

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. G02F 1/136 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년08월17일 10-0613405 2006년08월09일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2004-0024733	(65) 공개번호	10-2005-0099582
(22) 출원일자	2004년04월10일	(43) 공개일자	2005년10월13일

(73) 특허권자	한국과학기술연구원 서울 성북구 하월곡2동 39-1
(72) 발명자	이중기 서울특별시강남구대치3동65번지쌍용아파트8동208호 조병원 서울특별시은평구불광동217-9삼익아파트606호 우주만 서울특별시노원구중계1동3블럭주공아파트518동203호 전법주 서울특별시노원구상계6동주공아파트105동403호 오인환 서울특별시노원구중계본동신안동진아파트101-803 임태훈 서울특별시송파구문정동훼미리아파트220-603 이준상 서울특별시중구만리동2가193-1그린빌라403호 최용락 경기도안양시만안구박달2동85번지우성아파트102-103
(74) 대리인	백남훈 이학수

심사관 : 임동재

(54) 전기장 결합형 플라즈마 화학 증착법에 의한 투명한 도전성 금속 복합박막의 제조방법

요약

본 발명은 전기장 결합형 플라즈마 화학 증착법에 의한 도전성 금속 복합박막의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 상온에서 고분자 기질 표면에 전자 사이크로트론 공명 플라즈마에 의해 플라즈마 이온을 형성하고, 상기 형성된 플라즈마 이온 하단에서 유기금속화합물 전구체를 공급함과 동시에 저주파 직류 양·음전압을 인가하여 과응축된 금속이온을 형성하고, 상기 형성된 금속이온이 고분자 기질 표면에 화학 결합에 의해 증착되어 금속 복합막을 형성하는 일련의 단일 시스템을 적용하여, 접착성, 광투과율이 향상되어 플라스틱 태양전지, 액정 구동을 위한 필터 등의 여러 분야에 응용이 가능한 도전성 금속 복합박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도

도 1

색인어

전기장 결합형 플라즈마 화학 증착법, 유기금속화합물 전구체, 도전성 금속 복합박막

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 전기장 결합형 플라즈마 화학 증착 시스템의 개략적인 구성도 이다.

[도 1의 공정 시스템의 주요 부분에 대한 부호의 설명]

1 : 마이크로웨이브발생기 2 : 전자석

3 : 환원성가스 4 : 산소

5 : 동반가스 6 : 환원가스

7 : 버블러 8, 9 : 주기적 전압파형발생기

10 : 전극 11 : 로울러

12 : 분리판 13 : 고분자 기질

14 : 샤우어링

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 도전성 주석복합박막의 표면 물폴로지(morphology)를 나타낸 사진이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 도전성 주석복합박막의 조성분포를 나타낸 사진이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 도전성 산화 주석복합박막 표면 물폴로지(morphology)를 나타낸 사진이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 도전성 산화 주석복합박막의 조성분포를 나타낸 사진이다.

도 6은 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 도전성 산화 주석복합박막의 파장에 따른 광선투과율을 나타낸 사진이다.

도 7은 본 발명에 따른 실시예 3에서 제조된 도전성 산화 주석복합박막의 조성분포를 나타낸 사진이다.

도 8은 본 발명에 따른 실시예 4에서 제조된 도전성 산화 주석복합박막의 조성분포를 나타낸 사진이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전기장 결합형 플라즈마 화학 증착법에 의한 도전성 금속 복합박막의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 상온에서 고분자 기질 표면에 전자 사이크로트론 공명 플라즈마에 의해 플라즈마 이온을 형성하고, 상기 형성된 플라즈마 이온 하단에서 유기금속화합물 전구체를 공급함과 동시에 저주파 직류 양·음전압을 인가하여 과응축된 금속이온을 형성하고, 상기 형성된 금속이온이 고분자 기질 표면에 화학 결합에 의해 증착되어 금속 복합막을 형성하는 일련의 단일 시스템을 적용하여, 접착성, 광투과율이 향상되어 플라스틱 태양전지, 액정 구동을 위한 필터 등의 여러 분야에 응용이 가능한 도전성 금속 복합박막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

고분자 기질 표면에 전도성을 부여하는 방법은 저렴한 고분자 기질 사용 등의 경제성과 유연성 등의 물성적 특성 때문에 관심의 대상이 되고 있다. 최근에는 평판디스플레이의 대형화에 따라 깨지기 쉬운 유리보다는 내충격성이나 굽힘성 등이 우수한 고분자 기판을 사용한 제품의 개발이 활발히 진행되고 있다. 고분자 기판에 전도성을 부여하여 내구성이 있는 투명 또는 불투명 전도성 전극을 제조함에 있어 상온에서 금속이나 금속산화물을 증착하는 기술은 필수적이다.

특히, 투명전도막은 액정표시소자(liquid crystal display)나 일렉트로크로믹디스플레이(ECD), 유기전계발광소자(electroluminescence), 태양전지, 플라즈마 디스플레이패널(plasma display panel), 전자페이퍼, 터치패널 등의 전원인가용 공통전극이나 화소전극으로 널리 사용되고 있다. 이러한 소자로 응용하는 경우에는 점차 대면적화와 극미세 피치소자의 요구로 투명성이 뛰어나고 비저항이 낮은 저저항배선 제조방법이 집중 연구 개발되고 있다.

또한, 구부릴 수 있는 고분자 기판에 인듐산화주석(Indium-Tin Oxide, ITO)과 산화주석(SnO_2) 등 투명 전도성물질을 코팅하여 전도막을 형성하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이러한 투명전도막은 휴대용 정보단말기와 영상표시장치의 적외선방식, 정전용량방식, 저항방식 등의 터치패널 스크린, 디스플레이용 투명 전극, 표면 발열체, 열선 반사재료, 태양전지의 전극재료와 전자파차폐, 대전방지재료 등 그 응용범위가 폭넓고 이와 관련된 산업은 지속적으로 성장추세에 있다. 이러한 고분자 기질에 고품질 ITO를 코팅한 투명전도성막의 성장은 경박단소화와 대형화 및 저전력으로 고 해상도의 요구, 유연성의 영향의 구현 및 저 비용으로 인해 많은 관심의 대상이 되고 있다.

이 같은 소자에 적용되는 투명전도막으로는 예를 들면 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag) 등과 같은 전도성이 높은 금속막을 사용하며, 투명성을 확보하기 위해 금속막을 10 nm 정도로 얇게 코팅하여 사용하거나, 인듐산화주석(Indium Tin Oxide, ITO), 산화주석(SnO_2), 산화인듐(In_2O_3 , IO), 산화아연(ZnO , ZO), 인듐산화아연(IZO), 산화카드뮴(CdO), 카드뮴산화주석(CdSnO_2) 등과 같은 금속산화물이나, 산화주석(SnO_2)에 안티몬(Sb), 산화아연(ZnO)에 알루미늄(Al), 산화인듐(In_2O_3)에 주석(Sn)과 게르마늄(Ge) 등과 같이 금속산화물에 금속 도펀트가 함유된 복합금속산화물과 티타늄질화물(TiN), 티타늄탄화물(TiC), 란타늄보라이드(LaB_6)와 같은 금속 비산화물 등이 있다.

