



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2020 년 8 월
석사학위 논문

저온·저진공 고분자 증착
Reactor 설계 및 응용방안에
대한 연구

조선대학교 대학원

기계시스템·미래자동차공학과

이 효 성

저온·저진공 고분자 증착
Reactor 설계 및 응용방안에
대한 연구

Research on Low-temperature and Low-vacuum
polymer deposition reactor design and application
methods.

2020년 8월 28일

조선대학교 대학원

기계시스템·미래자동차공학과

이 효 성

저온 .저 진공 고분자 증착 Reactor 설계 및 응용방안에 대한 연구

지도교수 곽 재 복

이 논문을 공학석사학위 신청논문으로 제출함

2020 년 5 월

조선대학교 대학원

기계시스템 · 미래자동차공학과

이 효 성

이효성의 석사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교 교수	<u>박 설 현</u> (인)
위 원	조선대학교 교수	<u>곽 재 복</u> (인)
위 원	조선대학교 교수	<u>이 성 준</u> (인)

2020 년 6 월

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT	x
제 1 장 서 론	1
제 1 절 연구배경	1
제 2 절 연구 목표	5
제 2 장 이론적 배경	7
제 1 절 Coating	8
1. Coating Method.....	8
2. 습식 코팅 (Wet Coating)	9
3. 건식 코팅 (Dry Coating)	10
가. PVD (Physical Vapor Deposition)	10
나. CVD (Chemical Vapor Deposition).....	11
제 2 절 iCVD (initiated Chemical Vapor Deposition)	12
1. 구성 및 원리	12
2. 기능성 박막 및 사용 단량체	18
3. 공정조건 확립 방법	20
제 3 장 유한요소요법을 이용한 iCVD 최적 설계 방법	22
제1절 장비의 문제점.....	22
1. 두께 편차.....	22
2. 개선 방안	24
제 2 절 유한 요소 해석	25
1. Module 선정	25
2. 해석 진행	30
3. 결론 및 고찰	36

제 4 장 소수성 유기박막 응용 분야.....	40
제1절 Hydrophobic Surface & Application.....	40
1. 원리	40
2. 소수성 박막 형성 및 내구성 향상	41
3. 실험 및 고찰	45
4. 박막의 성분분석 및 물성 평가 장치	49
가. FT-IR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy)	49
나. Ellipsometer	50
다. SEM (Scanning Electron Microscope).....	51
라. UTFT (Universal Thin Film Tester).....	51
5. 기타응용[SMT(Surface Mount Technology)]	54
가. 배경.....	54
나. 실험 및 고찰.....	56
제 5 장 결론	59
REFERENCE	61

표목차

Table 2 -1 Initiator and monomer type	19
Table 2 -2 Process table for establishing process conditions.....	20
Table 2 -3 Deposition rate, thickness and refractive index measurement.....	21
Table 3 -1 Thickness measurement results of thin films using model .3	35
Table 3 -1 Measurement of the thick of the temperature deviation deposition	37
Table 4 -1 Process conditions of formed thin films.....	43
Table 4 -2 Contact angle and Contact angle hysteresis	46
Table 4 -3 Adhesion measurement calculation result	48

도목차

Fig. 1 -1 Flexible display paradigm shift and marketability	2
Fig. 1 -2 All process of semiconductor pattern.....	3
Fig. 1 -3 Defect according to Step coverage differences	4
Fig. 1 -4 Deposition equipment paradigm (Low vacuum, Low temperature)	4
Fig. 1 -5 iCVD Reactor Model.1 developed by previous research	5
Fig. 2 -1 Applications of coating technology	7
Fig. 2 -2 Mean Free Path	9
Fig. 2 -3 Characterize of iCVD deposition	12
Fig. 2 -4 Example of benzoyl peroxide radical polymerization.....	13
Fig. 2 -5 Schematic diagram of iCVD components.....	15
Fig. 2 -6 iCVD Piping & Instrumentation Diagram	15
Fig. 2 -7 Schematic diagram of iCVD process principle	16
Fig. 2 -8 Deposition pattern according to P_M / P_{SAT} range	17
Fig. 2 -9 Type of functional thin film using iCVD	18
Fig. 2 -10 Insulation layer thin film and surgical antibacterial gloves using iCVD.	19
Fig. 2 -11 Deposition image for each process condition	21
Fig. 3 -1 Thickness deviation of the existing Model.1 and thin film	22
Fig. 3 -2 Showerhead application model2	23
Fig. 3 -3 Thin film digital image formed from Model.2	24
Fig. 3 -4 Reactor center outlet structure model .3.....	25
Fig. 3 -5 iCVD numerical analysis module configuration.....	26
Fig. 3 -6 Initial analytical shape and boundary conditions (Model 2)	27
Fig. 3 -7 Initial analysis results-air flow & temperature & Flux.....	28
Fig. 3 -8 Correlation between air flow direction and Flux	29
Fig. 3 -9 Thickness pattern of thin films deposited using Model.2	30
Fig. 3 -10 3 Types of iCVD reactor simplified geometries. (Model.1,2,3)	31
Fig. 3 -11 Graph of initiator Flux on the Substrate of Model 1,2,3.	31
Fig. 3 -12 3D geometry & mesh of showerhead application Model 2.3.....	32
Fig. 3 -13 3D Analysis Results-Air flow & temperature & Flux(Model.2,3).....	33
Fig. 3 -14 Initiator flux contour and graph on substrate. (Model.2,3)	34
Fig. 3 -15 Deposition image and thickness graph using Model.3.....	35
Fig. 3 -16 Measurement of temperature deviation according to height	37
Fig. 3 -17 iCVD deposition experiment according to temperature Deviation	37
Fig. 3 -18 Temperature deviation elimination model. 4 (Sample cover applied)	38
Fig. 3 -19 Analysis Results-Air flow & Temperature & Flux. (Model.4).....	38

Fig. 3 -20 Industrial applicable scale iCVD reactor	39
Fig. 4 -1 Static contact angle and dynamics contact angle	41
Fig. 4 -2 Hydrophobic thin film Coating image. (Tissue, Fabric, Newspaper)	42
Fig. 4 -3 Hydrophobic thin film and durability improvement thin film structure.....	43
Fig. 4 -4 FT-IR measurement results	44
Fig. 4 -5 SEM measurements of bare wafers and three polymer thin films.....	45
Fig. 4 -6 Static contact angle and dynamic contact angle measurement.....	46
Fig. 4 -7 Abrasion testing device& set up	47
Fig. 4 -8 Abrasion resistance test Contact angle measurement.....	47
Fig. 4 -9 UTFT measurement for three polymer thin films	48
Fig. 4 -10 Chemical structure& composition analysis device FT-IR	49
Fig. 4 -11 Thickness and refractive index measuring device Ellipsometer	50
Fig. 4 -12 Surface morphology measurement device SEM	51
Fig. 4 -13 Universal Thin Film Tester (UTFT)	52
Fig. 4 -14 Copper plating film cutting data and SEM image using UTFT	53
Fig. 4 -15 UTFT and cutting digital images	53
Fig. 4 -16 SMT(Surface Mount Technology) process sequence	54
Fig. 4 -17 Stencil printing process and hydrophobic thin film application.....	55
Fig. 4 -18 Copolymer applied stencil digital image.....	56
Fig. 4 -19 Stencil contact angle and blade residual solder measurement	57
Fig. 4 -20 Simple stencil printing test results	57

기호 설명

CVD	Chemical Vapor Deposition
PVD	Physical Vapor Deposition
ALD	Atomic Layer Deposition
iCVD	Initiated Chemical Vapor Deposition
MFP	Mean Free Path
PFDMA	1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl methacrylate
TBPO	Tert-butyl peroxide
V4D4	1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetram ethylcyclotetrasiloxane
DvB	Divinybenzene
A	Pre-exponential Factor
E	Activation energy
M	Monomer
I	Initiator
R	Radical
Flux	Velocity of Monomer and Initiator
PLA	Polylactic acid
UTFR	Universal Thin Film Tester
P	Adhesion strength

SMT Surface Mount Technology

PCB Printed Circuit Board

DLC Diamond Like Coating

아래 첨자

λ	Mean Free Path
F_M	Monomer input flow[mTorr/min]
F_I	Initiator input flow[mTorr/min]
$P_{chamber}$	Total pressure of the deposition chamber[mTorr]
T_{sub}	temperature of substrate[°C]
P_M	The partial pressure of the monomer in the chamber [mTorr]
P_{SAT}	The saturated vapor pressure[mTorr]
R_g	Universal gas constant
F_s	Shear force[N]
A_s	Shear plane area[mm ²]
F_c	Horizontal force[N]
F_t	Vertical force[N]
b	Blade width[nm]
t	Thickness [nm]
α	Rake angle [°]
β	Friction angel [°]
ϕ	Shear Plane angle [°]

τ_s	Shear strength [Mpa]
θ	Contact Angle [°]
θ_a	Advancing contact angle [°]
θ_r	Receding contact angle [°]
γ_{SV}	Solid-Vapor interfacial tension [N/m]
γ_{SL}	Solid-Liquid interfacial tension [N/m]
γ_{LV}	Liquid-Vapor interfacial tension [N/m]

ABSTRACT

Research on Low-temperature and Low-vacuum polymer deposition reactor design and application methods.

Hyo Seong Lee
Advisor: Prof. Jae B. Kwak.
Dept. of Mechanical System & Automotive
Engineering.
Graduate School of Chosun University

Deposition is generally a method of forming a thin film having mechanical, chemical, and electrical properties on a desired substrate using physical and chemical reactions under a vacuum environment. It is similar to the plating known in general, but the plating uses the electrolyte in which the metal source is melted together to form a film in solution, whereas the deposition forms a film using vaporized metal and polymer. A thin film having a film thickness of 1 μm or less is called a thin film. Products using deposition can be easily found in aluminum packaging, semiconductors, and OLEDs that are commonly found in the vicinity. In addition, the field of application of thin films using Deposition has become a major research for next-generation technologies such as batteries, medical, machine tools, and automotive materials, especially flexible displays. As vapor deposition methods, physical vapor deposition (PVD), chemical vapor deposition (CVD), and atomic layer deposition (ALD) are widely used in various fields. Each deposition method has advantages and disadvantages, but most deposition processes are performed under a high temperature environment of 200 ° C or higher. The reason is that in order to increase physical and chemical reactivity under the vacuum environment of the gas, the reaction is well performed under a high temperature environment. Thus, in the case of a conventional display, since deposition and processing are performed on a glass substrate,

deposition methods such as PVD and CVD, which have high-temperature process conditions, have been used. However, the existing deposition method applied in a high temperature environment and a high vacuum environment has limitations on the substrate and a lot of voltage is applied to create a high vacuum environment, resulting in poor energy efficiency. For example, in the case of a flexible display, even if a thin film is used, a display should be manufactured using a polyamide substrate (PI) instead of an organic substrate due to the limitation of bending of the glass substrate itself. When using plastic substrates, problems such as heat resistance and chemical resistance, which were not a problem in conventional glass substrates, occur [1]. Therefore, research on low temperature deposition process below 200 ° C is required for flexible display implementation.

Most of the processes applied in the semiconductor industry are performed in a vacuum environment, and energy consumption is an environmental issue. ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductor) established a policy on energy saving by setting targets for energy use per wafer during semiconductor manufacturing. According to the energy benchmark study conducted by SMEATECH, process equipment uses 36 to 40% of the total energy consumption in universal Fabs, and among the proportion of process equipment, process pumps consume the most energy. There is a demand for equipment capable of a deposition process in a low vacuum environment.

In addition, the important judgment factors required for the deposition are the quality of the thin film (Quality), the thickness uniformity (Thickness Uniformity), Step Coverage is required. In particular, As a deposition process used in a semiconductor process, a nanoscale process is progressing over time, and research that satisfies both the quality of the thin film, the uniformity of the thickness, and the step difference of the thin film is required. Much research has been done to ensure competitive semiconductor, display and electronic device thinning, miniaturization and high integration technologies. In order to achieve miniaturization of electronic devices, a circuit

design in which semiconductor circuits are highly integrated on a nano scale is inevitably required, and competition among companies is fierce to minimize gaps (line widths) between circuit patterns. As the required difficulty of the exposure and etching equipment applied to the semiconductor pattern forming process increases, the required difficulty of the deposition equipment increases. In the semiconductor pattern forming process, a deposition process is used to form an insulating layer, external influences such as moisture, and mechanical stiffness. However, as the pattern is refined, a deposition method capable of ensuring uniformity of applied thin film thickness and step difference of the thin film is required. Figure 1-2 shows the overall process sequence of semiconductor pattern formation. Exposure and development / ion implantation / deposition / CMP / cleaning are repeated according to the process sequence to form a pattern. The finer the pattern is formed, the narrower the spacing between the patterns. The thin film step coverage is shown in Fig.1-3 It is represented by the ratio s / t of s and t . The closer to uniform deposition, the closer to 1. h / w is Aspect ratio, and the higher the value, the more difficult the deposition is. When deposition is performed as shown in (b), when the insulating layer is filled on the deposited pattern, voids such as (c) are generated, leading to defect of circuits. In this paper, iCVD (Initiated Chemical Vapor Deposition), which can deposition in low temperature and low vacuum environments and has high step coverage, is used as a deposition method to compensate for the above problems. In the case of iCVD, it is possible to deposit under low-temperature and low-vacuum environments and has high step coverage, unlike deposition equipment used in conventional display and semiconductor processes. However, as it remains in the current research stage, it has difficulty in establishing a process and securing thickness uniformity. The establishment of iCVD process and optimum design method of iCVD reactor that can form uniform thickness should be derived.

제 1 장 서 론

제 1 절 연구배경

증착(Deposition)이라 함은 일반적으로, 진공의 환경 하에서 물리적, 화학적 반응을 이용하여 원하는 기재에 기계적, 화학적, 전기적인 특성을 가진 얇은 피막을 형성하는 방법이다. 일반적으로 알고 있는 도금(Plating)과 유사하나 도금은 금속원이 녹아 있는 전해질을 같이 사용해 용액속에서 막을 형성하는 것과 달리 증착은 기체화된 금속 및 고분자를 사용하여 Film을 형성한다. Film의 두께가 $1\mu\text{m}$ 이하의 얇은 막의 경우를 박막이라 한다. 증착을 이용한 제품은 일상생활에서 흔히 볼 수 있는 배터리, 반도체, OLED등에서 쉽게 찾아볼 수 있다. 이 외에도 증착을 이용한 박막의 응용 분야는 Battery, Medical, 기계 공구, 자동차 소재 특히 Flexible Display 등의 차세대 기술에도 주요한 연구가 되고 있다. 증착 방법으로는 크게 물리적기상 증착(PVD), 화학적 기상 증착(CVD), 원자층 증착(ALD)등이 여러 분야에서 응용되고 있다. 각각의 증착 방법에는 장단점을 가지고 있지만, 종래의 증착 공정 대부분 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온의 환경 하에서 증착 공정이 이루어 진다. 그 이유는 기체의 진공의 환경 하에서 물리적 화학적 반응성을 높이기 위해서는 고온의 환경하에서 반응이 잘 이루어 지기 때문이다. 종래의 Display의 경우에는 유리기판에서 증착 및 공정이 진행되어 이루어 지기 때문에 기존에 사용되는 고온의 공정조건을 가진 PVD, CVD등의 증착 방법이 사용 가능하였다. 그러나, 고온의 환경과 고 진공 환경 하에서 적용되고 있는 기존 증착 방법은 기재에 대한 제한이 발생하고 고 진공 환경을 만들기에는 많은 전압이 들어가 에너지 측면에서 효율이 떨어진다. 예를 들면, Flexible Display의 경우에는 얇은 박막을 형성하여 사용하여도 유리 기판 자체의 굽힘에 대한 한계로 인하여 유리 기판을 대신한 폴리 이미드 기판(PI)을 사용하여 Display를 생산해야 한다. 플라스틱 기판 사용시 기존의 유리 기판에서 문제되지 않았던 내열성, 내화학적 등의 문제점들이 발생하기 때문에 Flexible Display구현을 위해서는 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하의 저온 증착 공정 연구가 요구된다 [1].



<LIS Laser 디스플레이 업계동향>

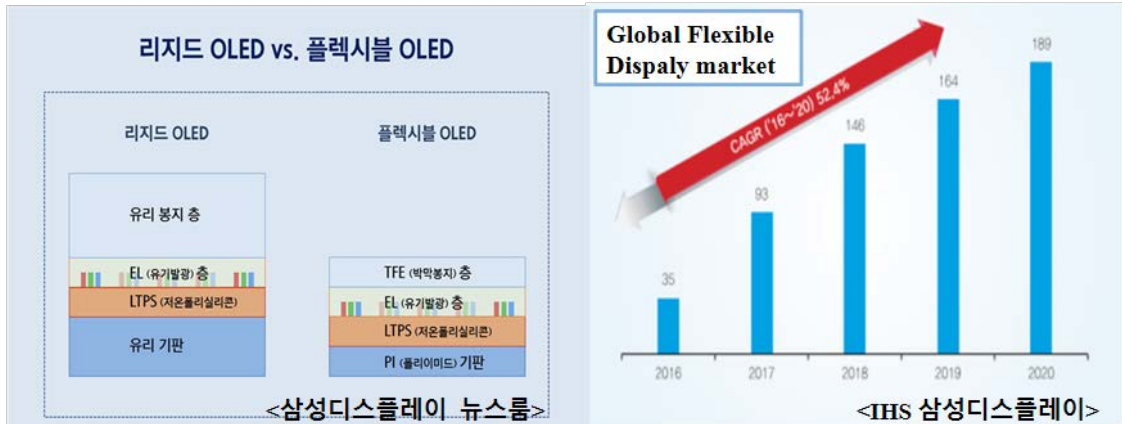
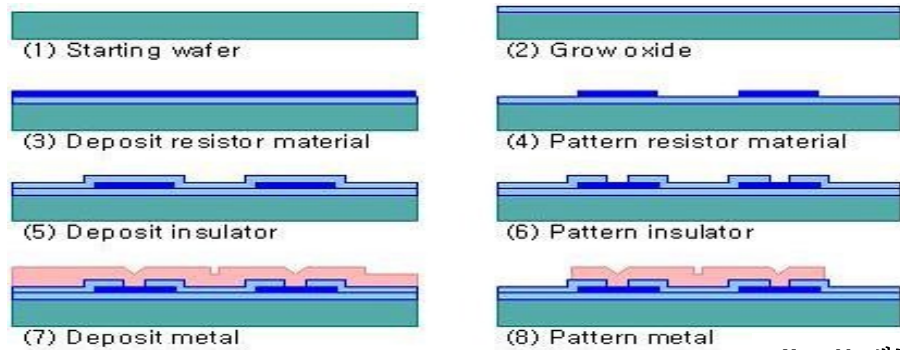


Fig. 1 - 1 Flexible display paradigm shift and marketability.

반도체 산업에서 적용하고 있는 공정대부분은 진공 환경하에서 이루어 지고 있고, 에너지 소비량이 환경적 측면에서의 문제가 대두되고 있다. ITRS(International Technology Roadmap For Semiconductor)에 반도체 제조 공정 중 웨이퍼 한 장당 에너지 사용에 대한 목표를 정하여 에너지 절감에 대한 정책을 확립하였다. SMEATECH이 실시한 에너지 benchmark연구에 의하면 공정장비는 보편적인 Fab에서 전체 에너지 사용량 중 36~40 %를 사용되고 있으며, 공정장비의 비중 중 공정용 펌프가 가장 많은 에너지를 소모한다. 저 진공 환경하에 증착 공정이 가능한 장비의 수요가 요구되고 있다.

또한, 증착의 요구되는 중요한 판단 인자로는 박막의 품질(Quality), 두께 균일도(Thickness Uniformity), 박막 단차성(Step Coverage)이 요구된다. 특히 반도체 공정에서 사용하는 증착 공정은 시간이 지남에 따라서 Nanoscale의 공정이 진행되고 있고, 박막의 품질, 두께의 균일도, 박막의 단차성 모두를 만족시키는 막의 형성이 요구된다. 경쟁력 있는 반도체, 디스플레이, 전자기기의 박형화 및 초소형화 고 집적화 기술을 확보하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 전자 기기들의 소형화를 이루기 위해서는 필연적으로 반도체 회로가 Nano Scale로 고 집적화된 회로 설계가 필요하고, 그에 따른 회로 패턴간 간격(선폭)을 최소화하기 위해 기업들 간의 경쟁이 치열하다. 반도체 패턴 형성 공정에 적용되는 노광, 식각 장비들의 요구 기술이 높아짐에 따라 증착 장비 또한 높은 기술이 요구된다. 반도체 패턴 형성 공정에서 증착 공정은 절연층 형성, 수분과 같은 외부의 영향을 없애고, 기계적 강성을 부여하는데 사용되고 있다. 그러나 패턴이 미세화 될수록 적용되는 박막 두께의 균일성, 박막의 단차성을 확보된 증착 공정이 요구되고 공정 난이도가 증가하고 있다. Fig. 1-2 반도체 패턴 형성의 전체적인 공정 순서를 도식화한 것이다. 공정의 순서는 노광&현상/이온주입/증착/CMP/세정을 반복해서 패턴을 형성하는데 미세화 된 패턴을 형성할수록 패턴 간의 사이 간격이 좁아지게 된다.



<Naver blog,반도체 제조공정>

Fig. 1 -2 All process of semiconductor pattern.

박막 단차성(Step coverage)는 Fig. 1-3에서 s와 t의 비 s/t 로 나타낸다. 균일한 증착은 (a)와 같이 s/t 값이 1에 가깝다. h/w 는 Aspect ratio(종횡비)이며, 값이 클수록 증착의 난이도가 증가하게 된다. (b)와 같이 낮은 품질의 막의 증착 후, 증착 된 패턴

위에 절연층 증착 공정을 진행하게 되면 (c)의 형상과 같은 빈 공간 Void가 발생하게 되고 회로의 결함으로 이어지게 된다.

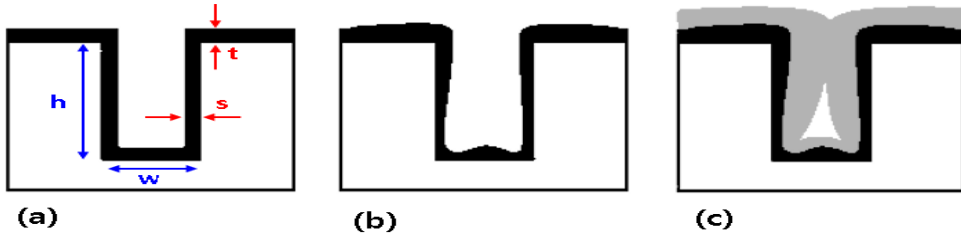


Fig. 1-3 Defect according to Step coverage differences.

본 논문에서는 위 문제점들을 보완 가능한 증착 방법으로는 저온 저 진공 환경하에서 증착이 가능하고 높은 Step Coverage를 가진 iCVD (initiated Chemical Vapor Deposition) 기상개시 화학 증착을 이용한다 [2]. iCVD의 경우에 기존 Display, 반도체 공정에 사용되었던 증착 장비와 달리 저온 저 진공 환경하에서의 증착이 가능하고, 높은 Step coverage를 가지는 이점을 가지고 있다. 그러나 현재 연구단계에 머물러 있어 공정의 확립 및 두께 균일성 확보에 어려움을 가지고 있다. iCVD공정의 확립과 균일한 두께를 형성할 수 있는 iCVD reactor의 최적 설계 방안이 도출되어야 한다.

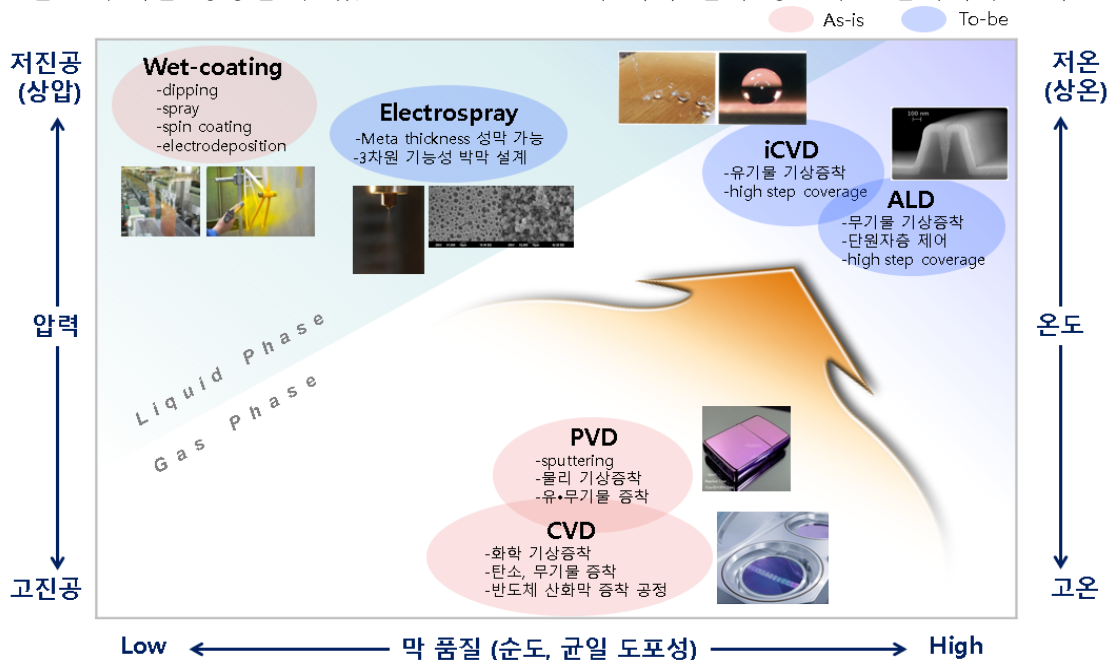


Fig. 1-4 Deposition equipment paradigm (Low vacuum, Low temperature)

제 2 절 연구 목표

본 논문은 (1)저온(40~50 °C) 저 진공 환경에서 기능성 박막의 형성가능한 반응기를 설계하고자 한다. (2) 기존의 iCVD보다 균일한 두께를 가지면서 (3) 공정의 생산 효율을 높일 수 있는 최적의 Reactor를 제안하고(4) 내구성을 확보한 기능성 유기 박막을 실제 산업에 공정에 적용 가능한 분야에 접목하여 연구하는 것을 목적으로 한다.

