(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0120447
(43) 공개일자 2024년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 28/04 (2006.01) *B82B 1/00* (2017.01)
C23C 14/10 (2006.01) *C23C 14/22* (2006.01)
C23C 24/00 (2018.01) *C23C 28/00* (2006.01)
B82Y 40/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C23C 28/048 (2013.01)
B82B 1/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0013131
(22) 출원일자 2023년01월31일
심사청구일자 2023년01월31일

(71) 출원인
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교 산학협력관 201호(신당동)
(72) 발명자
김익현
대구광역시 수성구 수성로 71(상동, 수성동일하이빌레이크시티아파트)
조신흠
경기도 화성시 동탄공원로 21-12(능동, 푸른마을포스코더샵2차)
(74) 대리인
특허법인지담

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO2와 FITO의 다중박막층 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층 및 그 제조방법에 관한 것으로써, 보다 구체적으로 상기 극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층은 기판(substrate) 상에 증착되는 이산화규소층(SiO_2 layer); 및 상기 이산화규소층 상에 증착되는 불소 및 주석이 도핑된 인듐 옥사이드(FITO, F,Sn:In_2O_3)층을 포함하고, 상기 이산화규소층 및 FITO층은 1회 이상 서로 교번하여 적층 형성되는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도7



(52) CPC특허분류
C23C 14/10 (2013.01)
C23C 14/221 (2013.01)
C23C 24/00 (2018.01)
C23C 28/42 (2013.01)
B82Y 40/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711154344
과제번호 2022R1C1C1006414
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 극초음속 유동에서 발생하는 표면 산화/촉매 재결합 현상 규명과 열전달 제어에 관한 연구
기 여 율 1/1
과제수행기관명 계명대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

기판(substrate) 상에 증착되는 이산화규소층(SiO_2 layer); 및

상기 이산화규소층 상에 증착되는 불소 및 주석이 도핑된 인듐 옥사이드(FITO, F,Sn:In_2O_3)층을 포함하고,

상기 이산화규소층 및 FITO층은 1회 이상 서로 교번하여 적층 형성되는 극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 이산화규소층의 두께는 900~1100nm인 것을 특징으로 하는 극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 FITO층의 두께는 300~400nm인 것을 특징으로 하는 극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 박막의 두께는 10㎛ 이하인 것을 특징으로 하는 극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 이산화규소층 및 FITO층은 n회 서로 교번하여 적층 형성되되, 제n번째 이산화규소층에 제n번째 FITO층이 적층 형성되는 것을 특징으로 하는 극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 이산화규소층 및 FITO층은 n회 서로 교번하여 적층 형성되고, 제n번째 FITO층에 제(n+1)번째 이산화규소층이 형성되는 것을 특징으로 하는 극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층.

청구항 7

이산화규소(SiO_2)를 기판에 전자빔 증착(Electron-beam evaporation) 방식으로 증착시켜 제1 이산화규소층을 형성하는 단계;

상기 제1 이산화규소층 상에 나노크리스탈 재료를 이용하여 인듐 틴 옥사이드(Sn:In_2O_3) 및 텅스텐 옥사이드(WOx)를 이용하여 불소 및 주석이 도핑된 인듐 옥사이드(FITO, F,Sn:In_2O_3)를 스핀코팅(spin coating)방식으로 증착하여 형성하는 단계; 및

상기 FITO층 상에 이산화규소를 전자빔 증착(Electron-beam evaporation) 방식으로 증착시켜 제2 이산화규소층을 형성하는 단계;

를 포함하는,

극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 FITO층을 이루는 나노크리스탈 재료는,

인듐 틴 옥사이드(Sn:In_2O_3) 및 텅스텐 옥사이드(WOx)를 포함하는,

극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층 제조방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 FITO층을 형성하는 단계는,

나노크리스탈 재료를 준비하는 단계;

상기 나노크리스탈 재료를 콜로이드 용액으로 제조하는 단계;

상기 나노입자가 핵 생성 및 성장(nucleation-growth)하는 단계;

상기 용액에 도핑 원소를 주입하여 나노입자를 합성하는 단계; 및

상기 합성한 나노입자를 분리정제 후 극성용액 또는 무극성용액에 분산시키는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는,

극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 도핑 원소는,

주석(Sn), 지르코늄(Zr), 세륨(Ce), 세슘(Cs), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온을 포함하는 것을 특징으로 하는,

극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층 제조방법.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

상기 도핑 원소는,

플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 원소 베이컨시(Vacancy)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는,

극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층 제조방법.

청구항 12

청구항 9에 있어서,

상기 도핑 원소는 5% 이하로 주입되는 것을 특징으로 하는,

극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층 제조방법.

청구항 13

청구항 9에 있어서,

상기 합성된 나노입자가 지용성 용액에서 합성되는 경우에는 무극성 용액에 분산되는 것을 특징으로 하는,

극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층 제조방법.

청구항 14

청구항 9에 있어서,

상기 이산화규소층 및 FITO층은 2회 이상 서로 교번하여 적층 형성되는 것을 특징으로 하는,

극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층 제조방법.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 이산화규소층 및 FITO층은 n회 서로 교번하여 적층 형성되되, 제n번째 이산화규소층에 제n번째 FITO층이 적층 형성되는 것을 특징으로 하는 극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층 제조방법.

