



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0136127
(43) 공개일자 2022년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) H01L 51/56 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/5256 (2013.01)
H01L 51/56 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0033291
(22) 출원일자 2022년03월17일
심사청구일자 2022년03월17일
(30) 우선권주장
1020210042201 2021년03월31일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
최병호
서울특별시 강북구 삼양로27길 95, 203동 1604호 (미아동, 두산위브트레이움아파트)
한창수
서울특별시 용산구 이촌로 347, 16동 203호(서빙고동, 신동아아파트)
(74) 대리인
김연권

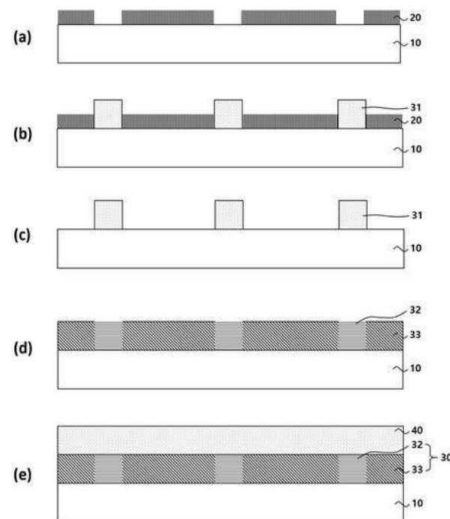
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일측면에 따르면, (a) 기판상에 자기조립 분자막을 형성하는 단계; (b) 자기조립 분자막이 형성된 기판상에 유기 박막을 증착하는 단계; (c) 기판상에 증착된 자기조립 분자막을 에칭시켜 제거하는 단계; (d) 기판상에 금속산화물 박막 증착 및 유기 박막을 하이브리드 박막으로 변환하는 단계; (e) 금속산화물 박막과 하이브리드 박막이 교차 배열된 패턴 박막 상에 유기 박막을 증착하는 단계; 및 (f) 상기 (a) ~ (e) 과정의 반복을 통해 패턴 박막을 다층 구조로 적층하여 브릭 앤 몰탈 구조 박막을 형성하는 단계;를 포함하는 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막을 제조하는 방법이 제공될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

우주연

경기도 이천시 백사면 청백리로 64-17, A동 401호

송승학

서울특별시 성북구 고려대로22길 45, 204호 (안암동5가)

이정섭

서울특별시 동대문구 무학로47길 10(용두동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415169901
과제번호	20012422
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술알키미스트프로젝트(R&D)
연구과제명	AI기반 경량 초임계 기계물성 소재
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교산학협력단
연구기간	2020.09.01 ~ 2021.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711127178
과제번호	2021R1A2C2012958
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(유형1-2) 중견연구
연구과제명	차세대 OLED 스트레처블 디스플레이용 Wavy Brick and Mortar 구조 기반 멀티스케일
유연 투명 봉지 박막 (TFE) 개발	
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2021.03.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 기관상에 자기조립 분자막을 형성하는 단계;
- (b) 자기조립 분자막이 형성된 기관상에 유기 박막을 증착하는 단계;
- (c) 기관상에 증착된 자기조립 분자막을 에칭시켜 제거하는 단계;
- (d) 기관상에 금속산화물 박막 증착 및 유기 박막을 하이브리드 박막으로 변환하는 단계;
- (e) 금속산화물 박막과 하이브리드 박막이 교차 배열된 패턴 박막 상에 유기 박막을 증착하는 단계; 및
- (f) 상기 (a) ~ (e) 과정의 반복을 통해 패턴 박막을 다층 구조로 적층하여 브릭 앤 몰탈 구조 박막을 형성하는 단계;를 포함하는 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

PDMS 스탬프의 돌출부를 OTS 용액에 일정 시간 침지시킨 후, 질소 조건에서 건조 후 기관 상에 스탬프의 돌출부를 접촉시켜 패터닝하는 것을 특징으로 하는 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막을 제조하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 PDMS 스탬프의 돌출부를 이용한 자기조립 분자막의 패터닝 단계 이전에 O₂ 플라즈마 처리를 이용하여 기관 표면의 개질을 행하는 것을 특징으로 하는 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막을 제조하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

자기조립 분자막이 패터닝된 기관을 톨루엔과 이소프로필알콜(isopropyl alcohol)을 이용하여 세척한 후 질소 조건에서 건조시키는 단계;

건조 후, 기관을 진공 챔버 내부에 로딩하는 단계;

상기 진공 챔버 내부 압력은 0.5 torr 이하, 챔버 내부 온도는 120 ~ 210 °C 분위기로 형성하는 단계; 및

기관 상에 유기 박막을 증착하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막을 제조하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 기관 상에 유기 박막을 증착하는 단계는,

