

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 9월 1일 (01.09.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/105660 A1

- (51) 국제특허분류:
H05B 33/26 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/002824
- (22) 국제출원일: 2010년 5월 4일 (04.05.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0017496 2010년 2월 26일 (26.02.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **울산대학교 산학협력단 (UNIVERSITY OF ULSAN FOUNDATION FOR INDUSTRY COOPERATION)** [KR/KR]; 울산광역시 남구 무거 2동 산 29번지, 680-749 Ulsan (KR).
- (72) 발명자: **김대일 (KIM, Dae Il)**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **김대일 (KIM, Dae Il)** [KR/KR]; 서울특별시 송파구 잠실 3동 트리지움아파트 #304-602, 138-890 Seoul (KR). **최종인 (CHOI, Jong In)** [KR/KR]; 울산광역시 울주군 청량면 문죽리 1213, 689-861 Ulsan (KR). **채주현 (CHAE, Joo Hyun)** [KR/KR]; 부산광역시 사하구 장림 2동 향나타워 #102-501, 604-042 Busan (KR).

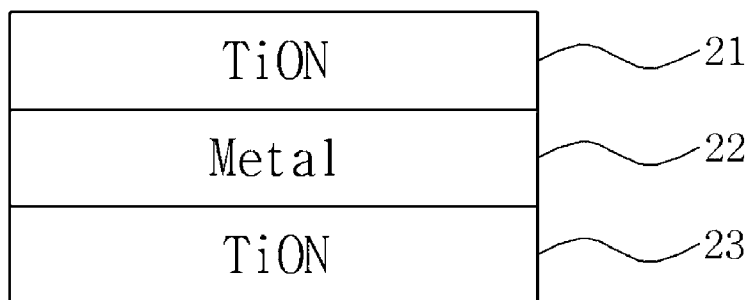
- (74) 대리인: **위병갑 (WIE, Byoung-Gab)** 등; 서울특별시 중구 서소문동 120-23 부영빌딩 6층, 100-764 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: LOW-PRICED LOW-TEMPERATURE TRANSPARENT ELECTRODE

(54) 발명의 명칭 : 저온 저가형 투명전극

[Fig. 2]



(57) Abstract: The present invention relates to a low-priced low-temperature transparent electrode, and more particularly, to a low-priced low-temperature transparent electrode comprising: a metal layer; and a titanium oxynitride (TiON) layer deposited on one surface or both surfaces of the metal layer. The low-priced low-temperature transparent electrode according to the present invention uses a titanium oxynitride (TiON) thin film, which is a transition metal priced lower than ITO, and thus cuts down the prime cost, thereby reducing the production cost. In addition, the low-priced low-temperature transparent electrode according to the present invention can be implemented without heat treatment because an oxygen plasma pretreatment process which resulted from the usage of the conventional ITO can be omitted, and a superior work function, a higher electrical conductivity and a higher visible light transmittance than the conventional ITO can be implemented.

(57) 요약서: 본 발명은 저온 저가형 투명전극에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 금속층; 및 상기 금속층의 일면 또는 양면에 증착된 질산화티타늄(TiON)층을 포함하는 저온 저가형 투명전극에 관한 것이다. 본 발명에 따른 저온 저가형 투명전극은 ITO 보다 저렴한 전이금속 질산화티타늄(TiON) 박막을 사용하여 원가를 절감해 제조단가를 낮출 수 있고, 기존의 ITO 를 사용함에 따른 산소 플라즈마 전처리 공정을 생략할 수 있어 열처리 없이 저온 저가형의 투명전극을 구현할 수 있으며, 기존의 ITO 보다 우수한 일함수, 전기전도도 및 가시광 투과율을 구현할 수 있는 효과가 있다.



WO 2011/105660 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 저온 저가형 투명전극

기술분야

- [1] 본 발명은 저온 저가형 투명전극에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 LCD와 PDP, OLED 등의 디스플레이 및 태양전지에 사용되는 투명전극의 재료를 개선시킨 저온 저가형 투명전극에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 사용되는 OLED는 도 1과 같이, 하나 또는 그 이상의 유기물층(30)을 음극의 금속전극(10)과 양극의 투명전극(20) 사이에 배치하는데, 상기 유기물층(30)은 보통 진공증착(Evaporation), 스핀코팅(Spin-coating), 자가화학반응(Chemical self-assembly)을 통해 형성하며, 전자주입층(31)과 유기발광층(32) 및 이온주입층(33)으로 구성된다.
- [3] 현재까지 상기 투명전극(20)의 재료로는 ITO(Sn 첨가 In_2O_3)가 가장 일반적으로 사용되고 있는데, 아무런 처리를 거치지 않은 순수한 ITO 약 4.5 eV의 페르미 준위(Fermi level, EF)를 가지지만 정공수송층(Hole Transfer Layer, 이하 HTL이라 함)이나 발광물질층(Emission Material Layer, 이하 EML이라 함) 물질의 가장높이 점유된 분자궤도함수(Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) 준위는 일반적으로 5.0 eV 이하이기 때문에 양극의 투명전극(20)과 유기물층(30) 사이에 더 큰 에너지 장벽이 생기게 되며, 게다가 상기 ITO(In_2O_3)는 접촉각 0 ~ 30°의 친수성 표면을 가지는 반면에 많은 HTL이나 EML 물질들은 접촉각 90°에 가까운 소수성을 나타낸다.
- [4] ITO/HTL계면이나 ITO/EML계면에서 생기는 이 방대한 표면에너지의 불일치는 Intrinsic microstructural instability를 발생시키고, 소자의 안정성을 쇠퇴시키므로, ITO/HTL계면이나 ITO/EML계면에서 정공이 에너지 장벽을 넘게 하거나 터널링시키고 접촉을 향상시키기 위해서는 양극의 투명전극(20) 개선이 필요하다.
- [5] 상기와 같은 에너지 장벽과 계면 접촉의 문제 때문에 ITO 기판 위에 HTL이나 EML 물질을 증착하기에 앞서 산소 플라즈마 전처리를 실시하여, 상기 ITO의 일함수를 4.8 eV까지 증가시키게 된다.
- [6] 그러나, 상기와 같은 ITO 양극의 개선에 관한 노력에도 불구하고, ITO가 경제적으로 고가(高價)이고, 보다 향상된 플렉서블 디스플레이 컬러필터의 투명전극재료로 적용하기에는 전기저항이 다소 높은 단점이 있고 대면적인 디스플레이 제품 생산 공정에서 넓은 전극 면에 일정세기의 산소 플라즈마 처리를 시행하기에는 많은 제약이 따른다.