청구항 16

청구항 14에 있어서,

상기 이산화규소층 및 FITO층은 n회 서로 교번하여 적층 형성되고, 제n번째 FITO층에 제(n+1)번째 이산화규소층이 형성되는 것을 특징으로 하는 극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 플라즈몬 나노입자를 이용하여 적외선을 차단할 수 있는 극초음속 유동 대응이 가능한 나노입자 박막 및 제조방법에 대한 기술이다.

배 경 기 술

[0003] 플라즈몬(plasmon)이란 금속 내의 자유전자가 집단적으로 진동하는 유사 입자를 말한다. 금속의 나노입자에서는 플라즈몬이 표면에 국부적으로 존재하기 때문에 표면 플라즈몬(surface plasmon)이라 부르기도 한다. 그 중에서도 금속 나노입자에서는 가시광선 내지 근적외선 대역 빛의 전기장과 플라즈몬이 짝지어지면서 광흡수가 일어나 선명한 색을 띠게 된다. 이 현상을 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance)이라 하며, 국소적으로 매우 증가된 전기장을 발생시킨다. 이것은 빛 에너지가 표면 플라즈몬에 변환되어 금속의 나노입자 표면에 축적되었음을 뜻하며, 빛의 회절 한계보다 작은 영역에서 광 제어가 가능함을 의미하기도 한다. 이러한 금속 나노입자와 빛의 상호작용이 최근 광기술 분야에서 주목받고 있다.

[0004] 금속은 흔히 양전하를 띤 이온의 3차원 결정으로 간주되는데, 각각의 금속 원자로부터 자유로운 전자들은 이온화된 금속 표면의 주기적인 전도띠를 움직이게 된다. 이러한 전자들의 진동으로 발생한 플라즈몬은 금속의 광학적 성질에 중요한 역할을 한다. 예를 들어 플라즈마 진동수보다 작은 진동수의 빛은 그 전기장을 금속 표면의 전자들이 가리게 되므로 반사되며, 플라즈마 진동수보다 높은 진동수의 빛은 투과하게 된다.

[0005] 플라즈몬의 에너지는 다음과 같이 자유전자 모형으로 계산할 수 있다.

[0006] 표면 플라즈몬은 금속 표면에 속박되어 있는 플라즈몬들이 입사된 빛과 강하게 상호작용하여 만든 폴라리톤을 말한다. 진공이나 양의 유전상수를 지닌 물질(즉, 유전체)와의 경계면에서 주로 발생하며 음의 유전상수를 갖는다. 이 표면 플라즈몬의 공명은 생화학에서 효소와 기질의 결합 등 리간드와 수용체의 결합 메커니즘을 연구하는 데 주로 이용되고 있다.

[0007] 한편, 종래 초음속 소재 기술은 적외선 태양광 차단을 하지 않을 뿐만 아니라, Mach 5에 근접하는 초음속 비행 충격파의 극한 환경을 견디는 광학 소재가 없었다. 따라서 도 6에 도시된 바와 같이, 추적할 비행체(10)가 태양 뒤에 위치할 시 적외선 신호 초과(Saturation)로 인하여 시야 확보 어려운 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제 10-2007-0116859호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 열추적 원적외선 투과는 가능하되, 강한 적외선 흡광을 구현할 수 있는 재료로 반도체형 플라즈몬 나노입자를 나노크리스탈 재료로 하는 나노입자 박막 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 다만 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에서는, 기판(substrate) 상에 증착되는 이산화규소

층(SiO_2 layer); 및 상기 이산화규소층 상에 증착되는 불소 및 주석이 도핑된 인듐 옥사이드(FITO, F,Sn:In_2O_3) 층을 포함하고, 상기 이산화규소층 및 FITO층은 1회 이상 서로 교번하여 적층 형성되는 극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층이 제공될 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 이산화규소층의 두께는 900~1100nm일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 FITO층의 두께는 300~400nm일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 박막의 두께는 10mm 이하일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에서는, 이산화규소(SiO_2)를 기판에 전자빔 증착(Electron-beam evaporation) 방식으로 증착시켜 제1 이산화규소층을 형성하는 단계; 상기 제1 이산화규소층 상에 나노크리스탈 재료를 이용하여 인듐 틴 옥사이드(Sn:In_2O_3) 및 텅스텐 옥사이드(WOx)를 이용하여 불소 및 주석이 도핑된 인듐 옥사이드(FITO, F,Sn:In_2O_3)를 스핀코팅(spin coating)방식으로 증착하여 형성하는 단계; 및 상기 FITO층 상에 이산화규소를 전자빔 증착(Electron-beam evaporation) 방식으로 증착시켜 제2 이산화규소층을 형성하는 단계; 를 포함하는, 극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층 제조방법이 제공될 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 FITO층을 이루는 나노크리스탈 재료는, 인듐 틴 옥사이드(Sn:In_2O_3) 및 텅스텐 옥사이드(WOx)를 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 이산화규소층 및 FITO층은 n회 서로 교번하여 적층 형성되되, 제n번째 이산화규소층에 제n번째 FITO층이 적층 형성될 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 이산화규소층 및 FITO층은 n회 서로 교번하여 적층 형성되고, 제n번째 FITO층에 제(n+1)번째 이산화규소층이 형성될 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 FITO층을 형성하는 단계는, 나노크리스탈 재료를 준비하는 단계; 상기 나노크리스탈 재료를 콜로이드 용액으로 제조하는 단계; 상기 나노입자가 핵 생성 및 성장(nucleation-growth)하는 단계; 상기 용액에 도핑 원소를 주입하여 나노입자를 합성하는 단계; 및 상기 합성한 나노입자를 분리정제 후 극성용액 또는 무극성용액에 분산시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 도핑 원소는, 주석(Sn), 지르코늄(Zr), 세륨(Ce), 세슘(Cs), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온을 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 도핑 원소는, 플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 원소 베이컨시(Vacancy)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 음이온을 포함할 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 도핑 원소는 5% 이하로 주입될 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 합성된 나노입자가 지용성 용액에서 합성되는 경우에는 무극성 용액에 분산될 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 이산화규소층 및 FITO층은 2회 이상 서로 교번하여 적층 형성될 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 반도체형 플라즈몬 입자를 박막에 구속하면 자유전자 플라즈몬 공진 흡광이 근적외선 스펙트럼에 위치하여 태양열은 차단하고, 초음속 비행체 추진체의 원적외선 열 영역에는 높은 투과도 확보할 수 있는 효과가 있다.

