

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5816281号

(P5816281)

(45) 発行日 平成27年11月18日(2015.11.18)

(24) 登録日 平成27年10月2日(2015.10.2)

(51) Int.Cl.

F I

**C 2 3 C** 14/08 (2006.01)  
**H 0 5 B** 33/04 (2006.01)  
**H 0 1 L** 51/50 (2006.01)  
**C 0 9 K** 3/10 (2006.01)  
**B 3 2 B** 9/00 (2006.01)

C 2 3 C 14/08 N  
H 0 5 B 33/04  
H 0 5 B 33/14 A  
C 0 9 K 3/10 R  
C 0 9 K 3/10 Q

請求項の数 3 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-521807 (P2013-521807)  
(86) (22) 出願日 平成23年7月13日(2011.7.13)  
(65) 公表番号 特表2013-539502 (P2013-539502A)  
(43) 公表日 平成25年10月24日(2013.10.24)  
(86) 国際出願番号 PCT/US2011/043772  
(87) 国際公開番号 W02012/018487  
(87) 国際公開日 平成24年2月9日(2012.2.9)  
審査請求日 平成26年5月15日(2014.5.15)  
(31) 優先権主張番号 12/879,578  
(32) 優先日 平成22年9月10日(2010.9.10)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)  
(31) 優先権主張番号 61/368,011  
(32) 優先日 平成22年7月27日(2010.7.27)  
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 397068274  
コーニング インコーポレイテッド  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
31 コーニング リヴァーフロント プ  
ラザ 1  
(74) 代理人 100073184  
弁理士 柳田 征史  
(74) 代理人 100090468  
弁理士 佐久間 剛  
(72) 発明者 アン, チョンピュン  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148  
70 ペインテッド ポスト トオール  
メドウ コート 18

前置審査

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 自己不動態化する機械的に安定な気密薄膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板を覆って形成された、初期厚を有する第1の無機層、及び  
前記第1の無機層と接続する第2の無機層、  
を含む気密薄膜であって、  
前記第1の無機層及び前記第2の無機層が実質的に等価な元素成分を含み、  
前記第2の無機層のモル体積が前記第1の無機層のモル体積より - 1 % から 15 % 大き  
く、  
前記第2の無機層の平衡厚が前記第1の無機層の前記初期厚の少なくとも 10 % であっ  
て、かつ、前記第1の無機層の前記初期厚よりは薄く、  
前記第1の無機層を構成する材料と前記第2の無機層を構成する材料が、CuOとパラ  
メラコナイトの組合せであることを特徴とする気密薄膜。

【請求項 2】

前記第1の無機層が非晶質であることを特徴とする請求項1に記載の気密薄膜。

【請求項 3】

前記第2の無機層が結晶質であることを特徴とする請求項1に記載の気密薄膜。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の説明】

【0001】

本出願は、2010年7月27日に出願された米国仮特許出願第61/368011号

の優先権の恩典を米国特許法第 119 条の下に主張し、2010 年 9 月 10 日に出願された米国特許出願第 12/879578 号の優先権の恩典を米国特許法第 120 条の下に主張する。本明細書はこれらの特許出願の明細書の内容に依存し、これらの特許出願の明細書の内容はそれぞれの全体が本明細書に参照として含められる。

【技術分野】

【0002】

本発明は全般には気密バリア層に関し、さらに詳しくは、自己不動態化する機械的に安定な無機気密薄膜に関する。

【背景技術】

【0003】

10

最近の研究は、単層薄膜無機酸化物が、室温または室温近傍において、一般に気密バリア層としてのそのような薄膜の使用の成功を阻むかまたは困難にする、ナノスケールの細孔、ピンホール及び／または欠陥を含むことを示した。単層膜にともなう見かけの欠損に対処するため、複層封入方式が採られている。複数の層の使用は、欠陥性拡散を最小限に抑えるかまたは軽減し、周囲の水分及び酸素の透過を実質的に阻止する。複層手法は一般に交互する無機層とポリマー層を含み、無機層は一般に基板または保護されるべき加工物に直に接しても、多層積層における終端層または最上層としても、形成される。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

20

複層手法は一般に複雑で費用がかかるから、経済的な薄膜気密層及びそれを形成するための方法が極めて望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本開示にしたがって形成される気密バリア層は、形成中及び／または形成後に内部に拡散する水分または酸素と反応して、自己不動態化する、機械的に安定な気密薄膜を形成する、単一被着無機層を含む。被着層 - 周囲界面における水分または酸素と第 1 の無機層の間の反応生成物が第 2 の無機層を形成する。第 1 及び第 2 の無機層は協働してその下の基板または加工物を隔離し、保護する。

