



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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](#)

工學碩士學位論文

유기 중간층이 고분자 필름의 수증기 차단성에 미치는 영향

The role of organic layer on the water vapor
transmission rate of polymer film

The logo of Chungju National University is a circular emblem. It features a central shield with a stylized design, possibly representing a sun or a flower. The shield is surrounded by a circular border containing the text "CHUNGJU NATIONAL UNIVERSITY" in English and Korean. The text is in a serif font, and the overall color scheme is a muted red or maroon.

忠州大學校 産業大學院

高分子工學科 高分子材料工學專攻

金 元 鎬

2010 年 2 月

工學碩士學位論文

유기 중간층이 고분자 필름의 수증기 차단성에 미치는 영향

The role of organic layer on the water vapor
transmission rate of polymer film



忠州大學校 産業大學院

高分子工學科

金元鎬

유기 중간층이 고분자 필름의 수증기 차단성에 미치는 영향

The role of organic layer on the water vapor
transmission rate of polymer film

指導教授 金 性 龍

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함.

2010 年 2 月

忠州大學校 産業大學院

高分子工學科

金 元 鎬

金元鎬의 工學碩士 學位論文으로 認定함.

2010 年 2 月



審査委員長

김홍경

①인

審査委員

임정혁

①인

審査委員

김성룡

①인

忠州大學校 産業大學院

要 約

題 目 : The role of organic layer on the water vapor transmission rate of polymer films

Polyethylene naphthalate (PEN) 기판 위에 sol-gel 코팅, acrylate 코팅, hexamethyldisiloxane (HMDSO)를 기화시켜 플라즈마 중합한 코팅 등의 water vapor transmission rate (WVTR)의 효과를 알아보았다. Reactive ion etching (RIE) mode의 plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)을 사용하여 HMDSO를 기화시켜 SiO_x inorganic 층을 증착시켜 FT-IR 분석결과 Si-O-Si stretching, Si-O-Si bending 피크가 관찰되었다. Acrylate coating을 365 nm파장으로 UV 경화시켜 C=C 이중 결합이 깨지고 여기에 첨가 반응이 일어나, C-C 단일 결합으로 바뀌어서 C=C 결합의 진동 띠가 작아짐을 확인 하였다. 미처리 PEN의 WVTR은 6.95 g/m²/day인데 비하여 PEN/sol-gel coating계 WVTR의 값은 6.81 g/m²/day로 가지고, PEN/acrylate계는 6.49 g/m²/day를 가져 효과가 미비 하였으나, PEN/SiO_x/HMDSO with O₂/SiO_x 구조 에서는 디스플레이 기판으로 적용 가능한 1 x 10⁻³ g/m²/day를 얻었다.

목 차

표 목차

그림 목차

1. 서 론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 Sol-gel 원리	4
2.1.1 Sol-gel법의 공법	4
2.1.2 가수 분해, 축중합 반응 및 열처리 공정	4
2.2 UV-polymerization	6
2.2.1 아크릴 단량체	6
2.2.2 UV 경화코팅	7
2.3 플라즈마의 원리와 이해	8
2.3.1 플라즈마 정의	8
2.3.2 플라즈마 중합	9
2.3.3 유기실리콘 모노머를 이용한 플라즈마 중합	10
2.3.4 수분 침투 과정	11
3. 실험방법	15

3.1 실험재료	15
3.1.1 Sol-gel의 재료	15
3.1.2 SiO _x 의 모노머	16
3.1.3 플라즈마 중합에 대한 source gas	16
3.1.4 Acrylate monomer	17
3.1.5 Substrate	17
3.2 코팅 공정	18
3.2.1 기관의 전처리	18
3.2.2 Sol-gel coating	19
3.2.3 반응 이온 식각 코팅	20
3.2.4 Acrylate 코팅	23
3.3 박막의 특성 분석 방법	24
3.3.1 FT-IR 분석	24
3.3.2 Scanning electron microscopy	24
3.3.3 Water vapor transmission rate	24
3.3.4 자외선-가시광선 분광광도계	25
3.3.5 Calcium 테스트	26
4. 결과 및 고찰	27
4.1 FT-IR 분석	27
4.1.1 Sol-gel 코팅	27

4.1.2 SiO _x 박막 분석	28
4.1.3 HMDSO without O ₂	29
4.1.4 Acrylate UV 코팅	31
4.2 구조관찰	33
4.2.1 Sol-gel 코팅	33
4.2.2 Interlayer HMDSO monomer층 구조	35
4.2.3 SiO _x /acrylate/SiO _x 층 구조	35
4.2.4 Acrylate 코팅 표면 관찰	37
4.3 투습율 (WVTR)	39
4.3.1 Sol-gel 코팅층	39
4.3.2 HMDSO와 산소를 이용한 SiO _x 박막	39
4.3.3 HMDSO 사용 중간층	41
4.3.4 Calcium 테스트	44
5. 결론	46
REFERENCES	47

표 목차

Table 1. Merit and shortcoming of UV crosslinking process	8
Table 2. Different types of monomer used for plasma polymerization	12
Table 3. Chemical formula and function of starting materials	15
Table 4. Properties of monomer	16
Table 5. Properties of acrylate monomer	17
Table 6. Properties of PEN substrate	18
Table 7. Experimental compositions of sol-gel films	19
Table 8. Process parameters for the deposition of SiO_x coatings on PEN	21

그림 목차

Figure 1. Reaction steps of sol-gel process	5
Figure 2. Molecular structure of acrylate monomer	7
Figure 3. Principles of plasma generation	9
Figure 4. Scheme of the molecular permeation through polymeric substrate	13
Figure 5. Schematic diagram of gas transport pathways through the oxide layer	14
Figure 6. Flow chart of the experimental procedure	20
Figure 7. Schematic diagram of the reactive ion etching (RIE) system	22
Figure 8. Schematic diagram of experimental procedure for UV coating	23
Figure 9. Schematic presentation of a test cell in MOCON Permatran instrument for WVTR measurement	25

Figure 10. Schematic structure of the proposed Ca test structure	26
Figure 11. FT-IR spectra of (a) sol-gel without DMF and (b) after addition of DMF into sol-gel	28
Figure 12. FT-IR spectra of HMDSO deposited on KBr at RF power of 300 W, HMDSO flow rate of 1.5 g/h, O ₂ flow rates of 20 sccm	30
Figure 13. FTIR spectra of (a) HMDSO monomer and (b) HMDSO monomer without O ₂	31
Figure 14. FT-IR spectra of UV-curing of polyester acrylate	32
Figure 15. FE-SEM image of the sol-gel coated over PEN	34
Figure 16. Cross-sectional FE-SEM image of SiO _x /sol-gel/Si wafer	34
Figure 17. Cross-sectional SEM image of SiO _x (5min) /HMDSO (without O ₂)/SiO _x /HMDSO (without O ₂)/SiO _x layers deposited for 5 min at RF power 300 W, O ₂ 20 sccm	36

Figure 18. Cross-sectional SEM image of SiO _x (10 min, O ₂ 30 sccm)/SiO _x (5 min, O ₂ 5 sccm)/SiO _x (10 min, O ₂ 30 sccm) at RF power 300 W	36
Figure 19. Cross-sectional SEM image of SiO _x (10 min) /acrylate/SiO _x (10 min) layers over Si wafer	37
Figure 20. SEM images of (a) untreated PEN and (b) SiO _x coating on PEN at HMDSO, O ₂ flow rate of 1.5 g/h, 20 sccm for 10 min deposition	38
Figure 21. Microscopic images of acrylate layer over PEN	38
Figure 22. Water vapor transmission rate of bare PEN substrate and sol-gel coated (200 nm) over PEN	39
Figure 23. Water vapor transmission rate of SiO _x (400 and 800 nm) and sol-gel multilayer systems formed over PEN	40
Figure 24. Schematic presentation of structural development of silica films with multiple passes (a) inorganic 1 layer- unhindered flow through defects, (b) inorganic 2 layer	

- Many defects blocked some tortuous pathways remain, (c) inorganic/organic/inorganic layer-organic buffer layer slow down the diffusion of water vapor 42

Figure 25. Water vapor transmission rate of multilayer systems formed over PEN. (a) SiO_x (5min)/HMDSO without O_2 (5 min)/ SiO_x (5 min), (b) SiO_x (5 min)/HMDSO without O_2 (5 min)/ SiO_x (5min)/HMDSO without O_2 (5 min)/ SiO_x (5 min), (c) SiO_x (10 min)/ SiO_x (O_2 5 sccm) 5 min/ SiO_x (10 min), (d) SiO_x (O_2 30 sccm) 10 min/ SiO_x (O_2 5 sccm) 5 min/ SiO_x (O_2 30 sccm) 10 min, (e) SiO_x (5 min)/ SiO_x (O_2 5 sccm) 5 min / SiO_x (5 min)/ SiO_x (O_2 5 sccm) 5 min/ SiO_x (5 min) 43

Figure 26. Optical transmittance of Ca cells with SiO_x /acrylate/ SiO_x layer by (a) various exposure times at ambient atmosphere (b) thermo-hygrostat of sample after 15 days at 60 °C and RH 90% 45

I. 서 론

최근 급속한 정보화 기술의 진전으로 다양한 정보전달의 매개체인 평판디스플레이 (flat panel display)는 신속하고 정확한 정보 전달 및 편의성을 위해 고성능화, 휴대하기 편하고, 경량, 박형, 저가격화 등이 필연적으로 요구 되었으며, 종이처럼 유연한 요구를 만족 시킬 수 있는 차세대 flexible 디스플레이에 대한 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다. Flexible 디스플레이는 기존의 평판 디스플레이와 유사하게 액정을 이용한 liquid crystal display (LCD), 유기 발광 물질을 이용한 organic light-emitting diode (OLED), electronic paper (e-Paper)등의 유리 기판 대신 plastic 기판을 이용한 형태로 세분화 되어 연구 개발이 진행되고 있다. 디스플레이에 프라스틱 기판을 사용하게 되면 제품의 유연성, 경량화, 내충격성, 박형화, 기판의 roll-to-roll 방법에 의한 제조원가 절감 등 가능한 플렉시블 소자 이용 가능성의 장점 때문에 차세대 디스플레이로 각광 받고 있다. 평판디스플레이 중 하나인 OLEDs는 상용화 범위를 확대하기 위해서는 발광 효율과 수명에 관한 문제를 극복해야한다. OLEDs의 캐소드 박막에 존재하는 핀홀 (pinhole)과 같은 결함을 통해 투과되는 산소와 수분 (water vapor)의 투습 (permeation)에 의해 디스플레이의 수명과 효율에 치명적인 악영향을 미치므로 polymer 기판 위에 제작되는 OLEDs의 긴 수명을 위해서 산소와 수분을 차단 할 수 있게 봉지

(encapsulation) 공정과 플라스틱 기판의 투습방지 (passivation)에 대한 기술개발이 요구된다. 기존의 플라스틱 필름들은 flexible 디스플레이용 기판 소재로서 적합한 산소 투과도 (oxygen transmittance rate, OTR)와 수분 투과도 (water vapor transmittance rate, WVTR), 치수 안정성, 열안정성, 광투과도, 내화학성 등의 기본적인 물성을 만족하지 못한다. 특히, 플렉시블 디스플레이의 성능 및 수명에 가장 직접적인 영향을 미치지 못하게 passivation 기술 개발이 수분 투과방지에 절실히 요구된다.

일반적으로 기체투과 방지막 특성은 수분과 산소에 대한 투과 방지 특성을 말하며, 수분에 대한 투과율은 $\text{g/m}^2/\text{day}$ 의 단위이며, 산소 투과율은 $\text{cc/m}^2/\text{day}$ 단위로 평가된다. 업계에서 현재까지 알려진 투습율 측정 장치의 극한값은 Mocon Tester의 $10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 로 측정 한계가 제한되어 정밀한 측정을 하기 어려운 단점이 있어서 낮은 투습 방지 특성이 필요한 LCD의 경우는 Mocon Tester가 적용될 수 있으나, OLEDs의 경우 $10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 이하의 매우 낮은 투습율이 요구되기 때문에 더욱 정밀한 Ca test를 도입하여 무기박막들의 수분 또는 산소 투과 특성을 측정할 수 있다 [1].

본 연구에서는 SiO_x 무기층과 무기층 사이에 sol-gel 그리고 산소를 포함하지 않는 HMDSO 증착층, 아크릴레이트 등 유기 증착층을 도입하여 수증기 차단성 효과에 대한 연구를 하였다.

