

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 12월 6일 (06.12.2018) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2018/221812 A1

- (51) 국제특허분류:
C08J 5/18 (2006.01) *C08F 20/54* (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) *C08F 2/38* (2006.01)
C08F 20/38 (2006.01) *C08L 33/08* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/014944
- (22) 국제출원일: 2017년 12월 18일 (18.12.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2017-0067057 2017년 5월 30일 (30.05.2017) KR
- (71) 출원인: 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 조병진 (CHO, Byung Jin); 34124 대전시 유성구 엑스포로339번길 320, 11동 304호, Daejeon (KR). 임성갑 (IM, Sung Gap); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 김민주 (KIM, Min-Ju); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 박관용 (PAK, Kwanyong); 34141 대전시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809 10층, Daejeon (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,

AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

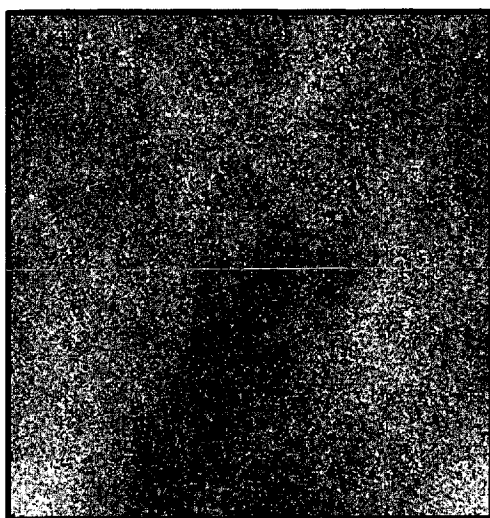
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: ORGANIC-INORGANIC HYBRID FILM AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 유-무기 하이브리드 필름 및 이의 제조방법

【도 1】



(57) Abstract: The present invention relates to an organic-inorganic hybrid film and a manufacturing method therefor. Provided are: an organic-inorganic hybrid film comprising an organic-inorganic composite in which an organic polymer compound obtained by polymerizing an organic monomer is cross-linked with an organometallic precursor by chemical bonding; a manufacturing method therefor; and an insulating film and an encapsulation film which comprise the same.

(57) 요약서: 유-무기하이브리드 필름 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 유기단량체가 중합된 유기 고분자 화합물이 유기 금속 전구체와 화학 결합으로 가교된 유-무기복합체를 포함하는, 유-무기하이브리드필름, 이의제조방법 및 이를포함하는 절연막, 및 봉지막을제공할수 있다.



WO 2018/221812 A1

명세서

발명의 명칭: 유-무기 하이브리드 필름 및 이의 제조방법 기술분야

- [1] 본 발명은 유-무기 하이브리드 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- 배경기술**
- [2] 최근 플렉서블(flexible) 반도체 소자, 플렉서블 배터리 등의 유연 소자가 대두되면서, 유연 소자에 사용될 수 있는 절연막, 봉지막, 방열막 등의 소재에 관한 연구가 주목받고 있다.
- [3] 유연 소자의 절연막 등으로 사용될 수 있는 대표적인 소재로 유기 고분자 화합물이 사용되고 있다. 이러한 유기 고분자 화합물은 뛰어난 유연성을 갖지만, 전기적, 광학적, 열적 성능이 부족하여 절연막 등으로서의 성능이 열악한 문제가 있다. 한편, 금속 등 무기물 소재의 경우 전기적, 광학적, 열적 성능은 유기 고분자 화합물에 비해 우수하나, 무기물 박막은 유연성이 떨어져 유연 소자에 부적합한 문제가 있다.
- [4] 이에, 유기 고분자 화합물의 장점인 유연성을 유지하면서, 단점인 전기적, 광학적, 열적 성능을 보완하기 위하여 유기 고분자 화합물을 포함하는 유기층 및 무기층이 순차적으로 적층된 형태의 박막이 제시된 바 있다. 그러나 이러한 박막은 유기층 및 무기층을 각각 적층하는 공정에서 핀홀이 없는 균일한 박막을 형성시키는데 한계가 있고 층간 접착력이 약하다는 단점이 있다. 또한, 유기층 및 무기층을 순차적으로 적층하는 제조 공정에 의해 박막이 제조되기 때문에, 증착 횟수가 많을 뿐 아니라 종래의 액상 기반 유기 박막 증착법을 이용할 경우 각 증착 단계간에 공정 호환성 문제가 있다. 특히, 용매 및 미반응 물질을 제거하기 위해 어닐링(annealing) 공정이 필요하다. 또한 어닐링 공정 이후에도 용매가 남아 박막의 불순물로 작용하여 막질을 저해할 수 있다.
- [5] 이런 단점을 보완하기 위하여 분자층 증착법(Molecular layer deposition)이 제시된 바 있다. 이는 분자 단위에서 유기단량체와 유기-무기 전구체를 번갈아가며 화학반응하여 적층하는 방식이다. 하지만 분자층 증착법은 제한된 구조를 가지는 유기물을 사용해야하며, 각 증착 단계간에 미반응 물질을 제거하기 위해 퍼지(purge)공정이 필요하여 여전히 박막의 제조 속도가 느려 생산이 어려운 단점이 있다. 또한 극단적인 스트레스 환경에서 유기물과 무기물이 적층된 방식의 경우 무기물층이 스트레스를 받아 손상을 입을 수 있다.
- [6] 이에 따라, 박막의 유연성을 유지하고, 층간 박리 문제가 없으며, 박막을 제조하는데 있어서 용매에 의한 오염을 방지하고 느린 공정 속도를 해결하면서 간소한 공정으로 대량 생산이 가능한 절연막, 봉지막, 방열막 소재 및 그 제조방법에 관한 연구가 요구되고 있다.

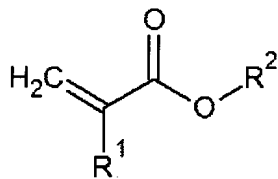
발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명의 일 양태는, 층간 박리 문제가 발생하지 않고, 제조시 용매에 의한 오염이 원천적으로 차단되며, 우수한 유연성을 가지면서도 절연 특성, 밀봉 특성, 광학 특성, 또는 열적 특성이 우수한 유-무기 하이브리드 필름을 제공하고자 한다.
- [8] 본 발명의 일 양태는, 위와 같은 유-무기 하이브리드 필름을 간소한 공정으로 빠른 공정 속도로 대량 생산할 수 있는 유-무기 하이브리드 필름의 제조방법을 제공하고자 한다.

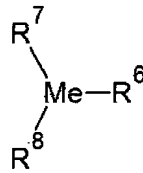
과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 일 양태는, 유기 단량체가 중합된 유기 고분자 화합물이 유기금속 전구체와 화학 결합으로 가교된 유-무기 복합체를 포함하는, 유-무기 하이브리드 필름을 제공한다.
- [10] 상기 유-무기 복합체에서, 상기 유기금속 전구체의 금속과 탄소의 함량은 아래 식 1을 만족하는 것일 수 있다.
- [11] [식 1]
- [12] $0 < Z_{Me}/Z_c \leq 1.20$
- [13] (상기 식 1에서, Z_{Me} 는 상기 유-무기 복합체를 구성하는 원소들의 총 원자 100원자%에 대한 금속의 원자%이고, Z_c 는 상기 유-무기 복합체를 구성하는 원소들의 총 원자 100원자%에 대한 탄소의 원자%이다.)
- [14] 상기 유-무기 복합체에서, 상기 유기금속 전구체의 금속의 함량은, 상기 유-무기 복합체를 구성하는 원소들의 총 원자 100원자%에 대하여, 25원자% 이하인 것일 수 있다.
- [15] 상기 유기 단량체는, 하기 구조식 1로 표시되는 것이고, 상기 유기금속 전구체는 알킬(alkyl)기를 포함하는 것일 수 있다.
- [16] [구조식 1]
- [17]



- [18] (상기 구조식 1에서, R^1 은 수소, 또는 C1 내지 C10의 치환 또는 비치환된 알킬기이고, R^2 는 히드록실기, 싸이올기, 또는 아미노기로 치환된 C1 내지 C10의 알킬기이다.)
- [19] 상기 유기금속 전구체는 하기 구조식 3으로 표시되는 것일 수 있다.
- [20] [구조식 3]

[21]



[22] (상기 구조식 3에서, Me는, Y, Zr, Ti, Hf, Ta, In, Sn, Zn, Ce, Ba, La 및 Si으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속이고, R⁶ 내지 R⁸은 각각 독립적으로 C1 내지 C4의 알킬기이다.)

[23] 상기 화학 결합은 Me-(O, S, 또는 N)-C 결합을 포함하는 것일 수 있다.

[24] 상기 화학 결합은 Me-(O, S, 또는 N)-Me-(O, S, 또는 N)-C 결합을 포함하는 것일 수 있다.

[25] 상기 유-무기 하이브리드 필름의 표면조도 Rq는 0.800nm 이하이고, Ra는 0.500nm이하인 것일 수 있다.

[26]

[27] 본 발명의 일 양태는, 기판이 장입된 챔버에 기화된 유기 단량체, 유기금속 전구체, 및 개시제를 주입하면서 열을 가해, 유기 단량체가 중합된 유기 고분자 화합물이 유기금속 전구체와 화학 결합으로 가교된 유-무기 복합체를 포함하는 유-무기 하이브리드 필름을 제조하는 단계를 포함하는, iCVD 공정을 이용한 유-무기 하이브리드 필름의 제조 방법을 제공한다.

[28] 상기 기판의 온도는 10°C 이상 200°C이하인 것일 수 있다.

[29] 상기 유기 단량체의 주입 유량에 대한 상기 유기금속 전구체의 주입 유량은, 0.5/1 이상 4/1 이하인 것일 수 있다.

