

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 3월 8일 (08.03.2018)



(10) 국제공개번호
WO 2018/043766 A1

(51) 국제특허분류:

C23C 14/20 (2006.01) *C23C 14/58* (2006.01)
C23C 14/18 (2006.01) *C23C 14/00* (2006.01)
C23C 14/22 (2006.01) *C23C 14/06* (2006.01)
C23C 14/02 (2006.01) *C23C 14/54* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/009613

(22) 국제출원일: 2016년 8월 30일 (30.08.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0110233 2016년 8월 29일 (29.08.2016) KR

(71) 출원인: 한국기계연구원 (KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS) [KR/KR]; 34103 대전시 유성구 가정북로 156 (장동), Daejeon (KR).

(72) 발명자: 윤정흠 (YUN, Jung Heum); 50982 경상남도 김해시 월산로 26 (부곡동, 석봉마을6단지대동아파트), Gyeongsangnam-do (KR). 이견환 (LEE, Gun Hwan); 17814 경기도 평택시 포승읍 감기길 21, Gyeonggi-do (KR). 이성훈 (LEE, Sung Hun); 51354 경상남도 창원시 마산회원구 팔용로 215, 102동 204호 (구암동, 중앙메트로하이츠), Gyeongsangnam-do (KR). 조국경 (ZHAO, Guo Qing); 51508 경상남도 창원시 성산구 창원대로 797, Gyeongsangnam-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 이지 (EZ INTERNATIONAL PATENT & TRADEMARK LAW OFFICE); 08051 서울시 금천구 가산디지털1로 205 KCC 웰츠밸리 302~303호, (가산동), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17에 의한 선언서:

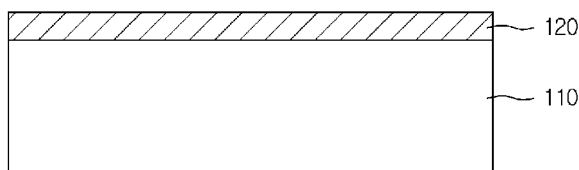
— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: COPPER THIN FILM SUBSTRATE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 구리 박막 기판 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a copper thin film substrate and a method for manufacturing same and, more specifically, to a copper thin film substrate comprising: a substrate; and a copper thin film formed on the substrate and comprising copper (Cu) or a copper alloy, wherein the ratio of a plane (111) of the copper thin film to the entire crystalline plane decreases as the thickness of the copper thin film increases and $I(111)/I(200)$ of the copper thin film exceeds 17. The copper thin film substrate, according to the present invention, enables a copper thin film to be grown into a continuous two-dimensional thin film from the beginning of the growth and have excellent light transmittance and conductivity.

(57) 요약서: 본 발명은 구리 박막 기판 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 기판; 및 상기 기판 상에 형성되며 구리(Cu) 또는 구리합금으로 구성되는 구리 박막;을 포함하되, 상기 구리 박막의 (111)면의 전체 결정면에 대한 비율은 상기 구리 박막의 두께가 증가함에 따라 감소하며 상기 구리 박막의 $I(111)/I(200)$ 이 17을 초과하는 구리 박막 기판에 관한 것으로, 본 발명에 의한 구리 박막 기판은 성장초기부터 2차원 연속 박막으로 성장되며 광투과율 및 전도성이 우수한 구리 박막을 제공하는 효과가 있다.



WO 2018/043766 A1

명세서

발명의 명칭: 구리 박막 기판 및 이의 제조방법

기술분야

[1] 본 발명은 구리 박막 기판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 구리(Cu)를 재료로 하는 금속 박막은 뛰어난 높은 전도성, 높은 가시광 영역 내지 낮은 적외선영역의 광투과율과 같은 광전특성을 가지며 투명 전도막, 광센서, 스마트 윈도우, 반도체 등에 적용되고 있다.

[4]

[5] 이러한 적용에 있어서 광흡수와 반사를 억제하면서 뛰어난 전기전도성의 특성이 요구되는데, 이러한 요구를 충족시키기 위해서는 부도체, 반도체 및 도체를 포함하는 다양한 무기물 기판에 수십 nm는 물론 수 nm의 범위에서도 연속적으로 형성된 금속 박막에 대한 기술이 필요하다.

[6]

[7] 그러나, 기판 상에서 금속의 초기 성장 거동은 기판 상에서 금속의 낮은 젖음성(low wettability)으로 인해 금속이 2차원 연속박막 형태가 아닌 3차원 입자형태로 성장하게 된다. 이는 기판과 금속간의 결합력보다 금속과 금속간의 결합력이 높음에 기인한다. 이러한 특징은 귀금속(noble metal)인 금(Au), 백금(Pt), 은(Ag) 및 고전도성 금속인 구리(Cu), 니켈(Ni), 알루미늄(Al) 등에서 발생한다.

[8]

[9] 기판 상에서의 금속의 이러한 성장 특성은 성장 초기부터 2차원 연속 박막이라는 요구조건을 만족시키기는 어렵고 연속 박막을 형성하기 위해서는 일정 이상의 두께가 요구되었다.

[10]

[11] 이러한 금속의 성장거동을 제어하기 위하여, (1) 금속과의 젖음성과 결합력이 높은 기판을 사용, (2) 금속의 증착 전 기판 상에 시드(seed) 금속 박막층의 형성, (3) 증착 속도 및 온도의 조절, (4) 미량의 타금속(Al, Ca 등)을 도핑한 금속, (5) 금속에 미량의 산소의 도핑 등이 사용되어져 왔다.

[12]

[13] 이상에서와 같이 금속의 3차원 성장 거동을 억제하기 위한 종래 기술은 기판 표면을 조절/변경하거나 성장되는 물질이 제한되는 특성이 있었다.

[14]

[15] 한편, 미량의 타금속을 도핑할 경우 구리(Cu)에 비해 전도성과 광투과율이 낮은 타금속의 함유로 인한 특성 저하를 감수해야 하였으며 금속에 미량의

산소를 도핑 할 경우, 대면적으로 균일한 특성을 확보하기에는 공정상 어려움이 있었다.

[16]

[17] 투명 금속 박막과 관련된 특허문헌으로는 한국 공개특허 제10-2012-0097451호가 있다. 본 특허문헌은 산화아연계 투명 도전 박막의 조성을 조절함으로써 높은 도전성 및 광투과율을 얻는 기술에 관하여 기재하고 있다.

[18]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[19] 본 발명은 성장 초기부터 2차원 연속 박막으로의 성장되고 광투과율 및 전도성이 우수한 구리 박막이 형성되는 구리 박막 기판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[20]

[21] 또한, 본 발명은 성장 초기부터 2차원 연속 박막으로의 성장되고 광투과율 및 전도성이 우수한 구리 박막이 형성되는 구리 박막 기판의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[22]

[23] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 더욱 명확하게 된다.

[24]

과제 해결 수단

[25] 본 발명의 일 측면에 의하면, 기판; 및 상기 기판 상에 형성되며 구리(Cu) 또는 구리합금으로 구성되는 구리 박막;을 포함하되, 상기 구리 박막의 (111)면의 전체 결정면에 대한 비율은 상기 구리 박막의 두께가 증가함에 따라 감소하는 구리 박막 기판이 제공된다.

[26]

[27] 본 발명의 다른 측면에 의하면, 기판; 및 상기 기판 상에 형성되면 구리(Cu) 또는 구리합금으로 구성되는 구리 박막;을 포함하되, 상기 구리 박막은 물리기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)을 통하여 형성되며, 상기 공정의 공정 가스는 질소(N₂)를 포함하는 구리 박막 기판이 제공된다.

[28]

[29] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리 박막의 I(111)/I(200)이 17 초과인 구리 박막 기판이 제공된다.

[30]

[31] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리 박막의 두께가 9nm 이상인 경우 상기 구리 박막의 I(111)/I(200)이 23 이상인 구리 박막 기판이 제공된다.

[32]

[33] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리 박막의 두께는 0nm 초과, 40nm 이하인 구리 박막 기판이 제공된다.

[34]

[35] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리 박막의 조도가 0 nm 초과, 0.4 nm 이하인 구리 박막 기판이 제공된다.

[36]

[37] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 기판은 투명 폴리머 기판인 구리 박막 기판이 제공된다.

[38]

[39] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 기판은 전도성 산화물 또는 질화물을 포함하는 구리 박막 기판이 제공된다.

[40]

[41] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리 박막 기판은 $50\Omega/\text{sq}$ 이하의 면저항을 가지는 구리 박막 기판이 제공된다.

[42]

[43] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리 박막 기판은 85% 이상의 광투과도를 가지는 구리 박막 기판이 제공된다.

[44]

[45] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 기판 및 상기 구리 박막 사이에 형성되는 중간층;을 더 포함하는 구리 박막 기판이 제공된다.

[46]

[47] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리 박막 상에 형성되는 보호층;을 더 포함하는 구리 박막 기판이 제공된다.

[48]

[49] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리 박막은 질소로 도핑되는 것을 특징으로 하는 구리 박막 기판이 제공된다.

[50]

[51] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리 박막의 두께가 10nm 이하인 경우, 상기 구리 박막의 질소 함유량은 4% 이하인 구리 박막 기판이 제공된다.

[52]

[53] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리 박막은 아르곤(Ar) 및 질소(N_2)를 공정가스로 한 물리기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)에 의해 형성되는 구리 박막 기판이 제공된다.

[54]

[55] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 공정 가스는 아르곤(Ar) : 질소(N_2)가 50 : 0.1 내지 1.0의 비율인 구리 박막 기판이 제공된다.

[56]

[57] 본 발명의 또 다른 측면에 의하면, 상기 구리 박막 기판을 포함하는 물품이 제공된다.

[58]

[59] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 물품은 디스플레이용 투명 전극, 편광판, 태양전지용 투명 전극, 저방사코팅, 투명히터용 전극, 또는 반도체용 미세금속전극인 물품이 제공된다.

[60]

[61] 본 발명의 또 다른 측면에 의하면, 기판을 준비하는 단계; 상기 기판 상에 물리기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)에 의해 구리(Cu) 또는 구리합금을 포함하는 구리 박막을 형성하는 단계;를 포함하되, 상기 물리기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)의 공정 가스는 질소(N_2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 구리 박막 기판의 제조방법이 제공된다.

[62]

[63] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 물리기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)의 공정 가스는 아르곤(Ar) 및 질소(N_2)를 포함하는 구리 박막 기판의 제조 방법이 제공된다.

[64]

[65] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 스퍼터링 공정의 공정 가스는 아르곤(Ar) : 질소(N_2)가 50 : 0.1 내지 1.0의 비율인 구리 박막 기판의 제조 방법이 제공된다.

