(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [6]
C23C 16/30

(45) 공고일자 2001년11월22일
(11) 등록번호 10-0299403
(24) 등록일자 2001년06월08일

(21) 출원번호 10-1995-0702547
(22) 출원일자 1995년06월21일
번역문 제출일자 1995년06월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US1993/09528
(86) 국제출원출원일자 1993년10월05일
(65) 공개번호 특1995-0704535
(43) 공개일자 1995년11월20일
(87) 국제공개번호 WO 1994/14998
(87) 국제공개일자 1994년07월07일

(81) 지정국 국내특허 : 캐나다, 일본, 대한민국,
EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 리히텐슈타인, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀랜드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴,

(30) 우선권주장 07/994381 1992년12월21일 미국(US)

(73) 특허권자
더 다우 케미칼 캄파니
그래햄 이. 테일러
미국 미시간 48674 미들랜드 다우 센터 2030

(72) 발명자
잉-펭후
미합중국미시간48640미들랜드런던베리6117
제임스씨.토우
미합중국미시간48642미들랜드윌밍톤1910

(74) 대리인
이병호

심사관 : 김수성

(54) 물품보호막및이를제공하는방법

요약

피복된 기재를 제조하는 방법이 기술되어 있다. 기재를 Si, O, C 및 H를 특정 원자비로 함유하고 또한 특정 작용성 그룹을 함유하는 플라즈마 생성된 중합체로 피복한다. 10^6 내지 10^8 J/kg의 전력 밀도가 플라즈마 중합공정에서 사용된다.

대표도
도 1

명세서

[발명의 명칭]

물품 내마모성 피막조성물 및 그 제공방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은, 단량체성 유기 규소 화합물과 산소를 사용하여 플라즈마 화학기상증착(이하 " PECVD" 라 함) 기술에 의해 기관위에 투명한 보호막을 생성하는 방법에 관한 것이다.

그동안, 보호층으로서 중합체성 실리콘 화합물을 사용하여 다양한 표면(예:플라스틱, 금속 등)의 내마모성을 개선하는 기술이 공지되어 왔다. 다양한 PECVD 방법이 개발되었으나 모두 하나 이상의 결점을 갖고 있었다. 그 결점들에는 실리콘 화합물 피막의 균열, 기판 표면으로부터의 이층화(delamination) 및 피막의 미세한 착색등이 포함된다. 어떤 피복 기술들은 비경제적이며, 어떤 방법들은 독성 물질을 사용해야 한다. 또한 생성된 보호 피막이 때때로 내마모성이 크지 않기도 하다.

균열과 같은 이러한 결점을 극복하기 위하여, 몇몇 PECVD 유기 규소 방법이 개발되었으나. 이는 여러 단계를 필요로 하므로, 피로 비용을 상승시킨다(예: 미합중국 특허 제4,927,704호).

유럽특허원 제36009호는, 저압 반응기에서 삼불화질소를 기상의 유기 규소 화합물[예: 테트라에톡시실란(TEOS) 또는 테트라에틸사이클로테트록시실란(TMCTS)]에 첨가하는 경우 획기적으로 강화된 이산화규소 증착 속도를 성취하는 방법에 대해 기술하고 있다. 당해 방법을 사용하여 증착시킨 산화물은 종횡비(aspect ratio)가 적어도 1.0 이하인 충전능을 보유하며 낮은 이동성 이온 농도를 나타낼 수 있다.

일본 특허원 제03126881호[Database WPI, section C23, AN91-203261]의 요약서에는, 기판 폴과 반대편의 폴이 에칭 챔버 내에서 서로 마주하고 있고 다수의 에칭 기체 노즐이 반대편 폴에 배치되어 있으며 편향판(yoke)에 의해 연결된 이중 접 전자석 반대편 폴의 후방에 배치되어 있는, 그네트론 에칭 장치에 대해 기술되어 있다. 이에 의해, 고도로 균일한 자기장 강도가 반대편 폴의 전방에서 수득되어 균일한 에칭이 이루어진다.

산소 존재하의 헥사메틸디실록산의 중합, 특별히 조성물, 피복물의 친수성 및 내마모성에 대한 상대적인 산소 농도의 중요성에 관해서는 문헌[참조: Bosch Technische Berichte, Vol. 8. (1986/87), No. 5, pages 219-226]을 참조할 수 있다.

본 발명의 목적은 더 짧은 단계만을 요하는 간단한 공정 구성에 의해 매우 경질이고 균열이 없는 접착 피막을 형성하는 방법 및 이를 위한 장치를 제공하고자 하는 것이다.

이러한 목적은, 기판이 존재하는 상태에서 10^6 - 10^8 J/kg의 전력밀도를 사용하여 유기규소 단량제 가스를 과량의 산소 존재하에 PECVD법을 이용하여 플라즈마 반응 영역에서 플라즈마 중합반응을 시켜 기판 표면에 화학증착시킴으로써 기판 표면에 내마모성 피막을 제공하는 방법에 의해 달성되는데, 상기 방법은 산소와 유기 단량체 가스를 필수적으로 기판 표면에 수직방향으로 도입시켜, 필수적으로 플라즈마 인접 영역에 존재하는 10^{-2} T(100가우스)의 자기장을 통해 플라즈마 반응 영역으로 움직이도록 하는 방식과, 자기장 발생 수단 및 가스반응물을 양극내부로 및 양극 표면 바깥쪽으로 주입시키는 수단 그리고 평면형 샤워 헤드 전극을 양극으로서 포함하는데 상기 주입 수단은 실질적으로 모든 반응 가스가 상기 자기장을 통과하게 하고 상기 자기장 발생 수단은 상기 샤워 헤드 내부에 설치된 자석을 포함하고 이 자석은 10^{-2} T(100가우스) 이상을 발생시키기에 충분한 강도를 갖는, 평행판 전극을 이용하는 플라즈마 발생장치를 특징으로 한다.

이로써, 박막 플라스틱 기판이 본 발명의 원리에 의해 피복될 수 있으며, 이 피복물이 실질적으로 균열됨없이 주름지고 접힐 수 있게 할 수 있다.

전력 밀도는 W/FM 값이며, 여기서, W는 플라즈마 발생에 인가되는 공급 전력(J/sec)이고, F는 반응 기체의 유속(mol/sec)이며, M은 반응물질의 분자량(kg/mol)이다. 기체 혼합물에서 전력밀도는 $W/\sum F_i M_i$(여기서, i는 혼합물 속의 i번째 기체 성분을 나타낸다)로부터 계산할 수 있다. 위의 전력 밀도범위 내에서 과량의 산소를 사용하여 방법을 수행함으로써 중합된 단일 보호층을 기판 표면에 형성할 수 있음이 밝혀졌으며, 이 층은 실질적으로 무색으로 투명한 비균일성 경질층이고 표면에강하게 접착되어 있다.