2. 이론적 배경

2.1 Sol-gel 원리

일반적으로 박막 제조 방법은 스퍼터링 (sputtering), 플라즈마 중합 (plasma polymerization), plasma enhance chemical vapor deposition (PECVD), low pressure chemical vapor deposition (LPCVD), sol-gel 법 등이 있다. Sol-gel법은 PECVD등과 같은 제조 방법에 비해 저렴하며, 짧은 시간에 분자 단위 수준의 혼합하여 균일한 박막을 얻을 수 있고, 상대적으로 저온에서 박막을 제조 할 수 있다 [2]. Sol-gel법은 유리나 세라믹스를 제조하는 경우 졸을 형성하게 되는 분자단위의 전구체 (molecular precursor)를 사용하여 고체상의 망목구조 (network structure) 이루기 위해서는 가수분해와 축합반응을 통해 얻어지며, 무기 중합에 관계된 화학반응과 공정 조건 (조성, 반응 시간, 온도, pH, 물질 등)을 알맞게 조절하여 초미세구조공정 (ultrastructure processing) 구조와 특성을 제어하여 유리나 세라믹스를 얻을 수 있는 방법이다 [3]. 하지만, sol-gel 과정에서 금속 알콕사이드 전구체만 얻어서 사용하여 박막을 제조 할 경우, 무기 성분 자체의 경직성에 의해 건조 및 겔화 되는 과정에서 만나게 되는 미세 크랙, 균열 형성 및 표면조도의 악화, 잔류 응력, 박막의 불균일, 박막과 기판 계면과의 접착성이 결여되어 사용 중에 박리됨으로써 그 기능을 최대한 구현하는데 한계가 있다. 따라서 이러한 문제점

을 해결하기 위해서 무기물질에 용매와 유기 첨가제의 적절한 활용으로 용액의 점도, 표면 장력, 전구물질의 농도 등을 조절하여 극복 될 수 있다 [2,3].

2.1.1 Sol-gel 공법

Sol-gel 프로세스는 용액 (sol)을 고체 (gel)상태로 거치는 공정을 말하며, sol이란, 일반적으로 액체상에 고체 입자가 콜로이드 상태 (1~1000 nm) 크기로 분산된 미세입자)로 분산되어 여기에 산이나 염기를 첨가하여 표면 전하 (surface charge)를 하전시켜 입자간의 정전기적인 상호 반발을 유도하고 응집력의 영향이 커서 중력의 영향이 상대적으로 작아 침전이 발생하지 않는 부유된 상태를 말한다. 이렇게 형성된 sol은 그 분산매인 용매의 제거에 의해 연속적인 골격을 유지하면서 액체를 내부에 함유하고 있는 고체 형태의 콜로이드 상태 즉, gel로 전이 된다. Sol과는 달리 유동성이 상실된 gel을 열처리 하여 유리나 세라믹스를 만든다 [4].

2.1.2 가수분해, 축중합 반응 및 열처리 공정

Sol-gel 공정에서는 용액 내에서 금속 알콕사이드의 가수분해와 축합반응에 의해서 침전을 일으키지 않고 올리고머 형태의 sol이 생성된 후, 3차원 망목구조를 이루기 위해서 gel이 되는 화학적 변화를 거친 다음 열처리 하여 alkoxysilane 으로부터 SiO_2 로 진행한다. Figure 1는 가수분해, 축중합 및 열처리 공정의 3단계

과정을 나타낸 것이다 [5,6]. 이들 반응에 의해 형성된 sol입자들은 중축합 (polycondensation)에 의해 올리고머 (oligomer)로 성장하게 된다. 여기서 M은 금속 또는 실리콘, R은 알킬기를 나타내며, 금속 알콕사이드 (metal alkoxide, MOR) 단량체들이 가수분해와 중합 과정을 통해서 -M-O-M-형태의 폴리머로 부터 건조 및 소결 공정에 의해 실리카 세라믹 SiO₂를 얻을 수 있게 된다.

Hydrolysis



Condensation



Alcoxolation (alcohol condensation)



Oxolation (water condensation)

Heat treatment



Figure 1. Reaction steps of sol-gel process.

2.2 UV-polymerization

표면을 보호하기위하여 사용되는 표면 코팅방법 중의 하나로 아크릴레이트의 자외선 중합반응을 들 수 있다. 이 방법은 UV 영역의 빛을 조사하여 액체의 반응성 올리고머가 중합반응을 하여 고체로 상변화를 일으켜 초박막을 형성하며, 유기 용매를 필요로 하지 않고, 경화 속도가 빠르므로 생산성이 높아 최근 들어 매우 각광을 받고 있다. 이러한 광중합 박막의 경화된 정도는 제품의 품질과 생산성에 큰 영향을 주는데, 빛의 세기와 파장과 광중합에 사용된 수지의 구성 성분과 조성 중합속도와 코팅의 성질에 영향을 준다는 것은 이미 알려져 있다 [7].

2.2.1 아크릴 단량체

아크릴계 고분자는 비닐 고분자의 한 형태로 아크릴계 단량체로부터 제조된다. 아크릴계 단량체는 비닐기를 함유하는 에스테르, 즉 두 개의 탄소가 이중결합으로 되어 있고, 이 탄소중의 하나 (알파 탄소)에 카르보닐기가 직접 결합된 것이며, Fig. 2에 나타내었다. 아크릴의 목표 물성에 따라 크게 softness, hardness, 그리고 관능성을 부여하는 단량체 그룹으로 구분하여 사용하고 있다. 단량체 선택의 기준은 단량체의 유리전이온도, 연화점, 관능기가 물성에 미치는 효과와 중합에 있어서의 반응성, 단량체의 가격, 공급안정성 등도 고려해야한다 [8].

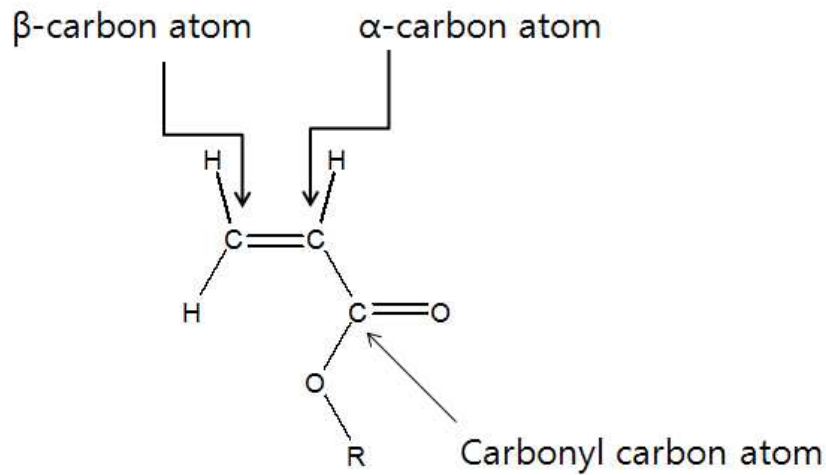


Figure 2. Molecular structure of acrylate monomer.

2.2.2 UV 경화코팅

반응기구로 이용되는 소스로는 ultra-violet (UV), electron beam (EB)가 있으나 UV를 사용한 광경화가 보편적이다 [9,10]. UV 경화의 장점은 100% 고형분인 친화적 코팅 뿐만 아니라 저온 경화가 가능하여 열에 취약한 기재를 사용할 수 있으며 광경화의 특징인 빠른 경화 속도로 인해 경화 설비 및 생산성, 에너지 절감 측면에서 열경화형보다 우월한 장점을 가지고 있으며, 운전관리가 간단하여 신뢰성이 높다. 그러나 산소로 인한 경화 방해 및 황변 가능성, 두께 차이에 따른 경화 속도 차이 등의 문제점을 가지고 있다 [11]. UV 경화형 코팅은 기본적으로 prepolymer를 사용하는데 반응성 희석제와 광 개시제 그리고 계면활성제와 같은 첨가제로 구성된다 [12].

Table 1. Merit and shortcoming of UV crosslinking process [8].

UV Crosslinking	
Merit	Shortcoming
• Easy modification without resin addition • Relatively simple process • Low emission pressure sensitive adhesive tapes with residual monomer/solvent concentration $\leq 0.3\%$ • No inert gas necessary	• Molecular weight in medium range (upto 3000,000 Dalton) • Time intensive process

2.3 플라즈마의 원리와 이해

2.3.1 Plasma 정의

플라즈마는 불열전한 이온화 가스이며, 다른 종류로는 이온, 라디칼, excited fragments, photons, 자유 전자가 포함한다 [13]. 기체분자나 원자에 에너지를 가하면 최외각 전자가 궤도를 이탈함으로써 자유전자가 되어 양전하를 띄게 되며 분자 혹은 원자와 음전하를 갖는 전자가 생성된다. 이러한 양전하의 이온과 전자들이 다수가 모여 전체적으로 전기적인 중성을 갖으며 이렇게 구성된 입자들의 상호작용에 의해서 독특한 빛을 방출하며 입자들의 활발한 운동 때문에 높은 반응성을 가지게 되는데 Fig. 3에서 보면 이러한 상태를 흔히 이온화한 기체 또는 플라즈마라고 한다 [14,15].

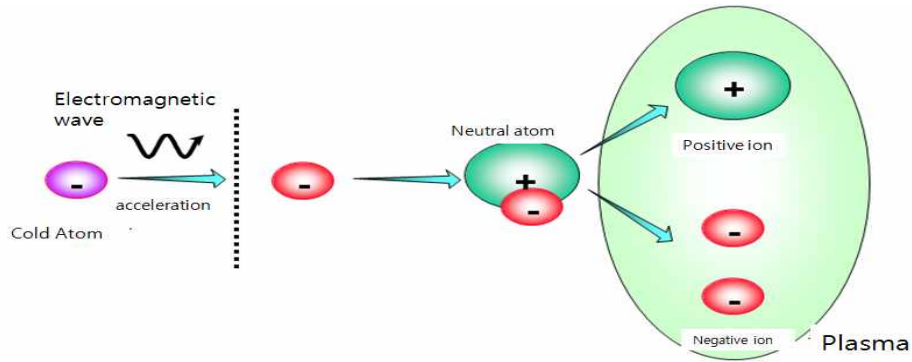


Figure 3. Principles of plasma generation.

2.3.2 플라즈마 중합

모노머 (monomer)들이 플라즈마 방전 상태에서 기재 표면에 가교밀도가 매우 높은 박막이나 분말형태를 생성하는 것을 플라즈마 중합(plasma polymerization)이라고 한다. 플라즈마 상태에 투입되는 모노머 분자들은 대부분의 경우 플라즈마 에너지에 의해 활성화 입자들로 부서져 투입 모노머의 부분적인 화학적 구조만 보존되고 가교화되며 불규칙적인 구조를 가지게 된다. 플라즈마 상태에서 여기된 분자, 이온, 전자들은 재결합하거나 기관으로 확산될 수 있다. Electron impact와 ultraviolet radiation으로 플라즈마 중합 반응이 발생된다는 것을 알 수 있다 [16].



이 모노머는 X-Y는 중간층 생성물질로서 플라즈마 형성 되면 X*

(ions)과 Y^* (radicals)로 활성화된 물질로 된다. 플라즈마 상태에서 기판 위에 새로운 화학적 물질이나 혹은 활성화된 물질이 중간 생성물로 재결합이 이루어진다. 따라서 표면 반응을 통해 플라즈마 중합된 필름을 다음과 같이 표시 할 수 있다 [16,17].



플라즈마 중합에 의해 생성된 필름 코팅은 핀홀이 없고 가교도가 높으며, 기재와의 접착력이 매우 우수하다. 이 물질사이에서 재결합 또는 새로운 화학종의 형성이 가능하며, 새로운 활성화 종들이 기지재에 영향을 미칠 수도 있다. Electric discharge, discharge conditions과 기하학적인 요소로 보면, 플라즈마 압력, 반응 시간, 고분자 기질 등으로 부터 박막 증착속도를 조절할 수 있다 [18,19].

2.3.3 유기실리콘 모노머를 이용한 플라즈마 중합

다양한 종류의 유기실리콘 모노머를 가지고 플라즈마 중합을 하는 예를 Table 2에 나타내었다. PECVD를 이용하여 HMDSO를 SiO_x 로 증착하면 투명도가 좋으며, 박막으로서 좋은 역할을 한다. 다른 모노머로는 tetraethoxysilane (TEOS)나 silane 등을 대부분 사용한다 [20]. Silicon을 포함한 모노머들은 쉽게 사용하여도 무관하며, 높은 증착률을 보여주는 장점이 있는 반면, silane은 대기에 민감하기 때문에 주의해야 한다 [21].

HMDSO과 TEOS는 액체타입이며 대기에 보관하여도 무관하며, TEOS 비해 HMDSO는 silicon 원자를 많이 포함하고 있다. 대기에서 높은 증기 압력으로 HMDSO를 이용할 수 있으며 TEOS 보다 쉽게 전구체를 쉽게 넣을 수 있다. HMDSO는 bias-voltage를 밑에 두어 코팅하는 방법으로 널리 사용되고 있다 [22,23].

2.3.4 수분 침투 과정

고분자 기판으로 수분이 통과하는 침투과정을 Fig. 4에 보여주고 있다. 이 과정은 많은 수분 분자들이 고분자 기판으로 투과하는 것을 적게 하기 위한 것이다. 수분 분자의 움직임을 보면,

- 1) 기판의 표면에 분자들을 흡수.
 - 2) 분자들이 기판을 확산하여 투과.
 - 3) 기판의 내부표면으로부터 탈착.
- 등으로 이루어져 있다.

