



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월19일
(11) 등록번호 10-1075185
(24) 등록일자 2011년10월13일

(51) Int. Cl.

H01L 29/786 (2006.01) G02F 1/136 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0066999

(22) 출원일자 2010년07월12일

심사청구일자 2010년07월12일

(56) 선행기술조사문헌

KR100531073 B1

KR100834896 B1

KR100872281 B1

(73) 특허권자

국민대학교산학협력단

서울특별시 성북구 정릉동 861-1 국민대학교내

(72) 발명자

정현석

서울특별시 송파구 잠실동 잠실엘스 154동 1802호

한길상

경기도 안양시 동안구 관양1동 1434-3 영광주택
2동 202호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

송경근, 박보경

전체 청구항 수 : 총 10 항

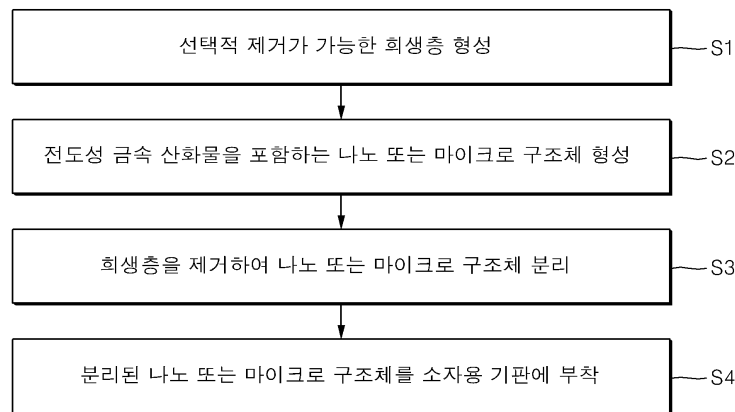
심사관 : 이상호

(54) 다양한 크기와 형상을 갖는 막 구조체를 포함하는 소자 제조 방법

(57) 요약

전도성 금속 산화물의 우수한 물성은 유지하면서 이를 플렉서블 소자에 적용할 수 있도록 하여 다양한 크기와 형상을 갖는 막 구조체를 포함하는 소자를 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명에서는 기관 상에 선택적 제거가 가능한 희생층을 형성한 다음, 상기 희생층 상에 전도성 금속 산화물 또는 반도체를 포함하는 나노 또는 마이크로 구조체를 형성한다. 상기 희생층을 선택적으로 제거하여 상기 기관으로부터 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 분리시킨 후, 분리된 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 소자용 기관에 부착한다. 본 발명에 따르면, 전도성 금속 산화물 또는 반도체를 포함하는 나노 또는 마이크로 구조체를 임의의 기관에 탈부착이 가능하며, 플렉서블 기관의 여러 단점과 한계점을 극복할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자
이상욱
 서울특별시 영등포구 신길1동 신길자이아파트 102
 동 501호
노준홍
 인천광역시 부평구 삼산동 벽산 블루밍 아파트 10
 4동 604호
한현수
 서울특별시 관악구 봉천 11동 은천아파트 201-401

박상백
 서울특별시 관악구 신림9동 251-401번지 101호
홍국선
 서울특별시 서초구 서초4동 삼풍아파트 11동 1502
 호
한세훈
 서울특별시 은평구 대조동 50-22 수성택

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2009-0082659/R11-2005-048-00000-0
부처명	교육과학기술부/교육과학기술부
연구관리전문기관	
연구사업명	미래기반기술개발사업/자기조립 소자 및 응용연구
연구과제명	나노구조체 광전극 디자인 기술기반 고효율 수소생산소자/자기조립 소자 및 응용연구
기여율	
주관기관	한국과학기술재단/한국과학재단
연구기간	2009년06월~2010년05월/2010년03월01일~2011년02월28 일

특허청구의 범위

청구항 1

기판 상에 선택적 제거가 가능한 희생층을 형성하는 단계;
 상기 희생층 상에 전도성 금속 산화물 또는 반도체를 포함하는 나노 또는 마이크로 구조체를 형성하는 단계;
 상기 희생층을 선택적으로 제거하여 상기 기판으로부터 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 분리시키는 단계; 및
 분리된 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 소자용 기판에 부착하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 소자 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 희생층은 ZnO 박막, MgO 박막 및 SiO₂ 박막 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 소자 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 희생층은 산 또는 염기를 포함하는 용액에 용출시켜 제거하는 것을 특징으로 하는 소자 제조 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 나노 또는 마이크로 구조체는 전도성 금속 산화물 또는 반도체를 포함하는 박막; 및
 상기 박막 상에 수직 성장된 전도성 금속 산화물 또는 반도체 나노선을 포함하는 것을 특징으로 하는 소자 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전도성 금속 산화물 또는 반도체는 도핑되거나 도핑되지 않은 인듐 산화물, 주석 산화물, 아연 산화물, 티타늄 산화물, 텅스텐 산화물, 카드뮴 산화물, 안티모니 산화물, 니오븀 산화물, 바륨 티타네이트, 스트론튬 티타네이트 및 카드뮴 술파이드, (La_{0.5}Sr_{0.5})CoO₃(LSCO), La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃(LSMO) 및 SrRuO₃(SRO) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 소자 제조 방법.

청구항 6

기판 상에 ZnO 박막을 형성하는 단계;
 상기 ZnO 박막 상에 ITO를 포함하는 나노 또는 마이크로 구조체를 형성하는 단계;
 상기 ZnO 박막을 선택적으로 제거하여 상기 기판으로부터 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 분리시키는 단계; 및
 분리된 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 소자용 기판에 부착하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 소자 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 ZnO 박막은 산 또는 염기를 포함하는 용액에 용출시켜 제거하는 것을 특징으로 하는 소자 제조 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 나노 또는 마이크로 구조체는

ITO 박막; 및

ITO 박막 상에 수직 성장된 ITO 나노선을 포함하는 것을 특징으로 하는 소자 제조 방법.

