

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01B 1/06 (2006.01) **H01B 5/00** (2006.01)

(21) 출원번호

10-2014-0062572

(22) 출원일자

2014년05월23일

심사청구일자 없음

(11) 공개번호 10-2015-0134984 (43) 공개일자 2015년12월02일

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

(72) 발명자

정도원

서울특별시 서초구 신반포로 270, 131동 603호 **박희정**

경기도 수원시 영통구 태장로82번길 32, 103동 1904호 (망포동, 망포마을 동수원 엘지빌리지) (뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

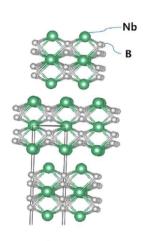
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **투명 도전체 및 전자 소자**

(57) 요 약

층상 구조를 가지고 5족 전이원소와 붕소를 포함하는 화합물을 포함하는 투명 도전체 및 상기 투명 도전체를 포함하는 전자 소자에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



 Nb_3B_4

(72) 발명자

이기문

서울특별시 서초구 강남대로34길 90, 강산아트 30 2호 (양재동)

손윤철

경기도 화성시 동탄지성로 295, (기산동, 참누리1 단지아파트)

이우진

경기도 수원시 영통구 덕영대로1471번길 45, 예그 리나동 306호 (망포동)

조영진

경기도 용인시 기흥구 예현로35번길 21, 102동 30 3호 (서천동, 예현마을현대홈타운아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

층상 구조를 가지고 5족 전이원소와 붕소를 포함하는 화합물을 포함하는 투명 도전체.

청구항 2

제1항에서,

상기 화합물은 하기 화학식 1로 표현되는 투명 도전체:

[화학식 1]

 $M_x B_v$

상기 화학식 1에서,

M은 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta) 또는 이들의 조합이고,

B는 붕소이고,

x와 y는 M과 B의 화학양론적 비율(stoichiometric ratio)이다.

청구항 3

제2항에서,

상기 화학식 1의 x와 y는 x≤y를 만족하는 투명 도전체.

청구항 4

제2항에서,

상기 화학식 1의 x와 y의 비율은 2:3, 3:4, 1:1, 1:2 및 5:6 중 어느 하나인 투명 도전체.

청구항 5

제2항에서,

상기 화합물은 V_2B_3 , Nb_2B_3 , Ta_2B_3 , V_3B_4 , Nb_3B_4 , Ta_3B_4 , VB, NbB, TaB, VB_2 , NbB_2 , TaB_2 , V_5B_6 , Nb_5B_6 및 Ta_5B_6 중 적어도 하나를 포함하는 투명 도전체.

청구항 6

제1항에서,

상기 층상 구조는 복수의 단위 결정층들을 포함하는 투명 도전체.

청구항 7

제6항에서,

상기 각 단위 결정층은

상기 5족 전이원소로 이루어진 상층부와 하층부, 그리고

상기 상층부와 상기 하층부 사이에 위치하는 붕소

를 포함하는 투명 도전체.

청구항 8

제6항에서,

상기 충상 구조는 상기 5족 전이원소로 이루어진 단위 결정충과 상기 붕소로 이루어진 단위 결정충이 교대로 위치하는 투명 도전체.

청구항 9

제6항에서,

상기 단위 결정층들은 0.45 eV/Å 미만의 층간 결합력을 가지는 투명 도전체.

청구항 10

제1항에서,

25℃에서 550nm 파장에 대한 흡광계수(α)와 비저항값(ρ)의 곱이 25 미만인 투명 도전체.

청구항 11

제1항에서,

광 투과도 90% 이상시 면저항이 $200\Omega/\mathrm{sq}$. 미만인 투명 도전체.

청구항 12

제1항에서,

10nm 이하의 두께를 가지는 복수의 나노 시트를 포함하고,

상기 나노 시트들이 접촉되어 전기적 연결을 제공하는 투명 도전체.

청구항 13

제1항에서,

상기 화합물은 박리 특성을 가지는 투명 도전체.

청구항 14

제1항에서,

100nm 이하의 두께를 가지는 투명 도전체.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 투명 도전체를 포함하는 전자 소자.

청구항 16

제15항에서,

상기 전자 소자는 평판 표시 장치, 터치 패널 스크린, 태양 전지, e-윈도우, 히트 미러(heat mirror) 또는 투명 트랜지스터인 전자 소자.