[7]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 따라서 본 발명의 목적은 전이금속 질산화티타늄 박막을 금속층 양면에 증착함으로써 ITO보다 우수한 일함수, 전기전도도 및 가시광 투과율을 구현할 수 있으며, 제조단가를 낮출 수 있는 저온 저가형 투명전극을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 금속층; 및 상기 금속층의 양면에 증착된 질산화티타늄(TiON)층을 포함하는 저온 저가형 투명전극을 제공한다.
- [10] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속층 및 질산화티타늄층은 진공증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 반응성 마그네트론 스퍼터링법, 이온플레이팅법, 펄스레이저증착법 및 화학기상증착법으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 방법으로 증착될 수 있다.
- [11] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속층은 은(Ag), 금(Au) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [12] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속층의 두께는 40 ~ 60Å일 수 있다.
- [13] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속층의 일면에 증착되는 질산화티타늄층의 두께는 400 ~ 500Å이고, 타면에 증착되는 질산화티타늄층의 두께는 450 ~ 550Å일 수 있다.
- [14] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속층의 일면에 증착되는 질산화티타늄층의 두께는 40 ~ 60Å이고, 타면에 증착되는 질산화티타늄층의 두께는 850 ~ 950Å일 수 있다.
- [15] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 투명전극의 가시광 투과율은 70 ~ 80%일 수 있다.
- [16] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 투명전극의 일함수는 4.5 ~ 5.0 eV일 수 있다.
- [17] 또한, 본 발명은 제1 질산화티타늄(TiON) 박막을 형성하는 단계; 상기 제1 질산화티타늄 박막 상에 은(Ag), 금(Au) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 금속층을 형성하는 단계; 및 상기 금속층 상에 제2 질산화티타늄(TiON) 박막을 증착하는 단계를 포함하는 저온 저가형 투명전극의 제조방법을 제공한다.
- [18] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 금속층 및 질산화티타늄층은 진공증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 반응성 마그네트론 스퍼터링법, 이온플레이팅법, 펄스레이저증착법 및 화학기상증착법으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 방법으로 증착될 수 있다.
- ## 발명의 효과
- [19] 본 발명에 따른 저온 저가형 투명전극은 ITO보다 저렴한 전이금속 질산화티타늄(TiON) 박막을 사용하여 원가를 절감해 제조단가를 낮출 수 있고,

기존의 ITO를 사용함에 따른 산소 플라즈마 전처리 공정을 생략할 수 있어 열처리 없이 저온 저가형의 투명전극을 구현할 수 있으며, 기존의 ITO보다 우수한 일함수, 전기전도도 및 가시광 투과율을 구현할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 일반적으로 사용되는 OLED에 사용되는 디스플레이 구조를 나타낸 도면이다.
- [21] 도 2는 본 발명에 따른 저온 저가형 투명전극의 구조를 나타낸 도면이다.
- [22] 도 3은 본 발명에 사용되는 증착 장비의 구조를 나타낸 참고도이다.
- [23] 도 4는 본 발명에 따른 금속층(금, 은, 구리) 양면에 각각 450Å와 500Å의 두께를 갖는 TiON이 각각 증착된 박막의 투과율을 나타낸 그래프이다.
- [24] 도 5는 본 발명에 따른 금(Au)의 두께를 달리하여 증착한 박막(총두께 1000Å)의 투과율 변화를 나타낸 그래프이다.
- [25] 도 6은 본 발명에 따른 50Å 두께를 갖는 금(Au) 양면에 각각 50Å와 900Å의 두께를 갖는 TiON이 각각 증착된 박막의 일함수를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [26] 본 발명은 저온 저가형 투명전극에 관한 것으로, 금속층; 및 상기 금속층의 일면 또는 양면에 증착된 질산화티타늄(TiON)층을 포함하는 저온 저가형 투명전극을 제공함에 특징이 있다.
- [27] 본 발명자들은 기존에 사용되던 고가의 투명전극을 대체하기 위해 저온 저가형의 투명전극을 개발하던 중, 금속의 양면에 질산화티타늄(TiON) 박막을 증착함으로써 종래에 투명전극으로 널리 사용되는 ITO와 유사한 일함수와 가시광 투과율을 구현할 수 있음을 규명함으로써 본 발명을 완성하였다.
- [28] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 저온 저가형 투명전극에 대해 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [29] 도 1은 일반적으로 사용되는 OLED의 디스플레이 구조를 나타낸 것으로, 음극의 금속전극(10)과 양극의 투명전극(20) 사이에 전자주입층(31), 유기발광층(32), 이온주입층(33)으로 구성되는 유기물층(30)이 형성된다.
- [30] 도 2는 본원발명의 일실시예에 따른 저온 저가형 투명전극의 구조를 나타낸 것이다. 본 발명의 투명전극(20)은 금속층(22)과 질산화티타늄층(21, 23)을 포함하며, 금속층(22)의 양면에 질산화티타늄(TiON)층이 증착된 구조로 이루어진다.
- [31] 본 발명에서 금속층 및 질산화티타늄층은 일반적인 증착방법을 사용하여 증착되며, 구체적으로는 진공증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 반응성 마그네트론 스퍼터링법, 이온플레이팅법, 펄스레이저증착법 및 화학기상증착법으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 방법으로 증착될 수 있다.
- [32] 금속층(22)은 은(Ag), 금(Au) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택된 어느

하나의 물질로 이루어지며, 금속층의 두께는 40 ~ 60Å, 바람직하게는 45 ~ 55Å이다. 금속층의 두께가 상기 범위 미만이면 전기전도도가 기대에 미치지 못하며, 상기 범위 이상이면 두께가 두꺼워짐에 따라 자유전자의 절대량이 증가하면서 전기전도도는 향상되나 빛의 흡수량이 많아져 가시광 투과율이 좋지 않은 문제점이 있어 투명전극으로 적합하지 못하다.