청구항 9

제1항 또는 제6항에 있어서, 상기 분리된 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 소자용 기판에 부착하는 단계는 접착제를 이용하는 것을 특징으로 하는 소자 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 분리된 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 소자용 기판에 부착하는 단계는

상기 소자용 기판 상에 광경화성 폴리머 또는 열가소성 폴리머를 포함하는 수지를 도포하는 단계;

도포된 상기 수지 상에 상기 분리된 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 놓는 단계; 및

상기 수지를 경화시켜 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 부착하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 소자 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 다양한 크기와 형상을 갖는 막 구조체를 기판에 형성하는 방법 및 이를 이용해 플렉서블(flexible) 태양 전지나 디스플레이와 같은 플렉서블 소자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 오늘날 고유가와 환경오염으로 인하여 청정 대체 에너지 개발이 절실하다. 다양한 대체 에너지 가운데 태양 에너지를 사용하는 것이 가장 경제적인 방법으로 인식되어 가고 있으며 태양 전지, 광촉매 물 분해 현상을 이용한 수소 생산 등 다양한 연구가 진행되어 왔다. 또한 정보화 사회에서 디스플레이는 시각 정보 전달 매체로서 그 중요성이 더 한층 강조되고 있다. 이러한 사회의 경향은 저소비전력화, 박형화, 경량화되는 추세에 있다.

[0003] 접거나 말더라도 손상되지 않는 플렉서블 태양 전지나 디스플레이와 같은 플렉서블 소자는 신기술로 각광받고 있다. 플렉서블 소자는 플라스틱 등의 얇은 기판에 구현되어 종이처럼 접거나 말아도 손상되지 않는다. 그러나 플렉서블 소자를 실제 구현하는 데 있어서 많은 한계점이 드러나고 있다.

[0004] 예를 들어, 기존 태양 전지나 디스플레이 제조에 사용되는 투명 전도성 산화막(Transparent Conducting Oxide : TCO)은 높은 전기 전도도와 광학적인 투과도를 가져 염료 감응 태양 전지, OLED, 물 분해용 전기 화학 셀의 광전극 등에서 널리 이용되고 있다. TCO에는 주로 Sn-도핑된 인듐 산화물(Indium Tin Oxide : ITO)과 F-도핑된 주석 산화물(Fluorine Tin Oxide : FTO)이 사용되었고, 그 이외에 ZnO, Ga-도핑된 아연 산화물(Gallium Zinc Oxide : GZO), IGZO(Indium Gallium Zinc Oxide), IGO(Indium Gallium Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide) 같은 산화물을 사용해 오고 있다.

[0005] 이 재료들은 전기 전도도와 광학적인 투과도가 매우 뛰어나며, 두께 제어와 도핑 농도를 쉽게 제어할 수 있어 많은 응용 분야에 적용되어왔다. 그런데 이 재료들은 깨지기 쉬운 세라믹 특성을 지니고 있어 구부리거나 휘 수 없기 때문에 플렉서블 소자에 적용할 수 없는 문제점을 지니고 있다. 뿐만 아니라 형성 온도가 대체로 높기 때문에 PET와 같은 유기물 기판이 주로 쓰이는 플렉서블 기판에 직접 형성하는 것이 어렵다.

[0006] 플렉서블 소자에 적용하려는 차세대 TCO는 구부러지거나 휘어질 수 있어야 하며, 값싸고, 가볍고, 많은 공정 방법에 쉽게 적용되어야 한다. 현재 금속 산화물의 대체 물질로 많은 연구가 이루어지고 있는데 대표적으로는 탄소 나노튜브(Carbon NanoTube : CNT), 그래핀(graphene), 금속 격자(metal gratings), 금속 나노 와이어의 랜덤 네트워크(random networks of metallic nanowires) 등이 있다.

[0007] CNT는 비교적 값이 싸고 대면적으로 다양한 두께로 제조가 가능하며 각각의 나노튜브는 높은 전도성을 지닌다. 그러나 나노튜브의 접합(junction)의 한계로 인하여 높은 저항을 지니고 있으며(Flexible Electronics: Materials and Applications, 1st edition, p 297-328), 깨지기 쉽고, Al₂O₃ 또는 SiO₂ 같은 유전체 산화물에는 취약한 문제점이 있다. 또한 ITO와 비교하여, 10 Ω/cm⁻²의 저항을 가지려면 CNT 막이 100 nm 이상의 두께를

가져야 하는데 이것은 광학적 투명도에 치명적이다.

[0008] 그래핀은 경제적이며 다양한 기판에 제조할 수 있다. 그러나 이론적으로는 약 7nm 두께에서 약 $1\sim 10 \text{ } \Omega/\text{cm}^{-2}$ 의 비저항을 갖는다고 보고하였지만(ACS Nano 2010, 3, 43-48), 현재 그래핀의 비저항은 약 $800 \text{ } \Omega/\text{cm}^{-2}$ 정도로, ITO와 비교하여 약 100배 이상 높다.

[0009] 금속 격자나 금속 나노와이어의 랜덤 네트워크는 ITO 특성에 매우 근접하고 있지만 이제 연구가 되어가는 초창기적 시점에서 더욱 많은 연구가 필요하며, 다양한 TCO의 대체 물질로 많은 분야에서 연구가 진행되어지고 있지만 아직 ITO나 FTO의 가시광의 뛰어난 투과성 및 전기 전도도 특성을 능가하지 못하는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 종래의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명이 해결하려는 과제는 ITO나 FTO 같은 기존 전도성 금속 산화물의 우수한 물성은 유지하면서 이를 플렉서블 소자에 적용할 수 있도록 하여 다양한 크기와 형상을 갖는 막 구조체를 포함하는 소자를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에서는 기판 상에 선택적 제거가 가능한 희생층을 형성한 다음, 상기 희생층 상에 전도성 금속 산화물 또는 반도체를 포함하는 나노 또는 마이크로 구조체를 형성한다. 상기 희생층을 선택적으로 제거하여 상기 기판으로부터 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 분리시킨 후, 분리된 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 소자용 기판에 부착하는 방법을 제안한다.