[30] 상기 유-무기 하이브리드 필름의 제조 방법은, 상기 유-무기 하이브리드 필름을 제조하는 단계 이후에, 상기 제조된 유-무기 하이브리드 필름을 열처리하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.

[31] 상기 제조된 유-무기 하이브리드 필름을 열처리하는 단계에서, 열처리 온도는 60°C 이상 250°C 이하인 것일 수 있다.

[32]

[33] 본 발명의 일 양태는, 상술한 본 발명의 일 양태의 유-무기 하이브리드 필름을 포함하는 절연막 및 봉지막을 제공한다.

발명의 효과

[34] 본 발명의 일 양태는, 층간 박리 문제가 발생하지 않고, 제조시 용매에 의한 오염이 원천적으로 차단되며, 우수한 유연성을 가지면서도 절연 특성, 밀봉 특성, 광학 특성, 또는 열적 특성이 우수한 유-무기 하이브리드 필름을 제공할 수 있다.

[35] 본 발명의 일 양태는, 위와 같은 유-무기 하이브리드 필름을 간소한 공정으로 빠른 공정 속도로 대량 생산할 수 있는 유-무기 하이브리드 필름의 제조방법을 제공할 수 있다.

- [36] 본 발명의 일 양태의 유-무기 하이브리드 필름은 플렉서블(flexible) 반도체 소자, 플렉서블 배터리 등의 유연 소자의 절연막, 봉지막, 방열막 등의 소재로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [37] 도 1은 실시예 4에서 제조된 유-무기 하이브리드 필름의 표면의 원자력간현미경(Atomic Force Microscope, AFM) 사진이다.
- [38] 도 2는 실시예 1 내지 10에서 제조된 유-무기 하이브리드 필름에 대한 XPS (X-ray Photoelectron spectroscopy)의 Al 2p에 대한 분석 결과이다.
- [39] 도 3은 실시예 1 내지 10에서 제조된 유-무기 하이브리드 필름에 대한 XPS (X-ray Photoelectron spectroscopy)의 O 1s에 대한 분석 결과이다.
- [40] 도 4는 실시예 1 내지 10에서 제조된 유-무기 하이브리드 필름에 대한 XPS (X-ray Photoelectron spectroscopy)의 C 1s에 대한 분석 결과이다.
- [41] 도 5는 실시예 1 내지 10에서 제조된 유-무기 하이브리드 필름에 대한 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 분석 결과이다.
- [42] 도 6은 poly(HEMA) 필름을 포함하는 금속-필름-반도체(MIS) 커패시터 구조에서의 절연성 평가 데이터이다.
- [43] 도 7은 실시예 4의 유-무기 하이브리드 필름을 포함하는 금속-필름-반도체(MIS) 커패시터 구조체에서의 절연성 평가 데이터이다.
- [44] 도 8은 poly(HEMA) 필름을 포함하는 금속-필름-금속(MIM) 커패시터 구조체에서의 절연성 평가 데이터이다.
- [45] 도 9는 실시예 4의 유-무기 하이브리드 필름을 포함하는 금속-필름-금속(MIM) 커패시터 구조체에서의 절연성 평가 데이터이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [46] 본 명세서 전체에서 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [47] 또한 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [48]
- [49] 본 발명은 유-무기 하이브리드 필름 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다. 구체적으로, 층간 박리 문제가 발생하지 않고, 우수한 유연성을 가지면서도 절연 특성, 밀봉 특성, 광학 특성, 및/또는 열적 특성이 우수한 유-무기 하이브리드 필름과 빠른 공정 속도 및 간소한 공정으로 이러한 유-무기 하이브리드 필름을 대량 생산할 수 있는 제조방법을 제공할 수 있다.
- [50]
- [51] 구체적으로, 본 발명의 일 양태는, 유기 단량체가 중합된 유기 고분자 화합물이

유기금속 전구체와 화학 결합으로 가교된 유-무기 복합체를 포함하는, 유-무기 하이브리드 필름을 제공한다.

[52] 이러한 유-무기 하이브리드 필름은 유기 고분자 화합물을 포함하는 유기층과 금속 등 무기물을 포함하는 무기층이 적층된 형태의 유-무기 하이브리드 필름과 구별된다. 즉, 본 발명의 일 양태의 유-무기 하이브리드 필름은 유기 고분자 화합물이 유기금속 전구체와 화학 결합으로 가교되어 단일층에 유기물과 무기물을 모두 포함하는 형태로서, 다층 형태의 유-무기 하이브리드 필름과 구별될 수 있다.

[53] 본 발명의 일 양태의 유-무기 하이브리드 필름은, 단일층에 유기물과 무기물을 모두 포함하는 형태를 가짐으로써, 다층 형태인 경우에 발생할 수 있는 필름의 열화가 발생하지 않을 수 있다. 또한, 유기 고분자 화합물의 유연성 및 금속 등 무기물의 절연 특성, 밀봉 특성, 광학 특성, 또는 열적 특성이 동시에 발현될 수 있어, 플렉서블 전자 소자 및 집적회로, 플렉서블 배터리 등 유연 소자의 절연막, 봉지막, 또는 방열막 등으로 사용될 수 있다.

[54] 또한, 다층 형태인 경우에는 유기물층과 무기물층이 화학 결합을 이루어 접착력 문제가 일부 해소 될지라도, 유기물층의 표면과 무기물층의 표면에서 형성되는 화학 결합은 결합을 이루는 원자의 위치가 매우 엄격하게 고정되어 있기 때문에, 큰 스트레인(strain)을 받게 된다. 이에 따라, 화학 결합을 이룰지라도 그 상태가 매우 불안정하여, 외부 응력 등에 의해 쉽게 결합이 깨지는 문제가 발생할 수 있다. 반면, 본 발명의 일 양태에 따른 유-무기 하이브리드 필름의 경우, 유기 고분자 화합물과 유기금속 전구체가 단일층 내에서 자유로운 위치로 상호간 화학 결합을 이루기 때문에, 분자적으로 가장 안정한 상태(most stable state)로 화학 결합이 형성될 수 있어, 필름의 구조적, 화학적 안정성이 매우 우수하다. 이에, 외부 응력이나 열에 대한 저항성이 증대되어, 절연막, 봉지막, 방열막 등의 기본적인 특성이 우수하게 발현됨과 동시에 뛰어난 내구성을 가질 수 있다.

[55] 본 발명의 일 양태에 따른 유-무기 하이브리드 필름에 포함되는 유-무기 복합체에서, 상기 유기금속 전구체의 금속과 탄소의 함량은 아래 식 1을 만족하는 것일 수 있다.

[56] [식 1]

[57] $0 < Z_{Me}/Z_c \leq 1.20$

[58] (상기 식 1에서, Z_{Me} 는 상기 유-무기 복합체를 구성하는 원소들의 총 원자 100원자%에 대한 금속의 원자%이고, Z_c 는 상기 유-무기 복합체를 구성하는 원소들의 총 원자 100원자%에 대한 탄소의 원자%이다.)

[59] 위와 같은 범위에서 금속의 특성에 따른 절연성, 수분 또는 산소 등의 외부적 요인에 의한 손상을 방지하는 밀봉성, 또는 방열성이 우수하게 발현될 수 있다. 보다 바람직하게는 하기 식 2를 만족할 수 있으나, 특별히 이에 한정하는 것은 아니다.

[60] [식 2]

[61] $0.30 < Z_{Mc}/Z_c \leq 0.90$

[62] (상기 식 2에서, Z_{Mc} 및 Z_c 에 관한 설명은 상기 식 1과 동일하다.)

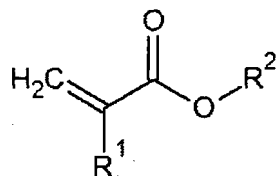
[63] 본 발명의 일 양태에 따른 유-무기 하이브리드 필름에 포함되는 유-무기 복합체에서, 상기 유기금속 전구체의 금속의 함량은, 반드시 이에 한정하는 것은 아니나, 상기 유-무기 복합체를 구성하는 원소들의 총 원자 100원자%에 대하여, 25원자% 이하인 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 0원자% 이상 25원자% 이하, 10원자% 이상 25원자% 이하, 10원자% 이상 23원자% 이하, 또는 12원자% 이상 23원자% 이하일 수 있다. 이러한 범위에서, 유기 고분자 화합물로부터 기인되는 유연성과 금속 무기물로부터 기인되는 절연성, 밀봉성, 방열성 특성이 우수하게 구현될 수 있어서 좋다.

[64] 또한, 본 발명의 일 양태의 유-무기 하이브리드 필름의 표면 조도 제공평균 거칠기 R_q 는 0.800nm 이하이고, 산술평균 거칠기 R_a 는 0.500nm 이하인 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 R_q 는 0.400nm 이하이고, R_a 는 0.310nm 이하일 수 있다. 제공평균 거칠기 R_q 란 필름 표면의 높낮이에 따른 각 피크의 평균선으로부터 각 위치에 대한 측정 곡선까지의 편차의 제곱을 평균한 값의 제곱근을 의미하며, 산술평균 거칠기 R_a 는 필름 표면의 높낮이에 따른 각 피크의 산술 평균값을 의미한다. 또한, R_q 및 R_a 는 원자력간현미경(Atomic Force Microscope, AFM)을 통해 측정할 수 있다. 이와 같이 매우 균일한 표면 특성을 가짐으로써, 유연 소자 내 절연막, 봉지막, 방열막 등으로 사용되는 경우 가공성이 매우 향상되며, 균일한 절연특성, 밀봉특성, 방열특성을 구현할 수 있다.

