

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2022-0058248
(43) 공개일자 2022년05월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 18/14 (2006.01) **C23C 18/12** (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 18/143 (2019.05)
C23C 18/1216 (2013.01)
(21) 출원번호 **10-2020-0143814**
(22) 출원일자 **2020년10월30일**
심사청구일자 **2020년10월30일**

(71) 출원인
한남대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 유성대로 1646 (전민동)
(72) 발명자
정종진
세종특별자치시 다정북로 109 가온마을3단지
309-1005
채수상
전라남도 순천시 석현길 57 향림현대아파트
201-406
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박노춘

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 인듐 전구체 및 주석 전구체를 사용한 유연기관 위 인듐-주석 산화물의 코팅방법**(57) 요약**

본 발명은 인듐 전구체 및 주석 전구체를 사용한 유연기관 위 인듐-주석 산화물의 코팅방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폴리이미드 필름 등의 유연기재 표면에 인듐-주석 수용액을 도포하여 ITO 박막을 형성함으로써, 제조방법이 간단하고 친환경적인 동시에 ITO 박막의 코팅성, 증착효율 및 전기전도도를 향상시킬 수 있는 ITO(Indium tin oxide: 인듐 주석 산화물) 박막의 제조방법에 관한 것이다.

특히, 수용액 자체의 높은 표면장력으로 인한 코팅성 저하 문제를 해결하기 위해, 기관 표면을 광산화 처리를 진행하고, 수용액의 낮은 점도와 해당 전구체의 수용액에 대한 낮은 용해도에 의한 얇은 박막 두께의 한계점을 다층 코팅을 통해 개선하는 방법을 포함하고 있다.

또한 특정 인듐 함유 화합물과 주석 함유 화합물을 사용함으로써, 박막 제조 시 형성되는 음이온의 제거효율을 높여 제조된 박막의 코팅성 및 전기전도도를 향상시킬 수 있다.

(72) 발명자

서현정

대전광역시 중구 목중로70번길 19 상암빌라 405호

이승희

전라북도 익산시 익산대로17길 16 현대아파트
103-1005

정희경

세종특별자치시 마음안1로 139 가락마을18단지
1804-701

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 기재를 세척하는 단계;
- (b) 인듐 함유 화합물을 포함하는 수용액을 제조하는 단계;
- (c) 주석 함유 화합물을 포함하는 수용액을 제조하는 단계;
- (d) 상기 인듐 함유 화합물을 포함하는 수용액 및 주석 함유 화합물을 포함하는 수용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계;
- (e) 상기 세척된 기재의 표면을 광산화 처리하는 단계;
- (f) 상기 광산화 처리된 기재의 표면에 상기 혼합용액을 코팅하는 단계;
- (g) 상기 코팅된 기재를 열처리한 후 냉각하는 단계;
- (h) 상기 (f) 단계 및 (g) 단계를 3회 이상 반복하는 단계; 및
- (i) 상기 냉각된 기재를 열처리하는 단계;를 포함하는 ITO 박막의 제조방법에 있어서,
상기 인듐 함유 화합물은 인듐 나이트레이트 트리하이드레이트(Indium nitrate trihydrate; $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)이고,
상기 주석 함유 화합물은 플루오르화 주석(tin(II) fluoride; SnF_2)인 것을 특징으로 하는 ITO 박막의 제조방법.

청구항 2

- 제1항에 있어서,
상기 기재는 폴리이미드 필름인 것을 특징으로 하는 ITO 박막의 제조방법.

청구항 3

- 제2항에 있어서,
상기 (e) 단계는 2~30분 동안 자외선 조사하여 광산화 처리하는 것을 특징으로 하는 ITO 박막의 제조방법.

청구항 4

- 제3항에 있어서,
상기 (g) 단계는 100~300℃에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 ITO 박막의 제조방법.

