



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0095114
(43) 공개일자 2011년08월24일

(51) Int. Cl.

C23C 14/08 (2006.01) *C23C 14/34* (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01) *H05B 33/22* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0100054

(22) 출원일자 2010년10월13일

심사청구일자 2010년10월13일

(30) 우선권주장

1020100013850 2010년02월16일 대한민국(KR)

(71) 출원인

조선대학교산학협력단

광주광역시 동구 서석동 375 조선대학교 내

(72) 발명자

오용택

전라남도 순천시 덕암동 277-42

신동찬

광주광역시 남구 봉선동 무등파크맨션 302동 701호

(74) 대리인

박재홍

전체 청구항 수 : 총 8 항

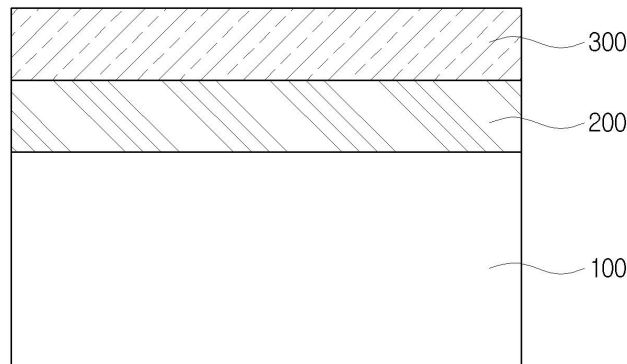
(54) 경사기능 투명전도성 산화막 및 그 제조방법, 경사기능 투명전도성 산화막을 이용한 유기발광다이오드용 양극 및 태양전지용 윈도우층

(57) 요약

본 발명은 경사기능 투명전도성 산화막, 유기발광다이오드용 양극 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명에 의한 투명전도성 산화막은 산화아연(ZnO)을 기반으로하며, 여기에 두께 방향으로의 농도구배를 갖는 갈륨산화물(Ga_2O_3)이 증착되어, 바람직하게는 유기발광다이오드(OLED)의 양극에 적용될 수 있다.

본 발명에 따르면, 종래의 투명전도성 산화막(TCO)으로 사용되고 있는 ITO에 비하여 재료비가 저렴하며, 불순물 도핑된 ZnO계 TCO에 비하여 공정을 단순화시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면 OLED 등의 평판 디스플레이 및 태양전지, 바람직하게는 OLED 소자의 양극에 포함되는 전극으로 사용할 경우, 높은 광투과율과 낮은 저항, 높은 일함수 값 등으로 인하여 양극과 정공이송층(hole transport layer) 간의 주입장벽을 낮추어, 소자의 효율향상과 수명연장이 달성된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

투명기관상에 형성된 투명전도성 산화막에 있어서,

상기 투명기관상에 증착된 ZnO 박막; 및

상기 ZnO 박막 상에 ZnO 및 Ga_2O_3 가 동시 증착되어 이루어진 경사기능 박막을 포함하며,

상기 경사기능 박막 내의 Ga_2O_3 는 두께 방향으로 농도 구배를 갖는 것을 특징으로 하는 경사기능 투명전도성 산화막.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 경사기능 박막은, 전체 투명전도성 산화막의 두께에 대하여 표면으로부터 10 내지 40%의 두께 비율로 포함되는 것을 특징으로 하는 경사기능 투명전도성 산화막.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 투명전도성 산화막의 두께는 50 내지 400nm인 것을 특징으로 하는 경사기능 투명전도성 산화막.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 투명전도성 산화막은 육방정계 우르투이트(hexagonal wurtizite) 결정구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 경사기능 투명전도성 산화막.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항의 경사기능 투명전도성 산화막을 포함하는 유기발광다이오드(OLED)용 양극.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항의 경사기능 투명전도성 산화막을 포함하는 태양전지용 윈도우층.

청구항 7

투명기관상에 ZnO 박막을 증착하는 단계; 및

상기 ZnO 박막 상에 ZnO 및 Ga_2O_3 를 동시에 증착하는 단계를 포함하되,

상기 Ga₂O₃의 증착시 출력을 변화시키며 증착하는 것을 특징으로 하는 경사기능 투명전도성 산화막의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 ZnO 박막 및 ZnO-Ga₂O₃혼합 박막의 증착은 마그네트론 스퍼터링 방법을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 경사기능 투명전도성 산화막의 제조방법.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 경사기능 투명전도성 산화막 및 그 제조방법 그리고 경사기능 투명전도성 산화막을 이용한 유기발광 다이오드용 양극 및 태양전지용 윈도우층에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 낮은 저항과 높은 광투과 특성을 지니며, 일함수의 조절이 가능하여, 바람직하게는 유기발광다이오드(OLED)의 양극(anode) 및 태양전지의 윈도우층(window layer)에 적용될 수 있는 투명전도성 산화막(TCO) 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 투명전도성 산화물(Transparent conducting oxides, TCO)은 가시광영역의 빛을 투과하면서도 전기전도성을 가지는 기능성 박막으로서, 평판디스플레이, 터치패널, 태양전지 등의 전극기관으로 널리 이용되고 있다.
- [0003] TCO 물질은 가시광선 영역의 빛을 투과시키면서, 동시에 높은 전도성을 갖도록 재료를 설계하는 것이 핵심이다. 가시광선 영역(400 nm ~ 700 nm 파장)에서 투명하기 위해서는 전자 에너지 밴드 갭(electronic energy band-gap)이 400 nm 파장의 전자기파 에너지인 3.1 eV 이상 되어야 한다.
- [0004] 이러한 특성을 만족시키는 산화물 반도체들은 ZnO (3.3 eV), In₂O₃ (3.7 eV), MgO (3.6 eV), SnO₂ (3.6 eV)가 대표적이다. 일반적으로, TCO는 가시광 영역에서 80 %이상의 광투과율을 가지며, 전기적 특성으로서, 고유저항(resistivity)이 약 10⁻⁴ Ωcm 이하의 값을 갖는다.
- [0005] 이러한 TCO에 사용되는 물질을 찾아내기 위하여, 지금까지 여러 가지 물질에 도핑(doping), 합금(alloying) 등을 수행하는 방식의 연구가 주로 진행되어 왔다. 특히, In₂O₃의 경우 SnO₂나 ZnO보다 낮은 고유저항값을 나타내는 것을 볼 수 있는데, 이러한 이유로 가장 먼저 상용화되었고, 현재까지도 쓰이고 있는 것이 ITO(Sn doped In₂O₃)이다.
- [0006] ITO는 현재, LED, LCD, PDP 등의 디스플레이용 전극과, 태양전지 등에 적용되고 있는 물질로서, 일반적으로 10⁻⁴ Ωcm 정도, 실험실 수준에서는 10⁻⁵ Ωcm 정도로서 금속에 가까운 수준의 낮은 고유저항값을 갖는다.
- [0007] 그러나, 이러한 ITO는 In이 희귀원소로서 가격이 비싸다는 단점이 있으며, 평판 디스플레이 제조공정에서 흔하게 사용하는 수소 플라즈마에 노출되면 In이나 Sn이 환원되어 전기적 광학적 특성이 저하되는 단점이 있다. 따라서, ITO 이외의 다른 물질을 사용한 TCO개발이 현재 중요한 이슈가 되고 있다.
- [0008] 이 중에서도, 산화아연(ZnO)계 박막은 적외선 및 가시광선 영역에서의 전기전도성이 우수하고, 플라즈마에 대한 내구성이 우수하며, 낮은 온도에서의 공정이 가능하며, 원료가격이 저렴하여 ITO 투명전도성 박막을 대체할 수 있는 물질로서 각광을 받고 있다.
- [0009] 다만, 불순물이 첨가되지 않은 ZnO는 대기 중에 장시간 노출되었을 경우, 산소의 영향으로 Zn와 O의 정량비가 변함에 따라 전기적 성질의 변화가 발생하고, 고온 분위기에서 안정하지 못한 단점이 있었기에, Al, In, Ga, B, P 등의 불순물을 첨가해 전기전도도를 높이고 대기 중에서도 안정한 ZnO에 개발하기 위한 연구가 진행되어 왔으며, 현재 안정된 전기적 성질을 가진 ZnO TCO에 관한 상당한 연구 결과들이 보고되고 있다(T. Minami, "Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes," *Semicond. Sci. Technol.*, 20:S35-S44 (2005); G. S. Heo, S. J Hong, J. W. Park, I.H. Lee, B. H. Choi, J.H. Lee, S. Y, D. C. Shin