[65] 상기 유기 고분자 화합물의 단량체인 유기 단량체는, 하나의 분자 내에 비닐(vinyl)기와 히드록실(hydroxyl)기, 싸이올(thiol)기, 또는 아미노(amino)기를 포함하는 것으로서, 하기 구조식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[66] [구조식 1]

[67]



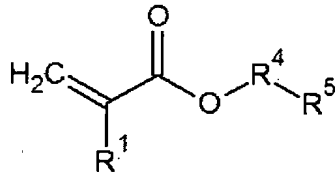
[68] (상기 구조식 1에서, R^1 은 수소, 또는 C1 내지 C10의 치환 또는 비치환된 알킬기이고, R^2 는 히드록실기, 싸이올기, 또는 아미노기로 치환된 C1 내지 C10의 알킬기이다.)

[69] 본 명세서에서 아미노기로 치환된 것이란, C1 내지 C10의 알킬기에 질소가 결합되어, 1차 또는 2차 아민의 형태를 갖게 되는 경우를 의미한다.

[70] 보다 구체적으로는, 상기 유기 단량체는 하기 구조식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[71] [구조식 2]

[72]



[73] (상기 구조식 2에서, R¹은 수소, 또는 C1 내지 C10의 치환 또는 비치환된 알킬기이고, R⁴는 C1 내지 C10의 치환 또는 비치환된 알킬렌기이고, R⁵는 히드록실기, 싸이올기 또는 아미노기이다.)

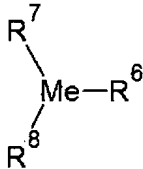
[74] 유기 단량체가 중합 싸이트인 비닐기를 포함함으로써, 유기 고분자 화합물로 중합될 수 있다. 또한 히드록시기, 싸이올기, 또는 아미노기를 치환기로 포함함으로써 유기금속 전구체와의 가교 싸이트를 제공할 수 있어, 유기 고분자 화합물이 유기금속 전구체를 링커(linker)로 하여 가교될 수 있다.

[75] 상기 유기금속 전구체는 알킬(alkyl)기를 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로 중심 금속 원소에 금속의 원자가에 해당하는 수만큼 알킬기가 결합되어 있는 것일 수 있다. 상기 알킬기는 모두 동일할 수도 있고, 독립적으로 모두 상이하거나, 일부는 동일하고 일부는 상이할 수도 있다.

[76] 또한, 상기 유기금속 전구체는 보다 구체적으로 하기 구조식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[77] [구조식 3]

[78]



[79] (상기 구조식 3에서, Me는, Y, Zr, Ti, Hf, Ta, In, Sn, Zn, Ce, Ba, La 및 Si으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속이고, R⁶ 내지 R⁸은 각각 독립적으로 C1 내지 C4의 알킬기이다.)

[80] 보다 구체적으로, 상기 구조식 3에서 상기 R⁶ 내지 R⁸은 메틸(methyl)기일 수 있다.

[81] 유기금속 전구체가 메틸기를 포함함으로써, 상술한 유기 단량체의 히드록시기, 싸이올기, 또는 아미노기와 반응할 수 있다. 이에, 유기 고분자 화합물이 유기금속 전구체와 Me-(O, S, 또는 N)-C의 화학결합을 이루면서 가교될 수 있다.

[82] 또한, 필름 내에 Me-(O, S, 또는 N)-Me-(O, S, 또는 N)-C와 같은 형태의 결합이 형성되어, 금속이 O, S, 또는 N과의 화합물 형태로 존재할 수도 있다. 이러한 형태로 존재함으로써, 금속이 작은 사이즈의 화합물 형태로 필름 내에 존재할 수 있으며, 이러한 화합물 형태로 존재함에 따라 밀봉성이 더욱 향상될 수 있고, 이러한 형태의 함량을 조절하여 절연성을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로

기대된다.

[83]

[84] 본 발명자들은 후술되는 실시예와 같이 비닐기 및 히드록시기를 갖는 유기 단량체와 메틸기를 갖는 유기금속 전구체를 이용하여 유-무기 하이브리드 필름을 제조하였으며, XPS, FTIR 분석 결과 유기 고분자 화합물과 유기금속 전구체간 화학결합을 이루면서, 유기 고분자 화합물이 유기금속 전구체를 링커로 하여 가교됨을 확인하였다.

[85] 구체적으로, 이러한 유기 고분자 화합물과 유기금속 전구체의 가교 반응은, 유기 고분자 화합물의 히드록시기와 유기금속 전구체의 메틸기가 반응하여 메틸기가 제거되면서 C-O-Me 결합이 형성되면서 이루어지는 것으로 생각된다.

[86] 또한 Me-O-Me-O-C 결합과 같이 금속이 작은 사이즈의 산화물 형태로 필름 내에 존재할 수 있으며, 금속이 산화물 형태로 존재함에 따라 밀봉성이 더욱 향상될 수 있고, 이러한 금속 산화물 형태의 함량을 조절하여 절연성을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

[87] 이러한 유-무기 하이브리드 필름은 유기 고분자 화합물이 유기금속 전구체를 링커로 하여 가교된 단일층 필름 형태를 가지며, 금속의 종류에 따라 우수한 유연성과 함께 우수한 절연성, 밀봉성, 또는 방열성을 가질 수 있다.

[88] 구체적인 일 예로, 유기금속 전구체의 금속이 Al인 경우, 우수한 밀봉성 및 절연성이 부여될 수 있으며, 이러한 유-무기 하이브리드 필름은 플렉서블 전자소자 및 집적회로, 플렉서블 배터리 등의 유연 소자의 절연막으로 사용될 수 있다.

[89] 보다 구체적으로, 유기금속 전구체의 금속이 Al인 경우, 유기금속 전구체에 의한 유기 고분자 화합물의 가교 뿐 아니라 Al이 Al-O-Al-O-C 결합과 같이 작은 사이즈의 알루미나 형태로 존재함에 따라 밀봉성이 더욱 향상될 수 있고, 이러한 알루미나 형태의 함량을 조절하여 절연성을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

[90] 상기 유기 단량체는 구체적인 예로서 히드록시에틸아크릴레이트(Hydroxyethyl acrylate, HEA), 또는 히드록시에틸메타크릴레이트(hydroxyethyl methacrylate, HEMA)일 수 있으나, 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[91] 상기 유기금속 전구체는 트리메틸알루미늄(trimethylaluminum, TMA)일 수 있으나, 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.

[92] 일 예로서, 유기 단량체가 HEMA이고, 유기금속 전구체가 TMA인 경우, HEMA가 중합된 poly(HEMA)의 곁가지에 위치하는 히드록시기와 TMA의 메틸기가 반응하여 화학 결합이 형성되어 가교됨으로써, 본 발명의 일 양태에 따른 유-무기 하이브리드 필름이 제조될 수 있으며, 이는 우수한 절연성을 가질 수 있다.

[93] 본 발명의 일 양태에 따른 유-무기 하이브리드 필름의 두께는 1nm 이상 200nm 이하일 수 있다. 바람직하게는 5nm 이상 150nm 이하, 또는 15nm 이상 100nm

이하일 수 있다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니다.

[94]

[95] 이하, 본 발명의 일 양태에 따른 유-무기 하이브리드 필름의 제조방법에 대하여 설명한다.

[96]

[97] 본 발명의 일 양태는, 기판이 장입된 챔버에 기화된 유기 단량체, 유기금속 전구체, 및 개시제를 주입하면서 열을 가해, 유기 단량체가 중합된 유기 고분자 화합물이 유기금속 전구체와 화학 결합으로 가교된 유-무기 복합체를 포함하는 유-무기 하이브리드 필름을 제조하는 단계를 포함하는, iCVD 공정을 이용한 유-무기 하이브리드 필름의 제조 방법을 제공한다.

[98] 개시제를 이용한 화학 기상 증착 공정(initiated chemical vapor deposition, iCVD)은 휘발성을 가진 단량체와 개시제를 기화하여 고분자의 중합 반응과 성막 공정을 동시에 진행하는, 기상 중합 반응을 통해 필름을 형성하는 공정이다.

[99] 기화된 단량체가 챔버 내에서 활성화되어 고분자 중합반응이 이루어져, 기판 위로 고분자 박막이 형성되는 공정으로서, 고분자 중합반응과 박막 증착이 하나의 공정에서 동시에 이루어진다.

[100] 개시제와 단량체는 단순히 혼합했을 때에는 중합반응이 일어나지 않으나, 챔버 내에 위치한 고온의 필라멘트에 의해 개시제가 분해되어 라디칼이 생성되면, 이에 의해 단량체가 활성화되어 연쇄 중합 반응이 이루어진다.

[101] 본 발명의 발명자들은 iCVD 공정에 의해 유기 단량체, 유기금속 전구체, 및 개시제를 이용하여 유기 단량체로부터 중합되는 유기 고분자 화합물이 유기금속 전구체와 화학 반응을 통해 가교된 유-무기 복합체를 포함하는 유-무기 하이브리드 필름을 제조할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[102] 본 발명의 일 양태의 유-무기 하이브리드 필름의 제조방법은, 진공 챔버 내에 기상의 유기 단량체, 유기금속 전구체, 및 개시제(initiator)가 함께 주입되고, 개시제를 활성화시켜 유기 단량체의 중합반응과 중합된 유기 고분자 화합물과 유기금속 전구체간의 화학 반응을 통한 가교 반응을 유도함으로써 기판 상에 유-무기 하이브리드 필름을 증착하는 것일 수 있다.

[103] 여기서 상기 진공 챔버 내에는 개시제의 활성화를 위한 열을 공급하는 필라멘트가 구비될 수 있다.

