



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0138480
(43) 공개일자 2024년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/0216 (2014.01) H01L 31/0236 (2006.01)
H01L 31/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 31/02168 (2013.01)
H01L 31/02366 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0031807
(22) 출원일자 2024년03월06일
심사청구일자 2024년03월06일
(30) 우선권주장
1020230031917 2023년03월10일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
강윤목
서울특별시 성북구 보문사길 111, 103동 505호
(74) 대리인
특허법인시공

전체 청구항 수 : 총 12 항

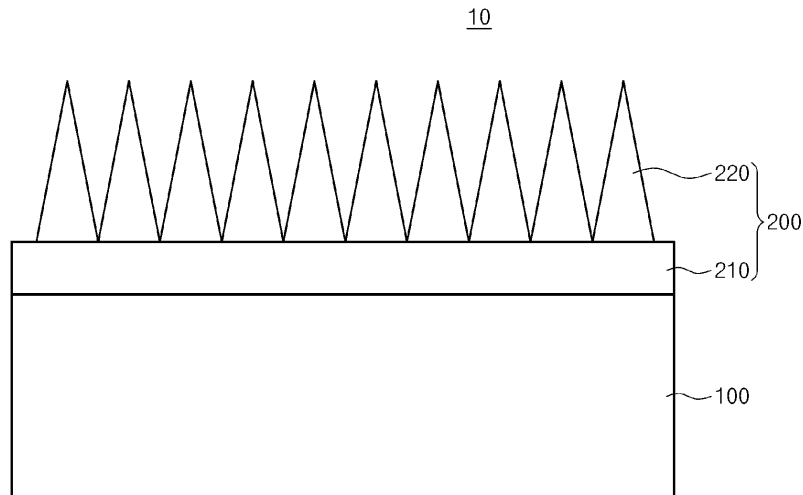
(54) 발명의 명칭 금속산화물 투명기관 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 금속산화물 투명기관 및 그 제조방법에 관한 것으로, 세부적으로, 저반사 코팅 및 방오 코팅기술에 관한 것이다.

일 실시예에 따르면, 투명 기관; 및 상기 투명 기관 상에 배치된 고굴절율 화합물층으로써 n1의 굴절율을 갖는 제1 코팅층; 및 상기 제1 코팅층 상에 배치된 저굴절율 화합물층으로써 n2의 굴절율을 갖는 제2 코팅층;으로 이루어진 알루미늄 화합물 이중층;을 포함하고, $n1 > n2$ 를 만족하는, 금속산화물 투명기관이 제공될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 31/18 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415180654
과제번호	20213030010400
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	신재생에너지핵심기술개발(전력)
연구과제명	고내구성을 갖춘 고효율 페로브스카이트/결정질 실리콘 탠덤 태양광 모듈 공정 기술
개발	
과제수행기관명	한화솔루션 주식회사
연구기간	2022.05.01 ~ 2022.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

투명 기관; 및

상기 투명 기관 상에 배치된 고굴절율 화합물층으로써 n_1 의 굴절율을 갖는 제1 코팅층; 및 상기 제1 코팅층 상에 배치된 저굴절율 화합물층으로써 n_2 의 굴절율을 갖는 제2 코팅층;으로 이루어진 알루미늄 화합물 이중층;을 포함하고,

$n_1 > n_2$ 를 만족하는,

금속산화물 투명기관.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 알루미늄 화합물 이중층은 상기 투명 기관에 증착된 알루미늄 원료층을 DI 워터를 이용한 산화공정을 통해 상변환시켜 형성되는,

금속산화물 투명기관.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 n_1 은 1.6~1.7 이고,

상기 n_2 는 1.1~1.5 인,

금속산화물 투명기관.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 제1 코팅층은 10~100nm의 범위를 만족하는 두께를 갖고,

상기 제2 코팅층은 50~500nm의 범위를 만족하는 두께를 갖는,

금속산화물 투명기관.

청구항 5

제4 항에 있어서,

상기 제2 코팅층은 상층으로 갈수록 폭이 점진적으로 감소하는 다수개의 단위 플레이크들로 이루어진 무작위 나노 플레이크 구조를 가지는,

금속산화물 투명기관.

청구항 6

제5 항에 있어서,

상기 제2 코팅층은 상기 무작위 나노 플레이크 구조를 가짐에 따라 상층으로 갈수록 굴절율이 연속적으로 감소하는,

금속산화물 투명기관.

청구항 7

제1 항에 있어서,

상기 제1 코팅층과 상기 제2 코팅층은 알루미늄 산화물 및 수산화 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질을 포함하는,

금속산화물 투명기관.

청구항 8

제7 항에 있어서,

상기 제1 코팅층은 알루미늄 산화물 박막층이고,

상기 제2 코팅층은 알루미늄 산화물 나노구조층인,

금속산화물 투명기관.

청구항 9

제8 항에 있어서,

상기 제1 코팅층은 그레인 바운더리(grain boundary)를 갖는 다결정 알루미늄 산화물 박막층이고,

상기 제2 코팅층은 그레인 바운더리(grain boundary)를 갖는 다결정 알루미늄 산화물 나노구조층인,

금속산화물 투명기관.

청구항 10

투명 기관을 준비하는 제1 단계;

준비된 투명 기관 상에 알루미늄 원료층을 증착하는 제2 단계; 및

증착된 알루미늄 원료층을 DI 워터를 이용한 산화공정을 통해 상변환시켜 알루미늄 화합물 이중층을 형성하는 제3 단계;를 포함하는,

금속산화물 투명기관의 제조방법.

청구항 11

제10 항에 있어서,

상기 제3 단계는,

알루미늄 원료층이 증착된 투명 기관을 50~100℃의 DI 워터에 침지시킨 후 기 설정된 침지시간동안 유지하는 단계;를 포함하는,

금속산화물 투명기관의 제조방법.

청구항 12

제10 항에 있어서,

상기 알루미늄 화합물 이중층은,

상기 투명 기관 상에 배치된 고굴절율 화합물층으로써 n_1 의 굴절율을 갖는 제1 코팅층; 및 상기 제1 코팅층 상에 배치된 저굴절율 화합물층으로써 n_2 의 굴절율을 갖는 제2 코팅층;으로 이루어지고,

$n_1 > n_2$ 를 만족하는,

금속산화물 투명기관의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속산화물 투명기관 및 그 제조방법에 관한 것으로, 세부적으로는, 저반사 코팅 및 방오 코팅기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 태양전지, 디스플레이 및 카메라 렌즈의 경우 낮은 반사율 특성을 확보하기 위하여 표면 저반사 코팅을 실시함에 따라, 아래와 같이 알루미늄 및 알루미늄산화물을 이용한 코팅기술이 연구되어왔다.

[0003] 일 예로, 태양전지 분야에서 마이크로미터 이하의 거칠기를 갖는 실리콘 기관 상에 산화물 또는 질화물을 코팅하여 반사율을 낮추거나, 렌즈 분야에서는 다층산화물을 코팅하여 반사율을 낮추는 연구가 진행되었다.

[0004] 다른 예로, 기관에 알루미늄 박막을 코팅한 후 빛이 투과할 수 있는 미세 구멍을 만들거나 알루미늄의 일부 영역을 산화시켜 투명도를 확보한 연구가 진행되었으며, 또 다른 예로는, 금속/산화물 구조로 알루미늄을 산화시키지 않고 투명 기관을 제조하는 연구가 진행되었다.