발명의 설명

기술분야

[0001] 투명 도전체 및 전자 소자에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 액정 표시 장치, 유기 발광 장치 및 터치패널스크린과 같은 전자 소자는 투명 전극으로서 투명 도전체로 포함한다.
- [0003] 상기 투명 도전체는 재료에 따라 크게 세 가지로 분류될 수 있다. 첫째는 도전성 고분자와 같은 유기물 기반의 투명 도전체이고, 둘째는 인듐 틴 옥사이드(indium tin oxide, ITO)와 같은 산화물 기반의 투명 도전체이고, 셋째는 금속 그리드(metal grid)와 같은 금속 기반의 투명 도전체이다.
 - 그러나 상기 도전성 고분자는 비저항이 높고 투명도가 낮으며 수분 및 공기에 노출시 쉽게 열화될 수 있다. 상기 인듐 틴 옥사이드(ITO)는 핵심 원소인 인듐의 가격이 비싸서 제조비용이 높아질 수 있으며 가요성 (flexibility)이 떨어져 가요성 소자에 적용하는데 한계가 있다. 상기 금속 기반의 투명 도전체는 제조 공정이 복잡하여 제조비용이 높아질 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 일 구현예는 낮은 비저항 및 높은 투명도를 확보하면서도 가요성 있고 적용 공정이 용이한 투명 도전체를 제공하다.
- [0006] 다른 구현예는 상기 투명 도전체를 포함하는 전자 소자를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 일 구현예에 따르면, 충상 구조를 가지고 5족 전이원소와 붕소를 포함하는 화합물을 포함하는 투명 도전체를 제공한다.
- [0008] 상기 화합물은 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.
- [0009] [화학식 1]

[0004]

[0010] $M_x B_v$

[0014]

[0015]

[0023]

[0026]

[0011] 상기 화학식 1에서,

[0012] M은 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta) 또는 이들의 조합이고,

[0013] B는 붕소이고.

x와 y는 M과 B의 화학양론적 비율(stoichiometric ratio)이다.

상기 화학식 1의 x와 y는 x≤y를 만족할 수 있다.

[0016] 상기 화학식 1의 x와 v의 비율은 약 2:3, 3:4, 1:1, 1:2 및 5:6 중 어느 하나일 수 있다.

[0017] 상기 화합물은 V₂B₃, Nb₂B₃, Ta₂B₃, V₃B₄, Nb₃B₄, Ta₃B₄, VB, NbB, TaB, VB₂, NbB₂, TaB₂, V₅B₆, Nb₅B₆ 및 Ta₅B₆ 중 적어

도 하나를 포함할 수 있다.

[0018] 상기 층상 구조는 복수의 단위 결정층들을 포함할 수 있다.

[0019] 상기 각 단위 결정층은 상기 5족 전이원소로 이루어진 상층부와 하층부, 그리고 상기 상층부와 상기 하층부 사

이에 위치하는 붕소를 포함할 수 있다.

[0020] 상기 층상 구조는 상기 5족 전이원소로 이루어진 단위 결정층과 상기 붕소로 이루어진 단위 결정층이 교대로 위

치할 수 있다.

[0021] 상기 단위 결정층들은 약 0.45 eV/Å 미만의 층간 결합력을 가질 수 있다.

[0022] 상기 투명 도전체는 25℃에서 550nm 파장에 대한 흡광계수(α)와 비저항값(ρ)의 곱이 약 25 미만일 수 있다.

상기 투명 도전체는 광 투과도 90% 이상에서 면저항이 약 200요/sq. 미만일 수 있다.

[0024] 상기 투명 도전체는 약 10nm 이하의 두께를 가지는 복수의 나노 시트를 포함할 수 있고, 상기 나노 시트들이 접

촉되어 전기적 연결을 제공할 수 있다.

[0025] 상기 화합물은 박리 특성을 가질 수 있다.

상기 투명 도전체는 약 100nm 이하의 두께를 가질 수 있다.

[0027] 다른 구현예에 따르면, 상기 투명 도전체를 포함하는 전자 소자를 제공한다.

[0028] 상기 전자 소자는 평판 표시 장치, 터치 패널 스크린, 태양 전지, e-윈도우, 히트 미러(heat mirror) 또는 투명

트랜지스터일 수 있다.

발명의 효과

[0029] 낮은 비저항 및 높은 투명도를 확보하면서도 가요성 있고 적용 공정이 용이한 투명 도전체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1 내지 도 3은 Nb와 B의 조성비에 따른 결정 구조를 보여주는 그림이고,

도 4 내지 도 13은 각각 합성예 1 내지 10에서 얻은 화합물의 XRD 그래프이고,

도 14는 일 구현예에 따른 유기 발광 장치를 개략적으로 도시한 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 본 발명의 구현예에 대하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.

