



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월30일  
(11) 등록번호 10-2689252  
(24) 등록일자 2024년07월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H10K 50/80 (2023.01) C23C 16/452 (2006.01)  
H01L 21/02 (2006.01) H10K 99/00 (2023.01)  
(52) CPC특허분류  
H10K 50/8445 (2023.02)  
C23C 16/452 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2021-0118654  
(22) 출원일자 2021년09월06일  
심사청구일자 2021년09월06일  
(65) 공개번호 10-2023-0035998  
(43) 공개일자 2023년03월14일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020160142939 A\*  
KR1020180128863 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
한국과학기술원  
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)  
(72) 발명자  
임성갑  
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)  
박용천  
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)  
김유손  
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동, 한국과학기술원)  
(74) 대리인  
양성보

전체 청구항 수 : 총 8 항

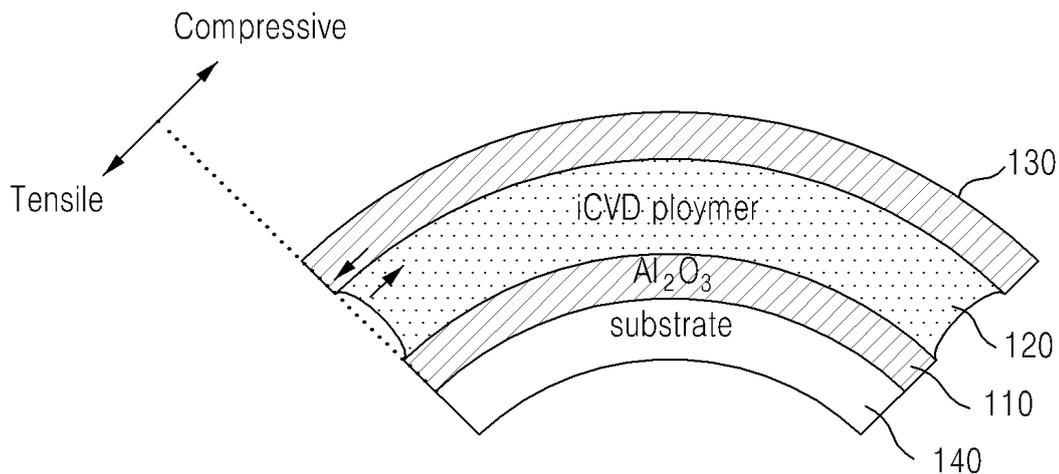
심사관 : 이석형

(54) 발명의 명칭 열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지 및 그 제조 방법

(57) 요약

열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지 및 그 제조 방법이 제시된다. 일 실시예에 따른 열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지 제조 방법은, 유기 박막과 무기 박막의 교차 적층 시 발생하는 열적 잔류응력을 제어하기 위해 기설정된 열팽창계수(Coefficient of Thermal Expansion, CTE) 또는 탄성계수(elastic modulus)를 갖는 유기 박막을 설계하는 단계를 포함하고, 설계된 상기 유기 박막에 따라 상기 열적 잔류응력이 제어하여 박막봉지의 유연성을 높일 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

*H01L 21/02271* (2013.01)

*H10K 71/10* (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711139066
과제번호	2016R1A5A100992622
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업
연구과제명	(N01210081)(통합EZ)웨어러블 플랫폼소재 기술센터(2021년도)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711132180
과제번호	2021R1A2B5B0300141611
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업
연구과제명	(N01210722)(통합EZ)이온성/극성 고분자 박막 기반 고성능 소재 개발 및 응용 (2021년도)
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국과학기술원
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지 제조 방법에 있어서,  
 유기 박막과 무기 박막의 교차 적층 시 발생하는 열적 잔류응력을 제어하기 위해 기설정된 열팽창계수 (Coefficient of Thermal Expansion, CTE) 또는 탄성계수(elastic modulus)를 갖는 유기 박막을 설계하는 단계를 포함하고,  
 설계된 상기 유기 박막에 따라 상기 열적 잔류응력이 제어하여 박막봉지의 유연성을 높이며,  
 상기 유기 박막을 설계하는 단계는  
 개시제(initiator)를 사용하는 화학기상증착(initiated Chemical Vapor Deposition, iCVD) 공정을 통해 박막봉지의 상기 유기 박막을 증착하는 단계를 포함하고,  
 가교가 가능한 공중합체 시스템(copolymer system)을 통해 증착된 상기 유기 박막을 후처리하여 상기 유기 박막의 탄성계수를 증가시키며, 상기 화학기상증착(iCVD) 공정을 통해 cyclohexyl acrylate(CHA)와 1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane(V3D3)의 공중합체를 합성하며, 분율을 조절하여 열팽창계수(CTE) 또는 탄성계수를 조절하는 것을 특징으로 하는, 유연 박막봉지 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,  
 무기 박막과 상기 유기 박막을 교차 적층하여 유연 박막봉지를 제조하는 단계를 더 포함하는, 유연 박막봉지 제조 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서,  
 상기 유기 박막을 설계하는 단계는,  
 기설정된 열팽창계수(CTE) 및 탄성계수 중 적어도 어느 하나 이상을 갖는 유기 박막을 합성하는 단계를 포함하는, 유연 박막봉지 제조 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,  
 상기 유기 박막을 설계하는 단계는,  
 상기 유기 박막을 구성하는 물질의 화학구조적 설계를 통해 물성을 제어하여 기 설정된 값을 가지는 열팽창계수(CTE)와 탄성계수를 이용하고, 상기 열적 잔류응력을 제어하는 것을 특징으로 하는, 유연 박막봉지 제조 방법.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지에 있어서,

적어도 하나 이상의 층을 구성하는 무기 박막; 및

상기 무기 박막에 교차 적층되며, 적어도 하나 이상의 층을 구성하는 유기 박막

을 포함하고,

상기 유기 박막은,

상기 무기 박막의 교차 적층 시 발생하는 열적 잔류응력을 제어하기 위해 기설정된 열팽창계수(Coefficient of Thermal Expansion, CTE) 또는 탄성계수(elastic modulus)를 가지며,

상기 유기 박막은

개시제(initiator)를 사용하는 화학기상증착(initiated Chemical Vapor Deposition, iCVD) 공정을 통해 증착되며, 가교가 가능한 공중합체 시스템(copolymer system)을 통해 후처리되어 상기 유기 박막의 탄성계수를 증가시키고, 상기 화학기상증착(iCVD) 공정을 통해 cyclohexyl acrylate(CHA)와 1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane(V3D3)의 공중합체를 합성하며, 분율을 조절하여 열팽창계수(CTE) 또는 탄성계수를 조절하는 것을 특징으로 하는, 유연 박막봉지.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 무기 박막과 상기 유기 박막을 교차 적층하여 유연 박막봉지를 제조하며, 설계된 상기 유기 박막에 따라 상기 열적 잔류응력이 제어하여 박막봉지의 유연성을 높이는 것

을 특징으로 하는, 유연 박막봉지.

**청구항 10**

제8항에 있어서,

상기 유기 박막은,

기설정된 열팽창계수(CTE) 및 탄성계수 중 적어도 어느 하나 이상을 갖는 유기 박막을 합성하는 것

을 특징으로 하는, 유연 박막봉지.

**청구항 11**

제8항에 있어서,

상기 유기 박막은,

상기 유기 박막을 구성하는 물질의 화학구조적 설계를 통해 물성을 제어하여 기 설정된 값을 가지는 열팽창계수(CTE)와 탄성계수를 이용하고, 상기 열적 잔류응력을 제어하는 것

을 특징으로 하는, 유연 박막봉지.