청구항 5

- 제4항에 있어서,
상기 (i) 단계는 150~450℃에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 ITO 박막의 제조방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조되는 ITO 박막.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 인듐 전구체 및 주석 전구체를 사용한 유연기판 위 인듐-주석 산화물의 코팅방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 폴리이미드 필름 등의 유연기재 표면에 인듐-주석 수용액을 도포하여 ITO 박막을 형성함으로써, 제조방법이 간단하고 친환경적인 동시에 ITO 박막의 코팅성, 증착효율 및 전기전도도를 향상시킬 수 있는 ITO(Indium tin oxide: 인듐 주석 산화물) 박막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0002] 특히, 수용액 자체의 높은 표면장력으로 인한 코팅성 저하 문제를 해결하기 위해, 기판 표면을 광산화 처리를 진행하고, 수용액의 낮은 점도와 해당 전구체의 수용액에 대한 낮은 용해도에 의한 얇은 박막 두께의 한계점을 다층 코팅을 통해 개선하는 방법을 포함하고 있다.
- [0003] 또한 특정 인듐 함유 화합물과 주석 함유 화합물을 사용함으로써, 박막 제조 시 형성되는 음이온의 제거효율을 높여 제조된 박막의 코팅성 및 전기전도도를 향상시킬 수 있다.

배경 기술

- [0005] ITO 박막은 CVD(chemical vapor deposition), 펄스 레이저 증착(pulsed laser deposition), 스프레이 열분해(spray pyrolysis), 직류-라디오파 증착(DC and RF sputtering), 솔-젤(sol-gel) 등의 다양한 방법으로 제조될 수 있다.
- [0006] 이중 솔-젤 방법은 제조에 사용되는 장치가 간단하고, 박막의 화학적 조성을 광범위한 영역에서 제어할 수 있을 뿐 아니라, 또한 향후 잉크젯 프린터를 이용하면 다양한 모양과 크기를 가진 투명박막으로 손쉽게 제조할 수 있는 장점이 있다.
- [0007] ITO 박막은 유연소자, 투명전극, 유연기판, 투명 디스플레이, 평면패널 디스플레이, 터치패널, 광전자 소자, 광감지기, 유기발광 다이오드 디바이스 등에 널리 사용되고 있으나, 제조방법이 까다롭고, 고가의 제조장치를 사용해야 하므로, 응용 및 상용화에 많은 제약을 받고 있다.
- [0008] 따라서 쉽고 간단한 방법으로 코팅성, 증착효율, 투과도 및 전기전도도가 향상된 유연소자용 ITO 박막을 제조하는 기술이 필요하다.
- [0009] 한편 수용액을 코팅하는 경우, 유기용매를 기반으로 하는 전구체 용액과는 달리, 물 자체의 높은 표면장력으로 인해, 유연기재 표면의 코팅성을 개선해야 되는 필요성이 있고, 또한 전구체 수용액의 낮은 점도와 해당 전구체에 대한 제한적인 용해도로 인해, 일반적인 용액 공정 적용 시, ITO 박막의 전도도를 확보하기 힘든 문제점이 있다.
- [0010] 따라서 유연기재 표면의 에너지를 크게 증가시키고, 수용액 기반의 코팅으로 얻어지는 ITO 박막의 두께를 충분히 확보할 수 있으며, 박막 제조 시 형성되는 음이온의 제거효율을 높여 제조된 박막의 코팅성 및 전기전도도를 향상시킬 수 있는 기술이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2016-0141833호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 폴리이미드 필름 등의 유연기재 표면에 인듐-주석 수용액을 도포하여 ITO 박막을 형성함으로써, 제조방법이 간단하고 친환경적인 동시에 코팅성, 증착효율, 투과도 및 전기전도도를 향상시킬 수 있는 ITO(Indium tin oxide: 인듐 주석 산화물) 박막의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0014] 또한 본 발명은 특정 인듐 함유 화합물과 주석 함유 화합물을 사용함으로써, 박막 제조 시 형성되는 음이온의 제거효율을 높여 제조된 박막의 코팅성 및 전기전도도를 향상시킬 수 있는 ITO 박막의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0015] 아울러 본 발명은 유연기재의 표면에 인듐-주석 수용액을 도포하고 광산화 처리함으로써 코팅성, 증착효율, 투과도 및 전기전도도가 우수하여 유연소자, 유연투명전극, 유연기관, 유연디스플레이 등에 적용될 수 있는 ITO 박막의 제조방법을 제공하는데 목적이 있다.
- [0016] 또한 ITO 박막의 전도도 확보를 위해 필요한 최소한의 박막 두께를 얻기 위한 다층 코팅 방법 및 다층 코팅을 위해 필요한 최적화된 pre-annealing 온도 및 final-annealing 온도 조건을 제공하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은(a) 기재를 세척하는 단계;
- [0019] (b) 인듐 함유 화합물을 포함하는 수용액을 제조하는 단계;
- [0020] (c) 주석 함유 화합물을 포함하는 수용액을 제조하는 단계;
- [0021] (d) 상기 인듐 함유 화합물을 포함하는 수용액 및 주석 함유 화합물을 포함하는 수용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계;
- [0022] (e) 상기 세척된 기재의 표면을 광산화 처리하는 단계;
- [0023] (f) 상기 광산화 처리된 기재의 표면에 상기 혼합용액을 코팅하는 단계;
- [0024] (g) 상기 코팅된 기재를 열처리한 후 냉각하는 단계;
- [0025] (h) 상기 (f) 단계 및 (g) 단계를 3회 이상 반복하는 단계; 및
- [0026] (i) 상기 냉각된 기재를 열처리하는 단계;를 포함하는 ITO 박막의 제조방법을 제공한다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 인듐 함유 화합물은 인듐 나이트레이트 트리하이드레이트(Indium nitrate trihydrate($In(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$))이고, 상기 주석 함유 화합물은 플루오르화 주석(tin(II) fluoride; SnF_2)인 것을 특징으로 한다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 기재는 폴리이미드 필름인 것을 특징으로 한다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (e) 단계는 2~30분 동안 자외선 조사하여 광산화 처리하는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (g) 단계는 100~300℃에서 열처리하는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 (i) 단계는 150~450℃에서 열처리하는 것을 특징으로 한다.
- [0032] 또한 본 발명은 상기 제조방법으로 제조되는 ITO 박막을 제공한다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명은 폴리이미드 필름 등의 유연기재 표면에 인듐-주석 수용액을 도포하여 ITO 박막을 형성함으로써, 제조