본 발명은 전자 탐침 분석법, 러더퍼드 역산란 분광 분석법(Rutherford back scattering spectrometric analysis) 및 탄성 반조 분광 분석법에 기초하여, $SiO_{1.8-2.4}C_{0.3-1.0}H_{0.7-4.0}$ 의 원자비를 갖는 조성물을 함유하는 내마모성 경질 중합체로 피복한 표면을 갖는 기판의 양태를 포함한다. 상기 중합체는 또한, 적외선 분광분석법에 의할때, $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$, $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH$중의 하나 이상의 작용성 그룹 및 포획된 수분(trapped water)을 함유하는 고도로 가교결합된 중합체임을 특징으로 한다.

내마모성 피막은 본원에서 $SiO_xC_yH_z$로 언급한다.

제1도는 실시예에서 사용된 플라즈마 중합장치의 개략도이다. 다른 형태의 플라즈마 중합장치를 사용하여 본 발명을 수행할 수도 있다.

제2도는 제1도에 도시되어 있는 장치에 사용되는 양극의 개략도이다. 다른 양극 형태를 사용할 수도 있다.

제3도는 제2도에 도시되어 있는 양극의 분해도이다. 다른 양극 형태를 사용할 수도 있다.

본 발명에 따른 플라즈마-발생 유기 규소 중합체성 피막을 형성하는 방법은 공지된 형태의 플라즈마 중합장치를 사용하여 수행한다. 에너지를 화학 시스템내로 도입하는데 용량 결합방식 또는 유도 결합 방식을 사용할 수 있다. 이들중 하나는 자기억류(magnetic confinement)를 포함할 수 있다.

제1도는 본 발명의 플라즈마 중합된 막을 기판 표면에 형성시키는 장치를 설명한다. 이 장치는 가변주파수 전력원을 사용한다. 이 장치는 기체상 반응물질이 물질흐름 조절기(mass flow controller)(15,16,17 및 18)를 통해 유기 규소 단량체 공급원(11)과 산소 공급원(12) 및 임의의 불활성 기체 공급원(13 및 14)으로부터 반응조내로 도입되는 반응조(10)를 포함한다. 경우에 따라, 제시되어 있는 공급원과는 다른 기체와 증기의 반응조내로 도입시키기 전에 혼합기(19) 속에서 혼합할 수 있다.

한 쌍의 마주보는 전극(20 및 21)이 반응조(10)내에 분포되어 있다. 하나의 전극(20)은 음극으로서, 처리할 기판(22)이 부착되어 있는 회전지지 전극이다. 처리할 기판(22)을 두 적극(20 및 21) 사이에 위치시킨다. 또다른 전극(21)은 양극으로서, 가변주파수 전력원(23)에 연결되어 있으며, 회전지지 전극(20)이 반응조 벽을 통해 접지되어 있다. 전극(21)은 샤워 헤드형(shower head type)으로 이를 통해 기체상 반응물질이 기체 공급라인(28)으로 부터 반응조 내부로 분산된다. 전극(21)은 바람직하게 자기 억류형이며 제2도 및 제3도에 보다 자세히 도시되어 있다. 지지전극(20)이 반응조의 상부에, 또 다른 전극(21)이 반응조의 하부에 도시되어 있으나, 이는 역전되거나 상이한 위치에 놓일 수 있다. 이와 마찬가지로, 처리할 기판(22)를 전극(20)에 부착시키는 것으로 도시되어 있으나, 필요한 경우, 웨브 (web b) 또는 베드를 포함시키고, 전극을 따라 이동시킬 수 있다. 반응조(10)를 배기시키기 위해 진공 시스템(24)에 연결시킨다. 경우에 따라, 피막의 두께를 측정하는 광학 모니터(25)와 같은 모니터링 장치 및/또는 플라즈마내에 생성되는 반응성 종을 지속적으로 모니터링하는 분광계(26)를 반응조에 장착시킬 수 있다. 이러한 양태에서, 회전지지 전극은 반응조(10)의 외부에 위치한 모터(27)에 의해 회전된다.

조작시, 우선 반응조(10)를 진공 펌프(24)를 사용하여 배기시킨 후, 기체상 반응물질, 즉, 유기 규소와 산소, 및 존재하는 경우, 불활성 기체를 공급라인(28)을 통해 소정의 유속으로 반응조에 도입시킨다. 기체의 유속이 일정해지면, 가변주파수 전력원(23)을 소정의 값으로 작동시켜 플라즈마를 발생시키는데, 이는 반응물질을 중합시켜 기판(22)위에 플라즈마 중합된 막을 형성시킨다.

