



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0086987
(43) 공개일자 2017년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) H01J 37/32 (2006.01)
H01L 21/205 (2006.01) H05H 1/46 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/02274 (2013.01)
H01J 37/321 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0006705
(22) 출원일자 2016년01월19일
심사청구일자 2016년01월19일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
김성수
경기도 성남시 분당구 판교역로 49, 901동 102호 (백현동, 백현마을 아파트)
김현기
서울특별시 강남구 논현로67길 45, 502호(역삼동) (뒷면에 계속)
(74) 대리인
김연권

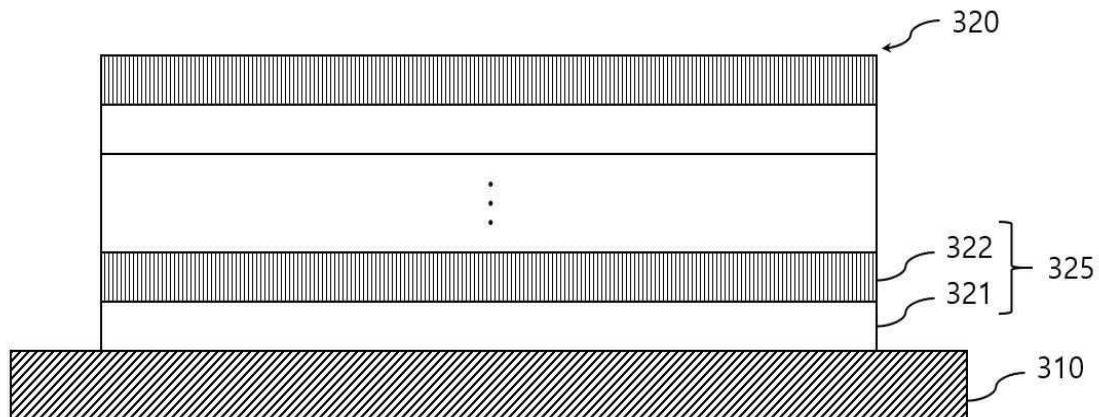
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 초박막 배리어 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 초박막 배리어 및 그 제조방법을 개시한다. 본 발명의 실시예에 따른 초박막 배리어는 2층의 박막이 교대로 적층된 구조의 무기 나노라미네이트막을 포함하고, 본 발명의 실시예에 따른 초박막 배리어의 제조방법은 저주파 플라즈마 원자층 증착장치의 챔버 내에 제1 소스 가스를 공급하여 상기 챔버 내에 탑재된 기판 상에 제1 흡착층을 형성하는 단계; 상기 챔버 내에 반응 가스를 공급하고 저주파 플라즈마를 인가하여 상기 제1 흡착층과 반응 가스를 반응시켜 제1 박막을 형성하는 단계; 상기 챔버 내에 제2 소스 가스를 공급하여 상기 제1 박막 상에 제2 흡착층을 형성하는 단계; 및 상기 챔버 내에 반응 가스를 공급하고 저주파 플라즈마를 인가하여 상기 제2 흡착층과 반응 가스를 반응시켜 제2 박막을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 제1 박막 및 상기 제2 박막은 무기 나노라미네이트막 구조를 이루는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01L 21/02315 (2013.01)

H01L 21/205 (2013.01)

H05H 1/46 (2013.01)

(72) 발명자

김해숙

경기도 수원시 권선구 세권로316번길 15, 344동
502호(권선동, 권선3단지 상록아파트)

라하나

경기도 부천시 오정구 고강로154번길 27, 10동 40
4호(고강동, 고강3차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 B0010622

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 지역혁신센터사업

연구과제명 그린에너지소재부품기술컨소시엄

기 여 율 1/2

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2015.03.01 ~ 2016.02.29이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10037859

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 WPM사업

연구과제명 Barrier 코팅 및 기능성 코팅 소재 개발

기 여 율 1/2

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2015.04.01 ~ 2016.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

저주파 플라즈마 원자층 증착장치의 챔버 내에 제1 소스 가스를 공급하여 상기 챔버 내에 탑재된 기판 상에 제1 흡착층을 형성하는 단계;

상기 챔버 내에 반응 가스를 공급하고 저주파 플라즈마를 인가하여 상기 제1 흡착층과 반응 가스를 반응시켜 제1 박막을 형성하는 단계;

상기 챔버 내에 제2 소스 가스를 공급하여 상기 제1 박막 상에 제2 흡착층을 형성하는 단계; 및

상기 챔버 내에 상기 반응 가스를 공급하고 저주파 플라즈마를 인가하여 상기 제2 흡착층과 반응 가스를 반응시켜 제2 박막을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 제1 박막 및 상기 제2 박막은 무기 나노라미네이트막 구조를 이루는 것을 특징으로 하는 초박막 배리어의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기판은 테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리아릴레이트, 폴리에테르설폰 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나인 초박막 배리어의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 반응 가스는 수증기(H_2O), 산소(O_2) 및 오존(O_3)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나인 초박막 배리어의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 저주파 플라즈마 인가를 위한 저주파 전원은 200Hz 내지 500Hz 범위인 것을 특징으로 초박막 배리어의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 소스 가스 및 상기 제2 소스 가스는 각각 알루미늄을 함유한 화합물 및 지르코늄을 함유한 화합물을 포함하는 소스 가스를 이용하여 제1 박막 및 제2 박막을 형성하는 것을 특징으로 초박막 배리어의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제1 박막 및 제2 박막은 알루미늄 옥사이드막 및 지르코늄 옥사이드막인 것을 특징으로 하는 초박막 배리어의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 박막을 형성하는 단계 및 상기 제2 박막을 형성하는 단계는 각각 주기(cycle)을 가지며, 상기 각각의 주기는 1회 내지 9회 수행하는 것을 특징으로 하는 초박막 배리어의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제1 박막을 형성하는 단계 및 상기 제2 박막을 형성하는 단계를 포함하는 무기 나노라미네이트막 형성 단계는 2번 내지 5번 반복(repetition)하는 것을 특징으로 하는 초박막 배리어의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 초박막 배리어는 두께가 1nm 내지 10nm 범위인 것을 특징으로 하는 초박막 배리어의 제조방법.