[0005] 그러나, 상기와 같은 연구들은 불투명한 알루미늄이 남아있어 투명도를 확보하기 어렵고, 더 나아가, 나노미터 크기의 알루미늄 산화물 요철구조나 원하는 특정 굴절율 변화를 효과적으로 만들어내지 못하는 한계점을 가진다.

[0006] 더하여, 상기와 같은 연구들은 다층구조로 이루어지므로 제조공정의 복잡성에 따른 경제적 이점을 확보하기 어렵고, 낮은 반사율 특성을 확보하더라도 오염원 흡착을 최소화하기 어려운 문제점을 가진다.

[0007] 이에 따라, 간단한 제조공정을 통해 경제적이면서 낮은 반사율 및 방오 특성을 확보할 수 있는 기술에 관한 연구가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물 투명기관 및 그 제조방법은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 제안된 것으로서, 낮은 반사율과 방오 특성을 동시에 확보할 수 있고, 점진적 굴절율 변화 특성을 확보할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 일 실시예에 따르면, 투명 기관; 및 상기 투명 기관 상에 배치된 고굴절율 화합물층으로써 n_1 의 굴절율을 갖는 제1 코팅층; 및 상기 제1 코팅층 상에 배치된 저굴절율 화합물층으로써 n_2 의 굴절율을 갖는 제2 코팅층;으로 이루어진 알루미늄 화합물 이중층;을 포함하고, $n_1 > n_2$ 를 만족하는, 금속산화물 투명기관이 제공될 수 있다.

[0010] 또한, 상기 알루미늄 화합물 이중층은 상기 투명 기관에 증착된 알루미늄 원료층을 DI 워터를 이용한 산화공정

을 통해 상변환시켜 형성되는, 금속산화물 투명기관이 제공될 수 있다.

[0011] 또한, 상기 n1은 1.6~1.7 이고, 상기 n2는 1.1~1.5 인, 금속산화물 투명기관이 제공될 수 있다.

[0012] 또한, 상기 제1 코팅층은 10~100nm의 범위를 만족하는 두께를 갖고, 상기 제2 코팅층은 50~500nm의 범위를 만족하는 두께를 갖는, 금속산화물 투명기관이 제공될 수 있다.

[0013] 또한, 상기 제2 코팅층은 상층으로 갈수록 폭이 점진적으로 감소하는 다수개의 단위 플레이크들로 이루어진 무작위 나노 플레이크 구조를 가지는, 금속산화물 투명기관이 제공될 수 있다.

[0014] 또한, 상기 제2 코팅층은 상기 무작위 나노 플레이크 구조를 가짐에 따라 상층으로 갈수록 굴절율이 연속적으로 감소하는, 금속산화물 투명기관이 제공될 수 있다.

[0015] 또한, 상기 제1 코팅층과 상기 제2 코팅층은 알루미늄 산화물 및 수산화 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질을 포함하는, 금속산화물 투명기관이 제공될 수 있다.

[0016] 또한, 상기 제1 코팅층은 알루미늄 산화물 박막층이고, 상기 제2 코팅층은 알루미늄 산화물 나노구조층인, 금속산화물 투명기관이 제공될 수 있다.

[0017] 또한, 상기 제1 코팅층은 그레인 바운더리(grain boundary)를 갖는 다결정 알루미늄 산화물 박막층이고, 상기 제2 코팅층은 그레인 바운더리(grain boundary)를 갖는 다결정 알루미늄 산화물 나노구조층인, 금속산화물 투명기관이 제공될 수 있다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 투명 기관을 준비하는 제1 단계; 준비된 투명 기관 상에 알루미늄 원료층을 증착하는 제2 단계; 및 증착된 알루미늄 원료층을 DI 워터를 이용한 산화공정을 통해 상변환시켜 알루미늄 화합물 이중층을 형성하는 제3 단계;를 포함하는, 금속산화물 투명기관의 제조방법이 제공될 수 있다.

[0019] 또한, 상기 제3 단계는, 알루미늄 원료층이 증착된 투명 기관을 50~100℃의 DI 워터에 침지시킨 후 기 설정된 침지시간동안 유지하는 단계;를 포함하는, 금속산화물 투명기관의 제조방법이 제공될 수 있다.

[0020] 또한, 상기 알루미늄 화합물 이중층은, 상기 투명 기관 상에 배치된 고굴절을 화합물층으로써 n1의 굴절율을 갖는 제1 코팅층; 및 상기 제1 코팅층 상에 배치된 저굴절을 화합물층으로써 n2의 굴절율을 갖는 제2 코팅층;으로 이루어지고, $n1 > n2$ 를 만족하는, 금속산화물 투명기관의 제조방법이 제공될 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물 투명기관 및 그 제조방법은 낮은 반사율과 방오 특성을 동시에 확보할 수 있고, 점진적 굴절을 변화 특성을 확보할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물 투명기관을 설명하기 위한 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물 투명기관을 구체적으로 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물 투명기관의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 4는 실시예 1에 따른 금속산화물 투명기관의 SEM 이미지이다.

도 5는 실시예 1에 따른 알루미늄 화합물 이중층의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 비교예 1과 실시예 1에 따른 금속산화물 투명기관의 SEM 이미지이다.

도 7은 비교예 2와 실시예 1에 따른 금속산화물 투명기관의 SEM 이미지이다.

도 8은 실시예 4에 따른 금속산화물 투명기관의 SEM 이미지이다.

도 9는 실시예 2에 따른 금속산화물 투명기관의 반사율 측정결과이다.

도 10은 비교예 3과 실시예 3에 따른 금속산화물 투명기관의 신뢰성 평가 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명의 구성 및 효과를 충분히 이해하기 위하여, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세

히 설명한다.