- [0032] 이하 일 구현예에 따른 투명 도전체를 설명한다.
- [0033] 일 구현예에 따른 투명 도전체는 충상 구조를 가지고 5족 전이원소와 붕소를 포함하는 화합물을 포함한다.
- [0034] 상기 화합물은 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.
- [0035] [화학식 1]
- $[0036] \hspace{3.1em} \texttt{M}_x \texttt{B}_y$
- [0037] 상기 화학식 1에서,
- [0038] M은 5족 전이원소이고 예컨대 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta) 또는 이들의 조합이고,
- [0039] B는 붕소이고,
- [0040] x와 y는 M과 B의 화학양론적 비율(stoichiometric ratio)이다.
- [0041] 상기 화학식 1의 x와 y는 각각 정수일 수 있으며 예컨대 x≤y를 만족할 수 있다. 예컨대 상기 화학식 1의 x와 y의 비율은 2:3, 3:4, 1:1, 1:2 및 5:6 중 어느 하나일 수 있다.
- [0042] 상기 화합물은 V₂B₃, Nb₂B₃, Ta₂B₃, V₃B₄, Nb₃B₄, Ta₃B₄, VB, NbB, TaB, VB₂, NbB₂, TaB₂, V₅B₆, Nb₅B₆ 및 Ta₅B₆ 중 적어 도 하나를 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 화합물은 충상 구조를 가지며, 상기 충상 구조는 복수의 5족 전이원소 사이, 복수의 붕소 사이 또는 복수의 5족 전이원소와 복수의 붕소 사이에 강하게 결합되어 조밀하게 배열된 충들이 반데르발스 힘(van der Waals force)과 같은 약한 결합력에 의해 평행하게 중첩된 구조이다.
- [0044] 상기 충상 구조는 상기 충간의 약한 결합력을 이용하여 충간 슬라이딩이 가능하여 각 충 또는 수 개의 충들을 따라 박리(exfoliation)가 가능하고 이에 따라 수 나노미터 내지 수백 나노미터 단위의 복수의 단위 결정충들을 형성할 수 있다. 상기 박리에 의해 얇은 두께의 투명 도전막 형성이 가능하고 잉크화 공정과 같은 용액 공정을 용이하게 수행할 수 있다. 또한 상기 박리에 의해 도전체의 가요성(flexibility)을 확보할 수 있다.
- [0045] 상기 단위 결정층들은 약 0.45 eV/Å 미만의 층간 결합력을 가질 수 있다. 상기 층간 결합력을 가짐으로써 용이하게 박리할 수 있다. 상기 범위 내에서 예컨대 약 0.41eV/Å 미만의 층간 결합력을 가질 수 있으며, 예컨대약 0.25eV/Å 미만의 층간 결합력을 가질 수 있다.
- [0046] 상기 층상 구조는 다양한 결정 구조를 가질 수 있다.
- [0047] 일 예로, 상기 각 단위 결정층은 상기 5쪽 전이원소로 이루어진 상층부와 하층부, 그리고 상기 상층부와 상기 하층부 사이에 위치하는 붕소를 포함할 수 있다.
- [0048] 다른 일 예로, 상기 충상 구조는 상기 5쪽 전이원소로 이루어진 단위 결정층과 상기 붕소로 이루어진 단위 결정 층이 교대로 위치할 수 있다.
- [0049] 전자는 사방정계(orthorhombic system)일 수 있고 후자는 육방정계(hexagonal system)일 수 있다.
- [0050] 도 1 내지 도 3은 5족 전이원소 중 하나인 니오븀(Nb)과 붕소(B)의 조성비에 따른 결정 구조를 보여주는 그림이다.
- [0051] 도 1 내지 도 3은 무기화합물 데이터베이스(Inorganic Crysral Structure Database, ICSD)를 통하여 원자 배열 정보를 얻은 후 Vesta program을 통하여 결정 구조를 도시하였다.
- [0052] 도 1은 Nb₃N₄의 구조로 사방정계/Immm(71)의 결정 구조를 가지는 것을 알 수 있고, 도 2는 NbB의 구조로 사방정계/Cmcm(63)의 결정 구조를 가지는 것을 알 수 있고, 도 3은 NbB₂로 육방정계/P6/mmm(191)의 결정 구조를 가지는 것을 알 수 있다.
- [0053] 도 1 내지 도 3에서 보는 바와 같이, 상기 5족 전이원소와 붕소를 포함하는 상기 조성의 화합물은 2차원 충상 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한 5족 전이원소와 붕소의 조성비에 따라 다양한 결정 구조를 가질 수 있음을 확인할 수 있고 이에 따라 조성비를 조절하여 충간 간격 및/또는 충간 결합 에너지를 조절하여 박리 특 성을 개선할 수 있음을 알 수 있다.

[0054]

상기 투명 도전체는 전자 소자의 투명 전극으로 적용할 수 있는 전기전도도 및 광 투과도를 만족할 수 있으며, 예컨대 약 10000 S/cm 이상의 전기전도도와 약 80% 이상의 광 투과도를 만족할 수 있다.

[0055]

일 예로, 상기 투명 도전체는 25℃에서 550nm 파장에 대한 흡광계수(a)와 비저항값(p)의 곱이 약 25 미만일수 있다. 상기 범위를 가짐으로써 전기전도도 및 광 투과도를 동시에 만족할 수 있다. 상기 범위 내에서 약 21 미만일 수 있고, 상기 범위 내에서 약 18 미만일 수 있다.

[0056]

일 예로, 상기 투명 도전체의 광 투과도가 약 90% 이상시 상기 투명 도전체의 면저항은 약 $200\Omega/\text{sq}$. 미만일 수 있다. 상기 범위를 가짐으로써 높은 광 투과도를 가지는 조건에서 높은 전기전도도를 확보할 수 있다.

[0057]

일 예로, 상기 투명 도전체는 약 10nm 이하의 두께에서 약 80% 이상의 광 투과도를 확보할 수 있다.

