



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월29일

(11) 등록번호 10-2171476

(24) 등록일자 2020년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/448 (2006.01) C23C 16/54 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C23C 16/4488 (2013.01)
C23C 16/54 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0015112

(22) 출원일자 2018년02월07일

심사청구일자 2018년02월07일

(65) 공개번호 10-2019-0004635

(43) 공개일자 2019년01월14일

(30) 우선권주장
1020170084766 2017년07월04일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌
KR101563341 B1*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

한국과학기술원

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

(72) 발명자

임성갑

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)

최준환

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

양성보

전체 청구항 수 : 총 2 항

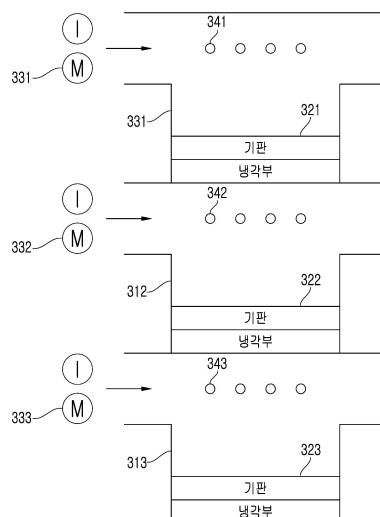
심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 개시제를 이용한 화학 기상 증착의 다층 시스템 및 방법

(57) 요약

본 발명에 따른 개시제를 이용한 화학 기상 증착(Initiated Chemical Vapor Deposition, iCVD)의 다층 시스템은 내부에 기관을 수용할 수 있는 복수의 챔버; 상기 복수의 챔버 각각에 단량체를 주입하는 복수의 단량체 주입부; 상기 복수의 챔버 각각에 개시제를 주입하는 복수의 개시제 주입부; 상기 단량체 및 상기 개시제를 이용하여 상기 기관에 박막을 형성하기 위해 상기 복수 개의 챔버 각각의 온도를 조절하는 복수의 온도 조절부를 포함할 수 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자	(56) 선행기술조사문헌
이민석	KR1020100130005 A*
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)	KR1020080012802 A
문희연	KR100255430 B1
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)	KR1020160144797 A
	*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2017M3A6A5052509
부처명	미래창조과학부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단 ((재)나노기반소프트일렉트로닉스 연구단)
연구사업명	원천기술개발사업-나노기반 소프트 일렉트로닉스 연구
연구과제명	기상증착 고분자 기반 고성능 절연소재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2017.05.01 ~ 2020.08.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016R1A5A1009926
부처명	미래창조과학부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야 기초연구사업 - 이공학분야 (S/ERC)
연구과제명	웨어러블 플랫폼소재 기술센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2016.06.01 ~ 2019.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

내부에 기관을 수용할 수 있는 챔버가 수직으로 적층된 복수의 챔버;

상기 복수의 챔버 각각에 단량체를 주입하는 복수의 단량체 주입부;

상기 복수의 챔버 각각에 개시제를 주입하는 복수의 개시제 주입부;

상기 단량체 및 상기 개시제를 이용하여 상기 기관에 박막을 형성하기 위해 상기 복수 개의 챔버 각각의 온도를 조절하는 복수의 온도 조절부;

자유 라디칼(free radical)을 형성하기 위하여 상기 개시제를 열분해하는 가열부; 및

상기 자유 라디칼과 상기 단량체를 상기 기관에 흡착시키기 위해 상기 복수의 챔버 각각의 적어도 일부분의 온도를 낮추는 냉각부를 포함하되,

상기 복수의 단량체 주입부는

상기 복수의 챔버 각각에 수용된 기관마다 서로 다른 박막이 형성되도록 하기 위하여 상기 복수의 챔버 각각에 서로 다른 단량체를 주입하며,

상기 가열부는

상기 복수의 챔버 각각에 서로 다른 단량체가 주입되는 경우, 상기 서로 다른 단량체 각각이 상기 개시제와 함께 열분해되지 않도록 서로 다른 온도로 상기 개시제를 열분해하는 것을 특징으로 하는, 다층 iCVD 시스템.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

내부에 기관을 수용할 수 있는 챔버가 수직으로 적층된 복수의 챔버 각각에 기관을 삽입하는 단계;

상기 복수의 챔버 각각에 개시제를 주입하는 단계;

상기 복수의 챔버 각각에 단량체를 주입하는 단계;