방법이 간단하고 친환경적인 동시에 코팅성, 증착효율, 투과도 및 전기전도도를 향상시킬 수 있는 ITO(Indium tin oxide: 인듐 주석 산화물) 박막의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0035] 또한 본 발명은 특정 인듐 함유 화합물과 주석 함유 화합물을 사용함으로써, 박막 제조 시 형성되는 음이온의 제거효율을 높여 제조된 박막의 코팅성 및 전기전도도를 향상시킬 수 있는 ITO 박막의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0036] 아울러 본 발명은 유연기재의 표면에 인듐-주석 수용액을 도포하고 광산화 처리함으로써 코팅성, 증착효율, 투과도 및 전기전도도가 우수하여 유연소자, 유연투명전극, 유연기관, 유연디스플레이 등에 적용될 수 있는 ITO 박막의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0037] 또한 ITO 박막의 전도도 확보를 위해 필요한 최소한의 박막 두께를 얻기 위한 다층 코팅 방법 및 다층 코팅을 위해 필요한 최적화된 pre-annealing 온도 및 final-annealing 온도 조건을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하 실시예를 바탕으로 본 발명을 상세히 설명한다. 본 발명에 사용된 용어, 실시예 등은 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고 통상의 기술자의 이해를 돕기 위하여 예시된 것에 불과할 뿐이며, 본 발명의 권리범위 등이 이에 한정되어 해석되어서는 안 된다.

[0040] 본 발명에 사용되는 기술 용어 및 과학 용어는 다른 정의가 없다면 이 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 나타낸다.

[0042] 본 발명은 (a) 기재를 세척하는 단계;

[0043] (b) 인듐 함유 화합물을 포함하는 수용액을 제조하는 단계;

[0044] (c) 주석 함유 화합물을 포함하는 수용액을 제조하는 단계;

[0045] (d) 상기 인듐 함유 화합물을 포함하는 수용액 및 주석 함유 화합물을 포함하는 수용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계;

[0046] (e) 상기 세척된 기재의 표면을 광산화 처리하는 단계;

[0047] (f) 상기 광산화 처리된 기재의 표면에 상기 혼합용액을 코팅하는 단계;

[0048] (g) 상기 코팅된 기재를 열처리한 후 냉각하는 단계;

[0049] (h) 상기 (f) 단계 및 (g) 단계를 3회 이상 반복하는 단계; 및

[0050] (i) 상기 냉각된 기재를 열처리하는 단계;를 포함하는 ITO 박막의 제조방법에 관한 것이다.

