(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0092339
(43) 공개일자 2012년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/08 (2006.01) *H01J 17/04* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0012329
(22) 출원일자 2011년02월11일
심사청구일자 2011년02월11일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 사림동 9 창원대학교
(72) 발명자
구본흔
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 229동 206호 (반림동, 트리비앙아파트)
김근우
경상남도 창원시 의창구 사림로130번길 5-20 (사림동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김대현

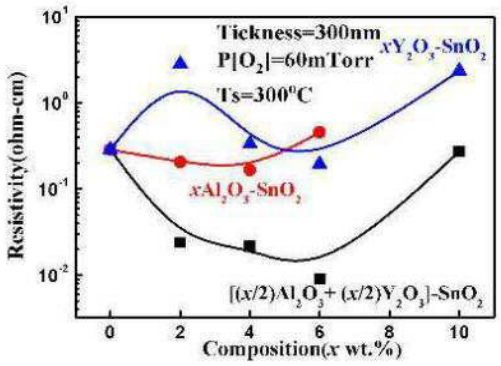
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 **n?형 SnO_2 투명전극 재료**

(57) 요 약

본 발명은 n-형 SnO_2 투명전극 재료에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 SnO_2에 3가의 양이온을 포함하는 Al_2O_3 및 Y_2O_3를 Sn자리 치환원소로 선택하여 동시치환 함으로서 $10^{-3}\Omega cm$ 이하의 가짐과 동시에 비저항이, 광투과율은 80% 이상을 만족하는 n-형 SnO_2 투명전극 재료인 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

서용준

경상남도 창원시 의창구 용지로293번길 22 (사림동)

성창훈

경상남도 창원시 진해구 돌리로 1-5, 우성빌라 201호 (석동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	C1090
부처명	정보통신연구진흥원
연구사업명	대학 IT연구센터 육성.지원 사업
연구과제명	LED-해양수산조선산업 융합을 통한 Green IT 기술개발
주관기관	한국해양대학교 (첨단마린조명연구센터)
연구기간	2009.03.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

SnO_2 에 Al_2O_3 와 Y_2O_3 가 치환된 것을 특징으로 하는 n-형 SnO_2 투명전극 재료.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 Al_2O_3 와 Y_2O_3 는 $[xAl_2O_3-(6-x)Y_2O_3]-SnO_2$ 로 구성되는 것을 특징으로 하는 n-형 SnO_2 투명전극 재료.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 n-형 SnO2 투명전극 재료에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 광전자소자(optoelectronics device), 가스 센서(gas-sensor), 리튬 전지(lithium battery), LCD, PDP, OLED 디바이스, 및 태양전지 분야에서 투명전극으로 사용되고 있는 물질을 통칭하며 전기 전도도를 갖는 동시에 가시광선 또는 적외선 영역에서 빛을 투과하는 성질을 가진 Al203-Y203 동시치환 된 n-형 SnO2 투명전극 재료에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] SnO_2는 화학적으로 안정한 구조를 가지고 있어 기계적 특성이 우월하나 순수한 SnO_2 만으로는 고저항의 단점을 지니고 있어 투명전극으로 사용하기에 불가능하다. 이러한 SnO_2의 전기적 특성을 보완하기 위해 SnO_2에 3가 및 5가의 양이온을 치환하여 전기적 특성을 보완하려는 연구가 진행 중에 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 따라서, 본 발명의 목적은 상기한 바와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 전기적 특성이 좋은 즉 비저항이 낮고, 광투과율이 높은 n-형 SnO_2 투명전극 재료를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0004] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 특징에 따르면, 본 발명인 n-형 SnO_2 투명전극 재료는 SnO_2 에 Al_2O_3 와 Y_2O_3 가 치환된 것을 특징으로 하고, 그 구성비는, $[xAl_2O_3-(6-x)Y_2O_3]-SnO_2$ 로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0005] 본 발명에 의한 n-형 SnO_2 투명전극 재료에서는 다음과 같은 효과가 있다.

[0006] SnO_2에 Al_2O_3과 Y_2O_3의 동시치환을 통하여 치환원소의 이온반경을 제어 할 수 있어, 비저항은 낮고, 투과율이 높아 전기적특성이 좋아지는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0007] 도 1은 본 발명인 n-형 SnO_2 투명전극 재료를 구성하는 Al_2O_3 또는 Y_2O_3단독치환과 Al_2O_3 와 Y_2O_3동시치환에 따른 비저항 특성비교를 보인 그래프.

도 2는 본 발명인 n-형 SnO_2 투명전극 재료를 구성하는 $x[(x/2)Al_2O_3-(x/2)Y_2O_3]$ - SnO_2의 조성에 따른 결정성을 보인 그래프.

도 3은 본 발명인 n-형 SnO_2 투명전극 재료를 구성하는 $x[(x/2)Al_2O_3-(x/2)Y_2O_3]$ - SnO_2의 조성에 따른 홀특성(비저항, 캐리어 농도 및 이동도)을 보인 그래프.

도 4는 본 발명인 n-형 SnO_2 투명전극 재료를 구성하는 $3(Al_2O_3-Y_2O_3)$ - SnO_2의 산소분압에 따른 비저항 특성을 보인 그래프.