- [33] 또한, 질산화티타늄층(21, 23)은 금속층의 양면에 증착될 수 있는데, 비정질로 형성된다. 본 발명에서 금속층의 양면에 증착되는 질산화티타늄층의 두께는 각각 다르게 증착된다. 금속층의 일면에 증착되는 질산화티타늄층(21)의 두께가 400 ~ 500Å인 경우 타면에 증착되는 질산화티타늄층(23)의 두께는 450 ~ 550Å로 구성할 수 있고, 금속층의 일면에 증착되는 질산화티타늄층(21)의 두께가 40 ~ 60Å인 경우 타면에 증착되는 질산화티타늄층(23)의 두께를 850 ~ 950Å로 구성할 수 있다. 본 발명의 일실시예에서는, 질산화티타늄층 450Å/금속층(금, 은 또는 구리) 50Å/ 질산화티타늄층 500Å, 질산화티타늄층 50Å/금속층(금, 은 또는 구리) 50Å/ 질산화티타늄층 900Å으로 구성하였다.
- [34] 한편, 본 발명은 제1 질산화티타늄(TiON) 박막을 형성하는 단계; 상기 제1 질산화티타늄 박막 상에 은(Ag), 금(Au) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 금속층을 형성하는 단계; 및 상기 금속층 상에 제2 질산화티타늄(TiON) 박막을 증착하는 단계를 포함하는 저온 저가형 투명전극의 제조방법을 제공한다.
- [35] 여기서, 제1 질산화 티타늄 박막(23)을 450 ~ 550Å 두께까지 증착시킬 경우, 금속층은 40 ~ 60Å 두께까지 증착되고, 제2 질산화 티타늄 박막(21)은 400 ~ 500Å 두께까지 증착될 수 있다. 또한, 제1 질산화 티타늄 박막(23)을 850 ~ 950Å 두께까지 증착시킬 경우, 금속층은 40 ~ 60Å 두께까지 증착되고, 제2 질산화 티타늄 박막(21)은 40 ~ 60Å 두께까지 증착될 수 있다.
- [36] 본 발명에서 금속층 및 질산화티타늄층은 일반적인 증착방법을 사용하여 증착되며, 진공증착법, 전자빔 증착법, 스퍼터링법, 반응성 마그네트론 스퍼터링법 및 이온플레이팅법으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 방법으로 증착될 수 있다.
- [37] 본 발명의 일실시예에 따른 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용한 질산화티타늄층/금속층/질산화티타늄층 박막의 증착방법을 살펴보면 다음과 같다. 먼저, 펌프로 초고진공 상태를 형성한 후, 아르곤, 산소 및 질소가스를 주입시킨다. 다음으로, TiN 타겟 표면의 플라즈마 방전을 개시한 후 아르곤 이온의 타겟 충돌과 연속 스퍼터링에 의한 TiN 타겟입자의 기판을 증착시키고, 질소 및 산소 가스와 스퍼터된 TiN 박막을 혼합 성장시켜 TiON 박막을 증착한다.
- [38] 그리고, 층간 금속인 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu) 등을 아르곤 이온의 타겟 충돌로 특정 두께까지 증착하고, 상부에 다시 TiON 타겟입자의 기판을 증착시키고, 질소 및 산소 가스와 스퍼터된 TiON 박막을 혼합 성장시켜 질산화티타늄(TiON) 박막을 증착한다.

- [39] 상기와 같은 방법은 단지 본 발명의 일실시에일 뿐이고, 본 발명에서 금속층 및 질산화티타늄층을 증착하는 방법이 이에 한정되는 것이 아니며, 모든 진공증착 방법을 사용할 수 있다.
- [40] 본 발명에 따른 투명전극은 금속층의 양면에 전이금속 질산화물인 질산화티타늄 박막을 증착함으로써, 70 ~ 80%의 가시광 투과율, 4.5 ~ 5.0 eV의 일함수를 얻을 수 있다. 이러한 특성은 기존의 ITO보다 우수한 일함수와 유사한 전기전도도, 가시광 투과율을 저렴한 가격으로 구현할 수 있음을 나타낸다.
- [41] 따라서, 본 발명에 따른 저온 저가형 투명전극은 ITO보다 저렴한 전이금속 질산화티타늄(TiON) 박막을 사용하여 제조단가를 낮출 수 있으며, 기존의 ITO보다 우수한 일함수, 전기전도도 및 가시광 투과율을 구현할 수 있다.
- [42]
- [43] 이하, 본 발명을 실시예 및 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [44]
- [45] <실시예 1>
- [46] 본 발명자들은 50Å 두께를 갖는 금속층을 이용하여, 금속층의 일면에 500Å 두께를 갖는 질산화티타늄층과 타면에 450Å의 두께를 갖는 질산화티타늄층을 각각 증착하여 투명전극을 제조하였다. 이렇게 제조된 질산화티타늄층(TiON) 500Å/금속층 50Å/질산화티타늄층(TiON) 450Å의 두께로 증착된 박막의 가시광 투과율과 전기전도도 및 일함수를 각각 측정하였다.
- [47]
- [48] <1-1> 질산화티타늄층/금속층/질산화티타늄층 박막의 증착
- [49] 본 발명자들은 질산화티타늄층(TiON)/금속층/질산화티타늄층 박막을 증착하기 위하여, 반응성 마그네트론 스퍼터링법을 사용하였다. 먼저, 펌프로 초고진공 상태를 형성한 후, 아르곤, 산소 및 질소가스를 주입시켰다. 다음으로, TiN 타겟 표면의 플라즈마 방전을 개시한 후 아르곤 이온의 타겟 충돌과 연속 스퍼터링에 의한 TiN 타겟입자의 기판을 증착시키고, 질소 및 산소 가스와 스퍼터된 TiN 박막을 혼합 성장시켜 TiON 박막을 500Å 두께로 증착시켰다.
- [50] 다음으로, 층간 금속으로 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu)를 사용하여 각각 아르곤 이온의 타겟 충돌로 두께가 50Å가 되도록 증착하였다. 다음으로, 금속층 상부에 다시 아르곤 이온의 타겟 충돌과 연속 스퍼터링에 의한 TiN 타겟입자의 기판을 증착시키고, 질소 및 산소 가스와 스퍼터된 TiN 박막을 혼합 성장시켜 TiON 박막을 450Å 두께로 증착시켰다.
- 질산화티타늄층(TiON)/금속층/질산화티타늄층으로 구성된 박막의 총 두께는 1000Å으로 하였다.
- [51] 도 3은 본 발명의 일실시예에서 사용되는 반응성 마그네트론 스퍼터링 증착 장비의 구조를 나타낸 것이다. 증착 장비는 진공을 형성, 유지시키는

진공시스템과 질소이온을 발생시키는 플라즈마 발생장치 및 RF 마그네트론 스퍼터건으로 구성되며, 상기 증착 장비의 진공시스템 재질은 스테인레스 스틸이고 원통형 구조로 이루어진다.

- [52] 상기 진공시스템은 초기진공 조건을 확보하기 위하여 로터리 펌프와 터보-분자 펌프를 이용하여 배기를 하며, 진공도 측정은 피라니 게이지(Pirani Gauge)와 이온 게이지(Ionization Gauge)를 이용하고, 질량유동은 질량유량계(Mass Flow Controller)를 이용하여 가스의 양을 제어한다.

[53]

[54] <1-2> 가시광 투과율 및 전기전도도 측정

- [55] 먼저, 상기와 같이 증착된 TiON/금속층/TiON(이하, TMT라 함)박막의 가시광 투과율을 측정하기 위하여 UV-Vis 분광광도계(Spectrophotometer)를 이용하였으며, UV-Vis 분광광도계의 파장 범위는 100 ~ 1000nm로 이 영역에서 분자의 광흡수는 분자의 전자구조와 관련이 있는데, 즉 자외선과 가시광선 분자의 광흡수는 분자내의 전자, 특히 원자가 전자의 전이를 일으킨다. 본 발명에서는 가시광 영역에서만 투과율을 측정하였으며, 홀 효과(Hall-Effect) 측정 장치를 사용하여 증착된 박막의 저항 및 전기전도도를 측정하였다.

- [56] 바닥 및 상부전극재료의 증착조건을 확보한 상태에서 내부 금속층의 종류를 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu)로 달리하여 TMT 박막을 증착하고, 투과율과 전기전도도 분석결과는 이득지수(Figure of Merit(Φ_{TC}))로 수치화하였으며, 상기 이득지수는 투과성 전도 산화물(TCO) 박막의 성능을 평가하기 위한 중요한 지표 중 하나로서, 하기의 식 1과 같이 나타낼 수 있다.

