(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0008358
(43) 공개일자 2016년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 5/14 (2006.01) *H01B 13/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0088445
(22) 출원일자 2014년07월14일
심사청구일자 2015년07월24일

(71) 출원인
창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
(72) 발명자
구본흔
경상남도 창원시 성산구 원이대로 495, 229동 206호 (반림동, 트리비앙아파트)
김근우
울산광역시 동구 월봉로 5, 102동 304동 (화정동, 현대아파트)
박근영
경상남도 창원시 성산구 외동반림로 219, 212동 801호 (반림동, 현대아파트)
(74) 대리인
특허법인충정

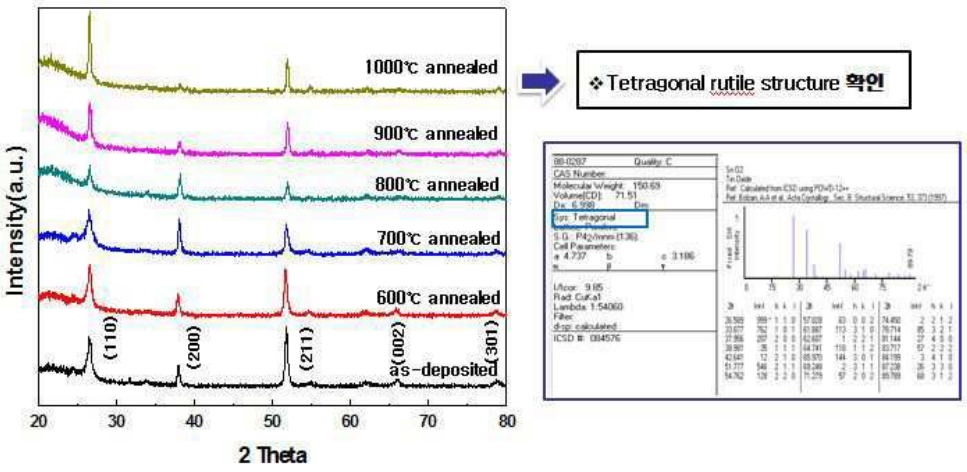
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **열처리를 통한 삼산화안티몬과 산화주석으로 이루어진 투명전극의 제조방법 및 그에 의한 투명전극**

(57) 요 약

본 발명은 열처리를 통한 삼산화안티몬과 산화주석으로 이루어진 투명전극의 제조방법 및 그에 의한 투명전극에 관한 것으로서, SnO_2에 Sb_2O_3를 첨가하여 이루어지는 투명전극의 제조방법에 있어서, 15중량%의 $-Sb^{3+}$ 이온을 첨가하여 3가 원소를 치환한 두께 500㎚의 Sb_2O_3-SnO_2 투명전극을 PLD(Pulsed Laser Deposition)법으로 만든 후, 상기 투명전극을 800~1000℃의 온도에서 4시간 열처리하여 p형의 전도형태를 보여주도록 한 것이며, 비저항 1.4×10^{-1}Ω·㎝, 광투과율 80% 이상의 우수한 특성을 나타내는 p-형 Sb_2O_3-SnO_2 투명전극이 만들어지는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2012H1B8A2026212
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 창원대학교 산학협력단
연구사업명 지역혁신 인력양성사업
연구과제명 차세대 전자 디바이스용 산화물 기반 투명전극 개발
기 여 율 1/2
주관기관 창원대학교 산학협력단
연구기간 2012.05.01 ~ 2015.03.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415128807
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 정보통신산업진흥원
연구사업명 대학 IT 연구센터 육성 지원사업
연구과제명 LED-해양수산조선산업 융합을 통한 Green IT 기술개발
기 여 율 1/2
주관기관 한국해양대학교 산학협력단
연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

