(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0055691
(43) 공개일자 2019년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 14/18 (2006.01) *C23C 14/02* (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01) *C23C 14/10* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 14/185 (2013.01)
C23C 14/021 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0041168
(22) 출원일자 2018년04월09일
심사청구일자 2018년04월09일
(30) 우선권주장
1020170152572 2017년11월15일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
윤정흠
경상남도 김해시 월산로 26 석봉마을 6단지 대동아파트603동 1704호
조국경
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 재료연구소
정은욱
부산광역시 동구 정공단로1번길 22 402호
(74) 대리인
특허법인이지

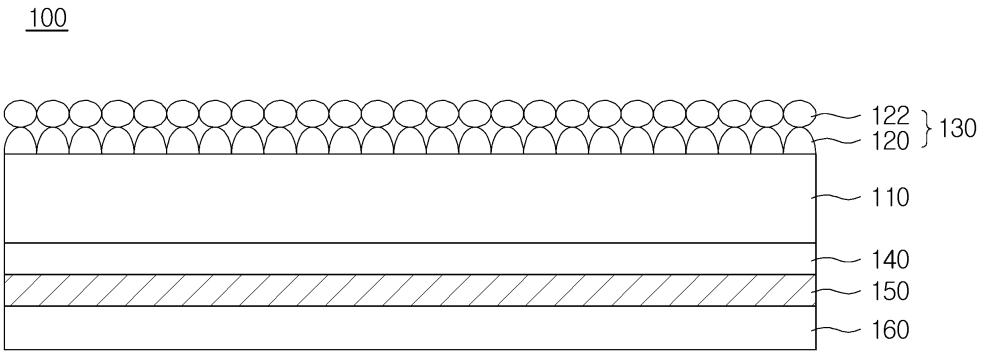
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **반사방지막과 금속박막이 구비된 폴리머기판 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 반사방지막과 금속박막이 구비된 폴리머기판 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 14/0641 (2013.01)
C23C 14/0676 (2013.01)
C23C 14/0694 (2013.01)
C23C 14/10 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNE2030
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지기술개발사업
연구과제명 스퍼터링 공정을 이용한 페로브스카이트 박막 태양전지 대면적화 기술개발(2/4)
기 여 율 1/1
주관기관 한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

빛의 투과가 가능하고 폴리머로 이루어진 베이스 기판;

복수의 돌기형 구조체와, 상기 돌기형 구조체에 무기물 입자의 증착에 의해 형성된 반사방지 구조체를 포함하고, 상기 베이스 기판의 일면에 형성된 반사방지막; 및

상기 베이스 기판의 다른 일면에 형성된 금속박막;을 포함하는, 폴리머기판.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복수의 돌기형 구조체는 플라즈마 건식 에칭에 의해 베이스 기판 표면에 형성되는, 폴리머기판.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속박막은 다음에서 선택되는 1종으로 이루어지는, 폴리머기판:

(1) 순수 금속의 단층막;

(2) 금속 젖음층 및 금속박막을 포함하는 복층막;

(3) 금속 및 가스 불순물 중 1종 이상을 포함하는 단층막; 또는

(4) 금속 및 가스 불순물 중 1종 이상을 포함하는 복층막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속박막은 은(Ag), 또는 은 및 불가피한 불순물로 구성되는 은 합금으로 구성되는, 폴리머기판.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 기판 및 상기 금속박막의 일면 사이에 형성되는 중간층; 및

상기 금속박막의 다른 일면에 형성되는 보호층;을 더 포함하는, 폴리머기판.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 중간층은 ZnO 또는 금속도핑된 ZnO인, 폴리머기판.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 중간층은 헥사고날(hexagonal) (0002) 방향으로 우선배향된 완전 결정성 또는 미세 결정성인, 폴리머기판.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 중간층은 4 ~ 10㎚의 두께를 가지는, 폴리머기판.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 금속박막은 4 ~ 10㎚의 두께를 가지는, 폴리머기판.

청구항 10

제5항에 있어서, 보호층은 15 ~ 35㎚의 두께를 가지는, 폴리머기판.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 폴리머기판은 10 Ω/sq 이하의 면저항을 가지는, 폴리머기판.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 폴리머기판은 88% 이상의 광투과도를 가지는, 폴리머기판.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 기재된 폴리머기판을 포함하는, 물품.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 물품은 30㎚ 미만의 두께를 가지는 보호층을 포함하고,

디스플레이용 투명전극인, 물품.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 물품은 30㎚ 이상의 두께를 가지는 보호층을 포함하고,

태양전지용 투명전극, 편광판, 저방사코팅, 투명히터용 전극, 또는 반도체용 미세금속전극인, 물품.

청구항 16

제1항에 기재된 폴리머기판을 제조하는 방법에 있어서,

빛의 투과가 가능하고 폴리머로 이루어진 베이스 기판을 준비하는 단계;

건식 에칭 방식을 이용하여 상기 베이스 기판의 일면에 복수의 돌기형 구조체를 형성하는 단계;

무기물 입자의 증착에 의해 상기 복수의 돌기형 구조체 각각에 빛의 반사를 방지할 수 있는 반사방지 구조체를 형성하여, 상기 베이스 기판의 표면에 반사방지막을 형성하는 단계;

상기 베이스 기판의 다른 일면에 상온 공정의 물리기상증착법에 의해 은(Ag), 또는 은 및 불가피한 불순물로 구성되는 은 합금으로 구성되는 금속박막을 형성하는 단계;를 포함하는, 폴리머기판의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 베이스 기판 및 상기 금속박막의 일면의 사이에, ZnO 또는 금속도핑된 ZnO의 중간층을 형성하는 단계;를 더 포함하는, 폴리머기판의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 중간층은 헥사고날(hexagonal) (0002) 방향으로 우선배향된 완전 결정성 또는 미세 결정성으로 형성되는, 폴리머기판의 제조방법.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 금속박막의 다른 일면에 보호층을 형성하는 단계;를 더 포함하는, 폴리머기판의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 반사방지막과 금속박막이 구비된 폴리머기판 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 은(Ag)을 재료로 하는 금속박막은 뛰어난 높은 전도성, 높은 가시광 영역 내지 낮은 적외선영역의 광투과율과 같은 광전특성을 가지며 투명 전도막, 광센서, 스마트 윈도우 등에 적용되고 있다.

[0005] 이러한 적용에 있어서 가시광 영역에서 광흡수와 반사의 억제를 통한 높은 광투과가 발현되면서 뛰어난 전기전도성 특성이 요구되는데, 이러한 요구를 충족시키기 위해서는 부도체, 반도체 및 도체를 포함하는 다양한 무기물 기판에 10nm 이하 수준으로 얇으면서도 연속적으로 형성되는 금속박막을 형성할 수 있는 기술이 필요하다.

[0007] 그러나 기판상에서 금속의 초기 성장 거동은 기판에 대한 금속의 낮은 젖음성(low wettability)으로 인해 금속이 2차원 연속박막 형태가 아닌 3차원 입자형태로 성장하는 특성을 보인다. 이러한 성장 특성은 두께 10nm 이하에서의 2차원 연속박막이라는 요구조건을 만족시키기 어렵게 한다.

[0009] 이러한 금속의 성장 거동을 제어하기 위하여, 다음과 같은 방법들이 이용되어져 왔다:

[0010] (1) 금속과의 젖음성과 결합력이 높은 기판의 사용

[0011] (2) 금속의 증착 전 기판상에 시드(seed) 금속박막층의 형성

[0012] (3) 증착 속도 및 온도의 조절

[0013] (4) 미량의 타금속(Al, Cu 등)을 도핑한 금속의 사용

[0014] (5) 금속에 미량의 산소 도핑.

[0016] 상기 종래 기술은 금속의 3차원 성장 거동을 억제하기 위해 기판 표면을 조절 또는 변경하여야 했다. 따라서, 상기와 같이 금속의 3차원 성장 거동을 억제하기 위한 종래 기술은 성장되는 물질이 제한되거나 불순물을 함유시켜야 하는 한계를 가지고 있었다.

[0018] 투명 금속박막과 관련된 특허문헌으로는 한국 공개특허 제10-2012-0097451호가 있다. 본 특허문헌은 산화아연계 투명 도전 박막의 조성을 조절함으로써 높은 도전성 및 광투과율을 얻는 기술에 관하여 기재하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 본 발명의 목적은 특정 광투과도를 나타내는 폴리머기판상에 금속박막의 증착 구현 시 발생하는 광투과도 감소 문제를 해결하여, 폴리머기판의 광투과 특성과 비교하여 근접하거나 동등한 광투과 특성을 갖는, 반사방지막과 금속박막이 구비된 폴리머기판을 제공하는 것이다.

[0022] 또한, 본 발명의 목적은 높은 전도성과 가시광역 영역에서 높은 광투과율이 동시에 구현된, 두께 10nm 이하의 초박형 금속 연속 박막을 구비한 폴리머기판을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0024] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 더욱 명확하게 된다.

과제의 해결 수단

[0026] 일 측면에 의하면, 빛의 투과가 가능하고 폴리머로 이루어진 베이스 기판; 복수의 돌기형 구조체와, 상기 돌기형 구조체에 무기물 입자의 증착에 의해 형성된 반사방지 구조체를 포함하고, 상기 베이스 기판의 일면에 형성된 반사방지막; 및 상기 베이스 기판의 다른 일면에 형성된 금속박막;을 포함하는, 폴리머기판이 제공된다.

[0028] 일 실시예에 의하면, 상기 복수의 돌기형 구조체는 플라즈마 건식 에칭에 의해 베이스 기판 표면에 형성될 수 있다.

[0030] 일 실시예에 의하면, 상기 금속박막은 다음에서 선택되는 1종으로 이루어질 수 있다: (1) 순수 금속의 단층막; (2) 금속 젖음층 및 금속박막을 포함하는 복층막; (3) 금속 및 가스 불순물 중 1종 이상을 포함하는 단층막; 또는 (4) 금속 및 가스 불순물 중 1종 이상을 포함하는 복층막.

[0032] 일 실시예에 의하면, 상기 금속박막은 은(Ag), 또는 은 및 불가피한 불순물로 구성되는 은 합금으로 구성될 수 있다.

[0034] 일 실시예에 의하면, 상기 폴리머기판은 상기 기판 및 상기 금속박막의 일면 사이에 형성되는 중간층; 및 상기 금속박막의 다른 일면에 형성되는 보호층;을 더 포함할 수 있다.

[0036] 일 실시예에 의하면, 상기 중간층은 ZnO 또는 금속도핑된 ZnO일 수 있다.