[0052] 상기 (a) 단계는 기재의 표면에 존재하는 먼지, 오일, 유기 화합물, 오염물 등을 제거하는 단계로서, 기재를 100~700℃로 가열하거나 증류수, 탈염수, 알코올, 산성 또는 염기성의 세정액으로 기재를 세척할 수 있다.

[0053] 상기 기재는 유리; 석영; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌 등의 필름 또는 시트; 세라믹; 금속; 금속 산화물 등이 제한 없이 사용될 수 있으며, 폴리이미드 필름이 바람직하다.

[0055] 상기 (b) 단계는 인듐 함유 화합물을 포함하는 수용액을 제조하는 단계이고, 상기 (c) 단계는 주석 함유 화합물을 포함하는 수용액을 제조하는 단계이며, 상기 (d) 단계는 상기 인듐 함유 화합물을 포함하는 수용액 및 주석 함유 화합물을 포함하는 수용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계이다.

[0056] 상기 인듐 함유 화합물로는 질산인듐(Indium nitrate; $In(NO_3)_3$), 삼염화인듐(Indium(III) chloride; $InCl_3$), 불화인듐(Indium fluoride; InF_3), 인듐 이소프로폭사이드(Indium isopropoxide; $In(OCH(CH_3)_2)_3$), 인듐 2-에틸헥

사노에이트($\text{In}(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_3$), 인듐 아세틸아세토네이트($\text{In}(\text{OCCH}_3\text{CHCOCH}_3)_3$), 인듐 나이트레이트 트리하이드레이트($\text{Indium nitrate trihydrate}$; $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 인듐 아세틸아세토네이트 하이드레이트 등이 사용될 수 있다.

[0057] 상기 주석 함유 화합물로는 플루오르화 주석(tin(II) fluoride; SnF_2), 염화제일주석(Tin(II) chloride; SnCl_2), 염화제이주석(Tin(IV) Chloride; SnCl_4), 디메틸주석디클로라이드(Dimethyltin dichloride; $\text{Sn}(\text{Cl})_2(\text{CH}_3)_2$), 디부틸주석디클로라이드(Dibutyltin dichloride; $\text{Sn}(\text{Cl})_2(\text{C}_4\text{H}_9)_2$), 테트라부틸주석(tetrabutyltin; $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$), 주석 2-에틸헥사노에이트(Sn 2-ethylhexanoate; $\text{Sn}(\text{OOCCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9)_2$), 염화제일주석 디하이드레이트($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 염화제이주석 펜타하이드레이트($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 등이 사용될 수 있다.

[0058] 상기 인듐 함유 화합물과 주석 함유 화합물은 화학반응을 통하여 ITO 박막을 형성하는데, 이때 생성되는 음이온은 전자의 이동을 방해하는 불순물로 작용하여 박막의 전기전도도를 저하시키므로, 박막 제조 시 상기 음이온을 제거해야 한다.

[0059] 상기 인듐 함유 화합물 및 주석 함유 화합물의 중량비는 60~90:10~40 인 것이 바람직하고, 중량비가 상기 수치범위를 만족하는 경우 박막의 코팅성 및 전기전도도가 극대화될 수 있다.

[0060] 본 발명은 인듐 함유 화합물로 인듐 나이트레이트 트리하이드레이트($\text{Indium nitrate trihydrate}$; $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)를 사용하고, 주석 함유 화합물로 플루오르화 주석(tin(II) fluoride; SnF_2)을 사용하는 경우, 음이온의 제거효율이 높아 제조된 박막의 코팅성 및 전기전도도가 우수하다.

[0061] 또한 본 발명은 인듐 함유 화합물로 인듐 나이트레이트 트리하이드레이트($\text{Indium nitrate trihydrate}$; $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 및 삼염화인듐($\text{Indium(III) chloride}$; InCl_3)을 사용하고, 주석 함유 화합물로 플루오르화 주석(tin(II) fluoride; SnF_2) 및 염화제이주석 펜타하이드레이트($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)를 사용할 수 있다.

[0062] 이때 인듐 나이트레이트 트리하이드레이트 및 삼염화인듐의 중량비는 60~90:10~40 인 것이 바람직하고, 중량비가 상기 수치범위를 만족하는 경우 박막의 코팅성 및 전기전도도가 극대화될 수 있다.

[0063] 또한 플루오르화 주석 및 염화제이주석 펜타하이드레이트의 중량비는 60~90:10~40 인 것이 바람직하고, 중량비가 상기 수치범위를 만족하는 경우 박막의 코팅성 및 전기전도도가 극대화될 수 있다.