"Decrease in Work Function of Boron Ion-Implanted ZnO Thin Films" *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, (2007) 4021 등).

- [0010] 예를 들어, 최근에는 ZnO와 AZO(Aluminium doped Zinc Oxide)에 B, P ion을 이온주입 하여 일함수를 조절하는 연구가 보고되고 있다. 특히, 위의 연구 중 AZO에 B ion을 이온주입 하였을 때, 일함수가 0.32 eV 증가함을 입증한 문헌이 제시되었다(S. J. Hong, G. S. Heo, J. W. Park, I.H. Lee, B. H. Choi, J.H. Lee, S. Y, D. C. Shin "Work Function Increase of Al-doped ZnO Thin Films by B⁺ Ion Implantation" *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7, (2007) 4077).
- [0011] 하지만 주입된 B⁺이온은 양전하(positive charge)를 띄기 때문에, 음전하를 띄는 산소 공격자(oxygen vacancy)를 채워 도너 사이트(donor site)를 상쇄시킴으로써, 주입 전과 비교하여 면저항은 증가하였고, Al³⁺(0.51Å), Zn²⁺(0.72Å), O²⁻(1.32Å)에 비해 상대적으로 이온 반경이 작은 B⁺(0.23Å)이온의 격자간 침입으로 격자 산란이 증가하여 투과도가 감소하는 경향을 보였다. 또한, 이러한 이온주입법에 따르면, 고가의 공정비용과 독성가스를 사용하는 등의 문제점이 있다.
- [0012] 또한, 대한민국 등록특허 제733915호에서는 고분자 재료기판 위에 ZnO 완충층을 증착하고, 그 위에 Ga 도핑된 ZnO 박막을 포함하는 TCO 박막 및 박막의 증착방법으로서 마그네트론 스퍼터링법을 사용한 기술이 제시되었다. 그러나, 이러한 방법에 따르면, 결국에는 Ga를 ZnO에 도핑하기 위한 도핑법으로서 이온주입법 등이 별도로 수행되어야 한다는 점에 있어서, 고가의 장비와 환경에 문제를 안고 있다.
- [0013] 따라서, 필연적으로 상술한 문제점을 갖는 불순물 도핑을 배제한, ZnO 및 기타 화합물로 이루어진 박막의 제조 기술이 요구되고 있는 실정이다.
- [0014] 한편, 평판 디스플레이 중에서도, 최근에는 유기발광다이오드(OLED)에 대한 관심이 높아지고 있는데, 이는 백라이트가 필요한 LCD와 달리, 자체적으로 발광하기 때문에, 보다 얇은 패널 제작이 가능하여 초박형 디자인이 가능하고, 각 화소가 빛이 필요할 때만 점등되기 때문에, 항상 백라이트 빛을 비추어야만 하는 LED와 달리 초저전력(2~10 V)에서도 동작할 수 있어 초저전력 설계를 할 수 있는 등, 여러 가지 장점을 두루 갖추었기 때문이다.
- [0015] 이러한 OLED 소자의 효율개선을 위해서는 전자와 정공의 재결합 비율을 높여야 하며, 이를 위해서는 정공의 주입장벽을 낮추어야 하기 때문에, TCO의 일함수 조절이 필수적으로 요구된다. 이처럼 정공의 주입장벽을 낮춤으로써 OLED 소자의 근본적인 문제인 열 발생을 낮추어 소자의 수명을 연장시킬 수 있다. 따라서, 일함수 조절이 가능한 TCO 물질을 찾아내야 할 필요성이 있다.
- [0016] 한편, 태양 전지는 N형 반도체와 P형 반도체로 이루어진 PN 접합 구조를 가지고 있는 구조로서, 외부에서 들어온 빛에 의해 태양 전지의 반도체 내부에서 전자와 정공의 쌍이 생성되고, 이러한 전자와 정공의 쌍이 반도체 내부를 자유로이 이동하다가 PN 접합에 의해 생긴 전계에 들어오게 되면 전자(-)는 N형 반도체로 이동하고 정공(+)은 P형 반도체에 이동함으로써, P형 반도체와 N형 반도체 표면에 전극이 형성되고 전자를 외부 회로로 연결하면 태양 전지로서 작용하게 된다.
- [0017] 이러한 태양 전지는 그 재료에 따라 결정질 실리콘, 비결정질 실리콘 및 화합물 반도체 등으로 분류될 수 있다.
- [0018] 상기 결정질 실리콘 태양 전지는 높은 에너지 변환 효율을 얻을 수 있으나, 200μm 내외의 실리콘 기판으로 인해 생산 단가를 감소시키는데 한계가 있고, 특히 실리콘 원소재의 공급 불안 또한 문제점으로 지적되고 있다.
- [0019] 이에, 결정질 실리콘 태양 전지 대신 유리 등의 저가의 기판을 사용하고, 5μm 내외의 얇은 층만으로도 태양 전지를 제조할 수 있는 박막 태양 전지로서의 화합물 반도체 태양 전지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 특히 CIS (구리, 인듐, 셀레늄) 박막 태양 전지의 경우, 생산 단가가 저렴하고 비실리콘 태양 전지 중 가장 높은 에너지 변환 효율로 인하여 관련 연구가 가장 활발히 이루어지고 있다.
- [0020] 상기 CIS 태양 전지는 광흡수 계수가 높고 화학적으로 안정하여 다른 박막 태양 전지에 비해 안정성 및 효율의 면에서 매우 우수하다.
- [0021] 이러한 CIS 태양 전지의 구조는 일반적으로 기판, 배면 전극, 광흡수층, 버퍼층, 윈도우층 등을 포함하여 이루어진다. 이때, 윈도우층은 N형 반도체로서 P형 반도체와 함께 PN 접합을 이룰 뿐 아니라 태양 전지의 전면에 형성되어 투명 전극(투명 전도성 산화막)으로서 기능을 하기 때문에 광투과율이 높아야 하고 전기전도성이 좋아야

한다. 또한, 태양 전지의 효율 개선을 위해서는 윈도우층의 중간 접촉 저항을 낮추어야 하고, 윈도우층의 일함수 및 밴드갭 조절이 필수적으로 요구된다.

[0022] 따라서, 일함수 및 밴드갭 조절이 가능한 투명 전도성 산화막 물질을 찾아내고, 이를 CIS 태양 전지의 윈도우층에 적용하여 높은 광투과율, 낮은 저항, 일함수 및 밴드갭 조절이 가능한 태양 전지를 제조할 필요성이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0023] 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은, 별도의 불순물 도핑공정을 수행하지 않고도, 간단하고 경제적인 스퍼터링 증착 방법에 의하여 광학적 특성이 뛰어난 ZnO 기반 TCO 박막 및 그 제조방법을 제공함에 있다.