청구항 10

이종(異種)의 박막이 교대로 적층된 구조의 무기 나노라미네이트막을 포함하는 초박막 배리어.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 초박막 배리어의 두께는 1nm 내지 10nm 범위인 것을 특징으로 하는 초박막 배리어.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 무기 나노라미네이트막은 알루미늄 옥사이드막 및 지르코늄 옥사이드막이 교대로 적층된 구조인 것을 특징으로 하는 초박막 배리어.

청구항 13

제10항의 초박막 배리어가 증착된 플라스틱 기판을 포함하는 플렉서블 디스플레이.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 초박막 배리어 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 저주파 PEALD(PLASMA ENHANCED ATOMIC LAYER DEPOSITION) 장비를 이용한 플라스틱 기판용 초박막 배리어 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 플렉서블 디스플레이는 플라스틱 필름 상에 유기발광소자(OLED), 액정표시장치(LCD) 등의 소자를 제작하여 형성된다. 상기 플라스틱 필름은 수분 및 산소와 같은 기체 차단 특성이 좋지 못하여 필름을 통해 수분 및 산소가 내부로 침투되어 산화 등에 의해 소자의 수명을 단축시키는 문제를 발생시킬 수 있다. 그러므로 이를 방지하기 위해서는 우수한 수분 및 기체 차단 특성을 나타내는 층이 플라스틱 필름 상에 형성되어야 한다.
- [0004] 이에 따라 종래에는 화학기상증착(Chemical Vapor Deposition)(CVD) 공정 또는 물리기상증착(Physical vapor Deposition)(PVD) 공정 등을 적용하여 무기 박막을 형성하거나 코팅 방법에 의해 유기층을 도포하여 플라스틱 필름의 기체 차단 특성을 향상시키도록 하고 있다.
- [0005] 특히, 플라즈마 원자층 증착(PEALD) 방법에 의해 무기 박막을 플라스틱 필름 위에 증착할 경우 기체 투과도가 현저히 감소하는 특징이 있다. 종래의 PEALD 공정의 경우 대부분 고주파 전원을 사용하고 있으므로 높은 주파수로 인하여 공정의 불안정 하거나 기관의 손상 등의 문제가 발생할 수 있다.
- [0006] 한편, 한국공개특허공보 제10-2011-0074052호는 무기 박막을 형성하는 방법에 있어 저주파 PEALD 공정을 사용하고 있으나, 이것은 박막의 형성 과정이 치밀하여 충분한 수분 및 기체 차단 특성을 보이기 위한 박막의 두께까지 증착시키는 데에는 다소 많은 시간이 필요하게 된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2011-0074052호(2011. 06. 30, 저주파 PEALD 장비를 이용한 플라스틱 기관용 배리어 필름 제조방법)
- (특허문헌 0002) 한국공개특허공보 제10-2013-0075122호(2013. 07. 05, 자기 조립막과 무기 나노라미네이트막을 이용한 수분 투과 방지막 및 그 제조 방법)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 실시예는 저주파 플라즈마 원자층 증착 장비를 이용하여 두께가 최소화되고, 공정 시간이 단축되며, 수분 및 기체 차단 특성이 향상된 초박막 배리어 및 그 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 실시예에 따른 초박막 배리어의 제조방법은 저주파 플라즈마 원자층 증착장치의 챔버 내에 제1 소스 가스를 공급하여 상기 챔버 내에 탑재된 기관 상에 제1 흡착층을 형성하는 단계; 상기 챔버 내에 반응 가스를 공급하고 저주파 플라즈마를 인가하여 상기 제1 흡착층과 반응 가스를 반응시켜 제1 박막을 형성하는 단계; 상기 챔버 내에 제2 소스 가스를 공급하여 상기 제1 박막 상에 제2 흡착층을 형성하는 단계; 및 상기 챔버 내에 상기 반응 가스를 공급하고 저주파 플라즈마를 인가하여 상기 제2 흡착층과 반응 가스를 반응시켜 제2 박막을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 제1 박막 및 상기 제2 박막은 무기 나노라미네이트막 구조를 이루는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 상기 기관은 테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리아릴레이트, 폴리에테르설폰 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0013] 상기 반응 가스는 수증기(H₂O), 산소(O₂) 및 오존(O₃)으로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

- [0014] 상기 저주파 플라즈마 인가를 위한 저주파 전원은 200Hz 내지 500Hz 범위일 수 있다.
- [0015] 상기 제1 소스 가스 및 상기 제2 소스 가스는 각각 알루미늄을 함유한 화합물 및 지르코늄을 함유한 화합물을 포함하는 소스 가스를 이용하여 제1 박막 및 제2 박막을 형성할 수 있다.
- [0016] 상기 제1 박막 및 제2 박막은 알루미늄 옥사이드막 및 지르코늄 옥사이드막일 수 있다.
- [0017] 상기 제1 박막을 형성하는 단계 및 상기 제2 박막을 형성하는 단계는 각각 주기(cycle)을 가지며, 상기 각각의 주기는 1회 내지 9회 수행할 수 있다.
- [0018] 상기 제1 박막을 형성하는 단계 및 상기 제2 박막을 형성하는 단계를 포함하는 무기 나노라미네이트막 형성 단계는 2번 내지 5번 반복(repetition)할 수 있다.
- [0019] 상기 초박막 배리어는 두께가 1nm 내지 10nm 범위일 수 있으며, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 초박막 배리어는 이종(다른 종류, 異種)의 박막이 교대로 적층된 구조의 무기 나노라미네이트막을 포함한다.
- [0020] 또한, 상기 무기 나노라미네이트막은 알루미늄 옥사이드막 및 지르코늄 옥사이드막이 교대로 적층된 구조일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 플렉서블 디스플레이는 본 발명의 일 실시예에 따른 초박막 배리어가 증착된 플라스틱 기판을 포함한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 실시예에 따르면 저주파 플라즈마 원자층 증착 장비를 이용하여 기판 상에 초박막 배리어를 형성함으로써, 수분 및 기체 차단 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0024] 또한, 저주파 플라즈마 원자층 증착 장비를 이용하여 배리어막의 두께를 최소화함으로써, 공정 시간을 단축시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 저주파 플라즈마 원자층 증착장치를 나타내는 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 초박막 배리어 제조방법의 순서도이다.
- 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 초박막 배리어를 나타내는 개략도이다.
- 도 4는 본 발명의 일 측에 따른 초박막 배리어의 적층된 무기 나노라미네이트막을 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 본 명세서에서 사용되는 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0029] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0030] 또한, '또는' 이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0031] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.

