



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년04월15일

(11) 등록번호 10-2794666

(24) 등록일자 2025년04월08일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 28/00 (2006.01) *B05D 1/00* (2006.01)
C23C 16/40 (2006.01) *C23C 16/455* (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C23C 28/3455 (2013.01)
B05D 1/60 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7000043
- (22) 출원일자(국제) 2019년07월03일
 심사청구일자 2022년06월30일
- (85) 번역문제출일자 2021년01월04일
- (65) 공개번호 10-2021-0029186
- (43) 공개일자 2021년03월15일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2019/067821
- (87) 국제공개번호 WO 2020/007900
 국제공개일자 2020년01월09일
- (30) 우선권주장
 18181981.4 2018년07월05일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020160009120 A*
 KR1020110083622 A*
 JP2016012555 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
 바스프 코팅스 게엠베하
 독일 데-48165 윈스터 글라슈리트스트라쎄 1
- (72) 발명자
 조, 보람
 스위스 4002 바젤 클리벡스트라쎄 141
 플로레스, 장-샤를
 프랑스 68170 릅사임 뤼 두 프띠 란도 15
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 장덕순, 이귀동

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 한석환

(54) 발명의 명칭 투명 전도성 필름

(57) 요약

본 발명은 투명 전도성 필름 분야에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 a) - TiO₂, ZrO₂ 또는 HfO₂를 함유하는 적어도 2개의 층, 및 - TiO₂, ZrO₂ 또는 HfO₂를 함유하는 2개의 층들 사이의, 유기 화합물을 함유하는 층을 포함하는 제1 라미네이트, b) 금속 층, 및 c) - ZnO를 함유하는 적어도 2개의 층, 및 - ZnO를 함유하는 2개의 층들 사이의, 유기 화합물을 함유하는 층, - 아연 이외의 금속성 도펀트를 포함하는 제2 라미네이트를 포함하는 투명 전도성 필름에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C23C 16/405 (2013.01)

C23C 16/45529 (2013.01)

C23C 28/322 (2013.01)

C23C 28/42 (2013.01)

H01B 5/14 (2020.05)

(72) 발명자

라인키, 미카엘

스위스 4002 바젤 클리벵스트라쎄 141

성, 명 모

서울특별시 성동구 왕십리로 222

정, 진 원

서울특별시 성동구 왕십리로 222

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) - TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 적어도 2개의 층, 및
- TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 2개의 층들 사이의, 황-함유 유기 화합물을 함유하는 층
- 을 포함하는 제1 라미네이트로서,

여기서 황-함유 유기 화합물을 함유하는 각각의 층은 TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 2개의 층들 사이에 존재하는 것인 제1 라미네이트,

- (b) 금속 층, 및

- (c) - ZnO 를 함유하는 적어도 2개의 층,
- ZnO 를 함유하는 2개의 층들 사이의, 황-함유 유기 화합물을 함유하는 층,
- 아연 이외의 금속성 도펀트

를 포함하는 제2 라미네이트로서,

여기서 황-함유 유기 화합물을 함유하는 각각의 층은 ZnO 를 함유하는 2개의 층들 사이에 존재하는 것인 제2 라미네이트

를 포함하는 투명 전도성 필름으로서,

여기서 금속 층은 제1 라미네이트와 제2 라미네이트 사이에 존재하는 것인 투명 전도성 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 층이 1 내지 10 nm의 두께를 갖는 것인 투명 전도성 필름.

청구항 3

제1항에 있어서, ZnO 를 함유하는 층이 1 내지 10 nm의 두께를 갖는 것인 투명 전도성 필름.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 층이 Al, Cu, Ag, 또는 Au를 함유하는 것인 투명 전도성 필름.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 층이 3 내지 30 nm의 두께를 갖는 것인 투명 전도성 필름.

청구항 6

제5항에 있어서, 황-함유 유기 화합물이 유기 티올인 투명 전도성 필름.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 라미네이트가 5 내지 40 nm의 두께를 갖는 것인 투명 전도성 필름.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 투명 가요성 기재를 추가로 포함하는 투명 전도성 필름.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 200 Ω/sq 이하의 시트 저항을 갖는 투명 전도성 필름.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 0.02 $\Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 비저항을 갖는 투명 전도성 필름.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 필름을 반경 1 cm로의 500회 굽힘 후의 필름의 시트 저항이 10% 미만만큼 증가하는 것인 투명 전도성 필름.

청구항 12

- (a) - TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 적어도 2개의 층, 및
- TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 2개의 층들 사이의, 황-함유 유기 화합물을 함유하는 층
을 포함하는 제1 라미네이트로서,

여기서 황-함유 유기 화합물을 함유하는 각각의 층은 TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 2개의 층들 사이에 존재하는 것인 제1 라미네이트,

- (b) 금속 층, 및

- (c) - ZnO를 함유하는 적어도 2개의 층, 및
- ZnO를 함유하는 2개의 층들 사이의, 황-함유 유기 화합물을 함유하는 층,
- 아연 이외의 금속성 도펀트
를 포함하는 제2 라미네이트로서,

여기서 황-함유 유기 화합물을 함유하는 각각의 층은 ZnO를 함유하는 2개의 층들 사이에 존재하는 것인 제2 라미네이트

를 기재 상에 증착하는 것을 포함하는, 투명 전도성 필름을 제조하는 방법으로서,

여기서 금속 층은 제1 라미네이트와 제2 라미네이트 사이에 존재하는 것인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 증착을 원자 층 증착을 통해 수행하는 것인 방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 증착을 100 내지 220°C의 온도에서 수행하는 것인 방법.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 광전자 장치 내의 전극으로서 사용되는 투명 전도성 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 투명 전도성 필름, 특히 유기-무기 하이브리드 투명 전도성 필름의 분야에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 투명 전도성 필름은 광전자 장치, 예컨대 태양 전지 또는 발광 다이오드 내의 전극으로서 널리 사용된다. 전형적으로, 인듐-주석 산화물 (ITO)이 전도성 필름의 재료로서 사용된다. 그러나, ITO 필름은 깨지기 쉬우므로 가요성 장치에 대한 제한된 응용가능성을 갖는다. 초격자 구조가 대안을 제공한다.