제2도는 자기 억류 전극(21)의 형태를 보다 상세하게 도시한 것이다. 전극(21)은 마그네트론 샤워 헤드 형태로 이루어져 있어서 기체상 반응물질이 반응기(10)의 내부에서 반응성 플라즈마를 발생시키기 전에 자기장(50)을 통해 직접 흐르도록 한다. 따라서, 자기장은 플라즈마가 형성되는 영역에 직접 인접하고 있는 영역내에 함유된다. 제2도에서, 양극(21)은 자기장(50)을 생성하기 위한 내부 자기 수단(52)(제2도에 도시되어 있지 않음)을 포함하는 몸체(51)를 포함한다. 몸체는 기체 반응물질을 가지장(50)을 통해 운반하기 위한 내부 콘딧(conduit) 수단을 함유한다. 이 흐름은 내부 콘딧 수단과 기체 공급 콘딧(28)이 서로 맞물려 있는 일련의 외부 포트(54)에 의해 제공된다. 제2도의 양극(21)의 양태가 제3도의 분해도에 도시되어 있다. 양극(21)은 N극/S극 영구자석(63)과 N극/S극 영구자석(64)를 끼우는, 내부에 형성된 채널(61 및 62)을 갖는 헤더(60)로 이루어져 있다. 플레이트(65)는 채널(61)의 외부 경계를 막아서 상부 채널(61 및 62)내에 자석(63 및 64)를 고정시킨다. 상부 헤더에서 플레이트(65)와 내벽(66)은 양극이 조립되는 경우 일직선으로 정렬되는 일련의 포트(67 및 54)를 갖는다. 상부에 대해 작동되는 하부 플레이트(69)는 헤더 내의 홈(71)에 맞물리는 릿지(70)를 가짐으로써 양극이 조립되는 경우 기체로 충전밀폐된 상태를 제공한다. 하부 플레이트(69)는 또한 기체상 반응물질을 양극이 조립되는 경우 플레이트(65)의 하부와 하부 플레이트(69)의 상부 사이에 존재하는 챔버(72)내로 도입시키기 위한 내부 콘딧(28)을 제공한다. 전극을 용접, 고정수단(예: 볼트, 리베트 등)의 사용하는 것과 같은 적합한 방법으로 조립한다. 조작시, 기체상 반응물질은 내부 콘딧(28)을 통해 챔버(72)내로 도입되어 일직선으로 정렬된 포트(67 및 54)를 통과한다. 그리고 나서, 기체상 반응 물질은 포트(54)를 빠져나와 자석(63 및 64)의 N극과 S극 부재에 의해 형성된 자기장(50)을 통과한다. 자기장을 통과한 기체상 반응물질의 흐름은 이들을 플라즈마가 가장 농밀한 부분으로 집중시켜 보다 효과적인 방법을 제공한다. 이는 기체가 챔버내로 도입되어 전극을 통과하는 대신 전체 반응 챔버를 둘러싼 가기장을 통과하는 개선점이다. 자석은 100G 이상을 제공하기에 충분한 강도를 가져야 한다. 제2도와 제3도에 도시되어 있는 바와 같은 샤워 헤드 양극을 사용하는 것과 같은 방법으로 음극 방향에 실질적으로 수직인 방향의 기체흐름을 제공한다. 이러한 형태를 사용하여 기체 흐름이 기판 표면을 가로지르는 세로 방향인 경우에 비해 보다 균일한 기판 표면을 가로지르는 중합된 피막을 제공한다.

내마모성 물질을 중합하여 축적하기 위하여 PECVD를 사용하는 다음의 일반적인 방법을 사용할 수 있다. 기체상 반응물질이 저압에서 방전되는 경우, 반응물질이 이온화되어 플라즈마를 발생시킨다. 일부 물질은 기판 위에 막을 형성하기 전에 플라즈마 내에서 생성된 이온, 전자 및 유리 라디칼과 같은 반응성 종의 형태로 존재한다. 반응성 종의 대부분은 유리 라디칼로 이루어져 있다. 반응성 종이 플라즈마 밖에서 종착 표면으로 방산되는 경우에 기판 위의 막 형성이 대부분 일어나는 것으로 여겨진다. 반응성 종은 적합하게 제조된 기판 표면 위에서 반응하여 목적하는 종을 형성한다. 통상적인 화학 증착법에 비하여 PECVD의 분명한 잇점은, 적용된 전기장이 반응성 종의 형성을 증가시킴으로써 폴리카보네이트와 같은 기판의 손상을 방지하기에 충분히 낮은(예: 130℃ 미만의) 증착 온도의 사용이 가능하다는 사실에 있다. 또한, 본원에 기술되어 있는 공정 조건하에서 사용하는 경우, PECVD를통상적인 CVD에서 가능한 반응성 종의 %보다 훨씬 높은 %로 수행할 수 있다.

본 발명에 의해 우수한 결과를 수득하기 위하여, PECVD 방법을 본원에서 기술하고 있는 공정상 및 구성상 파라미터 범위이내에서 사용해야 한다.

PECVD에 의해 내마모성 층을 적용하는데 있어서, 전기장이 발생할 수 있는 반응기 챔버내에 기판을 위치시킨다. 반응기 챔버는 실질적으로, 예를 들면, 0.13 내지 130Pa(10^{-3} 내지 1Torr). 바람직하게는 1.3 내지 13Pa(10^{-2} 내지 10^{-1} Torr)의 압력 범위 이내로 배기될 수 있어야 한다.

전기장을 발생시키고 적용하는 방법은 본 방법에서 중요하지 않다. 예를 들면, 문헌에 기술되어 있는 바와 같이 유도 결합 방법에 의해 전기장을 발생시킬 수 있다[참조: J. Vossen in Glow Discharge Phenomena in Plasma Etching and Plasma Deposition. J. Electrochemical Society, February 1979, pp. 319-324].

용량 결합 시스템이 또한 전기장을 발생시키는 데 사용될 수 있으며, 본 발명에 사용하는 데 바람직하다. 이 기술에 의하면, 각각의 전극을 반응기 챔버내에 위치시키고 플라즈마를 이들 사이에 발생시킨다. 각 전극은 우수한 도전체 물질(예: 알루미늄)의 플레이트일 수 있다. 전극은 바람직하게는 각각 다른 전극에 평행한 편평한 표면을 가진다. 본 발명에 유용한 양극의 바람직한 양태가 제2도 및 제3도에 도시되어 있다.

용량 결합 시스템을 사용하는 본 발명의 바람직한 양태에서, 전극은 수평 배열되는데, 즉, 상부전극은 진공 챔버의 하부 영역에 부착된 하부 전극의 편평한 표면과 마주보는 편평한 표면을 가진 반응 챔버의 상부 영역에 부착된다. 전극 사이의 간격은 피복할 물품의 크기, 형태 및 화학적 조성 뿐만 아니라 적용된 전기장의 목적하는 강도에 따라 다르다. 증착 기술분야의 숙련인에게는 이들 공정변수의 상호관계가 숙지되어 있으며, 따라서 실험을 당연히 행하지 않고도 본 발명의 특별한 용도를 위해 조정할 수 있다. 바람직한 양태에서, 기판을 하부 전극을 마주보고 있는 상부 전극의 표면에 위치시켜 피복할 기판 표면이 하부 전극의 마주보는 면에 평행하도록 한다. 하부 전극은 바람직하게는 기체상 반응물질을 플라즈마 내로 흐르게 하여 통과하는 자기장을 제공하는 샤워 헤드형이다.

PECVD 방법에서 막 형성 물질은 기체 형태이어야 한다. 유기 규소 단량체와 같은 기체상 반응물질을 반응기 챔버내로 도입하기 전에 액체 상태로부터 증발시킨다. 충분한 증기압이 수득되기 어려운 경우 바람직한 기술은 반응기 챔버의 내부에서 비휘발성 반응물질을 증발시키는 것이다.

액체 물질을 냉각시킨후 이를 진공 처리하여 탈기할 수 있다. 그리고 나서, 이의 특정한 비점에 따라, 충분한 양성 증기압을 제공하기 위해 액체를 주위온도 이상까지 가열하여 채널 시스템을 통해 반응 챔버로 흐르게 한다. 또는, 헬륨과 같은 불활성 캐리어 기체를 액체를 통해 발포시켜 목적하는 조성물의 희석된 증기 혼합물을 수득할 수 있다.

