(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0014756
(43) 공개일자 2019년02월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/40 (2006.01) *C23C 16/50* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/401 (2013.01)
C23C 16/402 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0098628
(22) 출원일자 2017년08월03일
심사청구일자 2017년08월03일

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
권정대
경상남도 창원시 성산구 창원대로1209번길 22, 211동 1203호
이지훈
경상남도 창원시 성산구 상남로 48, 7동 306
송명관
울산광역시 울주군 언양읍 동부4길 1, 8층 801호
(74) 대리인
이인행

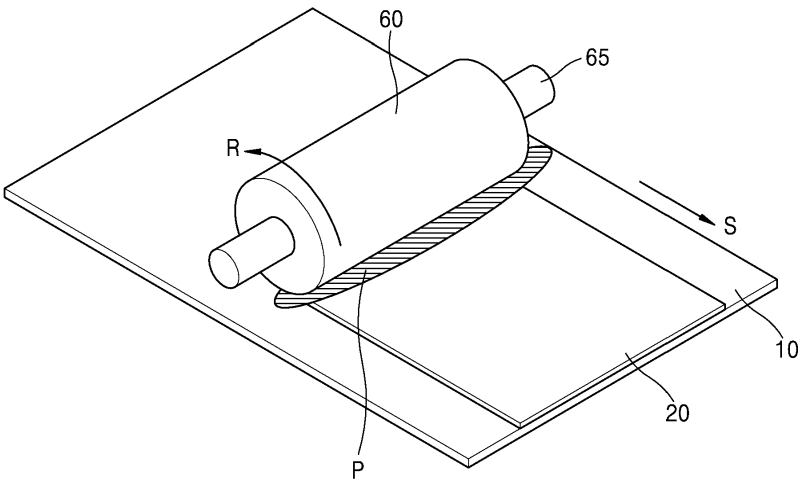
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **복합실리콘산화막 형성방법, 이를 이용한 복합실리콘산화막 및 이를 이용한 투습방지부재**

(57) 요 약

본 발명은 실리콘을 포함하는 전구체 가스 및 산소를 함유하는 분위기에서 플라즈마 처리를 수행하여 기판의 적어도 일부 상에 상기 SiO_2 및 SiO를 포함하는 상기 복합실리콘산화막을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 복합실리콘산화막의 Si2p XPS 분석 결과, SiO_2 피크(peak) 면적 대비 SiO 피크(peak) 면적의 비(SiO_2 피크 면적/SiO 피크 면적)가 1.85 보다 크고 2.55 보다 작은 값을 갖는 복합실리콘산화막 형성방법, 이를 이용한 복합실리콘산화막 및 이를 이용한 투습방지부재를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 16/50 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20163010012560
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 신재생에너지기술개발사업
연구과제명 양면발전 효율 8.5% 투과도 20%를 갖는 다양한 색상 구현이 가능한 박막 실리콘 기반 완전 투광형 투명 태양전지 기술 개발(1/3)
기 여 율 1/1
주관기관 한국전자통신연구원
연구기간 2016.12.01 ~ 2017.09.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

SiO_2 및 SiO를 포함하는 복합실리콘산화막 형성방법으로서,

실리콘을 포함하는 전구체 가스 및 산소를 함유하는 분위기에서 플라즈마 처리를 수행하여 기판의 적어도 일부 상에 상기 SiO_2 및 SiO를 포함하는 상기 복합실리콘산화막을 형성하는 단계;

를 포함하며,

상기 복합실리콘산화막의 Si2p XPS 분석 결과, SiO_2 피크(peak) 면적 대비 SiO 피크(peak) 면적의 비(SiO_2 피크 면적/SiO 피크 면적)가 1.85 보다 크고 2.55 보다 작은 값을 갖는,

복합실리콘산화막 형성방법.

청구항 2

SiO_2 및 SiO를 포함하는 복합실리콘산화막 형성방법으로서,

실리콘을 포함하는 전구체 가스 및 산소를 함유하는 분위기에서 플라즈마 처리를 수행하여 기판의 적어도 일부 상에 상기 SiO_2 및 SiO을 포함하는 상기 복합실리콘산화막을 형성하는 단계;

를 포함하며,

상기 복합실리콘산화막의 산소 대 실리콘의 원자비는 1.40 내지 1.55 범위를 갖는,

복합실리콘산화막 형성방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 복합실리콘산화막은 단일층 구조를 포함하며, 상기 단일층은 상기 SiO_2 및 SiO가 서로 혼합된 것인,

복합실리콘산화막 형성방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 실리콘을 포함하는 전구체 가스 및 산소를 함유하는 분위기는 헬륨(He)을 더 함유하는,

복합실리콘산화막 형성방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 플라즈마 처리는 10torr 내지 760torr의 공정압력 하에서 상기 기판과 상기 기판 상에 배치된 회전전극 사이에 발생되는 플라즈마를 이용하는,

APCVD를 이용한 투습방지막 형성방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 실리콘을 포함하는 전구체 가스는 헥사메틸다이실록산(HMDSO)을 포함하는,

복합실리콘산화막 형성방법.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 실리콘을 포함하는 전구체 가스 및 산소를 포함하는 분위기는 챔버 내부의 분위기로서,

상기 챔버 내부로 투입되는 전체 가스 유량에 대한 산소 유량의 비율은 2% 보다 크고 16% 보다는 작은,

복합실리콘산화막 형성방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 실리콘을 포함하는 전구체 가스 및 산소를 포함하는 분위기는 챔버 내부의 분위기로서,

상기 챔버 내부로 투입되는 전체 가스 유량에 대한 산소의 유량의 비율은 5.6% 보다 크고 10.7% 보다는 작은,

복합실리콘산화막 형성방법.