도 5는 본 발명인 n-형 SnO_2 투명전극 재료를 구성하는 $3(Al_2O_3-Y_2O_3)$ - SnO_2의 산소분압에 따른 홀특성 (비저항, 캐리어 농도 및 이동도)을 보인 그래프.

도 6은 본 발명인 n-형 SnO_2 투명전극 재료를 구성하는 $6[(3Al_2O_3-3Y_2O_3]$ - SnO_2의 기판온도에 따른 비저항 특성을 보인 그래프.

도 7은 본 발명인 n-형 SnO_2 투명전극 재료를 구성하는 $xAl_2O_3-(6-_x)Y_2O_3]$ - SnO_2의 Al_2O_3 및 Y_2O_3 조성에 따른 비저항 특성을 보인 그래프.

도 8는 본 발명인 n-형 SnO_2 투명전극 재료를 구성하는 Al_2O_3 및 Y_2O_3의 비율에 따른 이론적 이온반경을 보인 그래프.

도 9는 본 발명인 n-형 SnO_2 투명전극 재료를 구성하는 $xAl_2O_3-(6-_x)Y_2O_3]$ - SnO_2의 Al_2O_3 및 Y_2O_3 조성에 따른 홀특성 (비저항, 캐리어 농도 및 이동도)을 보인 그래프.

도 10는 본 발명인 n-형 SnO_2 투명전극 재료를 구성하는 $(4Al_2O_3-2Y_2O)$ - SnO_2의 두께에 따른 비저항 특성을 보인 그래프.

도 11은 본 발명인 n-형 SnO_2 투명전극 재료를 구성하는 $(4Al_2O_3-2Y_2O)$ - SnO_2의 두께에 따른 홀특성 (비저항, 캐리어 농도 및 이동도)을 보인 그래프.

도 12는 본 발명인 n-형 SnO_2 투명전극 재료를 구성하는 $(4Al_2O_3-2Y_2O)$ - SnO_2의 두께에 따른 광투과도를 보인 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 이하 본 발명에 의한 n-형 SnO_2 투명전극 재료의 바람직한 실시예가 첨부된 도면을 참고하여 상세하게 설명한다.

[0009] 본 연구개발에서는 SnO_2에 3가의 양이온을 포함하는 Al_2O_3 및 Y_2O_3를 Sn자리 치환원소로 선택하여 동시치환 함으로서 $10^{-3}\Omega cm$ 이하의 가짐과 동시에 비저항이, 광투과율은 80% 이상을 만족하는 SnO_2계 투명전극용 재료를 개발하였다. Al_2O_3 및 Y_2O_3를 동시치환원소로 선택한 이유 (1) 및 이에 의한 화학식 (2) 은 다음과 같다.

[0010] Al_2O_3 : 밴드갭, 큰 항복전압 및 온도안정성

[0011] Y_2O_3 : 우수한 내열성, 내고온 산화성 및 내식성 - - - -(1)

[0012] $[xAl_2O_3 + (6-x)Y_2O_3]-SnO_2$ - - - - (2)

[0013] 상술한 조성비로 제조된 SnO_2 을 다음의 실험에 의해 특성을 알 수 있다.

[0014] 1. 박막제작용 타겟의 제작

[0015] SnO_2와 3가 첨가 원소(Al_2O_3, Y_2O_3)를 각각 0 ~10wt.% 의 비율로 동시치환 후 합성하여 $[xAl_2O_3 + (6-x)Y_2O_3]-SnO_2$ 투명전극용 재료를 pallet 형태로 만들었다. pallet은 각조성 99.9% 이상의 Aldrich 시약을 사용하여 일반적인 세라믹 공정 과정인 고상소결법을 이용하여 제작한다. 조성 합성시 완전한 batching 및 mixing 이 이루어

질 수 있게 하기 위해 24시간 이상 볼밀링을 실시하였으며 볼밀링 속도는 200rpm을 유지한다. 볼밀링을 통해 만들어진 slurry는 충분히 건조시킨 후 지름 30mm 몰드를 이용하여 1000kgf의 압력을 가하여 디스크 모양으로 성형한다. 이후 고상소결법을 이용하여 1250℃ 까지 5℃/min의 속도로 12시간 소결을 하여 박막제작을 위한 Target으로 사용한다.

[0016] 2. 박막 증착

[0017] 박막제작 시 기판으로는 Micro 슬라이드 glass로 25mm× 25mm 커팅하여 사용하였으며 기판의 전 처리는 기판 표면의 유기 및 무기 오염물들을 제거하기 위해 아세톤(CH_3COCH), 그리고 methyl alcohol (CH_3OH)에서 각각 15분간 초음파 세척을 하였으며, 증류수(H_2O)로 rinse 하였으며 최종 N_2 gas로 blowing 하여 산화층이 형성되지 않도록 하여 기판을 건조한다. 박막제작 시 증착 변수를 기판 온도(Substrate temperature, T_S), 증착 시간(Deposition time), 산소 분압(oxigen pressure) 및 박막두께 등을 변수로 하여 최적 증착조건을 도출한다.