[104] 상기 유기 단량체, 유기금속 전구체, 및 개시제는 기화 또는 승화되어 주입될 수 있으며, 본 발명에서 유기 단량체, 유기금속 전구체, 및 개시제가 함께 주입된다는 것은, 진공 챔버 내에 위의 세 물질이 동시에 존재하도록 하는 것을 의미하며, 주입작업시 반드시 세 물질을 동일 시점에 동일 시간 동안 주입하여야 한다는 것은 아니다. 또한, 필요에 따라 Ar, N₂ 및 He에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 캐리어 가스(carrier gas)를 사용하여 주입할 수 있다.

[105] 본 발명의 일 양태의 제조방법에서, 상기 유기 단량체의 주입 유량은

5mTorr/min 이상 1000mTorr/min 이하일 수 있고, 상기 유기금속 전구체의 주입 유량은 5mTorr/min 이상 1000mTorr/min 이하일 수 있고, 상기 개시제의 주입 유량은 5mTorr/min 이상 1000mTorr/min 이하일 수 있다. 다만, 주입 유량을 이에 한정하는 것은 아니고, 목적하는 필름의 두께, 챔버의 크기 등의 다른 공정 조건에 따라 적절히 조절할 수 있다.

[106] 본 발명의 일 양태의 제조방법에서, 상기 유기 단량체의 주입 유량에 대한 상기 유기금속 전구체의 주입 유량(유기금속 전구체 주입 유량/유기 단량체 주입 유량)은, 반드시 이에 한정하는 것은 아니나, 0.5/1 이상 4/1 이하인 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 0.6/1 이상 3/1 이하인 것일 수 있으며, 유기금속 전구체의 주입 유량이 너무 적은 경우에는 유기 고분자 화합물의 가교가 충분히 일어나지 않아 목적하는 필름의 물성을 얻지 못하게 될 여지가 있고, 너무 많은 경우에는 미반응 유기금속 전구체가 다량 발생하여 필름의 물성이 저해되거나, 불필요한 공정 비용이 상승될 수 있음을 고려하면, 위와 같은 범위가 좋을 수 있다.

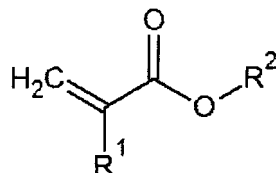
[107] 또한, 본 발명의 일 양태의 제조방법에서 유-무기 하이브리드 필름이 성막되는 기판의 온도는 10°C 이상 200°C 이하일 수 있다. 보다 구체적으로는 20°C 이상 200°C 이하, 20°C 이상 100°C 이하, 또는 20°C 이상 70°C 이하일 수 있다. 특별히 이에 한정되는 것은 아니나, 기판의 온도가 너무 낮은 경우에는 유기단량체와 유기금속 전구체의 화학반응이 충분치 못하여 본 발명에서 목적하는 물성을 갖는 유-무기 하이브리드 필름이 제조되지 않을 수 있고, 너무 높은 경우에는 기상으로 투입되는 유기단량체와 유기금속 전구체가 기판 상에서 반응에 참여하지 못하고 바이패스(bypass)하는 등의 문제로 마찬가지로 본 발명에서 목적하는 물성을 갖는 유-무기 하이브리드 필름이 제조되지 않을 수 있음을 고려하면, 위와 같은 범위가 좋을 수 있다.

[108] 본 발명의 일 양태의 제조방법에서, 상기 유기 단량체는 기판 상에서 유기 고분자 화합물을 형성하기 위해 사용될 수 있는 단위체를 의미한다. 휘발성을 가지며, 개시제에 의해 활성화될 수 있는 물질로, 감압 또는 승온 상태에서 기화될 수 있는 유기 물질이 바람직하다.

[109] 구체적으로, 상기 유기 고분자 화합물의 단량체인 유기 단량체는, 하나의 분자 내에 비닐(vinyl)기와 히드록실(hydroxyl)기, 싸이올(thiol)기, 또는 아미노(amino)기를 포함하는 것으로서, 하기 구조식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[110] [구조식 1]

[111]



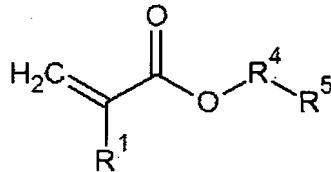
[112] (상기 구조식 1에서, R¹은 수소, 또는 C1 내지 C10의 치환 또는 비치환된

알킬기이고, R²는 히드록실기, 싸이올기, 또는 아미노기로 치환된 C1 내지 C10의 치환된 알킬기이다.)

[113] 보다 구체적으로는, 상기 유기 단량체는 하기 구조식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[114] [구조식 2]

[115]



[116] (상기 구조식 2에서, R¹은 수소, 또는 C1 내지 C10의 치환 또는 비치환된 알킬기이고, R⁴는 C1 내지 C10의 치환 또는 비치환된 알킬렌기이고, R⁵는 히드록실기, 싸이올기 또는 아미노기이다.)

[117] 유기 단량체가 중합 싸이트인 비닐기를 포함함으로써, 유기 고분자 화합물로 중합될 수 있다. 또한 히드록시기, 싸이올기, 또는 아미노기를 치환기로 포함함으로써 유기금속 전구체와의 가교 싸이트를 제공할 수 있어, 유기 고분자 화합물이 유기금속 전구체를 링커(linker)로 하여 가교될 수 있다.

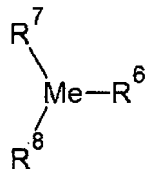
[118] 본 발명의 일 양태의 제조방법에서, 상기 유기금속 전구체는 기판 상에서 유기 고분자 화합물과 화학반응을 형성하여 상기 유기 고분자 화합물이 가교되는 링커역할을 하기 위해 사용될 수 있는 물질일 수 있다. 이는, 감압 또는 승온 상태에서 기화될 수 있는 물질이 바람직하다.

[119] 구체적으로, 상기 유기금속 전구체는 알킬(alkyl)기를 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로 중심 금속 원소에 금속의 원자가에 해당하는 수만큼 알킬기가 결합되어 있는 것일 수 있다. 상기 알킬기는 모두 동일할 수도 있고, 독립적으로 모두 상이하거나, 일부는 동일하고 일부는 상이할 수도 있다.

[120] 또한, 상기 유기금속 전구체는 보다 구체적으로 하기 구조식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[121] [구조식 3]

[122]



[123] (상기 구조식 3에서, Me는, Y, Zr, Ti, Hf, Ta, In, Sn, Zn, Ce, Ba, La 및 Si으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속이고, R⁶ 내지 R⁸은 각각 독립적으로 C1 내지 C4의 알킬기이다.)

[124] 보다 구체적으로, 상기 구조식 3에서 상기 R⁶ 내지 R⁸은 메틸(methyl)기일 수 있다.

- [125] 유기금속 전구체가 메틸기를 포함함으로써, 상술한 유기 단량체의 히드록시기, 싸이올기, 또는 아미노기와 반응할 수 있다. 이에, 유기 고분자 화합물이 유기금속 전구체와 Me-(O, S, 또는 N)-C의 화학결합을 이루면서 가교될 수 있다.
- [126] 또한, 필름 내에 Me-(O, S, 또는 N)-Me-(O, S, 또는 N)-C와 같은 형태의 결합이 형성되어, 금속이 O, S, 또는 N과의 화합물 형태로 존재할 수도 있다. 이러한 형태로 존재함으로써, 금속이 작은 사이즈의 화합물 형태로 필름 내에 존재할 수 있으며, 이러한 화합물 형태로 존재함에 따라 밀봉성이 더욱 향상될 수 있고, 이러한 형태의 함량을 조절하여 절연성을 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.
- [127] 본 발명의 일 양태의 제조방법에서, 상기 개시제는 본 발명의 공정에서 유기 단량체가 고분자를 형성할 수 있도록 첫 반응의 활성화를 유도하는 물질이다. 개시제는 고분자가 열분해되는 온도보다 낮은 온도에서 열분해 되어 자유 라디칼을 형성할 수 있는 물질이라면 제한되지 않고 사용할 수 있다. 예시적이며 비 한정적으로, 100°C 이상 300°C 이하의 온도에서 열분해 되어 자유 라디칼을 발생하는 개시제를 사용할 수 있다.
- [128] 개시제의 분해를 통해 형성된 자유 라디칼은 유기 단량체 있는 비닐 그룹에 라디칼을 전달하여 연쇄반응을 일으켜 고분자를 형성할 수 있게 된다. 고분자 중합 반응에 사용된 구동력은 오직 개시제를 활성화하는데 사용된 열원뿐일 수 있으며, 개시제를 활성화하는 온도에서는 유기 단량체의 화학적 손상이 없기 때문에 중합되는 유기 고분자 화합물 역시 유기 단량체가 가지고 있는 다양한 기능성 그룹을 그대로 유지한 채, 유기 고분자 화합물로 중합될 수 있다.
- [129] 상기 개시제는 구체적으로 퍼옥사이드(peroxide)계 개시제인 것일 수 있으며, 예를 들면, 디알킬 퍼옥시케탈(dialkyl peroxiketal), 디알킬 퍼옥사이드(dialkyl peroxide), 디(알킬퍼옥시)알킬렌(di(alkylperoxy)alkylene), 디(알킬퍼옥시)아르알킬렌(di(alkylperoxy)aralkylene) 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로 예를 들면, 디-tert-부틸 퍼옥사이드(di-tert-butyl peroxide), 1,1-(t-부틸퍼옥시)사이클로헥산(1,1-(t-butylperoxy)cyclohexane) 또는 1,1-(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산(1,1-(t-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [130] 본 발명의 일 양태의 제조방법에서, 상기 개시제를 열분해하기 위한 열 주입은, 기상 조건에서 제공할 수 있는 통상의 방법으로 제공되는 것일 수 있다. 구체적으로, 필라멘트를 이용하여 열을 제공하는 것일 수 있으며, 제공되는 열의 온도는 100°C 이상 300°C 이하, 더욱 좋게는 140°C 이상 200°C 이하인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 다만 고온에서 필라멘트를 동작할 경우 유기금속 전구체가 열적 분해될 가능성이 높아 적절한 온도가 필요할 수 있다. 또한, 개시제의 열분해를 위한 열 주입시 기관과 기관 등 챔버 내 모든 소자의 온도는 사용자가 의도한 온도로 유지되는 것일 수 있다.