[57]

[58] 수학식 1

$$\Phi_{TC} = T^{10} / R_s$$

- [59] 상기 식 1에서, T는 가시광 투과율(본 발명에서는 550nm), R_s 는 면저항을 나타낸다.

- [60] 본 발명에 따른 TMT 박막의 투과율을 하기의 표 1 및 도 4에 나타내었다.

[61]

[62] 표 1

TiON/금속층/TiON 박막의 가시광 투과 특성

샘플(TMT, 총두께 1000Å)	가시광 투과율(%)
TiON 500Å / Au 50Å / TiON 450Å	77%
TiON 500Å / Ag 50Å / TiON 450Å	77%
TiON 500Å / Cu 50Å / TiON 450Å	71%

[63] 그 결과, 상기 표 1 및 도 4에 나타낸 바와 같이, 은을 사용한 박막이 전체적으로 고른 투과율을 나타내었지만, 파장 550nm 일 때는 금과 은의 투과율이 동일하게 나타났으며, 파장 550nm 이상의 장파장 영역에서는 금의 투과율이 더 우수함을 알 수 있었다.

[64] 또한, TMT 박막의 전기적 특성은 하기의 표 2에 나타내었다.

[65]

[66] 표 2

TiON/금속층/TiON 박막의 전기적 특성

샘플(TMT, 총두께 1000Å)	전기저항[Resistivity](ρ , $\times 10^{-3}\Omega\text{cm}$)
TiON 500Å / Au 50Å / TiON 450Å	30 ~ 36 Ω
TiON 500Å / Ag 50Å / TiON 450Å	80 ~ 100 Ω
TiON 500Å / Cu 50Å / TiON 450Å	320 ~ 380 Ω

[67] 그 결과, 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 금(Au) 양면에 증착되는 질산화티타늄(TiON)의 전기저항은 30 ~ 36 Ω 이며, 은(Ag) 양면에 증착되는 질산화티타늄의 전기저항은 80 ~ 100 Ω 이며, 구리(Cu) 양면에 증착되는 질산화티타늄의 전기저항은 320 ~ 380 Ω 로 나타났으며, 금속층으로 구리를 사용하였을 때의 전기저항이 가장 높게 측정되었고, 금을 사용하였을 때의 전기저항이 가장 낮게 측정되었다.

[68]

[69] **<1-3> 일함수 측정**

[70] 본 발명자들은 UPS(Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)를 이용하여 TMT 박막의 일함수를 측정하였다. UPS는 분석하고자 하는 시료에 자외선을 조사하여 튀어나오는 광전자를 검출기를 통하여 검출하여 시료의 구성성분을 비파괴적으로 분석할 수 있는 장비이다. 또한, 광전자의 방출 시에 주위 환경에 따른 전자의 결합에너지의 움직임이 존재하며, 이를 통하여 성분의 화학적 결합 형태 및 가전자띠(Valence band)에 대한 정보를 얻을 수 있다.

[71] 본 실시예에서 사용되는 UPS 조건은 초기진공 8.0×10^{-8} Torr, 해상도 5 eV, 스캔스텝 0.025 eV/step, 샘플바이어스 -20V로 측정하였다.

[72] 그 결과, 금 양면에 증착되는 질산화티타늄과, 은 양면에 증착되는 질산화티타늄 및 상기 구리 양면에 증착되는 질산화티타늄의 일함수는 4.6eV ~ 4.8eV로 측정되었다.

[73]

[74] **<실시예 2>**

[75] 본 발명자들은 상기 <실시예 1>에서 살펴본 세 종류의 금속층 중에서 가장 우수한 전기·광학적 특성을 나타내는 금을 선별하여 내부 금속층으로 사용하여, 금의 두께가 각각 50, 100, 150, 200Å인 시편을 제작한 후 투과율과 전기적

특성을 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 3 및 도 5에 나타내었으며, 이득지수(Figure of Merit) 값을 계산하여 하기 표 4에 나타내었다.

[76]

[77] 표 3

내부 금층 두께에 따른 TMT 박막의 전기적 특성

샘플(TMT, 총두께 1000Å)	Conductivity(σ , $\times 10^{-3}$)	Resistivity(ρ , $\times 10^{-4}\text{cm}$)	Concentration(N_b , $\times 10^{21}/\text{cm}^3$)	Mobility(μ , $\times 10^4/\text{Vs}$)
Au 50Å	2.97	3.36	-1.20	2.73
Au 100Å	5.17	1.93	-1.03	3.13
Au 150Å	10.2	0.98	-1.71	3.72
Au 200Å	51.1	0.20	-12.1	2.63

[78]

표 4

TMT 박막의 Figure of merit(ϕ_{TC})

샘플(TMT 총두께 1000Å, 하부 TiON 두께 500Å)	Å투과율(전체=1, 기판포함)	Figure of merit(ϕ_{TC} , $10^{-4}\Omega^{-1}$)
Au 50Å	0.69	7.27
Au 100Å	0.65	6.96
Au 150Å	0.58	4.40
Au 200Å	0.49	4.07

[79]

[80] 그 결과, 금(Au)의 두께가 두꺼워짐에 따라 자유전자의 절대량이 증가하면서 빛의 흡수량이 많아져 전체적인 투과율은 꾸준히 감소하는 한편, 전기전도도의 경우는 꾸준히 향상됨을 알 수 있었다. 이러한 결과를 통해, 금(Au)의 두께가 50Å인 경우 TMT 박막이 가장 좋은 투과성 전도 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다.

[81]

[82] <실시예 3>

[83] 본 발명자들은 50Å 두께를 갖는 금 일면에 50Å 두께를 갖는 질산화티타늄과, 타면에 900Å의 두께를 갖는 질산화티타늄을 각각 증착하여 투명전극을 제조하였다. 본 실시예에서 질산화티타늄층/금속층/질산화티타늄층 박막을 증착하는 과정은 상기 <제조예 1>과 동일하게 진행하였으며, 단지 각 층의 두께만 차이가 있다.

[84] 한편, UPS를 사용하여 질산화티타늄 900Å/금 50Å/질산화티타늄 50Å으로

구성된 TMT 박막의 일함수를 측정하였으며, 그 결과는 도 6에 나타내었다.

[85] 그 결과, 표면일함수가 약 4.4 eV에서 약 4.8 eV로 향상됨을 알 수 있었다(도 6 참조).

[86]

[87] 이상의 결과들을 종합해보면, 본 발명은 TMT 박막에서 내부금속층으로 50Å 두께의 금(Au), 은(Ag), 구리(Cu) 박막을 사용하였으며, 이 중에서 금(Au) 50Å 박막의 경우가 가장 우수한 투과성 전도박막 특성을 나타냄을 알 수 있었고, 금속층의 유무에 상관없이 질산화티타늄층(TiON)은 비정질로 형성됨을 알 수 있었다.