산소와 같은 기체상 반응물질은 반응기 챔버내로의 적절한 계량공급을 확실히 하기위해, 단독으로 또는 불활성 캐리어 기체와 함께 플라즈마 속에서 반응시키기에 적합하다.

기체상 반응물질을 외부 공급원으로부터 일련의 내부 파이프를 통해 반응기 챔버내로 공급할 수 있다. 다양한 기체를 반응기 챔버내로 일정하게 통과시키는 기술적 특징은 당해 기술분야에 널리 공지되어 있으며 본원에서 상세히 기술할 필요는 없다. 예를 들면, 기체를 반응의 챔버내로 운반하는 중앙 공급라인에 각각의 기체 콘딧을 연결할 수 있다. 바람직한 양태에서, 기체상 반응물질을 아르곤과 같은 캐리어 기체와 혼합하여 반응물질의 챔버내로의 흐름을 개선한다. 캐리어와 기체상 반응물질의 반응기내로의 흐름은, 당해 기술분야에 널리 공지되어 있고 두 기체의 흐름을 측정하고 이 흐름을 조절하는 물질 흐름 조절 밸브에 의해 조절될 수 있다. 또한, 캐리어 기체를 사용하는 경우라면, 기체상 반응물질과 미리 혼합시키거나 별도의 유입구에 의해 중앙 공급 라인에 공급할 수 있다. 캐리어 기체가 본 발명에서 중요하지는 않으나, 이를 사용하여 반응기 챔버 내부의 플라즈마 밀도와 기체 압력의 균일성을 개선한다. 또한, 캐리어 기체의 사용은 플라즈마 발생된 피복 물질의 기체상 입자화를 방지하고, 또한 투명도(목적하는 경우)와 내마모성에서 막의 품질을 개선하는 경향이 있다.

용량 결합 방법을 사용하는 경우, 중앙 공급 밸브로 부터 반응기 챔버로 도입되는 기체상 반응물질을 상부 및 하부 전극의 사이와 피복할 기판의 하부로 통과 시킨다. 기판 위의 피막의 품질은 반응물질의 유속과 흐름 동력학 둘다에 크게 의존한다. 예를 들면, 과다한 유속은 반응물질이 반응하여 기판 위에 피막을 형성하기 전에 증착 표면 바로 아랫 부분을 통과하도록 한다. 반대로, 유속이 너무 느리면, 반응물질이 빨리 소모됨으로써 막의 두께가 불균일해진다. 필수적으로 기판 표면에 수직인 라인, 즉 제2전극에 대해 수직이거나 세로 방향이 아닌 라인내로 기체상 반응물질을 분산시키는 샤워 헤드 양극을 사용함으로써 개선된 방법이 본원에 기술되어 있다. 반응물질의 유속은 5 내지 250sccm의 범위일 수 있으며, 20 내지 100sccm이 바람직하다. 보다 큰 반응기 챔버가 필요한 $10ft^2$ 이상의 면적을 피복하기 위해, 적합한 펌핑 시스템과 함께 보다 높은 유속(예: 2000sccm 이하)이 바람직할 수 있다. 아래에 추가로 설명하는 바와 같이, 계면 반응물질이 캐리어 기체와 함께 반응기내로 통과할 수 있다.

바람직하게는 반응기 챔버 내로의 총 기체 흐름은 피막이 증착되는 동안 일정해야 한다. 이는 우수한 품질의 피막을 얻기 위해 반드시 필요한 사항은 아니나, 공정 조절을 위해 보다 효과적인 수단으로서 여겨져야 한다.

증착 표면에 대한 기체상 반응물질의 흐름은 이것이 두께와 경도, 투명도, 접착성 및 열 보상 능력과 같은 특성으로 볼 때 피막의 균일도를 증진시키기 때문에 중요하다.

기판 표면을 통상적으로 중합체 층을 적용하기 전에 알콜 용매(예: 이소프로판올, 메탄올 등)로 세척함으로써 깨끗이 한다.

세척한 후, 널리 공지되어 있는 방법에 의해 기판을 진공 건조시켜 연속적으로 증착된 층의 접착성을 떨어뜨리는 기판 표면 또는 내부의 물을 제거할 수 있다. 건조 온도는 주위온도 내지 120℃, 바람직하게는 80 내지 90℃이다. 건조 시간은 2 내지 16시간 동안이며, 보다 낮은 온도에서는 이 범위를 보정하는 범위내에서 보다 장시간 동안 수행하고, 반대의 경우도 마찬가지이다.

목적하는 경우, 기판 표면을 반응 챔버내에 위치시킨 후 에칭시킬 수 있다. 당해 기술분야에 일반적으로 널리 공지되어 있는 에칭기술이 또한 사용되어 플라즈마 도포된 물질의 유리 라디칼 종과 함께 차후에 결합하는 유리 라디칼 종을 생성 함으로써 이골 층 사이의 접착력을 개선할 수 있다. 반응성 또는 비반응성 플라즈마 처리와 같은 표면활성 기술, 이온 비임 스퍼터링(ion beam sputtering) 기술등을 사용할 수 있다.

피복물 표면을 위에 기술한 바와 같이 처리한 후에 반응 챔버 내로 기체상 반응물질을 도입시키기 때문에, 전기장이 미리선택된 주파수와 전력 조건하에서 발생되어 기체 혼합물을 이온화시킴으로써 플라즈마를 발생시킨다. 전극 사이의 전기장 발생 방법은 당해 기술분야에 널리 공지되어 있으며, 따라서 본원에서 소모적인 기술은 필요하지 않다. D.C. 내지 10GHz의 전기장을 사용할 수 있다. 예를 들면, D.C. 전압, 교류(A.C. 주파수) 및 마이크로파 주파수를 사용할 수 있다.

본 방법에 특히 적합한 전기장 발생 수단은 플라즈마를 개시시키고 유지하는데 고주파수의 전력 공급원을 사용하는 것이다. 이러한 전력 공급원을 사용하는 경우, 바람직한 조작 주파수는 40kHz이다. 사용되는 특정 주파수와 전력값은 피복 물질에 대한 증착의 특정 요구사항에 부분적으로 의존한다. 예를 들면, 유기 규소 단량체를 플라즈마 내에서 반응시키는 경우, 앞에서 기술한 범위 내에서의 보다 낮은 주파수와 보다 높은 전력값이, 특히 고정된 유속에서 보다 낮은 챔버 압력 조건하에서, 물질의 증착 속도를 증가시킨다.

