

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0084744
(43) 공개일자 2025년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 18/12 (2006.01) B82Y 40/00 (2017.01)
(52) CPC특허분류
C23C 18/1216 (2013.01)
C23C 18/1291 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0173760
(22) 출원일자 2023년12월04일
심사청구일자 2023년12월04일

(71) 출원인
계명대학교 산학협력단
대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교
산학협력관 201호(신당동)
(72) 발명자
조신희
대구광역시 달성군 다사읍 서재로12길 38 (에코폴
리스 동화 아이위시)
성동현
대구광역시 달서구 용산로 259, 204동 402호 (용
산동, 용산파크타운)
(74) 대리인
특허법인지담

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 FITO 제조방법 및 이를 이용한 FITO증착방법

(57) 요약

본 발명은 FITO 제조방법 및 이를 이용한 FITO증착방법에 관한 것으로, 상기 FITO 제조방법은 극성 용액을 준비하는 단계; 및 상기 극성 용액 위에 FITO (F,Sn:In2O3, Fluorine Indium Tin Oxide)를 주입하여 상분리를 통해 자기조립하는 단계; 를 포함하여 이루어지고, 이에 의해 단일층의 FITO를 증착할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류
B82Y 40/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

극성 용액을 준비하는 단계; 및

상기 극성 용액 위에 FITO (F,Sn:In₂O₃, Fluorine Indium Tin Oxide)를 주입하여 상분리를 통해 자기조립하는 단계;

를 포함하는 FITO 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 자기조립하는 단계에서,

극성 용액 위에서 산화 인듐(In₂O₃)과 산화 주석(SnO₂)이 상분리가 이루어지면서 자기조립되는 것을 특징으로 하는 FITO 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 자기조립을 준비하는 단계는,

상분리가 가능하도록 하는 극성용매 또는 유기용매를 첨가함으로써 FITO 용액의 농도를 조절하는 것을 특징으로 하는 FITO 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 극성 용액은 DMF(dimethylformamide) 또는 물인 것을 특징으로 하는 FITO 제조방법.

청구항 5

청구항 3에 있어서,

상기 유기용매는 헥세인(hexane)인 것을 특징으로 하는 FITO 제조방법.

청구항 6

용기 내부에 기판을 준비하는 단계;

상기 기판이 극성 용액에 침지되도록 하는 단계;

상기 극성 용액 위에 FITO (F,Sn:In₂O₃, Fluorine Indium Tin Oxide)를 주입하는 단계; 및

열처리를 이용하여 상기 극성 용액을 제거하는 단계;

를 포함하는 FITO 증착방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 극성 용액은 DMF(dimethylformamide) 또는 물인 것을 특징으로 하는 FITO 증착방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 극성 용액을 제거하는 단계는,

상기 기판을 100~200℃에서 20~60분 동안 가열하는 단계인 것을 특징으로 하는 FITO 증착방법.

청구항 9

청구항 6에 있어서,

상기 FITO를 주입하는 단계는,

상분리가 가능하도록 하는 극성용매 또는 유기용매에 의해 FITO 농도를 조절하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 FITO 증착방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 유기용매는 헥세인(hexane)인 것을 특징으로 하는 FITO 증착방법.

청구항 11

청구항 6 내지 10 중 어느 하나의 방법에 의해 단층으로 FITO가 증착되는 기판.

청구항 12

청구항 1 내지 5 중 어느 하나의 방법에 의해 제조되는 FITO.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 FITO 제조방법 및 이를 이용한 FITO증착방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 상분리를 통하여 자기조립시킴으로써 단일층으로 형성되는 FITO 제조방법 및 이를 이용한 FITO증착방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

종래 증착 기술은 드롭 캐스팅(drop casting)과 스핀코팅(spin coating)이 대표적이었다. 드롭 캐스팅의 경우 용액을 평평한 표면에 떨어트린 다음 열처리를 통해 증발시키며 막을 형성하는 방법으로 간단한 사용법이지만

막의 두께가 두껍고 균일하지 않아 균일한 단층막을 증착하는데 적합하지 않았다.

