



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월05일
(11) 등록번호 10-2235595
(24) 등록일자 2021년03월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/3205 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)
H01L 29/786 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0079897
(22) 출원일자 2013년07월08일
심사청구일자 2018년07월09일
(65) 공개번호 10-2015-0006284
(43) 공개일자 2015년01월16일
(56) 선행기술조사문헌
JP2002509515 A*
KR1020050020394 A*
Jiann-Shing Jeng et al, "The influence of annealing atmosphere on the material properties of sol-gel derived SnO₂:Sb films before and after annealing", Applied Surface Science, 2012, pp5981-5986*
US20110050091 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성디스플레이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 삼성로 1 (농서동)
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
최천기
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)
모연곤
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95 (농서동)
(74) 대리인
(뒷면에 계속)
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 홍종선

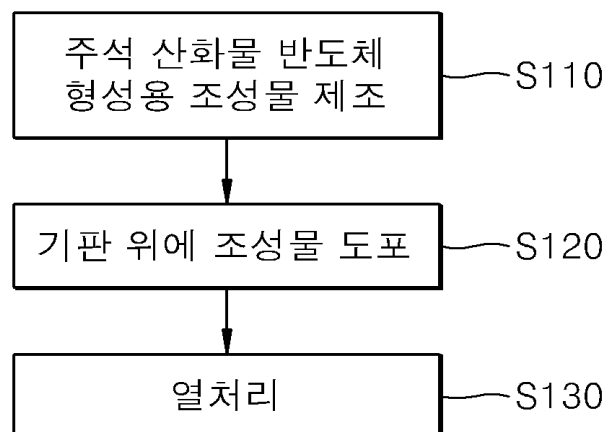
(54) 발명의 명칭 주석 산화물 반도체용 조성물 및 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법

(57) 요약

본 발명의 일 측면에 따라 주석 전구체 화합물, 안티몬 전구체 화합물 및 용매를 포함하는 주석 산화물 반도체 형성용 조성물을 제공한다.

본 발명의 다른 일 측면에 따라 주석 전구체 화합물, 안티몬 전구체 화합물을 용매에 녹인 조성물을 제조하는 단계; 상기 조성물을 기판에 도포하는 단계; 및 상기 조성물이 도포된 기판을 열처리하는 단계를 포함하는 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김현재

서울 송파구 올림픽로 99, 142동 602호 (잠실동, 잠실엘스아파트)

임현수

경기 고양시 일산서구 강선로 169, 1503동 1201호 (일산동, 후곡마을15단지아파트)

김시준

서울 노원구 공릉로 299, 301동 402호 (하계동, 하계동청구빌라)

정태수

서울 서대문구 연희로12길 15, 연세예가 208호 (연희동)

임유승

서울 강동구 양재대로 1340, 434동 601호 (문촌동, 주공아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

주석 전구체 화합물;

안티몬 전구체 화합물; 및

상기 주석 전구체 화합물 및 상기 안티몬 전구체 화합물에 대한 용매; 를 포함하고,

상기 안티몬 전구체 화합물 대 상기 주석 전구체 화합물(Sb/Sn)의 몰비(molar ratio)는 0.5 내지 0.9 인 주석 산화물 반도체 형성용 조성물.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 주석 전구체 화합물은 염화 주석(II), 요오드화 주석(II)(tin(II) iodide), 염화 주석(II) 이수화물(tin(II) chloride dihydrate), 브롬화 주석(II)(tin(II) bromide), 플루오린화 주석(II)(tin(II) fluoride), 옥살산 주석(II)(tin(II) oxalate), 황화 주석(II)(tin(II) sulfide), 아세트산 주석(II)(tin(II) acetate), 염화 주석(IV)(tin(IV) chloride), 염화 주석(IV) 오수화물(tin(IV) chloride pentahydrate), 플루오린화 주석(IV)(tin(IV) fluoride), 요오드화 주석(IV)(tin(IV) iodide), 황화 주석(IV)(tin(IV) sulfide) 또는 터트-부톡사이드 주석(IV)(tin(IV) tert-butoxide)을 포함하는 주석 산화물 반도체 형성용 조성물.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 안티몬 전구체 화합물은 염화 안티몬(III)(Antimony(III) chloride), 염화 안티몬(V)(Antimony(V) chloride), 안티몬(III) 에톡사이드(Antimony(III) ethoxide), 황화 안티몬(V)(Antimony(V) sulfide), 플루오린화 안티몬(V)(Antimony(V) fluoride), 안티몬(V) 프로폭사이드(Antimony(III) propoxide), 요오드화 안티몬(V)(Antimony(III) iodide), 또는 안티몬(V) 아세테이트(Antimony(III) acetate)를 포함하는 주석 산화물 반도체 형성용 조성물.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 용매는 탈이온수, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-프로폭시에탄올, 2-부톡시에탄올, 메틸셀로솔브(Methyl Cellosolve), 에틸셀로솔브(Ethyl Cellosolve), 디에틸렌글리콜 메틸에테르, 에틸렌글리콜에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄, 옥탄, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에틸에테르, 메틸메톡시프로피온산, 에틸메톡시프로피온산, 에틸락트산, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜메틸아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸아세테이트, 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈, γ -부틸로락톤, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디글라임, 테트라히드로퓨란, 아세틸아세톤 또는 아세토니트릴을 포함하는 주석 산화물 반도체 형성용 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 안티몬 전구체 화합물 및 상기 주석 전구체 화합물은 각각 0.1M 내지 10M의 농도를 갖는 주석 산화물 반도체 형성용 조성물.

청구항 7

주석 전구체 화합물, 안티몬 전구체 화합물을 용매에 녹인 조성물을 제조하는 단계;

상기 조성물을 기판에 도포하는 단계; 및

상기 조성물이 도포된 기판을 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 안티몬 전구체 화합물 대 상기 주석 전구체 화합물(Sb/Sn)의 몰비(molar ratio)는 0.5 내지 0.9 인 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법.

청구항 8

제7 항에 있어서,

상기 주석 전구체 화합물은 염화 주석(II), 요오드화 주석(II), 염화 주석(II) 이수화물, 브롬화 주석(II), 플루오린화 주석(II), 옥살산 주석(II), 황화 주석(II), 아세트산 주석(II), 염화 주석(IV), 염화 주석(IV) 이수화물, 플루오린화 주석(IV), 요오드화 주석(IV), 황화 주석(IV) 또는 터트-부톡사이드 주석(IV)을 포함하는 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법.

