



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년02월05일
 (11) 등록번호 10-1357044
 (24) 등록일자 2014년01월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01L 51/44 (2006.01) H05B 33/26 (2006.01)
 G02F 1/1343 (2006.01) H01B 5/14 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0095419
 (22) 출원일자 2011년09월21일
 심사청구일자 2011년09월21일
 (65) 공개번호 10-2013-0031696
 (43) 공개일자 2013년03월29일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020050107960 A*
 KR1020100089962 A*
 KR1020110085051 A*
 논문 1 : APPLIED PHYSICS LETTERS 95, 053303 (2009)*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한국과학기술연구원
 서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
 (72) 발명자
 최원국
 서울 양천구 목동서로 100, 303동 1202호 (목동, 목동3단지아파트)
 박동희
 서울특별시 강남구 강남대로120길 29, 202호 (논현동)
 양정도
 서울특별시 마포구 창전동 459번지 103호
 (74) 대리인
 한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

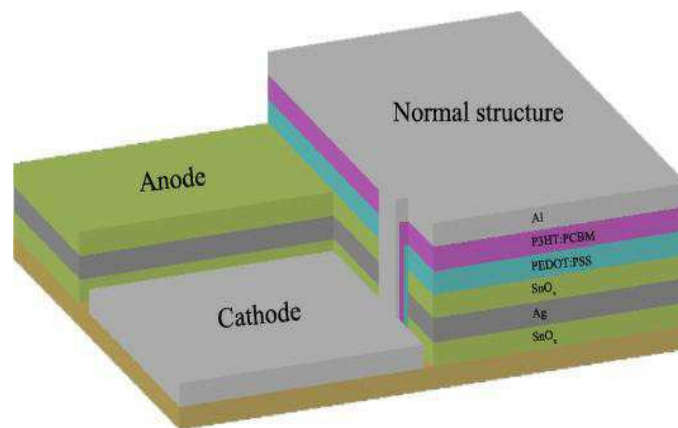
심사관 : 금복희

(54) 발명의 명칭 **내산성이 우수한 다층 박막 구조의 고(高) 투과도, 저(低) 비저항 투명 전극 및 그 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 내산성이 우수한 다층 박막 구조의 고(高) 투과도, 저(低) 비저항 투명 전극 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유전체 박막/금속 박막/유전체 박막의 다층 구조 투명전극에 있어서 유전체 박막을 사용함으로써 가시광선 영역에서 굴절률과 투과도가 큰 광학적 성질이 우수한 효과가 있으며 유전체 박막 사이에 금속 박막을 삽입함으로써 굴절률이 낮으나 비저항이 작아 전기적 특성이 우수하고 내산성이 우수한 효과가 있는 다층 박막 구조의 고(高) 투과도, 저(低) 비저항 투명 전극 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도6



특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

다층 박막을 가지는 다층구조 투명전극에 있어서, 유전체 박막으로 SnO_x(1<x<2) 산화물 박막이 포함되어 있되, 다층 박막이 SnO_x/Ag/SnO_x의 다층구조를 포함하고, 최상층이 SnO_x(1<x<2)로서 비저항이 1x10⁻³ ~ 1x10² Ωcm이며, 상기 다층 구조 투명전극의 각 층의 두께는 SnO_x(30~45 nm)/Ag(9~11 nm)/SnO_x(30~45 nm)이고, 투과도(λ=550 nm) 87.3%, 비저항 6.5× 10⁻⁵ Ωcm, 전자 이동도(μ) 44 cm²/Vs 으로 figure of merit가 3.6× 10⁻² Ω⁻¹이며, 평균 투과율이 80~86%(T_{400-700nm})을 나타내는 것을 특징으로 하는 다층구조 투명전극.

(상기 SnO_x에서 x는 1<x<2의 양의 실수를 의미한다.)

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 다층 구조 투명전극의 각 층의 두께는 SnO_x(40 nm)/Ag(11 nm)/SnO_x(40 nm)인 것을 특징으로 하는 다층구조 투명전극.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 상기 다층 구조 투명전극의 총 두께가 70 ~ 150 nm 인 것을 특징으로 하는 다층구조 투명전극.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

투명 기관 상에 제 1 유전체 박막을 30~45 nm 두께로 코팅하고, 그 위에 9~11 nm 두께로 금속을 고정된 후 제 2 유전체 박막을 상기 제 1 유전체 박막과 동일한 두께로 코팅하되 상기 제 1 유전체 층과 상기 제 2 유전체 층을 SnO_x(1<x<2)로 코팅하는 것을 포함하는 제 8 항에 따른 다층 구조 투명전극의 제조방법.

(상기 SnO_x에서 x는 1<x<2의 양의 실수를 의미한다.)

청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 다층 구조 투명전극은 상온에서 제조된 것을 특징으로 하는 다층 구조 투명전극의 제조 방법.

청구항 15

제 13항에 있어서, 상기 투명 기관은 유리, PET, PES, PEN, PVDF, PC, PI 또는 transparent PI 중 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 다층 구조 투명전극의 제조방법.

청구항 16

상기 청구항 8 내지 청구항 10 중에서 선택된 어느 하나의 다층 구조 투명전극을 포함하는 유기 태양 전지 (organic photovoltaics: OPV).

청구항 17

제 16항에 있어서, 상기 유기 태양 전지는 glass/SnO_x/Ag/SnO_x의 다층 양극 투명전극 위에 PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/A1이 적층된 구조인 것을 특징으로 하는 유기 태양 전지(organic photovoltaics: OPV).

