

개시제를 이용한 화학 기상 증착 고분자 박막과 그 응용

임성갑

1. 서론

고분자 물질의 화학 기상 증착 공정(chemical vapor deposition, CVD)은 기존에 잘 알려진 액상 유기 합성 반응을 기상 반응 공정에 적용한 것이다. 이 공정은 기화된 단량체가 기상 반응기 내에서 활성화되어 고분자 중합반응이 이루어져, 기판 위로 고분자 박막이 형성되는 공정으로서, 고분자 중합반응과 박막 증착이 하나의 공정에서 동시에 이루어진다. 따라서 다양한 종류의 고분자 박막이 기판 표면의 마이크로, 혹은 나노 크기의 여러 형태를 그대로 유지한 채, 균일한 박막을 형성할 수 있다는 큰 장점을 가지고 있다. 실제로 CVD 공정은 반도체 소자 제작 공정에서 가장 중요하고 널리 사용되는 공정 중의 하나로서, 대체로 무기물의 증착에 널리 사용되어 왔고, 공정 자체에 대한 개발도 잘 이루어져 있다. CVD 공정은 초고순도의 박막 형성, 그리고 계면 특성의 제어 용이성 등의 중요한 장점을 가지고 있다. 무엇보다도, 기존의 CVD 공정에 대한 개발 경험을 통해, 박막의 물성 제어를 위해 필요한 많은 지식들이 대단히 잘 알려져 있다. 따라서, 잘 개발된 CVD 공정을 다양한 기능을 지닌 고분자 물질로 확장한다면, 기존의 액상 공정을 통해서서는 해결하기 어려웠던 여러 난제들을 고분자 박막의 CVD 공정을 통해 해결할 수 있다. 따라서 본 칼럼에서는 최근에 개발된 새로운 고분자의 기상 증착 공정 중의 하나인 개시제를 이용한 화학 기상 증착 공정(initiated chemical vapor deposition, iCVD)을 소개하고, 이 공정을 이용하여 증착된 고분자 박막의 특성을 알아보고, 이 고분자 박막을 이용한 여러 가지의 소자 적용 가능성에 대해 살펴본다.

2. 본론

2.1 개시제를 이용한 화학 증착 공정(Initiated Chemical Vapor Deposition, iCVD)

고분자 물질은 분자량이 큰 비휘발성 물질이기 때문에, 일반적으로는 기상 증착 공정을 적용할 수 없다. 대신에, 휘발성을 가진 단량체를 기화하여 고분자의 중합 반응과 성막 공정을 동시에 진행하는 기상 중합 반응을 통해 고분자 박막을 얻을 수 있다. iCVD 공정은 이미 액상 공정으로는 대단히 잘 알려져 있는, 자유 라디칼(free radical)을 이용한 연쇄

중합 반응을 이용한다. iCVD 공정에서는 개시제와 단량체를 기화하여 기상에서 고분자 반응이 이루어지게 함으로써, 고분자 박막을 기판의 표면에 증착하는 공정이다(그림 1). 개시제와 단량체는 단순히 혼합을 했을 때에는 중합 반응이 일어나지 않으나, 기상 반응기 내에 위치한 고온의 필라멘트에 의해 개시제가 분해되어 라디칼이 생성되면, 이에 의해 단량체가 활성화되어 연쇄 중합 반응이 이루어진다. 개시제는 *tert*-butyl peroxide(TBPO)와 같은 과산화물(peroxide)이 주로 사용되는데, 이 물질은 110 °C 정도의 끓는점을 갖는 휘발성 물질로서, 약 150 °C 전후에서 열분해를 하게 된다. 따라서 iCVD에서 사용되는 고온 필라멘트의 온도는 200~250 °C 전후로 유지하면 손쉽게 기상 반응을 유도할 수 있다. 이 필라멘트의 온도는 TBPO를 열분해하기에는 충분히 높은 온도이지만, 그와 동시에, iCVD에 사용되는 단량체를 포함한 대부분의 유기물들은 이와 같은 온도에서는 열분해 되지 않는다. 개시제의 분해를 통해 형성된 자유 라디칼은 단량체에 있는 비닐($\text{CH}_2=\text{CH}-$) 그룹에 라디칼을 전달하여, 연쇄반응을 일으켜 고분자를 형성하게 되고, 이렇게 형성된 고분자 물질은 15~40 °C 사이의 저온으로 유지된 기판 위에 증착되게 된다. 고분자 중합 반응에 사용된 구동력은 오직 필라멘트의 고온뿐이며, 이 필라멘트의 온도에서는 다양한 종류의 단량체 물질들이 화학적 손상이 없기 때문에, 고분자 박막 역시 단량체가 가지고 있는 다양한 기능성 그룹을 그대로 유지한 채, 고분자 박막으로 전환될 수 있다.

