



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0146772
(43) 공개일자 2024년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 16/52 (2018.01) C23C 16/448 (2006.01)

C23C 16/455 (2006.01) C23C 16/54 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C23C 16/52 (2018.01)

C23C 16/448 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0041767

(22) 출원일자 2023년03월30일

심사청구일자 2023년03월30일

(71) 출원인

국립한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

이재현

대전광역시 유성구 동서대로 125 한밭대학교 N13
동 809호

백승요

대전광역시 유성구 동서대로 125 한밭대학교 N13
동 908호

박소미

대전광역시 유성구 동서대로 125 한밭대학교 N13
동 908호

(74) 대리인

특허법인도담

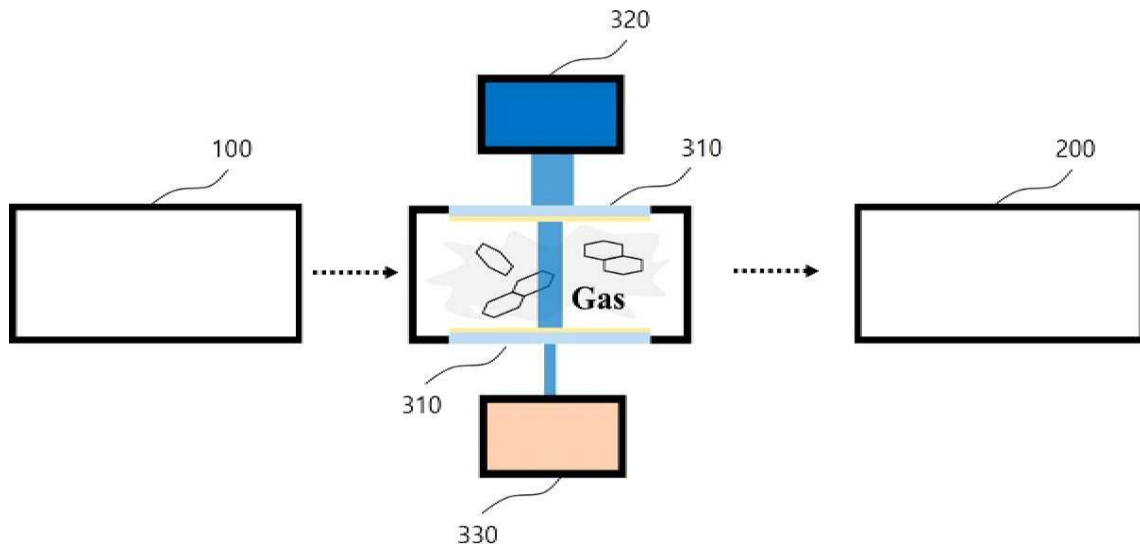
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측이 가능한 페럴린 필름 제조장치 및 이를 이용한 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측방법

(57) 요약

본 발명은, 페럴린 다이머가 열분해되는 분해부(100)에서 생성된 열분해 생성물을 증착챔버(Deposition Chamber)(200)로 이송하는 이송관에 장착된 뷰포트(View Port)(310); 상기 뷰포트(310) 내부를 향해 광을 조사하는 광원부(320); 상기 광원부(320)를 통해 조사된 광의 상기 뷰포트(310) 통과 후 광량을 측정하는 검출부(330); 및 상기 검출부(330)를 통해 측정된 광량에 대한 정보를 기반으로 상기 증착챔버(200)로 이송되는 페럴린 모노머 또는 다이머의 양을 측정하는 연산부(340)를 포함하는, 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측이 가능한 페럴린 필름 제조장치를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 16/455 (2013.01)

C23C 16/54 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425167841
과제번호	00155306
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	맞춤형기술파트너지원
연구과제명	유연전자소자용
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한밭대학교산학협력단
연구기간	2022.06.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345331427
과제번호	2018R1A6A1A03026005
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중점연구소지원(이공계분야)
연구과제명	인쇄전자3D프린팅공학연구소
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한밭대학
연구기간	2021.03.01 ~ 2024.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

페럴린 다이머가 열분해되는 분해부(100)에서 생성된 열분해 생성물을 증착챔버(Deposition Chamber)(200)로 이송하는 이송관에 장착된 뷰포트(View Port)(310);

상기 뷰포트(310) 내부를 향해 광을 조사하는 광원부(320);

상기 광원부(320)를 통해 조사된 광의 상기 뷰포트(310) 통과 후 광량을 측정하는 검출부(330); 및

상기 검출부(330)를 통해 측정된 광량에 대한 정보를 기반으로 상기 증착챔버(200)로 이송되는 페럴린 모노머 또는 다이머의 양을 측정하는 연산부(340)를 포함하는, 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측이 가능한 페럴린 필름 제조장치.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 뷰포트(310)는 상기 열분해 생성물의 이송방향과 수직되되 상기 이송관의 서로 대향하는 양면에 동시에 형성된 것인, 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측이 가능한 페럴린 필름 제조장치.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 뷰포트(310)를 가열하는 가열부(350)를 더 포함하는, 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측이 가능한 페럴린 필름 제조장치.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 분해부(100)에서 생성된 열분해 생성물의 유량을 조절하는 벨브(360)를 더 포함하는, 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측이 가능한 페럴린 필름 제조장치.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 벨브(360)는 상기 분해부(100) 및 상기 뷰포트(310) 사이에 위치하며, 상기 열분해 생성물의 뷰포트(310)로의 이송을 차단 가능한, 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측이 가능한 페럴린 필름 제조장치.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 광원부(320)는 상기 뷰포트(310)를 향해 수직으로 광을 조사하는 것인, 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측이 가능한 페럴린 필름 제조장치.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 검출부(330)는 상기 뷰포트(310)를 중심으로 상기 광원부(320)와 대향하도록 위치하는, 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측이 가능한 페럴린 필름 제조장치.

청구항 8

상기 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 페럴린 필름 제조장치를 이용한 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측방법에 있어서,

- a) 페럴린 다이머의 열분해 생성물을 이송관을 통해 증착챔버(200)로 이송하는 단계;
- b) 상기 이송관에 장착된 뷰포트(310) 내부를 향해 광을 조사하는 단계;
- c) 상기 조사된 광의 상기 뷰포트(310) 통과 후 광도(Intensity)를 측정하는 단계; 및
- d) 상기 측정된 광도에 대한 정보를 기반으로 상기 증착챔버(200)로 이송되는 페럴린 모노머 또는 다이머의 양을 측정하는 단계를 포함하는, 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 c) 단계는,

상기 뷰포트(310) 내부 페럴린 모노머의 광흡수 또는 다이머의 광산란에 의한 광 손실(I_{gas}); 및 상기 뷰포트(310) 내표면에 증착되는 페럴린 필름에 의한 광산란과 상기 뷰포트(310)의 외표면에 의한 광반사를 포함하는 광 손실(I_{sp});을 포함하는 전체 광 손실(I_{loss})을 반영한 광도를 측정하는 것인, 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 c) 단계는,

상기 뷰포트(310)로 상기 열분해 생성물을 이송 또는 차단 가능한 밸브(360)의 개폐를 통해 구분된 구간에서의 시간에 따른 상기 광도 변화를 측정하는 것인, 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 d) 단계는,

상기 계산식 1을 통해 뷰포트(310) 내부 페럴린 기체 내 페럴린 모노머 또는 다이머의 광 손실에 의한 광도값(a.u.)을 연산하는 것인, 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측방법.

[계산식 1]

$$I_{\text{gas}}(t_{\text{AB}}) = I(t_{\text{BC}}) - I(t_{\text{AB}})$$

(상기 상기 계산식 1에서, 상기 $I_{\text{gas}}(t_{\text{AB}})$ 는 개방된 밸브를 폐쇄하는 시점(t_{AB})에서의 페럴린 기체 내 페럴린 모노머 또는 다이머의 광 손실에 의한 광도값(a.u.)을 지칭하며, $I(t_{\text{BC}})$ 는 상기 밸브가 폐쇄된 상태에서 광도가 더 이상 변화하지 않는 시점(t_{BC})에서의 광도값(a.u.)을 지칭하고, $I(t_{\text{AB}})$ 는 개방된 밸브를 폐쇄하는 시점(t_{AB})에서의 광도값(a.u.)을 지칭한다.)

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 d) 단계는,

상기 측정된 $I_{\text{gas}}(t_{\text{AB}})$ 의 시간적 적분값을 기반으로 증착되는 페럴린층 내부에 포함된 페럴린 모노머 또는 다이머의 총 함량을 측정하는 것인, 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머 분율 계측이 가능한 페럴린 필름 제조장치 및 이를 이용한 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측방법에 관한 것으로, 상세하게, 페럴린 필름 증착과정 중 실시간으로 페럴린 모노머 또는 다이머의 양을 계측함으로써 증착된 페럴린 필름의 두께, 헤이즈 등 광학적 특성을 예측 가능한 기술에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 페럴린은 p-자일렌(p-xylene)이 중합되어 있는 폴리머로 투명하고, 방수, 내화성 및 내식성을 갖고 있어서 다양한 분야에서 응용가능하다. 통상적으로 기판 위에 증착되는 페럴린은 p-자일렌 다이머를 의미한다.