청구항 9

제7 항에 있어서,

상기 안티몬 전구체 화합물은 염화 안티몬(III), 염화 안티몬(V), 안티몬(III) 에톡사이드, 황화 안티몬(V), 플루오린화 안티몬(V), 안티몬(III) 프로폭사이드, 요오드화 안티몬(V), 또는 안티몬(III) 아세테이트를 포함하는 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법.

청구항 10

제7 항에 있어서,

상기 용매는 탈이온수, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-프로폭시에탄올, 2-부톡시에탄올, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 디에틸렌글리콜메틸에테르, 에틸렌글리콜에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄, 옥탄, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에틸에테르, 메틸메톡시프로피온산, 에틸메톡시프로피온산, 에틸락트산, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜메틸아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸아세테이트, 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디글라임, 테트라히드로퓨란, 아세틸아세톤 또는 아세토니트릴을 포함하는 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제7 항에 있어서,

상기 안티몬 전구체 화합물 및 상기 주석 전구체 화합물은 각각 0.1M 내지 10M의 농도를 갖는 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법.

청구항 13

제7 항에 있어서,

상기 열처리 단계는 100-300℃의 온도에서 수행되는 1차 열처리 및 300-500℃의 온도에서 수행되는 2차 열처리

를 포함하는 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법.

청구항 14

제7 항에 있어서,

상기 도포 단계는 스핀 코팅, 딥 코팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스프레이 법 또는 롤-투-롤 공정을 포함하는 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법.

청구항 15

제7 항에 있어서,

상기 주석 산화물 반도체는 Sb가 도핑된 SnO_x 를 포함하는 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법.

청구항 16

제7 항에 있어서,

상기 주석 산화물 반도체 박막은 비정질인 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법.

청구항 17

제7 항에 있어서,

상기 주석 산화물 반도체 박막의 비저항은 10^{-2} - $10^1 \Omega \text{cm}$ 인 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법.

청구항 18

제7 항에 있어서,

상기 주석 산화물 반도체 박막의 전하 운반자 농도는 10^{14} - 10^{16}cm^{-3} 인 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법.

청구항 19

제18 항에 있어서,

상기 전하 운반자는 전자인 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법.

청구항 20

제7 항에 있어서,

상기 산화물 반도체 박막의 전자 이동도는 0.2 - $7 \text{cm}^2/\text{Vs}$ 인 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 산화물 반도체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 주석 산화물 반도체용 조성물 및 주석 산화물 반도체 박막의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산화물 반도체는 비정질 실리콘에 비하여 전자 이동도가 높고, 다결정 실리콘에 비하여 저온 공정이 수월하며, 가시광선에 투명하여 박막 트랜지스터와 같은 전자 소자의 반도체층으로서 연구되고 있다.

[0003] 산화물 반도체로서 In, Zn 등을 모체로 하여 Ga, Hf, Sn 등 다양한 종류의 금속 원자를 첨가한 재료들이 사용되고 있다. 산화물 반도체의 박막은 PLD(pulsed laser deposition, 펄스 레이저 증착), 스퍼터링(sputtering), ALD(atomic layer deposition, 원자층 증착) 등의 진공 공정에 의하여 주로 제작되고 있다.

[0004] 복수의 금속을 포함하는 산화물 반도체 박막을 진공 공정에 의하여 형성하는 경우 조성의 균일도 확보가

어렵고, 또한 인듐(In)을 포함하는 경우 제조 비용이 높아진다.

[0005] 주석(Sn, tin) 산화물 반도체는 인듐을 함유한 산화물 반도체를 대체할 산화물 반도체로서 주목을 받고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 전기적 특성을 조절할 수 있는 주석 산화물 반도체 박막, 그 제조방법 및 그 제조용 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 측면에 따라 주석 전구체 화합물, 안티몬 전구체 화합물 및 용매를 포함하는 주석 산화물 반도체 형성용 조성물을 제공한다.

[0008] 상기 주석 전구체 화합물은 염화 주석(II), 요오드화 주석(II)(tin(II) iodide), 염화 주석(II) 이수화물(tin(II) chloride dihydrate), 브롬화 주석(II)(tin(II) bromide), 플루오린화 주석(II)(tin(II) fluoride), 옥살산 주석(II)(tin(II) oxalate), 황화 주석(II)(tin(II) sulfide), 아세트산 주석(II)(tin(II) acetate), 염화 주석(IV)(tin(IV) chloride), 염화 주석(IV) 오수화물(tin(IV) chloride pentahydrate), 플루오린화 주석(IV)(tin(IV) fluoride), 요오드화 주석(IV)(tin(IV) iodide), 황화 주석(IV)(tin(IV) sulfide) 또는 터트-부톡사이드 주석(IV)(tin(IV) tert-butoxide)을 포함할 수 있다.

[0009] 상기 안티몬 전구체 화합물은 염화 안티몬(III)(Antimony(III) chloride), 염화 안티몬(V)(Antimony(V) chloride), 안티몬(III) 에톡사이드(Antimony(III) ethoxide), 황화 안티몬(V)(Antimony(V) sulfide), 플루오린화 안티몬(V)(Antimony(V) fluoride), 안티몬(V) 프로폭사이드(Antimony(III) propoxide), 요오드화 안티몬(V)(Antimony(III) iodide), 또는 안티몬(V) 아세테이트(Antimony(III) acetate)를 포함할 수 있다.

[0010] 상기 용매는 탈이온수, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-프로폭시 에탄올 2-부톡시에탄올, 메틸셀로솔브(Methyl Cellosolve), 에틸셀로솔브(Ethyl Cellosolve), 디에틸렌글리콜 메틸에테르, 에틸렌글리콜에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄, 옥탄, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에틸에테르, 메틸메톡시프로피온산, 에틸메톡시프로피온산, 에틸락트산, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜메틸아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸아세테이트, 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디글라임, 테트라히드로퓨란, 아세틸아세톤 또는 아세토니트릴처럼 극성 용매를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 안티몬 전구체 화합물 대 상기 주석 전구체 화합물(Sb:Sn)의 몰비(molar ratio)는 0.4 내지 0.9 일 수 있다.

