키는 데 사용될 수 있다. 이는 입자를 생성하는 데 사용되는 물질의 순도 및 전기적 특성에 대한 허용치를 훨씬 낮아지게 한다. 특히, 일반적으로 n 타입인 금속 등급 규소는 전처리 정제 없이 개질되어 p-n 접합 및 그 밖의 유사한 반도체 디바이스 구조를 생성할 수 있다.
- <49> 이온성 염의 첨가에 의한 도핑 공정의 상세한 메카니즘은 여전히 연구 중에 있다. 현재, 도 1에 도시된 두가지 가능한 메카니즘이 있다. 가장 간단한 시나리오는 입자에 의해 이온이 흡수되거나 흡착된 후, 입자가 중성화되는 것이다. 이후, 양전하를 띠는 양이온이 입자로부터 전자를 수용하여 전체적으로 p 타입 도핑을 일으킬 것이

다. 유사하게, 음전하를 띠는 음이온은 전자를 공여할 것이며, 이는 전체적으로 n 타입 도핑을 유도할 것이다.

- <50> 도 1a에서, 유리 (양의) 양이온 C^+ 는 총 n개의 전자와 p개의 홀을 함유하는 반도체 입자(10)에 의해 흡착되거나 흡수된다. 상기 양이온은 반도체 입자로부터 전자를 제거함으로써 중성화된다. 중성 화학종 C^0 는 입자(10)에 부착되어 잔류할 수 있다.
- <51> 다른 경우에서, 이온이 흡착되나, 전하가 보존되도록 그 전하 상태를 유지하는 경우, 입자는 그 전체적인 전하를 이온의 전하와 반대로 변경해야만 한다. 이것이 일어나도록 하기 위해서는, 이온이 입자의 표면 상에 흡착되어야 할 것이다. 이러한 경우에, 음이온이 흡착된다면, 입자는 전자를 잃게 될 것이다. 액체 환경에서, 이는 양이온과 같은 양전하를 띠는 화학종을 중성화시킴으로써, 또는 용액중 중성 화학종을 이온화시킴으로써 일어날 가능성이 높을 것이다.
- <52> 도 1b에서, 유리 (음의) 음이온 A^- 은 총 n개의 전자와 p개의 홀을 함유하는 반도체 입자(10)에 의해 흡착되거나 흡수된다. 양이온 C^+ 은 그 전하 상태를 보유하고, 전체적으로 중성을 유지하기 위해, 전자는 유리 양이온의 중성화 또는 중성 화학종의 이온화에 의해 제거되어야 한다.
- <53> 다른 상황에서, 도핑은 염 용액을 음이온에 상응하는 산으로, 예컨대 NaCl의 경우에 HCl로, 또는 양이온에 상응하는 염기로, 예를 들어, NaCl의 경우에 NaOH로 완충시킴으로써 조절될 수 있다. 염산(HCl)에 의한 완충은 염소 이온(Cl^-)을 첨가시키지만, 수산화나트륨(NaOH)로의 완충은 나트륨 이온(Na^+)을 첨가시켜, 용액의 Na:Cl 비율 변화시킨다.
- <54> 상기 기술된 도핑 방법은 MTI 크리스탈스 코퍼레이션(MTI Crystals Corp.)으로부터, 평균 크기 60nm의 통상적으로 입수할 수 있는 규소 나노분말로부터 제조된 반도체 나노미립 잉크 상에서 수행되었다. 상기 특정된 Si 나노분말 및 상이한 불활성 결합제를 포함하는 잉크를 사용하여 제조된 인쇄 층은, 공급된 분말이 명목상 진성(intrinsic)이라고 하더라도 홀 효과(Hall effect) 측정에 의해 보여지는 바와 같은 얇은 n 타입 전도도를 나타내었다. 제 3 실시예에서, 사용된 분말은 실리콘 스멜터스(Pty) 리미티드(Silicon Smelters(Pty) Ltd, South Africa)에 의해 공급된 2305 등급 금속 규소로부터 200nm의 평균 크기로 밀링(milling)되었다.