[0003] 일반적으로 페럴린 필름을 제조하는 방법으로는 페럴린 다이머 분말을 기화(증발)시킨 후 기화된 페럴린 다이머를 고온에서 열분해하여 열분해 생성물을 형성하고 상온 및 진공 상태에서 상기 열분해 생성물을 기판(기질)에 증착시키는 방법이 통상적으로 이용된다.

[0004] 이러한 증착에 의한 페럴린 필름의 제조는 기체상에서 이루어지는 특성으로 인하여 기판의 형상 등과 상관없이 균일한 증착이 가능하다는 장점이 있다. 또한, 페럴린의 박막 성장이 느린 특성으로 인해 수십 나노미터 이하의 두께를 갖는 필름으로 제조가 가능하며 표면이 균질하고 치밀하여 우수한 방수 특성 및 전기 절연성을 가지므로 특히 반도체 분야에서 그 필요성이 강조되고 있는 상황이다.

[0005] 종래에는 증착챔버 내 페럴린 필름의 두께를 제어하기 위해 기화부에 도입되는 페럴린 다이머 분말의 함량을 조절하거나 증착시간을 조절하는 방법이 주로 이용되었다.

[0006] 그러나, 페럴린 다이머 분말의 함량을 동일하게 설정하거나 증착시간을 동일하게 설정하더라도 실제로 형성되는 페럴린 필름의 두께는 달라질 수 있다. 또한, 화학적기상증착(Cheical Vapor Deposition, CVD) 장비에 두께 계측에 주로 이용되는 Crystal thickness monitor를 장착하는 경우 모니터 전체가 코팅되어 증착 중인 페럴린 필름의 두께 특성을 관측하기 어려운 문제가 있다.

[0007] 대한민국 공개특허 10-2014-0009951호에서는 증착챔버 내부에 QCM(Quartz Crystal Microbalance)센서를 배치하고, 이러한 QCM 센서의 공진주파수가 목표치에 도달하는 경우에 증착을 중단하는 기술적 구성을 제시하고 있으나, 증착과정에서 실시간으로 페럴린 필름의 두께를 모니터링 하는 것이 어렵다는 문제점이 있다.

[0008] 이에, 페럴린 필름 제조과정에서 증착된 페럴린 필름의 두께는 물론 헤이즈 등과 같은 광학적 특성을 실시간으로 예측할 수 있는 광학 모듈의 개발이 필요한 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2014-0009951호(2014.01.23)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 전술된 문제를 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 광학적 분석방법을 이용하여 페럴린 증착과정 중 페럴린 다이머 또는 모노머의 양을 실시간으로 계측 가능한 페럴린 필름 제조장치를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명은 또한, 상기 계측된 정보를 이용하여 증착되는 페럴린 박막의 두께, 투과도, 헤이즈 등 광학적 특성을 예측 가능한 페럴린 필름 제조장치를 제공하는 것이다.

[0012] 그리고, 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측이 가능한 페럴린 필름 제조장치를 이용하여 페럴린 증착과정 중 실시간으로 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율을 계측하는 방법을 제공하는 것이다,

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은, 페럴린 다이머가 열분해되는 분해부에서 생성된 열분해 생성물을 증착챔버(Deposition Chamber)로 이송하는 이송관에 장착된 뷰포트(View Port); 상기 뷰포트 내부를 향해 광을 조사하는 광원부; 상기 광원부를 통해 조사된 광의 상기 뷰포트 통과 후 광량을 측정하는 검출부; 및 상기 검출부를 통해 측정된 광량에 대한 정보를 기반으로 상기 증착챔버로 이송되는 페럴린 모노머 또는 다이머의 양을 측정하는 연산부를 포함하는, 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측이 가능한 페럴린 필름 제조장치를 제공한다.
- [0014] 일 양태에 따르면, 상기 뷰포트는 상기 열분해 생성물의 이송방향과 수직되되 상기 이송관의 서로 대향하는 양면에 동시에 형성된 것일 수 있다.
- [0015] 일 양태에 따르면, 상기 뷰포트를 가열하는 가열부를 더 포함할 수 있다.
- [0016] 일 양태에 따르면, 상기 분해부에서 생성된 열분해 생성물의 유량을 조절하는 밸브를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 일 양태에 따르면, 상기 밸브는 상기 분해부 및 상기 뷰포트 사이에 위치하며, 상기 열분해 생성물의 뷰포트로의 이송을 차단 가능할 수 있다.
- [0018] 일 양태에 따르면, 상기 광원부는 상기 뷰포트를 향해 수직으로 광을 조사하는 것일 수 있다.
- [0019] 일 양태에 따르면, 상기 검출부는 상기 뷰포트를 중심으로 상기 광원부와 대향하도록 위치할 수 있다.
- [0020] 본 발명은 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 페럴린 필름 제조장치를 이용한 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측방법에 있어서, a) 페럴린 다이머의 열분해 생성물을 이송관을 통해 증착챔버로 이송하는 단계; b) 상기 이송관에 장착된 뷰포트 내부를 향해 광을 조사하는 단계; c) 상기 조사된 광의 상기 뷰포트 통과 후 광도(Intensity)를 측정하는 단계; 및 d) 상기 측정된 광도에 대한 정보를 기반으로 상기 증착챔버로 이송되는 페럴린 모노머 또는 다이머의 양을 측정하는 단계를 포함하는, 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측 방법을 제공한다.
- [0021] 일 양태에 따르면, 상기 c) 단계는, 상기 뷰포트 내부 페럴린 모노머의 광흡수 또는 다이머의 광산란에 의한 광 손실(I_{gas}); 및 상기 뷰포트 내표면에 증착되는 페럴린 필름에 의한 광산란과 상기 뷰포트의 외표면에 의한 광반사를 포함하는 광 손실(I_{VP});을 포함하는 전체 광 손실(I_{loss})을 반영한 광도를 측정하는 것일 수 있다.
- [0022] 일 양태에 따르면, 상기 c) 단계는, 상기 뷰포트로 상기 열분해 생성물을 이송 또는 차단 가능한 밸브의 개폐를 통해 구분된 구간에서의 시간에 따른 상기 광도 변화를 측정하는 것일 수 있다.
- [0023] 일 양태에 따르면, 상기 d) 단계는, 하기 계산식 1을 통해 뷰포트 내부 페럴린 기체 내 페럴린 모노머 또는 다이머의 광 손실에 의한 광도값(a.u.)을 연산하는 것일 수 있다.
- [0024] [계산식 1]
- [0025]
$$I_{\text{gas}}(t_{\text{AB}}) = I(t_{\text{BC}}) - I(t_{\text{AB}})$$
- [0026] (상기 상기 계산식 1에서, 상기 $I_{\text{gas}}(t_{\text{AB}})$ 는 개방된 밸브를 폐쇄하는 시점(t_{AB})에서의 페럴린 기체 내 페럴린 모노머 또는 다이머의 광 손실에 의한 광도값(a.u.)을 지칭하며, $I(t_{\text{BC}})$ 는 상기 밸브가 폐쇄된 상태에서 광도가 더 이상 변화하지 않는 시점(t_{BC})에서의 광도값(a.u.)을 지칭하고, $I(t_{\text{AB}})$ 는 개방된 밸브를 폐쇄하는 시점(t_{AB})에서의 광도값(a.u.)을 지칭한다.)
- [0027] 일 양태에 따르면, 상기 d) 단계는, 상기 측정된 $I_{\text{gas}}(t_{\text{AB}})$ 의 시간적 적분값을 기반으로 증착되는 페럴린층 내부에 포함된 페럴린 모노머 또는 다이머의 총 함량을 계측하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명에 따른 실시간 페럴린 다이머 또는 모노머의 분율 계측이 가능한 페럴린 필름 제조장치는 증착에 의한 센서의 손상 등 문제없이 기체이동 경로를 통해 이송되는 페럴린 가스 내 페럴린 다이머 또는 모노머의 분율을 계측 가능한 장점이 있다.
- [0029] 본 발명에 따르면, 페럴린 다이머에 의한 산란 특성을 이용한 광학적 분석을 이용하여 실시간으로 계측된 페럴린 다이머 또는 모노머의 양을 기반으로 증착되는 페럴린 박막의 두께, 투과도, 헤이즈 등 광학적 특성을 예측 가능한 장점이 있다.