이중 금속을 10 ~ 20 nm 정도로 얇게 코팅하는 방법은 전도층이 너무 얇아 전극패터닝 공정에서 다루기 까다롭고, 투명성이 40% 이하로 낮기 때문에 전류 확산층으로 사용할 때 투명성이 낮아 전도성이 떨어지므로 투명성을 유지할 수 있는 산화물형태의 도전재료가 많이 사용되고 있다.

인듐산화주석(Indium Tin Oxide, ITO)는 금속보다 높은 경도를 지니고 우수한 투명성과 전도성의 향상, 예칭에 의한 가공이 뛰어나 일반적으로 사용되고 있으며, 투명도전막의 두께 및 비저항, 투과율은 막의 성장조건과 열처리조건에 따라 조절된다. 일반적으로 플랫패널용 투명도전막의 상용화를 위해 필요로 하는 막의 비저항은 $3.0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 이하 보다 바람직하기로는 $2.0 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 이고, 80%의 투과율, 50 ~ 400 nm 정도의 두께를 갖는 막이 바람직하다. 또한, 저항방식 터치패널용 투명도전막은 $700 \sim 10^4 \Omega/\text{sq}$ 정도가 필요하다[대한민국 공개특허 2003-0076917].

산화주석(SnO_2) 투명도전막은 내알칼리성이 좋은 특성을 가지고 있으나, 예칭하는데 어려움이 있어 사용되지 않고 있으며, 금속마스크를 사용할 경우 포토레지스트나 노광 및 예칭공정을 생략할 수 있고 샤프니스를 유지할 수 있다. 따라서 포토리소그래피 공정을 생략할 수 있을 뿐만 아니라 예칭 공정이 필요 없어 직접 SnO_2 투명전도막을 사용할 수 있다[대한민국 공개특허 1996-0012270, 대한민국 공개특허 2002-0041871].

한편, 투명도전막을 형성하는 방법에는 스프레이법과 도포법과 같은 화학적방법과 스퍼터링(sputtering)과 같은 물리기상 증착법, 전자빔증착(e-beam), 기상화학적증착, 이온플레이팅(ion-plating)방법, 스프레이(spray) 열처리, 대기압방전플라즈마, 라미네이팅, 도전성고분자를 포함한 광경화법 등이 있다.

산화물을 기질에 직접 증착시키는 전기장 스퍼터(DC sputter) 방법은 현재 양산공정에 대부분 채용하고 있으며, 얇을 경우 표면저항이 커지므로 낮은 표면저항을 갖는 막의 성막을 위해서는 두꺼운 막이 필요하다. 그러나, 막두께가 커지면 크랙(crack)의 발생과 패터닝작업에서 에칭시간 지연 등의 문제가 발생하게 된다. 또한, 고온에서 스퍼터(sputter)에 의해 형성된 ITO 막은 결정구조가 치밀해지고 결정립이 커지나 고분자 수지기판의 사용시 접착력과 열에 의한 손상으로 이 공정의 적용은 한계가 있다.

최근에는 저온에서 스퍼터(sputter)에 의해 성장시킨 후 결정화를 위하여 산소분위기 또는 산소를 함유하지 않은 환원성 분위기에서 150 °C ~ 200 °C의 온도로 열처리하여[대한민국 공개특허 2004-0000123], 치밀한 결정구조를 갖는 막의 성장으로 전자 운반기체(carrier)의 밀도를 증가시키고, 전자 이동도를 증가시켜 배선간의 전압강하를 방지하려는 비저항과 투과율을 개선하기 위한 노력이 진행되고 있다. 그러나, 유기일렉트로닉 루미네센스와 발광다이오드에 적용하거나 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 기판의 사용시 증착을 위한 기판의 온도와 열처리 온도가 120 °C로 제한되므로 보다 저온에서 투명전도막의 형성과 치밀한 구조를 갖는 ITO막의 증착에 한계가 있다.

도포소성법은 ITO 전구체나 Sn 용액을 스프레이나 코팅으로 도포한 후 400 ~ 550 °C로 소성시키는 방법과 나노사이즈의 졸입자를 코팅액에 균일하게 분산시켜 코팅, 열처리하는 방법이 있다. 이 방법은 분산조액, 도포, 건조와 같은 많은 공정단계를 거쳐야하며 졸입자의 침전으로 균일한 분산이 이루어지지 않는 문제점과 접착성이 약하여 바인더 수지가 요구되며, 일반적으로 전도성과 투명성이 떨어져 열에 약한 고분자 기질의 사용에 제한된다.

또한, ITO 전구체를 안정용제인 1,2-디메톡시에탄이나 디그라임 등에 용해시켜 유기 고분자 도전성 폴리머 또는 유기고분자 유전성 폴리머를 혼합하여 스크린 인쇄법[대한민국 공개특허 2003-0047275]이 공개되어 있다. 이는 투명도전막의 회로 조성물을 만든 후, 진공 상온에서 115 ~ 125 nm의 자외선을 조사하여 광여기 화학반응으로 ITO막을 형성하고, 대기 중이나 산소중에서 174 ~ 254 nm의 자외선단파장을 조사하여 산소라디칼화에 의한 산화로 투명도전막을 형성하는 방법이다. 이 방법은 공정이 간단하고 에칭공정을 줄여 적은 비용과 100 °C 이하의 저온공정으로 플라스틱기판의 사용이 가능한 공정이나 기판과 접착력이 약한 단점이 있다.

전자빔증착(e-beam deposition)법은 ITO와 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO)등의 산화물을 전자빔증착으로 증발시켜 투명도전막을 형성하는 방법[대한민국 특허등록 제0374894호]이 있다. 이는 100 °C 이하의 저온공정이 가능하나 ITO를 직접 진공증착하는 경우 전자빔에 의해 산소의 분해로 인하여 산소결핍현상의 발생과 고온의 산소분위기에서 열처리공정을 필요로 하며 대면적화에 따른 균일한 막의 성장이 어렵다. 이외에도 인듐산화주석(ITO), 산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO)등의 산화물을 증발시킬 수 있는 전자빔과 증발원들이 정확한 화학적 조성을 얻기 위해 이온 빔 소재(ion beam source)에 의한 이온빔보조로서 플라스틱 기판에 투명전도성 물질의 코팅을 위해 많은 연구가 시도되고 있다. 또한 상온에서 유전성있는 기판에 전기 비저항, 밀착력, 결정성 등을 향상시키기 위해 열적 증발기(thermal evaporation)로 전극물질을 증발시키고 기판에 라디오프리퀀시(RF) 바이어스를 인가[대한민국 특허등록 제0277288호]하여 투명전도막을 제조하기 위한 시도가 진행되고 있다.

스프레이 코팅법[대한민국 공개 특허 2003-0063628]은 5 ~ 5000 nm의 직경을 갖는 인듐틴옥사이드, 안티몬 틴 옥사이드(ATO), 티타늄옥사이드, 루테튬옥사이드 등의 산화물을 극성용매에 분산시켜, 도전막형성용 조성물을 만든다. 이를 스프레이 코팅하고 30 ~ 100 °C에서 건조하여 스프레이막을 형성한 다음, 막의 강도를 향상시키기 위해 100 ~ 400 °C의 온도로 소성 처리하여 투명전도막을 형성하는 기술로 플라스틱과 같은 열변형이 쉬운 기질의 사용이 제한된다.