2.2 iCVD 공정의 장점

iCVD 공정은 기상 증착 공정이기 때문에, 유기 용매를 사용하지 않아,



임성갑

1997 서울대학교 화학공학과(학사)
 1999 서울대학교 화학공학과(석사)
 2009 Massachusetts Institute of Technology, 화학공학과(박사)
 1999~2002 LG 화학기술연구원
 2002~2004 LG Display 연구소
 2009~2010 Massachusetts Institute of Technology, Harvard Medical School 박사후 과정
 2010~현재 KAIST 생명화학공학과 조교수

Initiated Chemical Vapor Deposited Polymer Films and Their Applications

한국과학기술원 생명화학공학과(Sung Gap Im, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 291 Daehak-Ro, Guseong-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-701, Korea)
 e-mail: sgim@kaist.ac.kr

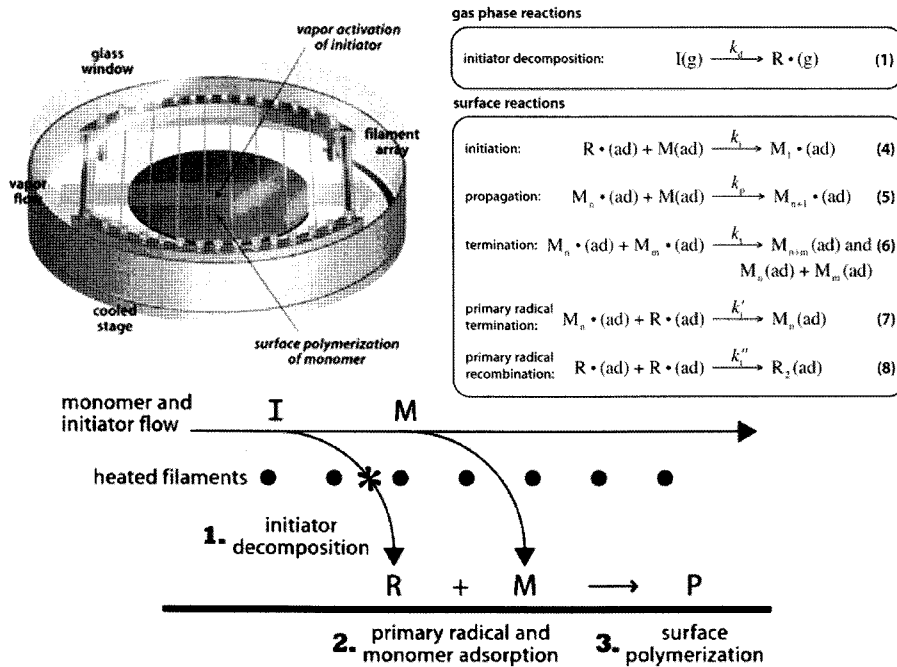


그림 1. 개략적인 iCVD 공정 시스템(상·좌)과 iCVD 공정에 사용되는 고분자 중합 기구(상·우). 그리고 iCVD 공정을 통한 고분자 박막의 증착 과정 개략도(하).

이로 비롯되는 여러 문제점들로부터 자유롭다. 많은 경우에, 박막의 순도는 원하는 박막의 물성을 달성하는 데에 있어 매우 중요한 역할을 한다. 실제로, 스핀 코팅과 같은 액상 공정에서는 박막의 균일도를 향상하기 위해 첨가제를 사용하는 경우가 많다. 또한, 고분자 물질의 공정을 위해 사용되는 유기 용매로 인한 불순물 역시 잘 알려져 있다. 또한 고분자 물질의 공정이 끝나면, 공정에 필요한 용매를 모두 제거해야 하는데, 이 과정에서 잔류 용매가 남는다거나, 혹은 고분자 물질의 가교 반응을 통해 생길 수 있는 휘발성 부산물 등이 고분자 박막으로부터 완전히 제거되지 않는 경우 역시 매우 많다. 이와 같은 박막 내의 불순물들은 박막의 물성에 매우 큰 영향을 미치게 된다. 예를 들면, 생체 적합성 고분자 물질이 불순물로 인한 독성으로 인해 사용이 불가능해 진다거나, 고분자 절연체 물질이 불순물의 영향으로 누설전류가 증가하는 등의 문제를 야기한다.

액상공정의 단점들을 보완하기 위해서는 용매를 사용하지 않는 공정을 이용한다면, 고분자 박막의 순도를 크게 개선할 수 있다. 기상 증착 공정은 첨가제나 유기 용매가 사용되지 않는 방식이기 때문에, 불순물로 인한 문제점을 해결하는 데에 대단히 유용한 방법이라고 할 수 있다. iCVD 고분자 박막은 공정의 특성상 높은 순도를 가진 고분자 박막을 만들 수 있다. 유기 용매가 사용되지 않기 때문에 이로 인한 불순물의 첨가를 염려할 필요가 없고, 개시제와 단량체를 기화하는 공정 자체가 하나의 증류 과정과 같은 역할을 하기 때문에, 보다 높은 순도의 반응물을 고분자 박막 형성에 이용하게 된다. 이와 더불어, 공정에 사용되는 개시제와 단량체 자체도 상업적으로 손쉽게 구매가 가능한 물질이기 때문에, 신물질의 합성, 정제하여 사용하는 경우보다 더 안정적이고 순도가 높은 물질을 사용하는 것이 가능하다.