[0024] 또한, 본 발명은, OLED 등의 디스플레이 소자에 사용되는 전극 및 태양전지에 사용되는 전극에 있어서, 정공의 주입장벽을 낮추어 일함수 조절이 가능하고, 중간 저항을 낮출 수 있도록 일함수 조절이 가능하며, 전기적 신뢰성과 화학적 안정성을 갖는 경사기능 투명전도성 산화막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0025] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에 의한 경사기능 투명전도성 산화막은, 도 1에 나타난 바와 같이, 투명기관(100)상에 증착된 ZnO 박막(200) 및 상기 ZnO 박막 상에 ZnO 및 Ga₂O₃가 동시 증착되어 이루어진 경사기능 박막(300)을 포함하며, 상기 경사기능 박막(200) 내의 Ga₂O₃는 두께 방향으로 농도 구배를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0026] 이처럼 본 발명에 의한 경사기능 투명전도성 산화막은, ZnO 박막(200) 및 ZnO-Ga₂O₃ 경사기능 박막(300)을 포함함으로써, 별도의 불순물 도핑이 필요 없이, 갈륨 산화물(Ga₂O₃)을 혼합한 ZnO 기반의 투명전도성 산화막을 얻을 수 있다. 즉, 이로 인해 이온 주입법 등의 도핑 공정 없이도 광학적, 전기적 특성이 우수한 투명전도성 산화막을 간단한 공정으로 제조할 수 있다.

[0027] 여기서, 본 발명에서 사용되는 상기 투명기관(100)으로는 글라스뿐 아니라, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리프로필렌아디페이트(PPA), 폴리이소시아네이트(PI) 등 여하한 공지의 투명수지로 이루어진 기관이 제한 없이 적용될 수 있다.

[0028] 본 발명에서 제1층으로 증착되는 ZnO 박막(200)은, 적외선 및 가시광선 영역에서의 전기전도성이 우수하고, 플라즈마에 대한 내구성이 우수하며, 낮은 온도에서의 공정이 가능한 ZnO의 특성을 그대로 살리기 위하여 다른 혼합층 없이 적용된다. 다만, 대기에 노출되었을 경우에는 산소에 의한 Zn과 O의 정량비 변화에 따른 전기적 성질 변화가 초래될 수 있으므로, 대기와 접촉되는 표면부에는 경사기능 박막(300)을 도입하였다.

[0029] 본 발명에 있어서, 상기 경사기능 박막(Functionally Graded thin film, 이하, 'FGTF'라 칭함)(300)이란, 특정한 기능성 박막을 두께 방향으로 농도 구배를 부여하여, 주된 박막 구성(본 발명에서는 ZnO)과 함께 조합될 경우, 얻어지는 투명전도성 산화막(TCO)에 대하여 원하는 특성을 부여하는 박막을 의미한다.

[0030] 본 발명에서는 순수한 ZnO 박막의 단점으로 지목되는 산소에 의한 Zn과 O의 정량비 변화에 따른 전기적 성질 변화 및 고온 분위기에서의 불안정성을 극복하기 위하여, 갈륨 산화물(Ga₂O₃)을 동시 증착하되, 이를 ZnO와 함께 경사기능 박막의 형태로 제조하였고, 이에 따라 투과율이 향상되고, 낮은 저항과 높은 일함수 특성을 갖게 되어, 특히 OLED 등의 양극으로 사용될 경우, 상기 양극과 정공이송층(hole transport layer) 사이의 주입장벽이 낮추어진 투명전도성 산화막을 얻을 수 있음을 확인하였다.

[0031] 또한, 순수한 ZnO 박막의 단점으로 지목되는 산소에 의한 Zn과 O의 정량비 변화에 따른 전기적 성질 변화 및 고온 분위기에서의 불안정성을 극복하기 위하여, 갈륨 산화물(Ga₂O₃)을 동시 증착하되, 이를 ZnO와 함께 경사기능 박막의 형태로 제조함으로써, 낮은 저항과 일함수를 조절할 수 있는 장점을 가질 수 있고, 결과적으로 저항과

일함수 조절을 통하여 태양전지의 윈도우층으로 사용할 때 효율을 증가시킬 수 있다.

- [0032] 여기서, 상기 투명전도성 산화막 전체에 대한 경사기능 박막(300)의 함량비는 표면(기판과 접하는 반대방향)으로부터 두께 방향으로 약 10 내지 40%, 바람직하게는 14 내지 30%의 두께 비율을 이룰 때에 가장 우수한 광학적 특성을 나타내었다.
- [0033] 여기서, 상기 투명전도성 산화막의 두께는 50 내지 400nm, 바람직하게는 60 내지 300nm으로 형성되는 것이 바람직하며, 따라서 경사기능 박막(300)은 약 6 내지 160nm로 형성되는 것이 바람직하다.
- [0034] 또한, 본 발명에 의한 투명전도성 산화막은 육방정계 우르투이트(hexagonal wurtizite) 결정구조를 포함하며, 이는 ZnO 박막(200) 및 ZnO-Ga₂O₃ 경사기능 박막(300)이 모두 이에 해당됨으로써, 양자가 동일한 구조를 가져 결합성이 우수하다.
- [0035] 다음으로, 본 발명에 의한 투명전도성 산화막이 OLED의 양극으로 적용되는 경우의 메카니즘에 대하여 살펴보기로 한다. 도 2는 본 발명에 의한 투명전도성 산화막이 양극(TCO)으로 적용된 OLED의 단면도이며, 도 3은 OLED의 밴드 다이어그램(band diagram)을 나타낸 개략도이다.
- [0036] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 의한 투명전도성 산화막이 적용된 OLED는, 일반적 형태 중에서 최하부로부터 기판(10), 양극(Anode, 20), 정공수송층(HTL, 30), 발광층(EML 40), 전자수송층(ETL, 50), 음극(Cathode, 60)을 포함하여 이루어지며, 양극(20)과 정공수송층(30) 사이에는 정공주입층(HIL)이, 음극(60)과 전자수송층(50) 사이에는 전자주입층(EIL)이 각각 더 포함될 수 있다. 여기서, 본 발명에 의한 투명전도성 산화막은 양극(20)으로서 적용된다. 후술하는 바와 같이, 양극(20)의 경우에는 일함수 값이 커져야 하기 때문이다.
- [0037] 이와 같은 구조로 제작된 OLED 소자는 몇 개의 단계를 거쳐 발광을 일으킨다. 즉, 이러한 발광 메카니즘은, 캐리어(carrier)의 주입, 캐리어의 전달, 재결합, 발광 단계로 이루어진다. 양극에서는 정공(hole)이, 음극에서는 전자(electron)가 주입되며, 이들은 각각 유기물의 HOMO(Highest Occupied Molecular Obital)와 LUMO(Lowest Un-occupied Molecular Obital)로 이동되어 발광층인 유기물층에서 재결합되어 여기자를 생성하고 여기자는 바닥상태로 천이하면서 빛과 열을 방출하게 된다. 이러한 메카니즘을 고려하였을 때, 메카니즘을 향상시키기 위해서는 캐리어의 주입전달이 용이해야 하며 이를 위해서는 캐리어 주입에 대한 장벽이 작아야 한다.
- [0038] 구체적으로, 도 3에 나타난 바와 같이, 캐리어의 주입이 용이하게 하기 위해서는 양극과 음극에서 각각의 에너지 장벽(도면상의 ΔE_h 및 ΔE_e)을 넘어야 하므로, 유기물층과 전극(양극 및 음극) 간의 최적화된 밴드 다이어그램이 제공되어야 한다. 양극(20)의 경우, 유기물층의 HOMO 레벨과 맞추기 위하여 일함수(work function) 값이 클수록 유리하며, 음극(60)의 경우에는 유기물층의 LUMO 레벨과 맞추기 위하여 일함수 값이 작을수록 유리하다.
- [0039] 본 발명에 의한 경사기능 투명전도성 산화막은 바로 이 양극(20)에 적용되는 것으로서, 수차례의 실험결과 일함수가 큰 특성을 지닌다. 이는, 후술하는 바와 같이, 두께 방향으로 Ga₂O₃을 농도 구배시켜 증착하는 경우, 페르미 레벨(Fermi level)이 이에 따라 이동함에 따른 것으로 판단된다.
- [0040] 한편, 본 발명에 의한 경사기능 투명전도성 산화막은 태양전지의 윈도우층에 포함되는 전극으로 사용될 수 있다. 후술하는 바와 같이, 경사기능 투명전도성 산화막은 투명도와 낮은 저항 외에도 밴드갭과 일함수 조절이 가능하기 때문에, 고효율의 태양전지를 위한 윈도우층에 포함되는 전극으로 사용될 수 있다.
- [0041] 이와 같이, 본 발명에 따른 경사기능 투명전도성 산화막은 태양전지의 윈도우층에 포함되는 전극으로 사용될 수 있고, 이 경우 높은 광투과율과 낮은 저항, 일함수 조절 등으로 인하여 윈도우층과 N-type 흡수층 간의 주입장벽을 낮추어, 태양전지의 효율이 증대된다.
- [0042] 다음으로 본 발명에 의한 경사기능 투명전도성 산화막의 제조방법에 대하여 살펴보기로 한다.
- [0043] 본 발명에 의한 경사기능 투명전도성 산화막의 제조방법은, 투명기판상에 ZnO 박막을 증착하는 단계 및 상기 ZnO 박막 상에 ZnO 및 Ga₂O₃를 동시에 증착하는 단계를 포함하되, 상기 Ga₂O₃의 증착시 출력을 변화시키며 증착하는 것을 특징으로 한다. 즉, ZnO 및 Ga₂O₃를 예를 들어, 스퍼터링법에 의하여 동시 증착할 때에, ZnO 타겟에 대한 출력은 고정하고, Ga₂O₃ 타겟에 대한 출력은 변화시키면서 증착하여, 결과적으로 Ga₂O₃가 두께 방향으로 농도 구배를 갖도록 한다.