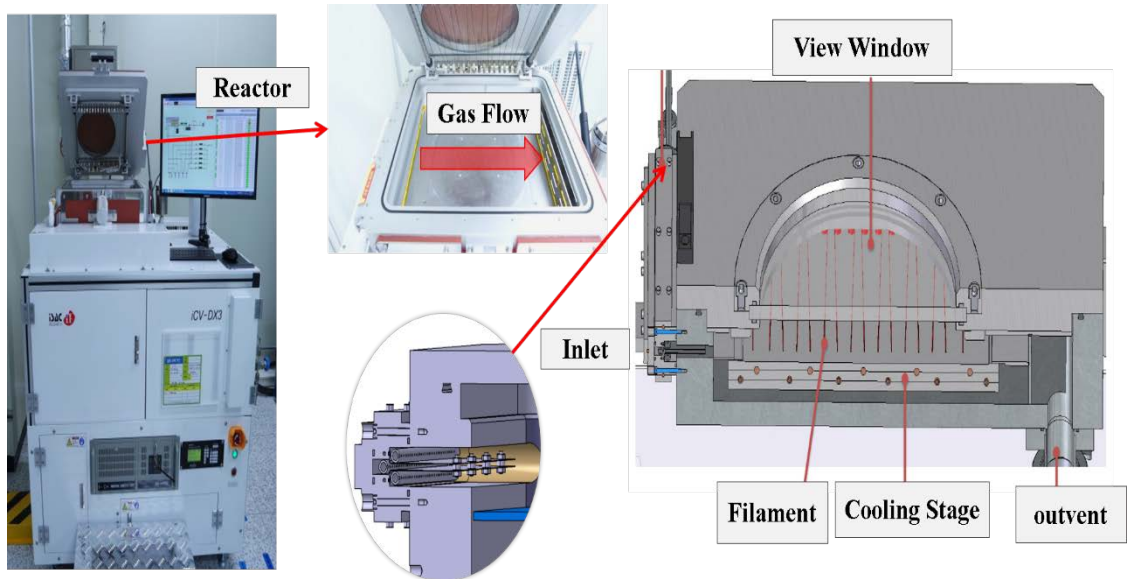


Fig. 1-5 iCVD Reactor Model.1 developed by previous research.

Fig. 1-5는 기존에 연구되어 개발되어진 iCVD system의 모델이다. 수평형 구조로 가스의 유입이 이루어지고 가스 배출 Out vent 또한 한쪽으로 편중되어 있는 구조를 가진 모델이다. 기존 모델을 이용하여 박막을 형성했을 경우 생기는 박막 두께의 편차가 확인되었다. iCVD 박막 성장Mechanism을 고려하였을 때 Reactor 내부의 진공 환경 하에서 유입되어지는 가스의 흐름이 균일한 흐름을 이루고 균일한 온도를 유지하는 구간을 형성하여야 한다.

박막의 균일하지 못한 성장은 Nanoscale의 공정에 적용되기에는 한계점이 존재한다. 박막의 치수가 불 균일 할 경우 반도체, Display공정에서 생성되는 제품의 불량률을 야기한다 [3, 4]. 본 논문에서는 다음과 같은 박막의 두께 편차를 최소한으로 낮춰 두께

편차가 10 %미만의 영역을 최대한으로 확보한 iCVD Reactor를 설계하고자 한다. 또한 현재 모델에서 iCVD 공정은 단일 기체에 대한 증착만이 가능하다. 형성하고자 하는 박막의 두께는 공정 조건이나 환경에 따라 변동이 가능하지만 실제 산업에 적용되는 증착 공정에 비해 한공정에서 적용가능한 기체에 수의 제한이 존재하여 생산 효율이 떨어지게 된다. 이러한 문제점들을 보완한 Reactor 설계를 목표를 기본으로 하고 있다. 마지막으로 소수성 유기 박막을 이용한 Application 가능한 적용 분야에 대해서 설명하고자 한다.

본 논문은 총 5장으로 구성된다. 제 1장은 서론이며, 제 2장은 증착 방법들에 대해 설명하고, 기존 증착법과 다른 이점을 가진 iCVD의 대한 설명과 원리, 기능성 박막의 종류 및 실제 실험에 적용했던 공정 조건에 대해서 설명하고자 한다. 3장은 유한요소법을 이용해 저온 저진공 환경에서 증착 가능한 iCVD의 Robust한 reactor설계 방법을 제시한다. 제 4장은 iCVD를 이용하여 형성가능한 기능성 박막의 종류의 하나인 소수성 표면에 대해 설명하며, 이를 측정하는 방법 및 그 외 박막의 물성을 평가할 수 있는 방법에 대해 간략히 설명한다. iCVD를 이용한 내구성이 뛰어난 박막의 형성에 대해서 제안한다. 형성된 박막을 이용해 적용한 응용분야에 대해 설명하고자 한다. 마지막 제 5장은 결론이다.

제 2 장 이론적 배경

21세기의 정보 기술의 대표는 IT(information Technology), 생명공학 기술BT(Bio Technology), 나노 기술인 NT(Nano Technology)라 한다. 정보기술 및 생명공학 기술은 널리 알려져 있으나 나노 기술에 대한 인식은 부족한 편이다. 나노 기술의 분야는 소재, 제품, 식품안전, 농업, 바이오 등 많은 분야에서 통용되는 단어이지만 본 연구에서는 나노 코팅 기술에 대해 설명한다. Nano Coating 기술이란 기존의 부품이나 소재의 표면에 Nano Scale의 보호막을 입히는 기술을 말한다. 나노 크기의 특정한 형태의 배열이나 원자들의 조합을 이용하여 얇은 막을 형성한다. 코팅 기술 분야에서도 습식 코팅/건식 코팅으로 나눌 수 있다. 소개하고자 하는 코팅 방식은 건식 코팅(Dry Coating)의 일종으로 흔히 증착(Deposition)기술을 의미한다. 습식 코팅과 달리 Solvent가 발생하지 않아 환경에 영향을 미치지 않고, 또한 Nanoscale의 정밀한 코팅 기술에 적합한 공정이다. 코팅 기술은 표면처리의 일종으로 금속이나 플라스틱 등과 같은 기재에 기계적 강성, 내 식성, 외부보호, 열변형, 전기적 특성을 부여하는데 사용된다. 다양한 기능을 부여할 수 있기 때문에 Fig. 2-1과 같이 자동차, 건축/토목, 전자전자, 항공기, 광학, 유리 등에 폭 넓은 분야에서 이용되고 있다.



Fig. 2-1 Applications of coating technology.

제 1 절 Coating

1. Coating Method

코팅(Coating)이란 기재(Substrate) 표면의 가스층을 특정한 기능을 갖는 용액 또는 기체 상태의 물질을 이용해 변환시키는 공정이다. 표면에 이종재료를 도포함으로써 표면에 피막을 형성시켜 방수성, 방풍성, 가스차단성, 전도성 및 특수기능을 부여할 수 있다. 코팅의 산업 응용 분야는 반도체, 디스플레이, 자성, 광학디스크, 노광, 고 집적 회로 기판, 광섬유 등의 일반 산업용 및 가정용까지 접목되는 분야는 매우 다양하다. 코팅의 생산 속도를 빠르게 하면서 얇고 정밀한 코팅 제품 생산 최적화에 대한 연구 및 공정조건 확립, 또한 환경문제 해결을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 코팅은 크게 2종류로 습식 코팅(Wet Coating), 건식 코팅(Dry Coating)으로 구분된다. 습식 코팅은 액상의 코팅액을 사용해서 코팅을 형성하는 방식이고, 건식 코팅은 기체를 사용하여 코팅층을 형성하는 방식으로 대표적인 방식으로 증착 방식을 이용한다.

증착이란 화학 적인 관점에서 바라보면 어떤 물질이 액체의 상태를 거치지 않고, 기체에서 고체로 변하는 현상을 일컫는다. 드라이 아이스 등이 대표적인 물질이라 들 수 있다. 증착은 진공환경 하에서 공정이 진행되는데, 진공(Vacuum)이란 물질이 존재하지 않는 공간 혹은 대기압 보다 낮은 압력 상태라 의미한다. 증착 공정을 진행하게 될 때 Source외에 먼지와 같은 이물질이 같이 박막을 형성하게 되면 박막의 품질이 떨어지게 되고, 또한 진공 상태에 놓여 있어야, 기체상태의 단량체 및 금속 입자들의 확산이 활발히 이루어 질 수 있기 때문이다. 기압(Pressure)는 기체의 힘(압력)을 의미하고 압력이 높을수록 한 개의 기체 분자가 다른 기체 분자와 충돌하기 전까지의 이동거리(λ) MFP(Mean Free Path)가 짧아 지게 된다. Fig. 2-2에서 보면 MFP가 짧아질수록 입자간 충돌이 많이 이루어 지기 때문에 입자간 충돌이 이루어 지게 되면 에너지 손실이 발생하게 된다. 증착 공정에서 박막을 형성하기 위해서는 반응을 위한 에너지가 필요하게 되는데, 진공 환경이 조성되지 않고 MFP가 짧은 공간에서 증착이 진행되게 된다면 증착 효율에 막대한 영향과 박막의 균일성 또한 저하되게 된다. 이러한

박막의 품질에 영향으로 인해 증착 공정 대부분은 고 진공 환경 하에서 공정이 진행된다.

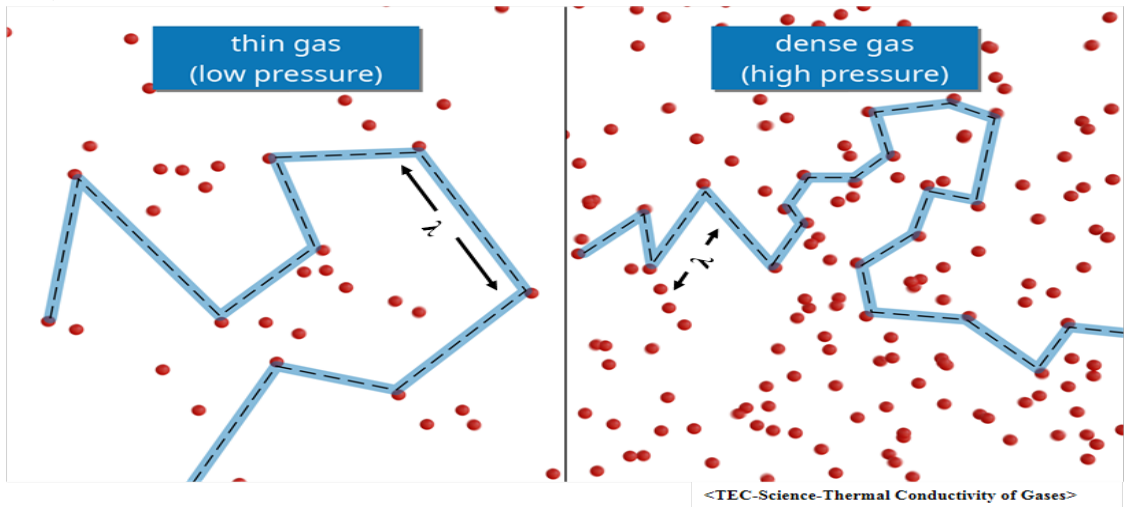


Fig. 2-2 Mean Free Path

2. 습식 코팅 (Wet Coating)

습식 코팅 (Wet coating)은 코팅하려는 물질을 페인트나 Paste 같은 액상형태로 제조하여 도포, 건조, 경화 공정을 거치면서 코팅막을 형성하는 방식이다. 코팅액의 배합 및 분산 기술, 코팅 공정(건조, 경화)기술 분야에서 많은 연구가 이루어지고 있다. 대표적인 코팅 방식으로는 Sol-gel공정, Spray drying, Pan coating, Solvent evaporation, Teflon Coating 등이 있다 [5]. 크게 전해질을 사용하는 전해법과 화학 반응을 이용하는 무전해법으로 나뉜다. 습식 코팅은 롤 투 롤(Roll-to-Roll) 공정에 적용하기 매우 용이하며 공정비용이 저렴하며 생산 속도가 빨라 대량생산 품종에 적용하기에 매우 적합한 코팅 공정 방식이다. 그러나, 습식 코팅의 경우 평판 형상의 기재에 적용하기에 제한이 존재하고 기재와의 결합력을 높이기 위해서는 중간층을 형성하여 사용하여야 한다. 또한 코팅액을 사용하여 경화 후 건조 과정을 거쳐야 하며, 공정 중에 발생하는 폐수로 인해 환경문제가 발생하고 있어 해결을 위한 연구가 진행되고 있지만, 환경 규제가 강화됨에 따라 건식 코팅방식 시장이 확대되고 있다 [6, 7, 8].

3. 건식 코팅(Dry Coating)

건식 코팅(Dry coating) 방식은 습식 코팅 방식과 달리 폐수가 발생하지 않아 환경 규제에 제약없이 코팅 할 수 있는 장점을 가지고 있다. 코팅하고자 하는 물질을 진공의 환경 하에서 기체상의 상태에서 물리적, 화학적 반응을 통하여 코팅을 하는 기술이다. 코팅을 형성하는 원리에 따라 물리적인 방식인 PVD(Physical Vapor Deposition) 과 화학 반응을 이용한 방식인 CVD(Chemical Vapor Deposition)으로 나뉜다.

가. PVD (Physical Vapor Deposition)

PVD(Physical Vapor Deposition)는 물리적인 반응을 통해 시료 기체를 증착 하여 코팅을 형성하는 방식이다. 간단한 원리에 대해 설명하면 열을 가하여 코팅하고자 하는 시료를 가열하여 기체로 만들어 뜨거운 기체가 차가운 기판을 만나 고체의 코팅을 형성하는 것이다. 대표적으로 열 증착(Thermal Evaporation), 전자 빔 증착법(E-beam Evaporation), 스퍼터링(Sputtering)이 있다. 세 방식 모두 기체 분자와 기판과의 반응이 물리적인 반응을 통해 이루어 지고, 시료를 기체로 증발시키는 원리에 따라 구분된다. 열 증착법은 증착이 일어나는 Chamber내에서 고온을 가하여 시료를 기체로 만들어 기판의 온도를 낮춰 응축시켜 박막을 형성하게 되는 원리이다.

그러나 10^{-4} Torr이하의 고 진공이 필요한 공정이다. 전자 빔 증착 법은 열 증착법과는 달리 필라멘트를 사용하여 전자빔을 발생시키고 전자빔의 제어를 위해 전자석과 영구자석을 이용하여 보다 높은 균일성과 증착률이 높은 박막을 형성할 수 있다. 그러나 열 증착법과 마찬가지로 고 진공의 환경이 요구되는 증착 방식이다. 마지막으로 Sputtering공법은 비활성 기체인 아르곤(Ar)을 이온화 하여 시료에(-)전압을 걸어 시료에 아르곤을 충돌시키고 시료는 튀어나와 기판(+)에 달라붙어 박막을 형성하게 된다. Sputtering의 경우 공구 코팅, 반도체, 태양전지 등에 많은 분야에서 이용되고 있다. 공정온도는 약 200 °C에서 진행되고 10^{-3} Torr 저 진공에서 공정이 진행되나 불순물에 매우 취약하고 증착 속도가 느린 단점을 가지고 있다 [9].

나. CVD (Chemical Vapor Deposition)

CVD(Chemical Vapor Deposition)는 재료를 화학적으로 기화하여 증착하는 방법으로 플라즈마나 열을 반응에너지로 사용하여 박막을 형성하는 공법이다. 기체상의 시료들이 화학반응을 통해 기판 위에 고체의 박막을 형성하게 된다. 기체가 들어오면 기판 위로 확산되고 기판위에서의 반응을 일으킨 후 박막을 형성하고 부산물들은 탈착하여 배출된다. CVD의 종류는 APCVD(Atmospheric Pressure CVD), LPCVD(Low Pressure CVD), PECVD(Plasma Enhanced CVD)으로 크게 나눌 수 있다 [10, 11]. APCVD는 대기압의 환경에서 유기금속(Metal organic)을 사용하여 절연막을 형성하는 공법으로, 공정 온도는 절연막의 종류에 따라 200~1000 °C사이이고 후속 열처리 공정이 필요하다. LPCVD는 진공을 이용한 낮은 기체 압력에서 화학 반응을 이용하는 기법으로 고온을 이용하여 자연적인 화학반응만을 이용한 Thermal CVD이다. 공정온도는 약 800 °C 공정온도를 갖고 APCVD보다 균일도가 높아 후 처리가 불필요하다. PECVD는 자연적인 반응이 어려워 고온이 요구되는 경우에 전원을 인가하여 전기적으로 반응기체를 이온 전자 활성화 중 등의 플라즈마로 분해하여 반응을 일으키는 공법이다. 상대적으로 기존 CVD들 보다 공정 온도가 낮고 증착 속도가 빠르지만 균일도 조절에 어려움이 있다. CVD공정은 기체 원자들 간의 결합은 단순 충돌하는 것 이상의 높은 에너지가 필요하게 되는데 필요 에너지를 상당히 높은 온도의 열로 가해 주어 공정이 진행된다. 가장 낮은 공정 온도가 200 °C정도이고, 그 외 대부분 500 °C 이상의 공정이 많다. 기존 PVD 보다 넓은 면적에 빠른 속도로 증착이 가능하여 대량생산에 적합한 공법이다. 맹독가스를 사용하고, 화학 반응에 따른 변수가 많아 공정 온도, 공정 압력 공정 환경이 증착 된 박막의 품질을 결정하게 된다 [12].

제 2 절 iCVD (initiated Chemical Vapor Deposition)

1. 구성 및 원리

고분자(Polymer)물질의 형성 원리를 간략하게 설명하면, 2개이상의 원자로 결합된 물질을 분자라 부르고 단 분자 구조를 이루는 물질을 단량체(Monomer)라 한다. 단량체는 다른 분자와 공유 결합을 할 수 있는 물질을 의미하고, 중합 반응을 일으켜 배열, 반복 단위의 물질로 전환되면 폴리머라 말한다. 일반적으로 고분자 물질은 분자량이 큰 비활성 물질이기 때문에, 기상 증착 공정적용은 불가하다. 따라서 휘발성을 가진 액상의 단량체(Monomer)를 기화하여 고분자 중합 반응과 박막의 성장공정을 동시에 진행하는 기상 중합 반응을 통하여 고분자 박막을 형성할 수 있다. iCVD(initiated Chemical Vapor Deposition)기상 개시 화학 증착은 기존 CVD와 원리는 비슷하지만 다른 점은 이미 액상 고분자 형성 공정에서 많이 알려져 있는 자유 라디칼(Free Radical)을 사용하여 연쇄 중합 반응을 일으켜 박막을 성장시키는 증착 공법이다. Fig. 2-3은 iCVD의 특징이다. 기존 CVD의 경우에는 Monomer가 화학 반응을 하기 위해서는 중합에 필요한 에너지 고온의 환경이 이루어 져야 균일한 증착이 가능 했다. 그러나 개시제를 이용해 Radical 중합 반응을 일으키게 되면 고온의 환경이 필요하지 않게 되어 증착 기체에 대한 제한이 사라지게 되는 장점을 가지고 있다. 또한 표면에 단량체가 저온의 기체에 응축되어 Radical과 만나 성장하기 때문에 Step Coverage가 높고 고순도의 액상의 단량체를 사용하여 형성된 박막의 순도가 매우 높아 기능성 박막 형성 시 높은 성능을 얻을 수 있는 장점이 있다.

Characteristics of Thin Film

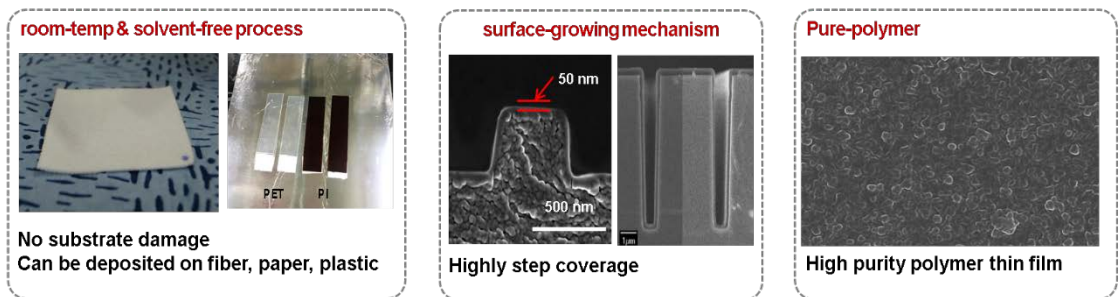


Fig. 2-3 Characterize of iCVD deposition.

개시제 (initiator)와 단량체 (monomer)는 단순히 혼합했을 때 반응이 일어나지는 않는다. Fig. 2-4는 대표적 라디칼 중합 반응에 대한 예시이다. 벤조일퍼옥사이드 (Benzoyl peroxide)과 같은 과산화물 (Peroxide)의 경우에는 끊는점을 갖는 휘발성 물질로 열을 받으면 대칭형 구조에서 한쪽은 비공유 전자를 갖는 구조 Radical을 형성하게 된다. 형성된 자유 라디칼은 단량체의 비닐 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) 그룹에 라디칼을 전달하여 연쇄 반응을 일으켜 고분자를 형성한다 [13]. 라디칼 간의 결합이 이루어지면 반응이 종료되고 비닐그룹의 수소원자를 대체하게 되면 중합 반응의 방향이 바뀌기도 한다. 이러한 개시제를 사용한 중합반응은 많은 선행 연구가 진행되어 왔고, 개시제의 종류도 광개시제, 열개시제 등이 있다 [14].

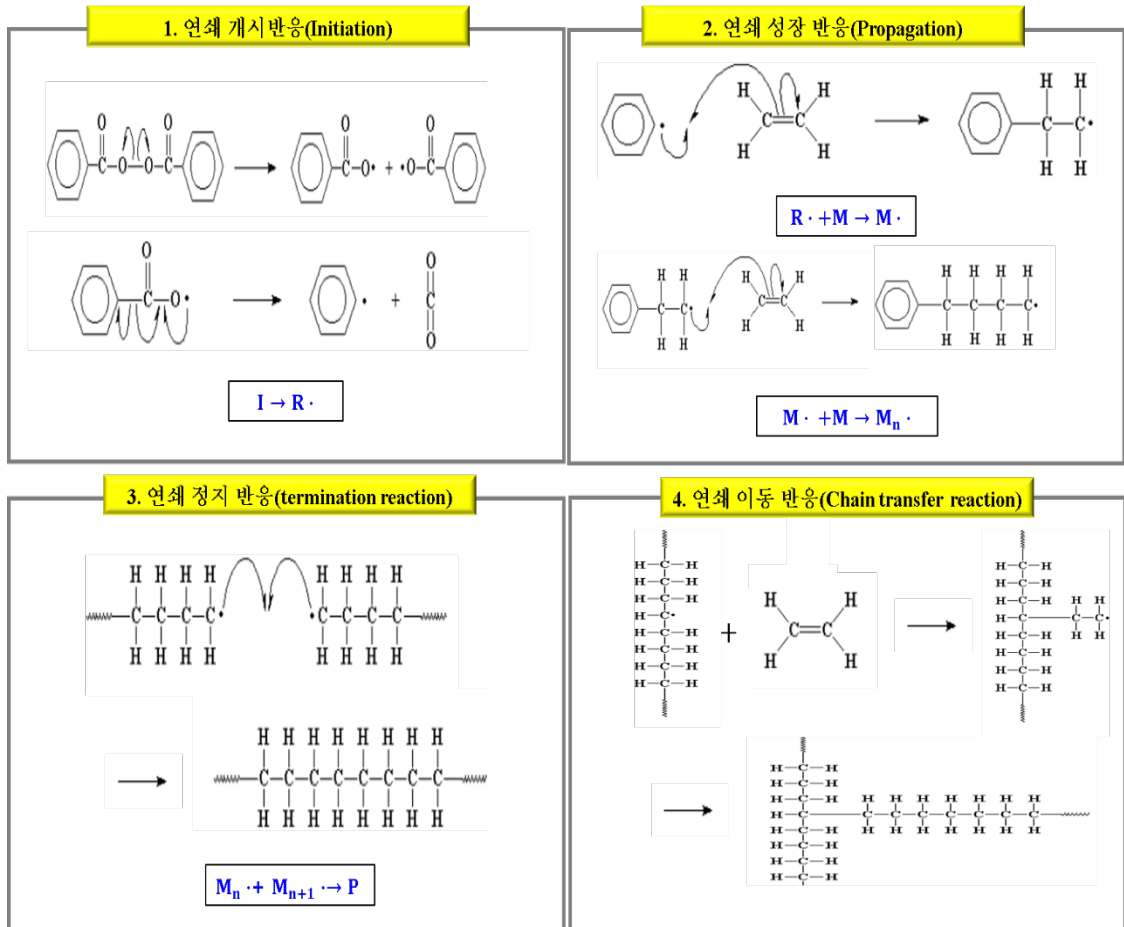


Fig. 2-4 Example of benzoyl peroxide radical polymerization.

본 연구에서 사용된 iCVD는 열개시제를 사용하여 Free Radical 중합 반응을 유도해 저온의 환경에서도 중합가능한 증착 방법이다. 개시제 TBPO(tert-butyl peroxide)는 180~200 °C 온도의 필라멘트에 의해 Free Radical을 형성한다.

필라멘트 온도는 개시제를 열분해하기에 충분한 온도이지만, 대부분의 단량체는 필라멘트 온도에서 분해 되지 않아 박막 형성에 문제가 발생하지 않는다. 단량체는 종류에 따라서 형성된 박막의 기능을 부여할 수 있는데, 대표적으로 Methyl Methacrylate(MAA)와 Styrene (St)와 같은 단량체는 Hardness를 부여가 가능하고, Methyl Acrylate(MA), Ethyl Acrylate(EA)는 Flexibility, 박막의 내구성을 높일 수 있는 Glycidyl Methacrylate(GMA), Acrylamide(AAM)등 Cross-Linking의 가교제 단량체들이 존재한다 [15, 16]. 이와 같이 고분자(Polymer)를 형성하는 기본 단위 단량체의 종류는 무수히 많이 존재하고 이를 이용하여 특성을 가진 고분자를 형성할 수 있게 된다. 본 논문에서는 소수성 기능을 부여 가능한 단량체를 선정하여 연구를 진행하였다. 표면 특성을 이용해 표면의 오염을 방지할 수 있는 특징을 가진다. iCVD를 이용해 단일 물질을 사용하여 Polymer형성 시 발생하는 내구성의 한계가 발견하여 이를 보완하기 위해서 가교제를 같이 사용하면서 내구성이 확보된 소수성 유기 박막을 형성하였다. Fig. 2-5와 Fig. 2-6은 iCVD 원리 설명이해를 위한 구성 및 개략도이다. Canister 내부에 액상의 단량체 및 개시제를 담아두고 외부에 Heat jacket을 덧댄으로써 액상의 모너머가 기화될 수 있는 구역으로 만든다. 기화된 단량체와 개시제는 압력차와 확산에 의해서 Gas line을 통해 Reactor 내부로 유입되고, 유입된 단량체와 개시제의 유입량 확인을 위해 Baratron 압력 게이지를 이용한다. Reactor내부로 유입되기 전에 Baratron과 Out vent 모두 위치하고 있으며, 압력 게이지를 이용하여 단량체와 개시제의 유입되는 유입량을 확인하고, 유입량 조절은 Canister 온도 조절을 통해 이루어 진다. Reactor 상부에 위치한 Filament는 개시제의 열분해하기 위해 위치해 있고, Reactor 하부에는 증착 영역을 확보하기 위한 Cooling Stage가 위치하고 있다. MFC는 공정 진행 후, 혹은 공정 진행 전 N₂를 이용하여 Gas line Purge 시에 N₂ 유량 조절을 위해, 진공의 환경을 위하여 Vacuum Pump로 구성되어 있다.