청구항 9

SiO_2 및 SiO를 포함하는 복합실리콘산화막으로서,

상기 복합실리콘산화막의 Si2p XPS 분석 결과, SiO_2 피크(peak) 면적 대비 SiO 피크(peak) 면적의 비(SiO_2 피크 면적/SiO 피크 면적)가 1.85 보다 크고 2.55 보다 작은 값을 갖는,

복합실리콘산화막.

청구항 10

SiO_2 및 SiO를 포함하는 복합실리콘산화막으로서,

상기 복합실리콘산화막의 산소 대 실리콘의 원자비는 1.40 내지 1.55 범위를 갖는,

복합실리콘산화막.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,

상기 복합실리콘산화막은 단일층 구조를 포함하며, 상기 단일층은 상기 SiO_2 및 SiO가 서로 혼합된 것인,

복합실리콘산화막.

청구항 12

제 9 항 또는 제 10 항 중 어느 하나의 복합실리콘산화막을 기판 표면의 적어도 일부에 도포한,

투습방지부재.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 기판은 폴리에스테르 폴리머, 불소계 투명 폴리머, 아크릴계 투명 폴리머, 폴리에틸렌 테레프탈레이트계열 투명 폴리머, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리에테르설폰, 폴리시클로올레핀, CR39 및 폴리우레탄에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는,

투습방지부재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 복합실리콘산화막 형성방법, 이를 이용한 복합실리콘산화막 및 이를 이용한 투습방지부재에 관한 것으로서, 더 상세하게는 상압플라즈마화학증기증착법(APCVD)를 이용하여 복합실리콘산화막 형성방법, 이를 이용한 복합실리콘산화막 및 이를 이용한 투습방지부재에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 전자제품은 다양한 기능이 내장됨과 동시에 휴대 용이성을 위하여 경량화되고 있는 추세이며 액정 표시장치를 중심으로 플렉서블(Flexible) 디스플레이 소자의 실현을 위한 요구도가 증대되고 있는 추세이다. 이에 따라 플렉서블 디스플레이 소자의 표시창은 보다 가벼우면서 내구성이 보장되고 연성(Flexibility)이 우수한 폴리머가 주로 사용되고 있다.

[0003] 그러나, 폴리머로 제조된 표시창의 경우 육안으로 확인은 어려우나 확대해보면 입자가 조대하여 미세구멍이 형성됨이 일반적이며, 이러한 미세구멍을 통해 습기나 공기가 표시창을 투과하게 되어 플렉서블 디스플레이 소자의 수명을 단축시켜 결국 작동 불능을 야기하게 되는 문제점이 있다.

[0004] 이러한 문제점을 해결하기 위해 다양한 투습방지막의 개발이 진행되고 있으나, 투습 방지 기능만 부가될 뿐 표시창의 투시성을 낮추게 되어 결국 액정표시장치의 기능이 상실되는 문제점이 발생된다.

[0005] 또한, 투습방지막을 형성하는 방법은 플라즈마화학증기증착법(PECVD)을 이용하여 실리콘계 유기화합물박막과 무기화합물박막을 형성시키는 기술 등이 있는데, 하지만, 플라즈마는 통상 낮은 압력의 진공 용기 내에서 발생되기 때문에, 진공유지를 위한 고가의 장치가 필요하여 대구경의 처리대상물을 처리하기 위해 이용되는 데 제약이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 투습 방지 효과가 우수한 복합실리콘산화막 형성방법, 이를 이용한 복합실리콘산화막 및 이를 이용한 투습방지부재를 제공하는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 관점에 따르면, 복합실리콘산화막 형성방법을 제공한다. 상기 복합실리콘산화막 형성방법은 실리콘을 포함하는 전구체 가스 및 산소를 함유하는 분위기에서 플라즈마 처리를 수행하여 기판의 적어도 일부 상에 상기 SiO_2 및 SiO를 포함하는 상기 복합실리콘산화막을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 복합실리콘산화막의 Si2p XPS 분석 결과, SiO_2 피크(peak) 면적 대비 SiO 피크(peak) 면적의 비(SiO_2 피크 면적/SiO 피크 면적)가 1.85 보다 크고 2.55 보다 작은 값을 가질 수 있다.

[0008] 본 발명의 다른 관점에 따르면, 복합실리콘산화막 형성방법을 제공한다. 상기 복합실리콘산화막 형성방법은 실리콘을 포함하는 전구체 가스 및 산소를 함유하는 분위기에서 플라즈마 처리를 수행하여 기판의 적어도 일부 상에 상기 SiO_2 및 SiO을 포함하는 상기 복합실리콘산화막을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 복합실리콘산화막의 산소 대 실리콘의 원자비는 1.40 내지 1.55 범위를 가질 수 있다.

[0009] 상기 복합실리콘산화막 형성방법에 있어서, 상기 복합실리콘산화막은 단일층 구조를 포함하며, 상기 단일층은 상기 SiO_2 및 SiO가 서로 혼합된 것일 수 있다.

[0010] 상기 복합실리콘산화막 형성방법에 있어서, 상기 실리콘을 포함하는 전구체 가스 및 산소를 함유하는 분위기는 헬륨(He)을 더 함유할 수 있다.

[0011] 상기 복합실리콘산화막 형성방법에 있어서, 상기 플라즈마 처리는 10torr 내지 760torr의 공정압력 하에서 상기 기판과 상기 기판 상에 배치된 회전전극 사이에 발생되는 플라즈마를 이용할 수 있다.