청구항 18

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 내 산성이 우수한 다층 박막 구조의 고(高) 투과도, 저(低) 비저항 투명 전극 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유전체 박막/금속 박막/유전체 박막의 다층 구조 투명전극에 있어서 유전체 박막을 사용함으로써 가시광선 영역에서 굴절률과 투과도가 큰 광학적 성질이 우수한 효과가 있으며 유전체 박막 사이에 금속 박막을 삽입함으로써 굴절률이 낮으나 비저항이 작아 전기적 특성이 우수하고 내산성이 우수한 효과가 있는 다층 박막 구조의 고(高) 투과도, 저(低) 비저항 투명 전극 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 2-D/3-D flat panel display 및 flexible display, e-paper, touch panel, 전자기 교란(electromagnetic interference), 차폐(shield), 태양전지(solar cell), 투명 발열체, 스마트폰 등과 같이 투명전극을 사용하는 분야의 산업이 발전함에 따라 좀 더 높은 투과도와 낮은 전기 전도도 기능을 가짐으로서 시인성(sight clearance) 증대 및 전자 이동도의 증대 등을 통한 효율 증대 및 전력 소모 등을 낮추려는 기술적인 요구가 증대되고 있다. 이러한 특성을 갖는 대표적인 물질로 ITO (indium-tin-oxide) 산화물 반도체 재료가 가장 널리 사용되어오고 있는데, 아연(Zn) 금속을 얻는 과정에서 부산물로 추출되는 인듐(indium)의 희소성과 인체에 미치는 독성, 전자 산업 분야의 광범위한 사용으로 인한 전자 재료 시장에서의 높은 가격 형성으로 인해 대체 물질의 개발이 불가피하게 되었다. 또한 통상적으로 유리위에 제작되는 ITO의 경우 150 nm 정도의 두께에서 우수한 전기적 비저항(1x10⁻⁴ Ωcm), 광특성[89.4% @550 nm, 평균 85.7 % (T_{380-770nm})]을 갖기 위해서는 150 °C 정도의 가열

온도에서 제작되고 있다.

[0003] 이에 대한 대체 재료 중 물리적 성질이 ITO와 가장 유사하고 풍부한 부존자원으로 알려진, 자연 친화적인 산화 아연(ZnO) 산화물 반도체에 B, Al, Ga, In 등 여러 가지 3-족 물질을 첨가(doping)한 재료들이 연구되고 있다. ZnO 계열의 투명전극은 일반적으로 같은 두께에서 ITO에 비하여 높은 투과도는 유지하지만, 낮은 비저항을 동시에 얻는데 한계가 있어, 현재까지는 ITO 재료가 보이는 비저항값($1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$) 보다 약간 높은 $2.5\text{--}4 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 정도의 비저항 값을 보이고 있다. 또한 일반적으로 ITO의 경우 150 nm 정도의 두께에서 전기 이동도 및 전하 농도가 일정한 값으로 수렴하는 경향을 보여 주고 있으나, ZnO의 경우 결정성이 두께에 대한 의존성이 커서 약 250-300 nm 정도 이상에서부터 전기적 물성이 일정하게 포화(saturation) 되는 특성이 있어, 투명전극으로 사용시 안정성을 고려할 때 두꺼운 필름을 제작해야하는 공정상의 단점이 있다. 또한 실제 소자 응용시 회로의 구성을 위한 패터닝 공정이 필요하고 이때 산에 대한 에칭 속도, 에칭 profile, 에칭 후의 저항 변화 등에 대한 우수한 특성을 유지해야하나, ZnO의 경우 일반적으로 매우 묽은 산성의 에칭 용액에 대하여서도 에칭 속도가 매우 커서 조절하기 어려운 취약한 특성을 보이고 있어 디바이스 제작 시 많은 문제점이 있다. 이에 대한 해결 방안으로 AZO에 Mo, V 등의 전이금속(transition metal) 등을 첨가하여 에칭 특성을 향상시키는 방식 등이 제안되고 있으나, 4성 분계의 복잡한 원소 구성 비율로 인한 재현성 등의 문제가 야기될 수 있다.

[0004] 가시광선 영역에서의 높은 투과율은 고굴절률 재료와 저굴절률 재료의 연속적인 반복 구조의 제작기술로 가능하다. 도1과 같은 다층 구조에서의 반사율(reflectivity)은 식 (1) 과 같이 박막 특성 행렬로부터 계산될 수 있다.

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta_1 & \frac{i}{N_1} \sin \delta_1 \\ iN_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \delta_2 & \frac{i}{N_2} \sin \delta_2 \\ iN_2 \sin \delta_2 & \cos \delta_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \delta_3 & \frac{i}{N_3} \sin \delta_3 \\ iN_3 \sin \delta_3 & \cos \delta_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 \\ N_4 \end{bmatrix}$$

[0005]
[0006] 식(1)

[0007] 여기서 d , $N = n - ik$, $\delta = \frac{2\pi}{\lambda} Nd$ 는 각각 박막의 두께, 복소수 굴절률, 광학 위상 두께이고 어드미턴스 Y 는 식 (2)와 같이 표현될 수 있다. B, C는 각각 규격화된 전기장과 자기장을 의미하고, r_i ($i=1\sim 4$)는 각 층에서의 반사율을 의미한다.

$$Y = \frac{C}{B} = x + iy, \text{ 식(2)}$$

[0009] 식 (2)로 부터 반사율은 다음과 같다.

$$R = \frac{(n_0 - x)^2 + y^2}{(n_0 + x)^2 + y^2}, \text{ 식 (3)}$$

[0011] 즉 n_0 (공기), n_1/n_3 (고굴절률), n_2 (저굴절률), n_4 (유리 또는 투명 플라스틱) 박막의 경우 $n_1(n_3)$ 와 n_2 의 차이가 클수록 각 계면에서의 반사에 의한 총 반사율(R)을 줄일 수 있다. 일반적으로 $T+A+R=1$ (T :투과도, A :흡광도, R :반사도)로 표현되고 있으나, 투명한 유전체 박막의 경우 흡수계수가 작아 A 를 무시한 경우, $T=1-R$ 의 관계로 빛의 반사와 투과 현상을 잘 설명할 수 있다. 따라서 투과도를 증대할 수 있는 방법으로는 반사 방지를 (anti-reflection) 통하여 R을 최소화하는 방식이다.

[0012] 위의 다층 구조 중 고유전율을 가지는 유전체 (dielectric) 재료는 산화물(oxide), 질화물(nitride), 황화물(sulfide), 탄화물(carbide), 보라이드(boride) 등이 가능하나 질화물, 탄화물, 보라이드 등은 주로 높은 온도에서 제작되어 본 다층구조 재료로는 적당하지 않으며 황화물 같은 경우도 대기 중의 습기에 노출되면 쉽게 물리적 성질이 사라지는 불안정한 특성이 있고 공기 중에 나왔을 경우 인체에 유해하거나 자연 친화적이지 못한 단점을 가지고 있다. 이에 비하여 산화물 박막의 경우 상온에서도 우수한 전기적 특성과 가시광선 투과도를 가

지는 물질이 많이 존재하기 때문에 가장 유력한 고 굴절률 재료로 사용되어 왔다.