[88] 또한, 내부 금(Au) 박막의 두께가 증가할수록 TiON/Au/TiON 박막의 투과율은 감소하고, 전기전도도는 증가하였으며, 50 ~ 200Å 두께 범위에서 가장 우수한 투과성 전도박막 특성을 나타낸 박막은 50Å 두께의 금(Au) 박막임을 알 수 있었다.

[89] 본 발명에 따른 투과성 전도박막은 기존의 ITO를 사용함에 따른 산소 플라즈마 전처리 공정을 생략할 수 있어 열처리 없이 저온 저가형의 투명전극을 구현할 수 있으며, 우수한 전기전도도 및 가시광 투과율을 나타내고, 동시에 ITO와 유사한 일함수 4.8eV 값을 구현할 수 있다는 점에서 우수하다.

[90] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

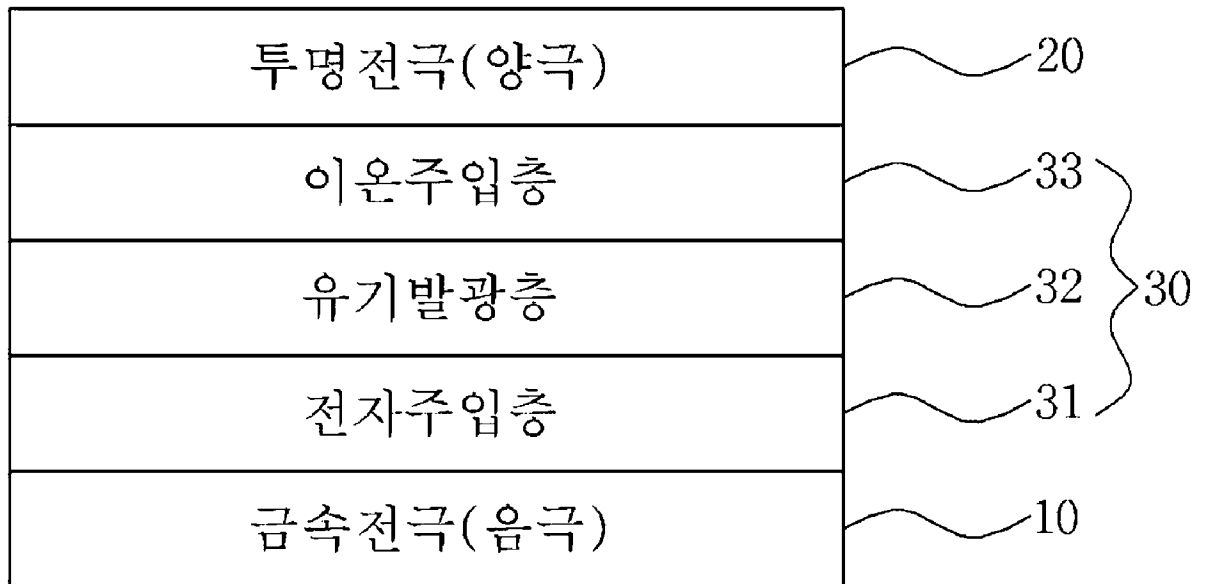
[91]

청구범위

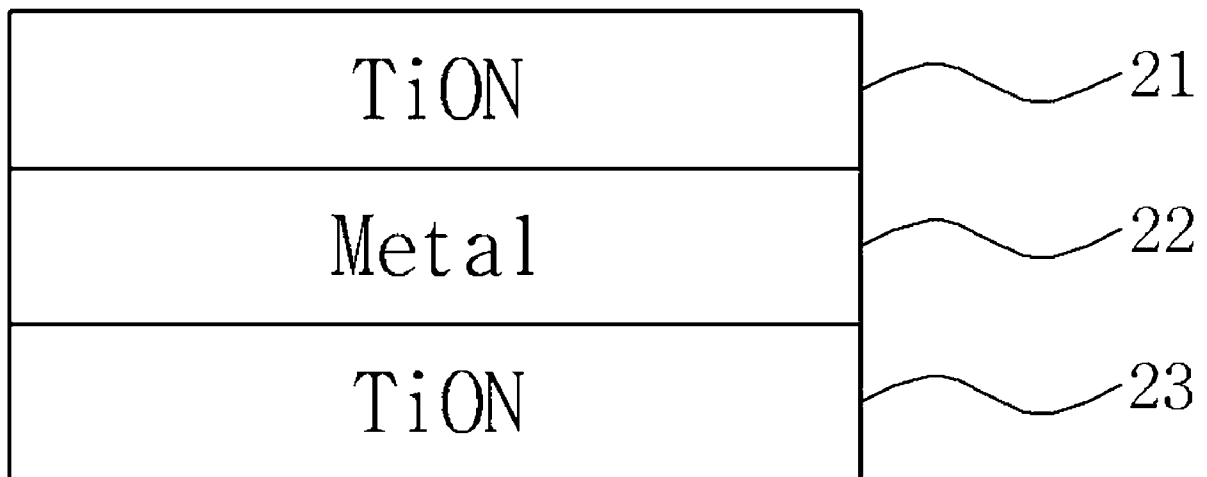
- [청구항 1] 금속층; 및
상기 금속층의 양면에 증착된 질산화티타늄(TiON)층
을 포함하는 저온 저가형 투명전극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 금속층 및 질산화티타늄층은 진공증착법, 전자빔 증착법,
스퍼터링법, 반응성 마그네트론 스퍼터링법, 이온플레이팅법,
펄스레이저증착법 및 화학기상증착법으로 이루어진 군에서
선택된 어느 하나의 방법으로 증착되는 것을 특징으로 하는 저온
저가형 투명전극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 금속층은 은(Ag), 금(Au) 및 구리(Cu)로 이루어진 군에서
선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 저온 저가형 투명전극.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 금속층의 두께는 40 ~ 60Å인 것을 특징으로 하는 저온 저가형
투명전극.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 금속층의 일면에 증착되는 질산화티타늄층의 두께는 400 ~
500Å이고, 타면에 증착되는 질산화티타늄층의 두께는 450 ~
550Å인 것을 특징으로 하는 저온 저가형 투명전극.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 금속층의 일면에 증착되는 질산화티타늄층의 두께는 40 ~
60Å이고, 타면에 증착되는 질산화티타늄층의 두께는 850 ~
950Å인 것을 특징으로 하는 저온 저가형 투명전극.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 투명전극의 가시광 투과율은 70 ~ 80%인 것을 특징으로 하는
저온 저가형 투명전극.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 투명전극의 일함수는 4.5 ~ 5.0 eV인 것을 특징으로 하는 저온
저가형 투명전극.
- [청구항 9] 제1 질산화티타늄(TiON) 박막을 형성하는 단계;
상기 질산화티타늄 박막 상에 은(Ag), 금(Au) 및 구리(Cu)로
이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 금속층을 형성하는 단계; 및
상기 금속층 상에 제2 질산화티타늄(TiON) 박막을 증착하는 단계
를 포함하는 저온 저가형 투명전극의 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 금속층 및 질산화티타늄층은 진공증착법, 전자빔 증착법,

스퍼터링법, 반응성 마그네트론 스퍼터링법, 이온플레이팅법, 펄스레이저증착법 및 화학기상증착법으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 방법으로 증착되는 것을 특징으로 하는 저온 저가형 투명전극의 제조방법.

