

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2011-0074052 2011년06월30일
(51)	Int. Cl.	(71)	출원인
	<i>C23C 16/50</i> (2006.01) <i>C23C 16/40</i> (2006.01) <i>C23C 16/44</i> (2006.01)		경희대학교 산학협력단
(21)	출원번호	(72)	발명자
(22)	출원일자		김성수
	심사청구일자		서울특별시 송파구 오금동 현대백조아파트 101동 910호
			김현기
			경기도 용인시 기흥구 하갈동 632번지 청명호수마을 신안인스빌 201동 501호
		(74)	대리인
			특허법인다나

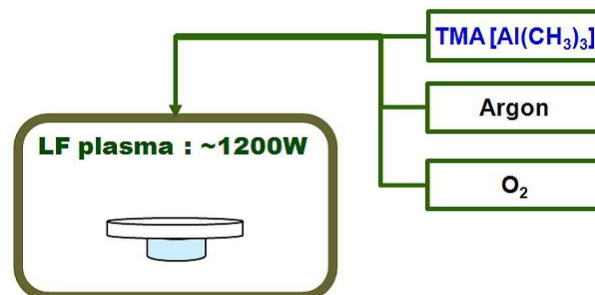
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 저주파 PEALD 장비를 이용한 플라스틱 기판용 배리어 필름 제조방법

(57) 요약

본 발명은 저주파 PEALD 장비를 이용한 플라스틱 기판용 배리어 필름 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 플라즈마 원자층 증착(PEALD, Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) 장비의 챔버 내에 저주파 전원을 인가하여 플라스틱 기판에 나노 크기의 무기 배리어 단일층을 형성함으로써 기체 투과 방지 특성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 RIC04-03-40

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 지역혁신센터사업(RIC)

연구과제명 디스플레이 부품소재 지역혁신센터(RIC-CAMID)

기여율

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2004년 12월 01일 ~ 2014년 06월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

수분투과도(WVTR, water vapor transmission rate)가 0.5 내지 0.004 g/m² day이고, 5 내지 50 nm의 두께를 갖는 기체 투과 방지막.

청구항 2

제1항에 있어서,
알루미늄 옥사이드 단일층인 기체 투과 방지막.

청구항 3

플라즈마 원자층 증착장비를 이용하여 기체 투과 방지막을 제조함에 있어서,
저주파 전원을 인가하여 기관 상에 알루미늄 옥사이드 층을 형성하는 단계를 포함하는 제1항의 기체 투과 방지막의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 기관 상에 알루미늄 옥사이드 층을 형성하는 단계는
플라스틱 기관을 플라즈마 원자층 증착장비의 반응기 내로 도입하여 반응가스를 유입하는 단계;
상기 반응기 내에 소스물질을 유입하여 기관 상에 흡착층을 형성하는 단계; 및
상기 반응기 내에 잔류하는 소스물질 및 반응 부산물을 퍼지하는 단계를 포함하는 사이클을 10 내지 400회 반복하여 기관 상에 알루미늄 옥사이드 층을 형성하되,
상기 단계의 적어도 일부 동안 저주파 플라즈마를 인가하는 것을 특징으로 하는 제1항의 기체 투과 방지막의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,
반응가스는 산소, 질소, 아산화질소, 수소 및 암모니아로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 제1항의 기체 투과 방지막의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,
소스물질이 알루미늄을 함유한 유기 또는 무기 화합물인 제1항의 기체 투과 방지막의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,
기관이 테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리아릴레이트, 폴리테트라설펜 및 폴리

에틸렌나프탈레인으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 제1항의 기체 투과 방지막의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

반응기 내 기판 온도가 50 내지 180℃인 제1항의 기체 투과 방지막의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

반응기 내에 잔류하는 소스물질 및 반응 부산물은 아르곤, 질소 및 헬륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 퍼지가스를 이용하여 퍼지시키는 제1항의 기체 투과 방지막의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

퍼지가스는 1초 내지 60초 동안 유입되는 제1항의 기체 투과 방지막의 제조방법.