대기압방전플라즈마 방법[대한민국 공개특허 2003-0045607, 일본특허 공개 2000-303175]은 대기압 조건에서 플라즈마 상태에 반응가스를 노출시켜 투명도전막을 형성시키며 반응성 가스로 유기금속화합물을 갖는 가스와 환원가스를 포함하고 있다. 대기압플라즈마의 사용은 대량의 전구체소모와 방전플라즈마에 의한 입자화와 같은 공정조건의 까다로움과 이로 인한 기질과의 접착력 등이 문제시되고 있다.

접착제에 의한 투명도전막의 지지 방법[대한민국 특허등록 제0397662호]은 투명성과 낮은 비저항을 갖는 막을 플라스틱 기판에 코팅하기 위해 먼저 임시로 유리기판을 사용하여 150 °C 이상의 온도조건에서 ITO막을 코팅한 후 세정단계를 거

쳐 3 ~ 20 μm 의 접착제와 스페어입자로 필요한 전극부분만을 플라스틱기판에 전사하여 광경화시키는 방법이다. 이는 복잡한 세정고정과 라미네이팅 과정에서 접착제의 균일한 두께형성 뿐만 아니라 고분자기질과의 접착성이 떨어지는 단점을 지니고 있다.

도전성고분자와 광경화형 투명도전막제조[대한민국 특허등록 제0389050호] 방법은 도전성고분자수용액과 광개시제, 아크릴계 올리고모 또는 모노모를 함유한 바인더를 에스테르계 또는 알콜계용매에 용해시켜 40 $^{\circ}\text{C}$ 에 건조시킨 후 광을 조사하여 경화시킴으로써 투명도전막을 얻을 수 있다.

이외에도, 전구물질이나 금속산화물 미립자 콜로이드를 알콜과 같은 용액을 희석시켜 스핀코팅[대한민국 공개특허 2000-0033390]하거나 딥코팅법, 인쇄법 등으로 전도성을 부여하는 방법은 경제적이며 장치가 간단하고 대면적화가 용이하나 건조공정과 400 ~ 500 $^{\circ}\text{C}$ 의 열처리를 필요로 하므로 공극의 형성과 금속산화물간의 접촉저항의 증가와 플라스틱 기판의 사용이 제한되는 문제점을 지니고 있다.

이상에서 살펴본 것과 같은 방법에 의해 형성된 투명도전막은 상용화를 위해 대부분 300 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 후속열처리공정을 필요로 한다. 그러나 유기재료로 이루어지는 컬러 필터에 도전성막을 형성시킬 경우에는 200 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 제한된다. 따라서, 고분자 기판에 휘정도가 작고 투과율이 우수한 도전막을 형성하기 위해서는 저온공정이 필요하다. 이 같은 목적으로 적용되고 있는 기존 기술로는 고분자기판에 투명성과 전도성을 유지하고 제품으로 생산되기까지 투명전극과 불투명전극이 적층되는 다양한 공정이 진행되어야 하므로 저온에서 막특성을 유지해야 하기 때문에 새로운 기술개발이 절실히 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명자들은 상기와 같은 전도성, 투과율, 균일성 및 접착력 등의 물성과 반응조건 및 공정의 단계화 등의 공정상의 한계성을 해결하기 위하여 연구 노력한 결과, 고분자 기질 표면에 높은 이온화율을 갖는 전자사이크로트론 공명플라즈마에 의해 플라즈마 이온을 형성하고, 상기 형성된 플라즈마 이온 하단에 유기금속화합물 전구체를 공급하면서 동시에 높은 양 또는 음전압을 갖는 -2 kV ~ 2 kV의 직류 전압을 인가하여 과응축된 금속이온과 산소이온을 형성하고, 상기 형성된 이온의 화학결합으로 고분자기질 표면에 증착하는 일련의 단일 시스템을 적용하게 되면, 접착력, 투과율이 우수한 도전성 금속복합박막의 제조가 가능하다는 것을 알게되어 본 발명을 완성하게 되었다.

또한, 상기 도전성 금속복합박막은 플라즈마 이온을 형성하는 반응가스의 변화와 전극에 인가되는 전압이 양전압이면 투명성 금속산화물막, 음 전압이면 불투명 금속막의 제조가 가능하며, 상기 전극소재를 변화시켜 이종의 금속이 도핑되어 있는 금속복합박막의 제조가 가능하다는 것을 알게되어 본 발명을 완성하게 되었다.

따라서, 본 발명은 전자사이크로트론 공명플라즈마와 양·음전압의(-2 kV ~ 2 kV) 전기장 바이어스를 결합한 시스템을 이용한 일련의 공정으로 투과율 및 접착력이 우수한 도전성 금속복합박막을 제조하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 전자 사이크로트론 공명 플라즈마를 이용하여 고밀도 플라즈마 이온을 형성하고, 상기 플라즈마 이온이 형성된 하단에 금속 전구체를 공급함과 동시에 저주파 직류 양·음전압을 인가하여 금속이온을 형성하며, 상기 형성된 과응축 금속이온이, 고분자 기질 표면에서 화학 결합으로 증착되어 금속 복합박막을 형성하는 도전성 금속 복합박막의 제조방법에 그 특징이 있다.

이하, 본 발명은 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 높은 이온화율을 갖는 전자사이크로트론 공명플라즈마 시스템과 금속전극과 연결된 저주파 직류 양·음전압 시스템을 결합하여 구성한 것으로, 다시 말하면 전자사이크로트론 공명플라즈마 시스템은 전자의 자장에 의한 회전 주파수와 전원으로 가해지는 마이크로웨이브 주파수가 일치할 때 발생하는 전자 사이크로트론 공명플라즈마를 이용하여 높은 에너지를 갖는 고밀도의 플라즈마 이온으로 형성한다. 상기 플라즈마 이온이 형성된 하단에 유기금속화합물 전구체의 공급함과 동시에 저주파 직류 양 또는 음전압을 인가하면 공급된 유기금속화합물 전구체에서 발생하는 금속이온이 상기 플라즈마 이온 및 유기금속화합물 전구체 중의 유기물과 충돌로 과응축되어 고분자 기질의 표면에 금속이온간의 화학적 결합으로 증착하여 도전성 금속 복합박막을 형성하게 된다.

본 발명에서 금속박막을 증착시키기 위해 사용되는 고분자 기질은 일반적인 박막 제조에 사용되는 것 이외에, 본 발명의 시스템은 상온의 조건으로 기질 표면에서의 화학 반응에 의해 진행되므로 열에 약한 고분자, 종이, 섬유, 금속과 세라믹 등의 유기·무기 등의 다양한 재질에 사용될 수 있다

상기 고밀도 플라즈마 이온 형성에 사용되는 기체가스는 예를 들면 수소 등의 환원성 가스와 산소 등의 산화성 가스를 사용할 수 있다.

또한 상기 금속 전구체는 알루미늄(Al), 구리(Cu), 철(Fe), 주석(Sn), 카드뮴(Cd), 아연(Zn) 및 인듐(In) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속이 함유된 유기금속화합물 또는 금속 산화물이 사용될 수 있으며, 전구체 화합물 또는 산화물의 형태는 당 업계에서 일반적인 것으로 본 발명에서 특별히 제한을 두지 않는다.

