



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월06일

(11) 등록번호 10-1563341

(24) 등록일자 2015년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 51/56 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)

H01L 21/205 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0051826

(22) 출원일자 2014년04월29일

심사청구일자 2014년04월29일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020060061960 A*

KR1020140006858 A*

KR1020130090141 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국과학기술원

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

(72) 발명자

임성갑

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동) 한국과학기술원 응용공학동 W 1-3 6114호

김봉준

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동) 한국과학기술원 응용공학동 W 1-3 6114호

(74) 대리인

김성호

전체 청구항 수 : 총 8 항

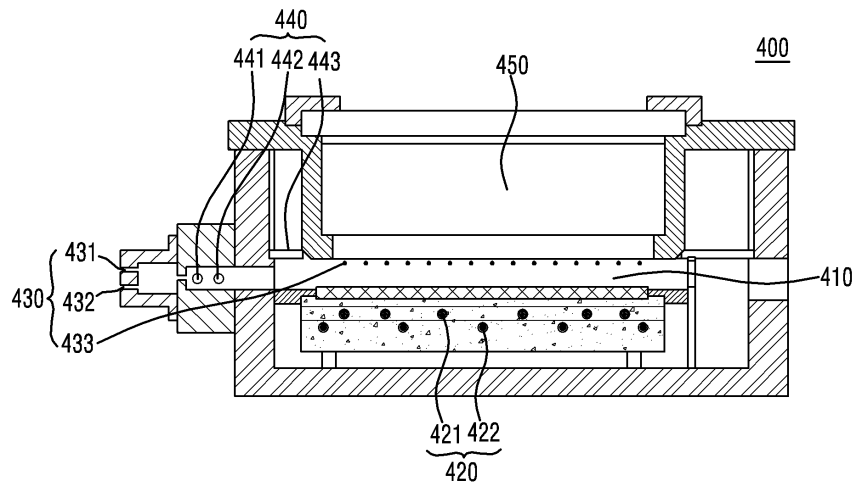
심사관 : 유창훈

(54) 발명의 명칭 기상 증착 장치

(57) 요약

본 발명의 실시 형태에 따른 기상 증착 장치는, 기판이 배치된 챔버(chamber); 상기 챔버의 공정 온도를 조절하는 온도 조절부; 상기 기판 또는 무기막 상에 유기막을 증착시키는 유기막 증착부; 상기 기판 또는 유기막 상에 무기막을 증착시키는 무기막 증착부; 및 상기 챔버와 연결되고, 상기 챔버 내의 공정 압력을 조절하는 압력 조절부;를 포함하고, 상기 유기막 및 상기 무기막이 하나의 상기 챔버 내에서 증착물의 이동, 진공 상태의 변화없이 다중 복합 유무기막을 형성시킨다.

대표도 - 도6



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10041416

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국과학기술원

연구사업명 지식경제기술혁신사업

연구과제명 에너지 절감을 위한 7인치기준 2W급 환경적응 (Light Adaptable Space Adaptable, LASA)
디스플레이 신모드 핵심원천기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국전자통신연구원

연구기간 2012.03.01 ~ 2017.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

기관이 배치된 챔버(chamber);

상기 챔버의 공정 온도를 조절하는 온도 조절부;

상기 기관 또는 무기막 상에 유기막을 증착시키는 유기막 증착부;

상기 기관 또는 유기막 상에 무기막을 증착시키는 무기막 증착부; 및

상기 챔버와 연결되고, 상기 챔버 내의 공정 압력을 조절하는 압력 조절부; 를 포함하고,

상기 유기막 및 상기 무기막이 하나의 상기 챔버 내에서 증착물의 이동, 진공 상태의 변화없이 다중 복합 유무기막을 형성시키는, 기상 증착 장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 챔버는 챔버캡(chamber cap)을 포함하고,

상기 챔버는 상기 챔버캡을 통해 개폐되는, 기상 증착 장치.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 온도 조절부는,

상기 공정 온도를 낮추는 냉각부 및

상기 공정 온도를 높이는 가열선(heating line)을 포함하는, 기상 증착 장치.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기막 증착부는 상기 챔버 내에 단량체를 투입시키는 단량체 투입부,

상기 챔버 내에 개시제를 투입시키는 개시제 투입부 및

상기 개시제를 라디칼화시키는 열선을 포함하는, 기상 증착 장치.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 무기막 증착부는 상기 챔버 내에 전구체(precursor)를 투입시키는 전구체 투입부,

상기 챔버 내에 반응물질(reactant)을 투입시키는 반응물질 투입부 및

상기 전구체 및 상기 반응물질을 퍼지(purge)시키는 퍼지부를 포함하는, 기상 증착 장치.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 챔버 내부를 시각적으로 확인할 수 있는 뷰포트(view port)를 더 포함하고,

상기 뷰포트는 석영으로 형성되는, 기상 증착 장치.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 뷰포트는 엘립소미터(ellipsometer)를 포함하는, 기상 증착 장치.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 유기막 증착부는 상기 챔버 내에 단량체를 투입시키는 단량체 투입부 및 개시제를 투입시키는 개시제 투입부를 포함하고,

상기 무기막 증착부는 상기 챔버 내에 전구체(precursor)를 투입시키는 전구체 투입부를 포함하고,

상기 전구체 투입부는 상기 단량체 투입부 및 상기 개시제 투입부보다 상기 챔버에 가까이 위치하는, 기상 증착 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기상 증착 장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 하나의 챔버로 무기막 증착과 유기막 증착이 가능한 기상 증착 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 차세대 디스플레이로 각광받고 있는 유기 전계 발광 소자(organic light emitting diode, OLED)는 기존 액정 표시 장치(liquid crystal display, LCD)와는 달리 발광을 위하여 별도 광원을 필요로 하지 않으므로 두께 및 무게를 최소화 할 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한, 유기 전계 발광 소자는 유연성 있는 기판 위에 제조가 가능하기에 현재 플렉시블 디스플레이(flexible display)로도 연구, 개발이 진행되고 있다. 그러나, 이러한 유기 전계 발광 소자를 포함하는 유기물 기반의 소자는 대기 중 기체들, 특히 수분 또는 산소에 매우 취약하고, 열에 대해서도 내구성이 약하여 철저한 봉지 공정이 요구된다. 만약, 유기물 소자 제작 과정에서 적절한 봉지 공정이 수행되지 않는 경우에는 유기물 소자의 수명이 급격하게 저하되고, 유기물 소자 내 흑점(dark spot)이 형성되어 제품의 결함으로 이어질 수 있다. 반대로 유기물 소자 제작 과정에서 적절한 봉지 공정이 수행된 경우에는 유기물 소자의 신뢰성을 확보할 수 있어 고품질 유기물 소자 생산이 가능해 질 수 있다.