또한, 증착 공정은 공정의 특성상 기판 위로부터 박막이 자라나는 공정이므로, 기판을 적절히 표면처리를 하면, 고분자 박막과 기판 사이의 접착력을 향상할 수 있다. 예를 들면, Si wafer 기판은 silane 화합물을 통해 기판의 표면을 손쉽게 개질할 수 있다. iCVD 공정은 자유 라디칼의 연쇄 중합반응을 이용하여 고분자를 합성하므로, silane 화합물을 통해

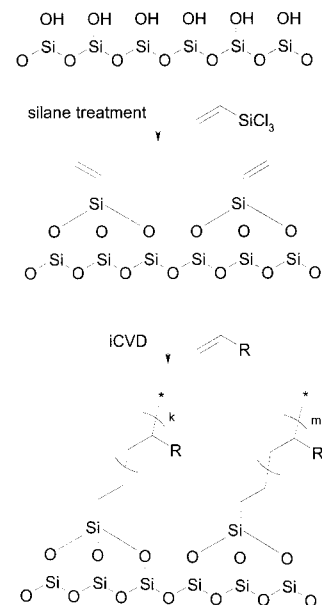


그림 2. 기판의 표면 처리를 통한 고분자 박막의 표면 접착력 증가. 유리 기판은 일반적으로 SiO_2 로 이루어져 있다. Si wafer의 경우에도 표면에 매우 얇은 산화막이 존재한다. 산소 플라즈마 처리, 혹은 자외선 오존 처리를 통해 표면에 수산화기를 도입할 수 있다. (상) 이 수산화기는 다양한 실란과 쉽게 결합을 이룬다. (중) 실란의 표면처리로 도입된 비닐 그룹은 이후 iCVD 공정에서 첫 번째 단량체의 역할을 하여 기판의 표면과 iCVD 고분자 박막간의 화학적 결합을 이루는 역할을 한다(하).

Si 기판 위에 vinyl($-\text{CH}=\text{CH}_2$) 그룹을 형성해 주면, 기상 공정에서는 이 vinyl 그룹이 하나의 단량체로 역할을 하게 되므로, 화학적 그래프팅(grafting) 결합이 Si 기판에서 이루어질 수 있다(그림 2). 따라서, 증착된 고분자 박막의 접착력을 이와 같은 화학적 결합을 통해 크게 증가시키는 것이 가능하다.

iCVD 공정은 완전한 건조 공정이므로, 다양한 종류의 기판에 적용이 가능하다. 특히 외부의 기계적, 화학적 충격에 약한 기판들 역시 손쉽게

적용할 수 있다(그림 3). 종이나 옷감 등과 같은 기판들은 용매를 사용한 액상 공정에 의해 손상을 받을 가능성이 매우 높다. 또한 콘택트 렌즈와 같이 용매에 의해 변형이 쉽게 이루어지는 기판에도 적용이 가능하며, 다양한 하이드로젤 물질의 표면 개질에도 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

또한, iCVD 공정에 사용된 기판의 온도가 15~40 °C로 상온에서 공정이 가능하다. 그리고 기상 반응기의 반응 압력은 주로 50~2,000 mTorr로 복잡한 고진공 펌프 없이, 단순한 로터리 펌프만으로도 공정을 작동할 수 있어 저전력 구동이 가능하다. iCVD 공정을 작동하는 데에는 필라멘트에 가해주는 열만이 필요하기 때문에, 낮은 전력으로 공정을 할 수 있다. 이러한 저전력 구동은 iCVD 공정의 대형화에 대단히 중요한 장점으로 작용한다. 더불어, iCVD 공정은 용매로 인해 발생하는 안전상의 문제, 환경 문제, 그리고 폐용매 처리와 같은 문제점들에 대해 자유롭기 때문에, 경제적으로도 유용하고, 또한 환경적으로도 우수한 '녹색 공정'이라고도 말할 수 있다.

2.3 iCVD 공정을 이용한 고분자 박막의 개발

보다 안정적이고 신뢰성 높은 고분자 박막을 개발하기 위해서는 고분자 박막의 불순물의 양, 분자량, 증착 속도, 박막의 두께, 박막의 평탄도

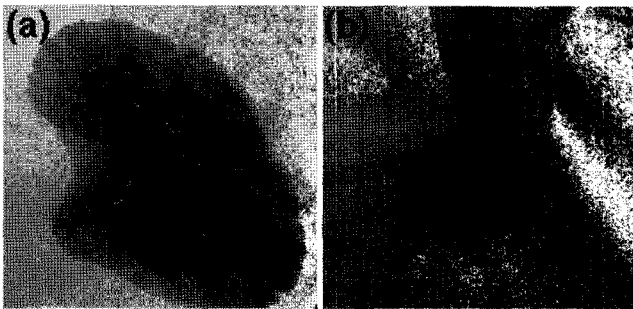


그림 3. 고분자 박막으로 처리되지 않은 종이는 쉽게 ink에 의해 젖는다 (a). 반면, 불소계고분자 박막이 iCVD 공정으로 코팅되면, 종이 ink에 젖지 않음을 쉽게 알 수 있다(b). 종이 기판이 손상되지 않은 채 iCVD 공정에 의해 표면 처리가 가능하다.