[0038] 일 실시예에 의하면, 상기 중간층은 헥사고날(hexagonal) (0002) 방향으로 우선배향된 완전 결정성 또는 미세결정성일 수 있다.

[0040] 일 실시예에 의하면, 상기 중간층은 4 ~ 10nm의 두께를 가질 수 있다.

[0042] 일 실시예에 의하면, 상기 금속박막은 4 ~ 10nm의 두께를 가질 수 있다.

[0044] 일 실시예에 의하면, 상기 보호층은 15 ~ 35nm의 두께를 가질 수 있다.

[0046] 일 실시예에 의하면, 상기 폴리머기판은 10 Ω/sq 이하의 면저항을 가질 수 있다.

[0048] 일 실시예에 의하면, 상기 폴리머기판은 88% 이상의 광투과도를 가질 수 있다.

[0050] 다른 측면에 의하면, 상기 기재된 폴리머기판을 포함하는 물품이 제공된다.

[0052] 일 실시예에 의하면, 상기 물품은 30nm 미만의 두께를 가지는 보호층을 포함하고, 디스플레이용 투명전극일 수 있다.

[0054] 일 실시예에 의하면, 상기 물품은 30nm 이상의 두께를 가지는 보호층을 포함하고, 태양전지용 투명전극, 편광판, 저방사코팅, 투명히터용 전극, 또는 반도체용 미세금속전극일 수 있다.

[0056] 또 다른 측면에 의하면, 상기 기재된 폴리머기판을 제조하는 방법에 있어서, 빛의 투과가 가능하고 폴리머로 이루어진 베이스 기판을 준비하는 단계; 건식 에칭 방식을 이용하여 상기 베이스 기판의 일면에 복수의 돌기형 구조체를 형성하는 단계; 무기물 입자의 증착에 의해 상기 복수의 돌기형 구조체 각각에 빛의 반사를 방지할 수 있는 반사방지 구조체를 형성하여, 상기 베이스 기판의 표면에 반사방지막을 형성하는 단계; 상기 베이스 기판의 다른 일면에 상온 공정의 물리기상증착법에 의해 은(Ag), 또는 은 및 불가피한 불순물로 구성되는 은 합금으로 구성되는 금속박막을 형성하는 단계;를 포함하는, 폴리머기판의 제조방법이 제공된다.

[0058] 일 실시예에 의하면, 상기 베이스 기판 및 상기 금속박막의 일면 사이에, ZnO 또는 금속도핑된 ZnO의 중간층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0060] 일 실시예에 의하면, 상기 중간층은 헥사고날(hexagonal) (0002) 방향으로 우선배향된 완전 결정성 또는 미세결정성으로 형성될 수 있다.

[0062] 일 실시예에 의하면, 상기 금속박막의 다른 일면에 보호층을 형성하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0064] 일 실시예에 의하면, 금속박막 증착에 의해 발생하는 폴리머기판의 광투과율의 저하를 획기적으로 해결하여, 폴리머기판에 대비하여 근접하거나 동등한 투과(최대 90% 이상) 특성을 구현할 수 있다.

[0065] 따라서, 본 발명은 반사방지막과 금속박막이 동시에 구비되어, 높은 전도성과 가시광역 영역에서의 높은 광투과율이 동시에 구현된 10nm 이하의 초박형 금속박막의 폴리머기판을 제공할 수 있다.

[0067] 또한, 일 실시예에 의하면, 반사방지막과 금속박막이 동시에 구비되고, 광투과율 및 전도성이 우수한 10nm 이하의 초박형 금속박막이 구비된 폴리머기판을 대면적으로 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0069] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 반사방지막과 금속박막이 동시에 구비된 폴리머기판의 내부 구성을 보인 종단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 반사방지막이 구비된 폴리머기판의 실제 모습을 현미경으로 촬영한 사진이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 반사방지막과 금속박막이 동시에 구비된 폴리머기판의 제조방법을 개략적으로 나타낸 순서도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의해 플라즈마 노출 시간 1, 3, 5, 또는 7분 동안 형성된 복수의 돌기형 구조체의 실제 모습을 현미경으로 촬영한 사진이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 의해 플라즈마 노출 시간 1, 3, 5, 또는 7분 동안 형성된 복수의 돌기형 구조체 상에서 형성된 90nm 두께의 SiO_2 반사방지막의 실제 모습을 현미경으로 촬영한 사진이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의해, ZnO인 중간층 상에 성장된 두께에 따른 Ag 금속의 성장패턴을 나타내는 사진이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 의해, ZnO인 중간층 상에 성장된 두께에 따른 Ag(O) 금속의 성장패턴을 나타내는 사진이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 의해, ZnO인 중간층 상에 성장된 두께에 따른 Ag(N) 금속의 성장패턴을 나타내는 사진이다.

도 9는 10nm 두께의 헥사고날(hexagonal) (0002)로 우선 배향된 결정성 ZnO 상에 다른 두께로 증착된 (a) Ag와 (b) 산소가 3-4 % 도핑된 Ag(O)의 초박형 박막에서 Ag(111)의 빠른 성장과 관련된 XRD 그래프이다.

도 10은 결정성 ZnO와 비정질 SiO_2상에 증착된 Ag 박막의 형성과정을 비교한 사진이다.

도 11은 SiO_2 반사방지막/PET/제1산화물박막 **ZnO(2-20nm)**/Ag(O) (6nm)/제2산화물박막 ZnO(30nm) 구조에서 제1산화물박막의 두께를 2nm에서 20nm로 조절하는 경우, 2nm에서는 낮은 광투과도가 4nm 이상에서는 최적의 광투과도로 향상되는 것을 보여주는 그래프이다.

도 12는 폴리머기판/제1산화물박막/금속박막/제2산화물박막 구조에서 제1산화물박막이 10nm, 제2산화물박막이 15nm인 경우, (a) 질소 3at%가 도핑된 Ag(Ag(N))와 (b) 산소 3at%가 도핑된 Ag (Ag(O))의 두께에 따른 투과도 (UV-Visible spectroscopy measurement에서 air base로 관찰) 변화를 보여주는 그래프이다.

도 13은 SiO_2 반사방지막/PET/**ZnO(10nm)**/Ag(O)(6nm)/**ZnO(10-45nm)** 구조에서 제2산화물박막인 ZnO의 두께에 따른 광투과 특성 변화를 확인한 결과, ZnO(15nm)-ZnO(30nm)의 폴리머기판이 광파장대 일정 영역에서 PET 기판에 준하거나 높은 광투과 특성을 발현하는 것을 보여주는 그래프이다.

도 14는 SiO_2 반사방지막/PET/**ZnO(6nm)**/Ag(O)(6nm)/**ZnO(20-35nm)** 구조에서 제2산화물박막인 ZnO의 두께에 따른 광투과 특성 변화를 확인한 결과, ZnO(20nm)-ZnO(35nm)의 폴리머기판이 광파장대 일정영역에서 PET 기판에 준하거나 높은 광투과 특성을 발현하는 것을 보여주는 그래프이다.

도 15는 도 14의 도시된 구조에서 박사방지막이 없는 PET/**ZnO(6nm)**/Ag(O)(6nm)/**ZnO(10-45nm)** 구조에서 제2산화물박막인 ZnO의 두께에 따른 광투과 특성 변화를 확인한 결과, 도 14에 도시된 SiO_2 반사방지막/PET/**ZnO(6nm)**/Ag(O)(6nm)/**ZnO(10-45nm)** 구조에 비해 광투과 특성이 저하되는 것을 보여주는 그래프이다.

도 16은 SiO_2 반사방지막/PET/제1산화물박막 **ZnO(2-20nm)**/Ag(O) (6nm)/제2산화물박막인 ZnO(30nm) 구조에서 제1산화물박막의 두께를 2nm에서 20nm로 조절하는 경우, 제1산화물박막의 두께가 4 ~ 10nm인 경우 면저항이 감소하는 것을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0070] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어

야 한다.

[0072] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 본 출원에서, "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.

[0074] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0076] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부한 도면들을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 발명을 설명함에 있어 전체적인 이해를 용이하게 하기 위하여 도면 번호에 상관없이 동일한 수단에 대해서는 동일한 참조 번호를 사용하기로 한다.

[0078] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 반사방지막과 금속박막이 동시에 구비된 폴리머기판의 내부 구성을 보인 종단면도이다.

[0079] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 반사방지막이 구비된 폴리머기판의 실제 모습을 현미경으로 촬영한 사진이다.

[0080] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 반사방지막과 금속박막이 동시에 구비된 폴리머기판의 제조방법을 개략적으로 나타낸 순서도이다.

[0081]

[0082] 일 구현예에 따르면, 폴리머기판(100)은 빛의 투과가 가능하고 폴리머로 이루어진 베이스 기판(110); 복수의 돌기형 구조체(120)와, 상기 돌기형 구조체(120)에 무기물 입자의 증착에 의해 형성된 반사방지 구조체(122)를 포함하고, 상기 베이스 기판(110)의 일면에 형성된 반사방지막(130); 및 상기 베이스 기판(110)의 다른 일면에 형성된 금속박막(150);을 포함한다.

[0084] 다른 구현예에 따라, 반사방지막(130)과 금속박막(150)이 동시에 구비된 폴리머기판(100)의 제조방법은 베이스 기판(110) 준비 단계(S100), 복수의 돌기형 구조체(120) 형성 단계(S200), 반사방지 구조체(122) 형성 단계(S300), 및 금속박막(150) 형성 단계(S400)를 포함한다.

[0086] 베이스 기판(110) 준비 단계(S100)는, 빛의 투과가 가능한 재질로 이루어지는 베이스 기판(110)을 준비하는 단계이다.

[0087] 베이스 기판(110)은 빛의 투과가 가능하도록, 불소계 투명 폴리머 필름, 아크릴계 투명 폴리머필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트계열 투명 폴리머 필름, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리에테르설폰, 폴리시클로올레핀, CR39 및 폴리우레탄(polyiourethane)에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하여 이루어질 수 있다.

[0088] 본 실시예에 따른 베이스 기판(110)은 투명한 폴리머 재질로 이루어질 수 있으므로, 빛이 원활히 투과되어야 하는 휴대용 전자 기기의 디스플레이 화면과 스마트 유리의 Low-E 코팅 같은 분야에 용이하게 사용될 수 있다.

[0089] 이때, 본 실시예에 따른 베이스 기판(110)은 표면에 형성되는 강화 코팅층을 포함하여 형성될 수 있다.