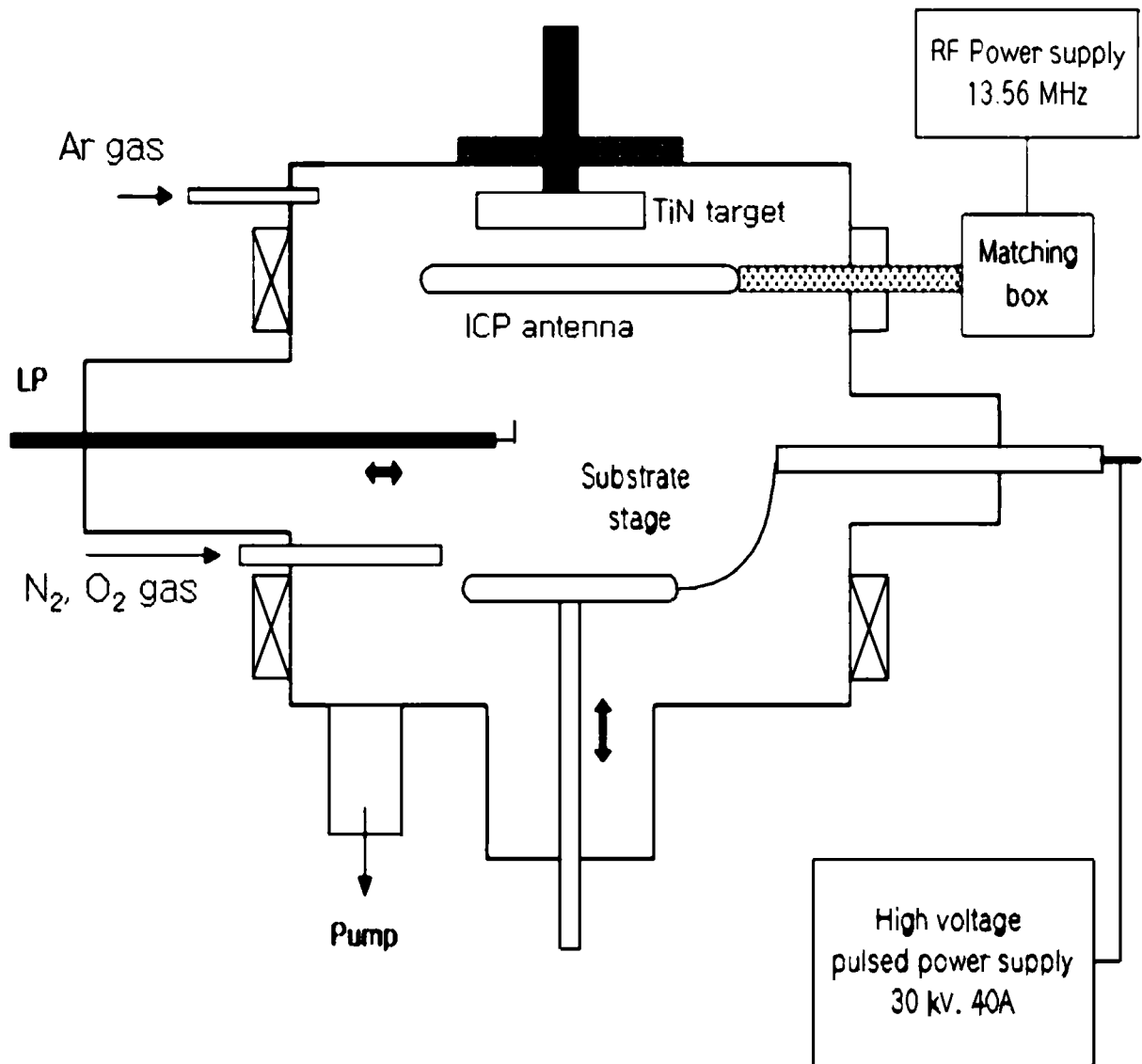
[Fig. 1]



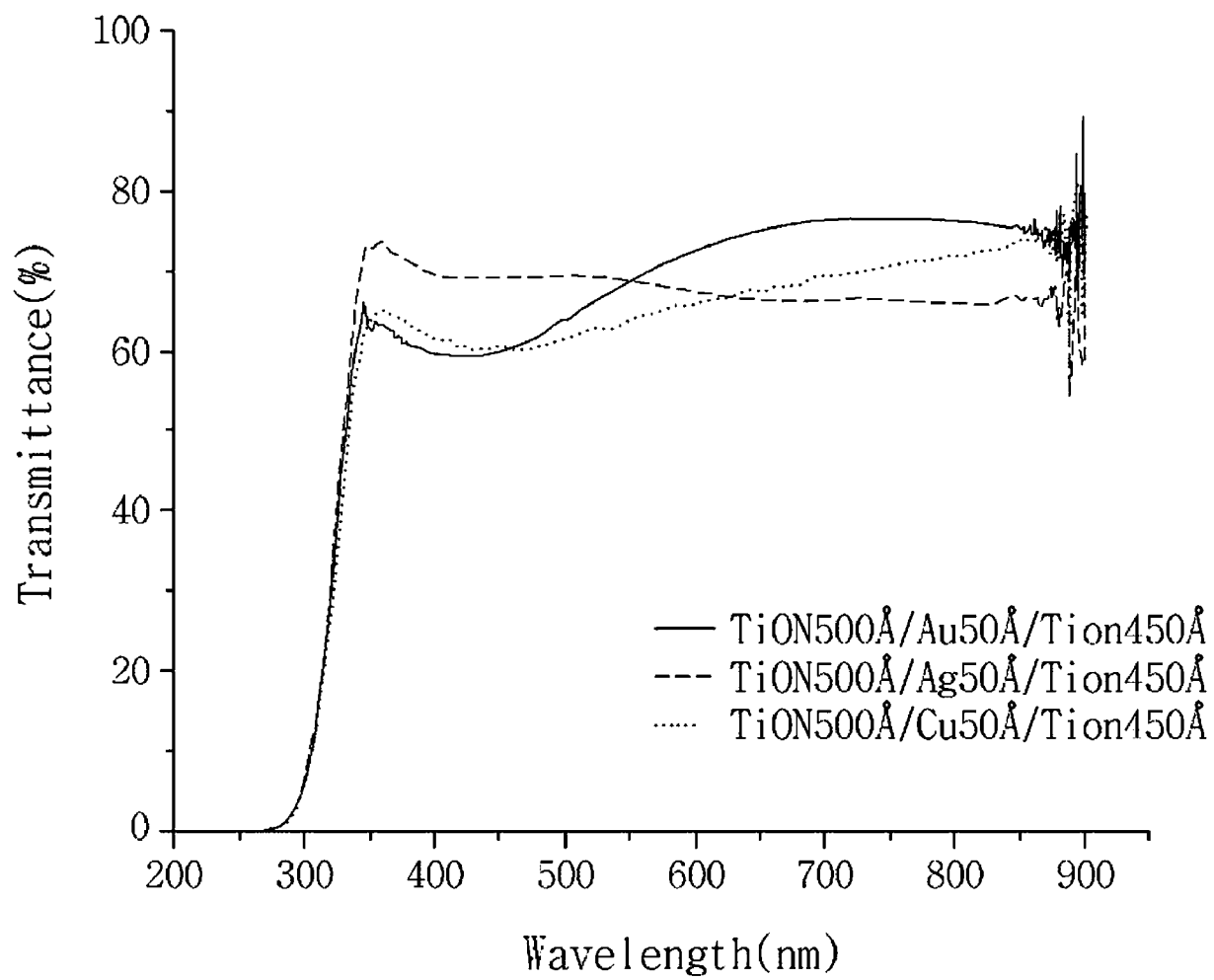
[Fig. 2]