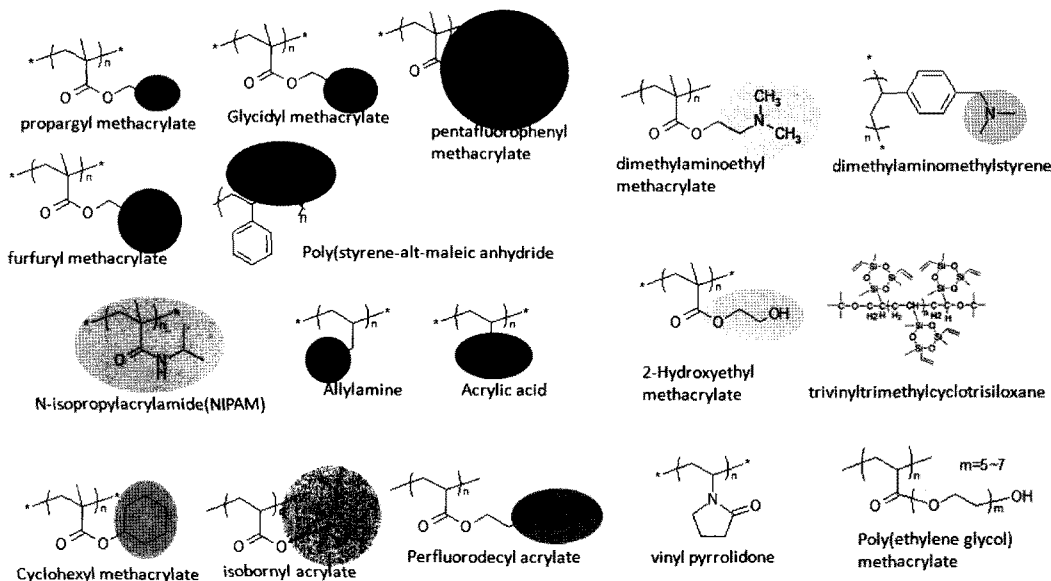


그림 4. iCVD 공정을 통해 얻을 수 있는 다양한 종류의 고분자 박막들.

및 결합 등의 변수를 제어할 수 있어야 하는데, 이러한 고분자 박막의 물성들은 iCVD 공정의 필라멘트 온도, 기판 온도, 공정 압력, 개시제 및 단량체의 유량, 개시제의 종류 등 다양한 공정변수를 제어함으로써 조절할 수 있다. 이를 이용하면, 고분자 박막의 표면 및 벌크의 물성을 체계적으로 제어할 수 있다. 이와 더불어 새로운 고분자 박막을 개발하기 위해서는 새로운 단량체의 도입 역시 생각해 볼 수 있다. 도입할 수 있는 단량체는 그 화학적 물성뿐만 아니라, 기상 반응에 적합한 물리적 특성이 보다 중요하다. iCVD 공정에 적합한 단량체는 iCVD 반응기 내에서 적절한 증기압을 유지하여, 안정적인 기체 상태를 유지하여야 한다. 또한 공정에 사용된 필라멘트의 온도에서 단량체가 분해되지 않고, 단량체가 가지고 있는 기능성 그룹을 잘 보존할 수 있어야 한다. 그리고 단량체가 고분자로 중합될 때, 높은 반응 속도 상수를 가지는 물질이 공정에 더 유리할 것이다. 특히, 단량체의 기능성 그룹의 크기가 매우 클 경우, 중합 반응이 진행되는 데에 입체적인 접근을 차단하기 때문에(steric hindrance), 새로운 단량체를 도입할 때에는 이러한 부분 역시 고려하여야 한다. 현재까지 60여 종 이상의 다양한 종류의 단량체 물질들이 iCVD 공정을 이용하여 고분자 박막으로 전환될 수 있음이 보고되었다. 그림 4에 iCVD 공정을 통해 증착이 가능한 다양한 고분자 박막들의 일부를 나타내었다.

2.4 불용성 고분자, 공중합체 및 가교된 고분자 GD 물질의 개발

고분자 박막을 기상 공정으로 증착하게 되면, 기존의 액상 공정에서는 공정이 대단히 어려웠던 불소계 고분자, 가교된 고분자 물질들과 같은 다양한 불용성 물질들의 공정이 용이해진다. 또한, 두 가지 이상의 단량체를 사용하여 얻게 되는 공중합체(copolymer) 박막 역시 iCVD 공정을 통해 손쉽게 얻을 수 있다. 특히, 액상 공정에서는 유기 용매가 모든 단량체에 대해 용해도가 우수해야 하는 제한점이 있지만, 기상반응에서는 이러한 혼합(mixing)에 대한 문제가 없기 때문에, 서로 잘 섞이지 않는 단량체간의 공중합체 역시 쉽게 얻을 수 있다. 예를 들면, 친수성이 우수한 hydroxyethyl methacrylate (HEMA)와 소수성의 특성을 갖는 perfluoromethacrylate (PFMA)의 공중합체의 경우, 액상 중합 방식으로는 두 단량체간의 혼합 문제로 인해 균일한 공중합체를 얻기가 대

단히 어려운 조합으로 알려져 왔는데, iCVD 공정에서는 이러한 혼합의 문제점이 없이 손쉽게 균일한 조성의 공중합체를 얻을 수 있었다. 따라서 iCVD 공정을 이용하면, 다양한 공중합체의 조합이 가능하기 때문에, 현재까지는 적용이 불가능했던 새로운 형태의 고분자 물질의 개발 역시 가능하다. 더불어, 공중합 공정을 작동할 때, 두 개 이상의 비닐기를 포함하는 가교제를 이용하면, 가교된 고분자 박막도 쉽게 얻을 수 있다. 다양한 형태의 친수성 및 소수성의 가교제가 도입이 가능하며, iCVD 공정을 통해 손쉽게 가교된(crosslinked) 고분자 박막을 얻을 수 있다. 기존의 축합 반응(condensation reaction)을 통해 얻어진 가교된 고분자 막에 비해, iCVD 공정을 통해 얻을 수 있는 가교된 고분자 박막은 부산물에 대한 염려가 없고, 고온의 어닐링 공정이 불필요하며, 또한 액상 공정에서 얻게 되는 가교된 고분자 막 내에는 많은 경우에 -OH기와 같은 미반응기가 존재하게 되는데, 기상 공정으로 얻은 가교된 고분자 박막에서는 이에 대한 염려가 없다는 큰 장점을 갖는다.