[0012] 상기 안티몬 전구체 화합물 및 상기 주석 전구체 화합물은 상기 조성물 전체에 대하여 각각 0.1M 내지 10M의 농도를 가질 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 일 측면에 따라 주석 전구체 화합물, 안티몬 전구체 화합물을 용매에 녹인 조성물을 제조하는 단계; 상기 조성물을 기판에 도포하는 단계; 및 상기 조성물이 도포된 기판을 열처리하는 단계를 포함하는 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법을 제공한다.

[0014] 상기 주석 전구체 화합물은 염화 주석(II), 요오드화 주석(II), 염화 주석(II) 이수화물, 브롬화 주석(II), 플루오린화 주석(II), 옥살산 주석(II), 황화 주석(II), 아세트산 주석(II), 염화 주석(IV), 염화 주석(IV) 오수화물, 플루오린화 주석(IV), 요오드화 주석(IV), 황화 주석(IV) 또는 터트-부톡사이드 주석(IV)을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 안티몬 전구체 화합물은 염화 안티몬(III), 염화 안티몬(V), 안티몬(III) 에톡사이드, 황화 안티몬(V), 플루오린화 안티몬(V), 안티몬(III) 프로폭사이드, 요오드화 안티몬(V), 또는 안티몬(III) 아세테이트를 포함할 수 있다.

[0016] 상기 용매는 탈이온수, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-프로폭시

에탄올 2-부톡시에탄올, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 디에틸렌글리콜메틸에테르, 에틸렌글리콜에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄, 옥탄, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에틸에테르, 메틸메톡시프로피온산, 에틸메톡시프로피온산, 에틸락트산, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜메틸아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸아세테이트, 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈, γ -부티로락톤, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디글라임, 테트라히드로퓨란, 아세틸아세톤 또는 아세토니트릴처럼 극성 용매를 포함할 수 있다.

- [0017] 상기 안티몬 전구체 화합물 대 상기 주석 전구체 화합물(Sb/Sn)의 몰비(molar ratio)는 0.4 내지 0.9 일 수 있다.
- [0018] 상기 안티몬 전구체 화합물 및 상기 주석 전구체 화합물은 상기 조성물 전체에 대하여 각각 0.1M 내지 10M의 농도를 가질 수 있다.
- [0019] 상기 열처리 단계는 100-300℃의 온도에서 수행되는 1차 열처리 및 300-500℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0020] 상기 도포 단계는 스핀 코팅, 딥 코팅, 잉크젯 프린팅, 스크린 프린팅, 스프레이 법 또는 롤-투-롤 공정을 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 주석 산화물 반도체는 Sb가 도핑된 SnO₂를 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 주석 산화물 반도체 박막은 비정질일 수 있다.
- [0023] 상기 주석 산화물 반도체 박막의 비저항은 10^{-2} - 10^1 Ωcm 일 수 있다.
- [0024] 상기 주석 산화물 반도체 박막의 전하 운반자 농도는 10^{14} - 10^{16} cm^{-3} 일 수 있다.
- [0025] 상기 전하 운반자는 전자일 수 있다.
- [0026] 상기 산화물 반도체 박막의 전자 이동도는 0.2-7 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 일 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 안티몬이 도핑된 주석 산화물 반도체 박막을 용액 방법에 의하여 형성함으로써 산화물 반도체 박막 내의 안티몬과 주석의 조성비를 조절하여 전기적 특성을 조절할 수 있고, 또한 안티몬과 주석의 조성비를 균일하게 확보할 수 있으며, 산화물 반도체의 제조 비용을 낮출 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 일 실시예에 따른 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법을 나타낸 흐름도이다.
- 도 2는 주석 산화물 반도체 박막의 비저항(resistivity), 전하 운반자 농도(carrier concentration) 및 전하 운반자 이동도(carrier mobility)를 안티몬(Sb) 대 주석(Sn)의 비에 따라 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 안티몬 도핑에 따른 주석 산화물 반도체 박막의 XRD(x-ray diffraction) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하에서 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 도면들에 있어서, 층 및 영역들의 두께는 명확성을 기하여 위하여 과장된 것이다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0030] 본 명세서에서 "주석 산화물 반도체"란 주석의 산화물을 포함하는 반도체를 의미하며, 안티몬이 도핑된 주석의 산화물을 포함할 수 있다.
- [0031] 본 명세서에서 "안티몬이 도핑된 주석 산화물 반도체"란 소정의 비율로 안티몬이 포함된 주석 산화물 반도체를 의미한다. 이때 안티몬의 함량이 주석의 함량 보다 반드시 적은 것을 의미하지는 않는다.