다.

- [0032] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0034] 이하에서는 도 1 및 도 2를 참조하여, 본 발명의 실시예에 따른 초박막 배리어의 제조방법을 설명하기로 한다.
- [0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 저주파 플라즈마 원자층 증착장치를 나타내는 개략도이다.
- [0037] 저주파 플라즈마 원자층 증착장치는 도 1에 도시된 바와 같이, 반응기는 지름 50mm 내지 300mm 크기의 실린더 형태이며, 기판은 정사각형 형태로 최대 크기 150×150mm까지 장착될 수 있도록 구성되어 있다.
- [0039] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 초박막 배리어 제조방법의 순서도이다.
- [0040] 본 발명의 실시예에 따른 초박막 배리어의 제조방법은 저주파 플라즈마 원자층 증착장치의 챔버 내에 제1 소스 가스를 공급하여 상기 챔버 내에 탑재된 기판 상에 제1 흡착층을 형성하는 단계(S211); 상기 챔버 내에 반응 가스를 공급하고 저주파 플라즈마를 인가하여 상기 제1 흡착층과 반응 가스를 반응시켜 제1 박막을 형성하는 단계(S213); 상기 챔버 내에 제2 소스 가스를 공급하여 상기 제1 박막 상에 제2 흡착층을 형성하는 단계(S221); 및 상기 챔버 내에 상기 반응 가스를 공급하고 저주파 플라즈마를 인가하여 상기 제2 흡착층과 반응 가스를 반응시켜 제2 박막을 형성하는 단계(S223)를 포함하고, 상기 제1 박막 및 상기 제2 박막은 무기 나노라미네이트 구조를 이루는 것을 특징으로 한다.
- [0041] 본 발명의 실시예에 따른 초박막 배리어의 제조방법은 저주파 플라즈마를 이용한 원자층 증착방법에 따르고, 제1 소스 가스 및 제2 소스 가스와 같이 서로 다른 2종의 소스 가스를 이용하여, 서로 다른 종류(이종)의 박막이 적층된 무기 나노라미네이트막을 형성할 수 있다. 또한 상기 무기 나노라미네이트막 형성 단계를 반복함으로써 10nm 이하 급의 서로 다른 종류(이종)의 박막이 교대로 적층된 초박막 배리어를 형성할 수 있다.
- [0043] 이하, 본 발명의 실시예에 따른 초박막 배리어 제조방법의 각 단계에 대하여 도 2를 참조하여 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0045] 본 발명의 실시예에 따른 초박막 배리어의 제조방법은, 단계 S210(단계 S211) 전에, 저주파 플라즈마 원자층 증착장치의 챔버 내에 기판을 탑재하는 단계(미도시)를 더 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 기판은 테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리아릴레이트, 폴리에테르설폰 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택하여 사용할 수 있다.
- [0047] 상기 물질들은 유연한 특성이 있는 플라스틱 물질들로서, 플렉서블 디스플레이에 사용될 수 있다. 일례로, 본 발명의 실시예에 따른 초박막 배리어를 상기 기판에 증착함으로써, 수분 및 산소와 같은 기체를 차단하는 특성이 우수한 플렉서블 디스플레이를 구현할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 실시예에 따른 초박막 배리어 제조방법의 단계 S210은 단계 S211 및 단계 S213을 포함한다.
- [0049] 단계 S211에서는, 저주파 플라즈마 원자층 증착장치의 챔버 내에 제1 소스 가스를 공급하여 상기 챔버 내에 탑재된 기판 상에 제1 흡착층을 형성한다.
- [0050] 단계 S211에서, 제1 소스 가스는 제1 전구체를 포함하는 제1 원료 가스를 의미하며, 제1 소스 가스는 알루미늄을 함유한 화합물 또는 지르코늄을 함유한 화합물을 포함할 수 있다. 알루미늄을 함유한 화합물은 알루미늄을 함유한 무기 화합물 또는 알루미늄을 함유한 유기 화합물일 수 있고, 지르코늄을 함유한 화합물은 지르코늄을 함유한 무기 화합물 또는 지르코늄을 함유한 유기 화합물일 수 있다.
- [0051] 예를 들어, 알루미늄을 함유한 화합물로는 TMA(Trimethyl aluminum, 트리메틸 알루미늄) Aluminum chloride($AlCl_3$, 알루미늄 클로라이드), Aluminum ethoxide($Al(OC_2H_5)_3$, 알루미늄 에톡사이드) 또는 Aluminum

propoxide($\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$, 알루미늄 프로폭사이드) 등을 사용할 수 있고, 지르코늄을 함유한 화합물로는 Tetrakis(ethylmethylamino)zirconium(TEMAZ), Tetrakis(dimethylamino)zirconium, Tetrakis(ethylamino)zirconium, Tetrakis(diethylamino)Zirconium 또는 Zirconium tetra-tert-butoxide(ZTB) 등을 사용할 수 있다.