2.5 iCVD 공정을 이용한 적층형 고분자 박막의 개발 및 계면 특성의 제어

iCVD 공정은 고분자 박막의 적층을 용매에 대한 제한 없이 쉽게 이룰 수 있다. 따라서 위의 공중합체 물질 뿐만 아니라, 새로운 적층형 고분자 물질의 개발 역시 가능하다. 특히, 액상 공정으로 고분자 박막을 적층하는 공정에 비해 iCVD 공정으로 적층하는 공정이 훨씬 더 용이하다는 장점이 있다. 액상 공정으로 적층형 고분자 박막을 제작할 때에는 스펀 코팅과 같은 고분자 성막 공정 이후에 유기 용매를 건조하는 공정, 그리고 어닐링/가교 공정을 거친 뒤에야 그 다음의 고분자 막을 성막할 수 있기 때문에, 적층 공정이 매우 복잡하다. 반면에, iCVD 공정을 통해 박막을 적층을 할 때에는 연속적인 증착 공정에서 단순히 단량체만을 교체해 줌으로써 적층형 박막을 얻을 수 있다. 특히, 세 가지 이상의 박막의 증착, 또는 두 종류의 고분자 박막의 교대형 적층막 역시 쉽게 얻을 수 있다. 특히, 이렇게 적층이 용이하게 이루어질 수 있다면, 고분자 박막의 벌크 특성과 표면 특성을 독립적으로 조절을 할 수 있게 되기 때문에, 향후 박막의 성능 최적화에 매우 강력한 수단이 된다. 특히, 많은 경우에 고분자 박막의 성능이 표면 특성에 의해 지대한 영향을 받기 때문에, 다양한 조합의 적층형 물질을 개발하여 벌크 특성과 계면의 특성을 정밀하게 제어함으로써, 박막의 특성을 입체적으로 제어할 수 있는 매우 강력한 수단이 될 것이다.

2.6 iCVD 고분자 박막의 소자로의 응용

위에 언급한 바와 같이 iCVD 공정을 이용하면 여러 종류의 기능성 고분자 박막을 기판에 대한 손상 없이, 표면의 다양한 나노/마이크로 크기의 형태를 그대로 유지하면서 박막을 증착할 수 있다. 따라서 기존의 액상 공정으로는 달성하기 어려웠던 여러 특성을 나타내며, 이를 통해 다양한 소자로의 응용이 가능할 것으로 기대된다. **그림 5**에 iCVD 박막의 다양한 장점을 나타내었다.

2.6.1 표면 처리

iCVD를 통해 증착된 고분자 박막은 다양한 기능성 그룹을 유지할 수 있기 때문에, 기판의 표면에 유기적으로 다양한 특성을 부여하는 것이 가능하다. iCVD 고분자 박막 자체로 친수성, 초발수성, 생체적합성 등의 특성을 발휘할 수 있다. 뿐만 아니라, 고분자 박막 자체로 실현이 어려운 복잡한 표면의 특성을 얻기 위해서는 기판의 표면에 화학적 반응을 통해 여러 종류의 기능성 그룹을 접합할 수 있어야 하는데, iCVD 고분자 박막들 중 표면 반응에 적합한 기능성 그룹을 가진 고분자들도 다수 포함하고 있다. 이를 이용하면, 효소와 같은 생활성 단백질, 형광 색소,

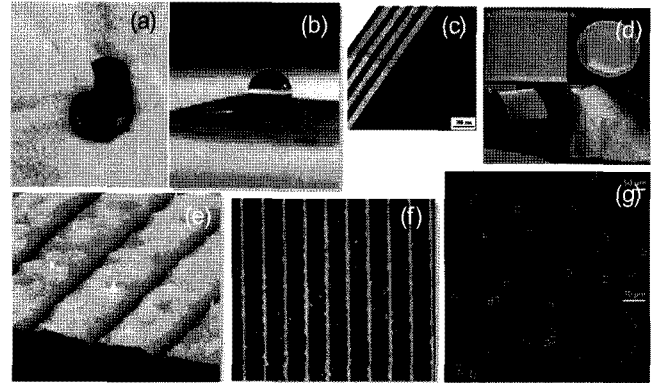


그림 5. iCVD 공정으로 얻어진 고분자 박막의 다양한 장점. (a) 종이 위에도 손상 없이 증착이 가능, (b) 초발수성 표면, (c) 고분자 박막의 적층 역시 용이하고, (d) 다양한 종류의 기판에 적용할 수 있다. (e) 표면 패터닝 역시 쉽게 얻을 수 있고, (f) 고분자 박막의 표면에 다양한 기능성 물질을 결합할 수 있으며, (g) 분말에도 적용이 가능하다.