**청구항 12**

삭제

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 아래의 실시예들은 열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 전자소재들을 보호하기 위한 박막봉지 시스템 내의 잔류응력을 제어하여 유연성을 높이는 유연 박막봉지 제조 방법 및 장치에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 유기 발광 다이오드(Organic Light-emitting Diode, OLED)와 유기 태양전지 (Organic Photovoltaic, OPV)와 같은 유기전자소자는 우수한 성능과 더불어 낮은 생산 가격으로 산업계에서의 비중이 점점 증가하고 있다. 더욱이 플렉시블(flexible)/폴더블(foldable) 디스플레이와 같이 다양한 형태 변형이 가능한 전자소자가 차세대 디바이스로 주목 받고 있다. 이를 위해서는 전자소자를 이루고 있는 모든 구성이 기계적으로 유연하면서도 본래의 특성을 잃지 않을 수 있도록 해야 하며 이와 관련된 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 기존 박막봉지(Thin Film Encapsulation), 즉 봉지막은 수분과 산소에 취약한 유기전자소자를 보호하기 위한 필수 구성이며, 현재는 얇은 무기 박막과 유기 박막을 교차 적층하여 제작한 박막봉지가 널리 사용되고 있다. 그러나 무기 물질 고유의 낮은 연신성으로 인해 작은 형태 변화에도 쉽게 파손된다는 치명적인 문제가 있다. 다양한 폼팩터(form factor)를 가지는 디스플레이의 개발을 위해 봉지막의 유연성 증가는 필연적으로 해결되어야 하지만, 현재까지 뚜렷한 해결 방법이 없는 상황이다.

[0004] 한국등록특허 10-2236190호는 이러한 유기광전자소자의 봉지필름 및 그 제조방법에 관한 기술을 기재하고 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0005] (특허문헌 0001) 한국등록특허 10-2236190호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 실시예들은 열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지 및 그 제조 방법에 관하여 기술하며, 보다 구체적으로 전자소재들을 보호하기 위한 박막봉지 시스템 내의 잔류응력을 제어하여 유연성을 높이는 기술을 제공한다.

[0007] 실시예들은 높은 열팽창계수(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)와 탄성계수(elastic modulus)를 갖는 유기 박막을 합성하여 유연 박막봉지를 구현함으로써, 박막봉지의 유연성을 높일 수 있는 열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지 및 그 제조 방법을 제공하는데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 일 실시예에 따른 열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지 제조 방법은, 유기 박막과 무기 박막의 교차 적층시 발생하는 열적 잔류응력을 제어하기 위해 기설정된 열팽창계수(Coefficient of Thermal Expansion, CTE) 또는 탄성계수(elastic modulus)를 갖는 유기 박막을 설계하는 단계를 포함하고, 설계된 상기 유기 박막에 따라 상기 열적 잔류응력이 제어하여 박막봉지의 유연성을 높일 수 있다.

[0009] 무기 박막과 상기 유기 박막을 교차 적층하여 유연 박막봉지를 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0010] 상기 유기 박막을 설계하는 단계는, 기설정된 열팽창계수(CTE) 및 탄성계수 중 적어도 어느 하나 이상을 갖는 유기 박막을 합성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 유기 박막을 설계하는 단계는, 상기 유기 박막을 구성하는 물질의 화학구조적 설계를 통해 물성을 제어하

여 열팽창계수(CTE)와 탄성계수를 최적화하고, 상기 열적 잔류응력을 제어할 수 있다.

- [0012] 상기 유기 박막을 설계하는 단계는, 개시제(initiator)를 사용하는 화학기상증착(initiated Chemical Vapor Deposition, iCVD) 공정을 통해 박막봉지의 상기 유기 박막을 증착하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0013] 상기 유기 박막을 설계하는 단계는, 가교가 가능한 공중합체 시스템(copolymer system)을 통해 증착된 상기 유기 박막을 후처리하여 상기 유기 박막의 탄성계수를 증가시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 유기 박막을 설계하는 단계는, 상기 화학기상증착(iCVD) 공정을 통해 cyclohexyl acrylate(CHAc)와 1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane(V3D3)의 공중합체를 합성하며, 분율을 조절하여 열팽창계수(CTE) 또는 탄성계수를 조절할 수 있다.
- [0015] 다른 실시예에 따른 열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지는, 적어도 하나 이상의 층을 구성하는 무기 박막; 및 상기 무기 박막에 교차 적층되며, 적어도 하나 이상의 층을 구성하는 유기 박막을 포함하고, 상기 유기 박막은, 상기 무기 박막의 교차 적층 시 발생하는 열적 잔류응력을 제어하기 위해 기설정된 열팽창계수(Coefficient of Thermal Expansion, CTE) 또는 탄성계수(elastic modulus)를 가질 수 있다.
- [0016] 상기 무기 박막과 상기 유기 박막을 교차 적층하여 유연 박막봉지를 제조하며, 설계된 상기 유기 박막에 따라 상기 열적 잔류응력이 제어하여 박막봉지의 유연성을 높일 수 있다.
- [0017] 상기 유기 박막은, 기설정된 열팽창계수(CTE) 및 탄성계수 중 적어도 어느 하나 이상을 갖는 유기 박막을 합성할 수 있다.
- [0018] 상기 유기 박막은, 상기 유기 박막을 구성하는 물질의 화학구조적 설계를 통해 물성을 제어하여 열팽창계수(CTE)와 탄성계수를 최적화하고, 상기 열적 잔류응력을 제어할 수 있다.
- [0019] 상기 유기 박막은, 개시제(initiator)를 사용하는 화학기상증착(initiated Chemical Vapor Deposition, iCVD) 공정을 통해 박막봉지의 상기 유기 박막을 증착할 수 있다.
- [0020] 상기 유기 박막은, 가교가 가능한 공중합체 시스템(copolymer system)을 통해 증착된 상기 유기 박막을 후처리하여 상기 유기 박막의 탄성계수를 증가시킬 수 있다.
- [0021] 상기 유기 박막은, 상기 화학기상증착(iCVD) 공정을 통해 cyclohexyl acrylate(CHAc)와 1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane(V3D3)의 공중합체를 합성하며, 분율을 조절하여 열팽창계수(CTE) 또는 탄성계수를 조절할 수 있다.

**발명의 효과**

- [0022] 실시예들에 따르면 전자소재들을 보호하기 위한 박막봉지 시스템 내의 잔류응력을 제어하여 유연성을 높이는 유연 박막봉지 제조 방법 및 장치를 제공할 수 있다.
- [0023] 실시예들에 따르면 높은 열팽창계수(CTE)와 탄성계수를 갖는 유기 박막을 합성하여 유연 박막봉지를 구현함으로써, 박막봉지의 유연성을 높일 수 있는 열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0024] 도 1은 일 실시예에 따른 유기층 증착을 나타내는 도면이다.
- 도 2는 일 실시예에 따른 고온에서의 원자층 증착을 나타내는 도면이다.
- 도 3은 일 실시예에 따른 주변 환경에서의 박막봉지의 응축 및 인장을 나타내는 도면이다.
- 도 4는 일 실시예에 따른 박막봉지의 굽힘 상태를 나타내는 도면이다.
- 도 5는 일 실시예에 따른 열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지 제조 방법을 나타내는 흐름도이다.
- 도 6은 일 실시예에 따른 개시제를 사용한 화학 기상 증착(iCVD)을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 7은 일 실시예에 따른 푸리에 변환 적외분광법의 측정 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 8은 일 실시예에 따른 각 유기 박막의 XPS 측정 결과를 나타내는 도면이다.

도 9는 일 실시예에 따른 각 유기 박막의 온도 및 두께를 나타내는 도면이다.

도 10은 일 실시예에 따른 각 유기 박막의 열팽창계수를 나타내는 도면이다.

도 11은 일 실시예에 따른 pCV2와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 적용한 박막봉지의 단면을 나타내는 도면이다.

도 12는 일 실시예에 따른 박막봉지로 보호되고 있는 Ca 필름의 사진을 나타내는 도면이다.