[0090] 강화 코팅층은, 베이스 기판(110)의 강도 및 경도 등과 같은 물리적 특성을 향상시킬 수 있으며, 이후 베이스 기판(110)에 적층되는 반사방지막(130)의 접착력도 향상시킬 수 있다. 또한, 강화 코팅층의 형성으로 인하여 베이스 기판(110)의 광학적 특성뿐만 아니나, 내화학적 특성도 향상될 수 있다.

[0091] 강화 코팅층의 형성을 위하여 사용되는 폴리머 도료는, 아크릴계, 폴리우레탄계, 에폭시계 및 프라이머계 도료 중에서 적어도 어느 하나 이상으로 이루어지는 폴리머 도료일 수 있으며, 이 외에도 베이스 기판(110)에 상술한 효과를 발휘시킬 수 있는 폴리머 도료라면 본 발명의 실시 범위에 포함될 수 있을 것이다.

[0092] 또한, 본 실시예에 따라 제공되는 강화 코팅층은, 무기 미립자인 금속산화물, 황화물, 알루미나, 실리카, 산화지르코늄, 산화철 등을 상술한 폴리머 도료에 섞어서 형성될 수 있다.

[0094] 복수의 돌기형 구조체(120)를 형성하는 단계(S200)는, 기존의 습식 에칭 방식과는 달리 건식 에칭 방식을 이용하여 베이스 기판(110)의 표면에 복수의 돌기형 구조체(120)를 형성하는 단계이다.

[0095] 건식 에칭 방식을 이용하게 되면, 습식 에칭을 이용하여 에칭하는 경우에 비하여 보다 정밀하고 정확하게 복수의 돌기형 구조체(120)의 형성을 제어할 수 있다.

[0096] 본 실시예에 따른 건식 에칭 방식은, 플라즈마 건식 에칭 방식일 수 있다.

[0097] 이때, 본 실시예에 따라 플라즈마 건식 에칭 방식에 사용되는 물질로는, Ar, O_2, H_2, He 및 N_2에서 선택되는 1종 이상의 기체를 포함할 수 있다.

[0099] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 플라즈마 노출 시간 1, 3, 5, 또는 7분 동안 형성된 복수의 돌기형 구조체의 실제 모습을 현미경으로 촬영한 사진이다.

[0100] 본 실시예에 따라, 베이스 기판(110)을 상술한 기체 물질 중 적어도 어느 하나의 기체를 포함하여 형성되는 플라즈마에 노출시키면, 베이스 기판(110)의 표면이 에칭되어 복수의 돌기형 구조체(120)가 형성될 수 있다.

[0101] 이때, 본 실시예에 따라 제공되는 폴리머기판(100)의 광학적 특성은 이후 자세히 서술하는 반사방지 구조체(122)로 이루어지는 반사방지막(130)에 의하여 제어되며, 이러한 반사방지 구조체(122) 간의 간격을 제어하기 위하여는 반사방지 구조체(122)가 형성되는 복수의 돌기형 구조체(120) 간의 간격을 제어하여야 한다.

[0102] 그러므로, 본 실시예에 따른 복수의 돌기형 구조체(120)는 반사방지막(130)의 광학적 특성을 위하여 에칭 노출 시간이 제어될 수 있다.

[0103] 특히, 본 실시예에 따라 제공되는 복수의 돌기형 구조체(120)를 형성하기 위하여, 베이스 기판(110)을 플라즈마에 노출시키는 시간은 7분 미만으로 제어될 수 있다.

[0104] 본 실시예에 따라 제공되는 반사방지막(130)의 광학적 특성은 플라즈마 노출 시간이 3분 내외인 경우에 최대치를 나타내며, 플라즈마 노출 시간이 7분 이상이 되면, 플라즈마에 노출되지 않은 경우와 유사한 광학적 특성을 나타낼 수 있다.

[0105] 그러므로, 본 실시예에 따라 반사방지막(130)을 형성하기 위하여 베이스 기판(110)의 전처리로서 제공되는, 복수의 돌기형 구조체(120) 형성 단계에서의 플라즈마 노출 시간은 7분 미만일 수 있다.

[0107] 반사방지 구조체(122) 형성 단계(S300)는, 베이스 기판(110)의 표면에 건식 에칭 방식에 의하여 형성된 복수의 돌기형 구조체(120)에 무기물 입자를 증착시킴으로써, 각각의 돌기형 구조체(120)에 반사방지 구조체(122)를 형성하여 반사방지막(130)을 형성하는 단계이다.

[0108] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 플라즈마 노출 시간 1, 3, 5, 또는 7분 동안 형성된 복수의 돌기형 구조체 상에 형성된 90nm 두께의 SiO_2 반사방지막(130)의 실제 모습을 현미경으로 촬영한 사진이다.

[0109] 본 실시예에 따라 제공되는 무기물 입자는, 금속물질 (Al, Ba, Be, Ca, Cr, Cu, Cd, Dy, Ga, Ge, Hf, In, Lu, Mg, Mo, Ni, Rb, Sc, Si, Sn, Ta, Te, Ti, W, Zn, Zr, Yb)의 산화물(oxide)과 질화물(nitride), 그리고 산화물-질화물의 화합물(oxynitride: AlON, SiON) 및 불화 마그네슘(Magnesium fluoride)에서 적어도 어느 하나를 포함하여 이루어질 수 있다.

[0110] 따라서, 상술한 무기물 입자를 통하여 형성된 반사방지막(130) 역시 빛의 반사가 방지되어, 빛의 투과율 향상에 기여할 수 있다.

[0111] 본 실시예에 따라, 무기물 입자를 증착하여 반사방지 구조체(122)를 형성하는 방법은, 복수의 돌기형 구조체(120)를 형성하는 것과 마찬가지로 플라즈마를 이용하는 증착 방법일 수 있다.

[0112] 무기물 입자를 플라즈마 방식으로 증착하게 되면, 증착 초기에는 복수의 돌기형 구조체(120) 및 복수의 돌기형 구조체(120) 사이의 골짜기(valley)에 균일하게 무기물 입자가 증착된다.

[0113] 그러나, 증착 시간이 연장됨에 따라, 플라즈마 입자의 음영 효과(shadow effect)로 인하여, 기체로 이루어진 플라즈마 상에서 베이스 기판(110)의 표면으로 도달하는 무기물 입자가 복수의 돌기형 구조체(120) 및 복수의 돌기형 구조체(120) 상부에서 성장하는 반사방지 구조체(122)에 가려져서 복수의 돌기형 구조체(120) 사이의 골짜기까지 도달하지 못하는 현상이 발생하게 된다.

[0114] 따라서, 복수의 돌기형 구조체(120) 상부에 증착되는 무기물 입자가 증가하게 되므로, 결국에는 복수의 돌기형 구조체(120)의 상부에만 무기물 입자가 증착된다.

[0115] 또한, 베이스 기판(110) 상의 수 ㎜ 이내의 거리로 근접한 플라즈마 영역 (plasma sheath)에서는, 베이스 기판(110)의 표면에서 돌출한 부분에 불균형적인 음전하의 축적이 발생하고 이는 이 부분으로 양전하 이온이나 반응기체의 집중을 유도하는 현상이 발생하게 된다.

[0116] 그 결과로써 베이스 기판(110)의 표면에서 수직 방향으로 돌출한 복수의 돌기형 구조체(120)에 반응 기체가 집중되어 반사방지 구조체(122)가 복수의 돌기형 구조체(120)의 상부에만 집중적으로 형성된다.

[0117] 상술한 두 가지 원인을 바탕으로 하여, 도 1에 도시된 것과 같이, 복수의 돌기형 구조체(120) 각각의 상부에는 단위 입자 구조를 가지는 반사방지 구조체(122)가 형성된다.

[0118] 이때, 복수의 돌기형 구조체(120) 각각의 상부에 형성되는 반사방지 구조체(122)는, 구 형상으로 형성될 수 있다.

[0119] 본 실시예에 따라 제공되는 반사방지 구조체(122)는, 빛의 투과 효율을 증가시키고, 빛의 반사를 방지하기 위하여 200nm 이하의 간격으로 배열될 수 있다.

[0120] 이때, 본 실시예에 따라 제공되는 베이스 기판(110)은, 플라즈마 노출 시간을 제어하여 복수의 돌기형 구조체(120) 간의 배열 간격을 조절함으로써 반사방지 구조체(122)의 배열 간격을 조절할 수 있음은 상술한 것과 같다.

[0121] 한편, 반사방지막(130)에 의한 광학적 특성의 증대뿐만 아니라, 물리적 특성의 향상을 위하여, 반사방지 구조체(122)는 서로 인접하여 배치될 수 있다.

[0122] 반사방지 구조체(122)가 서로 인접하여 배치되는 경우에는, 그렇지 않은 경우에 비하여, 강도 및 내구성과 같은 물리적 특성이 증가한다.

[0124] 금속박막(150) 형성 단계(S400)는 반사방지막(130)이 형성된 일면에 대응되는 상기 베이스 기판(110)의 다른 일면에 금속박막(150)을 형성하는 것으로 성장 초기부터 2차원 연속 박막으로 성장될 수 있도록 형성한다.

[0125] 일 실시예에 의하면, 금속의 성장거동을 성장 초기에 형성되는 금속의 배향성의 조절을 통하여 제어할 수 있다.

[0127] 본 발명의 금속박막(150)은 (1) 순수 금속의 단층막, (2) 금속 젖음층 및 금속박막을 포함하는 복층막, (3) 금속 및 가스 불순물 중 1종 이상을 포함하는 단층막, 또는 (4) 금속 및 가스 불순물 중 1종 이상을 포함하는 복층막으로 이루어질 수 있다.

[0129] 일 실시예에서는 금속박막(150)은 은(Ag) 또는 은 합금을 포함한다. 상기 은 합금은 은 및 불가피한 불순물을 포함할 수 있다.

[0130] 일 실시예에서 은으로 이루어진 금속박막(150)은 은(Ag)을 스퍼터링 타겟으로 하는 스퍼터링 공정에 의해 형성되며, 상기 은으로 이루어진 금속박막(150)의 증착에 있어서 공정가스를 아르곤(Ar) 한 종만을 사용하지 않고 산소(O_2) 혹은 질소(N_2)를 추가로 주입할 수 있다. 즉, 순수 은(Ag)으로 이루어진 금속박막(150) 형성시 공정가

스는 아르곤(Ar) 단독으로, 또는 Ag(O)으로 이루어진 금속박막(150) 형성시 공정가스는 아르곤 (Ar) 및 산소(O_2)이고, Ag(N)으로 이루어진 금속박막(150) 형성시 공정가스는 아르곤 (Ar) 및 질소(N_2)를 포함한다. 공정가스의 유량은 상기 은(Ag)으로 이루어진 금속박막(150)이 초기 성장 시에 상기 기판상에 젖음성이 향상되도록 결정될 수 있다.

