



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0018059

(43) 공개일자 2016년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 14/34 (2006.01) C23C 14/14 (2006.01)

C23C 14/58 (2006.01) C23F 1/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0101986

(22) 출원일자 2014년08월07일

심사청구일자 2014년08월07일

(71) 출원인

울산과학기술원 산학협력단

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

김주영

울산광역시 울주군 범서읍 구영로 75-9, 308동 302호

김영천

전라북도 익산시 선화로 100-12, 405동 608호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이학수

전체 청구항 수 : 총 11 항

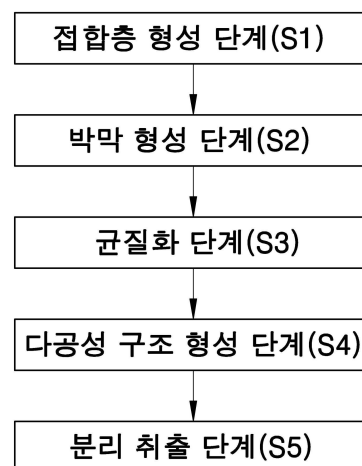
(54) 발명의 명칭 다공성 금 박막 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 다공성 특성의 조절이 용이한 다공성 금 박막 제조 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 금 박막에 다공성 구조를 형성하는 다공성 금 박막 제조 방법에 있어서, 기판 상단에 접합층을 형성하는 접합층 형성 단계; 상기 접합층 상단에 금은 합금의 박막을 형성하는 박막 형성 단계; 상기 단계에서 형성된 금은 합금 박막의 균질화를 위하여 풀립 처리하는 균질화 단계; 상기 금은 합금 박막을 포함하는 기판을 질산 수용액에 투입하여 은성분을 부식시켜 다공성 다공성 구조를 상기 박막에 형성하는 다공성 구조 형성 단계; 및 상기 박막을 질산 수용액에서 추출하는 분리 추출단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

곽은지

부산광역시 영도구 태종로 496, 703호

강나리

부산광역시 금정구 서곡로 48

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2.130400.01

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국과학기술원

연구사업명 지자체연구지원사업

연구과제명 이중 광전소자 탭덱형 유연 태양전지 개발

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술대학교 및 한국과학기술연구원

연구기간 2013.07.01 ~ 2018.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

금 박막에 다공성 구조를 형성하는 다공성 금 박막 제조 방법에 있어서,

기관 상단에 접합층을 형성하는 접합층 형성 단계;

상기 접합층 상단에 금은 합금의 박막을 형성하는 박막 형성 단계;

상기 단계에서 형성된 금은 합금 박막의 균질화를 위하여 풀림 처리하는 균질화 단계;

상기 금은 합금 박막을 포함하는 기관을 질산 수용액에 투입하여 은성분을 부식시켜 다공성 다공성 구조를 상기 박막에 형성하는 다공성 구조 형성 단계; 및

상기 박막을 질산 수용액에서 추출하는 분리 추출단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 금 박막 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 접합층의 재질은 Cr 또는 Ti이며, 상기 접합층의 두께는 5 내지 10nm인 것을 특징으로 하는 다공성 금 박막 제조 방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 접합층은 상온 진공 상태에서 스퍼터링 방법으로 형성되는 것을 특징으로 하는 다공성 금 박막 제조 방법.

청구항 4

청구항 2에 있어서, 상기 박막 형성단계에서 상기 금은 박막은 공동 스퍼터링 방법에 의하여 수행되며, 소스는 금 및 은이며, 상기 공동 스퍼터링의 공정 조건을 조절하여 박막의 금은합금의 성분을 조절하는 것을 특징으로 하는 다공성 금 박막 제조 방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 금은 합금의 성분이 Au_xAg_{100-x} 로 표현되는 경우, 상기 x는 20 내지 50인 것을 특징으로 하는 다공성 금 박막 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 균질화 처리 단계에서 풀림은 300 내지 400℃에서 1 내지 3시간 수행되는 것을 특징으로 하는 다공성 금 박막 제조 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 다공성 구조 형성 단계에서 질산 수용액은 70%수용액인 것을 특징으로 하는 다공성 금 박막 제조 방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 질산 수용액은 70%질산 수용액 100부피비에 대하여 물 1 내지 300부피비를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 금 박막 제조 방법.