[0012] 상기 소자용 기판은 플렉서블 기판인 것이 바람직하다.

[0013] 상기 희생층은 ZnO 박막, MgO 박막 및 SiO₂ 박막 중 어느 하나일 수 있으며, 상기 희생층은 산 또는 염기를 포함하는 용액에 용출시켜 제거하는 것이 바람직하다.

[0014] 상기 나노 또는 마이크로 구조체는 전도성 금속 산화물 또는 반도체를 포함하는 박막; 및 상기 박막 상에 수직 성장된 전도성 금속 산화물 또는 반도체 나노선을 포함할 수 있다. 상기 전도성 금속 산화물 또는 반도체는 도핑되거나 도핑되지 않은 인듐 산화물, 주석 산화물, 아연 산화물, 티타늄 산화물, 텅스텐 산화물, 카드뮴 산화물, 안티모니 산화물, 니오븀 산화물, 바륨 티타네이트, 스트론튬 티타네이트 및 카드뮴 술파이드, (La_{0.5}Sr_{0.5})CoO₃(LSCO), La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃(LSMO) 및 SrRuO₃(SRO) 중 어느 하나일 수 있다.

[0015] 도핑된 인듐 산화물의 예로는 Sn-도핑된 인듐 산화물(Indium Tin Oxide : ITO), IGZO, IGO 및 IZO, 도핑된 주석 산화물의 예로는 F-도핑된 주석 산화물(Fluorine Tin Oxide : FTO, F:SnO₂), 도핑된 아연 산화물의 예로는 Ga-도핑된 아연 산화물(GZO)와 Al-도핑된 아연 산화물(AZO), 도핑된 스트론튬 티타네이트의 예로는 Nb:SrTiO₂, 도핑된 티타늄 산화물의 예로는 Nb:TiO₂ 등을 예로 들 수 있으며 이들은 전도성 금속 산화물이다.

[0016] 바람직한 실시예에서, 기판 상에 ZnO 박막을 형성한다. 상기 ZnO 박막 상에 ITO를 포함하는 나노 또는 마이크로 구조체를 형성한다. 상기 ZnO 박막을 선택적으로 제거하여 상기 기판으로부터 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 분리시킨다. 분리된 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 소자용 기판에 부착한다.

[0017] 상기 분리된 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 소자용 기판에 부착하는 데에는 접착제를 이용할 수도 있다. 예를 들면, 상기 소자용 기판 상에 광경화성 폴리머 또는 열가소성 폴리머를 포함하는 수지를 도포한 다음, 도포된 상기 수지 상에 상기 분리된 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 놓는다. 상기 수지를 경화시켜 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 부착한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따르면, 본래의 전도성 금속 산화물 또는 반도체 재료가 갖고 있는 우수한 물성 특성을 유지한 채 플렉서블 기판 또는 반도체 기판과 같은 소자용 기판에 다양한 크기와 형상을 갖는 전도성 금속 산화물 또는 반도체 나노 또는 마이크로 구조체를 이식하여 다양한 소자를 제조할 수 있게 된다.

[0019] 전도성 금속 산화물 자체는 깨지기 쉬운 특성을 갖고 있지만 본 발명에서와 같이 나노 또는 마이크로 구조체로

제조하면 스트레스 릴리즈(release)가 잘 되는 구조가 되어 휘어지거나 구부러질 수 있다. 따라서, 기존에 세라믹 물성의 특징을 갖는 깨지기 쉬운 단점으로 인하여 플렉서블 기판에 적용하는 것이 거의 불가능하다고 보고되어 온 전도성 금속 산화물을 플렉서블 기판에 이식하여 각종 소자의 투명 전극으로 사용할 수 있게 된다.

[0020] 본 발명에 따르면, 현재에 요구되고 있는 플렉서블한 디스플레이, 염료 감응 태양 전지, OLED, 물 분해용 전기화학 셀의 광 전극, 가스 센서 등 다양한 응용 분야에 전도성 금속 산화물 또는 반도체를 포함하는 나노 또는 마이크로 구조체를 이용할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명에 따른 소자 제조 방법의 순서도이다.

도 2는 본 발명 실시예에 따라 ITO 나노 구조체를 플렉서블 기판에 이식하여 플렉서블 ITO 나노 구조체를 포함하는 소자를 제조하는 공정 흐름도이다.

도 3은 본 발명 실험예에 따라 NaOH의 농도를 변화시켜 가며 3 시간 후 Si 기판위에 증착된 ZnO 박막 안정성을 테스트한 SEM(Scanning Electron Microscope)과 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 결과이다.

도 4는 본 발명 실험예에 따라 Si 기판 상의 ZnO 박막 위에 ITO 박막을 형성한 후의 SEM 이미지이다.

도 5는 본 발명 실험예에 따라 VLS(Vapor-Liquid-Solid) 방법을 이용하여 ITO 박막 위에 성장시킨 ITO 나노선의 SEM 이미지이다.

도 6은 본 발명 실험예에 따라 NaOH 10M 농도에서 ZnO 박막을 용출시켜 Si 기판과 ITO 나노 구조체를 분리한 이미지이다.

도 7은 본 발명 실험예에 따라 Si 기판으로부터 분리된 ITO 나노 구조체의 SEM 이미지이다.

도 8은 본 발명 실험예에 따라 제조한 플렉서블 ITO 나노 구조체를 포함하는 소자의 벤딩 테스트(bending test) 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하에서 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.

[0023] 도 1은 본 발명에 따른 소자 제조 방법의 순서도이다.

[0024] 먼저 기판 상에 선택적 제거가 가능한 희생층을 형성한다(단계 s1).

[0025] 상기 기판으로는 후속의 희생층 및 나노 또는 마이크로 구조체 형성에 적합한 임의의 기판을 사용할 수 있다. 이러한 기판의 예로는 Si, Ge 등 통상 사용되는 반도체 기판, 수정 기판, 희생층 재료로 적합한 ZnO와 유사한 구조를 가지는 GaN, 사파이어 기판, 그리고 ZnO, MgO 등의 산화물 기판 등 다양한 종류가 있다. 바람직하게는 희생층 및 나노 또는 마이크로 구조체 형성 온도에 견디면서 취급하기가 용이하고 값이 비싸지 않은 기판, 예컨대 Si, SiO₂, Al₂O₃ 및 STO로 구성되는 기판 중에서 선택할 수 있다.