- [131] 본 발명의 일 양태의 제조 방법에서, 기상으로 주입되는 유기 단량체, 유기금속 전구체 및 개시제가 존재하는 진공 챔버 환경에서 설정온도로 가열된 텅스텐 필라멘트에 의해 열이 제공됨으로써 기판 상에 본 발명의 유-무기 하이브리드 필름을 증착하는 것일 수 있다.
- [132] 본 발명의 일 양태의 제조방법은, 상기 유-무기 하이브리드 필름을 제조하는 단계 이후에, 상기 제조된 유-무기 하이브리드 필름을 열처리하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [133] 상기 열처리는 제조된 유-무기 하이브리드 필름을 형성하는 과정에서, 공정 조건에 따라 완전히 반응에 참여하지 못한 유기 단량체, 올리고머, 및 유기금속 전구체를 제거하기 위하여 수행하는 것일 수 있다.
- [134] 이러한 열처리는, 예시적으로, iCVD 챔버 내의 분위기를 진공, 공기(air) 분위기, 또는 불활성기체 분위기로 만든 후 챔버 내 샘플이 놓인 기판의 온도를 상승시키는 방식으로 수행될 수 있다.
- [135] 이러한 열처리는 60°C 이상 250°C 이하의 온도에서 1분 이상 3시간 이하의 시간동안 수행하는 것일 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [136] 본 발명의 일 양태의 제조방법에서, 챔버 압력은 10 mTorr 이상 1000 mTorr 이하, 바람직하게는 10 mTorr 이상 300 mTorr 이하일 수 있고, 증착 시간은 1초 이상 60분 이하일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [137]
- [138] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [139]
- [140] [실시예 1 내지 10]
- [141] Si 기판 및 Quartz 기판상에 iCVD 공정을 이용하여 유-무기 하이브리드 필름을 제조하였다.
- [142] 유기 단량체는 히드록시에틸메타크릴레이트(Hydroxyethylmethacrylate, HEMA)를 사용하였다.
- [143] 유기금속 전구체는 트리메틸알루미늄(Trimethylaluminium, TMA)을 사용하였다.
- [144] 개시제는 디-tert-부틸 퍼옥사이드(Di-tert-butyl peroxide, d-TBPO)를 사용하였다.
- [145] iCVD 공정은 필라멘트 온도 140°C에서 진행하였다. 공정 압력은 100mTorr로, 개시제의 유량은 60mTorr/min으로, 유기 단량체의 유량은 60mTorr/min으로 고정하였다.
- [146] 기판 온도와 유기금속 전구체의 유량을 아래 표 1과 같이 조절하였으며, 증착 시간 및 제조된 유-무기 하이브리드 필름의 두께를 표 1에 나타내었다.
- [147]

[148] [표1]

	기판온도(°C)	유기금속 전구체 유량(mTorr/ min)	증착 시간(min)	두께(nm)	증착속도(n m/min)
실시예1	40	45	20	37.4	1.87
실시예2	40	60	15	36.7	2.46
실시예3	40	90	20	16.0	0.80
실시예4	40	120	10	23.0	2.30
실시예5	40	180	10	30.0	3.00
실시예6	60	45	45	20.3	0.45
실시예7	60	60	45	18.1	0.40
실시예8	60	90	12	37.2	3.0
실시예9	60	120	30	30.0	1.00
실시예 10	60	180	30	31.6	1.05

[149]

[150] [평가예 1]

[151] 도 1은 실시예 4에서 제조된 유-무기 하이브리드 필름의 표면의 원자력간현미경(Atomic Force Microscope, AFM, 제조사 : PSIA, 모델명 : NX-10) 사진이다. 40 x 40 μm^2 의 큰 면적에서 표면 형태(morphology)가 매우 균일한 것을 확인할 수 있으며, 동일 장치를 통해 측정한 표면 조도는 아래 표 2와 같다.

[152]

[153] [표2]

	Rq(nm)	Ra(nm)	Rz(nm)
실시예4	0.383	0.305	3.109

[154]

[155] [평가예 2]

[156] 도 2는 실시예 1 내지 10에서 제조된 유-무기 하이브리드 필름에 대한 XPS (X-ray Photoelectron spectroscopy, 제조사 : Thermo VG Scientific, 모델명 : K-alpha)의 Al 2p에 대한 분석 결과이다. pHEMA는 HEMA 단량체로만 중합된 poly(HEMA)를 의미한다. Al-O-C 결합의 형성으로 HEMA와 TMA간에 화학 결합이 형성되고, poly(HEMA)가 TMA를 링커로 하여 가교된 것을 확인할 수 있다. 또한, Al-O-Al 결합에 해당하는 피크는 Al-O-Al-O-C 결합과 같이 Al이 작은 사이즈의 알루미나 형태로 존재함에 따라 관찰되는 것으로 생각된다. 또한,

HEMA에 대한 TMA의 유량이 커질수록, 기판 온도가 높을수록, HEMA와 TMA 간의 화학결합이 보다 많이 이루어진 것을 확인할 수 있다.

[157] 도 3은 실시예 1 내지 10에서 제조된 유-무기 하이브리드 필름에 대한 XPS (X-ray Photoelectron spectroscopy)의 O 1s에 대한 분석 결과이다. HEMA에 대한 TMA의 유량이 커질수록 Al-O 결합의 피크(~531ev)방향으로 피크가 이동하는 점으로부터, HEMA와 TMA 간에 화학 결합이 형성되고, poly(HEMA)가 TMA를 링커로 하여 가교된 것을 확인할 수 있다. 또한, Al-O-Al 결합에 해당하는 피크는 Al-O-Al-O-C 결합과 같이 Al이 작은 사이즈의 알루미나 형태로 존재함에 따라 관찰되는 것으로 생각된다. 또한, 피크의 이동 정도는 TMA의 유량이 커질수록, 기판 온도가 높을수록 큰 경향을 보였다.

[158] 도 4는 실시예 1 내지 10에서 제조된 유-무기 하이브리드 필름에 대한 XPS (X-ray Photoelectron spectroscopy)의 C 1s에 대한 분석 결과이다. C-OH 결합의 피크(286.6~286.9ev)가 약해지는 점으로부터, HEMA의 -OH기가 TMA가 반응하여 화학결합을 형성한 것을 확인할 수 있다.

[159] 도 2 내지 도 4로부터, HEMA의 -OH기와 TMA의 -CH₃ 사이에 화학 반응이 일어나, Al-O-C 결합이 형성된 것을 확인할 수 있으며, 이와 함께 Al-O-Al 결합의 형성으로부터 제조된 유-무기 하이브리드 필름은 HEMA가 중합된 poly(HEMA)와 poly(HEMA)가 TMA를 링커로 하여 가교된 형태의 유-무기 복합체를 포함하는 것을 확인할 수 있다. 또한, Al-O-Al 결합에 해당하는 피크로부터, Al-O-Al-O-C 결합과 같이 Al이 작은 사이즈의 알루미나 형태로 존재하는 것으로 생각된다.

[160]

[161] 표 3은 도 2 내지 도 4의 XPS 측정 결과를 바탕으로 C, O, Al의 원자 분율을 계산한 결과이다.

[162]

[163] [표3]

	C(원자%)	O(원자%)	Al(원자%)
실시예1	78.87	21.03	0.10
실시예2	72.20	27.60	0.20
실시예3	70.45	25.55	4.00
실시예4	27.05	52.30	20.64
실시예5	25.06	53.69	21.25
실시예6	46.96	38.74	14.30
실시예7	33.97	53.10	12.93
실시예8	35.44	45.45	19.11
실시예9	27.73	49.96	22.31
실시예 10	27.19	50.41	22.40

[164]

[165] [평가예 3]

[166] 도 5는 실시예 1 내지 10에서 제조된 유-무기 하이브리드 필름에 대한 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 제조사 : Bruker Optics, 모델명 : ALPHA FT-IR spectrometer) 분석 결과이다. pHEMA는 HEMA 단량체로만 중합된 poly(HEMA)를 의미한다. Al-O 결합 피크가 확인되며, 이로부터 HEMA와 TMA 간에 화학 결합이 형성되고, poly(HEMA)가 TMA를 링커로 하여 가교된 것을 확인할 수 있다. 또한 Al-O-Al 피크도 확인되었다.

[167]

[168] [평가예 4]

[169] 도 6은 poly(HEMA) 필름을 포함하는 금속-필름-반도체(MIS) 커패시터 구조체에 대한 절연성 평가 데이터이고, 도 7은 실시예 4의 유-무기 하이브리드 필름을 포함하는 금속-필름-반도체(MIS) 커패시터 구조체에서의 절연성 평가 데이터이다.

[170] 도 8은 poly(HEMA) 필름을 포함하는 금속-필름-금속(MIM) 커패시터 구조체에 대한 절연성 평가 데이터이고, 도 9는 실시예 4의 유-무기 하이브리드 필름을 포함하는 금속-필름-금속(MIM) 커패시터 구조체에서의 절연성 평가 데이터이다.