그러나, 이미 언급한 바와 같이, 이들 파라미터는 모두 기판을 PECVD 피복시키는 동안 기술한 범위 내의 전력 밀도를 제공하도록 조정된다.

플라즈마를 유리하게 개질하기 위한 가능성을 제공하는, 당해 분야에 널리 공지되어 있는 추가적인 정제공정(예를 들면, 이온화를 증가시키고 플라즈마의 공간적 조절을 개선함에 의한 정제)은 전기장과 동시에 발생하는 별도의 자기장을 사용한다. 이러한 자기 증진의 예는 " ECR" (전자 사이클로트론 공명 : electron cyclotron resonance) 마이크로파 플라즈마 기술이다.

피복할 표면을 통과시킨 후, 기판 표면 위에 증착되지 못한 캐리어 기체 및 기체상 반응물질 또는 생성물을 출구 밸브를 통해 챔버 밖으로 배출시킨 후 기체펌핑 및 배기 시스템으로 보낸다. 이들 과량의 물질을 챔버로부터 배출하는 수단은 당해 기술분야에 널리 공지되어 있다. 제1도에 일반적인 펌핑 시스템(24)이 도시되어 있다.

본 발명은 내마모성 피막을 갖는 물품을 제조한다. 또한. 이 방법을 사용하여 투명한 물질을 생성하고, 기판 위에 형성된 막은 매우 평활하고 미세균열이 없다. 증착된 층은 물품이 가열/냉각 주기를 순환하는 경우 열팽창에서의 큰 차이를 조절할 수 있다. 피막은 또한 특정 화학물질에 내성이 있으며 산소 및 물과 같은 특정 유체의 침투성을 감소시킨다.

피복할 기판은 가요성 또는 비가요성(즉, 경질)일 수 있으며, 플라스틱과 같은 유기물질, 또는 금속 또는 다른 무기 물질로 구성될 수 있다. 기판 형태는, 발포체형, 필름형, 막대형(rod), 튜브형, 불규칙형 등일 수 있다. 플라스틱은 열가소성 또는 열경화성일 수 있다. 사용될 수 있는 열가소성 물질의예는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알콜, 폴리비닐아세탈, 폴리메타크릴레이트 에스테르, 폴리아크릴산, 폴리에테르, 폴리에스테르, 폴

리카보네이트, 세포성 수지, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리비닐 클로라이드, 불소 함유수지 및 폴리설폰이다. 열경화성 물질의 예는 에폭시 및 우레아 멜라민이다.

본 발명에 사용되는 유기 규소 화합물은 하나 이상의 규소원자가 하나 이상의 탄소원자에 결합되어 있는 유기 화합물이고. 예를 들면, 실란, 실록산 및 실라잔을 포함한다. 이들 유기 규소 화합물은 단독으로 또는 2종 이상의 혼합물로 사용될 수 있다. 실란의 예는 디메톡시디메틸실란, 메틸트리메톡시실란, 테트라메톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 디에톡시디메틸실란, 메틸트리에톡시실란, 옥타메틸사이클로테트라실란, 트리에톡시비닐실란, 테트라에톡시실란, 디메톡시메틸페닐실란, 페닐트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 디에톡시메틸페닐실란, 트리스(2-메톡시에톡시)비닐실란, 페닐트리에톡시실란 및 디메톡시디페닐실란을 포함한다.

실록산의 예는 테트라메틸디실록산 및 헥사메틸디실록산이다.

실라잔의 예는 헥사메틸실라잔 및 테트라메틸실라잔이다.

PECVD 방법을 10^6 내지 10^8 J/kg의 전력밀도를 사용하여 수행하는 본 발명을 실시하는 것이 중요하다. 보다 높은 전력밀도는 용이하게 균열되는 막을 형성하고 보다 낮은 전력 밀도는 내마모성이 부족한 막을 형성한다. 전력 밀도는 반응에 관여하는 기체, 즉 단량체와 산소 및, 사용하는 경우, 불활성 기체에 의해 소비된 각각의 전력의 함을 포합한다.

기판 온도는 중요하지 않으며 주위온도 내지 플라스틱 기판의 유리 전이온도 범위일 수 있다.

중합 기체의 유속은 일차적으로 반응 수행에 사용되는 장치에 의존하며 필요한 전력 밀도에 직접 관계된다.

피막의 최대 두께는 사용되는 기판의 형태에 어느 정도 의존한다. 예를들면, 보다 두꺼운 피막은 경질의 기판(예: 실리콘 웨이퍼)에 적용될 수 있다. 플라스틱 기판 위의 바람직한 두께는 기판의 용도에 따라 2 내지 8㎛이다.

유기 규소 피막은 산소 또는 유기 규소 플라즈마로 사후 처리하여 각각 보다 친수성인 또는 보다 소수성인 피막 표면을 제공한다.

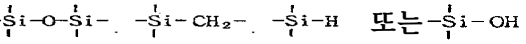
본 발명을 사용하여 다수의 상이한 형태의 기판 위에 보호성 피막을 제공할 수 있다. 예를 들면. 피막을 사용하여 광학 렌즈(예: 안경 렌즈 등), 배관기구, 항공기 엔진에 사용되는 벤(vane), 광학 저장 디스크, 테입 및 카드, 글레이징, 캠코더 및 카메라 케이스, 비행기 창문, 태양 차단막, LCD 윈도우, 섬유 등의 내마모성을 개선할 수 있다.

다음의 실시예는 본 발명의 다양한 양태을 설명하기 위한 것이다.

제1도, 제2도 및 제3도에 도시되어 있는 바와 같은 편평한 샤워 헤드 마그네트론 양극이 장착된 PECVD 스테인레스 강 상자 속에서 $SiO_xC_yH_z$의 증착을 수행한다. 다양한 기판을(상이한 실시예에서) 양극 위의 3.2cm에 위치시키고 양극 중심 주위로 회전시킨다. 100sccm의 O_2와 5sccm의 테트라메틸디실록산(TMDSO)의 혼합물을 샤워 헤드 양극을 통해 챔버내로 공급한다. 샤워 헤드의 기체 유입구를 마그네트론 양극의 플라즈마 환 위에 고르게 분포시킨다. 이러한 기체 유입구 배치는 분자가 가장 농밀한 프라즈마 영역을 통해 흐르도록 하여 테트라메틸디실록산의 분해 가능성을 최대화한다. 테트라메틸디실록산 증기 흐름을 엠케이에스 인코포레이티드(MKS Inc.)의 증기 흐름 조절기(Model 1152)로 조절한다. 다른 기체를 MKS 기체흐름 조절기(Model 1160)로 조절한다. 플라즈마 전력을 ENI 전력 공급기(Model PlasmaLoc 2)로 공급한다. 증착되는 동안 플라즈마에 부하되는 전력은 40KHz에서 20 내지 25W이다. 이는 6.7 내지 8.4 x 10^6 J/kg의 전력 밀도를 발생시킨다. 피복전 챔버의 기본 압력은 1mTorr 미만이다. 공정 압력은 대략 3.6 Pa(27mTorr)이다. 챔버를 에드워드 수퍼펌프 시스템(Edward Superpump System: Model E2M80/EH 1200)을 사용하여 배기시킨다. 전자현미경으로 스캐닝하여 측정한 막의 두께를 기준으로, 이 조건하에서의 증착 속도는 500Å/min이다. 위의 조건하에서 피복된 다양한 기판을 아래와 같이 기술한다.