[0003] 통상적으로 이러한 봉지 과정으로서 크게 두 종류의 방식이 사용되고 있다. 첫째, 유리나 금속의 덮개 내에 흡습제(getter)를 부착한 후, 상기 덮개를 낮은 투수성을 갖는 접착제를 이용하여 유기물 소자에 부착하는 덮개 방식이 있고, 둘째, 여러 종류의 막(film)을 적층하여 상기 적층된 막을 유기물 소자에 부착하거나, 유기물 소자 위에 상기 적층된 막을 직접 증착하는 박막 방식이 있다.

[0004] 이 중 상기 박막 방식에 사용되는 막은 우수한 산소 차단 및 수증기 차단 특성을 갖는 물질(SiO_x , SiNx , SiO_xNy 및 AlxOy)들이 주로 사용되고, 상기 막의 증착을 위하여 화학 기상 증착(chemical vapor deposition, CVD) 방법 및 플라즈마 촉진 화학증착(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) 방법들이 이용된다.

[0005] 그러나, 단독 무기 박막은 대기 중의 기체로부터 소자를 보호하는데 충분치 못하여 상기 유기물 소자의 투습률(Water Vapor Transmittance Rate, WVTR) 및 상기 유기물 소자의 투산소율(Oxygen Transmittance Rate, OTR)을 낮추는 데는 한계가 있다.

[0006] 따라서, 무기 박막을 단일막으로 존치하기 보다는, 적어도 5회 이상의 반복적 유-무기막이 적층된 봉지막을 이용하고 있는 실정이다. 다만, 종래의 유-무기 방지막 제조방법은 균일한 박막을 형성시키는데 한계가 있고, 계면간 접착력이 약해 여전히 문제점이 존재하였다. 또한, 종래의 액상 기반 유기 박막 증착법의 경우에는 별도의 용매(solvent)를 사용하였기에 액상 기반 유기 박막 증착법으로 제조된 유기물 소자는 상기 용매로 인한 소자 손상을 일으킬 수 있는 문제가 있었다. 그리고, 종래의 무기 박막 증착법들은 공정 온도가 높거나 플라즈마를

이용해서 상기 유기물 소자의 성능을 저하하는 경우도 있었다.

[0007] 이러한 문제를 해결하기 위해 유기막과 무기막을 교차 적층하여 유무기 다층 복합막을 제작하는 방법이 소개되었다. 하지만, 종래에는 유기막을 증착하는 챔버와 무기막을 증착하는 챔버가 서로 다르기 때문에, 상기 유무기 다층 복합막을 제작하고자 하는 샘플이 상기 두 챔버들 사이를 계속적으로 이동하게 되어 상기 샘플이 손상되는 문제가 발생하였다.

[0008] 따라서, 하나의 챔버에서 유기막 증착과 무기막 증착을 동시에 수행할 수 있는 기상 증착 장치의 연구가 필요하게 되었다.

[0009]

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제 10-2013-0090141호(공개일: 2013.08.13)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 하나의 챔버에서 유기막 증착과 무기막 증착을 동시에 수행할 수 있는 기상 증착 장치를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 실시 형태에 따른 기상 증착 장치는, 기판이 배치된 챔버(chamber); 상기 챔버의 공정 온도를 조절하는 온도 조절부; 상기 기판 또는 무기막 상에 유기막을 증착시키는 유기막 증착부; 상기 기판 또는 유기막 상에 무기막을 증착시키는 무기막 증착부; 및 상기 챔버와 연결되고, 상기 챔버 내의 공정 압력을 조절하는 압력 조절부;를 포함하고, 상기 유기막 및 상기 무기막이 하나의 상기 챔버 내에서 증착물의 이동, 진공 상태의 변화 없이 다층 복합 유무기막을 형성시킨다.

[0013] 여기서, 상기 챔버는 챔버캡(chamber cap)을 포함하고, 상기 챔버는 챔버캡을 통해 개폐될 수 있다.

[0014] 여기서, 상기 온도 조절부는, 상기 공정 온도를 낮추는 냉각부 및 상기 공정 온도를 높이는 가열선(heating line)을 포함할 수 있다.

[0015] 여기서, 상기 유기막 증착부는 상기 챔버 내에 단량체를 투입시키는 단량체 투입부, 상기 챔버 내에 개시제를 투입시키는 개시제 투입부 및 상기 개시제를 라디칼화시키는 열선을 포함할 수 있다.

[0016] 여기서, 상기 무기막 증착부는 상기 챔버 내에 전구체(precursor)를 투입시키는 전구체 투입부, 상기 챔버 내에 반응물질(reactant)을 투입시키는 반응물질 투입부 및 상기 전구체 및 상기 반응물질을 퍼지(purge)시키는 퍼지부를 포함할 수 있다.

[0017] 여기서, 상기 챔버 내부를 시각적으로 확인할 수 있는 뷰포트(view port)를 더 포함하고, 상기 뷰포트는 석영으로 형성될 수 있다.

[0018] 여기서, 상기 뷰포트는 엘립소미터(ellipsometer)를 포함할 수 있다.

[0019] 여기서, 상기 유기막 증착부는 상기 챔버 내에 단량체를 투입시키는 단량체 투입부 및 개시제를 투입시키는 개시제 투입부를 포함하고, 상기 무기막 증착부는 상기 챔버 내에 전구체(precursor)를 투입시키는 전구체 투입부를 포함하고, 상기 전구체 투입부는 상기 단량체 투입부 및 상기 개시제 투입부보다 상기 챔버에 가까이 위치할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 실시 형태에 따른 기상 증착 장치는 하나의 챔버에서 유기막 증착과 무기막 증착을 동시에 수행할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명에 따른 다중 복합 유무기막으로 구성된 봉지막의 단면 구조이다.
 도 2는 본 발명에 따른 봉지막의 개략도이다.
 도 3은 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법 중 유기막의 증착방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
 도 4는 도 3에 도시된 유기막의 증착방법 중 개시제의 열분해 및 단량체의 활성화를 나타내는 개략도이다.
 도 5는 실시 형태에 따른 기상 증착 장치의 사시도이다.
 도 6은 실시 형태에 따른 기상 증착 장치의 단면도이다.
 도 7은 도 6에 도시된 온도 조절부의 일 예를 상부에서 바라본 투시도이다.
 도 8 및 도 9는 기상 증착 장치의 챔버캡이 열렸을 때의 일 예를 도시한 사시도이다.
 도 10은 기상 증착 장치의 챔버캡이 열렸을 때의 다른 예를 도시한 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 도면에서 각층의 두께나 크기는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장되거나 생략되거나 또는 개략적으로 도시되었다. 또한, 각 구성요소의 크기는 실제크기를 전적으로 반영하는 것은 아니다.