[0012] 상기 복합실리콘산화막 형성방법에 있어서, 상기 실리콘을 포함하는 전구체 가스는 헥사메틸다이실록산(HMDSO)을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 복합실리콘산화막 형성방법에 있어서, 상기 실리콘을 포함하는 전구체 가스 및 산소를 포함하는 분위기는 챔버 내부의 분위기로서, 상기 챔버 내부로 투입되는 전체 가스 유량에 대한 산소 유량의 비율은 2% 보다 크고 16% 보다는 작을 수 있다.

[0014] 상기 복합실리콘산화막 형성방법에 있어서, 상기 실리콘을 포함하는 전구체 가스 및 산소를 포함하는 분위기는 챔버 내부의 분위기로서, 상기 챔버 내부로 투입되는 전체 가스 유량에 대한 산소의 유량의 비율은 5.6% 보다 크고 10.7% 보다는 작을 수 있다.

[0015] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 복합실리콘산화막을 제공한다. 상기 복합실리콘산화막의 Si2p XPS 분석 결과, SiO_2 피크(peak) 면적 대비 SiO 피크(peak) 면적의 비(SiO_2 피크 면적/SiO 피크 면적)가 1.85 보다 크고 2.55 보다 작은 값을 가질 수 있다.

[0016] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 복합실리콘산화막을 제공한다. 상기 복합실리콘산화막의 산소 대 실리콘의 원자비는 1.40 내지 1.55 범위를 가질 수 있다.

[0017] 상기 복합실리콘산화막에 있어서, 상기 복합실리콘산화막은 단일층 구조를 포함하며, 상기 단일층은 상기 SiO_2 및 SiO가 서로 혼합된 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 또 다른 관점에 따르면, 상기 복합실리콘산화막을 기판 표면의 적어도 일부에 도포한 투습방지부재를 제공한다.

[0019] 상기 투습방지부재에 있어서, 상기 기판은 폴리에스테르 폴리머, 불소계 투명 폴리머, 아크릴계 투명 폴리머, 폴리에틸렌 테레프탈레이트계열 투명 폴리머, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리에테르설폰, 폴리시클로올레핀, CR39 및 폴리우레탄에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상압에 가까운 공정압력 하에서 우수한 투습방지기능과 균일도를 가지는 복합실리콘산화막을 고속으로 형성할 수 있다. 또한, 손상이 적으며 대면적 증착이 가능하며 파티클 생성을 최소화할 수 있는 복합실리콘산화막 형성방법, 이를 이용한 복합실리콘산화막 및 이를 이용한 투습방지부재를 제공할 수 있다. 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합실리콘산화막 형성방법의 개념을 개략적으로 도해하는 도면이다.

도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합실리콘산화막 형성방법으로 구현된 복합실리콘산화막에 대한 X선 광전자 분광법 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합실리콘산화막 형성방법으로 구현된 복합실리콘산화막에 대한 OES(optical emission spectroscopy) 분석결과를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합실리콘산화막 형성방법으로 구현된 복합실리콘산화막에 대한 투습 테스트 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있는 것으로, 이하의 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 또한 설명의 편의를 위하여 도면에서는 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다.

[0023] 명세서 전체에 걸쳐서, 층 또는 영역과 같은 하나의 구성요소가 다른 구성요소 "상에" 위치한다고 언급할 때는, 상기 하나의 구성요소가 직접적으로 상기 다른 구성요소 "상에" 접하거나, 그 사이에 개재되는 또 다른 구성요소들이 존재할 수 있다고 해석될 수 있다. 반면에, 하나의 구성요소가 다른 구성요소 "직접적으로 상에" 위치한다고 언급할 때는, 그 사이에 개재되는 다른 구성요소들이 존재하지 않는다고 해석된다.

[0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합실리콘산화막 형성방법의 개념을 개략적으로 도해하는 도면이다.

[0025] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 SiO_2 및 SiO를 포함하는 복합실리콘산화막의 형성방법은 다음과 같다. 실리콘을 포함하는 전구체 가스 및 산소를 함유하는 분위기에서 플라즈마 처리를 수행하여 기판(10)의 적어도 일부 상에 SiO_2 및 SiO을 함유하는 복합실리콘산화막(20)을 형성할 수 있다. 이하에서, 복합실리콘산화막(20)은 투습방지막으로 이해될 수 있다. 상기 투습방지막은 APCVD(Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition)를 이용하여 형성되며, 투습방지 기능을 수행하는 물질막을 의미한다. 여기서, 상기 APCVD는 수십 torr 내지 수백 torr의 공정압력 하에서 막을 형성하는 방법이다.

[0026] 이하에서, 기판(10) 표면의 적어도 일부에 도포된 복합실리콘산화막(20)은 투습방지부재로 이해될 수 있다. 투습방지부재로 이용되는 복합실리콘산화막(20)은 예를 들어, SiO_2 및 SiO를 함유하고, 실리콘을 포함하는 전구체 가스 및 산소를 함유하는 분위기에서 플라즈마 처리를 수행함으로써 기판(10)의 적어도 일부 상에 형성된 막을 포함하되, 복합실리콘산화막(20)의 Si2p XPS 분석 결과, SiO_2 피크(peak) 면적 대비 SiO 피크(peak) 면적의 비(SiO_2 피크 면적/SiO 피크 면적)가 1.85 보다 크고 2.55 보다 작은 값을 가질 수 있다. 또는, 복합실리콘산화막(20)의 산소 대 실리콘의 원자비는 1.40 내지 1.55 범위를 가질 수 있다. 이 때, 복합실리콘산화막(20)은 단일층 구조를 포함하며, 상기 단일층은 상기 SiO_2 및 SiO가 서로 혼합된 것일 수 있다. 상기 단일층에 대한 상세한 설명은 도 2 내지 도 5를 참조하여 후술한다.