청구항 9

청구항 7 내지 청구항 8에 있어서, 상기 질산 수용액의 온도는 20 내지 80℃인 것을 특징으로 하는 다공성 금 박막 제조 방법.

청구항 10

청구항 7 내지 청구항 8에 있어서, 상기 부식 시간은 1 내지 48시간인 것을 특징으로 하는 다공성 금 박막 제조 방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서, 상기 분리 추출 단계에서는 부식 중 분리된 박막을 추출한 후, 에탈올로 세정하는 것을 특징으로 하는 다공성 금 박막 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 다공성 금 박막 제조 방법에 관한 것으로 더욱 상세하게는 다공성 정도의 조절이 용이한 다공성 금 박막 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 다공성 금은 높은 비표면적, 화학적 안정성, 생물학적 적합성 등의 특성에 의하여 촉매, 센서, 액추에이터 등의 주요 요소로 활용되고 있다.

[0003] 예를 들면, 공개특허 제2014-0000839호에는 마이크로 패터닝된 다공성 금전극을 사용하는 C D 4 4 검출용 바이오센서의 구성이 개시되어 있어, 바이오센서에서의 다공성 금전극의 활용성을 제시하고 있다.

[0004] 특히 상기 특허의 바이오 센서는 기준 전극, 작업 전극, 및 상대 전극을 포함하고, 상기 작업 전극은 마이크로 패터닝된 다공성 금(Au)전극의 표면에 히알루론산을 부착한 것을 특징으로 하는 것으로 작업 전극에 다공성 금전극의 활용하여 높은 검출 결과를 개시하고 있다.

[0005] 그러나 상기 다공성 금전극은 전기화학적 방법으로 표면을 개질하여 다공성 구조를 형성한 것으로, 다양한 다공성 특성을 형성하는 것에 한계가 있으며, 또한 표면에만 다공성 구조가 형성되는 단점이 있다.

[0006] 한편, 공개특허 제2014-0018539호에는 금전극을 전처리하여 준비하는 단계; 전처리된 금 전극을 옥살산 전해질 용액에 침지하는 단계; 금 전극을 옥살산 전해질 용액에서 양극산화시키는 단계; 및 양극산화반응을 통해 얻어진 나노다공성 금전극(NPBG)을 세척하는 단계;를 포함하는 나노다공성 금전극의 제조방법이 개시되어 있다.

[0007] 상기 방법은 전해질 용액 내에서 금전극을 침지한 후 양극산화에 의하여 금전극의 표면에 다공성 구조를 형성하는 구성으로, 글루코오스 검출을 위한 전극으로 효율성을 나타내는 장점은 있다. 반면에 전극의 다공성 구조를 양극산화반응을 통하여 생성하므로, 다양한 다공성 구조 형성이 어려우며, 다공성 구조가 전극의 표면에서 일정 깊이 이내에서만 형성되는 단점이 있다.

[0008] 따라서, 다공성 금전극의 높은 활용을 위해서는 종래 전극판 형태 이외에 박막 형태이면서 다공성 구조가 전체

영역으로 형성되고, 추가적으로 다공성 정도의 조절이 용이한 새로운 방식의 제조 방법이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 단점을 극복하기 위하여 안출된 것으로, 다공성 특성의 조절이 용이한 다공성 금 박막 제조 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은, 금 박막에 다공성 구조를 형성하는 다공성 금 박막 제조 방법에 있어서, 기판 상단에 접합층을 형성하는 접합층 형성 단계; 상기 접합층 상단에 금은 합금의 박막을 형성하는 박막 형성 단계; 상기 단계에서 형성된 금은 합금 박막의 균질화를 위하여 풀림 처리하는 균질화 단계; 상기 금은 합금 박막을 포함하는 기판을 질산 수용액에 투입하여 은성분을 부식시켜 다공성 다공성 구조를 상기 박막에 형성하는 다공성 구조 형성 단계; 및 상기 박막을 질산 수용액에서 추출하는 분리 추출단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 바람직하게는, 상기 접합층의 재질은 Cr 또는 Ti이며, 상기 접합층의 두께는 5 내지 10nm인 것을 특징으로 한다.