[66]

[67] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리 박막의 (111)면의 전체 결정면에 대한 비율은 상기 구리 박막의 두께가 증가함에 따라 감소하는 구리 박막 기판의 제조 방법이 제공된다.

[68]

[69] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리 박막의 두께가 10nm 이하인 경우, 상기 구리 박막의 질소 함유량은 4% 이하인 구리 박막 기판의 제조방법이 제공된다.

[70]

[71] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 기판 및 상기 구리 박막 사이에 중간층을 형성하는 단계;를 더 포함하는 구리 박막 기판의 제조 방법이 제공된다.

[72]

[73] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리 박막 상에 보호층을 형성하는 단계;를 더 포함하는 구리 박막 기판의 제조 방법이 제공된다.

[74]

[75] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리 박막을 형성하는 단계는 100°C 이하에서 수행되는 구리 박막 기판의 제조 방법이 제공된다.

[76]

발명의 효과

[77] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 본 발명에 의한 구리 박막 기판은 성장 초기부터 2차원 연속 박막으로 성장되며 광투과율 및 전도성이 우수한 구리 박막을 제공할 수 있다.

[78]

[79] 또한, 본 발명의 일 실시예에 의하면, 본 발명에 의한 구리 박막 기판의 제조방법은 구리 박막 성장 초기부터 2차원 연속 박막으로 성장을 효율적으로 유도할 수 있어 광투과율 및 전도성이 우수한 구리 박막을 대면적으로 제조할 수 있다.

[80]

도면의 간단한 설명

[81] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막 기판의 내부 구성을 보인 종단면도이다.

[82] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 구리 박막 기판의 내부 구성을 보인 종단면도이다.

[83] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막 기판의 제조방법을 개략적으로 나타낸 순서도이다.

[84] 도 4는 일반적인 금속의 성장패턴(I)과 본 발명의 의한 금속의 성장패턴(II)을 비교한 도면이다.

[85] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막의 두께에 따른 질소가스를 도입여부에 대한 I(111)/I(200) 배향도를 비교하여 나타낸 도면이다.

[86] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막의 질소가스를 도입에 따른 배향성을 비교하여 나타낸 도면이다.

[87] 도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따른 공정가스로 질소가스의 도입에 따른 구리 박막의 FE-SEM 사진이다.

[88] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 공정가스로 질소가스의 도입에 따른 조도를 비교하여 나타낸 도면이다.

[89] 도 9는 본 발명의 다른 실시예에 따른 공정가스의 도입에 따른 성장 거동 차별성을 보여주는 AFM(atomic force microscopy) 사진이다.

[90] 도 10은 본 발명의 다른 실시예에 따른 공정가스의 도입에 따른 성장 거동의 차별성을 3차원 입자 모폴로지(granular morphology)와 2차원 모폴로지(morphology)으로 보여주는 AFM 도면이다.

[91] 도 11은 본 발명의 다른 실시예에 따른 구리 박막 기판 내 Cu(N) 내의 N(질소) 잔량 검출을 위한 XPS 도면이다.

[92] 도 12는 본 발명의 다른 실시예에 따른 구리 박막 기판 내 Cu(N) 내의 N(질소) 잔량 검출을 위한 SIMS 도면이다.

[93] 도 13은 본 발명의 다른 실시예에 따른 공정가스로 질소가스의 도입에 따른

격자변형(Lattice strain)을 보여주는 도면이다.

[94] 도 14는 본 발명의 다른 실시예에 따른 구리 박막의 두께 및 공정가스의 유량에 따른 전기 이동도(Mobility)를 보여주는 도면이다.

[95] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속박막의 두께 및 공정가스의 유량에 따른 캐리어 농도를 보여주는 도면이다.

[96] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막 기관의 광흡수 특성을 나타낸 도면이다.

[97] 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막 기관의 광투과도를 나타낸 도면이다.

[98] 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막 기관의 면저항을 나타낸 도면이다.

[99]

발명의 실시를 위한 형태

[100] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[101]

[102] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[103]

[104] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[105]

[106] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부한 도면들을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 발명을 설명함에 있어 전체적인 이해를 용이하게 하기 위하여 도면 번호에 상관없이 동일한 수단에 대해서는 동일한 참조 번호를 사용하기로 한다.

[107]

[108] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막 기관의 내부 구성을 보인 종단면도이다.

[109]

[110] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막 기관은 기관(110) 및

구리 박막(120)을 포함한다.

[111]

[112] 상기 기판(110)은 상기 구리 박막(120)이 성장할 수 있는 모재가 된다.

[113]

[114] 상기 기판(110)은 투명 폴리머 및 유리 중 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 발명에 의한 구리 박막 기판이 투명 전도막으로 사용되는 경우, 상기 기판(110)은 금속, 전도성 산화물, 또는 전도성 질화물로 이루어진 박막 아래에 투명 폴리머 또는 유리층으로 형성될 수 있다. 따라서 상기 기판(110)이 투명 폴리머로 구성되면 투명 플렉서블 디스플레이 및 플렉서블 태양전지용 투명 전극 등에 유용하게 활용될 수 있다. 따라서, 상기 기판(110)은 PC, PET, PES, PEN, PAR, PI 등을 포함하는 플렉서블 디스플레이 소자용 투명 폴리머가 채택될 수 있다.

[115]

[116] 상기 기판(110)은 구리 박막(120)이 성장할 수 있는 것이라면 어떤 재료이든 사용할 수 있다. 즉, 기판(110)은 유전체, 반도체, 및 도체 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 또한, 상기 기판(110)은 금속, 전도성 산화물, 또는 전도성 질화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, Al, Ba, Be, Ca, Cr, Cu, Cd, Dy, Ga, Ge, Hf, In, Lu, Mg, Mo, Ni, Rb, Sc, Si, Sn, Ta, Te, Ti, W, Zn, Zr, 및 Yb로 구성된 군에서 선택된 금속의 산화물(oxide), 질화물(nitride), 산화물-질화물의 화합물(oxynitride) 및 불화 마그네슘(Magnesium fluoride) 중 어느 하나를 이용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[117]

[118] 바람직하게는, 상기 기판(110)은 배향성(preferred orientation)을 갖는다. 상기 기판(110)의 배향성은 기판(110)에서 성장할 구리 박막(120)의 배향성에 영향을 미칠 수 있다.

[119]

[120] 상기 구리 박막(120)은 상기 기판(110) 상에 형성된다. 상기 구리 박막(120)은 성장 초기부터 2차원 연속 박막으로의 성장될 수 있도록 형성된다.

[121]

[122] 일반적으로 금속은 상기 기판(110) 상에 금속의 낮은 젖음성으로 인하여 2차원 연속박막이 아닌 3차원 입자로 성장하려는 거동을 보인다. 본 발명에 의하면 이러한 금속의 성장거동은 성장 초기에 형성되는 금속의 배향성의 조절을 통하여 제어할 수 있다.

[123]

[124] 본 발명의 일 실시예에서는 구리 박막(120)은 구리(Cu) 또는 구리 합금을 포함한다. 구리(Cu) 또는 구리 합금의 일반적인 성장거동을 배향성 측면에서 살펴보면 초기에는 (111)면뿐만 아니라 그 외의 면들도 발달한다. 이후 구리(Cu) 또는 구리 합금의 두께가 두꺼워짐에 따라 (111)면의 비율이 점점 높아지게 된다.

이러한 성장거동에 변화를 주어 성장 초기부터 구리(Cu) 또는 구리 합금의 (111)면이 그 외의 면에 비해 우세하게 성장하도록 할 수 있다.

[125]

[126] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 구리 합금은 알루미늄, 크롬 또는 니켈을 포함할 수 있고, 불가피한 불순물을 함유하는 것을 포함한다.

[127]

[128] 상기 구리 박막(120)의 (111) 성장 방향을 가진 (111) 면이 우세한 것은 빠른 초기 연속 박막 형성 시 유리한데, 본 발명의 구리 박막 기판은 상기 구리 박막(120)에 대한 (111)면의 전체 결정면에 대한 비율이 상대적으로 높고 구리 박막의 두께가 증가함에 따라 감소하는 특징으로 가진다. 종래기술에 의한 구리 박막의 경우 (111) 면의 전체 결정면에 대한 비율이 상대적으로 낮고 구리 박막의 두께가 증가함에 따라 증가한다. 따라서 본 발명의 구리 박막 기판은 완전히 상반되는 경향을 나타내고, 상대적으로 얇은 두께로 형성된 우수한 연속 박막을 가진다.

[129]

[130] 박막의 배향도는 다결정질 섬유 조직(polycrystalline fiber texture) 분석을 위한 해리스 방법을 이용하여 broad scan의 피크 강도(peak intensity)로 계산되었다(참고문헌 1997 john wiley & son. ltd). 따라서, $p(111)$ 은 하기 식에 의해 정의된다.

[131]

$$p(111) = N \left[\frac{I(111)}{I_0(111)} \right] \cdot \left[\sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right]^{-1}$$

[133]

[134] 여기서, N 은 피크의 수이고, hkl 은 밀러지수이고, $I(hkl)$ 은 측정된 (hkl) 피크 강도(intensity)이고 $I_0(hkl)$ 은 파우더형 레퍼런스(reference)의 비교되는 피크의 강도이다.

[135]

[136] (111)면의 배향도(degree of preferred orientation)란 (111)면의 발달 정도를 나타내는 척도로, $p(111) > 1$ 이면 (111)면이 주로 발달함을 나타내고, $p(111) < 1$ 이면, (111)면 이외의 면들이 발달함을 나타낸다.

[137]

[138] 본 발명의 $I(111)/I(200)$ 는 XRD의 2theta-omega scan으로부터 측정된 (111)과 (200) 결정질 피크(crystalline peak)의 강도(intensity)로부터 결정된 $I(111)$ 과 $I(200)$ 의 비로 계산하였다.

[139]

[140] 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 구리 박막(120)의 $I(111)/I(200)$ 이 17 초과일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 구리 박막(120)의 두께가 상대적으로 얇은

상태에서 $I(111)/I(200)$ 이 높아 우수한 연속 박막을 가진다. 이에 제한되는 것은 아니나, 구리 박막의 두께가 9nm 이하인 경우, $I(111)/I(200)$ 이 23 이상으로 높아 초기 연속 박막 형성에 유리하다.