[0027] 한편, 투습방지부재에 사용되는 기판(10)은, 예를 들어, 폴리머 기판으로서, 구체적으로, 폴리에스테르 폴리머, 불소계 투명 폴리머, 아크릴계 투명 폴리머, 폴리에틸렌 테레프탈레이트계열 투명 폴리머, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리에테르설폰, 폴리시클로올레핀, CR39 및 폴리우레탄에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 복합실리콘산화막(20) 형성방법에서 사용되는 플라즈마(P)는 회전전극(60)을 이용한 상압 플라즈마를 포함할 수 있다. 원통형의 회전전극(60)은 기판(10)과 이격되어 기판(10) 상에 배치되며, 회전축(65)을 중심으로 회전방향(R)으로 회전될 수 있다. 실리콘을 포함하는 전구체 가스 및 산소(O_2)를 함유하는 분위기에서 수행되는 플라즈마(P) 처리 공정은 예를 들어, 10torr 내지 760torr의 공정압력을 가지며, 약 20W 내지 80W의 플라즈마 생성 파워를 가질 수 있다. 플라즈마(P) 처리 공정에서 기판(10)의 스캔(S) 속도는 1 mm/sec 내지 20 mm/sec 일 수 있다. 플라즈마(P) 처리 과정에서 기판(10)의 온도는 상온 상태를 유지할 수 있다.

[0029] 한편, 상기 실리콘을 포함하는 전구체 가스 및 산소를 함유하는 분위기는 챔버 내부의 분위기로 이해될 수 있다. 상기 챔버 내부로 투입되는 산소의 유량은 200sccm 내지 900sccm일 수 있다. 만약, 산소의 유량이 200sccm 미만이면, SiC 화합물이 증착되어 투습방지 효과가 떨어질 수 있다. 반면에 산소의 유량이 900sccm을 초과하면, 산소의 함유량에 따라 SiO이 증가하나 SiC 화합물도 함께 증가하게 되기 때문에, 챔버 내의 산소의 유량을 적절하게 제어해야 한다.

[0030] 상술한 플라즈마(P) 처리 공정은 i) 상압에 가까운 공정압력을 가지므로 고속 증착이 가능하며, ii) 회전전극의 고속 회전으로 우수한 균일도를 구현할 수 있으며 파티클이 제거되는 효과가 나타나며, iii) 대면적이 용이하며, iv) 높은 공정 압력에 의한 평균자유행로(mean free path)가 짧아져 이온 손상이 낮아지는 효과를 가진다.

[0031] 한편, 상기 실리콘을 포함하는 전구체 가스 및 산소를 함유하는 분위기는 헬륨(He)을 더 함유할 수 있다. 본 발명자는 산소(O_2)를 기본적으로 함유하되, 헬륨(He)을 더 함유하는 분위기에서 구현된 플라즈마(P)의 유지력을 증가시키고, 플라즈마(P)의 밀도가 더 높아지며 플라즈마 이온 손상이 현저하게 저감될 수 있다.

[0032] 또한, 공정가스 내에 함유된 산소는 복합실리콘산화막(20)을 형성하는 역할 뿐만 아니라, 기판(10)의 표면을 세정하는 역할도 수행함으로써 기판(10) 상에 복합실리콘산화막(20)이 잘 형성되도록 할 수 있다. 기판(10) 상에 복합실리콘산화막(20)을 곧바로 형성하나, 기판(10)의 종류에 따라 복합실리콘산화막(20)의 접착력을 향상시키기 위해서, 기판(10) 상에 접착층(미도시)을 형성한 후 상기 접착층(미도시) 상에 복합실리콘산화막(20)을 형성할 수도 있다.

[0033] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 복합실리콘산화막(20) 형성방법에서 실리콘을 포함하는 전구체 가스로 예를 들어, 헥사메틸다이실록산(HMDSO)을 포함할 수 있다. 상기 헥사메틸다이실록산(HMDSO)의 화학식은 $[(CH_3)_3\text{-}Si\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_3]$이며, 끓는점은 99℃이고, 밀도는 0.764g/㎤이다. 여기서, 상기 헥사메틸다이실록산(HMDSO)은 공정

가스에 함유된 산소와의 화학적 반응에 의해 분해가 촉진되어 Si-O-C 결합이 깨지게 됨으로써 다양한 화학조성을 갖는 복합실리콘산화막(20)을 형성할 수 있다.

[0034] 본 발명에서는 상기 실리콘을 포함하는 전구체 가스 및 산소를 함유하는 분위기에서 상기 실리콘을 포함하는 전구체 가스를 사용하여 플라즈마 처리를 통해 복합실리콘산화막(20)을 형성할 때, 복합실리콘산화막(20)의 대부분이 SiO_2와 SiO의 형태로 존재할 수 있다. 여기서, 복합실리콘산화막(20)은 단일층 구조를 포함하며, 상기 단일층은 상기 SiO_2와 SiO이 서로 혼합된 것일 수 있다.

[0035] 즉, 복합실리콘산화막(20)은 상기 SiO_2와 SiO이 각각 순차적으로 증착된 형태의 것이 아니라, 산소 대 실리콘의 원자비(atomic ratio)가 서로 다른 화합물들이 서로 소정의 비율을 가지고 혼합된 하나의 층으로 이루어진 것을 의미한다. 상기 산소 대 실리콘의 원자비는 1.40 내지 1.55의 범위를 가질 수 있다.

[0036] 한편, 복합실리콘산화막(20)은 플라즈마 밀도나 공정가스의 종류에 따라서, 상기 실리콘을 포함하는 전구체 가스 내의 Si-O-C 본딩의 깨짐에 따라 증착물질이 상이하게 된다. 상기 증착물질들은 SiO_2, SiO 및 SiC 등과 같은 화합물을 포함할 수 있다. 본 발명의 복합실리콘산화막(20)을 구성하는 화합물의 Si 대 O의 원자비는 공정 조건에 따라 다양한 원자비를 가질 수도 있다.