[0026] 상기 희생층은 그 위에 증착하는 나노 또는 마이크로 구조체의 물성과 형태는 유지하면서 상기 기판 및 나노 또는 마이크로 구조체에 대하여 선택적으로 용출 가능한 유·무기 모든 막을 사용할 수 있다. 바람직하게는 ZnO 박막, MgO 박막 및 SiO₂ 박막 중 어느 하나일 수 있다. ZnO 박막, MgO 박막 및 SiO₂ 박막은 산 또는 염기를 포함하는 용액에 용출시켜 제거할 수 있는 특성을 가진다. 가장 바람직한 예는 Si 기판 상에 ZnO 박막을 형성하는 것이다.

[0027] 다음, 상기 희생층 상에 전도성 금속 산화물 또는 반도체를 포함하는 나노 또는 마이크로 구조체를 형성한다(단계 s2). 나노 또는 마이크로 구조체는 다양한 크기와 형상을 갖는 막 구조체가 되도록 형성한다. 그리고 광학적 투명도를 유지하는 두께로 형성함이 바람직하다.

[0028] 상기 전도성 금속 산화물 또는 반도체는 도핑되거나 도핑되지 않은 인듐 산화물, 주석 산화물, 아연 산화물, 티타늄 산화물, 텅스텐 산화물, 카드뮴 산화물, 안티모니 산화물, 니오븀 산화물, 바륨 티타네이트, 스트론튬 티

타네이트 및 카드뮴 슬파이드, $(La_{0.5}Sr_{0.5})CoO_3$ (LSCO), $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) 및 $SrRuO_3$ (SRO) 중 어느 하나일 수 있다.

[0029] 도핑된 인듐 산화물의 예로는 Sn-도핑된 인듐 산화물(Indium Tin Oxide : ITO), IGZO, IGO 및 IZO, 도핑된 주석 산화물의 예로는 F-도핑된 주석 산화물(Fluorine Tin Oxide : FTO, F:SnO₂), 도핑된 아연 산화물의 예로는 Ga-도핑된 아연 산화물(GZO)와 Al-도핑된 아연 산화물(AZO), 도핑된 스트론튬 티타네이트의 예로는 Nb:SrTiO₂, 도핑된 티타늄 산화물의 예로는 Nb:TiO₂ 등을 예로 들 수 있으며 이들은 전도성 금속 산화물이다.

[0030] 일반적으로 다양한 크기와 형상의 변화는 재료의 많은 물성을 제어하는 데 중요한 요인이 된다. 간단히 예를 들어 1차원 구조를 갖는 막대(rod)나 와이어(wire)는 전자의 효율적인 이동을 할 수 있으며, 3차원 구조는 매우 넓은 비표면적을 갖고 있는 장점들이 있다. 따라서, 상기 나노 또는 마이크로 구조체는 1차원, 2차원, 3차원 구조 각각 또는 그 조합의 형상을 갖도록 형성한다. 바람직하게는 전도성 금속 산화물 또는 반도체를 포함하는 박막과 상기 박막 상에 수직 성장된 전도성 금속 산화물 또는 반도체 나노선을 포함하게 형성한다. 이 때 나노선은 나노 막대와 나노 와이어를 통칭하는 의미로 사용된다.

[0031] 이러한 구조를 형성하는 방법에는 VLS(Vapor-Liquid-Solid), CVD (Chemical Vapor Deposition), PLD(Pulsed Laser Deposition), 졸-겔(sol-gel), 수열(hydrothermal), 습식화학(wet chemical), 페이스트 싹(paste thick) 등 액상법 또는 기상증착법의 다양한 방법을 이용할 수 있다. 본 발명에서는 전도성 금속 산화물이 갖는 세라믹 물성의 특징인 깨지기 쉬운 단점을 극복하고자, 임의의 기판 위에 희생층을 형성한 후, 바람직하게 탈·부착시 형태가 유지되도록 SnO₂, CdO, ZnO, ITO, FTO, AZO, IZO, GZO, Nb:SrTiO₂, Nb:TiO₂, LSCO, LSMO 및 SRO 중 어느 하나를 포함하는 다양한 전도성 금속 산화물 중 어느 하나의 박막을 먼저 형성하고, 이 박막과 잘 정렬된 1차원 구조, 예컨대 나노선을 이 박막 위에 형성한다. 전도성 금속 산화물 중 ITO는 탈·부착시 형태가 잘 유지되며 전기 전도도 및 광학적 투과도에 있어서 우수한 물성을 가지므로 본 발명의 바람직한 실시예에서는 ITO 박막을 형성한 다음 그 위에 VLS 방법을 이용하여 ITO 나노선을 성장시킨다. ITO는 산과 염기에 안정하기 때문에 산과 염기에 용해가 되는 ZnO를 희생층으로 사용하는 경우에 매우 바람직하다.

[0032] 다음, 상기 희생층을 선택적으로 제거하여 상기 기판으로부터 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 분리시킨다(단계 s3).

[0033] 상기 희생층은 산 또는 염기를 포함하는 용액에 용출시켜 제거한다. 상기 희생층으로 예를 든 ZnO 박막은 강산과 염기에 잘 녹는 성질이 있다. MgO 박막은 산에 잘 녹는다. SiO₂ 박막은 HF와 같은 산 또는 BOE와 같이 HF를 포함하는 특정 용매에 잘 녹는다.