[0018] 3. 결과

[0019] 본 연구개발에서는 모상인 SnO_2에 Al_2O_3과 Y_2O_3의 동시치환을 통하여 치환원소의 이온반경을 제어 할 수 있는 능력을 개발함과 더불어 최적 증착 조건 도출에 의한 연구결과인 기판온도 300℃, 산소분압 60mTorr, 박막두께 300nm의 증착조건에서 4wt.%의 Al_2O_3 과 2wt.%의 Y_2O_3 을 동시치환한 $[4(Al_2O_3)+ 2(Y_2O_3)]$-SnO_2의 조성에서 비저항 $6.73\times10^{-3}\Omega/cm$, 투과율 80%이상의 우수한 특성을 가지는 SnO_2계 투명전극재료임을 알 수 있다. 상술한 연구결과는 아래에서 상세하게 설명한다.

[0020] 우선 SnO_2에 각각의 Al_2O_3 및 Y_2O_3을 치환하였을 시 얻어지는 비저항 특성을 알아보기 위하여 선행연구를 수행하였다. 도 1에서 나타나듯 전 부분의 치환조성에서 약 $10^{-1}\Omega cm$ 이상의 투명전극으로 사용될 수 없는 높은 비저항특성이 나타나는 것을 확인하였다. 본 연구결과를 고찰해본 결과 Table 1에서 확인할 수 있듯이 0.071nm의 이온반경크기를 가진 Sn^{4+}에 비해 Al 및 Y는 각 Al^{3+}(0.051nm)과 Y^{3+}(0.09nm)로서 다소 큰 이온반경 차이를 나타내다. 이는 일반적인 치환의 조건중 원자의 크기가 상대적으로 ± 15% 미만을 요하는 항목을 위반하여 불충분한 치환효과와 더불어 다수의 격자결함을 갖게 됨으로서 결정성 악화가 일어나게 됨으로써 결과적으로 전기적 특성이 둔화한 것으로 판단된다.

[0021] 표 1. 3가 양이온 반경

[0022]

atom	Ionic Radius
Al^{3+}	0.051nm
Ga^{3+}	0.062nm
Sn^{4+}	0.071nm
Sb^{+}	0.076nm
Y^{3+}	0.09nm
Bi^{3+}	0.103nm

[0023] 상기와 같은 결과를 가지고 본 연구에서는 Sn^{4+} 이온크기를 우선 고려하여 치환 원소의 이온크기를 제어하고자 도 2와 같이 Al_2O_3 및 Y_2O_3을 혼합하여 $[xAl_2O_3 + (6-x)Y_2O_3]$-SnO_2 형태로 동시치환을 실시하였다. 비저항 특성평가 결과 Al_2O_3 및 Y_2O_3을 각각 치환했을 시의 비저항결과 보다 향상된 특성을 가지는 것으로 나타났으며, 특히x=6 일

때 가장 낮은 비저항을 가지는 것으로 확인되었다. 이와 같이 비저항 감소를 일으키는 가장 큰 원인은 Sn^{4+} 자리에 모상의 이온 반경보다 큰 것 (Y^{3+})과 작은 것(Al^{3+})이 동시에 들어가게 됨으로써 서로간의 상쇄효과가 일어나게 되며, 결과적으로 격자 내 strain energy의 감소를 이끌어낼 수 있어 보다 활발한 치환효과 및 안정된 결정성(도 3)을 유도하기 때문으로 사료된다.

[0024] 도 1에서 얻어진 결과를 바탕으로 홀특성에 관하여 특성분석을 수행하였다. 도 3에서 나타내듯 x 조성이 6 wt.%까지 증가할수록 자유전자의 농도 및 이동도 증가에 따른 비저항 감소를 나타냈으며 6 wt.%이상에서는 비저항이 다시 증가하는 결과를 확인하였다.

[0025] $(3Al_2O_3-3Y_2O_3)$ - SnO_2의 조성을 가진 투명전극 제작 시 최적 산소압력의 영향에 관해 특성평가를 도 4와 같이 수행하였다. 도면에서 나타나듯 60mTorr까지의 산소압력에서는 비저항이 감소하나 60mTorr이상에서는 다시 비저항이 상승하는 결과를 얻을 수 있었다.

[0026] 도 5는 $(3Al_2O_3-3Y_2O_3)$ - SnO_2의 조성을 가진 투명전극의 산소압력에 따른 홀특성을 나타내었다. 캐리어 농도가 가장 높을 때 비저항이 가장 낮을 것을 확인 할 수 있다.

[0027] 도 6은 $(3Al_2O_3-3Y_2O_3)$ - SnO_2의 조성을 가진 투명전극의 기판 온도에 따른 비저항을 나타내었다. 기판 온도가 300 일 때 가장 낮은 비저항을 가지며, 이후 기판 온도가 증가함에 따라 다시 비저항이 증가 한다.

[0028] 도 7은 6% 조성 내에서 Al_2O_3 와 Y_2O_3 의 조성 변화에 따른 비저항 나타 내었다.