[141]

[142] 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 구리 박막(120)의 두께는 0nm 초과, 40nm 이하일 수 있다. 상기 구리 박막(120)의 두께는 0nm 초과, 24nm 이하가 바람직하고, 14nm 이하가 더 바람직하고, 12nm 이하가 더욱더 바람직하고, 10nm 이하가 더욱더 바람직하고, 8nm 이하가 더욱더 바람직하다. 상기 구리 박막(120)은 투광도가 저하되지 않도록 구성되는 것이 바람직하다.

[143]

[144] 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 구리 박막(120)의 조도가 0 nm 초과, 0.4 nm 이하일 수 있다. 본 발명에 따른 상기 구리 박막(120)은 (111)면의 전체 결정면에 대한 비율이 상대적으로 높아 초기 연속 박막의 2차원적 성장이 유도되어, 상기 구리 박막(120)이 얇은 두께에서도 낮은 조도를 가지는 것을 특징으로 한다.

[145]

[146] 상기 구리 박막(120)은 공정 가스로 질소(N_2)를 포함하는 물리기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)에 의해 형성될 수 있다. 따라서, 상기 구리 박막(120)은 질소를 함유하고 있을 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 구리 박막(120)의 두께가 10nm 이하인 경우 상기 구리 박막(120)의 질소 함유량은 4% 이하일 수 있다.

[147]

[148] 구리(Cu) 및 구리합금의 성장 초기에 (111)면이 발달하는 특성은 기판(110)의 배향성에 따라 더욱 강화될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 기판(110)은 산화아연(ZnO)을 포함한다. 산화아연(ZnO)은 폴리머와 유리, 실리콘 웨이퍼(Si wafer)에 비해 고전도성 금속의 젖음성이 좋은 물질로 알려져 있다. 산화아연(ZnO)은 (002)면이 주로 발달하며 이는 구리(Cu) 및 구리합금의 (111)면과 같은 성장 방향성을 가진다. 즉, 구리 박막(120)이 초기 성장 시에 기판(110)의 배향성에 상응하여 형성되도록 제어하는 것이다.

[149]

[150] 본 발명의 실시예에서는 구리 박막(120)으로 구리(Cu)를 사용하였으나, 이에 제한되는 것은 아니며 구리 박막(120)은 구리 합금 및 니켈(Ni)과 같이 상술한 배향성에 관한 특성을 지닌 금속 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[151]

[152] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 구리 박막 기판의 내부 구성을 보인 종단면도이다.

[153]

[154] 도 2의 (A)를 참조하면, 본 발명의 제2실시예에 따른 구리 박막 기판은 중간층(130)을 더 포함할 수 있다. 도 2의 (B)를 참조하면, 본 발명의 제3실시예에

따른 구리 박막 기판은 보호층(140)을 더 포함할 수 있다. 도 2의 (C)를 참조하면, 본 발명의 제4실시예에 따른 구리 박막 기판은 기판(110), 중간층(130), 구리 박막(120) 및 보호층(140)을 포함한다. 예를 들어, 상기 구리 박막 기판은 투명 무기물층-구리 박막-투명 무기물층 구조로 적층되어 형성된 투명 전도성 박막일 수 있다.

[155]

[156] 상기 중간층(130)은 상기 기판(110)과 상기 구리 박막(120) 사이에 형성된다. 상기 중간층(130)은 산화아연(ZnO), ITO(Indium Tin Oxide), IZO(Indium Zinc Oxide), AZO(Al-doping Zinc Oxide), GZO(Ga-doping Zinc Oxide), IGZO, ATO, 및 TiO_2 중 어느 하나로 이루어질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 중간층(130)은 상기 기판(110)에 물리기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)으로 투명하게 형성되며, 5~200nm의 두께를 가질 수 있다. 상기 중간층(130)은 상기 기판(110)의 투광도를 유지하면서 전기전도도를 높일 수 있도록 구성되는 것이 바람직하다.

[157]

[158] 바람직하게는, 상기 중간층(130)은 금속의 젖음성이 좋은 물질을 포함한다. 상기 중간층(130)은 본 발명의 일 실시예에서의 기판(110)의 역할을 대체할 수 있는 것이다. 상기 중간층(130)은 상기 기판(110)이 유리나, 폴리머 재질과 같은 경우에 배향성을 갖는 산화아연(ZnO)과 같은 물질을 포함하도록 하여 상기 구리 박막(120)의 성장특성에 영향을 미치도록 할 수 있다.

[159]

[160] 상기 보호층(140)은 상기 구리 박막(120) 상에 형성되며, 상기 구리 박막(120)의 산화를 방지하고 물리적 손상을 방지하는 역할을 한다. 상기 보호층(140)은 산화아연(ZnO), ITO, IZO, AZO, GZO, IGZO, ATO, 및 TiO_2 중 어느 하나로 이루어질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 보호층(140)은 상기 기판(110)에 물리기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)으로 투명하게 형성되며, 5~200nm의 두께를 가질 수 있다. 상기 중간층(130)은 상기 기판(110)의 투광도를 유지하면서 전기전도도를 높일 수 있도록 구성되는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시예에서 상기 보호층(140)은 산화아연(ZnO)으로 형성하였다.

[161]

[162] 또한, 상기 중간층(130)과 상기 보호층(140)은 동일 재료로 구성될 수도 있고 이종의 재료로 구성될 수도 있다.

[163]

[164] 본 발명에 의한 구리 박막 기판은 도 2에서 살펴본 바와 같이 금속박막(120), 중간층(130) 및 보호층(140)의 다양한 조합으로 구성이 가능하다.

[165]

[166] 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 구리 박막 기판은 $50\Omega/\text{sq}$ 이하의 우수한 면저항을 가질 수 있다.

[167]

[168] 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 구리 박막 기판은 85% 이상의 광투과도를 가질 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 구리 박막 기판은 가시광선 영역(650-850nm)에서는 90% 이상의 광투과도를 가질 수 있다.

[169]

[170] 상술한 바와 같이, 본 발명에 의한 구리 박막 기판은 구리 박막 형성 초기에 우수한 2차원 연속 박막의 형성으로 전기전도도, 및 광투과도 특성 등이 우수하여 다양한 응용 분야의 물품에 활용될 수 있다.

[171]

[172] 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 구리 박막 기판은 디스플레이용 투명 전극, 편광판, 태양전지용 투명 전극, 저방사코팅, 투명히터용 전극, 또는 반도체용 미세금속전극에 활용될 수 있다.

[173]

[174] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막 기판의 제조방법을 개략적으로 나타낸 순서도이다.

[175]

[176] S210 단계에서는 기판(110)을 형성한다. 상기 기판(110)은 중간층(130)이 없는 경우 산화아연(ZnO)를 포함하도록 형성할 수도 있으나, 이에 제한되지 않으며 상술한 다양한 소재를 사용할 수 있다.

[177]

[178] S220 단계에서는 스퍼터링 공정에 사용될 공정가스의 유량을 결정한다.

[179]

[180] S230 단계에서는 구리 박막(120)을 형성한다.

[181]

[182] 본 발명의 일 실시예에서 구리 박막(120)은 구리(Cu)를 스퍼터링 타겟으로 하는 스퍼터링 공정에 의해 형성되며 공정가스는 아르곤(Ar) 및 질소(N₂)를 포함한다. 공정가스의 유량은 상기 구리 박막이 초기 성장 시에 상기 기판의 배향성에 상응하는 배향성을 갖도록 결정될 수 있다. 본 발명에서 배향성에 대한 의미는 모든 결정면이 동일한 방향으로 형성되는 것을 의미하는 것이 아니라 결정면 중에 어느 하나 이상의 결정면이 전체 결정면에 비해 그 비율이 증가 또는 감소한다는 의미로 사용된다.

[183]

[184] 실험 내지 이론적 계산을 통하여 공정가스의 유량에 따라 금속의 배향성이 어떻게 변화하는지 예측할 수 있으며, 이러한 배향성에 상응하도록 공정가스의 유량을 결정할 수 있게 된다.

[185]

[186] 상기 구리 박막(120)의 증착에 있어서 공정가스를 아르곤(Ar) 한 종만을 사용하지 않고 질소(N₂)를 추가로 주입하였다. 질소(N₂)의 주입은 스퍼터링

공정의 플라즈마 환경을 변화시키기는 하지만 질소성분 자체가 구리 박막(120)의 전도성, 투과성과 같은 광전 특성에는 영향을 미치지 않는다. 본 발명에 있어서 상기 질소(N_2)의 주입 공정은 NO_x 이 미량으로 포함되는 것을 본 발명의 범위에서 배제하는 것은 아니다.

[187]

[188] 상기 질소(N_2)의 주입은 증착되는 구리(Cu)의 초기 성장 시 (111)면의 발달을 유도한다. 이러한 특성은 상술한 바와 같이 구리 박막(120)을 형성함에 있어 매우 얇은 두께에서도 2차원 연속박막의 성장이 가능하게 한다.

[189]

[190] 다른 측면에서, 질소(N_2)의 주입은 구리 박막(120)이 기판(110)의 배향성에 상응하는 배향성을 갖도록 유도한다. 또한, 질소(N_2)는 최종 생성물에는 최종 생성물의 구조에는 영향을 미친다. 그리고, 이때 증착되는 상기 구리 박막(120)은 상기 기판(110)의 배향성에 의존하는 특성이 있으며 기판(110)의 배향성에 상응하는 배향성을 갖도록 형성될 수 있다.

[191]

[192] 한편, 질소(N_2)는 초기 스퍼터링 공정에서 금속과 상대적으로 활발하게 결합할 수 있어, 형성되는 구리 박막의 두께에 따라 잔존하는 질소(N_2)의 함유량은 차이가 있을 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 구리 박막의 두께가 10nm 이하인 경우, 상기 구리 박막의 질소 함유량은 바람직하게 1% 이하이다.

[193]

[194] 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 스퍼터링 공정의 공정 가스는 아르곤(Ar) : 질소(N_2)가 바람직하게 50 : 0.1 내지 1.0, 더욱 바람직하게 50 : 0.1 내지 0.5의 비율을 가진다. 상기 범위에서 구리(Cu)의 초기 성장 시 (111)면의 발달을 효율적으로 유도할 수 있다.

[195]

[196] 상기와 같은 공정 가스의 제어로 상기 구리 박막(120)의 (111)면의 전체 결정면에 대한 비율은 상기 구리 박막(120)의 두께가 증가함에 따라 감소하는 특징을 가진다.

[197]

[198] 상기 구리 박막(120)의 배향성이 기판(110)에 의존하는 특성은 금속이 구리(Cu)를 포함하고, 기판(110)이 산화아연(ZnO)을 포함하는 경우 더욱 두드러진다.