[0030] 이에 따라 페릴린 필름 제조과정 중 증착에 의해 형성되는 페릴린 박막의 두께 제어가 가능하며 설정된 두께값 대비 오차율이 감소된 두께를 갖는 페릴린 필름의 제조가 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 실시간 페릴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측이 가능한 페릴린 필름 제조 장치의 구성을 나타낸 도면이며,
 도 2는 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 실시간 페릴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측이 가능한 페릴린 필름 제조장치의 구성을 나타낸 도면이고,
 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 검출부(320)의 작동원리를 설명하기 위한 도면이며,
 도 4는 본 발명의 일 구현예에 따른 벨브(350) 개폐에 따라 페릴린 기체가 뷰포트(310)를 통과하여 증착챔버(200)로 이송되는 과정을 3개의 구간으로 구분하는 것을 설명하기 위한 도면이고,
 도 5는 상기 구분된 각 구간에서의 시간에 따른 광도 변화를 나타낸 그래프 결과이며,
 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 CVD(Chemical Vapor Deposition) 증착장치의 구성을 나타낸 도면이고,
 도 7은 본 발명의 실시예에서 서로 다른 분해부 온도에 따른 광도 변화 그래프를 나타낸 도면이며,
 도 8은 본 발명의 실시예에서 전체 페릴린 필름 증착 시간에 따른 광량 그래프를 나타낸 도면이고,
 도 9는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 P500, P560, P580에 대한 투과율 분석결과를 나타낸 도면이며,
 도 10은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 P500, P560, P580에 대한 헤이즈(Haze) 스펙트럼 결과를 나타낸 도면이고,
 도 11은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 P500, P560, P580에 대한 Optical Microscope (OM) 분석결과를 나타낸 도면이며,
 도 12는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 P500, P560, P580에 대한 두께 및 헤이즈(Haze) 분석결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명의 특징과 장점은 첨부된 도면에 의하여 설명되는 실시 예에 의하여 보다 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

[0033] 본 발명의 실시 예에 기재되거나 도면에 도시된 구성요소들의 구성 및 배열에 의해 본 발명의 응용이 제한되는 것은 아니다. 본 발명은 다른 실시 예들로 구현될 수 있고, 다양한 방법으로 수행될 수 있다. 또한, 장치 또는 요소의 방향 등과 같은 용어들에 관하여 실시 예에 사용된 표현 및 술어는 단지 본 발명의 설명을 단순화하기 위해 사용되며, 관련된 장치 또는 요소가 단순히 특정 방향을 가져야 함을 나타내거나 의미하지 않는다. 예를 들면, "제1", "제2"와 같은 용어가 본 발명을 설명하는 실시 예와 청구항에 사용되는데, 이러한 용어가 상대적인 중요성 또는 취지를 나타내거나 의미하는 것으로 의도되지 않는다.

[0034] 또한, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정하여 해석되어서는 아니되며, 발명자가 발명의 용어와 개념을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념에 입각하여 기재한 것으로 해석하여야 한다.

[0035] 따라서 본 발명은 제시되는 실시예에 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 특허청구 범위에 기재된 기술상의 균등한 범위 내에서 다양한 수정 및 변경이 가능하다.

[0037] 앞서 서술한 바와 같이, 페릴린은 낮은 유전율로 인해 전기적 성능에 영향을 미치지 않으며, 산소 및 여러 기체를 차단하여 습기와 부식에 강하기 때문에 그 필요성이 반도체 분야에서 강조되고 있는 상황이다.

[0038] 이러한 페릴린 필름은 일반적으로 화학기상증착 방식에 의해 제조된다. 종래의 페릴린(Parylene) 증착은 우수한 절연성을 위해 고온의 열분해 공정을 진행하였으나 이러한 고온 열분해 공정은 가시성을 저하시키기 때문에 매

우 투명하게 증착되어 증착된 부분이 육안으로 식별되지 않는다. 이에 따라 반도체 칩 소켓 및 핀에 부분 절연을 위해 페럴린 필름을 형성할 경우 검수 및 불량률 확인에 어려움이 있는 문제점이 있다.

[0039] 이러한 문제를 해결하기 위해 절연 코팅을 위한 페럴린 증착에 대한 필요성이 증가하고 있는 상황이다. 그러나, 이러한 페럴린의 증착상태를 확인하기 위해 일반적으로 두께 계측에 주로 사용되는 Crystal thickness monitor 등을 증착챔버 내부에 장착하는 경우 모니터 전체가 코팅되어 증착 중인 페럴린 박막의 두께 특성을 관측하기 어려운 문제가 존재한다. 이때 상기 페럴린 박막은 가시성 페럴린 박막 또는 투명 페럴린 박막일 수 있다.

[0040] 이에, 본 출원인은 페럴린 가스 중 다이머 형태 페럴린 또는 모노머 형태 페럴린의 광학적 특성을 이용하여 실시간으로 페럴린 다이머 또는 모노머의 분율을 계측함으로써 증착된 페럴린 박막의 두께, 투과도, 헤이즈 등 광학적 특성을 실시간으로 예측 가능한 페럴린 필름 제조장치를 개발하게 되었다.

[0041] 상세하게, 투명성 페럴린 필름 제조의 경우 UV 영역 또는 IR 영역에 있는 페럴린 모노머의 특성 흡수파장을 조사함으로써 증착챔버로 유입되는 페럴린 가스 중 페럴린 모노머의 흡수로 변화하는 광량의 차이로부터 실시간으로 페럴린 모노머의 분율 계측이 가능하게 된다. 또한, 가시성 페럴린 필름 제조의 경우 레이저 또는 제논램프 등 광원을 조사함으로써 증착챔버로 유입되는 페럴린 가스 중 페럴린 다이머의 산란으로 변화하는 광량의 차이로부터 실시간으로 페럴린 다이머의 분율 계측이 가능하게 된다. 보다 상세한 내용은 후술하도록 한다.

[0043] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명은 페럴린 다이머가 열분해되는 분해부(100)에서 생성된 열분해 생성물을 증착챔버(Deposition Chamber)(200)로 이송하는 이송관에 장착된 뷰포트(View Port)(310); 상기 뷰포트(310) 내부를 향해 광을 조사하는 광원부(320); 상기 광원부(320)를 통해 조사된 광의 상기 뷰포트(310) 통과 후 광량을 측정하는 검출부(330); 및 상기 검출부(330)를 통해 측정된 광량에 대한 정보를 기반으로 상기 증착챔버(200)로 이송되는 페럴린 모노머 또는 다이머의 양을 측정하는 연산부(340, 미도시)를 포함하는, 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측이 가능한 페럴린 필름 제조장치를 제공한다.

[0044] 분해부(100)는 페럴린 다이머를 열분해하기 위한 것으로, 상세하게, 기화된 페럴린 다이머를 450℃ 내지 600℃에서 가열하여 페럴린 다이머를 완전 열분해 또는 불완전 열분해시켜 열분해 생성물을 제조한다. 한편, 투명성 페럴린 필름을 제조하기 위해서는 페럴린 다이머를 페럴린 모노머로 완전 열분해시키는 것이 유리하며, 가시성 필름을 제조하기 위해서는 페럴린 다이머의 일부를 페럴린 모노머로 변환, 즉 불완전 열분해시키는 것이 유리하다.

[0045] 증착챔버(200)는 분해부(100)에서 제조된 열분해 생성물을 증착 대상물에 증착시켜 페럴린 박막을 형성하기 위한 내부공간을 포함하며, 증착 대상물의 위치를 고정시키기 위한 고정부를 포함하도록 구성된다. 이때 증착 대상물은 페럴린 필름을 형성하기 위한 대상으로서 유기 발광소자, 카드 등 응용분야에 따라 다양하게 채택될 수 있다.

[0046] 상기 열분해 생성물이 페럴린 다이머의 불완전 열분해 생성물, 즉 페럴린 다이머 및 페럴린 모노머가 공존하는 상태일 경우, 상기 증착 대상물에는 가시성 페럴린 필름이 증착된다. 또한, 상기 열분해 생성물이 페럴린 다이머의 완전 열분해 생성물인 페럴린 모노머일 경우, 상기 증착 대상물에는 투명성 페럴린 필름이 증착된다. 어떤 종류의 페럴린 필름을 제조하는지에 따라 상기 분해부(100)의 온도를 조절할 수 있으며, 이에 따라 상기 광원부(320)에서 사용되는 광원의 종류가 달라지게 된다. 보다 상세한 내용은 후술하도록 한다.

[0047] 뷰포트(310)는 상기 분해부(100)에서 생성된 열분해 생성물을 증착챔버(200)로 이송하는 이송관에 장착된다.

[0048] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 뷰포트(310)는 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 열분해 생성물의 이송방향과 수직되도록 상기 이송관의 서로 대향하는 양면에 동시에 형성되도록 구성된다. 이때 상기 뷰포트(310)는 유리 또는 석영(Quartz) 윈도우 형태로 형성되는 것이 유리하다.

[0049] 도 2에 도시된 바와 같이, 분해부(100)에서 생성된 열분해 생성물의 유량을 조절하기 위해 상기 분해부(100) 및 상기 뷰포트(310) 사이에는 벨브(350)가 위치하도록 구성된다. 이에 따라 벨브(350)의 폐쇄를 통해 상기 열분해 생성물의 뷰포트(310)로의 추가유입을 차단 가능하게 된다. 한편, 본 발명이 목적하는 실시간 페럴린 다이머 또는 모노머의 분율 계측을 위해서는 상기 벨브(350)를 주기적으로 ON/OFF함으로써 분해부(100)로부터의 열분해 생성물 공급이 잠시 중단된 상태에서 상기 뷰포트(310) 내부에 갇힌 열분해 생성물에 대한 분석이 필요하다. 보다 상세한 내용은 후술하도록 한다.