[0023] 본 발명에 따른 실시 형태의 설명에 있어서, 어느 한 element가 다른 element의 "상(위) 또는 하(아래)(on or under)"에 형성되는 것으로 기재되는 경우에 있어, 상(위) 또는 하(아래)(on or under)는 두 개의 element가 서로 직접(directly)접촉되거나 하나 이상의 다른 element가 상기 두 element사이에 배치되어(indirectly) 형성되는 것을 모두 포함한다. 또한 "상(위) 또는 하(아래)(on or under)"으로 표현되는 경우 하나의 element를 기준으로 위쪽 방향뿐만 아니라 아래쪽 방향의 의미도 포함할 수 있다.

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 다중 복합 유무기막으로 구성된 봉지막의 단면 구조이고, 도 2는 본 발명에 따른 봉지막의 개략도이다.

[0025] 본 발명의 봉지막(encapsulation film)은 기판(10)을 외부 환경으로부터 보호하기 위해 형성된다. 상기 봉지막은 유기막(20)과 무기막(30)을 포함하는 다중 복합 유무기막(100)일 수 있다.

[0026] 다중 복합 유무기막(100)은 유기막(20)과 무기막(30)이 상하 적층되는 구조를 갖는다. 다중 복합 유무기막(100)으로 구성된 봉지막은 유기막(20)과 무기막(30)의 상하 관계가 바뀌거나 유기막(20)과 무기막(30)이 쌍을 이루어 다수 개의 층으로 적층되는 구조일 수 있고, 이와 같은 구성으로 외부 수분 및/또는 산소의 투과를 차단한다.

[0027] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법 및 이로부터 제조된 봉지막을 포함하는 전자소자를 설명한다.

[0028] <실시 형태>

[0029] 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)을 변형 및 응용하여 다중 복합 유무기막의 제조 시 유기막의 증착에 적용할 수 있도록 고안한 방법이다.

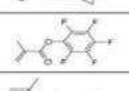
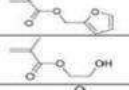
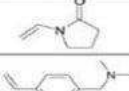
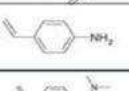
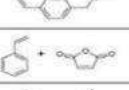
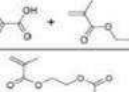
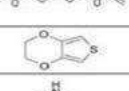
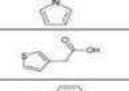
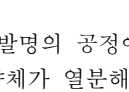
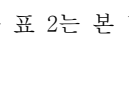
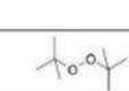
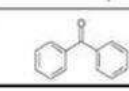
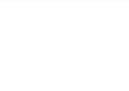
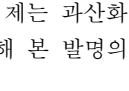
[0030] 상기 화학 기상 증착법은 목적하는 재료를 기판 상에 증착시키는 방법인 박막 증착(thin film deposition) 공정 중 하나로써, 박막 증착 공정은 크게 물리적 증착(physical vapor deposition, PVD)과 화학 기상 증착(chemical vapor deposition, CVD)으로 구분된다.

- [0031] 상기 물리적 증착은 화학 반응을 수반하지 않는 증착 기술로서 주로 금속 박막 증착에 사용된다. 상기 물리적 증착은 진공 증착 방법(vacuum evaporation)과 스퍼터링 방법(sputtering) 등을 포함한다. 반면, 화학 기상 증착은 화학 반응을 수반하는 증착 기술로서 반응을 유도하기 위해 용매(solvent)가 필요하며 극한(harsh) 조건하에서 수행되어야 하므로 유기물보다는 무기물의 증착에 많이 이용되어 왔다.
- [0032] 화학 기상 증착 공정들은 모두 반응기(reactor) 내에서 매우 복잡한 과정을 통해 진행되고, 반응기 내 유체 흐름, 물질 전달 등이 복합적으로 작용하여 증착되는 박막의 특성을 결정한다. 따라서, 공급되는 물질의 화학적 반응 특성 및 반응기의 구조도 박막 형성에 중요한 변수로 작용할 수 있다.
- [0033] 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은 이러한 복잡한 공정을 이용하지 않고, 단량체(monomer)의 종류 및 조건을 결정함으로써 유기막을 증착할 수 있다.
- [0034] 즉 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은 기존의 무기막의 증착에만 사용하던 방법을 유기막의 증착에 사용 가능하게 하였을 뿐만 아니라, 이로 인해 기존 유-무기 복합막 제작 시 반복해야 했던 진공-상압-진공-상압의 순환을 생략하고 단일 진공 공정 내에서 한 번에 다중 복합 유무기막 제작을 가능하게 함으로써 공정의 불편함을 해소하였다.
- [0035] 또한, 일반적인 화학 기상 증착 공정은 목적하는 화학반응을 유도하기 위하여 낮게는 500℃ 높게는 1000℃를 상회하는 고온을 요구함에 반해, 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은 10℃ 내지 40℃의 저온 기판 상에도 목적하는 유기막을 용이하게 증착할 수 있는 방법이다. 또한 향후 유기막 및 무기막을 증착시키는 과정에서 수행하여야 하는 압력 및 기온의 조건 변화를 최소화하여 종래보다 간편한 방법으로 다중 복합 유무기막을 제조할 수 있다. 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은 기상 증착 공정인 바, 용매, 특히 유기 용매를 사용하지 않고 기상 조건에서 단량체와 개시제(initiator)로 목적하는 고분자 박막을 증착시킬 수 있어, 하부에 기판을 포함하는 경우라도 용매로 인한 기판의 손상 우려를 배제시킬 수 있다.
- [0036] 이하에서는 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법을 구체적으로 설명하도록 한다.
- [0037] 먼저, 도 3을 참조하여 유기막(20)을 증착하는 방법을 설명하도록 한다.
- [0038] 도 3은 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법 중 유기막의 증착방법을 설명하기 위한 흐름도이고, 도 4는 도 3에 도시된 유기막의 증착방법 중 개시제의 열분해 및 단량체의 활성화를 나타내는 개략도이다. 구체적으로, 도 4에 도시된 I는 개시제, M은 단량체, I'은 열로 인해 라디칼화된 개시제 및 M'은 상기 개시제로 인해 라디칼화된 단량체를 의미한다.
- [0039] 도 2 및 도 3을 참조하면, 실시 형태에 따른 유기막(20)의 증착 방법은 기판(10) 또는 무기막(30) 상에 단량체 및 개시제를 도포하는 단계(S100), 상기 개시제를 열분해하여 유리 라디칼(free radical)을 형성하는 단계(S200), 상기 유리 라디칼을 이용하여 상기 단량체를 활성화시키는 단계(S300) 및 상기 기판(10) 또는 상기 무기막(30) 상에 유기막(20)이 형성되는 단계(S400)를 포함한다. 여기서, 상기 단계들에서는 용매를 사용하지 않는 특징이 있다.
- [0040] 구체적으로, 무기막(30)을 최상층으로 하거나 또는 무기막(30)을 포함하지 않는 기판(10)을 60초 동안 50m torr의 산소 조건에서 100W의 전력으로 산소 플라즈마(plasma) 처리를 한다. 또한, 플라즈마 중합 반응기의 서셉터(susceptor)에 기판(10)을 장착한 상태로 진공 챔버(chamber)에 투입한다. 그리고, 기화된 단량체 중 하나인 글리시딜 메타크릴레이트(Glycidyl methacrylate, GMA) 및 개시제 중 하나인 tert-부틸 페록사이드(tert-butylperoxide, TBPO)를 1.75 내지 2.95sccm(cm³/min)의 챔버 내에 흘려 보내면 220℃로 가열된 텅스텐 필라멘트(filament)에 의해 중합 반응이 개시된다. 이때, 상기 중합 반응의 압력은 200m torr을 유지한다. 끝으로, 중합 반응에 의해 상기 기판(10)상에 200nm의 두께로 폴리 글리시딜 메타크릴레이트(Poly glycidyl methacrylate, PGMA)인 유기막(20)이 형성된다.
- [0041] 여기서, 상기 중합 반응을 도 4를 참조하여 상세히 설명하면, 개시제(I)의 열분해에 의해 라디칼화된 개시제(I')가 형성되면 라디칼화된 개시제(I')가 단량체(M)를 활성화시켜 주변 단량체(M)들을 라디칼화된 단량체(M')로 유도하게 되고, 상기 과정이 계속되어 유기막을 형성하게 된다.
- [0042] 기판(10)은 유연성 기판(Flexible substrate), 유리 기판(glass substrate) 등을 포함할 수 있다. 여기서, 유연성 기판은 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET), 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methyl methacrylate), PMMA), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리에틸렌설폰