[0004] 그리고, 스핀코팅은 유체를 기판 위에 올려놓고 고속으로 회전시키면서 원심력에 의해 유체를 넓게 펼치는 방식으로 균일한 두께의 다층(multi-layer)코팅 막을 제작할 수 있다. 기존에 사용하던 스핀코팅 방법은 FITO 나노 크리스탈을 15nmX15nm크기로 증착이 가능하지만 단층(Monolayer)으로 증착하지 못하고 규칙적인 배열을 얻기도 힘들었다. 이에 따라 15nm 크기의 나노크리스탈을 규칙적인 배열의 단층으로 증착하지 못하였다. FITO가 여러 층으로 증착됨에 따라 단층보다 두꺼운 두께와 균일하지 못한 흡광을 갖게 되고 FITO를 제조하는데 필요한 재료의 낭비도 발생하였다. 또한, 스핀코팅 기법을 이용할 경우 회전 원심력으로 여분의 도포액을 피도물 밖으로 날리기 때문에 실제로 막이 되는 용액량이 적어 용액양보다 적어 재료의 손실이 발생하며, 원심력에 의해 무게중심을 맞추기 힘들기에 가벼운 물체만 코팅이 가능하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10- 0860506호(2008.09.22.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 문제 및 다른 문제를 해결하는 것을 목적으로 한다. 또 다른 목적은 FITO 제조방법 및 이를 이용한 FITO증착방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 또는 다른 목적을 달성하기 위해 본 발명의 일 측면에 따르면, 극성 용액을 준비하는 단계; 및 상기 극성 용액 위에 FITO (F,Sn:In2O3, Fluorine Indium Tin Oxide)를 주입하여 상분리를 통해 자기조립하는 단계; 를 포함하는 FITO 제조방법이 제공될 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 자기조립하는 단계에서, 극성 용액 위에서 산화 인듐(In2O3)과 산화 주석(SnO2)이 상분리가 이루어지면서 자기조립되는 것을 특징으로 한다.

[0011] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 자기조립을 준비하는 단계는, 상분리가 가능하도록 하는 극성용매 또는 유기 용매를 첨가함으로써 FITO 용액의 농도를 조절하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 극성 용액은 DMF(dimethylformamide) 또는 물일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 유기용매는 헥세인(hexane)일 수 있다.

[0014] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 용기 내부에 기판을 준비하는 단계; 상기 기판이 극성 용액에 침지되도록 하는 단계; 상기 극성 용액 위에 FITO (F,Sn:In2O3, Fluorine Indium Tin Oxide)를 주입하는 단계; 및 열처리를 이용하여 상기 극성 용액을 제거하는 단계; 를 포함하는 FITO 증착방법이 제공될 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 극성 용액을 제거하는 단계는, 상기 기판을 100~200℃에서 20~60분 동안 가열하는 단계일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 FITO를 주입하는 단계는, 상분리가 가능하도록 하는 극성용매 또는 유기용매에 의해 FITO 농도를 조절하는 단계를 포함할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 방법 중 어느 하나의 방법에 의해 단층으로 FITO가 증착되는 기판이 제공될 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 FITO 제조방법 중 어느 하나의 방법에 의해 제조되는 FITO가 제공될 수 있다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 따른 FITO 제조방법 및 이를 이용한 FITO증착방법에 대해 설명하면 다음과 같다.
- [0021] 본 발명의 실시예들 중 적어도 하나에 의하면, FITO를 규칙적인 배열의 단층으로 자기조립함으로써 미세 패턴링과 정보 저장장치에 이용할 수 있는 장점이 있다.
- [0022] 본 발명의 실시예들 중 적어도 하나에 의하면, DMF (dimethylformamide)와 같은 극성용액 위에서 자기조립하면서 상분리를 함으로써 기판이 산화 인듐(In₂O₃) 및 산화 주석(SnO₂)과 반응하는 것을 방지하기 때문에 균일한 단층 FITO 나노크리스탈을 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0023] 본 발명의 실시예들 중 적어도 하나에 의하면, 상분리(phase separation)을 통해 산화 인듐(In₂O₃)과 산화 주석(SnO₂)이 상층의 외부 공기와 아래 기판과의 접촉을 방지함으로써 부반응이 일어날 가능성을 제거하고 자기조립을 더 정밀하게 실시할 수 있는 장점이 있다.
- [0024] 본 발명의 실시예들 중 적어도 하나에 의하면, 증착하는 과정에서 FITO 용액의 손실을 최소화할 수 있는 장점이 있다.
- [0025] 본 발명의 적용 가능성의 추가적인 범위는 이하의 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다. 그러나 본 발명의 사상 및 범위 내에서 다양한 변경 및 수정은 당업자에게 명확하게 이해될 수 있으므로, 상세한 설명 및 본 발명의 바람직한 실시예와 같은 특정 실시예는 단지 예시로 주어진 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예와 관련된 FITO 제조공정을 나타내는 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예와 관련된 FITO 증착공정을 나타내는 순서도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예와 관련된 FITO 증착공정의 모식도이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예와 관련된 단일층으로 형성된 FITO의 TEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 명세서에 개시된 실시예를 상세히 설명하되, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 유사한 구성요소에는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 이하의 설명에서 사용되는 구성요소에 대한 접미사 "부"는 명세서 작성의 용이함만이 고려되어 부여되거나 혼용되는 것으로서, 그 자체로 서로 구별되는 의미 또는 역할을 갖는 것은 아니다. 또한, 본 명세서에 개시된 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 명세서에 개시된 실시예의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다. 또한, 첨부된 도면은 본 명세서에 개시된 실시예를 쉽게 이해할 수 있도록 하기 위한 것일 뿐, 첨부된 도면에 의해 본 명세서에 개시된 기술적 사상이 제한되지 않으며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0029] 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0030] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0031] 본 출원에서, "포함한다" 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.
- [0033] 본 발명의 일 실시예는 자기조립(self-assembly) 방식을 이용하여 FITO (F,Sn:In₂O₃, Fluorine Indium Tin