- [0032] 본 명세서에서 "SnO" 및 "SnO_x"는 Sn:O의 비율이 변할 수 있는 주석 산화물 반도체를 의미한다.
- [0033] 이하에서 일 실시예에 따른 주석 산화물 반도체 박막용 조성물을 상세히 설명한다.
- [0034] 일 실시예에 따른 주석 산화물 반도체 박막용 조성물은 주석 전구체 화합물, 안티몬 전구체 화합물 및 용매를 포함한다.
- [0035] 주석 전구체 화합물은 주석염들 및 이들의 수화물에서 선택될 수 있으나 이것에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 주석 전구체 화합물은 염화 주석(II)(tin(II) chloride), 요오드화 주석(II)(tin(II) iodide), 염화 주석(II) 이수화물(tin(II) chloride dihydrate), 브롬화 주석(II)(tin(II) bromide), 플루오린화 주석(II)(tin(II) fluoride), 옥살산 주석(II)(tin(II) oxalate), 황화 주석(II)(tin(II) sulfide), 아세트산 주석(II)(tin(II) acetate), 염화 주석(IV)(tin(IV) chloride), 염화 주석(II) 오수화물(tin(IV) chloride pentahydrate), 플루오린화 주석(IV)(tin(IV) fluoride), 요오드화 주석(IV)(tin(IV) iodide), 황화 주석(IV)(tin(IV) sulfide) 또는 터트-부톡사이드 주석(IV)(tin(IV) tert-butoxide) 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0036] 안티몬 전구체 화합물은 안티몬염들 및 이들의 수화물에서 선택될 수 있으나 이것에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 안티몬 전구체 화합물은 염화 안티몬(III)(Antimony(III) chloride), 염화 안티몬(V)(Antimony(V) chloride), 안티몬(III) 에톡사이드(Antimony(III) ethoxide), 황화 안티몬(V)(Antimony(V) sulfide), 플루오린화 안티몬(V)(Antimony(V) fluoride), 안티몬(V) 프로폭사이드(Antimony(III) propoxide), 요오드화 안티몬(V)(Antimony(III) iodide), 또는 안티몬(V) 아세테이트(Antimony(III) acetate) 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0037] 용매로는 예를 들어, 탈이온수, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-프로폭시에탄올 2-부톡시에탄올, 메틸셀로솔브(Methyl Cellosolve), 에틸셀로솔브(Ethyl Cellosolve), 디에틸렌글리콜메틸에테르, 에틸렌글리콜에틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄, 옥탄, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에틸에테르, 메틸메톡시프로피온산, 에틸메톡시프로피온산, 에틸락트산, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜프로피에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜메틸아세테이트, 디에틸렌글리콜에틸아세테이트, 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈, γ-부틸로락톤, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디글라임, 테트라히드로퓨란, 아세틸아세톤 또는 아세토니트릴 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 주석 산화물 반도체 박막용 조성물에서 상기 안티몬 전구체 화합물 대 상기 주석 전구체 화합물의 몰비(molar ratio), 즉, 안티몬 대 주석(Sb/Sn)의 몰비는 0.4 내지 0.9 일 수 있다. 한편, 상기 주석 산화물 반도체 박막용 조성물에서 주석 전구체 화합물 및 안티몬 전구체 화합물의 농도는 각각 0.1M 내지 10M 일 수 있다. 주석 전구체 화합물과 안티몬 전구체 화합물이 상기 범위의 몰비와 농도를 가질 때 상기 조성물로부터 형성된 주석 산화물 반도체 박막은 양호한 전기적 특성을 갖는 반도체 박막을 형성할 수 있다.
- [0039] 한편, 상기 조성물은 박막 특성의 향상을 위하여 첨가제, 예를 들어, 분산제, 결합제(binding agent), 상용화제(compatibilizing agent), 안정화제, pH 조절제, 점도 조절제, 소포제(antifoaming agent), 세정제(detergent) 또는 경화제(curing agent) 등에서 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0040] 상기 주석 산화물 반도체 박막용 조성물은 박막 트랜지스터의 채널층을 비롯하여, 전자 소자의 재료로서 사용될 수 있으며, 이들 소자를 포함하는 디스플레이 장치 또는 태양전지 등에 적용될 수 있다.
- [0041] 이하에서 일 실시예에 따른 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법을 상세히 설명한다.
- [0042] 도 1은 일 실시예에 따른 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법을 나타낸 흐름도이다. 도 1을 참조하면, 일 실시예에 따른 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법은 주석 산화물 반도체 박막 형성용 조성물을 제조하는 단계(S110), 기판 위에 상기 조성물을 도포하는 단계(S120), 조성물이 도포된 기판을 열처리하는 단계(S130)을 포함한다.
- [0043] 주석 산화물 반도체 박막 형성용 조성물은 주석 전구체 화합물과 안티몬 전구체 화합물을 용매에 녹여서 제조할 수 있다(S110).
- [0044] 주석 전구체 화합물은 앞에서 설명한 바와 같이 주석염들 및 이들의 수화물에서 선택하여 사용할 수 있으나 이

에 한정되는 것은 아니다. 주석 전구체 화합물은 예를 들어 염화 주석(II), 요오드화 주석(II), 염화 주석(II) 이수화물, 브롬화 주석(II), 플루오린화 주석(II), 옥살산 주석(II), 황화 주석(II), 아세트산 주석(II), 염화 주석(IV), 염화 주석(IV) 이수화물, 플루오린화 주석(IV), 요오드화 주석(IV), 황화 주석(IV) 또는 터트-부톡사이드 주석(IV) 중에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0045] 안티몬 전구체 화합물은 앞에서 설명한 바와 같이 안티몬염들 및 이들의 수화물에서 선택하여 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 안티몬 전구체 화합물은 예를 들어 염화 안티몬(III), 염화 안티몬(V), 안티몬(III) 에톡사이드, 황화 안티몬(V), 플루오린화 안티몬(V), 안티몬(III) 프로폭사이드, 요오드화 안티몬(V), 또는 안티몬(III) 아세테이트 중에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0046] 주석 전구체 화합물과 안티몬전구체 화합물을 녹일 수 있는 용매로서 예를 들어, 탈이온수, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 2-메톡시에탄올, 2-에톡시에탄올, 2-프로폭시에탄올 2-부톡시에탄올, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 디에틸렌글리콜메틸에테르, 에틸렌글리콜메틸에테르, 디프로필렌글리콜메틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 헥산, 헵탄, 옥탄, 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 메틸메톡시프로피온산, 에틸메톡시프로피온산, 에틸락트산, 프로필렌글리콜메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜메틸에테르, 프로필렌글리콜프로필에테르, 메틸셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브아세테이트, 디에틸렌글리콜메틸아세테이트, 디에틸렌글리콜메틸아세테이트, 아세톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 디메틸포름아미드(DMF), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈, γ -부티로락톤, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디글라임, 테트라히드로퓨란, 아세틸아세톤 또는 아세토니트릴 중에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0047] 주석 전구체 화합물과 안티몬 전구체 화합물을 용매에 약 60-80℃의 온도에서 녹일 수 있다.

[0048] 상기 주석 산화물 반도체 박막용 조성물에서 상기 안티몬 전구체 화합물 대 상기 주석 전구체 화합물(Sb/Sn)의 몰비를 0.4 내지 0.9 의 범위에서 조절할 수 있다. 상기 몰비의 범위에서 안티몬 전구체의 몰비가 증가하면 형성된 주석 산화물 반도체 내의 전하 운반자의 농도가 감소하고, 비저항이 증가하며, 전하 운반자의 이동도는 증가한다. 주석 산화물 반도체의 주된 전하 운반자는 전자이다.