도 13은 일 실시예에 따른 굽힘 반경 및 수분투과율(WVTR)을 나타내는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 설명한다. 그러나, 기술되는 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명되는 실시예들에 의하여 한정되는 것은 아니다. 또한, 여러 실시예들은 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 도면에서 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있다.
- [0027] 본 실시예에서는 유기전자소자, 페로브스카이트(perovskite) 태양전지 등의 우수한 성능의 차세대 전자소제들을 보호하기 위한 박막봉지 시스템 내의 잔류응력을 제어하여 유연성을 크게 높일 수 있는 제조 방법을 제공한다.
- [0028] 유기전자소자, 페로브스카이트 태양전지 등의 우수한 성능의 차세대 전자소자들은 수분과 산소에 대한 취약성이라는 치명적인 단점을 수반하여 이러한 소재들을 보호하기 위해 박막봉지(Thin Film Encapsulation) 기술은 필수적이다. 특히, 폴더플, 웨어러블 디바이스와 같이 다양한 폼팩터가 제시되고 있지만, 박막봉지에 필수적인 무기 박막 물질의 낮은 인장 한계로 인한 낮은 유연성이 반드시 해결되어야 유연 전자소자의 상용화 및 대중화를 이뤄낼 수 있다.
- [0029] 박막봉지 시스템은 유기막(유기 박막)과 무기막(무기 박막)을 여러 번 교차 증착하여 제작하기에 각 물질의 물성 차이로 인한 잔류응력이 발생한다. 특히, 유기 박막 증착 공정 온도와 무기 박막 증착 공정 온도 차이에서 응축 방향(compressive)으로의 열적 잔류응력이 발생하며, 이는 박막봉지에 굽힘을 가해줄 때 작용하는 인장(tensile) 스트레스를 완화시킬 수 있다. 이러한 열적 잔류응력은 각 물질의 열팽창계수와 탄성계수로 제어할 수 있다.
- [0030] 본 실시예에서는 유연 박막봉지를 구현하기 위해 높은 열팽창계수(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)와 탄성계수(elastic modulus)를 갖는 유기 박막을 합성하였으며, 이를 적용한 박막봉지를 제작하여 박막봉지의 유연성을 높이고자 하였다.
- [0032] 아래에서는 박막봉지 제작 공정에서의 잔류응력 발생 과정 및 이로 인한 외부 굽힘 스트레스의 완화 방법에 대해 설명한다.
- [0033] 도 1은 일 실시예에 따른 유기층 증착을 나타내는 도면이고, 도 2는 일 실시예에 따른 고온에서의 원자층 증착을 나타내는 도면이며, 도 3은 일 실시예에 따른 주변 환경에서의 박막봉지의 응축 및 인장을 나타내는 도면이다. 그리고 도 4는 일 실시예에 따른 박막봉지의 굽힘 상태를 나타내는 도면이다.
- [0034] 일 실시예에 따르면 박막봉지에 유연성을 부여하기 위해 박막봉지 시스템 내부에 존재하는 잔류응력을 제어하고, 이를 통해 형태 변형 시 박막봉지에 가해지는 외력을 완화하고자 한다.
- [0035] 도 1 내지 도 4를 참조하면, 박막봉지는 무기 박막(110, 130)과 유기 박막(120)을 교차로 증착하여 제작되는데, 통상적으로 무기 박막(110, 130) 증착 공정 온도가 유기 박막(120)의 증착 공정 온도보다 높다. 따라서 증착 진행 중인 박막봉지는 반복적인 온도 변화에 노출되며, 도 2에 도시된 바와 같이, 유기 박막(120) 위에 무기 박막(130)을 증착하기 위해 고온 공정 진행 시, 증착된 유기 박막(120)이 팽창된 상태로 무기 박막(130)이 형성된다. 이후, 도 3에 도시된 바와 같이, 다시 저온으로 돌아오면 각각의 유기 박막(120)과 무기 박막(110, 130)은 수축하려 하지만, 각 물질의 열팽창계수(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)에 따라 서로 다른 수준의 열적 부피변화를 일으킨다. 통상적으로 유기 물질이 무기 물질보다 높은 열팽창계수를 가지기 때문에 유기 박막(120)의 부피 변화가 더 크다.
- [0036] 하지만, 유기 박막(120)과 무기 박막(110, 130)이 맞닿아 있는 계면에서 박리(delamination)나 균열(crack)이 발생하지 않으려면 계면 근처에서는 서로 비슷한 수준의 부피 변화만 허용되기에 유기 박막(120)의 부피 변화를 방해하는 잔류응력이 발생한다. 도 4에 도시된 바와 같이, 고온 공정에서 팽창되었던 유기 박막(120)이 저온에서 수축하려는 경향으로 인해 잔류응력은 응축(compressive) 방향으로 발생하며, 이는 형태 변형 시 가해지는

인장(tensile) 방향으로의 스트레스를 경감시켜주는 역할을 할 수 있다.

[0037] 이러한 잔류응력은 다음 식과 같이 계산될 수 있으며, 박막봉지를 구성하는 유기 물질과 무기 물질의 열팽창계수와 탄성계수, 그리고 각 층의 두께를 통해 제어될 수 있다.

[0038] [수학식 1]

$$\sigma_i = \frac{(\alpha_o - \alpha_i)\Delta T}{d_i \left[ \frac{(1-\nu_i)}{d_i E_i} + \frac{(1-\nu_o)}{d_o E_o} \right]}$$

[0039]

[0040] 여기서,  $\sigma$  는 잔류응력이고,  $\alpha$  는 열팽창계수이며,  $\Delta T$  는 공정간 온도 변화이고, d는 박막 두께이다. 또한,  $\nu$ 는 포아송비(poisson's ratio)이며, E는 탄성계수이고, 아래첨자 o는 유기 박막이고, i는 무기 박막을 의미한다.

[0042] 도 5는 일 실시예에 따른 열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지 제조 방법을 나타내는 흐름도이다.

[0043] 도 5를 참조하면, 일 실시예에 따른 열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지 제조 방법은, 유기 박막과 무기 박막의 교차 적층 시 발생하는 열적 잔류응력을 제어하기 위해 기설정된 열팽창계수(Coefficient of Thermal Expansion, CTE) 또는 탄성계수(elastic modulus)를 갖는 유기 박막을 설계하는 단계(S110)를 포함할 수 있다.

[0044] 또한, 무기 박막과 유기 박막을 교차 적층하여 유연 박막봉지를 제조하는 단계(S120)를 더 포함할 수 있다.

[0045] 이에 따라 설계된 유기 박막에 따라 열적 잔류응력이 제어하여 박막봉지의 유연성을 높일 수 있다.

[0046] 아래에서 일 실시예에 따른 열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지 제조 방법을 보다 상세히 설명한다.

[0048] 일 실시예에 따른 열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지 제조 방법은 유연 박막봉지 제조 장치를 통해 수행될 수 있다. 예컨대, 유연 박막봉지 제조 장치는 유기 박막을 설계하는 유기 박막 설계부를 포함할 수 있으며, 유연 박막봉지를 포함하는 유연 박막봉지 제조부를 포함할 수 있다. 아래에서는 유기 박막 설계부 및 유연 박막봉지 제조부를 포함하는 유연 박막봉지 제조 장치를 예를 들어 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0049] 단계(S110)에서, 유기 박막 설계부는 유기 박막과 무기 박막의 교차 적층 시 발생하는 열적 잔류응력을 제어하기 위해 기설정된 열팽창계수(CTE) 또는 탄성계수를 갖는 유기 박막을 설계할 수 있다.

[0050] 이 때, 유기 박막 설계부는 기설정된 열팽창계수(CTE) 및 탄성계수 중 적어도 어느 하나 이상을 갖는 유기 박막을 합성할 수 있다. 예를 들어 유기 박막 설계부는 유기 박막을 구성하는 물질의 화학구조적 설계를 통해 물성을 제어하여 열팽창계수(CTE)와 탄성계수를 최적화하고, 열적 잔류응력을 제어할 수 있다.

[0051] 또한, 유기 박막 설계부는 개시제(initiator)를 사용하는 화학기상증착(initiated Chemical Vapor Deposition, iCVD) 공정을 통해 박막봉지의 유기 박막을 증착할 수 있다.

[0052] 예를 들어, 개시제를 사용하는 화학 기상 증착(iCVD) 공정을 통해 개시제(Initiator) 및 단량체(Monomer)를 이용하여 패턴 상에 고분자를 증착함으로써, 공중합체를 합성할 수 있다. 이 방법은 용매를 사용하지 않고 기상에서 고분자(polymer)를 증합하는 방법이기 때문에, 고분자의 점도에 영향을 받지 않은 상태로 복잡한 구조 상의 기판에도 기판에 손상 없이 고분자 증착이 가능하다.

[0053] 개시제를 사용하는 화학 기상 증착(iCVD) 공정을 통해 20℃ 내지 40℃의 온도 환경에서 파티클(particle)이나 복잡한 구조를 가진 패턴 상에 고분자를 수 nm 내지 수십 μm까지 증착 가능할 수 있다. 이에 따라서, 본 발명은 작용기를 갖는 단량체를 쉽게 도입할 수 있으며, 기상에서의 균일한 혼합을 통해 균일한 공중합체 고분자를 합성하기 용이하다.