자유 라디칼을 형성하기 위하여 가열하는 단계; 및

상기 자유 라디칼과 상기 단량체를 상기 기관 상에 흡착시켜 박막을 형성하기 위하여 냉각하는 단계를 포함하되,

상기 단량체를 주입하는 단계는

상기 복수의 챔버 각각에 수용된 기관마다 서로 다른 박막이 형성되도록 하기 위하여 상기 복수의 챔버 각각에 서로 다른 단량체를 주입하며,

상기 가열하는 단계는

상기 복수의 챔버 각각에 서로 다른 단량체가 주입되는 경우, 상기 서로 다른 단량체 각각이 상기 개시제와 함

게 열분해되지 않도록 서로 다른 온도로 상기 개시제를 열분해하는 것을 특징으로 하는, 다층 iCVD 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 개시제를 이용한 화학 기상 증착(Initiated Chemical Vapor Deposition, iCVD) 시스템 및 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 멀티 챔버를 구비하여 여러 종류 또는 여러 개의 박막을 동시에 증착할 수 있는 개시제를 이용한 화학 기상 증착의 다층 시스템 및 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 차세대 디스플레이로 각광받고 있는 유기 전계 발광 소자(Organic Light Emitting Diode: OLED) 뿐만 아니라 플렉서블 디스플레이에서는 다양한 고분자 박막이 그 제조공정에서 증착되어 사용된다. 특히, OLED를 포함하여 유기물을 사용하는 소자는 대기 중 기체들, 특히 수분 또는 산소에 매우 취약하고, 열에 대해서도 내구성이 약하여 철저한 봉지 공정이 요구된다. 적절한 봉지 공정이 수반되지 않는 경우, 소자 수명이 급격하게 저하되고, 소자 내 흑점(dark spot)이 형성되어 제품의 결함으로 이어질 수 있다. 반대로 소자 제작 과정에서 적절한 봉지 공정을 적용할 수 있다면, 소자의 신뢰성을 확보할 수 있고 고품질 소자 생산이 가능해 질 수 있다.

[0003] 통상적으로 이러한 봉지 과정으로서 크게 두 종류의 방식이 사용되고 있다. 첫째는 유리나 금속의 덮개 내에 흡습제(getter)를 부착한 후, 이를 낮은 투수성을 갖는 접착제를 이용하여 소자에 부착하는 덮개 방식이 그것이다. 다른 하나는 여러 종류의 막을 적층하여 이를 OLED 소자에 부착하거나, OLED 소자 위에 직접 막을 증착하는 박막 방식이 있다.

[0004] 이 중 박막 방식에서 사용되는 막은 우수한 산소 차단 및 수증기 차단 특성을 갖는 물질(SiO_x , SiN_x , SiO_xN_y 및 Al_xO_y)들이 주로 사용되고, 증착을 위하여 화학 기상 증착(Chemical Vapor Deposition; CVD) 방법, 플라즈마 촉진 화학증착(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition; PECVD) 방법 또는 원자층 증착(Atom Layer deposition; ALD) 방법을 이용한다.

[0005] 최근 화학 기상 증착 방법 중 하나인 개시제를 이용한 화학 기상 증착 방법(initiated chemical vapor deposition; iCVD)이 각광받고 있다. iCVD 공정은 이미 액상 공정에서 잘 알려져 있는 자유 라디칼(free radical)을 이용한 연쇄 중합 반응을 이용한다. iCVD 공정은 개시제와 단량체를 기화시켜 기상에서 고분자 반응이 이루어지게 함으로써 고분자 박막을 기판의 표면에 증착하는 공정이다. 개시제와 단량체는 단순히 혼합을 했을 때에는 중합 반응이 일어나지 않으나, 기상 반응기 내에 위치한 고온의 필라멘트에 의해 개시제가 분해되어 라디칼이 생성되면 이에 의해 단량체가 활성화되어 연쇄 중합 반응이 이루어진다.

[0006] 개시제를 이용한 화학 기상 증착 방법(iCVD)은 유기 용매가 기타 첨가물 없이 단량체와 라디칼만을 이용하여 반응을 일으키기 때문에 기존 화학 기상 증착 방법보다 높은 순도의 박막을 생성할 수 있다.

[0007] 그러나, iCVD 공정이 진공 장비를 사용하기 때문에 초기 시설 비용이 높고 궁극적으로 초대형 기판을 사용하는 데에 제약이 있다. 또한, 실제로 반응기 내에 형성되는 박막은 기판 상에서 항상 균일한 두께를 갖는 것은 아니다. 기판의 중앙 부분에는 상대적으로 균일한 두께의 박막이 형성되나, 외곽 부분에는 중앙 부분과 상이한 두께의 박막이 형성되는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명에 따른 일 실시예는 수직으로 적층된 멀티 챔버를 사용함으로써, 단층 챔버에 비하여 제한된 면적에서 iCVD 공정을 진행할 때 더 많은 기판에 박막을 증착시킬 수 있는 개시제를 이용한 화학 기상 증착의 다층 시스템 및 방법을 제공한다.

[0009] 본 발명에 따른 일 실시예는 수직으로 적층된 멀티 챔버를 사용함으로써, 단층 챔버에 비하여 제한된 시간 내에 다양한 종류의 박막을 증착시킬 수 있는 개시제를 이용한 화학 기상 증착의 다층 시스템 및 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 따른 다층 iCVD 시스템은 내부에 기판을 수용할 수 있는 복수의 챔버; 상기 복수의 챔버 각각에 단량체를 주입하는 복수의 단량체 주입부; 상기 복수의 챔버 각각에 개시제를 주입하는 복수의 개시제 주입부; 상기 단량체 및 상기 개시제를 이용하여 상기 기판에 박막을 형성하기 위해 상기 복수 개의 챔버 각각의 온도를 조절하는 복수의 온도 조절부를 포함한다.

[0011] 상기 복수의 온도 조절부는 자유 라디칼(free radical)을 형성하기 위하여 상기 개시제를 열분해하는 가열부; 및 상기 자유 라디칼과 상기 단량체를 상기 기판에 흡착시키기 위해 상기 복수의 챔버 각각의 적어도 일부분의 온도를 낮추는 냉각부를 포함할 수 있다.

[0012] 나아가, 상기 복수의 단량체 주입부는 상기 복수의 챔버 각각에 수용된 기판마다 서로 다른 박막이 형성되도록 하기 위하여 상기 복수의 챔버 각각에 서로 다른 단량체를 주입할 수 있다.