- [0013] 이러한 광학적인 특성뿐만 아니라, 전기적인 특성에서 투명 전도막의 기능을 향상시키기 위하여 유전체 사이에 수 nm 두께의 저굴절률 금속 나노 박막을 삽입하는 구조를 사용해왔다. 특히 Ag의 경우 가시광선 영역에서 Al, Au 에 비하여 흡수계수가 적기 때문에 가장 적합한 재료로 사용되어 왔다.[Handbook of Optical Constants of Solids, Edward D. Palik, Academic Press, Boston, 1985]
- [0014] 종래 이러한 산화물 재료를 이용한 다층구조 투명 전도막은 한국공개특허 제 10-2010-089962호에 (A) Al이 도핑된 ZnO를 타겟으로 하여 스퍼터링법으로 기판에 1차 AZO 박막을 형성하는 단계; (B) 상기 1차 박막위에 스퍼터링법으로 Ag를 증착하는 단계 및 (C) 상기 Ag 박막위에 Al이 도핑된 ZnO를 타겟으로 하여 스퍼터링법으로 2차 AZO 박막을 형성하는 단계를 포함하는 AZO/Ag/AZO 다층박막이 코팅된 투명전도막의 제조방법이 제안되어 있다. 또한 참고문헌에는 유리기판 위에 DC sputter를 이용한 AZO/Ag/AZO 다층 박막의 제조방법이 제안되어 있다.[S. Sutthana et al. AZO/Ag/AZO multilayer films prepared by DC magnetron sputtering for dye-sensitized solar cell application Current Applied Physics 10 (2010) 813-816] 이때 AZO의 경우 Ag 또는 CNT(carbon nano tube)를 사용하여 제작한 결과, 투명전도막은 200nm ~ 1um 두께로 형성되고, 상기 CNT층은 30nm ~ 500nm, 그래프에서는 70Ω/square 정도로써, 투과도가 각각 85%, 80% 그리고 면저항 6Ω/square, 150Ω/square의 우수한 특성을 보여주었으나, AZO가 산에 매우 취약하여 패터닝 시 에칭 특성이 나쁘고 에칭 후 물리적인 값들의 변화폭이 큰 단점이 있다.
- [0015] 또한 한국등록특허 제 10-989409호에 플렉시블 기판; 상기 기판 상에 증착되는 제1 투명도전막; 상기 투명도전막 상에 형성되는 CNT층 및 상기 CNT층 상에 증착되는 제2 투명도전막을 포함하는 다층구조 플렉시블 투명전극 및 그 제조방법이 제안되어 있다. 상기 다층박막으로 구성된 투명전극을 제작함에 있어 투명전도막 사이에 CNT(carbon nano tube)는 제1 투명전도막과 제 2 투명전도막 사이에 삽입층으로 작용하여 식(1)에서의 AR 조건을 만족하기 위하여 수 nm 두께로 정확히 조절 가능해야한다. 하지만 CNT의 경우 분산액을 코팅하는 방식으로, 스프레이 코팅, 잉크젯, 스핀코팅 등의 방식이 사용되고 있어, 공정상 nm 두께의 크기를 조절하는 것이 매우 힘들다.
- [0016] 또한 참고문헌으로 유리 기판 위에 Ion beam을 이용한 ZnS/Ag/ZnS 다층 박막의 제조방법이 제안되어 있다. [Jian Leng et al. Influence of Ag thickness on structural, optical, and electrical properties of ZnS/Ag/ZnS multilayers prepared by ion beam assisted deposition, J. Appl. Phys. 108, 073109 (2010)] 이때 상기 ZnS는 대기 중의 습도에 불안정하며 인체에 유해한 황화물을 사용하는 단점이 있다.
- [0017] 또한 PES 기판 위에 DC sputter를 이용한 ITO/Ag/ITO 다층 박막의 제조방법이 제안된 문헌이 있다.[Yong-Seok Park et al. Room temperature flexible and transparent ITO/Ag/ITO electrode grown on flexible PES substrate by continuous roll-to-roll sputtering for flexible organic photovoltaics, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 235109] 이때 상기 ITO를 이용한 경우 광투과도 향상과 면저항의 감소 효과를 얻었으나 indium을 사용한다는 단점을 극복할 수 없다.
- [0018] 그 밖에도 유리 기판 위에 스퍼터링법을 이용한 TiO₂/Ag/TiO₂ 다층 박막 제조방법이 제안된 문헌이 있다.[Kazem Memarzadeh and John A. Woollam, Variable angle of incidence spectroscopic ellipsometric characterization of TiO₂/Ag/TiO₂ optical coatings, J.Appl.Phys.64(7),1 October 1988] 상기 TiO₂/Ag/TiO₂의 경우 ITO(n=1.92)와 AZO(n=1.9-2.0)에 비하여 TiO₂의 굴절율(n>2.2)이 커서 투과도는 향상시킬 수 있으나, 10 ~ 10⁴ kΩ 정도의 전기 저항을 띄는 TiO₂ 박막을 제작하기 위해서는 박막 증착시 450°C 정도로 기판의 온도를 상승시키거나, 300°C 이상의 환원 분위기에서 열처리하는 공정이 필요하여, 상온에서 전기 전도도를 가지는 TiO₂는 얻기 어려워 응용성이 떨어지는 단점이 있다.
- [0019] 따라서 광학적 밴드갭이 3.0 eV 이상인 비 인듐 계열 산화물 반도체로 이루어져 있으며 산에 대한 에칭성이 우수한 재료를 이용한 저 비저항의 투명 전도막 재료에 대한 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 본 발명의 목적은 종래 기술인 ITO의 indium 사용에 대한 문제점 또는 AZO의 산성 용액에 대한 에칭 특성 저하

의 문제점을 해결하기 위해서 유전체 박막/금속 박막/유전체 박막의 다층 구조인 것을 특징으로 하는 내산성의 다층 구조 투명전극을 제공하는 것이다.