분자층 증착법에 따라, 제1 전구체와 제2 전구체를 교차로 챔버 내부로 투입시키고, 각 전구체 투입 시간 사이에 챔버 내부를 질소 가스로 퍼징시키는 제1 전구체 투입 - 질소 가스 퍼징 - 제2 전구체 투입 - 질소 가스 퍼징의 순환단계를 1 사이클로 진행하는 것을 특징으로 하는 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막

을 제조하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제1 전구체는, 챔버 내부로 투입 시, 자기조립 분자막이 증착되지 않은 기판 표면의 하이드록실기와 반응하여 기판 표면에 흡착되어 제1 흡착층을 형성하는 것을 특징으로 하는 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막을 제조하는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 제2 전구체는 챔버 내부로 투입 시, 기판상의 제1 흡착층과 반응하여 유기 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막을 제조하는 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 1사이클을 반복하여 수행함으로써, 유기 박막의 두께를 조절하되, 1 사이클 당 증착되는 유기 박막의 두께는 1 ~ 50 nm로 형성하는 것을 특징으로 하는 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막을 제조하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계는,

유기 박막이 증착되지 않은 기판 표면 상에 금속산화물 박막이 형성되도록 하는 동시에 이미 형성된 유기 박막을 하이브리드 박막으로 변환하되,

원자층 증착법에 따라, 제1 전구체와 제2 전구체를 교차로 챔버 내부로 투입시키고, 각 전구체 투입 시간 사이에 챔버 내부를 질소 가스로 퍼징시키는 제1 전구체 투입 - 질소 가스 퍼징 - 제2 전구체 투입 - 질소 가스 퍼징의 순환단계를 1 사이클로 진행하는 것을 특징으로 하는 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막을 제조하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제1 전구체는 챔버 내부로 투입 시, 자기조립 분자막이 패턴링 된 기판 표면의 하이드록실기와 반응하여 기판 표면에 흡착되어, 제1 흡착층을 형성하는 동시에 유기 박막 내부로 확산되어 유기 박막 내부에서 제1 흡착층을 형성하는 것을 특징으로 하는 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막을 제조하는 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 제2 전구체는 수증기(H₂O)를 사용하며, 제1 흡착층과 반응하여 금속산화물 박막을 형성하고, 유기 박막 내부에서 생성된 제1 흡착층과 반응하여, 유기 박막을 금속 산화물 박막과 유기 박막이 혼합된 하이브리드 박막으로 변환하는 것을 특징으로 하는 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막을 제조하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 패턴 박막은, 금속산화물 박막의 중형비는 10 ~ 100의 값이 되도록 하고, 금속산화물 박막의 너비는 하이브리드 박막의 10 ~ 100 배의 값이 되도록 하는 것을 특징으로 하는 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막을 제조하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 (f) 단계에서 브릭 앤 몰탈 구조 박막은 금속 산화물 박막과 하이브리드 박막이 횡방향으로 교차 배열되어 패턴 박막을 형성하고, 패턴 박막과 유기 박막이 깊이 방향으로 교차 배열되어 다층 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막을 제조하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 의한 방법으로 제조된 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유무기 박막에 관한 것이며, 보다 상세하게는 무기막과 유기막이 횡방향으로 교차 배열되고 깊이 방향으로 교차 적층된 브릭 앤 몰탈 구조를 통해서 인장 변형 시에도 우수한 WVTR 물성 및 신축성이 유지되도록 하는 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기발광다이오드(OLED;Organic light-emitting diodes)를 비롯한 전자 소자는 산소 및 수분 노출에 취약하여 이를 보호하기 위한 봉지 박막이 필요하다. 플렉서블 및 스트레처블 장치에 대한 수요 증가에 따라, 굽힘 및 인장 변형 시에도 우수한 WVTR(Water vapor transmission rate-투습율) 물성을 가지는 봉지 박막의 제작이 요구되고 있다.

[0003] 무기막은 유기막 대비 WVTR 물성이 우수하나, 취성이 높고 공정 과정에서 발생하는 미소 결함에 의해 WVTR 물성이 저하되는 특징이 있다. 이를 보완하기 위해 무기막 층간 유기막을 삽입하여, 가스 침투 경로 증가 및 응력 완화 효과를 통해 단일 무기막 대비 WVTR 물성 및 유연성이 우수한 유무기 적층 구조 박막이 연구되고 있다.

[0004] 이러한 유무기 적층 구조 박막은 굽힘 변형에 대한 저항성은 우수하나, 인장 변형 시, 낮은 변형률에서도 파단이 발생하는 문제가 있었다.