[0044] 여기서, 본 발명에 의한 경사기능 투명전도성 산화막을 증착하는 방법으로는 스퍼터링법(sputtering), 바람직하게는 마그네트론 스퍼터링법(magnetron sputtering), 특히 RF 마그네트론 스퍼터링법(RF magnetron sputtering)을 사용한다.

[0045] 이러한 RF 마그네트론 스퍼터링법은, 일반적으로 반도체를 적층할 때에 사용되는 증착 방법으로서, 스퍼터링 장비는 타겟 후방 또는 측면에 자석을 설치하여 반응실 내에서 방사를 일으키는 전자 및 타겟을 가열하여 전자를 제거하는 방식에 따른다. 상기 자석은 배회하는 전자를 포획하여 타겟 근처에 가두어 놓는다. 이때 이온 전류는 보통 다이오드 스퍼터 장치보다 열 배 정도 높기 때문에, 더 낮은 압력에서 더 빠르게 금속막을 증착할 수 있다.

발명의 효과

[0046] 본 발명에 따르면, 종래의 투명전도성 산화막(TCO)으로 사용되고 있는 ITO에 비하여 재료비가 저렴하며, 불순물 도핑된 ZnO계 TCO에 비하여 공정을 단순화시킬 수 있다.

[0047] 또한, 본 발명에 따르면 OLED 등의 평판 디스플레이 및 태양전지, 바람직하게는 OLED 소자의 양극에 포함되는 전극으로 사용할 경우, 높은 광투과율과 낮은 저항, 높은 일함수 값 등으로 인하여 양극과 정공이송층(hole transport layer) 간의 주입장벽을 낮추어, 소자의 효율향상과 수명연장이 달성된다.

[0048] 또한, 본 발명에 따르면, 경사기능 투명전도성 산화막은 각 종 태양전지의 윈도우층에 포함되는 전극으로 사용될 수 있고, 이 경우 높은 광투과율과 낮은 저항, 일함수 조절 등으로 인하여 윈도우층과 N-type 흡수층 간의 주입장벽을 낮추어 태양전지의 효율을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0049] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 의한 경사기능 투명전도성 산화막의 단면도
 도 2는 본 발명에 의한 투명전도성 산화막이 양극(TCO)으로 적용된 OLED의 단면도
 도 3은 도 2에 나타낸 OLED의 밴드 다이어그램(band diagram)을 나타낸 개략도
 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에서, RF 마그네트론 스퍼터링에 의하여 경사기능 투명전도성 산화막을 제조하는 방법을 나타낸 개략도
 도 5는 실시예 및 비교예로 인해 제조된 시편에 대한 XRD 측정결과
 도 6 및 도 7은 본 발명의 실시예로 인해 제조된 시편에 있어서, Ga의 비중을 확인하기 위한 SIMS 측정 결과를 나타낸 그래프
 도 8 및 도 9는 각각 실시예 및 비교예로 인해 제조된 시편의 비저항 측정결과 및 홀 이동도와 캐리어 농도를 나타낸 그래프
 도 10 내지 도 13은 각각 실시예 및 비교예로 인해 제조된 시편에 대한 투과도를 측정한 결과를 나타낸 그래프
 도 14는 비교예 및 실시예 시편에 대한 일함수 평가를 위하여 Kelvin probe system을 사용하여 측정한 결과 그래프

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 이하, 본 발명의 다양한 실시예를 제시하여 본 발명에 의한 경사기능 투명전도성 산화막의 제조방법 및 그로부터 제조된 경사기능 투명전도성 산화막(이하, '경사기능 박막 TCO'라 칭함)의 물성에 대하여 살펴보기로 한다.

[0051] 경사기능 박막 TCO의 증착장비

[0052] 경사기능 박막 TCO의 증착을 위해 사용된 장비는 조합 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템(Combinational RF magnetron sputtering system)이다. 타겟은 4개까지 장착이 가능하고, 한 번의 증착으로 각 타겟의 농도 비율이

다른 11개의 시편을 얻을 수 있다. 로터리 펌프(Rotary pump)를 사용하여 7.0×10^{-3} Torr의 저진공 상태를 만들고 크라이오 펌프(Cryo pump)로 5.0×10^{-7} Torr 이하의 고진공 상태를 만들었다. 장비에 사용되는 전원은 13.56 MHz의 주파수, 1500 W의 출력을 갖는 RF power supply (VM 1500 AW, dressler)를 사용했으며, 발생된 RF power를 효율적으로 인가하기 위해 matching network(1320 200V, CESAR™)를 이용하였다.