- [0052] 단계 S211에서, 챔버 내에 공급된 제1 소스 가스의 제1 전구체는 기판 상에 물리적으로 흡착되어 제1 흡착층을 형성한다.
- [0053] 단계 S211 및 단계 S213 사이에는 상기 제1 소스 가스의 공급을 중단하고 챔버 내에 잔류하는 상기 제1 소스 가스를 퍼지(purge)하는 단계(S212, 미도시)를 더 포함할 수 있다. 챔버를 퍼지하는 방법은 퍼지 가스를 공급하는 방법 또는 펌프다운을 수행하는 방법, 어느 것이든 무관하다.
- [0054] 챔버 내에 비활성 기체를 주입하여 기판에 흡착되지 않은 전구체를 제거하는 경우, 비활성 기체로서 예를 들어, 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 크세논, 라돈 등이 사용될 수 있다.
- [0055] 단계 S213에서는, 상기 챔버 내에 반응 가스를 공급하고 저주파 플라즈마를 인가하여 상기 제1 흡착층과 반응 가스를 반응시켜 제1 박막을 형성한다.
- [0056] 단계 S213에서, 반응 가스는 수증기(H_2O), 산소(O_2) 및 오존(O_3)으로 이루어진 그룹으로부터 선택하여 사용할 수 있다. 상기 물질들은 산소원으로서 제1 흡착층과 반응하여 산화물인 제1 박막을 형성할 수 있다.
- [0057] 단계 S213에서는, 상기 반응 가스의 공급과 함께 저주파 플라즈마를 인가한다. 저주파 전원을 사용할 경우, 고주파로 인한 공정의 불안정성 및 기판의 손상 등의 문제를 개선할 수 있다. 상기 상기 저주파 플라즈마 인가를 위한 저주파 전원은 200Hz 내지 500Hz 범위일 수 있고, 바람직하게는 300Hz 내지 400Hz 범위일 수 있으며, 보다 바람직하게는 350Hz이다.
- [0058] 단계 S213에서는, 저주파 플라즈마의 인가에 의해 챔버 내에 공급된 반응 가스가 플라즈마화 된다. 일례로, 반응 가스로서 산소 가스(O_2)를 공급했을 때, 저주파 플라즈마에 의해 산소 기반 플라즈마가 형성되고, 산소 기반 플라즈마와 단계 S211에서 형성된 제1 흡착층이 반응하여 제1 박막이 형성된다.
- [0059] 예를 들어, 산소 기반 플라즈마는 알루미늄을 포함하는 제1 흡착층과 반응하여 알루미늄 옥사이드막을 형성할 수 있고, 제1 흡착층이 지르코늄을 포함하고 있다면, 상기 산소 기반 플라즈마는 지르코늄을 포함하는 제1 흡착층과 반응하여 지르코늄 옥사이드막을 형성할 수 있다.
- [0060] 단계 S213 후에는, 상기 반응 가스의 공급 및 저주파 플라즈마의 인가를 중단하고 챔버 내에 잔류하는 상기 반응 가스를 퍼지하는 단계(S214, 미도시)를 더 포함할 수 있다. 챔버를 퍼지하는 방법은 단계 S212와 마찬가지로, 퍼지 가스를 공급하는 방법 또는 펌프다운을 수행하는 방법, 어느 것이든 무관하다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 초박막 배리어 제조방법의 단계 S210에 의해 제1 박막을 형성할 수 있다.
- [0062] 이하, 본 명세서에서 사용되는 용어 "주기(cycle)"는 단계 S211 및 단계 S213이 이루어지는 것을 의미하며, 또한, 단계 S210은 단계 S211 및 단계 S213를 포함하므로, 단계 S210이 이루어지는 것을 의미한다. 일례로, 단계 S210은 주기가 2회 반복된다는 것은 단계 S210이 반복하여 2회 이루어지는 것을 의미한다.
- [0063] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 단계 S211 및 단계 S213를 포함하는 단계 S210은, 주기(cycle)를 가질 수 있고, 상기 주기를 반복 수행하여 다층의 제1 박막을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 주기는 1회 내지 9회로 반복할 수 있고, 바람직하게는 5회 반복 수행할 수 있다.
- [0064] 후술할 단계 S220은 단계 S210과 비교시, 제1 소스 가스가 아닌 제1 소스 가스와 상이한 제2 소스 가스를 공급함으로써 제2 박막을 형성하는 단계로, 단계 S210과 소스 가스의 물질이 상이한 것 외에는 동일한 방법을 가진다. 다시 말해, 제2 소스 가스는 제1 소스 가스와 다른 물질로 이루어져, 제2 소스 가스에 의해 형성되는 제2 박막은 제1 박막과 서로 종류가 다르다.
- [0065] 본 발명의 실시예에 따른 초박막 배리어 제조방법의 단계 S220은 단계 S221 및 단계 S223을 포함한다.
- [0066] 단계 S221에서는, 상기 챔버 내에 제2 소스 가스를 공급하여 상기 제1 박막 상에 제2 흡착층을 형성한다.
- [0067] 단계 S221에서, 제2 소스 가스는 제2 전구체를 포함하는 제2 원료 가스를 의미하며, 제2 소스 가스는 알루미늄을 함유한 화합물 또는 지르코늄을 함유한 화합물을 포함할 수 있다. 알루미늄을 함유한 화합물은 알루미늄을

함유한 무기 화합물 또는 알루미늄을 함유한 유기 화합물일 수 있고, 지르코늄을 함유한 화합물은 지르코늄을 함유한 무기 화합물 또는 지르코늄을 함유한 유기 화합물일 수 있다.