무기 나노 입자, DNA 등과 같은 다양한 물질들을 고분자 박막에 화학적으로 결합할 수 있다. 위에서 언급한 공중합체를 이용하면, 두 종류 이상의 물질들을 기판의 표면에 유도할 수 있고, 또는, iCVD 고분자 박막에 패턴 기술을 적용하면 마이크로, 혹은 나노 크기의 위치적 선택성을 갖는 표면 반응도 가능하다 (**그림 5(e),(f)**). 이와 더불어, 고분자 박막의 가교가 iCVD 공정 내에서 대단히 쉽게 이루어질 수 있는데, 이는 위에 언급한 다양한 종류의 물질들과의 표면 화학반응을 유도할 때에 사용되는 용매, 혹은 기계적 손상에 견딜 수 있게 하는 큰 장점을 가진다.

iCVD 공정은 매우 낮은 표면 에너지로 인해 공정이 대단히 어려운 불소계 고분자 박막을 손쉽게 얻을 수 있다. Poly(tetrafluoroethylene) (PTFE)이나 poly(perfluoromethacrylate) (PFMA) 등과 같은 물질의 iCVD 공정을 이용해 증착이 가능함이 이미 보고된 바가 있고, 기판과의 접착 강도 역시 위의 **그림 2**와 같은 방법을 통해 매우 크게 유지할 수 있음이 알려져 있다. 이러한 낮은 표면 에너지의 박막은 내오염성 옷감(**그림 3**, **그림 5(a)**), 발수성 표면(**그림 5(b)**), 그리고 다양한 MEMS 소자에서의 응용이 가능하다.

또한, 이와 반대로 하이드로겔과 같이 친수성이 매우 우수한 박막은 주로 단백질의 흡착을 억제할 수 있고, 생체 적합성의 특성을 지녀, 생 의료 분야에 넓은 응용이 가능하다. Poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA)는 콘택트 렌즈 등과 같은 생체 적합성을 필요로 하는 다양한 의료 기기의 물질로 널리 사용되고 있는 하이드로겔 물질로서, iCVD 공정을 통해서도 손쉽게 증착이 가능하다. PHEMA 표면 위에서 인간 상피 세포가 별다른 독성을 보이지 않고 성공적으로 배양이 가능함을 관찰할 수 있었다. 또한, 소의 혈청 알부민(bovine serum albumin, BSA) 등과 같이 세포 배양액 내에 존재하는 단백질의 흡착이 PHEMA의 표면에서 억제되는 현상 역시 관찰할 수 있었다. 바이오 센서와 같은 소자들이 단백질 부착물로 인해 그 활성을 잃는 경우가 많이 있는데, PHEMA와 같은 물질을 봉지막으로 사용한다면, iCVD 공정의 특성상 바이오 센서의 손상을 최소화하면서, 무독성의 생체 적합한 표면을 형성할 수 있고, 단백질 부착을 억제하기 때문에, 바이오 센서의 활성을 더욱 길게 유지할 수 있는 장점을 지닐 수 있다.

또한, iCVD 공정은 평평한 기판 뿐만 아니라, 마이크로 크기의 입자의 표면에도 적용이 가능하다. 특히, iCVD 공정은 용매를 사용하지 않기 때문에, 마이크로 입자간의 뭉침으로 인한 불균일한 박막 형성을 최소화

화할 수 있다(그림 5(g)). 이러한 마이크로/나노 입자의 표면 개질 공정을 다양한 종류의 약품에 적용함으로써, 약물 전달 방식의 제어를 용이하게 할 수 있다. 특히, 약물은 불순물에 대단히 민감하고, 그 구조가 매우 조심스럽게 다뤄져야 하기 때문에, 액상 공정으로 봉지할 경우, 사용된 용매에 의해 손상을 입는다거나, 혹은 용매에 녹을 수도 있어, 약물을 봉지하는 것이 결코 쉽지 않다. iCVD 공정을 이용하면, 건조한 공정 조건 덕분에 약물간의 엉김 현상을 최소화할 수 있고, 용매로 인한 손상을 최소화할 수 있으며, 다양한 기능성 그룹의 도입 역시 용이해, 약물 전달 분야에 그 응용성이 대단히 크다고 할 수 있다.

2.6.2 광전자 소자 및 센서

기존의 대부분의 반도체 소자 제작 공정은 주로 기상 공정으로 이루어져 있다. 실제로 최근의 신개념의 유-무기 복합 소자의 집적을 이용한 새로운 소자의 개발이 많이 보고되고 있는데, 유기물은 액상 공정을 기반으로 하고 있고, 무기물은 진공 공정이 주를 이루기 때문에, 소자 기판이 반복적으로 진공과 상압을 오가야 하는 공정상의 불편이 있다. 진공을 기반으로 하는 기상 증착 공정에서는 이러한 문제없이 진공 내에서 로드락(loadlock) 장치를 이용하여 자유롭게 기판을 이동할 수 있다. 또한, 휘발성인 유기 용매를 사용하지 않기 때문에 진공 장치간의 상호 오염 문제에 대해서도 자유롭기 때문에, 기상 증착 공정을 이용하면, 유-무기 복합 소자의 제작이 훨씬 용이해질 수 있다는 장점이 있다. 일반적으로 무기물은 물성의 변화가 거의 없는 반면, 유기물은 pH나 온도 기계적인 힘 등의 외부환경의 변화에 대한 감응성이 우수한 물질이 많다. 따라서 유기물과 무기물의 적절한 조합을 통해 다양한 생물학적, 화학적 변동이 유기물에 의해 감응되면, 무기물을 기반으로 하는 전자 회로로 보다 용이하게 전달할 수 있는 역할을 함으로써, 새로운 소자의 개발 및 기존 소자의 성능 향상에 큰 역할을 할 수 있을 것이다. 특히, 광전자 소자로의 응용은 박막의 순도가 소자의 성능에 대단히 큰 영향을 주게 되는데, iCVD 공정은 전술한 바와 같이 액상 공정으로 이루어진 박막에 비해 대단히 우수한 순도를 지니고 있다. 따라서 다양한 광전자 소자로의 응용이 가능하다.