[0053] 증착방법

[0054] ZnO(99.99%, 고순도코리아)와 Ga₂O₃(99.99%, 고순도코리아)의 4 inch 타겟을 사용하였으며, coning 1737 glass 기판 위에 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 제조하였다. coning 1737 glass 기판은 아세톤, 에탄올, 탈이온수(deionized water)를 사용하여 초음파 세척하였고, 질소 환경(stream of nitrogen)에서 건조하였다. TCO의 증착조건은 공정압력을 0.14 pa로 하고, Ar gas를 20 sccm(standard cubic centimeters), 타겟과 기판과의 거리는 90mm로 하여 상온에서 증착하였다.

[0055] 이러한 경사기능 박막 TCO를 제조하기 위한 조건은 아래 표 1에 나타난 바와 같이, 비교예로서 순수한 ZnO만으로 이루어진 박막을 ZnO의 input power를 250 W로 고정하여 증착하고, 3개 타입의 실시예는, ZnO의 input power를 250 W로 고정하여 증착한 후, 그 위에 Ga₂O₃의 input power를 50 W, 75 W, 100 W로 조절하여 input power 250 W로 고정된 ZnO와 함께 동시 증착하였다.

표 1

[0056]

샘플 구분		순수 ZnO	A-타입	B-타입	C-타입
타겟		ZnO(99.99%)	ZnO(99.99%), Ga ₂ O ₃ (99.99%)		
input power	ZnO	250W	250W	250W	250W
	Ga ₂ O ₃	-	50, 75, 100, 75, 50W	50, 75, 100W	100, 75, 50W
구분		비교예 1-1 내지 1-11	실시예 1-1 내지 1-11	실시예 2-1 내지 2-11	실시예 3-1 내지 3-11

[0057] A-타입은 Ga₂O₃의 input power를 50 W, 75 W, 100 W, 75 W, 50 W 순서로 증착하여 농도구배 시켜 표면 쪽으로 증가하였다가 감소하는 방법으로 증착하였고, B-타입은 Ga₂O₃의 input power를 50 W, 75 W, 100 W 순서로 Ga₂O₃의 농도가 표면 쪽으로 증가하는 방법으로 증착하였고, B-타입과 반대로 C-타입은 Ga₂O₃의 input power를 100 W, 75 W, 50 W 순서로 Ga₂O₃의 농도가 표면 쪽으로 감소하는 방법으로 증착하였다.

[0058] 도 4에 나타난 바와 같이, ZnO 타겟과 Ga₂O₃ 타겟을 다른 건에 장착하여 증착을 수행하였으며, 비교예 및 실시예의 각각의 타입별로, 서로 다른 마스크를 사용하여, 농도 비율이 다른 11개(총 44개)의 시편을 얻을 수 있다.

[0059] 편의상, 비교예를 제외하고는, ZnO 타겟에 가까이 있는 'ZnO rich'로부터 1번(실시예 1-1, 2-1, 3-1)으로 명명하고 Ga₂O₃ 타겟에 가까이 있는 'Ga₂O₃ rich'를 11번(실시예 1-11, 2-11, 3-11)으로 명명하였다. 본 연구에서는 각 실시예 및 비교예 별로 중간 지점의 시편 3개(# 5, # 7, # 9), 총 12개를 선택하여 이들 시편의 특성을 조사하였다.

[0060] 경사기능 박막 TCO의 물성평가

[0061] 1. XRD 측정

[0062] 경사기능 박막 TCO의 구조분석을 위하여 X-선 회절 분석법을 진행하였다. 시료는 1010 mm로 하여 XRD (X' Pert pro MPD, PANalytical)를 사용하여 2θ 내지 70°로 분석하였다.

[0063]

[0064]

2. 깊이 프로파일(Depth profile) 측정

[0065]

경사기능 박막 TCO 내의 깊이에 따른 농도 변화를 측정하기 위해 SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry, CAMECA IMS-6f Magnetic sector SIMS) 장비를 사용하였다. 이온소스(Ion source)로는 산소를 사용하였으며 분석 조건을 [표 2]에 나타내었다.

표 2

[0066]

Gun	O_2^+
Impact energy	2 KeV
Current	70 nA
Raster size	$200 \mu m \times 200 \mu m$
Analysis area	$60 \mu m(\Phi)$
Detected ion	Ga^+, O^+, Zn^+

[0067]

3. Hall effect 측정

[0068]

박막 내의 비저항과 캐리어 농도, 홀 이동도를 측정하기 위해 Hall effect 측정장치(7707, Lake Shore)을 사용하였다. 박막의 크기는 10×10 mm의 정사각형 모양으로 준비하였으며 SEM으로 측정된 두께 값을 입력하고 옴 접촉(ohmic contact)을 위하여 시료 각각의 모서리에 In으로 솔더링(soldering)하고 In 와이어로 박막과 시료 홀더를 연결하였다. 1.0 mA의 전류를 흘려주고 5 KG에서 자기장을 인가하여 측정하였다. 또한 모든 측정은 상온에서 실시하였다.

[0069]

4. 광투과도 측정

[0070]

박막의 광학적 특성은 UV-Vis-NIR Spectrophotometer (Hitach, U-1400)를 이용하여 300 ~ 800 nm 영역에서 투과율을 측정하였다.

[0071]

5. 일함수 측정

[0072]

유기물층과 전극 간의 에너지 장벽과 관련된 일함수 변화는 Kelvin probe system(KT6500, McAllister Technical Services)로 측정하였다. 표준시료를 ITO로 하고, 외부 저항을 줄이기 위해 탐침과 시편 사이의 간격은 5nm 이하로 하였고, 상온에서 분석하였다.

[0073]

측정결과

[0074]

1. XRD 특성

[0075]

순수 ZnO(비교예)와 ZnO-Ga₂O₃ 경사기능 박막(실시예) 결정화를 관찰하기 위하여 XRD로 분석한 결과를 검토하였다. 도 5 (a)는 순수 ZnO의 박막에 대한 XRD 측정결과로서, ZnO 타겟으로부터 5번째 시편(비교예 1-5, Z 5)에서는 넓은 비정질상 및 ZnO 육방정계의 결정(hexagonal wurtzite) 상의 (002) 피크가 관찰되었으며, 비교예 1-7, 1-9의 시편으로 멀어질수록 (002) peak의 강도가 증가하였다. 또한, Ga₂O₃가 첨가된 도 5 (b)의 A-타입, (c)의 B-타입, (d)의 C-타입 FGTF 박막 역시 순수 ZnO와 같은 경향성을 나타내었다. 이로써, ZnO 타겟에서 멀어질수록 즉, 각각의 9번 시편 쪽에서 비정질 보다는 ZnO 결정상이 더욱 발달되는 것을 알 수 있다.

[0076]

2. 경사기능 박막 TCO의 깊이에 따른 농도변화

[0077]

순수 ZnO에 대응하여, 3가지 타입의 경사기능 박막의 깊이에 따른 Ga의 비중을 확인하기 위한 SIMS 측정한 결과를 검토하였다. 도 6에 나타낸 바와 같이, 실시예 1-7, 2-7 및 3-7 시편에서는 Ga₂O₃가 전체 약 400 nm 중 표면

으로부터 약 60 nm 증착되어 전체 박막 두께의 약 14 내지 16% 가 경사기능박막으로 제조되었고, 도 7에 나타낸 바와 같이, 실시예 1-9, 2-9 및 3-9 시편에서는, Ga_2O_3 의 두께가 전체 약 260 nm 중 표면으로부터 약 65 nm 증착되어 전체 박막 두께의 약 24 내지 26%가 경사기능 박막으로 제조된 것을 확인하였다. 이와 같이 ZnO 타겟으로 부터 멀어질수록 전체 박막두께는 감소하고 Ga_2O_3 의 증착량이 늘어남에 따라, 전체박막에서 경사기능박막이 차지하는 비율이 증가하는 것을 알 수 있다.