[199]

[200] 상기 구리 박막(120)을 형성하는 단계는 100°C 이하에서 수행될 수 있고, 바람직하게는 실온에서 수행될 수 있다.

[201]

[202] 본 발명의 일 실시예에서 중간층(130)은 물리기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)으로 형성하였으며, 스퍼터링 타겟(sputtering target)으로

산화아연(ZnO)을 사용하였다.

[203]

[204] 상기 중간층(130)은 초기 진공도가 3^{-6} Torr 이하에서 진공챔버 내부에 아르곤(Ar) 가스를 주입하고 작업 진공도 3^{-3} Torr에서 4 inch 산화아연(ZnO) 스퍼터링 타겟에 200 W의 RF 전력을 인가하여 증착하였다.

[205]

[206] 상기 중간층(130)의 증착조건은 다음과 같다.

[207]

[208] 상기 중간층(130) 증착조건

[209] -스퍼터링 타겟: 산화아연(ZnO) (4 inch)

[210] -작업 가스: Ar (100%, 60sccm)

[211] -작업진공도: 3^{-3} Torr

[212] -RF전력: 200W

[213] -코팅속도: 0.12 nm/sec

[214] -특성: n-type

[215]

[216] 본 발명의 일 실시예에서 구리 박막(120)은 물리기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)으로 형성하였으며, 스퍼터링 타겟(sputtering targer)으로 구리(Cu)를 사용하였다.

[217]

[218] 상기 구리 박막(120)의 증착조건은 다음과 같다.

[219]

[220] 상기 구리 박막(120) 증착조건

[221] -스퍼터링 타겟: 구리(Cu) (4 inch)

[222] -공정 가스: 아르곤(Ar) : 질소(N₂) (50 : 0.2 sccm)

[223] -작업진공도: 3^{-3} Torr

[224] -DC전력: 50W

[225] -온도(°C) : 실온

[226] -코팅속도: 0.1 nm/sec

[227]

[228] 상기 보호층(140)은 중간층(130)과 동일한 재료로 형성하였으며, 스퍼터링 공정을 이용하여 증착조건도 동일하게 하였다.

[229]

[230] 도 4는 일반적인 금속의 성장패턴과 본 발명의 의한 금속의 성장패턴을 비교한 도면이다.

[231]

[232] 도 4의 (I)은 일반적인 금속의 성장패턴을 나타낸다. 도 4의 (I)에 도시된 바와 같이 미세입자들로 형성된 금속은 Ostwald Ripening 내지 Cluster migration

이라는 과정을 통하여 상호 결합되어 성장한다. 이러한 성장특성은 초기 성장 시 2차원 연속박막을 만족시키지 못한다. 도 4는 금속의 성장을 개념적으로 나타나기 위한 것으로 기판 상의 화살표가 실제 입자의 이동을 나타내는 것은 아니고 동일한 위치에서의 시간의 흐름에 따른 성장을 의미한다.

[233]

[234] 도 4의 (II)는 본 발명에 의한 금속의 성장패턴을 나타낸다. 초기 성장에서부터 (I)에서와 같은 Ostwald Ripening 내지 Cluster migration을 통한 입자의 형성은 억제되고, 기판 표면에서 이동이 억제된 근접한 입자 간에 연결을 통한 성장 거동을 보인다.

[235]

[236] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막의 두께에 따른 질소가스를 도입여부에 대한 I(111)/I(200) 배향도를 비교하여 나타낸 도면이다.

[237]

[238] 도 5는 기판(110)으로 산화아연(ZnO), 구리 박막(120)으로 구리(Cu)가 사용된 결과이며, 스퍼터링 공정가스 중 아르곤(Ar) 및 질소(N₂)의 유량은 50:0.2 sccm을 사용하였다.

[239]

[240] 결정면은 X-ray diffraction 측정 결과로 이를 살펴보면, 공정가스로 아르곤(Ar)만을 사용하였을 때보다 질소를 도입하였을 경우 두께가 10nm 이하일 때 I(111)/I(200)이 높은 것을 확인하였다. 또한, 두께가 낮아질수록 더 높은 I(111)/I(200)를 보였고, 두께가 6nm일 경우 가장 높은 I(111)/I(200)를 보였다.

[241]

[242] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막의 질소가스를 도입에 따른 배향성을 비교하여 나타낸 도면이다.

[243]

[244] 도 6은 X-ray diffraction 측정 결과로, 이를 통해 공정가스로 아르곤(Ar)만을 사용하였을 경우에 비해, 공정가스로 아르곤(Ar) 및 질소(N₂)를 사용하였을 경우에 보다 (200)은 감소하고 (111)면은 발달되는 것을 확인하였다.

[245]

[246] 도 7은 본 발명의 다른 실시예에 따른 공정가스로 질소가스의 도입에 따른 구리 박막의 FE-SEM(Model S-5500, Hitachi Co) 사진이다.

[247]

[248] 도 7은 기판(110)으로 산화아연(ZnO), 구리 박막(120)으로 구리(Cu)가 사용된 결과이며, 스퍼터링 공정가스 중 아르곤(Ar) 및 질소(N₂)의 유량은 각각 50:0 sccm, 50:0.2 sccm를 사용하였다.

[249]

[250] 다만, 정확하게는 도 7에서는 구리 박막(120)의 성장 전의 형태부터 공정가스로

질소를 도입한 박막이 연속박막을 이룰 때까지의 모폴로지를 보여준다.

[251]

[252] 금속의 수직두께(nominal thickness)가 1.5nm인 경우, 공정가스로 아르곤(Ar)만을 사용한 경우는 입자들이 개별적으로 성장하고 서로 연결이 되지 않는 성장거동을 보이며, 공정가스로 아르곤(Ar) 및 질소(N₂)를 사용하였을 때 비교적 큰 금속 클러스터(metal cluster, 핵생성을 거치면서 성장한 아주 작은 입자들)를 보임을 알 수 있다.

[253]

[254] 금속의 수직두께(nominal thickness)가 2.5nm 및 3.5 nm인 경우, 공정가스로 아르곤(Ar)만을 사용한 경우는 입자들이 서로 간에 공간을 가지고 일부만 연결되는 성장거동을 보임에 비해, 공정가스로 아르곤(Ar) 및 질소(N₂)를 사용하였을 때에 금속 입자들이 대부분 공간 없이 서로 연결되어 거의 연속적인 형태를 보여 2차원 연속 박막을 형성하려는 성장경향을 보임을 알 수 있다.

[255]

[256] 금속의 수직두께(nominal thickness)가 5nm인 경우, 공정가스로 아르곤(Ar)만을 사용한 경우는 독립적인 개개의 금속 클러스터의 크기가 성장하여 서로 간에 공간을 가지고 일부만 연결되는 성장거동을 보임에 비해, 공정가스로 아르곤(Ar) 및 질소(N₂)를 사용하였을 때에 금속 입자들이 대부분 공간 없이 서로 연결되어 거의 2차원 연속 박막이 형성된 것을 알 수 있다.

[257]

[258] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 공정가스로 질소가스의 도입에 따른 표면조도를 비교하여 나타낸 도면이다. 표면조도는 AFM(Atomic Force Microscopy)를 이용하여 측정하였다.

[259] 공정 가스가 Ar:N₂=50:0.2 sccm으로 투입한 경우, 아르곤(Ar)만을 사용한 경우보다 표면 조도가 낮아진 것을 알 수 있다.

[260]

[261] 도 9는 본 발명의 다른 실시예에 따른 공정가스의 도입에 따른 성장 거동 차별성을 보여주는 AFM(atomic force microscopy) 사진이다. 또한, 도 10은 본 발명의 다른 실시예에 따른 공정가스의 도입에 따른 성장 거동의 차별성을 3차원 입자 모폴로지(granular morphology)와 2차원 모폴로지(morphology)으로 보여주는 AFM 도면이다.

[262]

[263] 도 9 및 도 10은 공정가스 유량에 따른 구리 박막 기판의 표면 조도를 AFM(Atomic Force Microscopy)를 이용하여 2차원 및 3차원으로 나타내었다.

[264]

[265] 금속의 수직두께(nominal thickness)가 2.5nm에서 순수 Cu는 3차원적으로 성장하여 성장초기부터 금속이 고르게 성장하지 못하였음을 보여준다. 이 후 금속의 수직두께가 3.5nm, 5.0nm 및 6.5nm로 성장함에 따라 클러스터들이

성장하며 고르지 않게 성장한 것을 확인할 수 있다.

[266]

[267] 반면에 CuN의 경우, 금속의 수직두께가 2.5nm일 때부터 2차원적으로 성장하며, 이 후 클러스터간의 연결이 활성화되어 연속박막을 형성하므로 고른 조도를 유지하여, 금속의 수직두께가 6.5nm일 때까지 표면조도가 고르게 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[268]

[269] 이러한 CuN의 모폴로지 특성이 순수 Cu에서 발생되기 위해서는 두께가 더욱 증가하여, 클러스터의 크기가 증가되고 이에 의해 클러스터의 표면에너지가 낮아지며 또한 기관과의 계면접착력이 향상되어서 클러스터의 이동(migration)이 억제되어질 때 가능하다.

[270]

[271] 도 11은 본 발명의 다른 실시예에 따른 구리 박막 기관 내 Cu(N) 내의 N(질소) 잔량 검출을 위한 XPS 도면이다.

[272]

[273] 도 11은 실리콘 웨이퍼(Si wafer)로 형성한 기관(110) 상에 중간층(130)으로 산화아연(ZnO) 20nm, 보호층(140)으로 산화아연(ZnO) 5nm가 형성되고 중간층(130) 및 보호층(140) 사이에 24nm 두께로 Cu 금속층이 형성된 구조에서 XPS depth profiling으로부터 얻어진 조성 분석을 나타낸다. 스퍼터링 공정가스 중 아르곤(Ar) 및 질소(N₂)의 유량은 각각 50:0 sccm(도 11의 (a)), 50:0.2 sccm(도 11의 (b)), 50:0.6 sccm(도 11의 (c)) 50:1 sccm(도 11의 (d))을 사용하였다.

[274]

[275] 구리 박막 기관은 이온 에칭을 통해 제거하면서 실리콘 웨이퍼(Si wafer)만 검출될 때까지 조성분석을 진행하였다. 도 11의 (a) 내지 (d)에서 확인할 수 있듯이 구리 박막(120)을 나타내는 구리(Cu)의 조성이 최고점인 에칭 시간 1000sec 시점에서 질소(N₂)는 검출되지 않았다. 다만, 구리 박막(120)은 질소(N₂)의 포함을 완벽히 배제할 수는 없으며 XPS의 검출한도를 고려할 때 구리 박막(120) 내의 질소(N₂)는 4%이하이다.