[0021] 또한 본 발명의 목적은 유전체 박막으로 SnO_x(1<x<2) 산화물 박막이 포함된 내산성의 다층 구조 투명전극의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0022] 또한 본 발명의 목적은 산에 대한 안정성을 갖는 다층 구조 투명전극을 포함하는 유기 태양 전지(organic photovoltaics: OPV)를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0023] 위와 같은 과제 해결을 위해, 본 발명은 다층 박막을 가지는 다층구조 투명전극에 있어서, 유전체 박막으로 SnO_x(1<x<2) 산화물 박막이 포함된 것을 특징으로 하는 다층구조 투명전극을 제공한다. 상기 SnO_x에서 x는 1<x<2의 양의 실수를 의미한다.

[0024] 또한 본 발명은 투명 기판 상에 제 1 유전체 박막을 30~45 nm로 코팅하고, 그 위에 9~11 nm의 금속을 고정된 후 제 2 유전체 박막을 상기 제 1 유전체 박막과 동일한 두께로 코팅하는 것을 포함하되 상기 제 1 유전체 층과 상기 제 2 유전체 층 중 적어도 어느 하나는 SnO_x(1<x<2)로 코팅하는 것을 포함하는 다층 구조 투명전극의 제조방법을 제공한다.

[0025] 또한 본 발명은 상기 다층 구조 투명전극을 포함하는 Glass/SnO_x/Ag/SnO_x/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al의 구조를 갖는 유기 태양 전지(organic photovoltaics: OPV)를 제공한다.

발명의 효과

[0026] 이러한 본 발명의 다층 구조 투명전극은 다층 구조에 SnO_x 유전체 박막을 사용함으로써 가시광선 영역에서 굴절률과 투과도가 커서 광학적 성질이 우수한 효과가 있으며 유전체 박막 사이에 금속 박막을 삽입함으로써 굴절률이 낮으나 비저항이 작아 전기적 특성이 우수한 효과가 있다.

[0027] 본 발명의 다층 구조 투명전극은 가시광선 영역에서 고 굴절률 층으로 유전체 박막인 주석산화물(SnO_x)을 적용하고 저 굴절률 층으로 금속 박막인 은(Ag)을 적용하여 연속적으로 반복한 다층구조를 사용해 반사율을 감소시키는 반사 방지(anti-reflection) 원리를 이용함으로써, 투과도를 향상시키고 내산성이 우수한 효과가 있다.

[0028] 또한 본 발명은 투명 기판 상에 제 1 유전체 박막과 제 2 유전체 박막을 동일한 두께로 코팅하고 그 사이에 Ag를 고정된 구조로 제 1 유전체 및 제 2 유전체 층 중 적어도 어느 하나는 SnO_x(1<x<2)로 코팅된 다층 구조 투명전극으로 물성이 우수하여 LED, 태양전지, 디스플레이, 평면 TV 등 다양한 전자기기 소재로 활용 할 수 있다.

[0029] 또한 본 발명은 pH 2에 해당하는 PEDOT:PSS 유기층에서 산에 대한 안정성을 갖는 다층 구조 투명전극을 사용함으로써 Glass/SnO_x/Ag/SnO_x /PEDOT:PSS/P3HT: PCBM/Al의 구조를 갖는 유기 태양 전지(organic photovoltaics: OPV)를 용이하게 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 일반적인 다층 구조 투명전극의 구조도를 나타낸 것이다.

도 2a는 유리 기판 상에 rf magnetron sputter 방법[작동압력(working pressure) 7.3 mTorr, Ar 40sccm, rf 인가 전압(100 W), target과 sample간 거리 7 cm]로 제1 유전체 박막인 SnO_x(1<x<2) 박막의 두께를 20~100 nm 까지 변화시켜가면서 홀 측정 장비를 이용해 비저항을 측정한 그래프이다.

도 2b는 상기 유리 기판 상에 상기 SnO_x(1<x<2)의 두께에 따른 투과도를 나타낸 것이다.

도 3은 40 nm 두께의 SnO_x(1<x<2) 박막이 코팅된 상기 유리 기판 상에 Ag의 두께에 따른 비저항을 나타낸 것이다.

도 4a는 상기 Ag를 10 nm로 고정하고 SnO_x/Ag/SnO_x로 제작한 상기 다층 구조 투명전극의 비저항을 나타낸 것이다.

도 4b는 상기 Ag를 10 nm로 고정하고 SnO_x/Ag/SnO_x로 제작한 다층 구조 투명전극의 투과도를 나타낸 것이다.

도 5a는 상기 SnO_x(1<x<2)를 40 nm로 고정하고 SnO_x/Ag/SnO_x로 제작한 다층구조 투명전극의 비저항을 나타낸 것이다.

도 5b는 상기 SnO_x(1<x<2)를 40 nm로 고정하고 SnO_x/Ag/SnO_x로 제작한 다층구조 투명전극의 투과도를 나타낸 것이다.

도 5c는 상기 SnO_x(1<x<2)를 40 nm로 고정하고 SnO_x/Ag/SnO_x로 제작한 다층 구조 투명전극의 투과도를 550 nm, 400~700 nm, 380~770 nm(가시광선 영역)에서 비교한 그래프이다.

도 6은 다층 구조 투명전극을 포함하는 유기태양전지의 구조를 나타낸 구조도이다.

도 7은 normal 유기태양전지(OPV)에 범용으로 사용되고 있는 홀 수송층(hole transport layer)의 pH 2 정도의 산도에 해당하는 PEDOT:PSS 유기층을 spin coating한 후의 표면 변화를 측정된 사진을 나타낸 것이다.