청구항 11

제4항에 있어서,

저주파 전원이 40 내지 500 Hz인 제1항의 기체 투과 방지막의 제조방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항 중 어느 한 항의 기체 투과 방지막이 증착된 플라스틱 기판.

청구항 13

제12항의 플라스틱 기판을 포함하는 플렉서블 디스플레이.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 저주파 PEALD 장비를 이용한 플라스틱 기판용 배리어 필름 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 플라즈마 원자층 증착(PEALD, Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition) 장비의 챔버 내에 저주파 전원을 인가하여 플라스틱 기판에 나노 크기의 무기 배리어 단일층을 형성함으로써 기체 투과 방지 특성을 향상시킨 저주파 PEALD 장비를 이용한 플라스틱 기판용 배리어 필름 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 플렉서블 디스플레이는 플라스틱 필름상에 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 있으므로 이를 방지하기 위해서는 우수한 기체 차단 특성을 나타내는 층이 플라스틱 필름상에 형성되어야 한다.

[0003] 이에 따라 종래에는 화학기상증착(Cheical 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.

[0004] 특히 플라즈마 원자층 증착(PEALD) 방법에 의해 무기 박막을 플라스틱 필름 위에 증착할 경우 기체 투과도가 현저히 감소하는 특징이 있다.

[0005] 종래의 PEALD 공정의 경우 대부분 고주파 전원을 사용하고 있으므로 높은 주파수로 인하여 공정의 불안정하거나 기관의 손상 등의 문제가 발생할 수 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 저주파 전원을 이용한 플라즈마 원자층 증착 장비를 사용하여 기체 투과를 방지할 수 있는 플렉서블 디스플레이용 플라스틱 기관의 무기 배리어층 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 수분투과도(WVTR, water vapor transmission rate)가 0.5 내지 0.004 g/m² day이고, 5 내지 50 nm의 두께를 갖는 기체 투과 방지막을 제공한다.

[0008] 본 발명은 또한 플라즈마 원자층 증착장비를 이용하여 기체 투과 방지막을 제조함에 있어서,

[0009] 저주파 전원을 인가하여 기관 상에 알루미늄 옥사이드 층을 형성하는 단계를 포함하는 본 발명의 기체 투과 방지막의 제조방법을 제공한다.

[0010] 상기 기관 상에 알루미늄 옥사이드 층을 형성하는 단계는 보다 구체적으로

[0011] 플라스틱 기관을 플라즈마 원자층 증착장비의 반응기 내로 도입하여 반응 가스를 유입하는 단계;

[0012] 상기 반응기 내에 소스 물질을 유입하여 기관 상에 흡착층을 형성하는 단계; 및

[0013] 상기 반응기 내에 잔류하는 소스 물질 및 반응 부산물을 퍼지하는 단계를 포함하는 사이클을 10 내지 400회 반복하여 기관 상에 알루미늄 옥사이드 층을 형성하되,

[0014] 상기 단계의 적어도 일부 동안 저주파 플라즈마를 인가하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명은 또한 본 발명의 기체 투과 방지막이 증착된 플라스틱 기관 또는 상기 플라스틱 기관을 포함하는 플렉서블 디스플레이를 제공한다.

효과

[0016] 본 발명에 따른 저주파 플라즈마 원자층 증착 장비를 이용하여 알루미늄 옥사이드 박막을 플라스틱 필름상부에 단일층을 형성함으로써 기체 투과 방지 특성을 향상하여 최소 0.004g/m² day 정도의 낮은 WVTR 투과율을 얻을 수 있다.

[0017] 또한, 기관의 온도와 반응가스의 퍼지시간을 조절함으로써 박막의 특성을 조절할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명의 구성을 구체적으로 설명한다.

[0019] 본 발명은 수분투과도(WVTR, water vapor transmission rate)가 0.5 내지 0.004 g/m²day이고, 5 내지 50 nm의 두께를 갖는 기체 투과 방지막에 관한 것이다.