[276]

[277] 상기 질소(N₂)의 함유량은 제조법, 제조 조건 및 분석법에 따라 달라질 수 있으며, 바람직하게는 1% 이하이다.

[278]

[279] 도 12는 본 발명의 다른 실시예에 따른 구리 박막 기관 내 Cu(N) 내의 N(질소) 잔량 검출을 위한 SIMS 도면이다.

[280] 도 12는 상기 SIMS 분석 결과를 통해 N 잔량이 있음을 검출할 수 있음을 나타낸다.

[281]

[282] 우선 N의 조성을 살펴보면, 도 11을 참조하면, XPS 검출법으로는 N atomic%가

거의 0에 가까운 것으로 확인 되었다.

[283]

[284] 질소 함유 여부에 대해 보다 세밀한 SIMS 분석을 진행하였고, 도 12를 참조하면, Cu(N)_1 (Ar:N₂ = 50:0 sccm)과 대비하여 Cu(N)_2 (Ar:N₂ = 50:0.2 sccm), Cu(N)_3 (Ar:N₂ = 50:0.6 sccm), Cu(N)_4 (Ar:N₂ = 50:1 sccm)의 경우 질소의 함량이 증가한 것을 확인할 수 있었다.

[285] 따라서, XPS의 검출한계인 4% 이하의 질소가 함유된 것을 확인할 수 있었다.

[286]

[287] 도 13은 본 발명의 다른 실시예에 따른 공정가스로 질소가스의 도입에 따른 격자변형(Lattice strain)을 보여주는 도면이다.

[288]

[289] 도 13은 구리 박막 기판의 두께가 12nm보다 작을 경우 질소를 함유한 구리 박막 기판이 질소를 함유하지 않은 구리 박막 기판보다 격자 변형률이 높은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 두께가 작을수록 질소를 함유한 구리 박막 기판이 질소를 함유하지 않은 구리 박막 기판보다 격자 변형률이 높은 것을 확인할 수 있다.

[290]

[291] 도 14는 본 발명의 다른 실시예에 따른 구리 박막의 두께 및 공정가스의 유량에 따른 전기 이동도(Mobility)를 보여주는 도면이다.

[292]

[293] 도 14는 구리 박막 기판의 두께가 8nm 이하일 때, 질소를 함유한 구리 박막 기판이 질소를 함유하지 않은 구리 박막 기판 보다 전하이동도가 높은 것을 확인할 수 있다. 따라서, 질소로 도핑된 구리 박막 기판이 낮은 두께에서 보다 빠르게 연속기판을 형성하는 것을 알 수 있다.

[294]

[295] 도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막 기판의 두께에 따른 캐리어 농도를 나타낸 도면이다.

[296]

[297] 도 15는 구리 박막 기판의 두께에 관계없이 질소를 함유하는 구리 박막 기판이 질소를 함유하지 않는 구리 박막 기판보다 높은 캐리어 농도를 보이는 것을 확인할 수 있다. 높은 캐리어 농도는 대체로 물질의 전도도를 향상시킬 수 있고, 도 14에서 전기이동도가 향상된 것을 확인할 수 있다.

[298]

[299] 도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막 기판의 광흡수 특성을 나타낸 도면이다.

[300]

[301] (a)는 본 발명의 비교예에 따른 구리 박막 기판의 광흡수 특성을 나타낸 도면이고, (b)는 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막 기판의 광흡수 특성을

나타낸 도면이다.

[302]

[303] 400-550nm에서 발생하는 광흡수는 주로 박막의 두께가 증가하면서 발생하며, 얇은 두께에서는 연속박막을 형성하는 경우 낮은 광흡수율을 얻을 수 있다.

[304] 650nm 이상에서 발생하는 광흡수는 금속이 아일랜드형태로 이루어진 경우 플라즈모닉(plasmonic) 특성에 의해 광산란이 발생하여 높게 나타나지만, 연속박막을 형성하는 경우 최소 두께에서 최저의 광흡수를 보이며, 이후 박막 두께가 증가함에 따라 다시 높은 광흡수를 보인다.

[305]

[306] 도 16에 따르면, 본 발명의 비교예의 경우 10nm에서 연속박막을 형성하므로, 본 발명의 실시예보다 대체로 높은 광흡수율을 보인다. 또한, 본 발명의 실시예는 1.5nm의 두께에서도 연속박막을 형성하여 낮은 광흡수율을 나타낸다.

[307]

[308] 도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막 기판의 광투과도를 나타낸 도면이다.

[309]

[310] 상기 본 발명의 모폴로지 특성으로부터 ZnO/Cu(N)/ZnO (ZnO 산화물 사이에 위치한 Cu(N) 박막 구조) 구조의 광투과 특성 향상을 검증하였다(Optical transmittance UV-Visible-near infrared spectrophotometry, Cary series, Agilent technologies).

[311]

[312] 도 17을 참조하면, 500-1000 nm 파장대에서 측정한 총 광투과율 (total transmittance)이 Cu에 비해 Cu(N)가 전파장대에서 높은 것이 확인되었다.

[313]

[314] 주목해야 하는 결과는, Cu의 경우 장파장(700-1000 nm)에서 광투과율(optimal transmittance)은 6.5-14.0 nm의 두께 모두 낮은 광투과도를 보이는 반면에, Cu(N)의 경우는 그 광투과율(optimal transmittance)이 단지 5.0-10.0 nm 두께에서 모두 높은 광투과율을 나타낸다. 따라서, Cu에 비해 Cu(N)이 광투과도가 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[315]

[316] 도 18은 본 발명의 일 실시예에 따른 구리 박막 기판의 면저항을 나타낸 도면이다.

[317]

[318] 도 18을 참조하면, 공정가스로 질소를 포함하는 경우 5nm 이상의 두께에서 50Ω/sq 이하의 면저항을 가지는 것을 알 수 있다.

[319]

[320] 반면에, 질소를 포함하지 않은 경우 5-7nm의 두께에서 50 내지 2000Ω/sq의 면저항을 보여 7nm 이하의 낮은 두께에서 실시예와 비교예가 면저항의 현저한

차이를 보이는 것을 확인 할 수 있다.

[321]

[322] 상술한 본 발명의 구리 박막 기관의 제조 방법은 박막 성장 초기부터 2차원 연속 박막으로 성장시킬 수 있어, 디스플레이 제조, 태양전지용 전극 제조, 히터, 반도체 공정 등 연속적 구리 박막 형성이 필요한 모든 분야에 유용하게 활용될 수 있다.

[323]

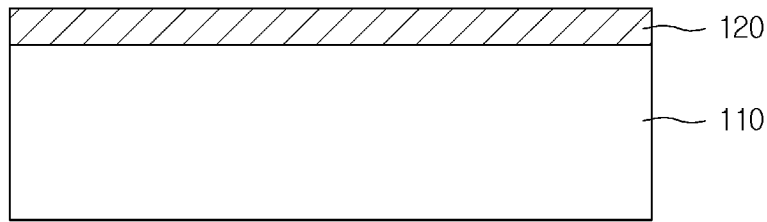
[324] 이상, 본 발명의 일 실시예에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리 범위 내에 포함된다고 할 것이다.

청구범위

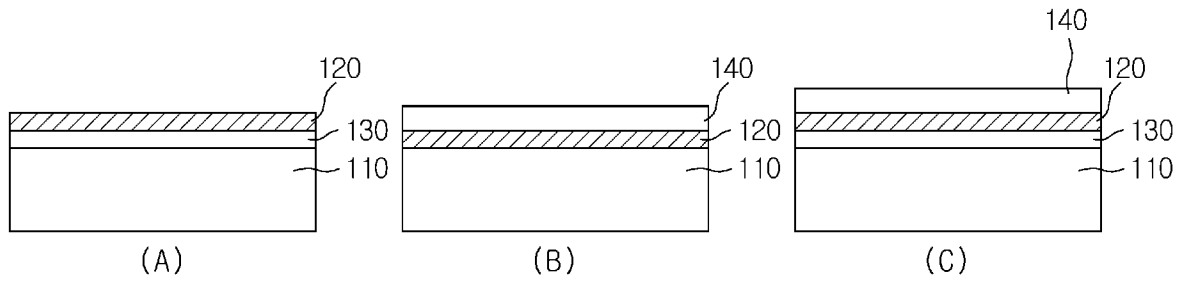
- [청구항 1] 기판; 및
상기 기판 상에 형성되며 구리(Cu) 또는 구리합금으로 구성되는 구리 박막;을 포함하되,
상기 구리 박막의 (111)면의 전체 결정면에 대한 비율은 상기 구리 박막의 두께가 증가함에 따라 감소하며 상기 구리 박막의 $I(111)/I(200)$ 이 17을 초과하는 구리 박막 기판.
- [청구항 2] 기판; 및
상기 기판 상에 형성되면 구리(Cu) 또는 구리합금으로 구성되는 구리 박막;을 포함하되,
상기 구리 박막은 물리기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)을 통하여 형성되며,
상기 PVD 공정 가스는 질소(N_2)를 포함하는 구리 박막 기판.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 구리 박막의 두께가 9nm 이하인 경우 상기 구리 박막의 $I(111)/I(200)$ 이 23 이상인 구리 박막 기판.
- [청구항 4] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 구리 박막의 두께는 0nm 초과, 40nm 이하인 구리 박막 기판.
- [청구항 5] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 구리 박막의 조도가 0 nm 초과, 0.4 nm 이하인 구리 박막 기판.
- [청구항 6] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 기판은 투명 폴리머 기판인 구리 박막 기판.
- [청구항 7] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 기판은 전도성 산화물 또는 질화물을 포함하는 구리 박막 기판.
- [청구항 8] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 구리 박막 기판은 $50\Omega/sq$ 이하의 면저항을 가지는 구리 박막 기판.
- [청구항 9] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 구리 박막 기판은 85% 이상의 광투과도를 가지는 구리 박막 기판.
- [청구항 10] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 기판 및 상기 구리 박막 사이에 형성되는 중간층;을 더 포함하는 구리 박막 기판.
- [청구항 11] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 구리 박막 상에 형성되는 보호층;을 더 포함하는 구리 박막 기판.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 구리 박막은 질소로 도핑되는 구리 박막 기판.
- [청구항 13] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 구리 박막의 질소 함유량은 4% 이하인 구리 박막 기판.