SnO_2에 Sb_2O_3를 첨가하여 이루어지는 투명전극의 제조방법에 있어서,

15중량%의 $-Sb^{3+}$ 이온을 첨가하여 3가 원소를 치환한 두께 500㎚의 Sb_2O_3-SnO_2 투명전극을 PLD(Pulsed Laser Deposition)법으로 만든 후, 상기 투명전극을 800~1000℃의 온도에서 4시간 열처리하여 p형의 전도형태를 보여주도록 한 것을 특징으로 하는 열처리를 통한 삼산화안티몬과 산화주석으로 이루어진 투명전극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 투명전극의 열처리 온도는 800℃인 것을 특징으로 하는 열처리를 통한 삼산화안티몬과 산화주석으로 이루어진 투명전극의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 투명전극은 80% 이상의 평균 광투과율을 갖는 것을 특징으로 하는 열처리를 통한 삼산화안티몬과 산화주석으로 이루어진 투명전극의 제조방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항의 제조방법에 의해 만들어진 투명전극.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 열처리를 통한 삼산화안티몬과 산화주석으로 이루어진 투명전극의 제조방법 및 그에 의한 투명전극에 관한 것으로서, 상세히는 80% 이상의 평균 광투과율을 보이며 p형의 전도형태를 나타내는 투명전극을 제작하기 위해, 15중량%의 $-Sb^{3+}$ 이온을 첨가하여 3가 원소를 치환한 두께 500㎚의 Sb_2O_3-SnO_2 투명전극을 800℃ 이상에서 4시간 열처리한 삼산화안티몬과 산화주석으로 이루어진 투명전극의 제조방법 및 그에 의한 투명전극에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 투명전극은 단어 그대로 투명하면서 전도성이 우수한 물질을 나타낸다. 일반적으로 가시광선 영역(400~700nm)에서 80% 이상의 광 투과도를 가지며, 비저항이 $10^{-3}\Omega\cdot$㎝ 이하, 광학 밴드갭(optical band gap)이 3.3eV 이상인 물질을 TCO (Transparent Conducting Oxide)라고 한다.

[0003] 태양전지, 디스플레이장치 등의 투명전극에 주로 사용되는 ITO(Indium Tin Oxide)는 인듐(In)의 희소성으로 인한 고가격과 유독성, 화학적 불안정성 등의 문제 때문에 이를 대체할 수 있는 물질인 SnO_2(산화주석)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 불순물이 첨가되지 않은 SnO_2는 대기중에 노출 시 산소의 흡착으로 인하여 면 저항이 증가하는 단점으로 인해 상용화가 어렵다. 그러나 3가 및 5가 원소를 SnO_2에 치환하여 기법을 사용하면 광투과도는 유지함과 동시에 보다 높은 전기전도도를 가진 투명전극 물질을 만들 수 있다.

[0004] 이와 같이 3가 및 5가 원소를 SnO_2에 치환하여 만들어지는 투명전극은 모두 n형 반도체에 국한된 것들이어서, 신뢰성 있는 p-n 접합을 통한 투명전극을 제작하기 위해선 p형 TCO 물질의 개발이 시급한 상황에 처해 있으나,

현재에 이르러서도 세계적으로 개발이 부진한 상황에 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국 등록특허공보 제10-0707167호

(특허문헌 0002) (특협문헌 2) 일본 등록특허공보 제4540311호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기한 바와 같은 제반 문제점을 개선하기 위해 안출된 것으로서, 그 목적은 15중량%의 $-Sb^{3+}$ 이온을 첨가하여 3가 원소를 치환한 삼산화안티몬과 산화주석으로 이루어진 투명전극을 800℃ 이상의 온도에서 4시간 열처리를 통해 p형의 전도형태를 나타내는 열처리를 통한 삼산화안티몬과 산화주석으로 이루어진 투명전극의 제조방법을 제공함에 있다.

[0007] 또한 상기 제조방법의 열처리를 통해 만들어진 삼산화안티몬과 산화주석으로 이루어진 투명전극을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 열처리를 통한 삼산화안티몬과 산화주석으로 이루어진 투명전극의 제조방법 및 그에 의한 투명전극은, SnO_2에 Sb_2O_3를 첨가하여 이루어지는 투명전극의 제조방법에 있어서, 15중량%의 $-Sb^{3+}$ 이온을 첨가하여 3가 원소를 치환한 두께 500㎚의 Sb_2O_3-SnO_2 투명전극을 PLD(Pulsed Laser Deposition)법으로 만든 후, 상기 투명전극을 800~1000℃의 온도에서 4시간 열처리하여 p형의 전도형태를 보여주도록 한 것을 특징으로 하고 있다.

[0009] 또 상기 투명전극의 열처리 온도는 800℃이며, 80% 이상의 평균 광투과율을 갖는 것이 바람직하다.