[0050] 본 발명의 바람직한 예로, 상기 뷰포트(310)를 가열하는 가열부(360, 미도시)를 더 포함할 수 있다. 이에 따라

뷰포트(310)의 내표면에 페럴린 박막이 형성되는 것을 억제할 수 있다. 효율적인 억제를 위해 상기 가열부(360)의 온도는 상기 분해부(100)의 온도와 동일하게 유지하도록 조절되는 것이 유리하다.

- [0051] 광원부(320)는 뷰포트(310)를 향해 광을 조사하기 위한 것으로, 상기 뷰포트(310)를 향해 수직으로 광을 조사하도록 구성된다.
- [0052] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 광원부(320)는 제조하고자 하는 페럴린 필름의 종류에 따라 다르게 채택되도록 구성된다. 전술된 바와 같이, 투명성 페럴린 필름을 제조하는 경우, 상기 광원부(320)는 UV 영역 또는 IR 영역의 파장범위를 갖는 광원을 포함하도록 구성되며, 가시성 페럴린 필름을 제조하는 경우에는 레이저 또는 제논램프 등 광원을 포함하도록 구성된다. 보다 상세한 내용은 실시예를 통해 설명하도록 한다.
- [0053] 광원부(320)는 사용자가 목적에 따라 광원의 종류를 선택 가능하도록 증착챔버(200) 및 뷰포트(310)의 외부에 장착된다. 즉, 증착챔버(200) 내부에 증착되는 페럴린 필름의 두께를 측정하기 위해 반드시 증착챔버(200) 내부에 장착해야 하는 종래기술과 달리, 상기 광원부(320)를 증착챔버(100) 및 뷰포트(310)의 외부에 장착하는 방식으로 광량 변화를 민감하게 검출하여 정확한 검출결과를 얻을 수 있으므로, 광원의 주기적인 교체 및 관리 등이 용이한 장점을 가진다.
- [0054] 검출부(320)는 광량을 측정하기 위한 것으로, 상기 광원부(320)를 통해 조사된 광의 상기 뷰포트(310) 통과 후 광량을 측정하도록 구성된다.
- [0055] 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 검출부(320)의 작동원리를 설명하기 위한 것으로, 상기 검출부(320)는 광원부(320)에 의해 조사된 광이 뷰포트(310) 내부 페럴린 기체 내 페럴린 모노머에 의한 흡수 또는 다이머에 의한 산란 등 광 손실(I_{gas})로 인해 감소된 광량을 측정한다. 상기 광 손실은 또한, 상기 뷰포트(310) 내표면에 증착되는 페럴린 필름에 의한 산란 및 뷰포트(310) 외표면에 의한 반사를 포함하는 광손실(I_{vp})을 포함할 수 있다.
- [0056] 한편, 페럴린 다이머의 경우 크기가 크므로 광 산란의 주원인으로 작용한다. 즉, 뷰포트(310)로 이송되는 페럴린 기체 내 페럴린 다이머의 양이 많을수록 광량의 감소량이 증가하고 반대로 페럴린 다이머의 양이 적을수록 광량 감소량이 줄어든 것이다.
- [0057] 검출부(320)는 이러한 광량 감소량을 측정하기 위해 광전자 센서인 포토다이오드를 포함하도록 구성될 수 있으며, 상기 광원부(320)와 대면하여 수광하도록 구성됨으로써 실시간으로 뷰포트(310) 내부를 통과한 광량의 변화를 모니터링 가능하게 된다.
- [0058] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 검출부(330)는 상기 뷰포트(310)를 중심으로 상기 광원부(320)와 대향하도록 위치한다. 즉, 뷰포트(310), 광원부(320) 및 검출부(330)는 일직선 상에 위치하되 상기 이송관과 수직되도록 구성된다. 이에 따라 페럴린 증착과정에 의한 노이즈 영향없이 보다 정확하게 광량을 검출할 수 있게 된다.
- [0059] 연산부(340)는 상기 검출부(330)를 통해 측정된 광량에 대한 정보를 기반으로 상기 증착챔버(200)로 이송되는 페럴린 모노머 또는 다이머의 양을 측정한다.
- [0060] 연산부(340)를 통해 페럴린 모노머 또는 다이머의 양을 측정하기 위해서는 전술된 벨브(350)를 주기적으로, 바람직하게는 10 내지 60초 간격으로 개폐함으로써 뷰포트(310) 내부의 페럴린 기체 상태를 세분화하고 각 상태에 따른 광량 측정결과를 바탕으로 특정 시간에서의 페럴린 다이머 또는 모노머의 분율을 계측 가능하게 된다. 보다 상세한 내용은 구체적인 실시예를 통해 설명하도록 한다.
- [0061] 본 발명의 일 구현예에 따른 페럴린 필름의 제조장치는 실시간으로 증착챔버(200)로 이송되는 페럴린 모노머 또는 다이머의 양을 측정 가능하므로 증착되는 페럴린 박막의 두께, 투과도, 헤이즈 등 광학적 특성을 예측 가능한 것은 물론, 이러한 특성들을 실시간으로 조절하여 최종 제조되는 페럴린 필름의 광학적 특성을 조절 가능하게 된다.
- [0063] 본 발명은 또한 본 발명의 일 구현예에 따른 페럴린 필름 제조장치를 이용한 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측방법에 있어서, a) 페럴린 다이머의 열분해 생성물을 이송관을 통해 증착챔버(200)로 이송하는 단계; b) 상기 이송관에 장착된 뷰포트(310) 내부를 향해 광을 조사하는 단계; c) 상기 조사된 광의 상기 뷰포트(310) 통과 후 광도(Intensity)를 측정하는 단계; 및 d) 상기 측정된 광도에 대한 정보를 기반으로 상기 증착챔버(200)로 이송되는 페럴린 모노머 또는 다이머의 양을 측정하는 단계를 포함하는, 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측방법을 제공한다.

- [0064] a) 단계는 분해부(100)에서 제조된 열분해 생성물을 증착챔버(200)로 이송하는 단계로, 분해부(100)와 증착챔버(200)를 연결하도록 구성된 이송관을 통해 이송된다. 이때 상기 이송관에는 뷰포트(310)가 장착되며 구체적인 내용은 전술된 바와 동일하다.
- [0065] b) 단계는 광 조사 단계로, 광원부(320)를 이용하여 상기 이송관에 장착된 뷰포트(310) 내부를 향해 광을 조사한다. 광원부(320) 관련 내용은 전술된 바와 동일하다.
- [0066] c) 단계는 상기 조사된 광의 뷰포트(310) 통과 후 광도를 측정하는 단계이다. 이를 위해 상기 광원부(320)로부터 조사된 광을 수광하되 광도를 측정하기 위한 검출부(330)를 포함할 수 있으며, 검출부(330)관련 내용은 전술된 바와 동일하다.
- [0067] 상기 c) 단계는 상기 뷰포트(310) 내부에서 일어나는 광 손실 및 상기 뷰포트(310)의 외표면에서 일어나는 반사에 의한 광 손실을 포함하는 전체 광 손실(I_{loss})을 반영한 광도를 측정하는 단계일 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전체 광 손실(I_{loss})은 상기 뷰포트(310) 내부 페릴린 모노머의 광흡수 또는 다이머의 광산란에 의한 광 손실(I_{gas}), 상기 뷰포트(310) 내표면에 증착되는 페릴린 필름에 의한 광산란 및 상기 뷰포트(310)의 외표면, 예를 들면 퀴즈 윈도우에 의한 광반사를 포함하는 광 손실(I_{vp})을 포함할 수 있다.
- [0069] 이에 따라 상기 전체 광 손실(I_{loss})은 하기 관계식 1로 표시될 수 있다.
- [0070] [관계식 1]
- [0071]
$$I_{loss} = I_{gas} + I_{vp}$$
- [0072] (상기 관계식 1에서, I_{loss} 는 전체 광 손실에 대한 광도값(a.u.)을 지칭하며, I_{gas} 는 뷰포트 내부 페릴린 모노머의 광흡수 또는 다이머의 광산란에 의한 광 손실에 대한 광도값(a.u.)을 지칭하고, I_{vp} 는 뷰포트 내표면에 증착되는 페릴린 필름에 의한 광산란 및 뷰포트의 외표면에 의한 광반사를 포함하는 광 손실에 대한 광도값(a.u.)을 지칭한다.)
- [0073] 한편, 페릴린 필름 형성과정 중 증착되고 있는 페릴린 필름의 특성을 예측하기 위해서는 실시간으로 페릴린 기체에 포함된 페릴린 모노머 또는 다이머의 함량을 측정해야 한다. 이를 위해 전술된 밸브(350)의 개폐를 통해 분해부(100)로부터의 열분해 생성물인 페릴린 기체 공급을 주기적으로 차단함으로써 상술된 각 광 손실을 반영한 광도를 측정할 수 있다.
- [0075] 이하, 페릴린 다이머의 불완전 열분해 생성물을 이용한 가시성 페릴린 필름 제조 시 뷰포트(310) 내 페릴린 다이머의 광 산란에 의한 광 손실(I_{gas})을 포함하는 전체 광 손실(I_{loss})을 반영한 광도 측정과정을 예로 들어 설명하도록 한다.
- [0076] 페릴린 다이머의 불완전 열분해 생성물, 즉 페릴린 모노머 및 다이머가 공존하는 상태의 페릴린 기체가 뷰포트(310)를 통과하여 증착챔버(200)로 이송되는 과정을 도 4에 도시된 바와 같이, A, B, C 3개의 구간으로 구분한다. A 구간은 상기 밸브(360)가 개방된 상태로 분해부(100)로부터 상기 페릴린 기체가 지속적으로 공급되는 구간이고, B 구간은 상기 밸브(360)를 폐쇄함으로써 더 이상 분해부(100)로부터 페릴린 기체가 공급되지 않고 증착챔버(200)로만 이송되는 구간이며, C 구간은 상기 뷰포트(310) 내 페릴린 기체가 모두 증착챔버(200)로 이송된 상태이다. 바람직한 예로, 상기 밸브(360)의 개폐는 30초 단위로 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0077] 도 5는 상기 A, B, C 3개의 구간에서의 시간에 따른 광도(Intensity) 변화를 나타낸 그래프이다. 상세하게, 뷰포트(310)의 내표면에 증착되는 페릴린 필름의 두께가 실시간으로 증가함에 따라 A 구간에서 광도 기울기가 음수의 값을 나타낸다. 한편, 전술된 바와 같이, 뷰포트(310) 내표면에서의 페릴린 필름 형성을 억제하기 위해 가열부(350)를 이용하여 가열하여도 광원의 투과를 위해 뷰포트(310)의 일부 면적에는 히터 등 가열수단의 적용이 어려우므로 페릴린 필름 형성을 완전히 차단할 수는 없는 현실적인 문제가 존재하므로 이러한 페릴린 필름 형성에 의한 광산란 손실을 반드시 고려해야 한다.
- [0078] B 구간은 밸브(360)를 폐쇄한 구간이므로 더 이상의 페릴린 기체가 유입되지 못하고 뷰포트(310) 내에 체류하고