a) Au(60%)-Pd(40%)를 목표로 마그네트론 스퍼터링에 의해 미리 10 내지 20 Å Au-Pd증이 증착되어 있는 수개의 폴리카보네이트 샘플(2.5cm x 2.5cm x 0.16cm)위에 대략 6μ의 $SiO_xC_yH_z$내마모성 층을 증착시켰다. Au-Pd 내층은 분석 용적이 내마모성 층에 유지되는가를 확인하는 지시자의 역할을 한다. 전자탐침분석법(EPA), 러더퍼드 역산란 분광분석법(RBS) 및 탄성 반조 분광분석법(ERS)에 의하여, 막이 $SiO_{2.2}C_{0.76-0.55}H_{2.1}$ 의 조성물임을 알 수 있었다.

b) a)에 기술한 바와 같은 대략 2000Å의 내마모성 층을 적외선 분광분석용 KBr판 위에 피복하여, 다음의 작용성 그룹 중의 하나와 포획된 수분(trapped water)의 존재를 나타내는 적외선 분광분석을 실시하였다.



c) a)에 기술한 바와 같은 3μ의 내마모성 층을 석영 기판 위에 피복하였다. 시마즈 모델(Shimazu Model) 330UV 가시광선 분광기를 사용하여 피복된 석영기판이 100% 가시광선 투과율을 나타냄을 알 수 있었다.

d) a)에 기술한 바와 같은 내마모성 층을, 대략 2μ, 4μ 및 6μ의 상이한 두께를 갖는 10cm x 10cm x 0.2cm 폴리카보네이트 시트 위에 피복하였다. 이렇게 제조된 세개의 폴리카보네이트 피복물의 내마모성은, CS-10F 휠을 갖는 가드너 헤이즈미터 모델(Gardner Hazemeter Model) UX10을 사용하여 500g 부하에서 500회 테이버 시험(Taber test : ASTM D 1003-61(1988))하였을 때, 1 내지 2%의 헤이즈자(Δ Haze)를 나타내는 것으로 측정되었다. 상기 피막은 비등수 조건에서 이층화되지 않고 2시간 동안 견디는 것을 알았다. 또한, 상기 피막은 10초 동안 담배 라이터와 접촉한 후 막의 가시광선 투과율이 감소되지 않는 것으로부터 나타난 바와 같이 플라스틱 기판의 산화를 지연시키는 것을 알았다. 또한, 상기 피막표면을 이는 피복된 표면이 아세톤 또는 메틸렌 클로라이드로 세정한 경우에, 관찰가능한 파손이 검출되지 않음을 알 수 있었다.

대략 6μ의 $SiO_xC_yH_z$피막을, 실시예 1에 기술한 바와 같이 10 내지 20Å Au-Pd 피막로 미리증착되어 있는 폴리카보네이트 기판(2.5cm x 2.5cm x 0.16cm 시트) 위에 증착시켰다. 유속은 40kHz에서 20 내지 25W의 전력에서 50sccm의 0_2.17sccm의 Ar 및 5sccm의 TMDSO이었다. 본 실시예 에서의 전력 밀도는 9 내지 12 x 10^6J/kg에 상응하였다. EPA, RBS 및 ERS에 의한 분석으로 피막이 $SiO_{2.2}C_{0.7-0.4}H_{1.7}$ 의 조성물임을 알 수 있다. Au-Pd 내층없이 기판 표면위에 직접 피복된 막은, 피복된 기판을 강면(steel wool)(#0)으로 문지르는 경우, 육안으로 식별가능한 긁힘을 나타내지 않으며 육안으로 보아 투명하였다. 폴리카보네이트 기판 위의 피막은 이층화되지 않고 2시간 동안 비등수를 견디었다.

대략 3μ의 내마모성 막을 실시예 2에 주어진 조건에 따라 ABS 기판(10cm x 10cm x 0.2cm, 시트) 위에 피복하였다. 기판 표면을 우선 동일한 장치내에서 20sccm 및 30W에서 15초 동안 산소 플라즈마(2.1 x 10^2J/kg의 전력밀도)로 미리처리 하였다. 이 막은 스캇치 테입(Scotch ® tape) 박리 시험에서 입증되는 바와 같이 기판에 강하게 부착되고 우수한 내마모성을 갖는다.

실시예 2에 기술한 바와 같이 제조된 대략 3μ의 내마모성 막을 50W의 전력에서 5초 동안 98sccm Ar 및 70sccm He의 플라즈마(1.6 x 10^7J/kg의 전력별도)로 미리처리한 폴리카보네이트 기판(10cm x 10cm x 0.2cm 시트) 위에 증착시켰다. 이 막은 세바스찬(Sebastian: TM of Quad Groub) 스터드 시험을 기초로 하여 22MPa의 점착 강도를 나타내었다. 이층화는 폴리카보네이트 기판에서 발생하고 기판과 피막의 계면에서는 발생하지 않는 것으로 밝혀졌다. 막의 접착강도는 비등수 내에서 30분후에도 크게 변하지 않았다.

대략 4μ의 $SiO_xC_yH_z$의 내마모성 피막을 실시예 1에 교시되어 있는 일반적이 공정 조건과 장치를 사용하여 폴리카보네이트 안경 렌즈 위에 제조하였다. 그러나 장치는 반대 위치에서 전극을 갖는다. 즉 양극이 상부에, 음극이 하부에 위치하였다. 다음의 특징 공정 조건을 사용하였다: 유속: O_2=100sccm, TMDSO=5sccm; 전력 20W: 주파수 40KHz: 양극과 음극 사이의 거리, 3.2cm: 반응시간, 1시간 15분: 전력밀도 5.4 x 10^6J/kg 피복물은 강모(#0)로 문지르는 경우 긁힘이 발생하지 않았다. 피복된 막은 또한 열수(55℃) 속에서 30분 동안 침수시키는 경우 이중화되지 않았다.