[0010] 또 상기한 제조방법에 의해 만들어진 투명전극을 사용하는 것을 다른 특징으로 하고 있다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 열처리를 통한 삼산화안티몬과 산화주석으로 이루어진 투명전극의 제조방법 및 그에 의한 투명전극에 의하면, 비저항 $1.4\times10^{-1}\Omega\cdot$㎝, 광투과율 80% 이상의 우수한 특성을 나타내는 p-형 Sb_2O_3-SnO_2 투명전극이 만들어지는 효과가 있다.

[0012] 또 상기한 제조방법의 열처리에 의해 만들어진 투명전극의 홀특성을 분석한 결과 측정된 샘플 모두 I-V 곡선 측정을 통해 오믹접촉을 하는 것으로 평가되었고, p-형 거동의 샘플에서는 800℃를 기점으로 가장 낮은 비저항 특성을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 제조방법에서 열처리 온도 변화에 따른 투명전극의 결정구조를 보여주는 그래프

도 2는 본 발명의 제조방법에서 열처리 온도에 따른 투명전극 소재의 표면 및 단면 조직사진

도 3은 본 발명의 제조방법에서 열처리 온도에 따른 투명전극의 투과도를 보여주는 그래프

도 4는 본 발명의 제조방법에서 열처리 온도에 따른 투명전극의 광학 밴드갭을 보여주는 그래프

도 5는 BM 방정식에 따라 본 발명의 투명전극 박막 내 캐리어 농도가 감소할수록 광학 밴드갭의 감소를 보여주는 상기 BM 방정식 및 온도에 따른 캐리어 농도를 보여주는 그림

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명에 따른 열처리를 통한 삼산화안티몬과 산화주석으로 이루어진 투명전극의 제조방법 및 그에 의한 투명전극의 바람직한 실시예를 첨부한 도면을 참조로 하여 상세히 설명한다. 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다.

[0015] 본 발명에 따른 투명전극은 기본적으로 적정한 양의 $-Sb^{3+}$ 이온을 첨가하여 3가 원소를 치환한 삼산화안티몬(Sb_2O_3)과 산화주석(SnO_2)으로 PLD(Pulsed Laser Deposion)법에 의해 만들어지며, 이렇게 이루어진 Sb_2O_3-SnO_2 투명전극을 적당한 열처리 온도와 시간에서 열처리함으로써 p형의 전도형태를 보이도록 한 것이다.

[0016] 이에 대해 Sb_2O_3-SnO_2 투명전극의 제조에 있어 $-Sb^{3+}$ 이온 조성의 양과 투명전극의 증착두께 및 열처리 온도가 투명전극의 특성에 어떠한 영향을 미치는지 구체적으로 살펴보기로 한다.

[0017] 먼저 다음의 표 1 및 표 2에서와 같이 $-Sb^{3+}$ 이온을 6중량%와 15중량% 첨가한 삼산화안티몬(Sb_2O_3)이 도핑된 500㎚와 1000㎚ 두께의 산화주석(SnO_2) 필름을 다양한 열처리 온도에서 4시간 열처리한 후 특성을 조사하였다.

표 1

[0018] $-Sb^{3+}$ 이온을 6중량% 첨가하고 투명전극의 필름 두께가 500㎚인 경우

온도(℃)	농도(cm^{-3})	이동도($cm^2V^{-1}S^{-1}$)	비저항(Ω · cm)	전도형태
도포된 상태	1.825×10^{20}	20.3	2.37×10^{-3}	n
600	-1.330×10^{20}	18.7	3.84×10^{-3}	n
700	-1.276×10^{20}	10.8	6.24×10^{-1}	n
800	-4.068×10^{19}	8.2	1.89×10^{1}	n

표 2

[0019] $-Sb^{3+}$ 이온을 6중량% 첨가하고 투명전극의 필름 두께가 1000㎚인 경우

온도(℃)	농도(cm^{-3})	이동도($cm^2V^{-1}S^{-1}$)	비저항(Ω · cm)	전도형태
도포된 상태	-1.518×10^{20}	22.1	1.86×10^{-3}	n
600	-1.551×10^{20}	20.7	1.94×10^{-3}	n
700	-1.314×10^{20}	11.5	7.13×10^{-3}	n
800	-1.251×10^{20}	2.13	9.12×10^{-3}	n

[0020] 상기의 표 1 및 표 2에 의하면, Sb_2O_3(6중량%)-SnO_2 투명전극의 두께를 500㎚와 1000㎚로 달리하여 제작한 후 열처리 수행하였는데, 모든 열처리 샘플에서 n형 전도형태를 나타내었고, 온도증가에 따른 비저항이 상승하였으며, 6중량% Sb_2O_3의 조성은 격자 내에서 충분한 치환효과를 나타내기엔 부족하다고 판단되었다.