[0029] 특히 Al_2O_3 4%, Y_2O_3 가 2% 일때 가장 낮은 비저항을 가진다. 이는 아래의 도 8과 같이 이온반경을 각각 비교하였을 시 최적의 이론적 비율을 가지는 것에 기인된다고 사료된다.

[0030] 도 9는 Al_2O_3 및 Y_2O_3 조성에 따른 홀효과를 나타내었다. 비저항이 감소함에 따라 캐리어 농도가 증가하며, 캐리어 농도가 증가 함에 따라 캐리어의 이동도도 증가하는 것이 확인되었다.

[0031] 도 10은 $6(4Al_2O_3-2Y_2O)$의 박막 두께 변화에 따른 비저항을 나타내었다. 박막 두께가 300nm 일 때 가장 낮은 비저항을 나타내고 있다.

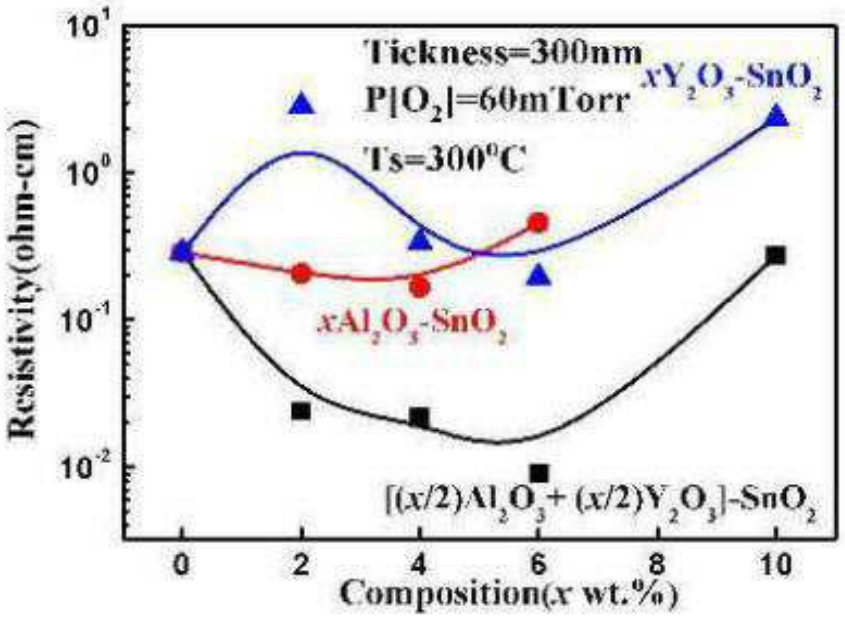
[0032] 도 11은 $6(4Al_2O_3-2Y_2O)$ 두께에 따른 홀특성 나타내고 있다. 캐리어 농도가 가장 높은 300nm 에서 비저항 값이 가장 낮은 것을 알 수 있다. 그때 캐리어의 농도가 가장 높은 것을 알 수 있다.

[0033] 도 12는 $6(4Al_2O_3-2Y_2O)$의 박막 두께 변화에 따른 광투과도 특성을 나타내고 있다. 박막의 두께와 무관하게 투과도는 80% 이상을 보이고 있다.

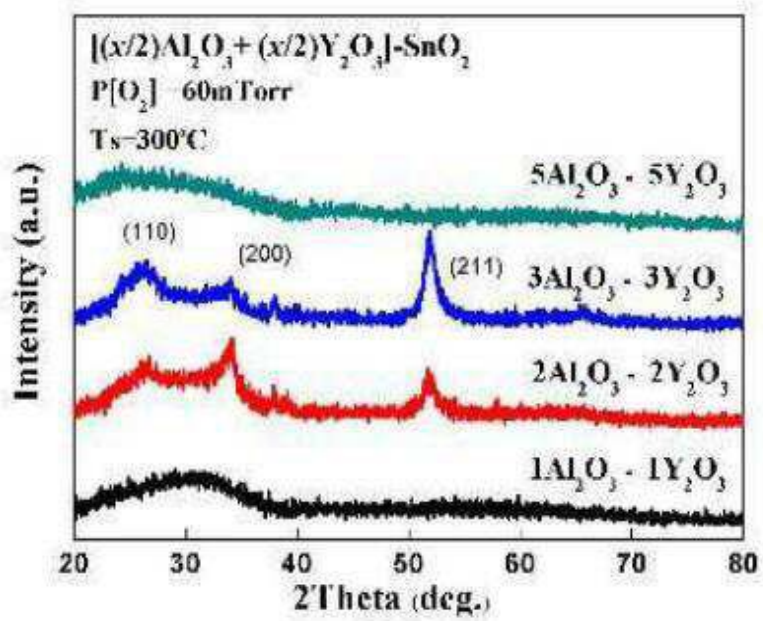
[0034] 본 발명의 권리는 위에서 설명된 실시예에 한정되지 않고 청구범위에 기재된 바에 의해 정의되며, 본 발명의 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 청구범위에 기재된 권리범위 내에서 다양한 변형과 개작을 할 수 있다는 것은 자명하다.