[0005] 또한, 전자 공정이나 리프트 공정을 적용한 종래기술의 패턴 박막 적층 공정은 고가의 설비 및 복잡한 공정을 요구하며, 제한적인 범위의 두께 및 간격의 패턴 박막에 대한 적용만 가능한 한계가 있었다.

[0006] 따라서, 이를 보완하기 위해 유기막과 무기막이 횡방향 교차로 배열된 형태의 박막 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1505619호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 무기막과 유기막이 횡방향으로 교차 배열되고 깊이 방향으로 교차 적층된 브릭 앤 몰탈 구조를 통해서 인장 변형 시에도 우수한 WVTR 물성 및 신축성이 유지되도록 하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일측면에 따르면, (a) 기판상에 자기조립 분자막을 형성하는 단계;

[0010] (b) 자기조립 분자막이 형성된 기판상에 유기 박막을 증착하는 단계;

- [0011] (c) 기관상에 증착된 자기조립 분자막을 에칭시켜 제거하는 단계;
- [0012] (d) 기관상에 금속산화물 박막 증착 및 유기 박막을 하이브리드 박막으로 변환하는 단계;
- [0013] (e) 금속산화물 박막과 하이브리드 박막이 교차 배열된 패턴 박막 상에 유기 박막을 증착하는 단계; 및
- [0014] (f) 상기 (a) ~ (e) 과정의 반복을 통해 패턴 박막을 다층 구조로 적층하여 브릭 앤 몰탈 구조 박막을 형성하는 단계;를 포함하는 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막을 제조하는 방법이 제공될 수 있다.
- [0015] 여기서, 상기 (a) 단계는, PDMS 스탬프의 돌출부를 OTS 용액에 일정 시간 침지시킨 후, 질소 조건에서 건조 후 기관 상에 스탬프의 돌출부를 접촉시켜 패터닝하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 이때, 상기 PDMS 스탬프의 돌출부를 이용한 자기조립 분자막의 패터닝 단계 이전에 O₂ 플라즈마 처리를 이용하여 기관 표면의 개질을 행하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 또한, 상기 (b) 단계는, 자기조립 분자막이 패터닝된 기관을 톨루엔과 이소프로필알콜(isopropyl alcohol)을 이용하여 세척한 후 질소 조건에서 건조시키는 단계; 건조 후, 기관을 진공 챔버 내부에 로딩하는 단계; 상기 진공 챔버 내부 압력은 0.5 torr 이하, 챔버 내부 온도는 120 ~ 210 °C 분위기로 형성하는 단계; 및 기관 상에 유기 박막을 증착하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 이때, 상기 기관 상에 유기 박막을 증착하는 단계는, 분자층 증착법에 따라, 제1 전구체와 제2 전구체를 교차로 챔버 내부로 투입시키고, 각 전구체 투입 시간 사이에 챔버 내부를 질소 가스로 퍼징시키는 제1 전구체 투입 - 질소 가스 퍼징 - 제2 전구체 투입 - 질소 가스 퍼징의 순환단계를 1 사이클로 진행하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또한, 상기 제1 전구체는, 챔버 내부로 투입 시, 자기조립 분자막이 증착되지 않은 기관 표면의 하이드록실기와 반응하여 기관 표면에 흡착되어 제1 흡착층을 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 또한, 상기 제2 전구체는 챔버 내부로 투입 시, 기관상의 제1 흡착층과 반응하여 유기 박막을 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또한, 상기 1사이클을 반복하여 수행함으로써, 유기 박막의 두께를 조절하되, 1 사이클 당 증착되는 유기 박막의 두께는 1 ~ 50 nm로 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 그리고, 상기 (d) 단계는, 유기 박막이 증착되지 않은 기관 표면 상에 금속산화물 박막이 형성되도록 하는 동시에 이미 형성된 유기 박막을 하이브리드 박막으로 변환하되,
- [0023] 원자층 증착법에 따라, 제1 전구체와 제2 전구체를 교차로 챔버 내부로 투입시키고, 각 전구체 투입 시간 사이에 챔버 내부를 질소 가스로 퍼징시키는 제1 전구체 투입 - 질소 가스 퍼징 - 제2 전구체 투입 - 질소 가스 퍼징의 순환단계를 1 사이클로 진행하는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 이때, 상기 제1 전구체는 챔버 내부로 투입 시, 자기조립 분자막이 패터닝 된 기 관 표면의 하이드록실기와 반응하여 기관 표면에 흡착되어, 제1 흡착층을 형성하는 동시에 유기 박막 내부로 확산되어 유기 박막 내부에서 제1 흡착층을 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 또한, 상기 제2 전구체는 수증기(H₂O)를 사용하며, 제1 흡착층과 반응하여 금속산화물 박막을 형성하고, 유기 박막 내부에서 생성된 제1 흡착층과 반응하여, 유기 박막을 금속 산화물 박막과 유기 박막이 혼합된 하이브리드 박막으로 변환하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 그리고, 상기 패턴 박막은, 금속산화물 박막의 중형비는 10 ~ 100의 값이 되도록 하고, 금속산화물 박막의 너비는 하이브리드 박막의 10 ~ 100 배의 값이 되도록 하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 또한, 상기 (f) 단계에서 브릭 앤 몰탈 구조 박막은 금속 산화물 박막과 하이브리드 박막이 횡방향으로 교차 배열되어 패턴 박막을 형성하고, 패턴 박막과 유기 박막이 길이 방향으로 교차 배열되어 다층 구조를 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 제1항 내지 제14항에 의한 방법으로 제조된 패턴 박막 적층 기반 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막이 제공될 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 상기와 같은 본 발명은, 무기막과 유기막이 횡방향으로 교차 배열되고 길이 방향으로 교차 적층된 브릭 앤 몰탈