- [0024] 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라, 여러 가지 형태로 구현될 수 있고 다양한 수정 및 변경을 가할 수 있다. 단지, 본 실시예의 설명을 통해 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다. 첨부된 도면에서 구성 요소들은 설명의 편의를 위하여 그 크기를 실제보다 확대하여 도시한 것이며, 각 구성 요소의 비율은 과장되거나 축소될 수 있다.
- [0025] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 또한 본 명세서에서 사용되는 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 통상적으로 알려진 의미로 해석될 수 있다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다(comprises)' 및/또는 '포함하는(comprising)'은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0026] 본 명세서에서 어떤 층이 다른 층 '상(上)에' 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 층 상면에 직접 형성되거나 그들 사이에 제 3의 층이 개재될 수도 있다. 본 명세서에서 제1, 제2 등의 용어가 다양한 영역, 층 등을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 영역, 층이 이같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 소정 영역 또는 층을 다른 영역 또는 층과 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시예에서 제1 부분으로 언급된 부분이 다른 실시예에서는 제2 부분으로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 실시예는 그것의 상보적인 실시예도 포함한다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호로 표시된 부분들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [0027] 본 발명에서는 기관 상에 서로 다른 굴절율을 갖는 알루미늄 화합물 코팅층을 배치시킴으로써, 낮은 반사율과 방오 특성을 동시에 가지는 금속산화물 투명기관을 확보하였다.
- [0028] 구체적으로, 본 발명의 금속산화물 투명기관은 기관 상에 알루미늄 박막을 증착한 후 DI 워터를 이용한 산화공정을 수행하여 제작할 수 있도록 설계되었다.
- [0029] **<금속산화물 투명기관>**
- [0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물 투명기관을 설명하기 위한 도면이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물 투명기관을 구체적으로 설명하기 위한 도면이다.
- [0031] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물 투명기관(10)은 투명 기관(100) 및 상기 투명 기관(100) 상에 배치된 고굴절율 화합물층으로써 n1의 굴절율을 갖는 제1 코팅층(210) 및 상기 제1 코팅층(210) 상에 배치된 저굴절율 화합물층으로써 n2의 굴절율을 갖는 제2 코팅층(220)으로 이루어진 알루미늄 화합물 이중층(200)을 포함할 수 있다.
- [0032] 여기서, 제1 코팅층(210)과 제2 코팅층(220)의 굴절율은 $n1 > n2$ 의 조건을 만족할 수 있으며, 따라서, 금속산화물 투명기관(10)은 고굴절율층(제1 코팅층)-저굴절율층(제2 코팅층)의 이중층 코팅을 포함할 수 있다.
- [0033] 이러한, 금속산화물 투명기관(10)은 태양전지, 디스플레이 및 카메라 렌즈에 활용될 수 있다. 한편, 상기 금속산화물 투명기관(10)은 카메라 렌즈에 활용되는 경우 알루미늄 화합물 이중층(200)과 투명 기관(100) 사이에 배치되는 실리콘 산화물 박막층(300)을 더 포함할 수 있다.
- [0034] 투명 기관(100)은 유리 기관, 투명 플라스틱 기관 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0035] 유리 기관은 소다라임 유리와 같은 통상의 유리, 저철분 판유리 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 투명 플라스틱 기관은 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(polybutylene terephthalate), 폴리이미드(polyimide), 베이클라이트(bakelite), 폴리비닐부티랄(Polyvinyl butyral) 및 이들의 조합으로부터 선택되는 폴리머 재료로 만들어진 기관을 사용할 수 있다.
- [0037] 알루미늄 화합물 이중층(200)은 상기 투명 기관(100)에 증착된 알루미늄 원료층을 DI 워터를 이용한 산화공정을 통해 상변환시켜 형성될 수 있다.

- [0038] 여기서, 상기 알루미늄 원료층은 알루미늄 박막일 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 알루미늄 원료층은 일반적인 알루미늄 산화물(Al_2O_3) 보다 산소함유량이 낮은 저산소함유 알루미늄 산화물 박막이거나, 일반적인 수산화 알루미늄($Al(OH)_3$) 보다 산소함유량이 낮은 저산소함유 수산화 알루미늄 박막일 수 있다.
- [0040] 또한, 상기 알루미늄 원료층은 일반적인 알루미늄 산화물(Al_2O_3) 보다 산소함유량이 낮은 저산소함유 알루미늄 산화물과 일반적인 수산화 알루미늄 ($Al(OH)_3$) 보다 산소함유량이 낮은 저산소함유 수산화 알루미늄을 모두 포함하는 박막일 수 있다.
- [0041] 바람직하게, 상기 알루미늄 원료층으로 일반적인 알루미늄 박막 보다는 산소함유량이 높고, 일반적인 알루미늄 산화물(Al_2O_3) 또는 수산화 알루미늄($Al(OH)_3$) 보다 산소함유량이 낮은 알루미늄 화합물이면 특별히 한정되지 않고 사용할 수 있다.
- [0042] 상기 산화공정은 투명 기판(100)에 증착된 알루미늄 원료층을 DI 워터에 침지시킨 후 기 설정된 침지시간동안 유지하는 공정 및 투명 기판(100)에 증착된 알루미늄 원료층을 고온-다습 분위기에서 기 설정된 노출시간동안 유지시키는 공정 중 선택되는 적어도 하나의 공정을 포함할 수 있다.
- [0043] 이에 따라, 상기 알루미늄 원료층을 산화공정을 통해 상변환시킬 수 있으며, 예를 들어, 알루미늄 박막을 Al_2O_3 및 $Al(OH)_3$ 중 적어도 하나의 물질을 포함하는 박막으로 상변환시킬 수 있다.
- [0044] 제1 코팅층(210) 및 제2 코팅층(220)은 굴절율이 각각 n_1 및 n_2 인 알루미늄 화합물층일 수 있다.
- [0045] 상기 n_1 은 1.6~1.7 인 것이 바람직하며, 상기 n_2 는 1.1~1.5인 것이 바람직할 수 있다.
- [0046] 제1 코팅층(210)은 10~100nm의 범위를 만족하는 두께를 가지는 것이 바람직하며, 두께가 1nm보다 얇으면 저반사율을 특성을 발현하는데 한계가 있는 동시에 기판과 화합물 간의 접촉면적이 감소하여 접착력이 약해질 수 있다. 또한, 두께가 100nm보다 두꺼우면 기판 내 기체상 또는 액체상의 물이 외부로 빠져나가기 어려울 수 있다.
- [0047] 제2 코팅층(220)은 50~500nm의 범위를 만족하는 두께를 가지는 것이 바람직하며, 두께가 50nm보다 얇으면 방오 특성을 발현하는데 한계가 있는 동시에 굴절율을 낮추는 특성이 발현되기 어려울 수 있다. 또한, 두께가 500nm보다 두꺼우면 구조적 불안정성을 야기함에 따라 내구성이 크게 저하될 수 있으며, 더 나아가, 미변환된 알루미늄 원료층이 남아있을 수 있다.
- [0048] 또한, 제2 코팅층(220)은 상층으로 갈수록 폭이 점진적으로 감소하는 다수개의 단위 플레이크들로 이루어진 무작위 나노 플레이크 구조를 가질 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 제2 코팅층(220)은 상기 무작위 나노 플레이크 구조를 가짐에 따라 상층으로 갈수록 굴절율이 연속적으로 감소할 수 있다.
- [0050] 본 발명에서 사용하는 "점진적"이라는 표현은 단위 플레이크들의 폭이 연속적으로 감소하는 것을 나타내며, 이는 굴절율이 연속적으로 감소하는 것을 나타낸다. 예를 들면, 굴절율이 다른 층을 다수 개 접합한 경우에 굴절율은 각각의 층에서 일정한 값을 가지며 균일하게 유지되며, 접합면에서는 굴절율이 계단형태로 급격한 변동이 있는데, 이와 달리 본 발명에서는 "점진적"이라는 표현은 제2 코팅층(220)에서 곡선형태를 그리며 연속적으로 감소하며, 다수의 박막층이 서로 접한 접합면에서도 굴절율의 변화가 최소화되어 완만하게 굴절율이 변화하는 것을 나타내며, 특히 단일층 내에서 굴절율이 서서히 변화하는 것을 나타내는 용어로 사용한다. 상기 제2 코팅층(220)은 단일층 내에서 밀도가 불균일하거나 형태 및 형상이 불균일할 수 있다.
- [0051] 한편, 상기 제1 코팅층(210)과 상기 제2 코팅층(220)은 알루미늄 산화물(Al_2O_3) 및 수산화 알루미늄($Al(OH)_3$)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질을 포함할 수 있다.
- [0052] 바람직하게, 상기 제1 코팅층(210)은 알루미늄 산화물(Al_2O_3) 박막층이고, 상기 제2 코팅층(220)은 알루미늄 산화물(Al_2O_3) 나노구조층일 수 있다.
- [0053] 더 구체적으로, 상기 제1 코팅층(210)은 그레인 바운더리(grain boundary)를 갖는 다결정 알루미늄 산화물 박막층일 수 있고, 상기 제2 코팅층(220)은 그레인 바운더리(grain boundary)를 갖는 다결정 알루미늄 산화물 나

노구조층일 수 있으며, 그레인(grain)의 크기는 특별히 한정되지 않으나, 나노미터 스케일인 것이 바람직하다.