[0013] 더 나아가, 상기 가열부는 상기 복수의 챔버 각각에 서로 다른 단량체가 주입되는 경우, 상기 서로 다른 단량체 각각이 상기 개시제와 함께 열분해되지 않도록 서로 다른 온도로 상기 개시제를 열분해할 수 있다.

[0014] 본 발명에 따른 다층 iCVD 방법은 복수의 챔버 각각에 기판을 삽입하는 단계; 상기 복수의 챔버 각각에 개시제를 주입하는 단계; 상기 복수의 챔버 각각에 단량체를 주입하는 단계; 자유 라디칼을 형성하기 위하여 가열하는 단계; 및 상기 자유 라디칼과 상기 단량체를 상기 기판 상에 흡착시켜 박막을 형성하기 위하여 냉각하는 단계를 포함한다.

[0015] 상기 단량체를 주입하는 단계는 상기 복수의 챔버 각각에 서로 다른 단량체를 주입하는 단계를 포함할 수 있다.

[0016] 나아가, 상기 가열하는 단계는 상기 서로 다른 단량체 각각이 상기 개시제와 함께 열분해되지 않도록 상기 복수의 챔버마다 서로 다른 온도로 가열하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 개시제를 이용한 화학 기상 증착의 다층 시스템 및 방법은 수직으로 적층된 멀티 챔버를 사용함으로써, 단층 챔버에 비하여 제한된 면적에서 iCVD 공정을 진행할 때 더 많은 기판에 박막을 증착시킬 수 있다.

[0018] 개시제를 이용한 화학 기상 증착의 다층 시스템 및 방법은 수직으로 적층된 멀티 챔버를 사용함으로써, 단층 챔버에 비하여 제한된 시간 내에 다양한 종류의 박막을 증착시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 개시제를 이용한 화학 기상 증착(initiated Chemical Vapor Deposition; iCVD)을 설명하기 위한 도면이다.

도 2은 단층 iCVD 시스템을 설명하기 위한 도면이다.

도 3은 다층 iCVD 시스템을 설명하기 위한 도면이다.

도 4는 다층 iCVD 시스템을 설명하기 위한 3차원 도면이다.

도 5는 다층 iCVD 방법의 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명의 여러가지 실시예 중 특정 실시예를 첨부된 도면에 도시하여 상세하게 설명한다. 그러나 이러한 특정 실시예가 본 발명을 제한하거나 한정하는 것은 아니다. 도면의 부호에 관계없이 동일한 참조 번호는 동일한 구성요소를 나타내며, 중복되는 설명은 생략한다.

- [0021] 본 발명의 개시제를 이용한 화학 기상 증착 방법은 화학 기상 증착 방법(Chemical Vapor Deposition; CVD)을 변형 및 응용하여 유기 고분자 박막의 제조에 적용할 수 있도록 고안한 방법이다.
- [0022] 박막 증착 공정은 크게 물리적 증착(physical vapor deposition, PVD) 공정과 화학 기상 증착(chemical vapor deposition; CVD) 공정으로 구분된다.
- [0023] PVD 공정은 화학 반응을 수반하지 않는 증착 기술로서 주로 금속 박막 증착에 사용되며, 이에는 진공 증착 방법(vacuum evaporation)과 스퍼터링 방법(sputtering) 등이 있다. 반면 CVD 공정은 화학 반응을 수반하는 증착 기술로서 반응을 유도하기 위해 용매가 필요하며 극한(harsh) 조건 하에서 수행되어야 하므로 무기물의 증착에 이용되어 왔다.
- [0024] CVD 공정들은 모두 반응기 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. 본 발명은 이러한 복잡한 공정을 이용하지 않고, 적절한 단량체의 종류 및 조건을 결정함으로써 유기 고분자 박막의 증착을 가능하게 하였다.
- [0025] 본 발명의 발명은 기상 증착 공정인 바, 용매, 특히 유기 용매를 사용하지 않고 기상 조건에서 단량체와 개시제로 목적하는 고분자 박막을 증착시킬 수 있으므로 하부에 기판을 포함하더라도 용매로 인한 기판의 손상 우려를 배제할 수 있다.
- [0026] 도 1은 개시제를 이용한 화학 기상 증착(initiated Chemical Vapor Deposition; iCVD)을 설명하기 위한 도면이다.
- [0027] I는 개시제(initiator), M은 단량체(monomer), R은 자유 라디칼(free radical)을 의미하며, P는 자유 라디칼에 의해 단량체의 중합이 일어났음을 의미한다. 개시제의 열분해에 의해 자유 라디칼이 형성되면 자유 라디칼이 단량체를 활성화시켜 이후 주변 단량체들의 중합을 유도하게 되고, 이 반응이 계속되어 유기 고분자 박막을 형성하게 된다.
- [0028] 개시제를 자유 라디칼화 하는 반응에 사용되는 온도는 기상 반응기 필라멘트로부터 가해진 열만으로 충분하다. 따라서, 본 발명의 실시예들에서 사용되는 공정들은 낮은 전력으로도 충분히 수행될 수 있다. 아울러 기상 반응기의 반응 압력은 50 내지 2000 mTorr 범위인 바, 엄격한 고진공 조건이 필요하지 않고, 따라서 고진공 펌프가 아닌 단순 로터리 펌프만으로도 공정을 수행할 수 있다.
- [0029] 공정을 통해 얻은 고분자 박막의 물성은 개시제를 포함하는 화학 기상 증착법(iCVD)의 공정 변수를 제어함으로써 쉽게 조절할 수 있다. 즉, 공정 압력, 시간, 온도, 개시제 및 단량체의 유량, 필라멘트 온도 및 기판 온도 등을 목적하는 바에 따라 당업자가 조절함으로써 고분자 박막의 분자량, 목적하는 박막의 두께, 조성, 증착 속도 등과 같은 물성 조절이 가능하다.
- [0030] 본 발명의 '개시제'는 반응기에서 열의 공급에 의해 분해되어 자유 라디칼(free radical)을 형성하는 물질로서 단량체를 활성화시킬 수 있는 물질이면 특별히 한정되지 않는다. 바람직하게 개시제는 과산화물일 수 있으며, 예로써 개시제는 TBPO(tert-butyl peroxide, 터트-부틸 페록사이드)일 수 있다. TBPO는 약 110℃의 끓는점을 갖는 휘발성 물질로서 150℃ 전후에서 열분해를 하는 물질이다. 한편 개시제 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.
- [0031] 본 발명의 '단량체'는 화학 기상 증착법에서 휘발성을 가지며, 개시제에 의해 활성화 될 수 있는 물질이다. 감압 및 승온 상태에서 기화될 수 있으며, 본 발명의 단량체는 글리시딜 메타크릴레이트(glycidylmethacrylate, GMA)일 수 있다.
- [0032] 일 예로, 본 발명의 반응기 내 고온 필라멘트를 150℃ 내지 250℃로 유지하면 기상 반응을 유도할 수 있는데, 상기 필라멘트의 온도는 TBPO 열분해에 있어서는 충분히 높은 온도이나, 다른 단량체를 포함한 대부분 유기물은 열분해 되지 않는 온도로서, 다양한 종류의 단량체들이 화학적 손상 없이 고분자 박막으로 전환될 수 있으며, 본 발명의 일시예에 따른 고분자 박막은 폴리글리시딜메타크릴레이트(poly glycidylmethacrylate, PGMA)일 수 있다.
- [0033] 도 2은 단층 iCVD 시스템을 설명하기 위한 도면이다.
- [0034] 도 2를 참조할 때, 단층 iCVD 시스템(200)은 챔버(280), 개시제 주입부(291), 단량체 주입부(292), 기판(260),