[0029] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, SiO_2소재를 극초음속 비행체의 열차폐 소재로 활용함과 동시에 FITO소재를 적외선 흡광 나노 소재로 활용함으로써, 극초음속 비행체의 열차폐 성능 및 적외선 흡광 성능을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[0030] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 태양광열 차단 필름을 초음속 비행체 센서 표면에 부착함으로써 태양 흑체 복사 (Black-body Radiation) 에너지에서 적외선 스펙트럼 영역 복사를 적외선 센서로부터 차단하여 적외선

열탐지 맹점 각도를 보완할 수 있는 효과가 있다.

[0031] 다만, 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 특허청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈몬 나노입자 잉크의 제조공정을 나타내는 순서도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈몬 나노입자의 초음속 충격파 적용 후 적외선 차단기능이 유지되는지를 검증하기 위한 실험의 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 구형 적외선 흡광 플라즈몬 입자의 사진이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 큐브형 적외선 흡광 플라즈몬 입자의 사진이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 불균일형 적외선 흡광 플라즈몬 입자의 사진이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 초음속 비행체의 적외선 탐지기에 부착된 광학 필터로 태양광에 의한 맹점 각도를 보완하는 것을 설명하는 모식도이다.

도 7 및 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층의 3중박막 및 5중박막에 대한 단면도이다.

도 9 및 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 3중박막 및 5중박막층의 제조공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0035] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우 뿐만 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0036] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0038] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에서는 나노크리스탈 재료를 이용하여 플라즈몬 나노입자 잉크를 제조한 다음, 나노입자 잉크를 이용하여 잉크층을 형성함으로써 플라즈몬 나노입자 박막을 제조한다. 상기 잉크층은 단일층 또는 다층구조를 가지는데, 상기 단일층은 스핀 코팅(spin coating) 또는 액체-기체 계면증착(liquid-air interface deposition)을 통해 나노입자 단일층을 형성한다. 그리고, 상기 나노입자 잉크를 필름 매트릭스 위에 스프레이 코팅(spray coating) 또는 블레이드 코팅(blade coating)을 통해 나노입자 다층구조를 형성한다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에서는 플라즈몬 나노입자 잉크를 이용하여 플라즈몬 나노입자 박막을 제조하므로, 이하에서는 플라즈몬 나노입자 잉크의 제조공정에 대해 설명하기로 한다.

[0041] 한편, 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 나노입자 잉크의 제조공정을 나타내는 순서도이다.

[0042] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에서는 인듐 틴 옥사이드($Sn:In_2O_3$) 및 텅스텐 옥사이드(WOx)를