코팅 박막의 "macro-defect"과 "nano-defect"을 줄이거나 없애 WVTR을 낮출 수 있다. 핀홀이나 crack 정도를 "macro-defect"라고 할 수 있으며, 입자의 형태와 배열이 불규칙한 0.3 ~ 1 nm 범위의 "nano-defect"로 나눌 수 있다 [30]. 박막층을 통로로 투과하는 과정을 Fig. 5에 간략하게 나타내었다.

Table 2. Different types of monomer used for plasma polymerization.

Precursors	Oxidant/dopant	Application
Hexamethyldisiloxane (HMDSO) [23,24]	O_2/C_2F_4	Barrier coatings, Low-k
Tetraethoxysilane (TEOS) [25,26]	O_2	Barrier coatings
Silane [27]	O_2	Barrier coatings
Hexamethyldisilazane (HMDS) [28]	-	Low-k
Tetramethylsilane (TMS) [29]	O_2	Low-k

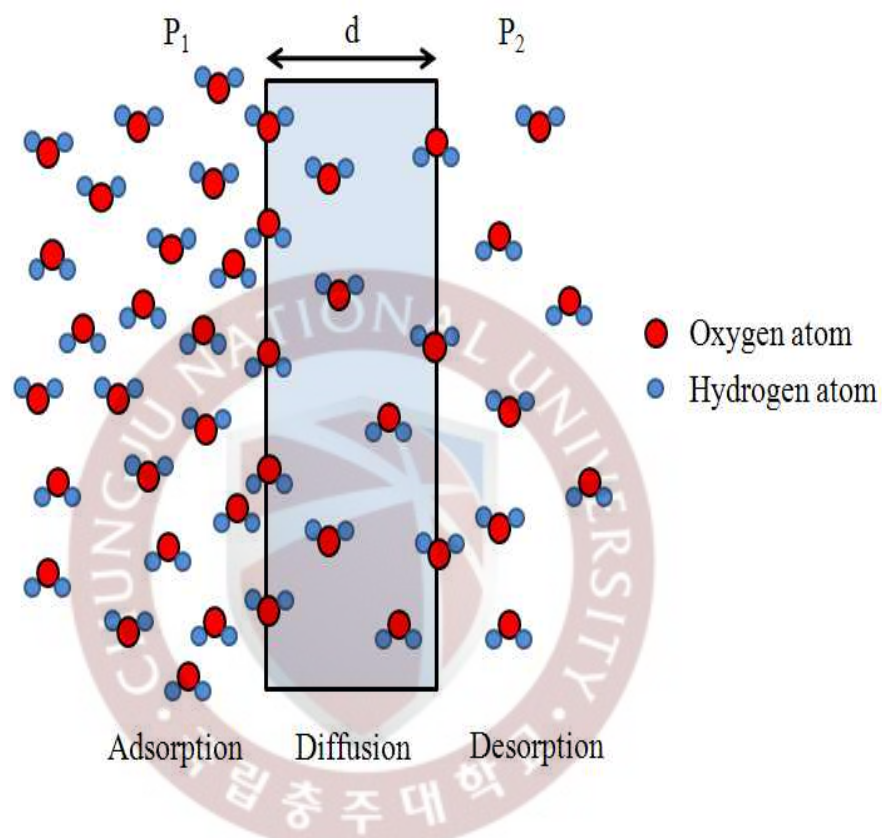


Figure 4. Scheme of the molecular permeation through polymeric substrates.

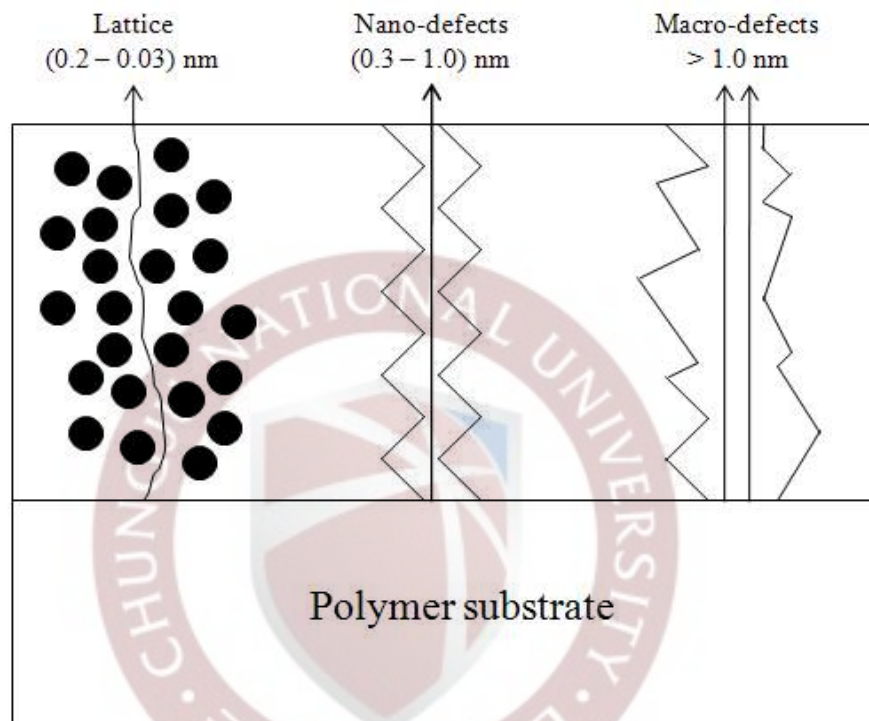


Figure 5. Schematic diagram of gas transport pathways through the oxide layer [20].

3. 실험방법

3.1 실험 재료

3.1.1 Sol-gel의 재료

실리카 박막을 제조하기 위해 사용한 원료의 화학식, 순도 및 기능을 Table 3에 나타내었다. 모노머로는 TMOS를 사용하였으며, 촉매로 사용된 acetic acid, 메탄올을 사용하였으며, 가수분해 원으로 탈 이온화된 증류수를 사용하였다. 그리고 박막의 균열방지를 위하여 건조조절제로 dimethylformamide (DMF)를 사용하였다.

Table 3. Chemical formula and function of starting materials.

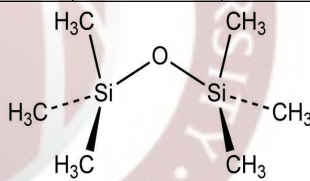
Starting materials	Chemical formula	Purity	Function
TMOS	$\text{SiC}_4\text{H}_{22}\text{O}_4$	–	Dispersoid
Methanol	CH_3OH	99.5	Solvent
Water	H_2O	–	Hydrolysis
Acetic acid	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	99	Catalyst
DMF	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	99.8	Pore controller, DCCA

3.1.2 SiO_x의 모노머

본 연구에서 HMDSO (Aldrich Chemicals)는 정제 없이 사용하였다. HMDSO의 화학적 구조를 Table 4에서 보면 Si-O-Si와 6개의 methyl 그룹이 달려 있다. 이것들이 대부분 전자들과의 충돌로 인해 분해되며, 떨어진 분자들은 기판에 유리와 같은 inorganic coatings으로 증착이 된다.

Table 4. Properties of HMDSO.

Monomer	Molecular weight (g/mol)	Density (g/cm ³)	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	purity (%)
HMDSO	162.38	0.764	-59	101	98+



3.1.3 플라즈마 중합의 source gas

순도 99.9%의 O₂, Ar를 플라즈마 중합할 때 반응가스와 캐리어 가스로 사용하였다. O₂는 organosilicon 모노머를 산화시켜 기판에 SiO_x를 증착시키기 위해서 사용하였고, Ar 가스는 압력을 이용하여 모노머를 controlled evaporator mixer (CEM)과 챔버 내부로 옮겨주기 위하여 사용하였다.

3.1.4 Acrylate monomer

Acrylate는 아크릴산과 알코올로 이루어진 에스테르의 총칭으로 중합하기 쉬우며 여러 가지 중합체의 원료가 된다. 가장 널리 사용되는 광중합성 올리고머로는 주로 polyester acrylate, epoxy acrylate, 또는 urethane acrylate가 사용되며 경화된 박막의 골격을 이룬다 [31]. Acrylate는 C 사의 개발품을 사용하였으며, 제품의 기본 정보를 Table 5에 나타내었다.

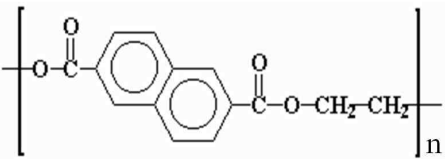
Table 5. Properties of acrylate monomer.

Monomer	Viscosity	Liquid specific gravity	Solid content	Solvent
Acrylate	5.0 ± 3.0 [mPa·sec] at 25°C	0.983 ± 0.0010 at 25°C	50 %	MEK (methyl ethyl ketone) : Toluene = 1 : 1

3.1.5 Substrate

PEN은 높은 유리전이온도를 가지고 있으며, 결정성 열가소성 수지이다. PEN의 특징은 Table 6에 나타나 있으며, 본 연구에서는 SKC사에서 제공한 필름을 사용하였다. PEN 기판은 9 cm x 9 cm의 크기로 사용하였으며, 표면의 불순물들을 isopropyl alcohol (99%)로 세척하였고, 증착 전에 1분간 산소 플라즈마 처리를 실시하였다.

Table 6. Properties of PEN substrate.

Polymeric substrate	Glass transition temperature (°C)	Transmission at 400–700 nm (%)	Melting point (°C)	Thickness (μm)
PEN	120	>85	270	32
 $\left[\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$				

3.2 코팅 공정

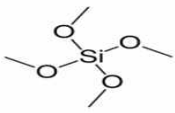
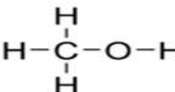
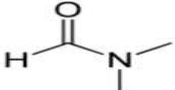
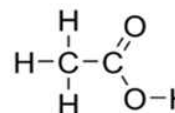
3.2.1 기판의 전처리

기판과 박막증착 층과의 접착력이 좋지 않은 경우가 많은데, 접착력을 개선하기 위한 표면 전처리 방법으로 크게 두 가지가 있다 [32]. 표면의 오염 물질 때문에 접착력이 좋아 질 수 없기 때문에 오염 물질을 제거하는 방법이 있고, 표면과 구성물질이 분자레벨에서 상호작용하게 해주는 방법이 있다. 표면의 화학적 변형은 증착과정에 있어서 표면과 모노머의 분자들의 상호작용을 강화시키는 방법 중 하나이다. 본 실험에서는 SiO_x 증착하기 전 기판필름을 100 W, O₂ 20 sccm 조건으로 O₂ 플라즈마 처리를 하였다.

3.2.2 Sol-gel 코팅

실리카 박막을 제조하는 공정을 Fig. 6에 나타내었다. Table 7에 각각의 조성을 나타내었으며, TMOS 1몰, DMF 2몰, 메탄올 4몰, 증류수 4몰, acetic acid 0.08몰로 고정하여 사용하였다. 용기에 TMOS를 넣은 후, 메탄올과 건조조절제인 DMF를 첨가하고, 증류수와 acetic acid를 넣어 자석식 교반기를 사용하여 일정한 교반 속도 (600 rpm)를 1 min 동안 유지하였고, 상온에서 실험하였다. 플라즈마 처리된 PEN 필름을 스핀코터 기판에 고정 후, 교반한 2 ml 용액을 주사기로 10초간 분사하여 4000 rpm의 속도 1분간 스핀코팅 한 후, 오븐에서 110℃의 온도로 4시간 동안 건조하였다.

Table 7. Experimental compositions of sol-gel films.

Materials	Compositoin (mol)	Structure
TMOS (Tetramethyl orthosilicate)	1	
Methanol	4	
H ₂ O	4	
DMF (Dimethylformaide)	2	
Acetic acid	0.08	

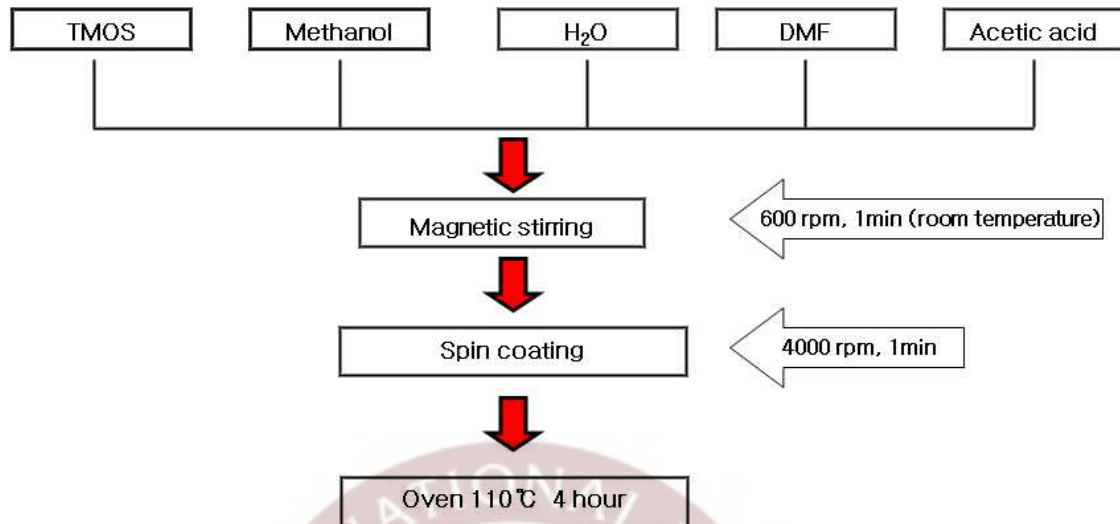


Figure 6. Flow chart of the experimental procedure for sol-gel process.