[0012] 더욱 바람직하게는, 상기 접합층은 상온 진공 상태에서 스퍼터링 방법으로 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0013] 바람직하게는, 상기 박막 형성단계에서 상기 금은 박막은 공동 스퍼터링 방법에 의하여 수행되며, 소스는 금 및 은이며, 상기 공동 스퍼터링의 공정 조건을 조절하여 박막의 금은합금의 성분을 조절하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 더욱 바람직하게는, 상기 금은 합금의 성분이 Au_xAg_{100-x} 로 표현되는 경우, 상기 x는 20 내지 50이며, 두께는 500 nm 내지 5 μ m인 것을 특징으로 한다.

[0015] 바람직하게는, 상기 균질화 처리 단계에서 풀림은 300 내지 400℃에서 1 내지 3시간 수행되는 것을 특징으로 한다.

[0016] 바람직하게는, 상기 다공성 구조 형성 단계에서 질산 수용액은 70%수용액인 것을 특징으로 한다.

[0017] 더욱 바람직하게는, 상기 질산 수용액은 70%질산 수용액 100부피비에 대하여 물 1 내지 300부피비를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 바람직하게는, 상기 질산 수용액의 온도는 20 내지 80℃인 것을 특징으로 한다.

[0019] 바람직하게는, 상기 부식 시간은 1 내지 48시간인 것을 특징으로 한다.

[0020] 바람직하게는, 상기 분리 추출 단계에서는 부식 중 분리된 박막을 추출한 후, 에탈올로 세정하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 다공성 금 박막 제조 방법은 스퍼터링 방식에 의하여 다공성 금 박막에 다공성 구조를 형성하는 것으로, 금과 은의 비율을 조절하는 것만으로 다공성의 정도를 조절할 수 있는 효과가 있으며, 또한 박막 전체 부피에 대하여 다공성 구조를 형성할 수 있으므로, 종래 표면 개질에 의하여 다공성 구조를 형성하는 방법에 비하여 높은 비표면적을 얻을 수 있는 효과가 있으며, 상기와 같은 특성을 이용하면, 다양한 분야에 전극 등의 용도로 활용할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명에 따른 다공성 금 박막 제조 방법의 절차도이며,

도 2는 도 1에 도시된 접합층 형성 단계의 모식도이며,

도 3은 도 1에 도시된 박막 형성 단계의 모식도이며,

도 4는 도 1에 도시된 다공성 구조 형성 단계의 모식도이며,

도 5는 실시예 1 내지 12에 의하여 생성된 박막의 SEM사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부한 도면을 참조하여 구체적으로 설명한다.

[0024] 본 발명에 따른 다공성 금 박막 제조 방법은 도 1에 도시된 바와 같이, 집합층 형성 단계(S1), 박막 형성 단계(S2), 균질화 단계(S3), 다공성 구조 형성 단계(S4) 및 분리 추출 단계(S5)를 포함하여 구성된다.

[0025] 이하 각 단계에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0026] 집합층 형성 단계(S1)

[0027] 집합층 형성 단계(S1)는 도 2에 도시된 바와 같이 기판(1) 상단에 스퍼터링 방식에 집합층(2)을 형성하는 단계이다.

[0028] 그리고 스퍼터링은 2×10^{-7} torr이하의 고진공의 상온에서 수행되며, 상기 집합층(2)의 두께는 5 내지 10nm로 형성하며, 집합층(2)의 재질은 Cr 또는 Ti이다. 상기 집합층(2)은 후술하는 금박막이 부착된 후 지지하는 역할을 하는 것으로, 상기 두께가 5nm미만인 경우에는 지지력이 약화될 우려가 있고, 10nm를 초과하는 경우 공정적으로 불리하다.