[0054] 여기서, 상기 그레인 바운더리(grain boundary)는 본 발명의 금속산화물 투명기관(10)이 고온다습한 환경에 노출되었을 때, 투명 기관(100) 내 기체상 또는 액체상의 물이 외부로 빠져나가기 위한 경로를 제공할 수 있다.

[0055] 이에 따라, 제2 코팅층(220) 또는 제2 코팅층(220)과 투명 기관(100) 사이 접합면에 발생하기 쉬운 수포, 수포 얼룩 및 크랙을 포함하는 결함의 발생률을 낮출 수 있는 효과가 있다.

[0056] 한편, 앞서 설명한 바와 같이, 본 발명의 다른 실시예에 따른 금속산화물 투명기관(10)에 있어서, 상기 금속산화물 투명기관(10)은 실리콘 산화물(SiO_2) 박막층(300)을 더 포함할 수 있다.

[0057] 상기 실리콘 산화물 박막층(300)은 투명 기관(100)과 알루미늄 화합물 이중층(200) 사이에 증착될 수 있으며, 금속산화물 투명기관(10)의 저반사율 특성을 개선시키는 역할을 한다.

[0059] <투명 수퍼커패시터 전극의 제조방법>

[0060] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물 투명기관의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0061] 본 제조방법에서는 앞서 설명한 금속산화물 투명기관을 참조하여 설명한다. 본 제조방법에 대한 설명에, 앞선 금속산화물 투명기관에 관한 설명은 본질적으로 결합될 수 있다.

[0062] 도 3을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속산화물 투명기관의 제조방법(S10)은 투명 기관을 준비하는 제1 단계(S100), 준비된 투명 기관 상에 알루미늄 원료층을 증착하는 제2 단계(S200), 및 증착된 알루미늄 원료층을 DI 워터를 이용한 산화공정을 통해 상변환시켜 알루미늄 화합물 이중층을 형성하는 제3 단계(S300)를 포함할 수 있다.

[0063] 제1 단계(S100)에서는, 유리 기관, 투명 플라스틱 기관 또는 이들의 조합으로 이루어진 기관을 준비할 수 있다.

[0064] 유리 기관은 소다라임 유리와 같은 통상의 유리, 저철분 판유리 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0065] 투명 플라스틱 기관은 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(polybutylene terephthalate), 폴리아미드(polyimide), 베이클라이트(bakelite), 폴리비닐부티랄(Polyvinyl butyral) 및 이들의 조합으로부터 선택되는 폴리머 재료로 만들어진 기관을 사용할 수 있다.

[0066] 제2 단계(S200)에서는, 기관 상에 알루미늄 원료층을 코팅할 수 있다.

[0067] 제2 단계(S200)에서 투명 기관 상에 알루미늄 원료층을 증착하는 방법은 특별히 제한되지 않지만, 열증착, ALD, 진공증착, 특히 스퍼터링(Sputtering)을 포함하는 물리적 기상 증착(Physical vapor deposition, PVD) 또는 저압, 상압, 플라즈마를 포함하는 화학적 기상 증착(Chemical vapor deposition, CVD)으로 증착할 수 있다.

[0068] 또한, 제2 단계(S200)에 있어서, 상기 알루미늄 원료층은 30~300nm의 범위를 만족하는 두께를 가지는 것이 바람직하다.

[0069] 제3 단계(S300)에서는, 알루미늄 원료층이 증착된 투명 기관을 DI 워터에 침지시키거나, 고온다습 환경에 노출시켜 제1 코팅층 및 제2 코팅층을 포함하는 알루미늄 화합물 이중층/투명 기관으로 이루어진 적층구조를 갖는 금속산화물 투명기관을 제작할 수 있다.

[0070] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 있어서, 제3 단계(S300)는 알루미늄 원료층이 증착된 투명 기관을 50~100℃의 DI 워터에 침지시킨 후 기 설정된 침지시간동안 유지하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0071] 더 구체적으로, 상기 DI 워터에 침지시키는 단계에서 상기 기 설정된 침지시간은 1~60분일 수 있다.

[0072] 아울러, 본 발명의 다른 실시예에 있어서, 상기 제3 단계(S300)는 알루미늄 원료층이 증착된 투명 기관을 60~80℃ 및 상대습도 70~90%의 고온-다습 분위기에서 기 설정된 노출시간동안 노출시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0073] 상기 고온-다습 분위기에서 기 설정된 시간동안 노출시키는 단계에서 상기 기 설정된 시간은 1~60분일 수 있다.

[0074] 즉, 제3 단계(S300)는 투명 기관에 증착된 알루미늄 원료층을 DI 워터에 침지시킨 후 기 설정된 침지시간동안 유지시키는 공정 및 투명 기관에 증착된 알루미늄 원료층을 고온-다습 분위기에서 기 설정된 노출시간동안 유지

시키는 공정 중 선택되는 적어도 하나의 공정을 포함할 수 있다.

- [0075] 이로써, 상기 제3 단계(S300)에서는 알루미늄 원료층의 산화반응이 일어나면서 수평방향으로의 제1 코팅층이 형성되고 이후로 수직방향으로의 제2 코팅층이 형성되는 것이며, 즉, 제1 코팅층 및 제2 코팅층으로 이루어진 알루미늄 화합물 이중층이 형성될 수 있다.
- [0076] 구체적으로, 상기 알루미늄 화합물 이중층은 상기 투명 기판 상에 배치된 고굴절율 화합물층으로써 n_1 의 굴절율을 갖는 제1 코팅층; 및 상기 제1 코팅층 상에 배치된 저굴절율 화합물층으로써 n_2 의 굴절율을 갖는 제2 코팅층;으로 이루어질 수 있으며, 제1 코팅층과 제2 코팅층의 굴절율은 $n_1 > n_2$ 의 조건을 만족한다.
- [0077] 한편, 본 발명의 다른 실시예에 따른 금속산화물 투명기판의 제조방법(S10)은, 상기 제2 단계(S200) 이전에, 준비된 투명 기판 상에 실리콘 산화물 박막층을 증착하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0078] 이에 따라, 알루미늄 원료층은 준비된 투명 기판 상에 증착되되, 더 구체적으로, 상기 실리콘 산화물 박막층 상에 증착될 수 있다.

[0080] 실시예 1. 금속산화물 투명기판의 제조 1

- [0081] S100: 먼저, 폴리카보네이트 기판(이하, PC 기판)을 준비한다.
- [0082] 다음으로, 준비된 PC 기판 상에 실리콘 산화물(SiO_2) 박막층을 증착한다. 이때, 실리콘 산화물 박막층의 두께는 90~100nm일 수 있다.
- [0083] S200: 실리콘 산화물 박막층이 증착된 PC 기판 상에 알루미늄 원료층인 알루미늄(AI) 박막층을 증착한다.
- [0084] 이 때, 증착된 알루미늄 박막층의 두께는 300nm일 수 있다.
- [0085] S300: 알루미늄 박막층이 증착된 PC 기판을 90℃의 DI 워터에 5분동안 침지시켜 금속산화물 투명기판을 제작하였다(실시예 1).