[0064] 본 발명은 용액 제조를 위해 사용되는 용매로 증류수를 사용함으로써 취급이 간단하고 친환경적인 장점을 가진다.

[0065] 상기 혼합용액은 필터링을 수행하여 혼합용액 내에 포함된 오염물, 불순물 등을 제거할 수 있다.

[0067] 상기 (e) 단계는 상기 세척된 기재의 표면을 광산화 처리하는 단계로서, 상기 광산화는 기재의 표면에 산화물 형태의 관능기를 도입할 수 있는 방법이라면 제한 없이 실시할 수 있다. 바람직하게는 자외선을 조사하는 것이 좋고, 조사량 및 조사시간은 광산화 정도에 따라 조절이 가능하다.

[0068] 이때 광산화에 의해 기재의 표면에 도입될 수 있는 관능기로는 하이드록실기, 카르복실기, 에스테르기, 에테르기 등이 있다.

[0069] 상기 광산화에 의하여 기재의 표면에 형성된 관능기는 ITO와의 결합력을 향상시키고, 기재의 표면조도 및 표면적이 증가하므로, 기재의 표면에 ITO 박막이 안정적으로 형성될 수 있다.

[0070] 상기 광산화는 2~30분 동안 자외선을 조사하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5~20분 자외선을 조사하는 것이 좋다. 광산화 시간이 2분 미만인 경우 관능기를 효과적으로 도입할 수 없고, 광산화 시간이 30분을 초과하는 경우 기재의 표면특성이 저하될 수 있다.

[0072] 또한 본 발명은 상기 광산화 처리된 기재의 표면을, 아크릴레이트기 함유 실란 커플링제 및 아크릴산 모노머의 공중합체로 추가적으로 처리할 수 있다.