실시예

<55> 실시예 1: NaCl로의 p 타입 도핑

- <56> 본 발명에 따라 반도체 나노입자를 도핑하는 제 1 실시예에서는, 상기 기재된 명목상 진성인 통상적으로 입수되는 나노분말로부터 제조된 나노미립 잉크의 도핑 수준 및 도핑 타입을 변화시키기 위해, 염화나트륨을 분말에 양에 대해 다양한 비율의 중량으로 첨가하여 사용하였다. 결합제의 양은 도핑되지 않은 조성물의 8부피%에 해당하는 양으로 일정하게 유지시켰다. 자가중합 에스테르를 결합제로서 사용하였으며, 에탄올을 용매로서 사용하였다.
- <57> 도 2a는 혼합물에 첨가되는 NaCl의 양에 따라, 실제 캐리어 농도에 반비례하는 홀 효과의 거동을 나타낸다. 2 중량%의 NaCl에서, 인쇄 층은 n 타입을 유지하였으나, 약간 낮은 캐리어 농도를 가졌고, 도핑되지 않은 물질보다 더욱 음의 홀 계수를 지녔다. 2% 내지 4%의 NaCl이 첨가된 경우, 물질은 n 타입에서 p 타입 반도체로 변경되었다. 4% 및 그 초과인 NaCl이 첨가된 경우, 홀 계수는 양의 값을 나타내었고, 농도 증가에 따라 감소하였다. 10%에서, 홀 계수는 매우 낮았으나, 여전히 양의 값을 나타내었다.
- <58> 상기 데이터로부터, 혼합물에 첨가되는 NaCl의 양은 대략 0 내지 10중량%[대략 0 내지 5몰%] 범위이어야 한다고 추론될 수 있다.
- <59> 120keV 주사 투과 전자 현미경법(STEM)을 사용한 원소 지도는 염소가 나노입자에 흡착되고, 둘러싸고 있는 결합제 물질의 매트릭스에는 흡수되지 않음을 분명하게 보여준다. 도 3a 및 3b는 염소에 대한 원소 지도 및 10% NaCl로 도핑된 분말에 대한 상응하는 현미경사진을 보여준다. 염소의 위치는 입자의 위치에 분명하게 상응한다.

<60> 실시예 2: $MgCl_2$ 로의 p 타입 및 n 타입 도핑

- <61> 본 발명에 따라 도핑하는 제 2 실시예에서, 상기 기재된 명목상 진성인 통상적으로 입수되는 나노분말로부터 제조된 나노미립 잉크의 도핑 수준 및 도핑 타입을 변화시키기 위해, 염화마그네슘을 분말에 양에 대해 다양한 비

율의 증량으로 첨가하여 사용하였다. 결합제의 양은 도핑되지 않은 조성물의 8부피%에 해당하는 양으로 일정하게 유지시켰다.

<62> 도 2b는 혼합물에 첨가되는 $MgCl_2$ 의 양에 따른, 실제 캐리어 농도에 반비례하는 홀 효과의 거동을 나타낸다. 4% 도핑에 대해, 홀 전압을 관찰하는 것이 불가능하였고, 이는 캐리어 농도가 제로이고, 홀 계수가 불확정되었음을 시사하는 것이다. 이는, 초기 도핑이 n 타입 입자로부터 전도성 전자를 포획하거나 제거함으로써 발생한 것을 시사한다.

<63> 4% 내지 16중량%의 $MgCl_2$ 의 첨가에 대해, 홀 계수는 양의 값을 나타내고, 농도 증가에 따라 감소하였다. 20% $MgCl_2$ 에 대해, 전도도는 다시 n 타입이 되었다. 그러나, 이러한 경우, 홀 계수는 완만하게 제로를 통과하는 것으로 나타났으며, 이는 두가지 효과 간의 경합에 의해 실제 도핑 타입이 변경되는 것으로 해석될 수 있다. 이는 음이온 또는 양이온 화학종의 동시 흡착일 수 있거나, 두개의 상이한 전하 상태 중 어느 한 이온 타입의 흡착일 수 있다. 혼합물에 첨가된 $MgCl_2$ 의 양은 대략 0 내지 20중량%[대략 0 내지 3.3몰%] 범위이어야 함을 알 수 있다.

<64> **실시예 3: NaCl 도핑된 금속 등급 규소에 의한 P-N 접합**

<65> 상기 언급된 2305 등급 금속 규소를 오비탈 펄버라이저(orbital pulveriser)에서 180분 동안 밀링시키고, 다이오드 구조내 p 및 n 층 둘 모두에 대해 사용하였다. 이러한 밀링 조건 하에서 얻어진 평균 입도는 큰 입도 분포를 갖는 200nm였다.

<66> 400mg의 분말을 그 초기 상태에 사용하여 n 타입 잉크를 제조하였다. p 타입 잉크를 제조하기 위해, 400mg의 분말을 탈이온수 중의 NaCl 용액과 혼합하여, NaCl의 비율이 건조 규소의 6중량%가 되게 하였다. 혼합 후, 용액을 60°C에서 3일 동안 오븐에서 건조시켜 물을 증발시켰다.