표면에 암호화된 음악을 함유하는 오디오 CD 디스크는 실시예 5에 기술된 일반적인 공정조건 및 다음의 특정 파라미터를 사용하여 대략 3μ의 $SiO_xC_yH_z$중합체로 피복하였다: 유속: O_2=100sccm, TMDSO=10sccm; 전력, 20W; 주파수, 40KHz; 시간, 1시간: 전력밀도, 5.4 x 10^6J/kg, 피복한 후, CD 디스크를 CD 플레이어에서 음악의 질을 감지할 수 있을 정도로 변화시키지 않으면서 조작하였다.

소수성 내마모성 피막을 다음의 단계에 의해 15cm x 15cm x 0.16cm UV 안정화된 폴리카보네이트 시트 위에 증착시켰다.

단계 1. 표면을 메탄올로 미리세척하였다.

단계 2. 미리세척한 표면을 1.4 x 10^7J/kg의 전력밀도에서 15초 동안 10sccm, 20W의 산소 플라즈마로 처리하였다.

단계 3. 대략 3μ의 내마모성 피막 $SiO_xC_yH_z$를 50W, 40KHz의 전력 및 O_2, 50sccm: Ar, 17sccm 및 TMDSO, 20sccm의 유속(1.4 x 10^7J/kg의 전력밀도에 상응)에서 증착시켰다.

단계 4. 내마모성 피막의 상부에, 대략 200Å의 플라즈마 중합된 TMDSO를 50W, 40KHz의 전력 및 20sccm의 TMDSO 유속(2.5 x 10^7J/kg의 전력밀도에 상응)에서 증착시켰다.

생성된 소수성 표면은 탈이온수와 83°의 접촉각 및 70°의 후진 접촉각을 나타내었다.

친수성 내마모성 피막 $SiO_xC_yH_z$를 다음의 단계에 의해 15cm x 15cm x 0.16cm UV 안정화된 폴리카보네이트 시트 위에 증착시켰다:

단계 1. 표면을 메탄올로 미리세척하였다.

단계 2. 미리 세척한 표면을 1.4 x 10^7J/kg의 전력밀도에서 15초 동안 10sccm, 20W의 산소 플라즈마로 처리하였다.

단계 3. 대략 2μ의 내마모성 피막 $SiO_xC_yH_z$를 50W, 40KHz의 전력 및 O_2, 50sccm; Ar, 17sccm 및 TMDSO, 20sccm의 유속(1.4 x 10^7J/kg의 전력밀도에 상응)에서 증착시켰다.

단계 4. 내마모성 피막의 상부에, 매우 얇은(100Å 미만) SiO_x층을 50W, 40KHz 및 O_2, 105sccm 및 TMDSO, 1sccm(1.5 x 10^8J/kg의 전력밀도에 상응)에서 증착시켰다.

단계 5. 생성된 표면을 50W에서 1분 동안 10sccm의 O_2 플라즈마(2.1 x 10^9J/kg의 전력밀도에 상응)로 처리하였다.

생성된 친수성 표면은 탈이온화수와 43°의 접촉각 및 0°의 후진 접촉각을 나타내었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

기판이 존재하는 상태에서 10^6 내지 10^8 J/kg의 전력 밀도를 도입시키면서 유기 규소 단량체 가스를 과량의 산소 기체 하에서 플라즈마 중합시킴으로써 플라즈마 반응영역내의 유기규소 단량체 기체와 산소 기체를 플라즈마 화학기상증착(PECVD)시켜 기판 표면 위에 내마모성 피막을 제공하는 방법에 있어서, 산소와 유기 규소 단량체 기체를 기판 표면에 대하여 수직방향으로 도입시킨 후 플라즈마 영역 인접영역에 내장된 10^{-2} T(100 가우스) 이상의 자기장을 통해 플라즈마 반응영역으로 유도하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 유기 규소 단량체와 산소 기체가 자기장을 제공하는 양극을 통과하여 음극상에 존재하는 기판 표면의 수직 방향으로 흐르는 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 내마모성 피막을 플라즈마 중합된 제2의 유기 규소로 피막처리(coating)함으로써 상기 내마모성 피막이 보다 소수성으로 되도록 하는 후속 단계를 포함하는 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, 내마모성층을 O_2 플라즈마로 SiOx 피막처리함으로써 상기 내마모성 피막이 보다 친수성으로 되도록 하는 후속 단계를 포함하는 방법.

청구항 5.