[0034] 따라서, 희생층 + 나노 또는 마이크로 구조체 물질 조합으로 ZnO + ITO 또는 TiO₂를 이용한 경우에는 강산 또는 염기를 적용하여 ZnO를 선택적으로 용출한다. 희생층 + 나노 또는 마이크로 구조체 물질 조합으로 MgO + ITO 또는 TiO₂를 이용한 경우에는 산 또는 염기를 적용하여 MgO를 선택적으로 용출한다. 희생층 + 나노 또는 마이크로 구조체 물질 조합으로 MgO + ZnO를 이용한 경우에는 산을 적용하여 MgO를 선택적으로 용출한다. 희생층 + 나노 또는 마이크로 구조체 물질 조합으로 SiO₂ + ITO 또는 TiO₂를 이용한 경우에는 HF와 같은 산 또는 BOE와 같은 산을 포함하는 특정 용매를 적용하여 SiO₂를 선택적으로 용출한다. 희생층 + 나노 또는 마이크로 구조체 물질 조합으로 SiO₂ + ZnO를 이용한 경우에는 BOE와 같은 산을 포함하는 특정 용매를 적용하여 SiO₂를 선택적으로 용출한다.

[0035] 다음, 분리된 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 소자용 기판에 부착한다(단계 s4). 상기 소자용 기판은 플렉서블 기판인 것이 바람직하다. 이렇게 하면 기존에는 플렉서블 기판 상에 전도성 금속 산화물 또는 반도체를 포함하는 나노 또는 마이크로 구조체를 구현하는 것이 어려웠던 점을 해결할 수 있다. 전도성 금속 산화물 자체는 세라믹의 특성을 가져 깨지기 쉽지만 박막과 그 위에 성장된 나노선 구조로 형성하면 나노선 구조에서 스트레스가 릴리즈되기 때문에 구부러지거나 휘어도 쉽게 깨지지 않고 플렉서블 기판에 적용되어 플렉서블 소자로 구현되는 것이 가능해진다.

[0036] 상기 분리된 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 소자용 기판에 부착하는 데에는 접착제를 이용할 수도 있다. 예를 들면, 상기 소자용 기판 상에 광경화성 폴리머 또는 열가소성 폴리머를 포함하는 수지를 도포한 다음, 도포된 상기 수지 상에 상기 분리된 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 놓는다. 자외선 조사 및/또는 가열의 방법으

로 상기 수지를 경화시켜 상기 나노 또는 마이크로 구조체를 부착한다.

- [0037] 이하, 전술한 본 발명의 다양한 측면을 구체적인 실시예와 실험예를 통해 보다 상세히 설명한다. 다음의 실시예와 실험예는 본 발명의 범위를 한정하는 것이 아니라, 본 발명을 구현하는 예시적인 것에 불과하다.
- [0038] 도 2는 본 발명 실시예에 따라 ITO 나노 구조체를 플렉서블 기판에 이식하여 플렉서블 ITO 나노 구조체를 포함하는 소자를 제조하는 공정 흐름도이다.
- [0039] 본 실시예에서는 VLS 방법을 이용해 ITO 나노선을 형성한다. VLS 방법은 1960년대에 Wagner 등에 의해 마이크로미터 크기의 단결정 성장을 위해 제안된 방법으로 최근에 Lieber, Yang 등에 의해 무기화합물의 단결정성 나노선 구조 성장에 응용되어 많은 연구 그룹에서 시도되고 있는 방법이다. VLS 방법에서는 고온에서 안정하고 상대적으로 녹는점이 낮은 금(Au)이나 은(Ag)과 같은 노블 메탈의 나노 입자를 기판에 도포시키고 상대적으로 녹는점이 높은 성장시키고자 하는 물질 또는 전구체를 고온에서 증발시킨다. 증착된 나노입자는 금속 촉매로서 안정적이고 반응성이 작은 장점을 지니며, 공융점(eutectic point)을 이루어 액체 상태로 되고 증기화된 전구체들이 노블 메탈의 액체 방울에 녹아 들어감에 따라 과포화상태에 이르러 반응물질이 성장하게 된다.
- [0040] 먼저 도 2(a)와 같이 Si 기판(10)에 희생층으로서 ZnO 박막(20)을 CVD, 스퍼터링, PLD 등 다양한 방식으로 증착을 한다. 증착된 ZnO 박막(20)은
- [0041] $ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$ (1)
- [0042] $ZnO + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2(Zn(OH)_4)$ (2)
- [0043] 위와 같이 (1) 과 (2)의 반응식에 의하여 염기와 산에서 녹는 특징이 있다. 본 발명에서는 이에 착안하여 Si 기판(10) 위에 ZnO 박막(20)을 형성하고, 후에 ZnO 박막(20) 상에 ITO 나노선을 포함하는 ITO나노 구조체를 형성한 후, 염 또는 산에서 ZnO 박막(20)을 녹여내 ITO 나노 구조체를 분리함으로써 플렉서블한 ITO 나노 구조체를 포함하는 소자 제조에 접근하였다.
- [0044] ZnO 박막(20) 증착 두께는 50 nm ~ 1 μm로 할 수 있다. 보다 바람직하게는 200 nm 이상 두께의 ZnO 박막(20)을 증착하여야 후에 성장된 ITO 나노 구조체와의 분리가 원활하게 이루어지게 된다. 증착 두께가 50 nm 이하에서는 수산화나트륨(NaOH) 또는 질산에 Si 기판(10) 수평방향으로부터 반응되는 ZnO 박막(20)의 반응이 매우 느리며, ZnO 박막(20)이 불균일하게 녹아 ITO 나노 구조체가 찢어지는 문제가 발생하게 된다. 또한 1 μm 이상의 두께에서는 거의 비슷한 속도로 녹으므로, 더 두꺼운 두께의 증착은 불필요하다.
- [0045] 다음, ZnO 박막(20)이 증착된 Si 기판(10) 위에 본격적으로 ITO 나노선을 합성하기 위한 준비가 필요하다. 먼저 ZnO 박막(20) 위에 도 2(b)와 같이 ITO 박막(30)을 ZnO 박막(20)과 마찬가지로 다양한 방법으로 형성한다. ITO 박막(30)의 증착 두께는 100 nm ~ 1 μm 두께로 할 수 있다. 보다 바람직하게는 200 nm ~ 400 nm 두께의 ITO를 증착한다. ITO 박막(30)의 특성상 400nm 이상에서는 투과도가 떨어지는 문제점이 있고, 100 nm 아래에서는 일반적인 ITO 박막 전도도의 특성을 보기 어렵기 때문이다.
- [0046] Si 기판(10)을 진공 튜브 전기로에 넣어 ITO 나노선을 제조하기 이전에, 도 2(c)와 같이, 균일한 굵기와 고른 분포를 갖는 씨앗 입자 역할을 하는 금속 나노 입자를 기판 위에 균일하게 분포시킨다. 금이나 백금(Pt)은 금속 촉매제로 많이 사용되는 물질 중에 하나이다. 참조번호 "40"은 금으로 이루어진 씨앗층이다. 증착하는 방식은 스퍼터링 방식으로 하여 균일한 두께를 갖는 씨앗층(40)을 쉽게 형성할 수 있다. 씨앗층(40)의 두께는 10 ~ 50 nm로 할 수 있다.
- [0047] 다음 도 2(d) 및 (e)와 같이 VLS 방법을 적용해 ITO 나노선(50)을 형성한다. 씨앗층(40)은 공융점을 이루어 액체 방울(40')이 되고, 증기화된 전구체들이 액체 방울(40')에 녹아 들어감에 따라 과포화상태에 이르러 반응 물질이 성장하게 된다. ITO 박막(30) 상에 형성된 ITO 나노선(50)은 ITO 나노 구조체(60)를 구성한다.
- [0048] 이렇게 ITO 나노 구조체(60)를 형성한 기판(10)은 NaOH 또는 염산(HCl)과 같은 용액에 담가 ZnO 박막(20)을 선택적으로 제거한다. 용액 농도에 따라 약 3 ~ 12시간 정도 담가둔다. NaOH 또는 HCl의 농도는 0.01 M ~ 10 M, 바람직하게는 3M ~ 10 M로 한다. 일반적인 ZnO는 대략 0.1M 농도부터 용해되기 시작하지만 너무 작은 농도에서는 ZnO 박막(20) 위에 ITO 나노 구조체(60)가 형성되어 있어 Si 기판(10)에 수평면으로만 반응하므로, 매우 좁은 면적을 통해 ZnO 박막(20)의 반응이 이루어지게 된다. 그러므로 균일하고 적당한 속도의 반응속도가 필요하다.
- [0049] 이렇게 하여 도 2(f)와 같이 분리된 ITO 나노 구조체(60)는 다양한 플렉서블 기판(70)에 도 2(g)와 같이 부착시