3.2.3 반응 이온 식각 코팅 (reactive ion etching)

Figure 7 과 같이 PECVD 장비를 사용하였으며, 하부전극에 기판을 설치하였다. PECVD 화학반응기는 원통형으로 지름이 약 50 cm인 stainless 재질을 사용하였다. 평형으로 되어져 있는 지름이 30 cm로 되어진 원형 판과 showerhead으로부터 14 cm 간격으로 띄워져 있다. 기판은 KBr pellet와 Si 웨이퍼 (MOD 2 Polished Wafers, Mitsubishi Silicon America)를 ground electrode판에 놓아 SiO_x 을 증착하였다. Si 웨이퍼는 1 cm x 1 cm로 잘라서 코팅두께를 측정 하였다. 모노머는 liquid flow

controller에서 유량을 조절하였으며, Ar, O₂ 가스는 mass flow controller를 사용하여 조절하였다. 조절된 모노머와 Ar 가스는 showerhead를 통해 챔버내부로 투입되었다. RF generator는 13.56 MHz 주파수로서 최대 power는 555 W였다 (RF 5S, RFPP). 챔버의 압력은 Baratron 게이지 (Type 122B, MKS Instruments)로 이용해서 측정하였다. Rotary pump로 사용하여 챔버의 base 압력을 1.7 Pa로 실험하였다. 실험 조건인 O₂, Ar, HMDSO 조절과 RF power, 증착 시간을 Table 8에 나타내었다.

Table 8. Process parameters for the deposition of SiO_x coatings on PEN.

Parameter	Value
O ₂ flow rate	20 sccm
Ar flow rate	4 sccm
HMDSO flow rate	1.5 g/h
RF power	300 W
Deposition time	5, 10 and 20 min

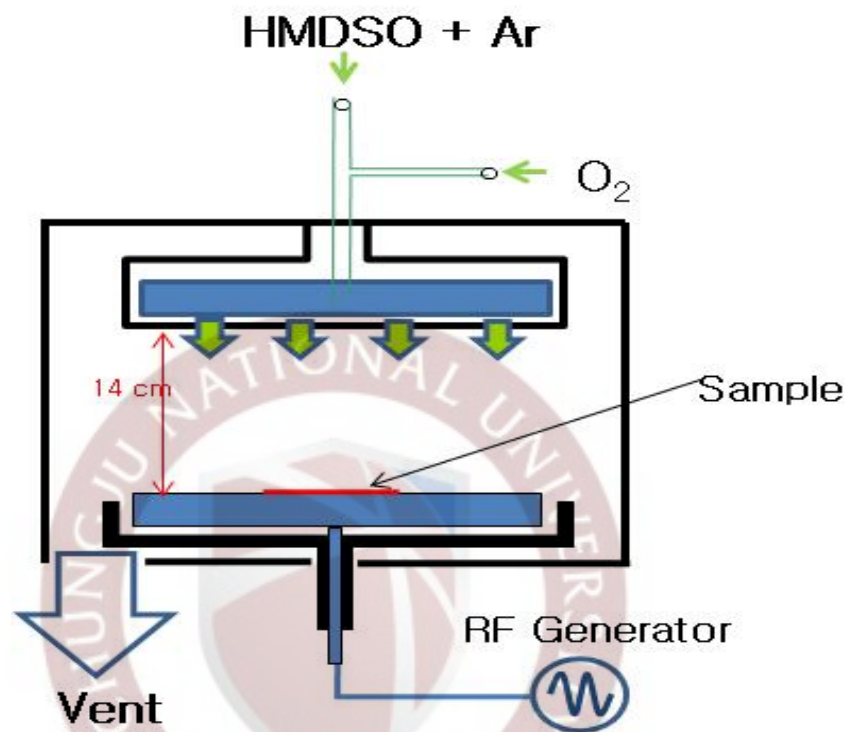


Figure 7. Schematic diagram of reactive ion etching (RIE) system.

3.2.4 Acrylate 코팅

본 실험에서 사용한 acrylate는 C사의 개발품을 사용하였으며, 제조 공정을 간단히 Fig. 8에 나타내었다. O₂ 플라즈마 처리된 PEN 필름을 스핀코터 위에 올려 놓은 후, acrylate 용액을 분사해 4000 rpm의 속도로 회전시켜 박막을 형성하였으며, UV 조사 중에 경화를 방해하는 산소를 차단하기 위해 글로브 박스 안에서 질소 분위기로 하였으며, UV chamber (UV-crosslinker CL-1000, UVP Inc, USA)를 사용하여 파장이 365 nm인 고압수은 램프로 40분 동안 UV를 조사하였다.

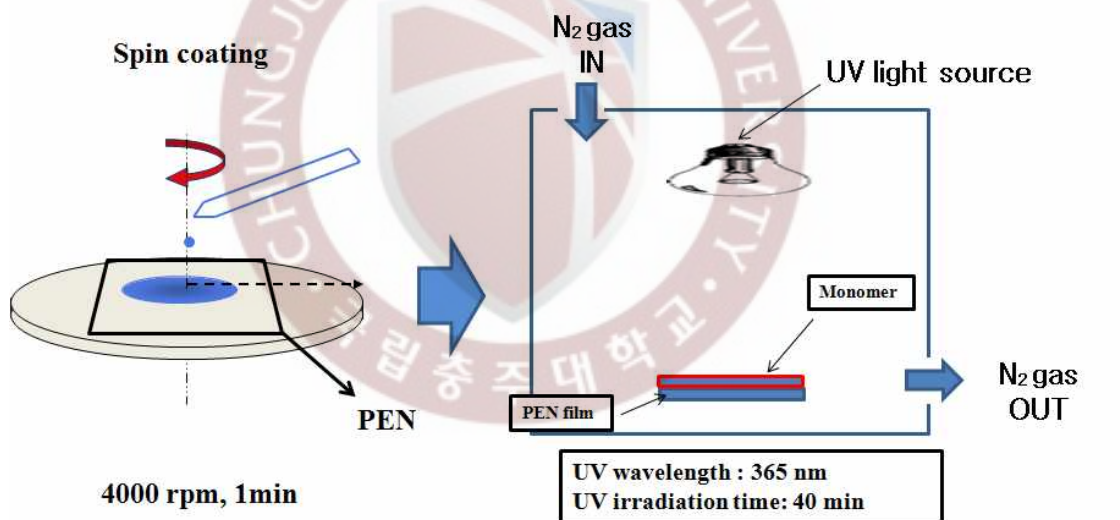


Figure 8. Schematic diagram of experimental procedure for UV coating.

3.3 박막의 특성 분석 방법

3.3.1 FT-IR 분광 분석

적외선을 물질에 주사하면 이들이 진동을 일으키는 데 필요한 주파수의 빛을 흡수하여 이 에너지에 대응하는 특성적인 적외선 스펙트럼을 나타내게 되며, 이를 분자구조와 관련 지어 해석하면 분자구조에 대한 정보를 얻을 수 있다. 시료에 적외선을 비추어서 유기화합물을 구성하는 기는 각각 거의 고유의 진동 스펙트럼을 제공하므로 흡수 파수로부터 시료의 정성 분석과 흡수 강도에서 정량분석이 가능하다. 박막의 화학적 구조는 FT-IR spectrometer (Nicolet IR 200, Thermo Electron)으로 파수가 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 에서 측정하며, spectral resolution 4 cm^{-1} 로 32 스캔하였다.

3.3.2 Scanning electron microscopy

박막의 구조와 크기, 두께를 JEOL JSM-6700F SEM을 사용하여 관찰하였다. 관찰 전 전하대전을 예방하기 위해 모든 샘플을 백금으로 2분 동안 코팅하였다.

3.3.3 Water vapor transmission rate

MOCON 투습측정 장치 (W3/33, MOCON)로 WVTR를 측정하기 위해 지름 8 cm 로 샘플을 만들어 측정하였다. 안쪽 챔버장비의 탐지기 부분에 N_2 가스가 통해져 있으며, 바깥쪽 챔버 부분에는

수분이 투입 되어진다. 바깥쪽 챔버 부분에 수분 테스트를 할 샘플을 부착한 후, 샘플로 부터 투습된 수증기를 N_2 가스가 안쪽 챔버에 있는 탐지기 쪽으로 운반하여 투습율을 측정하게 된다. 모든 샘플은 $37.8^{\circ}C$, 수분 100 %에서 측정하였다. 장비 구조를 Fig. 9에 나타내었다.

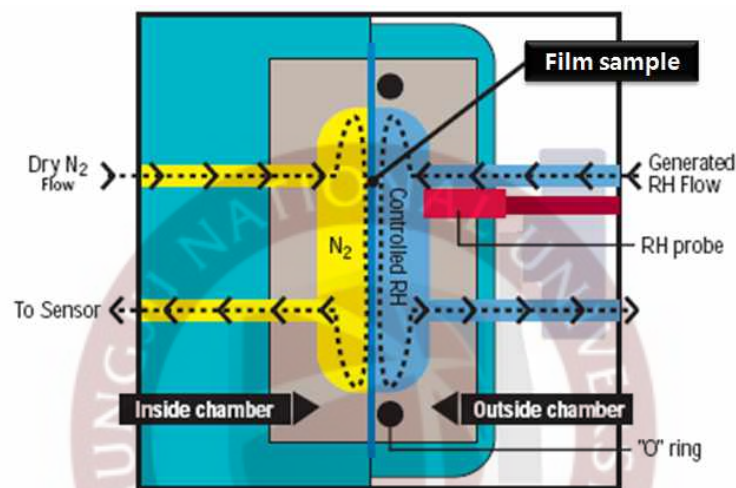


Figure 9. Schematic presentation of a test cell in MOCON Permatran instrument for WVTR measurement.

3.3.4 자외선-가시광선 분광광도

광투과 스펙트럼은 HP사의 자외선-가시광선 분광광도계 (UV-Vis Spectrophotometer)를 사용하여 400~900 nm 사이의 파장 영역에서 측정하여 투과도를 관찰하였다.

3.3.5 Calcium 테스트

Ca 테스트는 값 비싼 장비 없이도 보통의 실험실에서도 쉽게 수행할 수 있을 뿐만 아니라 다양한 종류의 무기물 박막들의 수분 투과 특성을 짧은 시간 내에 평가 할 수 있다. Ca 은 2 cm x 2 cm 정도의 크기의 유리 기판에 열 증착기 (thermal evaporator) 로 200 nm의 두께로 증착 하였으며, 차단막을 코팅한 부분을 Ca 를 증착한 유리 기판쪽으로 하여 UV 에폭시로 밀봉하여 상온에서 시간에 따른 광선 투과율 변화를 관찰하였다.

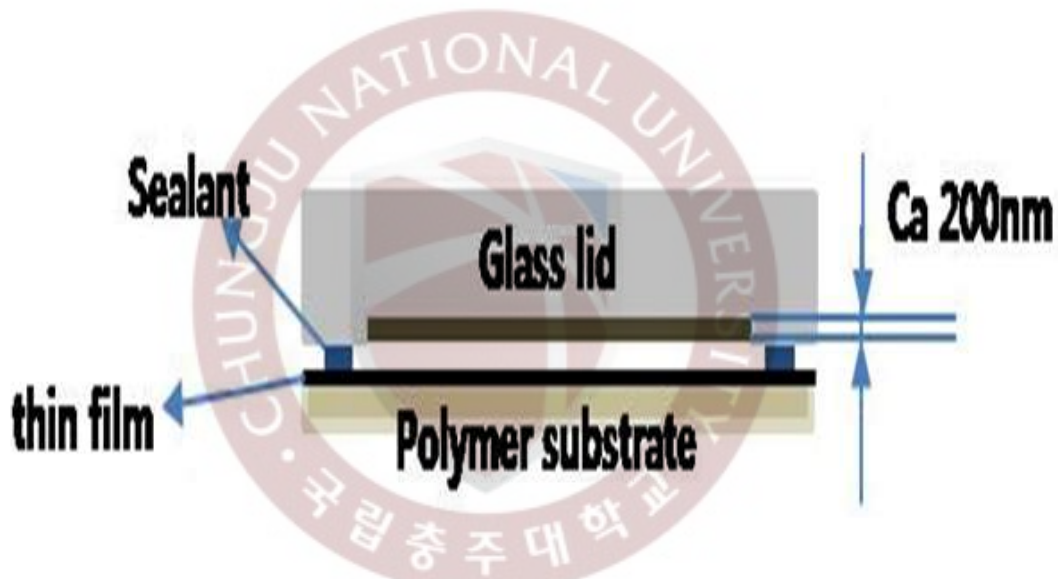


Figure 10. Schematic structure of the proposed Ca test structure.