[0037] SiO_2와 SiO이 서로 혼합된 단일층 구조를 갖게 되면, SiO_2로 이루어진 단일층보다 투습방지 효과가 더 뛰어남을 확인하였다. 이에 대해서는 도 2 내지 도 5를 참조하여 산소의 함유량에 따라 생성되는 복합실리콘산화막(20)의 구성과 화합물의 종류에 따라 투습방지 효과가 어떻게 차이가 있는지에 대해서 상세하게 후술한다.

[0038] 이하에서는, 챔버 내부로 투입되는 산소의 유량에 따른 복합실리콘산화막(2)의 투습방지 효과의 관련성을 파악하기 위한 실험예들을 설명한다. 다만, 하기의 실험예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명의 실시예들이 아래의 실험예들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0039] 상온에서 폴리에틸렌 나프탈레이트 기판 상에 APCVD 장치를 이용하여 50W의 플라즈마 생성 파워로 복합실리콘산화막920)을 형성하였다. 이 때, 헥사메틸다이실록산(HMDSO)를 실리콘을 포함하는 전구체로 사용하였고, 공정가스로 산소를 사용하였으며, 챔버 내부로 투입되는 산소의 유량은 0sccm, 100sccm, 300sccm, 600sccm 및 1000sccm으로 각각 조절하였다. 플라즈마를 안정하게 유지하기 위해서 헬륨을 5000sccm을 동시에 공급하여 산소 및 헬륨을 함유하는 분위기에서 복합실리콘산화막(20)을 형성하였다.

[0040] 도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합실리콘산화막 형성방법으로 구현된 복합실리콘산화막에 대한 X선 광전자 분광법 분석(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 결과를 나타낸 그래프이고, 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합실리콘산화막 형성방법으로 구현된 복합실리콘산화막에 대한 OES(optical emission spectroscopy) 분석결과를 나타낸 그래프이다. 여기서, 상기 X선 광전자 분광법의 측정 조건은 Si 종의 산화 상태와 박막의 원자가 구조는 20eV의 통과 에너지를 갖는 단색 Al-Kα (1486.6eV) 소스를 사용하여 분석하였다. 상기 OES 측정 조건은 광학 다채널 분석기(AvaSpec-3648-USB2 Spectrometer)를 사용하여 분석하였다.

[0041] 도 2 및 도 3은 산소의 유량에 따른 복합실리콘산화막의 X선 광전자 분광법(XPS)으로 바인딩 에너지(binding energy)를 분석한 것으로서, 도 2의 검은색으로 표기된 것은 가공전 데이터(raw data)를 도시한 것이며, 빨간색으로 표기된 것은 청색으로 표시한 SiO2 피크(peak), 녹색으로 표시한 SiO 피크 및 분홍색으로 표시한 SiC 피크를 모두 합한 결과를 나타낸 것이다.

[0042] 하기 표 1은 산소 유량에 따른 각 화합물의 XPS 피크의 면적비를 측정하여 정리한 것으로서, 구체적으로 복합실리콘산화막의 Si2p XPS 분석 결과 SiO_2 피크(peak) 면적 대비 SiO 피크(peak) 면적의 비(SiO_2 피크 면적/SiO 피크 면적)를 계산한 것이다. 표 2는 각 실험예들의 공정가스의 총유량과 투입된 산소의 유량 분율에 대해 계산한 값을 정리한 것이다.

표 1

[0043]

실험예 / 화합물	실험예1	실험예2	실험예3	실험예4	실험예5
산소유량(sccm)	0	100	300	600	1000
SiO_2(%)	47	90	72	65	50
SiO(%)	47	10	28	35	46
SiC(%)	6	-	-	-	4
XPS 피크 면적비(SiO_2/SiO)	1.00	9.00	1.85	2.55	1.08

표 2

[0044]

실험예 / 구분	실험예1	실험예2	실험예3	실험예4	실험예5
헬륨(sccm)	5000	5000	5000	5000	5000
산소(sccm)	0	100	300	600	1000
HMDSO(sccm)	50	50	50	50	50
총합(sccm)	5050	5150	5350	5650	6050
산소분율	0	1.941748	5.607477	10.61947	16.52893

[0045] 도 2 내지 도 4, 표 1 및 표2를 참조하면, 본 발명의 실험예들에 의하면, 산소의 유량이 0sccm일 경우와 1000sccm일 경우에는 SiO_2 및 SiO 이외에도 SiC도 형성된 것을 확인할 수 있다. 반면, 산소의 유량이 100sccm일 경우, 300sccm일 경우 및 600sccm일 경우에는 SiO_2 및 SiO만 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0046] 산소의 유량이 0sccm일 경우에 SiC는, 실리콘을 포함하는 전구체 내에 함유된 탄소(C)가 공정가스와의 반응을 통해 제거되지 못하고, 잔류하는 탄소가 실리콘과 반응하여 형성된 것으로 판단된다. 산소의 유량이 100sccm일 경우에는 공정가스 내에 함유된 산소에 의해서, 실리콘을 포함하는 전구체 내에 함유된 탄소(C)가 모두 반응하여 제거되고, SiO_2 및 SiO만 형성된 것으로 판단된다. 이후에 산소의 유량이 증가함에 따라 SiO_2 보다 SiO가 상대적으로 많이 형성되는 것으로 확인할 수 있다. 즉, SiO_2의 함량이 줄어들면서 SiO의 함량이 상대적으로 증가하는 것을 의미한다.