[0020] 본 발명의 기체 투과 방지막은 저주파 플라즈마 원자층 증착법(low frequency plasma enhanced atomic layer deposition)을 이용하여 플렉서블 디스플레이용 플라스틱 기관 위에 증착되어 기체 투과도를 현저히 감소시킬 수 있는 무기 배리어 필름인 것을 특징으로 한다.

[0021] 상기 기체 투과 방지막은 금속산화물이라면 특별히 제한하지는 않으나, 알루미늄 옥사이드 단일층인 것이 좋다.

[0022] 상기 기체 투과 방지막은 플라스틱 기관 상에 5 내지 50 nm 크기의 두께를 가질 수 있다.

[0023] 상기 기체 투과 방지막은 기체 투과 방지 특성이 향상되어 0.5 내지 0.004 g/m²day 정도의 낮은 수분투과도(WVTR)를 가질 수 있다.

[0024] 본 발명은 또한 플라즈마 원자층 증착장비를 이용하여 기체 투과 방지막을 제조함에 있어서,

[0025] 저주파 전원을 인가하여 기관 상에 알루미늄 옥사이드 층을 형성하는 단계를 포함하는 본 발명의 기체 투과 방지막의 제조방법에 관한 것이다.

[0026] 상기 저주파 플라즈마 원자층 증착장비는 도 1에 도시된 바와 같이, 반응기는 지름 50 내지 300 mm 크기의 실린더 형태이며, 기관은 정사각형 형태로 최대 크기 150×150mm 까지 장착될 수 있도록 구성되어 있다.

[0027] 상기 기관 상에 알루미늄 옥사이드 층을 형성하는 단계는 보다 구체적으로 다음 단계를 포함할 수 있다:

[0028] 플라스틱 기관을 플라즈마 원자층 증착장비의 반응기 내로 도입하여 반응가스를 유입하는 단계;

[0029] 상기 반응기 내에 소스물질을 유입하여 기관 상에 흡착층을 형성하는 단계; 및

[0030] 상기 반응기 내에 잔류하는 소스물질 및 반응 부산물을 퍼지하는 단계를 포함하는 사이클을 10 내지 400회 반복하여 기관 상에 알루미늄 옥사이드 층을 형성하되,

[0031] 상기 단계의 적어도 일부 동안 저주파 플라즈마를 인가하는 것을 특징으로 한다.

[0032] 상기 플라즈마 반응을 위한 반응가스로 산소, 질소, 아산화질소, 수소, 암모니아 등을 단독 또는 2종 이상 사용할 수 있으나, 이에 특별히 제한하는 것은 아니다.

[0033] 상기 알루미늄 옥사이드 박막을 증착하기 위한 소스물질로 알루미늄을 함유한 유기 또는 무기 화합물을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로, TMA(트리메틸알루미늄) 등을 사용할 수 있다.

[0034] 상기 기관은 테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리아릴레이트, 폴리에테르설폰, 또는 폴리에틸렌나프탈레이트 등을 단독 또는 2종 이상 사용할 수 있다.

[0035] 상기 기관은 증착하기 전에 이소프로필알코올(IPA), 아세톤 또는 메탄올 등을 이용하여 10 내지 60분 간 초음파 세정하고, 50 내지 120℃ 오븐에서 건조한 후에 사용할 수 있으나, 이에 특별히 제한하는 것은 아니다.

[0036] 상기 반응기 내부 벽의 온도는 약 50℃로 유지한 상태에서 증착공정을 실시하고, 기관의 온도는 50℃ 내지 180℃까지 조절하여 공정을 실시할 수 있다.

[0037] 상기 박막의 증착은 20℃로 항온을 유지한 상태에서 실시할 수 있다.

[0038] 반응기 내에 압력 유지와, 잔류하는 소스물질 및 반응 부산물은 아르곤, 질소, 또는 헬륨 등의 퍼지가스를 이용하여 일정한 양으로 3초 내지 15초 동안 반응기 안으로 유입시켜 퍼지시킬 수 있다.