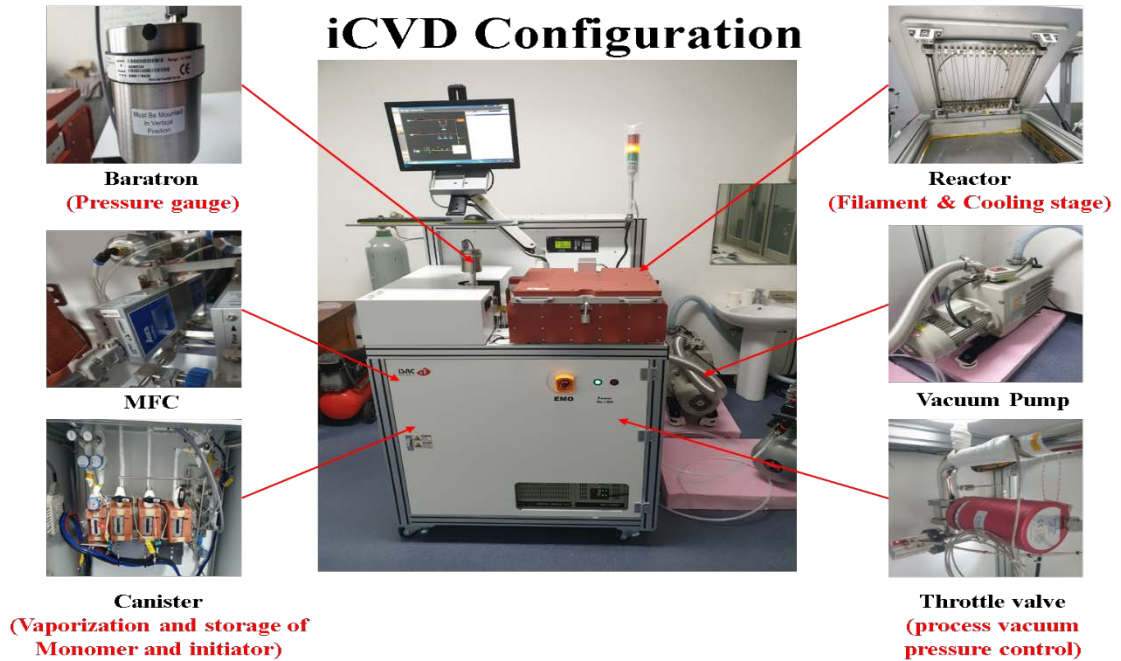


Fig. 2-5 Schematic diagram of iCVD components.

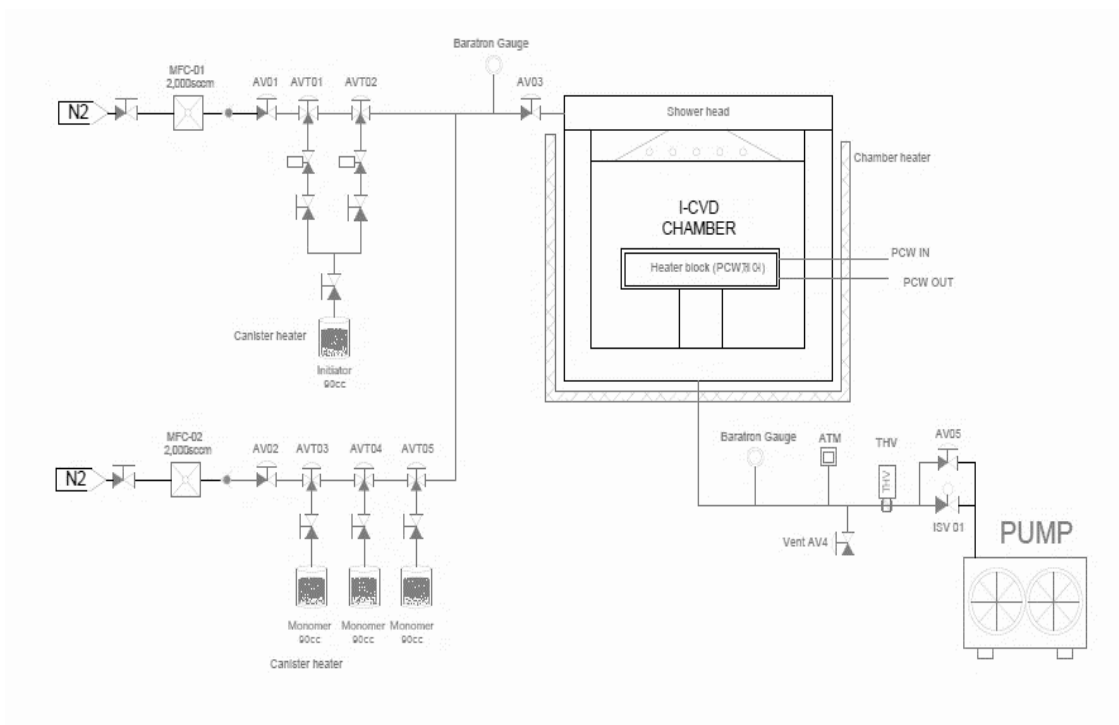


Fig. 2-6 iCVD Piping & Instrumentation Diagram.

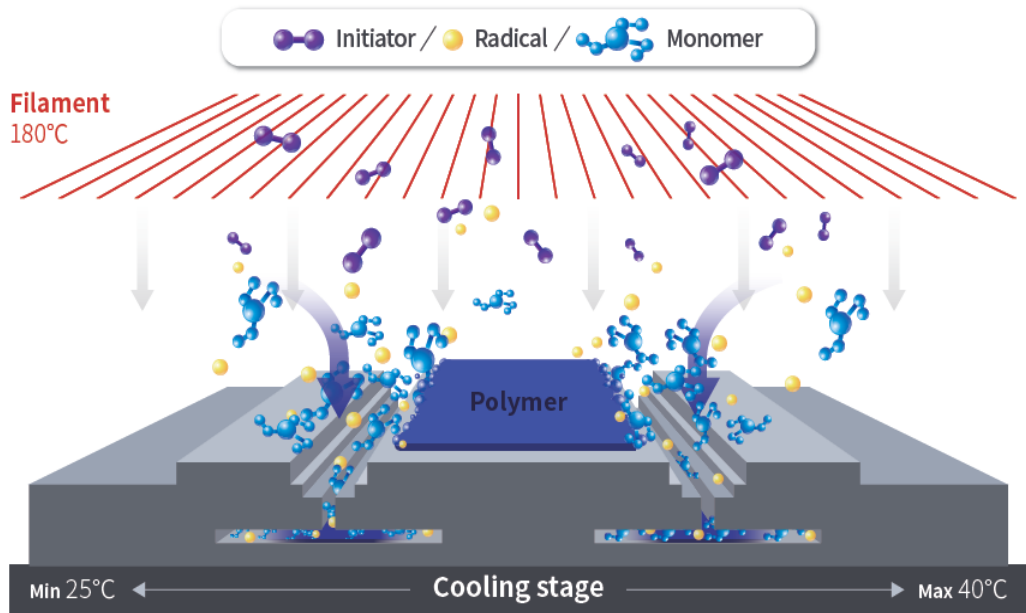
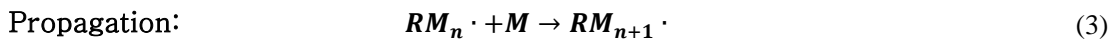
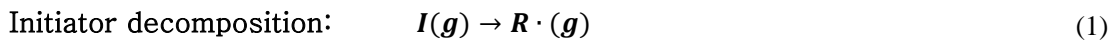


Fig. 2-7 Schematic diagram of iCVD process principle.

iCVD 공정 Mechanism은 앞에서 설명했던 Radical을 이용하여 중합반응 이룬다. iCVD 중합 반응 메커니즘에 대해 간략히 설명하면 다음식의 순서와 같다. 식(1)과 같이 개시제 I는 기화되어 Reactor에 유입 된 후 필라멘트 온도 180~200 °C 영역에서 R(Free Radical) 형태로 열분해 되고, R과 단량체의 비닐그룹과 만나 식(2)와 같이 새로운 라디칼 $RM \cdot$ 를 형성한다. 단량체는 Filament와 기판사이의 온도차에 의해서 기판 쪽으로 향하게 되고 상온의 기판에 응축된다. 박막의 성장은 식 (3) $RM \cdot$ 과 단량체간의 중합반응에 의해 성장해 나가고, 식(4), (5)에서 볼 수 있듯 $RM_n \cdot$ 과 $RM_p \cdot$ 같이 Radical간의 결합이 형성될 때 반응이 끝난다.



밑의 식은 iCVD 공정조건을 확립하는데 사용되는 중요 파라미터이다.

$$P_M = P_{Chamber} \times \frac{F_M}{F_M + F_I} \quad (6)$$

$$P_{Sat} = P_2 \times \exp\left[-\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_{sub}} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad (7)$$

$$\frac{\Delta H_{vap}}{R} = \ln \frac{P_1}{P_2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)^{-1} \quad (8)$$

$$\frac{P_M}{P_{Sat}} < 1 \quad (9)$$

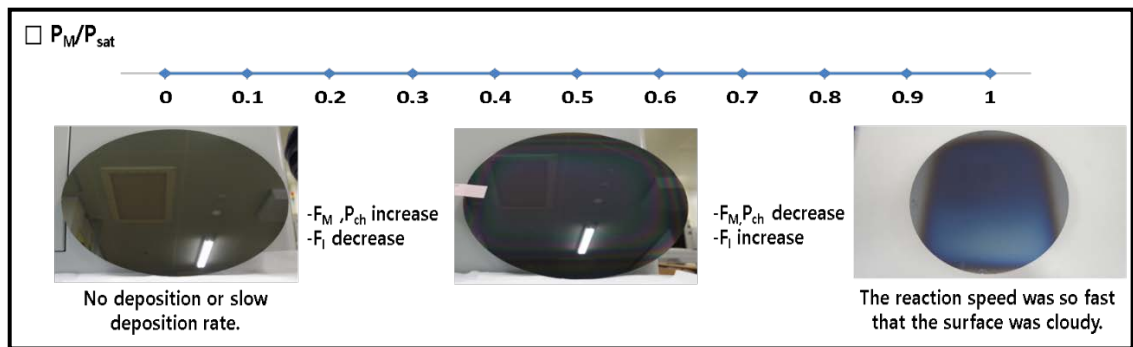


Fig. 2-8 Deposition pattern according to P_M / P_{SAT} range.

iCVD 공정에서 공정조건을 찾아내는 데에는 식(6), (7) Clausius-Clapeyron Equation을 통해 계산하게 된다 [17]. P_M 은 단량체의 분압(Partial pressure)이다. Baratron Gauge를 이용해 측정된 F_M (단량체의 유입량), F_I (개시제의 유입량), $P_{chamber}$ (공정 진행 시 Reactor진공압)을 조절하여 단량체의 분압 P_M 값을 계산하게 되고, 식(7) P_{SAT} 기판온도에서의 포화 증기압(Saturated vapor pressure)는 단량체의 물성이라 할 수 있는데, 각 온도에서의 포화 증기압 참조를 통해 식(8)에 대입 후 식(7)에 대입하여 기판 온도에서의 단량체의 포화 증기압 P_{SAT} 값을 구한다. 식(9)과 같이 최종적으로 구해진 P_M 을 P_{SAT} 으로나눈 P_M/P_{SAT} 값의 범위가 iCVD 증착 공정의 핵심이 된다. P_M/P_{SAT} 값의 범위에 따라서 증착의 유무가 결정되고 증착 속도, 막의 품질을 결정하는 변수가 된다. Fig. 2-8을 보면 실험을 통해 구해낸 P_M/P_{SAT} 값은 0~1사이 값을 취하게 되고 1에 가까울수록 증착 속도가 빠르지만 막이 뿌옇게 흐려지는 단점이

있고 0에 가까울수록 반응이 거의 일어나지 않아 박막의 성장이 매우 늦게 성장하는 단점이 존재한다. 이러한 이유 때문에 단량체 마다 좋은 박막을 형성시킬 수 있는 P_M/P_{SAT} 의 범위가 존재하게 된다. 일정한 범위를 찾기 위해서는 실제 증착을 진행한 후 도출해야 한다. 본 논문에서는 증착 테스트를 통해 사용한 단량체에 대한 P_M/P_{SAT} 범위를 도출하였다.

2. 기능성 박막 및 사용 단량체

iCVD 공정을 이용해서 형성가능한 기능성 박막의 종류는 Fig. 2-9와 같이 매우 다양하다. 앞서 설명한 바와 같이 단량체의 종류에 따라 기능성을 달리 부여할 수 있는데, 사용가능한 단량체는 비닐그룹($(CH_2=CH-)$)을 가져야 한다.

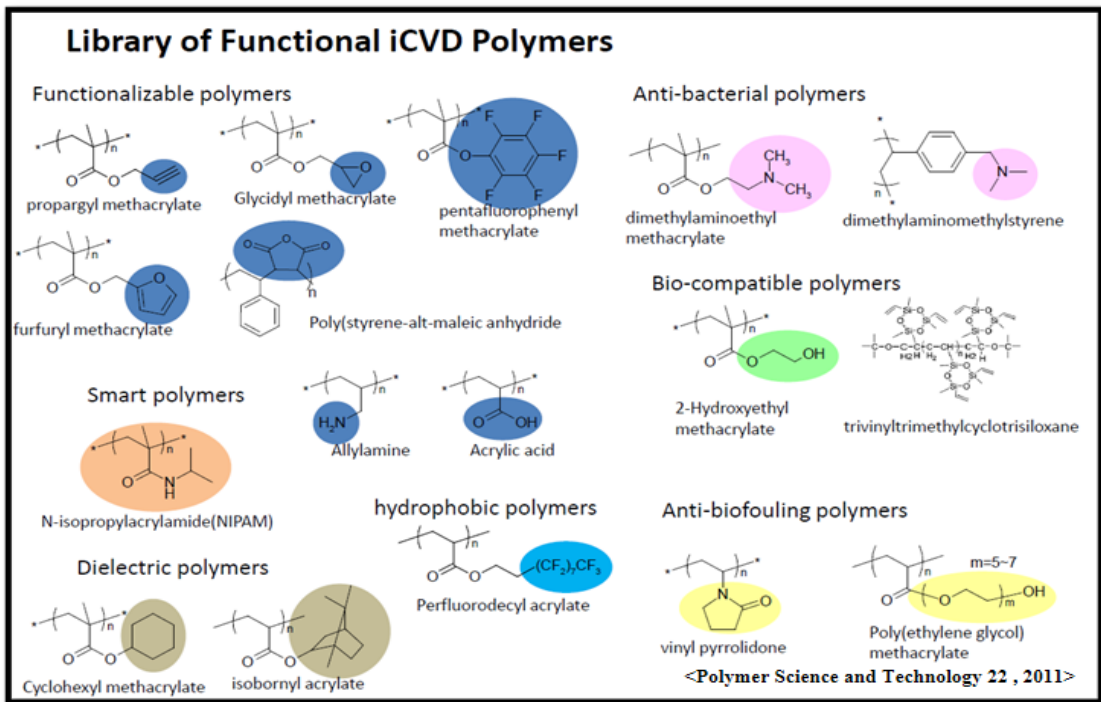


Fig. 2-9 Type of functional thin film using iCVD.

선행 연구에 따르면 반도체 Chip 제조 공정에 사용되는 절연층(Dielectric Layer) 형성과 표면 산화 방지를 위한 보호 Film 형성 사례, Anti-bacterial Film을 수술용 장갑에 적용한 선행연구가 존재한다 [18, 19].

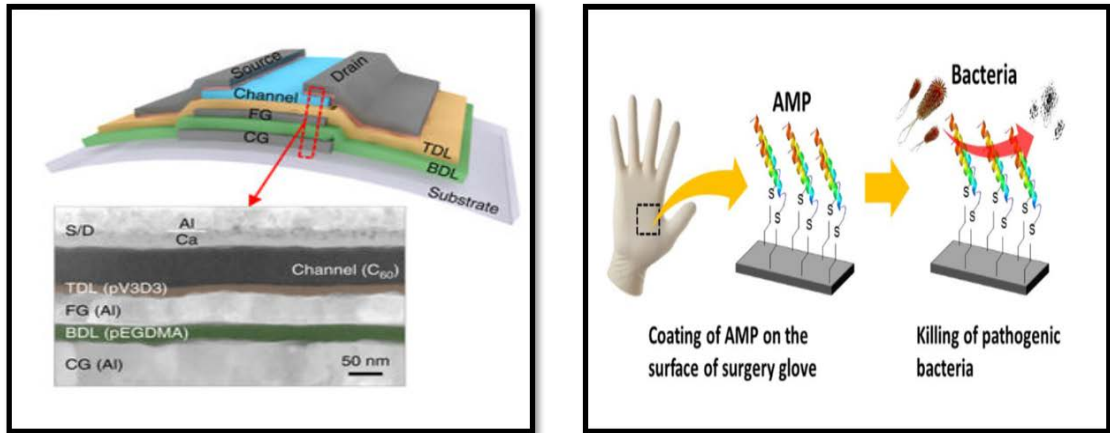


Fig. 2-10 Insulation layer thin film and surgical antibacterial gloves using iCVD.

이와 같이 기존에 iCVD를 이용한 다양한 기능성 박막의 형성 방안에 선행 연구가 많이 진행되었다. 본 논문에서는 Reactor 설계와 박막의 성능 원활한 평가를 위하여 Hydrophobic Thin Film 형성을 목표로 하여 단량체와 개시제, 가교제의 선정하였다.

모너머의 종류는 PFDMA /V4D4 /DvB 세 종류이고 필라멘트 온도에 개시 가능한 열개시제TBPO를 사용하였다. PFDMA는 플루오린 체인구조를 이루고 있어 박막 형성 시 기재에 돌기 형상의 Nanostructure를 형성하여 초 발수 표면 가능한 단량체이고, DvB&V4D4는 가교제(Cross-linker) 역할로 박막의 기계적 내구성을 높이기 위해 사용하였다.

Table 2 -1 Initiator and monomer type.

Structure	Name(abbreviation)	Function	Chemical formula
	Tert-butyl peroxide (TBPO) [20]	Radicals (initiator)	$C_8H_{18}O_2$
	1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl methacrylate(PFDMA) [21]	Hydrophobic (Mnomer)	$C_{14}H_9F_{17}O_2$
	1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane (V4D4) [22]	Cross-linker (Monomer)	$C_{12}H_{24}O_4Si_4$
	Divinylbenzene (DvB) [23]	Cross-linker (Monomer)	$C_{10}H_{10}$

3. 공정조건 확립 방법

공정 조건의 확립 방법은 실험을 통해 P_M/P_{SAT} 의 범위를 찾는 것이 가장 중요하다. 초기 공정 조건을 확립하기 위해 불소계 단량체 PFDMA와 개시제 TBPO를 사용하여 장비의 공정조건을 찾기 위해 테스트를 진행하였다. 단량체 Canister 온도 80 °C로 두고 개시제 Canister 온도 40 °C로 고정하여 공정을 진행하였다. 단량체의 경우 80 °C로 설정하였을 때 Reactor내부로 유입되는 양을 Baratron압력계이치를 통해 측정된 결과 600 mTorr±30로 확인되었다. 개시제의 유입량은 needle valve를 이용하여 조절이 가능하여 단량체와 개시제의 비율을 조절하면서 공정을 진행하였다. 기체의 온도를 40 °C로 맞추기 위해 Cooling Stage에 사용되는 냉각 칠러 온도 30 °C로 고정하였다. 기재온도 40°C에서 PFDMA의 P_{SAT} 값은 Chem spider를 통해 $T_2(311\text{ °C})$ 에서 포화 증기압 $P_2(760\text{ Torr})$ 와 $T_1(120\text{ °C})$, $P_1(4\text{ Torr})$ 을 참조하여 식(8)에 대입 후 다시 식(7)에 반영하여 66.256 mTorr로 계산되었다. P_{SAT} 값을 고정하고 공정 진공압 $P_{chamber}$ 와 단량체와 개시제의 비율 P_M 을 조절하여 P_M/P_{SAT} 값의 범위를 도출하였다. 총 6가지 경우 공정조건을 통해 P_M/P_{SAT} 범위를 도출하고자 하였고, Table 2-2는 공정조건이다.

공정조건 확립을 위하여 단량체와 개시제의 투입 비율을 1:0.5인 경우, 1:1인 경우를 기준으로 하고 공정 진공압 30 mTorr, 60 mTorr, 120 mTorr 각각의 공정조건을 비교하였다. 식(6), (7)을 이용하여 P_M/P_{SAT} 값이 0.23~1.22값이 계산되었다. 각 공정에서 형성된 박막의 표면 형상을 비교하고 박막의 증착 유무와 두께 및 증착률 (Deposition rate)을 측정하여 최상의 공정 P_M/P_{SAT} 범위를 도출하였다.

Table 2-2 Process table for establishing process conditions.

	F_M (mTorr)	F_I (mTorr)	$P_{chamber}$ (mTorr)	P_M (mTorr)	P_{SAT} (mTorr)	P_M/P_{SAT}	Time (Hour)
Condition.1	577	301	30	19.72	66	0.3	1H
Condition.2	613	607	30	15.07	66	0.23	1H
Condition.3	618	295	60	40.51	66	0.61	1H
Condition.4	597	605	60	29.80	66	0.45	1H
Condition.5	624	302	120	80.86	66	1.22	1H
Condition.6	595	613	120	59.11	66	0.89	1H

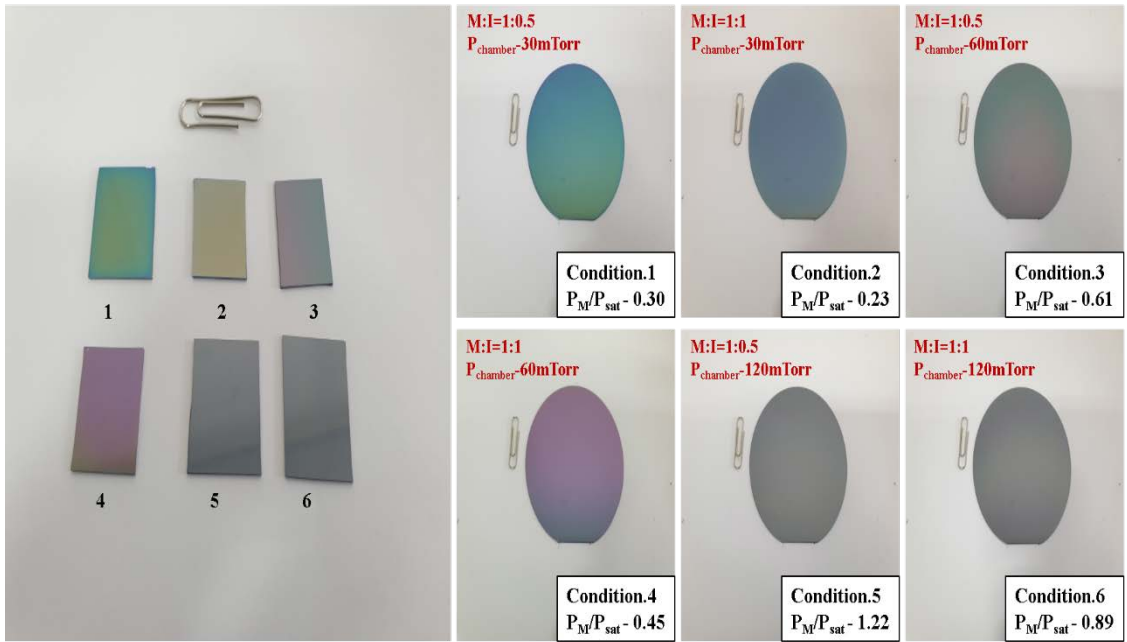


Fig. 2-11 Deposition image for each process condition.

Fig. 2-11는 공정 조건에 따른 증착 이미지와 Table 2-3은 증착 된 박막의 두께 및 박막 성장률 굴절률을 측정한 값이다. 박막의 경우 쓰임에 따라 굴절률을 설계하지만 본 논문에서는 소재사용시 가장 높은 굴절률을 확보하기 위해 1.3을 기준으로 공정조건을 확립하였다.

Table 2-3 Deposition rate, thickness and refractive index measurement.

	Thickness(nm)	Deposition Rate(nm/min)	Refractive index	P_M/P_{sat}
Condition.1	529	8.81	1.36	0.30
Condition.2	289	4.82	1.32	0.23
Condition.3	808	13.47	1.27	0.61
Condition.4	652	10.86	1.34	0.45
Condition.5	1,607	26.78	1.06	1.22
Condition.6	1,241	20.68	1.2	0.89

형성된 박막의 품질을 확인하기 위해 구조색을 통해 박막의 투명한 정도를 확인하였다. P_M/P_{SAT} 값이 1에 가까운 Condition5,6의 경우 매우 불투명한 박막을 형성하였다, 굴절률이 확보된 공정 조건은 Condition 1,2,4의 경우에 해당하였지만 증착 속도를 고려하여 최적의 공정조건을 Condition.4로 선정되었다.

제 3 장 유한요소요법을 이용한 iCVD 최적 설계 방법

제 1 절 장비의 문제점

1. 두께 편차

기존 장비 Model.1은 박막 형성 시 문제점이 존재하였다. 균일하지 않고 한쪽으로 편중된 박막의 증착이 형성되었다. 편중된 박막은 두께 편차가 존재하였고, 두께 편차 발생은 증착공정의 신뢰도가 떨어져 반도체, 디스플레이 증착 공정에 적용하기에 한계가 있다. 문제 발생에 대한 원인에 대한 고찰을 해본 결과, 균일하지 않은 박막의 성장으로 인해 막의 편차가 발생하였고, 개시제와 단량체가 Reactor 내부로 유입되고 나가는 구조에 이유가 발생함을 고려하였다.