포함하는 나노크리스탈 재료를 준비(S110)하고, 기초재료인 상기 나노크리스탈 재료를 콜로이드 용액으로 제조(S120)하고, 상기 나노입자 합성 기법으로 핵 생성 및 성장(nucleation-growth)시키면서(S130), 상기 용액에 도핑 원소를 주입하여 나노입자를 합성(S140)시킨다. 이후, 상기 합성된 나노입자를 분리정제 후 극성 용액 또는 무극성 용액에 분산(S150)시킴으로써 플라즈몬 나노입자 잉크를 제조(S160)하게 된다. 상기 플라즈몬 나노입자 잉크는 극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층의 제조에 사용된다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에서 상기 나노크리스탈 재료로는 반도체형 도핑 나노크리스탈 재료를 사용하는데, 상기 인듐 틴 옥사이드(Sn:In_2O_3) 및 텅스텐 옥사이드(WOx)를 사용한다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니고 이외에도 몰리브덴 옥사이드(MoOx), 아연 옥사이드(ZnO), 티타늄 옥사이드(TiO_2), 알루미늄 옥사이드(Al_2O_3), 바나듐 옥사이드(V_2O_3/VO_2), 하프늄 옥사이드(HfO_2), 세륨 옥사이드(CeO_2), 황화 구리(CuSx), 실리콘 나이트라이드(SiN) 및 티타늄 나이트라이드(TiN)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 더 포함할 수도 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에서는 반도체형 플라즈몬 나노입자를 형성하기 위하여 양이온 및 음이온의 도핑 원소를 포함한다. 상기 양이온은 주석(Sn), 지르코늄(Zr), 세륨(Ce), 세슘(Cs), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상이고, 상기 음이온은 주로 할로겐 음이온으로 플로오르(F), 염소(Cl), 브롬(Br), 원소 베이컨시(Vacancy)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상이다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에서 도핑 원소의 함량은 5% 이하로 한정한다. 이는 인듐틴옥사이드는 n-type 도핑 주석(Sn) 원소를 5% 이하의 중량비(x = 0~5%)로 구성하면 나노입자 결정 격자(lattice) 내에 자유전자를 발생시키고, 나머지((100-x)%)는 인듐옥사이드(Indium Oxide) 결정체 성분으로 초음속 소재로써 견고하고 결정 상변이 (phase transformation) 없이 활용할 수 있기 때문이다. 만약, 도핑 원소의 함량이 5%를 초과하면 재료는 합금(Alloy)으로 정의되며 자유전자를 형성하지 않는 상분리가 발생될 수 있고, 적외선 흡광 성능 저하를 가져올 수 있다. 즉, 자유전자 농도가 저감되어 LSPR Peak Shift가 장파장영역으로 Red Shift가 발생하여 성능저하가 발생할 수 있으므로 본 발명의 일 실시예에서의 도핑 원소의 함량은 5% 이하로 한정한다.

[0046] 나노크리스탈 재료 준비(S110)가 완료되면, 콜로이드 나노입자 합성 기법으로 입자 재료가 핵 생성 및 성장(nucleation-growth)단계(S130)가 진행되면서 도핑 원소를 주입하여 합성(S140)하여 중합체를 형성한다. 도핑 활성의 적절한 범위는 도핑 원소 5%로 아세트산주석(Tin Acetate)의 사용 농도로 진행한다.

[0047] 도핑 원소의 주입에 의해 나노입자가 합성(S140)되면 상기 합성한 나노입자를 극성 용액 또는 무극성 용액에 분산(S150)시킨다. 만약, 상기 합성된 나노입자가 지용성 용액에 합성되는 경우 무극성 용액에 분산되는데, 상기 지용성 용액은 올레산(Oleic Acid), 올레일알코올(Oleyl Alcohol), 옥틸아민(Octylamine), 트리옥틸아민(Trioctylamine) 및 옥타데켄(Octadecene)을 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상이다. 이때의 무극성 용액은 헥산(Hexane) 또는 톨루엔(Toluene)일 수 있다.

[0048] 만약, 나노입자를 올레산(Oleic Acid), 올레일알코올(Oleyl Alcohol), 옥틸라민(Octylamine), 트리옥틸라민(Trioctylamine), 옥타데켄(Octadecene) 과 같은 지용성 용액에 합성하는 경우, 무극성 용액에 분산이 가능하다. 보다 구체적으로, 인듐 아세트산염(Indium Acetate)과 아세트산주석(Tin Acetate)를 올레산(Oleic Acid)에 150℃ 온도로 중합을 하여 인듐 올레산염(Indium Oleate)으로 형성한다. 상기 인듐 올레산염을 올레일알코올(Oleyl Alcohol)에 290℃에서 주입을 한다. 이때 나노입자는 합성을 통해 성장을 하게 되고, 성장한 나노입자를 분리정제 후 헥산(Hexane) 또는 톨루엔(Toluene)과 같은 무극성 용액에 분산시킴으로써 나노입자 잉크를 제조한다. 상기 나노입자 잉크를 필름 박막 형태로 제조하기 위해 유리 필름 매트릭스 위에 스프레이 처리로 적외선 차단 박막을 만들게 된다.

[0049] 한편, 상기 나노입자를 극성 용액에 분산시키는 경우에는 미어바인염(Meerwein Salt) 또는 염기성 수용액을 활용한다. 일예로 니트로소늄 테트라플루오르붕산염(Nitrosonium Tetrafluoroborate), 트리에틸옥소늄 테트라플루오르붕산염(Triethyloxonium Tetrafluoroborate)을 포함하는 미어바인염(Meerwein Salt), 또는 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH)을 포함하는 염기성 수용액을 활용하여 나노입자를 표면처리한다. 상기 표면처리하는 단계에서 상기 미어바인염 또는 염기성 수용액의 농도는 80~120mg/ml가 바람직하다.

[0050] 이때, 유기 리간드(ligand)가 스트립(strip)된 형태의 나노입자는 물, 수용액, 알코올계 용액, 다이메틸폼아마이드(Dimethylformamide), 아세토나이트릴(Acetonitrile), 폴리머 중합체와 같은 극성 용액에 분산이 가능하며 박막 필름 형성이 가능하다.