(polyethylenesulfon, PES) 등을 포함할 수 있다.

- [0043] 또한, 기관(10)은 상기 기관 상에 형성된 유기 전계 소자를 포함할 수 있다. 유기 전계 소자는 당해 분야에 통상적인 유기물로 구성된 소자라면 어느 것이나 적용이 가능하고, 대표적인 예로 유기 전계 발광 소자(Organic Light Emitting Diode, OLED), 유기 태양 전지(Organic Photovoltaic Cells, PPVs), 유기 박막트랜지스터(Organic Thin Film Transistors, OTFTs) 등이 있으나 이에 제한되는 것은 아니며, 그 밖의 다른 형태의 다양한 유기 전자 제품에도 적용 가능하다.
- [0044] 여기서, 유기막(20)의 각 층 두께는 400nm 이하이며, 이에 의해 형성되는 전체 다층 복합 유무기막(100)의 두께는 10 μ m이고, 바람직하게는 2 μ m 이하로 형성될 수 있다.
- [0045] 여기서 단량체란 유기막(20) 형성을 위해 사용될 수 있는 단위체를 의미하고, 봉지막의 구성 성분으로서 외부수분, 산소 투과를 차단할 수 있는 성질을 가진 유기물이면, 이에 제한되지 않는다. 단량체의 예로써 Acrylic Acid(AA), Acryl Amide(AcAm), Allylamine, Allyl methacrylate(AMA), Allyltriethoxysilane, 4-aminostyrene(4-AS), Benzyl Methacrylate(BMA), 1,4-Butanediol divinyl ether, cyclohexyl methacrylate(CHMA), 1,9-Decadiene, 2-(Diethylamino)ethyl acrylate(DEAEA), 2-(Diethylamino)ethyl methacrylate(DMAEMA), dimethylaminomethyl styrene(DMAMS), Dimethylphenylvinylsilane(DMPVS), Divinyl benzene(DVB), 1H,1H,7H-Dodecafluoroheptyl acrylate(PFDA), Ethylene glycol diacrylate(EGDA), Ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA), Furfuryl methacrylate(FMA), Glycidyl methacrylate(PFDMA), 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadecafluorodecyl methacrylate(PFDMA), Hexyl Methacrylate(HMA), 2-Hydroxyethyle methacrylate(HEMA), Isobornyl acrylate(IBA), 2-Isocyanatoethyl Methacrylate, Maleic Anhydride(MA), Methacrylic acid(MAA), Methacrylic Anhydride, N-isopropylacrylamide(NIPAAm), Pentafluorophenyl methacrylate, Propargyl Methacrylate(PMA), Tetrahydrofurfuryl acrylate, Tetrahydrofurfuryl meacrylate, 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxane(V4D4), 2,4,6-Trimethyl-2,4,6-trivinylcyclotrisilazane, 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxane(V3D3), 1,2,4-Trivinylcyclohexane, Vinyl benzoate, N-Vinylcaprolactam 및 1-vinylpyrrolidone(VP) 등이 있으나, 상기 예에 국한되는 것은 아니다.
- [0046] 여기서, 단량체는 화학 기상 증착법에서 휘발성을 가지며, 개시제에 의해 활성화 될 수 있는 물질일 수 있다. 또한, 단량체는 감압 및 승온 상태에서 기화될 수 있는 물질일 수 있다.
- [0047] 상기 단량체들은 본 발명의 방법에서 고분자 박막을 형성할 수 있는 화합물들로, 본 발명이 속하는 분야에 통상의 지식을 가진 자(이하 '당업자')가 목적하는 바에 따라 화학적 반응 특성, 작용기(functional group)의 특성 등을 적절하게 선택하여 유기막의 구성 물질로 사용할 수 있다(표 1 참조).