유기금속화합물의 예로는 인듐헥사플루오르-2,4-펜탄디오네이트(=아세틸아세토네이트), 인듐트리플루오르-2,4-펜탄디오네이트, 트리스(2,2,6,6-테트라메틸-3,5-헵탄디오네이트($C_{33}H_{57}InO_6$))인듐, 테트라이소프로폭시주석, 테트라부틸주석($In(TMHD)_3$), 인듐아세틸아세토네이트($In(AcAc)_3$), 부틸디아세톡시주석, 인듐이소프로폭시드, 디부틸주석디아세테이트 및 트리스(2,4-펜탄디오네이트)인듐 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다.

금속 산화물의 예로는 인듐산화주석(ITO), 산화주석(SnO_2), 산화인듐(In_2O_3), 산화카드뮴(CdO) 및 산화아연(ZnO) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 사용될 수 있다.

본 발명은 기체가스로 사용되는 가스의 종류와 전극에 가해지는 전압에 따라 고분자 기질 표면에 형성되는 복합막의 특성이 달라질 수 있다. 본 발명에서 목적으로 하는 복합막을 형성하기 위해서 사용되는 양·음전압은 최대전압으로 $-2\text{ kV} \sim 2\text{ kV}$ 의 범위내에서 인가되어지는 것이 바람직하며, 만일 수소의 환원성 가스와 음전압을 사용하면서 금속 전구체로 유기금속화합물을 사용하면 불투명 복합 박막이 형성되며, 산소 등의 산화성 가스를 사용하면서 0 V 또는 양전압을 가하고 금속 전구체로 금속산화물을 사용하면 투명 산화물 금속 복합박막이 형성된다.

한편, 본 발명에 따른 도전성 금속 복합막을 다음 도 1에 나타난 시스템을 이용하여 좀더 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

다음 도 1에 나타난 바와 같이, 복합박막의 시스템은 마이크로파발생기(1)와 전자석(2)으로 구성된 플라즈마 영역; 플라즈마가스(3)과 산화성가스(4)를 공급하기 위한 유입구, 운반기체(5) 및 샤워어링(14)로 구성된 반응증착영역; 버블러(7), 전극(10) 및 양·음전압 발생기(8, 9)로 구성된 전구체 공급 시스템; 고분자 기질(13)의 연속처리를 위한 롤러(11); 및 반응성 가스 확산방지를 위한 분리판(12)으로 구성된다.

좀더 자세히 설명하면 본 발명의 금속 복합막 시스템은, 전자 사이크로트론 공명 플라즈마에서 생성된 이온과 전자들이 유기금속화합물 전구체와 기상충돌반응으로 생성된 이온들을 기관주변으로 유도하고 포화상태로 만들기 위해 그리드 형태의 전극에 저주파수를 갖는 $-2\text{ kV} \sim 2\text{ kV}$ 의 직류 양·음전압을 인가할 수 있는 플라즈마 영역과; 수소와 같은 환원성가스 또는 아르곤 가스를 공급하고 투명 산화물 금속 전도막을 얻기 위해서 산소를 공급할 수 있는 반응증착영역과; 연속적으로 필름을 처리할 수 있는 롤러(roller)와; 용도에 따라 반응성가스의 확산을 방지할 수 있는 분리판이 설치되어 있다. 본 발명에 따른 시스템은 플라즈마 이온을 형성하는 기체가스의 종류에 따라 한 공정에서 고분자 기질 표면위에 불투명 금속막과 투명 산화물 금속 전도막이 모두 증착 가능하도록 구성되어 있다.

이때, 반응기내 압력은 반응기로부터 터보분자펌프와 루츠블로워, 로터리펌프가 차례로 연결된 시스템을 사용하여 기 본진공 압력을 10^{-6} Torr 유지한다.

상기한 본 발명의 시스템을 구성하는 각 영역의 구성에 대하여 보다 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

먼저, 플라즈마 영역은 2.45 GHz의 주파수, 최대 2 kW의 출력을 갖는 마이크로파 발생기(1), 전자들의 회전공명을 위해 875 가우스(Gauss)의 자기장을 발생시키는 최대 180 A 까지 높일 수 있는 전자석(2)으로 구성되어 있다. 반응증착영역은 기관으로부터 12 cm 떨어진 위치에 플라즈마 가스(3)와 산소와 같은 산화성가스(4)를 공급하기 위한 유입구, 유기금속화합물 전구체를 반응기내로 운반하기 위한 운반기체(5)와 반응가스를 균일하게 분사시키기 위한 0.8 mm의 직경을 갖는 샤워어링(shower ring)(14)으로 구성되어 있다.

또한, 금속산화물과 금속이 함유된 막의 증착을 위한 유기금속화합물 전구체의 공급을 위한 시스템은 유량을 조절하기 위해 -20°C 까지 냉각시켜 증기압을 조절할 수 있는 버블러(bubbler)(7)로 구성되어 있고 기질근처로 플라즈마에서 생성된 이온들을 유도 및 가속시키기 위해 전극(10)으로 구성되어 있다.

이 전극은 기질로부터 2 ~ 5 cm 떨어진 지점에 위치하고 있으며, 고전압변압기에 다이오드와 콘덴서로 구성된 정류관을 통하여 온/오프 펄스(on/off pulse) 폭이 16.7 ms, 펄스(pulse) 반복속도가 60 pulse/sec이고 최대전압을 -30 kV 까지 변화시킬 수 있는 양·음전압 발생기(8, 9)로 구성된다. 전극에 가해지는 $-2\text{ kV} \sim 2\text{ kV}$ 의 양·음전압중 금속막의 증착과 금속의 도핑을 위해서는 음전압을 사용하고, 투명 산화물 금속 전도막의 증착을 위해서는 양전압이 적용된다. 뿐만 아니라 고분자 필름(13)의 연속처리를 위한 롤러(11)는 모터로 연결된 두개의 드럼(drum)을 5 rpm ~ 30 rpm으로 회전시키며 반응시킬 수 있도록 설치되어 있으며, 두개의 드럼(drum) 사이에는 유기금속화합물 전구체와 산소 또는 수소가 공급되어 증착반응이 진행되는 영역과 증착된 막에 이종의 금속을 도핑하기 위한 전극과 수소 또는 알곤가스(6)를 공급하는 영역으로 나누어지는 분리막(12)이 설치되어 있다.

본 발명에 따른 금속 복합막의 제조방법은 상온(약 $18 \sim 25^{\circ}\text{C}$)에서 화학적으로 고분자 기질 표면에 증착하는 방법으로 수행되어 열에 약한 기질의 표면에 박막을 형성시키기에 적합하며, 이러한 제조공정은 수십초 ~ 수 시간동안 수행된다.

또한, 본 발명은 고분자 기질 표면에서의 금속이온을 화학 증착함과 동시에, 상기 $-2\text{ kV} \sim 2\text{ kV}$ 의 저주파 직류 양음전압을 발생시키는 금속 전극소재를 다양화하여 이종의 다른 금속 성분을 고분자 기질 표면에 도핑하여 제조된 복합박막의 전도성 향상과 반반사(anti-reflective)코팅과 같은 기능성을 부여할 수 있다.