도면

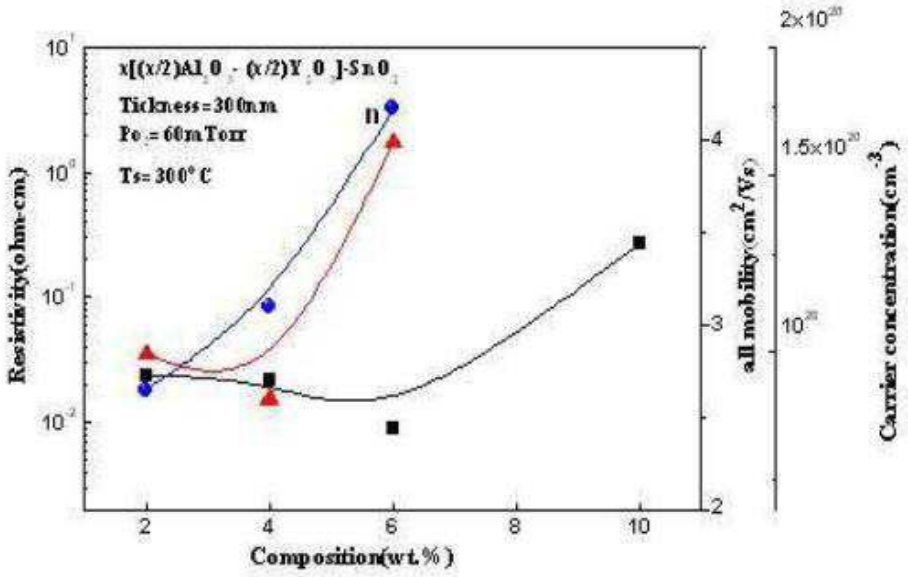
도면1


Tickness=300nm
P[O2]=60mTorr
Ts=300°C
xY2O3-SnO2
xAl2O3-SnO2
[(x/2)Al2O3+(x/2)Y2O3]-SnO2
Resistivity(ohm-cm)
Composition(x wt.%)

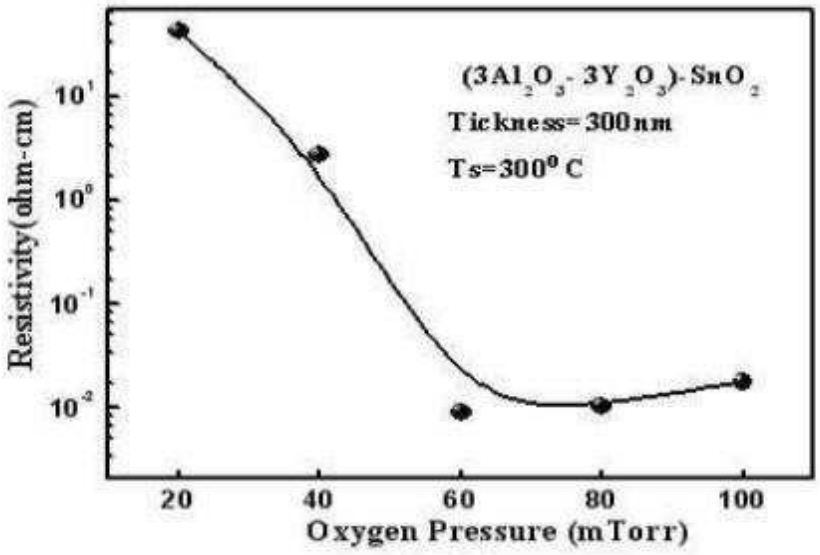
도면2


[(x/2)Al2O3+(x/2)Y2O3]-SnO2
P[O2] 60mTorr
Ts=300°C
5Al2O3 - 5Y2O3
3Al2O3 - 3Y2O3
2Al2O3 - 2Y2O3
1Al2O3 - 1Y2O3
(110)
(200)
(211)
Intensity (a.u.)
2Theta (deg.)

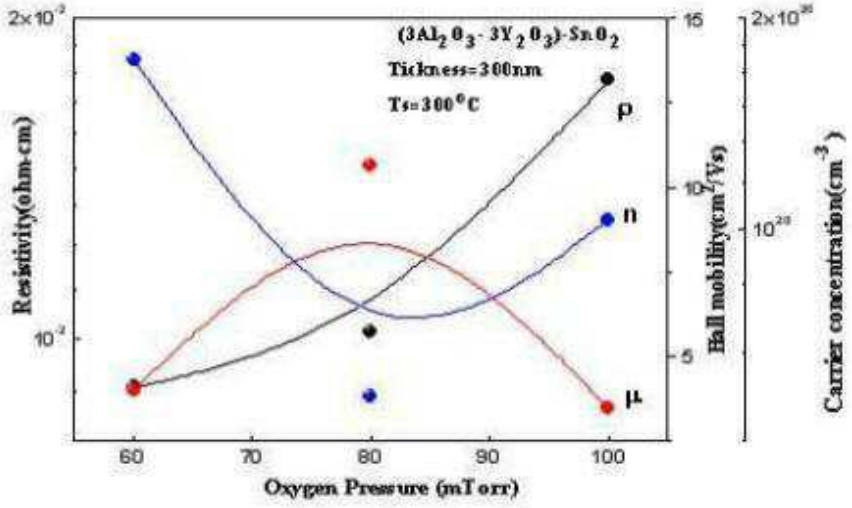
도면3


x[(x/2)Al2O3 - (x/2)Y2O3]-SnO2
Tickness=300nm
PO2=60mTorr
Ts=300°C
Resistivity(ohm-cm)
Hall mobility(cm²/Vs)
Carrier concentration(cm⁻³)
Composition(wt.%)