[0087] 실시예 2. 금속산화물 투명기판의 제조 2

- [0088] 상기 실시예 1의 S300 단계에서, 알루미늄 박막층이 증착된 PC 기판을 90℃의 DI 워터에 5분동안 침지시키는 공정을 알루미늄 박막층이 증착된 PC 기판을 90℃의 DI 워터에 1 내지 7분동안 침지시키는 공정으로 대체하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0089] 여기서, DI 워터에 1분 침지된 금속산화물 투명기판은 실시예 2의 샘플 A이고, DI 워터에 2분 침지된 금속산화물 투명기판은 실시예 2의 샘플 B이고, DI 워터에 3분 침지된 금속산화물 투명기판은 실시예 2의 샘플 C이고, DI 워터에 4분 침지된 금속산화물 투명기판은 실시예 2의 샘플 D이고, DI 워터에 5분 침지된 금속산화물 투명기판은 실시예 2의 샘플 E이고, DI 워터에 6분 침지된 금속산화물 투명기판은 실시예 2의 샘플 F이고, DI 워터에 7분 침지된 금속산화물 투명기판은 실시예 2의 샘플 G이다.

[0091] 실시예 3. 금속산화물 투명기판의 제조 3

- [0092] 상기 실시예 1의 S200 단계에서, 실리콘 산화물 박막층이 증착된 PC 기판 상에 알루미늄 원료층인 알루미늄(AI) 박막층을 300nm의 두께로 증착하는 공정을 실리콘 산화물 박막층이 증착된 PC 기판 상에 알루미늄 원료층인 알루미늄(AI) 박막층을 45nm의 두께로 증착하는 공정으로 대체하는 것을 제외하고, 실리콘 산화물 박막층의 두께를 75nm로 증착하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0094] 실시예 4. 금속산화물 투명기판의 제조 4

- [0095] 상기 실시예 1에서, 준비된 PC 기판 상에 실리콘 산화물(SiO_2) 박막층을 증착하는 공정을 수행하지 않고, 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

비교예 1. 금속산화물 투명기판의 제조 5

상기 실시예 1의 S200단계에서, 실리콘 산화물 박막층이 증착된 PC 기판 상에 알루미늄 원료층인 알루미늄(Al) 박막층을 증착하는 공정을 실리콘 산화물 박막층이 증착된 PC 기판 상에 알루미늄 원료층인 알루미늄 산화물(Al_2O_3) 박막층을 증착하는 공정으로 대체하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

비교예 2. 금속산화물 투명기판의 제조 6

기존 공지된 다층 박막을 준비하였다. 상기 공지된 다층 박막은 실리콘 산화물, 티타늄 산화물 및 이들의 조합 중 선택되는 적어도 하나의 물질을 포함한다.

비교예 3. 금속산화물 투명기판의 제조 7

상기 실시예 1의 S200단계에서, 실리콘 산화물 박막층이 증착된 PC 기판 상에 알루미늄 원료층인 알루미늄(Al) 박막층을 300nm의 두께로 증착하는 공정을 실리콘 산화물 박막층이 증착된 PC 기판 상에 알루미늄 원료층인 알루미늄 산화물(Al_2O_3) 박막층을 45nm의 두께로 증착하는 공정으로 대체하는 것을 제외하고, 실리콘 산화물 박막층의 두께를 75nm로 증착하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

실험예 1. 미세조직 평가 1

본 발명의 실시예에 따른 금속산화물 투명기판에 있어서, 적층구조와 코팅막의 미세조직을 평가하기 위하여, 상기 실시예 1에 대한 미세조직을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

도 4는 실시예 1에 따른 금속산화물 투명기판의 SEM 이미지이다.

도 4a)는 실시예 1에 따른 금속산화물 투명기판의 평면도이고, 도 4b)는 실시예 1에 따른 금속산화물 투명기판의 단면도이다.

도 4를 참조하면, 실시예 1에 따른 금속산화물 투명기판은 PC 기판/실리콘 산화물 박막층/알루미늄 화합물 이중층으로 이루어지는 것을 확인할 수 있으며, 알루미늄 박막이 상층으로 갈수록 폭이 점진적으로 감소하는 다수개의 단위 플레이크들로 이루어진 무작위 나노 플레이크 구조를 갖는 박막으로 변환된 것을 확인할 수 있다.

실험예 2. XRD 분석

본 발명의 실시예에 따른 금속산화물 투명기판에 있어서, DI 워터를 이용한 산화반응에 따른 상변환을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1의 알루미늄 화합물 이중층에 대하여 XRD 분석을 진행하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

도 5는 실시예 1에 따른 알루미늄 화합물 이중층의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 5를 참조하면, 제1 코팅층 및 제2 코팅층을 포함하는 알루미늄 화합물 이중층은 Al_2O_3 상, 더 구체적으로, $\alpha-Al_2O_3$ 상, $\beta-Al_2O_3$ 상 및 $\gamma-Al_2O_3$ 상으로 이루어짐을 확인하였다.

실험예 3. 미세조직 평가 2

본 발명의 실시예에 따른 금속산화물 투명기판에 있어서, 실시예 1과 비교예 1의 적층구조와 코팅막의 미세조직을 평가하기 위하여, 상기 비교예 1과 실시예 1에 대한 미세조직을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

도 6은 비교예 1과 실시예 1에 따른 금속산화물 투명기판의 SEM 이미지이다.

도 6a)는 비교예 1에 따른 금속산화물 투명기판의 평면도이고, 도 6b)는 실시예 1에 따른 금속산화물 투명기판

의 평면도이다.

[0121] 도 6을 참조하면, 알루미늄 박막을 DI 워터를 이용한 산화공정을 통해 상변환시킨 실시예 1에서 더 작고 높은 밀도의 나노 플레이크가 형성됨을 확인하였다.

[0123] **실험예 4. 미세조직 평가 3**

[0124] 본 발명의 실시예에 따른 금속산화물 투명기관에 있어서, 실시예 1과 비교예 2의 적층구조와 코팅막의 미세조직을 평가하기 위하여, 상기 비교예 2와 실시예 1에 대한 미세조직을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0125] 도 7은 비교예 2와 실시예 1에 따른 금속산화물 투명기관의 SEM 이미지이다.

[0126] 도 7a)는 비교예 2에 따른 금속산화물 투명기관의 단면도이고, 도 7b)는 실시예 1에 따른 금속산화물 투명기관의 평면도이다.

[0127] 도 7을 참조하면, 실시예 1의 경우 기존 반사방지막인 비교예 2와 달리 기관/실리콘 산화물 박막층/알루미늄 화합물 이중층으로 이루어진 단순화된 적층구조를 가지고 있음을 확인할 수 있다.

[0129] **실험예 5. 미세조직 평가 4**

[0130] 본 발명의 실시예에 따른 금속산화물 투명기관에 있어서, 실시예 4의 적층구조와 코팅막의 미세조직을 평가하기 위하여, 상기 실시예 4에 대한 미세조직을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰하고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0131] 도 8은 실시예 4에 따른 금속산화물 투명기관의 SEM 이미지이다.

