



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년09월13일
(11) 등록번호 10-1182737
(24) 등록일자 2012년09월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1B 1/08 (2006.01) HO1B 1/16 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0134318
(22) 출원일자 2009년12월30일
심사청구일자 2009년12월30일
(65) 공개번호 10-2011-0077677
(43) 공개일자 2011년07월07일
(56) 선행기술조사문헌
JP2000150861 A*
KR100582250 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국세라믹기술원
서울특별시 금천구 디지털로10길 77 (가산동)
(72) 발명자
김세기
서울특별시 영등포구 여의동로7길 5, 서울아파트
1동 409호 (여의도동)
석혜원
서울특별시 마포구 월드컵로13길 19-32 (망원동)
(74) 대리인
강민수, 최환욱

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 김준규

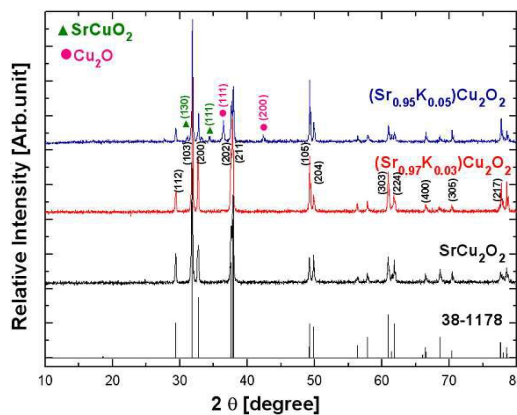
(54) 발명의 명칭 p형 전도성을 나타내는 SrCu₂O₂계 투명 산화물 반도체 조성물 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 p형 전도성을 나타내는 SrCu₂O₂계 투명 산화물 반도체 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 p형 투명 산화물 반도체인 SrCu₂O₂의 p형 전기전도성을 증진할 목적으로 SrCu₂O₂의 원자가가 +2인 Sr의 일부를 원자가가 +1인 K와 Ag로 공도핑함으로써 도핑량을 현저히 증가시켜서 전기전도도 특성을 향상시킨 복합금속산화물로 이루어지는 SrCu₂O₂계 투명 산화물 반도체 조성물 및 그 제조방법을 제공한다.

본 발명에 의하면, SrCu₂O₂의 p형 전기전도성의 향상을 위하여 첨가하는 원자가가 +1인 K의 도핑량의 한계인 3 atomic%를 상회하는 Ag와 K의 합산 도핑량 기준, 25 atomic%의 치환 도핑이 가능하여 종래에 비하여 약 42배에 달하는 전기전도도의 증진을 나타내는 작용효과가 기대된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

최병현

서울특별시 양천구 목동서로2길 22, 한신 청구아파트 112동 406호 (목동)

이미재

서울특별시 양천구 목동서로 70, 신시가지 아파트 219동 507호 (목동)

지미정

경기도 광명시 하안로 364, 주공아파트 904동 405호 (하안동)

특허청구의 범위

청구항 1

p형 전도성을 나타내는 SrCu₂O₂계 투명 산화물 반도체 조성물에 있어서,

상기 조성물의 스트론튬(Sr) 위치에 칼륨(K)과 은(Ag)이 치환 공도핑되되, 상기 칼륨 또는 은이 각각 스트론튬 대비 적어도 5% 치환되어 공도핑됨으로써 상온전도도가 도핑되지 않은 SrCu₂O₂계 조성물 대비 적어도 1000% 증가하는 것을 특징으로 하는 p형 전도성을 나타내는 SrCu₂O₂계 투명 산화물 반도체 조성물.

청구항 2

제1항의 스트론튬(Sr) 위치에 칼륨(K)과 은(Ag)이 치환 공도핑된 SrCu₂O₂계 투명 산화물 반도체 조성물을 제조하기 위하여,

산화구리(CuO), 탄산스트론튬(SrCO₃), 탄산칼슘(K₂CO₃) 및 산화은(Ag₂O)을 혼합하는 단계;

상기 혼합물을 질소분위기 중에서 1차 하소하는 단계;

상기 하소된 혼합물을 분쇄하고 2차 하소하는 단계;

상기 2차 하소된 하소물을 분쇄하고 성형하여 질소분위기에서 소성하는 단계;