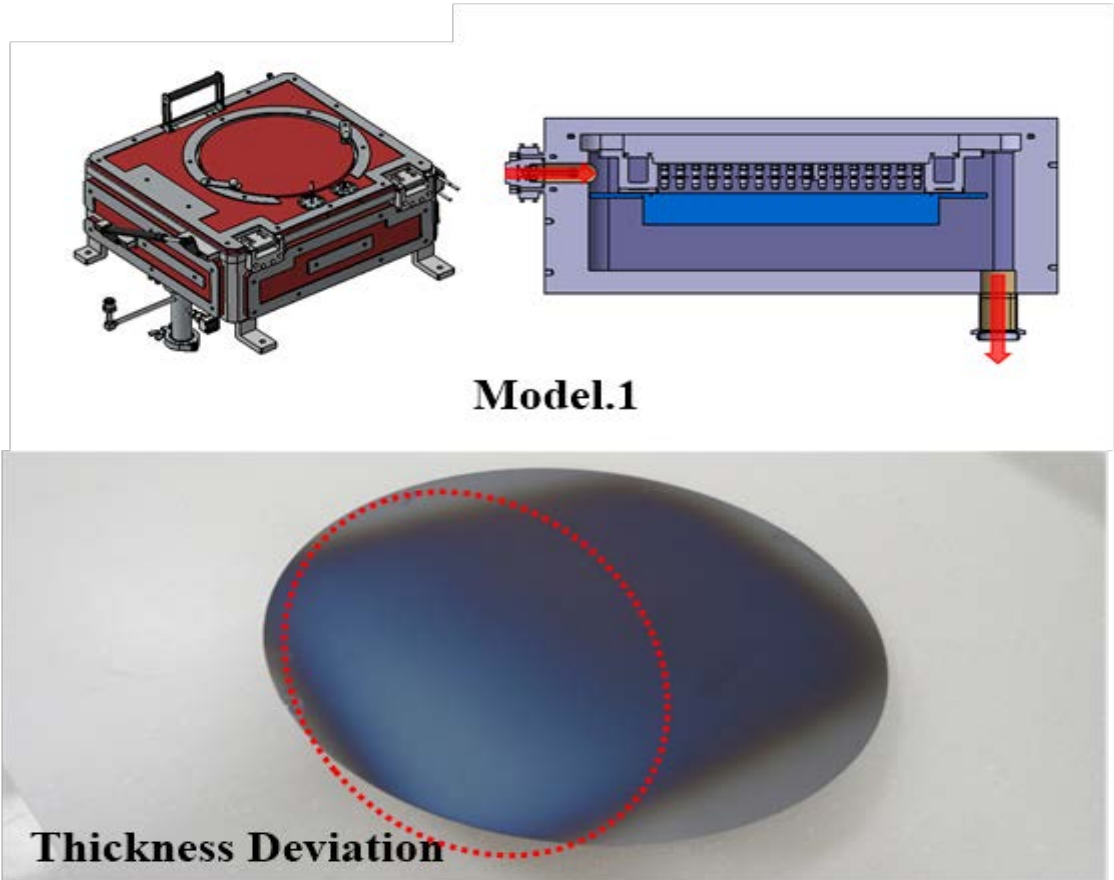


Fig. 3-1 Thickness deviation of the existing Model.1 and thin film.

Fig. 3-1을 보면 초기 개선 전 장비의 모델과 기존장비를 이용하여 형성한 박막의 사진이다. 구조를 확인해 보면 유입되는 inlet구조는 Filament 옆에 위치해 수평형 방향으로 Reactor내부로 유입되고, 반대편에 위치한 Out vent를 통해 반응이 끝난 단량체나 개시제가 나가는 구조이다. 구조에 따른 형성된 박막을 보면 유입 방향에서 박막이 두껍게 형성되고 Outvent 방향으로 갈수록 얇아 지는 것을 확인하였다. 공정조건의 변화와 Reactor내부의 온도 환경 변화를 주었지만 형성된 박막의 두께 편차가 발생하였고, 이에 따라 유입되는 Inlet의 구조를 기판위에 끌고루 분사 가능한 Shower head 구조로 변환하였다. Fig. 3-2를 보면 변화된 Inlet 구조와 Showerhead 형상을 보여준다.

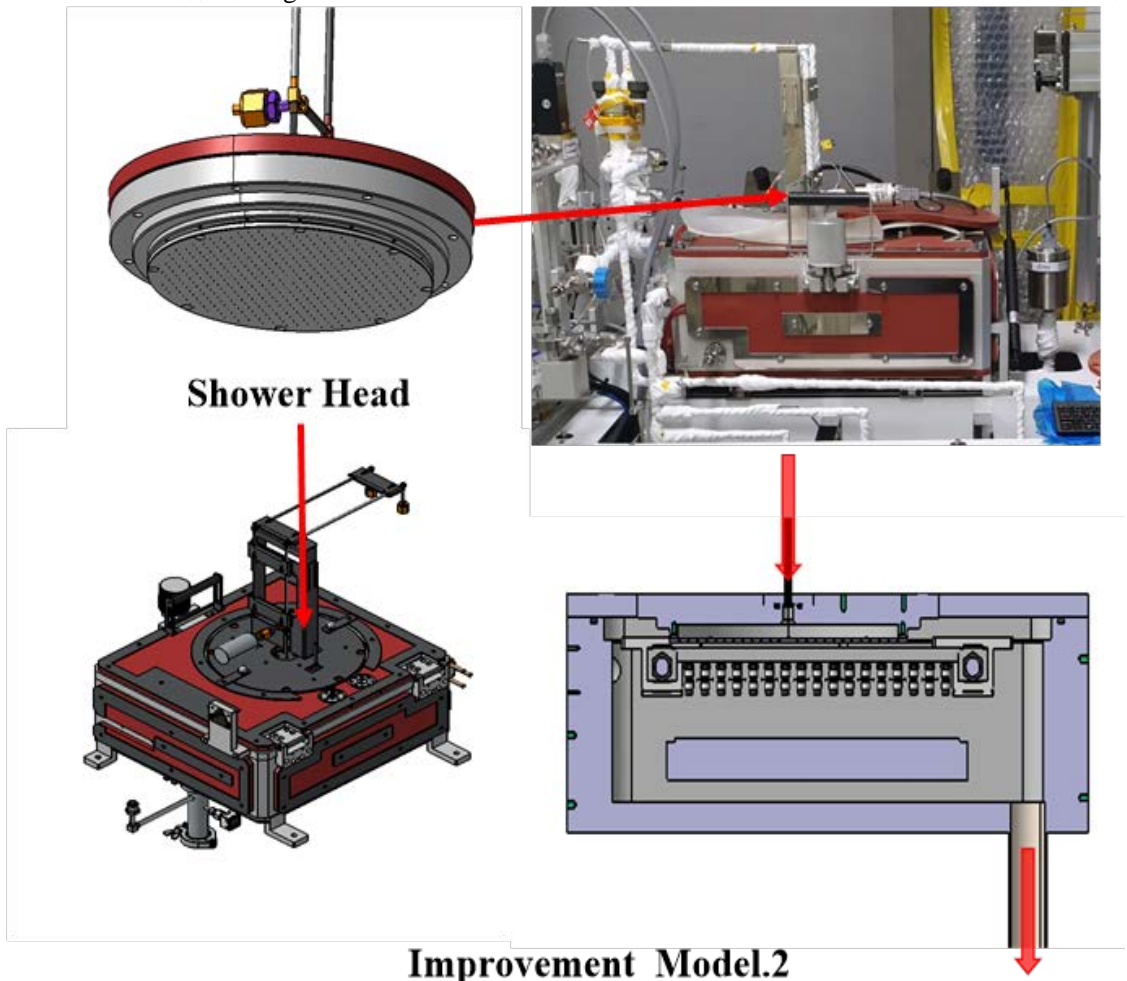


Fig. 3-2 Showerhead application model2.

기존 Reactor Model.1를 개선하기 위해 상부에 Shower head를 추가 구성하여 기관위에 단량체와 개시제의 균일한 분사가 가능한 유입구를 구현하였다. Fig. 3-3과 동일한 공정조건 하에서 박막의 형태와 이미지이다.

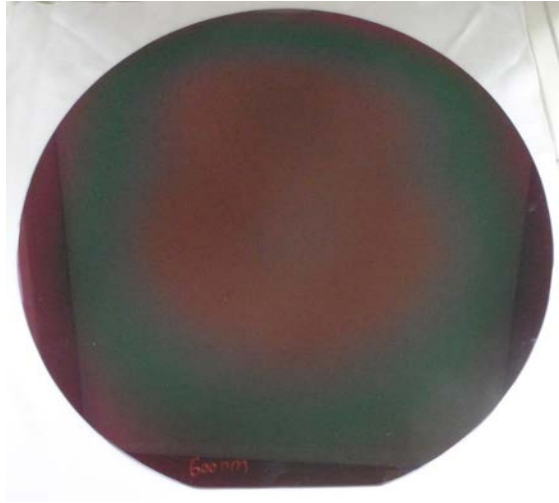


Fig. 3-3 Thin film digital image formed from Model.2.

형성된 박막의 경우 Showerhead 형상에 따라, 기관위에 단량체와 개시제를 분사하는 형식으로 유입되어 질 것으로 예상되었고, 그 결과 방사형태를 띄며 박막을 형성함을 확인하였다. Wafer 중앙을 중심으로 균일한 두께를 형성해 나가지만 Outvent가 한쪽으로 편중되어 있어 중심에서 벗어나 한쪽으로 편중되어 균일한 두께를 가진 박막 형성이 이루어지지 않았다. 이에 따라 Reactor내부에서 발생하는 기류의 흐름에 따라 박막 성장에 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

2. 개선 방안

Out Vent구조변화를 위해 새로운 iCVD Reactor제작을 위한 설계를 진행하였다. Fig. 3-4는 개선된 모델의 모델링 사진이다. 기존 Model.1은 405x365x133mm에서 Reactor내부 부피를 430x430x145크기로 크게 설계하였고, 균일한 박막성장에 필요한 기류 흐름 제어를 위해 Showerhead inlet 구조는 동일하게 설계하였지만, 유입구에서 분산되어 Reactor내부로 들어오는 Gas를 보다 균일한 분산을 위해 직경

236.6mm에서 355mm로 크게 설계하였다. 또한 기존에 Model.1 개선을 위해 초기 view window에 Shower head를 맞춤 제작하여 사용하여 Reactor중심과 Shower head중심이 일치하지 않았고, 이를 개선하기 위해 Reactor 중앙에 위치시키고 상판과 일체형으로 설계하였다. 마지막으로 Out Vent를 Reactor Showerhead 동심원으로 설정하여 중심을 맞춰 설계하였다.

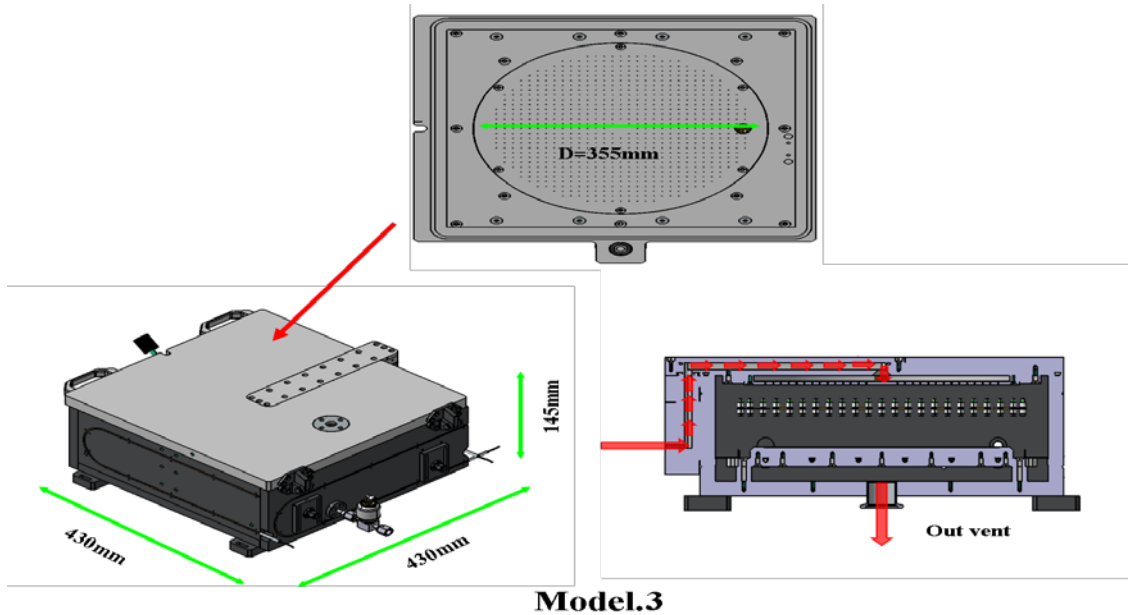
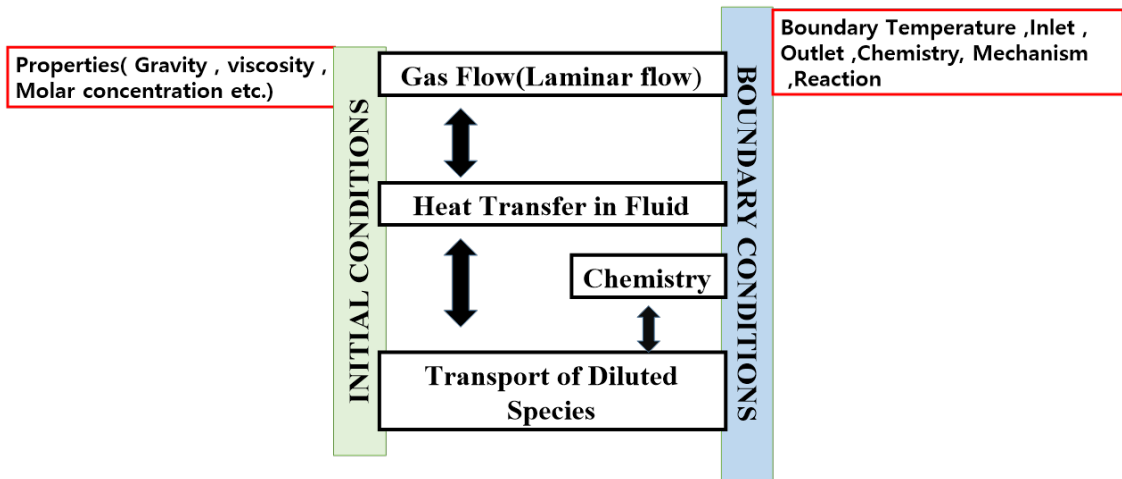


Fig. 3-4 Reactor center outlet structure model .3

제 2 절 유한 요소 해석

1. Modul 선정

초기 해석 진행은 iCVD 반응 화학 반응식을 반영 후, 현상 확인을 위해 다중 물리 현상 해석에 용이한 COMSOL Multiphysics를 사용하였다. Reactor내부는 압력차에 의해 형성되는 기류 확인을 위해 Laminar Flow Modul의 사용과, 열전달 확인을 위한 Heat Transfer in Fluid, 화학 반응식 반영을 위한 Chemistry, 단량체와 개시제의 물성 반영 및 기류 및 열전달에 따른 물질 전달을 위하여 Transport of Diluted Species Modul 4가지를 연동 해석을 진행하였다. Fig. 3-5는 초기 해석에 대한 개략도이다.



ICVD ANALYSIS CONFIGURATION

Fig. 3-5 iCVD numerical analysis module configuration.

Reactor내부의 진공 환경과 압력차에 의해 형성하기 위해 Laminar flow를 사용하였다. 공정 진공압 100mTorr인 13 Pa을 출구 Out vent에 주었고, Inlet 부에는 개시제와 단량체의 Total 압력 200 mTorr 인 26 Pa로 설정하였다. 내부 유체 영역은 Air로 설정하여 실제 Reactor와 동일한 환경을 조성하였고, Heat Transfer in Fluid를 이용해 Filament, Cooling stage, wall의 온도를 반영하였다. Filament 온도는 실제 공정에 사용하는 453 K, Cooling Stage 313 K, 외벽의 온도는 373 K온도를 반영하여 진행하였다. 화학 반응의 반영은 Chemistry모듈을 사용하는데, 반응 식의 반영을 위해서는 식(10) Arrhenius equation 상수들이 필요하다. 활성화 에너지E, 화학 반응 상수A를 알고 있을 때 해석상에 반영하여 속도상수k를 계산하여 반응속도가 결정된다.

$$k = AT^n \exp\left(-\frac{E}{R_g T}\right) \quad (10)$$

해석에 반영하기 위해 반영할 반응식은 총 2가지이다. 개시제 TBPO가 필라멘트 온도에 의해 열분해 되어 라디칼을 형성하는 반응식, 라디칼된 개시제와 모너머와의 반응을 표현하기위한 반응식이다. 각각의 반응에서의 활성화 에너지와 화학 반응 상수를 참조하기 위해 조사하였다. TBPO의 Radical 반응에 들어가는 활성화 에너지와 화학반응 상수를 반영하였다. $A=2 \times 10^{15} (1/S)$ / $E=36329 \text{ cal/mol}$ [152(KJ/mol)]이다

[24]. Radical과 단량체의 반응을 반영하기에 참조 자료를 찾지 못하여 임의의 속도상수 1을 반영하여 해석을 진행했다. 해석에 반영한 경계조건은 Fig. 3-6과 같다.

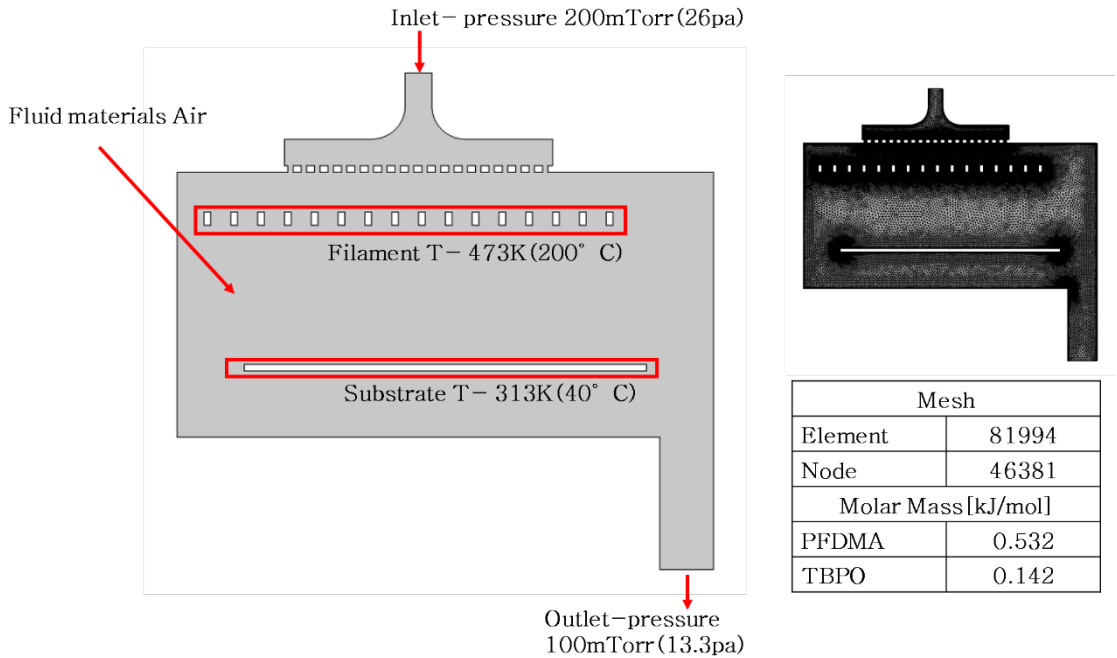


Fig. 3-6 Initial analytical shape and boundary conditions (Model 2)

반응에 필요한 단량체와 개시제의 물성부여와 물질전달을 위해 Transport of Diluted Species에서 PFDMA의 몰 질량 0.532 kg/mol, TBPO 0.146 kg/mol을 반영하여 개시제의 Radicalization이 반영된 초기 해석을 진행하였다. Chemistry모듈에 반영한 화학반응식은 식 (1), (2)에 대한 반응이다. 단량체의 응축반응을 표현하려 하였지만 속도상수 도출에 필요한 활성화 에너지와 화학반응 상수를 구하지 못하여 개시제가 필라멘트에 의해 라디칼이 된 후 기체상의 단량체와 반응한 $RM \cdot (P)$ 의 흐름을 확인하였다. Fig. 3-7는 해석 결과이다. 압력과 온도구배에 의해 Reactor내부에 형성된 기류의 영향을 단량체(M), 개시제(I), 라디칼(R), 라디칼된 $RM \cdot (P)$ 의 Flux가 기류에 영향을 직접적으로 받는 것을 확인하였다. 초기 해석의 방향에 화학 반응을 모두 반영하여 형성된 박막의 두께를 조사하고자 하였으나, 반응에 대한 속도상수 도출에 어려움이 있었다.

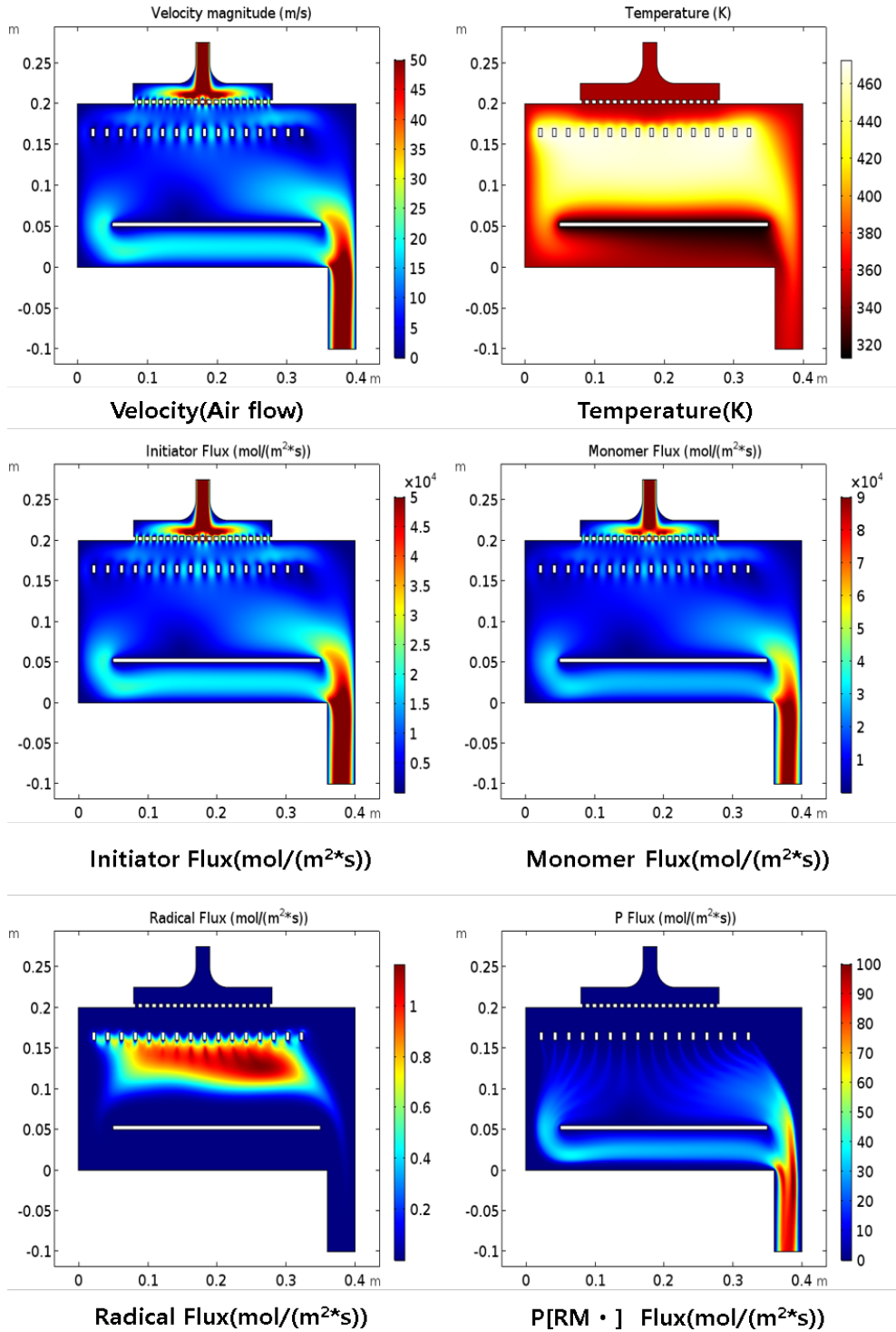


Fig. 3-7 Initial analysis results—air flow & temperature & Flux.

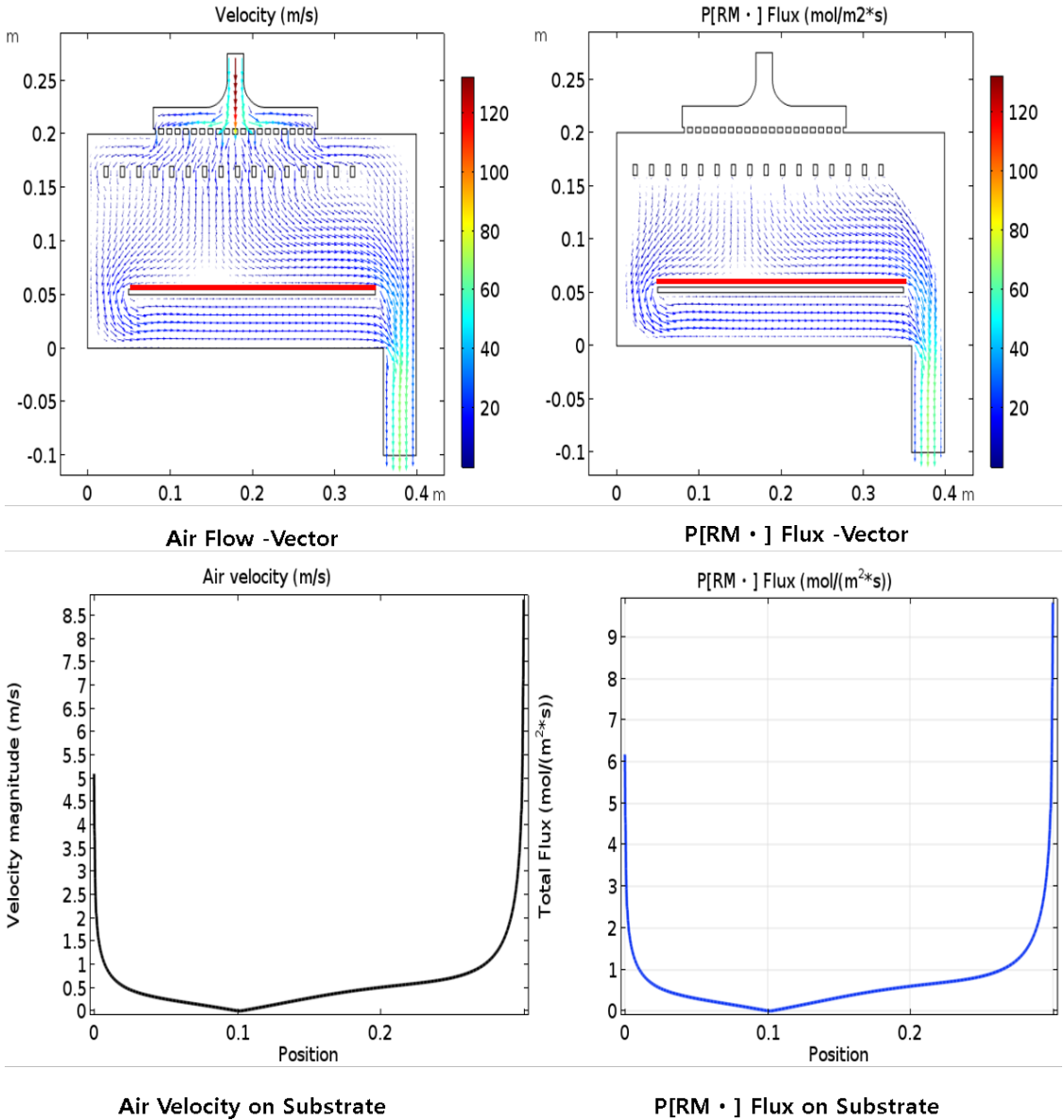


Fig. 3-8 Correlation between air flow direction and Flux.