[0131] 실험 내지 이론적 계산을 통하여 공정가스의 유량에 따라 금속의 젖음성이 어떻게 변화하는지 예측할 수 있으며, 이러한 젖음성에 상응하도록 공정가스의 유량을 결정할 수 있게 된다.

[0133] 상술한 바와 같이, 상기 은으로 이루어진 금속박막(150)의 증착에 있어서 공정가스를 아르곤(Ar) 한 종만을 사용하지 않고 산소(O_2) 혹은 질소(N_2)를 추가로 주입할 수 있다. 산소(O_2) 혹은 질소(N_2)의 주입은 스퍼터링 공정의 플라즈마 환경을 변화시키기는 하지만, 산소나 질소 성분 자체가 은으로 이루어진 금속박막(150)의 전도성, 투과성과 같은 광전 특성에는 영향을 미치지 않는다.

[0135] 상기 산소(O_2) 혹은 질소(N_2)의 주입은 초기 박막 형성에서 은 입자의 표면자유에너지를 감소시키며 결정성을 가지는 중간층(140)인 ZnO 상에 증착되는 Ag의 초기 성장 시 (111)면의 발달을 유도한다. 이러한 특성은 상술한 바와 같이 은으로 이루어진 금속박막(150)을 형성함에 있어 매우 얇은 두께에서도 2차원 연속박막의 성장이 가능하게 한다.

[0137] 한편, 산소(O_2) 혹은 질소(N_2)는 초기 스퍼터링 공정에서 금속과 상대적으로 활발하게 결합할 수 있어, 형성되는 금속박막(150)의 두께에 따라 잔존하는 산소(O_2)나 질소(N_2)의 함유량은 차이가 있을 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 은으로 이루어진 금속박막(150)의 두께가 10㎚ 이하인 경우, 상기 금속박막(150)의 산소(O_2)나 질소(N_2) 함유량은 5% 이하가 적절할 수 있다.

[0139] 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 스퍼터링 공정의 공정 가스는 아르곤(Ar) : 산소(O_2)의 경우 바람직하게는 45 : 2.0~8.0, 더욱 바람직하게는 45 : 4.0~6.0의 비율의 가진다. 아르곤(Ar) : 질소(N_2)의 경우는 바람직하게 45 : 2.0~24.0, 더욱 바람직하게 45 : 4.0~16.0의 비율을 가진다. 상기 범위에서 Ag(Cu) 박막의 초기 성장 시 (111)면의 발달을 효율적으로 유도할 수 있다.

[0141] 상기와 같은 공정 가스의 제어로 상기 은으로 이루어진 금속박막(150)의 (111)면의 전체 결정면에 대한 비율은 상기 은으로 이루어진 금속박막(150)의 두께가 증가함에 따라 감소하는 특징을 가진다.

[0143] 상기 은으로 이루어진 금속박막(150)의 배향성이 제1산화물박막인 중간층(140)에 의존하는 특성은 금속이 은(Ag)을 포함하고, 제1산화물박막인 중간층(140)이 산화아연(ZnO)을 포함하는 경우 더욱 두드러진다.

[0145] 상기 은으로 이루어진 금속박막(150)을 형성하는 단계는 100℃ 이하에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 실온에서 수행될 수 있다.

[0147] 상기 은으로 이루어진 금속박막(150)의 증착조건은 다음에서 선택될 수 있다.

[0149] (1) 상기 Ag 금속박막(150) 증착조건

[0150] -스파터링 타겟: 은(Ag) (4 inch)

[0151] -공정 가스: 아르곤(Ar) (45 sccm)

[0152] -작업진공도: 3×10^{-3} Torr

[0153] -DC전력: 50W

[0154] -온도(℃) : 실온

[0155] -코팅속도: 0.1 nm/sec

[0157] (2) 상기 Ag(O) 금속박막(150) 증착조건

[0158] -스파터링 타겟: 은(Ag) (4 inch)

[0159] -공정 가스: 아르곤(Ar) : 산소(O_2) (45 : 4 sccm)

[0160] -작업진공도: 3×10^{-3} Torr

[0161] -DC전력: 50W

[0162] -온도(℃) : 실온

[0163] -코팅속도: 0.1 nm/sec

[0165] (3) 상기 Ag(N) 금속박막(150) 증착조건

[0166] -스파터링 타겟: 은(Ag) (4 inch)

[0167] -공정 가스: 아르곤(Ar) : 질소(N_2) (45 : 16 sccm)

[0168] -작업진공도: 3×10^{-3} Torr

[0169] -DC전력: 50W

[0170] -온도(℃) : 실온

[0171] -코팅속도: 0.1 nm/sec

[0173] 도 1을 참조하면, 폴리머기판(100)은 베이스 기판(110), 제1산화물박막인 중간층(140), 금속박막(150) 및 제2산화물박막인 보호층(160)을 포함한다. 예를 들어, 상기 금속박막(150)은 투명 무기물층-금속박막-투명 무기물층 구조로 적층되어 형성된 투명 전도성 박막일 수 있다.

[0175] 상기 중간층(140)은 상기 베이스 기판(110)과 상기 금속박막(150)의 일면 사이에 형성된다. 상기 중간층(140)은 산화아연(ZnO), ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), AZO(Al-doping Zinc Oxide), GZO(Ga-doping Zinc Oxide), IGZO, ATO, 및 TiO_2 중 어느 하나로 이루어질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 중간층(140)은 ZnO 및 GZO가 적절할 수 있다.

[0177] 상기 중간층(140)은 상기 베이스 기판(110)에 물리기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)으로 투명하게 형성되며, 20 ~ 200nm의 두께를 가질 수 있고, 4 ~ 10nm의 두께가 광투과 특성 매칭을 위해 적절할 수 있다. 상기 중간층(140)은 상기 베이스 기판(110)의 투광도를 유지하면서 전기전도도를 높일 수 있도록 구성되는 것이 바람직하다.

[0178]

[0179] 바람직하게는, 상기 중간층(140)은 금속의 젖음성이 좋은 물질을 포함한다. 상기 중간층(140)은 일 실시예에서

의 베이스 기판(110)의 역할을 대체할 수 있는 것이다. 상기 중간층(140)은 상기 베이스 기판(110)이 폴리머 재질이므로 배향성을 갖는 산화아연(ZnO)과 같은 물질을 포함하도록 하여 상기 금속박막(150)의 성장특성에 영향을 미치도록 할 수 있다.

[0181] 상기 중간층(140)은 헥사고날(hexagonal) (0002) 방향으로 우선배향된 완전 결정성 또는 미세 결정성인 것이 적절할 수 있다. 헥사고날(hexagonal) (0002) 방향으로 우선배향된 구조는 중간층(140) 상에 fcc 구조의 금속박막(150)이 증착될 경우, 금속박막(150)의 가장 안전한 면인 (111)과 면간 거리 및 배열이 가장 잘 매칭이 되는 구조이다. 따라서, 중간층(140)이 헥사고날(hexagonal) (0002) 방향으로 우선배향된 구조이면, 금속박막(150)의 2차원 연속 박막 형성에 유리하다. 또한, 중간층(140)이 완전 결정성 또는 미세 결정성이면, 비정질에 비해 핀홀 생성이 억제될 수 있다.

[0183] 상기 금속박막(150)은 4 ~ 10nm의 두께를 가지는 것이 적절할 수 있고, 4 ~ 8nm의 두께를 가지는 것이 더 적절할 수 있다. 상기 금속박막(150)의 두께를 4nm 미만으로 하는 경우 연속 박막을 형성하기 어려울 수 있다. 또한, 상기 금속박막(150)의 두께를 10nm 이하로 하는 것이 금속의 두께 증가에 의한 금속 내 자유전자에 의한 광자의 산란을 최소화할 수 있다.

[0185] 상기 보호층(160)은 상기 금속박막(150) 상에 형성되며, 상기 금속박막(150)의 산화를 방지하고 물리적 손상을 방지하는 역할을 한다. 상기 보호층(160)은 산화아연(ZnO), ITO, IZO, AZO, GZO, IGZO, ATO, 및 TiO_2 중 어느 하나로 이루질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 보호층(160)은 상기 베이스 기판(110)에 물리기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)으로 투명하게 형성되며, 20 ~ 200nm의 두께를 가질 수 있고, 15 ~ 35nm의 두께가 광투과 특성 매칭을 위해 적절하다. 상기 보호층(160)은 상기 베이스 기판(110)의 투광도를 유지하면서 전기전도도를 높일 수 있도록 구성되는 것이 바람직하다. 일 실시예에서 상기 보호층(160)은 산화아연(ZnO)으로 형성하였다.

[0187] 또한, 상기 중간층(140)과 상기 보호층(160)은 동일 재료로 구성될 수도 있고 이종의 재료로 구성될 수도 있다.

[0189] 금속박막(150), 중간층(140) 및 보호층(160)의 다양한 조합으로 구성이 가능하다.

[0191] 일 실시예에서 ZnO는 매그네트론 스파터링 증착법(magnetron sputtering deposition method)으로 형성하였으며, 스퍼터링 타겟(sputtering targer)으로 산화아연(ZnO)을 사용하였다.

[0193] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 중간층(140)은 초기 진공도가 3×10^{-6} Torr 이하에서 진공챔버 내부에 아르곤(Ar) 가스를 주입하고 작업 진공도 3×10^{-3} Torr에서 4인치(inch) 산화아연(ZnO) 스퍼터링 타겟에 200W의 RF 전력을 인가하여 증착할 수 있다.

[0195] 상기 중간층(140)의 증착조건은 다음과 같다.

[0197] 상기 중간층(140) 증착조건

[0198] -스파터링 타겟: 산화아연(ZnO) (4 inch)

[0199] -작업 가스: Ar (100%, 60sccm)

[0200] -작업진공도: 3×10^{-3} Torr

[0201] -RF전력: 200W

[0202] -코팅속도: 0.12 nm/sec

[0203] -특성: n-type

[0205] 상기 보호층(160)은 ZnO로 형성하였으며, 스퍼터링 공정을 이용하여 증착조건도 동일하게 할 수 있다.

[0206] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 의해, ZnO인 중간층 상에 성장된 두께에 따른 Ag 금속의 성장패턴을 나타내는 사진이다.