[0078] 3. 경사기능 박막 TCO의 Hall effect 특성

[0079] 전기적 특성을 평가하기 위하여 Hall effect measurement system로 각각의 타입 별로 측정한 결과를 검토하였다. 도 8은 비저항 측정결과를 나타낸 것으로서, 순수 ZnO 5번과 7번 시편(비교예 1-5 및 1-7)에서는 비저항 값이 각각 $8.36 \times 10^{-2} \Omega cm$ 와 $3.34 \times 10^{-2} \Omega cm$ 이었으나, 9번 시편(비교예 1-9)은 측정 장비의 한계를 초과하여 측정이 불가능하였다. 그러나 Ga_2O_3 로써 표면에 경사기능박막을 형성시킨 실시예 3가지 타입에서는 순수 ZnO와 달리, 9번 시편에서 A-타입(실시예 1-9)은 $2.02 \times 10^{-3} \Omega cm$, B-타입은 $2.55 \times 10^{-3} \Omega cm$, C-타입 은 $2.4 \times 10^{-3} \Omega cm$ 로서, 가장 낮은 비저항 값을 나타내었고, 그 중에서 실시예 1-9 시편에서 $2.02 \times 10^{-3} \Omega cm$ 로 가장 낮은 비저항 값을 나타내었다.

[0080] 도 9는 홀 이동도와 캐리어 농도를 나타낸 것으로서, 비교예 1-5, 1-7 시편은 각각 $10.28 cm^2 / V-s$, $7.89 cm^2 / V-s$ 의 홀 이동도와 $7.27 \times 10^{18} cm^{-3}$, $2.37 \times 10^{19} cm^{-3}$ 의 캐리어 농도 값을 나타내었으나, 비교예 1-9 시편의 비저항 값을 얻을 수 없어 홀 이동도와 캐리어 농도 값을 얻을 수 없었다.

[0081] Ga_2O_3 가 농도 구배로 첨가된 경사기능 박막 TCO는 Ga_2O_3 의 비율이 낮은 실시예 1-5 시편의 경우, $9.76 cm^2 / V-s$, 실시예 2-5 시편의 경우 $9.95 cm^2 / V-s$, 실시예 3-5 시편의 경우 $7.29 cm^2 / V-s$ 로 낮게 나타났으나, Ga_2O_3 의 비율이 높은 9번 시편으로 갈수록 실시예 1-9 시편은 $23.58 cm^2 / V-s$, 실시예 2-9 시편은 $25.07 cm^2 / V-s$, 실시예 3-9 시편은 $20.83 cm^2 / V-s$ 로 홀 이동도가 증가하였다.

[0082] 캐리어 농도 또한 5번 시편에서 실시예 1-5 시편은 $2.03 \times 10^{19} cm^{-3}$, 실시예 2-5 시편은 $1.54 \times 10^{19} cm^{-3}$, 실시예 3-5 시편은 $1.02 \times 10^{19} cm^{-3}$ 으로 낮게 나타났으며, 9번 시편에서는 실시예 1-9의 경우 $1.31 \times 10^{20} cm^{-3}$, 실시예 2-9의 경우 $9.76 \times 10^{19} cm^{-3}$, 실시예 3-9의 경우 $1.25 \times 10^{20} cm^{-3}$ 로 높게 나타났다.

[0083] 캐리어 농도증가는, Ga_2O_3 가 ZnO의 음성 도너(native donor)로서 작용하여 캐리어 농도와 관련이 있는 산소 공극자(oxygen vacancy)의 농도 변화에 의한 것으로 판단된다.

[0084] 4. 경사기능 박막 TCO의 광학적 특성

[0085] 도 10 내지 도 13은 각각 순수 ZnO 와 3가지 타입의 실시예 시편에 대한 광학적 특성을 평가하기 위하여 투과도를 측정한 결과이다. 순수 ZnO와 3가지 타입의 경사기능 박막 TCO 모두 평균 80 % 이상의 광투과율을 나타내었다.

[0086] 도 10에 나타낸 바와 같이, 순수 ZnO 박막의 경우 비교예 1-5에서 약 3.04 eV, 비교예 1-9에서 약 2.4 eV의 밴드 갭을 나타내었다. 비교예 및 실시예에서 전체적으로 ZnO 타겟과 가까운 쪽인 5번 시편 쪽으로 갈수록, 즉 ZnO가 상대적으로 많이 함유될수록 청색 천이(blue shift)되는 것이 관찰되었는데, 이와 같은 청색 천이 현상은 도 5의 XRD 패턴에서 나타난 것처럼, 비정질상이 많은 경우 불규칙적인 원자배열을 가짐으로써 평균자유행로(mean free pace)가 크고, 결정질에 비하여 원자의 포텐셜이 크기 때문에 넓은 밴드 갭을 형성하기 때문인 것으로 판단된다.

[0087] 5. 경사기능 박막 TCO의 일함수

[0088] 도 14는 비교예 및 실시예 시편에 대한 일함수 평가를 위하여 Kelvin probe system을 사용하여 측정한 결과이다. 순수 ZnO의 일함수 값은 비교예 1-5 시편에서 4.17 eV, 비교예 1-7에서 4.13 eV, 비교예 1-9번에서

4.21 eV로 나타났으며, Ga₂O₃가 첨가된 실시예에서는 이 값이 순수 ZnO에 비하여 증가하는 것을 알 수 있다. 그 중에서 실시예 3-9 시편에서 4.39 eV로 가장 높게 나타났으며, 순수 ZnO의 최대치와 비교하여 0.18 eV의 큰 차이를 보였다.

[0089] 이와 같이 순수 ZnO와 비교하여 Ga₂O₃을 농도 구배시킨 실시예 시편의 일함수가 증가하는 이유는, 상술한 바와 같이 페르미 레벨(Fermi level)의 이동에 기인한다. 순수 ZnO의 페르미 레벨은 온도와 도너 밀도(donor density)에 의존하여 포지션(position)이 결정된다.

[0090] 본 실험에서는 상온에서 진행하였기 때문에, 도너 밀도에 의해 페르미 레벨이 결정되고, TCO내에 존재하는 아연 이온 또는 산소 공격자(oxygen vacancy)는 우선적으로 도핑 물질로 채워지게 된다. 따라서 Ga_2O_3 가 첨가 되면서 ZnO표면에 존재하던 산소 공격자 또는 Zn 공격자 및 다른 결함(defect)을 표면에서 완전히 보상하게 되어, 이와 관련된 도너 밀도 및 페르미 레벨의 하강에 따라 일함수 값이 증가하는 것으로 판단된다.

[0091] 이상, 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 참조하여 상세하게 설명하였다. 그러나 본 발명의 권리범위는 상기 실시예에 한정되는 것이 아니라, 첨부된 특허청구범위 내에서 다양한 형태의 실시예로 구현될 수 있다. 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 가능한 다양한 변형 가능 범위까지 본 발명의 청구범위의 권리범위 내에 있는 것으로 본다.