【0006】

30

実施形態において、第 1 の無機層は適するターゲット材料からの室温スパッタリングによって加工物の表面に形成することができる。被着されたままの第 1 の無機層は実質的に非晶質とすることができる。加工物は、例えば、有機発光ダイオードのような有機電子デバイスとすることができる。第 1 の無機層の水分または酸素との反応性は、膜の座屈、離層及び裂けを実質的に起こさない機械的一体性を有する自己封止構造が形成されるに十分に圧縮性であり、協働的である。

【0007】

一実施形態にしたがえば、気密薄膜は、基板を覆って形成される第 1 の無機層及び第 1 の無機層と接続する第 2 の無機層を有する。第 1 の無機層及び第 2 の無機層は実質的に等価な元素成分を含むが、第 2 の無機層のモル体積は第 1 の無機層のモル体積より約 - 1 % から 15 % 大きい。第 1 の無機層の酸化により形成される第 2 の無機層の平衡厚は第 1 の無機層の初期厚の少なくとも 10 % であるが、第 1 の無機層の初期厚よりは薄い。実施形態にしたがう第 2 の無機層は結晶性微細構造を有する。

40

【0008】

本発明のさらなる特徴及び利点は以下の詳細な説明に述べられ、ある程度は、当業者にはその説明から容易に明らかであろうし、あるいは、以下の詳細な説明及び特許請求の範囲を含み、添付図面も含む、本明細書に説明されるように本発明を実施することによって認められるであろう。

【0009】

上述の全般的説明及び以下の詳細な説明がいずれも本発明の実施形態を提示し、特許請

50

求されるような本発明の本質及び特質を理解するための概要または枠組みの提供が目的とされていることは当然である。添付図面は本発明のさらに深い理解を提供するために含まれ、本明細書に組み入れられて本明細書の一部をなす。図面は本発明の様々な実施形態を示し、記述とともに、本発明の原理及び動作の説明に役立つ。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は自己不動態化する機械的に安定な気密薄膜を形成するための単チャンバスパッタリング装置の略図である。

【図2】図2は気密性の加速評価のためのカルシウムパッチ試験サンプルの説明図である。

【図3】図3は、加速試験後の、非気密封止カルシウムパッチ（左列）及び気密封止カルシウムパッチ（右列）に対する試験結果を示す。

【図4】図4は気密膜形成材料（上段）及び非気密膜形成材料（下段）についての微小角入射X線回折（XRD）スペクトル（A, C）及び薄膜XRDスペクトル（B, D）を示す。

【図5】図5は、加速試験後の、気密膜（上段）及び非気密膜（下段）についての一連の微小角入射XRDスペクトルである。

【図6】図6A～Iは、加速試験後の、気密薄膜についての一連の微小角入射XRDスペクトルの1つを示す。

【発明を実施するための形態】

【0011】

自己不動態化する機械的に安定な気密薄膜を形成する方法は、基板を覆う第1の無機層を形成する工程及び第1の無機層と接続する第2の無機層を形成するために第1の無機層の自由表面を酸素にさらす工程を含み、第2の無機層のモル体積は第1の無機層のモル体積より約-1%から15%大きく、第2の無機層の平衡厚は第1の無機層の初期厚の少なくとも10%であるが第1の無機層の初期厚よりは薄い。第1の無機層は非晶質とすることができ、第2の無機層は少なくともある程度結晶性とすることができる。

【0012】

実施形態において、モル体積変化（例えば増大）は、自己封止現象に寄与する、層内の圧縮力として現れる。第2の無機層は第1の無機層の酸素との自然反応生成物として形成されるから、気密膜の形成に成功できる被着されたままの層（第1の無機層）は対応する第2の無機層ほど熱力学的に安定ではない。熱力学的安定性は形成に対するそれぞれのギブスの自由エネルギーに反映される。

【0013】

自己不動態化する機械的に安定な気密薄膜は、加工物または試験片上への適する出発原料の、物理的気相成長（例えばスパッタ被着またはレーザアブレーション）あるいは熱蒸着によって形成することができる。そのような薄膜を形成するための単チャンバスパッタ被着装置100が図1に簡略に示される。