도 8은 solar simulator(AM1.5G)로 측정된 단락전류 및 개방전압(J_{sc}, V_{oc})의 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명은 다층 박막을 가지는 다층구조 투명전극에 있어서, 유전체 박막으로 SnO_x(1<x<2) 산화물 박막이 포함된 것을 특징으로 하는 다층구조 투명전극을 제공한다.
- [0032] 이때 상기 유전체 박막으로 사용되는 물질로는 굴절률이 2에 근사(approximate) 하는 것 중 ZnO 계열의 물질과 같거나 이보다 큰 것으로 SnO_x가 고려되었고, pH 2 에서도 부식되는 문제가 없었다. 그리고 상기 SnO_x(1<x<2) 산화물 박막은 주석 산화물이 전도성을 가지기 위하여 주석과 산소의 화학양론비가 1:2 가 아닌 비화학양론적인 결함을 보이는 상기 SnO_x(1<x<2) 상태의 재료를 제작할 수 있어야 한다. 즉, 산소 공공(oxygen vacancy) 결함에 의한 주 전자 운반자(charge carrier)가 전자인 n-형 산화물 반도체 역할을 하는 것이 필요하다.
- [0033] 또한 본 발명의 상기 다층 박막은 유전체 박막/금속 박막/유전체 박막의 다층 구조로 이루어진 것이 특징이다.
- [0034] 여기서 상기 다층 박막의 유전체 박막으로 상기 SnO_x(1<x<2) 산화물 박막이 포함된 SnO_x/금속 박막/SnO_x의 다층 구조로 이루어진 것이 바람직하다. 그리고 최상층이 상기 SnO_x(1<x<2)이며, 상기 최상층은 비저항이 1x10⁻³ Ωcm ~ 1x10² Ωcm 인 상기 SnO_x(1<x<2)인 것이 바람직하다.
- [0035] 상기 금속 박막은 전기적인 특성이 우수한 금속으로 Cu, Au 또는 Ag 중 선택되는 어느 하나인 것을 사용하는 것이 바람직하며 이때의 상기 SnO_x(1<x<2)는 밴드갭(E_g)이 3.5 eV 이고 AZO와 비슷한 1.9~2.0의 굴절율(n)을 가지며 pH 2의 산성용액에 대한 바람직한 예칭 안정성을 가진다.
- [0036] 이때 상기 다층 박막의 바람직한 형태로서 SnO_x/Ag/SnO_x의 다층구조로 이루어진다.
- [0037] 상기 다층 구조 투명전극은 rf magnetron sputter를 사용하여 투명 기판 위에 박막을 형성하고 각 박막 층의 두께별 투과도와 비저항을 측정 및 분석하였는데 이때 SnO_x/Ag/SnO_x 구조를 테스트하기 전에 시뮬레이션 프로그램(Macleod Essential)으로 가장 높은 투과도를 가질 수 있도록 SnO_x(1<x<2)와 Ag 박막의 적정 두께를 설계하였고, 이를 바탕으로 SnO_x(1<x<2)는 20 nm ~ 100 nm 까지, Ag는 7 nm ~ 15 nm 까지 두께를 변화시켜가며 투과도와 비저항을 측정하였다. 그 결과 상기 다층 구조 투명전극의 총 두께가 50 ~ 150 nm이며 바람직한 각 층의 두께는 SnO_x(30~45 nm)/Ag(9~11 nm) /SnO_x(30~45 nm)임을 확인하였다. 그리고 상기 다층 구조 투명전극은 solar simulator(AM1.5G) 조건으로 측정 시 광 변환 효율이 2.7% 인 것이 바람직하다.
- [0038] 이때 상기 SnO_x(1<x<2)는 두께 30~45 nm와 상기 Ag는 두께 9~11 nm로 각각 제조되며, 상기 SnO_x(1<x<2)의 두께가 30 nm 미만일 때 도 2a와 같이 비저항 값이 증가하고 또한 상기 Ag의 두께가 9 nm 미만일 때 도 3과 같이 비저항 값이 증가함으로써 상기 다층 구조 투명전극의 적용 시 전기적 물성이 저하되는 문제가 있다.
- [0039] 또한 상기 다층 구조 투명전극의 총 두께로 50 ~ 150 nm로 제조되며, 상기 다층 구조 투명전극의 총 두께가 150

nm 이상일 때 비저항 값이 점점 증가함으로써 다층 구조 투명전극의 적용 시 전기적인 특성이 저하되며 물리적인 값들의 변화폭이 커지는 문제가 있다.

- [0040] 예컨대 바람직한 상기 SnO_x/Ag/SnO_x의 구조를 갖는 다층 구조 투명전극은 투과도($\lambda=550$ nm), 비저항 및 전자 이동도(μ)를 측정된 결과 각각 87.3%, 6.5×10^{-5} Ω cm, 44 cm²/Vs으로 figure of merit가 3.6×10^{-2} Ω^{-1} 이며, 평균 투과율 80~86%(T_{400-700nm})을 나타낸다.
- [0041] 또한 본 발명은 투명 기판 상에 rf magnetron sputter 방법으로 제 1 유전체 박막을 30~45 nm로 코팅하고, 그 위에 9~11 nm의 금속을 고정된 후 제 2 유전체 박막을 상기 제 1 유전체 박막과 동일한 두께로 코팅하는 것을 포함하되 상기 제 1 유전체 층과 상기 제 2 유전체 층 중 적어도 어느 하나는 SnO_x(1<x<2)로 코팅하는 것을 포함하는 다층 구조 투명전극의 제조방법을 제공한다.
- [0042] 이때 상기 다층 구조 투명전극의 가장 바람직한 각 층의 두께로 SnO_x(40 nm)/Ag(11 nm)/SnO_x(40 nm)인 것이 특징이다.
- [0043] 상기 다층 구조 투명전극은 상온에서 제작하는 것이 바람직하며 상기 투명 기판은 유리, PET, PES, PEN, PVDF, PC, PI 또는 transparent PI 중 선택되는 어느 하나인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0044] 또한 본 발명은 상기 다층 구조 투명전극을 포함하는 유기 태양 전지(organic photovoltaics: OPV)를 제공한다.
- [0045] 이때 상기 유기 태양 전지는 PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)):PSS(poly(styrenesulfonate))/P3HT(poly(3-hexylthiophene)):PCBM(poly(3-hexylthiophene))/Al의 구조인 것이 바람직하고 상기 다층 구조 투명전극은 Glass/SnO_x/Ag/SnO_x인 것을 바람직하게 사용할 수 있다. 따라서 상기 유기 태양 전지는 다층 구조 투명전극을 포함하는 형태로서 Glass/SnO_x/Ag/SnO_x/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al의 구조로 제조될 수 있다.
- [0046] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명에 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 실시예 1)
- [0048] 도 2a는 유리 기판 상에 rf magnetron sputter 방법[작동압력(working pressure) 7.3 mTorr, Ar 40sccm, rf 인가 전압(100 W), target과 sample간 거리 7 cm]로 제1 유전체 박막인 SnO_x(1<x<2) 박막의 두께를 20~100 nm 까지 변화시켜가면서 홀 측정 장비를 이용해 비저항을 측정된 그래프이다. 상기 그래프에서 보이듯 두께가 20 nm에서 비저항 1.75 Ω cm 정도로 측정되었다가, 100 nm까지 증가함에 따라 비저항 값이 일정 값인 6.69×10^{-2} Ω cm 정도를 보여준다. 즉 상온에서 전도성을 가지는 상기 SnO_x(1<x<2) 박막을 제작할 수 있었다.
- [0049] 도 2b는 상기 SnO_x(1<x<2) 박막의 투과도($\lambda=550$ nm)를 측정된 것으로 두께가 20 nm에서 100 nm로 증가함에 따라 투과도가 86.7 %에서 86.2 %로 감소함을 보였다.
- [0050] 도 3은 상기 유리 기판 위에 상기 제1 유전체 박막인 상기 SnO_x(1<x<2) 박막의 투과도를 두께 40 nm 정도로 측정하고 그 위에 다시 상기 rf magnetron sputter 방법(working pressure 10 mTorr, Ar 20 sccm, 50W, target과 sample간 거리 13 cm)으로 Ag 박막을 형성하여 상기 Ag 두께에 따른 다층 박막의 비저항 값을 나타내는 그래프이다. 상기 Ag의 두께가 증가함에 따라 비저항이 9 nm 이상의 두께부터는 비저항이 $3.5-4 \times 10^{-5}$ Ω cm 정도로 일정해지는 것을 알 수 있었다.
- [0051] 도 4에서는 상기 도 2 및 상기 도 3의 결과를 시뮬레이션 바탕으로 상기 Ag를 10 nm로 고정하고 상기 SnO_x(1<x<2) 박막의 투과도의 두께를 변화시켜가며 얻은 비저항(도 4a)과 투과도(도 4b) 그래프이다. 상기 다층 구조 투명전극의 두께가 SnO_x(40 nm)/Ag 10 nm/SnO_x(40 nm) 일 때 비저항 7.9×10^{-5} Ω cm, 550 nm에서 투과도 81.4 %를 보였고 figure of merit이 1.5×10^{-2} Ω^{-1} 로 가장 높았고, 상기 SnO_x(1<x<2)의 두께가 증대할수록 비저항이 감소하고 있음을 알 수 있었다.
- [0052] 도 5에서는 상기 도 4에서 figure of merit이 가장 높은 두께를 바탕으로 상기 제1 유전체 박막인 SnO_x(1<x<2)