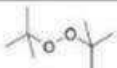
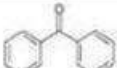
가열부(250), 냉각부(270)를 포함한다.

[0035] 챔버(280)는 개시제가 열분해하고, 단량체가 중합 반응을 하여 기관 상에 박막이 형성되는 공간이다. 기관(260)은 유연성 기관(Flexible substrate), 유리 기관(glass substrate) 등을 포함할 수 있다. 여기서, 유연성 기관은 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET), 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methyl methacrylate), PMMA), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리에틸렌설파온(polyethylenesulfon, PES) 등을 포함할 수 있다.

[0036] 기관(260)은 유기 전계 소자를 포함할 수 있다. 유기 전계 소자는 당해 분야에서 통상적인 유기물로 구성된 소자, 예를 들어 유기 전계 발광 소자(Organic Light Emitting Diode, OLED), 유기 태양 전지(Organic Photovoltaic Cells, PPVs), 유기 박막 트랜지스터(Organic Thin Film Transistors, OTFTs) 등이 될 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[0037] 개시제 주입부(291)는 챔버 내에 개시제(211)를 주입한다. 개시제란 본 발명의 공정에서 단량체들이 고분자를 형성할 수 있도록 첫 반응의 활성화를 유도하는 물질이다. 개시제는 단량체가 열분해되는 온도보다 낮은 온도에서 열분해 되어 자유 라디칼을 형성할 수 있는 물질일 수 있다. 개시제(211)는 챔버 내에 주입되고, 가열부(250)에 의해 열분해되어 자유 라디칼(220)을 형성한다. 다음 표 1은 본 발명의 실시예들에서 사용될 수 있는 개시제들의 일 예를 나타낸다.

[0038] [표 1]

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

[0039]

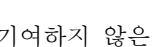
[0040] 표 1를 참조하면, 개시제는 과산화물일 수 있으며, 터트 - 부틸 페록사이드(tert - butylperoxide; TBPO) 또는 벤조페논(Benzophenone) 등일 수 있으나, 상기 예에 의해 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 개시제의 종류가 제한되는 것은 아니다. 상기 단량체와 상기 개시제는 당업자의 선택에서 따라 반응기 내 순차적으로 도포될 수 있고, 동시에 도포될 수도 있다.

[0041] 여기서, 터트 - 부틸 페록사이드는 약 110℃의 끓는점을 갖는 휘발성 물질로서 150℃ 전후에서 열분해를 하는 물질이다. 한편 개시제의 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.

[0042] 단량체 주입부(292)는 챔버 내에 단량체(230)를 주입한다. 단량체란 기관(260) 상에 박막을 형성을 위하여 사용될 수 있는 단위체를 의미한다. 단량체는 개시제(211)가 열분해되어 형성된 자유 라디칼(220)과 반응하여 폴리머(240), 즉 박막을 형성한다. 단량체의 예로서, PMA(propargyl methacrylate), GMA(glycidyl methacrylate), PFM(pentafluorophenylmethacrylate), FMA(furfuryl methacrylate), HEMA(hydroxyethyl methacrylate), VP(vinyl pyrrolidone), DMAMS(dimethylaminomethyl styrene), CHMA(cyclohexyl methacrylate), PFA(perfluorodecyl acrylate), V3D3(trivinyltrimethyl cyclotrisiloxane), AS(4 - aminostyrene), NIPAAm(N - isopropylacrylamide), MA - alt - St(maleic anhydride - alt - styrene), MAA - co - EA(methacrylic acid - co - ethyl acrylate), EGDMA(ethyleneglycoldimethacrylate), DVB(divinylbenzene), DEGDVE(di(ethyleneglycol)di(vinyl ether)) 등이 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0043] 다음 표 2는 본 발명의 실시 예들에서 사용될 수 있는 단량체들의 일 예를 나타낸다.