구조를 통해서 인장 변형 시에도 우수한 WVTR 물성 및 신축성이 유지되도록 하는 유무기 교차 적층 구조를 제공함으로써, 우수한 WVTR 물성 확보가 가능하여 가스 침투 경로를 길게 하는 효과를 갖는다.

[0030] 또한, 본 발명은 횡방향으로 유무기 교차 배열 구조를 가지므로, 인장 변형 시, 무기막의 변형은 발생하지 않고 무기막 대비 신축성이 우수한 유기막이 변형되므로, 기존 대비 높은 인장 변형률 하에서도 우수한 신축성 및 WVTR 물성 유지가 가능한 박막 제작이 가능한 효과를 갖는다.

[0031] 또한, 본 발명은 마이크로 컨택트 프린팅과 전구체 고분자 내부 확산 현상을 이용하여, 저비용의 설비와 간단한 공정을 통해 유기막과 무기막의 두께를 Å 단위로 제어 가능한 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막 제조방법을 순차적으로 도해하는 단면도.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막의 단면도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 이하, 실시예들을 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 설명한다. 그러나, 특허출원의 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0034] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막 제조방법을 순차적으로 도해하는 단면도이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 브릭 앤 몰탈 구조 유무기 박막의 단면도이다.

[0035] 도 1을 참조하면 본 발명의 실시예에 따른 브릭 앤 몰탈 구조 나노 박막 제조 방법은 기관(10)상에 자기조립 분자막(20)을 형성하는 단계; 자기조립 분자막(20)이 형성된 기관(10)상에 유기 박막(31)을 증착하는 단계; 기관(10)상에 증착된 자기조립 분자막(20)을 에칭하는 단계; 기관(10)상에 금속산화물 박막(33)을 증착하고, 유기 박막(31)을 하이브리드 박막(32)으로 변환하는 단계; 금속산화물 박막(33)과 하이브리드 박막(32)이 교차 배열된 패턴 박막(30)상에 유기 박막(40)을 증착하는 단계로 구성된다.

[0036] 도 1을 참조하면 기관(10)이 제공될 수 있다. 상기 기관은 반도체 기관, 유리 기관 또는 PI(Polyimide), PET(Polyethylene terephthalate), PEN(Polyethylene naphtalate)등 고분자 기관이 사용될 수 있다.

[0037] 자기조립 분자막(20)은 OTS(Octadecyltrichlorosilane) 등을 사용하며 분자의 한쪽 끝이 반응기인 실란기, 반대쪽은 메틸기로 구성되어, 실란기 부분은 친수성인 기관 표면에 공유 결합을 통해 흡착되어 자발적인 정렬을 이루며, 메틸기로 구성된 다른 쪽 끝은 소수성(hydrophobicity)을 갖도록 하는 것을 특징으로 한다.

[0038] 상기 자기조립 분자막(20)은 마이크로 컨택트 프린팅 기법을 사용하여 기관(10)상에 패터닝 한다. 마이크로 컨택트 프린팅에 사용되는 스탬프는 PDMS(Polydimethylsiloxane) 탄성중합체를 이용하여 제작한다. PDMS 스탬프의 형상은 유기 박막(31)의 증착을 원하는 부분을 오탁한 부분, 금속산화물 박막(33)의 증착을 원하는 부분을 돌출된 부분으로 하여 제작한다.

[0039] PDMS 스탬프를 이용하여 자기조립 분자막(20)을 기관(10)상에 형성하는 단계에서, PDMS 스탬프를 OTS 용액에 PDMS 스탬프의 돌출부를 일정 시간 침지시킨 후, 질소 조건에서 건조 후 기관(10)상에 스탬프의 돌출부를 접촉시켜 패터닝한다. 이때 OTS 용액을 제작하기 위한 용매는 톨루엔(toluene)이나 벤젠(benzene)등을 사용할 수 있다. PDMS 스탬프의 기관(10)상 접촉 압력은 돌출부가 기관(10)에 원하는 형상대로 접촉되는 범위 내에서 적용한다.