[0039] 상기 퍼지시간은 소스물질과 반응가스의 반응 시 반응에 참여하지 않거나, 반응 후에 생기는 부산물을 기관 표

면으로부터 효과적으로 제거하는데 영향을 줄 수 있어 퍼지시간이 증가함에 따라 굴절율이 증가된 치밀한 구조의 얇은 박막이 형성될 수 있다.

[0040] 상기 증착 공정 사이클의 횟수가 증가함에 따라 기체 투과 방지막의 두께가 증가하고, 수분투과도가 현저히 감소할 수 있다. 바람직하게는 10 내지 400회, 보다 바람직하게는 50 내지 200회가 좋다.

[0041] 상기 플라즈마는 증착 공정의 단계 전체 또는 일부 동안 인가될 수 있으며, 40 내지 500 Hz, 보다 바람직하게는 60Hz의 저주파 전원을 사용할 수 있다.

[0042] 이러한 플라즈마의 발생 파워는 1200W 이하일 수 있다.

[0043] 상기 증착공정을 거친 알루미늄 옥사이드 층은 5 내지 50nm 두께의 단일층일 수 있다.

[0044] 본 발명은 또한 본 발명의 기체 투과 방지막이 증착된 플라스틱 기관 또는 상기 플라스틱 기관을 포함하는 플렉서블 디스플레이에 관한 것이다.

[0045] 본 발명의 기체 투과 방지막이 증착된 플라스틱 기관 또는 상기 플라스틱 기관을 포함하는 플렉서블 디스플레이는 기체 방지 특성이 향상되어 수분 및 산소가 상기 기관 내부로 침투되어 산화 등에 의한 소자의 수명 단축 등의 문제 발생을 방지할 수 있어 우수한 물성을 가질 수 있다.

[0046] 이하, 본 발명에 따르는 실시예 및 본 발명에 따르지 않는 비교예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0047] <실시예 1> 저주파 플라즈마 원자층 증착을 통한 알루미늄 옥사이드 박막 형성

[0048] 알루미늄 옥사이드 박막을 형성하기 위한 저주파 플라즈마 원자층 증착장비는 도 1에 나타내었다. 증착장비 내 반응기는 지름 200mm 크기의 실린더 형태이며, 기관은 정사각형 형태로 최대크기 150×150mm까지 장착될 수 있도록 구성되어 있다. 반응기 내부 벽의 온도는 50℃로 유지한 상태로 공정을 진행하였고, 기관의 온도는 50℃에서 180℃까지 조절하여 공정을 진행하였다. 알루미늄 옥사이드 박막을 증착하기 위한 소스물질로 TMA(트리메틸알루미늄)를 사용하였으며, 증착 동안 20℃로 항온을 유지하였다. 플라즈마 반응을 위한 반응가스로는 산소를 사용하였고 챔버내 압력 유지와 소스 및 반응가스의 퍼지를 위해 아르곤을 일정한 양으로 챔버 안으로 계속 유입하였다. 플라즈마는 60Hz의 저주파 전원을 사용하였다. 소스물질 및 반응가스의 유량 및 유입시간을 조절하여 반응 사이클을 구성하였으며 이를 표 1에 나타내었다.

[0049] 기관은 폴리에테르설폰(PES)을 사용하였으며 증착하기 전에 이소프로필알코올(IPA)을 이용하여 30분 간 초음파 세정을 하였으며 100℃ 오븐에서 건조한 후에 사용하였다. 또한 증착을 위한 다른 전처리는 진행하지 않았다.

[0050] <실험예 1> 공정 사이클 별 박막 두께

[0051] 반응 사이클을 50, 100, 150, 200회로 증가시켜 알루미늄 옥사이드 막을 형성하였다.