[0044] [표 2]

Name of Monomer	Chemical Structure	Function/Application
PMA (propargyl methacrylate) ^{4,5}		Functionalizable with N ₃ - functionality
GMA (glycidyl methacrylate) ^{10,30}		Functionalizable with amine functionality; e-beam patternable; UV-curable
PFM (pentafluorophenyl methacrylate) ³⁶		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) ²⁶		Dielectric
PFA (perfluorodecyl acrylate) ^{12,13}		Low surface energy superhydrophobicity
V3D3 (trivinyltrimethyl cyclotrisiloxane) ²³		Low-k dielectric material
AS (4-aminostyrene) ¹⁰		Bio-functionalizable with epoxy/COOH
NIPAAm (N-isopropylacrylamide) ²⁰		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) ^{27,34}		Crosslinker in iCVD Crosslinked polymer for nanotube fabrication
DVB (divinylbenzene)		Crosslinker in iCVD
DEGDVE (di(ethylene glycol) di(vinyl ether))		Crosslinker in iCVD Anti-fouling

[0045]

[0046]

배기구(293)는 박막 형성에 기여하지 않은 단량체 및 개시제를 외부로 배출하는 역할을 한다. 도 2에서, 배기구(293)는 챔버(280)의 상부에 위치하는 것으로 도시되었으나, 챔버(280)의 하부, 측면부 등 어느 위치에라도 존재할 수 있다.

[0047]

박막을 형성하기 위한 가열부(250)는 챔버(280) 내로 주입되는 개시제를 열분해하여 자유 라디칼을 형성하기 위해 챔버(280) 내에 열을 제공하는 장치로서, 예를 들어, 열 필라멘트일 수 있다. 가열부(250)에 의해 제공되는 열의 온도 범위는 150℃ 내지 250℃ 일 수 있다.

[0048]

공정을 통해 얻은 고분자 박막의 물성은 개시제를 포함하는 화학 기상 증착법(initiative chemical vapor deposition, iCVD)의 공정 변수를 제어함으로써 쉽게 조절할 수 있다. 즉, 공정 압력, 시간, 온도, 개시제 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.

[0049]

가열부(250)가 챔버(280) 내 온도를 150℃ 내지 250℃로 유지하면 기상 반응을 유도할 수 있는데, 가열부(250)가 제공하는 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.

[0050]

냉각부(270)는 챔버(280)의 하부 또는 적어도 일부 영역에 배치되어 기관(260)의 온도를 낮출 수 있다. 기관의 온도를 낮춤으로써 기관 상에 포함되는 유기 전계 소자의 성질이 열에 의해 변하는 것을 방지할 수 있다. 냉각부(270)는 기관(260)의 온도를 약 90℃이하로 유지할 수 있다.

[0051]

도 2에는 기관(260)이 챔버(280) 내에 고정된 것으로 도시되었으나, 챔버(280) 내로 기관(260)을 삽입하는 삽입구 또는 기관(260) 상에 박막이 형성되면 챔버(280) 밖으로 기관(260)을 꺼내는 추출구가 존재할 수 있다.

[0052]

개시제(211)와 단량체(230)는 각각 개시제 주입부(291)와 단량체 주입부(292)에 의해 챔버(280) 내로 주입되는 것으로 도시되었으나, 개시제(211)와 단량체(230)는 같은 주입부를 통해 챔버(280) 내로 주입될 수도 있다.

[0053]

도 3은 다층 iCVD 시스템을 설명하기 위한 도면이다.