상기 도핑 과정을 살펴보면 산소와 같은 산화성 가스를 차단하여 금속을 산화물 형태로 형성하고, 이를 3차원적으로 도핑하여 투명도를 개선하고, 전도도와 눈부심방지, 코팅 등의 기능성을 향상시킨다. 저주파 -2 kV 의 펄스 직류 음전압을 발생시키는 전극의 소재로는 예를 들면 은(Ag), 금(Au), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 루테튬(Ru), 인듐(In), 스트론튬(Sr), 니켈(Ni), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 코발트(Co), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 네오디뮴(Nd), 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 티탄(Ti), 이트륨(Y), 아연(Zn) 및 카드뮴(Cd) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 유기금속화합물 또는 금속 산화물을 사용하여 도핑시키는 것을 특징으로 하는 도전성 금속 복합박막의 제조방법.

상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 전자사이크로트론 공명플라즈마 시스템과 -2 kV 에서 2 kV 의 전기장 바이어스 시스템을 결합하여 연속적으로 제조한 도전성 금속 복합박막은 하나의 공정에서 불투명과 투명의 복합박막의 제조가 가능할 뿐만 아니라 제조된 박막은 고분자 기질과의 접착력, 표면저항, 가시광투과율, 전도성 및 증착속도가 향상되어 경제적으로 보다 우수한 장점이 있다.

이하, 본 발명을 다음의 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명하겠는 바, 본 발명이 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예 1 : 불투명 금속 복합박막

도 1에 나타낸 시스템을 이용하여 다음과 같은 조건으로 도전성 금속 복합박막을 제조하였다.

두께가 0.1 mm인 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 기관에 불투명 주석막을 코팅하기 위해 상온조건에서 마이크로파 출력(microwave power) 1600 W, 전자석의 전류 150 A, 반응기내 증착압력 25 mTorr, 수소 30 sccm, 산소 3 sccm, 테트라메틸틴(Tetra Methyl Tin)/아르곤(Argon)의 유량비를 0.5/2 sccm으로 하고, 기질주변의 전극에 가해지는 펄스 직류음전압을 ($-$) 2 kV 하여 10분 동안 증착하여 주석금속박막을 제조하였다.

상기에서 제조된 주석금속박막의 표면 물폴로지(morphology)를 도 2에 나타내었다. 이때, 얻어진 막의 두께는 300 nm이고 표면 비저항이 $30\text{ }\mu\Omega\text{-cm}$ 로 주석의 벌크(bulk) 저항 $11.4\text{ }\mu\Omega\text{-cm}$ 에 근접한 전도성이 좋은 금속 주석막이 얻어졌다. 또한, 마이크로파 출력과 펄스 직류 음전압, 수소와 테트라메틸틴의 유량을 변화시켜 금속막의 표면저항을 $2 \times 10^1 \sim 3 \times 10^3\text{ }\mu\Omega\text{-cm}$ 범위로 제어할 수 있었다.

도 3은 상기와 동일 한 조건에 얻어진 주석금속박막을 오제르(Auger) 분석하여 얻어진 조성분포 결과를 나타낸 것으로, 반응기에 공급된 미량의 산소에 의해 증착된 막내부에서 산소가 검출되었으며, 막 표면에서는 플라즈마에 의해 활성화된 활성사이트가 대기 중 산화에 의해 40%의 농도분포를 나타내었다.

실시예 2 : 불투명 금속 복합박막

상기 실시예 1과 동일하게 실시하되, 다음 표 1에 나타난 바와 같이 실험 조건을 달리하여 수행하였다.

[표 1]

구분	실험조건								저항· (Ω /sq)
	수소/ 산소/ 알곤/ TMT (mol %)	압력 (mTorr)	전기장 전압 (V)	마이크 로파 (W)	전자석 전류 (A)	증착 시간 (min)	전자석 분사링 기관 거리 (cm)		
1	90.9/ 1.5/ 6.0/ 1.5	25	-2000	1600	150	10	2	1 Ω	
2	0/ 16.7/ 66.7/ 16.7	25	-2000	1600	150	10	2	-	
3	63.2/ 31.6/ 6.3/ 1.1	25	-2000	1600	150	10	2	20 M Ω	
4	87.7/ 5.8/ 5.8/ 0.6	25	-2000	1600	150	5	2	-	
5	87.7/ 5.8/ 5.8/ 0.6	25	-2000	1600	150	5	2	200 k Ω	
6	87.7/ 5.8/ 5.8/ 0.6	25	-2000	800	150	10	2	30 M Ω	
7	87.7/ 5.8/ 5.8/ 0.6	25	-2000	1600	150	10	2	15 Ω	
8	87.7/ 5.8/ 5.8/ 0.6	25	0	1600	150	10	2	20 M Ω	
9	87.7/ 5.8/ 5.8/ 0.6	25	-2000	1600	150	10	3	-	
10	87.7/ 5.8/ 5.8/ 0.6	25	-2000	1600	150	10	4	-	
11	87.7/ 5.8/ 5.8/ 0.6	25	-2000	1600	170	10	2	1 MV	

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 다른 공정변수를 일정하게 유지한 조건에서 1과 2의 수소 몰%를 변화시킨 경우 저항은 큰 차이를 보이고 있다. 수소가 많이 공급될 수록 TMT내의 유기탄소가 수소플라즈마에 의해 분해되어 유기탄소의 함량이 작은 금속 주석이온들이 코팅막을 형성하므로 1 Ω /sq로 전기적 저항이 낮은 막이 코팅되었다. 그러나, 수소가 공급되지 않은 경우 TMT의 불완전한 분해로 코팅된 막내에 다량의 유기탄소가 함유되어 $10^8 \Omega$ /sq 이상으로 높은 전기적 저항을 갖는 막이 형성되었다.

산소의 몰%를 변화시켜 코팅한 1과 3을 비교해 보면, 산소 공급량 또한 금속 주석막의 저항에 큰 영향을 주었다. 산소의 공급은 수소와 달리 TMT내의 유기탄소를 분해시키는 것이 아니라 유기탄소와 결합하여 카보닐(-CO)과 카르복실(-COO) 그룹을 형성하면서 코팅막내에 함유되어 저항이 높은 막이 형성되었다.

4와 5는 TMT의 몰%를 변화시켜 증착한 주석막의 저항을 비교한 실험으로 TMT의 공급량이 적으면 코팅막이 얇아 계면 저항에 때문에 표면저항이 큰 것으로 나타났다. 또한, 6과 7은 TMT의 분해와 고분자 표면의 활성화에 영향을 주는 마이크로파 출력의 변화에 따른 저항을 비교한 실험으로 마이크로파 출력이 800 W인 경우보다 1600 W 조건에서 전기적 저항이 아주 낮은 막이 형성되었다. 이러한 원인은 마이크로파 출력이 낮을 경우 TMT에서 주석금속과 유기탄소가 완전히 분해되지 않고 코팅된 금속막내에 유기탄소가 다량 함유되고 금속막이 형성되는데 필요한 에너지가 낮아 나타난 결과이다.