[0003] US 5 523 585에는 제1 및 제2 반도체 재료 영역을 전자 이동 방향으로 주기적으로 반복함으로써 형성된 초격자

구조가 개시되어 있다. 그러나, 전도도 및 가요성이 제한되어 있다.

[0004] US 2011/0 212 336 A1에는 높은 전기 전도도를 갖는 전기 전도성 라미네이트가 개시되어 있다. 그러나, 이러한 라미네이트는 깨지기 쉬우므로 굽힘에 민감하다.

[0005] JP 2016/012 555 A에는 가요성이라고 언급된 투명 전도성 필름이 개시되어 있다. 그러나, 사용된 금속 산화물은 깨지기 쉬우므로, 균열 없이 작은 반경으로 굽히는 것은 불가능하다.

[0006] US 2017/0 121 812 A1에는 수분 및 산소 차단 응용분야를 위한 유기-무기 초격자가 개시되어 있다. 그러나, 이러한 접근법을 사용하여 투명 전도성 필름을 수득하는 방법은 명시되어 있지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 굽혀진 후에도 전도도를 유지하는 투명 전도성 필름을 제공하는 것이었다. 본 발명은 추가로, 용이하면서도 고품질 필름을 안정적으로 생성하는, 이러한 필름의 제조 방법을 목표로 하였다.

과제의 해결 수단

[0008] 이러한 목적은

- [0009] (a) - TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 적어도 2개의 층, 및
- [0010] - TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 2개의 층들 사이의, 유기 화합물을 함유하는 층
- [0011] 을 포함하는 제1 라미네이트,
- [0012] (b) 금속 층, 및
- [0013] (c) - ZnO 를 함유하는 적어도 2개의 층, 및
- [0014] - ZnO 를 함유하는 2개의 층들 사이의, 유기 화합물을 함유하는 층,
- [0015] - 아연 이외의 금속성 도판트
- [0016] 를 포함하는 제2 라미네이트

[0017] 를 포함하는 투명 전도성 필름에 의해 달성되었다.

[0018] 본 발명은 추가로

- [0019] (a) - TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 적어도 2개의 층, 및
- [0020] - TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 2개의 층들 사이의, 유기 화합물을 함유하는 층
- [0021] 을 포함하는 제1 라미네이트,
- [0022] (b) 금속 층, 및
- [0023] (c) - ZnO 를 함유하는 적어도 2개의 층, 및
- [0024] - ZnO 를 함유하는 2개의 층들 사이의, 유기 화합물을 함유하는 층,
- [0025] - 아연 이외의 금속성 도판트
- [0026] 를 포함하는 제2 라미네이트

[0027] 를 기재 상에 증착하는 것을 포함하는, 투명 전도성 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

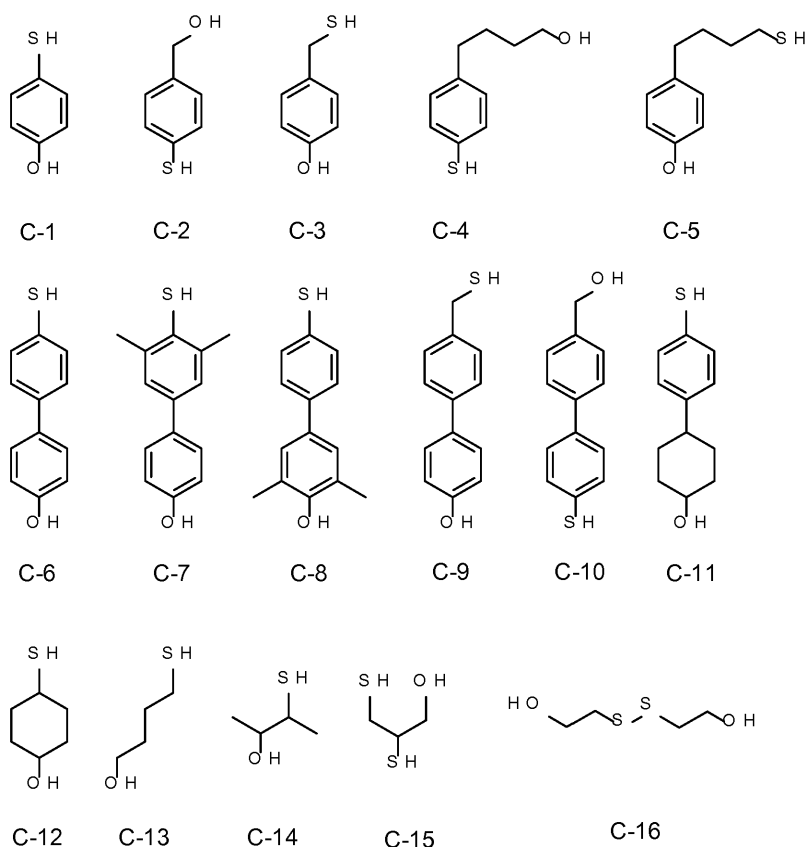
[0028] 본 발명은 추가로 광전자 장치 내의 전극으로서의 본 발명에 따른 필름의 용도에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명의 바람직한 실시양태를 설명 및 청구범위에서 찾아볼 수 있다. 상이한 실시양태들의 조합이 본 발명의

범주에 속한다.