<67> 도핑된 분말 및 도핑되지 않은 분말 둘 모두로부터, 분말을 200 μ l의 상기 기재된 동일한 자가중합 결합제 및 점도를 조절하기 위한 대략 400 μ l의 동일한 상용용 락커 시너와 혼합함으로써 잉크를 제조하였다.

<68> 도 4a 및 4b는 상기 기재된 분말을 사용하여 수득될 수 있는 p-n 접합의 교정 특성을 입증하는 시험 구조로서 제작된 프로토타입 다이오드를 개략적으로 보여준다. 다이오드 구조는 100 마이크로론 폴리에스테르 막을 포함하는 기관(10) 상에 형성되었다. 기관을 표준 제록스(Xerox) 프로토타입 투명 물질의 시트로부터 잘라내었다. 제 1 전도체(12)를 듀퐁(Dupont) 5000 실버 콘택트 물질을 사용하여 기관 상에 스텐실 인쇄함으로써 20 마이크로론 두께 및 7mm 폭을 갖는 콘택트 층(20)을 형성시켰다. 대략 11mm² 및 50 마이크로론 두께의 p 타입 잉크 층(14)을 저부 실버 콘택트(12)에 드롭 캐스팅(drop casting)하였다. 주위 조건 하에서 하루 동안 추가로 건조시킨 후, n 타입 층(16)을 p 타입 층(14)의 중앙에 n 타입 잉크를 드롭 캐스팅함으로써 형성시켜 대략 60 마이크로론 두께 및 7mm²의 층을 형성하였다. 추가로 건조시킨 후, 두꺼운 상부 콘택트 층(18)을 p 타입 층(16)의 중앙에 페인팅하여 콘택트 와이어(contact wire)(20)가 디바이스에 적용되도록 하였다.

<69> 도 5는 상기 기술된 디바이스의 전류/전압 특징을 보여준다. 두개의 인쇄된 규소층(14)과 (16) 사이에 형성된 p-n 접합의 교정 거동이 대략 1V의 개시 전압으로 분명하게 보여진다.

<70> 본 발명의 방법에 의해 제조된 반도체 나노입자의 가능한 적용은 전계발광 물질 및 염료 감응 태양 전지(DSC); 유기 및 무기 반도체 잉크, 인쇄 반도체 층 및 인쇄 디바이스에서의 용도를 포함한다. 적용에 따라, 단일 입자는 매트릭스(양자점(quantum dots), OLED, DSC 셀, 유기 반도체 잉크) 중에 무작위로 분산되거나, 규칙적으로 배열되거나(광 어레이(photonic array)), 인터커넥팅(interconnecting) 구조(무기 반도체 잉크)를 형성할 수 있다. 후자는 상이한 크기의 클러스터로 된 프랙탈 응집(fractal agglomeration), 랜덤 네트워크(random network), 또는 조밀 패킹 구조(close packed structure)일 수 있다. 몇몇 적용에서, 단일층 또는 다중층 구조가 요구되는 경우, 마이크로론 스케일 또는 심지어 밀리미터 이하 스케일의 큰 반도체 입자가 복합 물질 또는 인쇄가능한 조성물의 반도체 구성 요소를 형성할 수 있도록 크기 제한이 완화될 수 있다.

도면의 간단한 설명

<38> 도 1a 및 1b는 본 발명에 따른 도핑 공정의 화학적 메커니즘을 나타내는 개략도이다.

<39> 도 2a 및 2b는 각각 NaCl 및 $MgCl_2$ 로 도핑된 나노입자 규소 잉크의 홀 계수(Hall coefficient)의 변화를 나타내

는 그래프이다.

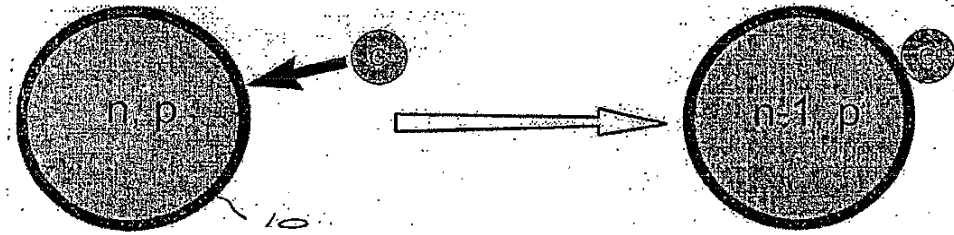
<40> 도 3a 및 3b는 각각 10중량% NaCl로 도핑된 규소 나노분말의 투과전자 현미경사진 및 이에 상응하는 원소 지도 (elemental map)이다.