있는 페럴린 기체가 증착챔버(200)로 이송되고 있어 광도가 소폭 상승하는 양상을 보인다. 한편, 분해부(100)의 온도가 높을수록 유입되는 페럴린 기체 내 페럴린 다이머의 함량이 감소되어 페럴린 다이머의 광 산란에 의한 광 손실(I_{gas})이 감소되기 때문에 광도 상승폭도 감소된다.

[0079] C 구간은 벨브(360)를 폐쇄하여 유입되는 페럴린 기체가 없고 뷰포트(310) 내에서도 페럴린 기체가 모두 증착챔버(200)로 빠져나가기 때문에 광도가 실시간으로 변화할 요소가 없으므로 안정적인 Flat한 양상을 보인다.

[0080] 즉, c) 단계에서는 일정간격으로 벨브(360)를 개폐함으로써 상술된 A, B, C 3개 구간에서의 시간에 따른 광도 변화 그래프를 취득한다.

[0081] d) 단계에서는 상기 측정된 광도에 대한 정보를 기반으로 상기 증착챔버(200)로 이송되는 페럴린 모노머 또는 다이머의 양을 측정한다.

[0082] 구체적으로, 상기 c) 단계에서 측정된 A, B, C 3개 구간에서의 시간에 따른 광도 값을 바탕으로 상기 벨브(360)가 폐쇄된 상태에서의 특정 시간에서의 뷰포트(310) 내부 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율을 연산한다.

[0083] 전술된 광 손실이 반영된 최종 시그널, 즉 검출부(330)에서 검출된 광량은 시간에 따른 함수 $I(t)$ 로 표시되며 하기 관계식 2에 나타낸 바와 같이, 사용되는 광원의 기준 광량(I_0)에서 뷰포트(310)의 외표면에 의한 광반사 및 뷰포트(310) 내표면에 증착되는 페럴린 필름에 의한 광산란을 포함하는 광 손실(I_{vp})에 의해 감소되는 광량을 마이너스한 값으로 표시된다.

[0084] [관계식 2]

[0085]
$$I(t) = I_0 - (I_{gas} + I_{vp})t$$

[0086] (상기 관계식 2에서, I_0 은 광원의 기준 광량(W)을 지칭하며, I_{gas} 는 뷰포트 내부 페럴린 모노머의 광흡수 또는 다이머의 광산란에 의한 광 손실에 대한 광도값(a.u.)을 지칭하고, I_{vp} 는 뷰포트의 내표면에 증착되는 페럴린 필름에 의한 광산란 및 뷰포트의 외표면에 의한 광반사를 포함하는 광 손실에 대한 광도값(a.u.)을 지칭한다.)

[0087] 상기 관계식 2를 바탕으로, 상기 t가 t_{AB} 일 때의 관계식 3; 및 상기 t가 t_{BC} 일 때의 관계식 4의 차를 표시하는 하기 관계식 4를 통해 최종적으로 특정 시간에서의 뷰포트 내 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율을 측정할 수 있게 된다.

[0088] [관계식 3]

[0089]
$$I(t_{AB}) = I_0 - (I_{gas} + I_{vp})t_{AB} \quad (I_{gas}, I_{vp} > 0)$$

[0090] (상기 관계식 3에서, t_{AB} 는 개방된 벨브를 폐쇄하는 시점을 지칭하며, I_{gas} 는 뷰포트 내부 페럴린 모노머의 광흡수 또는 다이머의 광산란에 의한 광 손실에 대한 광도값(a.u.)을 지칭하고, I_{vp} 는 뷰포트의 내표면에 증착되는 페럴린 필름에 의한 광산란 및 뷰포트의 외표면에 의한 광반사를 포함하는 광 손실에 대한 광도값(a.u.)을 지칭한다.)

[0091] 한편, 상기 관계식 3에서, t_{AB} 는 벨브가 폐쇄되는 시점임에 따라 뷰포트 내부에는 페럴린 기체가 존재하므로 I_{gas} 값은 0보다 큰 값을 가진다.

[0092] [관계식 4]

[0093]
$$I(t_{BC}) = I_0 - (I_{gas} + I_{vp})t_{BC} \quad (I_{gas} = 0, I_{vp} > 0)$$

[0094] (상기 관계식 4에서, t_{BC} 는 상기 벨브가 폐쇄된 상태에서 광도값이 더 이상 변화하지 않는 시점을 지칭하며, I_{gas} 는 뷰포트 내부 페럴린 모노머의 광흡수 또는 다이머의 광산란에 의한 광 손실에 대한 광도값(a.u.)을 지칭하고, I_{vp} 는 뷰포트의 내표면에 증착되는 페럴린 필름에 의한 광산란 및 뷰포트의 외표면에 의한 광반사를 포함하는 광 손실에 대한 광도값(a.u.)을 지칭한다.)

[0095] 상기 관계식 4에서, t_{BC} 는 뷰포트 내부의 페럴린 기체가 증착챔버로 모두 빠져나간 시점이기 때문에 I_{gas} 값은 0이다.