- [0030] 본 발명에 따른 필름은 투명하다. 본 문맥상 투명하다는 것은 전도성 금속 산화물 필름이 표면 법선에 평행한 필름 상에 비추어진 550 nm의 파장에서의 광의 강도의 적어도 50%, 더 바람직하게는 적어도 70%, 특히 적어도 80%를 투과함을 의미한다.
- [0031] 본 발명에 따른 필름은 전도성이며, 이는 필름이 전기 전도성을 의미한다. 바람직하게는, 필름은 1,000 Ω /sq 이하, 더 바람직하게는 500 Ω /sq 이하, 더욱 더 바람직하게는 200 Ω /sq 이하, 특히 100 Ω /sq 이하의 시트 저항을 갖는다. 바람직하게는, 필름은 0.01 $\Omega \cdot \text{cm}$ 이하, 더 바람직하게는 $3 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하, 더욱 더 바람직하게는 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하, 특히 $3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 이하의 비저항을 갖는다. 시트 저항 및 비저항 둘 다는 통상적으로 20℃의 온도에서 측정된다. 바람직하게는, 필름의 시트 저항 및 비저항은 4-포인트-프로브(four-point-probe) 기술을 사용하여 측정된다.
- [0032] 본 발명에 따른 필름은 TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 , 바람직하게는 TiO_2 를 함유하는 층을 포함하는 제1 라미네이트를 포함한다. 바람직하게는, 이러한 층은 적어도 50 wt%의 TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 , 더 바람직하게는 적어도 70 wt%의 TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 , 특히 적어도 90 wt%의 TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유한다. TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 층은 비정질, 부분 결정질 또는 결정질일 수 있으며, 바람직하게는 그것은 결정질이다. TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 적어도 2개의 층은 동일한 두께 또는 상이한 두께를 가질 수 있으며, 바람직하게는 그것은 동일한 두께를 갖는다. TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 층은 바람직하게는 0.1 내지 100 nm, 더 바람직하게는 1 내지 10 nm, 특히 2 내지 5 nm의 두께를 갖는다. 바람직하게는, TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 층은 균일한 두께를 가지며, 이는 층의 가장 두꺼운 위치에서의 두께가 가장 얇은 위치에서의 두께의 2배 미만, 더 바람직하게는 가장 얇은 위치에서의 두께의 1.5배 미만임을 의미한다. 본 발명에 따른 필름은 TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 적어도 2개, 바람직하게는 적어도 3개, 더 바람직하게는 적어도 5개, 특히 적어도 10개의 층을 포함한다.
- [0033] 제1 라미네이트는 유기 화합물을 함유하는 층을 추가로 포함한다. 필름이 TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 2개 초과층을 포함하는 경우에, 필름은 바람직하게는 TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 층 및 유기 화합물을 함유하는 층을 교대로 포함하여, 유기 분자를 함유하는 각각의 층이 TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 2개의 층들 사이에 존재하며, 여기서 다른 층이 이러한 층들 사이에 존재할 수 있다. 유기 화합물을 함유하는 층은 바람직하게는 TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 층보다 더 얇다. 유기 화합물을 함유하는 1개 초과층이 존재하는 경우에, 그것은 동일한 두께를 갖거나 상이한 두께를 가질 수 있으며, 바람직하게는 그것은 동일한 두께를 갖는다. 유기 화합물을 함유하는 층은 바람직하게는 0.05 내지 5 nm, 더 바람직하게는 0.1 내지 1 nm의 두께를 갖는다. 유기 화합물을 함유하는 층은 단분자층(monolayer), 즉 1개의 분자 정도의 두께를 갖는 층, 또는 서브-단분자층(sub-monolayer)일 수 있다.
- [0034] 유기 화합물을 함유하는 층은 바람직하게는 98 wt% 초과, 바람직하게는 99 wt% 초과, 특히 전적으로 또는 본질적으로 전적으로, 비금속을 함유한다. 비금속이 C, H, O, N, S, Se 및/또는 P인 것이 더욱 더 바람직하다. 유기 화합물을 함유하는 층은 1종의 유기 화합물 또는 1종 초과층의 유기 화합물, 예를 들어 2 또는 3종의 유기 화합물을 함유할 수 있다. 유기 화합물을 함유하는 층은 바람직하게는 황-함유 화합물을 함유한다. 황-함유 화합물의 황은 바람직하게는 -2, -1 또는 0, 즉 마이너스 이, 마이너스 일 또는 영의 산화상태를 갖고, 예를 들어 유기 티올, 유기 티오에테르, 또는 유기 디티오에테르이다. 유기 티올이 바람직하다. 황-함유 화합물은 1개 또는 1개 초과층의 황 원자를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 황-함유 화합물은 1개의 황 원자를 함유한다. 더 바람직하게는, 황-함유 화합물은 방향족 티올이다. 티올은 분자의 방향족 부분에 직접 결합되거나 메틸렌기와 같은 링커(linker)를 통해 결합될 수 있으며, 바람직하게는 그것은 방향족 기에 직접 결합된다. 황-함유 화합물은 더욱 더 바람직하게는 티오펜올 유도체이다. 바람직하게는, 황-함유 분자는 1개 이상의 히드록실기를 추가로 함유한다. 황-함유 화합물에 대한 일부 바람직한 예가 하기에 제공된다.



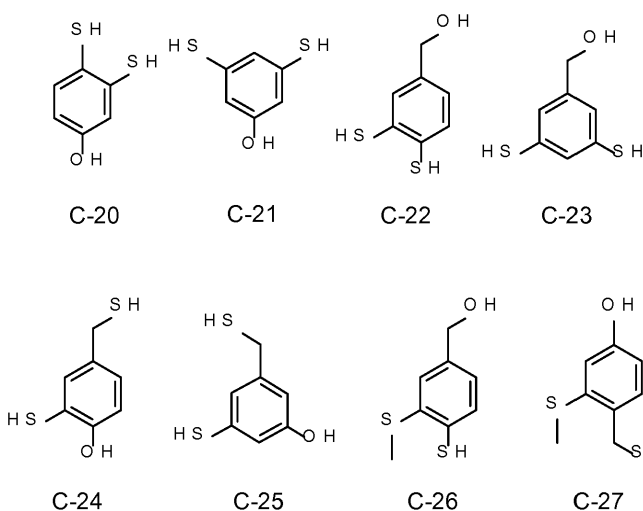
[0035]

[0036]

4-메르캅토펜올 (C-1), 4-메르캅트벤질 알콜 (C-2) 및 2,3-디메르캅토프로판올 (C-15)이 특히 바람직하다. 또한, 적어도 1종의 유기 분자가 황을 함유한다는 전제 하에, 상이한 유기 분자들을 사용하여 유기 층을 제조할 수 있다.