를 포함하여 구성되되, 상기 산화구리(CuO), 탄산스트론튬(SrCO₃), 탄산칼슘(K₂CO₃) 및 산화은(Ag₂O)은 (Sr_{1-x}K_xAg_x)Cu₂O₂에서 x의 값이 0.1 ~ 1.5이 되도록 칭량하여 혼합되는 것을 특징으로 하는 p형 전도성을 나타내는 SrCu₂O₂계 투명 산화물 반도체 조성물의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 p형 전도성을 나타내는 SrCu₂O₂계 투명 산화물 반도체 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 p형 투명 산화물 반도체인 SrCu₂O₂의 p형 전기전도성을 증진할 목적으로 SrCu₂O₂의 원자가가 +2인 Sr의 일부를 원자가가 +1인 K와 Ag로 공도핑함으로써 도핑량을 현저히 증가시켜서 전기전도도 특성을 향상시킨 복합금속산화물로 이루어지는 SrCu₂O₂계 투명 산화물 반도체 조성물 그 제조방법을 제공한다.

[0002] 본 발명에 의하면, SrCu₂O₂의 p형 전기전도성의 향상을 위하여 첨가하는 원자가가 +1인 K의 도핑량의 한계인 3 atomic%를 상회하는 Ag와 K의 합산 도핑량 기준, 25 atomic%의 치환 도핑이 가능하여 종래에 비하여 약 42배에 달하는 전기전도도의 증진을 나타내는 작용효과가 기대된다.

배경기술

[0003] 기존의 전자 디바이스에 사용되는 반도체 재료로는 Si계 반도체나 GaN 등의 화합물반도체가 주를 이루고 있으나, 이러한 소재는 작은 밴드갭(Eg)으로 인한 불투명성으로 인하여 광기능을 활용한 광디바이스의 사용이 원천적으로 불가능하였으며, 이에 가시광 영역에서의 투광성이 확보되는 3eV 이상의 큰 밴드갭(Eg)을 가지는 산화물 기반의 소재 개발이 요구되고 있다.

[0004] 이와 관련하여 1997년 일본의 Kawazoe 그룹에서 p형 산화물 반도체인 CuAlO_2 를 최초로 보고한 이후(H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, Nature 389(1997) pp.939.), Cu계 델라포사이트(delafossite) 구조를 가지는 화합물 군을 중심으로 가시광 투과도와 전기전도성을 동시에 증진하고자 하는 연구가 활발히 이루어져 왔으나, 델라포사이트(delafossite) 구조를 가지는 화합물은 박막 성막 후, p형 반도체의 발현을 위한 결정화에 통상 700°C 이상의 높은 열처리 온도를 필요로 하며, 따라서 기판 소재로서 고온 안정성을 갖는 석영이나 사파이어와 같은 기판을 사용하여야 하는데, 이러한 기판소재들은 매우 고가의 제품들로서, 공학적 측면에서 p형 반도체의 발현을 위한 결정화 온도가 델라포사이트 구조 보다 낮은 신규한 조성물을 개발해야 할 필요성이 대두되고 있다.

[0005] 이를 위하여 Kudo 등은 밴드갭 3.3eV의 p형 투명 산화물 반도체인 SrCu_2O_2 로 저온 성막이 가능함을 보고한 바 있으며(A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, and H. Kawazoe, Appl. Phys. Lett., 73(2) 1998 pp.220.), 이에 더 나아가 Kudo 등은 SrCu_2O_2 의 원자가가 +2인 스트론튬(Sr) 사이트에 원자가가 +1인 3% 칼륨(K)을 치환 도핑한 $\text{Sr}_{0.97}\text{K}_{0.03}\text{Cu}_2\text{O}_2$ 조성물을 PLD로 성막한 박막이 SrCu_2O_2 에 비해 약 12배 정도의 높은 p형 전기전도도를 나타내며 약 75%의 높은 가시광 투과도를 나타낸다는 것을 보고한 바, 원자가 +1인 칼륨(K)의 치환 도핑량을 증가시킴에 따라서 p형 전기전도도의 증가를 기대할 수는 있으나, 15%에 달하는 Sr^{2+} (1.32Å)의 이온반경과 K^{1+} (1.52Å)의 이온반경 차이가 15%에 달함으로 인해 3% 이상의 치환 도핑이 불가능하다는 문제점이 있었다.