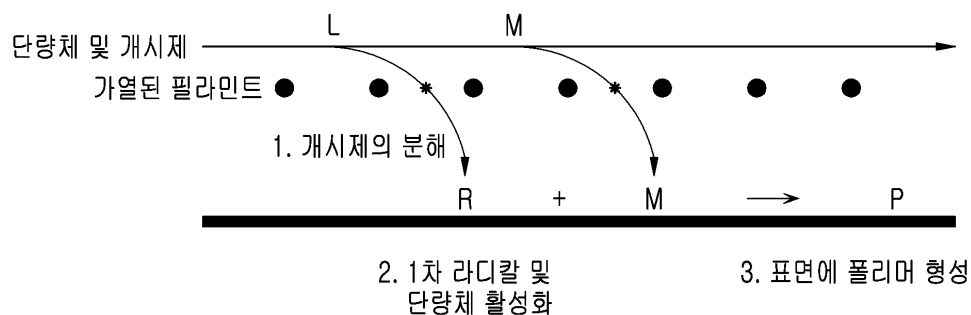
- [0054] 단층 iCVD 시스템은 동일한 면적만이 주어진 환경에서는 생산성의 향상을 기대하기 어렵다. 다층 iCVD 시스템은 수직으로 적층된 여러 개의 챔버에 의해 여러 개의 기판을 처리할 수 있기 때문에 하나의 챔버를 사용하는 단층 iCVD 시스템에 비하여 향상된 생산성과 대면적 균일도를 보일 수 있다.
- [0055] 도 3을 참조하면, 다층 iCVD 시스템은 도 2의 단층 iCVD 시스템이 수직으로 적층된 형태이다. 각 챔버들(311, 312, 313)은 서로 다른 규격을 갖거나, 서로 같은 규격을 가질 수 있다. 각 기판들(321, 322, 323)은 각 챔버들에 따라 서로 다른 면적을 갖거나 서로 같은 면적을 가질 수 있다. 각 기판들(321, 322, 323)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), 폴리에틸렌설포(polyethylenesulfon, PES) 등을 포함할 수 있다.
- [0056] 각 기판들(321, 322, 323)은 유기 전계 소자를 포함할 수 있다. 유기 전계 소자는 당해 분야에서 통상적인 유기물로 구성된 소자, 예를 들어 유기 전계 발광 소자(Organic Light Emitting Diode, OLED), 유기 태양 전지(Organic Photovoltaic Cells, PPVs), 유기 박막 트랜지스터(Organic Thin Film Transistors, OTFTs) 등이 될 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0057] 각 단량체들(331, 332, 333)은 각 기판에 동일한 박막을 형성하기 위하여 동일한 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 각 기판들(321, 322, 323) 상에 절연체 역할을 하는 poly(cyclohexyl methacrylate)를 형성하기 위하여 각 단량체들은 cyclohexyl methacrylate를 포함할 수 있다. 즉, 다층 iCVD 시스템은 각 챔버들(311, 312, 313)에 동일한 단량체를 주입함으로써 단층 iCVD 시스템과 비교할 때, 같은 시간 내에 더 많은 기판 상에 박막을 증착시킬 수 있다.
- [0058] 각 단량체들(331, 332, 333)은 각 기판 상에 형성하고자 하는 박막의 종류에 따라 서로 다른 물질을 포함할 수 있다. 이 경우, 각 챔버에 주입된 개시제가 열분해되어 자유 라디칼을 형성하고, 각 단량체들(311, 332, 333)은 열분해되지 않도록 하기 위하여 각 가열부(341, 342, 343)는 각 챔버 내의 온도를 개시제의 열분해 온도 이상, 각 단량체들의 열분해 온도 미만이 되도록 조절할 수 있다.
- [0059] 예를 들어, 제1 기판(321) 상에 절연체 역할을 하는 poly(cyclohexyl methacrylate)를 형성하기 위하여 제1 단량체(331)는 cyclohexyl methacrylate를 포함할 수 있고, 제2 기판(322) 상에 콘택트 렌즈 역할을 하는 poly(hydroxyethyl methacrylate)를 형성하기 위하여 제2 단량체(332)는 HEMA(hydroxyethyl methacrylate)를 포함할 수 있다. 제1 가열부(341)는 개시제의 열분해 온도 이상, cyclohexyl methacrylate의 열분해 온도 미만 이 되도록 제1 챔버(311) 내 온도를 조절하고, 제2 가열부(342)는 개시제의 열분해 온도 이상, HEMA(hydroxyethyl methacrylate)의 열분해 온도 미만이 되도록 제2 챔버(312) 내 온도를 조절할 수 있다. 즉, 다층 iCVD 시스템은 각 챔버들(311, 312, 313)에 서로 다른 단량체를 주입하여 각 챔버마다 서로 다른 기능을 갖는 박막을 형성함으로써 다품종 소량 생산이 가능한 증착 시스템을 제공할 수 있다.
- [0060] 도 4는 다층 iCVD 시스템을 설명하기 위한 3차원 도면이다.
- [0061] 설명의 편의를 위해 도 4에는 3개의 챔버가 수직으로 적층된 iCVD 시스템이 도시되었으나, 본 발명에 따른 다층 iCVD 시스템에서 적층되는 챔버의 적층 방식과 개수는 제한되지 않는다.
- [0062] 각 챔버에 기판이 삽입되면, 각 챔버에는 개시제 및 단량체가 주입된다. 각 챔버에 주입되는 개시제 및 단량체는 동일한 종류일 수도 있고, 서로 상이한 종류일 수도 있다. 개시제는 가열부에 의해 자유 라디칼을 형성시키고, 자유 라디칼은 냉각부에 의해 냉각된 기판 상에서 단량체와 반응하여 중합체, 즉 박막을 형성한다. 단량체의 중합 반응은 낮은 온도, 예를 들어 10℃ 내지 40℃에서도 가능하기 때문에 고온을 유지시킬 필요가 없으므로, 가열부를 작동시킬 에너지만을 소비함으로써 박막 형성이 가능하다.
- [0063] 복수의 챔버를 사용함으로써 단층 iCVD 시스템을 통해 박막을 형성할 때 보다 적어도 2배 이상의 생산성을 제공할 수 있으며, 복수의 챔버를 수직으로 적층함으로써 단층 iCVD 시스템을 수평으로 나열할 때보다 더 향상된 공간 활용성과 대면적 균일도를 제공할 수 있다.
- [0064] 도 5는 다층 iCVD 방법의 흐름도이다.
- [0065] 본 발명에 따른 다층 iCVD 방법은 복수의 챔버 각각에 기판을 삽입하는 단계를 포함할 수 있다(S510). 각 기판은 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), 폴리에틸렌설포(polyethylenesulfon, PES) 등을

포함할 수 있고, 유기 전계 소자를 포함할 수 있다.