그리하여, Fig. 3-8과 같이 기류에 의해 형성된 라디칼 $RM \cdot (P)$ 의 방향과 기관위에서의 편차를 확인하여 실제 Reactor에서 형성된 박막의 두께 편차를 확인한 결과 Reactor내부에 형성되는 기류에 의해서 박막 형성 두께에 미치는 영향을 확인하였다. 기구적인 형상 변화에 따른 박막 성장의 영향을 확인하기 위해, 농도변화가 없는 정상

상태 확산으로 가정하고, 압력과 온도차에 의해 형성된 대류 Flux를 확인하였다. Flux는 $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ 단위로 단위 시간당 면적을 통과한 몰수로, 기상의 개시제 및 단량체의 이동 속도이다. iCVD는 반응에 Reactor 내부에 유입된 단량체와 개시제의 중합반응을 통해 이루어진다. 반응이 이루어 지기 위해서는 기류가 정체된 영역을 형성하여야 박막의 성장이 균일하게 이루어 지지만, 기관 표면 위에서의 기류의 영향으로 인하여 증착 속도에 편차가 발생하게 되고, 그에 따라 박막의 균일한 증착에 어려움을 가지고 있다. Fig. 3-9를 보면 해석결과와 실제 Reactor 사용시 증착 시 박막의 두께를 측정된 결과 정량적으로 기류에 의해 형성된 Flux가 정체된 구간일수록 박막의 증착 속도가 빠르게 형성되는 것으로 판단되었다. Flux의 차이로 인해 박막의 성장 속도의 차이를 유발하여 박막두께의 편차가 발생하고, 균일한 박막 성장을 위해서는 Flux 편차를 제거해야 한다.

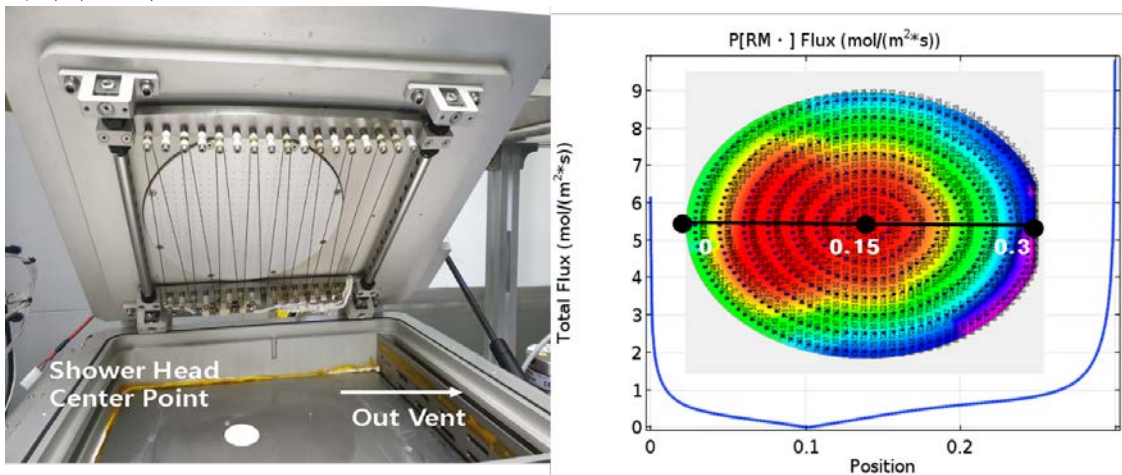


Fig. 3-9 Thickness pattern of thin films deposited using Model.2.

결과를 토대로 압력조절 및 Reactor내부 온도 컨트롤을 통해 균일한 기류의 흐름을 형성하고자 하였으나, 기구적인 개선이 필요하다 판단하여 Out Vent의 구조 변경을 진행하기 앞서 해석을 통해 타당성을 확보하고자 하였다.

2. 해석 진행

초기 해석을 기반으로 도출해낸 결과로는 iCVD Reactor내부 기류제어가 균일한 두

계를 가진 박막 형성에 중요한 인자임을 확인되었다. 모든 화학 반응 메커니즘의 반영이 불가하여 기존 해석에서 반영한 반응 모듈 Chemistry를 배제하고 단량체와 개시제의 물성만 반영하여 해석을 진행하였다. 해석 모델은 총 3가지 모델을 선정하여 진행하였다. 초기 Reactor Model.1, Model.1을 개선한 Shower head Model.2 와 제작하고자 하는 Model.3는 Out vent의 위치를 변경된 모델로 선정하고 세가지 모델에 대해서 비교해 보았다.

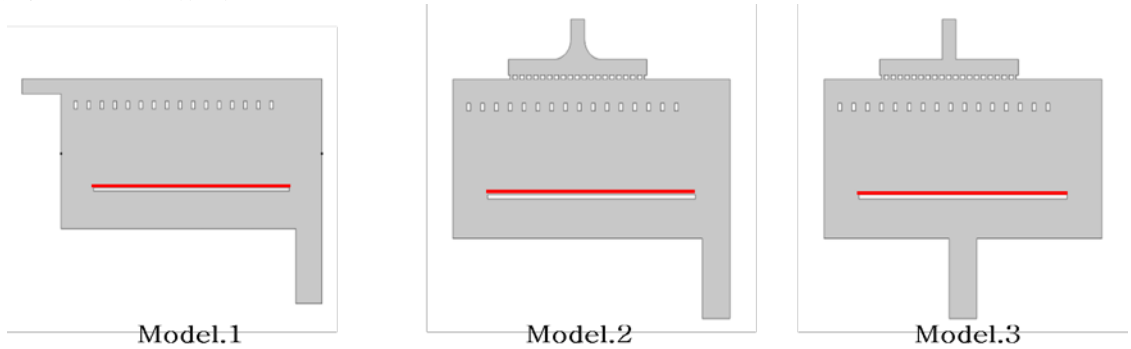


Fig. 3-10 3 Types of iCVD reactor simplified geometries. (Model.1,2,3)

초기 3D 모델 해석에 앞서 2D단면 형상을 간략화 하여 양상을 파악하기 위해 Fig. 3-10과 같이 단순화된 모델 3가지의 경우를 비교해 보았다.

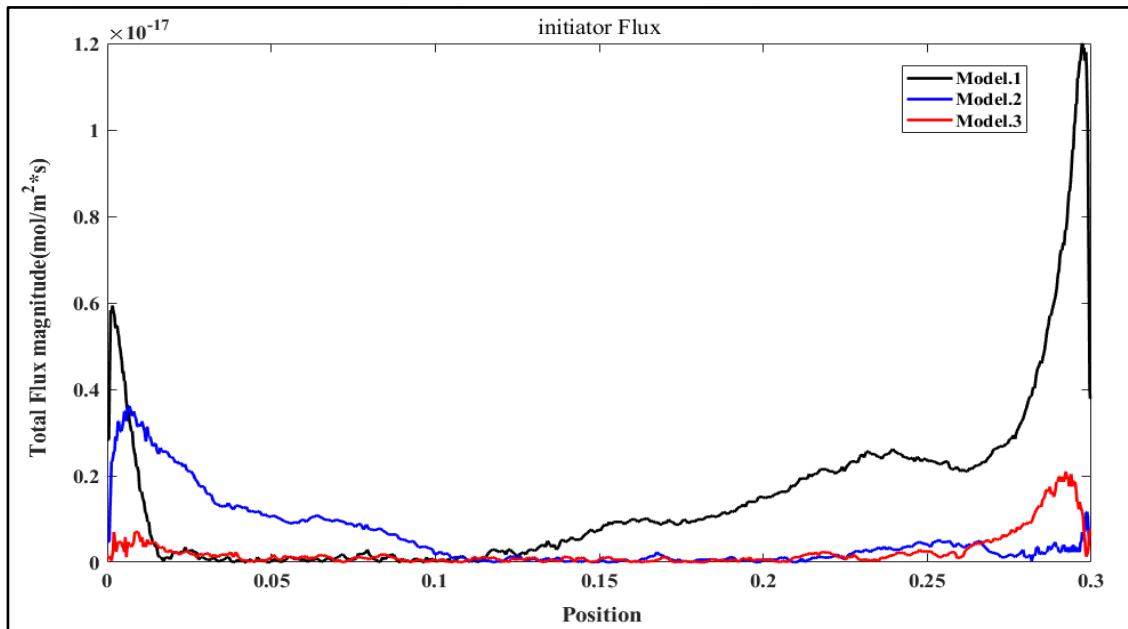


Fig. 3-11 Graph of initiator Flux on the Substrate of Model 1,2,3.

반응해석을 제외하여 물 질량이 가벼운 TBPO 개시제의 Flux를 확인하였다. 초기 모
 들을 선정하는 해석결과와 실제 증착 결과를 비교해 보았을 때 Reactor내부에 형성되
 는 기류에 따라 박막의 증착 속도에 영향을 미치는 것을 확인하였고, Flux가 균일한
 영역에서 균일한 증착 속도를 가지는 것을 확인한 바 있다. 하여 Fig. 3-11과 같이 기판
 위에서 개시제의 Flux를 확인한 해석 결과 Model.3의 Flux가 기판위에서 낮고 균일
 하게 유지되는 것을 확인하였고, Cooling Stage 기판위의 전체적인 Flux양상의 확인을
 위해 3D 해석을 진행하였다. 3D 해석은 Shower head 방식의 두 Model.2와 Model.3
 에 대해서 비교하였고, Model의 간소화는 Fig. 3-12와 같다.

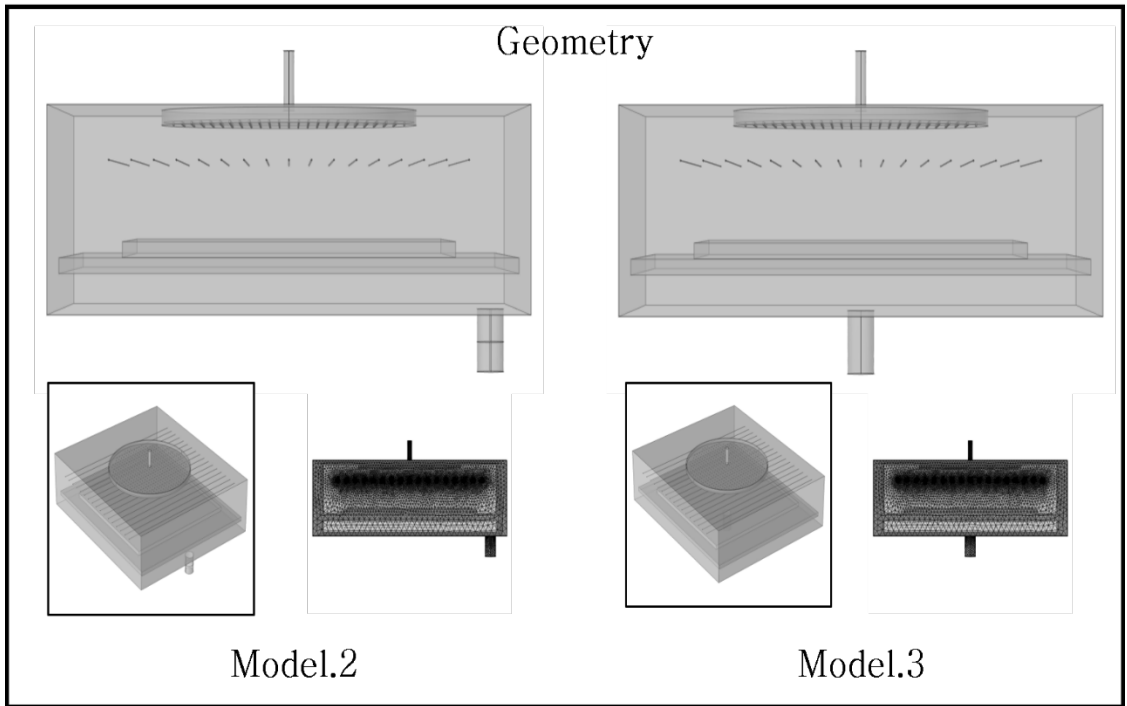
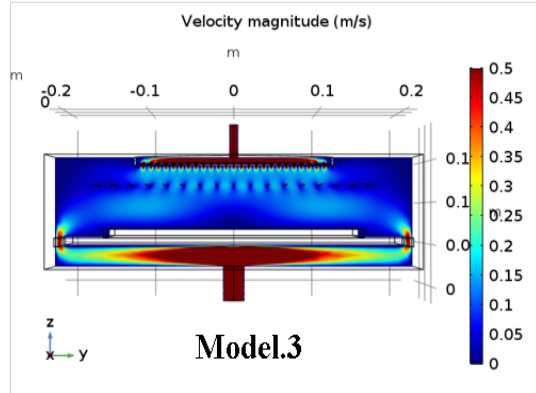
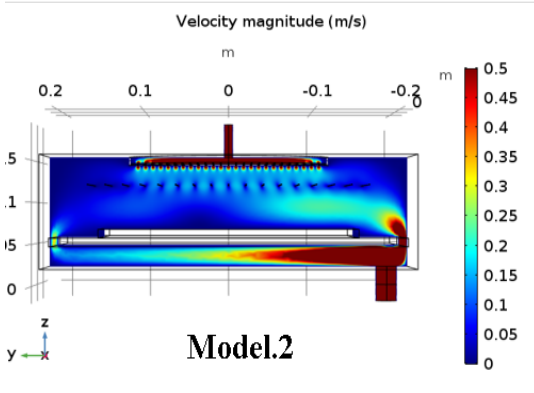


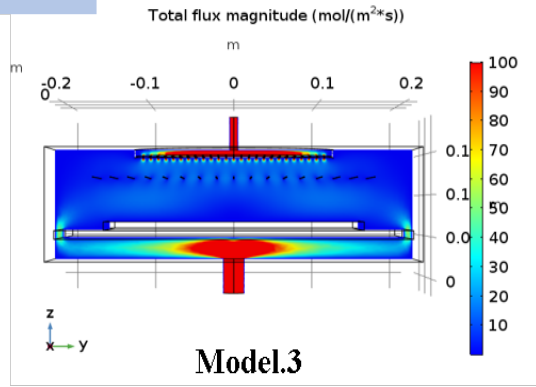
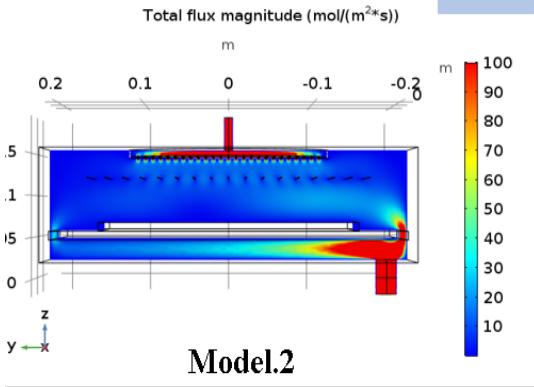
Fig. 3-12 3D geometry & mesh of showerhead application Model 2.3

Fig. 3-13은 기존 2D해석을 기반으로 같은 모듈을 사용하여 3D해석을 진행한 결과이다.
 기존 해석과 같은 양상을 보이는 것이 확인되었고 기류의 흐름에 따라 개시제의 Flux
 가 동일하게 흐르는 것으로 파악되었다, Model.3의 경우 Vent의 위치가 중앙에 위치
 한 구조로 기판 위에서의 기류의 흐름이 대칭형 구조로 이루어 짐이 확인되었다.

Air Velocity



initiator Flux



Temperature

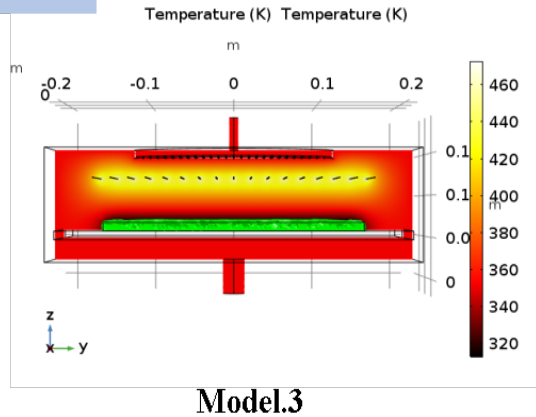
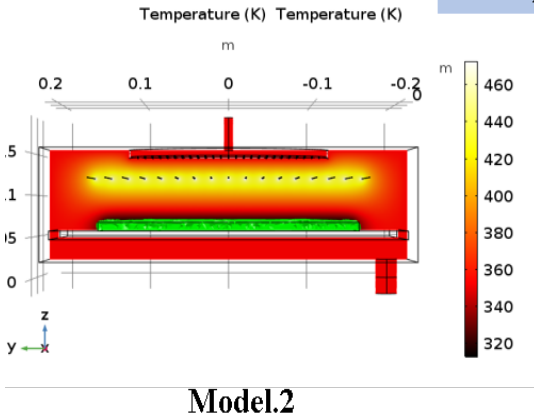


Fig. 3-13 3D Analysis Results—Air flow & temperature & Flux (Model.2,3)

initiator Flux on substrate

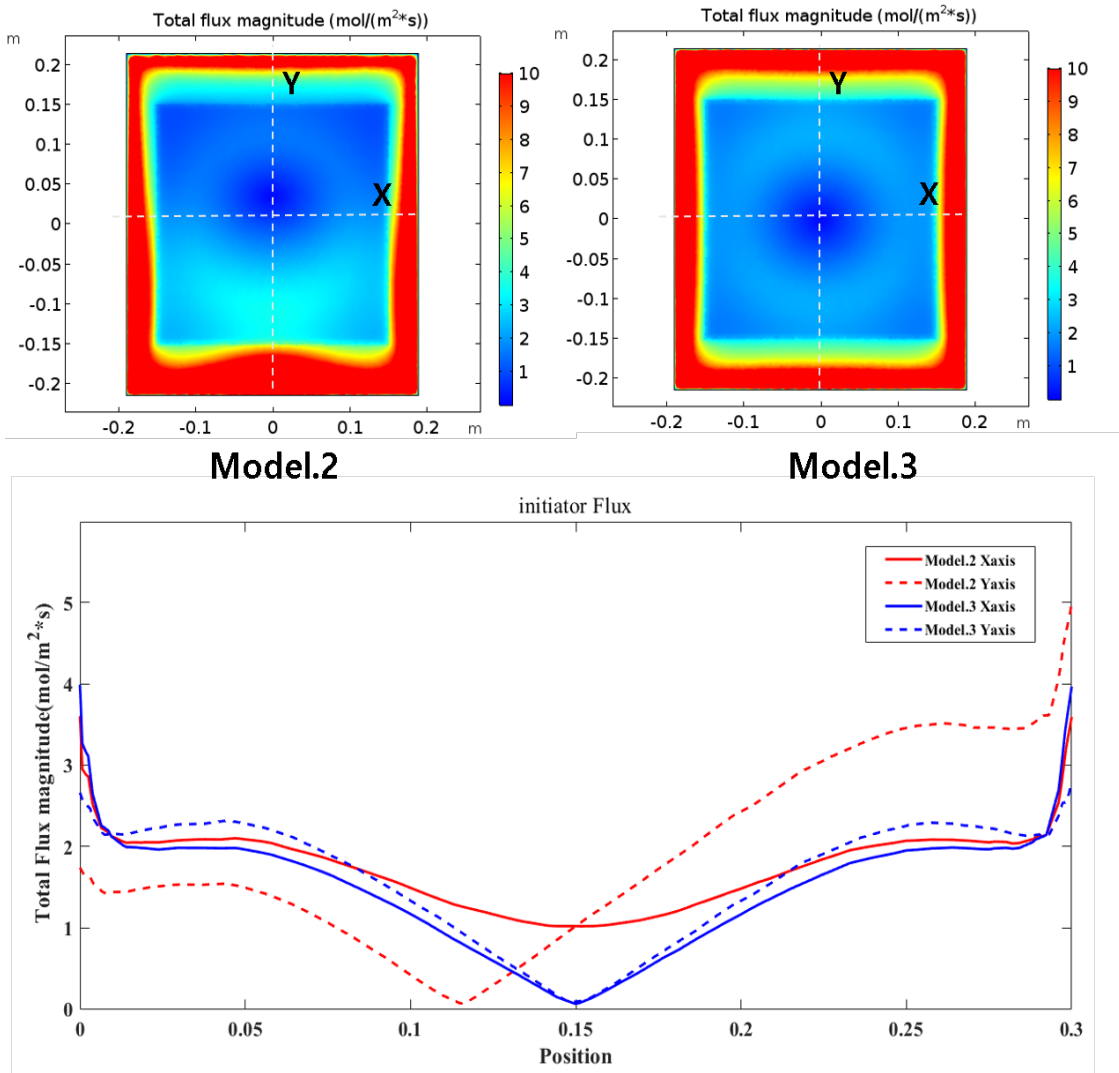


Fig. 3-14 Initiator flux contour and graph on substrate. (Model.2,3)

Fig. 3-14은 3D형상 해석결과에서 Cooling Stage 위에서의 개시제의 흐름을 보여준 그림과 그래프이다. Model.2의 경우 Vent쪽에 위치한 영역이 한쪽으로 편중되는 현상으로 인하여 Flux의 편차가 Y 축을 기준으로 많이 발생하였지만, Model.3의 경우 개시제의 Contour가 방사형태를 이루고 있고, Flux의 편차 또한 감소함을 확인하였다. 해석을 기반으로 하여 iCVD Reactor 구조변경에 대한 근거를 가지고 구조 변경된

Reactor를 제작하였고, 제작한 모델의 공정조건을 확립 후 두께 편차를 측정하였다.

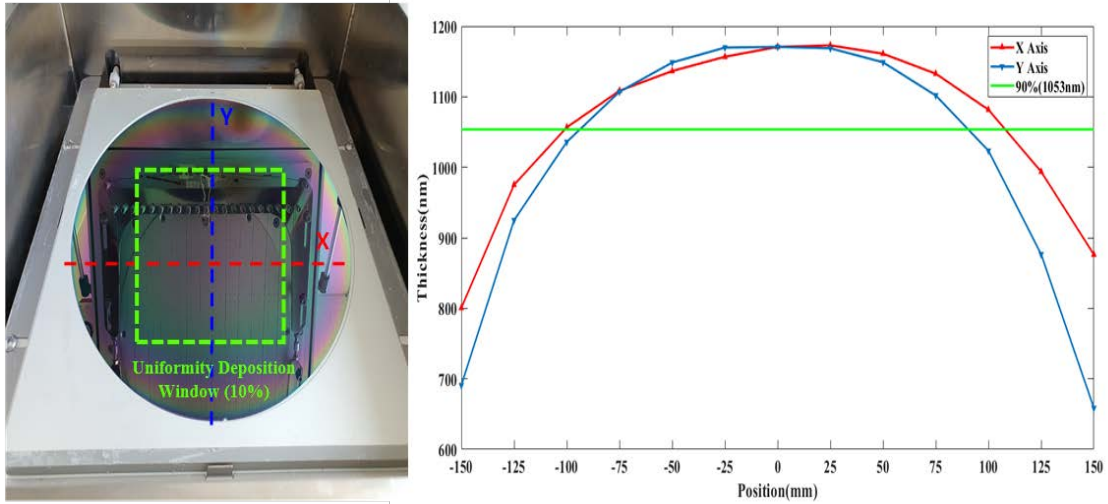


Fig. 3-15 Deposition image and thickness graph using Model.3

해석결과에서 보인 개시제 Flux크기와 박막의 두께는 반비례하며, 동일한 contour plot양상을 나타냈고, Ellipsometer를 이용하여 두께 측정한 결과 오차범위 두께 편차가 10 %미만인 영역 150mmx150mm 영역이 확보되었다. 이번 해석과 실험을 통해 얻은 결론으로는 Reactor내부에 유입되는 단량체와 개시제의 기류제어가 필요하며 기류제어는 구조적인 변화를 주어야 조작 가능성이 확인되었다. iCVD Reactor 설계 시 기류해석의 필요성을 확인하였다.

Table 3-1 Thickness measurement results of thin films using model .3.