- [0096] [관계식 5]
- [0097]
$$I(t_{BC}) - I(t_{AB}) = I_0 - 0 - I_{VP}t_{BC} - I_0 + I_{gas}t_{AB} + I_{VP}t_{AB} = I_{gas}t_{AB} + I_{VP}t_{AB} - I_{VP}t_{BC} = I_{gas}t_{AB} \quad (I_{VP}t_{AB} = I_{VP}t_{BC})$$
- [0098] 상기 관계식 5에서, t_{AB} 및 t_{BC} 두 시점에서의 I_{VP} 는 모두 밸브가 폐쇄된 시점임에 따라 추가 유입되는 페럴린 기체가 없으므로 동일한 값을 가진다.
- [0099] 즉, d) 단계에서는 하기 계산식 1을 통해 특정 시간에서의 뷰포트 내 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율을 계측할 수 있게 된다.
- [0100] [계산식 1]
- [0101]
$$I_{gas}(t_{AB}) = I(t_{BC}) - I(t_{AB})$$
- [0102] (상기 계산식 1에서, 상기 $I_{gas}(t_{AB})$ 는 개방된 밸브를 폐쇄하는 시점(t_{AB})에서의 페럴린 기체 내 페럴린 모노머 또는 다이머의 광 손실에 대한 광도값(a.u.)을 지칭하며, $I(t_{BC})$ 는 상기 밸브가 폐쇄된 상태에서 광도가 더 이상 변화하지 않는 시점(t_{BC})에서의 광도값(a.u.)을 지칭하고, $I(t_{AB})$ 는 개방된 밸브를 폐쇄하는 시점(t_{AB})에서의 광도값(a.u.)을 지칭한다.)
- [0103] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 측정된 $I_{gas}(t_{AB})$ 의 시간적 적분값을 기반으로 증착되는 페럴린 필름 내부에 포함된 페럴린 모노머 또는 다이머의 총 함량은 물론, 증착챔버에서 형성되는 페럴린 필름의 두께나 헤이즈(Haze) 등 광학적 특성을 예측할 수 있게 된다.
- [0105] 이하 본 발명의 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0107] (실시예)
- [0108] 도 6에 도시된 CVD 장비를 이용하여 페럴린 필름을 형성하였다. 구체적으로, 페럴린 다이머를 기화부에서 승화시켜 수득된 기체 페럴린 다이머 기체를 500~600℃로 가열된 분해부를 통과시켰다. 이때 분해부에서 페럴린 다이머가 모노머 형태로 열분해된다. 상기 분해부의 온도를 조절하여 페럴린 기체 내 페럴린 모노머와 다이머의 조성 비율을 제어할 수 있다. 페럴린 기체 중 페럴린 모노머는 증착챔버에서 상온의 기관 표면에 중합반응을 일으켜 고분자 필름을 형성하는 반면, 페럴린 다이머는 중합 반응성이 없는 결정상태로 기관 표면에 증착되기 때문에 페럴린 필름 내부에서 광산란의 주 요인으로 작용하게 된다. 이러한 페럴린 다이머는 최종 형성된 페럴린 필름의 두께, 헤이즈(Haze) 및 투과도에 영향을 미치므로 가시성을 갖는 페럴린 필름을 얻을 수 있게 된다. 한편, 반응에 참여하지 못한 페럴린 기체는 트랩부에 의해 트랩(Trap)된다.
- [0109] Parylene-C 파우더 3g을 넣고 250℃에서 기화시킨 후 분해부의 온도를 각각 500℃, 560℃, 및 580℃로 조절하여 상술된 공정을 진행하여 증착챔버 내에서 페럴린 필름을 제조하였다. 한편, 500℃, 560℃ 및 580℃의 분해부 온도로 형성된 페럴린 필름을 P500, P560, P580으로 명명하였다.
- [0110] 상기 증착과정 중 405 nm 파장의 블루 레이저 광원을 사용하여 뷰포트 내부를 향해 조사하였으며, 상기 뷰포트를 통과한 빛을 검출부에서 검출하였다. 이때 상기 분해부 및 뷰포트 사이에 위치하는 밸브를 30초 간격으로 개폐하여 A, B, C 구간으로 구분하였으며, 각 구간에서의 시간에 따른 광도값을 도 7에 나타내었다. 이때 A 구간은 밸브 개방 상태에서 30초 동안 유지되는 구간이며, B 구간은 개방된 밸브를 폐쇄한 후 광도값이 증가하는 구간이며, C 구간은 밸브 폐쇄상태에서 광도값이 더 이상 변화하지 않는 구간이다.
- [0111] 도 7에 도시된 바와 같이, 분해부의 온도가 증가할수록 B 구간의 변화량이 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 분해부 온도가 높을수록 페럴린 기체 내 페럴린 다이머의 함량이 감소되므로 페럴린 다이머의 광 산란에 의한 광 손실이 감소되거나 없어지기 때문인 것으로 판단된다.
- [0112] 한편, A 구간은 밸브가 개방된 상태이므로 유입되는 페럴린 기체가 뷰포트 내표면에서 증착되어 형성된 페럴린 필름의 두께가 실시간으로 증가함에 따라 광도값의 기울기가 음수의 값을 나타낸 것으로 판단된다. 또한, C 구간은 밸브를 폐쇄한 상태이므로 유입되는 페럴린 기체가 없고 뷰포트 내에서도 페럴린 기체가 모두 증착챔버로

이송됐기 때문에 광도값을 실시간으로 변화시킬 요소가 없어 더 이상 광도값이 변화하지 않는 패턴을 나타낸 것으로 판단된다.

[0113] 다음, 하기 계산식 1을 이용하여 전체 페럴린 필름 증착 시간에 따른 광량 그래프를 도 8에 나타내었다.

[0114] [계산식 1]

[0115]
$$I_{\text{gas}}(t_{\text{AB}}) = I(t_{\text{BC}}) - I(t_{\text{AB}})$$

[0116] (상기 계산식 1에서, 상기 $I_{\text{gas}}(t_{\text{AB}})$ 는 개방된 벨브를 폐쇄하는 시점(t_{AB})에서의 페럴린 기체 내 페럴린 모노머 또는 다이머의 광 손실에 대한 광도값(a.u.)을 지칭하며, $I(t_{\text{BC}})$ 는 상기 벨브가 폐쇄된 상태에서 광도가 더 이상 변화하지 않는 시점(t_{BC})에서의 광도값(a.u.)을 지칭하고, $I(t_{\text{AB}})$ 는 개방된 벨브를 폐쇄하는 시점(t_{AB})에서의 광도값(a.u.)을 지칭한다.)

[0117] 도 8에서 확인할 수 있듯이, 분해부의 온도가 낮아질수록 전반적인 증착과정에서 페럴린 기체 내 페럴린 다이머가 많이 포함된 것을 확인할 수 있다. 한편, P580의 경우 Fitting line이 선형을 나타낸 것을 확인할 수 있는데 이로부터 P580에서는 페럴린 기체 중 페럴린 모노머 조성의 함량이 높은 것을 알 수 있고 페럴린 모노머는 고분자 필름 증합에 기여하기 때문에 형성된 페럴린 필름(P580)은 얇고 투명하다는 것을 예측할 수 있다.

[0118] 또한, 그래프의 Fitting line을 적분하면 산란된 빛의 총 광량(Total intensity of scattered light, I_T)을 구할 수 있는데 그 값은 분해부 온도가 낮아질수록 점점 커져 각각 99.7, 34.1, 7.3 μW 로 계산되었다. 이러한 I_T 값은 증착된 페럴린 필름 내부에 포함된 페럴린 다이머의 총 함량을 직접적으로 반영하기 때문에 I_T 에 따라 증착된 페럴린 필름의 두께 및 광학적 특성을 예측할 수 있게 된다.

[0119] 상기 제조된 P500, P560, P580의 두께, 투과도 및 헤이즈(Haze) 측정을 진행하여 각 측정값을 얻은 후, 본 발명에 따른 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측방법을 통해 예측한 페럴린 필름의 특성들이 실제로 나타나는지 여부를 확인하였다.

[0121] 평가예 1: 페럴린 필름의 투과율 및 헤이즈(Haze) 측정을 통한 검증실험

[0122] 상기 제조된 P500, P560, P580에 대해 전체투과율과 평행투과율 분석을 수행하였으며 그 결과를 도 9에 나타내었다. 한편, 평행 투과율(Parallel Transmittance, T_p)은 입사한 각과 동일한 방향으로 투과하는 빛을 측정하는 것이며, 확산 투과율(Diffuse Transmittance, T_d)은 입사한 각과 다른 방향으로 투과하는 빛을 측정하는 것이고, 전체 투과율(Total Transmittance, T_t)은 평행 투과율과 확산 투과율을 합한 값이다.

[0123] 또한 상기 투과율 결과를 바탕으로 하기 계산식 2를 이용하여 얻은 Haze 값을 바탕으로 Haze 스펙트럼을 도 10에 나타내었다.

[0124] [계산식 2]

[0125]
$$\text{Haze}(\%) = \frac{T_d}{T_t} \times 100\% = \frac{T_t - T_p}{T_t} \times 100\%$$

[0126] 상기 투과율 및 Haze 값을 통해 분해부 온도에 따른 가시성 Parylene-C 필름의 광산란성을 확인할 수 있다.

[0127] 구체적으로, 낮은 분해부 온도는 기화되는 페럴린 다이머의 열분해율을 낮춰 형성되는 페럴린 필름 내 페럴린 다이머의 양을 증가시킨다. 페럴린 필름 내부에 위치하는 이러한 다이머들은 페럴린 필름의 표면거칠기를 높게 하고 광산란 주 요인으로 작용하여 페럴린 필름의 가시성을 생기게 한다. 이는 가시성 페럴린 필름의 투과도, Haze 분석을 통해 확인할 수 있다.