[0068] 예를 들어, 알루미늄을 함유한 화합물로는 TMA(Trimethyl aluminum, 트리메틸 알루미늄) Aluminum chloride(AlCl_3 , 알루미늄 클로라이드), Aluminum ethoxide($\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, 알루미늄 에톡사이드) 또는 Aluminum propoxide($\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$, 알루미늄 프로폭사이드) 등을 사용할 수 있고, 지르코늄을 함유한 화합물로는 Tetrakis(ethylmethylamino)zirconium(TEMAZ), Tetrakis(dimethylamino)zirconium, Tetrakis(ethylamino)zirconium, Tetrakis(diethylamino)Zirconium 또는 Zirconium tetra-tert-butoxide(ZTB) 등을 사용할 수 있다.

[0069] 여기서, 제2 소스 가스는 제1 소스 가스와 상이하다. 예를 들어 제1 소스 가스가 알루미늄을 함유한 화합물이라면 제2 소스 가스는 지르코늄을 함유한 화합물이고, 이와 반대로, 제1 소스 가스가 지르코늄을 함유한 화합물이라면 제2 소스 가스는 알루미늄을 함유한 화합물일 것이다.

[0070] 단계 S221에서, 챔버 내에 공급된 제2 소스 가스의 제2 전구체는 제1 박막 상에 물리적으로 흡착되어 제2 흡착층을 형성한다.

[0071] 단계 S221 및 단계 S223 사이에는 상기 제2 소스 가스의 공급을 중단하고 챔버 내에 잔류하는 상기 제2 소스 가스를 퍼지(purge)하는 단계(S222, 미도시)를 더 포함할 수 있다. 챔버를 퍼지하는 방법은 퍼지 가스를 공급하는 방법 또는 펌프다운을 수행하는 방법, 어느 것이든 무관하다.

[0072] 챔버 내에 비활성 기체를 주입하여 기관에 흡착되지 않은 전구체를 제거하는 경우, 비활성 기체로서 예를 들어, 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 크세논, 라돈 등이 사용될 수 있다.

[0073] 단계 S223에서는, 상기 챔버 내에 반응 가스를 공급하고 저주파 플라즈마를 인가하여 상기 제2 흡착층과 반응 가스를 반응시켜 제2 박막을 형성한다.

[0074] 단계 S223에서, 반응 가스는 수증기(H_2O), 산소(O_2) 및 오존(O_3)으로 이루어진 그룹으로부터 선택하여 사용할 수 있다. 상기 물질들은 산소원으로서 제2 흡착층과 반응하여 산화물인 제2 박막을 형성할 수 있다.

[0075] 단계 S223에서는, 상기 반응 가스의 공급과 함께 저주파 플라즈마를 인가한다. 저주파 전원을 사용할 경우, 고 주파로 인한 공정의 불안정성 및 기관의 손상 등의 문제를 개선할 수 있다. 상기 상기 저주파 플라즈마 인가를 위한 저주파 전원은 200Hz 내지 500Hz 범위일 수 있고, 바람직하게는 300Hz 내지 400Hz 범위일 수 있으며, 보다 바람직하게는 350Hz이다.

[0076] 단계 S223에서는, 저주파 플라즈마의 인가에 의해 챔버 내에 공급된 반응 가스가 플라즈마화 된다. 일례로, 반응 가스로서 산소 가스(O_2)를 공급했을 때, 저주파 플라즈마에 의해 산소 기반 플라즈마가 형성되고, 산소 기반 플라즈마와 단계 S221에서 형성된 제2 흡착층이 반응하여 제2 박막이 형성된다.

[0077] 예를 들어, 산소 기반 플라즈마는 알루미늄을 포함하는 제2 흡착층과 반응하여 알루미늄 옥사이드막을 형성할 수 있고, 제2 흡착층이 지르코늄을 포함하고 있다면, 상기 산소 기반 플라즈마는 지르코늄을 포함하는 제2 흡착층과 반응하여 지르코늄 옥사이드막을 형성할 수 있다.

[0078] 단계 S223 후에는, 상기 반응 가스의 공급 및 저주파 플라즈마의 인가를 중단하고 챔버 내에 잔류하는 상기 반응 가스를 퍼지하는 단계(S224, 미도시)를 더 포함할 수 있다. 챔버를 퍼지하는 방법은 단계 S212와 마찬가지로, 퍼지 가스를 공급하는 방법 또는 펌프다운을 수행하는 방법, 어느 것이든 무관하다.

[0079] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 초박막 배리어 제조방법의 단계 S220에 의해 제2 박막을 형성할 수 있다.

[0080] 이하, 본 명세서에서 사용되는 용어 "주기(cycle)"는 전술한 바와 마찬가지로, 단계 S221 및 단계 S223이 이루어지는 것을 의미하며, 또한, 단계 S220은 단계 S221 및 단계 S223를 포함하므로, 단계 S220이 이루어지는 것을 의미한다. 일례로, 단계 S220은 주기가 2회 반복된다는 것은 단계 S220이 반복하여 2회 이루어지는 것을 의미한다.

[0081] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 단계 S221 및 단계 S223를 포함하는 단계 S220은, 반복 주기(cycle)를 가질 수 있고, 상기 주기를 반복 수행하여 다층의 제2 박막을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 주기는 1회 내지 9회로 반복할 수 있고, 바람직하게는 5회 반복 수행할 수 있다.