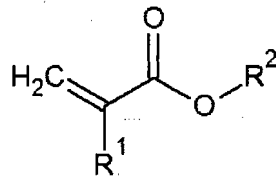
[171] 구체적으로, 각각의 필름을 포함하는 표준 금속-필름-반도체(MIS) 및 금속-필름-금속(MIM) 커패시터 구조체를 제작한 후, 전압을 인가하여 커패시턴스와 누설 전류를 측정하였다. 반도체 부분이나 하부 금속에 접지 전압을 설정하고, 금속에 전압을 인가하여 필름의 커패시턴스와 누설전류가 전압에 따라 어떻게 변하는지 측정하였다. 커패시턴스를 측정할때는 주파수를

1kHz ~ 1MHz 까지 변화시키면서 주파수에 따른 tangent loss (혹은 유전손실)의 정도와 그래프의 개형을 확인하였다. 누설전류는 제한전류를 10mA를 걸은 상태에서 0V부터 50V까지 전압을 인가하여 누설전류를 측정하였다. 해당하는 누설전류와 측정한 박막의 두께에서 필름에 인가되는 전계를 계산하여 절연강도를 확인하였다. 그 결과, 실시예 4의 유-무기 하이브리드 필름의 경우 약 5MV/cm 전후로 상당한 절연 특성이 나옴을 확인 할 수 있다.

- [172] 이를 통해, 실시예 4의 유-무기 하이브리드 필름의 경우, poly(HEMA)에 비해 절연 특성이 매우 우수한 것을 확인할 수 있다.

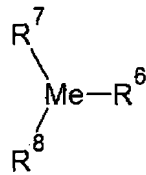
청구범위

- [청구항 1] 유기 단량체가 중합된 유기 고분자 화합물이 유기금속 전구체와 화학 결합으로 가교된 유-무기 복합체를 포함하는,
유-무기 하이브리드 필름.
- [청구항 2] 제 1항에서,
상기 유-무기 복합체에서, 상기 유기금속 전구체의 금속과 탄소의 함량은 아래 식 1을 만족하는 것인,
유-무기 하이브리드 필름.
[식 1]
 $0 < Z_{Me}/Z_c \leq 1.20$
(상기 식 1에서, Z_{Me} 는 상기 유-무기 복합체를 구성하는 원소들의 총 원자 100원자%에 대한 금속의 원자%이고, Z_c 는 상기 유-무기 복합체를 구성하는 원소들의 총 원자 100원자%에 대한 탄소의 원자%이다.)
- [청구항 3] 제 1항에서,
상기 유-무기 복합체에서, 상기 유기금속 전구체의 금속의 함량은, 상기 유-무기 복합체를 구성하는 원소들의 총 원자 100원자%에 대하여, 25원자% 이하인 것인,
유-무기 하이브리드 필름.
- [청구항 4] 제 1항에서,
상기 유기 단량체는, 하기 구조식 1로 표시되는 것이고,
상기 유기금속 전구체는 알킬(alkyl)기를 포함하는 것인,
유-무기 하이브리드 필름.
[구조식 1]



(상기 구조식 1에서, R^1 은 수소, 또는 C1 내지 C10의 치환 또는 비치환된 알킬기이고, R^2 는 히드록실기, 싸이올기, 또는 아미노기로 치환된 C1 내지 C10의 알킬기이다.)

- [청구항 5] 제 4항에서,
상기 유기금속 전구체는 하기 구조식 3으로 표시되는 것인,
유-무기 하이브리드 필름.
[구조식 3]



(상기 구조식 3에서, Me는, Y, Zr, Ti, Hf, Ta, In, Sn, Zn, Ce, Ba, La 및 Si으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속이고, R⁶ 내지 R⁸은 각각 독립적으로 C1 내지 C4의 알킬기이다.)

- [청구항 6] 제 5항에서,
상기 화학 결합은 Me-(O, S, 또는 N)-C 결합을 포함하는 것인,
유-무기 하이브리드 필름.
- [청구항 7] 제 5항에서,
상기 화학 결합은 Me-(O, S, 또는 N)-Me-(O, S, 또는 N)-C 결합을 포함하는
것인,
유-무기 하이브리드 필름.
- [청구항 8] 제 1항에서,
표면조도 R_q는 0.800nm 이하이고, R_a는 0.500nm이하인 것인,
유-무기 하이브리드 필름.
- [청구항 9] 기판이 장입된 챔버에 기화된 유기 단량체, 유기금속 전구체, 및 개시제를
주입하면서 열을 가해, 유기 단량체가 중합된 유기 고분자 화합물이
유기금속 전구체와 화학 결합으로 가교된 유-무기 복합체를 포함하는
유-무기 하이브리드 필름을 제조하는 단계를 포함하는,
iCVD 공정을 이용한 유-무기 하이브리드 필름의 제조 방법.
- [청구항 10] 제 9항에서,
상기 기판의 온도는 10°C 이상 200°C이하인 것인,
iCVD 공정을 이용한 유-무기 하이브리드 필름의 제조 방법.
- [청구항 11] 제 9항에서,
상기 유기 단량체의 주입 유량에 대한 상기 유기금속 전구체의 주입
유량은,
0.5/1 이상 4/1 이하인 것인,
iCVD 공정을 이용한 유-무기 하이브리드 필름의 제조 방법.
- [청구항 12] 제 9항에서,
상기 유-무기 하이브리드 필름을 제조하는 단계 이후에,
상기 제조된 유-무기 하이브리드 필름을 열처리하는 단계를 더 포함하는
것인,
iCVD 공정을 이용한 유-무기 하이브리드 필름의 제조 방법.
- [청구항 13] 제 12항에서,
상기 제조된 유-무기 하이브리드 필름을 열처리하는 단계에서,

열처리 온도는 60°C 이상 250°C 이하인 것인,
iCVD 공정을 이용한 유-무기 하이브리드 필름의 제조 방법.

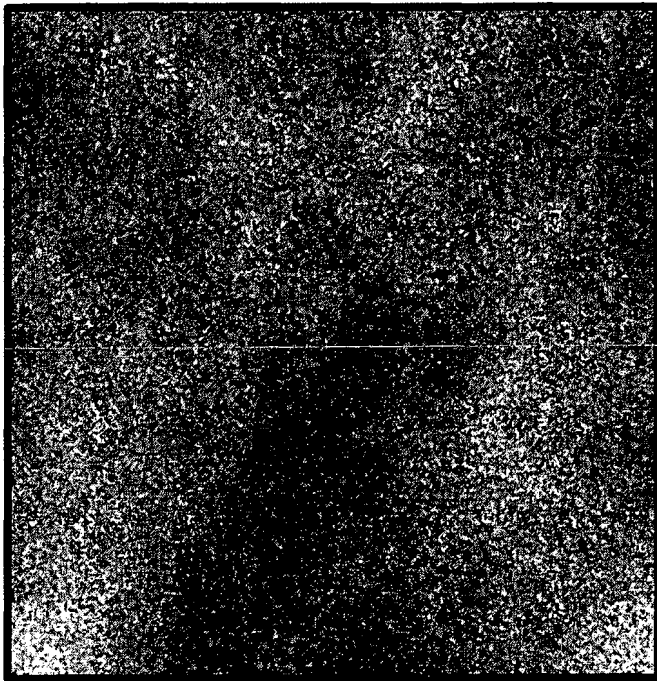
[청구항 14] 제 1항의 유-무기 하이브리드 필름을 포함하는,
절연막.

[청구항 15] 제 1항의 유-무기 하이브리드 필름을 포함하는,
봉지막.