[0054] 유기 박막 설계부는 가교가 가능한 공중합체 시스템(copolymer system)을 통해 증착된 유기 박막을 후처리하여 유기 박막의 탄성계수를 증가시킬 수 있다.

[0055] 예를 들어, 공중합체 하는 경우, 복잡한 구조 상에 균일하고 결함(defect) 없이 증착된 고분자 공중합체가 증력

에 의해 흘러 패턴 상에 평탄화층을 형성할 수 있다. 또한, 공중합체가 합성될 때, 열에 의한 반응이 가능한 에폭시 링(epoxy ring)이 남아있으므로 에폭시 링을 후처리하여 가교시켜 평탄화층의 탄성계수를 증가시킬 수 있다.

- [0056] 예컨대, 유기 박막 설계부는 화학기상증착(iCVD) 공정을 통해 cyclohexyl acrylate(CHA)와 1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane(V3D3)의 공중합체를 합성하며, 분율을 조절하여 열팽창계수(CTE) 또는 탄성계수를 조절할 수 있다.
- [0057] 단계(S120)에서, 유연 박막봉지 제조부는 무기 박막과 유기 박막을 교차 적층하여 유연 박막봉지를 제조할 수 있다. 이에 따라 설계된 유기 박막에 따라 열적 잔류응력이 제어하여 박막봉지의 유연성을 높일 수 있다.
- [0059] 이러한 일 실시예에 따른 열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지 제조 방법에 의해 일 실시예에 따른 열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지를 제조할 수 있다.
- [0060] 일 실시예에 따른 열적 잔류응력 제어를 통한 유연 박막봉지는 무기 박막 및 유기 박막을 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0061] 무기 박막은 적어도 하나 이상의 층을 구성할 수 있다.
- [0062] 유기 박막은 무기 박막에 교차 적층되며, 적어도 하나 이상의 층을 구성할 수 있다. 유기 박막은 무기 박막의 교차 적층 시 발생하는 열적 잔류응력을 제어하기 위해 기설정된 열팽창계수(CTE) 또는 탄성계수를 가질 수 있다.
- [0063] 이와 같이 무기 박막과 유기 박막을 교차 적층하여 유연 박막봉지를 제조하며, 설계된 유기 박막에 따라 열적 잔류응력이 제어하여 박막봉지의 유연성을 높일 수 있다.
- [0064] 유기 박막은 기설정된 열팽창계수(CTE) 및 탄성계수 중 적어도 어느 하나 이상을 갖는 유기 박막을 합성할 수 있다. 예를 들어, 유기 박막은 유기 박막을 구성하는 물질의 화학구조적 설계를 통해 물성을 제어하여 열팽창계수(CTE)와 탄성계수를 최적화하고, 열적 잔류응력을 제어할 수 있다.
- [0065] 또한, 유기 박막은 개시제(initiator)를 사용하는 화학기상증착(iCVD) 공정을 통해 박막봉지의 유기 박막을 증착할 수 있다.
- [0066] 유기 박막은 가교가 가능한 공중합체 시스템(copolymer system)을 통해 증착된 유기 박막을 후처리하여 유기 박막의 탄성계수를 증가시킬 수 있다. 예를 들어, 유기 박막은 화학기상증착(iCVD) 공정을 통해 cyclohexyl acrylate(CHA)와 1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane(V3D3)의 공중합체를 합성하며, 분율을 조절하여 열팽창계수(CTE) 또는 탄성계수를 조절할 수 있다.
- [0067] 실시예들에 따르면 박막봉지의 유연성을 높이기 위해 박막봉지 시스템에 내제된 잔류응력을 최적화하였다. 물성과 두께를 정교하게 제어하여 잔류응력을 최대화하였으며, 이를 통해 봉지막 특성이 우수한 무기 박막을 그대로 적용하면서도 유연성을 높일 수 있다.
- [0068] 현재 박막봉지는 수분과 산소에 취약한 OLED 등의 디스플레이와 태양전지 등에 필수적으로 적용되고 있다. 더욱이 최근 웨어러블/폴더블 디바이스와 같이 전자소자의 폼팩터가 다양해지고 있으며, 이들의 대중화, 상용화를 위해 유연성이 높은 박막봉지 기술이 필수적으로 적용되어야 한다. 또한 유연박막봉지 기술은 높은 유연성을 요구하는 플라스틱 기관이나 섬유 등에도 적용이 가능하여 센서 등 다양한 기재에도 응용될 수 있다.
- [0070] 아래에서는 iCVD를 이용한 유기 박막 물질의 설계 및 박막봉지 제작에 대해 설명한다.
- [0071] 고분자의 열팽창계수와 탄성계수는 각각 고분자 사슬 내의 자유 공간(free-volume)과 가교도에 영향을 받으며, 단량체(monomer)마다 고유의 화학 구조에 따라 다른 열팽창계수와 탄성계수 특성을 갖는다. 따라서 여러 단량체를 적절히 조합하여 높은 열팽창계수와 탄성계수를 갖는 공중합체를 형성할 수 있다.
- [0072] 더욱이, 실시예들에 따르면 박막봉지의 유기 박막 증착 시 적용한 개시제를 이용한 화학기상증착(initiated Chemical Vapor Deposition, iCVD)은 전 공정이 기상에서 진행되어 용매를 사용하지 않으면서도 자유로운 공중합체 형성과 분율 조절 가능하여 공중합체의 물성 최적화를 쉽게 가능하다.
- [0073] 도 6은 일 실시예에 따른 개시제를 사용한 화학 기상 증착(iCVD)을 설명하기 위한 도면이다.
- [0074] 도 6을 참조하면, I는 개시제(initiator), M은 단량체(monomer), R은 자유 라디칼(free radical)을 의미하며,

P는 자유 라디칼에 의해 단량체의 중합이 일어났음을 의미한다.