[0037]

바람직하게는, 황-함유 화합물은 적어도 2개의 황 원자, 더 바람직하게는 2개의 황 원자를 함유한다. 황-함유 화합물의 황 원자는 상기에 기술된 바와 같은 관능기의 각각의 다른 부분과는 독립적이다. 티올이 바람직하고, 디티올이 더 바람직하다. 바람직하게는, 2개의 티올 기는 직접 또는 메틸렌 기와 같은 링커를 통해 벤젠과 같은 방향족 시스템에 부착된다. 2개의 황 원자를 함유하는 황-함유 화합물에 대한 일부 바람직한 예가 하기에 제공된다.



[0038]

[0039]

유기 화합물을 함유하는 층 내의 유기 화합물이 히드록시, 티올 또는 탈양성자화될 수 있는 다른 기를 함유하는 경우에, 기는 양성자화된 상태로 남아 있을 수 있거나, 탈양성자화되어 금속에 배위결합할 수 있거나, 일부는 양성자화되고 일부는 탈양성자화되어 금속에 배위결합할 수 있다.

- [0040] 제1 라미네이트는 높은 비유전율을 갖는다. 바람직하게는, 실온 및 1 MHz에서의 비유전율은 적어도 10, 더 바람직하게는 적어도 20, 특히 적어도 50이다. 제1 라미네이트의 두께는 바람직하게는 2 내지 60 nm, 더 바람직하게는 5 내지 40 nm, 특히 10 내지 30 nm이다.
- [0041] 본 발명에 따른 필름은 금속 층을 추가로 포함한다. 금속 층은 Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Bi를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 금속 층은 Al, Cu, Ag, Au, 특히 Ag를 함유한다. 필름은 1종 또는 1종 초과, 예를 들어 2종 또는 3종의 금속을 함유할 수 있다. 금속 층은, 바람직하게는 적어도 10^5 S/m, 더 바람직하게는 적어도 10^6 S/m, 특히 적어도 10^7 S/m의 금속 전도도를 갖는다. 다른 층이 금속 층과 제1 라미네이트 사이에 존재할 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 금속 층은 제1 라미네이트와 접촉한다. 금속 층은 가시광의 투과를 허용하기에 충분히 얇고, 바람직하게는 금속 층은 1 내지 100 nm, 더 바람직하게는 2 내지 50 nm, 더욱 더 바람직하게는 3 내지 30 nm, 특히 5 내지 20 nm, 예를 들어 8 내지 15 nm, 예컨대 10 nm의 두께를 갖는다.
- [0042] 본 발명에 따른 필름은 ZnO, 즉 산화아연을 함유하는 적어도 2개의 층을 함유하는 제2 라미네이트를 포함한다. 바람직하게는, 이러한 층은 적어도 50 wt%의 ZnO, 더 바람직하게는 적어도 70 wt%의 ZnO, 특히 적어도 90 wt%의 ZnO를 함유한다. ZnO를 함유하는 층은 비정질, 부분 결정질 또는 결정질일 수 있으며, 바람직하게는 그것은 결정질이다. ZnO를 함유하는 적어도 2개의 층은 동일한 두께 또는 상이한 두께를 가질 수 있으며, 바람직하게는 그것은 동일한 두께를 갖는다. ZnO를 함유하는 층은 바람직하게는 0.1 내지 100 nm, 더 바람직하게는 1 내지 10 nm, 특히 2 내지 5 nm의 두께를 갖는다. 바람직하게는, ZnO를 함유하는 층은 균일한 두께를 가지며, 이는 층의 가장 두꺼운 위치에서의 두께가 가장 얇은 위치에서의 두께의 2배 미만, 더 바람직하게는 가장 얇은 위치에서의 두께의 1.5배 미만임을 의미한다. 본 발명에 따른 필름은 ZnO를 함유하는 적어도 2개, 바람직하게는 적어도 3개, 더 바람직하게는 적어도 5개, 특히 적어도 10개의 층을 포함한다.
- [0043] 제2 라미네이트는 유기 화합물을 함유하는 층을 추가로 포함한다. 필름이 ZnO를 함유하는 2개 초과층의 층을 포함하는 경우에, 필름은 바람직하게는 ZnO를 함유하는 층 및 유기 화합물을 함유하는 층을 교대로 포함하여, 유기 분자를 함유하는 각각의 층이 ZnO를 함유하는 2개의 층들 사이에 존재하며, 여기서 다른 층이 이러한 층들 사이에 존재할 수 있다. 유기 화합물을 함유하는 층은 바람직하게는 ZnO를 함유하는 층보다 더 얇다. 유기 화합물을 함유하는 1개 초과층의 층이 존재하는 경우에, 그것은 동일한 두께 또는 상이한 두께를 가질 수 있으며, 바람직하게는 그것은 동일한 두께를 갖는다. 유기 화합물을 함유하는 층은 바람직하게는 0.05 내지 5 nm, 더 바람직하게는 0.1 내지 1 nm의 두께를 갖는다. 유기 화합물을 함유하는 층은 단분자층, 즉 1개의 분자 정도의 두께를 갖는 층, 또는 서브-단분자층일 수 있다.
- [0044] 제1 라미네이트 내의 유기 화합물에 대한 정의 및 바람직한 실시양태가 제2 라미네이트에도 동일하게 적용된다. 제1 라미네이트 내의 유기 화합물은 제2 라미네이트 내의 유기 화합물과 동일하거나 상이할 수 있으며, 바람직하게는 그것은 동일하다.
- [0045] 제2 라미네이트는 아연 이외의 금속성 도펀트를 추가로 포함한다. 금속성 도펀트는 Li, Be, Na, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Bi일 수 있다. 바람직하게는, 금속성 도펀트는 Mo, Ta, In, V, Sn, W, Mn, Al, Ga, Ti, Zr 또는 Hf, 특히 Al이다. 필름은 1종 또는 1종 초과, 예를 들어 2종 또는 3종의, 아연 이외의 금속성 도펀트를 함유할 수 있다.
- [0046] 필름은 전형적으로 금속성 도펀트를 아연보다 더 적게 함유한다. 바람직하게는 금속성 도펀트 및 아연의 원자 비율은 10^{-10} 내지 0.1, 더 바람직하게는 10^{-9} 내지 0.01, 특히 10^{-8} 내지 10^{-3} 이다. 금속성 도펀트가 배치되는 부위는 특별히 제한되지 않는데, 왜냐하면 금속성 도펀트의 적어도 일부는 필름 내에서 이동할 수 있다고 생각되기 때문이다. 그러나, 바람직하게는 금속성 도펀트의 농도는 산화아연을 함유하는 층과 유기 화합물을 함유하는 층 사이의 계면에서 가장 높다.
- [0047] 다른 층이 금속 층과 제2 라미네이트 사이에 존재할 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 금속 층은 제2 라미네이트와 접촉한다. 따라서, 금속 층은 통상적으로 제1 라미네이트와 제2 라미네이트 사이에 존재하며, 바람직하게는 그것은 제1 라미네이트와 제2 라미네이트 사이에 존재하면서도 제1 및 제2 라미네이트와 직접 접촉한다. 제2 라미네이트의 두께는 바람직하게는 10 내지 100 nm, 더 바람직하게는 20 내지 80 nm, 특히 30 내지 60 nm, 예