킬 수 있다. 여러 종류의 접착제(80) 혹은 점착제를 이용하여 부착하거나 접착제 없이 단순한 정전기력으로 부착을 시킬 수도 있다. 바람직하게는 투명 전극으로 사용될 경우의 광학적 투과도를 유지하기 위하여 NOA 61과 같은 광경화성 폴리머를 이용하여 플렉서블 기판(70) 상에 스핀코팅 후, 그 위에 분리된 ITO 나노 구조체(60) 놓고 적절한 시간 동안 UV를 조사해 광경화성 폴리머를 경화시킴으로써 분리된 ITO 나노 구조체(60)를 플렉서블 기판(70)에 부착한다.

[0050] 이와 같이 본 발명에 따르면, ZnO 박막(20)을 용해시켜 ITO 나노 구조체(60)를 얻고 ITO 나노 구조체(60)의 본래의 물성을 유지한 채로 플렉서블 기판(70)에 이식함으로써 뛰어난 전기 전도도와 광학적 투과도를 지니는 플렉서블 ITO 나노 구조체를 포함하는 소자를 제조할 수 있다.

[0051] <실험예>

[0052] 실제 실험예에서는 준비된 Si 기판 위에 ZnO 박막을 PLD 또는 스퍼터링 방법을 이용하여 50 nm ~ 1 μm 두께로 증착하였다. Si 기판과 ITO 나노 구조체와의 수월한 분리를 위하여 NaOH 농도에 따라 ZnO 박막이 녹는 정도를 확인하였다. 도 3은 본 발명 실험예에 따라 NaOH의 농도를 변화시켜 가며 3 시간 후 기판 위에 증착된 ZnO 박막 안정성을 테스트한 SEM과 EDS 결과이다. NaOH 농도 0.5M에서는 3시간 후 일부의 ZnO 박막이 용출되었지만 1M 농도에서는 3시간 후 ZnO 박막 거의 전부가 용출되었다.

[0053] ZnO 박막을 형성한 Si 기판 위에 다시 ITO 박막을 PLD 또는 스퍼터링 방법을 이용하여 100 nm ~ 1 μm 두께로 증착하였다. 도 4는 본 발명 실험예에 따라 Si 기판 상의 ZnO 박막 위에 ITO 박막을 형성한 후의 SEM 이미지이다. Si 기판 상에 ZnO 박막이 균일하게 성장되었으며 ZnO 박막 상에 ITO 박막이 균일하게 성장된 것을 볼 수 있다.

[0054] 다음에 ITO 박막 위에 씨앗층을 형성하였다. 실험예에서는 알맞은 촉매제를 사용하기 위하여 안정적이며 반응성이 작은 금을 선택하여 ITO 박막 위에 증착하였다. 증착하는 방식은 스퍼터링 방식으로 하여 균일한 두께를 갖는 금 씨앗층을 쉽게 형성할 수 있었다. 스퍼터링 법으로 증착한 금 씨앗층의 두께는 10 ~ 50 nm이었다.