[0049] 한편, 상기 주석 산화물 반도체 박막용 조성물에서 주석 전구체 화합물 및 안티몬 전구체 화합물의 농도는 각각 0.1M 내지 10M 일 수 있다. 주석 전구체 화합물과 안티몬 전구체 화합물이 상기 범위의 몰비와 농도를 가질 때 상기 조성물로부터 형성된 주석 산화물 반도체 박막은 양호한 전기적 특성을 갖는 반도체 박막을 형성할 수 있다.

[0050] 용액 내의 상기 안티몬 전구체 화합물 대 상기 주석 전구체 화합물(Sb/Sn)의 몰비를 조절함으로써 주석 산화물 반도체 박막의 비저항, 전자 이동도와 같은 전기적 특성을 용이하게 조절할 수 있다. 또한, 안티몬이 도핑된 주석 산화물 반도체 박막이 금속 전구체 화합물이 용해된 용액으로부터 형성되므로 주석과 안티몬의 조성비를 용이하게 조절할 수 있을 뿐만 아니라 박막 내의 주석과 안티몬의 조성비를 균일하게 확보할 수 있다.

[0051] 한편, 박막 특성의 향상을 위하여 첨가제, 예를 들어, 분산제, 결합제(binding agent), 상용화제(compatibilizing agent), 안정화제, pH 조절제, 점도 조절제, 소포제(antifoaming agent), 세정제(detergent) 또는 경화제(curing agent) 등에서 하나 이상을 상기 조성물에 첨가할 수 있다.

[0052] 이어서, 기판 위에 S110 단계에서 제조한 조성물을 도포한다(S120).

[0053] 기판은 형성하려는 주석 산화물 반도체 박막의 용도에 따라서 적절한 물질을 사용할 수 있다. 예를 들어 주석 산화물 반도체 박막이 박막 트랜지스터의 활성층을 구성하는 경우, 기판은 예를 들어 유리 또는 플라스틱일 수 있으며, 또한 기판은 게이트 전극, 게이트 절연막과 같은 박막 트랜지스터의 다른 구성 요소들을 포함할 수 있다.

[0054] 조성물의 도포는 예를 들어 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating), 잉크젯 프린팅(inkjet printing), 스크린 프린팅(screen-printing), 스프레이법(spray) 또는 롤투롤(roll to roll) 공정을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0055] 이어서 조성물이 도포된 기판을 열처리한다(S130). 열처리에 의하여 조성물의 용매를 증발시키고, 주석 전구체 화합물 및 안티몬 전구체 화합물로부터 산화물 반도체를 형성할 수 있다. 열처리는 1차 열처리(first bake)와 2차 열처리(second bake)를 포함할 수 있다. 1차 열처리는 2차 열처리보다 낮은 온도에서 수행될 수 있다. 1차 열처리는 약 100-300℃의 온도에서 예를 들어 약 1분 내지 10분 동안 수행될 수 있다. 2차 열처리는 300-

500℃의 온도에서 약 1시간 내지 2시간 동안 수행될 수 있다. 열처리하는 예를 들어 핫 플레이트(hot-plate), 퍼니스(furnace) 또는 레이저를 이용할 수 있으나 이에 국한하지는 않는다.

[0056] 이처럼 형성된 상기 주석 산화물 반도체 박막은 비정질이다. 상기 주석 산화물 반도체의 비저항은 10^{-2} ~ 10^1 Ω·cm의 범위를 가질 수 있고, 전하 운반자 농도는 10^{14} ~ 10^{16} cm⁻³의 범위를 가질 수 있고, 전하의 이동도는 0.2~7 cm²/V·sec의 범위를 가질 수 있다. 상기 주석 산화물 반도체의 주요 전하 운반자는 전자이다. 비정질인 박막의 전기적 특성이 양호하므로 주석 산화물 반도체 박막은 대면적 장치에 적용되어 균일한 특성을 나타낼 수 있다.

[0057] 상기 주석 산화물 반도체 박막은 박막 트랜지스터의 채널층을 비롯하여, 전자 소자의 재료로서 사용될 수 있으며, 이들 소자를 포함하는 디스플레이 장치 또는 태양전지 등에 적용될 수 있다.

[0058] 실시예

[0059] 실험예 1. Sb/Sn 0:1 몰비의 주석 산화물 반도체 전구체 용액의 제조

[0060] 2-메톡시에탄올 10ml를 기준으로 0.5688g의 염화주석(II)을 넣고, 약 20분간 스티어링 바(stirring bar)를 이용하여 섞어서 용액을 제조하였다. 용액의 염화주석(II)의 몰농도는 0.3M이었다. 제조된 용액을 0.2μm 필터를 이용하여 불순물을 걸러내어 주석 산화물 반도체 전구체 용액을 제조하였다.

[0061] 실험예 2. Sb/Sn 0.01:0.99 몰비의 주석 산화물 반도체 전구체 용액의 제조

[0062] 안티몬 대 주석의 몰비가 0.01:0.99이 되도록 2-메톡시에탄올 10ml를 기준으로 0.00684g의 SbCl₃와 0.56317g의 SnCl₂를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 전구체 용액을 제조하였다.

[0063] 실험예 3. Sb/Sn 0.02:0.98 몰비의 주석 산화물 반도체 전구체 용액의 제조

[0064] 안티몬 대 주석의 몰비가 0.02:0.98이 되도록 2-메톡시에탄올 10ml를 기준으로 0.01369g의 SbCl₃와 0.55748g의 SnCl₂를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 전구체 용액을 제조하였다.

[0065] 실험예 4. Sb/Sn 0.04:0.96 몰비의 주석 산화물 반도체 전구체 용액의 제조

[0066] 안티몬 대 주석의 몰비가 0.04:0.96이 되도록 2-메톡시에탄올 10ml를 기준으로 0.02737g의 SbCl₃와 0.54611g의 SnCl₂를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 전구체 용액을 제조하였다.

[0067] 실험예 5. Sb/Sn 0.06:0.94 몰비의 주석 산화물 반도체 전구체 용액의 제조

[0068] 안티몬 대 주석의 몰비가 0.06:0.94이 되도록 2-메톡시에탄올 10ml를 기준으로 0.04106g의 SbCl₃와 0.53473g의 SnCl₂를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 전구체 용액을 제조하였다.