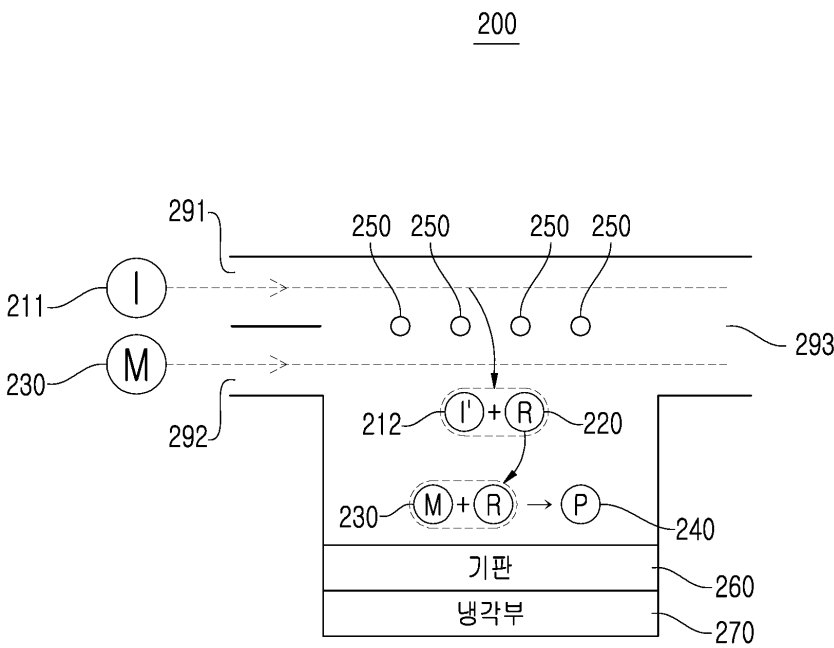
- [0066] 복수의 챔버들 각각에 삽입되는 기관은 서로 다른 물질일 수 있다. 예를 들어, 제1 기관은 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate, PET), 제2 기관은 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methyl methacrylate), PMMA)일 수 있다.
- [0067] S510 단계 이후, 복수의 챔버 각각에 개시제를 주입할 수 있다(S520). 각 챔버에 주입되는 개시제를 서로 같은 종류 또는 다른 종류일 수 있다. 개시제는 과산화물일 수 있으며, 터트 - 부틸 페록사이드(tert - butylperoxide; TBPO) 또는 벤조페논(Benzophenone) 등일 수 있으나, 상기 예에 의해 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 개시제의 종류가 제한되는 것은 아니다.
- [0068] S510 단계 이후, 복수의 챔버 각각에 단량체를 주입할 수 있다(S530). 각 챔버에 주입되는 단량체는 서로 같은 종류 또는 다른 종류일 수 있다. 표 2는 각 챔버에 주입될 수 있는 단량체의 일 예를 나타낸다. 단량체는 각 챔버 내에 삽입된 기관 상에 형성하고자 하는 박막, 즉 중합체의 기본 단위이다.
- [0069] 각 챔버를 가열하는 단계를 포함할 수 있다(S540). 예를 들어, 가열 필라멘트를 사용하여 각 챔버에 주입된 개시제에서 자유 라디칼이 형성시킬 수 있다. 이 때, 단량체는 중합체의 기본 단위이므로 열분해되지 않아야 하기 때문에 개시제의 열분해 온도 이상으로 가열하되, 단량체의 열분해 온도 미만으로 가열해야 한다. 나아가, 각 챔버마다 서로 다른 단량체가 주입될 수 있으므로, 각 챔버에서 필라멘트가 가열되는 온도 또한 단량체의 종류에 따라 다를 수 있다. 또한, 챔버 외벽에 흡착되는 양을 줄여 생산성을 향상시키고, 챔버 오염을 방지하기 위한 챔버 외벽 히터를 사용할 수 있다.
- [0070] 기관 상에서 자유 라디칼과 단위체가 반응하여 중합체, 즉 박막을 형성하도록 기관을 냉각시킬 수 있다(S550). 중합 반응은 비교적 낮은 온도에서도 발생할 수 있기 때문에 예를 들어, 실온이 되도록 기관 주변의 온도를 유지할 수 있다. 일 예로, 기관 아래에 냉각제가 흐르는 냉각 선을 배치함으로써 기관 상에 박막을 형성시킬 수 있다. 주입된 단위체의 종류에 따라 각 기관에 형성되는 박막의 종류도 달라지므로, 챔버가 수직으로 적층된 다층 iCVD 시스템에서는 다품종 소량 생산이 가능하다.
- [0071] 이상과 같이 한정된 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하였으나, 본 발명은 상술한 실시예에 한정되지 않는다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 청구 범위 및 발명의 설명을 보고 용이하게 변경, 수정하여 실시할 수 있으며 그러한 실시까지 본 발명의 청구범위의 기재 범위에 속하게 된다.