하나의 예로서, iCVD 고분자 박막의 교차 증착을 통해 Bragg 반사판의 제작이 보고되었다(그림 15(c),(d)). PHEMA와 무기물인 TiO_2 의 박막을 CVD 공정을 통해 교차 증착함으로써, 두 박막간의 굴절률의 차이를 통해, Bragg 반사판의 제작이 가능함이 시연되었다. Bragg 반사판의 제작은 두 물질 사이의 굴절률의 차이와 박막의 두께를 매우 정밀하게 제어할 수 있어야만 가능하다. 따라서, 위의 Bragg 반사판의 제작은 iCVD를 통해 고분자 박막의 두께를 나노미터 수준으로 정밀하게 조절할 수 있음을 증명한다고 할 수 있다. 특히, iCVD 박막 중에는 다양한 반응성 고분자 박막이 많이 있어, 이를 응용하면 새로운 형태의 화학 센서의 제작 역시 가능하다. 그 예로서, PHEMA는 친수성 고분자로서 물에 노출되면 크게 부풀어 오르는 특성이 있다. 따라서, 위의 Bragg 반사판이 수분에 노출되면, PHEMA의 두께에 변화가 생겨, Bragg 반사판이 투과할 수 있는 빛의 파장에 변화가 온다(그림 6). 이러한 변화는 Bragg 반사판의 색깔의 변화로 손쉽게 육안으로 관찰할 수 있다. 이 변화는 가역적이고, Bragg 반사판의 총 두께는 9개의 교차막이 불과 300 nm 내에 집적되어 있어, 수분에 따른 반사판의 반응 속도 역시 약 수 초 수준으로 대단히 빠르다.

2.6.3 패터닝

고밀도의 고분자 박막의 패터닝은 조직공학, 바이오 소자, 광/전자 소자, MEMS 소자, 디스플레이 소자, 의료용 기기 등 대단히 넓은 분야로의

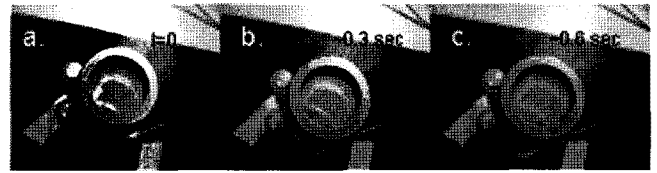


그림 6. Bragg 반사판의 수분 노출에 따른 색 변화. 초기에 수분이 없을 때에는 녹색을 띠는데(a), 수분에 노출되면 고분자 박막층의 두께가 부풀어 증가함에 따라 장파장의 적색으로 변하고(b), 다시 수분을 제거하면 원래의 색인 녹색으로 돌아간다(c). 반응 속도 역시 수 초 이내로 대단히 빠르다.

응용이 가능하다. 특히, 지난 수 십년 간의 반도체 소자의 발전은 패터닝의 발전과 동일시되고 있을만큼 패터닝에 대한 요구는 대단히 높고 크다. 그러나 반도체 소자의 발전을 통해 이룩된 패터닝 기술의 발전이 그렇게도 높은 수준으로 달성되었음에도, 아직까지는 고분자 박막의 100 nm 이하의 패터닝 기술의 개발은 결코 쉽지 않은 과제이다. 이는 반도체 소자의 패터닝 기술은 일반적으로 화학적, 기계적 손상에 비교적 저항이 큰 무기물 박막을 패터닝하는 데에 적합하게 발달해 왔기 때문에, 상대적으로 이러한 손상에 취약한 고분자 박막의 패터닝에 직접적으로 적용하는 것은 대단히 어렵다. 그러나 iCVD 공정으로 증착된 고분자 박막은 이러한 문제점으로부터 대단히 개선된 박막이다. 우선, 그림 2에서 보인 것처럼, 다양한 표면 처리를 통해 기판의 표면과의 접착력을 극대화할 수 있어 패터닝 공정 중에 고분자 박막에 가해지는 다양한 기계적인 힘에 의한 박막의 박리 현상을 제거할 수 있다. 또한, iCVD 공정 중에 가교제를 도입함으로써, 고분자 박막의 내화학성이 획기적으로 향상됨으로써, 기존의 무기물 박막에 사용되는 다양한 패터닝 공정을 iCVD 고분자 박막에도, 패터닝 공정의 수정 없이 그대로 적용하는 것이 가능하다. 따라서, iCVD 공정을 통해 증착된 고분자 박막의 다양한 크기의 패터닝을 쉽게 얻을 수 있다.