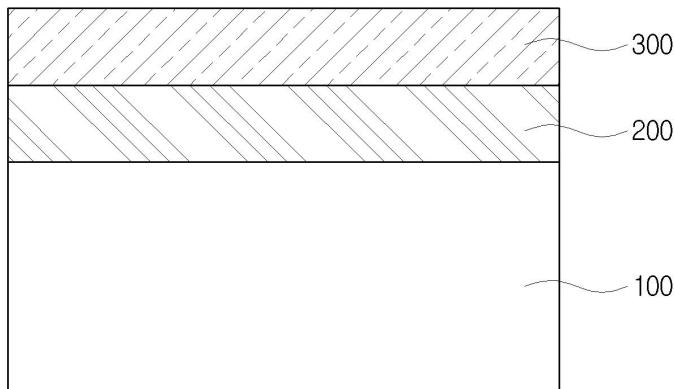
부호의 설명

[0092] 100: 투명기판 200: ZnO 박막(200)

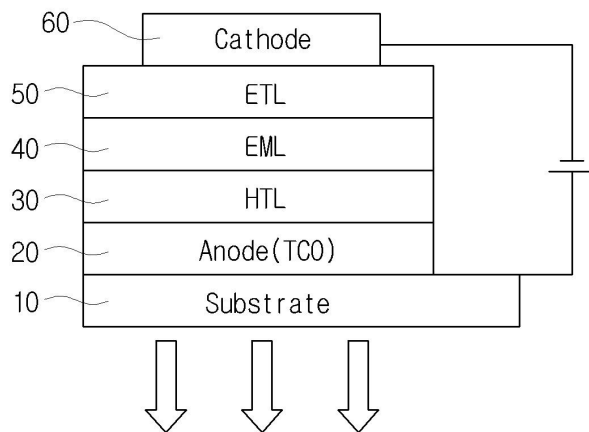
300: ZnO-Ga₂O₃ 경사기능박막

도면

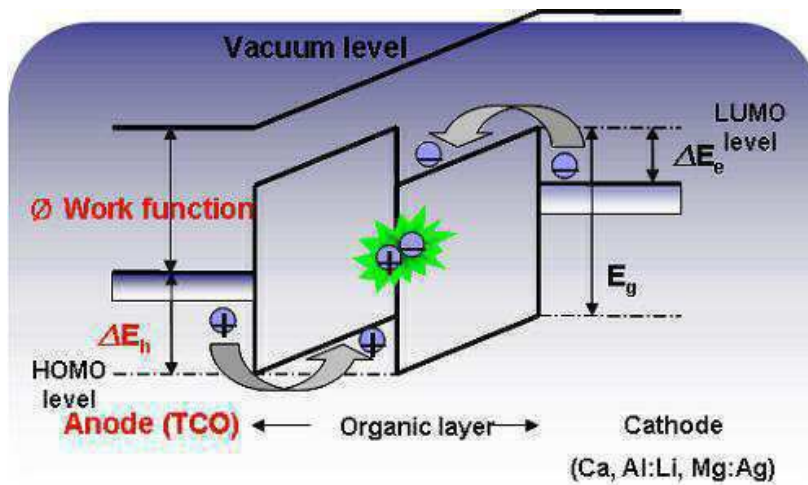
도면1



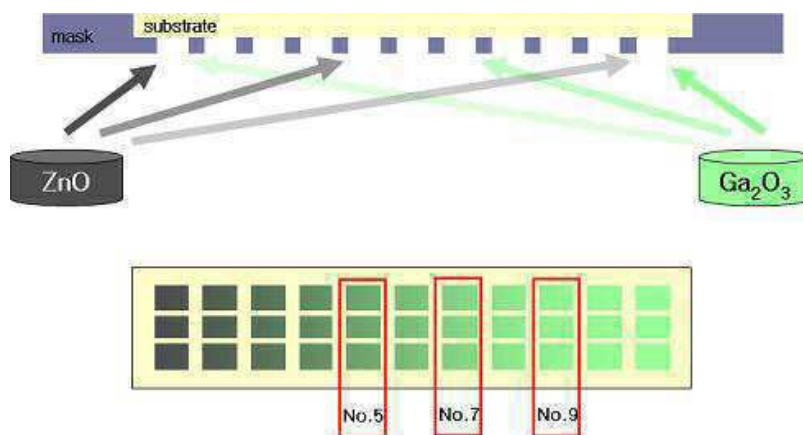
도면2



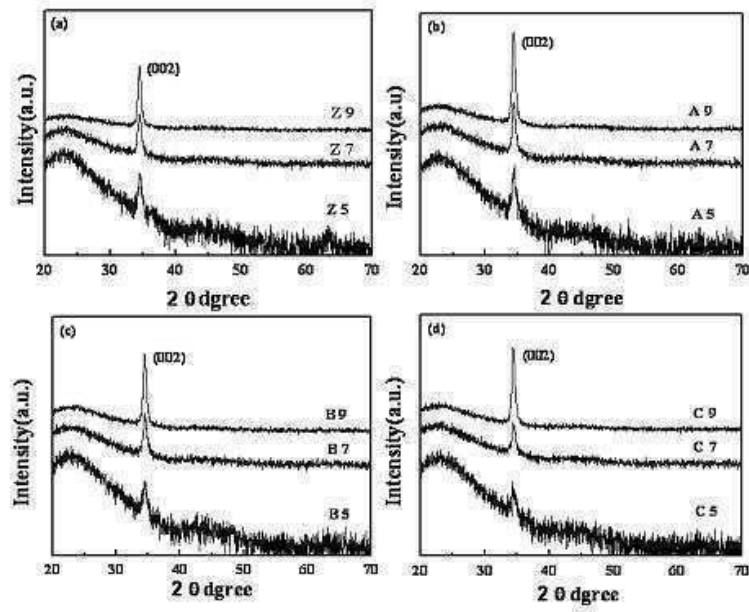
도면3



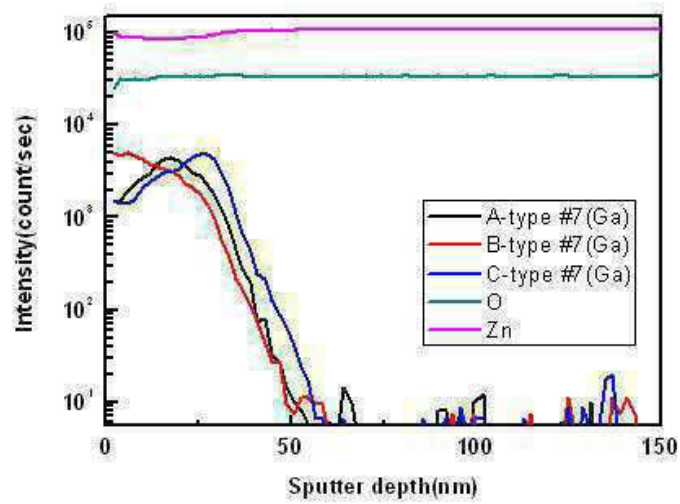
도면4