4. 결과 및 고찰

4.1 FT-IR 분석

4.1.1 Sol-gel 코팅

Figure 11은 sol-gel 코팅용액을 제조에 있어서 건조조절 화학첨가제 (drying control chemical additive)인 DMF를 첨가한 것과 첨가하지 않은 것으로 두 가지 방법으로 각각 KBr 디스크 위에 spin coating하여 110℃에서 4시간 동안 열경화 시킨 후, 적외선 분광 분석한 것이다. DMF는 formamide의 NH_2 기가 수소를 methyl기와 치환시킨 분자구조를 가지므로 수소결합을 하지 않아서 DMF가 건조겔에서 증발할 때 미세공 표면에 미치는 표면 장력이 작아지는 것으로 알려져 있다. 또, 미세공경을 크게 하여 건조 후기에 겔에 주는 모세관 힘을 작게 하여 균열을 억제한다고 보고 되어있다. [33]. Figure 11 (a) DMF 첨가하지 않는 것과 (b) DMF 첨가한 것을 비교한 결과 DMF 첨가하는 것이 Si-OH피크 기인하는 $925\sim 930\text{ cm}^{-1}$ 피크와 OH결합에 기인하는 $3350\sim 3650\text{ cm}^{-1}$ 피크 세기가 감소하였다.

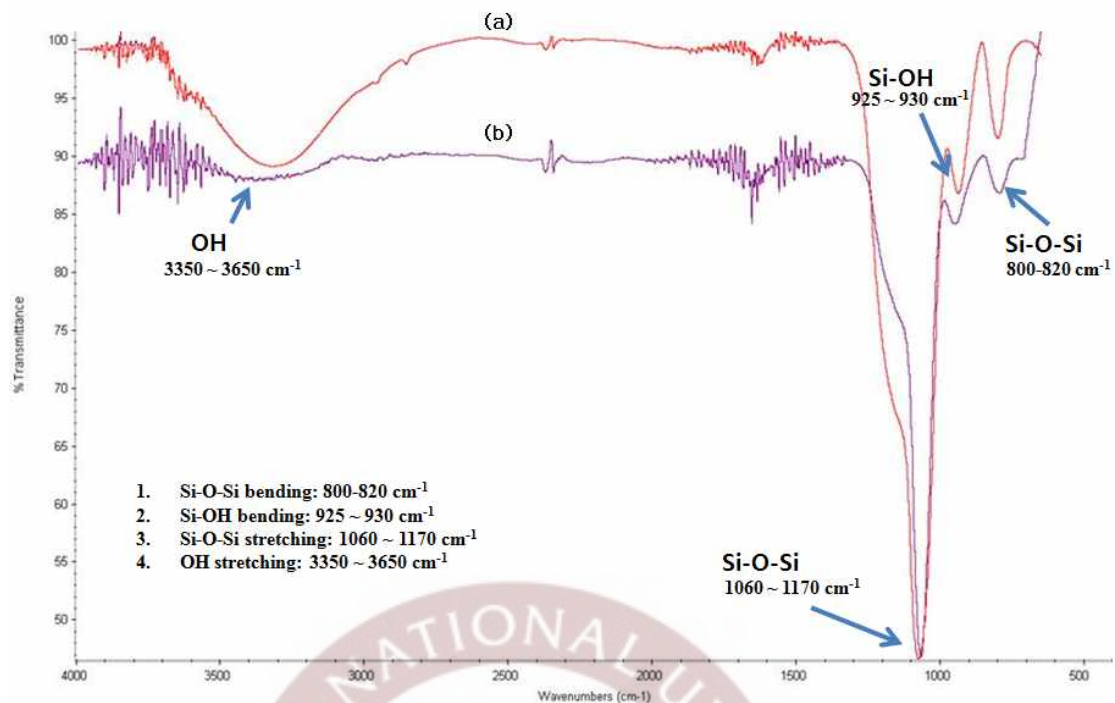


Figure 11. FT-IR spectra of (a) sol-gel without DMF and (b) after addition of DMF into sol-gel.

4.1.2 SiO_x 박막 분석

FT-IR에서 중점적으로 Si-O-Si stretching band 1000~1150 cm⁻¹, Si-O-Si bending 피크 800~820 cm⁻¹, 그리고 Si-CH₃ bending 피크 1260~1270 cm⁻¹, C-H stretching 2963 cm⁻¹ 피크 부분을 분석하였다. Si-CH₃ rocking vibration peak (840 cm⁻¹)와 Si-CH₃ groups의 C-H 대칭, 비대칭 stretching peaks (2960, 2905 cm⁻¹)가 사라졌으며, Si-O-Si stretching band 1000~1150 cm⁻¹와 Si-O-Si bending 800~820 cm⁻¹의 흡수 피크는 증가하였다. Si-OH groups은 수소원자들의 stretching과

bending motion은 3300과 930 cm^{-1} 에서 나타난다. 부가적으로 $-\text{CH}_3$ 그룹들과 산소와 결합되어 산화되면서 CO , CO_2 , $-\text{OH}$ 그리고 H_2O 로 결합 되어진다. Figure 12를 보면 $-\text{CH}$ 흡수 피크들은 줄어들었으며, Si-O-Si 흡수 피크들은 증가하였다 [34]. HMDSO precursor로 가스상에서 화학적 반응으로 하여 SiO_x 박막을 형성 하였다. Figure 12 (a)는 순수 HMDSO 모노머의 피크이며, Si-CH_3 1260-1270 cm^{-1} 과 C-H stretching 2963 cm^{-1} 피크로 카본을 함유하고 있는 것을 볼 수 있다. Figure 12 (b)는 RF power 300 W, O_2 20 sccm 조건으로 하여 나타낸 것이다. KBr 에 SiO_x 를 증착한 결과 카본 함량이 적고, Si-O-Si stretching band가 증가하여 inorganic 특징을 보였다 [34,35]

4.1.3 HMDSO without O_2

Figure 13은 (a)의 HMDSO 모노머와 (b) HMDSO without O_2 인 경우에 생성된 박막의 FT-IR 스펙트라를 보여주고 있는데 (b)를 보게 되면 상대적으로 C-H그룹들이 존재하는 것을 볼 수 있어 inorganic 보다 organic 필름의 특징을 볼 수 있다.

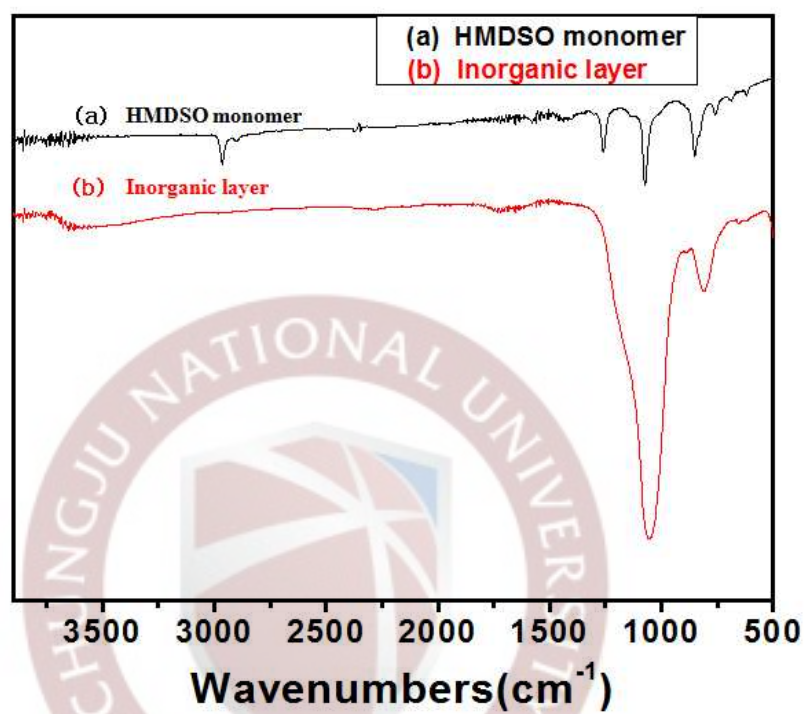


Figure 12. FT-IR spectra of HMDSO deposited on KBr at RF power of 300 W, HMDSO flow rate of 1.5 g/h, O₂ flow rates of 20 sccm.

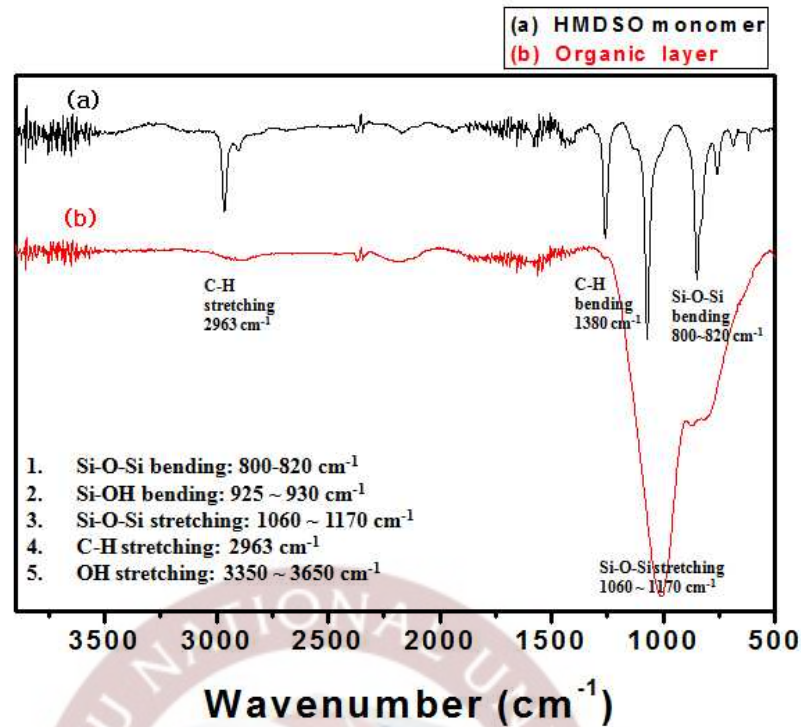


Figure 13. FTIR spectra of (a) HMDSO monomer with O_2 and (b) HMDSO monomer without O_2 .

4.1.4 Acrylate UV 코팅

Acrylate코팅은 광중합 반응이 진행되면 반응 작용기로 작용하는 $C=C$ 이중 결합이 깨지고 여기에 첨가 반응이 일어나, $C-C$ 단일 결합으로 바뀌므로 $C=C$ 결합의 진동 피크가 사라진다. 그러므로 반응기로 작용하는 $-C=C-$ 이중결합이 광중합 반응한 정도를 알기 위하여 UV를 조사하여 반응시킨 후, 810 cm^{-1} 과 1635 cm^{-1} 에서 나타나는 $-C=C-$ 이중 결합을 관찰하였다. 이중 결합 ($-C=C-$)과 관련된 피크인 (1410 cm^{-1} 와 1635 cm^{-1})의 세기를

관찰한 후, 다음 식을 이용하여 구하였다 [31].

$$\text{전환율 } a(\%) = \frac{[I]_L - [I]_d}{[I]_L} \times 100 \quad (7)$$

여기서, $[I]_L$ 은 UV조사 전 액체 시료의 (1410 cm^{-1} 와 1635 cm^{-1}) 세기 피크이며, $[I]_d$ 는 UV를 조사하여 중합 반응을 시킨 후, 얻은 박막의 표면으로부터 거리 d 인 지점의 피크의 세기를 나타낸 것이다. Figure 14는 (a) UV 조사하기 전과 (b) UV 40 min 조사 후, C=C 신축 진동 띠로 경화전의 상태와 경화 후 박막을 비교한 것으로 이들 띠 세기가 급격히 감소함을 볼 수 있다.

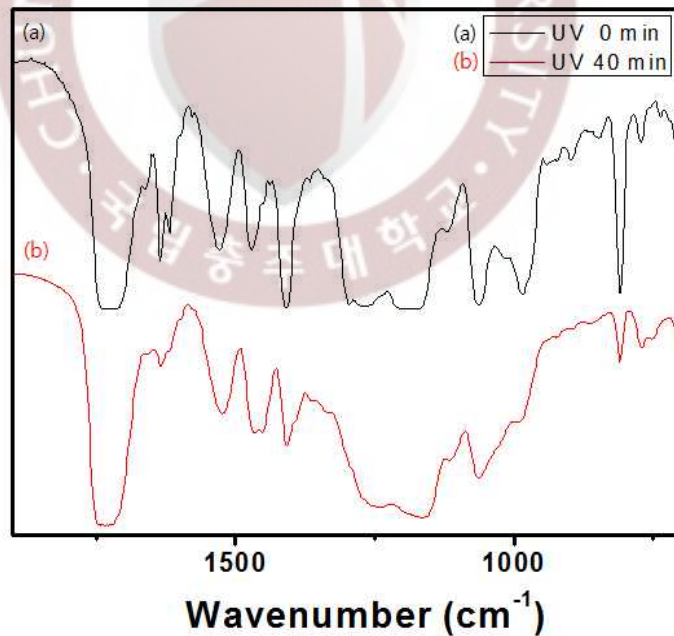


Figure 14. FT-IR spectra of UV-cured polyester acrylate.