[0048] [표 1]

Name of Monomer	Chemical Structure	Function/Application
PMA (propargyl methacrylate) ^{7,5}		Functionalizable with N ₂ - functionality
GMA (glycidyl methacrylate) ^{10,30}		Functionalizable with amine functionality; e-beam patternable; UV-curable
PFM (pentafluorophenyl methacrylate) ²⁶		Functionalizable with amine functionality
FMA (furfuryl methacrylate)		Diels-Alder reaction with vinyl group
HEMA (hydroxyethyl methacrylate) ^{3,9,34}		Biocompatible, water swellable hydrogel
VP (vinyl pyrrolidone) ²²		Biocompatible / anti-fouling
DMAMS (dimethylaminomethyl styrene) ²¹		Anti-bacterial
CHMA (cyclohexyl methacrylate) ²⁸		Dielectric
PFA (perfluorodecyl acrylate) ^{12,13}		Low surface energy superhydrophobicity
V₂D₂ (trivinyltrimethyl cyclotrisiloxane) ²³		Low-k dielectric material
AS (4-aminostyrene) ¹⁰		Bio-functionalizable with epoxy/COOH
NIPAAm (N-isopropylacrylamide) ²⁵		Temperature sensitive
MA-alt-St (maleic anhydride-alt-styrene) ¹⁹		Bio-functionalizable with amine pH-sensitive; water swellable
MAA-co-EA (methacrylic acid-co-ethyl acrylate)		pH sensitive Bio-functionalizable with amine
EGDMA (ethylene glycol dimethacrylate) ^{27,24}		Crosslinker in ICVD Crosslinked polymer for nanotube fabrication
DVB (divinylbenzene)		Crosslinker in ICVD
DEGDVE (diethylene glycol di(vinyl ether))		Crosslinker in ICVD Anti-fouling
EDOT (3,4-ethylene - dioxothiophene) ^{5,18,17}		Electrically conducting
PPy (pyrrole) ²⁷		Electrically conducting
TAA (3-thiopheneacetic acid) ²⁷		Electrically conducting Functionalizable with amine Sensor application
PA (phenyl acetylene) ³⁸		Electrically conducting Semiconducting

[0049]

[0050] 여기서, 개시제란 본 발명의 공정에서 단량체들이 고분자를 형성할 수 있도록 첫 반응의 활성화를 유도하는 물질이다. 개시제는 단량체가 열분해되는 온도보다 낮은 온도에서 열분해 되어 유리 라디칼을 형성할 수 있는 물질이 바람직하다. 다음 표 2는 본 발명의 실시 형태들에서 사용될 수 있는 개시제들의 일례를 나타낸다.

[0051] [표 2]

TBPO (t-butylperoxide)		Thermal initiator for ICVD
Benzophenone ²⁹		Photo-initiator for ICVD

[0052]

[0053] 표 2를 참조하면, 개시제는 과산화물일 수 있으며, 터트-부틸 페록사이드 또는 벤조페논(Benzophenone) 등일 수 있으나, 상기 예에 의해 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 개시제의 종류가 제한되는 것은 아니다. 상기 단량

체와 상기 개시체는 당업자의 선택에서 따라 반응기 내 순차적으로 도포될 수 있고, 동시에 도포될 수도 있다.

- [0054] 여기서, 터트-부틸 페록사이드는 약 110℃의 끓는점을 갖는 휘발성 물질로서 150℃ 전후에서 열분해를 하는 물질이다. 한편 개시체의 부가량은 통상의 중합 반응에 필요한 양으로 당업계에 공지되어 있는 양을 첨가할 수 있으며, 예를 들어 0.5 내지 5mol%로 첨가될 수 있으나, 상기 범위에 한정되지 않고 상기 범위보다 많거나 적을 수 있다.
- [0055] 여기서, 유기막(20)을 제공하기 위한 열은 당업자가 기상 조건에서 제공할 수 있는 통상의 방법으로 제공되는 열이면 제한되지 않는다. 바람직하게 본 발명의 열 제공은 필라멘트를 통해 이루어 질 수 있다. 바람직하게 제공되는 열의 범위는 200℃ 내지 250℃ 일 수 있다. 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은 기화된 단량체 및 개시체가 존재하는 진공 챔버 환경에서 220℃로 가열된 텅스텐 필라멘트에 의해 열이 제공됨으로써 기판 상에 유기막을 형성시켰다.
- [0056] 공정을 통해 얻은 고분자 박막의 물성은 개시체를 포함하는 화학 기상 증착법(initial chemical vapor deposition, iCVD)의 공정 변수를 제어함으로써 쉽게 조절할 수 있다. 즉, 공정 압력, 시간, 온도, 개시체 및 단량체의 유량, 필라멘트 온도 등을 목적하는 바에 따라 당업자가 조절함으로써 고분자 박막의 분자량, 목적하는 박막의 두께, 조성, 증착 속도 등과 같은 물성 조절이 가능하다.
- [0057] 바람직한 양태로서, 본 발명의 반응기 내 고온 필라멘트를 200℃ 내지 250℃로 유지하면 기상 반응을 유도할 수 있는데, 상기 필라멘트의 온도는 터트-부틸 페록사이드의 열분해에 있어서는 충분히 높은 온도이나, 다른 단량체를 포함한 대부분 유기물은 열분해 되지 않는 온도로서, 다양한 종류의 단량체들이 화학적 손상 없이 고분자 박막으로 전환될 수 있다.
- [0058] 이하에서는, 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD)을 이용하여 무기막(30)을 증착하는 방법을 설명하도록 한다. 여기서, 원자층 증착은 본 발명의 당업자라면 충분히 이해할 수 있는 내용이기 때문에 도면을 통한 구체적인 설명은 생략하도록 한다.
- [0059] 도 2를 참조하면, 유기막(20) 상에는 무기막(30)이 형성될 수 있다. 여기서, 무기막(30)은 기판(10)과 상기 유기막(20) 사이에 형성될 수 있다.
- [0060] 무기막(30)은 원자층 증착을 이용하여 기판(10) 또는 유기막(20) 상에 증착될 수 있다. 여기서, 원자층 증착은 기상에서 분자의 흡착과 치환을 통해 미세층간의 증착을 가능하게 하는 기술이다. 무기막(30)은 비결정알루미늄 산화물(Al_xO_y)을 포함할 수 있다.
- [0061] 구체적으로, 산화알루미늄(Al_2O_3)을 포함하는 무기막(30)의 증착을 예를 들어 설명하면, 먼저 트리메틸알루미늄(trimethylaluminium, TMA)를 원자층 증착기 챔버 내의 웨이퍼에 흡착시켜 단원자층을 만들고, 트리메틸알루미늄을 질소 기체로 퍼지(purge)한다. 또한, 물을 상기 원자층 증착기 챔버 내의 트리메틸알루미늄과 반응시켜 원자층의 막을 성장시킨다. 상기 공정은 무기막(30)의 두께에 따라 반복될 수 있다. 여기서, 무기막(30)의 두께는 유기막(20)의 1/10 수준으로 40 nm 이하로 증착될 수 있다.
- [0062] 여기서, 상기 공정에 사용된 온도는 90℃ 이하이다. 구체적으로, 챔버 온도는 90℃로, 챔버 뚜껑 및 측벽 온도는 80℃로 및 기체 라인 온도는 60℃로 유지시켰다.
- [0063] 따라서, 유기 전계 소자에 직접 봉지막을 증착할 시에도 무기막(30)을 증착시키는 과정 중 소자의 열손상을 최소화할 수 있다. 참고로, 유기 전계 발광 소자(OLED)의 열손상 온도는 100℃ 이상이다.
- [0064] 이와 같이, 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은 별도의 용매를 사용하지 않기 때문에 상기 용매 사용으로 인한 유기 전계 소자의 손상을 없앨 수 있는 이점이 있다.
- [0065] 또한, 실시 형태에 따른 봉지막 제조방법은 유기막(20)의 증착 공정이 보통 15~40℃에서 이루어지고, 무기막(30)의 증착 공정이 90℃ 이내의 상대적으로 낮은 온도에서 이루어지기 때문에 유기 전계 소자에 직접 봉지막을 증착하는 경우에도 상기 두 증착 과정에서 기판(10)에 포함되는 유기 전계 소자의 성능 저하 없이 유기 전계 소자의 수명을 극대화할 수 있다.