【0014】

装置100は、1つ以上の基板112をその上に搭載することができる基板ステージ110及び、基板上への相異なる層のパターン化被着のためのシャドウマスク122を搭載するために用いることができる、マスクステージ120を有する真空チャンバ105を備える。チャンバ105には、内部圧力を制御するための真空ポート140が設けられ、また水冷ポート150及びガス流入ポート160も設けられる。真空チャンバはクライオポンプ（CTI-8200/Helix；米国マサチューセッツ州）で真空排気することができ、蒸着プロセス（ $\sim 10^{-6}$  Torr（ $1.33 \times 10^{-4}$  Pa））及びRFスパッタ被着プロセス（ $\sim 10^{-3}$  Torr（ $1.33 \times 10^{-1}$  Pa））のいずれにも適する圧力で動作することができる。

【0015】

図1に示されるように、基板112上に材料を蒸着するための、それぞれが選択的に対

10

20

30

40

50

応するシャドウマスク 122 を有する、複数の蒸発源 180 が導電リード 182 を介してそれぞれの電源 190 に接続される。蒸着されるべき出発原料 200 をそれぞれの蒸発源 180 に入れることができる。被着される材料の量の制御を実施するため、コントローラ 193 及び制御ステーション 195 を含むフィードバック制御ループに膜厚モニタ 186 を組み込むことができる。

#### 【0016】

一例のシステムにおいて、蒸発源 180 のそれぞれには、DC 電流を約 80 ~ 180 ワットの動作電力で供給するための一对の銅リード 182 が備えられる。実効蒸発源抵抗は一般にその形状寸法の、精確な電流及びワット数を決定する、関数になる。

#### 【0017】

基板上に無機酸化物の層を形成するために、スパッタターゲット 310 を有する RF スパッタガン 300 も備えられる。RF スパッタガン 300 は RF 電源 390 及びフィードバックコントローラ 393 を介して制御ステーション 395 に接続される。機械的に安定な無機気密薄膜をスパッタリングするため、円柱形水冷 RF スパッタガン (Onyx-3 (商標), Angstrom Science 社; 米国ペンシルバニア州) をチャンバ 105 内に配置することができる。適する RF スパッタ被着条件には 50 ~ 150 W の順電力 (反射電力 < 1 W) があり、これは ~ 5 / 秒の一般的な被着速度に対応する (Advanced Energy 社; 米国コロラド州)。実施形態において、第 1 の無機層の初期厚 (すなわち被着されたままの厚さ) は 50  $\mu\text{m}$  未満 (例えば、約 45, 40, 35, 30, 25, 15 または 10  $\mu\text{m}$ ) である。第 2 の無機層の形成は、第 1 の無機層が、大気、水浴または水蒸気の形態とすることができる、酸素にさらされたときにおこり得る。

#### 【0018】

気密バリア層の気密性を評価するため、単チャンバスパッタ被着装置 100 を用いて、カルシウムパッチ試験試料を作製した。第 1 の工程において、一回分のカルシウム (ストック番号 10127, Alfa Aesar 社) をシャドウマスク 122 を通して蒸着して、2.5 インチ (6.35 cm) 角ガラス基板上に 5 x 5 アレイに配列した 25 のカルシウムドット (直径 0.25 インチ (6.35 mm)、厚さ 100 nm) を形成した。カルシウム蒸着に対し、チャンバ圧力を約  $10^{-4}$  Torr ( $1.33 \times 10^{-2}$  Pa) まで減じた。初めの予備均熱化 / 脱ガス段階中、蒸発源への電力をほぼ 10 分間約 20 W に制御し、続く被着工程において、それぞれの基板上に約 100 nm 厚のカルシウムパターンを被着するために電力を 80 ~ 125 W に高めた。

#### 【0019】

カルシウムの蒸着に続いて、対照無機酸化物材料を用いて、また様々な実施形態にしたがう気密無機酸化物も用いて、パターン化カルシウムパッチを封入した。無機酸化物材料はプレス成形粉末スパッタターゲットの室温 RF スパッタリングを用いて被着した。プレス成形粉末ターゲットは手動卓上加熱油圧プレス (Carver Press 社, モデル 4368; 米国インディアナ州ウォバッシュ (Wabash)) を用いて別途に作製した。プレスの代表的動作条件は、20000 psi ( $1.38 \times 10^8$  Pa) で、200 、2 時間とした。