X Axis		Y Axis	
Position	Thickness(nm)	Position	Thickness(nm)
-150	800.68	-150	690.99
-125	975.2	-125	924.94
-100	1056.66	-100	1035.96
-75	1108.57	-75	1107.09
-50	1136.53	-50	1148.6
-25	1156.75	-25	1169.77
0	1170.75	0	1170.75
25	1172.92	25	1168.75
50	1161.06	50	1148.89
75	1132.74	75	1101.85
100	1081.64	100	1023.53
125	993.75	125	786.51
150	876.24	150	658.65

3. 결론 및 고찰

iCVD Reactor의 설계 시 우선적으로 고려되어야 하는 부분은 진공 환경하에서 흐르는 기류의 흐름으로 확인되었다. 진공 압력 $P_{chamber}$ 와 단량체와 개시제의 투입 비율에 따라 증착 속도가 달라지지만, 같은 공정 조건 하에서 기재위에서 균일한 박막의 성장을 위해서 기재 위에서의 기류의 정체 구간을 형성해야 한다. 해석을 통해서 기류의 흐름에 의해서 변화하는 initiator의 Flux의 변화에 따라 실제 증착 되는 박막의 두께에 직접적인 영향을 확인하여 기재위에 정체하는 구간을 Flux의 크기로 확인하고, iCVD Reactor 설계 시 필요한 기류 제어 해석을 도출하였다. 해석을 기반으로 한 설계 변경된 iCVD Model.3를 제작하여, Out Vent 변경 전 iCVD장비에서 문제되었던 한 쪽으로 편중된 두께 편차의 발생을 제거할 수 있었다. 기구 형상에 대한 문제와 별개로, Model.3를 이용하여 Bulk형상의 기재 증착에 한계점이 확인되었다. 기존 공정 시 적용되는 기재는 Plat 하고 열 전도율이 높은 Si wafer(300mmx300mm)를 사용하여 두께측정 및 굴절율을 측정하여 증착 된 박막을 평가하였으나, 저온 저 진공이 가능한 iCVD 특성을 이용해 천, 플라스틱 과 같은 금속에 비해 열전도도가 낮은 기재의 증착과 Bulk 형상의 기재의 박막 성장에 문제가 발생하였다. 이 문제에 대한 고찰은 iCVD Mechanism의 경우 상온 영역에서 단량체의 응축이 이루어진 후 개시된 개시제와 반응하여 박막이 형성되게 되는데, 기재의 반응영역을 만들기 위해 Cooling stage가 Reactor하단의 구비되어 있고, Reactor 벽과 상단에는 Heat jacket을 이용하여 100 ℃ 정도의 온도를 형성한다. 그에 따라서 Cooling Stage와 직접 접촉해 온도전달을 통해 기재에 상온의 환경을 조성하는 구조이지만, 열전도도가 낮은 천, 플라스틱의 경우에는 온도전달이 낮고 Plat하게 기재와의 접촉이 이루어 지지 않아 주변 온도의 영향을 받아 매우 낮은 증착 속도와 균일하지 않은 박막성장이 확인되었다. Fig. 3-16과 같이 기관과 기관 위 영역에 대한 온도 편차를 확인하였다. 또한 Fig. 3-17과 같이 온도 차에 의해 발생하는 박막의 성장의 확인을 위하여 PLA위의 wafer와 cooling Stage와 직접 접촉한 wafer의 박막 성장의 차이를 확인하였다.

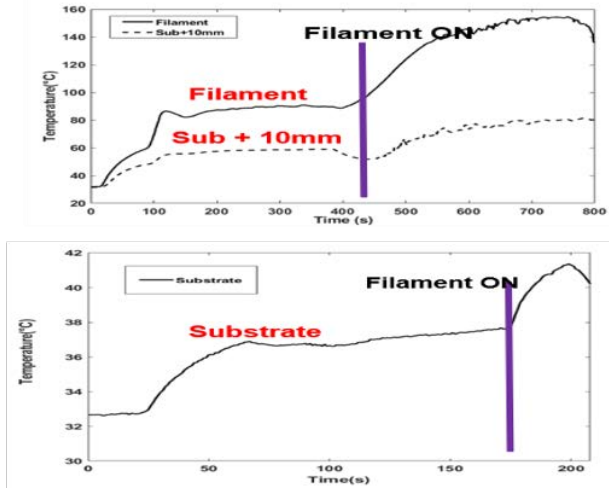
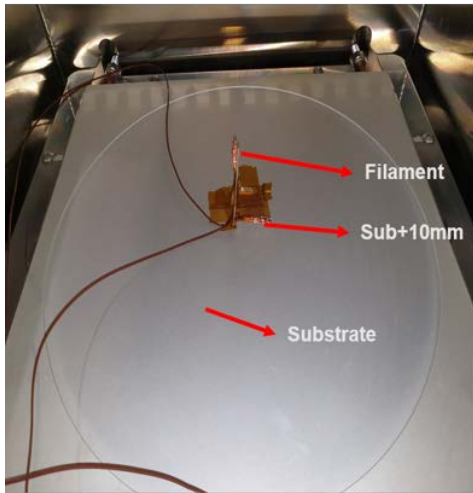


Fig. 3-16 Measurement of temperature deviation according to height.

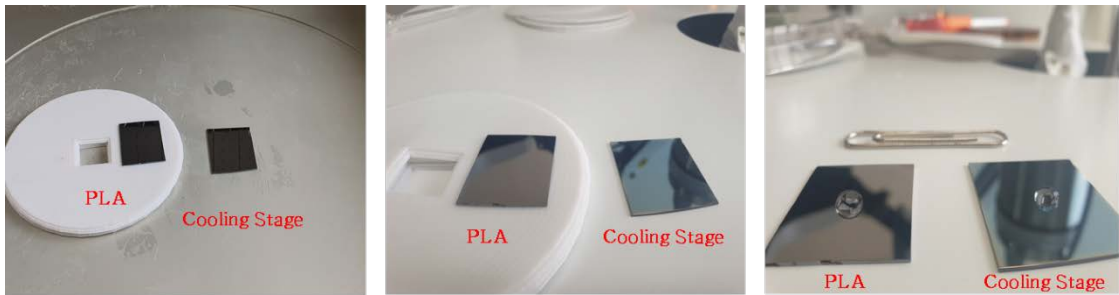


Fig. 3-17 iCVD deposition experiment according to temperature Deviation.

각각의 Wafer를 동일한 한공정에서 진행하여 두께를 측정하였다. 성장된 박막은 소수성 기능의 박막을 형성하여 두 Wafer 모두 소수성 표면 특성을 가지지만 두께에 확연한 차이를 보였다. Table 3-2를 보면 약 4배 정도의 박막 두께 차이를 유발하였다. 이 문제에 대한 발생은 동일 공정에서 온도 편차가 발생하였을 때 균일하지 않은 박막의 성장을 의미한다. 이에 대한 해결 방안으로 Fig. 3-18과 같이 Model.3에 형상을 유지 한 채 균일한 온도 구성이 가능한 Sample Cover 구조체를 설계하여, 해석에 반영하였다.

Table 3-2 Measurement of the thick of the temperature deviation deposition.

	PLA (80°C)	Cooling Stage (40°C)
No.1	45.14 nm	170.81 nm
No.2	45.57 nm	171.63 nm
No.3	45.35 nm	168.77 nm

Sample Cover applied

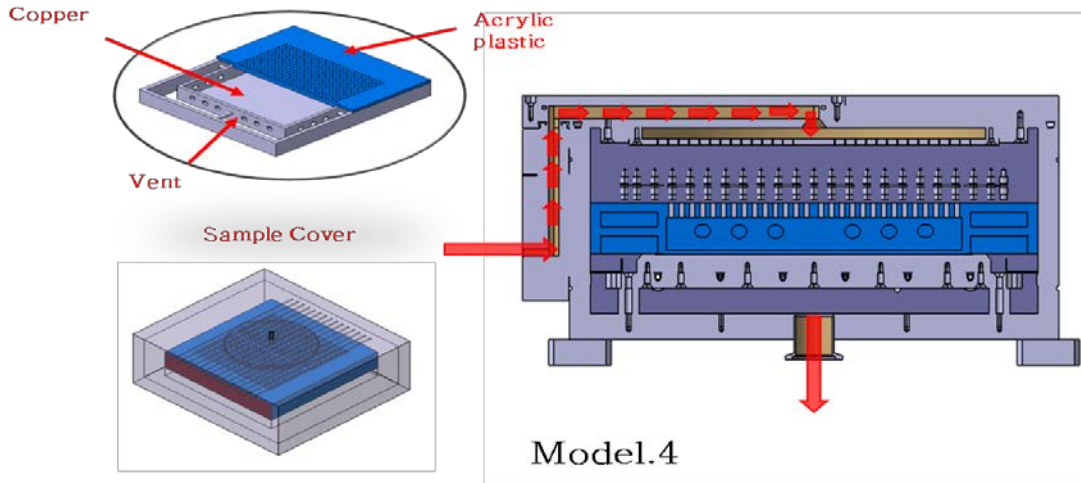


Fig. 3-18 Temperature deviation elimination model. 4 (Sample cover applied)

Sample Cover는 Cooling Stage와 Filament 사이에 위치하며 내벽은 열전도율이 높은 구리 소재, 외벽은 열 전도율이 낮은 아크릴 소재로 설정하여 해석에 반영하였고, 구조는 단량체와 개시제의 유입이 원활하며 정체될 수 있는 구간을 확보하여 설계하였다.

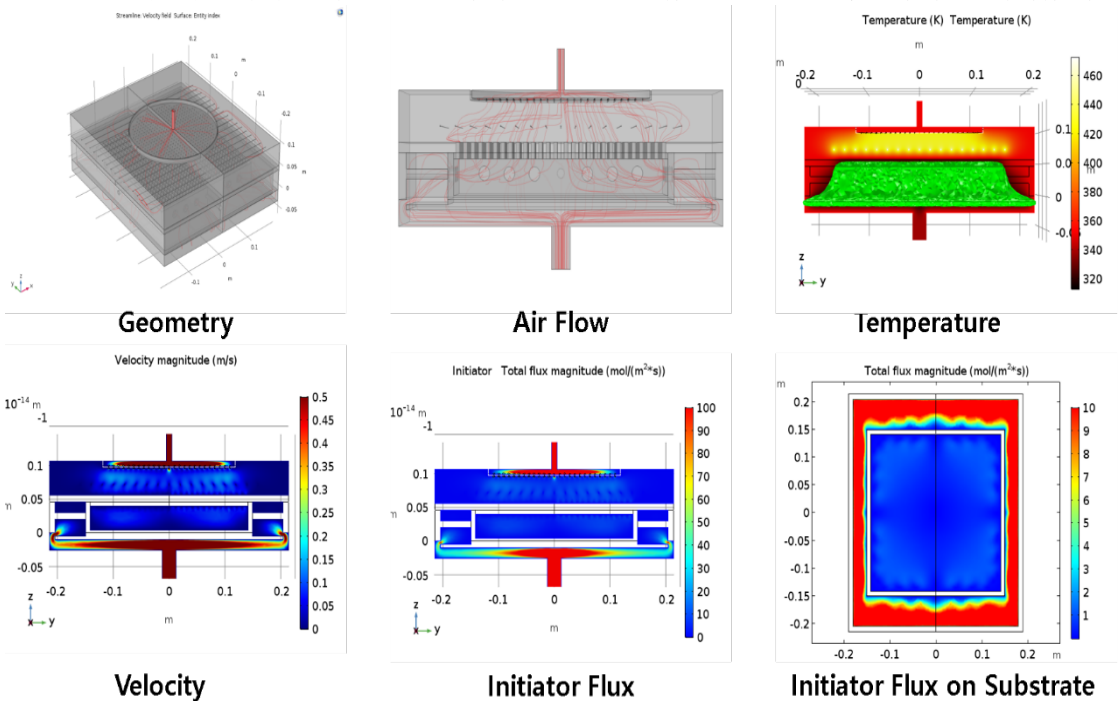


Fig. 3-19 Analysis Results–Air flow & Temperature & Flux. (Model.4)

Fig. 3-19는 기존 Model.3에 Sample Cover를 적용한 결과이다. Model.3의 경우 온도가 균일하게 유지되는 공간이 5mm 미만을 유지하였으나, 추가적인 구조체 형성을 이용하여 온도가 균일하게 유지 가능한 온도 영역을 확보할 수 있음이 예상되었고, 기류 또한 효율적으로 제어가 가능하다고 판단되었다. Sample cover 제작의 필요성을 확인하였고, 제작 후 증착 결과와 비교해 보아야 한다. 수치해석을 기반으로 iCVD Reactor 설계 가이드를 제시한다. (1) 증착 하고자 하는 영역의 Flux의 정체 구간을 형성하여야 균일한 증착이 가능하고, (2) 온도 구배가 없는 영역을 확보해야 한다. 위 두가지 문제를 반영하여 기구적인 형상을 제작하고 수치해석을 통해 제작 전 iCVD Reactor의 설계안의 근거가 될 수 있다. 현재 사용하고 있는 iCVD의 경우 산업 현장에 적용하기에 생산성이 떨어지는 점이 존재한다. 대면적의 증착 영역의 확보와 한 공정으로 다량의 기재를 증착 가능한 Reactor 설계 가 요구되고 있으며, 설계 진행에 있으며 제작 전에 필요한 설계 가이드를 제시 가능하게 되었고, Fig. 3-20과 같은 Large Scale의 Reactor 제작 진행을 하고 있다.

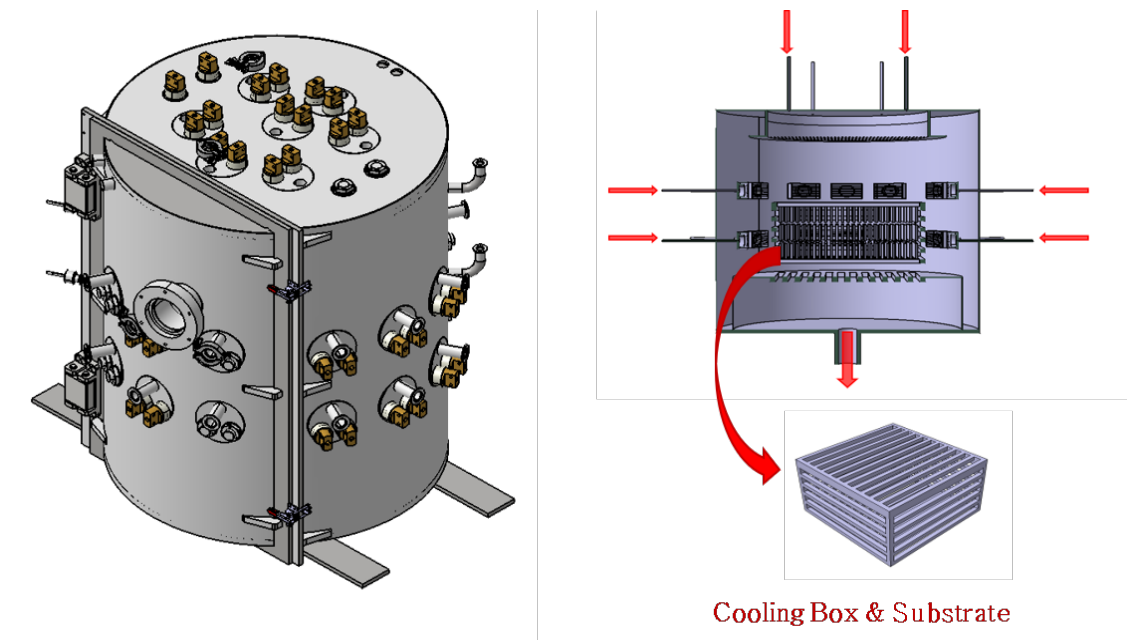


Fig. 3-20 Industrial applicable scale iCVD reactor.

제 4 장 소수성 유기박막 응용 분야

제 1 절 Hydrophobic Surface & Application

1. 원리

접촉각(Contact Angle)은 표면의 젖음성(Wettability) 지표이다. 액적(Droplet)과 표면(Surface)사이의 계면 사이의 특성으로 표면 접촉면과 액적과의 각도를 측정하여 소수성(Hydrophobic)인지 친수성(Hydrophilic)표면 특성을 가지는 것에 대한 판단 기준이 된다. Fig. 4-1과 같이 액적과 표면 사이의 접촉각이 90° 이상을 이루는 표면을 소수성이라 하고 150° 이상의 경우 초 소수성 (Superhydrophobic)이라 한다. 액적과 표면 사이에 접촉각이 발생하는 원리는 흔히 알고 있는 연꽃 잎 효과(Lotus effect)를 대표적인 예시로 들어 설명 가능하다. 연꽃 잎 표면에 있는 돌기 형상으로 인해 액적과의 접촉하면 면적이 줄어들어 액적과의 표면 에너지가 낮아지고, 물 자체의 표면 장력으로 인하여 구 형상을 유지하려는 특징을 가진다. 표면 에너지와 액적과 표면 사이에 접촉각과의 관계를 정리 한 식(11)은 Young equation이다. 접촉각 측정은 액적과 고체 표면위에서 열역학적 평형을 이루고 있을 때 측정된 각도를 의미하고, 형성된 표면과 액적과의 접촉각을 측정하여 표면 에너지 계산이 가능하여 표면 특성을 분석하는데 많이 이용되고 있다.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (11)$$

θ 는 접촉각을 의미하고, γ 는 계면사이의 장력으로 계면 사이의 표면에너지를 의미한다. γ_{sv} 는 표면과 공기사이표면에너지로 고체 표면에너지, γ_{lv} 는 공기와 액적사이 계면 에너지이고 흔히 알고 있는 표면 장력이고, γ_{sl} 표면과 액적사이 계면에너지를 의미한다. 정적인 상태의 접촉각을 정 접촉각(Static contact angle)이라 하고, 고체 표면에너지와 직접적인 관계가 된다. 동 접촉각(Dynamics contact angle)은 기판을 t 각도 만큼 tilt 시켜 생기는 θ_a 전진 접촉각/최대접촉각(advancing contact angle)과 θ_r 후진

접촉각/최소 접촉각(receding contact angle)이 생기게 된다. 전진접촉각과 후진 접촉각의 차이를 접촉각 이력(Contact angle hysteresis)라 하고 접촉각 이력이 작을수록 액적의 이동성이 증가하게 된다 [25]. 정 접촉각이 높고, 접촉각 이력이 낮아 이동성이 높은 표면을 방오 특성이 높다 할 수 있다.

표면 특성으로 인해 소수성 표면은 표면의 오염을 방지하고, 자가 세정 효과를 지니기 때문에 다양한 분야에서 적용 가능하여 많은 연구가 진행 중에 있다. 소수성 표면 형성 방법으로는 나노 구조의 형성이나 코팅 처리를 통해 제작 가능하다.

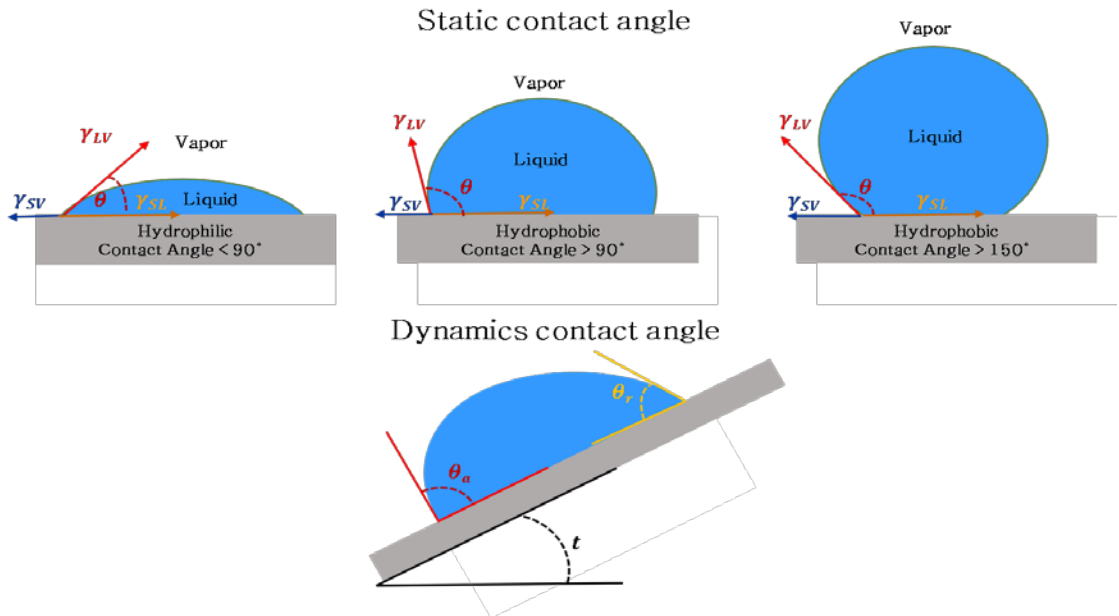


Fig. 4-1 Static contact angle and dynamics contact angle.

2. 소수성 박막 형성 및 내구성 향상

본 연구에서는 iCVD를 이용하여 소수성 유기 박막을 형성하였다. 박막 형성에 사용된 단량체의 종류로는 PFDMA(1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl methacrylate)로 불소계 단량체로 분자 구조에 F(플루오린)을 가지고 있으며, 비닐 그룹을 가지고 있다. iCVD에 사용 가능한 단량체로 Radical과 반응하여 중합 반응을 통해 형성된 박막의 형태가 돌기 형상을 이루고 있기 때문에 소수성 표면 형성이 가능하다. 공정조건을 확립하고 Fig. 4-2와 같이 휴지, 면, 신문지 등과 같이 고온의 환경에 취약한 기재위에 소

수성 표면을 형성하였다.



Fig. 4-2 Hydrophobic thin film Coating image. (Tissue, Fabric, Newspaper)

소수성 표면의 특성을 확인하기 위하여 박막이 형성된 기재와 기본 기재에 파란색 잉크를 떨어뜨려 표면 오염 방지 특성을 확인하였다. 소수성 특성이 반영된 박막 형성은 이뤘으나, 형성된 박막의 내구성이 매우 취약한 점이 발견되었다. 공정 조건에 따라서 내구성의 정도 차이를 가질 수 있지만, 단일 pPFDMA 박막의 경우 단순 마찰에도 손상이 발견되어, 응용처에 적용하기에 불가 하다 판단하였다. 박막의 내구성을 높이기 위해 (1) Stacked(적층) 방식으로 가교제 V4D4(1,3,5,7-tetaviny1-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane)를 기재에 먼저 증착 후 그 위에 PFDMA를 증착 하여 박막의 접합력을 높이는 방식과, (2) DvB(divinylbenzene)을 사용하여 PFDMA와 공 중합 반응을 이용해 박막을 성장시키는 방식을 채택하여 내구성 향상을 확인하였다.

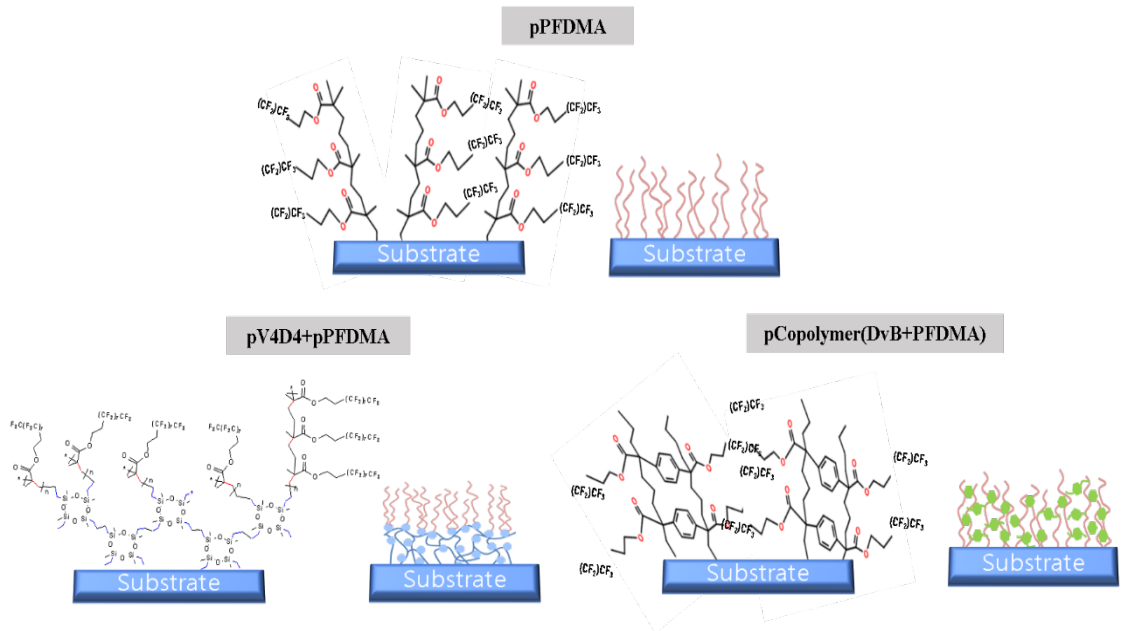


Fig. 4-3 Hydrophobic thin film and durability improvement thin film structure.

사용한 단량체들에 대한 공정 조건은 Table 4-1과 같다. Copolymer의 경우 단량체와 개시제의 비율을 단일 PFDMA 공정과 같이 유지하고 가교제 DvB를 PFDMA와 같은 비율로 투입하여 전체 진 공압 P_{chamber}를 증가시켜 증착을 진행하였다.

Table 4-1 Process conditions of formed thin films.

	p(PFDMA)	p(V4D4+pPFDMA)Stacked		P(Copolymer) DvB-co-PFDMA
		1Step	2Step	
Initiator	TBPO	TBPO	TBPO	TBPO
Monomer	PFDMA	V4D4	PFDMA	PFDMA / DvB
FI (mTorr)	600	600	600	600
FM (mTorr)	600	900	600	600/600
Pchamber (mTorr)	60	225	60	80
Pm (mTorr)	30	135	30	40 / 40
Psat (mTorr)	66	347	66	66 / 1701
Substrate T (°C)	40	40	40	40
Pm1/Psat1	0.45	0.38	0.45	0.60/0.02
Time	60	20	60	60

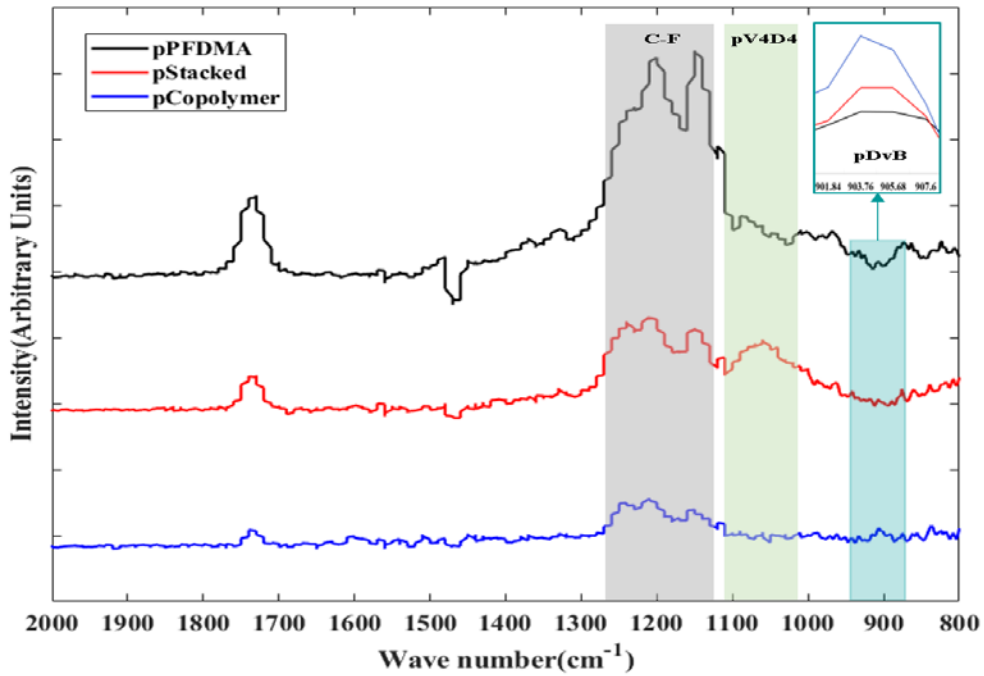


Fig. 4-4 FT-IR measurement results.