를 들어 35 내지 50 nm이다.

- [0048] 필름은 바람직하게는 기재, 특히 투명 기재를 포함한다. 기재는 바람직하게는 제1 라미네이트를 향하고, 특히 제1 라미네이트는 기재와 접촉한다. 유리 또는 중합체와 같은 다양한 투명 기재가 사용될 수 있다. 중합체가 바람직하다. 중합체는 폴리에스테르, 예컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 또는 폴리에틸렌 나프탈렌-디카르복실산 (PEN); 폴리이미드; 폴리아크릴레이트, 예컨대 폴리 메틸 메타크릴레이트 (PMMA); 폴리아크릴아미드; 폴리카르보네이트, 예컨대 폴리(비스페놀 A 카르보네이트); 폴리비닐알콜 및 그것의 유도체, 예컨대 폴리비닐 아세테이트 또는 폴리비닐 부티랄; 폴리비닐클로라이드; 폴리올레핀, 예컨대 폴리에틸렌 (PE) 또는 폴리프로필렌 (PP); 폴리시클로올레핀, 예컨대 폴리노르보르넨; 폴리에테르설폰; 폴리아미드, 예컨대 폴리카프로락탐 또는 폴리(헥사메틸렌 아디픽 아미드); 셀룰로스 유도체, 예컨대 히드록시에틸 셀룰로스, 히드록시프로필 셀룰로스, 메틸 셀룰로스, 메틸 히드록실프로필 셀룰로스 또는 니트로셀룰로스; 폴리우레탄; 에폭시 수지; 멜라민 포름알데히드 수지; 페놀 포름알데히드 수지를 포함한다. 중합체는 공중합체, 예컨대 폴리(에틸렌-코-노르보르넨) 또는 폴리(에틸렌-코-비닐아세테이트)를 포함한다. 폴리에스테르 및 폴리시클로올레핀이 바람직하다.
- [0049] 기재는 임의의 크기 및 형상을 가질 수 있다. 바람직하게는 기재는 필름이다. 기재 필름의 두께는 응용분야에 따라 다르다. 배리어 필름이 반경 10 mm 초과로 굽혀진 경우에, 기재 필름은 바람직하게는 100 내지 1000 μm , 더 바람직하게는 100 내지 500 μm , 예를 들어 100 내지 200 μm 의 두께를 갖는다. 배리어 필름이 반경 10 mm 미만으로 굽혀진 경우에, 기재 필름은 바람직하게는 1 내지 100 μm , 더 바람직하게는 10 내지 70 μm , 예컨대 40 내지 60 μm 의 두께를 갖는다.
- [0050] 기재의 표면은 바람직하게는 높은 평탄도를 갖는다. 본 발명의 문맥상 높은 평탄도는 표면 상의 가장 높은 지점이 표면 상의 가장 낮은 지점보다 100 nm 이하, 바람직하게는 50 nm 이하만큼 더 높게 위치함을 의미한다. 평탄도는 원자력 현미경에 의해, 바람직하게는 태핑 모드(tapping mode)에서 측정될 수 있다.
- [0051] 기재는 예를 들어 작은 흠집 또는 그것의 표면에 달라붙은 먼지와 같은 입자 때문에 종종 높은 평탄도를 갖는 상태로 입수 가능하지 않다. 그러므로 배리어 필름은 라미네이트 천공과 같은 손상을 피하기 위해 평탄화 층을 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 평탄화 층은 기재와 라미네이트 사이에 존재한다. 이러한 경우에, 평탄화 층은 추가로, 특히 굽힘 또는 가열 시에, 기재와 라미네이트를 더 잘 묶어주는 역할을 할 수 있다. 평탄화 층은 유기 중합체, 예컨대 아크릴레이트 또는 에폭시, 세라믹, 예컨대 탄화물, 예를 들어 SiC, 또는 유기-무기 하이브리드 재료, 예컨대 폴리알킬실록산을 포함할 수 있다. 유기 중합체가 바람직하다.
- [0052] 종종 평탄화 층은, 라미네이트를 적층하기 전에, 평탄화 층을 구성하는 재료를 기재 상에 증착함으로써 제조된다. 유기 중합체의 경우에, 단량체를 포함하는 액체를 기재 상에 주조한 후에, 예를 들어 가열 또는 UV 개시를 통해 경화시킨다. UV 개시가 바람직하고, 더 바람직하게는 단량체를 포함하는 액체는 경화 보조제, 예컨대 관능화된 벤조페논을 추가로 포함한다. 바람직하게는 단량체를 포함하는 액체는 경화 후에 가교된 유기 중합체가 수득되도록 일관능성 단량체와 이관능성 단량체의 혼합물을 포함한다. 세라믹을 포함하는 평탄화 층은 통상적으로 재료를 기재 상에 스퍼터링함으로써 수득된다. 유기-무기 하이브리드 재료를 포함하는 평탄화 층은, 유기-무기 전구체를 포함하는 용액을 기재 상에 주조하고, 용매를 증발시키고, 유기-무기 전구체를 예를 들어 가열하여 축합시킴으로써, 수득될 수 있다. 이러한 공정은 종종 졸-겔 공정이라고 지칭된다. 유기-무기 전구체의 예는 알킬-트리알콕시실란이다. 바람직하게는 전구체는 UV 경화성 측기, 예를 들어 아크릴레이트를 사용하여 관능화된다. 이러한 방식으로 유기-무기 하이브리드 재료가 가교될 수 있다.
- [0053] 바람직하게는 평탄화 층을 구성하는 재료는 기재 재료의 탄성 계수와 라미네이트의 탄성 계수 사이의 탄성 계수, 예를 들어 10 내지 30 GPa의 탄성 계수를 갖는다. 탄성 계수를 결정하는 방법은 ISO 527-1 (Plastics - Determination of tensile properties, 2012)에 기술되어 있다.
- [0054] 본 발명에 따른 필름은 특히 기계적 응력 또는 장력에 민감하지 않다. 바람직하게는, 필름을 반경 0.5 cm로의 500회 굽힘 후에 필름의 시트 저항은 50% 미만만큼 증가한다.
- [0055] 본 발명에 따른 필름은 다양한 방식으로 제조될 수 있다. 층은 용액 또는 증기로부터 증착될 수 있다. 증기 증착 방법이 바람직하다. 이러한 방법은 화학 기상 증착 (CVD), 열 증발, 스퍼터링, 또는 원자 층 증착 (ALD)을 포함한다. 예를 들어 특정 층을 하나의 방법을 사용하여 증착하고 다른 층을 상이한 방법을 사용하여 증착함으로써, 상이한 방법들을 조합할 수도 있다. ALD가 제1 및 제2 라미네이트의 증착을 위해 바람직하다. 열 증발, 스퍼터링 및 ALD, 특히 열 증발이 금속 층을 위해 바람직하다. 단순하게 하기 위해, 본 발명의 문맥상 ALD는 원자 층 증착뿐만 아니라 분자 층 증착 또는 그것들이 혼합된 것 모두를 포함한다.