표 1

Process cycles	Refractive Index	Thickness (nm)	Growth rate (Å/cycle)
50	1.6735	15.1	3.02
100	1.6851	31	3.1
150	1.6870	39.9	2.66
200	1.6951	48.5	2.43

[0052]

[0053] 표 1에 나타난 바와 같이, 저주파 플라즈마 원자층 증착장비를 사용하여 알루미늄 옥사이드 막을 형성함에 있어 증착 사이클이 증가함에 따라 형성되는 막의 두께가 각각 15.1, 31, 39.9, 48.5nm 증가하는 것으로 나타났다.

[0054] <실험예 2> 공정 사이클 별 기관의 수분투과도

[0055] 실시예 1에서 형성된 단일층의 알루미늄 옥사이드 막을 코팅한 후 PES 필름의 수분투과도를 코팅전과 비교하였다. 수분투과도는 MOCON PERMATRAN 3/30 장비를 이용하여 온도 37.5℃, 습도 90%에서 측정하여 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

Process cycles	WVTR (g/m ² day)
Bare PES	59.7994
50	0.2351
100	0.1456
150	0.0405
200	0.0967

[0056]

[0057] 표 2에 나타난 바와 같이, 공정 사이클이 증가함에 따라 알루미늄 옥사이드 막이 형성된 후에 수분투과도가 현저히 감소하여 필름의 수분차단 특성이 상당히 향상되는 것을 알 수 있다.

[0058] <실험예 3> 반응가스 퍼지시간 별 기관의 굴절률

[0059] 원자층 증착 공정 동안에 소스 및 반응가스를 유입시킨 후에 아르곤 가스의 유입시간을 3, 6, 10, 15초로 증가시켜 알루미늄 옥사이드 막을 형성하였다. 원자층 증착 방법은 통상적으로 기존의 CVD 방법과는 달리 기관표면상의 한정된 수의 부위에서 반응이 이루어진다. 따라서 소스와 반응가스가 유입된 후 충분한 퍼지가 이루어질 경우 반응에 참여하지 않거나 혹은 반응 후에 생기는 부산물을 기관 표면으로부터 효과적으로 제거함으로써 원자층 박막 형성에 기여할 수 있다.

표 3

Item	Process cycles	TMA & reactant purge time (sec)			
		3	6	10	15
Refractive Index	50	1.6735	1.6919	1.7014	1.6543
	100	1.6851	1.7259	1.7016	1.6979
Thickness (nm)	50	15.1	15.5	11.8	17.7
	100	31	24.3	25.3	25.8
Growth rate (Å/cycle)	50	3.02	3.1	2.36	3.54
	100	3.1	2.43	2.53	2.58

[0060]

[0061] 표 3에 나타난 바와 같이, 50 사이클인 경우 10초 퍼지시간에서, 100 사이클인 경우 6초에서 플라스틱 필름 위에 굴절율이 가장 크고 얇은 막을 형성함을 알 수 있었다.

[0062] <실험예 4> 알루미늄 옥사이드 박막 코팅에 따른 플라스틱 필름의 수분투과도

[0063] 실험예 3에서 형성된 단일층의 알루미늄 옥사이드 박막을 코팅한 후 PES 필름의 수분투과도를 코팅전과 비교하였다. 수분투과도는 MOCON PERMATRAN 3/30 장비를 이용하여 온도 37.5℃, 습도 90%에서 측정하여 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

Purge time (sec)	WVTR (g/m ² day)	
	50 cycles	100 cycles
Bare PES	59.7994	59.7994
3	0.2351	0.1456
6	0.1677	0.1192
10	0.0041	0.0042
15	0.0041	0.0041

[0064]

[0065]

표 4에 나타난 바와 같이, 알루미늄 옥사이드 막이 형성된 후에 수분투과도가 현저히 감소하여 필름의 수분차단 특성이 상당히 향상되는 것을 알 수 있다.

[0066]

또한, 퍼지시간이 10내지 15초인 시료의 경우에 보다 치밀한 구조로 박막이 형성됨으로써 측정감도 수준의 낮은 수분투과도를 나타냄을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0067]

도 1은 본 발명의 저주파 플라즈마 원자층 증착장비를 도시한 것이다.

도면

도면1