[0069] 실험예 6. Sb/Sn 0.08:0.92 몰비의 주석 산화물 반도체 전구체 용액의 제조

[0070] 안티몬 대 주석의 몰비가 0.08:0.92이 되도록 2-메톡시에탄올 10ml를 기준으로 0.05475g의 SbCl₃와 0.52335g의 SnCl₂를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 전구체 용액을 제조하였다.

[0071] 실험예 7. Sb/Sn 0.1:0.9 몰비의 주석 산화물 반도체 전구체 용액의 제조

[0072] 안티몬 대 주석의 몰비가 0.1:0.9이 되도록 2-메톡시에탄올 10ml를 기준으로 0.06844g의 SbCl₃와 0.51197g의 SnCl₂를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 전구체 용액을 제조하였다.

[0073] 실험예 8. Sb/Sn 0.15:0.85 몰비의 주석 산화물 반도체 전구체 용액의 제조

- [0074] 안티몬 대 주석의 몰비가 0.15:0.85 이 되도록 2-메톡시에탄올 10ml를 기준으로 0.10265g의 SbCl_3 와 0.48353g의 SnCl_2 를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 전구체 용액을 제조하였다.
- [0075] 실험예 9. Sb/Sn 0.2:0.8 몰비의 주석 산화물 반도체 전구체 용액의 제조
- [0076] 안티몬 대 주석의 몰비가 0.2:0.8 이 되도록 2-메톡시에탄올 10ml를 기준으로 0.13687g 의 SbCl_3 와 0.45509g의 SnCl_2 를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 전구체 용액을 제조하였다.
- [0077] 실험예 10. Sb/Sn 0.3:0.7 몰비의 주석 산화물 반도체 전구체 용액의 제조
- [0078] 안티몬 대 주석의 몰비가 0.3:0.7 이 되도록 2-메톡시에탄올 10ml를 기준으로 0.20531g 의 SbCl_3 와 0.39820g의 SnCl_2 를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 전구체 용액을 제조하였다.
- [0079] 실험예 11. Sb/Sn 0.4:0.6 몰비의 주석 산화물 반도체 전구체 용액의 제조
- [0080] 안티몬 대 주석의 몰비가 0.4:0.6 이 되도록 2-메톡시에탄올 10ml를 기준으로 0.27374g 의 SbCl_3 와 0.34132g의 SnCl_2 를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 전구체 용액을 제조하였다.
- [0081] 실험예 12. Sb/Sn 0.5:0.5 몰비의 주석 산화물 반도체 전구체 용액의 제조
- [0082] 안티몬 대 주석의 몰비가 0.5:0.5 이 되도록 2-메톡시에탄올 10ml를 기준으로 0.34219g 의 SbCl_3 와 0.28443g의 SnCl_2 를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 전구체 용액을 제조하였다.
- [0083] 실험예 13. Sb/Sn 0.9:0.1 몰비의 주석 산화물 반도체 전구체 용액의 제조
- [0084] 안티몬 대 주석의 몰비가 0.6:0.4 이 되도록 2-메톡시에탄올 10ml를 기준으로 0.41062g 의 SbCl_3 와 0.22754g의 SnCl_2 를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 전구체 용액을 제조하였다.
- [0085] 실험예 14. Sb/Sn 1:0 몰비의 주석 산화물 반도체 전구체 용액의 제조
- [0086] 안티몬 대 주석의 몰비가 1:0 이 되도록 2-메톡시에탄올 10ml를 기준으로 0.68436g 의 SbCl_3 를 사용한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 전구체 용액을 제조하였다.
- [0087] 실험예 15. Sb/Sn 0:1 몰비의 주석 산화물 반도체 박막의 형성
- [0088] 유리 기판 위에 실험예 1에서 제조한 주석 산화물 반도체 용액을 스핀코터를 이용하여 박막으로 형성하였다. 이때 스핀코팅을 3,000rpm의 속도로 30초간 수행하였다. 스핀코팅된 박막을 핫플레이트에서 300℃의 온도로 5분 동안 1차 열처리한 후 500℃에서 2시간 동안 2차 열처리하여 30nm 두께의 주석 산화물 반도체 박막을 형성하였다.
- [0089] 실험예 16. Sb/Sn 0.01:0.99 몰비의 주석 산화물 반도체 박막의 형성
- [0090] 실험예 1의 주석 산화물 반도체 용액 대신 실험예 2의 주석 산화물 반도체 용액을 사용한 것을 제외하고는 실험예 15와 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 박막을 형성하였다.
- [0091] 실험예 17. Sb/Sn 0.02:0.98 몰비의 주석 산화물 반도체 박막의 형성
- [0092] 실험예 1의 주석 산화물 반도체 용액 대신 실험예 3의 주석 산화물 반도체 용액을 사용한 것을 제외하고는 실험예 15와 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 박막을 형성하였다.