[0051] 상기 제조공정에 의해 제조(S160)되는 상기 플라즈몬 나노입자는 구형, 큐브형, 다면체 또는 불균일형 중 어느 하나의 형태로 제조된다.

[0053] 한편, 본 발명의 일 실시예에서는 상기의 나노입자 잉크를 이용하여 박막을 제조하는 방법을 제공하는데, 도 7 및 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 극초음속 비행체 소재에 적용 가능한 SiO_2와 FITO의 다중박막층의 3중박막 및 5중박막에 대한 단면도이고, 도 9 및 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 3중박막 및 5중박막층의 제조공정도이다.

[0054] 이하에서는 도 7 내지 도 10을 참조하여 설명하기로 한다.

[0055] 먼저, 플라즈몬 나노입자를 활용한 나노입자 3중박막(200)에 대해 설명하기로 한다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 3중박막(200)의 제조는 이산화규소(SiO_2)를 기판에 전자빔 증착(Electron-beam evaporation) 방식으로 증착시켜 제1 이산화규소층(210)을 형성(S210)하고, 상기 제1 이산화규소층(210) 상에 나노크리스탈 재료를 이용하여 인듐 틴 옥사이드(Sn:In_2O_3) 및 텅스텐 옥사이드(WOx)를 이용하여 불소 및 주석이 도핑된 인듐 옥사이드(FITO, F,Sn:In_2O_3)(220)를 스핀코팅(spin coating)방식으로 증착하여 형성(S220)한다. 이후, 상기 FITO층(220) 상에 이산화규소를 전자빔 증착(Electron-beam evaporation) 방식으로 증착시켜 제2 이산화규소층(230)을 형성(S230)할 수 있다. 이때, 상기 이산화규소층(210,230) 및 FITO층(220)은 2회 이상 서로 교번하여 적층 형성될 수 있다. 즉, 상기 나노입자 박막은 3중박막, 4중박막, 5중박막 등과 같이 이산화규소층 및 인듐 옥사이드층이 교대로 적층되어 다수의 층으로 형성될 수도 있다.

[0057] 예를 들면, 도 8 및 도 10에 도시된 바와 같이, 기판에 제1 이산화규소층(211)을 형성(S210)하고, 상기 제1 이산화규소층(211) 상에 제1 FITO층(221)을 적층 형성(S220)하고, 상기 제1 FITO층(221) 상에 제2 이산화규소층(213)을 적층 형성(S230)하고, 상기 제2 이산화규소층(213) 상에 제2 FITO층(223)을 적층 형성(S240)하고, 상기 제2 FITO층(223) 상에 제3 이산화규소층(215)을 적층 형성(S250)함으로써 다수의 이산화규소층(211,213,215)과 FITO층(221,223)을 서로 교대로 적층함으로써 5중박막(200)을 제조할 수 있다. 이때도 상기 박막(200)의 두께는 10nm이하일 수 있다.

[0058] 이와 같이, 본 발명의 일 실시예에서는 FITO층을 스프레이 코팅(spray coating) 방식을 통해 적층하고, 이산화규소층을 전자빔 증착(Electron-beam evaporation) 방식을 통해 적층할 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 나노입자가 합성하여 중합체를 형성하기 전에 극성 또는 무극성 용액에 나노입자를 분산시키고 나노입자가 분산된 용액을 이후 합성되는 나노입자 잉크에 첨가하여 잉크(필름) 복합체를 형성할 수도 있다. 즉, 폴리머 중합체 반응 전 극성 용액 또는 무극성 용액에 나노입자를 분산하여 후속 중합 폴리머 필름에 첨가함으로써 필름 복합체를 형성할 수도 있다.

[0059] 이러한 방법에 의해 플라즈몬 나노입자 박막을 형성할 수 있는데, 이러한 박막을 초음속 비행체 또는 자동차 등에 형성할 수 있다. 즉, 상기 플라즈몬 나노입자가 적외선 센서에 부착되고, 상기 적외선 센서가 초음속 비행체 표면에 부착되거나, 상기 나노입자 잉크가 자동차의 유리에 부착될 수 있다.

[0060] 이때, 상기 이산화규소층(210)의 두께는 900~1100nm일 수 있고, 상기 FITO층(220)의 두께는 300~400nm일 수 있다.

[0061] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는, 상기 이산화규소층 및 FITO층은 n회 서로 교번하여 적층 형성되되, 제n번째 이산화규소층에 제n번째 FITO층이 적층 형성되도록 할 수 있다. 즉, 상기 이산화규소층 및 FITO층이 동일한 횟수로 적층 형성될 수 있다. 이때는 일면은 상기 이산화규소층이 노출되고, 타면은 상기 FITO층이 외부에 노출된다. 또한, 본 발명의 일 실시예에서는 상기 이산화규소층 및 FITO층은 n회 서로 교번하여 적층 형성되고, 제n번째 FITO층에 제(n+1)번째 이산화규소층이 형성되도록 할 수 있다. 이러한 경우에는 상기 FITO층이 외부에 노출되지 않게 된다. 이때의 n은 2이상일 수 있다.