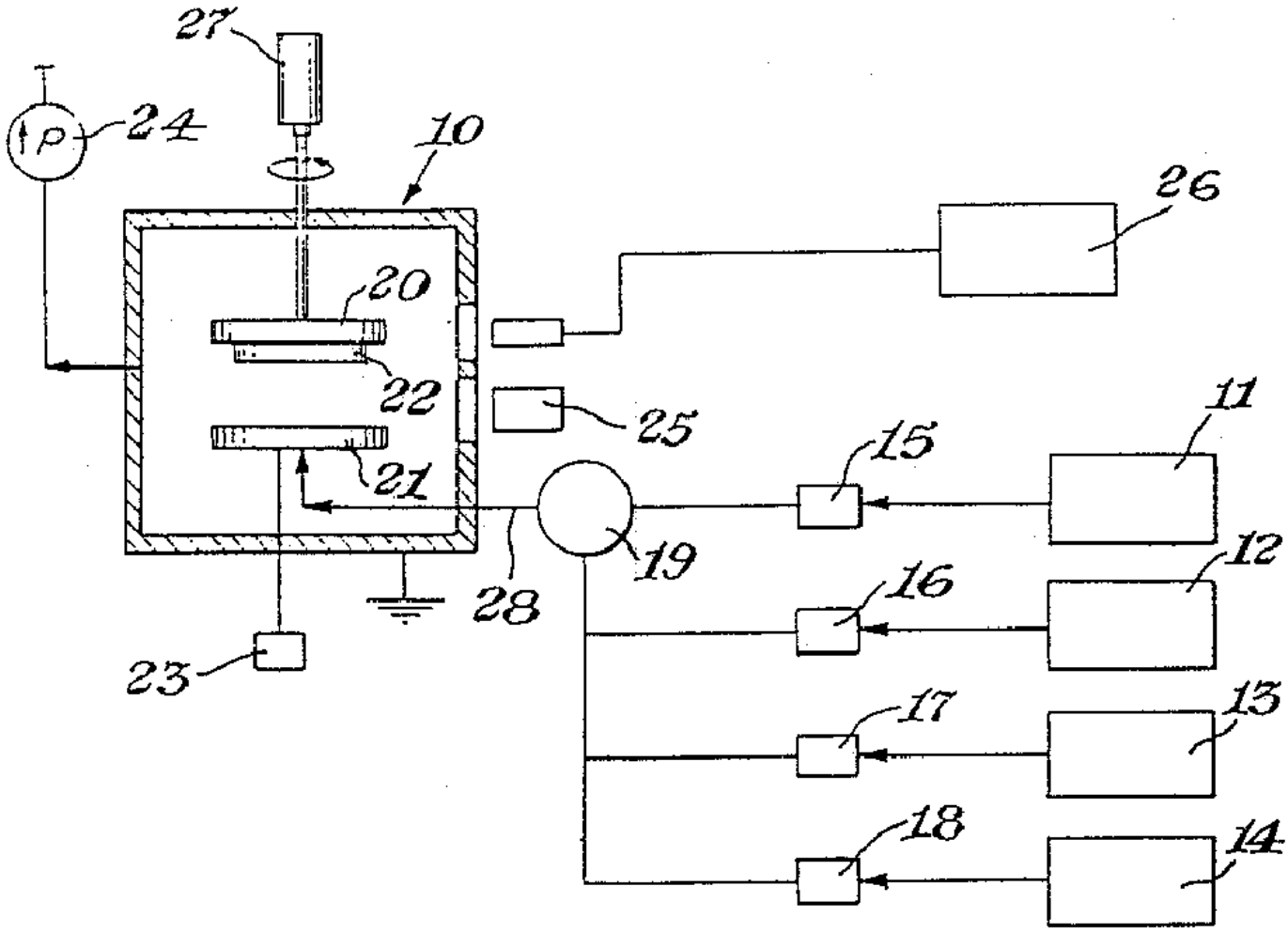
제1항에 있어서, 두께가 2 내지 8㎛인 피막이 생성될 때까지 공정을 계속 수행하는 방법.

청구항 6.

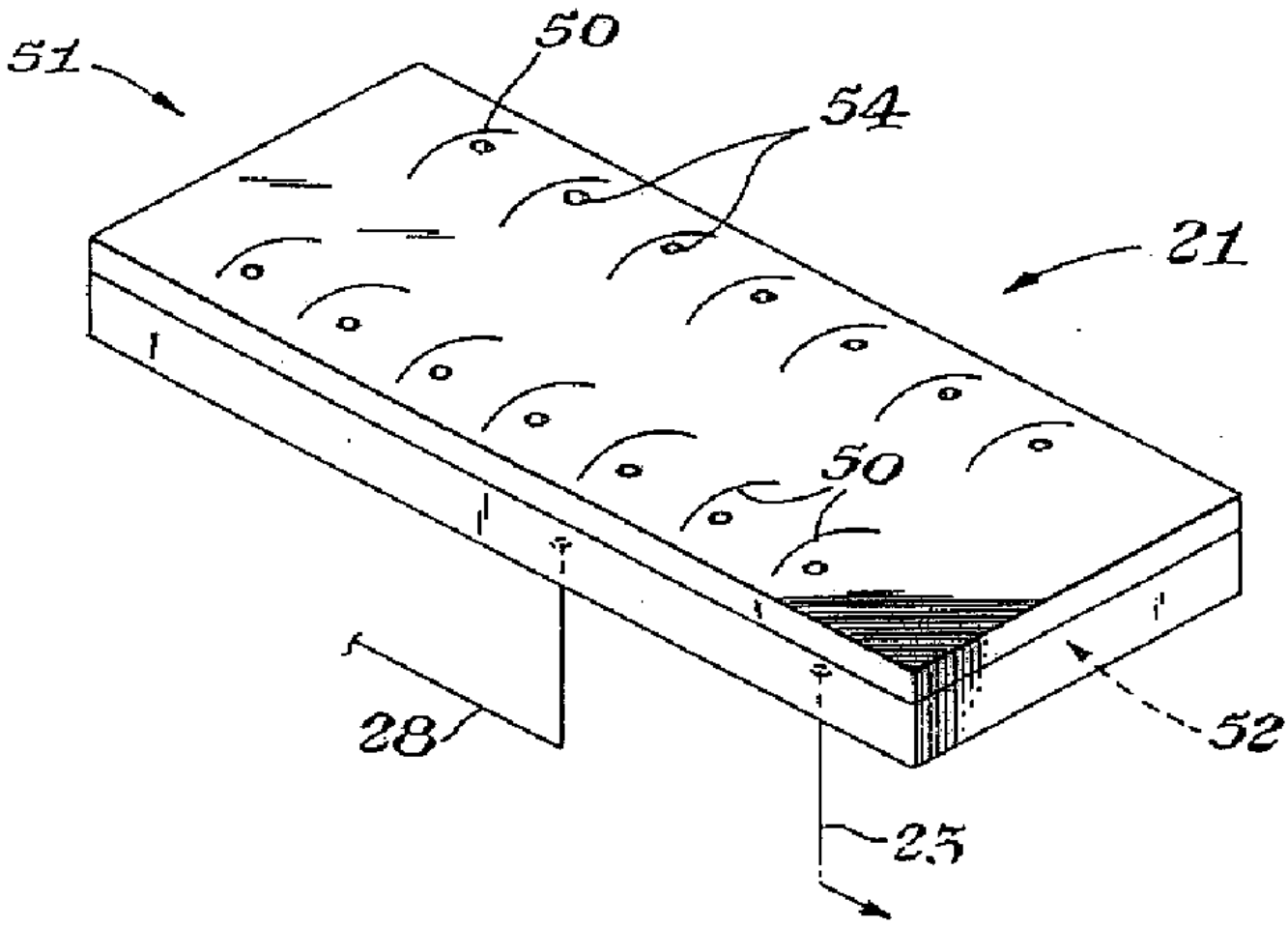
$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$, $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-CH_2-$, $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-H$ 또는 $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH$중의 하나 이상의 작용성 그룹 및 포획된 수분 (trapped water)을 함유하는 규소-탄소 중합체인 $SiO_{1.8-2.4}$ $C_{0.3-1.0}$ $H_{0.7-4.0}$ (첨자비는 Si에 대한 각 원소의 원자비임)를 포함하는 내마모성 피막 조성물.

도면

도면 1



도면 2



도면 3