표 3

[0021] $-Sb^{3+}$ 이온을 15중량% 첨가하고 투명전극의 필름 두께가 500㎚인 경우

온도(℃)	농도(cm^{-3})	이동도($cm^2V^{-1}S^{-1}$)	비저항(Ω · cm)	전도형태
도포된 상태	-3.01×10^{20}	19.4	1.06×10^{-3}	n

600	-4.53×10^{20}	12.6	1.09×10^{-3}	n
700	-2.58×10^{20}	3.59	6.71×10^{-3}	n
800	$+5.05\times10^{20}$	0.08	1.40×10^{-1}	p

표 4

[0022] $-Sb^{3+}$ 이온을 15중량% 첨가하고 투명전극의 필름 두께가 1000㎚인 경우

온도(℃)	농도(cm^{-3})	이동도($cm^2V^{-1}S^{-1}$)	비저항(Ω · cm)	전도형태
도포된 상태	-2.18×10^{20}	19.4	1.55×10^{-3}	n
600	-1.71×10^{20}	12.6	3.72×10^{-3}	n
700	-2.25×10^{20}	3.59	1.34×10^{-2}	n
800	-2.15×10^{18}	1.2	$2.42e\times10^{1}$	n

[0023] 상기의 표 3 및 표 4에 의하면, Sb_2O_3(15중량%)-SnO_2 투명전극의 두께를 500㎚, 1000㎚로 달리하여 제작한 후 열처리 수행하였는데, 1000㎚ 샘플에서는 모두 n형의 전도형태를 보여 충분한 치환(열)에너지가 전달되지 않은 것으로 사료되었지만, 500㎚의 투명전극 두께 및 800℃ 열처리 샘플에서 p형 전도형태를 보여주었다.

[0024] 이제 다음과 같이 Sb_2O_3(15중량%)-SnO_2의 조성, 500㎚의 증착두께, 600~800℃의 열처리 온도 및 4시간의 열처리 시간의 제조방법에 의해 만들어진 본 발명의 투명전극의 여러 가지의 특성에 대해 알아보기로 한다.

[0025] 도 1은 본 발명의 제조방법에서 열처리 온도 변화에 따른 투명전극의 결정구조를 보여주는 그래프를 도시한 것이다.

[0026] 도 1을 참조하면 열처리 온도의 증가에 따라 800℃ 이하에서는 (200) 피크 강도(peak intensity)가 증가하고, (211) 피크 강도(peak intensity)는 감소하며, 800℃ 이상에서는 (200) 피크 강도(peak intensity)가 감소하고, (211) 피크 강도(peak intensity)는 증가한다.

[0027] 도 2는 본 발명의 제조방법에서 열처리 온도에 따른 투명전극 소재의 표면 및 단면 조직사진이다.

[0028] 도 2를 참조하면 삼산화 안티몬(Sb_2O_3)이 도포만 되어 있고 열처리 하지 않은 SnO_2 투명전극의 표면 및 단면 조직의 경우, 치환 에너지가 부족하기 때문에 비정질의 조직을 보이고 있지만, 삼산화 안티몬(Sb_2O_3)이 도포된 SnO_2 투명전극을 800℃에서 열처리한 표면 및 단면 조직의 경우, 치환 에너지가 충분하여 결정구조를 이루기 때문에 전기전도도 등이 좋아져 p형의 전도형태를 나타낼 수 있다.

[0029] 도 3은 본 발명의 제조방법에서 열처리 온도에 따른 투명전극의 투과도를 보여주는 그래프를 도시한 것이다.

[0030] 도 3을 참조하면 본 발명의 제조방법에 따른 만들어지는 투명전극의 모든 열처리 온도에서 평균 광투과율이 80% 정도인 것을 확인할 수 있다.

[0031] 도 4는 본 발명의 제조방법에서 열처리 온도에 따른 투명전극의 광학 밴드갭을 보여주는 그래프를 도시한 것이다.