[0207] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 의해, ZnO인 중간층 상에 성장된 두께에 따른 Ag(0) 금속의 성장패턴을 나타내는 사진이다.

[0208] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 의해, ZnO인 중간층 상에 성장된 두께에 따른 Ag(N) 금속의 성장패턴을 나타내는 사진이다.

[0210] 상기 폴리머기판(100)은 10 Ω/sq 이하의 면저항을 가질 수 있고, 88% 이상의 광투과도를 가질 수 있다. 따라서, 높은 전도성과 가시광역 영역에서의 높은 광투과율이 동시에 구현된 10nm 이하의 초박형 금속박막이 구비된 폴리머기판(100)을 제공할 수 있다.

[0212] 다른 구현예에 의하면, 상기 기재된 폴리머기판을 포함하는 물품이 제공된다.

[0213] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 물품은 30nm 미만의 보호층 두께를 가져서, 550nm 파장에서 가시광선의 투과도를 극대화할 수 있다. 따라서 상기 물품은 550nm 파장에서 가시광선의 투과도를 극대화하는 것이 요구되는 디스플레이용 투명전극일 수 있다.이에 한정되는 것은 아니나, 상기 보호층의 두께는 5nm 이상으로 하는 것이 적합할 수 있다.

[0214] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 물품은 30nm 이상의 보호층의 두께를 가져서, 근적외선 영역에서의 가시광선의 투과도를 극대화할 수 있다. 따라서 상기 물품은 근적외선 영역에서의 가시광선의 투과도를 극대화하는 것이 요구되는 태양전지용 투명전극, 편광판, 저방사코팅, 투명히터용 전극, 또는 반도체용 미세금속전극일 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 보호층의 두께는 100nm 이하로 하는 것이 적합할 수 있다.

[0216] 이하, 본 발명에 대해 실시예를 통해 더욱 상세하게 설명한다.

[0218] **실시예**

[0219] **제1산화물박막의 헥사고날(hexagonal)(0002) 방향으로 우선 배향된 완전 결정성 또는 미세 결정성**

[0220] 제1산화물박막은 ZnO 및 금속 도핑된 ZnO (예, AZO, GZO 등)이어야 하고, 제1산화물박막은 헥사고날 (0002) 방향으로 우선 배향된 완전 결정성 혹은 미세 결정성인 경우가 적절하다.

[0221] 상기 두 조건은 제1산화물박막 상에 fcc 구조의 금속박막이 증착될 경우, 금속박막의 가장 안전한 면인 (111)과 면간 거리 및 배열이 가장 잘 매칭이 되는 구조이므로, 금속박막의 2차원 형성에 유리하다.

[0222] 또한, 본 발명자에 의해 상용으로 이용되는 상온 스퍼터링 진공 증착 공정에서 ZnO만이 유일하게 결정성을 특히 수 nm에서부터 헥사고날 (0002) 방향으로의 배향성을 가지는 것이 확인되었다.

[0223] 도 9는 10nm 두께의 헥사고날 (0002)로 우선 배향된 결정성 ZnO 상에 다른 두께로 증착된 (a) Ag와 (b) 산소가 3-4 % 도핑된 Ag(O)의 초박형 박막에서 Ag(111)의 빠른 성장과 관련된 XRD 그래프이다.

[0224] 도 10은 결정성 ZnO와 비정질 SiO_2 상에 증착된 Ag 박막의 형성과정을 비교한 사진이다. 도 10에 나타난 바와 같

이, 동일 두께 (8.6nm)에서 ZnO 상에 증착된 Ag에서 핀홀의 생성이 억제되는 것이 확인되었다.

[0225]

[0226] **광투과 특성의 매칭을 위한 제1산화물박막의 두께**

[0227] 광투과 특성의 매칭을 위해, 제1산화물박막의 두께는 4 ~ 20nm일 수 있고, 4 ~ 10nm가 적절할 수 있다.

[0228] 도 11은 SiO_2 반사방지막/PET/제1산화물박막 **ZnO(2-20nm)**/Ag(O) (6nm)/제2산화물박막 ZnO(30nm) 구조에서 제1산화물박막의 두께를 2nm에서 20nm로 조절하는 경우, 2nm에서는 낮은 광투과도가 나타나지만 4nm 이상에서는 최적의 광투과도로 향상되는 보여주는 그래프이다.

[0230] **금속 내 자유전자에 의한 광자의 산란 최소화를 위한 금속박막의 두께**

[0231] 금속의 두께 증가에 의한 금속 내 자유전자에 의한 광자의 산란을 최소화하기 위해, 금속박막의 두께는 4 ~ 10nm가 적절할 수 있다.

[0232] 도 12는 폴리머기판/제1산화물박막/금속박막/제2산화물박막 구조에서 제1산화물박막이 10nm, 제2산화물박막이 15nm인 경우, (a) 질소 3at%가 도핑된 Ag(Ag(N))와 (b) 산소 3at%가 도핑된 Ag (Ag(O))의 두께에 따른 투과도 (UV-Visible spectroscopy measurement에서 air base로 관찰) 변화를 보여주는 그래프이다.

[0233] 광학적으로 연속 금속박막을 형성하는 두께는 3.8nm (Ag(N)의 경우)와 4nm (Ag(O)의 경우)이므로 금속박막의 두께는 최소 4nm가 적절할 수 있다.

[0234] 광학적으로 연속 박막의 두께 증가로 인한 장파장영역에서 투과도의 급격한 감소가 7.9nm (Ag(N)의 경우)와 8.4nm (Ag(O)의 경우)이므로 최종 목표 투과도 (평균 90%)에 도달하기 위해 금속박막의 두께는 10nm 이하가 적절하고 8nm 이하가 더 적절할 수 있다.

[0236] **광투과 특성의 매칭을 위한 제2산화물박막의 두께**

[0237] 광투과 특성의 매칭을 위해, 제2산화물박막의 두께는 15nm 이상 45nm 미만일 수 있고, 15nm ~ 35nm가 적절할 수 있다.

[0238] 도 13은 SiO_2 반사방지막/PET/**ZnO(10nm)**/Ag(O)(6nm)/**ZnO(10-45nm)** 구조에서 제2산화물박막인 ZnO의 두께에 따른 광투과 특성 변화로부터 ZnO(15nm) ~ ZnO(30nm)에서 광파장대 일정영역에서 PET 기판에 준하거나 높은 광투과 특성을 발현하는 것을 보여주는 그래프이다.

[0239] ZnO의 두께 증가에 따른 (이 경우에는 45nm) 단파장에서의 높은 광손실이 확인되었다. 이때, SiO_2 반사방지막은 폴리머 전처리 (3분)과 SiO_2 두께 80nm 조건이었다.

[0240] 도 14는 SiO_2 반사방지막/PET/**ZnO(6nm)**/Ag(O)(6nm)/**ZnO(20-35nm)** 구조에서 제2산화물박막인 ZnO의 두께에 따른 광투과 특성 변화로부터 ZnO(20nm) ~ ZnO(35nm)에서 광파장대 일정영역에서 PET 기판에 준하거나 높은 광투과 특성을 발현하는 것을 보여주는 그래프이다.

[0241] ZnO(35nm)의 경우는 단파장에서 심각한 광손실이 확인되지 않았다. 따라서, 제2산화물박막의 두께는 15nm ~ 35nm가 적절할 수 있다.

[0243] **광투과 특성의 매칭을 위한 폴리머기판의 구조**

[0244] 반사방지막의 적용에 따른 투과도의 향상을 확인하기 위해, 폴리머기판의 일면에 ZnO/Ag(O)/ZnO을 적용하고 다른 일면에 반사방지막이 구비된 폴리머기판 구조(도 13)와의 비교군으로, 폴리머기판의 다른 일면에 반사방지막의 적용없이 일면에 ZnO/Ag(O)/ZnO만 적용된 경우의 투과도 특성을 조사하여, 그 결과를 도 15에 나타내었다.

[0245] 즉, 도 15는 도 14와 관련된 구조에서 박사방지막만이 없는 PET/**ZnO(6nm)**/Ag(O)(6nm)/**ZnO(10-45nm)** 구조의 제2산화물박막인 ZnO의 두께에 따른 광투과 특성 변화를 확인한 결과를 나타낸 그래프이다. 도 15에 도시된 바와

같이, 도 14에 도시된 SiO_2 반사방지막/PET/**ZnO(6nm)**/Ag(0)(6nm)/**ZnO(10-45nm)** 구조에 비해 광투과 특성이 저하되는 것으로 나타났다.

[0246] 도 15를 도 14와 비교한 결과, 반사방지 구조체를 적용으로 얻을 수 있는 특이점으로는, (i) 도 14에서 Top ZnO (25nm)가 적용된 ZnO/Ag(0)/ZnO 적층구조를 반사방지막과 결합할 경우, 디스플레이 소자 적용시 투과도의 기준이 되는 550nm 파장에서 가시광선의 투과도를 극대화를 얻을 수 있거나, (ii) 도 14에서 Top ZnO (30nm 이상)가 적용된 ZnO/Ag(0)/ZnO 적층구조를 반사방지막과 결합할 경우, 가시광선의 장파장대에서 최대의 광자 흡수 효율을 가지는 Low bandgap 물질(유기, 페로브스카이트 등)의 태양 전지에서 요구되는 Near-IR 영역에서의 가시광선의 투과도를 극대화할 수 있다.

[0247] 이러한 특성은 최적화된 적층과 반사방지막 개별 구조의 최적화와 결합을 통해서만 이루어지며, 반사방지막의 적용 없이는 기대할 수 없다. 즉, 이러한 특성은 반사방지막의 적용으로 기대되는 전파장대에서의 투과도의 균일한 증가와는, 달리 특정 선택적 파장대에서 투과도를 극대화할 수 있는 장점을 가짐을 나타낸다.

[0249] **광투과 특성 및 면저항 매칭을 위한 제1산화물박막의 두께**

[0250] 광투과 특성 및 면저항 매칭을 위한, ZnO/Ag(0)/ZnO에서 제1산화물박막인 ZnO (중간층인 도 1의 140)의 두께를 확인하기 위해, 반사방지막과 ZnO/Ag(0)/ZnO이 적용된 경우에서, 400 ~ 700nm 파장대에서 측정한 평균 투과도 및 면저항에 대한 제1산화물박막 ZnO의 두께 변화에 따른 영향을 평가하였다.

[0251] 그 결과를 표 1, 표 2, 및 도 16에 나타내었다. 표 1은 제1산화물박막 ZnO 두께 조절에 의한 폴리머기판의 평균 투과도의 변화를 나타내고, 표 2는 제1산화물박막 ZnO 두께 조절에 의한 폴리머기판의 면저항 변화를 나타낸다.