- [0056] 공정이 수행되는 동안의 전형적인 압력은 1500 내지 10^{-5} mbar, 바람직하게는 100 내지 10^{-3} mbar, 더 바람직하게는 10 내지 0.1 mbar의 범위이다. 그러므로 진공 챔버와 같이 압력이 조절될 수 있는 장치에서 공정을 실행하는 것이 바람직하다. 공정을 위한 온도는 -20 내지 500℃, 바람직하게는 0 내지 300℃, 특히 50 내지 220℃의 범위이다.
- [0057] TiO_2 , ZrO_2 또는 HfO_2 를 함유하는 층을 증착하기 위해, 다양한 Ti-, Zr- 또는 Hf-함유 화합물이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 금속-유기 금속-함유 화합물, 예컨대 알킬 금속; 금속 알콕실레이트, 예컨대 테트라-이소프로폭시 지르코늄; 시클로펜타디엔 부가물, 예컨대 티타노센; 금속 카르벤; 금속 할로겐화물, 예컨대 사염화티타늄; 일산화탄소 복합체가 사용된다. 금속 할로겐화물, 특히 염화물이 바람직하다.
- [0058] ZnO를 함유하는 층을 증착하기 위해, 다양한 아연-함유 화합물이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 금속-유기 아연-함유 화합물, 예컨대 알킬 징크, 예컨대 디메틸 징크; 징크 알콕실레이트, 예컨대 디메톡시 징크; 시클로펜타디엔 부가물, 예컨대 징코센; 징크 카르벤, 예컨대 징크 N,N'-디메틸이미다졸-2-일리덴; 할로겐화아연, 예컨대 염화아연이 사용된다. 더 바람직하게는, 아연-함유 화합물은 알킬 징크, 특히 C_1 내지 C_4 알킬 징크이다.
- [0059] 증착된 아연-함유 화합물은 종종 산화아연으로 전환되어야 한다. 이는 바람직하게는 산소의 존재 하에 아연-함유 화합물의 분해 온도보다 높은 온도로 가열함으로써 달성될 수 있다. 바람직하게는, 증착된 아연-함유 화합물은 그것을 산소-함유 화합물, 예를 들어 물, 산소, 오존, 또는 산소 플라즈마와 접촉시킴으로써 분해된다.
- [0060] ZnO를 함유하는 층이 ALD에 의해 제조되는 경우에, 바람직하게는 아연-함유 화합물을 증착하고 이를 산소-함유 화합물과 접촉시킴으로써 증착하는 것을 포함하는 절차가 적어도 1회, 바람직하게는 적어도 5회, 더 바람직하게는 적어도 10회, 특히 적어도 20회 수행된다. 종종 상기 절차는 1000회 이하로 수행된다.
- [0061] 유기 화합물을 함유하는 층을 증착하기 위해, 상기에 기술된 화합물이 바람직하게 사용될 수 있다. 바람직하게는, 유기 화합물은 증착된 금속-유기 화합물 상에 증착된다. 그러나, 유기 화합물이 산화아연을 함유하는 층 상에 증착되는 경우에, 산화아연을 함유하는 층의 표면은, 예를 들어 아직 산소-함유 화합물과 접촉하지 않은 증착된 아연-함유 화합물로 인해 반응성이다.
- [0062] 바람직하게는, 제2 라미네이트를 제조하는 공정은, 산화아연을 함유하는 층을 증착하고 유기 화합물을 함유하는 층을 증착하고 아연 이외의 금속성 도펀트를 증착하는 것을 포함하는 절차를 1회 또는 바람직하게는 1회 초과, 예컨대 적어도 2회, 적어도 3회, 적어도 5회 또는 특히 적어도 10회 수행하고, 이어서 산화아연을 함유하는 또 다른 층을 증착하는 것을 포함한다. 상기 절차는 하기 순서를 가질 수 있다:
- [0063] (1) 산화아연을 함유하는 층의 증착,
- [0064] (2) 유기 화합물을 함유하는 층의 증착, 및
- [0065] (3) 아연 이외의 금속성 도펀트의 증착.
- [0066] 대안적으로, 상기 절차는 하기 순서를 가질 수 있다:
- [0067] (1) 산화아연을 함유하는 층의 증착,
- [0068] (2) 아연 이외의 금속성 도펀트의 증착, 및
- [0069] (3) 유기 화합물을 함유하는 층의 증착.
- [0070] 상기 절차는 아연 이외의 금속성 도펀트를 예를 들어 하기 순서로 2회 증착하는 것을 포함할 수 있다:
- [0071] (1) 산화아연을 함유하는 층의 증착,
- [0072] (2) 아연 이외의 금속성 도펀트의 증착,
- [0073] (3) 유기 화합물을 함유하는 층의 증착, 및
- [0074] (4) 아연 이외의 금속성 도펀트의 증착.
- [0075] 공정이 ALD 공정인 경우에, 전형적으로, 표면은 1 ms 내지 30 s, 바람직하게는 10 ms 내지 5 s, 특히 50 ms 내지 1 s 동안의 1회 ALD 사이클로 아연-함유 화합물 또는 유기 화합물에 노출된다. 일반적으로 0.1 s 내지 10 min, 바람직하게는 1 s 내지 3 min, 특히 10 s 내지 1 min 동안, 표면을 상이한 화학 구조의 (반)금속-함유 화