[0040] 마이크로 컨택트 프린팅을 이용한 기관(10)상 자기조립 분자막(20)의 패터닝 단계 이전에 O₂ 플라즈마 처리를 이용하여 기관(10)표면 개질을 행할 수 있다. 플라즈마 처리를 통해 기관 표면에 하이드록실 그룹(hydroxyl group)을 생성시켜 자기조립 분자막(20)과의 반응성을 향상시킴으로써, 자기조립 분자막(20) 패터닝 시 발생가능한 결합 최소화 및 스탬핑 시간을 단축할 수 있으며, 일반적으로 표면 에너지가 낮은 고분자 기관이 대상일 때 더욱 효과적이다.

[0041] 자기조립 분자막(20)을 기관(10)상에 패터닝 한 후, 톨루엔과 이소프로필알콜(isopropyl alcohol)을 이용하여 세척한 후 질소 조건에서 건조시킨다.

[0042] 건조 후, 자기조립 분자막(20)이 패터닝 된 기관(10)을 진공 챔버 내부에 로딩한다. 이 때 진공 챔버 내부 압력은 0.5 torr 이하로 하며, 챔버 내부 온도는 120 ~ 210 °C 범위로 하며, 기관 종류에 따라 적절한 내부 온도를

선택하여 진행한다. 챔버 내부 온도가 설정 온도의 $\pm 2^\circ\text{C}$ 범위 내에 도달할 때까지 대기 후, 다음 단계를 진행한다.