[0063] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나노입자의 초음속 충격파 적용 후 적외선 차단기능이 유지되는지를 검증하기 위한 실험의 그래프이다. 도 2를 참조하면, Mach 6에서 1회의 충격(1 shock)에서부터 15회의 충격(15 shock)에 이르기까지 적외선 차단기능이 크게 변하지 않은 것을 알 수 있다.

[0064] 상기 플라즈몬 나노입자는 구형, 큐브형, 다면체 또는 불균일형 중 어느 하나일 수 있다. 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 구형 적외선 흡광 플라즈몬 입자의 사진이고, 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 큐브형 적외선 흡광 플라즈몬 입자의 사진이고, 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 불균일형 적외선 흡광 플라즈몬 입자의 사진이다. 도 3 내지 도 5를 참조하면, 플라즈몬 나노입자의 형태가 구형으로 군집을 형성할 수 있고, 큐브 또는 사각형상의 플라즈몬 나노입자가 균일하게 분산되어 형성될 수 있으며, 다면체, 원형 등의 플라즈몬 나노입자가 중첩되어 분균일하게 형성될 수도 있다.

[0065] 상기 구형, 큐브형 및 불균일형 플라즈몬 나노입자의 단위 입자당 흡광도의 차이는 크지 않다. 다만, 구형 나노입자의 충전밀도(Packing Density)는 이론상 74%이고, 큐브형 나노입자는 100%으로 큐브형 입자가 필름 단위면적당 흡광을 증진시킬 수 있는 기대 효과가 더 크다고 할 수 있다.

[0066] 이후, 극성 용액 또는 무극성 용액에 분산이 된 나노입자 잉크로 필름을 제조한다. 필름 박막 형태는 소면적으로 할 경우 스핀 코팅(spin coating) 방식을 통해 나노입자층을 형성함으로써 가능하다. 그리고, 대형으로 제조하는 경우에는 필름 매트릭스 위에 스프레이 코팅(spray coating) 방식을 진행함으로써 나노입자 다층구조를 형성할 수 있다. 이때의 필름 매트릭스는 유리를 사용할 수 있다. 이때, 나노입자를 단층으로 형성하면 단위면적당 입자수는 적어져 흡광도는 떨어지나, 다층으로 형성하면 흡광도가 증가될 수 있다.

[0067] 이때, 상기 이산화규소층(210)의 두께는 900~1100nm일 수 있고, 상기 FITO층(220)의 두께는 300~400nm일 수 있다.

[0068] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 초음속 비행체의 적외선 탐지기에 부착된 광학 필터로 태양광에 의한 맹점 각도를 보완하는 것을 설명하는 모식도로 적외선 태양광에 의해 차단되었던 영역(β1+α+ β2)이 초음속 비행체(100)에 부착된 적외선 탐지용 광학 필터(110)에 의해 확장된 것을 도시한 것이다. 도 6을 참조하면, 종래에는 초음속으로 근접해오는 비행체(10)에 대한 초음속 비행체(100)의 적외선 탐지기의 맹점 각도는 (β1+α+ β2)였으나, 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈몬 나노입자 잉크를 이용한 광학 필터(100)를 부착한 경우에는 태양광 맹점의 각도가 α로 감소된 것을 알 수 있다. 즉, 종래의 태양광 맹점의 각도는 초록색 영역이었으나 본 발명의 일 실시예에서의 태양광 맹점의 각도는 적색 영역으로 축소되었다. 노랑색 영역은 태양열 적외선이 차단되지 않는 영역으로 종래에도 초음속 비행체(10)에 대한 적외선 추적이 가능한 영역이다.

[0069] 태양광 적외선을 차단하는 효과를 증가시키기 위해서는 필름의 흡광도를 증진하여 맹점 각도를 최소화해야 하는데, 본 발명의 일 실시예에서는 도핑 성분 및 함량 비율을 제어하여 자유전자수를 최대화함으로써 나노입자당 흡광도를 증가시켰다.

[0070] 이와 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 플라즈몬 나노입자 잉크를 적외선 센서에 부착한 초음속 비행체에서는 보다 넓은 적외선 열탐지 각도를 가질 수 있다.

[0071] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0072] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어 지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

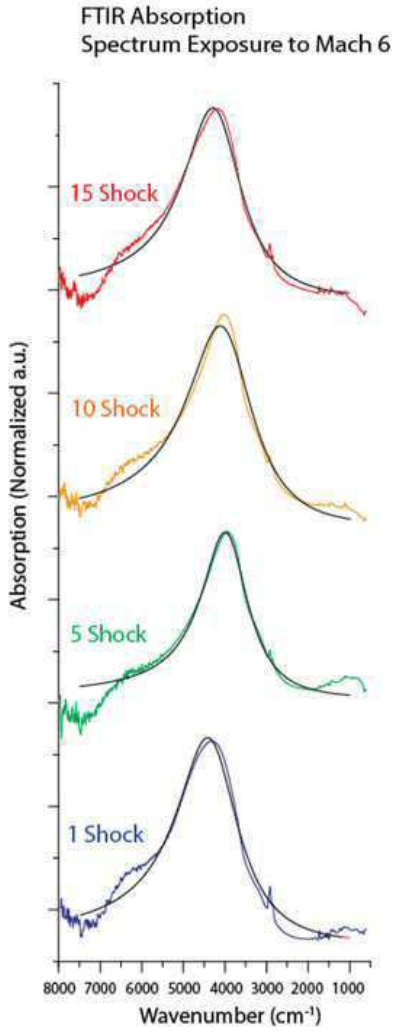
[0074] 200: 나노입자 박막, 210: 제1 이산화규소층, 220: FITO층, 230: 제2 이산화규소층