<41> 도 4a 및 4b는 각각 본 발명에 따른 프로토타입 다이오드 구조의 개략적인 측면도 및 상부도이다.

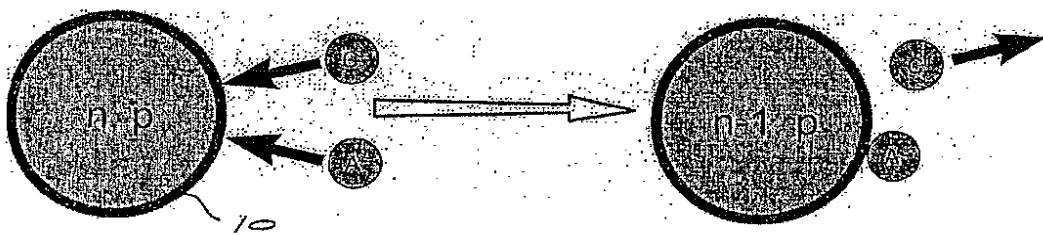
<42> 도 5는 도 4의 다이오드 구조의 예에 대한 전류-전압 특성을 보여주는 그래프이다.

도면

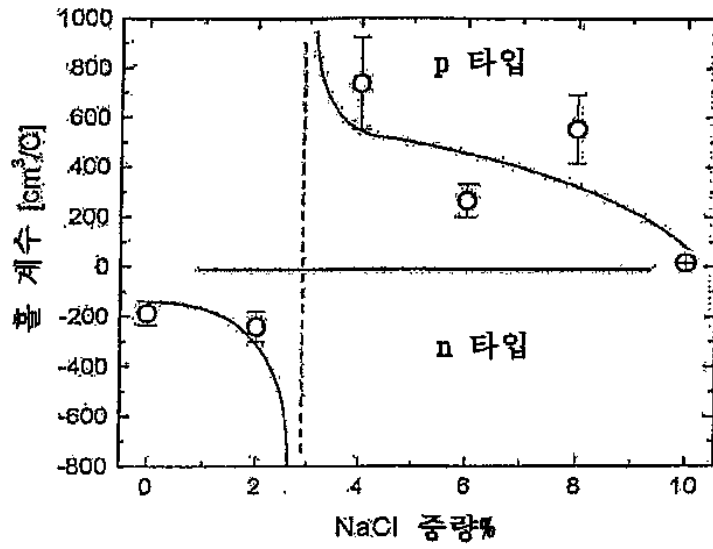
도면1a



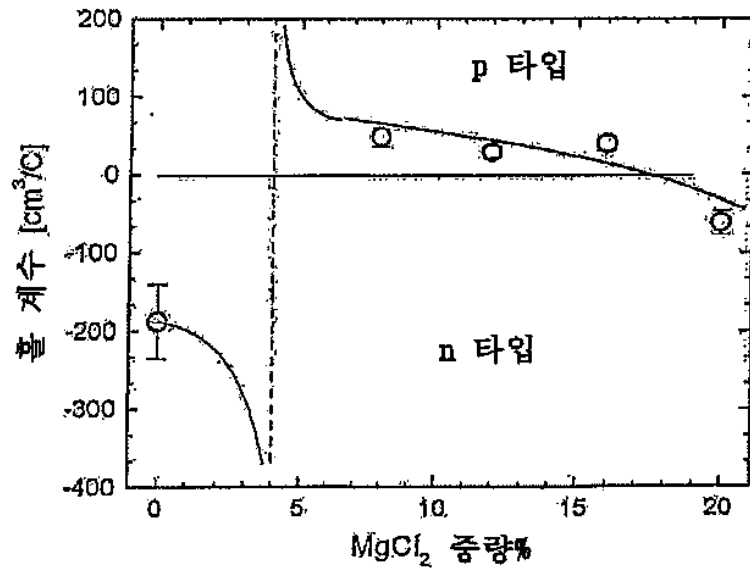