도면

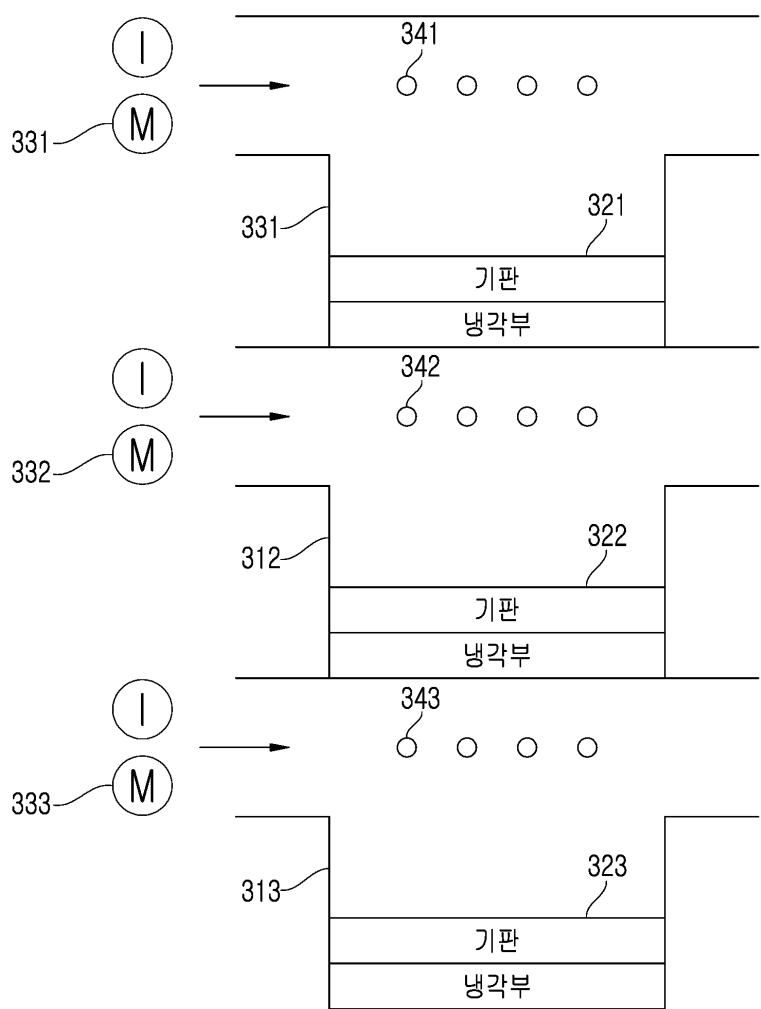
도면1



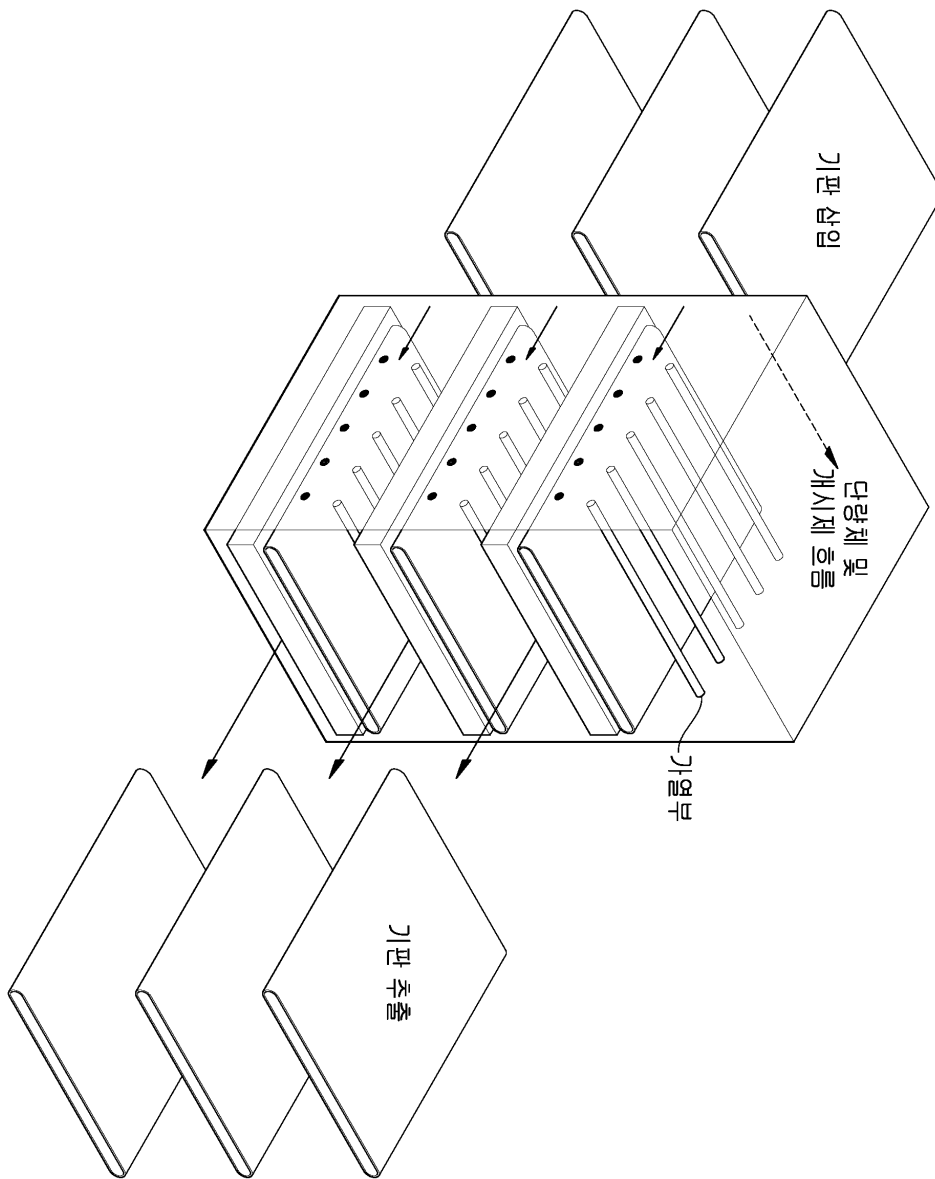
도면2



도면3



도면4



도면5