[0006] 한편, Mason 등은 In_2O_3 와 같은 대표적 투명전도막 소재에 있어서, 원자가가 +3인 In에 대하여 원자가가 +2인 Zn과 원자가가 +4인 Sn을 공동도핑함으로써 그 치환도핑량을 40 atomic%까지 증진시킬 수 있다고 보고한 바 있으나(G.B. Palmer, K.R. Poepelmeier, and T.O. Mason, Chem. Mater., 9, 1997, pp.3121-3126.), 이는 p형 전도성을 가지는 조성물이 아니며, 더구나 도판트가 상호 다른 원자를 가지는 것으로서, p형 전도성을 가지는 조성물에서는 이러한 공동도핑에 의한 도핑량 증진에 관한 연구가 전무한 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 바와 같은 배경기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명은 p형 특성을 갖는 SrCu_2O_2 계 투명 산화물 반도체에 첨가되는 도판트의 첨가량을 증가시킴으로써 p형 전기전도도를 보다 향상시키는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0008] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, p형 전도성을 나타내는 SrCu_2O_2 계 투명 산화물 반도체 조성물에 있어서, 상기 조성물의 스트론튬(Sr) 위치에 칼륨(K)과 은(Ag)이 치환 공동도핑되는 p형 전도성을 나타내는 SrCu_2O_2 계 투명 산화물 반도체 조성물을 제공한다.

[0009] 상기 칼륨 또는 은은 스트론튬과 각각 0.1 : 9.9 ~ 3.0 : 7.0의 원자수비로 하여 공동도핑되는 것이 바람직하다.

[0010] 또한 본 발명은 산화구리(CuO), 탄산스트론튬(SrCO_3), 탄산칼슘(K_2CO_3) 및 산화은(Ag_2O)을 혼합하는 단계; 상기 혼합물을 질소분위기 중에서 1차 하소하는 단계; 상기 하소된 혼합물을 분쇄하고 2차 하소하는 단계; 상기 2차 하소된 하소물을 분쇄하고 성형하여 질소분위기에서 소성하는 단계;를 포함하여 구성되는 p형 전도성을 나타내는 SrCu_2O_2 계 투명 산화물 반도체 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0011] 상기 산화구리(CuO), 탄산스트론튬(SrCO_3), 탄산칼슘(K_2CO_3) 및 산화은(Ag_2O)은 $(\text{Sr}_{1-x}\text{K}_x\text{Ag}_x)\text{Cu}_2\text{O}_2$ 에서 x의 값이 0.1 ~ 3.0이 되도록 칭량하여 혼합되는 것이 바람직하다.

효과

[0012] 이상과 같은 본 발명에 따르면, p형 특성을 갖는 SrCu_2O_2 계 투명 산화물 반도체에 첨가되는 도판트의 첨가량을 공동도핑의 방법을 이용하여 증가시킴으로써 p형 전기전도도가 보다 향상된 우수한 물성을 갖는 SrCu_2O_2 계 투명 산