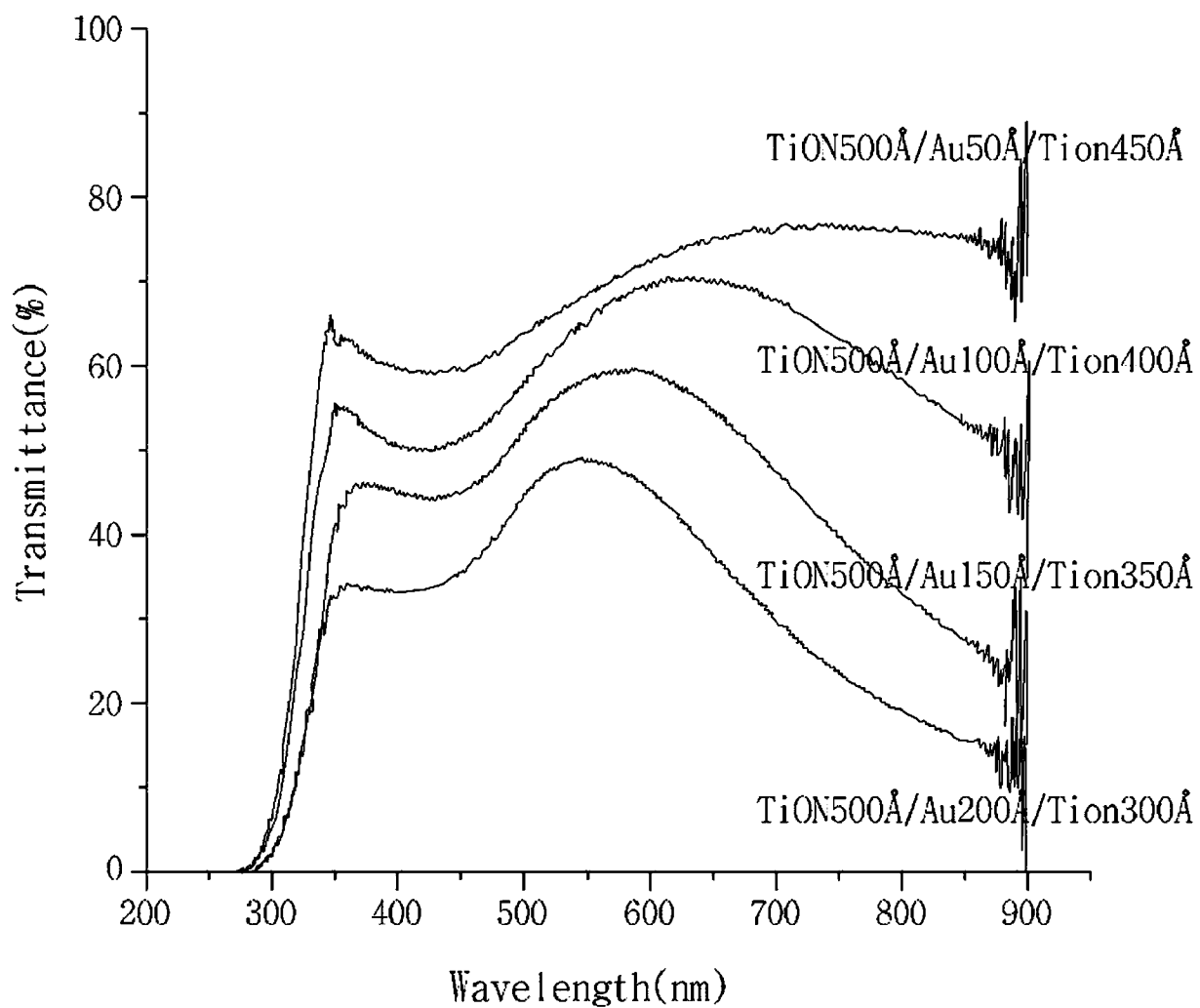
[Fig. 3]