#### 【0020】

カルシウムを覆う約 2  $\mu\text{m}$  厚の第 1 の無機酸化物層を形成するため、RF 電源 390 及びフィードバックコントローラ 393 (Advanced Energy 社; 米国コロラド州) を用いた。被着後熱処理は行っていない。RF スパッタリング中のチャンバ圧力は約 1 mTorr (0.13 Pa) とした。試験前に、室温及び大気圧への試験試料の大気暴露により、第 1 の無機層を覆う第 2 の無機層の形成を開始した。

#### 【0021】

図 2 は、ガラス基板 400, パターン化カルシウムパッチ (~ 100 nm) 402 及び無機酸化物膜 (~ 2  $\mu\text{m}$ ) 404 を有する試験試料の断面図である。大気暴露後、無機酸化物膜 404 は第 1 の無機層 404 A 及び第 2 の無機層 404 B を含む。無機酸化物膜の気密性を評価するため、カルシウムパッチ試験試料をオープン内に入れ、一定の温度及び

10

20

30

40

50

湿度、一般に 85 及び相対湿度 85 % における加速環境エージング ( 85 / 85 試験 ) にかけた。

【 0 0 2 2 】

気密試験では真空蒸着カルシウム層の外観が光学的にモニタされる。被着されたままでは、それぞれのカルシウムパッチは高反射性の金属の外観を有する。水及び / または酸素にさらすと、カルシウムが反応し、反応生成物は不透明であり、白色でフレーク状である。85 / 85 オープン内で 1000 時間をこえて生き残るカルシウムパッチは、大気内動作で 5 ~ 10 年持続する封入膜と等価である。試験の検出限界は 60 及び相対湿度 90 % においてほぼ  $10^{-7} \text{ g / m}^2 / \text{日}$  である。

【 0 0 2 3 】

図 3 は、85 / 85 エージング試験にかけた後の、非気密封止カルシウムパッチ及び気密封止カルシウムパッチの代表的な挙動を示す。図 3 において、左列はパッチを直接覆って形成された  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜についての非気密封入挙動を示す。 $\text{Cu}_2\text{O}$  被覆試料の全てが加速試験に不合格であり、カルシウムドットパッチの破局的離層が  $\text{Cu}_2\text{O}$  層を通した水分の侵入の証拠を示した。右列は  $\text{CuO}$  被着気密層を有する試料のほぼ 50 % について肯定的な試験結果を示す。右列の試料においては、( 75 個の試験試料中 ) 34 個の無傷のカルシウムドットの金属的外観がはっきりわかる。

【 0 0 2 4 】

非気密被着層及び気密被着層のいずれについても、表面近傍及び酸化層全体をそれぞれ評価するため、微小角入射 X 線回折 ( G I X R D ) 及び従来の粉末 X 線回折の両者を用いた。図 4 は、気密  $\text{CuO}$  被着層 ( グラフ A 及び B ) と非気密  $\text{Cu}_2\text{O}$  被着層 ( グラフ C 及び D ) の両者について G I X R D データ ( グラフ A 及び C ) 及び従来の粉末反射 ( グラフ B 及び D ) を示す。一般に、図 4 A 及び 4 C の G I X R D スキャンの生成に用いられる  $1^\circ$  の微小角入射では、表面近傍のほぼ 50 ~ 300 nm の深さが探られる。

【 0 0 2 5 】

図 4 をさらに参照すれば、気密  $\text{CuO}$  被着層 ( グラフ A ) はパラメラコナイト (  $\text{Cu}_4\text{O}_3$  ) 相に割り付けられる近表面反射を示すが、被着膜の内部 ( グラフ B ) はかなりの量の非晶質酸化銅と整合する反射を示す。パラメラコナイト層は、カルシウムパッチを直接覆って形成された第 1 の無機層 (  $\text{CuO}$  ) の酸化によって形成された、第 2 の無機層に相当する。対照的に、非気密  $\text{Cu}_2\text{O}$  被着層はいずれのスキャンにおいても  $\text{Cu}_2\text{O}$  に整合する X 線反射を示す。

【 0 0 2 6 】

X R D 結果は、スパッタされた ( 被着されたままの ) 材料の表面近傍領域だけでの水分とのかかなりのまた協働的な反応を示すが、非気密膜は全体にわたって水分と反応して、実効気密性を損なうかなりの拡散チャネルを生じる。酸化銅系について、気密膜 ( 被着  $\text{CuO}$  ) データは、非晶質の未反応スパッタ  $\text{Cu}_2\text{O}$  基層の上面にパラメラコナイト結晶層が形成され、よって機械的に安定で気密な複合層が形成されることを示唆している。