박막과 상기 제2 유전체 박막인 SnO_x(1<x<2) 박막의 두께를 40 nm로 고정하고 상기 Ag 층의 두께를 증가시켜가며 비저항(도 5a)과 투과도(도 5b)를 나타낸 그래프이다. 상기 Ag의 두께가 11 nm 일 때, 즉 상기 다층 구조 투명전극의 두께가 SnO_x(40 nm)/Ag 11 nm/SnO_x(40 nm)의 총 두께 91 nm일 때 투과도($\lambda=550$ nm) 87.3%, 비저항 $6.5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ 으로 figure of merit이 $3.6 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ 이다. 도 5c에서 보듯이 총 두께 91 nm에서 평균 투과율은 각각 83.5%(T_{400-700nm}), 81.8%(T_{380-770nm})를 보였다.

- [0053] 실험예 1 : 상기 도4의 다층 구조 투명전극과 상기 도 5의 다층 구조 투명전극의 전기적, 광학적 물성 비교분석
- [0054] 상기 도4의 다층 구조 투명전극과 상기 도 5의 다층 구조 투명전극 박막을 4 단자법을 이용한 전기 비저항과 UV-Vis(자외선-가시광선) 스펙트로미터를 통하여 측정된 투과도를 표 1에 나타내었다.

[0055]

표 1

다층 구조 투명전극	비저항	투과도	Figure of merit
SnO _x (40nm)/Ag(10nm)/SnO _x (40nm)	$7.9 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$	81.40%	$1.5 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$
SnO _x (40nm)/Ag(11nm)/SnO _x (40nm)	$6.5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$	87.30%	$3.6 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$

[0057] 실시예 2)

[0058] Normal 구조(Glass/SnO_x/Ag/SnO_x/PEDOT:PSS/P3HT:PCBM/Al)의 유기태양전지(organic photovoltaics: OPV)를 제작하여 그 광효율 특성을 조사하여 보았다. 도 6은 상기 다층 구조 투명전극 위 유기태양전지의 구조를 나타낸 구조도이다. 유리 기판에 태양전지용 전극을 패터닝 한 후, 상기 실시예 1에서와 같은 조건으로 제조된 SnO_x/Ag/SnO_x의 구조를 갖는 상기 다층 구조 투명전극을 질소분위기에서 상압 플라즈마로 2분간 처리하여 표면이 친수성을 갖도록 하여 PEDOT:PSS 코팅이 용이하도록 하였다. 상기 PEDOT:PSS는 35초간 4000 rpm으로 코팅하였으며, 110℃에서 10분간 건조하였다. 그 위에 P3HT:PCBM(1:0.8)을 15초간 3000 rpm으로 코팅한 후 상온에서 3분 동안 건조하였다. 이어서 음극용 Al 전극을 150 nm 증착하고 마지막으로 150℃에서 10분간 annealing한 후 효율을 측정하였다. 상용 ITO와의 비교를 위해 같은 공정으로 상기 ITO 기판 위에도 똑같은 구조의 상기 유기태양전지를 제조하였다.

[0059] 도 7은 상기 다층 구조 투명전극의 산에 대한 안정성 비교를 위하여 상기 normal 유기태양전지(OPV)에 범용으로 사용되고 있는 홀 수송층(hole transport layer; HTL)인, 산도가 2정도에 해당하는 상기 PEDOT:PSS 유기층을 spin coating한 후의 표면 변화를 측정된 사진이다. AZO/Ag/AZO(도 7a) 다층구조의 경우 최상층의 AZO 박막이 에칭되어 유리 기판이 관측되었으나, 상기 SnO_x/Ag/SnO_x(도 7b)의 경우는 상기 PEDOT:PSS 용액에 대하여 최상층인 상기 SnO_x(1<x<2) 박막이 화학적으로 안정하여 그대로 상기 Ag 층 위에 존재하는 것을 확인하여 상기 유기태양전지용 전극으로 적합한 것으로 판단된다.