[0058]

하기 표 1은 상기 화학식 1로 표현되는 화합물의 전기전도도 (σ) , 비저항값 (ρ) , 흡광계수 (α) , 비저항값 (ρ) 과 흡광계수 (α) 의 곱, 그리고 면저항(Rs)을 보여준다.

丑 1

[0059]

			JL 1		
	전기전도도	비저항	흡광계수	α*ρ	면저항
	(σ, S/cm)	(ρ , Ω/cm)	(α, cm^{-1})	$(\Omega/\mathrm{sq.})$	$(Rs, \Omega/sq., T \ge 90\%)$
V_2B_3	4.29E+04	2.33E-05	6.0E+05	14.026	133.1
Nb ₂ B ₃	6.60E+04	1.52E-05	5.6E+05	8.522	80.9
Ta ₂ B ₃	7.31E+04	1.37E-05	5.7E+05	7.762	73.7
VB	2.96E+04	3.38E-05	5.2E+05	17.421	165.3
NbB	4.20E+04	2.38E-05	5.3E+05	12.559	119.2
TaB	4.62E+04	2.16E-05	5.5E+05	11.932	113.2
V_3B_4	4.34E+04	2.30E-05	6.0E+05	13.737	130.4
Nb ₃ B ₄	6.25E+04	1.60E-05	5.2E+05	8.316	78.9
Ta ₃ B ₄	6.83E+04	1.46E-05	5.1E+05	7.404	70.3
VB_2	1.02E+05	9.82E-06	5.48E+05	5.381	51.1
NbB ₂	1.38E+05	7.27E-06	5.46E+05	3.969	37.7
TaB ₂	1.72E+05	5.8E-06	6.02E+05	3.492	33.1
V_5B_6	2.91E+04	3.44E-05	6.0E+05	20.481	194.4
Nb ₅ B ₆	4.51E+04	2.21E-05	5.4E+05	12.022	114.1
Ta ₅ B ₆	5.05E+04	1.98E-05	5.6E+05	11.085	105.2

[0060]

상기 표 1은 하기 방법 및 순서대로 시뮬레이션 절차에 따라 전기전도도 및 흡광계수를 계산하고, 각 화합물 적용시의 투과도 90% 이상에서 면저항을 계산하였다. 시뮬레이션 프로그램은 VASP와 Boltztrap이다.

[0061]

- 제일원리 전자구조 계산(first-principles electronic structure calculations)을 통한 물질의 밴드 구조(band structure)의 계산

[0062]

- 밴드 구조로부터 자유전자(free electron)에 의한 인트라밴드 전이(intra-band transition)를 계산하여 전도 도 및 플라스마 주기(plasma frequency) 계산

[0063]

- 밴드 구조로부터 속박전자(bound electron)에 의한 인터밴드 전이(inter-band transition) 계산

[0064]

- 자유전자와 속박전자의 영향이 고려된 유전함수(dielectric function) 계산

[0065]

- 유전함수에 1/2승을 취하여 복소수 굴절함수 계산(n+ik) 및 굴절함수로부터 가시광에 대한 굴절률과 가시광에 대한 흡수율 계산

[0066]

상기 투명 도전체는 예컨대 상기 화합물의 원료 물질, 이로부터 제조된 다결정 또는 단결정 벌크 재료, 또는 상기 벌크 재료로부터 얻어진 분말을 준비하고, 상기 원료 물질, 제조된 벌크 재료 또는 그의 분말로부터 증착 등

의 방법에 의해 얇은 투명 박막으로 제조될 수 있다.

[0068]

[0069]

[0067] 상기 다결정 벌크 재료는 예컨대 석영 앰플(quartz ampoule)법, 아크 용융(arc melting)법, 고상 반응(solid state reaction)법 등을 사용하여 상기 화합물의 원료 물질로부터 제조할 수 있다. 상기 원료 물질은 예컨대 바나듐(V), 니오븀(Nb), 탄탈륨(Ta) 또는 이들의 조합에서 선택된 5족 전이원소와 붕소일 수 있고 분말(powder) 형태일 수 있다. 예컨대, 상기 석영 앰플법은 상기 원료 물질을 석영관(quartz tube) 또는 금속으로 만든 앰플에 넣고 진공으로 밀봉하고 열처리하여 고상반응 혹은 용융시키는 단계를 포함할 수 있다. 상기 아크 용융법은 상기 원료 물질을 챔버에 넣고 비활성 기체 분위기에서 아크 방전하여 상기 원료 물질을 용융시킨 다음 고화하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 고상 반응법은 상기 원료 물질을 혼합하고 펠렛화하여 열처리하거나 상기 원료 물질을 혼합하여 열처리하여 펠렛화할 수 있다.