합물 또는 황-함유 화합물에 노출시키는 중간중간에, 기재를 불활성 가스로 퍼징하는 것이 바람직하다.

- [0076] 바람직하게는, 본 발명에 따른 공정은 공간적 ALD 공정으로서 수행되고, 즉 아연-함유 화합물, 금속-함유 화합물, 유기 화합물, 및 산소-함유 화합물은 기재에 대해 상대적으로 이동하는 개별 오리피스들을 관통한다. 이는 기재가 이동하고 오리피스가 고정된 상태를 유지하거나 오리피스가 이동하는 동안에 기재가 고정된 상태를 유지하거나 기재 및 오리피스가 둘 다 이동하는 것을 의미한다. 바람직하게는 이동 속도는 0.01 내지 10 m/s, 더 바람직하게는 0.02 내지 1 m/s, 특히 0.05 내지 0.3 m/s이다. 오리피스는 아연-함유 화합물, 금속-함유 화합물, 산소-함유 화합물 및 유기 화합물이 상기에 공정에 대해 기술된 순서대로 기재의 표면에 당도도록 배열된다. 가스상에서의 반응을 피하기 위해, 불활성 가스, 예컨대 질소 또는 아르곤이, 아연-함유 화합물, 금속-함유 화합물, 산소-함유 화합물 및 유기 화합물이 관통하는 오리피스들 사이에서 기재의 표면을 향해 다가가도록, 오리피스들을 배치하는 것이 바람직하다.
- [0077] 바람직하게는, 오리피스는, 기재가 배치되는, 바람직하게 이동하는 회전 드럼 상에 장착된다. 이러한 장치는 WO 2011/099 858 A1에 기술되어 있다. 기재가 가요성인 경우에 유기-무기 기재는 소위 롤-투-롤(roll-to-roll) 공정에서 대형 기재 상에 그렇게 증착될 수 있다.
- [0078] 본 발명에 따른 필름은 광전자 장치 내의 전극으로서 사용될 수 있다. 광전자 장치의 예는 발광 다이오드, 레이저, 태양 전지, 또는 광학 센서를 포함한다.
- [0079] 실시예
- [0080] 기재 제조
- [0081] 중합체 필름 기재를 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름 (두께: 125 μm)로부터 잘라내었다. PET 중합체 필름 기재를 아세톤, 에탄올, 탈이온수로 세정하고 질소로 송풍 건조시켜 오염물을 제거하였다.
- [0082] 특성화
- [0083] 산화아연을 함유하는 층의 두께를 분광타원계측기 (FS-1 다-파장 타원계측기, 필름 센스(Film Sense))를 사용하여 측정하였다. 필름 형태를 원자력 현미경 (AFM, XE-100)을 사용하여 규명하였다. 필름의 전도도를 4-포인트-프로브 기술 (HP4155C, 애질런트 테크놀로지스(Agilent Technologies))를 사용하여 측정하였다. UV-가시광 스펙트럼을 UV-VIS 분광계 (UV-VIS 8453, 애질런트 테크놀로지스)를 사용하여 측정하였다.
- [0084] 실시예 1 (비교용)
- [0085] ALD 전구체로서 염화티타늄(IV) (TiCl_4) 및 탈이온수 (H_2O)를 사용하여 TiO_2 를 PET 기재 상에 증착하였다. 아르곤 (Ar)을 캐리어 및 퍼징 가스 둘 다로서 사용하였다. DEZ 및 H_2O 를 20°C에서 증발시켰다. 사이클은 DEZ에 1 s 노출, 5 s Ar 퍼지, H_2O 에 1 s 노출 및 5 s Ar 퍼지로 이루어졌다. Ar의 총유량은 100 sccm이었다. 이러한 과정 동안에, 온도를 400 mbar의 압력 하에 100°C로 유지하였다. 사이클을 875 회 수행하여 35 nm 두께의 TiO_2 필름을 생성하였다.
- [0086] Ag 층을 열 증발을 통해 TiO_2 필름 상에 증착하였다.
- [0087] ALD 전구체로서 디에틸징크 (DEZ) 및 탈이온수 (H_2O)를 사용하여 산화아연 함유 층을 Ag 층 상에 증착하였다. 아르곤 (Ar)을 캐리어 및 퍼징 가스 둘 다로서 사용하였다. DEZ 및 H_2O 를 20°C에서 증발시켰다. 사이클은 DEZ에 1 s 노출, 5 s Ar 퍼지, H_2O 에 1 s 노출 및 5 s Ar 퍼지로 이루어졌다. Ar의 총유량은 100 sccm이었다. 이러한 과정 동안에, 온도를 400 mbar의 압력 하에 100°C로 유지하였다. ALD 방법에 의한 얇은 ZnO 필름의 성장 속도는 1.5 Å/사이클이었다. 사이클을 233회 수행한다.
- [0088] 후속적으로, 전구체로서 트리메틸 알루미늄 (TMA, 시그마 알드리치(Sigma Aldrich): 99%) 및 4-메르캅토펜올 (4MP, 시그마 알드리치: 97%)을 사용하여 유기 화합물을 함유하는 층을 제조한다. 반응 온도를 145°C로 저하시킨다. Ar을 캐리어 및 퍼징 가스 둘 다로서 사용하였다. TMA 및 4MP를 각각 20°C 및 80°C에서 증발시켰다. ALD 사이클은 TMA에 1 s 노출, 5 s Ar 퍼지, 4MP에 5 s 노출, 60 s Ar 퍼지, TMA에 1 s 노출 및 5 s Ar 퍼지로 이루어졌다. 이러한 사이클을 1회 수행하였다.
- [0089] 실시예 2 (비교용)