[0055] ITO 나노선 합성은 고온의 튜브 전기로에서 실시하였다. ITO 나노선 합성을 위한 전구체 물질은 보트 도가니에 넣고 튜브 전기로의 중앙에 위치시켰다. 금 씨앗층까지 형성한 Si 기판을 튜브 전기로의 중앙으로부터 일정 거리에 놓았다. 튜브 전기로 내의 온도는 높은 곳에서부터 기판까지의 거리는 나노선의 성장 온도에 해당한다. 튜브의 한쪽 끝에서 운반기체를 흘려주고, 운반기체의 양은 유량 조절기를 이용하여 10 ~ 500 sccm 범위에서 조절하였다. 튜브 전기로의 온도는 나노선 전구체의 증기압 및 전구체 물질의 분해온도를 고려하여 조절하였다. 전구체의 증기압이 낮을수록 높은 온도가 요구된다. 실험예에서는 500℃ ~ 900℃의 온도 범위에서 수행하였다. 도 5는 본 발명 실험예에 따라 VLS 방법을 이용하여 ITO 박막 위에 성장시킨 ITO 나노선의 SEM 이미지이다. 온도와 시간 등 변수를 조절하여 ITO 나노선의 길이를 더 짧게도 더 길게도 형성할 수 있다.

[0056] 다음, Si 기판 위에 성장된 ITO 나노 구조체를 NaOH 약 10M 농도에 약 3 ~ 6시간 정도 담가두었다. Si 기판과 ITO 나노 구조체 사이에 증착되어 있는 ZnO 박막은 서서히 녹기 시작하여, Si 기판과 ITO 나노 구조체를 분리시킬 수 있었다. 도 6은 본 발명 실험예에 따라 NaOH 10M 농도에서 ZnO 박막을 용출시켜 Si 기판과 ITO 나노 구조체를 분리한 이미지이고, 도 7은 분리된 ITO 나노 구조체의 SEM 이미지이다. ZnO 박막이 상기 반응식 (1) 또는 (2)의 반응을 통해 용해가 되어 Si 기판과 ITO 나노 구조체가 분리가 되는 것을 도 6에서 확인할 수 있다.

[0057] 분리된 ITO 나노 구조체에 NaOH를 완전히 제거하기 위하여 증류된 물에 약 5 ~ 6회 정도 워싱(washing)을 하고, 공기 중에 물이 다 마를 때까지 기다렸다. 물이 충분히 마른 ITO 나노 구조체를 PET 또는 유리 등 다양한 기판 위에 광경화성 폴리머를 사용하여 접착시킨 후 UV를 조사해주어 단단히 경화시켜 부착하였다.

[0058] 상기 실험예에서 PET 기판 상에 ITO 나노 구조체를 이식한 소자에 대하여 벤딩 테스트(bending test)를 실시하였다. 도 8은 그 결과이다. 먼저 도 8(a)는 벤딩 테스트 방법을 보여주고 도 8(b) 내지 도 8(d)는 벤딩 반경(R, bending radius) 또는 사이클 수에 따른 변화들을 보여준다. 벤딩 반경이 약 10 mm 까지는 ITO의 저항은 일정하게 유지되며 각각의 벤딩 반경에서는 10³ 사이클 이상의 테스트에서도 저항이 일정하게 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

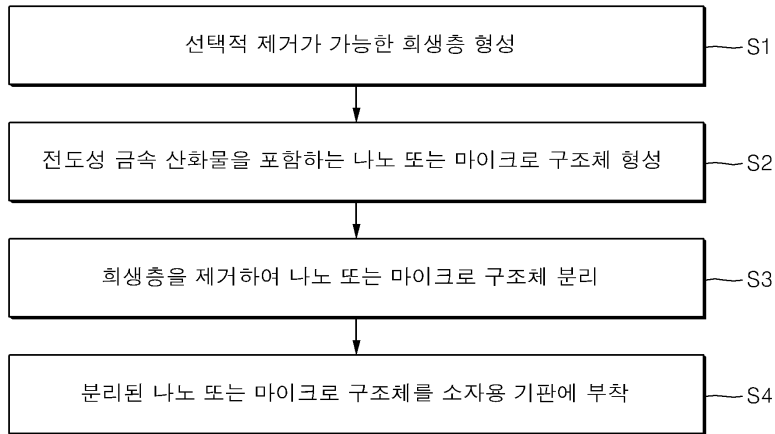
[0059] 이와 같이 하여 PET 기판 상에 ITO 나노 구조체를 이식한 소자는 기타의 공정을 추가 실시하여 플렉서블 태양 전지나 디스플레이, OLED 등으로 구현될 수 있으며, 유리 기판 상에 ITO 나노 구조체를 이식한 소자는 기타의 공정을 추가 실시하여 염료 감응 태양 전지, 물 분해용 전기 화학 셀, 가스 센서 등으로 구현될 수 있다.

[0060] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예 및 실험예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 예들에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상 내에서 당 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러 가지 많은 변형이 가능

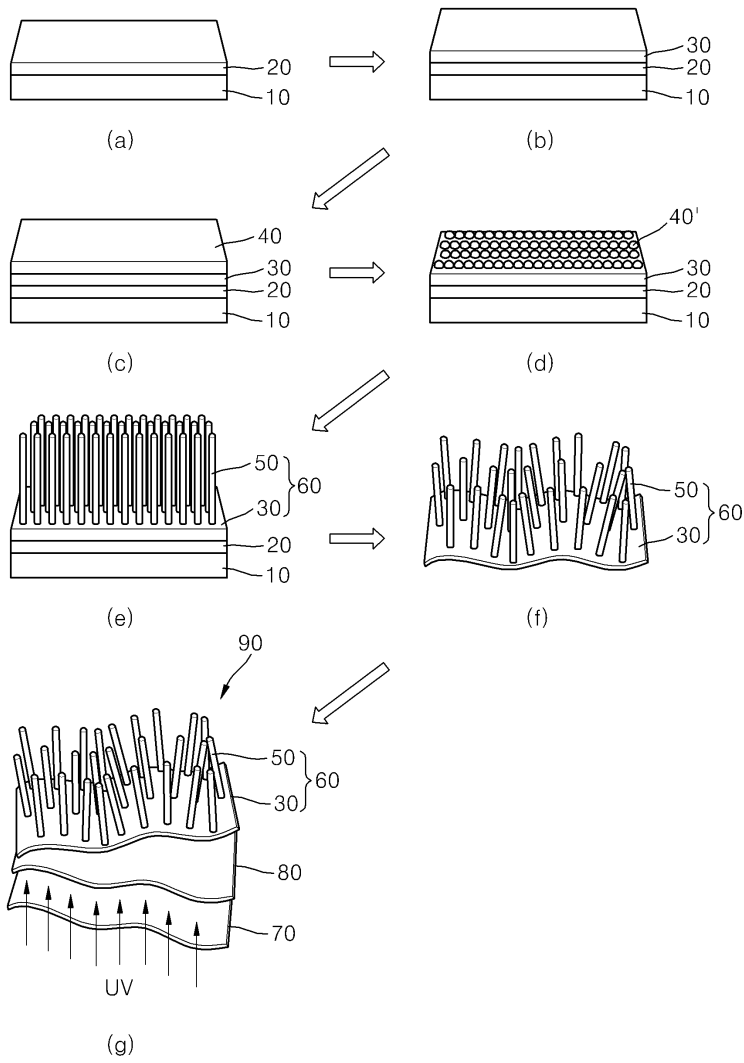
함은 명백하다. 본 발명의 예들은 예시적이고 비한정적으로 모든 관점에서 고려되었으며, 이는 그 안에 상세한 설명 보다는 첨부된 청구범위와, 그 청구범위의 균등 범위와 수단내의 모든 변형예에 의해 나타난 본 발명의 범주를 포함시키려는 것이다.