표 1

[0253]

	중간층 ZnO의 두께(nm)						
	2	4	6	8	10	12	20
파장대(400-700nm)에서 평균 투과도(%)	70.34	90.77	90.75	90.60	90.23	88.83	88.28

[0254]

표 2

[0255]

	중간층 ZnO의 두께(nm)						
	2	4	6	8	10	12	20
면저항(Ω/sq)	94.1	9.25	8.81	9.34	9.70	10.78	11.15

[0257] 도 16은 SiO_2 반사방지막/PET/제1산화물박막 **ZnO(2-20nm)**/Ag(0) (6nm)/제2산화물박막 ZnO(30nm) 구조에서 제1산화물박막의 두께를 2nm에서 20nm로 조절하는 경우, 제1산화물박막의 두께가 4 ~ 10nm인 경우 면저항이 감소하는 것을 보여주는 그래프이다.

[0259] 폴리머기판 전체의 투과도와 면저항은 중간층(140)으로 이용되는 ZnO의 두께가 최적 영역인 4 ~ 10nm를 벗어나는 경우, 민감하게 변화하는 경향을 나타내어 투과도는 감소하고 면저항은 증가하였다. 즉, 중간층(140) ZnO의

두께가 얇은 경우 (< 4 nm), ZnO가 연속 박막을 형성하지 못하고 이로 인해 그 박막 위에 형성되는 Ag의 연속 박막 형성을 지연시킨다. 이로 인해 폴리머기판 전체의 투과도가 감소하고 면저항이 증가하는 것으로 예측된다. 한편, 중간층(140) ZnO의 두께가 최적 영역 이상으로 증가 (> 10 nm)하는 경우, ZnO의 과립형태(granular morphology)의 증가로 인해 Ag 박막의 조도(roughness)가 증가되어 투과도가 감소하고 면저항이 다시 증가하는 것으로 예측된다.

[0261] 본 발명은 폴리머기판상의 일면에 반사방지 구조체을 포함하는 반사방지막을, 그리고 다른 일면에 10nm 이하의 초박형 금속박막이 제1산화물박막/금속박막/제2산화물박막의 적층 구조로 포함되는 폴리머기판 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[0262] 본 발명은 금속박막의 증착에 의해 발생하는 폴리머기판의 광투과율의 저하를 완전히 제거하여, 높은 전도성과 가시광역 영역에서 높은 광투과율이 동시에 구현된, 두께 10nm 이하의 초박형 금속 연속 박막을 구비한 폴리머기판을 제공할 수 있다.

[0263] 이러한 폴리머기판은 높은 전도성, 가시광선 영역에서의 높은 광투과율, 적외선 영역에서의 높은 반사도를 이용하여 투명 디스플레이, 태양전지, 스마트 윈도우, 태양열, 전기변색, 광센서 등의 전도막이나 저방사 박막으로 사용될 수 있다.

[0265] 본 발명은 반사방지막과 금속박막을 동시에 구비하고 반사방지막 또는 금속박막 기판에 비해 더 높은 투과특성의 구현을 목표로 한다. 상기 폴리머기판의 투과 특성의 현저한 향상은 제1산화물박막/금속박막/제2산화물박막 구조에서 제1산화물박막의 두께, 제2산화물박막의 두께, 금속박막의 두께, 제1산화물박막의 성분 및 결정화, 제2산화물박막의 성분 등의 과제해결 수단에 의해 구현될 수 있다.

[0267] 보다 구체적으로 본 발명에 있어서는 투과도가 90.52%인 폴리머로 이루어진 베이스기판을 이용한 반사방지막/베이스기판/중간층/금속박막/보호층을 포함하는 폴리머기판이, 광파장 400 ~ 700nm에서 광투과 (total transmittance) 특성이 90% 이상이고, 전도도는 20Ω/sq 이하인 특성을 가질 수 있다. 이러한 특성은 하기 구성 중 1 이상에 의해 달성될 수 있다.

[0268] 1) 중간층은 제1산화물박막으로 ZnO 및 금속도핑된 ZnO (예, AZO, GZO 등)임.

[0269] 2) 중간층은 헥사고날(hexagonal) (0002) 방향으로 우선 배향된 완전 결정성 혹은 미세 결정성을 가짐.

[0270] 3) 중간층은 광투과 특성의 매칭을 위해 두께가 4 ~ 10nm임.

[0271] 4) 금속박막은 (1) 순수 금속의 단층막; (2) 금속 젖음층 및 금속박막을 포함하는 복층막; (3) 금속 및 가스 불순물 중 1종 이상을 포함하는 단층막; 또는 (4) 금속 및 가스 불순물 중 1종 이상을 포함하는 복층막으로 이루어짐.

[0272] 5) 금속박막은 금속의 두께 증가에 의한 금속 내 자유전자에 의한 광자의 산란을 최소화하기 위해 두께가 10nm 이하임.

[0273] 6) 보호층은 제2산화물박막으로 광투과 특성의 매칭을 위해 두께가 15 ~ 35nm임.

[0274] 7) 보호층의 조성이 산화물이라면 그 상세 성분과 결정성 유무에는 특별한 제한이 없음.

[0276] 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 폴리머기판은 90% 이상의 광투과도를 가질 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 금속박막 기판은 가시광선 영역(400 ~ 700nm)에서는 최대 90% 이상의 광투과도를 가질 수 있다.

[0278] 상술한 바와 같이, 본 발명에 의한 폴리머기판은 금속박막 형성 초기에 우수한 2차원 연속 박막의 형성으로 20 Ω/sq 이하, 바람직하게 10 Ω/sq의 전기전도도, 및 88% 이상 최대 90% 이상의 광투과도 특성을 구비하여 다양한 응용 분야의 물품에 활용될 수 있다.

[0280] 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 금속박막 기판은 디스플레이용 투명 전극, 편광판, 태양전지용 투명 전극, 저방사코팅, 투명히터용 전극, 또는 반도체용 미세금속전극에 활용될 수 있다.

[0282] 이상, 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리 범위 내에 포함된다고 할 것이다.