4.2 구조관찰

4.2.1 Sol-gel 코팅

Figure 15는 Table 7의 조성으로 하여 Si 웨이퍼 위에 4000 rpm으로 spin coating하여 열경화 시킨 코팅막의 단면구조 사진이다. 건조과정에서 박막 균열이 발생하는 요인은 gel 내부의 불규칙적인 기공의 분포와 크기, 그리고 미세공으로 부터 용매가 증발할 때 모세관 힘이 전체 또는 부분적으로 불규칙한 응력을 발생시키는데에 기인한다고 해석되어 진다 [2,33]. Figure 16은 파단면을 30,000 배의 배율로 관찰한 사진으로 밑 부분이 Si 웨이퍼이며, 위 부분이 코팅 층을 나타낸다. Figure 15를 보면 균열이 생긴 sol-gel 코팅 위에 SiO_x 코팅을 증착시켜 접착력이 좋지 않아 Fig. 16에서 보는 것과 같이 들떠 있는 것으로 추정된다.

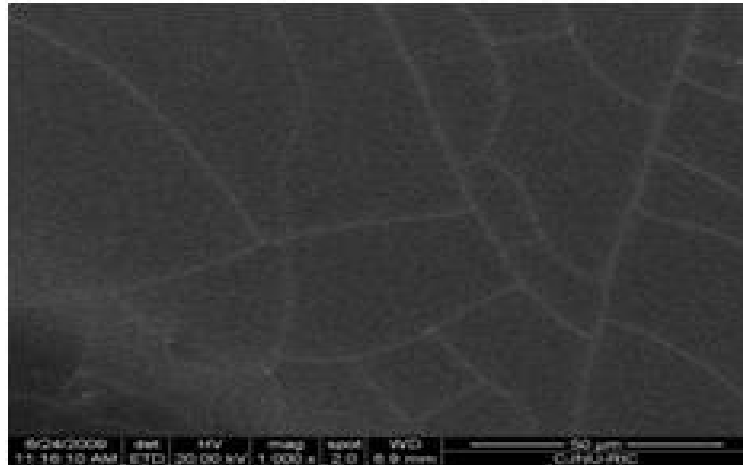


Figure 15. FE-SEM image of the sol-gel coated over Si wafer.

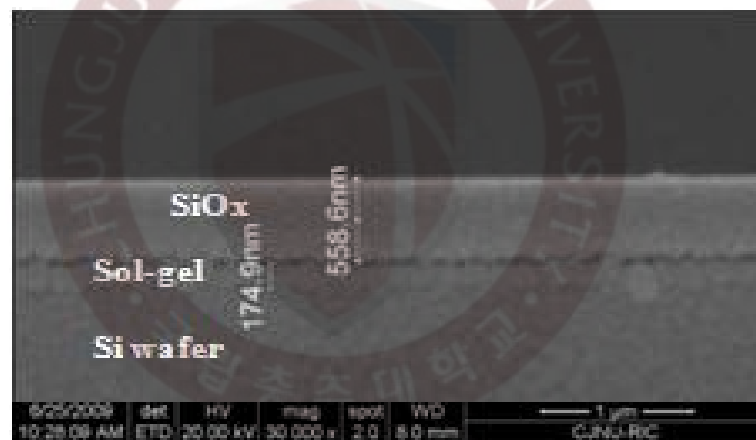


Figure 16. Cross-sectional FE-SEM image of SiO_x/sol-gel/Si wafer.

4.2.2 Interlayer HMDSO 적용 박막층 구조

Layer-by-layer구성을 적용하여 RF power 300 W, O₂ 20 sccm로 5분간 증착하여 SiO_x (200 nm)/HMDSO without O₂ (200 nm)/SiO_x (200 nm)/HMDSO without O₂ (200 nm)/SiO_x (200 nm) 구조의 SEM 이미지를 보여주고 있다. 산소 없이 증착한 HMDSO층을 보면 구멍 (hole)들이 많이 있는 것을 볼 수 있다. SEM관찰을 50,000배 배율에서 전자선 가속전압을 10 kV을 인가 하였을 경우, 산소를 포함하지 않는 HMDSO 가스가 증착된 박막층이 약해서 구멍들이 형성된 것으로 보인다 (Fig. 17). SiO_x 층과 산소를 포함하지 않는 HMDSO 층을 보완 하기 위해 SiO_x 층은 10 min간 증착하였으며, 산소를 30 sccm 투입하였다. 산소를 포함하지 않는 HMDSO 층 보다 소량의 5 sccm 산소를 넣어 준 층을 비교해 보면 산소를 넣어 준 층이 치밀한 층으로 형성한 것을 Fig. 18에서 볼 수 있다.

4.2.3 SiO_x/acrylate/SiO_x 층 구조

Figure 19는 RF 300 W, O₂ 20 sccm 조건으로 10분간 증착한 SiO_x (408 nm)/acrylate 4000 rpm (7.78 μ m)/SiO_x (408 nm) 구조이다. 그리고 Fig. 20에는 미처리된 PEN 필름과 SiO_x 10분 증착된 표면을 나타내었다.

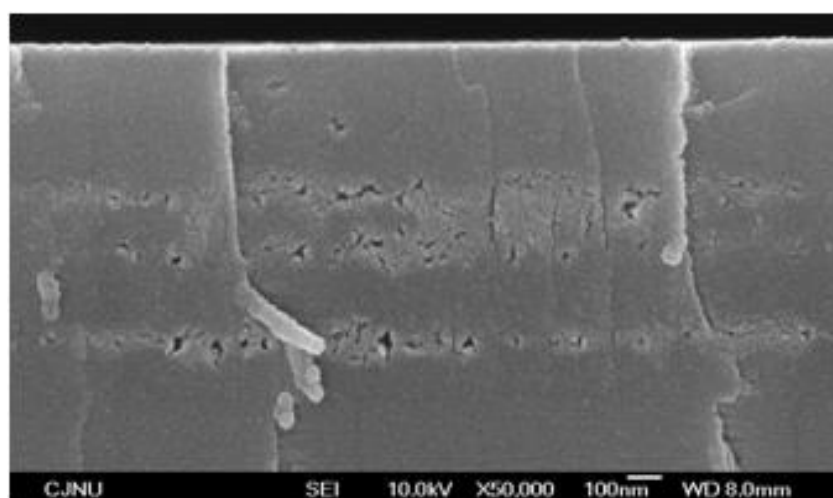


Figure 17. Cross-sectional SEM image of SiO_x (5 min)/HMDSO (without O_2)/ SiO_x /HMDSO (without O_2)/ SiO_x layers deposited for 5 min at RF power 300 W, O_2 20 sccm.

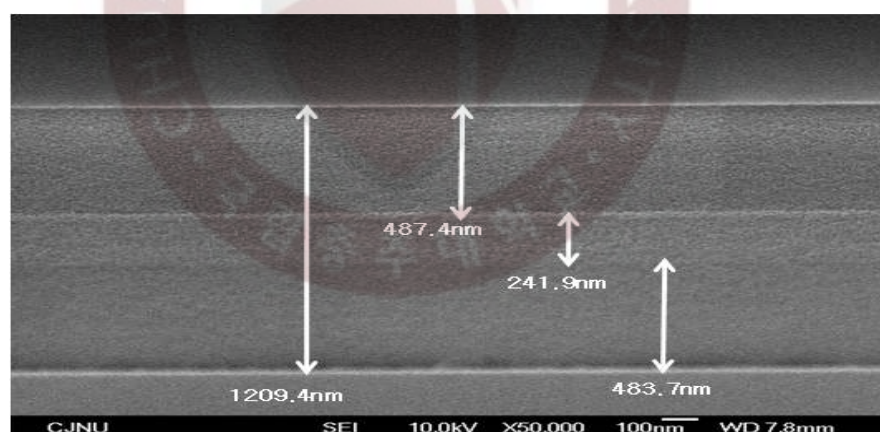


Figure 18. Cross-sectional SEM image of SiO_x (10 min, O_2 30 sccm)/ SiO_x (5 min, O_2 5 sccm)/ SiO_x (10 min, O_2 30 sccm) at RF power 300 W.

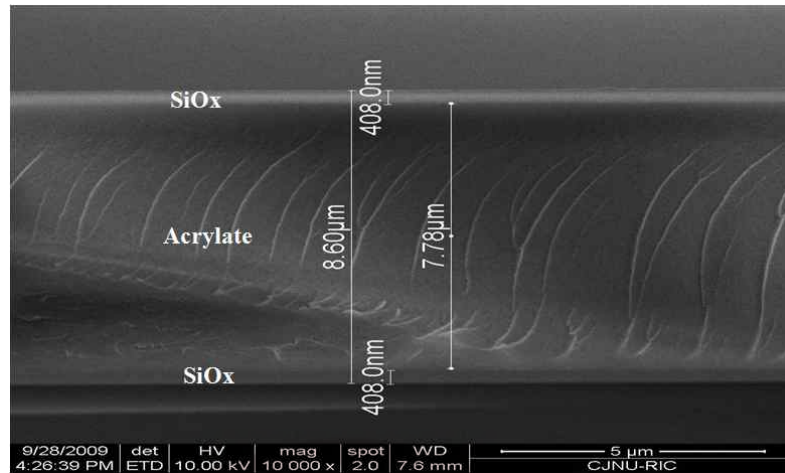
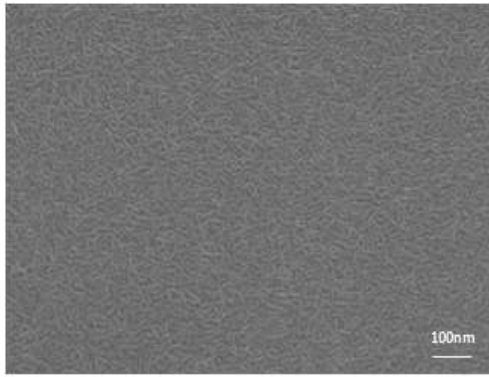


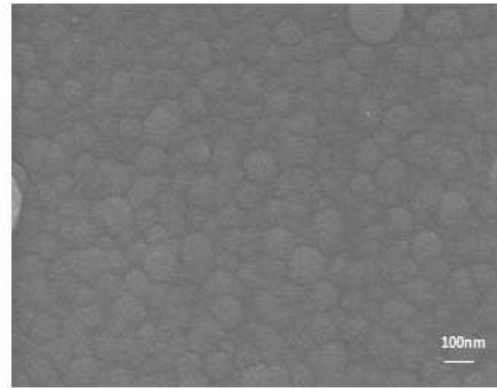
Figure 19. Cross-sectional SEM image of SiO_x (10 min)/acrylate/SiO_x (10 min) layers over Si wafer.

4.2.4 Acrylate 코팅 표면 관찰

PEN 기판에 1분 동안 4000 rpm으로 스핀 코팅하여 UV를 조사하여 반응시킨 후, 마이크로 비디오 현미경으로 찍은 이미지이다. Figure 21은 아크릴레이트 코팅의 표면으로서, 동그라미로 표시한 부분이 결함 부분이다.



(a)



(b)

Figure 20. SEM images of (a) untreated PEN and (b) SiO_x coating on PEN at HMDSO, O_2 flow rate of 1.5 g/h, 20 sccm for 10 min deposition.



Figure 21. Microscopic images of acrylate layer over PEN.

4.3 투습율 (WVTR)

4.3.1 Sol-gel 코팅층

미처리 PEN필름과 PEN/sol-gel 필름에 대하여 WVTR을 측정한 결과 투습율이 차이가 없는 것을 Fig. 22에 나타내고 있다. Sol-gel법으로 코팅한 박막이 Fig. 15의 SEM 이미지와 같이 크랙을 포함하고 있어 차단막의 역할을 못하는 것으로 추정된다.