화물 반도체를 제조할 수 있는 작용효과가 기대된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 본 발명을 구체적인 바람직한 실시예를 기초로 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0014] 본 발명은 도판트를 하나의 종류로 한정하지 않고, 이에 더 나아가 두개의 도판트를 첨가하되, 이 때 첨가되는 원소는 원자가 +1인 K와 Ag이며, 위 도판트들을 기지내의 원자가 +2인 Sr 사이트에 치환의 방법으로 공동핑하였다. 이 때, 이온반경의 크기는 $Sr(1.35\text{\AA}) < Ag(1.44\text{\AA}) < K(1.52\text{\AA})$ 의 순서이며, 이로써, K^+ 와 Sr^{2+} 의 15%에 달하는 이온반경의 차이가 그 중간의 이온반경 크기를 갖는 Ag^+ 에 의해 완충되도록 함으로써 이온반경의 크기차이에 따른 도핑량의 제한을 해소하였다. 바람직하게는 치환되는 원자들의 이온반경의 차가 10% 이내가 되도록 하는 것이 좋다.
- [0015] 상기 이온반경의 차이는 각 10% 이내로 조절되는 것이 좋은데, 위 세가지 원소들은 상호 10% 이내의 이온반경 차이를 유지하고 있다. 이 때, Ag는 전기전도도가 우수하여 그 자체로서도 도핑의 효과가 있음은 물론이다. 다만, 본 발명에서는 Ag만을 단독으로 첨가하여 도핑량을 늘릴 수는 있으나, 고가의 Ag를 사용함으로써 공정불경 제성이 야기될 수 있으므로, 동일한 홀전도를 구현하는 한, 공동핑이 훨씬 우수한 방법임을 주지하여야 한다.
- [0016] [실시예 1] $(Sr_{0.9}Ag_{0.05}K_{0.05})Cu_2O_2$ 조성물 및 소결체의 제조
- [0017] 순도 99.95% 이상의 산화구리(CuO)과 탄산스트론튬($SrCO_3$)과 순도 99% 이상인 탄산칼슘(K_2CO_3)과 산화은(Ag_2O) 분말을 $(Sr_{0.9}Ag_{0.05}K_{0.05})Cu_2O_2$ 의 화학양론 조성이 되도록 칭량한 후 20시간 볼밀로 혼합 및 건조하여, 이 혼합물을 전기로에서 질소(N_2)가스 분위기에서 950℃에서 72시간 하소한 다음, 얻어진 하소물을 100메쉬(150 μm) 이하로 분쇄하였다. 이와 같이 얻어진 분체를 950℃에서 48시간 하소 및 325메쉬(45 μm) 이하로 미분쇄한 다음, 이를 일축가압 성형하고, 다시 이를 1,200kg/cm²의 성형압으로 정수압성형을 한 후, 전기로에서 질소(N_2)가스 분위기로 하여 900℃에서 10시간 소성하였고, 소성체의 표면을 연마, 세척하여 소결체 시료로 하였다.
- [0018] 이와 같이 제조된 시료의 단일상 생성 여부를 확인하기 위하여 X선회절패턴으로 분석하였고, Van der Pauw법에 의하여 홀계수, 전기전도도, 캐리어밀도 및 이동도를 측정하였다.
- [0019] [실시예 2] $(Sr_{0.8}Ag_{0.1}K_{0.1})Cu_2O_2$ 조성물 및 소결체의 제조
- [0020] 순도 99.95% 이상의 산화동(CuO)과 탄산스트론튬($SrCO_3$)과 순도 99% 이상인 탄산칼슘(K_2CO_3)과 산화은(Ag_2O) 분말을 $(Sr_{0.8}Ag_{0.1}K_{0.1})Cu_2O_2$ 의 화학양론조성이 되도록 칭량한 후 20시간 볼밀로 혼합 및 건조하였고, 이 혼합물을 전기로에서 질소(N_2)가스 분위기 중에서 950℃에서 72시간 하소한 다음, 얻어진 하소물을 100메쉬(150 μm) 이하로 분쇄하였다. 이와 같이 분쇄된 분체를 950℃에서 48시간 하소하였으며, 이후 이를 325메쉬(45 μm) 이하의 크기로 미분쇄한 다음, 이를 일축가압 성형하였고, 이를 다시 1,200kg/cm²의 성형압으로 정수압성형을 한 후, 전기로에서 질소(N_2)가스 분위기 중에서 900℃에서 10시간을 소성조건으로 하여 소성하였으며, 이와 같이 얻어진 소성체의 표면을 연마, 세척하여 소결체 시료로 하였다.
- [0021] 시료의 단일상 생성여부를 확인하기 위하여 X선회절패턴으로 분석하였고, Van der Pauw법에 의하여 홀계수, 전기전도도, 캐리어밀도 및 이동도를 측정하였다.
- [0022] [실시예 3] $(Sr_{0.75}Ag_{0.125}K_{0.125})Cu_2O_2$ 조성물 및 소결체의 제조
- [0023] 순도 99.95% 이상의 산화동(CuO)과 탄산스트론튬($SrCO_3$)과 순도 99% 이상인 탄산칼슘(K_2CO_3)과 산화은(Ag_2O) 분말을 $(Sr_{0.75}Ag_{0.125}K_{0.125})Cu_2O_2$ 의 화학양론조성이 되도록 칭량한 후 20시간 볼밀로 혼합 및 건조하여, 이 혼합물을 전기로에서 질소(N_2)가스 분위기에서 950℃에서 72시간을 하소조건으로 하여 하소하였다. 이후, 얻어진 하소물을 100메쉬(150 μm) 이하로 분쇄하였고, 다시 여기서 얻어진 분체를 950℃에서 48시간 하소하고 325메쉬(45 μm)이하

로 미분쇄한 다음, 이를 일축가압 성형한 후, 다시 1,200kg/cm²의 성형압으로 정수압성형을 하였다. 이와 같이 얻어진 성형체를 전기로에서 질소(N₂)가스 분위기 중에서 900℃ 10시간을 소성조건으로 하여 소성하고, 얻어진 소성체의 표면을 연마, 세척하여 소결체 시료로 하였다.