[0029] 한편, 상기 기판(1)은 실리콘 재질이 바람직하나, 필요한 경우 유리 또는 폴리머 재질로도 구성할 수 있다.

[0030] 박막 형성 단계(S2)

[0031] 박막 형성 단계(S2)는 도 3에 도시된 바와 같이, 상기 집합층(2) 상단에 금은 박막(3)을 형성하는 단계로 공동 스퍼터링(co-sputtering) 방식으로 상기 금은 박막(3)을 형성한다.

[0032] 공동 스퍼터링에서 타겟 물질은 Au 및 Ag를 사용하며, 상기 박막(3)이 Au_xAg_{100-x} 성분의 합금이 되도록 공동 스퍼터링 조건을 조절한다.

[0033] 이때 Au는 기저를 형성하고, Ag는 다공성 부분을 형성하므로, Ag의 원자비인 x가 높은 경우에는 다공성 부분이 많은 체적을 차지하므로, 상기 x를 조절하면 다공성 특성을 조절할 수 있다. 이때 x는 Au의 원자비를 의미하며, 편의상 전체 100을 기준으로 하였으며, 이때 Ag의 원자비는 $100-x$ 가 된다.

[0034] 상기 x가 20미만인 경우에는 기저가 약해 박막(3) 자체의 강도에 문제가 있으며, 50을 초과하는 경우 다공성 특성이 약화될 수 있으므로, 범위는 20 내지 50이 바람직하다.

[0035] 또한 상기 박막(3)의 두께는 500nm 내지 $5\mu m$ 가 바람직하다. 상기 두께가 500nm미만인 경우에는 박막(3)이 얇아 실제 제품 적용에 어려운 단점이 있으며, $5\mu m$ 를 초과하는 경우 공정적으로 높은 스퍼터링 시간이 소요되고 또한 제조 비용이 증가하는 단점이 있다.

[0036] 균질화 단계(S3)

[0037] 상기 균질화 단계(S3)는 형성된 금은 박막(3)의 균질화를 위하여 일정 온도에서 일정 시간 풀림(annealing) 처리하는 단계이다.

[0038] 상기 균질화 단계(S3)에서 유지 온도는 300 내지 $400^{\circ}C$ 이며, 시간은 1시간 내지 3시간이 바람직하다. 이때 온도가 $300^{\circ}C$ 미만인 경우에는 균질화 진행 속도가 느려 부적절하고, $400^{\circ}C$ 를 초과하는 경우 박막(3) 표면의 탈리 또는 균열이 발생할 가능성이 높다.

[0039] 또한 1시간 미만인 경우에는 역시 균질화가 완전히 진행되지 못하는 단점이 있고, 3시간을 초과하는 경우에는 공정적으로 불리하다.

[0040] **다공성 구조 형성 단계(S4)**

[0041] 다공성 구조 형성 단계(S4)는 균질화 단계(S3)를 통하여 균질화된 금은 박막(3)에 다공성 구조를 형성하기 위한 단계로 도 4에 도시된 바와 같이 질산수용액에 상기 기관(1)을 담가 금은 박막(3) 중 은성분을 부식시켜 은성분이 차지하는 공간에 다공성 공간을 형성하는 공정이다.

[0042] 이때 상기 질산수용액은 70%수용액을 기본으로 사용하며, 필요한 경우 물을 70%질산 수용액 100부피부에 대하여 1 내지 300부피부까지 추가하여 사용할 수 있다.

[0043] 이때 혼합된 물이 300부피부를 초과하는 경우에는 다공성 구조의 형성 속도가 느려 부적절하며, 1부피부 미만인 경우에는 수용액의 변화가 미미하다.

[0044] 그리고 수용액의 온도는 20℃ 내지 80℃가 바람직하다. 상기 온도가 20℃미만인 경우 다공성 구조의 형성 속도가 느리고, 80℃를 초과하는 경우 급격한 부식으로 인하여 다공성 구조의 특성이 나빠지는 단점이 있다.