[0032] 도 4를 참조하면 본 발명의 투명전극의 제조방법에서 열처리 온도가 상승할수록 투명전극 박막의 광학 밴드갭 시프트(Optical band gap shift)의 거동이 발견되었다. 이와 같이 4.01~3.87eV의 사이에서 직접적인 광학 밴드갭 시프트의 거동을 보이는 이유는 도 2의 열처리 온도에 따른 표면 및 단면 조직사진에서 보듯이, 박막 내 입자크기(grain size)가 커질수록 광학 밴드갭(optical band gap)은 감소하기 때문이며, 도 5에 도시한 BM 방정식에 따라 박막 내 캐리어 농도(carrie concentration)가 감소할수록 광학 밴드갭(optical band gap)이 감소하기 때문이 것으로 판단된다.

[0033] 다음의 표 5는 본 발명의 제조방법에서 열처리 온도에 따른 투명전극의 홀특성을 보여주는 것으로서, 홀특성을

분석한 결과 측정된 샘플 모두 I-V 곡선 측정을 통해 오믹접촉을 하는 것으로 평가되었다. p형 거동의 샘플에서는 800℃를 기점으로 가장 낮은 비저항 특성을 나타내는 것으로 확인되었으나, 그 이상의 열처리 온도에서는 다시 비저항이 상승하는 것으로 확인되었다.

표 5

[0034] 4시간의 열처리 시간에서 열처리 온도에 따른 홀특성

온도(℃)	농도(cm^{-3})	이동도($cm^2V^{-1}S^{-1}$)	비저항(Ω · cm)	전도형태
도포된 상태	-3.010×10^{20}	19.4	1.06×10^{-3}	n
600	-4.531×10^{20}	12.6	1.09×10^{-3}	n
700	-2.589×10^{20}	3.59	6.71×10^{-3}	n
750	-4.938×10^{20}	0.80	1.54×10^{-1}	n
800	$+5.05\times10^{20}$	0.08	1.40×10^{-1}	p
900	$+2.994\times10^{19}$	0.30	6.92×10^{-1}	p
1000	$+5.369\times10^{17}$	0.71	1.63×10^{1}	p

[0035] 본 발명에 따른 투명전극의 제조방법에서 다양한 조건을 두고 실험한 결과 3가 원소가 단순 치환된 모든 산화주석(SnO_2) 투명전극 샘플에서 n형 전도형태를 가지는 것으로 나타났으나, p형 전도형태의 구현을 위해서는 보다 높은 치환에너지가 필요하였다. 이에 본 발명의 제조방법에 의해 p형 산화주석(SnO_2) 투명전극의 제작을 위해 Sb_2O_3-SnO_2 투명전극을 제작한 후 적절한 열처리를 수행하였는데, 열처리가 Sb_2O_3-SnO_2 투명전극 박막의 특성 및 전도형태에 미치는 효과를 규명한 것이다.

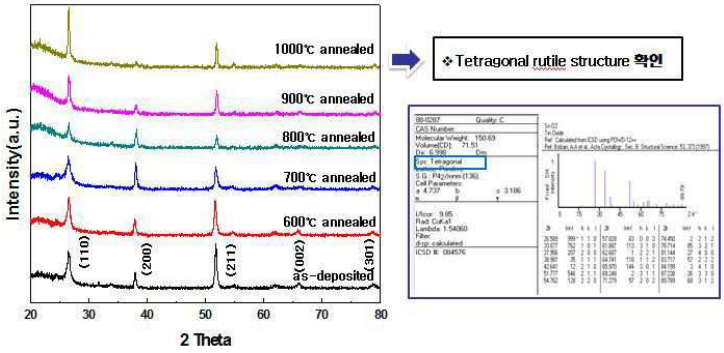
[0036] 열처리를 통한 Sb_2O_3-SnO_2 투명전극의 제작에 있어, 600~1000℃의 열처리 온도에서 Sb_2O_3(6중량%)-SnO_2의 조성을 갖고 500㎚ 또는 1000㎚의 박막두께를 갖는 투명전극은 모든 열처리온도 샘플에서 n형 전도형태를 나타내고 있다. 하지만 Sb_2O_3(15중량%)-SnO_2의 조성을 갖고 500㎚ 또는 1000㎚의 박막두께를 갖는 투명전극에서는 특히 500㎚의 박막두께를 갖는 투명전극이 800℃ 이상에서 1.40×10^{-1}의 비저항과 80% 이상의 평균 광투과율을 갖는 p형 전도형태를 나타내는 것을 확인하였다.