Oxide) 나노크리스탈 나노큐브를 단층으로 제조하는 방법 및 이를 활용한 FITO 단일 적층방법에 관한 것이다. 상기 자기조립은 무질서하게 존재하던 구성 물질들이 외부의 개입없이 구성 요소 간의 상호작용에 의해 자발적으로 패턴이나 고차원 구조를 형성하는 과정으로 본 발명의 일 실시예에서는 단량체(monomer) 사이에 존재하는 반데르발스 상호작용을 이용한다. 이때, 반데르발스(van der Waals) 힘은 공유결합이나 이온의 전기적 상호작용이 아닌 분자간, 혹은 한 분자 내의 부분 간의 인력이나 척력을 의미한다. 또한, 본 발명의 일 실시예에서 사용되는 '자기조립'이란 용어는 비공유결합 예를 들면, 수소결합, 이온결합, 반데르발스 결합, 소수성 결합, 정전기적 결합 등에 의해 유도되어 지지체에 조립되는 것을 포괄하는 개념이다. 반데르발스 인력과 같은 물리적인 2차 결합에 의해 ITO를 구성하는 산화 인듐(In₂O₃)과 산화 주석(SnO₂)이 일정한 구조를 형성하게 된다. 나아가, 본 발명의 일 실시예에서는 상분리(phase separation)을 통해 산화 인듐(In₂O₃)과 산화 주석(SnO₂)이 공기 및 기판과 접촉하지 않은 상태에서 이루어져 부반응이 일어날 가능성을 제거하였고 자기조립을 더 정밀하게 이루어지도록 하였다.

[0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예와 관련된 FITO 제조공정을 나타내는 순서도인데, 이하에서는 도 1을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 FITO 제조방법에 대하여 설명하기로 한다.

[0036] 먼저, 본 발명의 일 실시예에 따른 FITO 제조방법은 극성 용액을 준비하는 단계(S110)와, 상기 극성 용액 위에 FITO (F,Sn:In₂O₃, Fluorine Indium Tin Oxide)를 주입하여 상분리를 통해 자기조립하는 단계(S120)를 포함하여 이루어진다. 즉, 용기를 준비하고 상기 용기에 극성 용액을 부은 다음 상기 극성 용액 위에 FITO를 주입한다.

[0037] 이때, 상기 극성 용액으로 DMF(dimethylformamide) 또는 물을 사용한다. 즉, 상기 FITO가 극성 용액에 침지되면 상기 자기조립하는 단계(S120)에서 일정 시간이 경과하면 극성 용액 위에서 산화 인듐(In₂O₃)과 산화 주석(SnO₂)이 상분리가 이루어지면서 자기조립된다. 이러한 경우에는 외부의 공기와 접촉하지 않은 상태에서 단일층의 FITO가 형성될 수 있다.