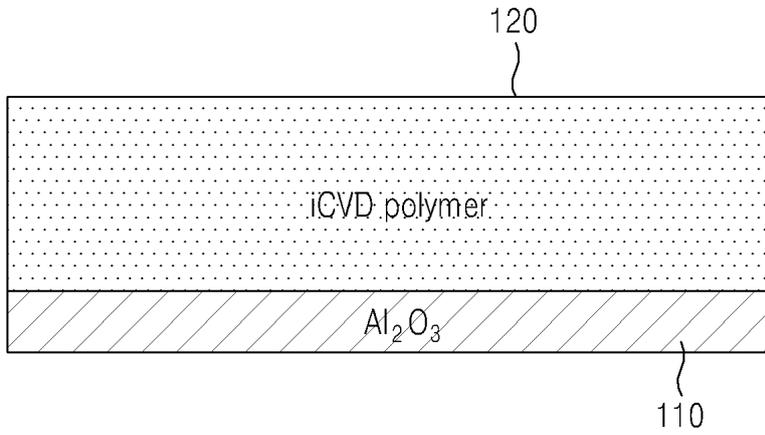
- [0075] 개시제의 열분해에 의해 자유 라디칼(free radical)이 형성되면 자유 라디칼이 단량체(monomer)를 활성화시켜 이후 주변 단량체들의 중합을 유도하게 되고, 이 반응이 계속되어 고분자 박막(polymer)을 형성하게 된다.
- [0076] 개시제를 자유 라디칼화 하는 반응에 사용되는 온도는 기상 반응기 필라멘트로부터 가해진 열만으로 충분하다. 따라서, 본 발명의 실시예들에서 사용되는 공정들은 낮은 전력으로도 충분히 수행될 수 있다. 아울러 기상 반응기의 반응 압력은 50 내지 2000 mTorr 범위인 바, 엄격한 고 진공 조건이 필요하지 않으므로, 고 진공 펌프가 아닌 단수 로터리 펌프만으로도 공정을 수행할 수 있다.
- [0077] 공정을 통해 획득되는 자가 치유 고분자 박막의 물성은 개시제를 사용한 화학 기상 증착법(iCVD)의 공정 변수를 제어함으로써 쉽게 조절할 수 있다. 즉, 공정 압력, 시간, 온도, 개시제 및 단량체의 유량(flow rate), 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.
- [0078] 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 있다.
- [0080] 아래에서는 iCVD를 이용한 CHA와 V3D3 공중합체 형성 및 공중합체 형성에 따른 유기 박막의 열팽창계수와 탄성계수 변화를 설명한다.
- [0081] 일례로, iCVD 공정을 통해 cyclohexyl acrylate(CHA)와 1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane(V3D3)의 공중합체를 합성하였으며, 분율 별 공중합체(pCV1, pCV2)를 증착하였다.
- [0082] 도 7은 일 실시예에 따른 푸리에 변환 적외분광법의 측정 결과를 나타내는 도면이다.
- [0083] 도 7을 참조하면, 각 유기 박막의 푸리에 변환 적외분광법(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 측정 결과를 나타낸다. CHA와 V3D3는 각각이 가진 고유의 작용기에 따라 특정 피크(peak)를 가진다. CHA는 C=O 결합에 의한 (1724cm<sup>-1</sup>)에서 피크(peak)가 검출되며, V3D3는 800 cm<sup>-1</sup>에서 Si-CH<sub>3</sub> 결합에 의한 피크(peak)가 검출된다. 두 단량체를 공중합한 pCV1과 pCV2의 spectra에서는 두 피크(peak)가 모두 검출되어 공중합체 형성이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있다.
- [0084] 도 8은 일 실시예에 따른 각 유기 박막의 XPS 측정 결과를 나타내는 도면이다.
- [0085] 도 8을 참조하면, 각 유기 박막의 Si2p X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) 측정 결과를 나타낸다. CHA와 달리, V3D3는 Si 원소를 포함하고 있어 Si2p에서 피크(peak)가 나타나며, 공중합체 분율 조절에 따라 V3D3의 분율이 감소할수록 피크 강도(peak intensity)도 감소하여 공중합체 형성 및 분율 제어가 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있다.
- [0086] 도 9는 일 실시예에 따른 각 유기 박막의 온도 및 두께를 나타내는 도면이다.
- [0087] 도 9에 도시된 바와 같이, 일 실시예에 따른 방법에 따라 제작된 각 유기 박막의 열팽창계수는 편광법(ellipsometric method)으로 측정된 결과를 나타낸다.
- [0088] 도 10은 일 실시예에 따른 각 유기 박막의 열팽창계수를 나타내는 도면이다.
- [0089] 일정한 온도 변화에 따른 두께 변화를 통해 열팽창계수(CTE)를 도출할 수 있으며, 도 9에 도시된 바와 같이, CHA의 분율이 높을수록 더 높은 열팽창계수를 보이는 것을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라, 나노인덴터(nano-indentation)로 측정된 각 유기 박막의 탄성계수는 반대 경향을 보여 CHA의 분율이 높을수록 낮은 탄성계수가 측정되었다.
- [0091] 도 11은 일 실시예에 따른 pCV2와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 적용한 박막봉지의 단면을 나타내는 도면이다.
- [0092] 도 11에 도시된 바와 같이, 합성된 CHA와 V3D3 중 열팽창계수와 탄성계수가 모두 높았던 pCV2와 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD)으로 증착한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 무기 박막을 적용하여 성공적으로 박막봉지를 제작할 수 있다.
- [0093] 이렇게 제작된 박막봉지를 이용하여 굽힘 테스트(bending test)를 진행할 수 있다.

- [0094] 도 12는 일 실시예에 따른 박막봉지로 보호되고 있는 Ca 필름의 사진을 나타내는 도면이다.
- [0095] 잔류응력은 유기 박막 물질과 무기 박막 물질의 열팽창계수 차이에 비례하며, 유기 박막의 탄성계수와 두께에도 비례한다. 도 12를 참조하면, 박막봉지로 보호되고 있는 Ca 필름의 사진이다. Ca은 수분에 의해 급격히 산화되어 투명한 CaO, CaOH가 되기에 봉지막의 성능을 검증하는데 주로 이용된다.
- [0096] 도시된 바와 같이, 굽힘 스트레스에 의해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막에 균열(crack)이 발생하면 이를 따라 수분이 침투하여 Ca이 산화되고 투명해진다. 그러나 pCV2의 두께가 증가할수록 잔류응력 역시 증가하여 굽힘 스트레스로 인한 박막봉지의 손상이 억제되는 것을 확인하였다.
- [0097] 도 13은 일 실시예에 따른 굽힘 반경 및 수분투과율(WVTR)을 나타내는 도면이다.
- [0098] 도 13을 참조하면, 굽힘 반경에 따른 수분투과율(Water Vapor Transmission Rate, WVTR)을 나타낸다. 일 실시예에 따른 방법으로 제작된 박막봉지는 약 1.1%의 인장에 해당하는 굽힘 반경 2.3R에서 1000회 굽힘 시에도 수분투과율(WVTR) 증가 없이 본래의 봉지 특성을 유지하는 것을 확인하였다.
- [0100] 실시예들에 따르면 박막봉지의 유연성을 증대시킬 수 있는 열적 잔류응력에 직접적으로 영향을 미치는 요소를 제어하고, 최적화를 통해 실제 유연성을 개선할 수 있다.
- [0101] 기존에서는 박막봉지의 유연성을 높이기 위해 무기 박막의 물성을 연구한 반면, 실시예들은 유기 박막을 구성하는 물질의 화학구조적 설계를 통해 물성을 제어하였고, 이를 통해 열팽창계수와 탄성계수를 최적화하였다. 이를 통해 잔류응력을 제어하였으며 박막봉지에 유연성을 부여할 수 있었다. 즉, 실시예들은 무기 박막을 개질했던 기존 방법과는 달리, 유기 박막의 특성을 제어하여 유연성을 부여한다.
- [0102] 실시예들을 통해 제공된 유연 박막봉지 기술은 차세대 플렉시블/폴더블 디스플레이 개발에 필수적인 원천기술이다. 특히, 개시제를 이용한 화학기상증착 공정(iCVD)을 통한 유기 박막 소재의 정밀한 설계를 통해 유기 박막의 기계적 물성을 최적화한다면 박막봉지 시스템에 우수한 유연성을 부여할 수 있으며, 이는 OLED 등의 디스플레이 안정성을 대폭 향상시켜 차세대 플렉시블 디스플레이 개발을 앞당길 수 있을 것으로 기대된다.
- [0103] 한편, 현재 상용화된 OLED에서는 잉크젯 공정을 통한 유기박막이 봉지막 제작에 사용되고 있으나, 두께가 수 micron 이상으로 대단히 두껍고 기계적 물성의 제어 등에 대한 기술 개발은 거의 이루어진 바 없다. 따라서 실시예들을 통해 제공된 유연 박막봉지는 산업계에 반드시 필요한 기술이다.
- [0105] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.
- [0106] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

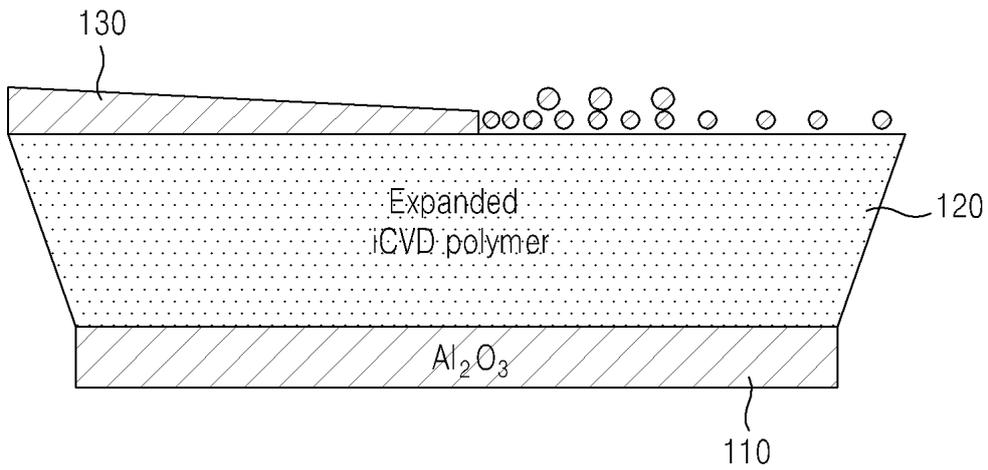
[0107]