[0037] 따라서 본 발명의 삼산화안티몬과 산화주석으로 이루어진 투명전극의 제조방법은 p형 SnO_2 투명전극을 제조하기 위해, 15중량%의 Sb_2O_3가 첨가된 SnO_2 박막을 500㎚의 두께로 제작한 후 800℃에서 4시간 열처리함으로써 이루어지며, 이러한 본 발명의 제조방법에 의해 만들어진 투명전극은 상기한 바와 같이 80% 이상의 평균 광투과율과 p형의 전도형태를 나타낸다.

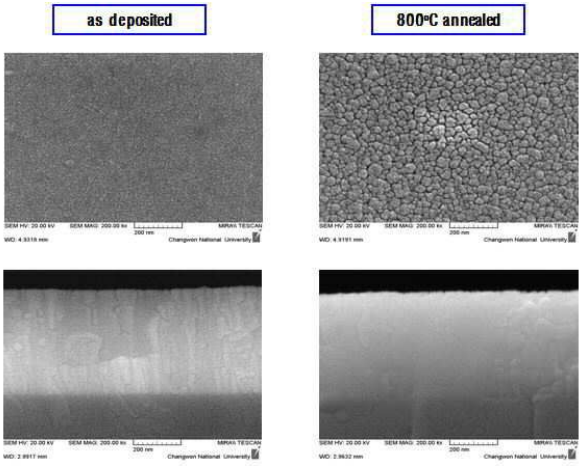
[0038] 이상과 같이 본 발명에 따른 열처리를 통한 삼산화안티몬과 산화주석으로 이루어진 투명전극의 제조방법 및 그에 의한 투명전극에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 당업자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 물론이다.

도면

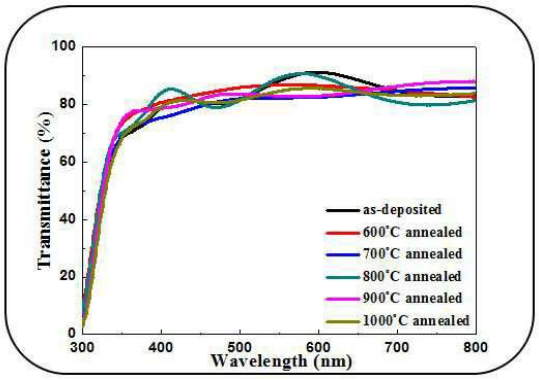
도면1



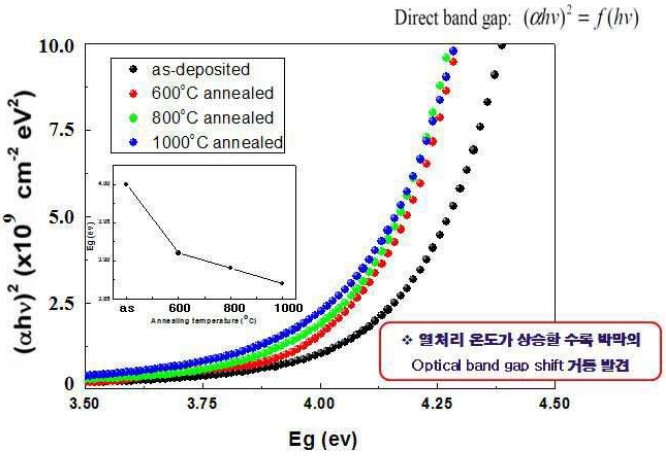
도면2



도면3



도면4



도면5

√Burstein-Moss (BM) equation :

$$\Delta E^{BM} = \frac{h^2}{8\pi^2 m^*}\left(3\pi^2 n\right)^{2/3}$$

ΔE^{BM} : the blueshift of the optical bandgap
h : Plank's constant
n : carrier concentration
m^* : the electron effective mass

Temperature (°C)	Concentration (cm^{-3})
as-deposited	-3.010×10^{20}
800°C for 4h	$+5.059\times10^{19}$
1000°C for 4h	$+5.369\times10^{17}$