기관 주변에 설치된 전극에 가해진 저주파 펄스 음전압의 변화가 코팅막의 저항에 미치는 영향을 확인하기 위해 7과 8의 조건으로 실험하였다. 저주파 펄스 음전압을 가하지 않은 8의 경우 저항이 20 $M\Omega$ /sq로 크게 나타나는데 이는 기상에서 이온화된 주석양이온을 전극주변으로 끌어들이어 포화상태를 유지하지 못해 상대적으로 주석금속이온의 농도가 낮은 조건에 코팅막이 형성되었기 때문이다. 그러나 저주파 펄스 음전압이 높은 경우 주석양이온을 기질주변의 전극으로 유도하여 포화상태를 이룬 높은 농도조건에서 코팅막이 형성되므로 저항이 낮은 금속막이 코팅된다.

7, 9 및 10은 전자석과 분사링 사이의 거리를 변화시켜 코팅한 금속막의 저항을 나타낸 결과로 전자석과 분사링 사이의 거리가 2 cm 이상 떨어지면 ECR플라즈마 영역에 전자들의 회전공명으로 높은 에너지를 갖는 이온들과 전자에서 전달되는 에너지가 약해 TMT의 분해율에 영향을 주므로 저항이 높게 나타났다. 따라서 금속막의 코팅에는 전자석과 분사링 사이의 거리가 2 cm일 때 전기적 저항이 낮은 막이 형성되는 것으로 나타났다.

7과 11은 전자들의 회전공명에 의해 전자와 이온에너지에 영향을 주는 전자석의 전류변화에 따른 코팅막의 저항을 비교한 실험으로 전자석의 전류가 150 A 이상으로 증가시키면 높은 이온에너지에 의해 고분자기판표면의 분해와 가교결합으로 인한 변형 때문에 코팅된 금속이 고분자기판으로 몰딩 되거나 코팅막 표면에 균열이 발생하여 표면저항이 오히려 증가하였다.

이상과 같이 수소와 산소, TMT의 공급비, 마이크로파 출력과 펄스형 저주파 직류 음전압, 전자석의 세기, 분사링 위치 등의 변화가 주석금속막 형성과 전기적 저항의 변화에 큰 영향을 주는 것으로 나타났다.

실시예 3 : 투명 금속 복합박막

상기 실시예 1과 동일한 실험조건하에 반응을 수행하되, 반응가스의 유량을 각각 수소 10 sccm, 산소 90 sccm를 주입하면서 증착하여 주석산화막을 얻었다.

상기에서 얻어진 주석산화막의 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 분석하여 얻어진 표면 물폴로지(morphology)를 도 4에 나타내었다. 이 조건에서 얻어진 투명 산화주석막의 두께는 180 nm였으며, 반응기에 공급되는 수소와 산소의 유량과 공정 변수의 조절로 표면저항을 $200 \sim 8 \times 10^6 \Omega/\text{sq}$ 범위의 저항을 갖는 막을 얻을 수 있었으며, 가시광선영역에서 광투과율이 82 ~ 98%의 범위인 막을 얻을 수 있었다.

도 5는 상기와 동일한 조건에서 얻어진 막의 오제르(Auger) 분석으로부터 얻은 막의 조성분포를 나타낸 것으로, 주석함량이 52%, 산소 48%와 유기주석전구체로부터 분해된 미량의 탄소가 검출되었다. 또한, 도 6은 상기와 동일한 조건에서 얻어진 막의 VU분석결과로 450 nm ~ 700 nm의 가시광선영역에서 92% 이상의 투과율을 나타내었다.

실시예 4 : 투명 금속 복합박막

상기 실시예 3과 동일하게 실시하되, 다음 표 2에 나타낸 바와 같이 실험 조건을 달리하여 수행하였고, 제조된 금속 복합막의 표면 저항과 투명도 측정하여 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 2]

구분	실험조건								저항 (Ω /sp)	550nm 투명도 (%)
	수소/ 산소/ (mol %)	알콘/ TMT	압력 (mTorr)	전기장 전압 (kV)	마이크 로파 (W)	전자석 전류 (A)	증착 시간 (min)	전자석 분사링 기관 거리 (cm)		
1	30.1/ 60.2/ 9.0/ 0.8		20	0	1600	170	5	8/10	1.1 k	95
2	30.1/ 60.2/ 9.0/ 0.8		20	0	1600	170	5	8/8	1.4 k	94
3	30.1/ 60.2/ 9.0/ 0.8		20	0	1600	170	5	8/9	770	94
4	30.1/ 60.2/ 9.0/ 0.8		20	0	1600	150	5	8/9	2.7 k	93
5	0/ 86/ 12.9/ 1.1		20	0	1600	160	5	8/10	5.5 k	95
6	56.3/ 37.6/ 5.6/ 0.5		20	0	1600	160	5	8/10	5.1 k	95
7	39.2/ 52.3/ 7.8/ 0.7		20	0	1600	160	5	8/10	1.6 k	95
8	35.4/ 53.1/ 10.6/ 0.9		20	0	1600	160	5	8/10	2.2 k	95
9	23.1/ 69.4/ 6.9/0.6		20	0	1600	160	5	8/10	414 k	95
10	30.1/ 60.2/ 9.0/ 0.8		10	0	1600	160	5	8/10	662	93
11	30.1/ 60.2/ 9.0/ 0.8		30	0	1600	160	5	8/10	9.7 k	98
12	30.1/ 60.2/ 9.0/ 0.8		20	0	1600	160	3	8/10	5.2 k	92
13	30.1/ 60.2/ 9.0/ 0.8		20	0	1600	160	20	8/10	2.7 k	85
14	30.1/ 60.2/ 9.0/ 0.8		20	0	800	160	5	8/10	31 k	97
15	27.4/ 54.8/ 16.4/ 1.4		20	0	1600	160	5	8/10	8.5 k	94
16	30.1/ 60.2/ 9.0/ 0.8		20	-2000	1600	160	5	8/10	1 M	92
17	30.1/ 60.2/ 9.0/ 0.8		20	+1000	1600	160	5	8/10	80	93

상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 1, 2 및 3은 전자석과 분사링, 기관사이의 거리를 변화시켜 코팅한 투명 산화물 금속 전도막의 표면저항과 투과도를 비교한 결과로 투명도는 기관과 분사링이 전자석으로부터 멀어질 수록 약간씩 향상되었으나 94 ~ 95% 범위에서 큰 변화가 없었으며 전기적 표면저항은 9 cm인 조건에서 770 Ω /sq로 가장 우수하였다. 일반적으로 투명 산화물 금속 전도막의 전기적 전도도와 투명도를 동시에 향상시키는 것은 소자의 특성향상과 상품가치로써 아주 중요한 사항이다.

전자석의 전류를 변화시켜 비교한 3과 4는 전자석의 전류가 170 A일 때 150 A 조건에서 코팅된 막보다 전기적 저항이 낮았으며 투명도는 유사한 것으로 나타났다. 불투명 주석금속막의 코팅과 달리 투명 산화물 금속 전도막의 경우 막이 코팅되는 동안 표면에서 열전달이 낮고, 높은 활성화 에너지를 필요로 하는 산소와 주석금속의 반응이 진행되므로 전자석의 전류가 170 A인 조건에서 기질의 변형이 일어나지 않았다.