- [0073] 상기 공중합체는 기재의 표면에 도입된 관능기와 결합할 수 있으며, 이를 통해 기재의 표면에 다수의 카르복실기를 추가적으로 도입할 수 있다.
- [0074] 상기 아크릴레이트기 함유 실란 커플링제로는 3-메타크릴록시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴록시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴록시프로필트리에톡시실란, 3-아크릴록시프로필트리에톡시실란, 메타크릴록시메틸트리에톡시실란, 메타크릴록시메틸트리메톡시실란 등이 있다.
- [0075] 상기 아크릴산 모노머는 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴산, 에틸 아크릴산, 부틸 아크릴산, 2-에틸 헥실 아크릴산, 데실아크릴산, 메틸 메타크릴산, 에틸 메타크릴산, 부틸 메타크릴산, 2-에틸 헥실 메타크릴산, 데실메타크릴산 등이 있다.
- [0076] 상기 아크릴레이트기 함유 실란 커플링제 및 아크릴산 모노머의 중량비는 10~30:70~90인 것이 바람직하며, 중량비가 10:90 미만이면 기재와의 결합력이 저하되고, 30:70을 초과하면 표면특성이 저하된다.
- [0077] 상기 아크릴레이트기 함유 실란 커플링제 및 아크릴산 모노머의 공중합체는 기재 100중량부에 대하여 1~10중량부인 것이 바람직하며, 공중합체의 함량이 1중량부 미만인 경우 결합력 향상이 미미하고, 10중량부를 초과하는 경우 기재의 표면특성이 저하된다.
- [0079] 또한 본 발명은 상기 광산화 처리된 기재의 표면에, 폴리디메틸실록산 기관을 스탬핑 하여 상기 기재의 표면에 저분자량 폴리디메틸실록산 층을 추가적으로 형성할 수 있다.
- [0080] 상기 기재의 표면에 폴리디메틸실록산 기관을 압력 없이 스탬핑(접촉)하거나 또는 1~10기압의 압력을 가하여 접촉시키면, 폴리디메틸실록산 기관의 표면에 존재하는 저분자량의 폴리디메틸실록산이 농도 차이에 의한 자발적 반응을 통하여 기재의 표면으로 이동하게 되어, 기재의 표면에 저분자량 폴리디메틸실록산 층이 형성될 수 있다. 스탬핑 후에 상기 폴리디메틸실록산 기관은 기재의 표면에서 제거된다.
- [0081] 이때 기재의 표면에 형성된 저분자량 폴리디메틸실록산 층은 기재와의 결합력이 약할 수 있는데, 상기 광산화에 의하여 기재의 표면에 도입된 관능기는 저분자량 폴리디메틸실록산과의 결합력이 우수하므로, 기재의 표면에 저분자량 폴리디메틸실록산 층이 안정적으로 형성될 수 있다.
- [0082] 상기 스탬핑 시간은 10~100분이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20~80분이 좋다. 스탬핑 시간이 10분 미만인 경우 저분자량 폴리디메틸실록산 층을 효과적으로 형성할 수 없고, 스탬핑 시간이 100분을 초과하는 경우 저분자량 폴리디메틸실록산 층이 과도하게 형성되어 ITO 박막의 코팅효율이 저하될 수 있다.
- [0083] 상기 폴리디메틸실록산 기관에 사용되는 폴리디메틸실록산의 수평균분자량은 10,000~500,000g/mol 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50,000~200,000g/mol 인 것이 좋다. 상기 수치범위를 만족하는 경우 ITO 박막의 증착효율이 극대화될 수 있다.
- [0084] 또한 상기 폴리디메틸실록산은 말단에 하이드록실기 또는 글리시딜기를 가질 수 있다. 상기 하이드록실기 또는 글리시딜기는 기재와의 접촉을 원활하게 하고, 저분자량 폴리디메틸실록산이 기재의 표면으로 쉽게 이동할 수 있도록 한다.
- [0085] 상기 기재의 표면에 형성되는 저분자량 폴리디메틸실록산의 수평균분자량은 1,000~50,000g/mol 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2,000~30,000g/mol 인 것이 좋다. 상기 수치범위를 만족하는 경우 ITO 박막의 증착효율이 극대화될 수 있다.
- [0086] 상기 저분자량 폴리디메틸실록산 층의 두께는 크게 제한되지 않지만, 1~20nm 인 것이 바람직하다. 상기 수치범위를 만족하는 경우 ITO 박막의 증착효율이 극대화될 수 있다.
- [0087] 또한 본 발명은 폴리디메틸실록산의 분자량이 다른 2개의 기관을 사용하여 상기 스탬핑을 2회 수행할 수 있다.
- [0088] 즉, 상기 광산화 처리된 기재의 표면에 폴리디메틸실록산의 수평균분자량이 50,000~100,000g/mol 인 폴리디메틸실록산 기관을 스탬핑 하여, 기재의 표면에 저분자량 폴리디메틸실록산 층을 형성한 후, 여기에 폴리디메틸실록산의 수평균분자량이 10,000~30,000g/mol 인 폴리디메틸실록산 기관을 다시 스탬핑 하여 기재의 표면에 저분자량 폴리디메틸실록산 층을 형성할 수 있다.
- [0089] 상기 스탬핑을 2회 수행함으로써 기재의 표면에 저분자량 폴리디메틸실록산 층이 2층 형성되어 ITO 박막의 증착효율이 극대화될 수 있다.