[0045] 또한 상기 부식 시간은 1시간 내지 48시간이 적절하며, 상기 부식 시간이 1시간 미만인 경우에는 다공성 형성이 완료되지 못하는 부분이 발생하며, 48시간을 초과하는 경우에는 다공성 구조 형성이 완료되어 더 진행되지 않아 긍정적인 측면에서 부적절하다.

[0046] 상기 공정 완료 후에는 상기 박막(3)의 성분은 금만 존재하고, 또한 상기 박막(3)과 접합층(2)과는 계면 분리되어 상기 다공성 구조가 형성된 박막(3)은 상기 기관(1)과는 별도로 배출 가능하다.

[0047] **분리 추출 단계(S5)**

[0048] 상기 다공성 구조 형성 단계(S4) 이후에 상기 박막(3)은 상기 기관(1)과 분리되어 수용액 내부에 위치하므로, 상기 박막(3)을 별도로 추출한 후, 에탄올 등을 통하여 세정한 후 전체 다공성 금 박막의 제조를 완료한다.

[0049] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 더욱 자세히 설명한다.

[0050] **실시예 1**

[0051] 실리콘(1) 기관 위에 Cr성분의 접합층(3)을 10nm 두께로 형성한 후, Au30Ag70합금의 박막(3)을 2μm두께로 형성하였다. 그리고 360℃에서 1시간 균질화한 후, 부식조건을 70%질산 수용액에서 20℃으로 하여 48시간 진행시켰다.

[0052] **실시예 2**

[0053] 부식조건을 70%질산 수용액 100부피부에 50부피부의 물을 추가하여 20℃에서 48시간 진행시킨 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[0054] **실시예 3**

[0055] 부식조건을 70%질산 수용액 100부피부에 100부피부의 물을 추가하여 20℃에서 48시간 진행시킨 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[0056] **실시예 4**

[0057] 부식조건을 70%질산 수용액 100부피부에 300부피부의 물을 추가하여 20℃에서 48시간 진행시킨 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.

[0058] **실시예 5**

- [0059] 부식조건을 70%질산 수용액에서 50℃로 6시간 진행시킨 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.
- [0060] **실시예 6**
- [0061] 부식조건을 70%질산 수용액 100부피부에 50부피부의 물을 추가하여 50℃로 6시간 진행시킨 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.
- [0062] **실시예 7**
- [0063] 부식조건을 70%질산 수용액 100부피부에 100부피부의 물을 추가하여 50℃로 6시간 진행시킨 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.
- [0064] **실시예 8**
- [0065] 부식조건을 70%질산 수용액 100부피부에 300부피부의 물을 추가하여 50℃로 6시간 진행시킨 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.
- [0066] **실시예 9**
- [0067] 부식조건을 70%질산 수용액에서 80℃로 3시간 진행시킨 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.
- [0068] **실시예 10**
- [0069] 부식조건을 70%질산 수용액 100부피부에 50부피부의 물을 추가하여 80℃로 3시간 진행시킨 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.
- [0070] **실시예 11**
- [0071] 부식조건을 70%질산 수용액 100부피부에 100부피부의 물을 추가하여 80℃로 3시간 진행시킨 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.
- [0072] **실시예 12**
- [0073] 부식조건을 70%질산 수용액 100부피부에 300부피부의 물을 추가하여 80℃로 3시간 진행시킨 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하다.
- [0074] **시험예(조직 검사)**
- [0075] 도 5에는 상기 실시예 1 내지 12의 SEM사진이 도시되어 있다. 상기 도 5에서 20℃에 좌측부터 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3 및 실시예 4 사진이며, 50℃에서는 좌측부터, 실시예 5, 실시예 6, 실시예 7 및 실시예 8 사진이며, 80℃에서는 좌측부터 실시예 9, 실시예 10, 실시예 11 및 실시예 12의 사진들이다.
- [0076] 상기 도 5를 통하여 질산수용액의 농도가 높을 수록 미세한 다공질이 형성되는 것을 확인할 수 있으며, 또한 동일한 수용액 농도에서 온도가 높을 수록 비교적 큰 다공질이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0077] 따라서 본 발명에 따른 다공성 금 박막 제조 방법 질산 수용액의 농도와 수용액의 온도를 조절하는 경우 다양한 특성의 다공성 조직을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었으며, 또한 박막 전체 영역에 걸쳐서 다공성 구조가 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

[0078]

이상에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예에 대하여 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 이러한 실시예에 한정되지 않으며, 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 실시할 수 있는 다양한 형태의 실시예들을 모두 포함한다.