[0060] 도 8은 solar simulator(AM1.5G)로 측정된 결과 단락전류(J_{sc}) 대 개방전압(V_{oc})의 그래프이고, 도 9에는 측정 결과를 바탕으로 계산된 J_{sc}, V_{oc}, FF(Fill Factor), 광변환 효율(η)를 나타내었다. 상기 다층 구조 투명전극으로 ITO를 사용한 OPV의 V_{oc}는 0.63 V, J_{sc}는 8.51 mA/cm², FF가 57.58로 변환효율은 3.09%이다. 이에 비해 상기 SnO_x/Ag/SnO_x를 상기 다층 구조 투명전극으로 사용한 OPV의 V_{oc}와 J_{sc} 그리고 FF는 각각 0.62 V, 8.12 mA/cm², 53.80이며 이로부터 계산된 변환효율은 2.7 %이다. 상기 ITO와 비교하여 개방전압은 거의 같고, 단락 전류는 95.4%, FF는 93.4%에 해당하며, 결과적으로 OPV의 상대적 광 변환효율은 단지 0.4% 정도만 차이가 나고 있다.

[0061] 실험예 2 : 상기 도 8의 상기 ITO 다층 구조 투명전극과 상기 SnO_x/Ag/SnO_x 다층 구조 투명 전극의 함량 비교분석

[0062] solar simulator(AM1.5G)에 의해 상기 도 8의 상기 ITO 다층 구조 투명전극과 상기 SnO_x/Ag/SnO_x 다층 구조 투명 전극의 조성을 바탕으로 계산된 J_{sc}, V_{oc}, FF(Fill Factor), 광변환 효율(η)을 표 2에 나타내었다.

[0063]

표 2

[0064]

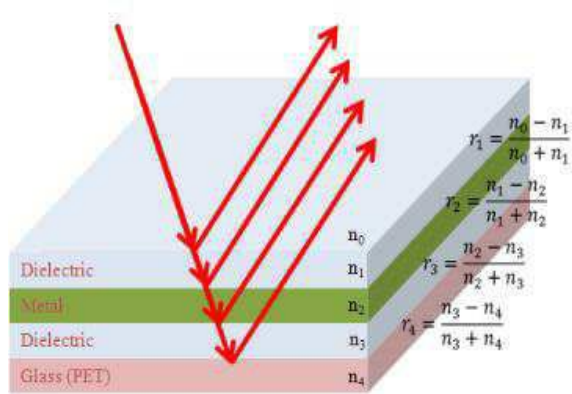
다층 구조 투명전극	$V_{oc}(V)$	$J_{sc}(mA/cm^2)$	Fill Factor	$\eta(\%)$
ITO	0.63	8.51	57.58	3.09
$SnO_x/Ag/SnO_x$	0.62	8.12	53.80	2.70

[0065]

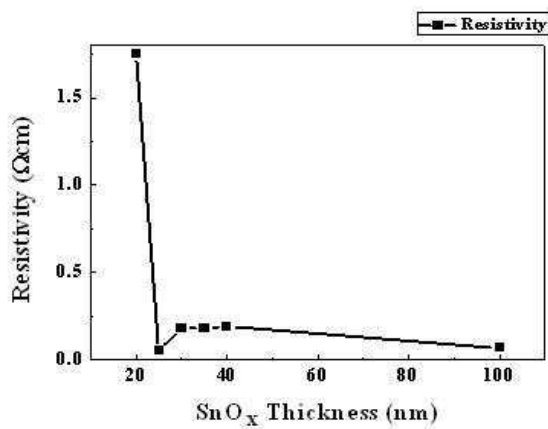
상기 실험예 1 및 상기 실험예 2의 결과로부터 상온에서 전도성을 가지는 상기 $SnO_x(1 < x < 2)$ 박막을 제조하고 상기 상용 ITO와 비교 시 상기 $SnO_x(1 < x < 2)$ 박막이 화학적으로 안정하여 유기태양전지용 전극으로 사용가능한 특징적인 효과가 있음을 확인할 수 있다.