- [청구항 14] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 구리 박막은 아르곤(Ar) 및 질소(N₂)를 공정가스로 한
물리기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)에 의해 형성되는 구리
박막 기판.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 공정 가스는 아르곤(Ar) : 질소(N₂)가 50 : 0.1 내지 1.0의 비율인 구리
박막 기판.
- [청구항 16] 제1항 또는 제2항 중 어느 한 항에 기재된 구리 박막 기판을 포함하는
물품.
- [청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 물품은 디스플레이용 투명 전극, 편광판, 태양전지용 투명 전극,
저방사코팅, 투명히터용 전극, 또는 반도체용 미세금속전극인 물품.
- [청구항 18] 기판을 준비하는 단계;
상기 기판 상에 물리기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)에 의해
구리(Cu) 또는 구리합금을 포함하는 구리 박막을 형성하는 단계;를
포함하되,
상기 물리기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)의 공정 가스는
질소(N₂)를 포함하는 구리 박막 기판의 제조방법.
- [청구항 19] 제18항에 있어서,
상기 공정 가스는 아르곤(Ar) : 질소(N₂)가 50 : 0.1 내지 1.0의 비율인 구리
박막 기판의 제조 방법.
- [청구항 20] 제18항에 있어서,
상기 구리 박막을 형성하는 단계는 100°C 이하에서 수행되는 구리 박막
기판의 제조 방법.

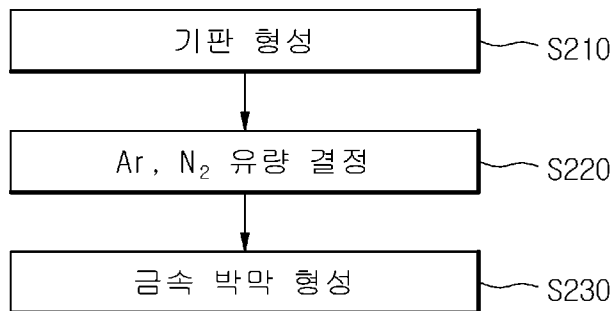
[도1]



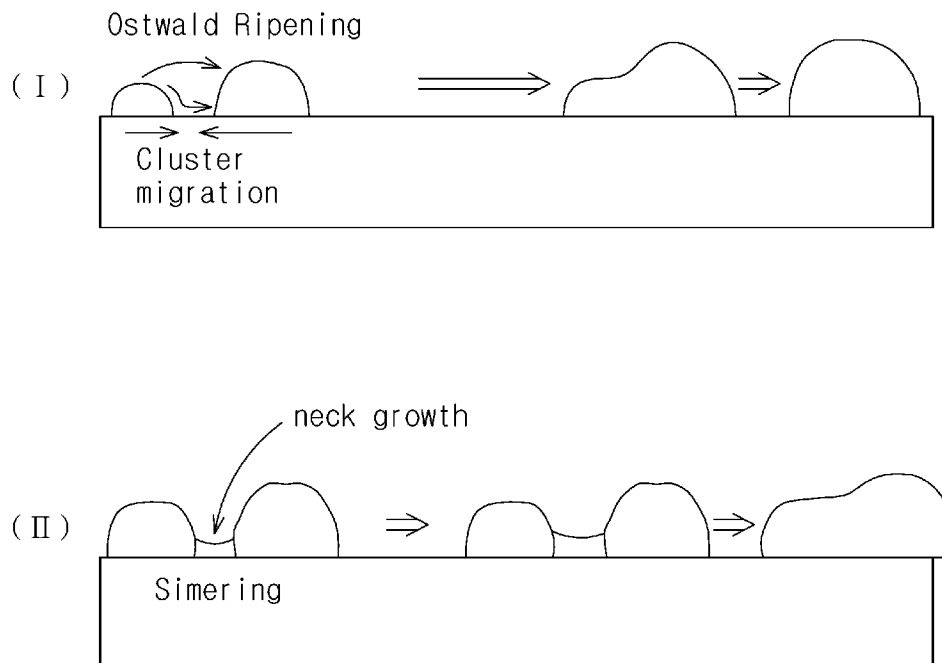
[도2]



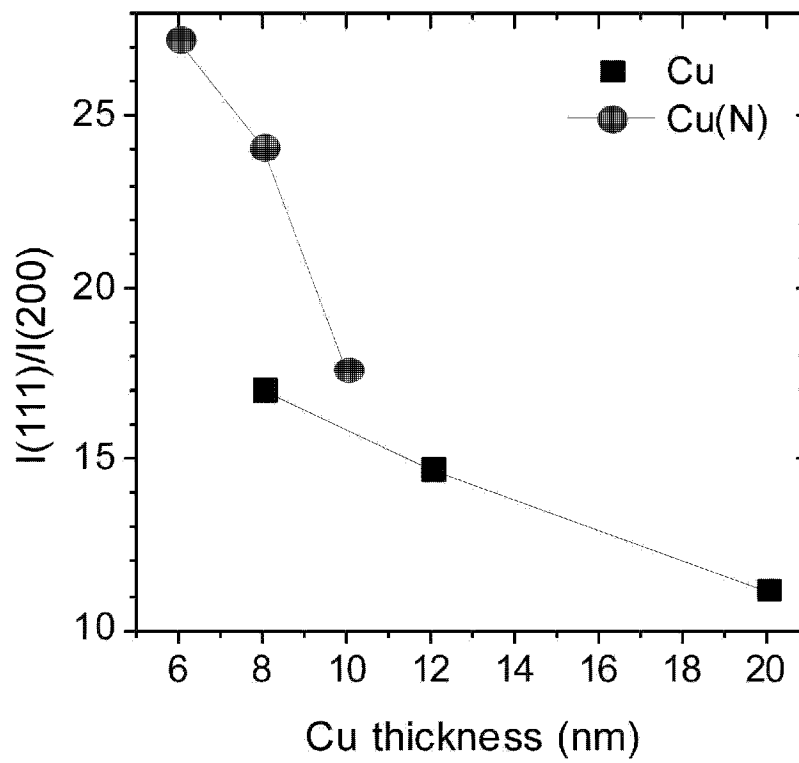
[도3]



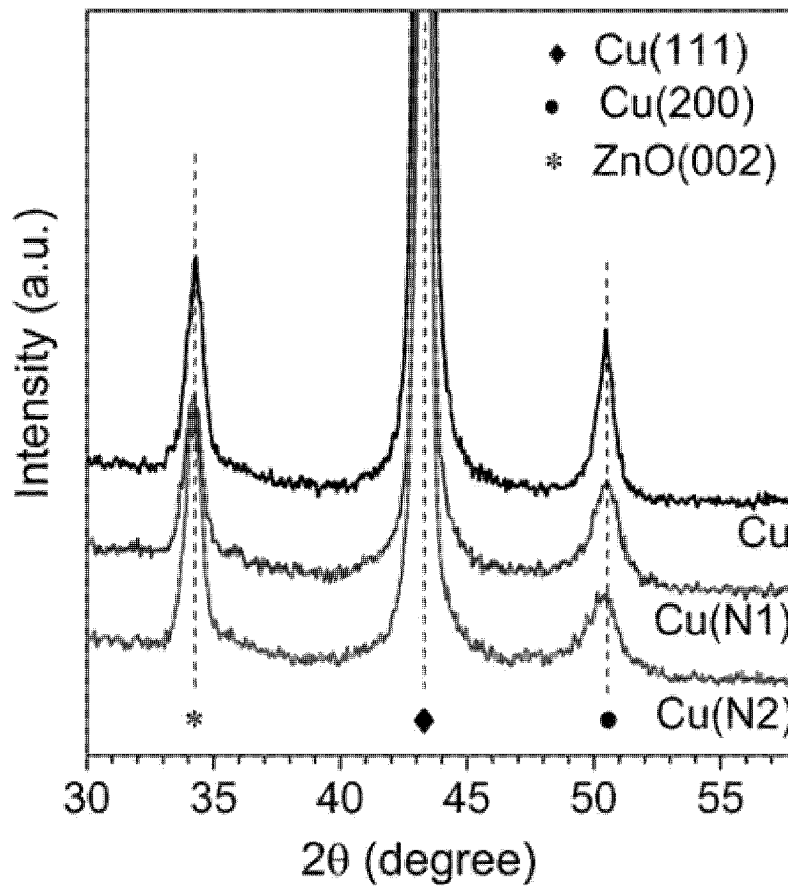
[도4]



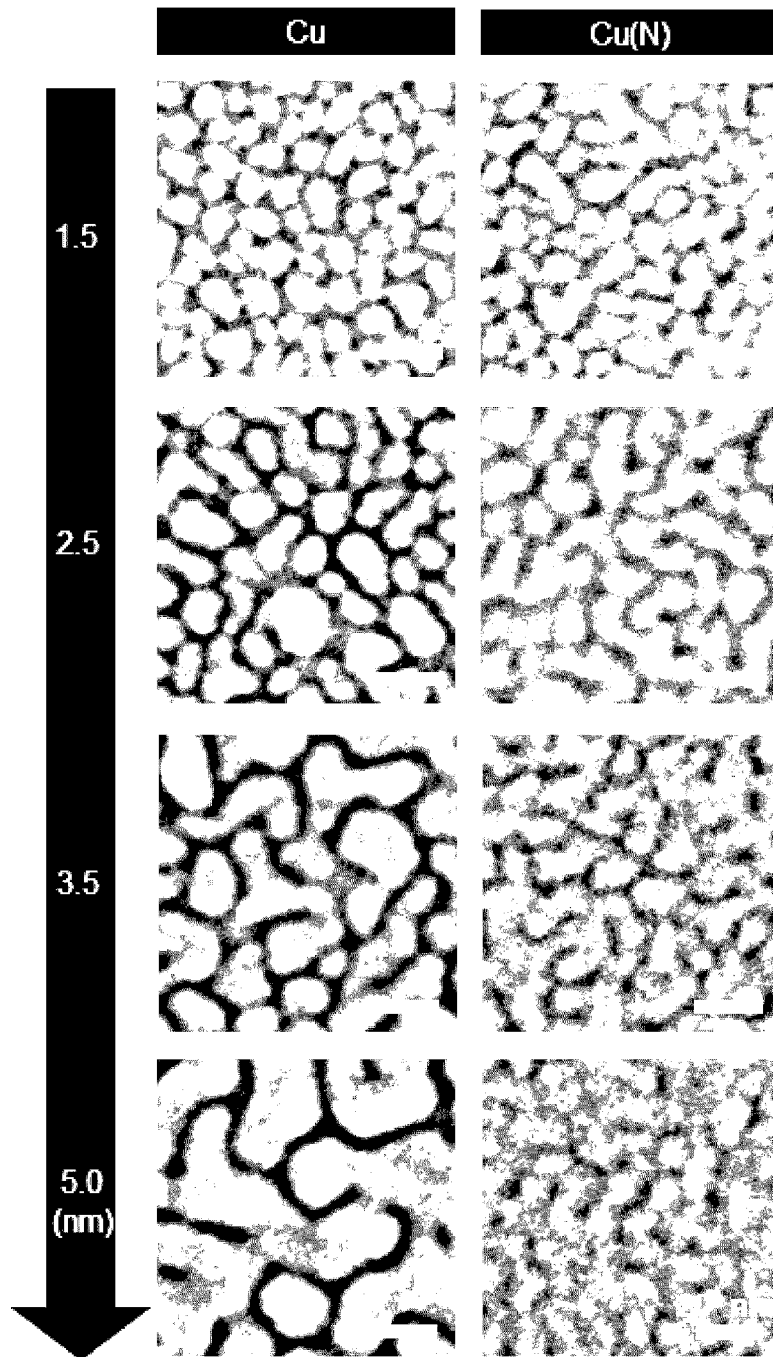
[도5]