【 0 0 2 7 】

本開示の実施形態において、気密薄膜は、初めに加工物上に第 1 の無機層を被着することによって形成される。第 1 の被着層は、第 1 の被着層の鏡面近傍領域を酸化して第 2 の無機層を形成するため、水分及び / または酸素にさらされる。したがって、得られた気密薄膜は、被着されたままの第 1 の無機層と、第 1 の無機層の水分及び / または酸素との反応生成物として第 1 の無機層と連接態様で形成された、第 2 の無機層の複合膜である。

【 0 0 2 8 】

いくつかの二元酸化物系の調査により、自己不動態化する気密薄膜を形成できる他の材料が明らかになった。例えば、酸化スズ系において、被着されたままの非晶質  $\text{SnO}$  は水分 / 酸素と反応して結晶性  $\text{SnO}_2$  を形成し、得られる複合層は良好な気密性を示す。しかし、 $\text{SnO}_2$  を第 1 の無機層として被着すると、得られる膜は気密性ではない。

【 0 0 2 9 】

85 / 85 暴露後の  $\text{SnO}$  被着膜 ( 上段 ) 及び  $\text{SnO}_2$  被着膜 ( 下段 ) についての G I

10

20

30

40

50

XRDスペクトルを示す図5を参照することでわかるように、気密膜（上段）は被着された非晶質 $\text{SnO}$ 層を覆って形成されている結晶性 $\text{SnO}_2$ （パッシベーション）層を示すが、非気密膜は純結晶性モルフォロジーを示す。

#### 【0030】

別の実施形態にしたがえば、（1つまたは複数の）気密薄膜材料の選択及び気密薄膜を組み入れるためのプロセス条件は加工物が気密薄膜の形成によって悪影響を受けずに済むに十分にフレキシブルである。気密薄膜材料の例には、酸化銅、酸化スズ、酸化ケイ素、リン酸スズ、フルオロリン酸スズ、カルコゲナイドガラス、亜テルル酸ガラス、ホウ酸ガラス、を含めることができ、これらの組合せも含めることができる。必要に応じて、気密薄膜は、タングステン及びニオブを含むがこれらには限定されない、1つ以上のドーパントを含むことができる。

10

#### 【0031】

第1の無機層の形成に適するドーパトフルオロリン酸スズ出発原料の組成は、35～50モル%の $\text{SnO}$ 、30～40モル%の $\text{SnF}_2$ 、15～25モル%の $\text{P}_2\text{O}_5$ 及び1.5～3モル%の、 $\text{WO}_3$ 及び/または $\text{Nb}_2\text{O}_5$ のような、ドーパント酸化物を含む。

#### 【0032】

実施形態において、薄膜は上述した材料またはそれらの材料の前駆体の1つ以上の室温スパッタリングによって得ることができるが、他の薄膜被着手法を用いることもできる。様々な加工物アーキテクチャに適合するように、被着マスクを用いて適するパターン化気密薄膜を形成することができる。あるいは、従来のリソグラフィ/エッチング手法を用いて一様な層からパターン化気密薄膜を形成することができる。

20

#### 【0033】

適する気密薄膜材料のさらなる態様は、共通に所有される、米国特許出願第61/130506号並びに米国特許出願公開第2007/0252526号及び第2007/0040501号の明細書に開示されている。これらの明細書の内容はそれぞれの全体が本明細書に参照として含まれる。

#### 【0034】

図6A～6Hは一連のGI-XRDグラフを示し、図6Iは加速試験後の $\text{CuO}$ 被着気密薄膜についてのブラッグXRDスペクトルを示す。全膜体積からのブラッグ回折は非晶質の特徴を有し、膜の表面ないし近傍にパラメラコナイト層が存在する。 $6.31\text{ g/cm}^3$ の $\text{CuO}$ 密度、 $44.65\text{ cm}^2/\text{g}$ の質量減衰係数及び $281.761\text{ cm}^{-1}$ の減衰係数を用いて、図6のGI-XRDグラフからパラメラコナイト層深さを推定した。図6A～6Hにおいて、 $1^\circ$ 、 $1.5^\circ$ 、 $2^\circ$ 、 $2.5^\circ$ 、 $3.0^\circ$ 、 $3.5^\circ$ 、 $4^\circ$ 及び $4.5^\circ$ の入射角のそれぞれにおいて得られた連続微小角入射X線回折スペクトルは、85及び相対湿度85%に1092時間さらした後の、スパッタ $\text{CuO}$ 膜の元来の $2\text{ }\mu\text{m}$ の31%（ $619\text{ nm}$ ）と46%（ $929\text{ nm}$ ）の間を占める酸化表面（パラメラコナイト）を示す。それぞれのGI-XRD角に対して計算した表面深さ（探られる深さ）の要約を表1に示す。