도면

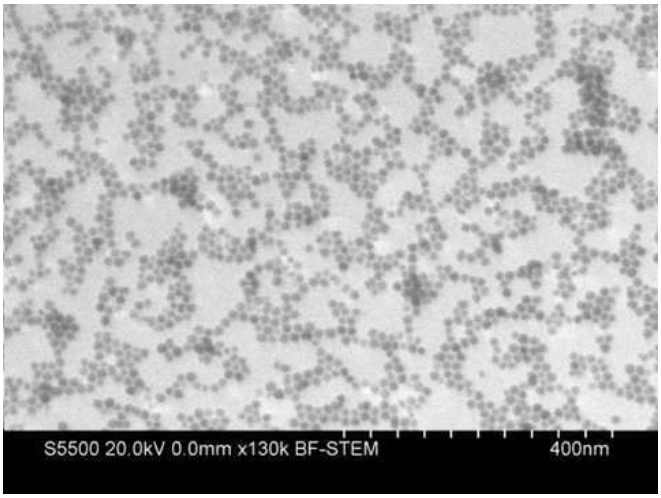
도면1


나노입자 기초재료 준비
S110
기초재료를 콜로이드 용액으로 제조
S120
나노입자의 핵 생성 및 성장
S130
도핑 원소 주입하여 나노입자 합성
S140
합성된 나노입자를 용매에 분산
S150
플라즈몬 나노입자 잉크 제조
S160

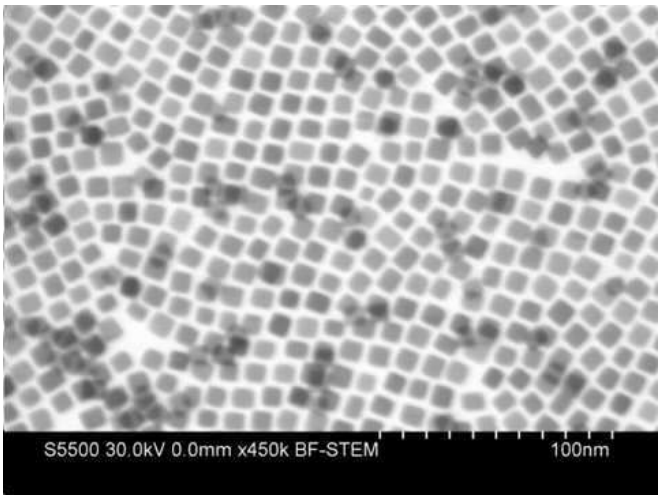
도면2


FTIR Absorption
Spectrum Exposure to Mach 6
15 Shock
10 Shock
5 Shock
1 Shock
Absorption (Normalized a.u.)
8000 7000 6000 5000 4000 3000 2000 1000
Wavenumber (cm-1)