- [0043] 자기조립 분자막(20)이 패터닝 된 기판(10)상에 유기 박막(31)을 증착하는 단계는 분자층 증착법에 따라 제1 전구체와 제2 전구체를 교차로 기판(10) 표면에 교차로 투입시키고, 각 전구체 투입 시간 사이에 기판(10) 표면을 질소 가스로 퍼징시키는 것을 1 사이클로 하여 진행한다.
- [0044] 유기 박막(31) 증착을 위한 분자층 증착법의 1 사이클은 제1 전구체 투입 - 질소 가스 퍼징 - 제2 전구체 투입 - 질소 가스 퍼징의 단계로 구성된다.
- [0045] 상기 분자층 증착법 단계에서 제1 전구체는 반응성이 높으며 금속 원자가 포함된 유기 화합물을 사용하며, 트리메틸알루미늄(TMA; trimethylaluminum), 디에틸아연(DEZ; diethylzinc), 테트라키스 에틸메틸아민 지르코늄(TDMAZ; Tetrakis dimethylamido zirconium) 또는 티타늄 이소프로폭사이드(TTIP; titanium isopropoxide)등을 사용할 수 있다.
- [0046] 제1 전구체는 챔버 내부로 투입 시, 자기조립 분자막(20)이 패터닝 된 기판(10) 표면의 하이드록실기와 반응하여 기판(10) 표면에 흡착된다. 이 과정에서 자기조립 분자막(20)은 제1 전구체와 반응하지 않으므로, 제1 전구체는 자기조립 분자막(20)이 증착되지 않은 기판(10) 표면 상에만 흡착되어 제1 흡착층을 형성한다.
- [0047] 제1 전구체 투입 및 제1 흡착층 형성 후, 질소 가스 퍼징을 통해 챔버 내부에 남아있는 잔여 반응물이 제거된다. 이 과정을 통해 제1 전구체와 제2 전구체가 기판(10) 표면이 아닌 챔버 내부에서 결합하는 것을 방지한다.
- [0048] 상기 분자층 증착법 단계에서 제2 전구체는 에틸렌글리콜(EG; ethylene glycol) 및 하이드로퀴논(HQ; hydroquinone)등 제1 흡착층과 반응하여 유기 박막(31)의 증착이 가능한 유기 화합물을 사용할 수 있다.
- [0049] 제2 전구체는 챔버 내부로 투입 시, 기판(10)상의 제1 흡착층과 반응하여 유기 박막(31)을 형성한다. 이 과정에서 자기조립 분자막(20)은 제2 전구체와 반응하지 않으므로, 제2 전구체는 오직 자기조립 분자막(20)이 증착되지 않은 기판(10) 표면 상의 제1 흡착층과만 반응하여 유기 박막(31)을 형성한다.
- [0050] 제2 전구체 투입 후, 질소 가스 퍼징을 통해 챔버 내부에 남아있는 잔여 반응물이 제거된다. 이 과정을 통해 제2 전구체와 제1 전구체가 기판(10) 표면이 아닌 챔버 내부에서 결합하는 것을 방지한다.
- [0051] 상기 사이클을 반복하여 수행함으로써, 유기 박막(31)의 두께를 조절하는 것
- [0052] 이 가능하다. 1 사이클 당 증착되는 유기 박막(31)의 두께는 제1 전구체, 제2 전구체 및 챔버 내부 온도에 따라 상이하나, $0.5 \sim 4 \text{ \AA}$ 의 범위를 가지는 것이 일반적이며, 누적 사이클 수에 따라 유기 박막(31)의 두께는 $1 \sim 50 \text{ nm}$, 바람직하게는 $10 \sim 30 \text{ nm}$ 의 범위에서 선택될 수 있다.
- [0053] 유기 박막(31) 증착 후, 잔여 자기조립 분자막(20) 제거를 위한 에칭 공정을 수행한다. 에칭 공정은 산소 플라즈마 처리를 통해 진행되며, 자기조립 분자막(20)을 기판(10) 표면에서 제거하여 유기 박막(31)이 증착되지 않은 기판(10) 표면을 박막 증착이 가능한 상태로 형성한다.
- [0054] 상기 에칭 공정 이후, 원자층 증착법을 이용하여 유기 박막(31)이 증착되지 않은 기판(10)표면 상에 금속산화물 박막(33)이 형성되도록 한다. 또한 이미 형성된 유기 박막(31)을 하이브리드 박막(32)으로 변환되도록 한다.
- [0055] 유기 박막(31)이 증착되지 않은 기판(10)상 금속산화물 박막(33) 증착 및 유기 박막(31)을 하이브리드 박막(32)로 변환하는 단계는 원자층 증착법에 따라 제1 전구체와 제2 전구체를 교차로 챔버 내부로 투입시키고, 각 전구체 투입 시간 사이에 챔버 내부를 질소 가스로 퍼징시키는 것을 1 사이클로 하여 진행한다.
- [0056] 금속산화물 박막(33) 증착 및 유기 박막을 하이브리드 박막(32)으로의 변환을 위한 원자층 증착법의 1 사이클은 제1 전구체 투입 - 질소 가스 퍼징 - 제2 전구체 투입 - 질소 가스 퍼징의 단계로 구성된다.
- [0057] 상기 원자층 증착법 단계에서 제1 전구체는 트리메틸알루미늄(TMA; trimethylaluminum)을 사용할 수 있다. 트리메틸알루미늄은 비교적 낮은 온도에서도 반응성 및 확산성이 높아 고분자 소재와 같은 비정질 소재 내부로의 확산이 용이하므로, 유기 박막(31)을 하이브리드 박막(32)으로 변환하는 용도로 적합하다.
- [0058] 제1 전구체는 챔버 내부로 투입 시, 자기조립 분자막(20)이 패터닝 된 기판(10) 표면의 하이드록실기와 반응하여 기판(10) 표면에 흡착되어, 제1 흡착층을 형성한다. 또한 제1 전구체는 유기 박막(31) 내부로 확산되어 유기 박막(31) 내부에서 제1 흡착층을 형성한다.