[0132] 도 8a)는 저배율 SEM 이미지이고, 도 8b)는 고배율 SEM 이미지이다.

[0133] 도 8을 참조하면, 알루미늄 박막의 산화반응을 통해 형성된 알루미늄 화합물 이중층을 확인할 수 있으며, 상기 알루미늄 화합물 이중층은 제1 코팅층인 알루미늄 산화물 박막층과 제2 코팅층인 알루미늄 산화물 나노구조층으로 이루어져 있음을 확인할 수 있다.

[0134] 더하여, 상기 알루미늄 산화물 박막층과 상기 알루미늄 산화물 나노구조층은 그레인 바운더리를 갖는 다결정 구조를 가짐을 확인하였다.

[0136] **실험예 6. 반사율 평가**

[0137] 본 발명의 실시예에 따른 금속산화물 투명기관에 있어서, 실시예 2의 샘플 A 내지 G의 반사율을 300~1000nm 범위의 파장에서 평가하고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0138] 도 9는 실시예 2에 따른 금속산화물 투명기관의 반사율 측정결과이다.

[0139] 도 9를 참조하면, 실시예 2의 샘플 A 내지 G는 가시광선 파장범위에 해당하는 380~700nm의 파장에서 0.2% 보다 작은 값을 가지는 것을 확인하였다.

[0141] **실험예 7. 외부환경에 따른 신뢰성 평가**

[0142] 본 발명의 실시예에 따른 금속산화물 투명기관에 있어서, 비교예 3과 실시예 3의 고온다습, 열충격 및 고온방치를 포함하는 외부환경에 따른 신뢰성 평가를 실시하고, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0143] 도 10은 비교예 3과 실시예 3에 따른 금속산화물 투명기관의 신뢰성 평가 결과이다.

[0144] 도 10을 참조하면, 알루미늄 박막을 DI 워터를 이용한 산화공정을 통해 상변환시킨 실시예 3의 경우 고온다습 환경, 열충격 환경 및 고온방치 환경에서도 불량 발생하지 않는 것을 확인하였다.

[0145] 이상 본 발명의 실시예에 따른 금속산화물 투명기관 및 그 제조방법을 구체적인 실시 형태로서 설명하였으나, 이는 예시에 불과한 것으로서 본 발명은 이에 한정되지 않는 것이며, 본 명세서에 개시된 기초 사상에 따르는

최광의 범위를 갖는 것으로 해석되어야 한다. 당업자는 개시된 실시 형태들을 조합, 치환하여 적시되지 않은 실시 형태를 실시할 수 있으나, 이 역시 본 발명의 권리범위를 벗어나지 않는 것이다. 이외에도 당업자는 본 명세서에 기초하여 개시된 실시형태를 용이하게 변경 또는 변형할 수 있으며, 이러한 변경 또는 변형도 본 발명의 권리범위에 속함은 명백하다.