- [0082] 본 발명의 일 실시예에 따른 초박막 배리어의 제조방법은 단계 S210 및 단계 S220을 포함하고, 단계 S210 및 단계 S220에 의해 형성된 제1 박막 및 제2 박막은 박막은 무기 나노라미네이트막 구조를 이룬다.
- [0083] 이하, 본 명세서에서 사용되는 용어 "반복(repetition)"은 단계 S210 및 단계 S220이 이루어지는 것을 의미한다. 일례로, 단계 S210 및 단계 S220이 2회 반복(repetition)된다는 것은 단계 S210 및 단계 S220가 반복하여 2회 이루어지는 것을 의미한다.
- [0084] 본 발명의 일 실시예에 따르면 단계 S210 및 단계 S220를 반복(repetition) 수행하여 무기 나노라미네이트막이 적층된 초박막 배리어를 형성할 수 있다. 단계 S210 및 단계 S220는 예를 들어, 2번 내지 5번 반복하여 수행할 수 있고, 상기 반복 회수에 따라 초박막 배리어의 두께가 결정된다. 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 초박막 배리어의 두께는 1nm 내지 10nm 범위일 수 있다.
- [0085] 일례로, 본 발명의 일 실시예에 따른 초박막 배리어의 제조방법에서, 단계 S210의 주기를 5회 반복하고 단계 S220의 주기를 5회 반복하여, 5층의 알루미늄 옥사이드막 상에 5층의 지르코늄 옥사이드막이 적층된 무기 나노라미네이트 막이 형성될 수 있고, 단계 S210 및 단계 S220를 3번 반복(repetition) 수행하여 5층의 알루미늄 옥사이드막 상에 5층의 지르코늄 옥사이드막이 적층된 상기 무기 나노라미네이트 막이 3층 적층된 초박막 배리어를 형성할 수 있다. 이는 단지 예시일 뿐, 상기 주기(cycle) 및 반복(repetition)의 회수는 필요에 따라 선택적일 수 있다.
- [0086] 본 발명의 일 실시예에 따른 초박막 배리어의 제조방법에 따르면, 유연할 수 있는 기판 상에 수분 및 기체 차단 특성을 부여하기 위한 무기 박막 배리어를 형성하는 경우, 10nm 이하 수준의 두께가 최소화된 초박막 배리어를 형성할 수 있다. 보다 상세하게는 본 발명의 일 실시예에 따른 초박막 배리어의 제조방법은 원자층 증착 방법을 이용하기 때문에, 기본적으로 화학기상증착 방법이나 스퍼터링 방법에 비해 보다 얇은 막을 형성할 수 있고, 증착 공정 수 조절이 가능하므로 증착 공정 수를 적게 하여, 배리어막의 두께를 감소시킬 수 있으며, 공정 시간을 단축시킬 수 있다.
- [0087] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 초박막 배리어는 이중의 제1 박막 및 제2 박막이 교대로 적층되어 있는 나노라미네이트막 구조를 가져, 단일 물질로 이루어진 박막의 적층 구조에서 발생할 수 있는 결함 구조를 제어함으로써, 수분 및 기체 차단 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0089] 이하에서는 도 3 및 도 4를 참조하여, 본 발명의 다른 실시예에 따른 초박막 배리어를 설명하기로 한다.
- [0091] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 초박막 배리어를 나타내는 개략도이다.
- [0092] 도 3을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 초박막 배리어(320)는 서로 다른 종류(이종)의 박막이 교대로 적층된 구조의 무기 나노라미네이트막(325)을 포함한다.
- [0093] 보다 상세하게는, 무기 나노라미네이트막(325)은 제1 박막(321) 및 제2 박막(322)이 적층된 구조를 가지고, 초박막 배리어(320)는 다수의 무기 나노라미네이트막(325)이 적층된 구조를 가진다. 나노라미네이트막(325)은 예를 들어, 2층 내지 5층으로 적층될 수 있다.
- [0094] 초박막 배리어(320)는 두께가 1nm 내지 10nm 범위일 수 있다. 즉, 초박막 배리어(320)는 10nm 이하 수준의 매우 얇은 배리어막이라고 할 수 있다.
- [0095] 적층된 무기 나노라미네이트막(325)은 제1 박막(321) 및 제2 박막(322)이 교대로 적층된 구조를 가진다. 일례로, 적층된 무기 나노라미네이트막(325)은 알루미늄 옥사이드막 및 지르코늄 옥사이드막이 교대로 적층된 구조를 가질 수 있다.
- [0096] 예를 들어, 제1 박막(321)이 알루미늄 옥사이드막이면 제2 박막(322)은 지르코늄 옥사이드막일 수 있고, 반면, 제1 박막(321)이 지르코늄 옥사이드막이면 제2 박막(322)은 알루미늄 옥사이드막일 수 있다.
- [0097] 또한, 제1 박막(321)은 및 제2 박막(322)은 각각 다층 구조로 형성될 수 있다. 예를 들어, 제1 박막(321)은 및 제2 박막(322)은 각각 1층 내지 9층으로 형성될 수 있다. 이에 대하여 하기 도4를 참조하여 보다 자세히 설명하기로 한다.