각 공정을 통해 박막의 성분을 확인하기 위하여 Fig. 4-4과 같이 FT-IR을 이용하여 스펙트럼을 확인하였다. 단일 PFDMA의 경우 1200cm^{-1} 파장대에서 C-F가 크게 확인되었고, Stacked의 경우 C-F와 1050cm^{-1} 확인되었다 [26, 27]. 마지막으로 Copolymer의 DvB스펙트럼은 900cm^{-1} 에서 확인되었다 [28].

또한 형성된 박막의 표면 형상 확인을 위하여 Fig. 4-5과 같이 SEM을 이용하여 표면을 측정된 결과, PFDMA는 돌기 형상의 구조 표면을 가지고 Stacked와 Copolymer의 경우 표면 돌기 형상이 메워져 있음을 확인하였다.

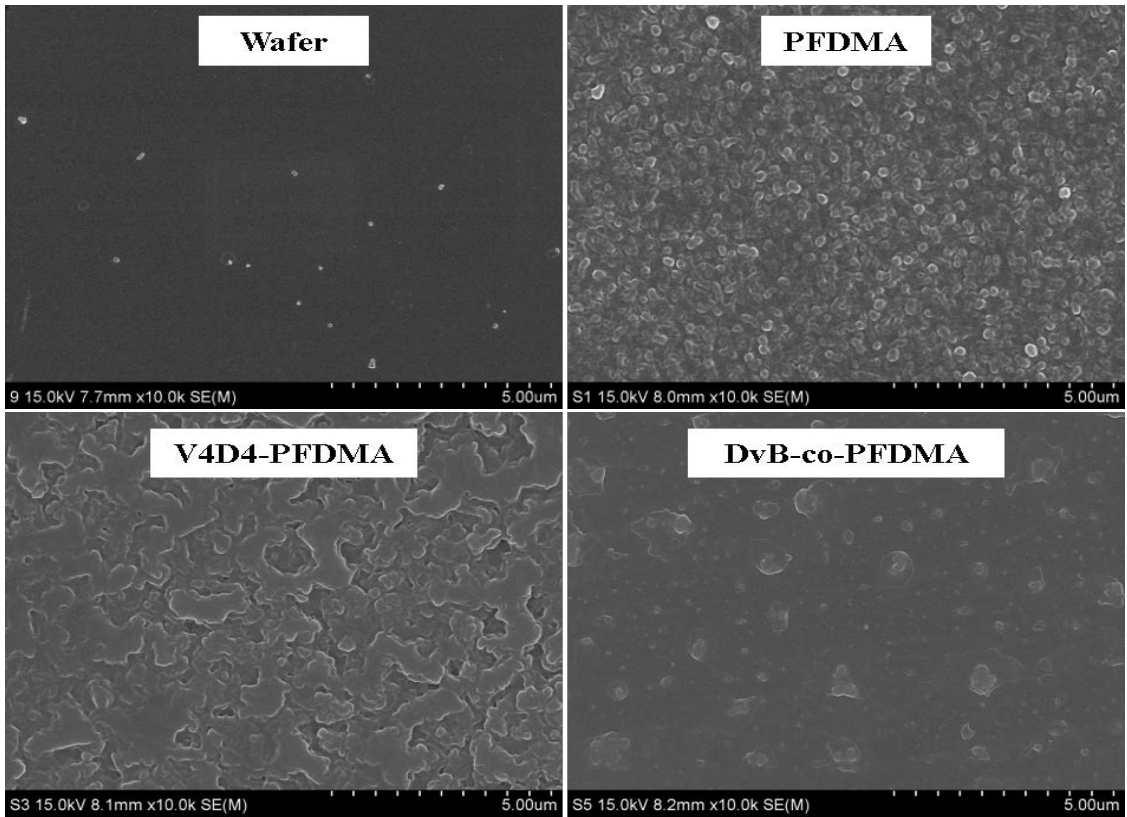


Fig. 4-5 SEM measurements of bare wafers and three polymer thin films.

3. 실험 및 고찰

3Type의 접촉각을 측정하여 정 접촉각과 동 접촉각을 측정하여, 소수성 표면의 방오 특성을 비교하였다. Fig. 4-6와 같이 형성된 박막에 대한 접촉각 측정과 표4-2 결과, 단일 PFDMA와 Stacked 박막의 경우 정 접촉각은 높아 발수특성은 뛰어나지만 접촉각 이력이 높아 흐름성이 떨어짐이 확인되었다. 반면 Copolymer의 경우 발수특성은 조금 떨어지지만 낮은 접촉각 이력을 가져 흐름성이 뛰어났다. 방오 특성에서 발수 특성과 흐름성은 잔여하는 이물에 영향을 미치기 때문에 고려되어야 한다. 접촉각 측정을 통해 Stacked와 Copolymer를 선택하기 어려워 더 높은 내구성을 가진 박막을 확인하기 위해 내구성 평가를 진행하였다.

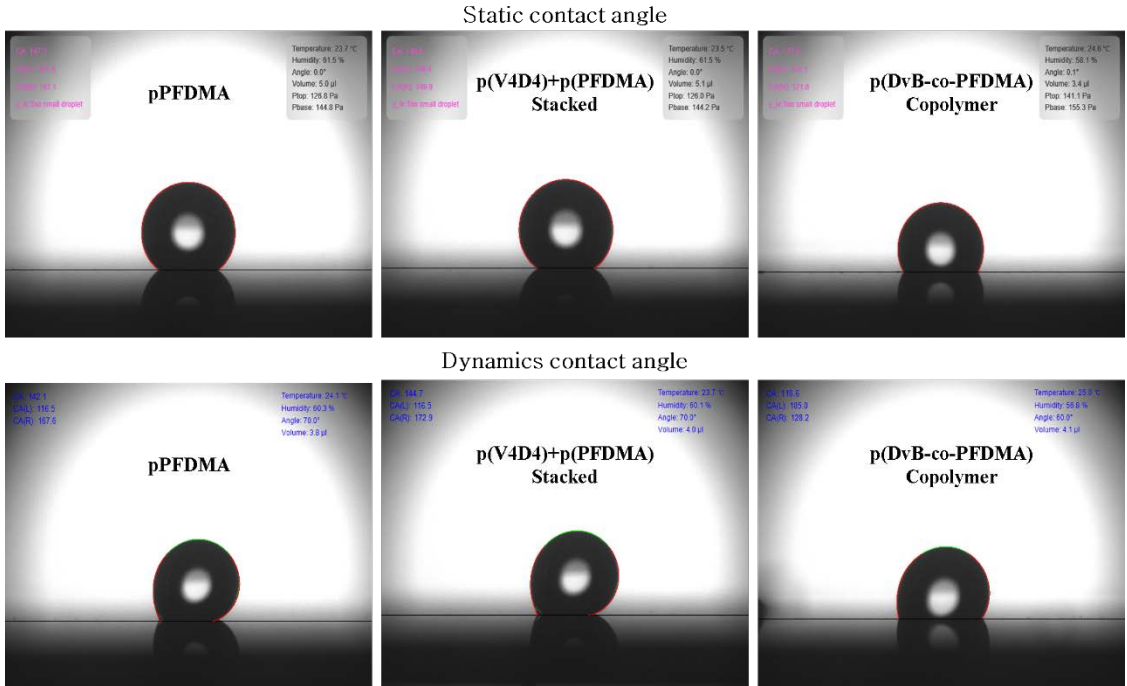


Fig. 4-6 Static contact angle and dynamic contact angle measurement.

Table 4-2 Contact angle and Contact angle hysteresis.

Type	Contact angle(°)	Contact angel hysteresis(°)
p(PFDMA)	142.1	51.1
p(V4D4)+p(PFDMA)Stacked	144.7	56.4
P(DvB-co-PFDMA)Copolymer	116.6	23.2

반복 마찰을 이용해 내구성 평가가 가능한 내 마모 테스트를 통하여 상대적인 내구성을 평가하였다. 박막의 내구성 평가는 마찰 cycle간격마다 접촉각을 측정하여 박막의 소수성 표면의 유지 정도를 확인하였다. Fig. 4-7와 같이 내 마모 테스트는 CT-RB Series를 이용하여 지우개에 무진천을 덧대고 1kgf 하중을 가하여 박막에 반복 마찰을 가하였다.

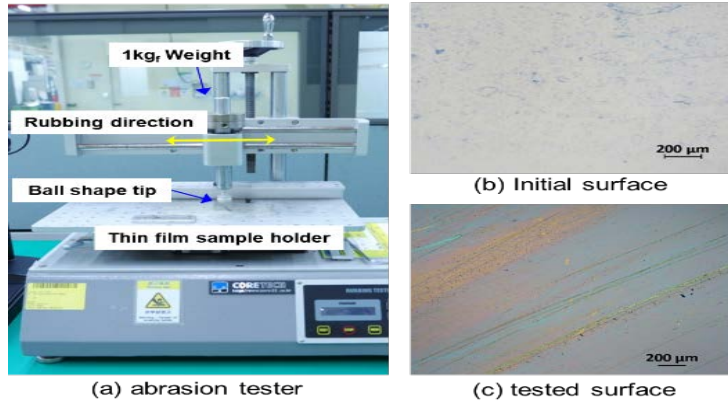


Fig. 4-7 Abrasion testing device& set up.

Fig. 4-8은 내 마모 테스트 과정 중 접촉각을 측정한 그래프이다. 세 Type의 박막의 비교 결과 단일 PFDMA의 경우에 10 Cycles정도 반복했을 경우 접촉각이 측정 불가능 정도로 떨어 졌으나 Stacked와 Copolymer의 경우에 1000Cycles까지 유지되고, 1000 Cycles이후에도 접촉각이 유지되는 Copolymer가 마모에 대한 내구성이 가장 높게 판단되었다. 내 마모 테스트의 경우 박막의 내구성의 판단 기준을 소수성을 척도로 하여 접촉각의 변화에 따라 박막의 내구성을 판단하였으나 이는 정성적인 평가 방법이라 할 수 있어, 박막의 내구성을 정량적인 지표로 확인하기 위하여 UTFT를 이용하여 측정하였다.

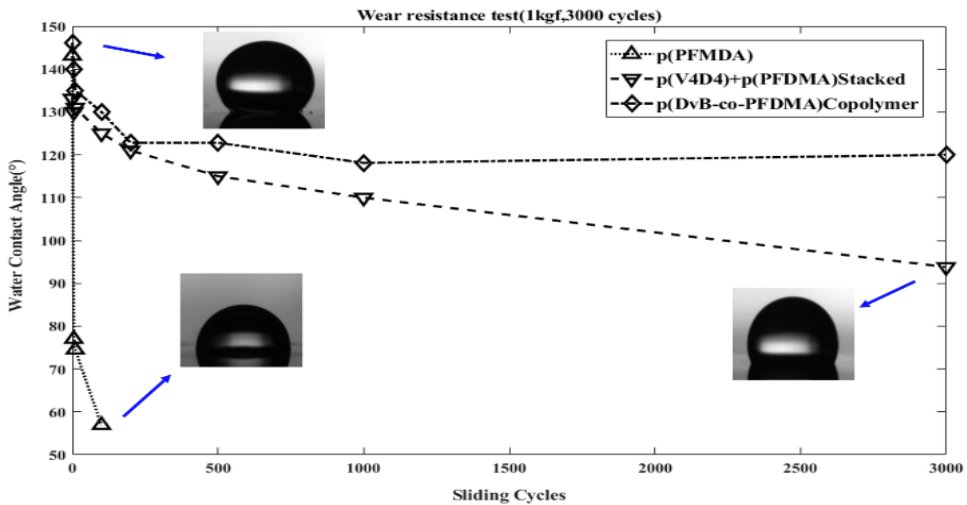


Fig. 4-8 Abrasion resistance test Contact angle measurement.

Fig. 4-9는 세 박막에 대해서 UTFT를 이용하여 박막의 부착강도를 측정된 데이터이고, 표 4-3 측정을 통해 계산한 결과이다. 측정은 각 3회씩 측정하여 평균 값을 비교하였다. 측정 결과 이전 내 마모 테스트와 마찬가지로 Copolymer의 부착 강도가 기본 단일 PFDMA사용시 보다 약 0.015kN/m 증가 했음이 확인되었다. 박막의 내구성을 부착력의 측정과 내 마모 테스트를 통해 상대 비교해 보았을 때 Stacked와 Copolymer중 기계적 내구성은 Copolymer가 가장 높은 것으로 확인되었다.

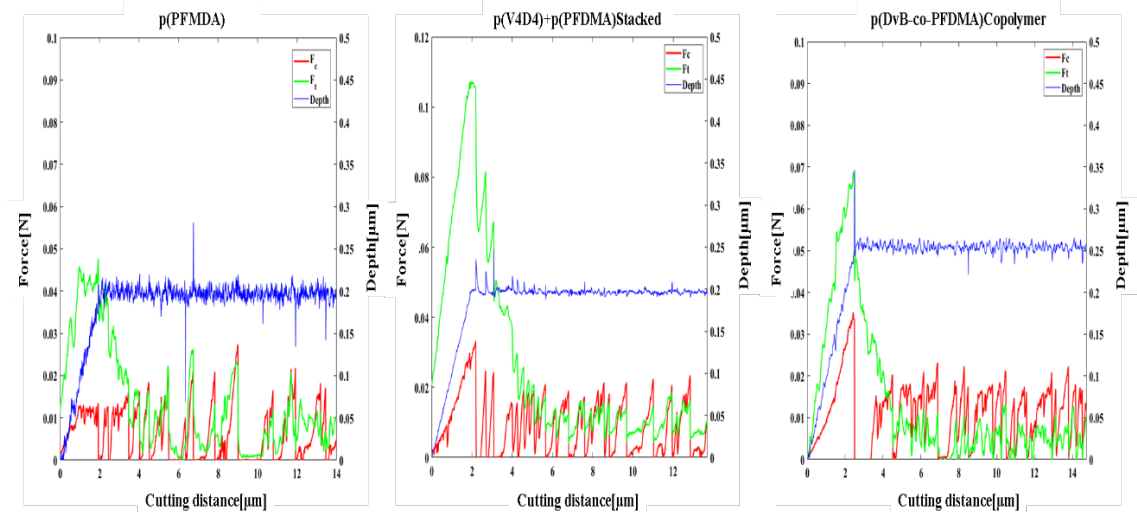


Fig. 4-9 UTFT measurement for three polymer thin films.

Table 4-3 Adhesion measurement calculation result.

Type(kN/m)	1 회	2 회	3 회	Average
p(PFDMA)	0.063	0.060	0.061	0.061
p(V4D4)+p(PFDMA) Stacked	0.065	0.063	0.064	0.064
p(DvB-co-PFDMA) Copolymer	0.073	0.079	0.076	0.076

이전까지 세 Type의 접착각 측정과 내구성 평가를 진행하였다. Stacked polymer의 경우에 단일 PFDMA 박막 사용시처럼 접착각이 유지되고 내구성이 향상되었지만, 접착각 이력이 기존 PFDMA 사용시와 동일하여 액적의 흐름성이 떨어져 사용하기에 제한적일 뿐만 아니라, 단일 PFDMA와 Copolymer 공정시간보다 오래 걸리기 때문에 공정 생산성 측면에서 떨어진다. 반면 Copolymer는 정 접착각은 낮아지지만, 접착각이 120°정도 유지하고, 접착각 이력이 작아 흐름성이 높아 방오 특성이 가장 높다. 또한 내구성이 가장 뛰어나 소수성 박막의 응용처에 적용하기에 적합하다 판단되었다.

4. 박막의 성분분석 및 물성 평가 장치

가. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)



Fig. 4-10 Chemical structure & composition analysis device FT-IR

적외선 분광법으로 유기화합물, 반도체, 세라믹 대상을 불문하고 상온 대기압 환경하에서 비 파괴 분석이 가능한 장치이다. 화합물의 동정, 조성, 화학 구조, 결정 구조, 존재 등의 측정이 가능하다. 광원의 빛을 비 분산에서 간섭광으로 변화시켜 시료를 통과 검출하여 푸리에 변환하여 적외선 스펙트럼을 얻는다. 모든 유기, 무기 분자의 화합물은 특정 복사선의 에너지(광원)를 받게 되면 적외선 영역에서 각 물질에 따른 흡수를 하기 때문에 각 물질(성분)별로 고유의 스펙트럼을 얻을 수 있다. 본 논문에서는 사용한 단량체들의 화학 구조와 성분 확인을 위해 FT-IR을 이용하여 형성된 박막을 평가하였다.

나. Ellipsometer



Fig. 4-11 Thickness and refractive index measuring device Ellipsometer.

본 연구에서는 박막의 두께 측정과 공정에 따른 굴절률 유지를 확인하기 위하여 Ellipsometer를 사용하였다. 박막의 두께 측정과 박막의 성능 평가를 위해 사용되는 광학 상수 측정이 요구된다. 이러한 박막의 특성을 평가 하기위해서 Ellipsometer는 타원계측법이라 불리며 편광판을 통과한 파장이 재료의 구조를 투과하거나 반사할 때 그 빛의 위상차를 이용하여, 편광의 변화 정도를 통해 막의 두께와 굴절률 등을 확인할 수 있는 박막 물성 분석 장치이다. 장치의 구성은 편광자(Polarizer)-시료-검광자(analyzer)로 구성되어 있으며, 레이저에서 나온 빛이 편광자를 통과한후 편광이 박막에 입사된다. 편광은 전자기파가 진행할 때 파를 구성하는 전기장이나 자기장이 특정한 방향으로 진동하는 파형을 일컫는다. Ellipsometer는 진동의 방향이 입사 평면에 수직인S편광, 입사 평면에 평행한 P편광 두개의 편광을 이용해, 편광이 반사 혹은 투과시에 발생하는 위상차를 이용하여 박막의 두께 및 굴절률을 확인할 수 있다.

다. SEM (Scanning Electron Microscope)



Fig. 4-12 Surface morphology measurement device SEM

주사형 전자 현미경(SEM)은 미세한 전자 빔을 시료 표면에 주사하여 2차 전자를 발생하게 하여 입체감 있는 시료의 표면상을 얻기 위한 장치이다. 표면상의 관찰을 통해 시료의 구성원소 및 조직의 치밀성 표면 형상 구조를 확인 가능하고, 주사형 전자현미경에 에너지 분산형 분광기(EDS)를 사용하여 분석할 시에 포함된 구성 원소를 구할 수 있다.

라. UTFT (Universal Thin Film Tester)

UTFT는 실험실에서 자체적으로 개발 진행중 사용하고 있는 박막 물성 측정 장치이다. 기본적인 원리는 절삭을 통해 박막의 전단강도, 부착 강도를 측정하는 장치로써 구성은 Load cell과 리니어 스테이지로 구성 되어 있다. 절삭 블레이드가 박막의 표면을 절삭하면서 Load cell에 측정되는 힘의 값을 분석하여 전단강도와 부착강도를 측정한다. Fig. 4-13는 UTFT의 구성과 사용되는 Merchant forces diagram이다 [29].

Universal Thin Film Tester (UTFT)

Name	Max	Resolution
① Y - Piezo stage	500 μ m	20nm
② Z - Piezo stage	80 μ m	2nm
③ Z - Force sensor	6N	1m/N
④ Y - Force sensor	6N	1m/N

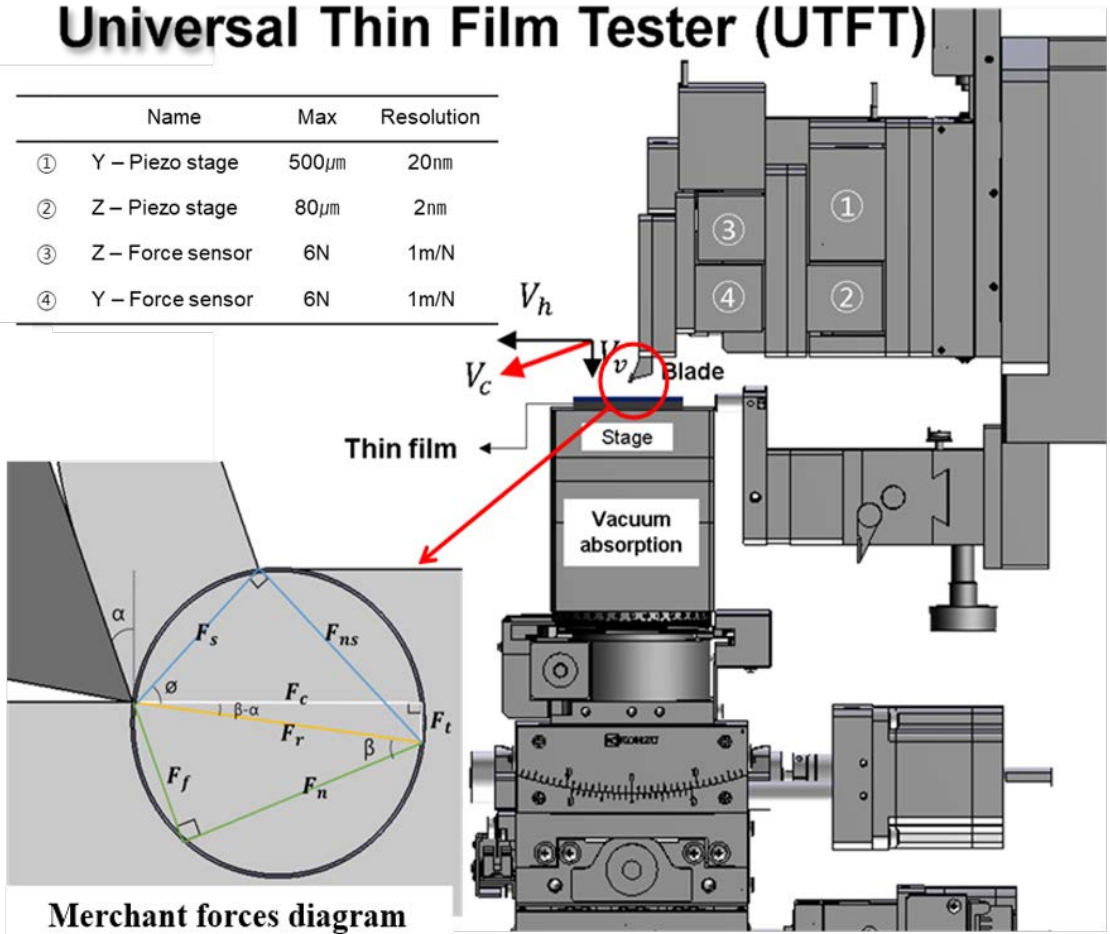


Fig. 4-13 Universal Thin Film Tester (UTFT)

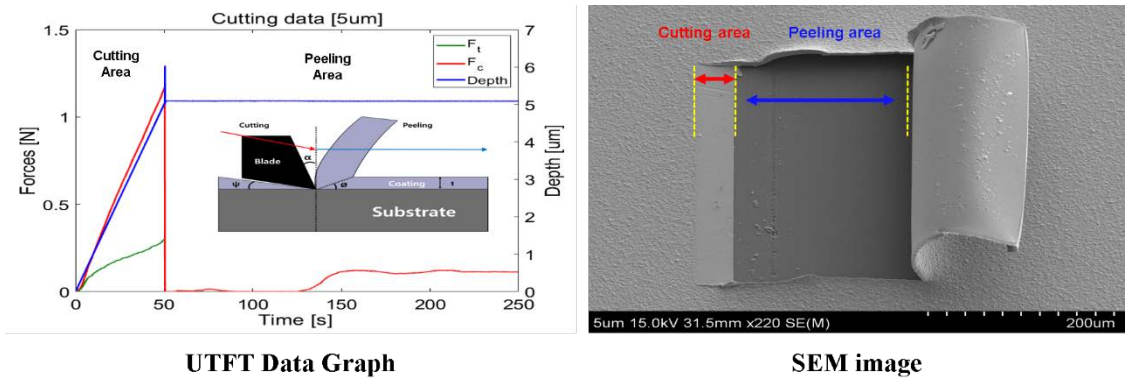
$$\tau_s = \frac{F_s}{A_s} = \frac{(F_c \cos \phi - F_t \sin \phi) \sin \phi}{bt} \quad (12)$$

$$\phi = \frac{\pi}{4} - \frac{(\beta - \alpha)}{2} = \frac{\pi}{4} - \tan^{-1}\left(\frac{F_t}{F_c}\right) \quad (13)$$

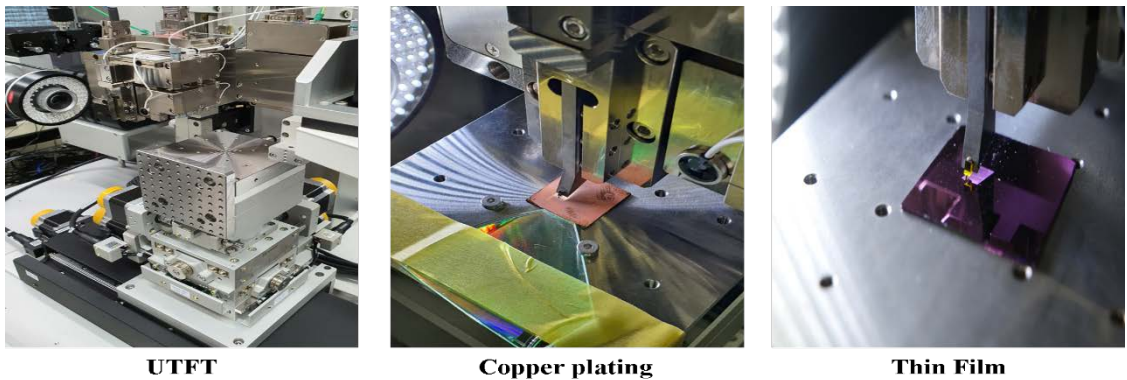
$$P = \frac{F_{c(avg)}}{b} \quad (14)$$

F_s (Shear force), A_s (Shear plane area), F_c (Horizontal force), F_t (Vertical force), b (Blade width), t (thickness), α (Rake angle), β (Friction angel), ϕ (Shear Plane angle)로 정의된다. Load Cell을 통해 구해진 인자는 수직방향으로의 힘 F_t 와 수평방향으로의 힘 F_c 를 식(12)에 대입하

여 전단각도 ϕ 를 구하고, 구한 ϕ 를 식(11)에 대입하여 박막의 전단강도 τ_s 를 구할 수 있게 된다. Fig. 4-14는 UTFT를 이용하여 $5\mu\text{m}$ 의 구리 도금막을 절삭하여 물성을 측정하는 사진과 측정 데이터이다. Cutting Area를 절삭 구간이라 칭하고 이 구간에서 발생하는 F_t 와 F_c 를 식에 대입하여 전단강도를 구한다. 절삭 구간이후에 수직력과 수평력이 급격히 떨어지는 구간이 존재하고 그 구간에서부터 수평방향으로만 이동을 줌으로써 부착력 P 를 측정하게 된다. 부착력 P 는 식(13)과 같이 측정 구간의 F_c 의 평균 값을 블레이드의 폭 b 로 나누었을 때 구해진다. 계산결과 전단강도는 336 Mpa, 부착력은 42 N/m로 계산되었다. 이처럼 박막의 기계적 강도를 정량적으로 평가하기 위하여 UTFT를 사용하여 연구 진행에 있고, Fig. 4-15와 같이 얇은 필름 소재의 시편들의 기계적 강도 측정 장치로 사용 가능하다 [30].