부호의 설명

10 : 금속산화물 투명기관

100 : 투명 기관

200 : 알루미늄 화합물 이중층

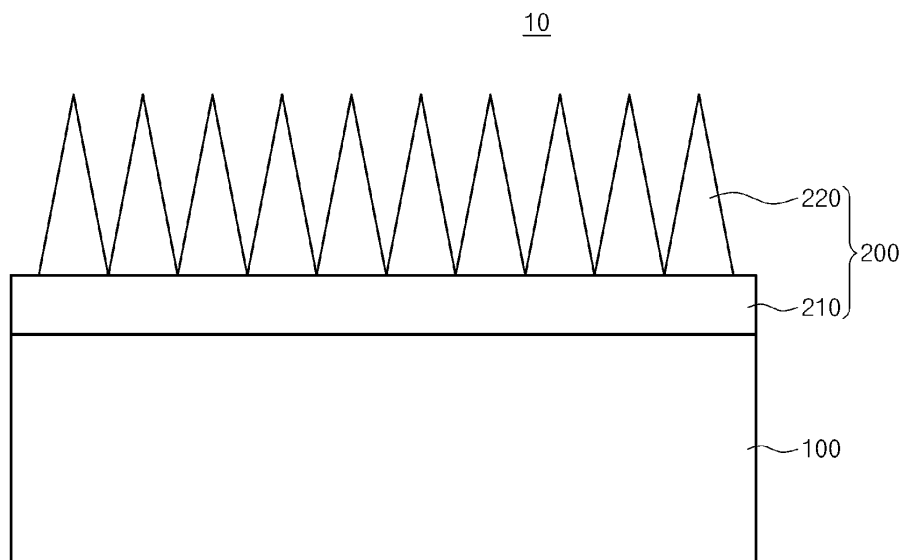
210 : 제1 코팅층

220 : 제2 코팅층

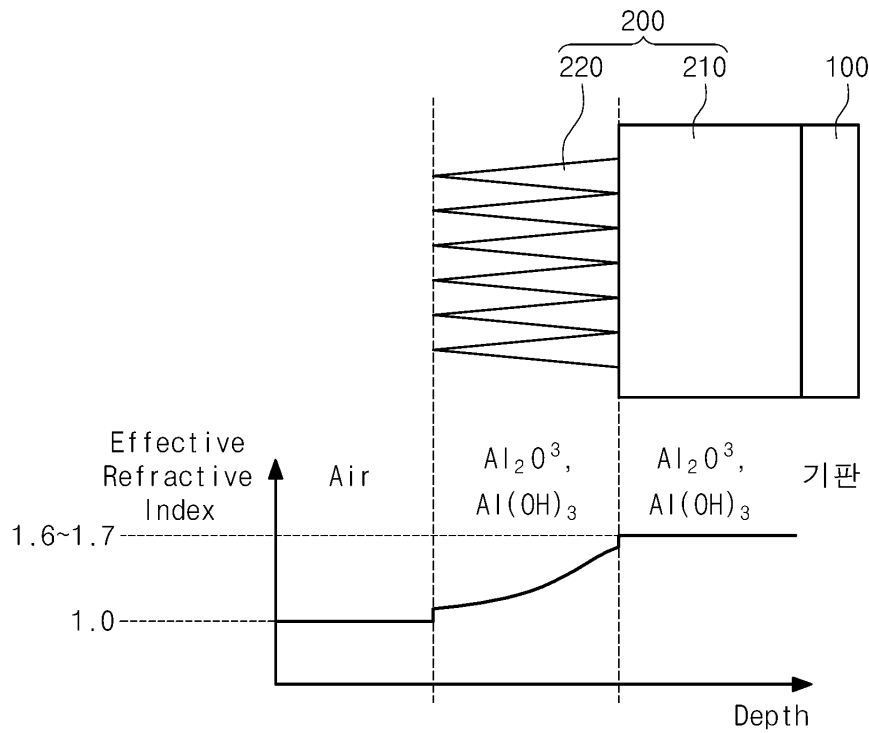
300 : 실리콘 산화물 박막층

도면

도면1

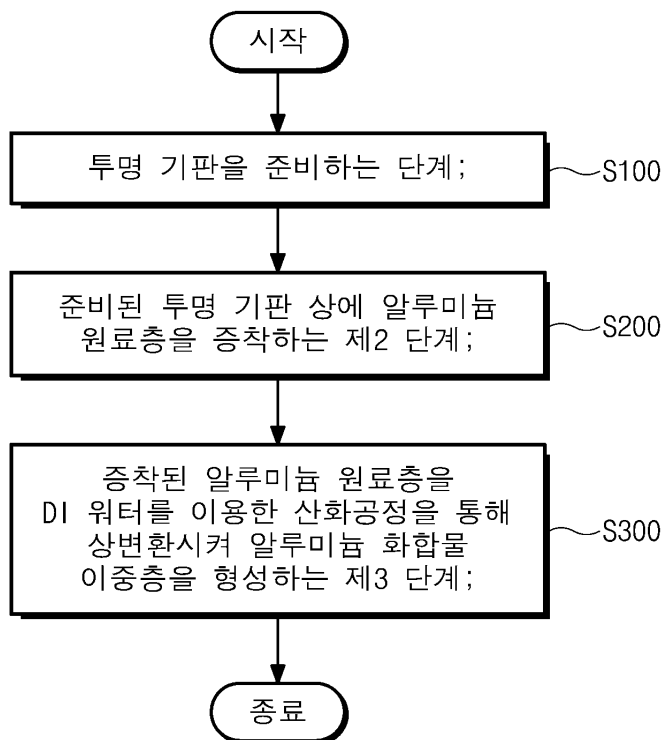


도면2

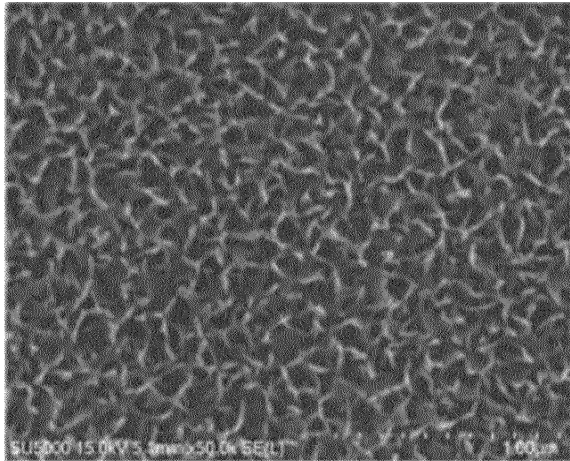


도면3

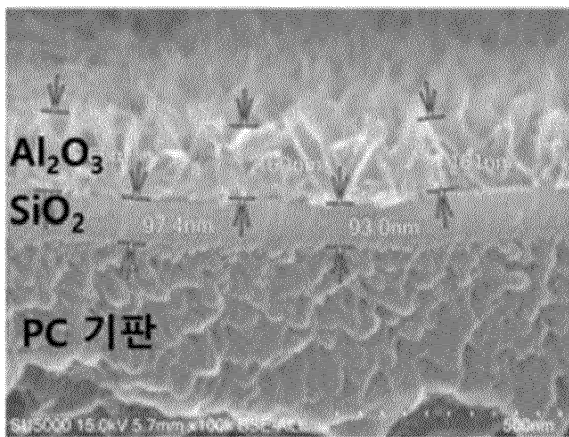
S10



도면4

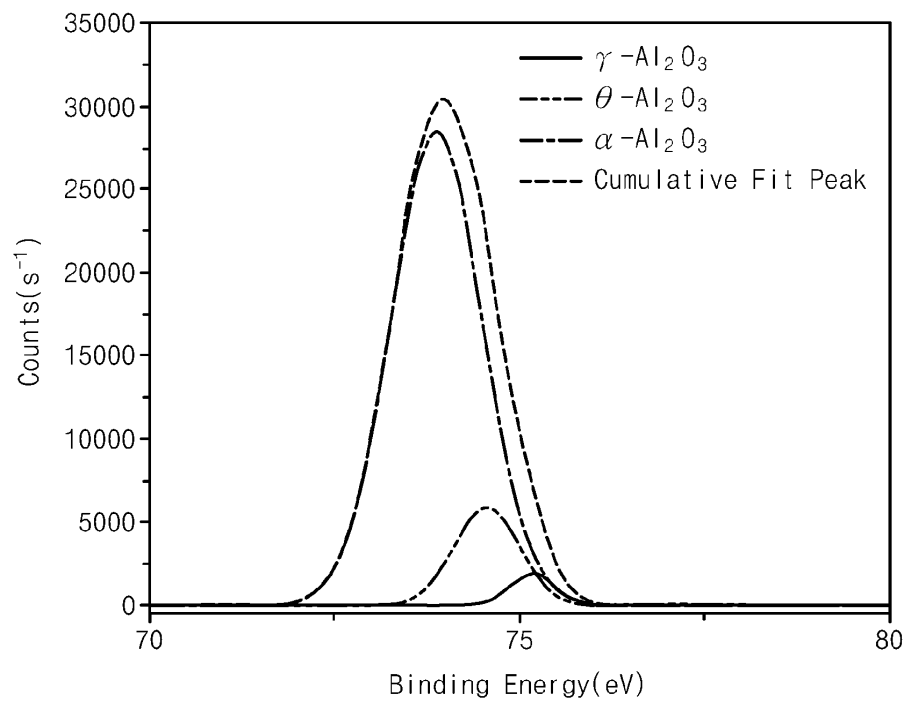


a)

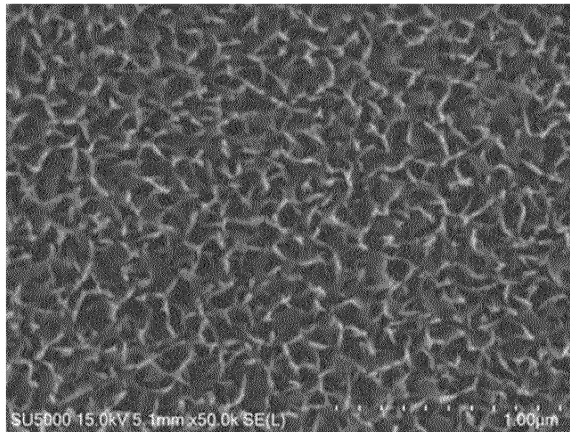


b)

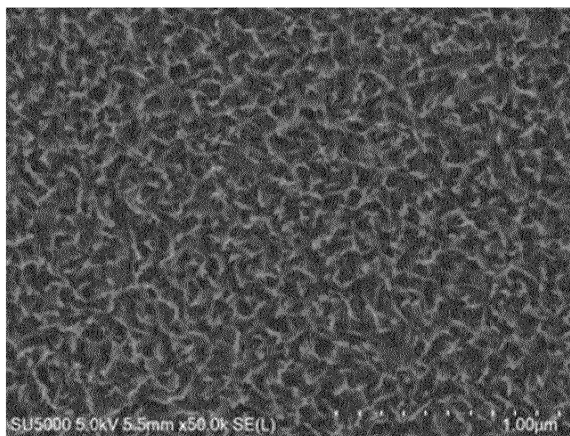
도면5



도면6

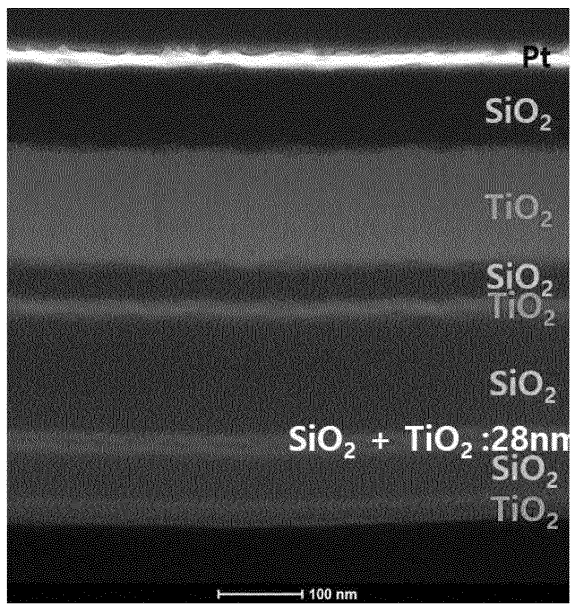


a)