5, 6 및 7은 반응기에 공급되는 수소의 몰%를 변화시켜 코팅한 막의 투명도와 전도도를 나타낸 결과로 투명도는 95%로 같았으나, 전기적 저항에는 큰 차이를 보이고 있다. 많은 양의 수소공급은 TMT내 유기탄소의 분해율을 증가시키나 상대적으로 주석산화막이 형성되는데 필요한 산소 이온농도가 낮아지기 때문에 저항이 높게 나타났으며 또한 수소를 공급하지 않은 5의 경우 산소 이온농도는 높으나 TMT내의 유기탄소가 분해되지 않고 막내에 많이 함유되어 높은 저항을 갖는 막이 형성되었다. 따라서 수소의 몰 비는 막의 저항조절에 큰 영향을 주었으며 수소를 30.1 몰%로 공급하는 것이 가장 적합하였다.

산소의 공급비를 변화시켜 코팅한 투명 산화물 금속 전도막인 8과 9도 많은 양의 산소공급은 코팅막 막내에 주석금속과 산소의 양론비(SnO_x 이온 양론비: $x = 2$)를 $x > 2.0$ 으로 필요이상 미결합 형태로 함유되어 저항이 높게 나타났다.

10과 11은 반응기내 압력을 변화시켜 코팅한 막을 비교한 결과로 압력이 30 mTorr로 높은 경우 투명도는 98%로 크게 향상되었으나 전기적 저항은 크게 증가한 것으로 나타났다. 이러한 이유는 낮은 공정압력의 경우 이온화된 금속이온과 산소이온이 기상에서 재 결합반응이 없이 높은 에너지를 갖고 고분자 기판에 코팅막을 형성하여 불순물의 함량이 낮고 결합이 없이 막이 형성되기 때문이고 이때 얻어진 막의 투명도는 93%로 나타났다.

12와 13은 코팅시간의 변화에 따른 전기적 저항과 투명도를 비교한 결과로 코팅시간의 증가는 전도성을 갖는 막 두께의 증가로 계면저항이 낮아져 전도도는 증가하지만 장시간 높은 에너지를 갖는 플라즈마에 노출되어 고분자 기판과 코팅막의 변형을 가져와 투명도는 낮게 나타났다.

14와 15는 마이크로파 출력과 TMT의 몰%를 변화시켜 코팅한 결과로 TMT의 증가와 마이크로파 출력의 증가는 TMT의 이온화 정도와 고분자 기판표면의 활성화, 이온화된 금속이온의 양에 영향을 주기 때문에 마이크로파 출력과 TMT 공급량의 증가로 표면저항이 낮은 막이 형성되었다.

15, 16 및 17은 전극에 가해진 직류 양음전압의 변화와 에 따라 코팅된 막을 비교한 결과로 투명 산화물 금속 전도막을 코팅하는데 전극에 펄스형 직류 음전압을 가하면 산소 양이온과 유기탄소 양이온이 다량 막내에 함유되어 코팅막의 금속주석과 산소의 양론비(SnO_x 이론 양론비 : $x = 2$)가 $x > 2.0$ 큰 값을 갖기 때문에 전기적 저항이 높은 반면 전극에 가해지는 전압이 0 V나 직류 양 전압을 가하면 플라즈마내에 존재하는 산소음이온과 결합하여 코팅된막은 미결합수가 작은 막이 형성되어 전기적 저항이 낮아 졌다.

실시예 3 : 이중 금속이 도핑된 투명 금속 복합박막

상기 실시예 2와 동일한 조건에서 반응을 수행하여 투명 산화물 금속 전도막을 형성하였으며, 전도성 향상과 기능성부여를 위하여 마이크로파 출력 1600 W, 전자석의 전류 150 A, 도핑하기 위해서 반응기내의 압력을 25 mTorr로 하고 아르곤 60 sccm을 공급하면서 상기 실시예 1, 2에서 사용되었던 스테인레스 스틸로 구성된 전극 대신에 은전극을 사용하여 은성분이 도핑된 투명 산화물 금속 전도막을 제조하였다.

도 7은 상기조건에서 산화주석성분의 투명 산화물 금속 전도막을 증착시킬 때 은전극을 사용하여 은이 도핑된 산화주석막의 오제르(Auger)분석결과를 나타낸 것으로, 막의 표면은 은의 함량이 35%정도 높게 나타났으나 막내부로 들어갈 수록 점차 감소하였고, 상대적으로 주석(Sn)과 산소(O)의 함량은 점차 증가하는 것으로 나타났다. 이때의 투명 산화물 금속 전도막의 광투과율은 450 nm ~ 700 nm의 가시광선영역에서 80%이상이었으며, 표면비저항은 $1 \sim 5 \times 10^3 \Omega/\text{sq}$ 정도로 나타났다.

실시예 4 : 이중 금속이 도핑된 투명 금속 복합박막

상기 실시예 3과 동일한 조건에서 반응을 수행하되, 구리로 제조된 전극을 사용하여 구리가 도핑된 산화주석막을 제조하였다.

도 8은 실시예 3과 동일한 조건에서 구리전극을 사용하였을 경우 구리를 도핑한 산화주석성분의 투명전도막으로 구리가 최대 20%로 함유되어있음을 확인할 수 있고 두께가 280 nm의 두께를 갖는 막의 투명도는 450 nm ~ 700 nm의 가시영역의 범위에서 80% 이상으로 나타났다.

발명의 효과

이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명은 고분자 기질 표면에 -2 kV에서 2 kV의 직류 양·음전압을 인가장치와 전자 자기공명 플라즈마가 결합된 시스템을 사용한 일련의 연속공정으로 단시간에 투명 및 불투명 복합박막을 형성하고, 동시에 기능성 부여를 위한 금속의 도핑과정으로 형성된 복합박막은 수 Ω ~ 수십 $\text{k}\Omega/\text{cm}^2$ 범위의 표면저항 200 nm ~ 900 nm 범위의 가시광투과율이 90% 이상의 물성을 지니며, 고분자 기질과의 결합력이 우수하여 대규모 상용장비의 구성에 용이하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

산소가스하에서, 출력범위가 2 kW급 마이크로파와 하나의 전자석으로 구성된 전자 사이크로트론 공명 플라즈마를 이용하여 고밀도 플라즈마 이온을 형성하고,

상기 플라즈마 이온이 형성된 하단에 금속 전구체를 공급함과, 동시에 고분자 기질 상단에 위치한 전극으로, 상기 고분자 기질표면에 0 ~ 2 kV 저주파 직류 전압을 인가하여 과응축 금속이온을 형성하며,

상기 과응축 금속이온이, 고분자 기질 표면에서 화학 결합으로 증착되어 금속 복합박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 투명한 도전성 금속 복합박막의 제조방법.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 금속 전구체는 알루미늄(Al), 구리(Cu), 철(Fe)(삭제), 주석(Sn), 카드뮴(Cd), 아연(Zn) 및 인듐(In) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속이 함유된 유기금속화합물 또는 금속 산화물인 것을 특징으로 하는 투명한 도전성 금속 복합박막의 제조방법.

청구항 4.