30

#### 【0035】

実施形態において、第1の無機層の平衡厚は第1の無機層の初期厚の少なくとも10%（例えば、少なくとも10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65または75%）である。

40

## 【表 1】

表 1. パラメラコナイト深さプロファイル

図	GIXRD 角 (°)	探られる深さ (nm)
6A	1	300
6B	1.5	465
6C	2	619
6D	2.5	774
6E	3	929
6F	3.5	1083
6G	4	1238
6H	4.5	1392
6I	該当せず	2000

10

## 【 0 0 3 6 】

表 2 は表面水和生成物の膜応力への寄与への中心金属イオンに関する体積変化の影響に注目している。モル体積変化におけるほぼ 15 % 以下に対応する狭い帯域が気密化に有効な圧縮力に寄与することが見いだされた。実施形態において、第 2 の無機層のモル体積は第 1 の無機層のモル体積より - 1 % から 15 % (すなわち、- 1, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 または 15 %) 大きい。得られる自己封止挙動 (すなわち気密性) は体積膨張に関係すると思われる。

20

## 【表 2】

表 2. 様々な材料についてのモル体積変化計算値

スパッタターゲット材料 ／第 1 無機層	第 2 無機層	Δ モル体積 [%]	気密層?
SnO	SnO <sub>2</sub>	5.34	形成された
FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> †	27.01	形成されなかった
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (方安鉱)	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> †	63.10	形成されなかった
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (バレンチン鉱)	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> †	67.05	形成されなかった
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (バレンチン鉱)	Sb+3Sb+5O <sub>4</sub> (セルバンタイト)	-9.61	形成されなかった
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (バレンチン鉱)	Sb <sub>3</sub> O <sub>6</sub> (OH) (黄安鉱) †	-14.80	形成されなかった
TiO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> †	17.76	形成されなかった
SiO	SiO <sub>2</sub> (β-石英) †	12.21	形成された
SiO	SiO <sub>2</sub> (ガラス質) †	35.30	形成されなかった
Cu <sub>2</sub> O	Cu <sup>+</sup> <sub>2</sub> Cu <sup>2+</sup> <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (パラメラコナイト) †	12.30	形成されなかった
CuO	Cu <sup>+</sup> <sub>2</sub> Cu <sup>2+</sup> <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (パラメラコナイト)	0.97	形成された

† 推定

30

## 【 0 0 3 7 】

表 3 は、気密膜形成無機酸化物が必ず、与えられた元素対に対し、形成のギブスの自由エネルギーに反映されるように、熱力学的安定性が最も低い酸化物であったことを示す。このことは、被着されたままの無機酸化物膜が準安定であり、したがって加水分解または酸化に向かう反応をおこすことを示唆する。

40

## 【表 3】

表 3. 様々な酸化物のギブスの形成自由エネルギー( $\Delta G^{\circ}_{\text{形成}}$ )

ターゲット材料	$\Delta G^{\circ}_{\text{形成}}$ [kJ /モル]	気密層
SnO	-251.9	形成された
Sn <sub>2</sub> O	-515.8	形成されなかった
SiO	-405.5	形成された
SiO <sub>2</sub>	-850.9	形成されなかった
CuO	-129.7	形成された
Cu <sub>2</sub> O	-146.0	形成されなかった

10

## 【0038】

気密層は、実用目的のため、実質的に空気を遮断し、実質的に水を通さないと見なされる層である。例として、気密薄膜は、酸素の浸透（拡散）を約  $10^{-2} \text{ cm}^3 / \text{m}^2 / \text{日}$  未満（例えば約  $10^{-3} \text{ cm}^3 / \text{m}^2 / \text{日}$  未満）に抑え、水の滲透（拡散）を約  $10^{-2} \text{ g} / \text{m}^2 / \text{日}$  未満（例えば約  $10^{-3}$  ,  $10^{-4}$  ,  $10^{-5}$  または  $10^{-6} \text{ g} / \text{cm}^2 / \text{日}$  未満）に抑えるように構成することができる。実施形態において、気密薄膜はその下にある加工物への空気及び水の接触を実質的に阻止する。