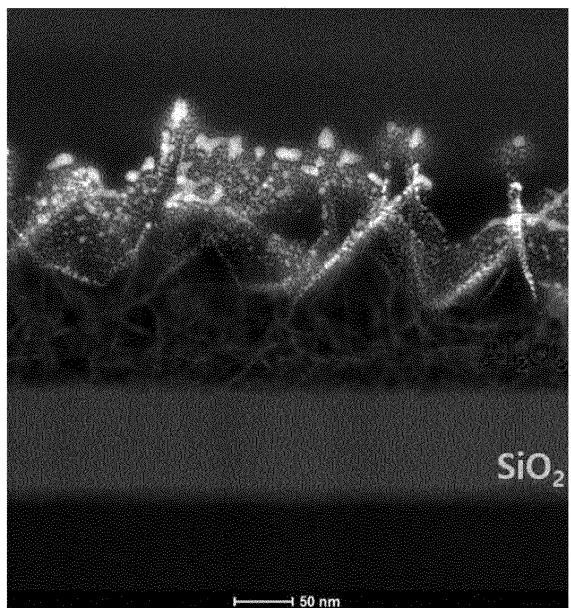


b)

도면7

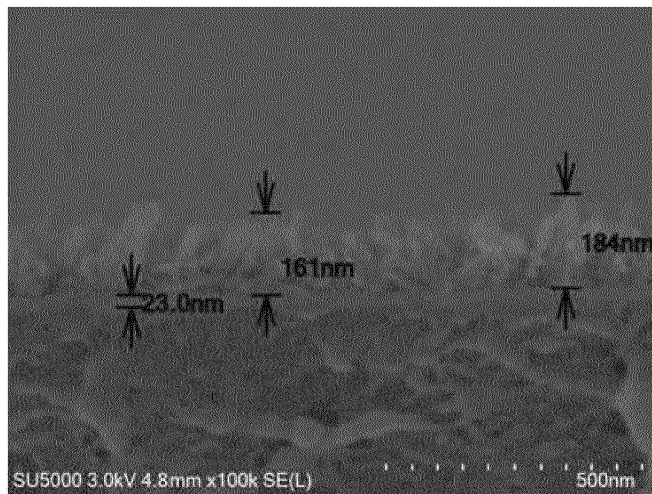


a)

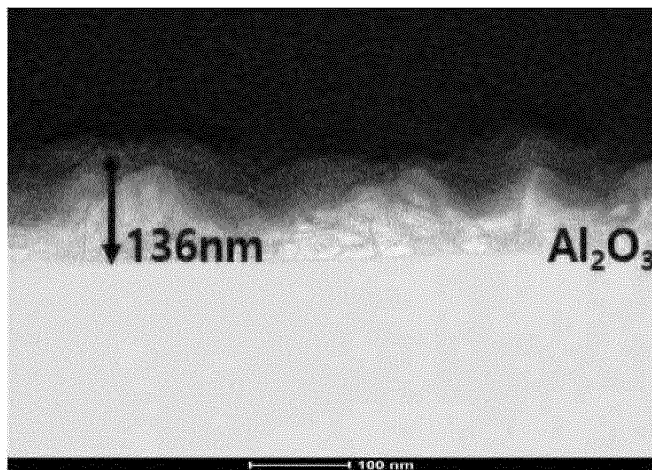


b)

도면8

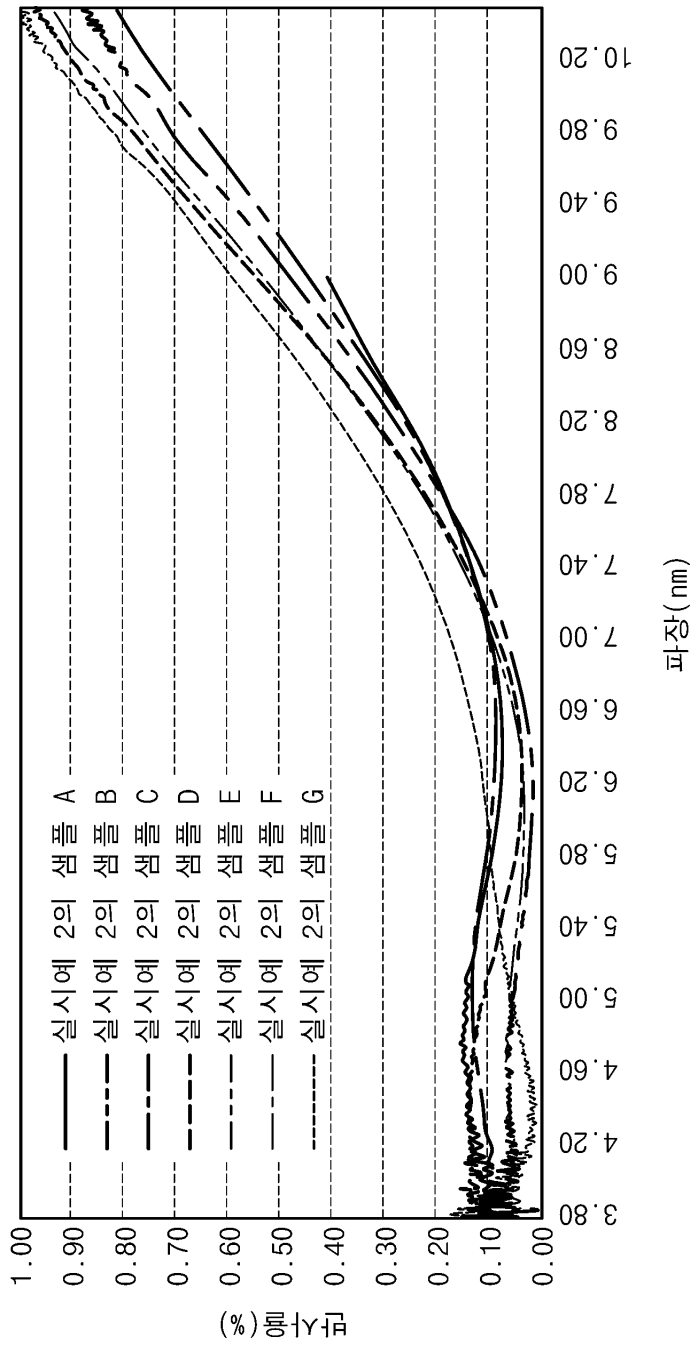


a)



b)

도면9



도면10

구분	고온다습					열충격					고온방치				
	검사수량	수포		크랙	불량율	검사수량	수포	수포일록	크랙	불량율	검사수량	수포	수포일록	크랙	불량율
	실시에 3	9	-	-	0%	10	-	-	-	0%	9	-	-	-	0%
비교예 3	9	-	-	6	67%	10	-	-	4	40%	9	-	-	1	11%