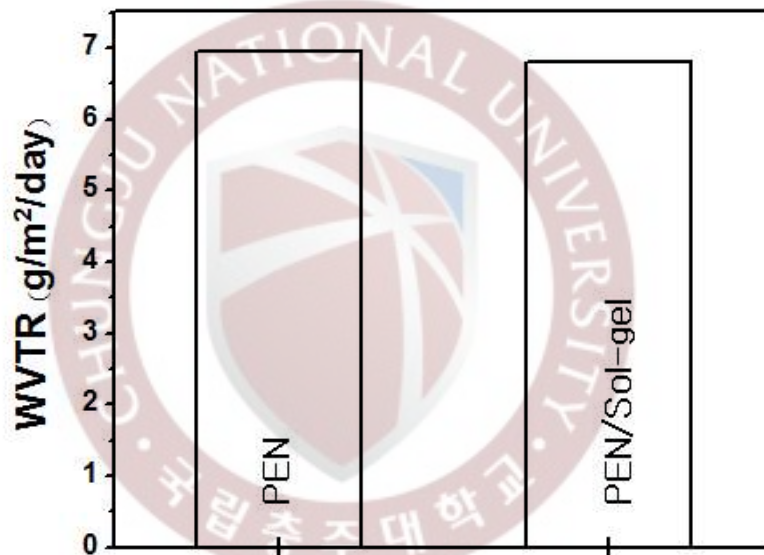


Figure 22. Water vapor transmission rate of bare PEN substrate and sol-gel coated (200 nm) over PEN.

4.3.2 HMDOS와 산소를 이용한 SiO_x 박막

Figure 12의 FT-IR 스펙트라에서 보면, Si-O-Si 들이 cross-linking이 잘 되어 수분이나 산소를 차단할 수 있는 유리화

유사한 박막을 형성하여 SiO_x 을 10분 증착한 것이 확연히 낮은 WVTR 값을 Fig. 23 에서 보여주고 있다 [36]. SiO_x 를 20분 (800 nm)동안 증착한 것이 10분 (400 nm) 증착한 것 보다 높은 두께를 가지므로 낮은 WVTR 값을 갖는다고 볼 수 있다. Sol-gel/ SiO_x 층은 sol-gel 층의 Fig. 18에서 볼 수 있듯이 표면이 균열된 불안정한 표면 상태에 SiO_x 박막층이 증착하여 sol-gel 층과 SiO_x 계면층이 들떠 있는 상태로 인하여 WVTR 값이 높아진 것으로 보인다.

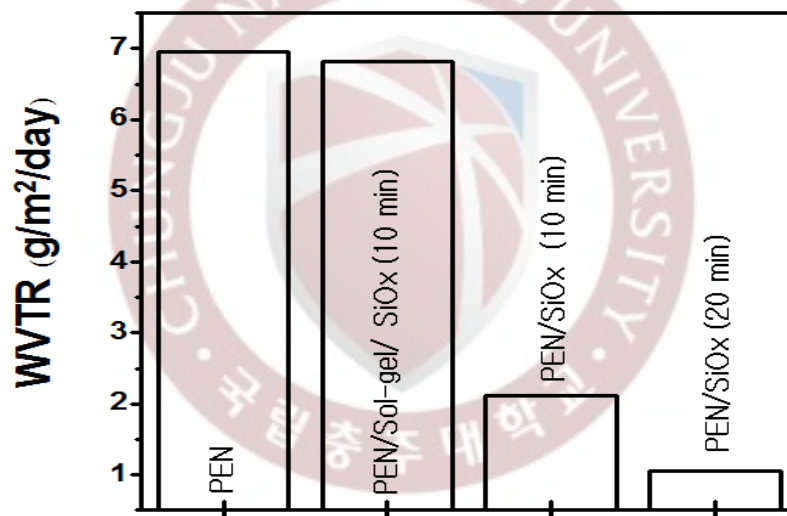


Figure 23. Water vapor transmission rate of SiO_x (400 and 800 nm) and sol-gel multilayer systems formed over PEN.

4.3.3 HMDSO 사용 중간층

Inorganic층의 균열에 대한 단점을 보완하고자 유기물인 HMDSO 모노머를 이용하여 균열을 메꾸어서 WVTR를 향상시키기 위하여 실험을 하였다. Figure 23의 SiO_x 10 분 (400 nm) 증착한 것과 Fig. 25의 a (600 nm)를 비교하면 월등하게 WVTR 값이 낮은 것을 볼 수 있다. Figure 20 에서 보면 (a)는 미처리된 PEN표면이며, (b)는 HMDSO 1.5 g/h, O_2 20 sccm, 10분 증착한 inorganic인 SiO_x 층의 박막표면에 균열이 생긴 것을 볼 수 있으며, Fig. 24에서 보듯이 inorganic층을 계속 증착시켜 두께를 두껍게 하면 수분을 어느 정도로 막을 수 있지만 너무 단단해져서 플렉시블 필름의 기능을 상실할 수 있다. Inorganic 층에서 발생하는 균열을 산소를 포함하지 않는 HMDSO로 처리하면 organic층이 기체 통과를 막아주며, 플렉시블의 기능을 보완 할 수 있다. 수분이 inorganic층 균열로 스며드는 것을 organic층이 inorganic층의 균열부분을 채워서 막아주고, organic층에서 수분이 확산되어 밖으로 빠져나가는 것을 지연시켜 줌으로서, WVTR이 향상되어진 것으로 판단되어진다. a와 b를 WVTR에 대하여 비교하였을 때, 두께에 따른 효과로 인해 WVTR 값이 낮아진 것으로 생각되어진다. c와 d를 보았을 경우, 조금 더 inorganic층을 단단하게 만들기 위해 산소량을 10 sccm 더 넣어 WVTR 을 비교해 보았으나, 차이가 없었으며, 산소 20 sccm이 수증기를 적게 투과시키는 SiO_x 의 박막의 한계 유량이라는 것을 알 수 있었다. b와 e를 비교

해 보면, e가 현저하게 WVTR 값이 낮은 것을 볼 수 있다. Figure 17는 b에 대한 SEM 이미지이며, organic 층인 산소를 포함하지 않는 HMDSO층이 구멍들이 생긴 것을 볼 수 있다. 산소를 포함하지 않는 HMDSO층을 보완 해주기 위해 산소를 5 sccm 흘려주어 SiO_x의 형태로 보다 단단한 층으로 개선되어 WVTR를 월등히 낮은 $1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 값을 얻었다.

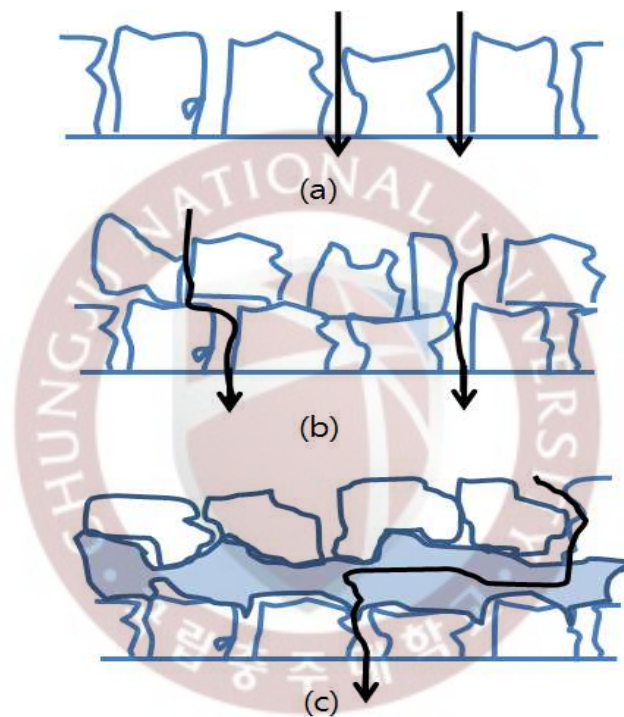


Figure 24. Schematic presentation of structural development of silica films with multiple passes (a) inorganic 1 layer; unhindered flow through defects, (b) inorganic 2 layer; Many defects blocked some tortuous pathways remain, (c) inorganic/organic/inorganic layer; organic buffer layer slow down the diffusion of water vapor [37,38].

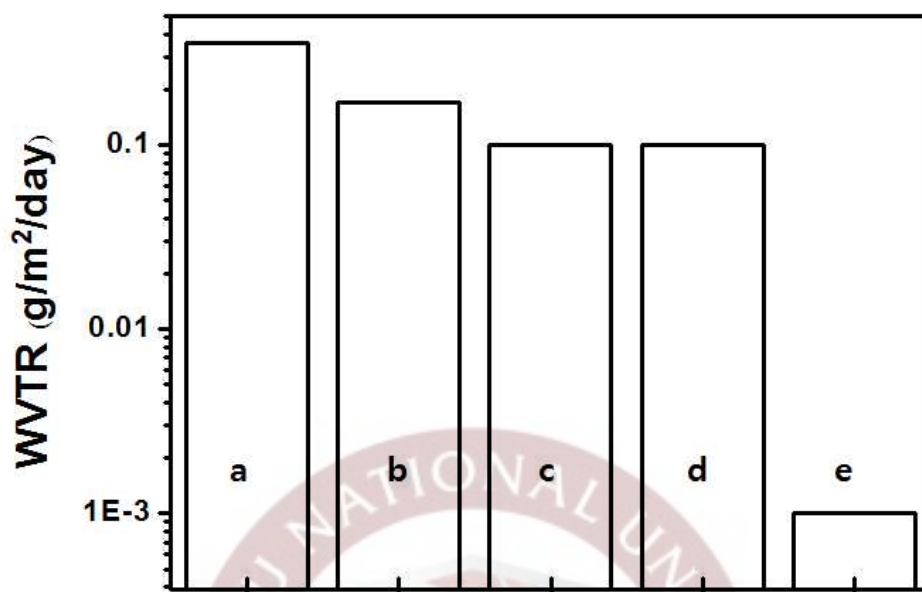
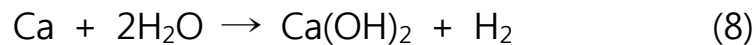


Figure 25. Water vapor transmission rate of multilayer systems formed over PEN. (a) SiO_x (5 min)/HMDSO without O₂ (5 min)/SiO_x (5 min), (b) SiO_x (5 min)/HMDSO without O₂ (5 min)/SiO_x (5 min)/HMDSO without O₂ (5 min)/SiO_x (5 min), (c) SiO_x (10 min)/SiO_x (O₂ 5 sccm) 5 min/SiO_x (10 min), (d) SiO_x (O₂ 30 sccm) 10 min/SiO_x (O₂ 5 sccm) 5 min/SiO_x (O₂ 30 sccm) 10 min, (e) SiO_x (5 min)/SiO_x (O₂ 5 sccm) 5 min/SiO_x (5 min)/SiO_x (O₂ 5 sccm) 5 min/SiO_x (5 min).

4.3.4 Calcium 테스트

Ca이 대기중의 수분 및 산소에 노출될 경우, 대기 중의 수분을 흡착하여 Ca cell은 점진적으로 투명해지는데 이 과정은 다음의 반응식으로 나타낼 수 있다.



따라서 대기 중의 수분이 적절한 보호막에 의해 완전히 차단이 된다면, 식 (8)의 반응은 일어나지 않을 것이다. 그러나 대기 중의 수분이 보호막을 투과하여 Ca cell에 흡착되면, Ca cell은 위의 반응에 의해 투명해진다. 보호막을 갖는 Ca cell의 광 투과도는 대기 중 노출 시간이 증가함에 따라 점진적으로 증가하며, 충분한 수분이 흡착되면, Ca cell은 완전히 투명해지므로 광 투과 스펙트럼은 더 이상 변하지 않게 된다. Figure 26 (a)에서는 1×10^{-3} (g/m²/day)을 갖는 SiO_x/HMDSO with O₂ 5 sccm/SiO_x 보호막이 대기중에 노출된 시간에 따른 Ca cell의 광투과 스펙트럼이며, Fig. 26 (b)은 상온에서 15일 보관한 후 60℃의 항온항습기에서 상대습도 90%의 조건으로 하여 15시간 경과 후의 스펙트럼이다. 항온항습 조건에서는 쉽게 Ca cell이 투명해지는 것을 보여주고 있다.

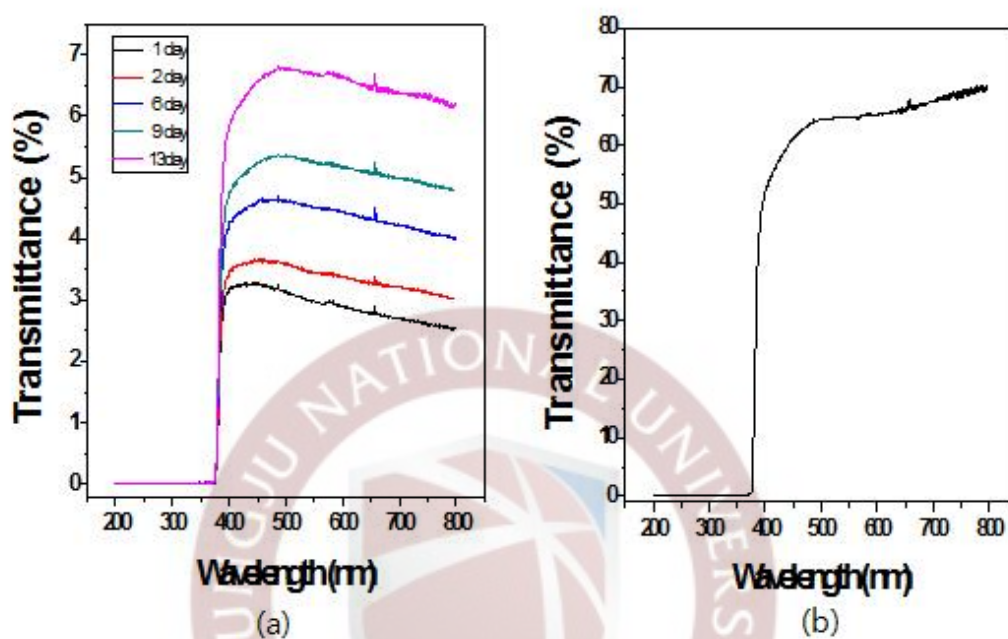


Figure 26. Optical transmittance of Ca cells with $\text{SiO}_x/\text{acrllyate}/\text{SiO}_x$ layer by (a) various exposure times at ambient atmosphere (b) thermo-hygrostat sample after 15 days at 60 °C, RH 90%.