도면

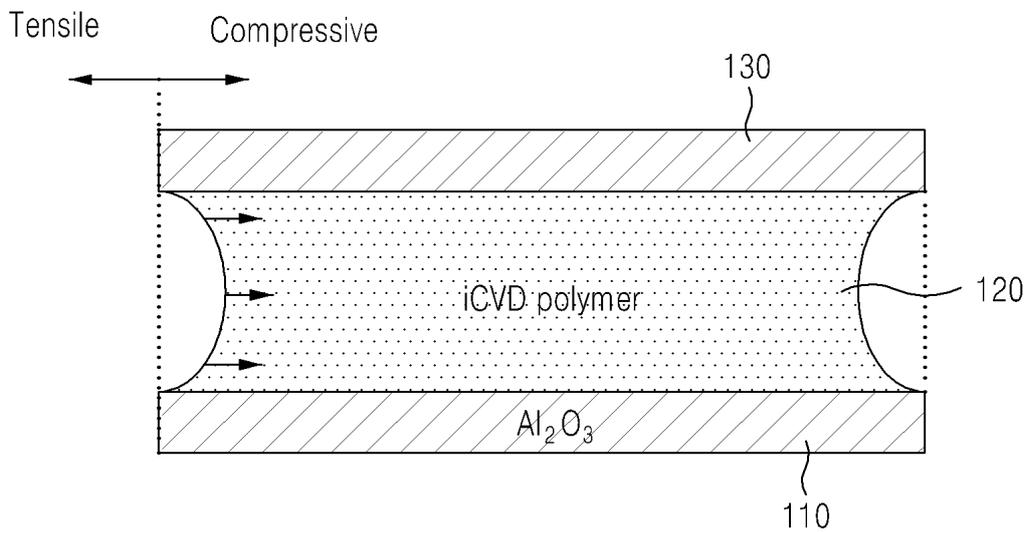
도면1



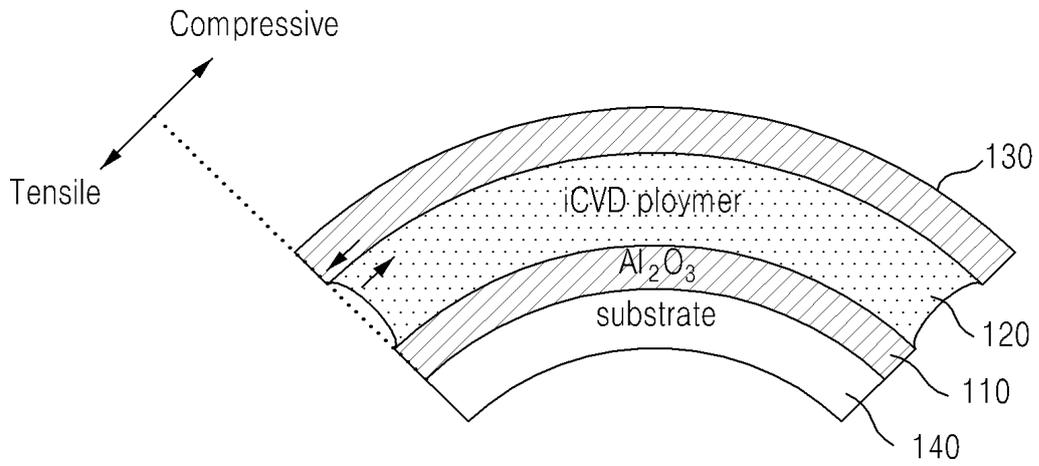
도면2



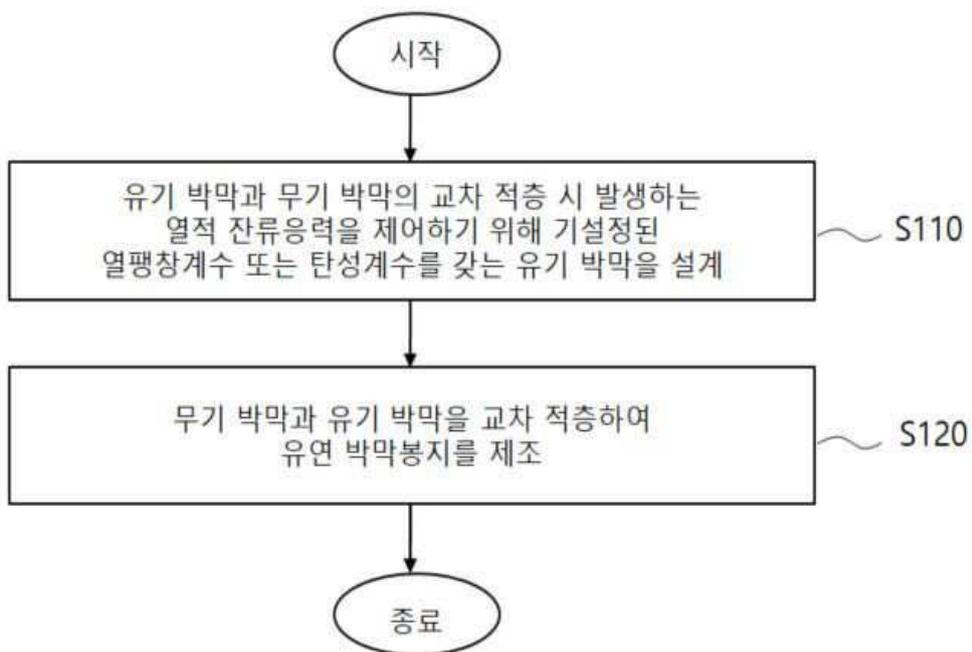
도면3



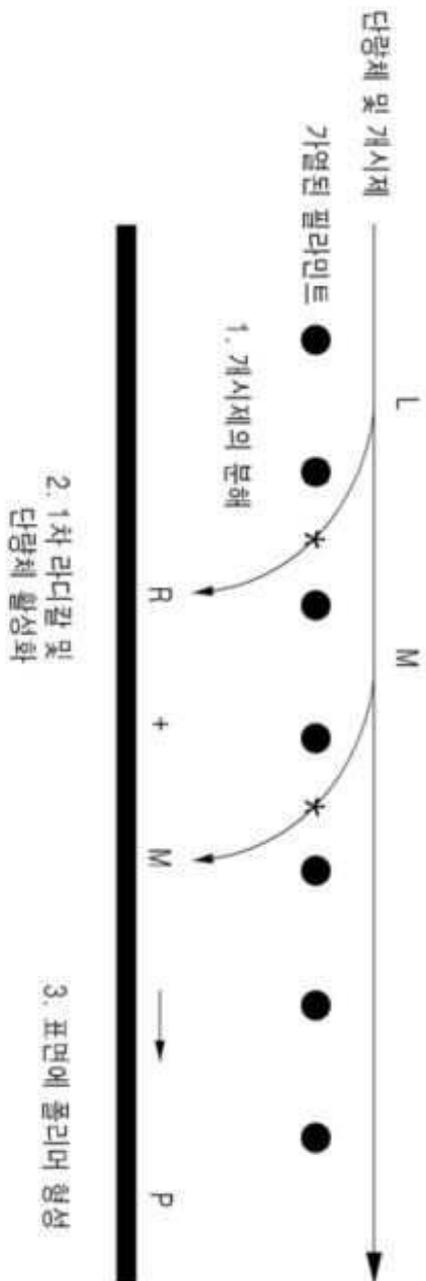
도면4



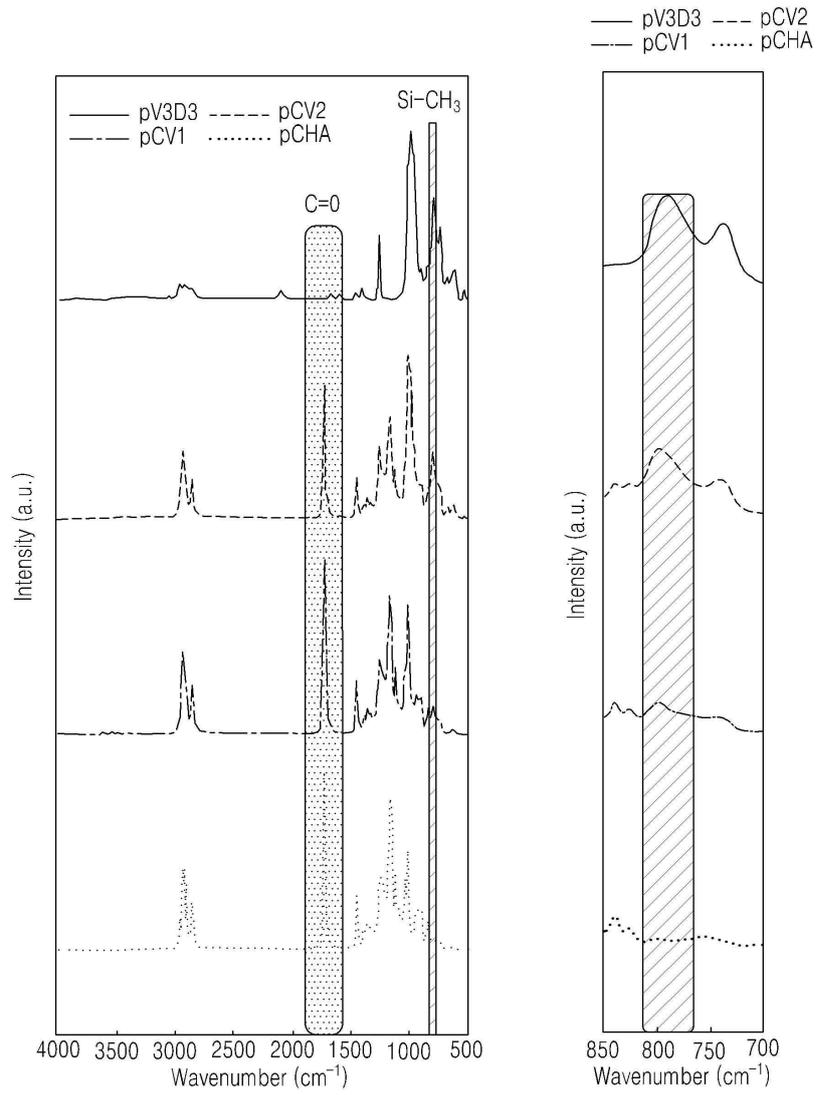