부호의 설명

[0284] 100: 폴리머기판

110: 베이스기판

120: 돌기형 구조체

122: 반사방지 구조체

130: 반사방지막

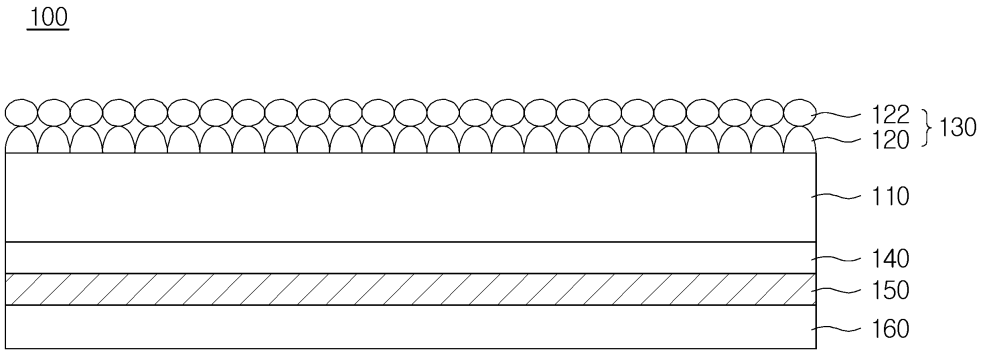
140: 중간층

150: 금속박막

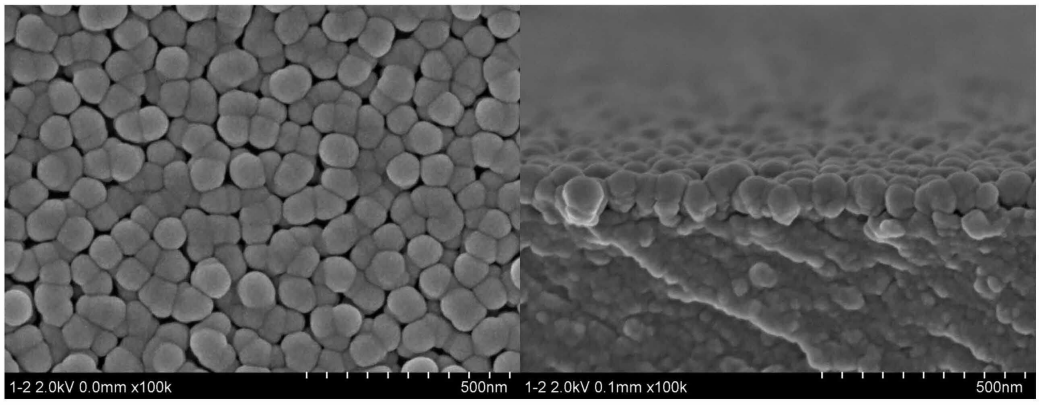
160: 보호층

도면

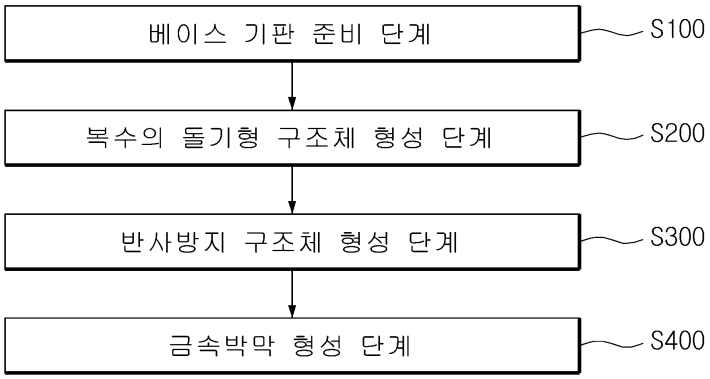
도면1



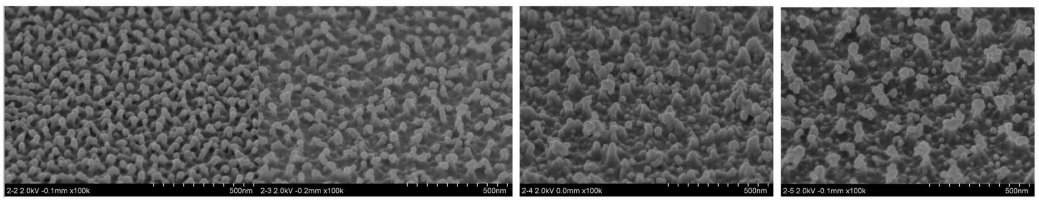
도면2



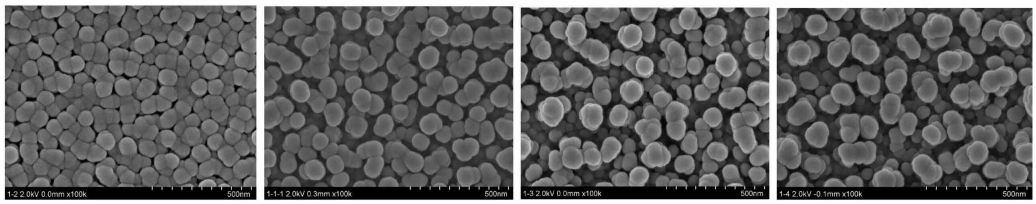
도면3



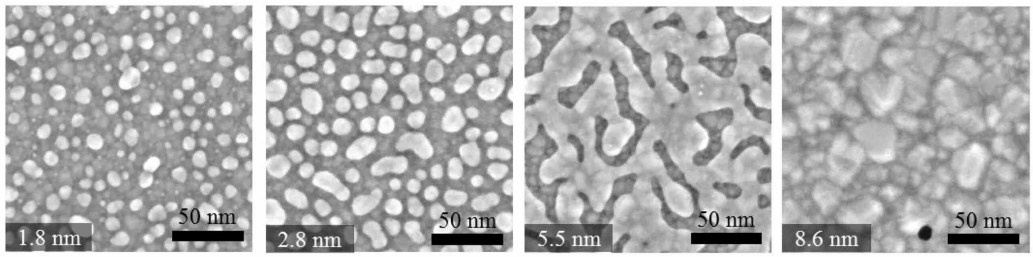
도면4



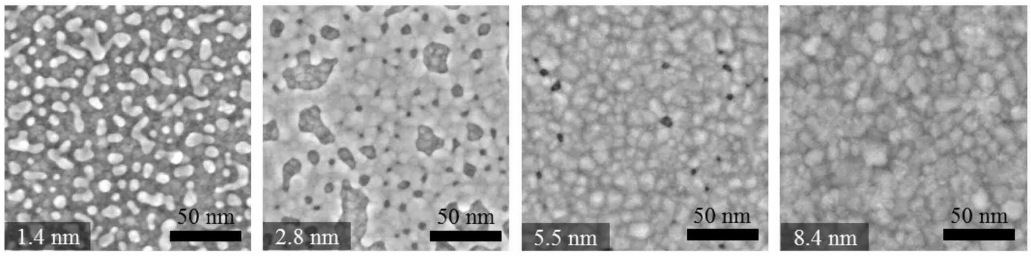
도면5



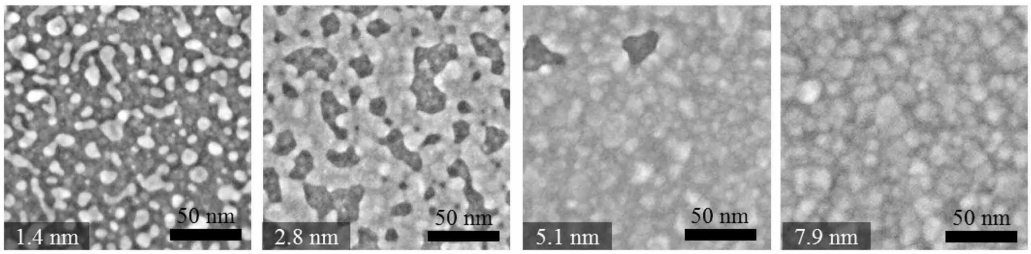
도면6



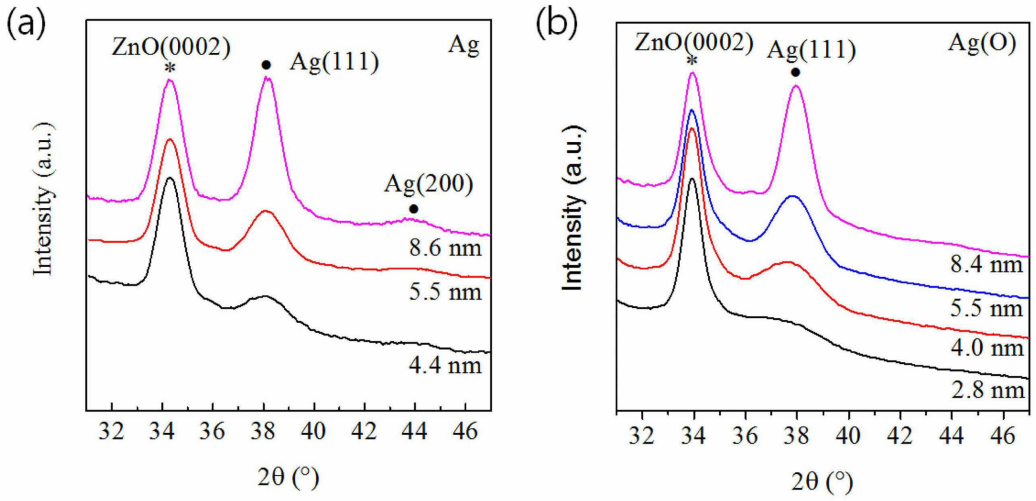
도면7



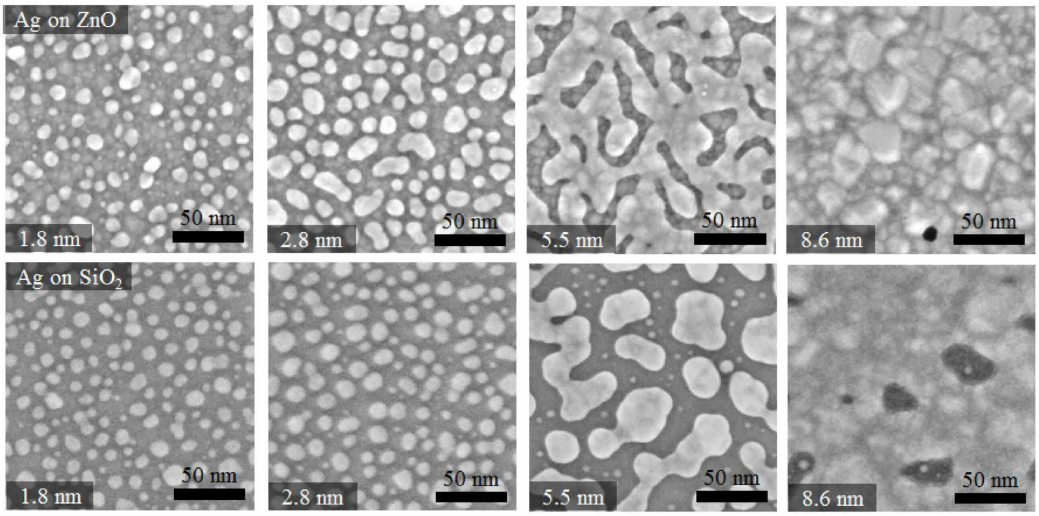
도면8



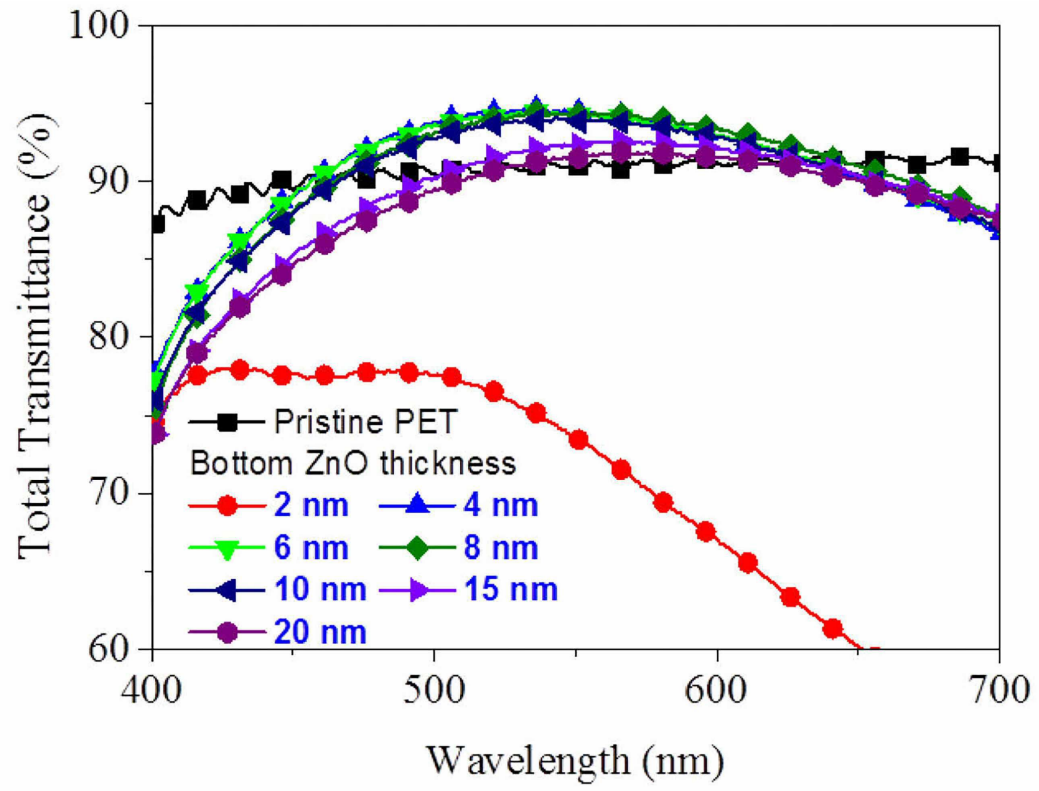
도면9



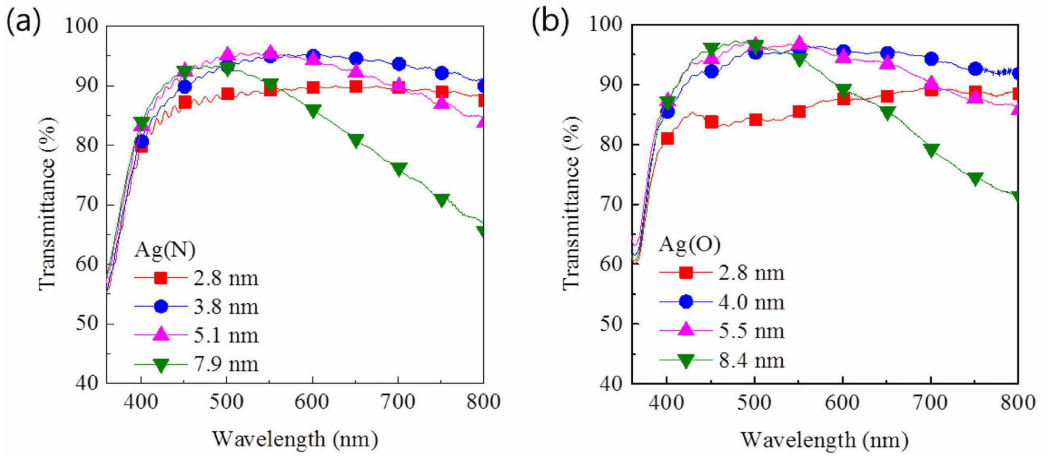
도면10


Ag on ZnO
1.8 nm
50 nm
2.8 nm
50 nm
5.5 nm
50 nm
8.6 nm
50 nm
Ag on SiO2
1.8 nm
50 nm
2.8 nm
50 nm
5.5 nm
50 nm
8.6 nm
50 nm