- [0066] 종래에는 유기막을 증착하는 챔버의 구조와 무기막을 증착하는 챔버의 구조가 서로 다르기 때문에 하나의 챔버로 유기막 증착과 무기막 증착이 용이하지 않았다.
- [0067] 이하에서는, 유기막 증착과 무기막 증착을 동시에 수행할 수 있는 기상 증착 장치를 설명한다.
- [0068] 도 5는 실시 형태에 따른 기상 증착 장치의 사시도이고, 도 6은 실시 형태에 따른 기상 증착 장치의 단면도이다. 이하에서는 도 2를 함께 참조하여 설명하도록 한다.
- [0069] 본 발명의 실시 형태에 따른 기상 증착 장치(400)는 하나의 챔버로 유기막(20) 및 무기막(30)을 증착할 수 있다.
- [0070] 도 5 및 도 6을 참조하면, 실시 형태에 따른 기상 증착 장치(400)는 챔버(chamber)(410), 온도 조절부(420), 유기막 증착부(430), 무기막 증착부(440) 및 압력 조절부(미도시)를 포함할 수 있다.
- [0071] 챔버(410)는 진공 상태를 유지할 수 있도록 형성된다. 챔버(410) 내에는 기관(10)이 배치될 수 있다.
- [0072] 도 7은 도 6에 도시된 온도 조절부의 일 예를 상부에서 바라본 투시도이다.
- [0073] 도 7을 함께 참조하면, 온도 조절부(420)는 챔버(410) 내의 공정 온도를 조절할 수 있다. 구체적으로, 온도 조절부(420)는 챔버(410) 하부에 배치되고, 상기 공정 온도를 낮출 수 있는 냉각부(421) 및 상기 공정 온도를 높일 수 있는 가열선(heating line)(422)을 포함하여 챔버(410) 내의 공정 온도를 조절할 수 있다.
- [0074] 여기서, 온도 조절부(420)의 공정 온도는 기관(10)에 포함될 수 있는 유기전자소자의 열손상을 방지하기 위해 90℃이하일 수 있다.
- [0075] 유기막 증착부(430)는 기관(10) 상에 유기막(20)을 증착시킬 수 있다. 유기막 증착부(430)는 챔버(410)의 일측에 배치될 수 있다.
- [0076] 유기막 증착부(430)는 단량체 투입부(431), 개시제 투입부(432) 및 열선(heater wire)(433)을 포함할 수 있다.
- [0077] 단량체 투입부(431)는 단량체를 챔버(410) 내에 투입할 수 있다.
- [0078] 개시제 투입부(432)는 개시제를 챔버(410) 내에 투입할 수 있다.
- [0079] 열선(433)은 챔버(410) 내에 투입된 개시제를 라디칼화할 수 있도록 열을 제공한다. 열선(433)은 상기 투입된 개시제에 열을 제공하도록 위치할 수 있다.
- [0080] 여기서, 열선(433)은 챔버캡(450)에 배치될 수 있다. 하지만, 반드시 열선(433)이 챔버캡(450)에 배치되는 것은 아니며, 개시제를 라디칼화할 수 있는 모든 위치에 배치될 수 있다.
- [0081] 유기막 증착부(430)는 단량체 및 개시제를 챔버(410) 내에 투입한 후, 열선(433)을 이용하여 라디칼화된 개시제를 형성한다. 따라서, 상기 라디칼화된 개시제가 상기 단량체를 활성화시킴으로 주변 단량체를 라디칼화된 단량체로 유도하게 되어 유기막(20)을 기관(10)상에 증착시킬 수 있다.
- [0082] 무기막 증착부(440)는 기관(10) 상에 무기막(30)을 증착시킬 수 있다. 무기막 증착부(440)는 챔버(410)의 일측 또는 타측에 배치될 수 있다.
- [0083] 무기막 증착부(440)는 반응물질 투입부(441), 전구체 투입부(442) 및 퍼지부(443)를 포함할 수 있다.
- [0084] 반응물질 투입부(441)는 반응물질(reactant)을 챔버(410) 내에 투입할 수 있다.
- [0085] 전구체 투입부(442)는 전구체(precursor)를 챔버(410) 내에 투입할 수 있다.
- [0086] 퍼지부(443)는 챔버(410) 내에 투입된 전구체 및 반응물질을 퍼지(purge)시키기 위해 질소(N) 또는 아르곤(Ar) 기체를 투입한다.
- [0087] 무기막 증착부(440)는 전구체 및 반응물질을 챔버(410) 내에 투입한 후, 질소(N) 또는 아르곤(Ar) 기체를 투입하여 무기막(30)을 기관(10) 상에 증착시킬 수 있다.