도면1b



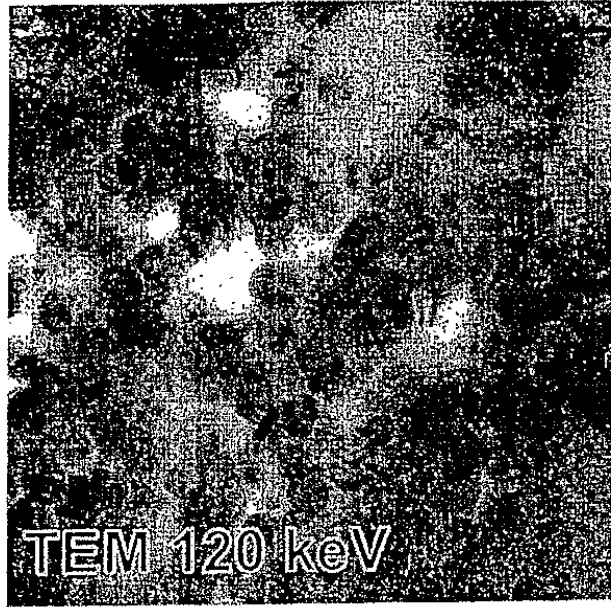
도면2a



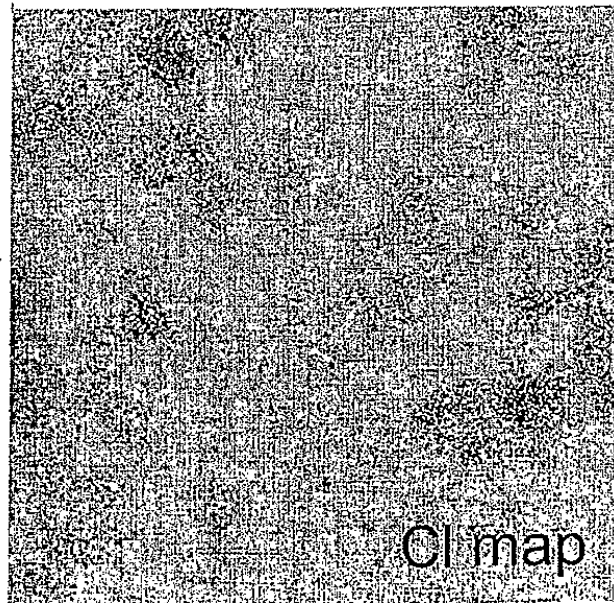
도면2b



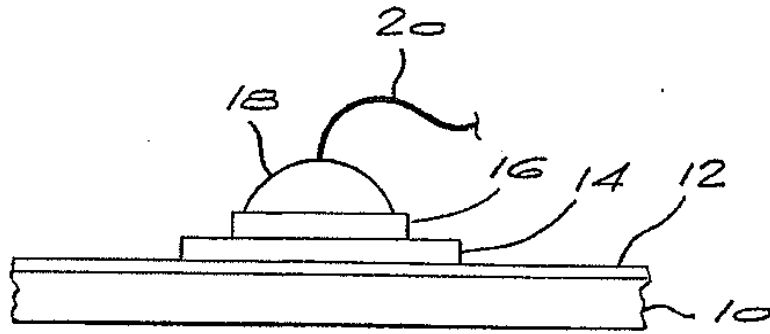
도면3a



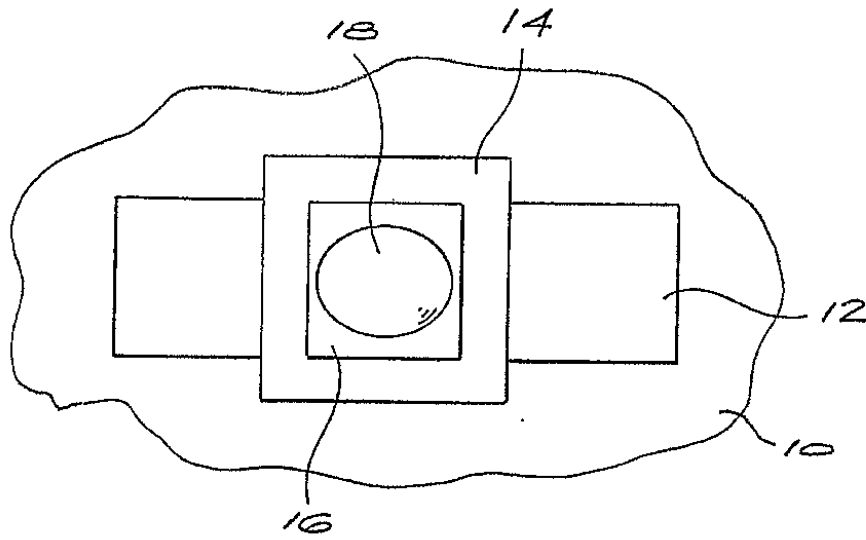
도면3b



도면4a



도면4b



도면5