제조된 다결정 벌크 재료는 소결 등에 의해 고밀도화될 수 있다. 고밀도화된 재료는 전기 전도도 측정을 위한 시편으로 사용될 수 있다. 상기 고밀도화는 핫 프레스(hot press)법, 스파크 플라스마 소결(spark plasma sintering)법, 핫 포징(hot posing)법 등에 의해 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 핫 프레스법은 상기 원료 물질을 소정 형상의 몰드에 넣고 예컨대 약 300 내지 800℃의 고온 및 예컨대 약 30Pa 내지 300MPa의 고압에서 성형하는 방법이다. 상기 스파크 플라스마 소결법은 상기 원료 물질에 예컨대 약 30MPa 내지 약 300Mpa의 압력에서 예컨대 약 50A 내지 500A의 전류를 흘려서 짧은 시간에 재료를 소결하는 것을 포함할 수 있다. 상기 핫 포징법은 상기 원료 물질을 예컨대 약 300℃ 내지 700℃의 고온에서 압출 및 소결하는 단계를 포함할 수 있다.

- 상기 단결정 벌크 재료는 결정 잉곳(crystal ingot) 제조 또는 단결정 성장에 의해 얻을 수 있다.
- [0070] 상기 결정 잉곳은 정조성 용융(congruent melting)하는 재료를 녹는점보다 높은 온도로 가열한 후 천천히 냉각하여 얻을 수 있다. 예컨대, 상기 원료 물질을 혼합하여 석영 앰플에 넣고, 상기 앰플을 진공 상태로 밀봉하여 혼합물을 용융시킨 다음, 용융액을 서서히 냉각하여 결정 잉곳을 얻을 수 있다. 이때 결정 입자의 크기는 용융액의 냉각속도를 조절하여 제어할 수 있다.
- [0071] 상기 단결정 성장은 금속 플럭스(metal flux)법, 브릿지맨(bridgeman)법, 광학 유동 영역(optical floating zone)법 또는 증기 전송(vapor transport)법 등에 의해 수행될 수 있다.
- [0072] 상기 금속 플럭스법은, 상기 원료 물질이 고온에서 결정으로 성장할 수 있는 분위기에서 혼합물을 도가니에 넣고 고온에서 열처리하여 결정을 성장시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0073] 상기 브릿지맨법은 상기 원료 물질을 도가니에 넣고 도가니 끝쪽에서 원료 물질이 용해될 때까지 고온으로 가열한 다음, 고온영역을 천천히 이동시켜 시료를 국부적으로 용해시키면서 시료 전체를 고온영역으로 통과하게 하여 결정을 성장시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 광학 유동 영역법은 상기 원료 물질을 막대 형상의 씨드 로드(seed rod)와 피드 로드(feed rod)로 만든 다음 피드 로드를 램프의 빛을 한 초점에 모아 국부적으로 고온으로 시료를 용해시키면서 용해부분을 위쪽으로 천천히 끌어올려 결정을 성장시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0075] 상기 증기 전송법은 상기 원료 물질을 석영관 아래쪽에 넣고 원료 물질 부분을 가열하고 석영관 위쪽은 낮은 온도로 두어 상기 원료 물질이 기화되면서 낮은 온도에서 고상반응을 일으키며 결정을 성장시키는 단계를 포함할 수 있다. 얻어진 단결정 재료의 전기 전도도는 직류 4단자법에 의해 측정할 수 있다.
- [0076] 제조된 다결정 또는 단결정 벌크재료는 미분화(pulverization)하여 결정 분말을 얻을 수 있다. 미분화는 특별한 제한 없이 볼밀(ball mill) 등 임의의 방법에 의해 수행될 수 있다. 미분화 후, 예컨대 체(seive)를 이용하여 일정한 크기의 분말을 얻을 수 있다
- [0077] 제조된 다결정 또는 단결정 벌크 재료는 기상 증착의 타켓 등으로 사용되어 상기 화합물을 포함하는 투명 박막을 제공할 수 있다. 상기 기상 증착은 예컨대 열증착(thermal evaporation), 스퍼터링 등의 물리증착(physical vapor deposition), 화학 증착(Chemical vapor deposition), 원자층 증착 (atomic layer deposition: ALD), 필스형 레이저 증착(pulsed laser deposition)법에 의해 수행될 수 있다. 이러한 증착법은 공지 또는 상업적으로 입수 가능한 임의의 장치를 사용하여 수행될 수 있다. 중착의 조건은 화합물의 종류 및 증착 방식에 따라 달라질 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다.
- [0078] 또는 상기 투명 도전체는 예컨대 상기 벌크 재료 분말을 액상 박리(liquid phase exfoliation)에 의해 복수의 나노시트로 제조하고 제조된 나노 시트를 잉크화하여 투명 박막으로 제조될 수 있다. 상기 나노시트는 예컨대

약 10nm 이하의 두께를 가질 수 있다.