[0047] 반면, 산소의 유량이 1000sccm으로 많이 증가할 경우, 다시 SiC의 피크가 발견된다. 이와 같이 산소의 유량이 지나치게 높을 경우에 SiC가 다시 형성되는 것은 반응 챔버 내의 산소 플라즈마 밀도와 관계가 있는 것으로 분석된다.

[0048] 도 4의 (a)의 경우, 각 파장대역에서 산소의 유량별 OES(Optical Emission Spectra) 분석 결과이며, 도 4의 (b)의 경우, 도 4의 (a)의 778nm의 파장대역에서 산소원자의 OES 강도(intensity)를 산소의 유량에 따라 변화하는 것을 정리한 것으로서, 도 4에 의하면 산소의 유량이 증가함에 따라 산소 플라즈마 밀도는 떨어지는 것을 의미한다. 특히 산소 유량이 1000sccm일 경우에는 산소 플라즈마 밀도가 매우 낮은 수준으로 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0049] 이를 통해 공정 챔버 내로 투입되는 산소 유량이 100sccm 보다 높을 경우에는 공정 챔버 내부의 압력이 너무 높아 챔버 내의 전자 평균자유행로(mean free path)가 줄어들어, 전자가 플라즈마를 발생시키기 위해 필요한 가속

거리를 확보하지 못하며, 이에 따라 산소 플라즈마의 밀도는 감소하는 경향을 보이는 것으로 해석될 수 있다. 투입되는 산소의 유량이 600sccm을 초과할 경우, 예를 들어, 산소의 유량이 1000sccm일 경우에는 플라즈마의 밀도가 너무 낮아 유기 실리콘 전구체 내에 함유된 탄소(C) 또는 챔버 내 잔류하는 탄소가 실리콘과 반응하여 SiC를 형성한 것으로 판단된다.

[0050] 한편, 본 발명의 실험예들에 의하면, 챔버 내부로 투입되는 산소의 유량에 따라 산소 대 실리콘의 원자비가 서로 다른 화합물을 적절하게 제어 가능함을 확인할 수 있었다. 즉, 공정가스 내에 산소가스가 존재하지 않으면, 실리콘을 포함하는 전구체를 분해할 수 있는 요인이 없어 적절한 원자비를 갖는 복합실리콘산화막을 형성하기 어렵다. 산소의 유량이 거의 없거나 반대로 매우 많을 경우, 화합물간의 형성비 또는 투습방지 효과를 저해하는 SiC 화합물의 형성을 유도하게 된다.

[0051] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합실리콘산화막 형성방법으로 구현된 복합실리콘산화막에 대한 투습 테스트 결과를 나타낸 그래프이다. 도 5의 (a)는 시간별 각 산소 유량에 따른 노말라이즈드 컨덕턴스(normalized conductance)를 나타낸 그래프이고, 도 5의 (b)는 상온 및 약 50%의 상대습도에서의 산소 유량에 따른 투습 테스트 결과이다.

[0052] 여기서, 상기 투습 테스트는 수분에 샘플이 노출되면, 칼슘(Ca)이 변화하여 전기전도도가 떨어지는 것을 이용하여 투습도 특성을 분석하는 방법이다. 상기 노말라이즈드 컨덕턴스(normalized conductance)는 각 샘플마다 초기전도도 값이 다르기 때문에, 초기전도도 대비 상대적으로 감소한 양을 확인하기 위해 계산된 값을 의미한다.

[0053] 도 5의 (a) 및 (b)에 의하면, 산소의 유량이 600sccm일 경우 가장 낮은 투습율을 가지며, 시간도 가장 길게 유지되는 것을 확인할 수 있다. 반면, 공정가스에 산소가 함유되지 않았을 경우에는 가장 높은 투습율을 보였으며, 유지시간도 가장 짧게 나타난 것을 확인할 수 있다. 산소의 유량이 증가함에 따라 유지시간이 증가하고, 투습율은 상대적으로 낮아지지만, 산소의 유량이 어느 임계점을 넘어서면 투습율은 높아지며, 유지시간도 다소 낮아지는 것을 확인할 수 있다.

[0054] 도 2 내지 도 5를 참조하여 상술한 바와 같이, 공정가스에 산소가 함유되지 않았을 경우와 산소의 유량이 1000sccm으로 높았을 경우에 SiC가 형성되는데, 상기 SiC는 복합실리콘산화막의 투습방지 효과를 저해한다. 또, 산소의 유량이 100sccm일 경우에는 SiC 화합물은 형성되지 않았으나, SiO의 형성 비율이 SiO_2의 형성 비율보다 상대적으로 적어서 투습방지 효과가 작은 것으로 판단된다.

[0055] 또한, Si2p XPS 분석 결과에 따르면, SiO_2 피크(peak) 면적 대비 SiO 피크(peak) 면적의 비(SiO_2 피크 면적/SiO 피크 면적)를 각 산소의 유량별로 계산한 값을 비교해보면, SiO_2 피크(peak) 면적 대비 SiO 피크(peak) 면적의 비(SiO_2 피크 면적/SiO 피크 면적)가 1.85 보다 크고 2.55 보다 작은 값을 가져야 상대적으로 더 우수한 투습방지 효과가 있음을 도 5의 투습 테스트 결과로 확인할 수 있다.

[0056] SiO_2 단상으로 존재할 경우에 비해 일정한 비율로 SiO_2와 SiO가 혼합된 복합실리콘산화막이 더 우수한 투습방지 효과를 나타내는 이유는 여러 가지로 분석될 수 있다.