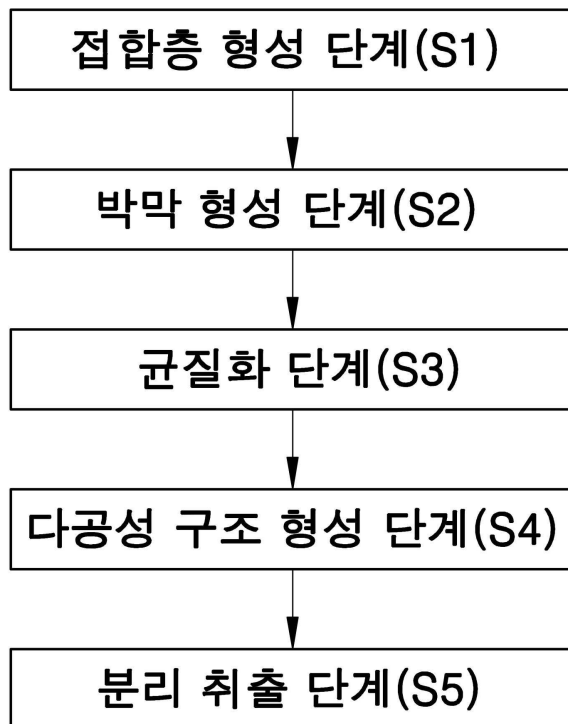
부호의 설명

[0079]

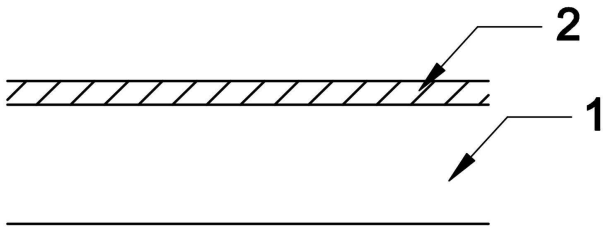
- | | |
|---------------|------------------|
| 1: 기판 | 2: 접합층 |
| 3: 박막 | |
| S1: 접합층 형성 단계 | S2: 박막 형성 단계 |
| S3: 균질화 단계 | S4: 다공성 구조 형성 단계 |
| S5: 분리 추출 단계 | |

도면

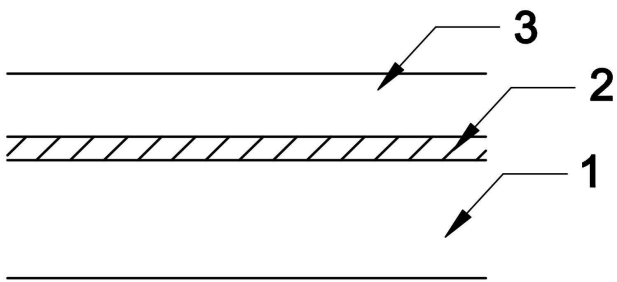
도면1



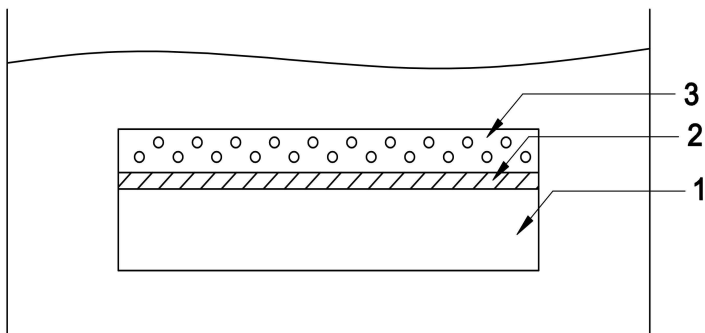
도면2



도면3



도면4



도면5