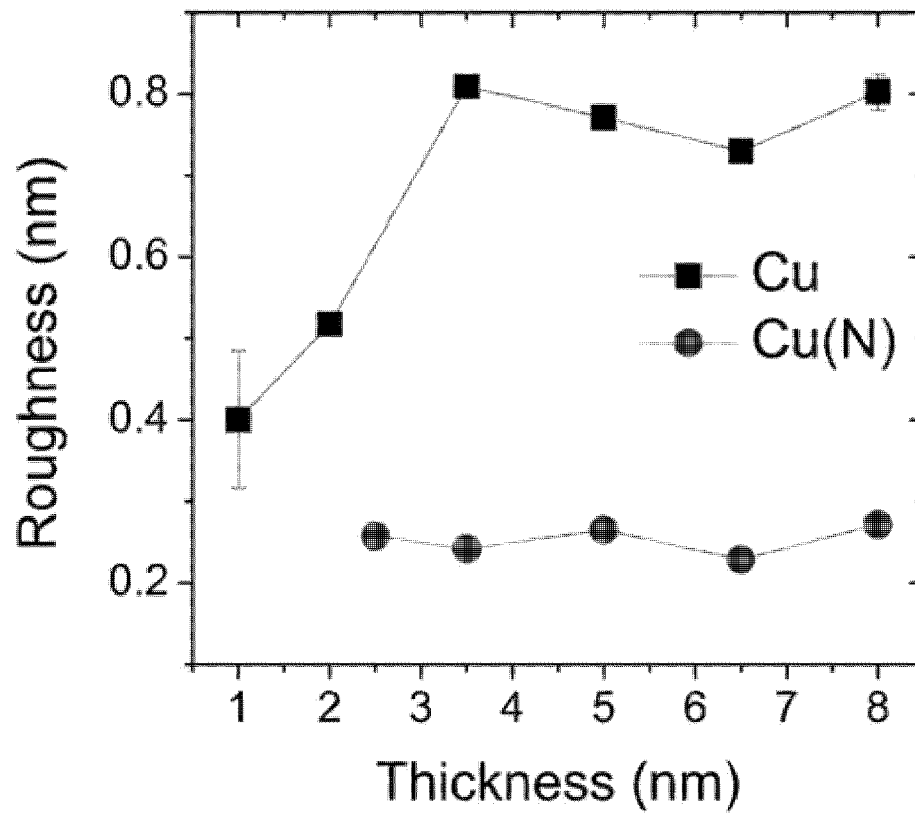
[도6]



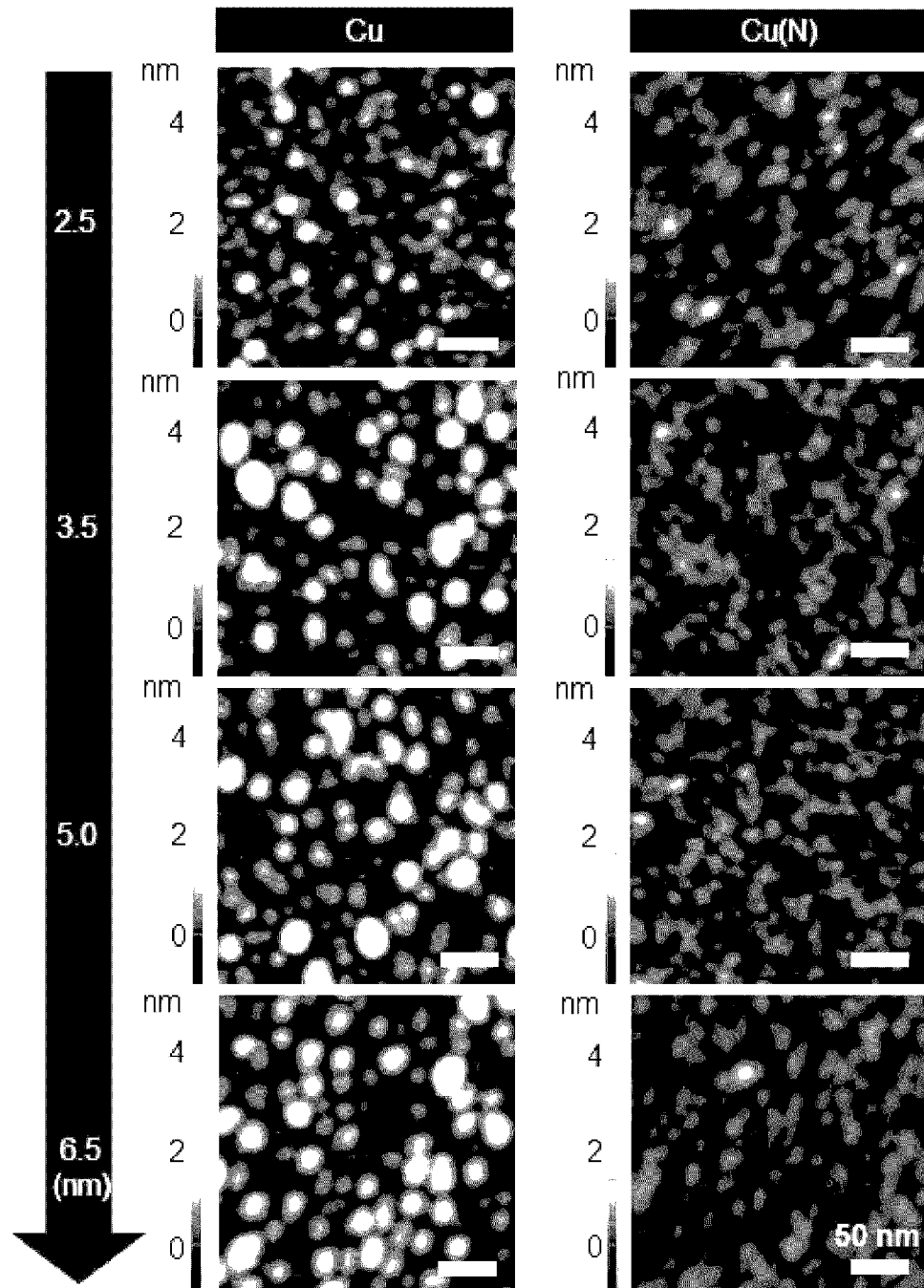
[도7]



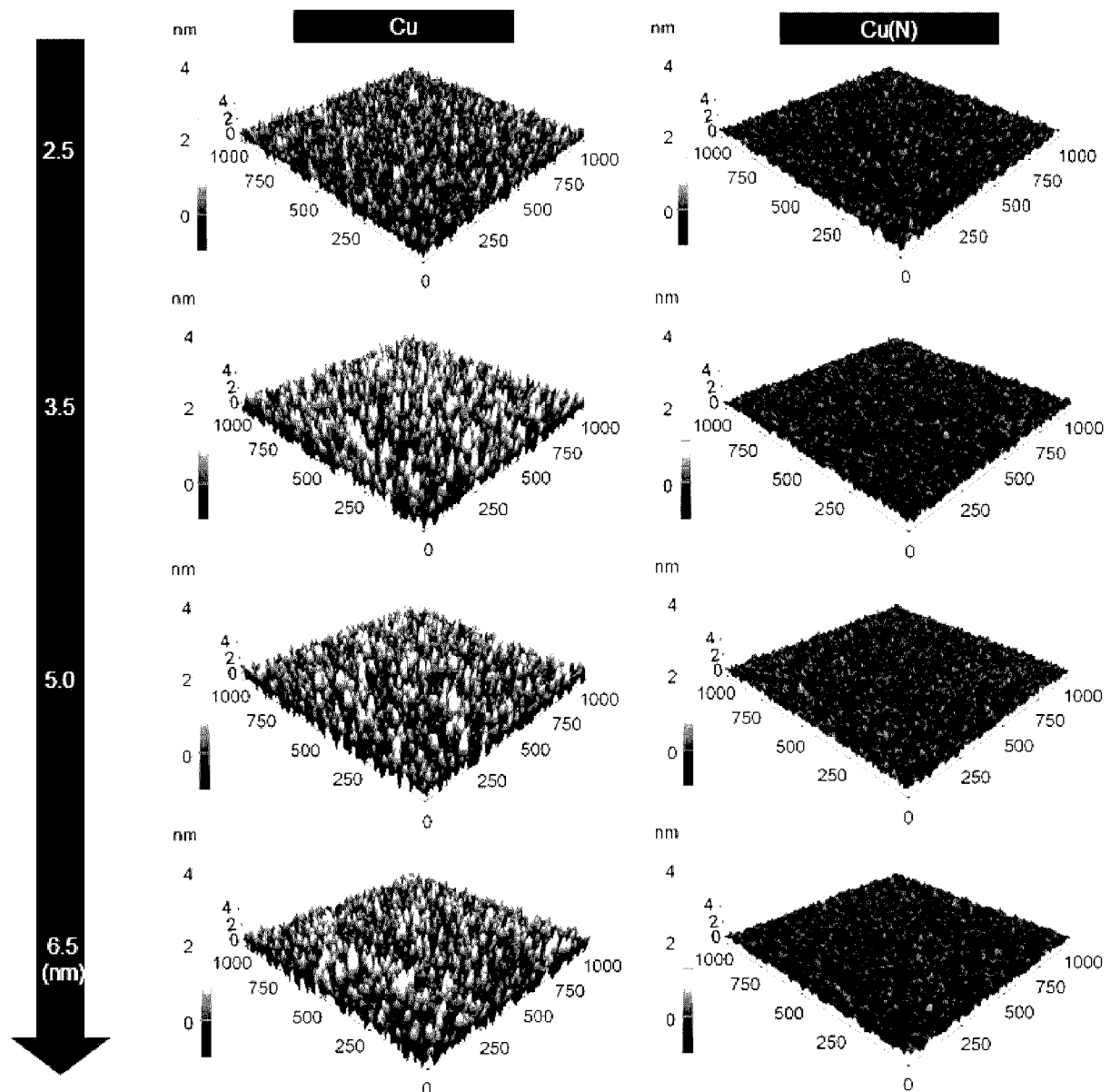
[도8]