[0057] 제시될 수 있는 이유 중 하나로서 산화막에 따른 결함 형성 특성이 차이가 될 수 있다. SiO_2는 형성시 결함(defect)이 용이하게 형성되어 투습도 보호막으로는 매우 민감하다고 알려져 있다. 이에 비해 SiO는 상기 SiO_2보다 상대적으로 결함 형성이 잘 안되는 것으로서, SiO의 함량이 증가할수록 투습도 보호막 특성이 더 좋아지는 것으로 판단된다. 여기서, 상기 결함은 예를 들어, 결정립계(grain boundary)에서 발생하는 결함을 의미할 수 있으며, SiO는 비정질(amorphous)과 같은 형태의 상(phase)으로써, SiO_2 대비 결함이 덜 되는 것으로 이해할 수 있다.

[0058] 또 다른 제시될 수 있는 이유로서, 본 발명의 실시예서와 같이 SiO를 포함하는 복합실리콘산화막의 경우에는 SiO의 비화학량론적 특성으로 인하여 막을 투과하는 산소나 수분을 포획할 수 있는 사이트(site)를 더 포함할 수 있다. 이러한 산소 또는 수분을 포획할 수 있는 사이트가 어느 정도 산화막 내에 포함될 경우 산소나 수분의 통과가 어려워 질 수 있다.

[0059] 또한, 산소의 유량이 0sccm 또는 1000sccm의 경우, 다른 샘플 대비 SiO의 함량이 상대적으로 더 많음에도 불구하고, 투습도 특성이 안좋은 이유는 생성된 화합물 내에 탄소(Carbon)의 함량이 많아서 그런 것으로 판단된다. 즉, 탄소의 함량이 많다는 것은 HMDSO 즉, 실리콘을 포함하는 전구체가 제대로 분해가 안되어 SiO 또는 SiO_2가

제대로 형성이 되지 않아 박막 내 불순물과 결함이 많다고 판단된다.

[0060] 정리하면, 본 발명의 실시예들에 따른 복합실리콘산화막 형성방법에서 복합실리콘산화막(20)은 실리콘을 포함하는 전구체 가스, 산소 및 헬륨을 함유하는 분위기에서 APCVD 장비를 이용하여 형성할 수 있다. 복합실리콘산화막(20)은 SiO_2 및 SiO이 서로 혼합된 단일층으로 이루어져 있음으로써, 종래 기술 대비 공정속도가 빠르고, 경제적이며, 이에 따른 투습방지 효과가 뛰어나다.

[0061] 따라서 본 발명의 실시예들에 의하면, 공정가스로 산소를 함유함으로써 우수한 균일도를 가지는 복합실리콘산화막을 고속으로 형성할 수 있다. 또, 손상이 적으며 대면적 증착이 가능하고 파티클 생성을 최소화할 수 있는 투습방지 효과가 우수한 복합실리콘산화막을 형성하는 방법을 제공할 수 있다.