[0024] 시료의 단일상 생성 여부를 확인하기 위하여 X선회절패턴으로 분석하였고, Van der Pauw법에 의하여 홀계수, 전기전도도, 캐리어밀도 및 이동도를 측정하였다.

[0025] [비교예] 공도핑을 하지 않은 SrCu₂O₂ 비교 조성물 및 소결체의 제조

[0026] 본 발명의 특성 평가의 비교 시료로서 순도 99.95% 이상의 산화동(CuO)과 탄산스트론튬(SrCO₃) 분말을 화학양론 조성이 칭량한 후 20시간 불밀로 혼합 및 건조하고, 이 혼합물을 전기로에서 질소(N₂)가스 분위기 중에서 950℃, 72시간을 하소조건으로 하여 하소한 다음, 얻어진 하소물을 100메쉬(150μm) 이하로 분쇄하고, 이를 다시 950℃에서 24시간 하소하였으며, 이후에 이를 325메쉬(45μm) 이하의 크기로 미분쇄한 다음, 이를 일축가압 성형한 후 다시 1,200kg/cm²의 성형압으로 정수압성형을 하였고, 이와 같이 얻어진 성형체를 전기로에서 질소(N₂)가스 분위기 중에서 900℃에서 10시간을 소성조건으로 하여 소성하였으며, 얻어진 소성체의 표면을 연마, 세척하여 공도핑을 하지 않은 소결체 시료로 하였다.

[0027] 시료의 단일상 생성여부를 확인하기 위하여 X선회절패턴으로 분석하였고, Van der Pauw법에 의하여 홀계수, 전기전도도, 캐리어밀도 및 이동도를 측정하였다.

[0028] 도 1은 SrCu₂O₂에 K를 도핑량을 달리하여 도핑하여 화합물을 제조하고 이를 X선 분석하여 나타낸 그래프로써 도시한 바와 같이, 반응하지 않고 잔류하는 SrCuO₂와 Sr이 유리된 Cu₂O의 제2상이 발견되었다.

[0029] 한편, 도 2는 SrCu₂O₂에 Ag만을 도핑하거나 Ag/K를 도핑량을 달리하여 공도핑하여 화합물을 제조하고 이를 X선 분석하여 나타낸 그래프로써, 도시된 바와 같이, 도핑량이 충분히 커지는 결과 Sr의 빈자리가 도판트로 모두 채워지므로 불순물로서의 제2상이 거의 발견되지 않음을 알 수 있었다.

[0030] 이로부터 Ag/K의 공도핑에 의해 고용량이 늘어나서 전기전도도가 우수해짐은 물론, 제2상이 거의 생성되지 않으므로 전기적 물성이 종래에 비해 크게 우수해지는 효과가 기대될 수 있다.

[0031] 이를 뒷받침하기 위하여 상기 실시예 1~3 및 비교예에 의하여 제조된 조성물의 전기전도도, 이동도, 캐리어밀도 및 홀계수를 측정하여 아래의 표 1과 같이 나타내었다.

표 1

[0032]

조성	상온전도도 (S/cm)	이동도 (Vs/Cm)	캐리어밀도 (/cm ³)	홀계수 (cm ³ /C)
SrCu ₂ O ₂	4.0E-03	1.03E-01	2.7E+17	2.28E+02
(Sr _{0.90} K _{0.05} Ag _{0.05})Cu ₂ O ₂	5.3E-02	1.52E-01	2.1E+18	2.851
(Sr _{0.80} K _{0.10} Ag _{0.10})Cu ₂ O ₂	8.4E-02	3.66E-01	1.4E+18	4.35E+00
(Sr _{0.75} K _{0.125} Ag _{0.125})Cu ₂ O ₂	1.7E-01	3.27E+00	5.1E+17	1.22E+01

[0033] 위 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, Ag와 K가 공도핑된 시료의 경우가 도핑되지 않은 시료의 경우보다 상온전도도, 이동도 및 캐리어 밀도가 높았고, 홀계수가 낮은 결과를 나타내었다. 특히 K와 Ag의 치환량이 원자수 0.125 비율(Sr, Ag 또는 K의 원자수합에 대한 12.5 atomic%)만큼 첨가된 경우에는 전기전도도가 42%를 상회하는 결과가 되었다.