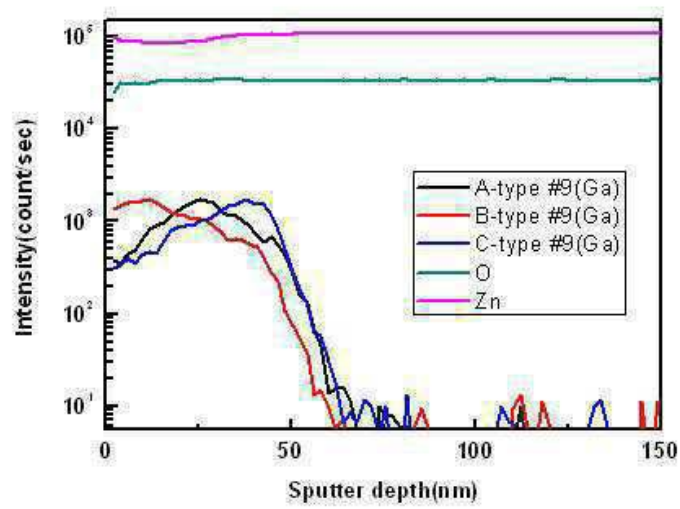
도면5



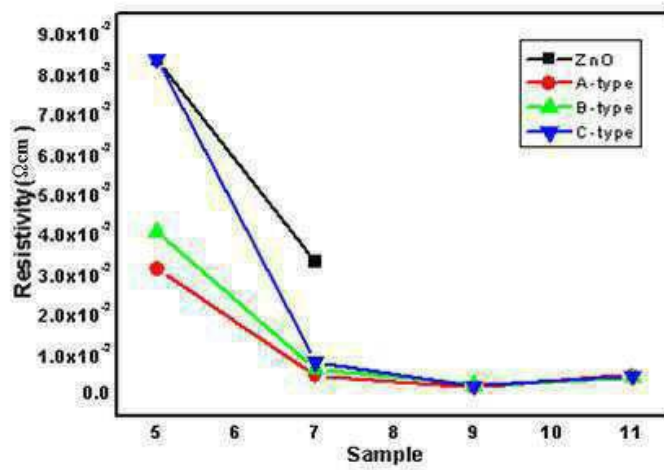
도면6



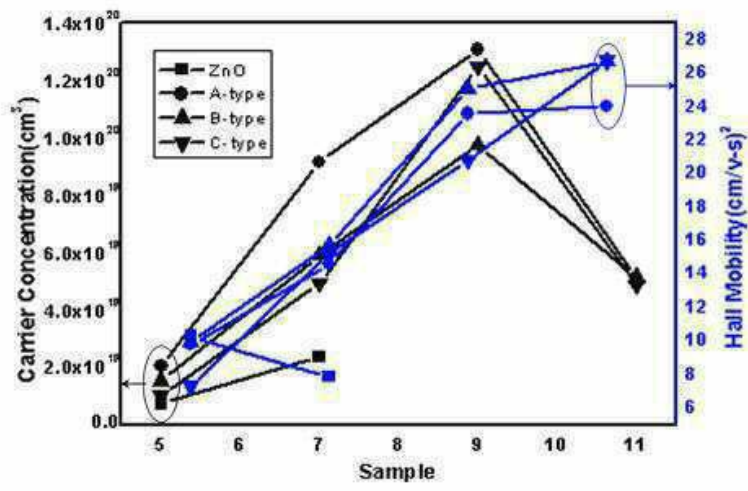
도면7



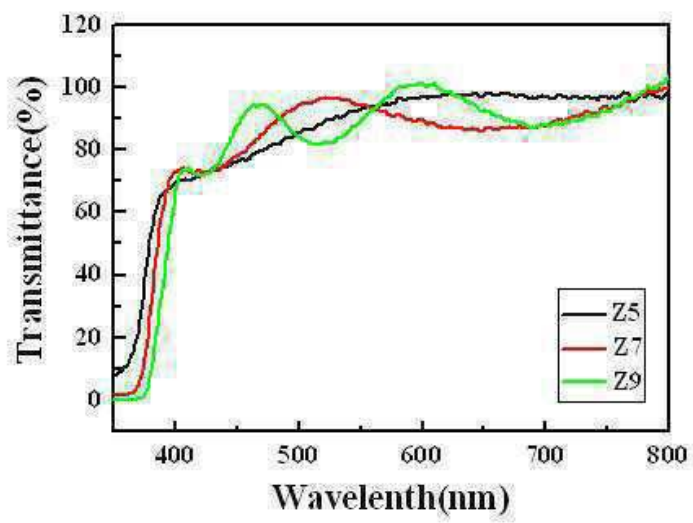
도면8



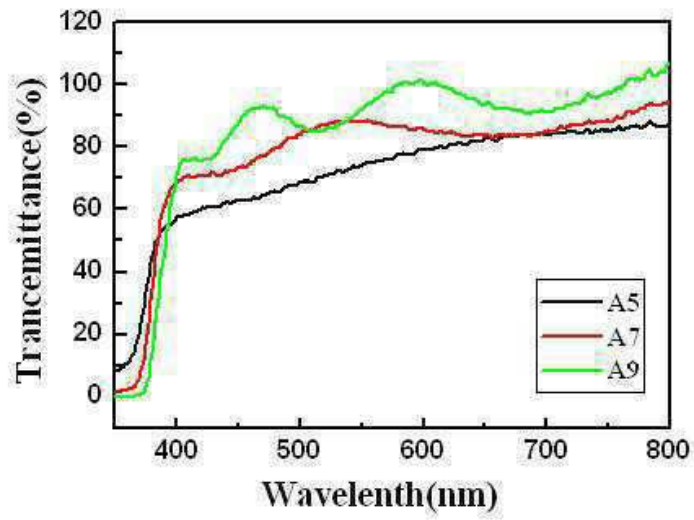
도면9



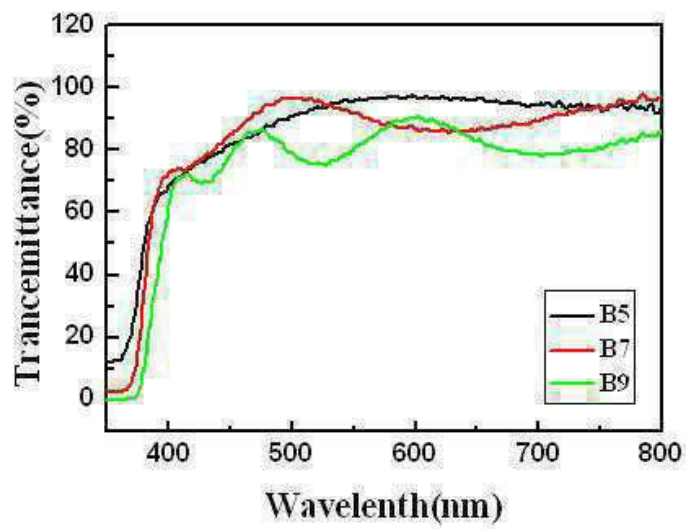
도면10



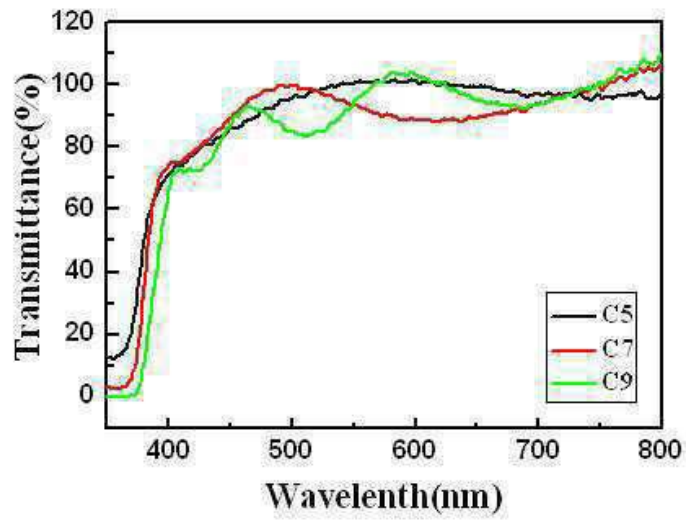
도면11



도면12



도면13



도면14