[0038] 한편, 보다 자기조립이 원활하게 이루어지도록 하기 위해서 본 발명의 일 실시예에서는 상분리가 가능하도록 하는 극성용매 또는 유기용매를 첨가함으로써 FITO의 농도를 조절할 수도 있다. 예를 들면, 유기용매로 헥세인(hexane)을 사용할 수 있는데, 상기 FITO의 아랫부분은 상기 극성 용액에 의해 외부와 차단되고 상기 헥세인이 FITO에 희석 혼합되면서 FITO의 상부에 있는 외부의 공기를 차단하는 역할을 하게 된다. 다만, 헥세인에 한정되는 것은 아니고, 상기 극성 용액과 혼합되지 않으면서 상분리가 가능하도록 하는 극성용매 또는 유기용매이면 충분하다.

[0039] 이와 같은 공정에 의해 단일입자층 구조를 갖는 FITO 를 제조할 수 있다.

[0041] 또한, 도 2는 본 발명의 일 실시예와 관련된 FITO 증착공정을 나타내는 순서도이며, 도 3은 본 발명의 일 실시예와 관련된 FITO 증착공정의 모식도이다. 본 발명의 일 실시예에서는 상기 FITO 단층 제조방법을 활용하여 기판에 증착할 수도 있는데, 이하에서는 도 2 및 도 3을 참조하여 FITO 증착방법에 대하여 설명하기로 한다.

[0042] 상기 FITO 증착방법은 실리콘 웨이퍼와 같은 기판에 단일층의 FITO를 증착하는 방법에 대한 것이다. 상기 FITO 증착방법은 용기 내부에 기판을 준비(S210)하는 단계와, 상기 기판이 극성 용액에 침지(S220)되도록 하는 단계와, 상기 극성 용액 위에 FITO (F,Sn:In₂O₃, Fluorine Indium Tin Oxide)를 주입(S230)하는 단계와, 열처리를 이용하여 상기 극성 용액을 제거(S250)하는 단계를 포함하여 이루어진다. 이때의 FITO 증착방법은 위에서 설명한 FITO 제조방법에서와 동일하게 상기 극성 용액은 DMF(dimethylformamide) 또는 물을 사용한다. 그리고, 상기 FITO를 주입하는 단계에서 상분리가 보다 잘 이루어지도록 하기 위해 상분리가 가능하도록 하는 극성용매 또는 유기용매를 FITO에 첨가(S240)함으로써 FITO의 농도를 조절하는 단계를 포함한다. 상기 유기용매로는 헥세인(hexane)을 사용하였으며, 상기 FITO의 아랫부분은 상기 극성 용액에 의해 외부와 차단되고 상기 헥세인이 FITO에 희석 혼합되면서 FITO의 상부에 있는 외부의 공기를 차단하는 역할을 하게 된다. 상기 헥세인을 상기 FITO에 혼합함으로써 보다 더 외부의 공기와 단절되도록 하였다. 다만, 헥세인에 한정되는 것은 아니고, 상기 극성 용액과 혼합되지 않으면서 상분리가 가능하도록 하는 극성용매 또는 유기용매이면 충분하다.

[0043] 또한, 상기 극성 용액을 제거하는 단계에서는 상기 기판을 100~200℃에서 20~60분 동안 가열함으로써 유기불순물을 제거하도록 하였다. 이러한 열처리 공정은 오븐에서 실시하였다.

[0044] 이러한 방식으로 상기 기판, 일례로 실리콘 웨이퍼에 FITO의 단일입자층을 증착할 수 있다.