- [0099] 도 4는 본 발명의 일 측에 따른 초박막 배리어의 적층된 무기 나노라미네이트막을 나타내는 개략도이다.
- [0100] 도 4를 참조하면, 제1 박막(321)은 부호 3211 내지 부호 3215로 표시된 다층의 제1 박막으로 구성될 수 있고, 제2 박막(322)은 부호 3221 내지 부호 3225로 다층의 제2 박막으로 구성될 수 있다. 도 4에서는 제1 박막(321) 및 제2 박막(325)이 각각 5층으로 구성된 구조를 도시하고 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0101] 예를 들어, 제1 박막이 7층으로 구성되고, 상기 7층의 제1 박막 상에 제2 박막이 3층으로 적층될 수 있다. 상기 제1 박막 및 상기 제2 박막은 제1 무기 나노라미네이트막을 형성할 수 있고, 상기 제1 무기 나노라미네이트막 상에 상기 제1 무기 나노라미네이트와 동일하거나 상이하게 구성된 제2 무기 나노라미네이트막 및 제3 무기 나노라미네이트막이 적층되어 3층으로 적층된 무기 나노라미네이트막을 포함하는 초박막 배리어가 형성될 수 있다.
- [0102] 초박막 배리어(320)는 기판(310)에 증착되어 수분 및 산소와 같은 기체를 차단할 수 있는 배리어막으로 사용될 수 있다.
- [0103] 기판(310)은 테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리아릴레이트, 폴리에테르설폰 및 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.
- [0104] 상기 물질들은 유연한 특성이 있는 플라스틱 물질들로서, 플렉서블 디스플레이에 사용될 수 있다. 일례로, 유연한 특성이 있는 폴리에틸렌나프탈레이트로 이루어진 기판(310) 상에 초박막 배리어(320)를 증착함으로써, 수분 및 기체를 차단하는 특성이 우수한 플렉서블 디스플레이를 구현할 수 있다.
- [0105] 초박막 배리어(320)는 10nm 이하 수준의 두께가 최소화된 배리어이다. 초박막 배리어(320)는 이종의 제1 박막(321) 및 제2 박막(322)이 교대로 적층되어 있는 나노라미네이트막(325) 구조를 가져, 단일 물질로 이루어진 박막의 적층 구조에서 발생할 수 있는 결함 구조를 제어할 수 있어, 수분 및 기체 차단 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0107] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0109] 실시예: 저주파 플라즈마 원자층 증착을 통한 초박막 배리어(Al_2O_3/ZrO_2) 형성
- [0110] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 저주파 플라즈마 원자층 증착장치를 나타내는 개략도이다.
- [0111] 알루미늄 옥사이드(Al_2O_3) 및 지르코늄 옥사이드(ZrO_2)의 적층 구조를 포함하는 무기 나노라미네이트(nanolaminate)막을 형성하기 위하여, 도 1에 도시된 저주파 플라즈마 원자층 증착장치를 이용하였다.
- [0112] 저주파 플라즈마 원자층 증착장치 내의 챔버는 지름 200mm 크기의 실린더 형태이며, 기판은 정사각형 형태로 최대크기 150×150mm까지 장착될 수 있도록 구성되어 있다. 챔버 내부 벽의 온도는 50℃로 유지한 상태로 공정을 진행하였고, 기판의 온도는 50℃에서 180℃까지 조절하여 공정을 진행하였다.
- [0113] 기판은 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 기판을 사용하였고, 증착하기 전에 이소프로필알코올(IPA)을 이용하여 30분 간 초음파 세정을 하였으며, 100℃ 오븐에서 건조한 후에 사용하였다. 또한 증착을 위한 다른 전처리는 진행하지 않았다.
- [0114] 기판 상에 알루미늄 옥사이드(Al_2O_3) 및 지르코늄 옥사이드(ZrO_2)의 적층 구조를 포함하는 무기 나노라미네이트(nanolaminate)막을 형성하기 위한 소스 물질로서 각각 TMA(trimethylaluminum, 트리메틸알루미늄) 및 TEMAZ(tetrakis(ethylmethylamino)zirconium)를 전구체(precursor)로 사용하였다.
- [0115] 플라즈마 반응을 위한 반응가스로는 산소를 사용하여 산소 플라즈마(Oxygen plasma)를 반응수증기(reactant)로 사용하였다. 챔버 내 압력 유지와 소스 및 반응가스의 퍼지를 위해 아르곤을 일정한 양으로 챔버 안으로 계속 유입하였다. 또한, 플라즈마는 350Hz의 저주파 전원을 사용하였다.
- [0116] 알루미늄 옥사이드(Al_2O_3)막 형성을 위한 하나의 주기(1 cycle)는 TMA 공급(TMA feeding), 아르곤 가스 퍼지(purge with Ar), 산소 가스 공급과 플라즈마 인가(Oxygen feeding & plasma exposure) 및 아르곤 가스 퍼지(purge with Ar)이며, 지르코늄 옥사이드(ZrO_2)막 형성을 위한 하나의 주기(1 cycle)는 TEMAZ 공급, 아르곤 가

스 퍼지, 산소 가스 공급과 플라즈마 인가 및 아르곤 가스 퍼지로써, 전형적인 원자층 증착(ALD) 방법으로 진행하였다.

[0117] TMA 공급 시간, 퍼지 시간 및 산소 가스 공급 시간은 각각 1초, 10초 및 6 초로 설정하였으며, 산소 공급 시간 6초 중에서 챔버 진공(chamber vacuum) 안정화를 3초간 진행을 한 후에 3초 동안 플라즈마를 방전시켜 알루미늄 옥사이드(Al_2O_3)막 및 지르코늄 옥사이드(ZrO_2)막 형성을 유도하였다.

[0118] 증착되는 모든 층의 두께는 10nm로 일정하게 유지하기 위해 총 50 cycle을 증착 진행하였으며, 각각의 cycle 횟수는 하기 표 1에서와 같이 진행하였다.

[0119] 하기 표에서 A(x)/Z(y)는 알루미늄 옥사이드 증착 공정 주기를 x회 수행한 후, 지르코늄 옥사이드 증착 공정 주기를 y회 수행한 것을 의미하며, 반복(repetition)은 상기 A(x)/Z(y)를 z번 수행한 것을 의미한다.

표 1

		Al_2O_3 주기(cycle) 수	ZrO_2 주기(cycle) 수	반복 (repetition)
실시예 1	A(9)/Z(1)	9	1	5
실시예 2	A(8)/Z(2)	8	2	5
실시예 3	A(7)/Z(3)	7	3	5
실시예 4	A(6)/Z(4)	6	4	5
실시예 5	A(5)/Z(5)	5	5	5

[0123] 비교예: 50nm 두께의 배리어($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$)막 형성 및 10nm 두께의 단일 물질 배리어막 형성

[0124] 비교예 1의 경우, 실시예의 초박막 배리어와 비교시 두께가 5배 수준으로 증가된 50nm 두께의 배리어막을 형성하였다. Cycle 횟수를 증가시킨 것 이외에는 실시예와 동일한 방법으로 배리어막을 형성하였다.

[0125] 또한, 비교예 2 및 3의 경우, 각각 Al_2O_3 및 ZrO_2 의 단일 물질을 이용하여 10nm 두께의 박막 배리어를 형성하였다.

[0126] 비교예 1 내지 3의 cycle 및 repetition 횟수는 하기 표 2에서와 같이 진행하였다.