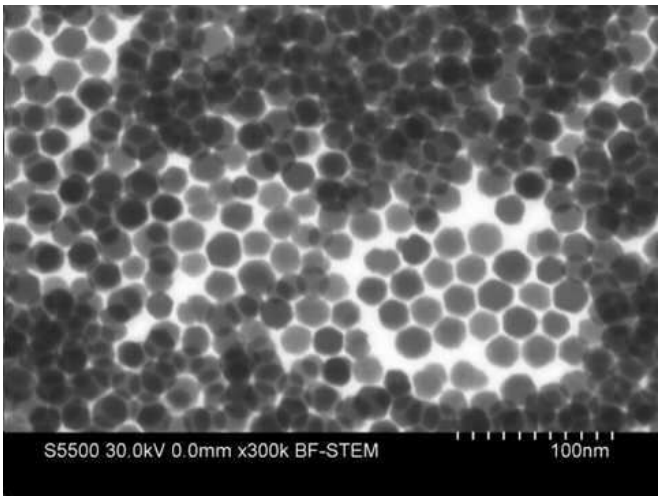
도면3


S5500 20.0kV 0.0mm x130k BF-STEM
400nm

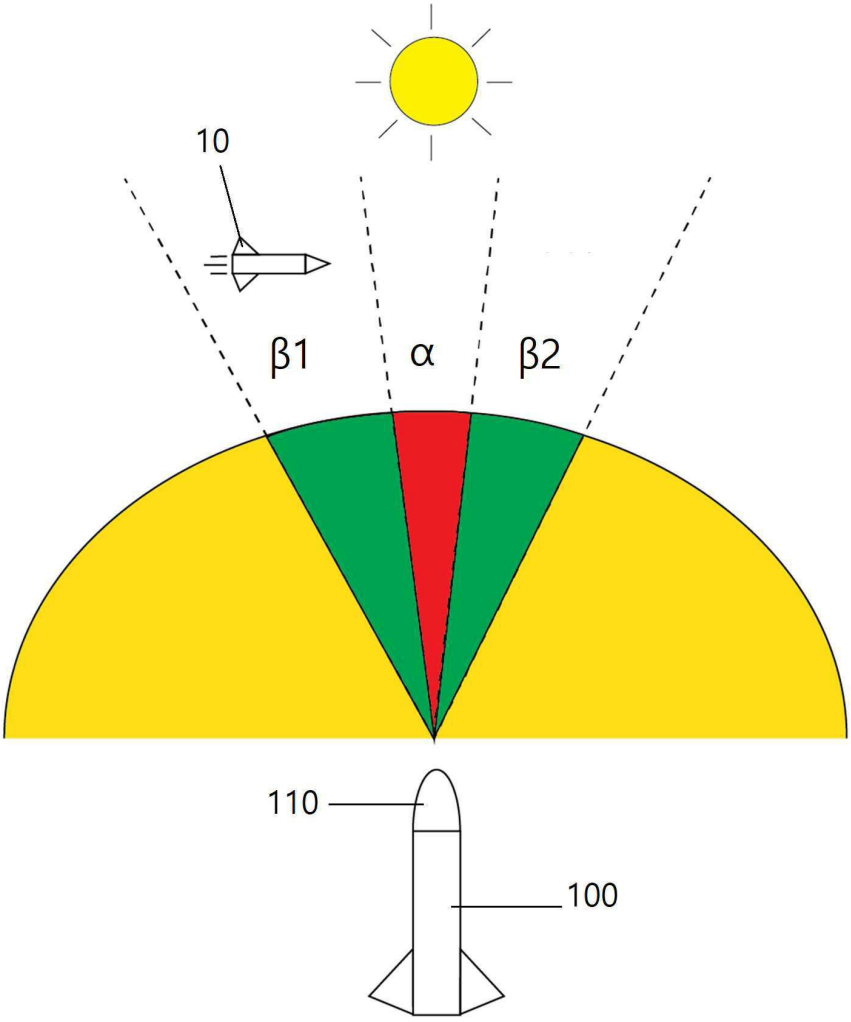
도면4


S5500 30.0kV 0.0mm x450k BF-STEM
100nm

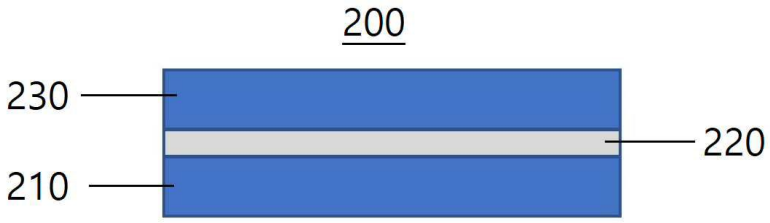
도면5


S5500 30.0kV 0.0mm x300k BF-STEM
100nm

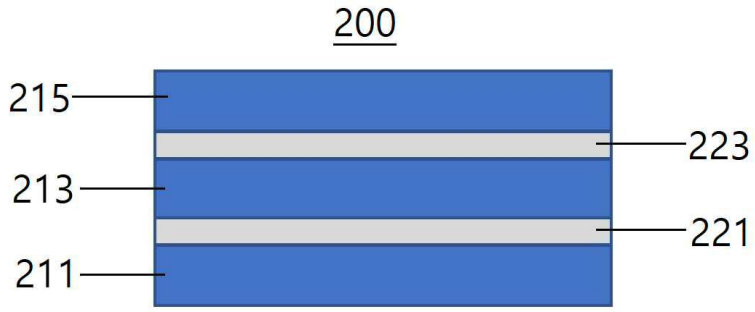
도면6



도면7



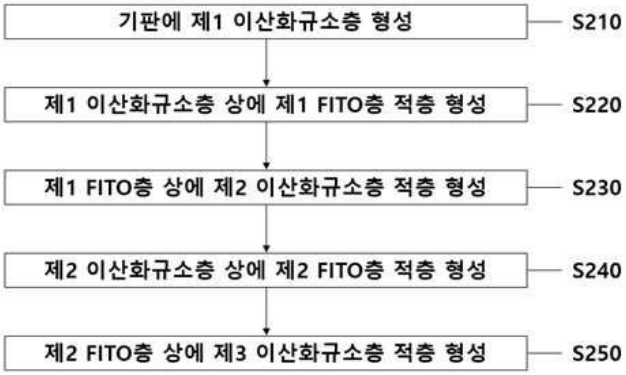
도면8


200
215
213
211
223
221

도면9


기판에 제1 이산화규소층 형성
S210
제1 이산화규소층 상에 FITO층 적층 형성
S220
FITO층 상에 제2 이산화규소층 적층 형성
S230

도면10


기판에 제1 이산화규소층 형성
S210
제1 이산화규소층 상에 제1 FITO층 적층 형성
S220
제1 FITO층 상에 제2 이산화규소층 적층 형성
S230
제2 이산화규소층 상에 제2 FITO층 적층 형성
S240
제2 FITO층 상에 제3 이산화규소층 적층 형성
S250