- [0091] 또한 본 발명은 상기 저분자량 폴리디메틸실록산 층이 형성된 기재의 표면을 광산화 처리하여 친수성 폴리디메틸실록산 층을 형성할 수 있다.
- [0092] 상기 광산화는 저분자량 폴리디메틸실록산을 산화물 형태로 기능화 시킬 수 있는 방법이라면 제한 없이 실시할 수 있다. 바람직하게는 자외선을 조사하는 것이 좋고, 조사량 및 조사시간은 광산화 정도에 따라 조절이 가능하다.
- [0093] 이때 저분자량 폴리디메틸실록산은 광산화에 의한 사슬 내(intra-chain) 반응을 통하여 하이드록실기, 카르복실기, 에스테르기, 에테르기 등의 친수성기를 포함할 수 있다.
- [0094] 즉, 기재의 표면에 도입된 저분자량 폴리디메틸실록산 층은 광산화에 의해 친수성 저분자량 폴리디메틸실록산 층으로 개질되어, ITO 박막의 코팅성, 증착효율 및 전기전도도가 향상될 수 있다.
- [0095] 상기 친수성 폴리디메틸실록산 층이 형성된 기재의 표면에 ITO 용액을 코팅하여 ITO 박막을 형성하는데, 이때 상기 광산화에 의하여 도입된 친수성기는 ITO와의 결합력이 우수하므로, ITO 박막의 코팅성 및 증착효율을 향상시킬 수 있다. 또한 상기 광산화에 의하여 저분자량 폴리디메틸실록산 층의 표면에 미세구조가 형성되고 표면조도 및 표면적이 증가하여 ITO 박막의 코팅성 및 증착효율을 향상시킬 수 있다.
- [0096] 상기 광산화는 2~30분 동안 자외선을 조사하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5~20분 자외선을 조사하는 것이 좋다. 광산화 시간이 2분 미만인 경우 관능기를 효과적으로 도입할 수 없고, 광산화 시간이 30분을 초과하는 경우 기재의 표면특성이 저하될 수 있다.
- [0098] 상기 (f) 단계는 상기 광산화 처리된 기재의 표면에 상기 혼합용액을 코팅하는 단계이고, 상기 (g) 단계는 상기 코팅된 기재를 열처리한 후 냉각하는 단계이다.
- [0099] 기재의 표면에 상기 혼합용액을 코팅하고 열처리함으로써, 솔-젤 방법에 의하여 ITO 박막이 형성된다. 이때 코팅은 1,000~4,000rpm에서 10~600초 동안 수행될 수 있으며, 상기 열처리는 100~300℃에서 1~30분 동안 수행하는 것이 바람직하다.
- [0100] 상기 광산화에 의하여 기재의 표면에 형성된 관능기는 ITO와의 결합력을 향상시키고, 기재의 표면조도 및 표면적이 증가하므로, 기재의 표면에 ITO 박막이 안정적으로 형성될 수 있다.
- [0101] 이때 상기 열처리된 기재는 20~50℃에서 냉각될 수 있다.
- [0103] 본 발명은 상기 (f) 단계 및 (g) 단계를 3회 이상 반복할 수 있으며, 바람직하게는 3~8회 반복하는 것이 좋다. 이를 통하여 기재의 표면에 형성된 ITO 박막의 코팅성, 증착효율 및 전기전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0105] 상기 (i) 단계는 상기 냉각된 기재를 열처리하는 단계로서, 150~450℃에서 1~5시간 동안 열처리할 수 있다.
- [0106] 상기 열처리를 통하여 기재의 표면에 ITO 박막이 안정적으로 형성될 수 있다.
- [0108] 본 발명의 제조방법으로 제조된 ITO 박막은 코팅성, 증착효율, 투과도 및 전기전도도가 우수하여 유연소자, 유연투명전극, 유연기관, 유연디스플레이 등에 적용될 수 있다.
- [0110] 이하 실시예를 통해 본 발명을 상세히 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 실시를 위하여 예시된 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0112] (실시예 1)
- [0113] 폴리이미드 필름을 아세톤, 아소프로필 알코올 및 증류수로 순차적으로 세척하였다.

- [0114] 인듐 나이트레이트 트리하이드레이트(Indium nitrate trihydrate; $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)를 증류수에 용해시켜 수용액을 제조하고, 플루오르화 주석(tin(II) fluoride; SnF_2)을 증류수에 용해시켜 수용액을 제조한 후, 상기 2가지 수용액을 혼합하여 혼합용액을 제조하였다. 이때 인듐 나이트레이트 트리하이드레이트 및 플루오르화 주석의 중량비는 85:15 로 조절하였다.
- [0115] 상기 세척된 폴리이미드 필름의 표면에 자외선(파장: 184.9 및 253.7, intensity: $28\text{mW}/\text{cm}^2$)을 15분 동안 조사하여 광산화 처리를 수행하였다. 이때 자외선 조사는 UV-ozone cleaner(UVO cleaner AH-1700, AHTECH LTS Co. Ltd.)를 사용하여 상온 및 상압에서 수행되었다.
- [0116] 상기 광산화 처리된 폴리이미드 필름의 표면에 상기 혼합용액을 코팅한 후, 200℃에서 20분 동안 열처리한 다음, 40℃에서 냉각시켰다.
- [0117] 상기 폴리이미드 필름의 표면에 혼합용액을 코팅하고 열처리한 후 냉각시키는 과정을 5회 반복하였다.
- [0118] 상기 냉각된 폴리이미드 필름을 300℃에서 2시간 동안 열처리하여 ITO 박막을 제조하였다.
- [0120] (실시예 2)
- [0121] 세척된 폴리이미드 필름의 표면에 자외선을 1분 동안 조사하여 광산화 처리를 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 ITO 박막을 제조하였다.
- [0123] (실시예 3)
- [0124] 세척된 폴리이미드 필름의 표면에 자외선을 40분 동안 조사하여 광산화 처리를 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 ITO 박막을 제조하였다.
- [0126] (실시예 4)
- [0127] 폴리이미드 필름의 표면에 혼합용액을 코팅하고 열처리한 후 냉각시키는 과정을 2회 반복한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 ITO 박막을 제조하였다.
- [0129] (실시예 5)
- [0130] 폴리이미드 필름의 표면에 혼합용액을 코팅하고 열처리한 후 냉각시키는 과정을 10회 반복한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 ITO 박막을 제조하였다.
- [0132] (실시예 6)
- [0133] 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란 20중량% 및 메타크릴산 80중량%를 공중합하여 공중합체를 제조하였다.
- [0134] 광산화 처리된 폴리이미드 필름의 표면을, 상기 공중합체로 추가적으로 처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 ITO 박막을 제조하였다.
- [0136] (실시예 7)
- [0137] 광산화 처리된 폴리이미드 필름의 표면에, 폴리디메틸실록산 기관(폴리디메틸실록산의 수평균분자량은 60,000g/mol)을 스탬핑 한 후, 광산화 처리를 추가적으로 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 ITO 박막을 제조하였다.
- [0138] 구체적으로, 폴리디메틸실록산 기관(폴리디메틸실록산의 수평균분자량은 60,000g/mol)을 스탬핑 하여 상기 폴리이미드 필름의 표면에 저분자량 폴리디메틸실록산 층을 형성한 후, 상기 폴리디메틸실록산 기관을 제거하였다.