[0062] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

[0063] 10 : 기판

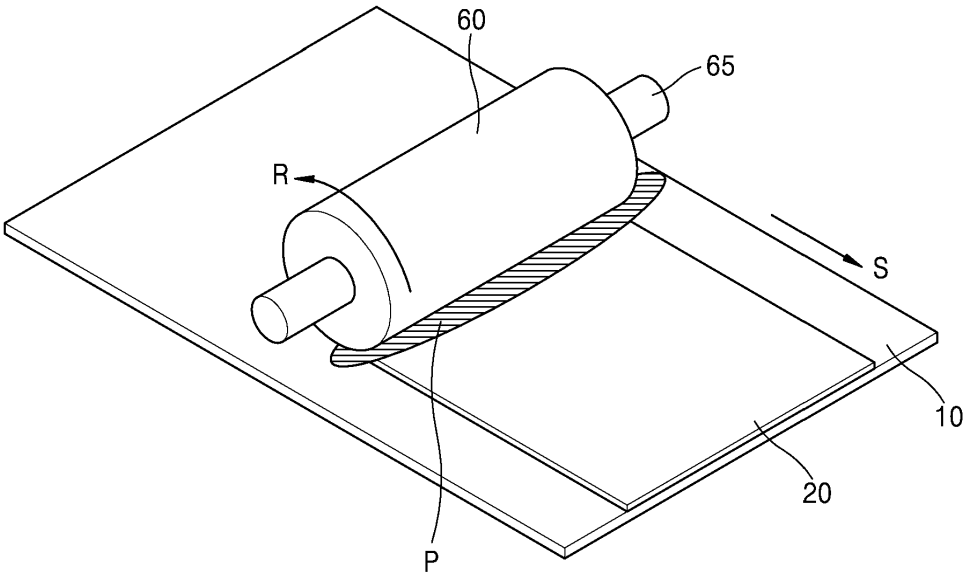
20 : 복합실리콘산화막

60 : 회전전극

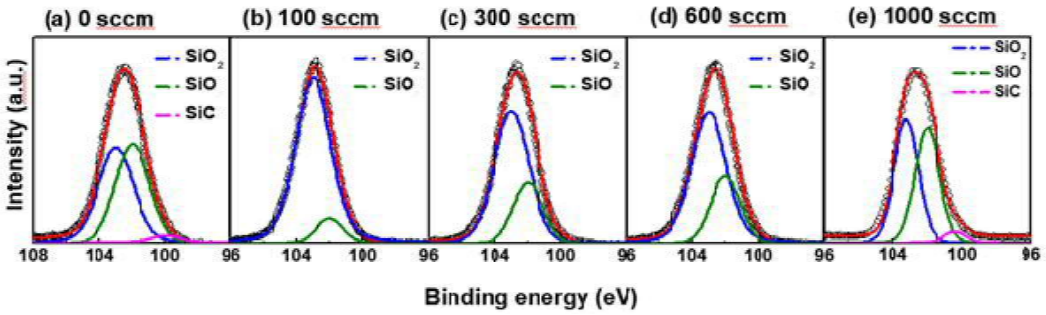
65 : 회전축

도면

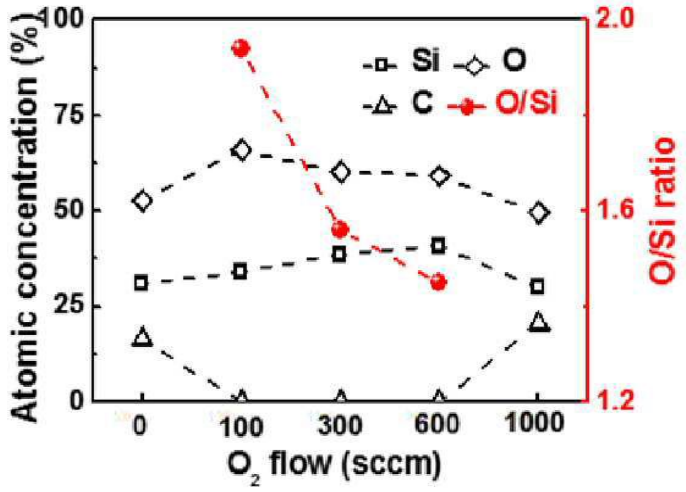
도면1



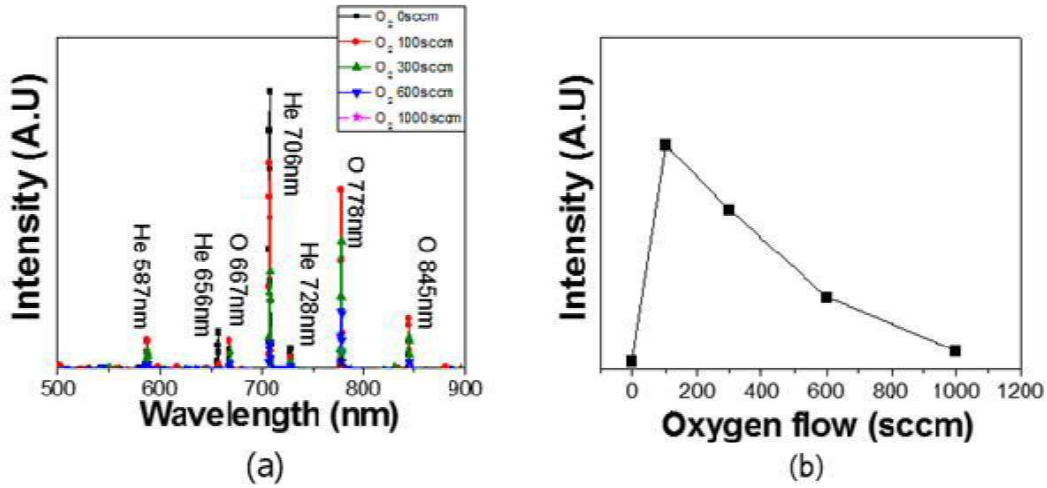
도면2


(a) 0 sccm
(b) 100 sccm
(c) 300 sccm
(d) 600 sccm
(e) 1000 sccm
SiO2
SiO
SiC
Intensity (a.u.)
108
104
100
96
Binding energy (eV)

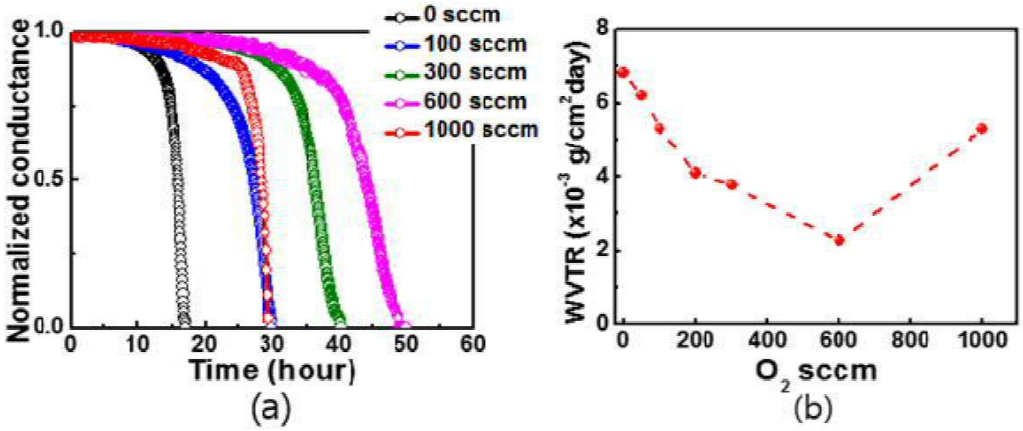
도면3


Atomic concentration (%)
100
75
50
25
0
Si
O
C
O/Si
2.0
1.6
1.2
O/Si ratio
0
100
300
600
1000
O2 flow (sccm)

도면4


O2 0sccm
O2 100sccm
O2 300sccm
O2 600sccm
O2 1000sccm
He 587nm
He 656nm
O 667nm
He 706nm
He 728nm
O 778nm
O 845nm
Intensity (A.U)
500
600
700
800
900
Wavelength (nm)
(a)
Intensity (A.U)
0
200
400
600
800
1000
1200
Oxygen flow (sccm)
(b)

도면5


0 sccm
100 sccm
300 sccm
600 sccm
1000 sccm
Normalized conductance
1.0
0.5
0.0
0
10
20
30
40
50
60
Time (hour)
(a)
WVTR (x10-3 g/cm2day)
8
6
4
2
0
0
200
400
600
800
1000
O2 sccm
(b)