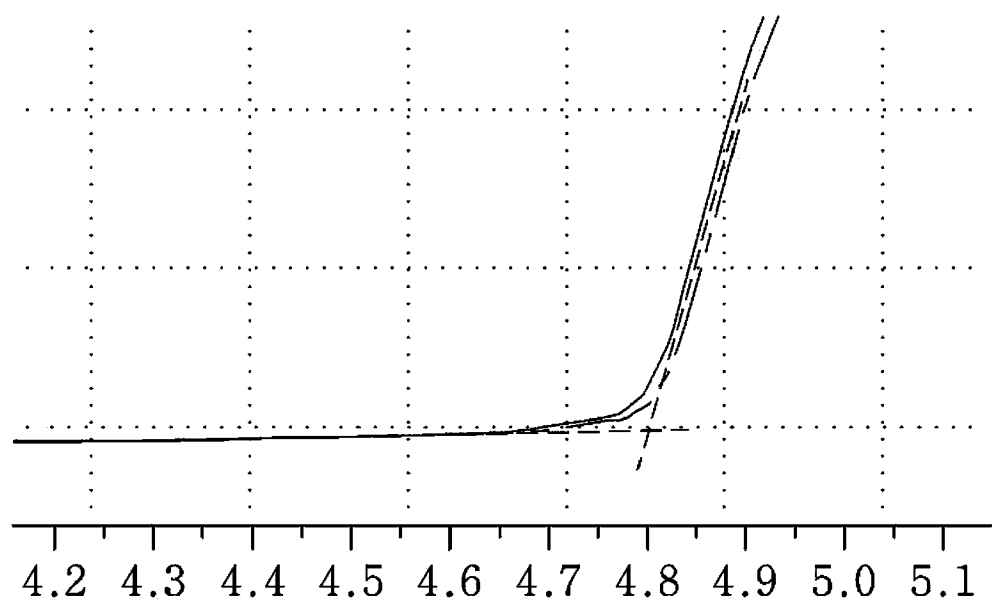
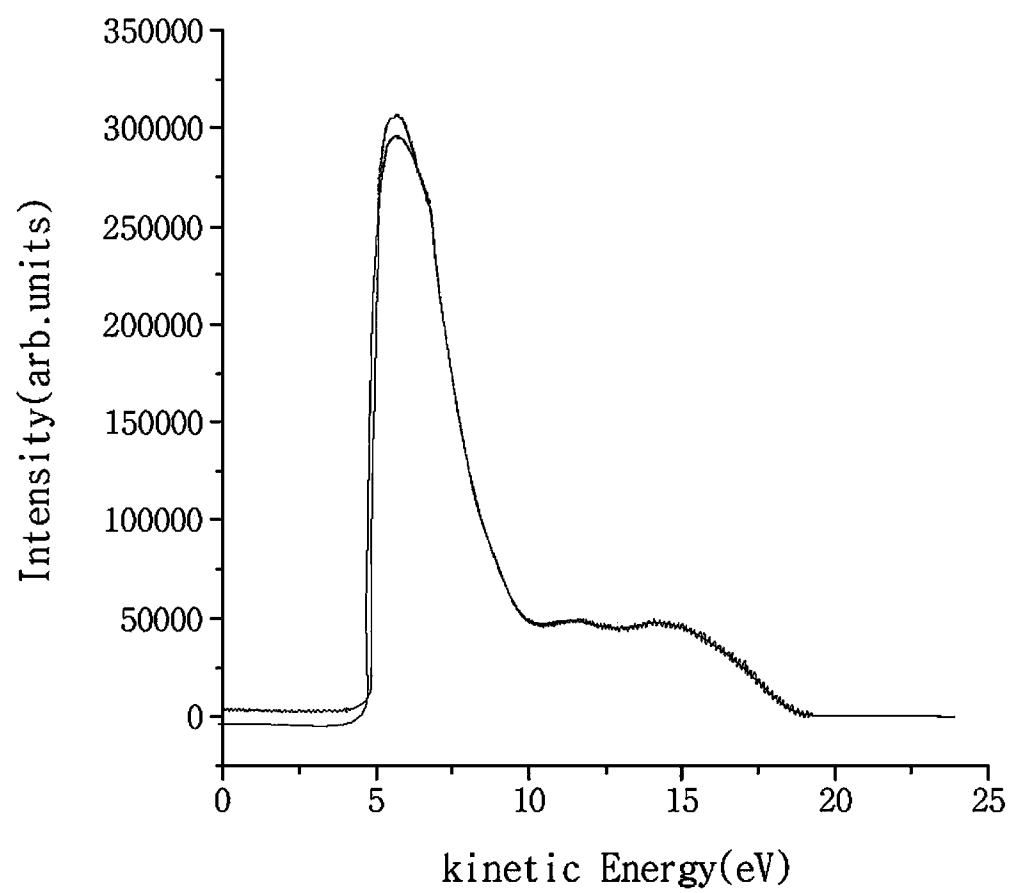
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



TiON900Å/Au50Å/TiON50Å 박막의 일함수

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2010/002824**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H05B 33/26(2006.01)i, H05B 33/10(2006.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B 33/26; B32B 9/00; H01L 21/20; G02F 1/136; B32B 15/04; G02F 1/1343; H01L 27/04; H01L 21/3205

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: transparent, electrode, metal, conductive layer, titanium, (Oxynitride, oxynitride layer, oxynitride layer)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 09-123337 A (TOPPAN PRINTING CO LTD.) 13 May 1997 See claims 1-13, paragraphs [0021]-[0022], [0030], [0097], [figure 1].	1-10
Y	JP 08-111123 A (ASAHI GLASS CO LTD.) 30 April 1996 See claims 8-10, paragraphs [0041]-[0043], [0046].	1-10
Y	US 5750267 A1 (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.) 12 May 1998 See column 12.	1-10
A	US 5736267 A1 (ASAHI GLASS CO LTD.) 07 April 1998 See columns 4-5, figure 1.	1-10
A	KR 10-2005-0035618 A (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) 19 April 2005 See the entire specification.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 MARCH 2011 (28.03.2011)

Date of mailing of the international search report

28 MARCH 2011 (28.03.2011)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2010/002824

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 09-123337 A	13.05.1997	EP 0733931 A2	25.09.1996
		EP 0733931 A3	13.08.1997
		EP 0733931 B1	27.08.2003
		JP 02-985763 B2	01.10.1999
		JP 03-191704 B2	25.05.2001
		JP 03-427648 B2	16.05.2003
		JP 09-183181 A	15.07.1997
		JP 09-230806 A	05.09.1997
		JP 2003-154598 A	27.05.2003
		JP 2985763 B2	06.12.1999
		KR 10-0411959 B1	30.03.2004
		TW 496985 A	01.08.2002
		US 05667853A A	16.09.1997
JP 08-111123 A	30.04.1996	NONE	
US 5750267 A1	12.05.1998	NONE	
US 5736267 A1	07.04.1998	NONE	
KR 10-2005-0035618 A	19.04.2005	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>H05B 33/26(2006.01)i, H05B 33/10(2006.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H05B 33/26; B32B 9/00; H01L 21/20; G02F 1/136; B32B 15/04; G02F 1/1343; H01L 27/04; H01L 21/3205 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 투명, 전극, 금속, 도전막, 티타늄, (Oxynitride, 산질화막, 질산화막)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 09-123337 A (TOPPAN PRINTING CO LTD.) 1997.05.13 청구범위 1-13, 문단 [0021]-[0022], [0030],[0097], [도 1] 참조.	1-10
Y	JP 08-111123 A (ASAHI GLASS CO LTD.) 1996.04.30 청구항 8-10, 문단 [0041]-[0043], [0046] 참조.	1-10
Y	US 5750267 A1 (Mitai Toatsu Chemicals, Inc.) 1998.05.12 컬럼 12 참조.	1-10
A	US 5736267 A1 (ASAHI GLASS CO LTD.)) 1998.04.07 컬럼 4-5, 도면 1 참조.	1-10
A	KR 10-2005-0035618 A (전자부품연구원) 2005.04.19 명세서 전체 참조.	1-10
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2011년 03월 28일 (28.03.2011)		국제조사보고서 발송일 2011년 03월 28일 (28.03.2011)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 선사로 139, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 추장희 전화번호 82-42-481-8175

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 09-123337 A	1997.05.13	EP 0733931 A2 EP 0733931 A3 EP 0733931 B1 JP 02-985763 B2 JP 03-191704 B2 JP 03-427648 B2 JP 09-183181 A JP 09-230806 A JP 2003-154598 A JP 2985763 B2 KR 10-0411959 B1 TW 496985 A US 05667853A A	1996.09.25 1997.08.13 2003.08.27 1999.10.01 2001.05.25 2003.05.16 1997.07.15 1997.09.05 2003.05.27 1999.12.06 2004.03.30 2002.08.01 1997.09.16
JP 08-111123 A	1996.04.30	없음	
US 5750267 A1	1998.05.12	없음	
US 5736267 A1	1998.04.07	없음	
KR 10-2005-0035618 A	2005.04.19	없음	