UTFT Data Graph SEM image
Fig. 4-14 Copper plating film cutting data and SEM image using UTFT.



UTFT Copper plating Thin Film
Fig. 4-15 UTFT and cutting digital images.

5. 기타응용 [SMT(Surface Mount Technology)]

가. 배경

전자기기의 소형화 박형화를 이루기 위해 많은 분야에서 연구 진행중이다. 표면 실장 기술SMT(Surface Mount Technology)는 전자기기 조립을 자동으로 실행하는 장치를 총칭하고, 인쇄회로 기판(PCB)위에 반도체나 다이오드, 칩 다수의 장비를 실장하고 이를 경화시켜 접합하는 기능을 수행하며 회로 패턴 설계 및 공정기술과 설비운영 기술 등 광범위한 기술을 요구하는 System 기술이다. SMT 공정의 전체적인 공정 순서는 Fig. 4-16와 같다.

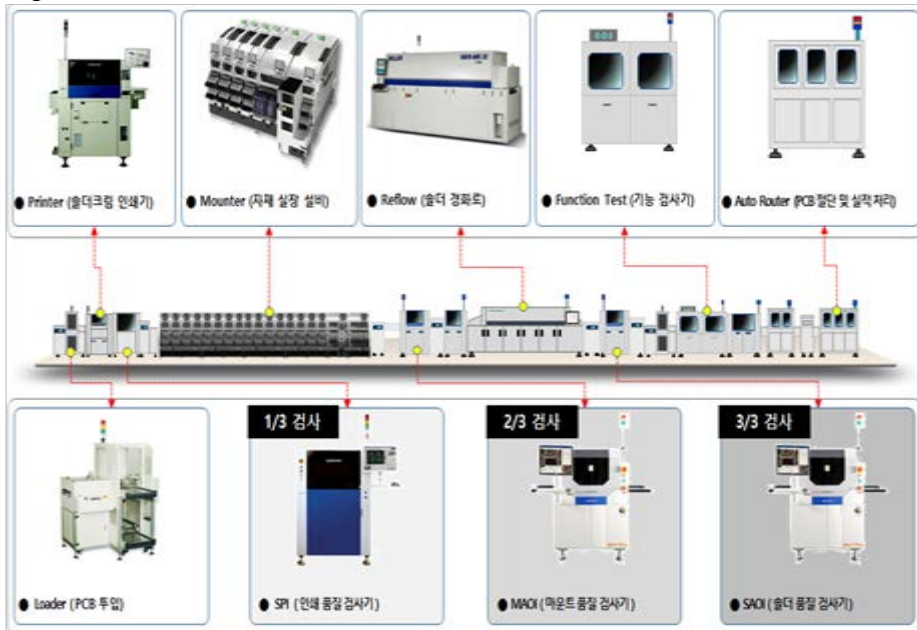


Fig. 4-16 SMT (Surface Mount Technology) process sequence.

SMT공정은 크게 인쇄공정, 실장공정, 납땜공정, 검사공정으로 나눌 수 있다. 처음에 PCB기판이 Line에 들어가게 되고 PCB기판 위에 Solder past를 전사 공정을 통하여 도포 한다. 그후 다이오드, 칩 등의 반도체 부품을 배치시키는 실장 공정 후 Reflow 공정을 통해 열을 통해 경화되고, 결함확인을 위한 검사 공정으로 나뉜다. 본

연구에서는 SMT공정중 인쇄공정에서 발생하는 불량을 없애기 위해 iCVD를 이용해 형성한 소수성 유기 박막을 Stencil과 Squeegee blade에 적용하였다.

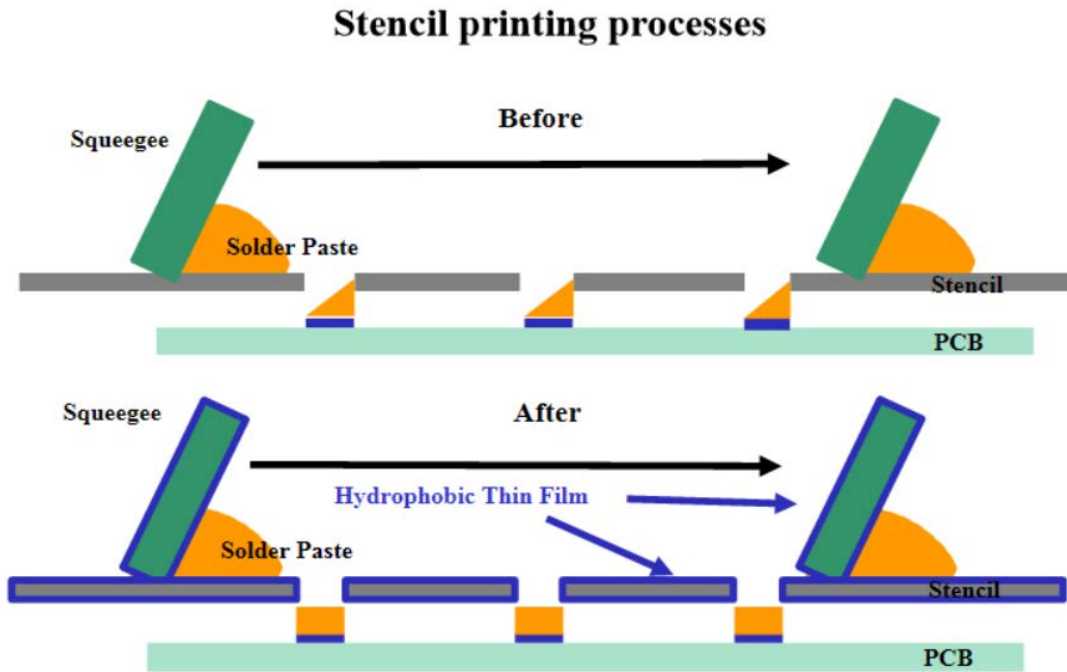


Fig. 4-17 Stencil printing process and hydrophobic thin film application.

Fig. 4-17은 SMT공정에서 Stencil Printing공정을 도식화한 것이다. 인쇄 공정을 보면 Stencil을 PCB기판 위에 두고 그 위에 Solder Paste를 Squeegee Blade를 이용하여 전사하는 방식이다. 이러한 방식은 반도체 패키징 공정에서 Flip chip package공정에 적용되어 사용된다. 전자기기들의 소형화 고 집적화가 이루어 짐에 따라 Stencil 개구부 사이즈가 점점 작아지고 수 또한 증가되고 있으며, 개구부 사이즈가 미세해지면서 인쇄 불량이 발생하고 있다. Stencil 표면에너지가 높아 Solder paste가 개구부에 잔여하여 브릿지, 소납 같은 불량이 발생하게 된다. 이러한 불량을 없애는 방법으로는 Stencil의 표면 에너지를 낮춰 Past가 잔여하지 않게 하여 발생하는 불량을 제거할 수 있다. Fig. 4-18과 같이 이전 연구에서 진행한 내구성이 확보된 Copolymer 박막을 적용하였다. 또한 Past를 도포 하는데 사용되는 Squeegee blade에 박막을 적용하여 Blade의 잔여하는 Past를 제거하여 Cleaning 효과를 부여하였다.



Fig. 4-18 Copolymer applied stencil digital image.

나. 실험 및 고찰

Copolymer의 Stencil Printing 공정의 적용 가능성을 확인 하기 위해 표면에너지 절감 정도와 접촉각을 측정하였다. 실험은 표면 처리를 하지 않은 Stencil, iCVD를 이용하여 Copolymer를 적용한 Stencil과 DLC(Diamond Like Coating)을 이용하여 세가지를 비교하였다. DLC 코팅은 탄소성분을 가지는 가스를 사용하여 무기막 코팅 처리하는 것으로 표면에너지를 낮추는 방법으로 Stencil 표면에 기존에 적용되고 있는 방식이다 [31]. DLC 코팅의 경우 200 °C이상과 고 진공 환경 하에서 공정이 진행된다. 본 연구에서 DLC와 iCVD를 비교하여 SMT공정에 적합한 공정을 제시하고자 한다. Fig. 4-19은 기본 sus 재질의 Stencil과 DLC코팅, iCVD 세가지의 접촉각 측정 및 표면에너지 측정과 간이 테스트 후 Squeegee Blade에 남아있는 잔여 Past를 확인한 사진이다. 초기 표면처리를 하지 않은 Stencil의 경우 접촉각이 57.3 °정도로 매우 낮고 표면에너지는 38 mN/m로 높게 나타났다. DLC의 경우 표면에너지가 25 mN/m로 낮아지긴 했지만 Blade 사진을 보면 잔여하는 past를 보아 효과가 떨어지는 반면, iCVD를 이용한 Copolymer Coating은 3 mN/m까지 표면에너지가 낮아지고 잔류하는 past를 완전 제거되었음을 볼 수 있다.

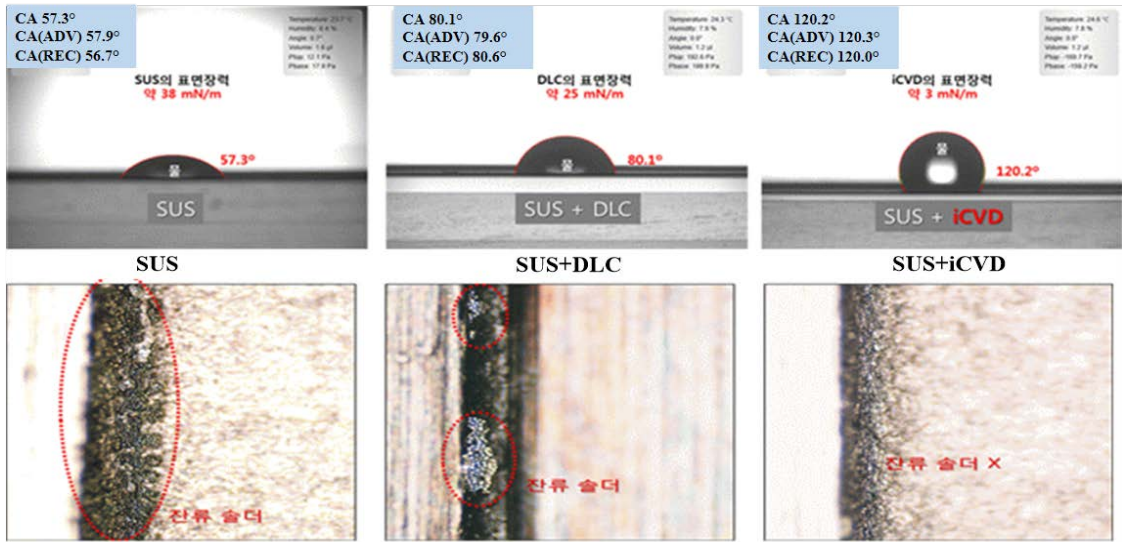


Fig. 4-19 Stencil contact angle and blade residual solder measurement.

이를 통해 확인한 결과 기존 Stencil 표면 처리에 사용된 DLC 공정 보다 iCVD를 사용하는 것이 더 효율적임이 보이고, 내구성이 확보된 박막이기 때문에 실제 공정에 적용하기에 적합 하다고 판단되었다. 실제 Printing 적용시에 인쇄 품질의 향상 정도를 확인하기 위하여 Fig. 4-20와 같이 간이 Stencil printing 공정을 진행하여 표면처리 하지 않은 Stencil과 Copolymer가 적용된 Stencil의 인쇄 품질의 결과를 비교하였다.

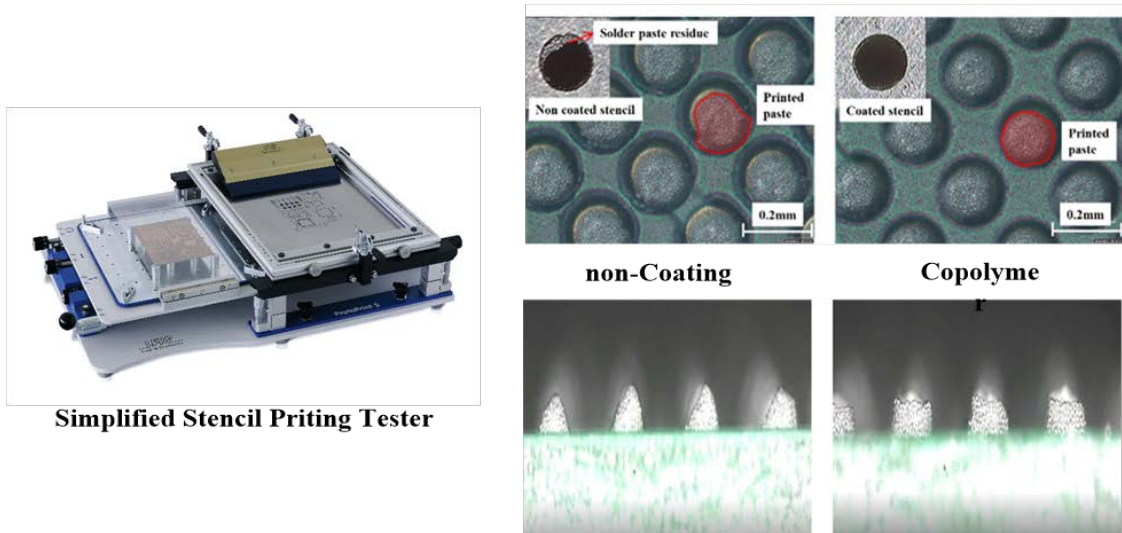


Fig. 4-20 Simple stencil printing test results.

Stencil printing 테스트에 사용된 Stencil의 개구부 사이즈는 200 μm 이다. 테스트

결과 사진을 비교해보면 표면처리 되지 않은 Stencil 개구부에 잔여하는 past가 존재하고 Squeegee blade의 이동방향에 한쪽으로 past가 편중되어 printing 되었지만, Copolymer를 적용한 Stencil 테스트의 경우 개구부에 잔여하는 past가 제거되고 개구부 형상에 맞는 균일한 인쇄가 되었음이 확인되었다.

iCVD를 사용한 Copolymer 박막을 이용하여 Stencil Printing 공정에서 발생하는 인쇄 불량에 대한 해결 방안을 제시하였다. 기존에 적용했던 DLC 코팅표면 처리 방법보다 공정 온도가 낮아 Stencil의 열변형 발생이 적을 것이며, 또한 공정 비용 또한 절감시킬 수 있다. iCVD의 경우 DLC와 다르게 Nano scale의 박막 두께를 형성하고 우수한 Step coverage를 가지기 때문에 개구부 형상에 영향을 미치지 않아 균일한 인쇄 품질을 유지할 수 있는 차별성을 가지고 있다. iCVD를 이용해 형성한 소수성 박막은 고 밀도 실장 기술에 적용하기 적합한 기술을 제시하였다.

제 5 장 결론

반도체 패턴 선평의 미세화, Flexible Display등의 기술확보를 위해 경쟁이 치열하게 진행되고 있고, 각 공정에서의 독보적인 기술 확보를 위해 많은 연구를 진행하고 있다. 반도체 및 Display제작 공정 시 증착 공정은 절연층을 형성하거나, 봉지막 형성에 사용되고 있다. 현재 사용하고 있는 증착기는 PVD, CVD를 사용하고 있지만 고온의 환경과 고 진공하에서 증착 공정을 이루고 있기 때문에 에너지 효율적인 측면과, 기재의 제한이 존재한다. Flexible Display의 경우 기존에 사용하는 유리 기판 적용시에 발생하는 굽힘에 대한 한계가 있어 폴리 이미드 소재의 플라스틱 기판의 소재를 적용해야 하고 적용가능한 증착 공정이 요구되고 있다. 플라스틱 소재의 경우 100 ℃이상의 경우 온도에 의한 열변형이 일어나기 때문에 저온 공정이 요구되고 있다. 또한, 리튬 이온 배터리의 분리막(Separator)의 기능을 유지하면서 기계적 강도를 높이는 표면 처리 기법이 필요하지만, 기존 증착기의 고온 환경에 표면처리를 진행하게 되면 분리막의 심각한 열변형을 유발하여 분리막의 기능이 손상된다. 이외에도 기존 증착 장비들의 고 진공환경의 유지는 소모되는 전력에 매우 높아 산업에 적용시 에너지 효율이 떨어지게 된다. 이와 같은 이유로 저온 저 진공 환경에서 증착 가능한 장비의 요구 수요가 점점 증가하고 있어, iCVD공정에 대한 연구를 진행하였고, 기존 장비의 문제점으로 대두된 균일하지 않은 박막의 성장 현상을 제거하기 위해 수치해석을 통해 Reactor 내부의 기류의 흐름을 확인하고, 기구적인 형상 변화에 따른 최적의 기구 설계 가이드를 제안하였다. 이를 통하여 균일 박막 성장 영역을 약 2배 확보된 Reactor를 제작하였다. 추가적으로 균일한 온도구배 영역을 확보하여 증착 공정의 생산성을 높일 수 있는 Bluk형상의 기재 증착이 가능한 대규모 iCVD Reactor 설계 안을 제시하였다.

iCVD를 이용하여 형성 가능한 박막 중 소수성 특성을 가진 박막을 형성하고, 박막의 기계적 강도를 높여 박막의 내구성을 높이는 방안을 도출하고 확인하였다. 또한 절삭을 통해 박막의 기계적인 물성 측정과, 박막의 내구성을 정량적인 평가가 가능함을

확인하였다.

내구성을 확보한 박막을 이용하여 표면 실장 공정에 들어가는 Stencil Printing 기술에 접목하여 발생하는 인쇄 불량을 줄이고 실제 적용 가능성이 확인되었다.

본 연구에서는 저온 저 진공 환경에서 박막 증착이 가능한 iCVD Reactor 설계 및 제작하여, 소수성 박막을 형성하였고, 내구성을 확보한 Copolymer를 제작하였다. 추후 연구된 Copolymer를 전기 습윤(Electro Wetting) 원리에 적용하여 저 전압에서 사용가능한 미세 액적 제거 렌즈를 개발해 나가는 등, 앞으로 적용가능한 응용분야를 찾고 생산성을 높인 Reactor 제작의 추가적인 연구를 진행할 것이다. 소수성 기능의 박막 이외에도, iCVD는 사용한 단량체에 따라 여러 특성을 부여가 가능한 고분자 유기 박막 증착기로, 폭 넓은 응용 분야에서 연구되어 산업 공정 장비에 맞추어 개발해 나가야 한다.

REFERENCE

- [1] G. H. Kim and K. S. Suh, "Plastic Substrates for Flexible Display" *Electronics and Telecommunications Trends*, Vol.5, pp 129, 2006.
- [2] Salmaan H, Baxamusa ,Karen K. Gleason. "Thin Polymer Films with High Step overage in Microtrenches by Initiated CVD", *Chemical Vapor Deposition*, Vol. 14, pp. 313–318, 2008.
- [3] Tayfun Gokmen, Oki Gunawan, Teodor K. Todorov, and David B. Mitzi, " Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells." *Applied Physics Letters*, Vol.103, pp.103506, 2013.
- [4] Susanne Sidbentritt. "Why are kesterite solar cells not 20% efficient?" , *Thin Solid Films*, Vol.535, pp.1-4, 2013
- [5] Shanhu Liu, Xiaojing Liu, Sanjay S Latthe, Li Gao, Seongpil An, Sam S Yoon, Baoshun Liu, Ruimin Xing, "Self-cleaning transparent superhydrophobic coatings through simple sol–gel processing of fluoroalkylsilane" , *Applied Surface Science* .Vol.351 , pp.897-903, 2015
- [6] V. Brezova , A. Blazkova, L. Karpinsky, J. Groskova, B. Havilinova, V. Jorik, M. Ceppan, "Phonol decomposition using M^{n+}/TiO_2 photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibres" , *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry*, Vol.109, pp.117-183, 1997
- [7] S. W. Han, E. J. Park, M.-G. Jeong, I. H. Kim, H. O. Seo, J. H. Kim, K.-D. Kim, and Y. D. Kim, "Fabrication of recyclable superhydrophobic cotton fabrics." , *Applied Surface Science*, Vol.400, pp.405-412, 2017
- [8] S. W. Han, K.-D. Kim, H. O. Seo, I. H. Kim, C. S. Jeon, J. E. An, J. H. Kim, S. Uhm, and Y. D. Kim, "Oil-water separation using superhydrophobic PET membranes fabricated via simple dip-coating of PDMS-SiO₂ nanoparticles." , *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol.302, pp.1700218, 2017
- [9] Hugh O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition 2nd Edition: Principles, Technology*

- and Applications. :William Andrew, USA1999
- [10] Arthur Shrman, Chemical Vapor Deposition for Microelectronics: Principles, Technology, and Application: Noyes, USA, 1987
- [11] Jan Schmidt, Mark Kerr and Andres Cuevas, "Surface Passivation of silicon solar cells using plasma-enhanced chemical-vapor-deposition SiN films and thin thermal SiO₂/plasma SiN stacks", *Semiconductro Science And Technology*, Vol.16, pp.164-170, 2001
- [12] Wan. Shick .Hong, " Thin Film Vacuum Peocess Technology via Chemical Vapor Deposition Methods.", *Vacuum Magazine*, Vol.09, pp.9-13, 2014
- [13] Kelvin Chan , Karen K. Gleason." A Mechanistic Study of Initiated Chemical Vapor Deposition of Polymers: Analyses of Deposition Rate and Molecular Weight" *Macromolecules*, Vol. 39 , pp.3890-3894, 2006
- [14] Wei Tang, Yungwan Kwak, Wade Braunecker, Nicolay V.Tsarevsky, Michelle L.Coote and Krzysztof Matyjaszewski, " Understanding Atom Transfer Radical Polymerization: Effect of Ligand and Initiator Structures on the Equilibrium Constants.", *Journal of the American Chmicals Society*, Vol.130,pp.10702-10713, 2008
- [15] Tyler P Martin , Kenneth K S Lau , Kelvin Chan , Yu Mao , Malancha Gupta , W Shannan O'Shaughnessy , Karen K Gleason. "Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of polymeric nanocoatings", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 201 , pp. 9400–9405, 2007
- [16] Xiaojie Yan, Jiawei Li, Lingmin Yi. "Fabrication of pH-responsive hydrophilic/hydrophobic Janus cotton fabric via plasma-induced graft polymerization", *Materials Letters*, Vol. 208 , pp. 46–49, 2017
- [17] Gleason, K.K. CVD Polymer: Fabrication of Organic Surfaces and Devices; WILEY-VCH:Weinheim, Germany, 2015.
- [18] Hyejeong Seong, Jieung Baek, Kwanyoung Pak and Sung Gap Im, " A Surface Tailoring Method of Ultrathin Polymer Gate Dielectrics for Organic Transistors: Improved Device Performance and the Thermal Stability Thereof.", *Adbanced Functional Materials*,

- Vol.25,pp.4462-4469, 2015
- [19] Gu Min Jeong, Hyejeong Seong, Sung Gap Im, Bong Hyun Sung, Sun Chang Kim, Ki Jun Jeong, " Coating of an antimicrobial peptide on solid substrate via initiated chemical vapor deposition.", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 58, PP.51-56, 2018
- [20] Yu Mao, K K Gleason. "Positive-Tone Nanopatterning of Chemical Vapor Deposited Polyacrylic Thin Films". *Langmuir*, Vol.22 , 22, pp.1795-1799, 2006
- [21] Jae-Hyun Kim , Sung Kyu Park." Hydrophobic Perfluoropolymer Thin-film Encapsulation for Enhanced Stability of Inverted Polymer Solar Cells", *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 65, pp. 1448-1452, 2014
- [22] Nathan J .Trujillo, Qinggo Wu and Karen K. Gleason," Ultralow Dielectric Constant Tetravinyltetramethylcyclotetrasiloxane Films Deposited by Initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD).", *Advanced Functional Materials*, Vol.20,pp.607-616, 2010
- [23] Shuncong Mao, Shin Tsuge, Hajime Ohtani, Shigeru Uchijima and Atsuo Kiyokawa," Determination of cross-linking reagent, divinylbenzene in polystyrene-type ion exchange resin precursors with chloromethyl substituents by pyrolysis-gas chromatography in aiding preliminary reduction of chlorine atoms in the samples", *POLYMER*, Vol.39, pp.143-149, 1998
- [24] N. Sebbar, P. Habisreuther, H. Bockhorn, I. Auzmendi-Murua and J.W.Bozzelli," Di-tertiary-butyl Peroxide Decomposition and Combustion with Air: Reaction Mechanism, Ignition, Flame Structures, and Laminar Flame Velocities", *Energy Fuels*, Vol.31, pp.2260-2273, 2017
- [25] Yuehua Yuan and T. Randall Lee,"Contact Angle And Wetting Properties", *Surface Science Technuques*, Vol.51.pp.3-34, 2013
- [26] Hyo Seong Lee, Hayeong Kim, Jeong Heon Lee and Jae B.Kwak,"Fabrication of a Conjugated Fluoropolymer Film Using One-Step iCVD Process and its Mechanical Durability", *Coatings*, Vol.9,pp.430, 2019

- [27] Youngmin Yoo, Jae Bem You, Wonfae Choi and Sung Gap Im, "A stacked polymer film for robust superhydrophobic fabrics.", *Polymer Chemistry*, Vol.4, pp.1664-1671, 2013
- [28] Ayse Asatekin, Karen K. Gleason, " Polymeric nanopore membranes for hydrophobicity-based separations by conformal initiated chemical vapor deposition", *Nano LETTERS*, Vol.11, pp.677-686, 2011
- [29] M. Eugene Merchant, "Mechanics of the metal cutting process", *Journal of Applied Physics*, Vol.16, pp. 267, 1945
- [30] Jeong Heon Lee, Hyo Seong Lee and Jae B.Kwak, "Mechanical Characterization of Polymeric Thin Films Using Nano Cutting Method", *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, Vol.21, pp.1091-1097, 2020
- [31] Han-sol Yoo, Jun-Hyung Kim, Kyoung-Il Moon, Taek-Sung Hwang and Hyok-won Lee, " Characterization of Plate Wear and Printing Quality of Concave Polymer Printing Plate Prepared by Diamond-Like Carbon Deposition Conditions", *Korean Journal of Materials Research*, Vol.22, pp.552-561, 2012