- [0059] 제1 전구체 투입 및 제1 흡착층 형성 후, 질소 가스 퍼징을 통해 챔버 내부에 남아있는 잔여 반응물이 제거된다. 이 과정을 통해 제1 전구체와 제2 전구체가 기관(10) 표면이 아닌 챔버 내부에서 결합하는 것을 방지한다.
- [0060] 상기 원자층 증착법 단계에서 제2 전구체는 수증기(H₂O)를 사용하며, 상기 물질은 산화제로서 제1 흡착층과 반응하여 금속산화물 박막(33)을 형성할 수 있다. 또한 유기 박막(31) 내부에서 생성된 제1 흡착층과 반응하여, 유기 박막(31)을 금속 산화물 박막(33)과 유기 박막(31)이 혼합된 형태인 하이브리드 박막(32)으로 변환할 수 있다.
- [0061] 트리메틸알루미늄을 제1 전구체, 수증기를 제2 전구체로 사용하여 금속산화물 박막(33) 증착 시, 챔버 내부 온도 범위 120 ~ 210 °C에서 1 사이클 당 증착되는 금속산화물 박막(33)의 두께는 1.1 ~ 1.4 Å의 범위를 가진다. 누적 사이클 수에 따라 금속산화물 박막(33)의 총 두께를 조절 가능하며, 하이브리드 박막(32)과 비슷한 두께를 갖도록 하는 것이 바람직하다.
- [0062] 상기 과정을 통해, 금속산화물 박막(33)과 하이브리드 박막(32)이 횡방향으로 교차 배열된 박막을 패턴 박막(30)으로 한다. 패턴 박막(30)의 금속산화물 박막(33)은 브릭 앤 몰탈(Brick and Mortar) 구조에서 브릭 역할을 하이브리드 박막(32)은 몰탈 역할을 할 수 있다.
- [0063] 상기 형성된 패턴 박막(30)의 단면도 상에서, 금속산화물 박막(33)의 종횡비는 10 ~ 100의 값을 가지는 것이 바람직하며, 금속산화물 박막(33)의 너비는 하이브리드 박막(32)의 10 ~ 100 배의 값을 가지는 것이 바람직하다. 이는 박막의 강성 및 WVTR 물성을 일정 수준 이상으로 확보하기 위함이다.
- [0064] 패턴 박막(30)상에 분자층 증착법을 이용하여 유기 박막(40)을 증착할 수 있다. 상기 과정을 통해 패턴 박막(30) 간에 유기 박막(40)을 도입하여 응력 완화 효과가 나타날 수 있고, 공정 시 발생 가능한 내부 결함의 연속화를 방지하는 것이 가능하다.
- [0065] 도 1 상의 (a) ~ (e) 단계를 반복하여 해당 구조가 다층으로 적층된 구조인 브릭 앤 몰탈 구조의 박막 제작이 가능하다. 브릭 앤 몰탈 구조 박막 총 두께에 제한은 없으나, 원자층 증착법의 특징인 박막 증착에 장시간이 소요되는 점 및 박막의 실제 적용 사례를 고려했을 때 총 두께는 500 nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0066] [실시예]
- [0067] <실리콘 웨이퍼 기관상 브릭(Al₂O₃) 앤 몰탈(Al-Zn-HQ) 구조 박막 형성>
- [0068] 실리콘 웨이퍼 기관을 증류수, 아세톤, 이소프로필 알콜 순으로 세척 후, 질소 가스로 퍼징하여 기관 표면의 오염물질을 제거하였다. 오염물질을 제거 후, 기관 표면의 젖음성 향상을 위해 기관을 압력 0.5 torr의 챔버에서 100 W, 60 s 조건으로 산소 플라즈마 처리하였다.
- [0069] PDMS 스탬프는 크기 패턴 깊이 200 nm, 듀티 사이클 50% 및 주기 855nm의 패턴이 식각된 실리콘 웨이퍼를 마스터 몰드로 활용하여 제작하였다. PDMS 스탬프는 사용 전, 에틸렌글리콜을 이용하여 세척 후, 질소 가스로 퍼징하여 스탬프 표면의 오염물질을 제거하였다.
- [0070] 60 μL의 OTS와 톨루엔 20 mL를 혼합하여 약 10 mM 농도의 OTS 용액을 제작하였다. 제작된 OTS 용액에 PDMS 스탬프의 돌출부를 약 5분간 침지한 후, 질소 조건에서 10분간 건조하였다. 이 후 준비된 실리콘 웨이퍼 기관상에 스탬프의 돌출부를 위치시킨 후, 5분간 압력을 가하여 실리콘 웨이퍼 기관상에 OTS 패턴이 전이되도록 하였다. OTS 패턴이 전이된 실리콘 웨이퍼 기관을 톨루엔, 이소프로필알콜을 이용하여 세척 후, 질소 가스로 퍼징하여 미반응 잔여물을 제거하였다.
- [0071] 진공 챔버내에 실리콘 웨이퍼 기관을 투입 후, 챔버 내부 온도를 150 °C로 가열하였다. 이 후 디에틸아연 투입 (1 s) - 질소 가스 퍼징 (30 s) - 하이드로퀸 투입 (10 s) - 질소 가스 퍼징 (60 s)를 한 사이클로 하는 분자층 증착법을 100 사이클 수행하여, 약 20 nm 두께의 Zn-HQ 패턴 박막을 형성하였다. 증착 과정에서 디에틸아연 전구체의 캐니스터는 상온, 하이드로퀸 전구체의 캐니스터는 120 °C로 유지되었다.
- [0072] 분자층 증착법 수행 후, 100 W, 60 s 조건으로 산소 플라즈마 처리를 통해 OTS 패턴의 소수성을 제거하였다.
- [0073] 이 후 트리메틸알루미늄 투입 (1 s) - 질소 가스 퍼징 (30 s) - H₂O 투입 (1 s) - 질소 가스 퍼징 (30 s)을 한 사이클로 하는 원자층 증착법을 160 사이클 수행하여, 약 20 nm 두께의 Al₂O₃ 박막 및 Al-Zn-HQ 하이브리드 박막이 횡방향으로 교차 배열된 패턴 박막을 형성하였다.