- [0079] 상기 액상 박리는 적절한 용매 내에서 상기 벌크 재료 또는 상기 벌크 재료로부터 얻어진 분말을 초음파 처리하여 수행될 수 있다. 상기 용매는 예컨대 물, 알코올(이소프로필알콜, 에탄올, 메탄올), N-메틸피롤리돈(NMP), 헥산, 벤젠, 디클로로벤젠, 톨루엔, 클로로포름, 디에틸에테르, 디클로로메탄(DCM), 테트라히드로퓨란(THF), 에틸아세테이트, 아세톤, 디메틸포름아미드(DMF), 아세토니트릴(MeCN), 디메틸설폭시드(DMSO), 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, ɣ-부티로락톤, ɣ-발레로락톤(Valerolactone), 퍼플루오르화 방향족 용매 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 상기 용매에 더하여, 박리를 용이하게 하고 박리된 나노시트들이 뭉치는 것을 방지하기 위하여 계면활성제, 분 산제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0081] 제조된 나노시트들은 물리적으로 접촉하여 전기적 연결을 제공할 수 있다. 상기 나노시트들이 물리적으로 연결되어 얇은 박막을 형성하는 경우 광 투과도를 더욱 높일 수 있다. 상기 나노시트는 예컨대 딥 코팅, 스프레이코팅, 슬릿 코팅, 잉크젯 코팅 등의 방법으로 투명 박막으로 제조될 수 있다. 이와 같이 제조된 투명 박막의 커버리지는 약 50% 이상일 수 있고, 상기 범위 내에서 약 70% 이상일 수 있고, 상기 범위 내에서 약 90% 이상일수 있고, 일 예로 약 100%일 수 있다.
- [0082] 상기 투명 박막은 예컨대 약 100nm 이하의 두께를 가질 수 있다. 상기 범위 내에서 약 5nm 내지 100nm 두께를 가질 수 있으며, 상기 범위 내에서 약 10nm 내지 80nm 두께를 가질 수 있다.
- [0083] 상술한 투명 도전체는 다양한 전자 소자의 전극으로 적용될 수 있다. 상기 전자 소자는 예컨대 액정표시장치, 유기발광장치와 같은 평판 표시 장치, 터치 패널 스크린, 태양 전지, e-윈도우, 히트 미러(heat mirror) 또는 투명 트랜지스터일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 전술한 바와 같이 상기 투명 도전체는 충분한 가요성을 가지므로 가요성 전자 소자에 유용하게 적용될 수 있다.
- [0084] 이하 상기 전자 소자의 일 예로, 상기 투명 도전체를 투명 전극으로 적용한 유기 발광 장치에 대하여 도면을 참고하여 설명한다.
- [0085] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.
- [0086] 도 14는 일 구현예에 따른 유기 발광 장치를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [0087] 도 14를 참고하면, 일 구현예에 따른 유기 발광 장치는 기판(10), 하부 전극(20), 하부 전극(20)과 마주하는 상부 전극(40), 그리고 하부 전극(20)과 상부 전극(40) 사이에 개재되어 있는 발광층(30)을 포함한다.
- [0088] 기판(10)은 예컨대 유리와 같은 무기 물질 또는 폴리카보네이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌테레프탈 레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리아미드, 폴리에테르술폰 또는 이들의 조합과 같은 유기 물질, 실리콘웨이퍼 등으로 만들어질 수 있다.
- [0089] 하부 전국(20)과 상부 전국(40) 중 하나는 캐소드(cathode)이고 다른 하나는 애노드(anode)이다. 예컨대 하부 전국(20)은 애노드이고 상부 전국(40)은 캐소드일 수 있다.
- [0090] 하부 전극(20)과 상부 전극(40) 중 적어도 하나는 투명 전극이며, 하부 전극(20)이 투명 전극인 경우 기판(10) 측으로 빛을 내는 배면 발광(bottom emission)일 수 있으며 상부 전극(40)이 투명 전극인 경우 기판(10)의 반대 측으로 빛을 내는 전면 발광(top emission)일 수 있다. 또한 하부 전극(20) 및 상부 전극(40)이 모두 투명 전 극인 경우 기판(10) 측 및 기판(10)의 반대 측으로 양면 발광할 수 있다.
- [0091] 상기 투명 전극은 전술한 투명 전도체로 만들어진다. 상기 투명 전도체는 전술한 바와 같다.
- [0092] 발광충(30)은 적색, 녹색, 청색의 삼원색 등 기본색(primary color) 중 어느 하나의 빛을 고유하게 내는 유기 물질 또는 유기 물질과 무기 물질의 혼합물로 만들어지며, 예컨대 폴리플루오렌(polyfluorene) 유도체, (폴리) 파라페닐렌비닐렌((poly)paraphenylenevinylene) 유도체, 폴리페닐렌(polyphenylene) 유도체, 폴리플루오렌 (polyfluorene) 유도체, 폴리비닐카바졸(polyvinylcarbazole), 폴리티오펜(polythiophene) 유도체 또는 이들의 고분자 재료에 페릴렌(perylene)계 색소, 쿠마린(cumarine)계 색소, 로더민계 색소, 루브렌(rubrene), 페릴렌 (perylene), 9,10-디페닐안트라센(9,10-diphenylanthracene), 테트라페닐부타디엔(tetraphenylbutadiene), 나

일 레드(Nile red), 쿠마린(coumarin), 퀴나크리돈(quinacridone) 등을 도핑한 화합물이 포함될 수 있다. 유기 발광 장치는 발광층에서 내는 기본색 색광의 공간적인 합으로 원하는 영상을 표시한다.