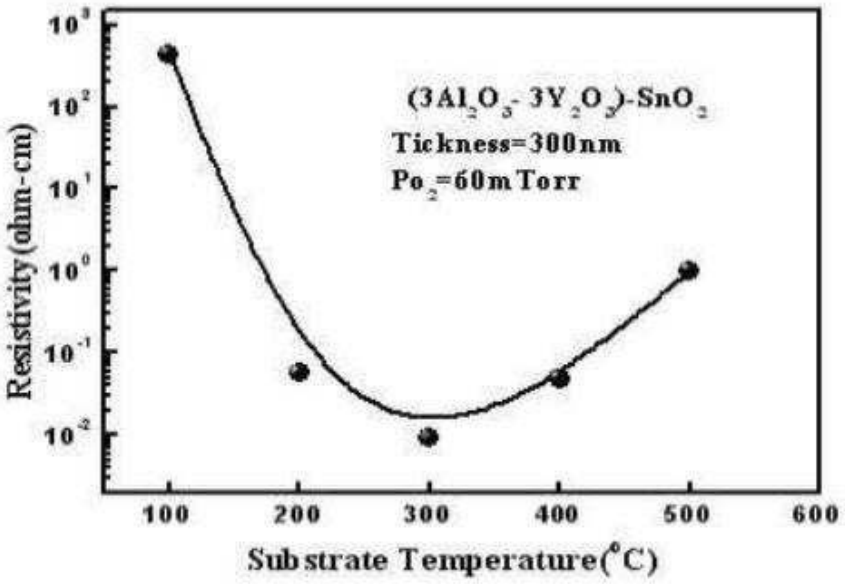
도면4


(3Al2O3-3Y2O3)-SnO2
Tickness=300nm
Ts=300°C
Resistivity(ohm-cm)
Oxygen Pressure (mTorr)

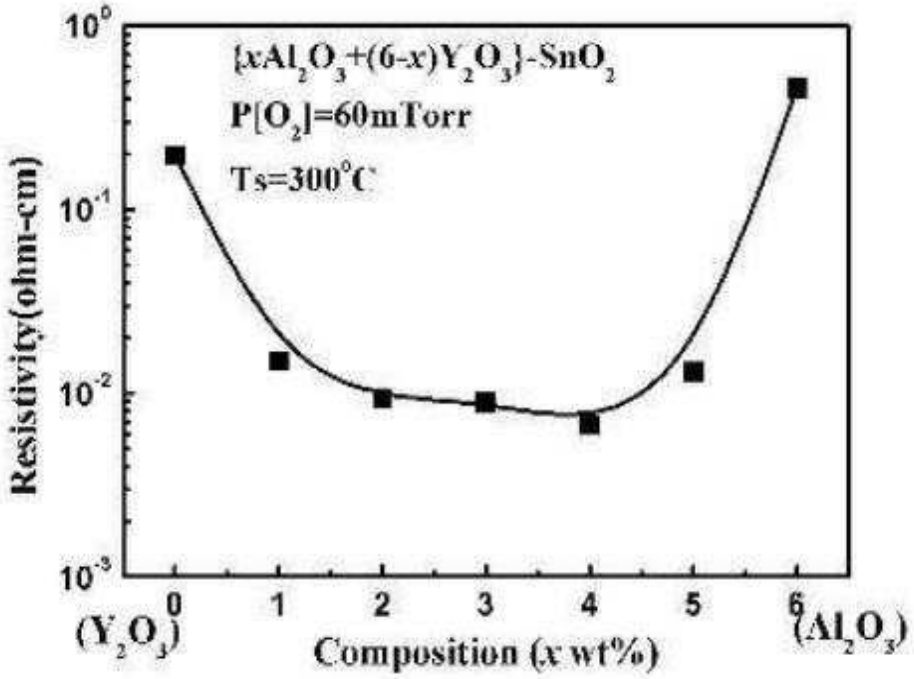
도면5


(3Al2O3-3Y2O3)-SnO2
Tickness=300nm
Ts=300°C
ρ
n
μ
Resistivity(ohm-cm)
Hall mobility(cm²/Vs)
Carrier concentration(cm⁻³)
Oxygen Pressure (mTorr)
60
70
80
90
100