이때 스탬핑 시간은 30분 이었다.

[0139] 상기 저분자량 폴리디메틸실록산 층이 형성된 폴리이미드 필름의 표면에 자외선(파장: 184.9 및 253.7, intensity: 28mW/cm²)을 15분 동안 조사하여 광산화 처리를 수행하여 친수성 폴리디메틸실록산 층을 형성하였다. 이때 자외선 조사는 UV-ozone cleaner(UVO cleaner AH-1700, AHTECH LTS Co. Ltd.)를 사용하여 상온 및 상압에서 수행되었다.

[0141] (실시예 8)

[0142] 인듐 나이트레이트 트리하이드레이트 대신에, 인듐 나이트레이트 트리하이드레이트 및 삼염화인듐(Indium(III) chloride; InCl₃)을 사용하고, 플루오르화 주석 대신에, 플루오르화 주석 및 염화제이주석 펜타하이드레이트(SnCl₄ · 5H₂O)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 ITO 박막을 제조하였다.

[0143] 이때 인듐 나이트레이트 트리하이드레이트 및 삼염화인듐의 중량비는 85:15 로 조절하였고, 플루오르화 주석 및 염화제이주석 펜타하이드레이트의 중량비는 85:15 로 조절하였다.

[0145] (비교예 1)

[0146] 세척된 폴리이미드 필름의 표면에 자외선을 조사하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 ITO 박막을 제조하였다.

[0148] (비교예 2)

[0149] 인듐 나이트레이트 트리하이드레이트 대신에 삼염화인듐(Indium(III) chloride; InCl₃)을 사용하고, 플루오르화 주석 대신에 염화제이주석 펜타하이드레이트(SnCl₄ · 5H₂O)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 ITO 박막을 제조하였다.

[0151] (평가)

[0152] (1) 코팅성

[0153] 실시예 및 비교예에서 제조된 ITO 박막의 광학 현미경 이미지를 육안으로 확인하여 탁월, 우수, 보통, 불량으로 표기하였다.

[0155] (2) 전기전도도

[0156] 실시예 및 비교예에서 제조된 ITO 박막의 전기저항도(sheet resistance)를 측정하였다.

표 1

구분	실시예								비교예	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
코팅성	탁월	우수	보통	보통	우수	탁월	탁월	탁월	불량	불량
sheet resistance (kΩ/sq)	27	85	78	235	64	21	18	20	112	509

[0160] 상기 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 8은 코팅성 및 전기전도도가 우수하며, 특

히 실시예 1, 6 내지 8은 코팅성 및 전기전도도가 가장 우수하게 나타났다.

[0161] 반면 비교예 1 및 2는 코팅성 및 전기전도도가 실시예에 비하여 저하되었다.