## 【0039】

本明細書に用いられるように、単数形の冠詞 'a' , 'an' 及び 'the' は、そうではないことが文脈に明白に規定されていない限り複数の指示対象を含む。すなわち、例えば、「層」への言及は、そうではないことを文脈が明白に示していない限り、そのような「層」を2つ以上有する例を含む。

20

## 【0040】

本明細書において範囲は[「約」1つの特定値]から、及び/または[「約」別の特定値]までのように表され得る。範囲がそのように表される場合、例はその1つの特定値から及び/またはその別の特定値までを含む。同様に、先行詞「約」の使用により値が近似値として表されていれば、その特定の値が別の態様をなすことが理解されるであろう。さらに、範囲のそれぞれの端点が、他方の端点との関係でも、他方の端点とは独立にも、有意であることが理解されるであろう。

## 【0041】

別途に明白に言明されない限り、本明細書に述べられるいかなる方法もその工程が特定の順序で実施されるべきであることを要求されると解されることは全く考えていない。したがって、工程がしたがうべき順序を方法特許請求項が実際に挙げていないか、そうではなくとも工程が特定の順序に限定されるべきであることを特許請求項または説明に特に言明されていない場合、いかなる特定の順序も推定されるとは全く考えていない。

30

## 【0042】

本発明の叙述は特定の仕方で機能するように「構成」または「適合」されている本発明のコンポーネントを指すことにも注意されたい。この点において、そのようなコンポーネントは、特定の特性を、または特定の態様で機能を、具現化するように「構成」または「適合」されており、そのような叙述は目的使用の叙述に対するものとしての構造叙述である。さらに詳しくは、コンポーネントが「構成」または「適合」されている態様への本明細書における言及は、コンポーネントの既存の物理的状況を表し、したがってコンポーネントの構造特徴の明確な叙述ととられるべきである。

40

## 【0043】

本発明の精神及び範囲を逸脱することなく本発明に様々な改変及び変形がなされ得ることが当業者には明らかであろう。本発明の精神及び本質を組み込んでいる開示された実施形態の改変、組合せ、サブ組合せ及び変形が当業者には思い浮かび得るから、本発明は添付される特許請求項及びその等価形態内に全てを含むと解されるべきである。

## 【符号の説明】

## 【0044】

50



- 1 0 0 単チャンバスパッタ被着装置
- 1 0 5 真空チャンバ
- 1 1 0 基板ステージ
- 1 1 2 基板
- 1 2 0 マスクステージシャドウマスク
- 1 2 2 シャドウマスク
- 1 4 0 真空ポート
- 1 5 0 水冷ポート
- 1 6 0 ガス流入ポート
- 1 8 0 蒸発源
- 1 8 2 導電リード
- 1 8 6 膜厚モニタ
- 1 9 0 電源
- 1 9 3 コントローラ
- 1 9 5 , 3 9 5 制御ステーション
- 3 0 0 スパッタガン
- 3 1 0 スパッタターゲット
- 3 9 0 R F 電源
- 3 9 3 フィードバックコントローラ
- 4 0 0 ガラス基板
- 4 0 2 カルシウムパッチ
- 4 0 4 無機酸化物膜
- 4 0 4 A 第 1 無機層
- 4 0 4 B 第 2 無機層