삭제

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 투명 산화물 금속 복합박막은 인듐산화주석(ITO), 산화주석(SnO₂), 산화인듐(In₂O₃), 산화카드뮴(CdO) 및 산화아연(ZnO) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 금속산화물을 사용하여 형성된 것을 특징으로 하는 투명한 도전성 금속 복합박막의 제조방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 상기 고분자 기질 표면의 금속양이온을 화학 증착함과 동시에, 상기 저주파 펄스 직류 음전압을 발생시키는 금속 전극소재로 은(Ag), 금(Au), 알루미늄(Al), 백금(Pt), 루테튬(Ru), 인듐(In), 스트론튬(Sr), 니켈(Ni), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 코발트(Co), 마그네슘(Mg), 망간(Mn), 몰리브덴(Mo), 네오디뮴(Nd), 탄탈(Ta), 텅스텐(W), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 티탄(Ti), 이트륨(Y), 아연(Zn) 및 카드뮴(Cd) 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 유기금속화합물 또는 금속 산화물을 사용하여 도핑시키는 것을 특징으로 하는 투명한 도전성 금속 복합박막의 제조방법.

청구항 7.

삭제

청구항 8.

제 1 항에 있어서, 상기 투명한 도전성 금속 복합박막의 제조방법은

마이크로파발생기(1)와 전자석(2)으로 구성된 플라즈마 영역;

플라즈마가스(3)와 산화성가스(4)를 공급하기 위한 유입구, 운반기체(5) 및 샤워어링(14)로 구성된 반응증착영역;

버블러(7), 전극(10) 및 0 kV 에서 2 kV의 직류 전압 발생기(8, 9)로 구성된 전구체 공급 시스템;

고분자 기질(13)의 연속처리를 위한 롤러(11); 및

반응성 가스 확산방지를 위한 분리판(12)

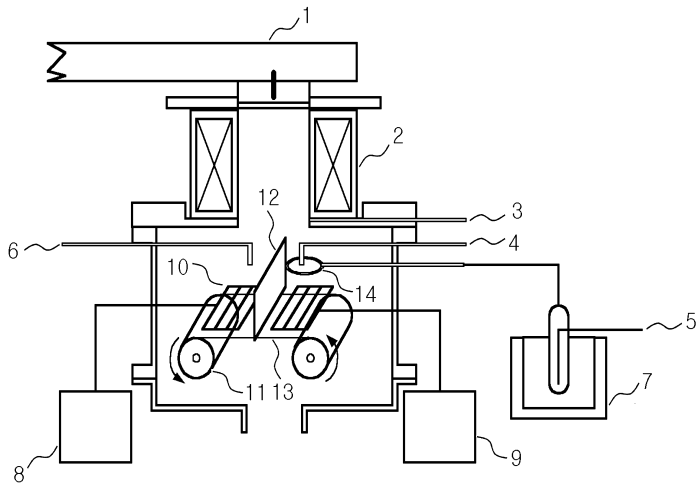
으로 구성된 공정 시스템을 사용하여 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 투명한 도전성 금속 복합박막의 제조방법.

청구항 9.

제 1 항에 있어서, 상기 금속 복합박막은 도전성이 $10^0 \sim 10^4 \Omega/\text{cm}^2$ 이고, 광투과율이 80 ~ 90%인 것을 특징으로 하는 투명한 도전성 금속 복합박막의 제조방법.

도면

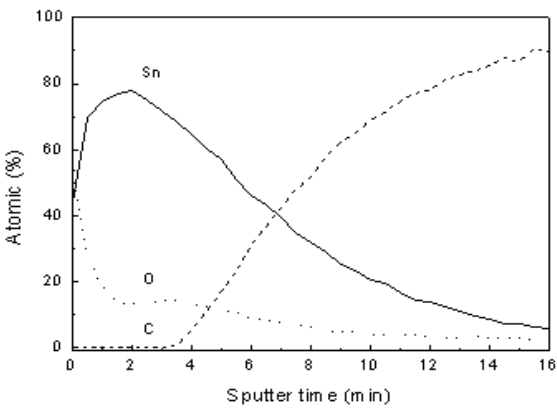
도면1



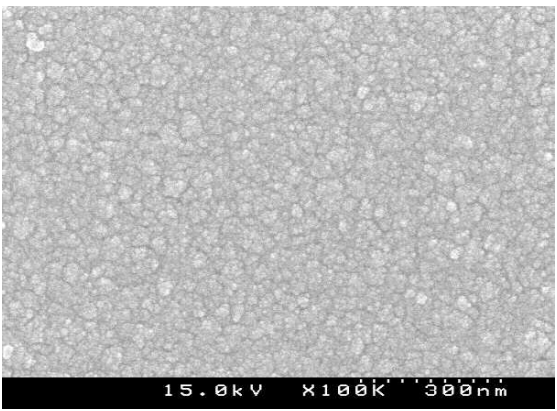
도면2



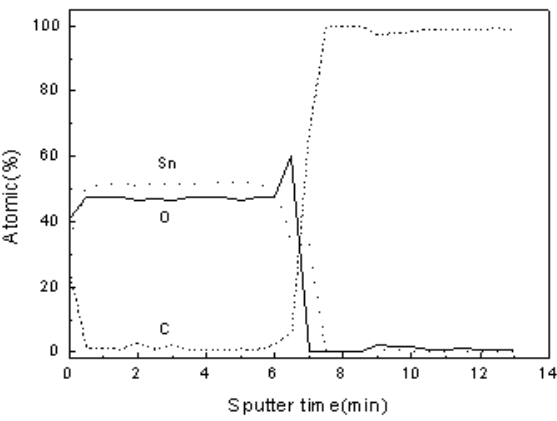
도면3



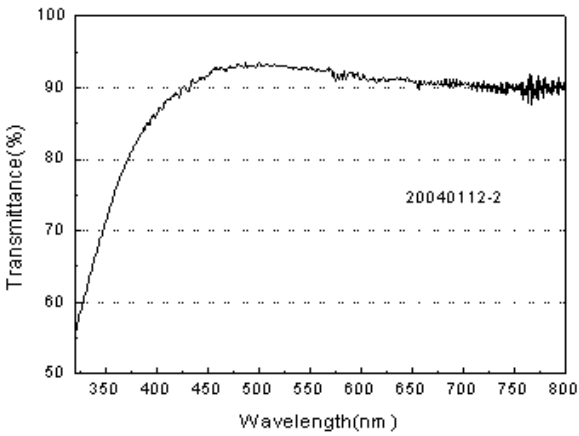
도면4



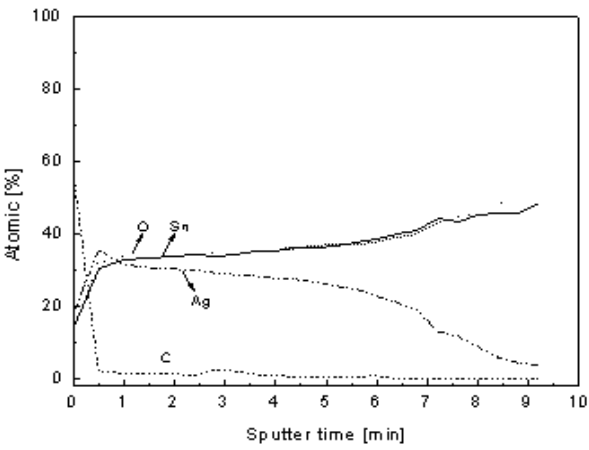
도면5



도면6



도면7



도면8