- [0093] 실험예 18. Sb/Sn 0.04:0.96 몰비의 주석 산화물 반도체 박막의 형성
- [0094] 실험예 1의 주석 산화물 반도체 용액 대신 실험예 4의 주석 산화물 반도체 용액을 사용한 것을 제외하고는 실험예 15와 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 박막을 형성하였다.
- [0095] 실험예 19. Sb/Sn 0.06:0.94 몰비의 주석 산화물 반도체 박막의 형성
- [0096] 실험예 1의 주석 산화물 반도체 용액 대신 실험예 5의 주석 산화물 반도체 용액을 사용한 것을 제외하고는 실험예 15와 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 박막을 형성하였다.
- [0097] 실험예 20. Sb/Sn 0.08:0.92 몰비의 주석 산화물 반도체 박막의 형성
- [0098] 실험예 1의 주석 산화물 반도체 용액 대신 실험예 6의 주석 산화물 반도체 용액을 사용한 것을 제외하고는 실험예 15와 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 박막을 형성하였다.
- [0099] 실험예 21. Sb/Sn 0.1:0.9 몰비의 주석 산화물 반도체 박막의 형성
- [0100] 실험예 1의 주석 산화물 반도체 용액 대신 실험예 7의 주석 산화물 반도체 용액을 사용한 것을 제외하고는 실험예 15와 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 박막을 형성하였다.
- [0101] 실험예 22. Sb/Sn 0.15:0.85 몰비의 주석 산화물 반도체 박막의 형성
- [0102] 실험예 1의 주석 산화물 반도체 용액 대신 실험예 8의 주석 산화물 반도체 용액을 사용한 것을 제외하고는 실험예 15와 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 박막을 형성하였다.
- [0103] 실험예 23. Sb/Sn 0.2:0.8 몰비의 주석 산화물 반도체 박막의 형성
- [0104] 실험예 1의 주석 산화물 반도체 용액 대신 실험예 9의 주석 산화물 반도체 용액을 사용한 것을 제외하고는 실험예 15와 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 박막을 형성하였다.
- [0105] 실험예 24. Sb/Sn 0.3:0.7 몰비의 주석 산화물 반도체 박막의 형성
- [0106] 실험예 1의 주석 산화물 반도체 용액 대신 실험예 10의 주석 산화물 반도체 용액을 사용한 것을 제외하고는 실험예 15와 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 박막을 형성하였다.
- [0107] 실험예 25. Sb/Sn 0.4:0.6 몰비의 주석 산화물 반도체 박막의 형성
- [0108] 실험예 1의 주석 산화물 반도체 용액 대신 실험예 11의 주석 산화물 반도체 용액을 사용한 것을 제외하고는 실험예 15와 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 박막을 형성하였다.
- [0109] 실험예 26. Sb/Sn 0.5:0.5 몰비의 주석 산화물 반도체 박막의 형성
- [0110] 실험예 1의 주석 산화물 반도체 용액 대신 실험예 12의 주석 산화물 반도체 용액을 사용한 것을 제외하고는 실험예 15와 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 박막을 형성하였다.
- [0111] 실험예 27. Sb/Sn 0.9:0.1 몰비의 주석 산화물 반도체 박막의 형성
- [0112] 실험예 1의 주석 산화물 반도체 용액 대신 실험예 13의 주석 산화물 반도체 용액을 사용한 것을 제외하고는 실험예 15와 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 박막을 형성하였다.
- [0113] 실험예 28. Sb/Sn 1:0 몰비의 주석 산화물 반도체 박막의 형성
- [0114] 실험예 1의 주석 산화물 반도체 용액 대신 실험예 14의 주석 산화물 반도체 용액을 사용한 것을 제외하고는 실험예 15와 동일한 방법을 사용하여 주석 산화물 반도체 박막을 형성하였다.

[0115] **주석 산화물 반도체 박막의 특성 평가**

- [0116] 도 2는 실험예 15 내지 실험예 28에서 형성한 주석 산화물 반도체 박막의 비저항(resistivity), 전하 운반자 농도(carrier concentration) 및 전하 운반자 이동도(carrier mobility)를 안티몬(Sb) 대 주석(Sn)의 비에 따라 측정된 결과를 나타낸 그래프이다. 비저항은 HMS-3000(에코피아(주))를 이용하여 측정하였다. 전하 운반자의 농도 및 전하 운반자의 이동도는 HMS-3000(에코피아(주))를 이용한 홀 효과 측정(Hall effect measurement)을 통하여 측정하였다. 본 명세서에서 전하 운반자는 전류에 기여하는 주된 전하 운반자를 의미하며, 본 실시예의

주석 산화물 반도체에서 전하 운반자는 전자 또는 정공이다.

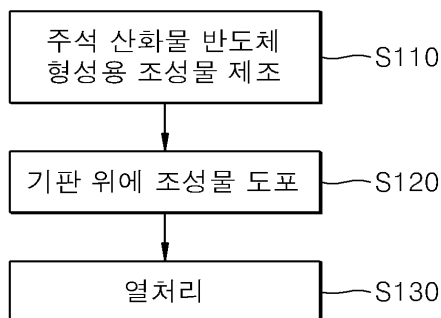
[0117] 도 2의 그래프에서 주석(Sn)에 대한 안티몬(Sb)의 농도가 높아질 수록 전하 운반자 농도는 증가하다가 감소하는 것으로 나타난다. 이는 주석 격자 내에 안티몬의 도핑에 의한 추가적인 전자의 공급에 의하여 전하 운반자의 농도가 증가하다가, 안티몬의 도핑이 과도해지면 도핑 효과 보다는 합금 형태로 존재함으로써 낮은 전도도의 안티몬 산화물(SbO_x)의 형성하기 때문으로 여겨진다. 또한, 도 2의 그래프에서 주석 산화물 반도체가 Sb/Sn의 물비가 낮은 영역($Sb/Sn < 0.3$, 영역 I)에서는 비저항이 낮은 전도체의 특성을 보이고 있고, Sb/Sn의 비율이 높은 영역($Sb/Sn > 0.3$ 영역 II, 영역 III)에서는 비저항이 높아져 반도체의 특성을 보이고 있다. 또한, 도 2의 그래프에서 특히 $0.4 < Sb/Sn < 0.9$ 인 영역에서 이동도가 높게 나타나므로 $0.4 < Sb/Sn < 0.9$ 인 영역에서 주석 산화물 반도체가 반도체 재료로서 사용될 수 있음을 알 수 있다.

[0118] 도 3은 안티몬 도핑에 따른 주석 산화물 반도체 박막의 XRD(x-ray diffraction) 그래프이다. 실험예 15(Sb/Sb 0:1), 실험예 26(Sb/Sb 0.5:0.5), 실험예 28(Sb/Sb 1:0)의 주석 산화물 반도체 박막 및 유리 기판 기재 위의 30 nm 두께의 실리콘 산화물 박막(SiO_x)에 대하여 X선 회절을 측정하였다. X선 회절의 측정은 DMAX-2500(Rikaku 사)를 이용하였다.