도면

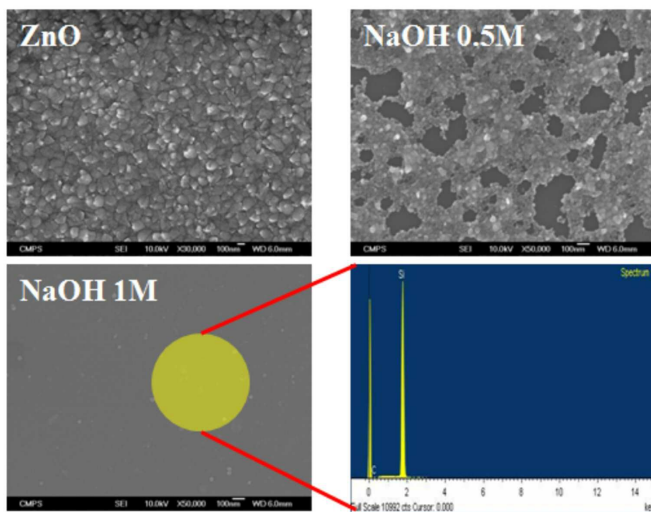
도면1



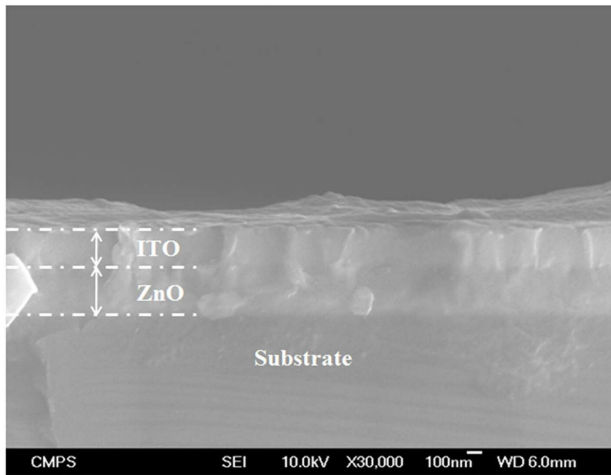
도면2



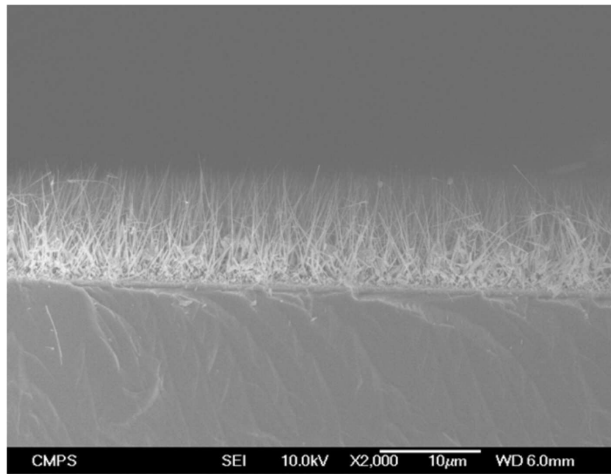
도면3



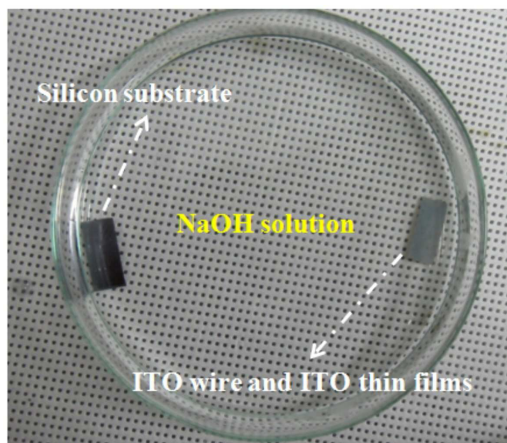
도면4



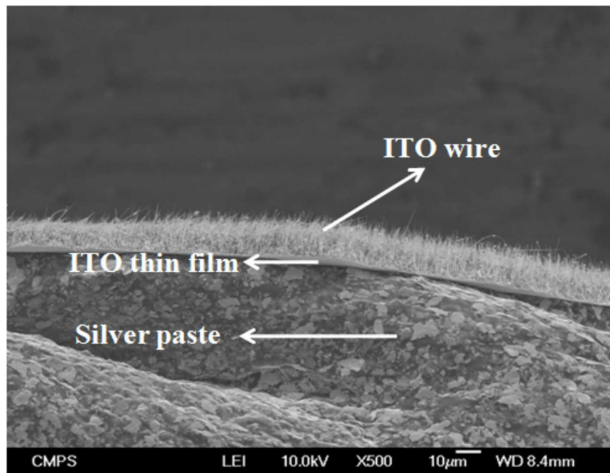
도면5



도면6



도면7



도면8