1/6

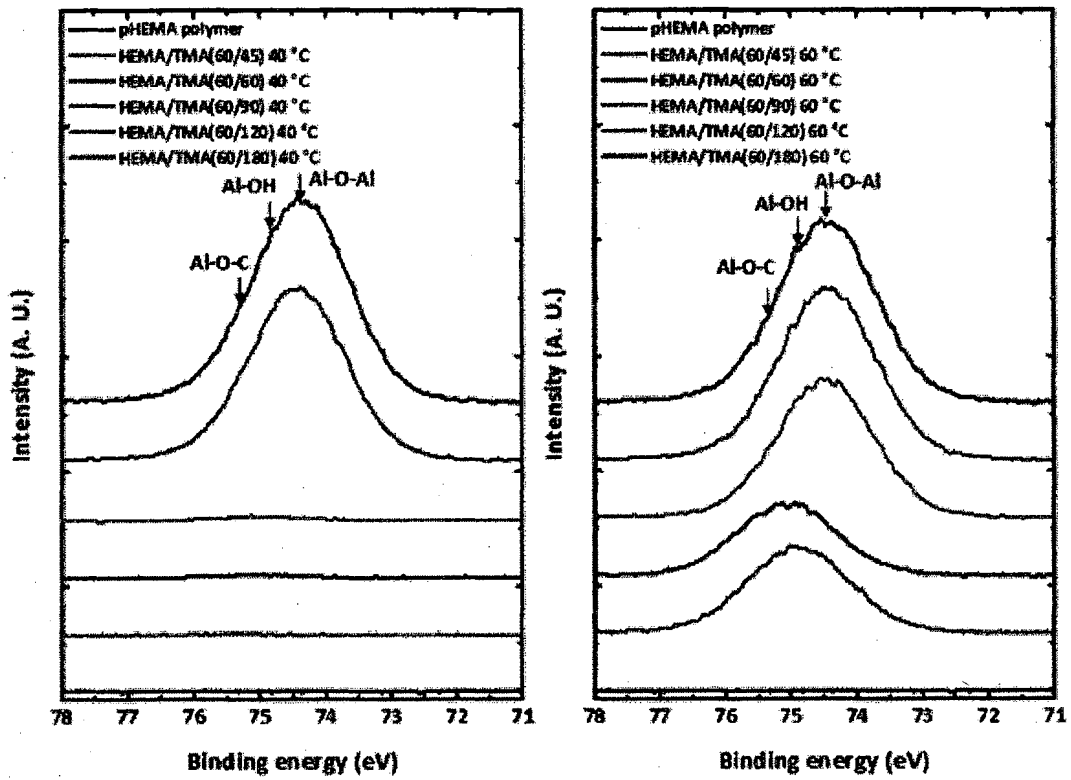
【도면】

【도 1】



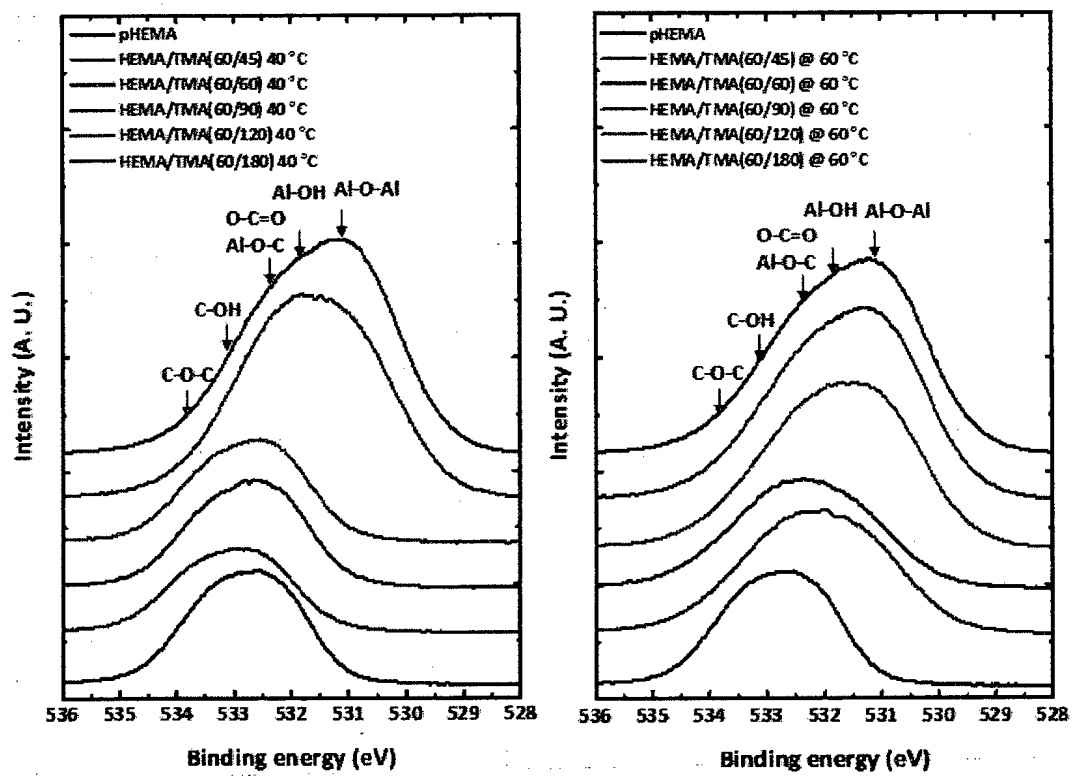
2/6

【도 2】



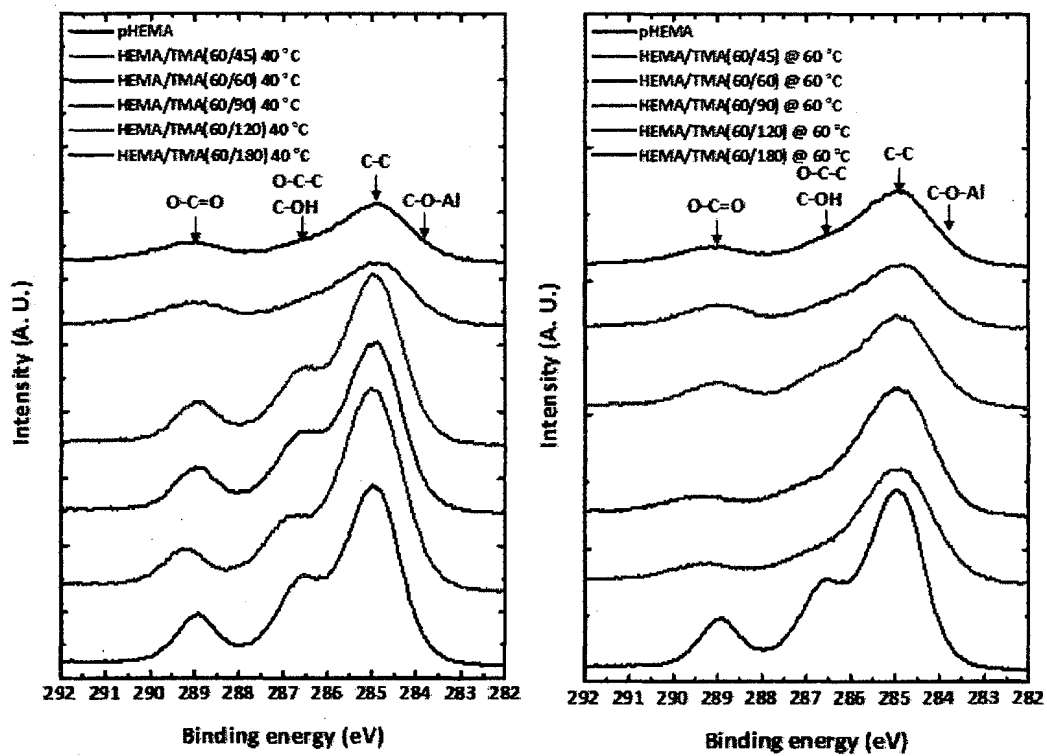
3/6

【도 3】

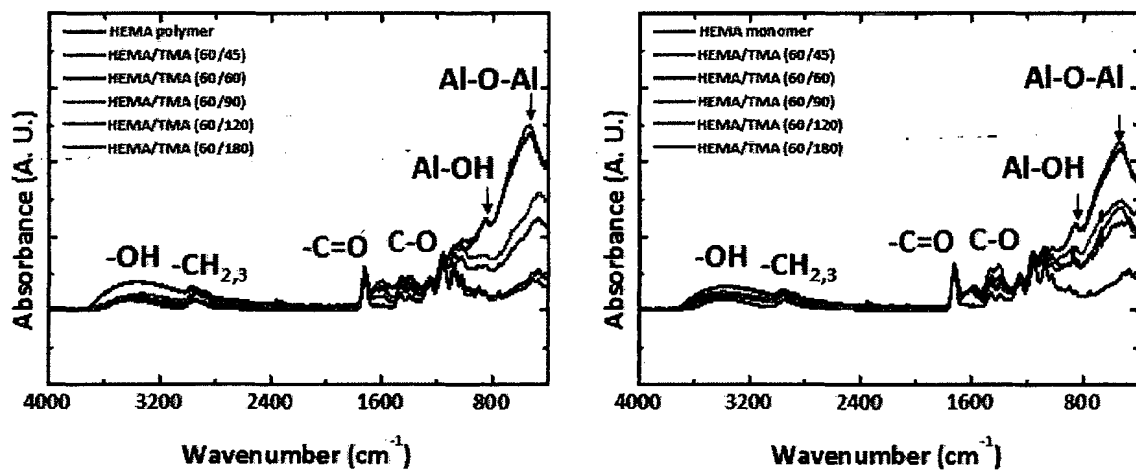


4/6

【도 4】

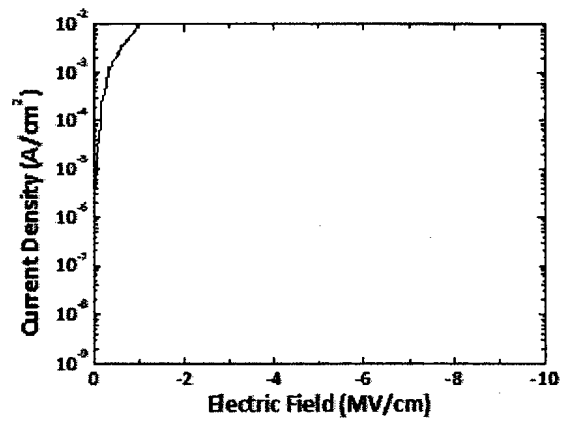
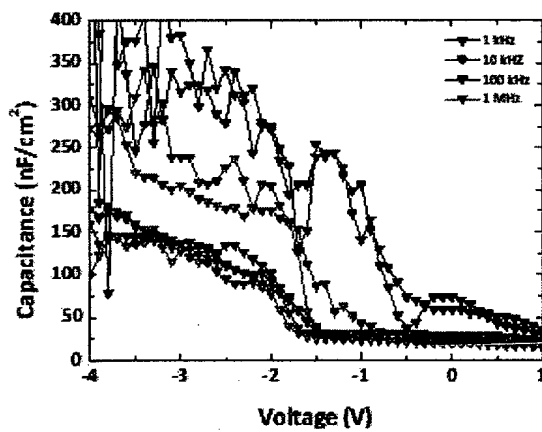