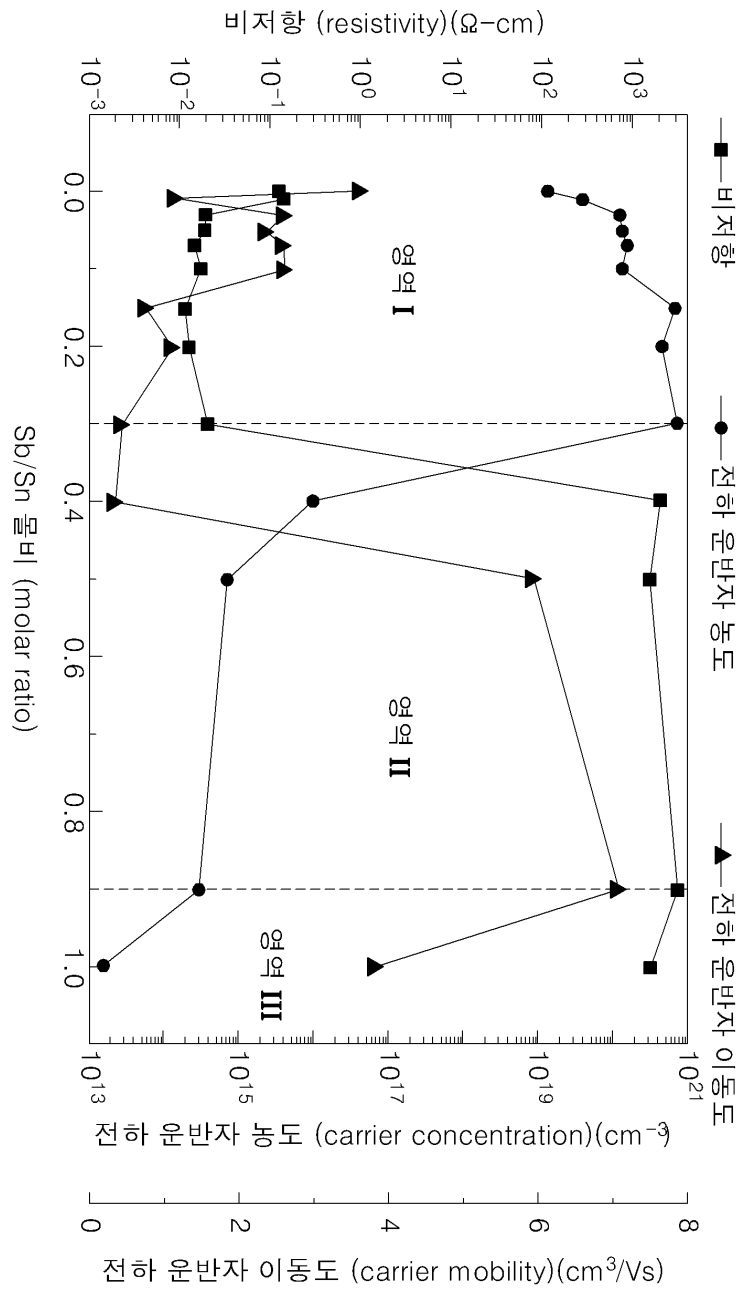
[0119] 도 3의 그래프를 참조하면, 안티몬이 도핑되지 않은 주석 산화물 반도체 박막이 실리콘 산화물 박막과 마찬가지로 비정질이다. 또한, 안티몬이 도핑된 주석 산화물 반도체 박막에서 도핑된 안티몬의 양이 증가하더라도 비정질이 계속 유지되는 것을 알 수 있다. 다결정질의 경우 나타나는 그레인 및 그레인 경계의 모양, 수, 방향 등에 따른 전기적 특성의 변화를 비정질의 경우 피할 수 있으므로 이로부터 안티몬이 도핑된 주석 산화물 반도체 박막을 대면적에 적용하더라도 비정질에 기인하여 전기적으로 균일한 특성을 얻을 수 있는 것을 알 수 있다.

도면

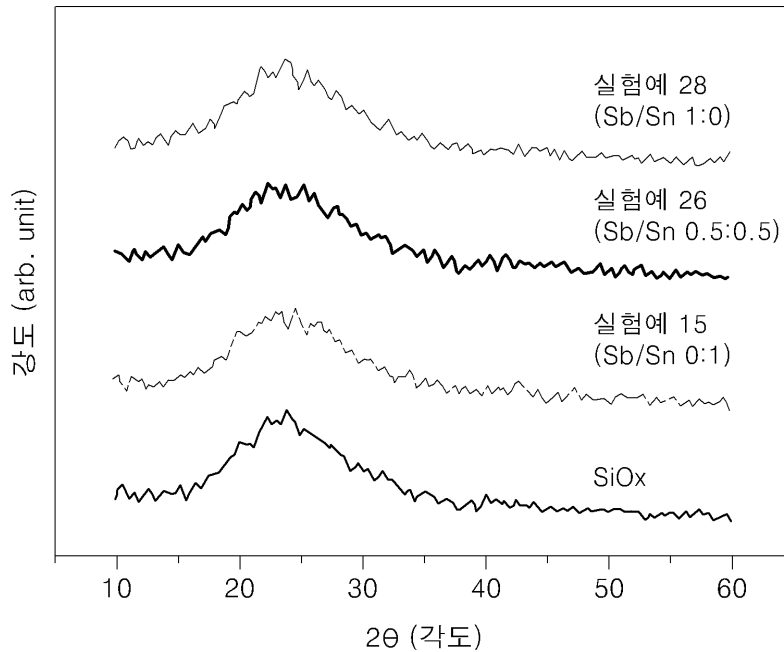
도면1



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 8

【변경전】

제7 항에 있어서,

상기 주석 전구체 염화 주석(II), 요오드화 주석(II), 염화 주석(II) 이수화물, 브롬화 주석(II), 플루오린화 주석(II), 옥살산 주석(II), 황화 주석(II), 아세트산 주석(II), 염화 주석(IV), 염화 주석(IV) 이수화물, 플루오린화 주석(IV), 요오드화 주석(IV), 황화 주석(IV) 또는 터트-부톡사이드 주석(IV)을 포함하는 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법.

【변경후】

제7 항에 있어서,

상기 주석 전구체 화합물은 염화 주석(II), 요오드화 주석(II), 염화 주석(II) 이수화물, 브롬화 주석(II), 플루오린화 주석(II), 옥살산 주석(II), 황화 주석(II), 아세트산 주석(II), 염화 주석(IV), 염화 주석(IV) 이수화물, 플루오린화 주석(IV), 요오드화 주석(IV), 황화 주석(IV) 또는 터트-부톡사이드 주석(IV)을 포함하는 주석 산화물 반도체 박막의 형성 방법.