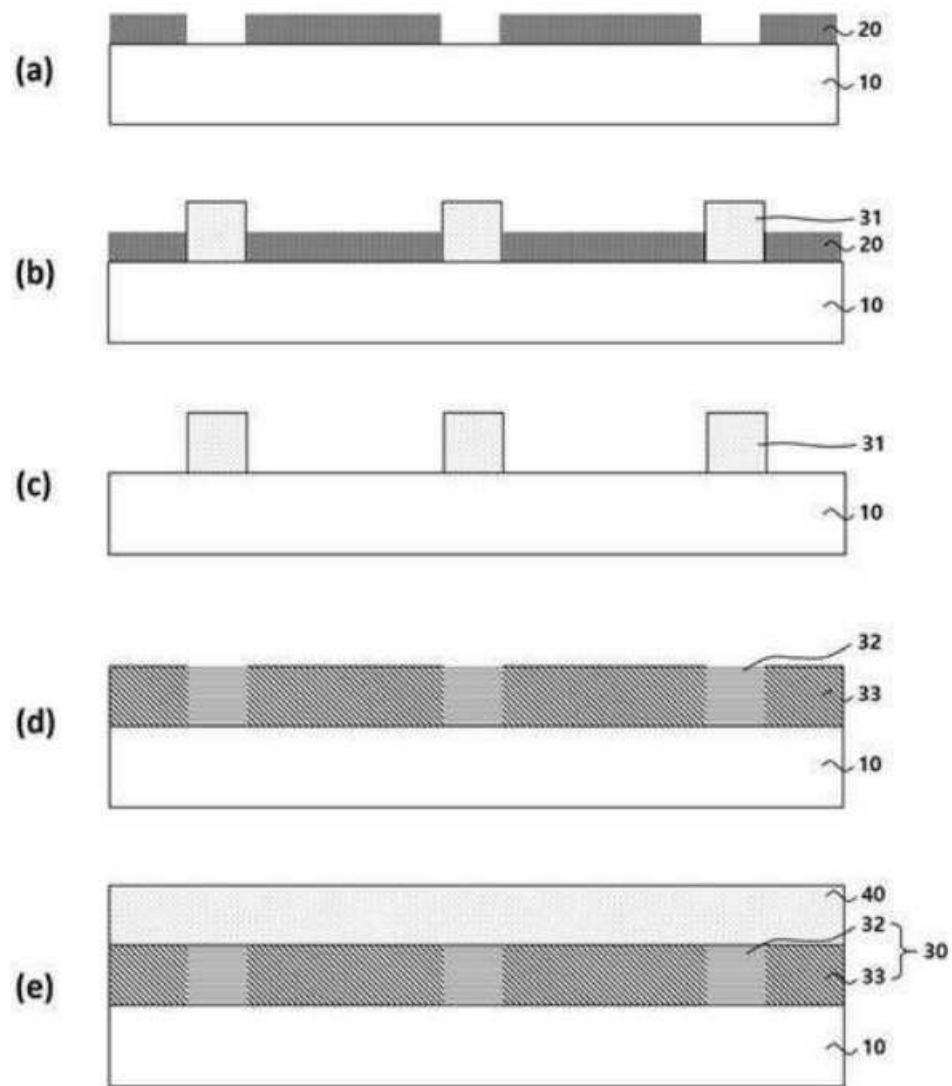
- [0074] 이 후 디에틸아연 투입 (1 s) - 질소 가스 퍼징 (30 s) - 하이드로퀸 투입 (10 s) - 질소 가스 퍼징 (60 s)를 한 사이클로 하는 분자층 증착법을 100 사이클 수행하여, 약 20 nm 두께의 Zn-HQ 박막을 형성하였으며, 상기 과정을 4회 반복 적용하여 총 두께 약 160 nm 의 브릭 앤 몰탈 구조 박막을 제작하였다.
- [0075] 한편, 본 명세서에 개시되어 있는 본 발명의 개념에 따른 실시예들에 대해서 특정한 구조적 또는 기능적 설명들은 단지 본 발명의 개념에 따른 실시예들을 설명하기 위한 목적으로 예시된 것으로서, 본 발명의 개념에 따른 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있으며 본 명세서에 설명된 실시예들에 한정되지 않는다.
- [0076] 또한, 본 발명의 개념에 따른 실시예들은 다양한 변경들을 가할 수 있고 여러 가지 형태들을 가질 수 있으므로 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명의 개념에 따른 실시예들을 특정한 개시형태들에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 변경, 균등물, 또는 대체물을 포함한다.
- [0077] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 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.
- [0078] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

부호의 설명

- [0079] 10: 기판 20: 자기조립 분자막
30: 패턴 박막 31: 유기 박막
32: 하이브리드 박막 33: 금속산화물 박막
40: 유기 박막

도면

도면1



도면2