- [0093] 발광충(30)은 적색, 녹색, 청색의 삼원색 등 기본색들의 조합에 의해 백색 발광할 수 있으며, 이 때 색의 조합은 이웃하는 서브화소들의 색을 조합하여 백색 발광할 수도 있고 수직 방향으로 적충된 색을 조합하여 백색 발광할 수도 있다.
- [0094] 발광층(30)과 상부 전극(40) 사이에는 발광층(30)의 발광 효율을 개선하기 위한 보조층(50)을 포함한다. 도면에서는 발광층(30)과 상부 전극(40) 사이에만 도시하였지만 이에 한정되지 않고 발광층(30)과 하부 전극(20) 사이에 위치하거나 발광층(30)과 상부 전극(40) 사이 및 발광층(30)과 하부 전극(20) 사이에 모두 위치할 수도 있다.
- [0095] 보조층(50)은 전자와 정공의 균형을 맞추기 위한 전자 수송층(electron transport layer) 및 정공 수송층(hole transport layer)과 전자와 정공의 주입을 강화하기 위한 전자 주입층(electron injection layer) 및 정공 주입층(hole injection layer) 등이 있으며, 이 중에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 층을 포함할 수 있다.
- [0096] 여기서는 투명 전도체를 유기 발광 장치에 적용한 예를 설명하였지만, 이에 한정되지 않고 투명 전극이 사용되는 모든 전자 소자의 전극으로 사용될 수 있으며, 예컨대 액정 표시 장치의 화소 전극 및/또는 공통 전극, 플라스마 표시 장치의 표시 전극, 터치 패널 소자의 투명 전극에 사용될 수 있다.
- [0097] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0098] 합성예

[0099] 합성예 1: V₂B₃

[0100] 글로브 박스 내에서 V 분말 (순도: 99.95%, 제조사: LTS) 2.276g과 B 분말 (순도:99.9%, 제조사: LTS)0.724g을 혼합하여 혼합물을 준비한다. 아크 용융 장비(Vacuum Arc Furnace, 예인테크)에 상기 혼합물을 로딩하여 샘플을 준비하고 진공도를 10⁻³ Torr 이하로 유지한다. 이어서 장비 내에 아르곤 기체를 주입하고 장비 스위치를 켜고 아크 팁(Arc tip)을 상기 혼합물 근처로 이동하여 약 0.5 내지 1cm 거리로 조절한 후 아크를 발생시킨다. 아크 의 전류 세기는 약 200 내지 250A로 조절한다. 이어서 샘플을 상하로 뒤집으면서 균일하게 아크 용융을 수행한 다. 이어서 샘플을 냉각하여 화합물 V_2B_3 을 얻는다.

[0101] 합성예 2: V₃B₄

[0102] 원료 물질로 V 분말 2.338g과 B 분말 0.662g을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 V₃B₄를 얻는다.

[0103] 합성예 3: Nb₃B₄

[0104] 원료 물질로 V 분말과 B 분말 대신 Nb 분말(순도: 99.95%, 제조사: LTS) 2.597g과 B 분말(순도: 99.9%, 제조사: LTS) 0.403g을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 Nb₃B₄를 얻는다.

[0105] 합성예 4: Ta₃B₄

[0106] 원료 물질로 V 분말과 B 분말 대신 Ta 분말(순도: 99.95%, 제조사: LTS) 2.779g과 B 분말(순도: 99.9%, 제조사: LTS) 0.221g을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 Ta₃B₄를 얻는다.

[0107] 합성예 5: VB

[0108] 원료 물질로 V 분말 2.475g과 B 분말 0.525g을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 VB를 얻는다.

[0109] 합성예 6: NbB

[0110]

[0111]

[0112]

[0113]

[0114]

[0116]

[0117]

[0118]

[0122]

[0123]

원료 물질로 V 분말과 B 분말 대신 Nb 분말(순도: 99.95%, 제조사: LTS) 2.687g과 B 분말(순도:99.9%, 제조사: LTS)0.313g을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 NbB를 얻는다.

합성예 7: TaB

원료 물질로 V 분말과 B 분말 대신 Ta 분말(순도: 99.95%, 제조사: LTS) 2.831g과 B 분말(순도: 99.9%, 제조사: LTS) 0.169g을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 TaB를 얻는다.

합성예 8: VB₂

원료 물질로 V 분말 2.106g과 B 분말 0.894g을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 VB₂를 얻는다.

[0115] 합성예 9: NbB₂

원료 물질로 V 분말과 B 분말 대신 Nb 분말(순도: 99.95%, 제조사: LTS) 2,434g과 B 분말(순도:99.9%, 제조사: LTS) 0.566g을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 NbB₂를 얻는다.