- [0088] 여기서, 무기막 증착부(440)의 전구체 투입부(442)는 유기막 증착부(430)의 단량체 투입부(431) 및 개시제 투입부(432)보다 챔버(410)에 가까이 위치할 수 있다. 무기막 증착공정은 유기막 증착공정보다 노출되는 시간이 짧기 때문에 전구체 투입부(442)가 챔버(410)에 가장 가까이 위치하는 것이 바람직하다.
- [0089] 압력 조절부(미도시)는 챔버(410)와 연결되어 챔버(410) 내의 공정 압력을 조절할 수 있다. 일 예로, 챔버(410)와 연결된 펌프(미도시)의 러핑 밸브(roughing valve) 및 스로트 밸브(throat valve)를 이용하여 공정 압력을 조절할 수 있다.
- [0090] 도 8 및 도 9는 기상 증착 장치의 챔버캡이 열렸을 때의 일 예를 도시한 사시도이고, 도 10은 기상 증착 장치의 챔버캡이 열렸을 때의 다른 예를 도시한 사시도이다.
- [0091] 도 8 내지 도 10을 함께 참조하면, 챔버(410)는 챔버캡(chamber cap)(450)을 포함할 수 있다.
- [0092] 챔버(410)는 챔버캡(450)을 통해 개폐될 수 있다. 일 예로, 챔버(410)는 힌지(hinge)(451)와 연결된 챔버캡(450)을 통해 개폐될 수 있다. 챔버캡(450)이 열리면 챔버(410) 내부가 노출되어 유기막(20) 및 무기막(30)을 증착시키고자 하는 기관(10)을 챔버(410) 내에 배치시킬 수 있다. 기관(10)이 배치되면, 상기 열린 챔버캡(450)을 닫고, 드라이 펌프(미도시) 등을 이용하여 진공 상태를 만들 수 있다. 여기서, 챔버(410)와 챔버캡(450)이 힌지(451)를 통해 연결된 것으로 도시되었지만, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 힌지(451)가 포함되지 않을 수 있고, 챔버(410)가 개폐될 수 있는 다른 부재를 이용할 수 있다.
- [0093] 실시 형태에 따른 기상 증착 장치(400)는 뷰포트(view port)(460)를 더 포함할 수 있다.
- [0094] 뷰포트(460)는 챔버캡(450)에 형성될 수 있고, 챔버(410) 내부를 확인할 수 있는 다른 위치에 형성될 수 있다.
- [0095] 뷰포트(460)는 유리 또는 석영으로 형성될 수 있다. 따라서, 뷰포트(460)를 통해 챔버(410) 내부를 시각적으로 확인할 수 있다.
- [0096] 뷰포트(460)는 상기 증착 두께를 측정할 수 있다. 구체적으로, 뷰포트(460)는 엘립소미터(ellipsometer)를 포함하여 증착 두께를 측정할 수 있다.
- [0097] 여기서, 뷰포트(460)가 석영으로 형성되었을 시에는 열선(433)의 열이 없어도 자외선(ultraviolet light, UV)을 통해 개시제의 라디칼화를 유발할 수 있다. 따라서, 뷰포트(460)가 석영으로 형성되면, 유기막 증착부(430)는 열선(433)을 포함하지 않을 수 있다.
- [0098] 이와 같이, 실시 형태에 따른 기상 증착 장치(400)는 유기막(20)과 무기막(30)을 교차 적층하는 경우 기관(10)이 서로 다른 두 챔버를 옮겨다닐 불편함이 없는 이점이 있고, 서로 다른 두 챔버를 옮겨다닐 때 야기되는 기관(10)의 손상(핸들링 문제 및 대기 노출 문제로 인한 손상)을 방지할 수 있는 이점이 있다.
- [0099] 또한, 실시 형태에 따른 기상 증착 장치(400)는 한 번의 진공상태만으로 기관(10) 상에 유기막(20)과 무기막(30)을 교차 적층할 수 있는 이점이 있다.
- [0100] 그리고 일반적으로 유기막(20)의 증착 공정은 15~40℃에서 이루어지고, 무기막(30)의 증착 공정은 30~250℃에서 이루어진다. 실시 형태에 따른 기상 증착 장치(400)는 무기막(30)의 증착 공정이 90℃ 이내의 상대적으로 낮은 온도에서 이루어질 수 있다. 따라서, 유기 전계 소자에 직접 봉지막을 증착하는 경우, 상기 증착 공정은 기관(10)에 포함되는 유기 전계 소자의 열손상을 일으키지 않기 때문에 상기 유기 전계 소자의 성능 저하 없이 유기 전계 소자의 수명을 극대화할 수 있는 이점이 있다.
- [0101] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시 형태를 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐 본 발명을 한정하는 것이 아니며, 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 본 실시 형태의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 이상에 예시되지 않은 여러 가지의 변형과 응용이 가능함을 알 수 있을 것이다. 예를 들어, 실시 형태에 구체적으로 나타난 각 구성 요소는 변형하여 실시할 수 있는 것이다. 그리고 이러한 변형과 응용에 관계

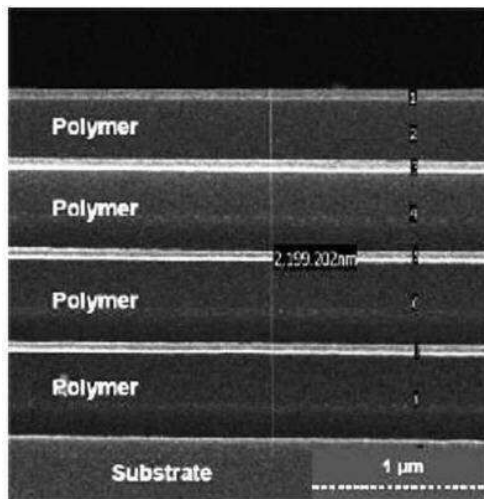
된 차이점들은 첨부된 청구 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

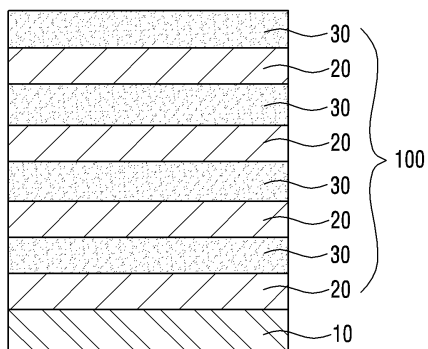
10: 기판	20: 유기막
30: 무기막	400: 기상 증착 장치
410: 챔버	420: 온도 조절부
430: 유기막 증착부	440: 무기막 증착부
450: 챔버캡	460: 뷰포트