10

20

【図 1】

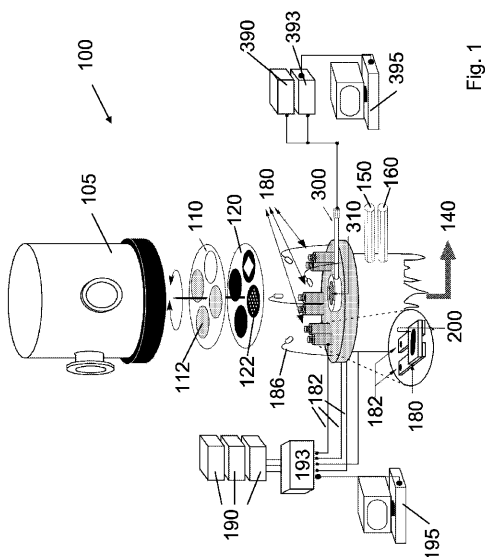


Fig. 1

【図 2】

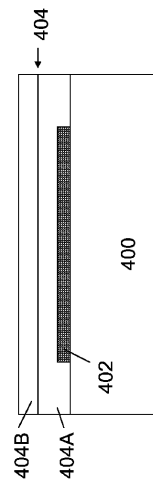


Fig. 2

【図 3】

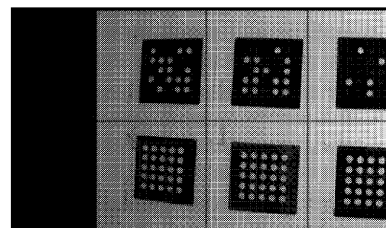
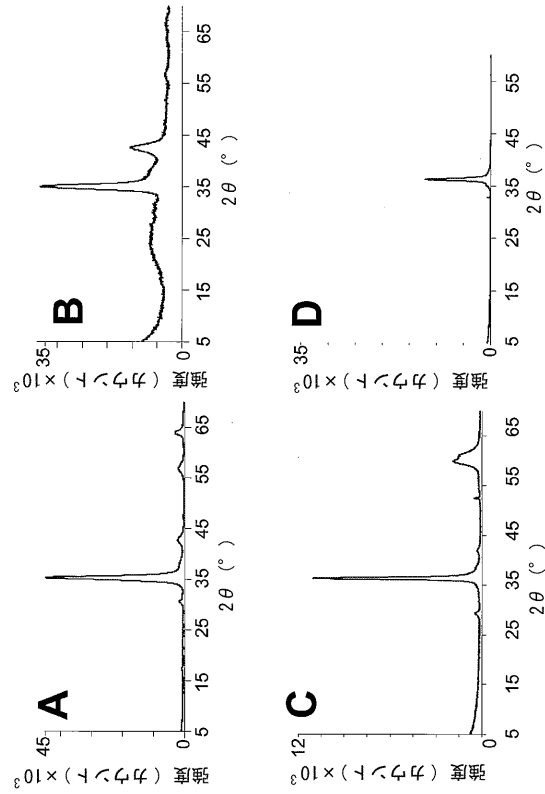
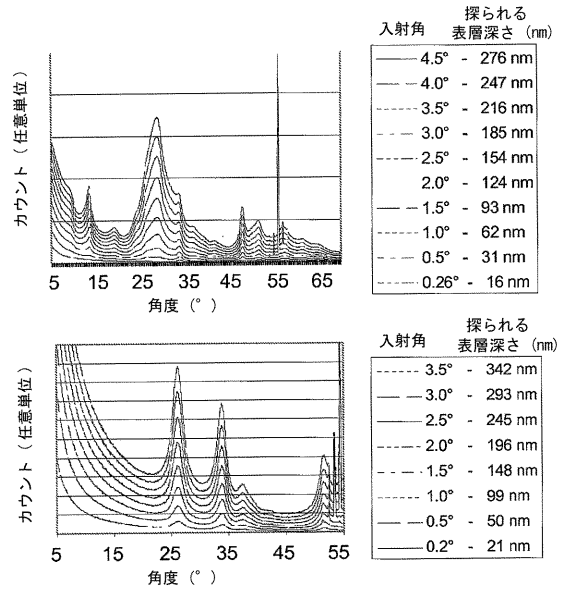


Fig. 3

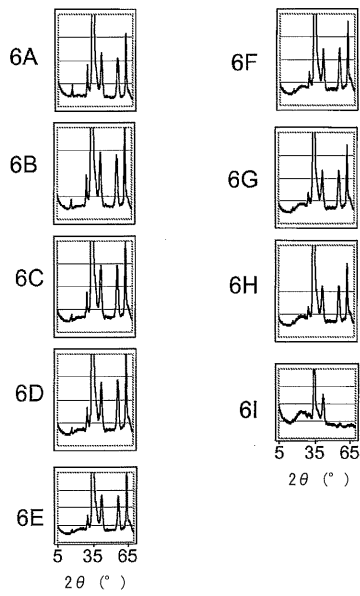
【図 4】



【図 5】



【図 6】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 3 2 B 9/00 A

(72)発明者 ケサダ, マーク エイ  
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 1 4 8 4 5 ホースヘッズ アンブローズ ドライヴ 3

審査官 安齋 美佐子

(56)参考文献 特開2004-332105(JP, A)  
特開2008-240150(JP, A)  
国際公開第03/031673(WO, A1)  
特開2004-338377(JP, A)  
特表2010-512665(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8  
C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 6  
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0  
C 0 9 K 3 / 1 0 - 3 / 1 2  
H 0 1 L 5 1 / 5 0  
H 0 5 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 8