5. 결론

본 연구에서는 플라스틱 기판위에 올려진 organic 중간 박막층이 WVTR에 미치는 영향에 대한 고찰을 하였다. Sol-gel 코팅을 단독으로 사용한 경우에는 코팅 표면이 균일이 발생하여 WVTR에 대한 효과가 거의 없었으며, 아크릴레이트층 만으로 코팅하였을 때에도 표면결함이 생겨서 차단막의 역할을 크게 하지 못하여, sol-gel 코팅층 ($6.81 \text{ g/m}^2/\text{day}$)과 아크릴레이트 ($6.49 \text{ g/m}^2/\text{day}$) 층은 WVTR 값이 큰 차이가 나지 않았다.

SiO_x 무기박막을 증착시간을 증가시켜 두께가 두꺼워졌을 때 WVTR에 미치는 확인하였다. SiO_x 의 무기증착만으로 WVTR 값을 낮추는 것이 한계가 있어 organic층을 중간막으로 사용하여 매우 낮은 $\sim 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 의 WVTR 값을 얻었다. 산소를 투입하지 않으면서 HMDSO 모노머를 기화시켜 중간박막층을 구성한 경우에 비하여 소량의 산소 5 sccm을 넣어 준 경우에는, $1 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 정도의 낮은 WVTR 값을 얻었다.

References

- [1] Flexible 디스플레이용 기판 Passivation 기술개발, 구미전자 기술연구소 (2007).
- [2] J.J. Lee, Y.W. Kim, W.-J. Cho, I.T. Kim, H.-J. Je, J.-G. P, J. of Korean Che, Soc. 36 (1999) 893.
- [3] S.W. Kim, J. of Korean oil Chemists. Soc. 24 (2007) 174.
- [4] 진인주, Nanomaterials 대영사 (2009) 224.
- [5] N.W. Cho, S.H. Kim, K. T.Kim, (2000) 359.
- [6] J.H. Lee, W.J. Kim, J. Lee, J. of Kor. Ceramic Soc. 34 (1997) 216.
- [7] H.R. Oh, J.-W. Hong, J.-A Yu, Analytical Sci & Tech 17 (2004) 225.
- [8] Z. Czech, R. Milker, Applied Polymer Science, 87 (2003) 182.
- [9] R. Malik, Radtech Report, Materials Engineering and Performance, July/August (2001) 25.
- [10] T. Jaworek, H.H. Bankowsky, R. Königer, W. Reich, W. Schrof, R. Schwalm, Macromolecular Symposia, 159 (2000) 197.
- [11] 홍진후, UV 경화 코팅, 조선대학교 출판부 (2002).

- [12] S.P. Pappas, Radiation Curing, Science and Technology, Plenum Press, New York and London, 1992.
- [13] H. Yasuda, Plasma Polymerization, Academic Press, Orlando, 1985.
- [14] A. Grill, Cold Plasma in Materials Fabrication (2003).
- [15] D.J. Kim, Master's thesis, Chungju National University, Korea, 2008.
- [16] J.L.C. Fonseca, S. Tasker, D.C. Apperley, J.P.S. Badyl, Maromolecules 29 (1996) 1705.
- [17] J.L.C. Fonseca, J.P.S. Badyl, Maromolecules 25 (1992) 4730.
- [18] H. Yasuda, T. Hsu, Appl. Polym. Sci. 15 (1977) 81.
- [19] E. Kay, L.L. Levenson, W.J. James, R.A. Auerbach, Vac. Sci. Technol. 16 (1979) 359.
- [20] M.F.A.M. Hest, B. Mitu, D.C. Schram, M.C.M. Sanden, Thin Solid Films 449 (2004) 52.
- [21] D. Theirich, C. Soll, F. Leu, J. Engemann, Vacuum 71 (2003) 349.
- [22] A. Sonnenfeld, A. Bieder, P.R. von Rohr, Plasma Process. Polym. 3 (2006) 606.
- [23] A. Milella, M. Creatore, M.A. Blauw, M.C.M. van de Sanden, Plasma Process. Polym. 4 (2007) 621.

- [24] F. Garbassi, E. Occhiello, *Macromol. Symp.* 139 (1999) 107.
- [25] Q.S. Yu, H.K. Yasuda, *Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 37 (1999) 1577.
- [26] M.T. Kim, *Thin Solid Films* 360 (2000) 60.
- [27] W. Klug, R. Gegenwart, R. Herrmann, R. Schneider, *SPIE Hard Mater. in Optics*, 1275 (1990) 135.
- [28] V.S. Nguyen, J. Underhill, S. Fridmann, P. Pan, *Electrochem. Soc. Solid-State Sci. Technol.* 132 (1985) 1925.
- [29] D. Shaniryan, K. Weidner, W.D. Gray, M.R. Baklanov, S.Vanhaelemeersch, K. Maex, *Microelectron. Eng.* 64 (2002) 361.
- [30] A.G. Erlat, R.J. Spontak, R.P. Clarke, T.C. Robinson, P.D. Haaland, Y.G. Tropsha, N.G. Harvey, E.A. Vogler, *Phys. Chem. B.* 103 (1999) 6047.
- [31] H.R. OH, J.W. Hong, J.A. Yu. *Analytical Science and Technology* 17 (2004) 255.
- [32] T.N. Chen, D.S. Wu, C.C. Wu, C.C. Chiang, H.B. Lin, Y.P. Chen, R.H. Horng, *Thin Solid Films* 514 (2006) 188.

- [33] Y.W. Park, S.J. Yoon J. of Kor. Ceramic. Soc. 28 (1991) 488.
- [34] M. Walker, K-M. Baumgärtner, J. Feichtinger, M. Kaiser, A. Schulz, E. Räuchle, Vacuum 57 (2000) 387.
- [35] M.H. Choudhury, Master's Thesis, Chungju National University, Chungju, Korea, 2009.
- [36] S.R. Kim, M.H. Choudhury, W.H. Kim, G.H. Kim, Thin Solid Films 518 (2010) 1929.
- [37] W.-S. Jang, I. Rawson, J.C. Grunlan, Thin Solid films 516 (2008) 4819.
- [38] M. Creatore, V.I.T.A. Lohmann, C.G. Klaasse Bos, A.C.M. Hamelinck, M.M. Koetse, H. F. M. Schoo, M.C. M. Sanden, ICPIG, Eindhoven, July (2005) 18.

감사의 글

학부생 시절, 고분자 재료 연구실에 들어와 연구실 생활만 4년 이라는 시간이 흐르고 이 겨울에 졸업을 하려니 그 동안 연구실에서 지냈던 시간들과 추억들이 너무나 감사한 것 같습니다. 석사를 졸업하는 기간 동안 함께 울고 웃고 공부했던 많은 분들께 감사의 마음을 전합니다.

교수님! 연구실 생활 내내 교수님께서 보여주신 관심과 배려에 감사드립니다. 때로는 당근으로, 때로는 채찍으로 지도해 주시고, 늘 제가 새롭게 다짐하고 도전할 수 있는 자극과 가르침을 주셨던 부분들, 잊지 않고 앞으로의 사회생활에 큰 밑거름으로 사용하도록 하겠습니다. 교수님! 고맙습니다.

학부생 때 많은 도전의식을 가질 수 있게 지도하신 임정혁 교수님, 학위 논문 심사위원장을 맡아주시고 좋은 조언 주신 김홍경 교수님, 언제나 경상도의 사투리로 다정다감하게 받아 주시는 이지훈 교수님, 밝은 미소로 하이브리드에 대한 이해를 도와주신 김경민 교수님, 새로운 지식을 가르쳐 주시며, 다양한 경험을 할 수 있는 기회를 주신 인인식 교수님, 특허관련 지식을 가르쳐 주신 손종태 교수님. 가르침에 깊은 감사의 마음을 드립니다.

PML에 멤버들 착하고, 아기같이 순수하고 여린 우리의 lab.짱인 승원이형, 언제나 도움을 주는 라나, 그리고 언제나 웃고, 싸우고 정이 많이든 동범이형, 언제나 웃음이 매력적인 고등학교 후배인 기문, 언제나 해맑게 웃고 즐겁게 생활하였던 은선이 넥타이 고맙다. 이름도 이쁘고 성격도 좋은 우리에게 박꽃피네 누나, 뒤 늦게 대학원에 합류한 착하고, 말 잘 듣는 주호, 덩벙거리긴 하지만, 열정적인 준용이, 교수님의 사랑을 흠뻑 받으며 자라나는 영희, 이미 졸업하였지만, 연구실에 있을 때, 언제나 웃음을 준 동주형, 멋모르고 연구실에 들어오게 이끈 대훈이형 결혼 축하합니다. 그리고 독

단주의자 이지만, 착한 민형이형 아들 득남 축하드립니다. 대학원 생활을 같이한 모이눌 보고싶다. 그리고 AFM에 도움을 많이 받았던 성훈이, 태형이형, 임이슬이 고맙습니다. 물성실에 열심히 공부하고있는 동석이, 세미나실에 카리스마 종환이형, 개구쟁이 승화, 착한 혁진, 엉뚱한 귀여운 카리스마 현욱, 합성실에 정이 많이든 동원이, 고향 후배인 재호, 어리버리하지만 착한 세영이, 착하고 순수한 현경, 배급인사 잘하는 남진이, 동기인 용훈, 장순, 일환이, 일본에서 박사학위 받기 위해 열심히 하고 있는 용철이형, 그리고 네윤이형, 명제형, 명종이형, 저를 무지 좋아하는 태희형, 학과에 없어서 안되는 제욱이 누나 모두들 감사합니다.

마지막으로 세상에서 가장 사랑하는 우리 가족들, 힘들 때나 지칠 때나 늘 내 편이 되주고 응원과 사랑을 아끼지 않으셨던 우리 마눌 장영애, 그리고 이렇게 저를 낳아 길러주셔서 석사생활을 할 수 있게 해주신 어머니, 아버지, 잘할 거라 믿고 있는 동생 종호, 언제나 저만 생각하고 계시는 할머니, 언제나 기쁘게 저를 반겨주시는 큰 할아버지, 저에게 학교생활에 도움을 주며, 고마운 작은 어머니, 작은 아버지, 열심히 생활하고 있는 피산에 있는 고모와 군 생활에 있어 힘이 많이 되준 인천에 있는 고모와 고모부 그리고, 항상 저를 귀여워 해주고 사랑해주신 외갓집에 할머니, 할아버지, 외삼촌, 이모들 마지막으로 저를 믿고 이쁜 딸을 주신 장모님, 장인어른, 때때거리지만 귀여운 처제, 착한 동서 모두 너무나 고맙고 사랑합니다.

다시 한번 도움을 주신 모든 분들께 감사의 말씀을 전하며 석사 생활에서의 다양한 경험과 지식을 발판으로 더욱 더 노력하여 나아가 사회 공헌에 이바지를 할 수 있는 사람이 되도록 노력하겠습니다. 고맙습니다.

ABSTRACT

The role of organic layer on the water vapor transmission rate of polymer film

Inorganic and organic coatings, such as sol-gel, acrylate, SiO_x, and SiO_x coatings from hexamethyldisiloxane (HMDSO) monomer were deposited over polyethylene naphthalate (PEN) substrate and their effect on the water vapor transmission rate (WVTR) were studied. Inorganic SiO_x layer was formed over PEN by plasma polymerization of HMDSO in a reactive ion etching mode with RF power of 300 W, and O₂ flow rate of 20 sccm. FT-IR spectra showed Si-O-Si stretching and bending peaks at 1060 ~ 1170 cm⁻¹ and 800 ~ 820 cm⁻¹, respectively. Acrylate coating was applied over SiO_x coated PEN substrate by UV-light irradiation at 365 nm for 40 min. FT-IR spectra showed significant decrease in the peak intensities of C=C at 1635 cm⁻¹ and 810 cm⁻¹, it indicates the crosslinking of acrylate monomers. The WVTRs of bare PEN substrate and PEN/SiO_x/HMDSO with O₂/SiO_x were 6.95 g/m²/day and 1 x 10⁻³ g/m²/day, respectively.