【도 5】

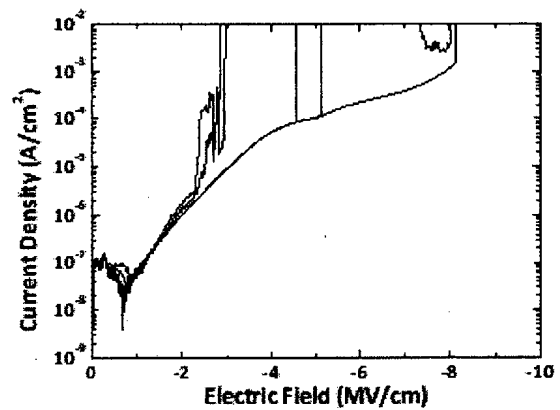
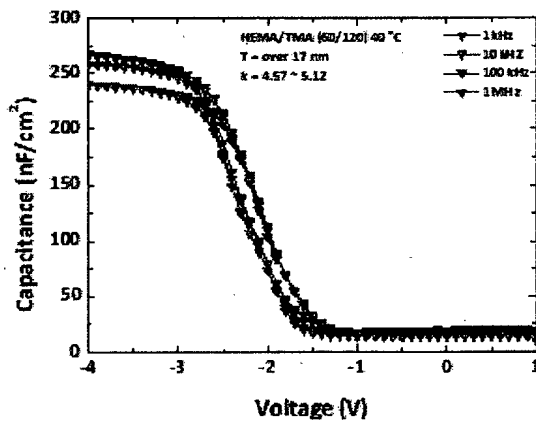


5/6

【도6】

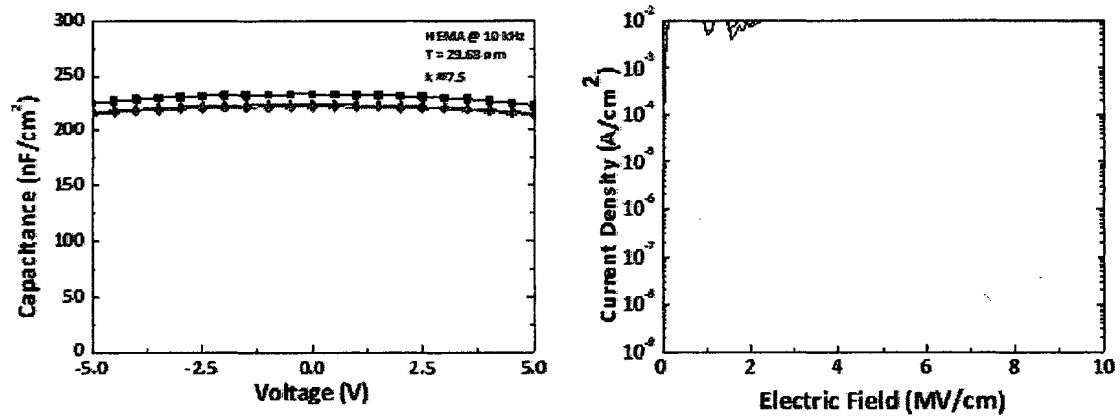


【도7】

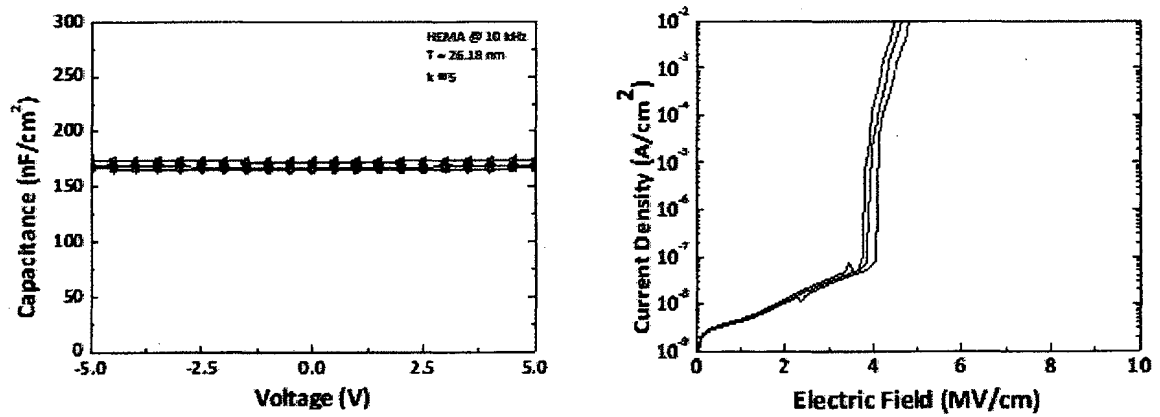


6/6

【도 8】



【도 9】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/014944

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/18(2006.01)i, C08J 3/24(2006.01)i, C08F 20/38(2006.01)i, C08F 20/54(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08L 33/08(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 5/18; H01L 21/205; A61K 8/58; C08G 77/38; H01L 51/56; C07F 7/28; C07F 7/18; C08J 3/24; C08F 20/38; C08F 20/54; C08F 2/38; C08L 33/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: organic-inorganic hybrid composite, organic polymer thin film, inorganic polymer thin film, organic metal precursor, cross-linkage

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2015-167105 A1 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 05 November 2015 See paragraphs [32]-[76], [128]-[130]; claims 1, 5; figure 11; and table 1.	1-15
A	DEMIRCI, Ail et al., Hybrid Organic-inorganic Films through Crosslinking Reaction Based on Siloxane Based Polymers, Journal Of Network Polymer, Japan, 2013, vol. 34, no. 1, pages 28-36 See the entire document.	1-15
A	KR 10-2006-0016298 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 22 February 2006 See the entire document.	1-15
A	KR 10-2001-0005970 A (L'OREAL) 15 January 2001 See the entire document.	1-15
A	JP 2013-523986 A (UNIV. CLAUDE BERNARD LYON I et al.) 17 June 2013 See the entire document.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 MARCH 2018 (30.03.2018)

Date of mailing of the international search report

30 MARCH 2018 (30.03.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/014944

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2015-167105 A1	05/11/2015	KR 10-1563341 B1	06/11/2015
KR 10-2006-0016298 A	22/02/2006	CN 1916004 A	21/02/2007
		CN 1916627 A	21/02/2007
		JP 2006-070029 A	16/03/2006
		JP 4791778 B2	12/10/2011
		KR 10-1001441 B1	14/12/2010
		US 2006-0041096 A1	23/02/2006
		US 2009-0230388 A1	17/09/2009
		US 7560580 B2	14/07/2009
		US 8367771 B2	05/02/2013
KR 10-2001-0005970 A	15/01/2001	AU 7055398 A	30/10/1998
		AU 717355 B2	23/03/2000
		AU 717355 C	20/12/2001
		BR 9808454 A	23/05/2000
		CA 2284904 A1	15/10/1998
		CN 1251519 A	26/04/2000
		EP 0971685 A1	19/01/2000
		HU 0002337 A2	28/12/2000
		JP 2000-510167 A	08/08/2000
		JP 4006028 B2	14/11/2007
		PL 336001 A1	05/06/2000
		US 6352699 B1	05/03/2002
		WO 98-44906 A1	15/10/1998
JP 2013-523986 A	17/06/2013	EP 2558424 A1	20/02/2013
		JP 5945267 B2	05/07/2016
		US 2013-0131203 A1	23/05/2013
		US 8901185 B2	02/12/2014
		WO 2011-128338 A1	20/10/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 5/18(2006.01)i, C08J 3/24(2006.01)i, C08F 20/38(2006.01)i, C08F 20/54(2006.01)i, C08F 2/38(2006.01)i, C08L 33/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 5/18; H01L 21/205; A61K 8/58; C08G 77/38; H01L 51/56; C07F 7/28; C07F 7/18; C08J 3/24; C08F 20/38; C08F 20/54; C08F 2/38; C08L 33/08

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 유기-무기 하이브리드 복합체, 유기 고분자 박막, 무기 고분자 박막, 유기금속 전구체, 가교

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2015-167105 A1 (한국과학기술원) 2015.11.05 단락 [32]-[76],[128]-[130]; 청구항 제1항, 제5항; 도 11; 및 표 1 참조.	1-15
A	AIL DEMIRCI 등, Hybrid organic-inorganic films through crosslinking reaction based on siloxane based polymers, Journal Of Network Polymer, Japan, 2013, 34권, 1호, 페이지 28-36 전체 문헌 참조.	1-15
A	KR 10-2006-0016298 A (삼성전자주식회사) 2006.02.22 전체 문헌 참조.	1-15
A	KR 10-2001-0005970 A (로레알) 2001.01.15 전체 문헌 참조.	1-15
A	JP 2013-523986 A (UNIV. CLAUDE BERNARD LYON 1 등) 2013.06.17 전체 문헌 참조.	1-15

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 03월 30일 (30.03.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 03월 30일 (30.03.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김연정

전화번호 +82-42-481-3325



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2015-167105 A1	2015/11/05	KR 10-1563341 B1	2015/11/06
KR 10-2006-0016298 A	2006/02/22	CN 1916004 A	2007/02/21
		CN 1916627 A	2007/02/21
		JP 2006-070029 A	2006/03/16
		JP 4791778 B2	2011/10/12
		KR 10-1001441 B1	2010/12/14
		US 2006-0041096 A1	2006/02/23
		US 2009-0230388 A1	2009/09/17
		US 7560580 B2	2009/07/14
		US 8367771 B2	2013/02/05
KR 10-2001-0005970 A	2001/01/15	AU 7055398 A	1998/10/30
		AU 717355 B2	2000/03/23
		AU 717355 C	2001/12/20
		BR 9808454 A	2000/05/23
		CA 2284904 A1	1998/10/15
		CN 1251519 A	2000/04/26
		EP 0971685 A1	2000/01/19
		HU 0002337 A2	2000/12/28
		JP 2000-510167 A	2000/08/08
		JP 4006028 B2	2007/11/14
		PL 336001 A1	2000/06/05
		US 6352699 B1	2002/03/05
		WO 98-44906 A1	1998/10/15
JP 2013-523986 A	2013/06/17	EP 2558424 A1	2013/02/20
		JP 5945267 B2	2016/07/05
		US 2013-0131203 A1	2013/05/23
		US 8901185 B2	2014/12/02
		WO 2011-128338 A1	2011/10/20