도면

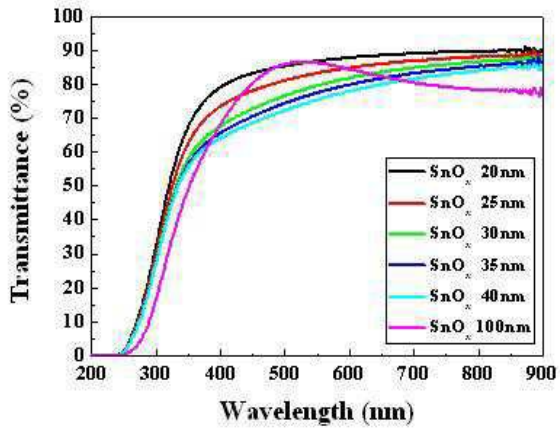
도면1



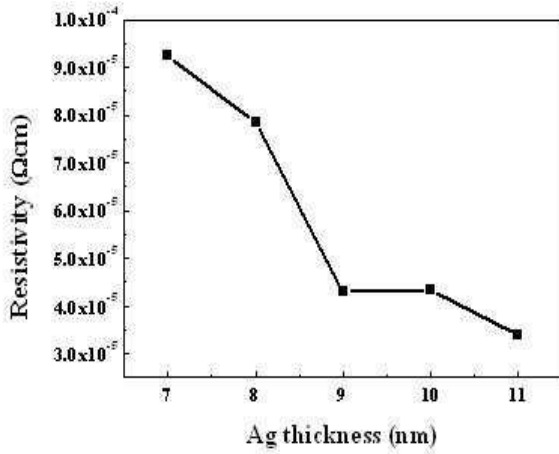
도면2a



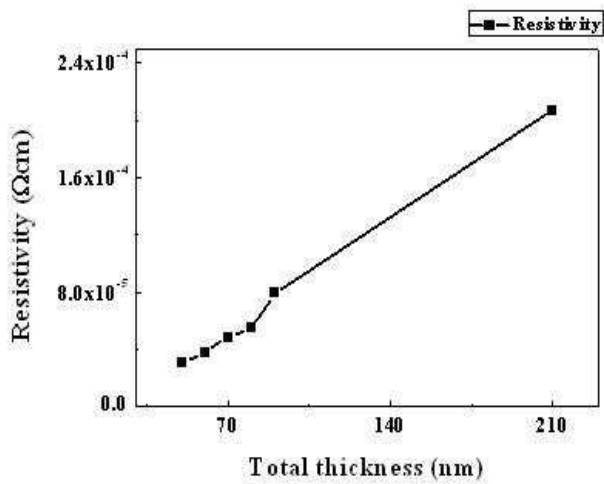
도면2b



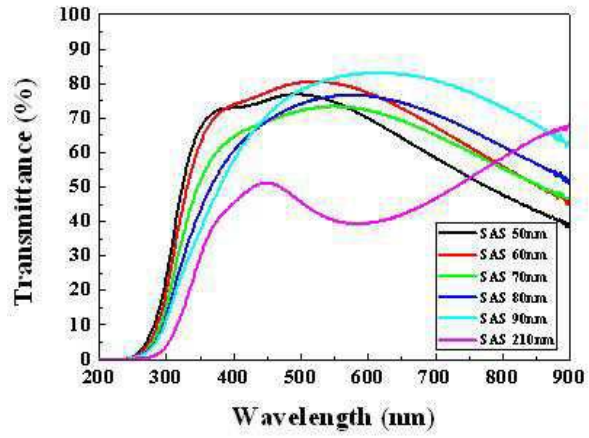
도면3



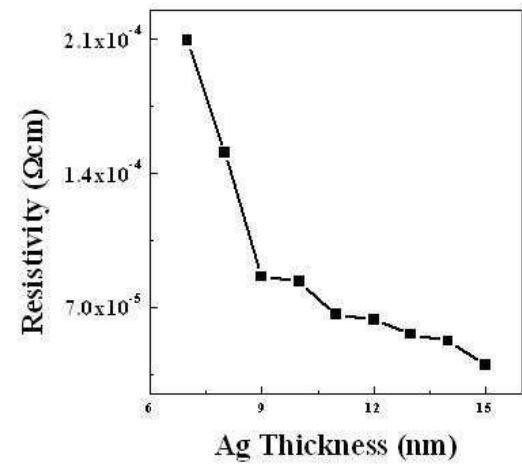
도면4a



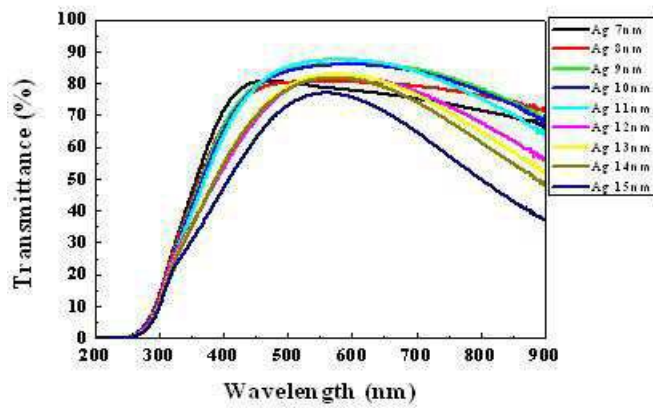
도면4b



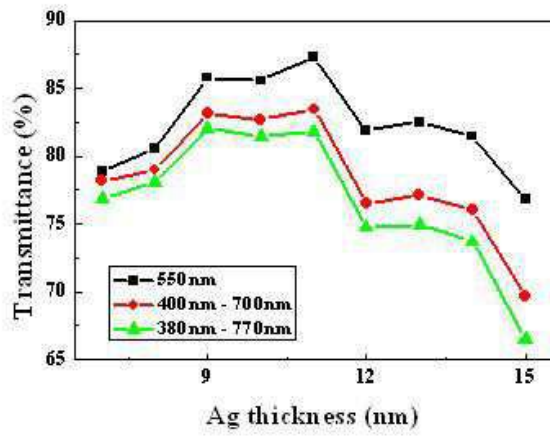
도면5a



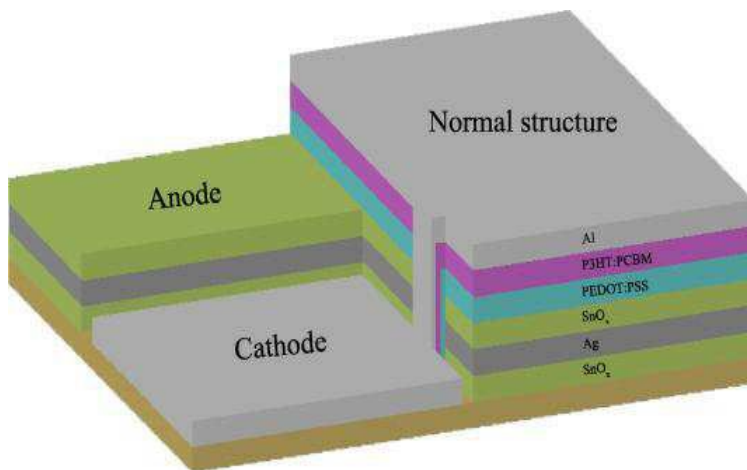
도면5b



도면5c



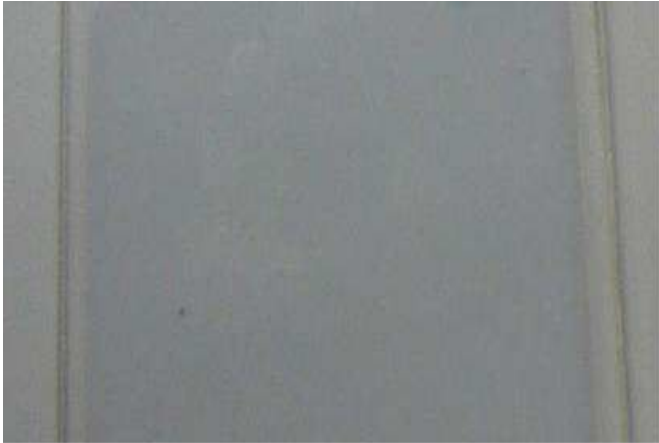
도면6



도면7a



도면7b



도면8