합성예 10: TaB₂

원료 물질로 V 분말과 B 분말 대신 Ta 분말(순도: 99.95%, 제조사: LTS) 2.680g과 B 분말(순도:99.9%, 제조사: LTS) 0.320g을 사용한 것을 제외하고는 합성예 1과 동일한 방법으로 합성하여 화합물 TaB2를 얻는다.

[0119] 평가

[0120] 평가 1: XRD

[0121] 합성예 1 내지 10에서 얻은 화합물의 결정 구조를 확인하기 위하여 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)을 수행한다.

도 4 내지 도 13은 각각 합성예 1 내지 10에서 얻은 화합물의 XRD 그래프이다.

도 4 내지 도 13을 참고하면, 각각 단일상의 화합물이 얻어졌음을 확인할 수 있고 하기 표 2의 결정 구조임을 확인할 수 있다.

2

			31 2
[0124]			결정구조/스페이스 군
	합성예 1	V_2B_3	Orthorhombic / Cmcm (63)
	합성예 2	V_3B_4	Orthorhombic / Immm (71)
	합성예 3	Nb ₃ B ₄	Orthorhombic / Immm (71)
	합성예 4	Ta ₃ B ₄	Orthorhombic / Immm (71)
	합성예 5	VB	Orthorhombic / Cmcm (63)

합성예 6	NbB	Orthorhombic / Cmcm (63)
합성예 7	TaB	Orthorhombic / Cmcm (63)
합성예 8	VB_2	Hexagonal / P6 / mmm (191)
합성예 9	NbB ₂	Hexagonal / P6 / mmm (191)
합성예 10	TaB ₂	Hexagonal / P6 / mmm (191)

[0125] 평가 2: 전기전도도

합성예 1 내지 10에서 얻은 화합물의 전기전도도를 평가한다. 전기전도도는 직류 4단지(DC 4-point probe) 방법을 상온에서 수행한다.

그 결과는 표 3과 같다.

[0128]

[0126]

[0127]

丑 3

Tr. 0			
		전도도(σ, S/cm)	
합성예 1	V_2B_3	30177	
합성예 2	V_3B_4	24959	
합성예 3	Nb ₃ B ₄	34020	
합성예 4	Ta ₃ B ₄	23350	
합성예 5	VB	31832	
합성예 6	NbB	57717	
합성예 7	TaB	14418	
합성예 8	VB_2	10565	
합성예 9	NbB ₂	15896	
합성예 10	TaB ₂	13969	
비교예 1	ITO	5000-9000	

[0129] 표 3을 참고하면, 합성예 1 내지 10에서 얻은 화합물은 약 10000 S/cm 이상의 높은 전기전도도를 가짐을 확인할수 있다. 또한 합성예 1 내지 10에서 얻은 화합물은 투명 도전체를 많이 사용되고 있는 ITO와 비교하여 전기전도도가 높은 것을 확인할수 있다.

평가 3: 충간결합력

합성예 1 내지 10에서 얻은 화합물의 충간결합력을 평가한다. 충간결합력은 VASP 방법으로 계산하며, 벌크 구조와 표면을 가지고 있는 슬랩(slab) 구조의 에너지 차이에 의해서 충간 결합력을 구할 수 있다.

그 결과는 표 4와 같다.

丑 4

[0133]

[0130]

[0131]

[0132]

		JL 4
		층간결합력(eV/Å)
합성예 1	V_2B_3	0.21
합성예 2	V_3B_4	0.07
합성예 3	Nb ₃ B ₄	0.06
합성예 4	Ta ₃ B ₄	0.07
합성예 5	VB	0.23
합성예 6	NbB	0.19
합성예 7	TaB	0.20

합성예 8	VB_2	0.41
합성예 9	NbB ₂	0.37
합성예 10	TaB ₂	0.31

[0134] 표 4를 참고하면, 합성예 1 내지 10에서 얻은 화합물은 약 0.45 eV/Å 미만의 약한 층간 결합력을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이로부터 합성예 1 내지 10에서 얻은 화합물은 층간의 약한 결합력을 이용하여 충간 슬라이딩이 가능하여 각 층 또는 수 개의 충들을 따라 박리(exfoliation)가 가능하고 이에 따라 수 나노미터 내지 수백 나노미터 단위의 복수의 단위 결정충들을 형성할 수 있음을 예상할 수 있다.

이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

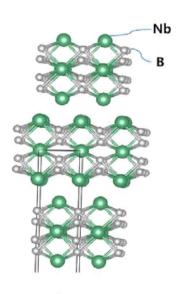
[0136] 10: 기판

[0135]

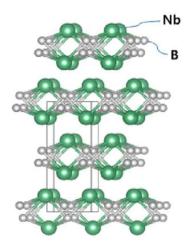
20: 하부 전극 30: 발광층

40: 상부 전극 50: 보조층

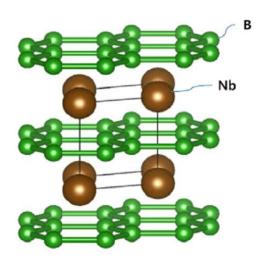
도면



Nb₃B₄



NbB



NbB₂