[0128] 도 9에서 확인할 수 있듯이, P500, P560, P580 모두 총 투과율이 550 nm 기준으로 74% 이상의 높은 투과율을 나타내었다. 또한, 도 10에서 확인할 수 있듯이, Haze 값은 P580, P560, P500 순으로 증가하였다. P500의 경우 90%를 넘는 것으로 나타났다. 이는 분해부 온도가 낮아질수록 열분해율이 낮아져 분해되지 못한 다이머의 양이 많아지기 때문이다. 분해되지 못한 다이머는 결정상태로 기관 위에 증착되기 때문에 표면을 거칠게 만들고 투과되는 빛을 산란시켜 헤이즈에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

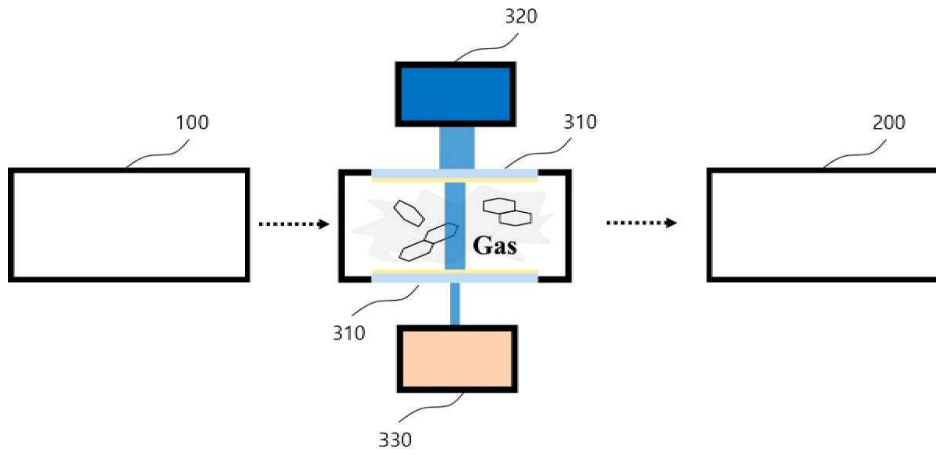
- [0130] 평가예 2: 페럴린 필름의 Optical Microscope (OM) 및 두께 측정을 통한 검증실험
- [0131] 페럴린 필름의 표면을 확인하여 페럴린 다이머의 분포를 확인하기 위하여 Optical Microscope (OM) 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 11에 나타내었다.
- [0132] 도 11에서 확인할 수 있듯이, P580의 경우 높은 열분해율로 인해 페럴린 기체 내 대부분의 페럴린 다이머가 모노머로 열분해되어 평탄한 표면을 가지는 폴리머 필름으로 중합된 것을 확인할 수 있다. 하지만 P500과 P560에서는 낮은 열분해율로 인해 랜덤하게 분포된 페럴린 다이머를 확인할 수 있다. 또한, 분해부 온도가 낮아질수록 광산란의 주 요인인 페럴린 다이머의 분포량이 많아지면서 표면거칠기가 증가된 것을 확인할 수 있으며, 이러한 결과는 상술된 Haze 그래프의 결과와 일치하다.
- [0133] 한편, 제조된 페럴린 필름에 대한 두께 측정결과, P580, P560, P500 순으로 각각 0.8, 2.2, 3.2 μ m로 두꺼워졌다. 이러한 결과는 같은 양으로 증착하더라도 분해부 온도가 낮을수록 페럴린 다이머가 모노머로 분해되지 않아 페럴린 다이머의 분포량이 많아져 두께가 두꺼워진 것으로 판단된다.
- [0134] 상술된 평가과정을 통해 분해부 온도 조건에 따라 증착되는 페럴린 필름의 두께, Haze 특성을 예측할 수 있음을 도 12를 통해 확인할 수 있다. 구체적으로, 분해부 온도가 낮을수록 증착챔버로 이송되는 페럴린 기체 중 페럴린 다이머가 많아지고 다이머에 의해 산란되는 빛의 양이 많게 되면 증착된 페럴린 필름의 두께와 Haze 특성이 비례하게 상승하였다.
- [0135] 따라서, 본 발명에 따른 실시간 페럴린 모노머 또는 다이머의 분율 계측방법을 통해 증착되는 페럴린 필름의 두께, Haze 등 광학적 특성을 예측 가능함을 검증할 수 있었다.
- [0137] 이상에서와 같이 본 발명의 권리는 위에서 설명된 실시예에 한정되지 않고 청구범위에 기재된 바에 의해 정의되며, 본 발명의 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 청구범위에 기재된 권리범위 내에서 다양한 변형과 개작을 할 수 있다는 것은 자명하다.

부호의 설명

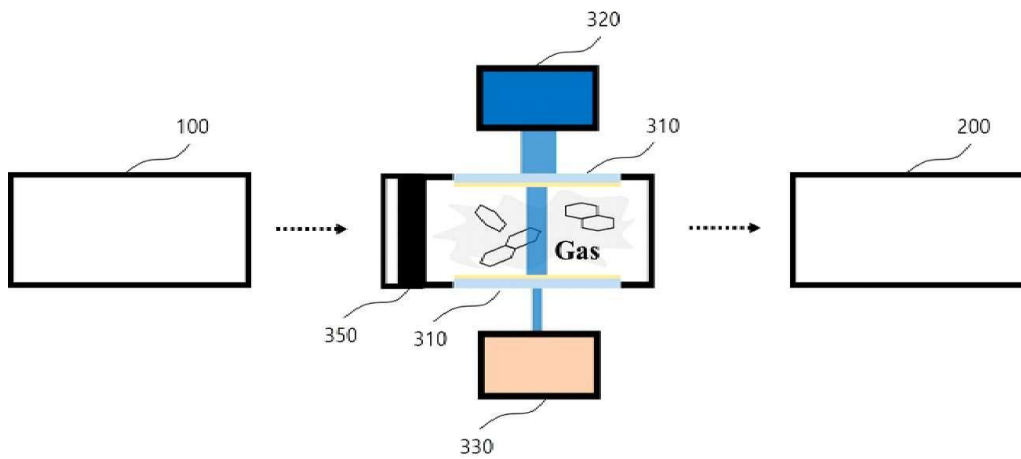
- [0139]
- | | |
|----------|-----------|
| 100: 분해부 | 200: 증착챔버 |
| 310: 뷰포트 | 320: 광원부 |
| 330: 검출부 | 340: 연산부 |
| 350: 벨브 | 360: 가열부 |
| 400: 기화부 | 500 콜드트랩 |