그림 5(e)에 전자빔으로 패터닝이 가능한 고분자 박막을 나타내었다. iCVD 공정에 주로 사용되는 아크릴 그룹, 혹은 메타아크릴 그룹은 대부분 전자빔에 노출되면 분해되는 특성을 지니, 마치 전자빔 리소그래피 공정에서 감광제와 같은 역할을 한다. 따라서, iCVD로 증착된 아크릴계의 고분자 박막 위에 단순히 전자빔을 고분자 박막 위에 조사함으로써, 손쉽게 수 백 나노미터 크기의 패터닝을 얻을 수 있었다. 이러한 패터닝 기술의 적용과 함께, 고분자 박막 자체가 가지고 있는 별도의 기능적 특성은 패터닝 공정에 의해 손상을 받지 않고, 그대로 유지될 수 있다. 그림 5(e)에 보여진 고분자 박막은 '클락' 화학 반응에 활성을 가진 아세틸렌($CH=CH-$) 그룹을 보유하고 있는 고분자(poly(propargyl methacrylate), PPMA, 그림 4)로서, 고분자 물질의 주사슬에 있는 메타아크릴 그룹에 의해 전자빔 패터닝이 가능함과 동시에, 고분자 물질 말단의 아세틸렌 그룹에 의해 '클락' 화학 결합 반응 역시 가능함을 보여 주었다. 이러한 패터닝의 용이함은 iCVD 공정으로 이루어진 고분자 박막의 응용성을 더욱 확장해 줄 수 있는 매우 유용한 장점이다.

3. 결론 및 전망

iCVD 공정은 반도체 공정에서 잘 개발된 CVD 공정과 유기 고분자 증합 반응의 성공적인 결합을 통해 이루어졌다. iCVD 공정은 단일 공정으로 기화된 단량체가 개시제의 분해로 얻어진 자유 라디칼에 의해 연쇄 증합반응을 일으킴으로써, 고분자 박막이 기판의 표면으로부터 자

라게 된다. 공정의 특성상 대단히 순도가 높고, 다양한 공중합체의 조합이 두 단량체간의 상호 용해도에 대한 제약 없이 이루어질 수 있으며, 가교 반응 역시 iCVD 공정 중에 동시에 진행될 수 있어, 박막의 화학적, 기계적 충격에 대단히 저항성이 높다. 특히, 적절한 표면 처리를 통해, 박막의 기판 표면과의 접착력을 극대화할 수 있어, 불소계 고분자 박막과 같이 낮은 표면 에너지의 고분자 박막 역시 매우 높은 접착력으로 기판에 증착할 수 있다는 장점을 가진다.

최근의 iCVD 반응기에 대한 심도있는 연구를 통해, iCVD 반응기의 대형화가 성공적으로 이루어졌다. 전술한 바와 같이, iCVD 공정은 상온에서 진행이 가능하기 때문에, 다양한 형태의 기판, 특히 플렉시블 기판의 적용 역시 아무런 제약 없이 가능해지고, 따라서 이러한 플렉시블 기판과 대형화한 iCVD 반응기의 결합은 iCVD 공정의 roll-to-roll 공정으로까지 확대되어 갔다. 특히, 용매를 사용하지 않는 공정이기 때문에, 공정 상에서 용매로 인해 야기될 수 있는 안전상의 문제, 환경 문제, 폐용매의 처리 문제 등의 공정, 비용 상의 여러 문제점을 iCVD 공정에서는 일거에 제거할 수 있어, 친환경적 공정으로, 공정의 부대 비용 역시 크게 절감할 수 있다는 장점을 가진다. 물론, iCVD 공정이 진공 장비를 사용하기 때문에, 초기 시설 비용이 높고, 궁극적으로 초대형 기판을 사용하는 데에는 제약이 있다. 그러나, 저전압의 로터리 펌프만으로도 작동이 가능하고, 공정에 소모되는 전력은 오직 그다지 높지 않는 펄라멘트의 온도를 올리고, 단량체를 기화하는 데에만 사용되는 등, 상대적으로 작동 비용이 비교적 낮다는 장점 역시 지니고 있다. 다양한 기능성 그룹을 가지고 있고, 표면의 형태를 그대로 유지하며, 다성분의 표면 처리, 공중합체, 가교 반응 역시 자유롭게 적용이 가능하고, 매우 얇게, 그리고 박막의 접착력을 극대화할 수 있는 등, iCVD 공정의 장점을 고려한다면, 진공 공정이 지니고 있는 약점을 충분히 극복할 수 있을 만큼, 앞으로 iCVD 공정의 응용 범위는 대단히 넓다고 보여진다.

1. R. Sreenivasan and K. K. Gleason, *Chem. Vap. Dep.*, **15**, 77 (2009).
2. W. E. Tenhaeff and K. K. Gleason, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 979 (2008).
3. S. H. Baxamusa, S. G. Im, and K. K. Gleason, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 5227 (2009).
4. K. K. S. Lau and K. K. Gleason, *Macromolecules*, **39**, 3688 (2006).
5. M. Gupta and K. K. Gleason, *Thin Solid Films*, **515**, 1579 (2006).
6. S. G. Im, *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, **29**, 1648 (2008).
7. S. G. Im, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14424 (2008).
8. K. K. S. Lau, *et al.*, *Nano Lett.*, **3**, 1701 (2003).
9. S. H. Baxamusa and K. K. Gleason, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 3489 (2009).
10. R. K. Bose and K. K. S. Lau, *Chem. Vap. Dep.*, **15**, 150 (2009).
11. K. K. S. Lau and K. K. Gleason, *Adv. Mater.*, **18**, 1972 (2006).
12. M. Karaman, *et al.*, *Chem. Mater.*, **20**, 2262 (2008).
13. S. G. Im, *et al.*, *Adv. Mater.*, **19**, 2863 (2007).