도면5



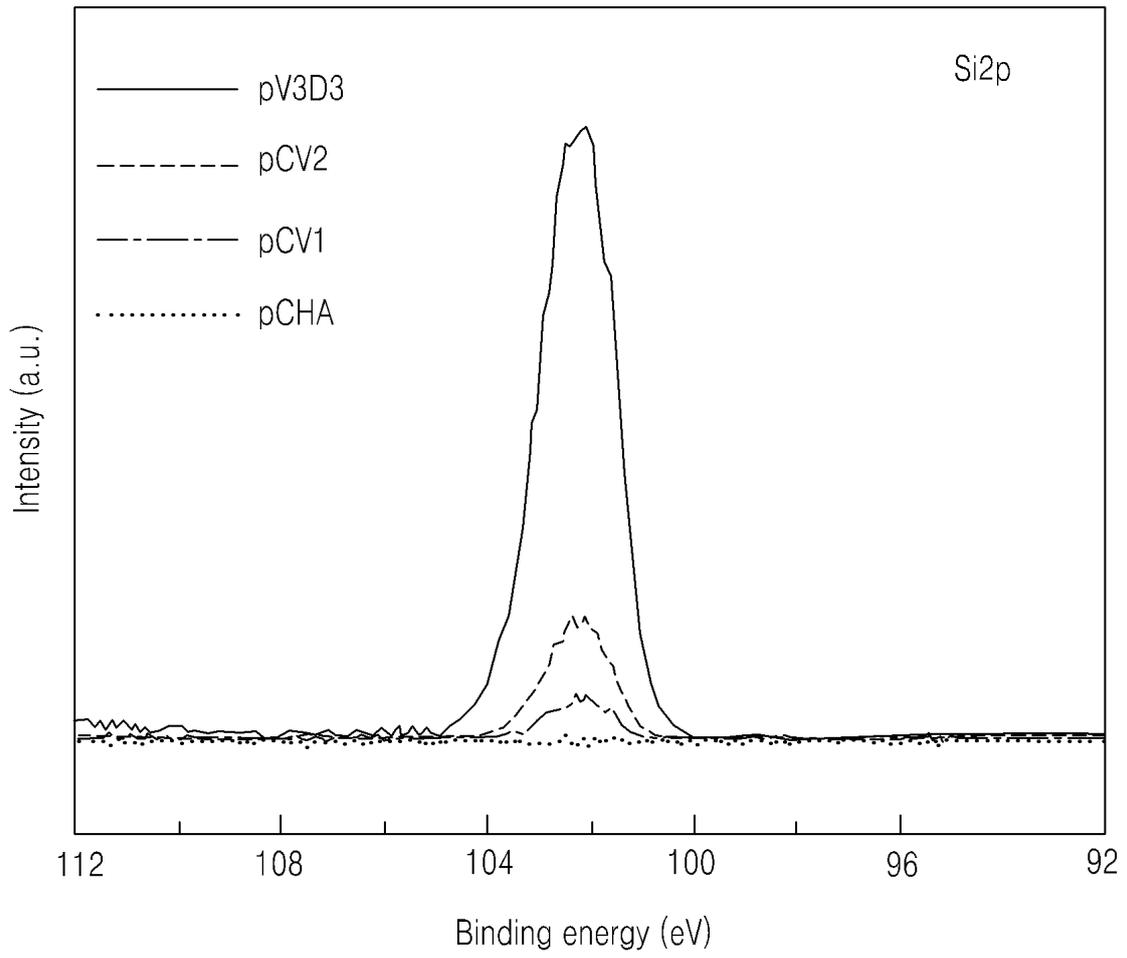
도면6



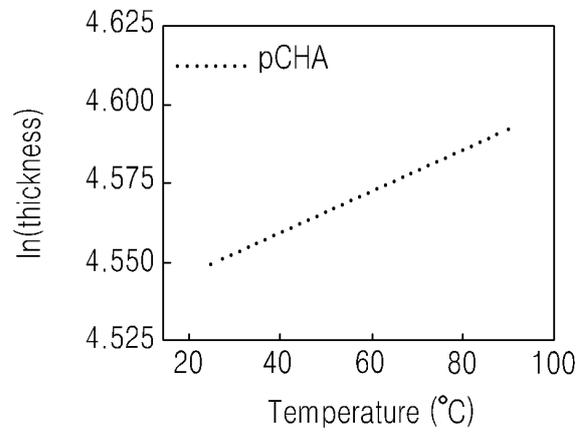
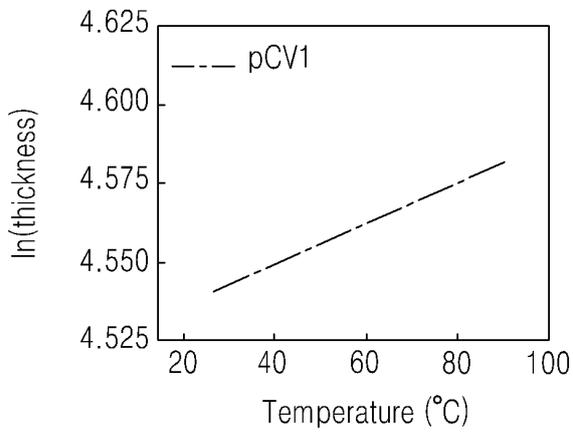
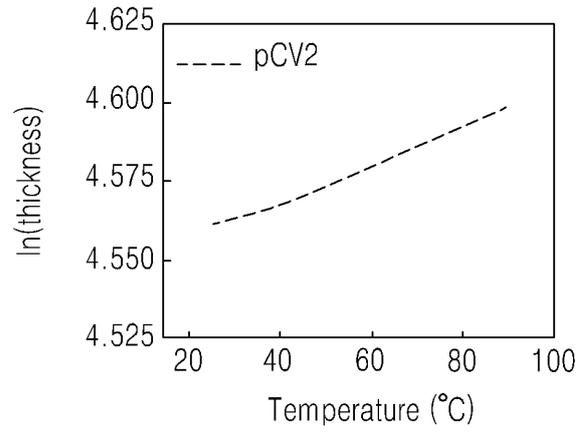
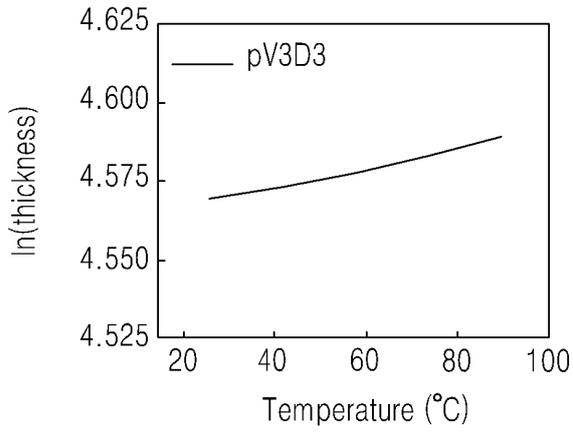
도면7