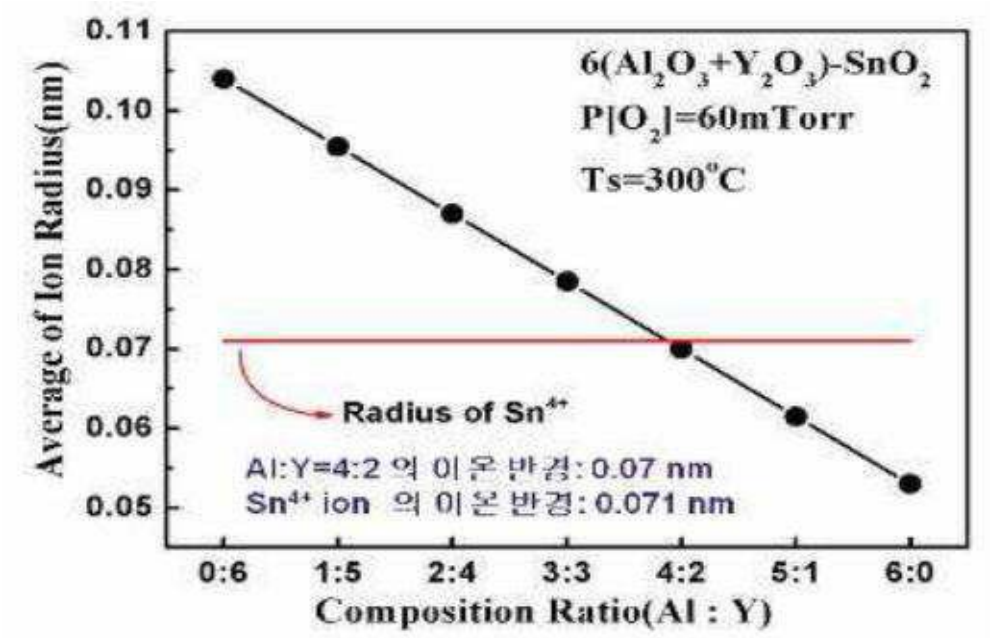
도면6


(3Al2O3-3Y2O3)-SnO2
Tickness=300nm
Po2=60mTorr
Resistivity (ohm-cm)
Substrate Temperature(°C)
100
200
300
400
500
600

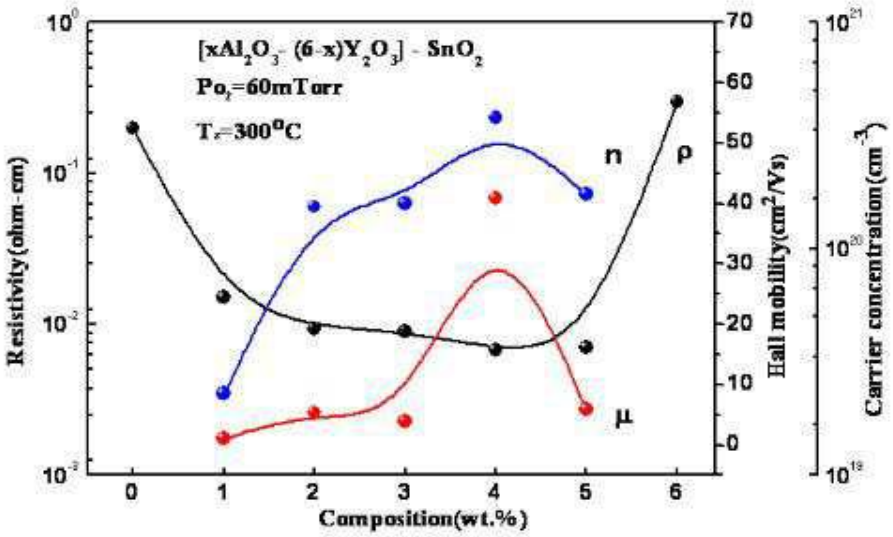
도면7


{xAl2O3+(6-x)Y2O3}-SnO2
P[O2]=60mTorr
Ts=300°C
Resistivity(ohm-cm)
10^0
10^-1
10^-2
10^-3
0
1
2
3
4
5
6
(Y2O3)
(Al2O3)
Composition (x wt%)