[0034] 본 발명에서는 K와 Ag가 공도핑 되는 경우에 한계고용량이 약 30%이며, K만 도핑되는 경우 2%까지 안정적으로

도핑됨을 감안하여 공도핑의 범위를 K와 Ag의 합산량이 Sr, K, Ag의 원자수합 대비 2 ~ 30%으로 범위 설정하였다.

[0035] 즉, K 또는 Ag는 각각 스트론튬 0.1 : 9.9 ~ 1.5 : 8.5의 원자수비로 하여 공도핑된다.

[0036] 또한, 공도핑된 시료들을 비교한 결과, Ag 및 K의 각 도핑량이 $0.05 < 0.1 < 0.15$ 로 커질수록 상온전도도, 이동도 및 캐리어 밀도가 높았고, 홀계수가 낮은 결과가 되어 본 발명이 달성하고자 하는 목적에 부합하는 결과를 나타냄을 알 수 있었다.

[0037] 이상에서 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 반드시 이러한 실시예로 국한되는 것이 아니고 본 발명의 기술사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양하게 변형실시될 수 있다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예는 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

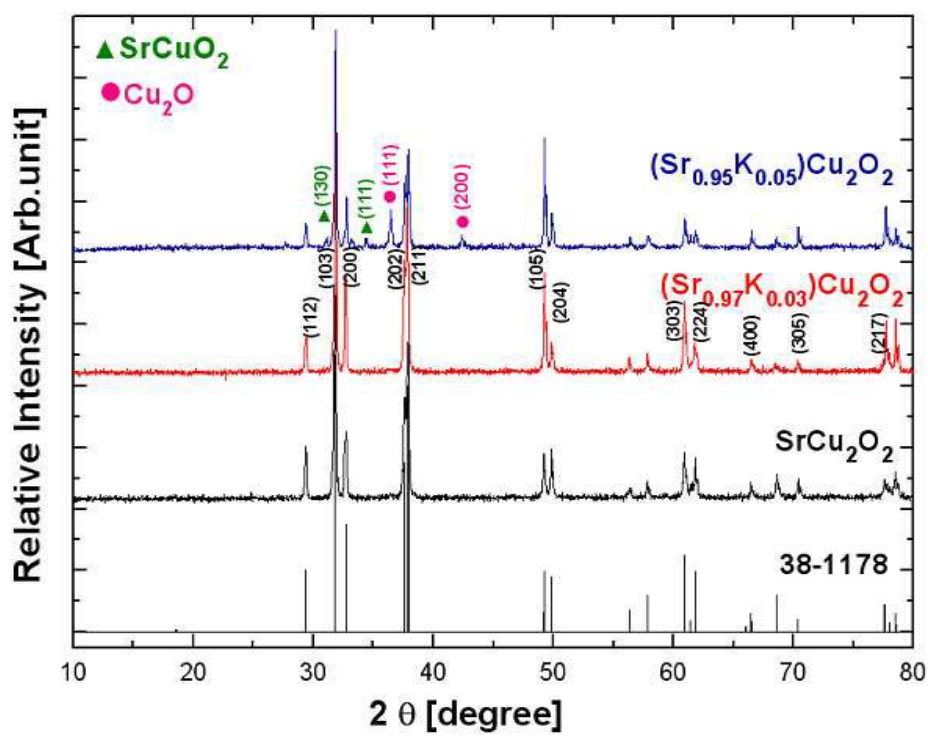
도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 SrCu₂O₂에 K를 도핑량을 달리하여 도핑하여 화합물을 제조하고 이를 X선 분석하여 나타낸 그래프,

[0039] 도 2는 SrCu₂O₂에 Ag만을 도핑하거나 Ag/K를 도핑량을 달리하여 공도핑하여 화합물을 제조하고 이를 X선 분석하여 나타낸 그래프이다.

도면

도면1



도면2