표 2

		Al_2O_3 주기(cycle) 수	ZrO_2 주기(cycle) 수	반복 (repetition)
비교예 1	A(200)/Z(50)	200	50	1
비교예 2	A(10)	10	0	5
비교예 3	Z(10)	0	10	5

[0130] 실험예: 특성 평가

[0131] 비교예 1에 비하여 두께를 1/5 수준으로 줄이고, 비교예 2 및 3과 비교시 Al_2O_3 및 ZrO_2 이 교대로 적층된 구조인 10nm 수준의 초박막의 배리어를 형성한 후, 그 특성을 평가하여 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

		두께(nm)	RMS(nm)	투과율(%)	헤이즈(haze)	WVTR (g/m ² day)
실시예 1	A(9)/Z(1)	10	1.62	87.81	1.13	< 0.005
실시예 2	A(8)/Z(2)	10	1.69	87.75	2.13	< 0.005
실시예 3	A(7)/Z(3)	10	1.64	87.78	1.89	< 0.005
실시예 4	A(6)/Z(4)	10	1.68	88.05	1.62	< 0.005
실시예 5	A(5)/Z(5)	10	1.80	87.68	1.04	< 0.005
비교예 1	A(200)/Z(50)	50	1.64	87.51	1.29	< 0.005
비교예 2	A(10)	10	1.11	87.12	1.31	0.15
비교예 3	Z(10)	10	1.66	87.60	1.95	0.3

[0135] 실시예 1 내지 5의 특성 값을 살펴보면, 비교예 1과 비교시, 표면 거칠기(RMS(Root mean square)) 및 광학적 물성(투과율, 헤이즈) 값의 수준이 유사함을 확인할 수 있었고, 수분투과도 특성인 WVTR(Water Vapor Transmission Rate Test System, 투습도 시험기)을 평가한 결과, 5×10^{-3} (g/m² day) 이하 수준으로 우수한 배리어 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 따라서 본 발명의 일 측에 따른 초박막 배리어는 비교예 1에 비해 두께를 1/5 수준으로 줄여도, 우수한 배리어 특성을 나타냄을 알 수 있다.

[0136] 또한, 비교예 2 및 3과 비교시, 표면 거칠기 및 광학적 물성(투과율, 헤이즈) 값의 수준은 비슷하나, 수분투과도 특성인 WVTR의 평가 값은 비교예 2 및 3에 비해 우수한 배리어 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0138] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0139] 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

부호의 설명

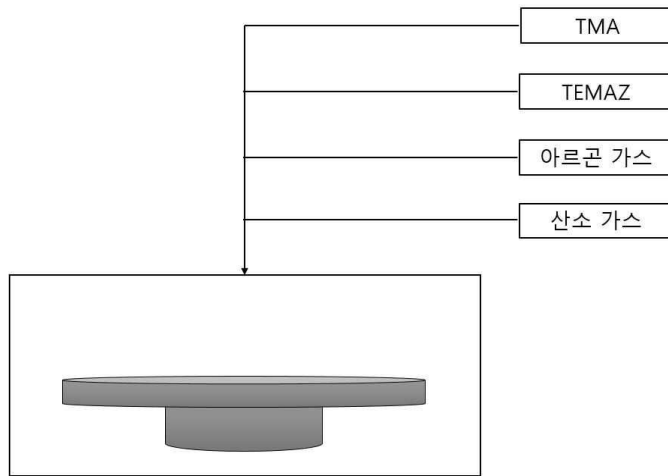
[0141] 310: 기관 320: 초박막 배리어

321, 3211~3215: 제1 박막 322, 3221~3225: 제2 박막

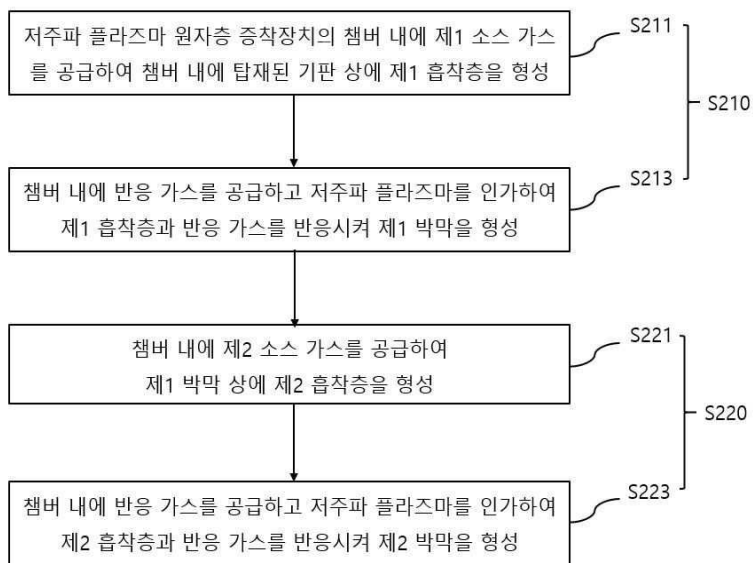
325: 무기 나노라미네이트막

도면

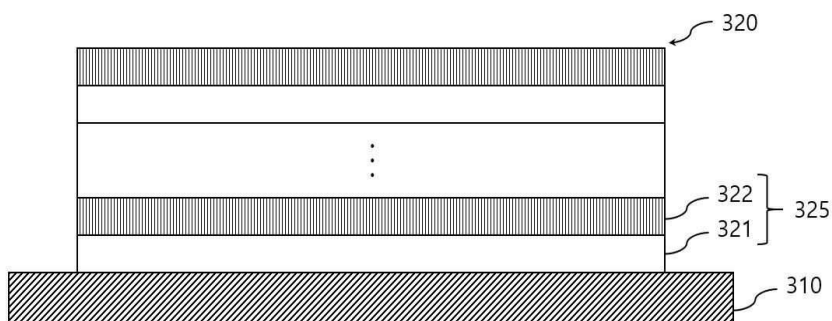
도면1



도면2



도면3



도면4