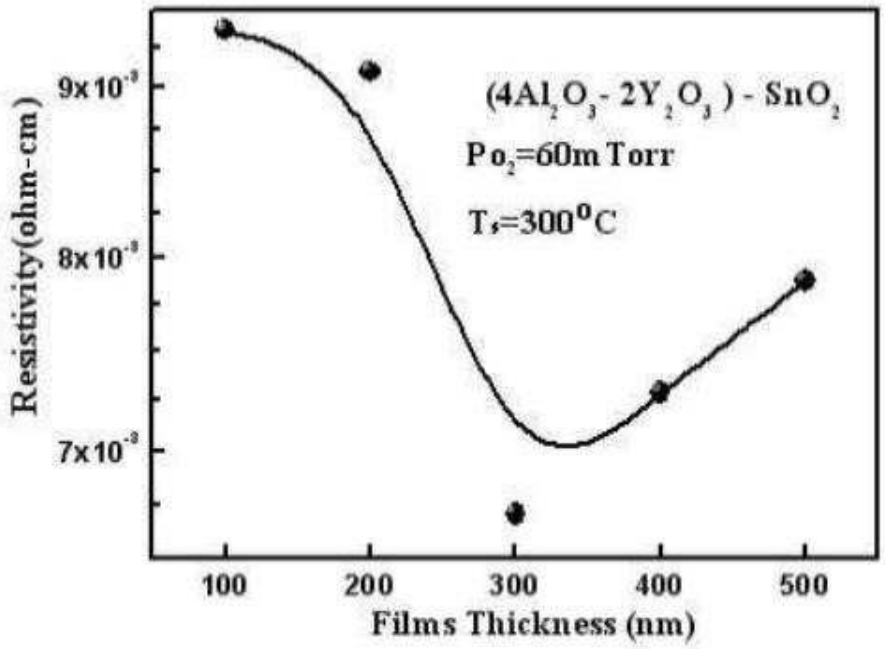
도면8


6(Al2O3+Y2O3)-SnO2
P[O2]=60mTorr
Ts=300°C
Average of Ion Radius(nm)
0.11
0.10
0.09
0.08
0.07
0.06
0.05
Radius of Sn4+
Al:Y=4:2 의 이온 반경: 0.07 nm
Sn4+ ion 의 이온 반경: 0.071 nm
0:6
1:5
2:4
3:3
4:2
5:1
6:0
Composition Ratio(Al : Y)

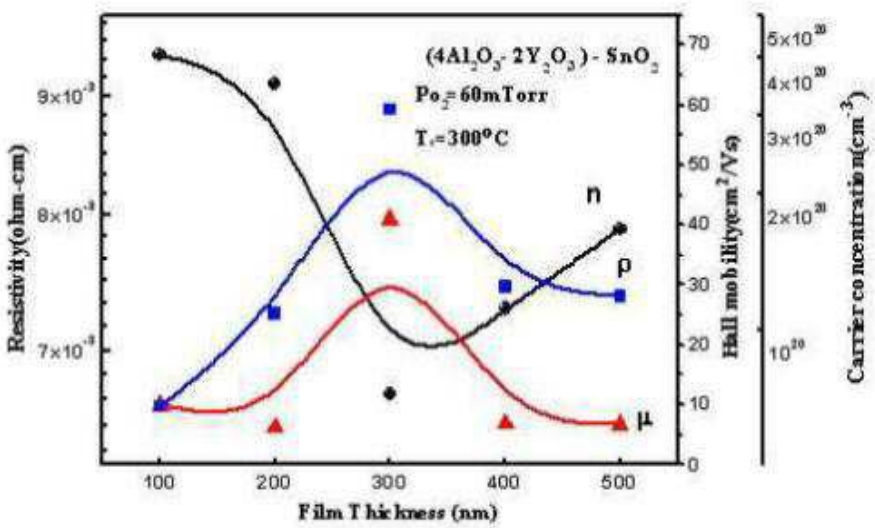
도면9


[xAl2O3- (6-x)Y2O3] - SnO2
Po2=60mTorr
Ts=300°C
n
ρ
μ
Resistivity(ohm-cm)
Hall mobility(cm²/Vs)
Carrier concentration(cm⁻³)
Composition(wt.%)

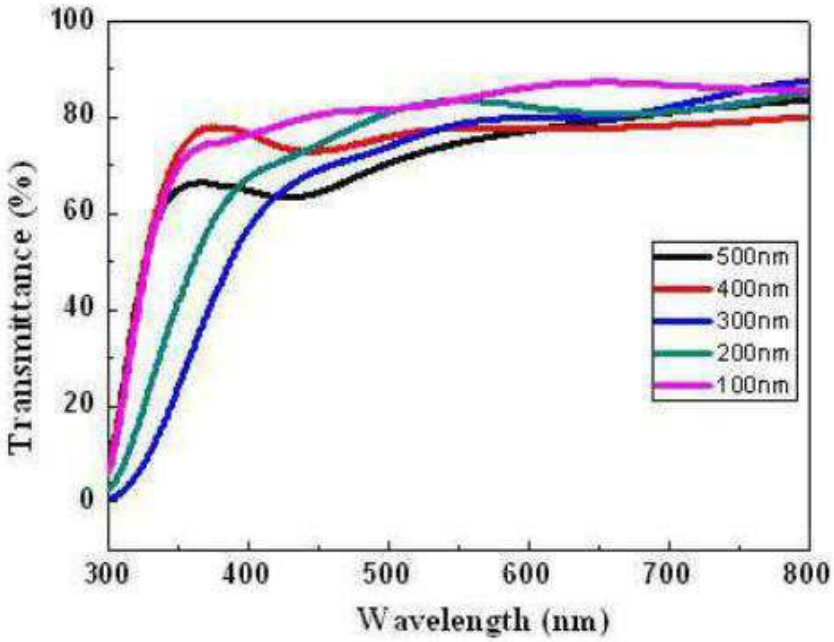
도면10


(4Al2O3- 2Y2O3) - SnO2
Po2=60m Torr
Ts=300°C
Resistivity(ohm-cm)
Films Thickness (nm)

도면11


(4Al2O3-2Y2O3)-SnO2
PO2=60mTorr
Ts=300°C
n
ρ
μ
Resistivity(ohm-cm)
Hall mobility(cm2/Vs)
Carrier concentration(cm-3)
Film Thickness (nm)

도면12


Transmittance (%)
Wavelength (nm)
500nm
400nm
300nm
200nm
100nm