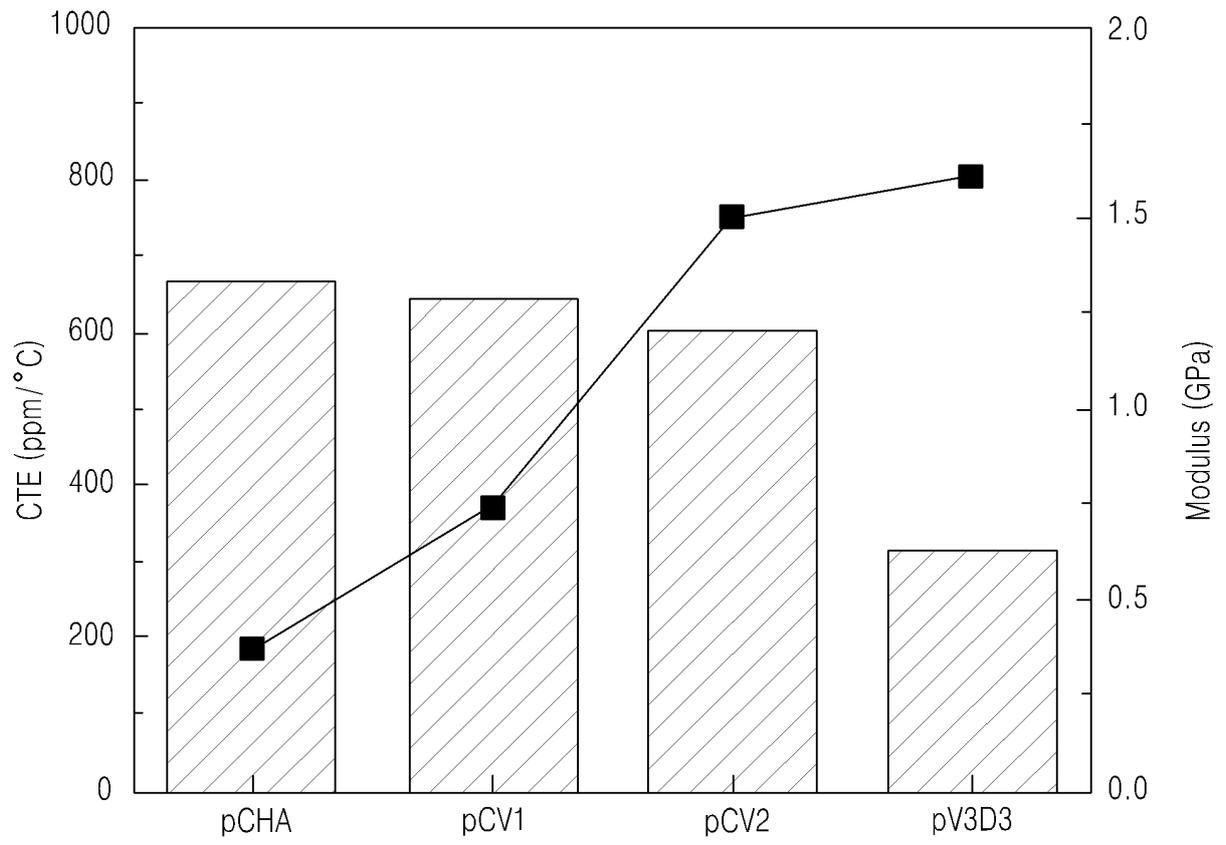
도면8



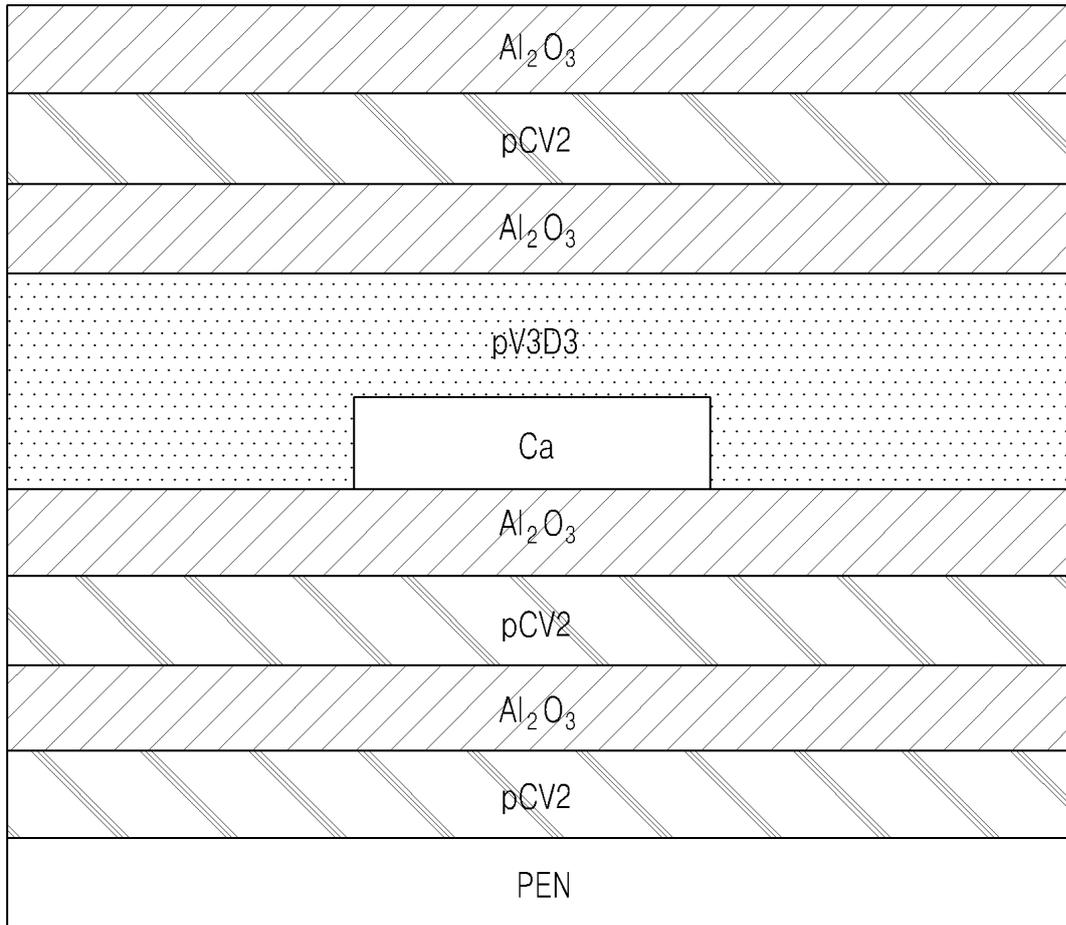
도면9



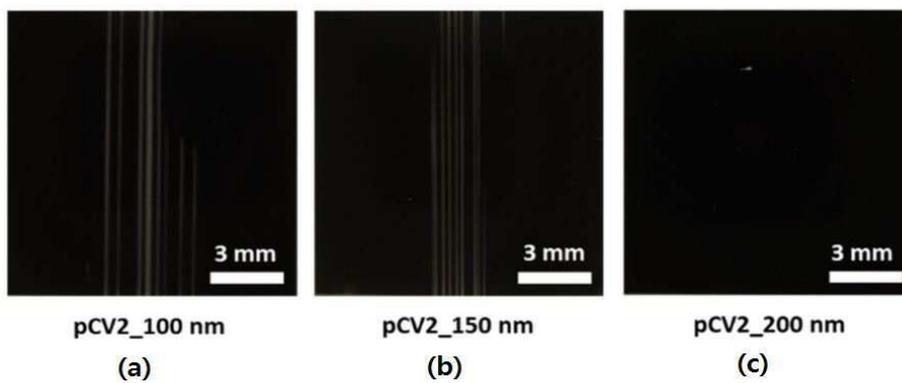
도면10



도면11



도면12



도면13