도면

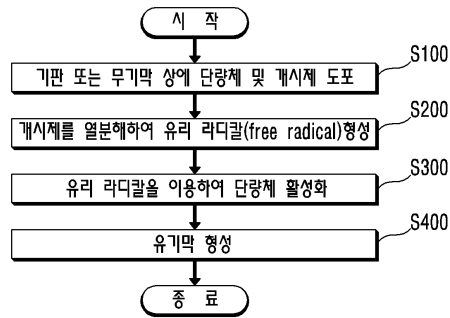
도면1



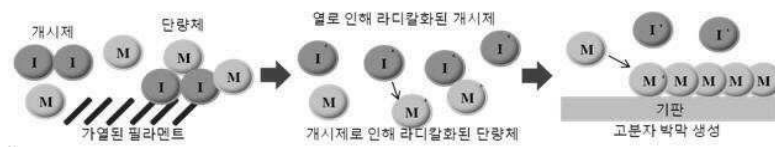
도면2



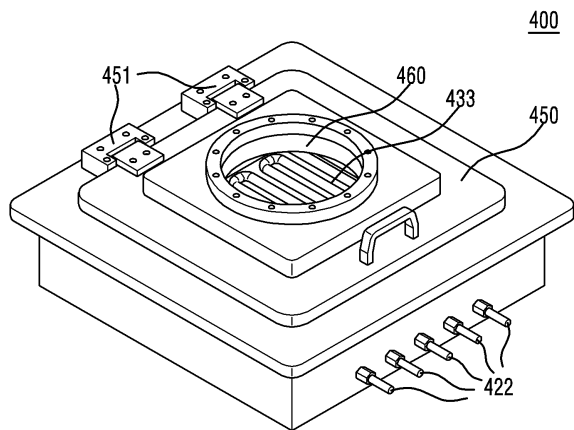
도면3



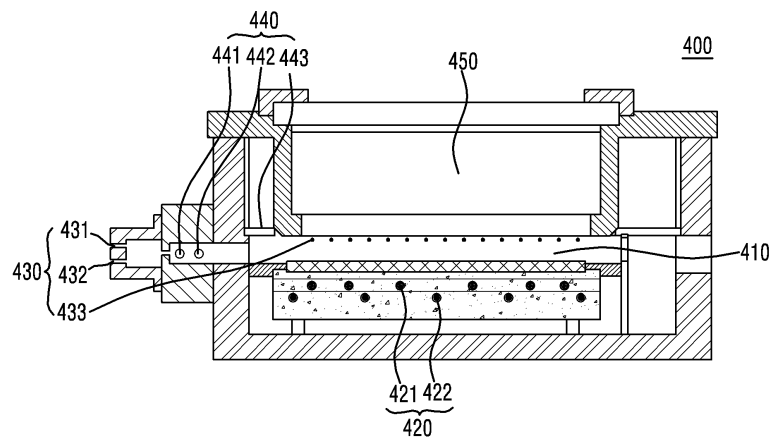
도면4



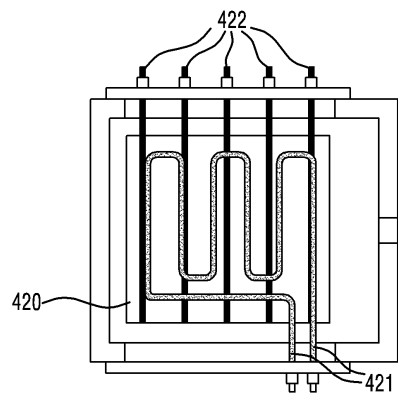
도면5



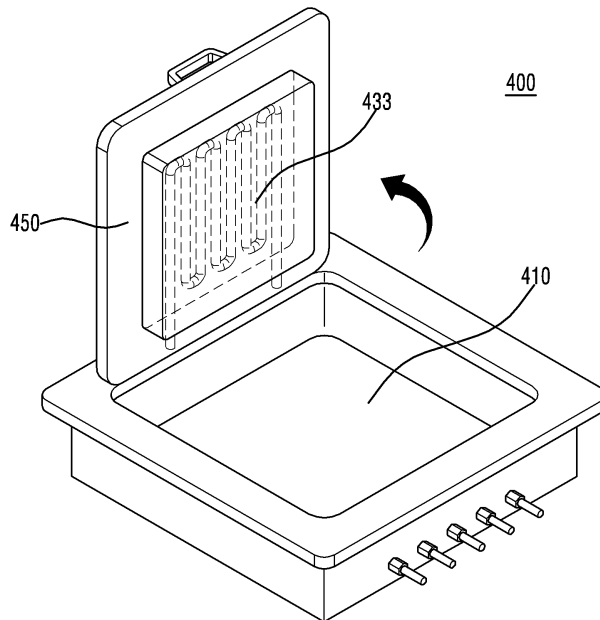
도면6



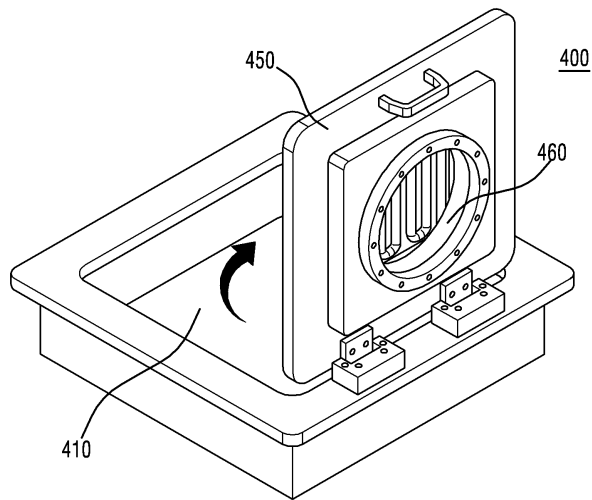
도면7



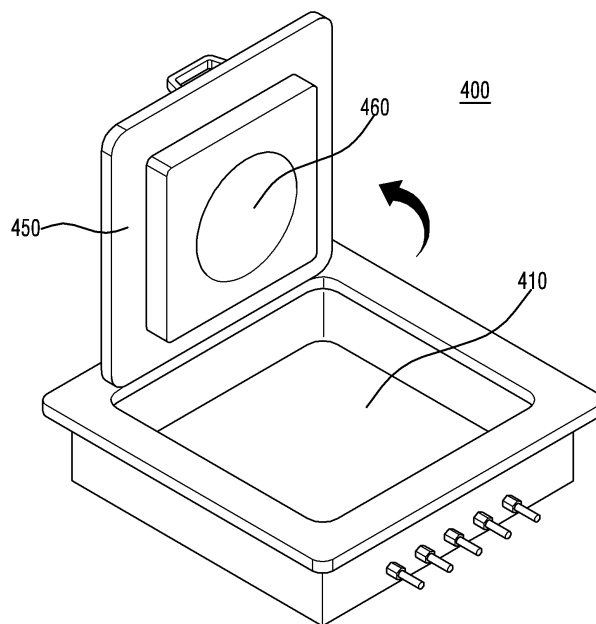
도면8



도면9



도면10



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 6항

【변경전】

제5에 있어서

【변경후】

제5항에 있어서