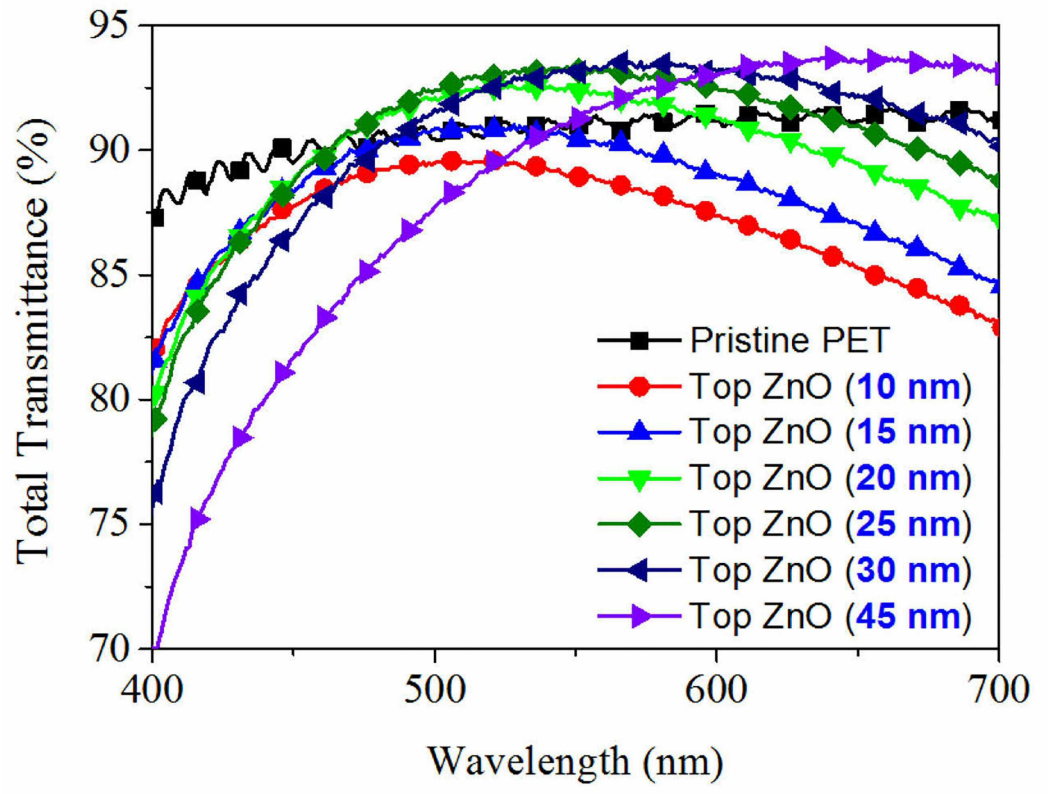
도면11


Total Transmittance (%)
Wavelength (nm)
100
90
80
70
60
400
500
600
700
Pristine PET
Bottom ZnO thickness
2 nm
4 nm
6 nm
8 nm
10 nm
15 nm
20 nm

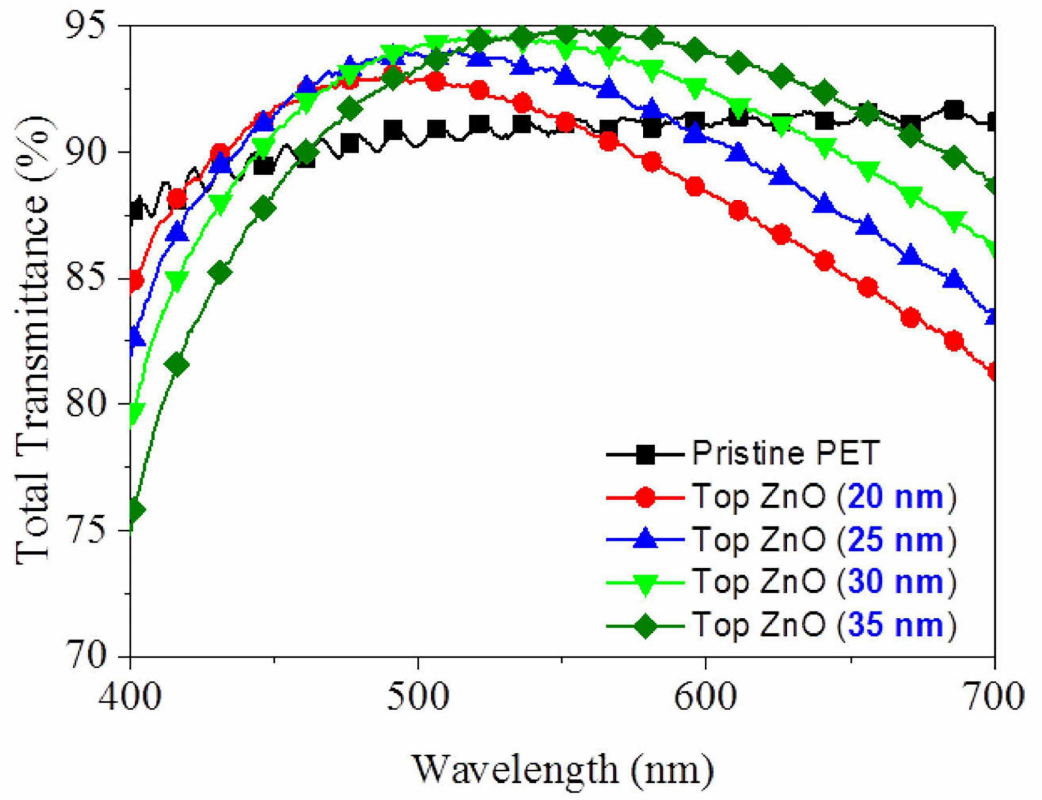
도면12


(a)
Transmittance (%)
Wavelength (nm)
Ag(N)
2.8 nm
3.8 nm
5.1 nm
7.9 nm
(b)
Transmittance (%)
Wavelength (nm)
Ag(O)
2.8 nm
4.0 nm
5.5 nm
8.4 nm

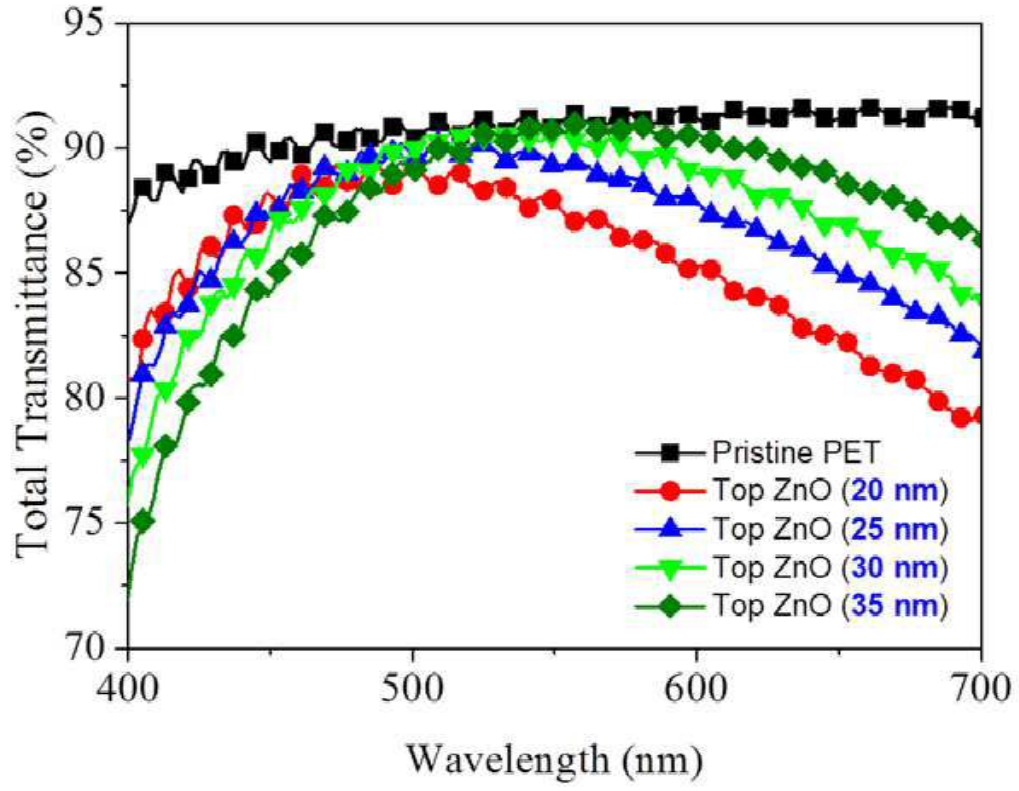
도면13


Total Transmittance (%)
Wavelength (nm)
Pristine PET
Top ZnO (10 nm)
Top ZnO (15 nm)
Top ZnO (20 nm)
Top ZnO (25 nm)
Top ZnO (30 nm)
Top ZnO (45 nm)

도면14


95
90
85
80
75
70
400
500
600
700
Total Transmittance (%)
Wavelength (nm)
Pristine PET
Top ZnO (20 nm)
Top ZnO (25 nm)
Top ZnO (30 nm)
Top ZnO (35 nm)

도면15


95
90
85
80
75
70
400
500
600
700
Total Transmittance (%)
Wavelength (nm)
Pristine PET
Top ZnO (20 nm)
Top ZnO (25 nm)
Top ZnO (30 nm)
Top ZnO (35 nm)

도면16