도면

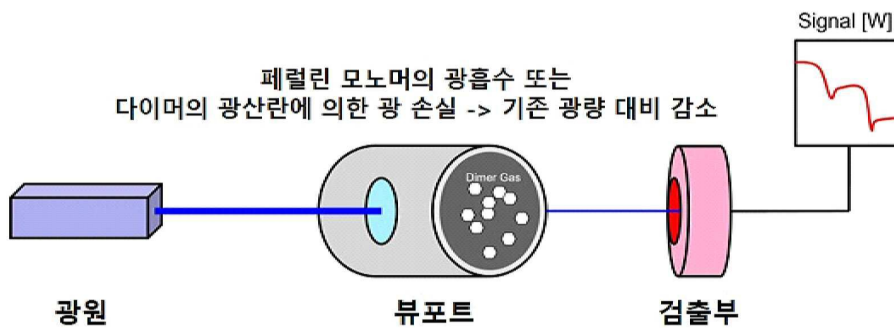
도면1



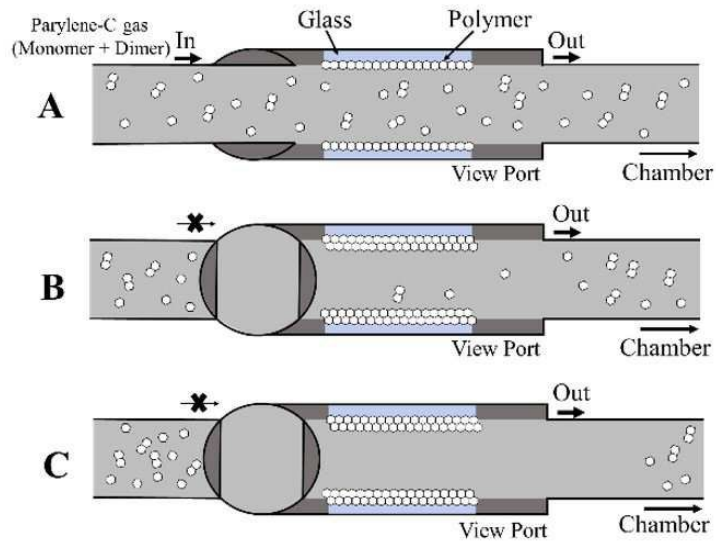
도면2



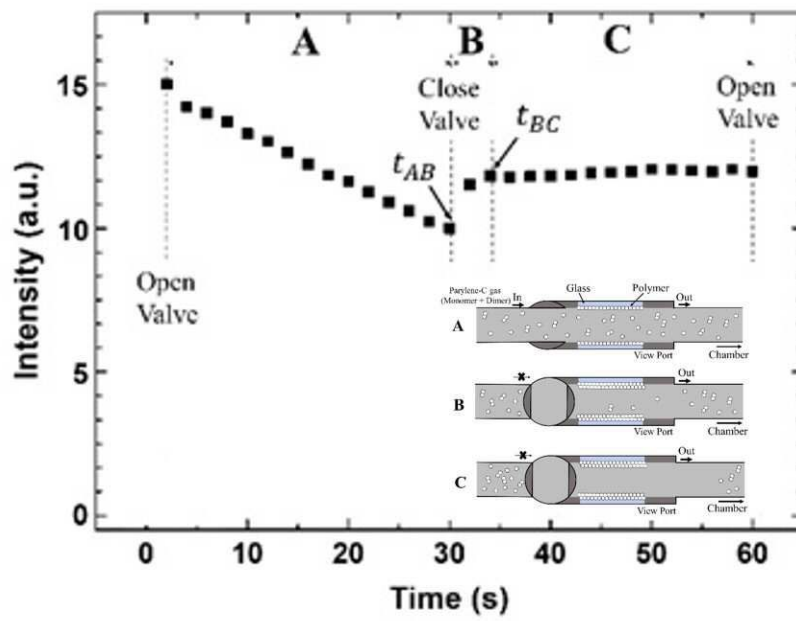
도면3



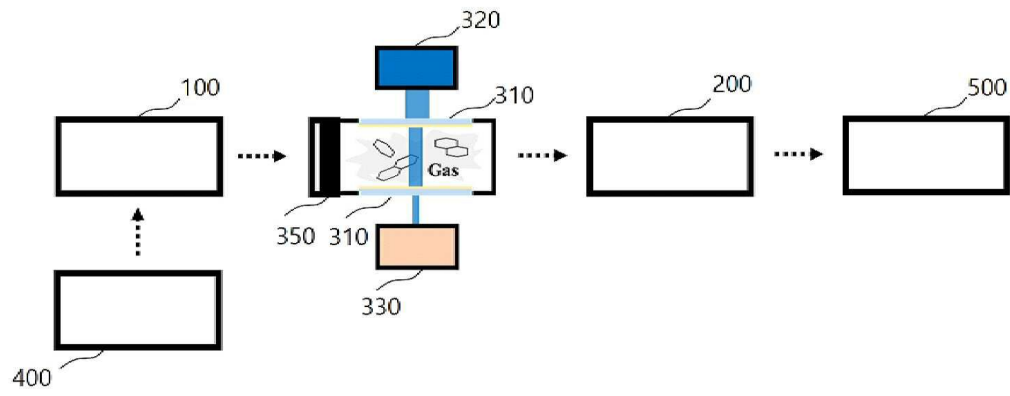
도면4



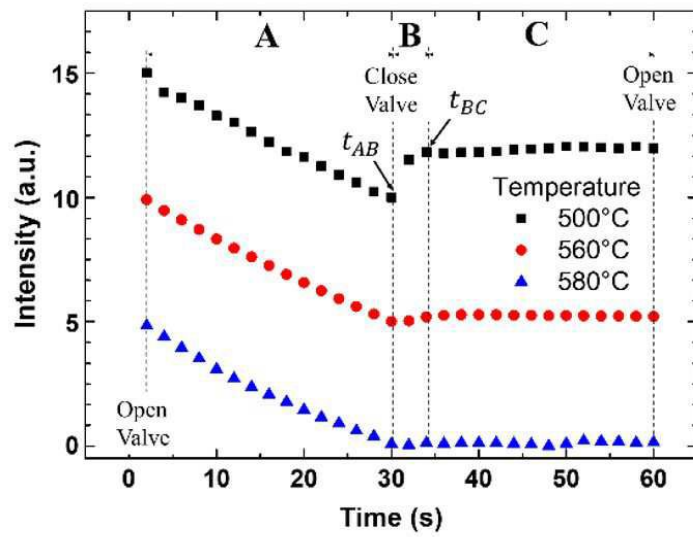
도면5



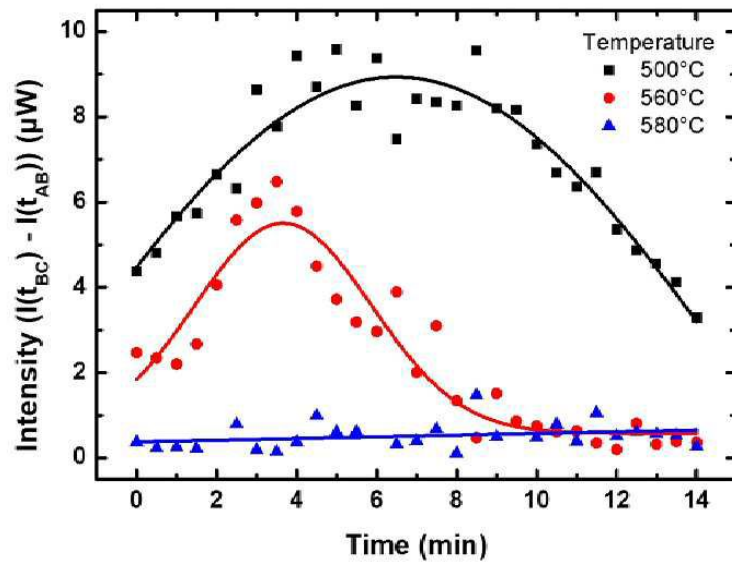
도면6



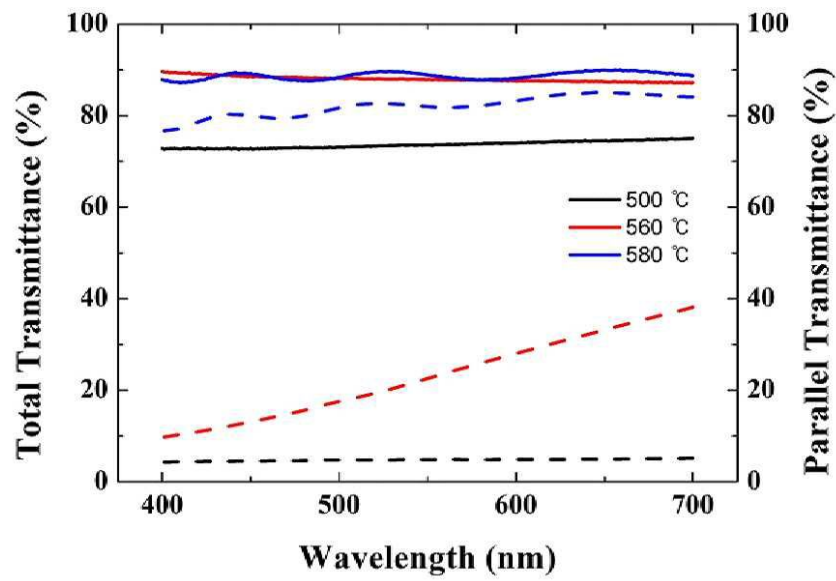
도면7



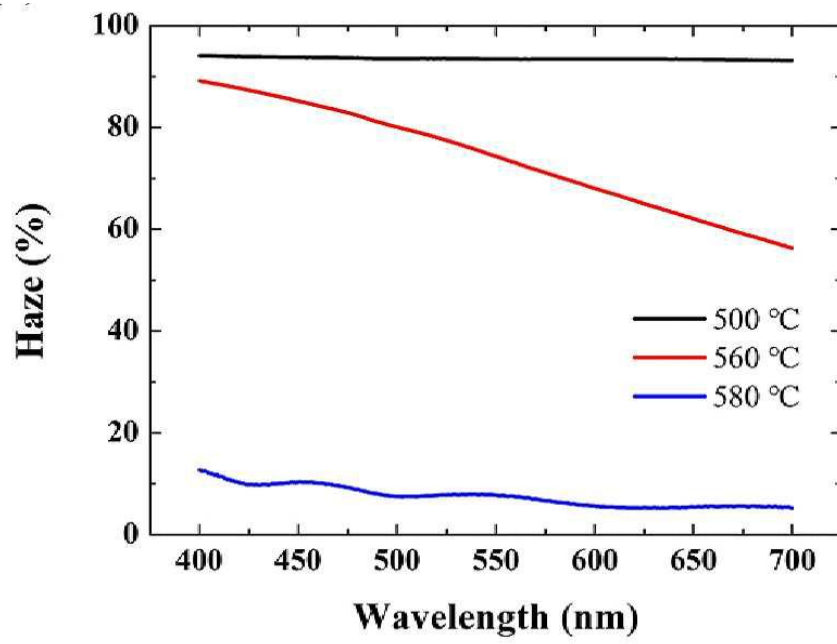
도면8



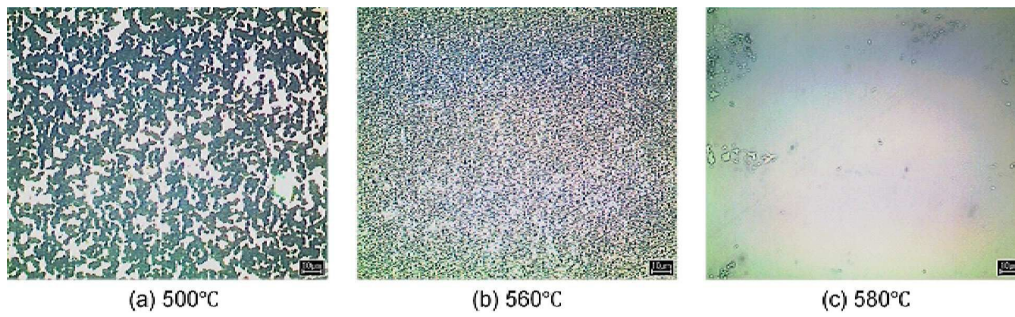
도면9



도면10



도면11



도면12