[0046] 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따른 기판에 FITO를 증착하는 방법을 도 2 및 도 3을 참조하여 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0047] **자기조립 단계**

[0048] 1mg/ml로 희석한 FITO 용액을 100 μ l 계량하고, 이를 직경 4cm, 깊이 2 cm의 테플론으로 만든 용기(10)에 붓는다. 상기 용기(10)보다 높지 않은 테플론 베이스(20)를 테플론 용기(20) 중앙에 놓는다. 1cm x 1cm 크기의 실리콘 웨이퍼(30)를 테플론 베이스(20) 위에 놓는다. DMF 용액(40)을 테플론 베이스(20)보다 약간 높게 채운다. 공기 난기류를 줄이기 위해 유리 현미경 슬라이드(50)로 테플론 용기 상단을 덮는다. 1mg/ml FITO 용액(60)을 원하는 양만큼 주입하고 유리판 사이의 공간을 통해 마이크로피펫을 사용하여 DMF 용액(40) 표면에 침전시킨다. 증발 속도를 늦추기 위해 테플론 용기(10)를 덮은 채 나노 결정이 자기조립될 때까지 1분 내지 2분 동안 기다린다. 자기조립 후 DMF 용액(40)을 제거한다. 20초 정도 기다리면 자기조립되지만, 자기조립이 이루어졌는지 여부는 TEM으로 확인할 수 있다. 자기조립하는데는 1~2분 정도면 충분하다.

[0049] **열처리(불순물 제거) 단계**

[0050] 상기 자기 조립된 FITO 단층이 증착된 실리콘 웨이퍼(30)를 상온(약 25℃)의 대기 중에 약 하루 동안 방치한다. FITO가 증착된 웨이퍼는 과도한 유기 불순물을 제거하기 위해 오븐을 이용하여 100~200℃로 30분간 가열한다.

[0051] 도 4는 본 발명의 일 실시예와 관련된 단일층으로 형성된 FITO의 TEM 사진인데, 도 4는 위와 같은 과정으로 얻어진 것으로 DMF와 같은 극성 용액을 이용하여 산화 인듐(In2O3)과 산화 주석(SnO2)이 기판(30)과 접촉하여 반응하지 않고 DMF와 같은 극성 용액 위에서 상분리가 되어 자기조립을 함으로써 단층의 FITO가 적층될 수 있다.

[0052] 상기의 상세한 설명은 모든 면에서 제한적으로 해석되어서는 아니되고 예시적인 것으로 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 첨부된 청구항의 합리적 해석에 의해 결정되어야 하고, 본 발명의 등가적 범위 내에서의 모든 변경은 본 발명의 범위에 포함된다.

도면

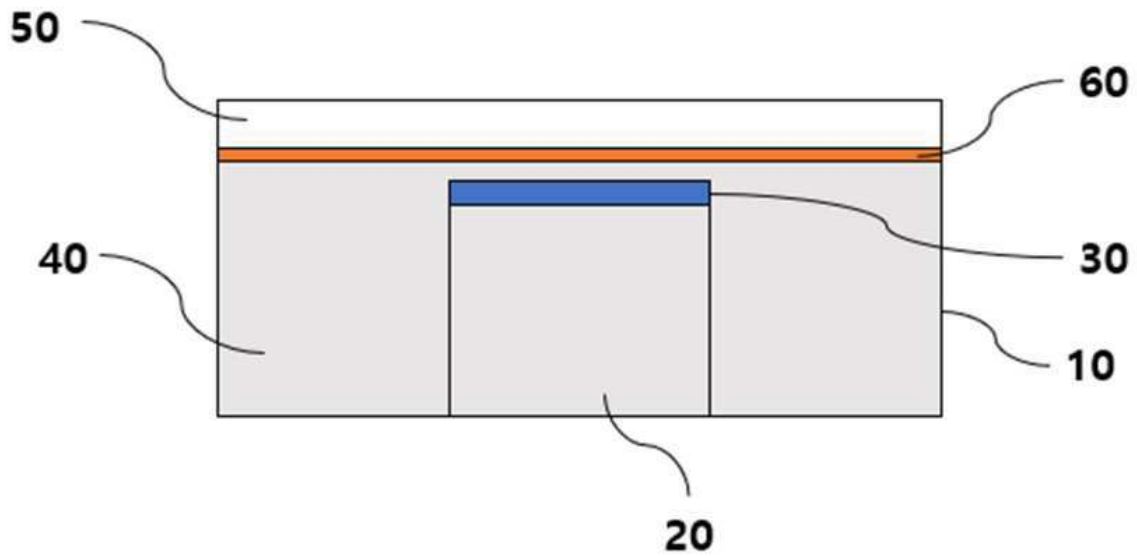
도면1



도면2



도면3



도면4