- [0090] 실시예 1에서와 같이 TiO_2 필름 및 Ag 필름을 PET 기재 상에 증착하였다. ALD 전구체로서 디에틸징크 (DEZ) 및 탈이온수 (H_2O)를 사용하여 산화아연 함유 층을 Ag 층 상에 증착하였다. 아르곤 (Ar)을 캐리어 및 퍼징 가스 둘 다로서 사용하였다. DEZ 및 H_2O 를 20℃에서 증발시켰다. 사이클은 DEZ에 1 s 노출, 5 s Ar 퍼지, H_2O 에 1 s 노출 및 5 s Ar 퍼지로 이루어졌다. Ar의 총유량은 100 sccm이었다. 이러한 과정 동안에, 온도를 400 mbar의 압력 하에 100℃로 유지하였다. ALD 방법에 의한 얇은 ZnO 필름의 성장 속도는 1.5 Å/사이클이었다. 사이클을 233회 수행한다.
- [0091] 후속적으로, 전구체로서 트리메틸 알루미늄 (TMA, 시그마 알드리치: 99%) 및 2,3-디메르캅토-1-프로판올 (DMP, 시그마 알드리치: 98%)을 사용하여 유기 화합물을 함유하는 층을 제조한다. 반응 온도를 145℃로 저하시킨다. Ar을 캐리어 및 퍼징 가스 둘 다로서 사용하였다. TMA 및 4MP를 각각 20℃ 및 80℃에서 증발시켰다. ALD 사이클은 TMA에 1 s 노출, 5 s Ar 퍼지, 4MP에 5 s 노출, 60 s Ar 퍼지, TMA에 1 s 노출 및 5 s Ar 퍼지로 이루어졌다. 이러한 사이클을 1회 수행하였다.
- [0092] 앞서 기술된 바와 같이, 산화아연 함유 층 및 유기 화합물 함유 층을 위한 증착 공정을 교대로 14회 수행하여 35 nm의 두께를 갖는 제2 라미네이트를 생성한다.
- [0093] 실시예 3 (본 발명에 따름)
- [0094] 우선, ALD 전구체로서 염화티타늄(IV) (TiCl_4) 및 탈이온수 (H_2O)를 사용하여 TiO_2 층을 PET 기재 상에 증착함으로써 제1 라미네이트를 제조한다. 아르곤 (Ar)을 캐리어 및 퍼징 가스 둘 다로서 사용하였다. DEZ 및 H_2O 를 20℃에서 증발시켰다. 사이클은 DEZ에 1 s 노출, 5 s Ar 퍼지, H_2O 에 1 s 노출 및 5 s Ar 퍼지로 이루어졌다. Ar의 총유량은 100 sccm이었다. 이러한 과정 동안에, 온도를 400 mbar의 압력 하에 100℃로 유지하였다. ALD 방법에 의한 얇은 TiO_2 필름의 성장 속도는 1.5 Å/사이클이었다. 사이클을 266회 수행한다.
- [0095] 후속적으로, 전구체로서 염화티타늄(IV) (TiCl_4) 및 2,3-디메르캅토-1-프로판올 (DMP, 시그마 알드리치: 98%)을 사용하여 유기 화합물을 함유하는 층을 제조한다. 반응 온도를 145℃로 저하시킨다. Ar을 캐리어 및 퍼징 가스 둘 다로서 사용하였다. TiCl_4 및 DMP를 각각 20℃ 및 80℃에서 증발시켰다. ALD 사이클은 TiCl_4 에 1 s 노출, 5 s Ar 퍼지, DMP에 5 s 노출, 60 s Ar 퍼지, TiCl_4 에 1 s 노출 및 5 s Ar 퍼지로 이루어졌다. 이러한 사이클을 1회 수행하였다.
- [0096] 앞서 기술된 바와 같이, TiO_2 함유 층 및 유기 화합물 함유 층을 위한 증착 공정을 교대로 7회 수행하여 19 nm의 두께를 갖는 제1 라미네이트를 생성하였다.
- [0097] 제1 라미네이트 상에, Ag 층을 실시예 1에서와 같이 증착하고 제2 라미네이트를 실시예 2에서와 같이 증착하되, 단 앞서 기술된 바와 같이 산화아연 함유 층 및 유기 화합물 함유 층을 교대로 16회 수행하기 때문에 제2 라미네이트가 40 nm의 두께를 갖는다는 점이 상이하였다.
- [0098] 실시예 4 (본 발명에 따름)
- [0099] 실시예 3을 반복하되, 단 앞서 기술된 바와 같이 TiO_2 함유 층 및 유기 화합물 함유 층의 증착을 교대로 11회 수행하기 때문에 제1 라미네이트가 24 nm의 두께를 갖는다는 점이 첫 번째로 상이하였다. 두 번째로 상이한 점은 앞서 기술된 바와 같이 산화아연 함유 층 및 유기 화합물 함유 층을 교대로 18회 수행하기 때문에 제2 라미네이트가 45 nm의 두께를 갖는다는 것이다.
- [0100] 시트 저항
- [0101] 실시예 1 내지 4에서 수득된 필름의 시트 저항을 증착 후 반경 0.5 cm로의 500회 및 1000회 굽힘 후에 측정하였다.

| 실시예 | 초기 시트 저항 (Ω/sq) | 시트 저항 (500회 굽힘) (Ω/sq) | 시트 저항 (1000회 굽힘) (Ω/sq) |
|-----|---------------------------------|---|--|
| 1 | 25 | 647 | 4892 |
| 2 | 20 | 326 | 2890 |
| 3 | 23 | 35 | 245 |
| 4 | 21 | 29 | 95 |

[0102]