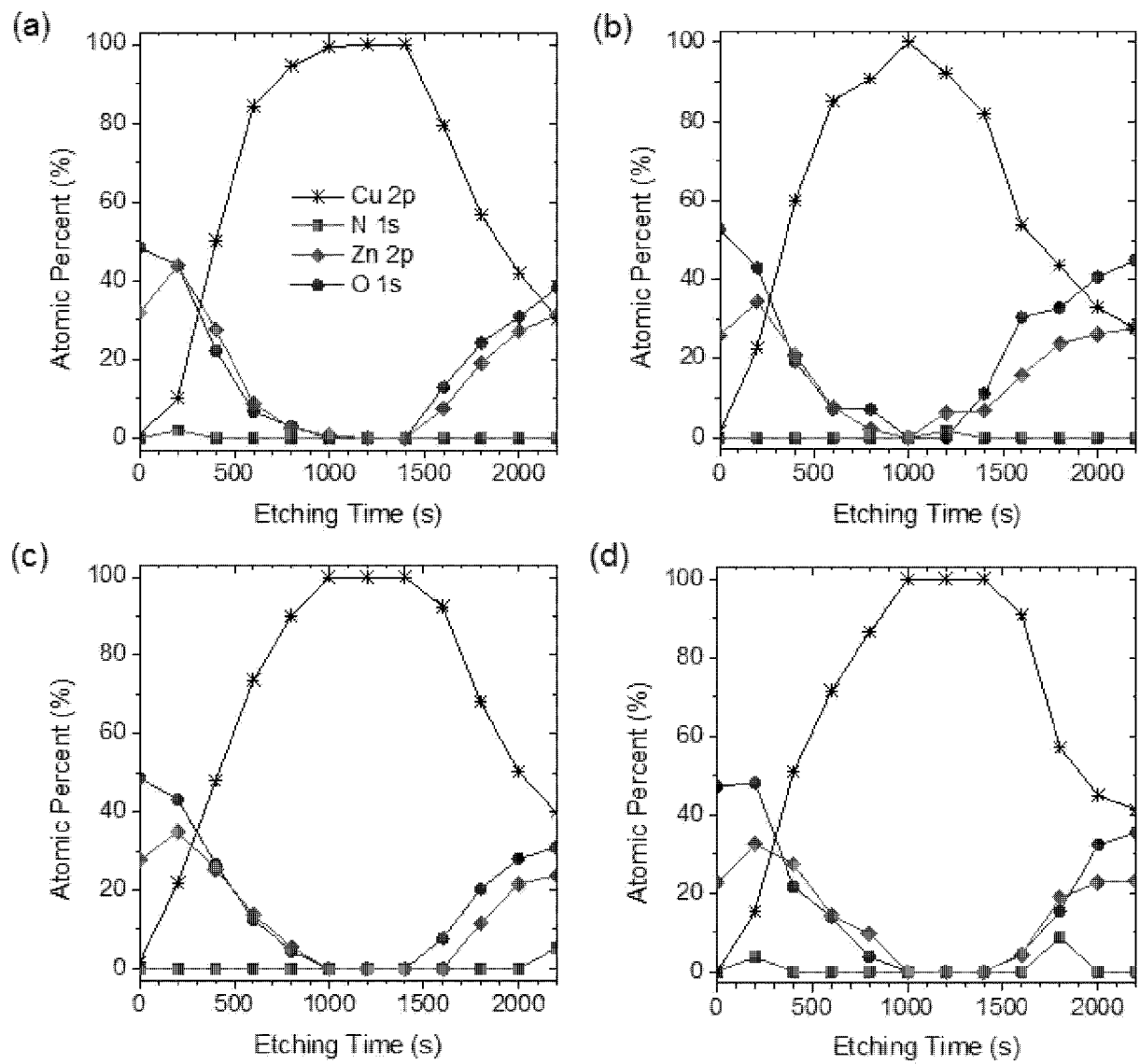
[도9]



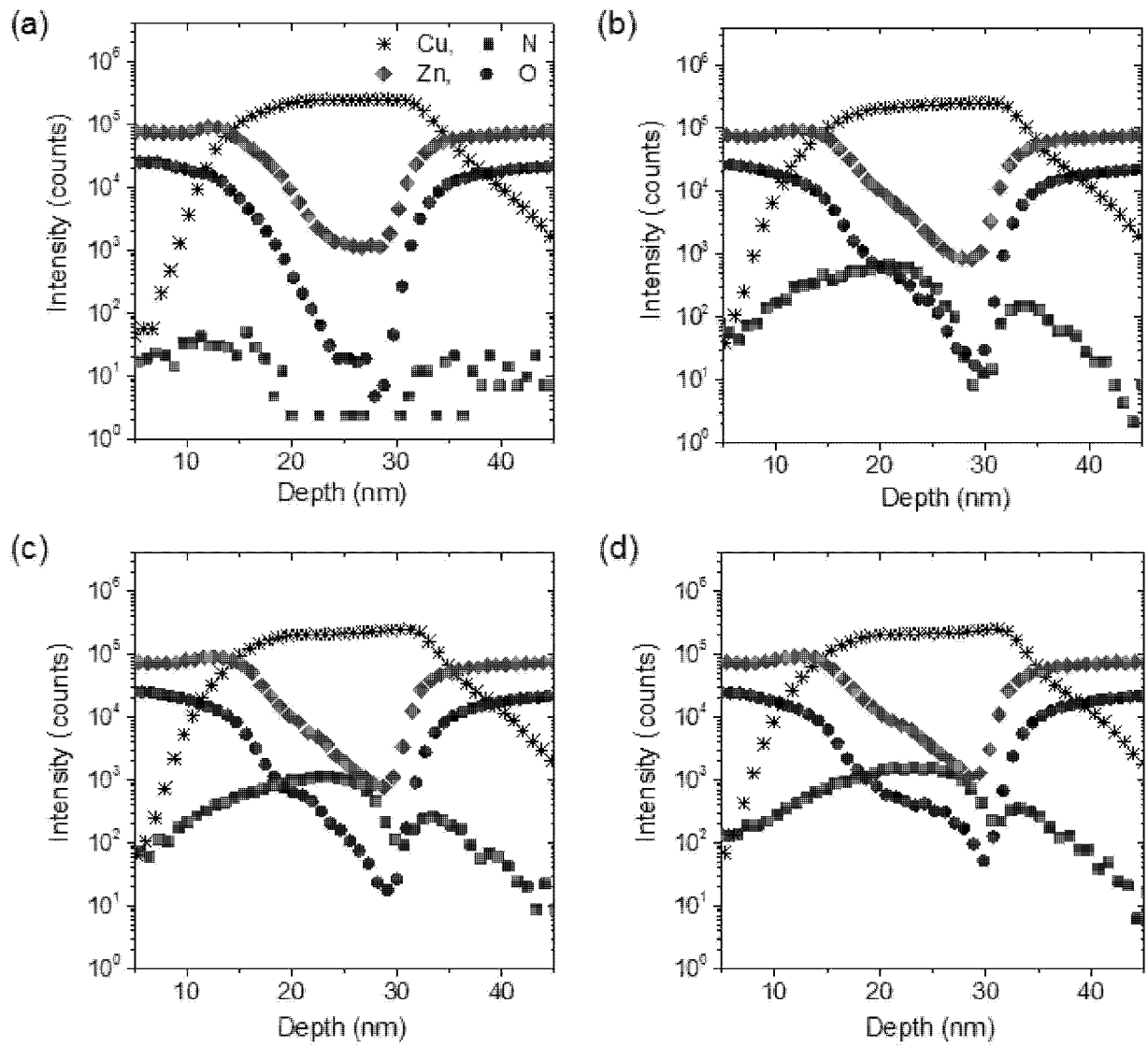
[도10]



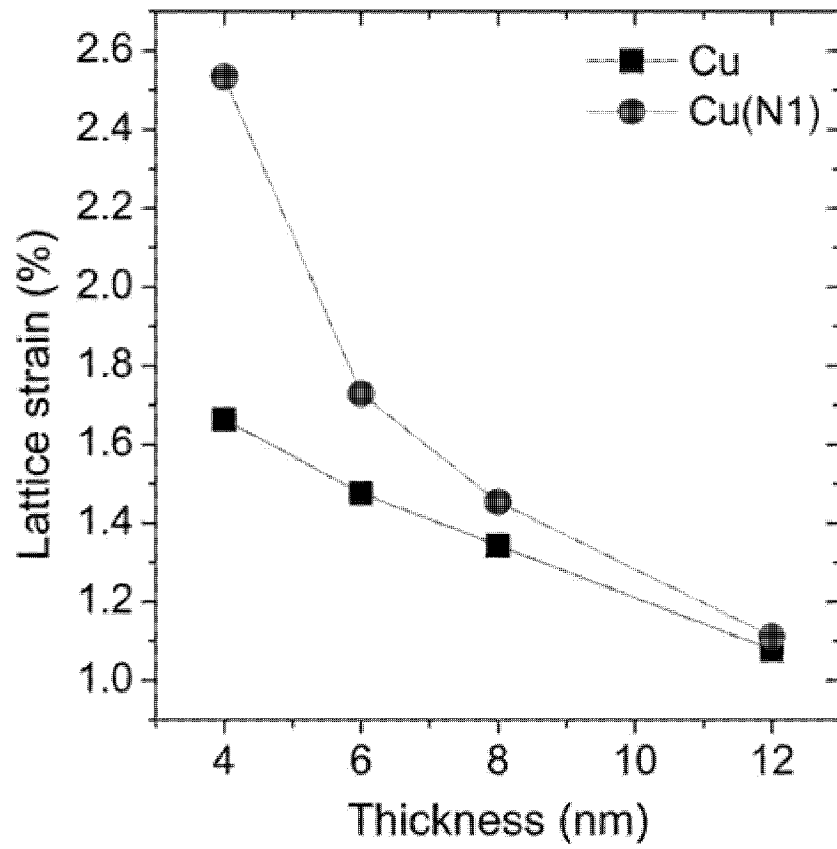
[도11]



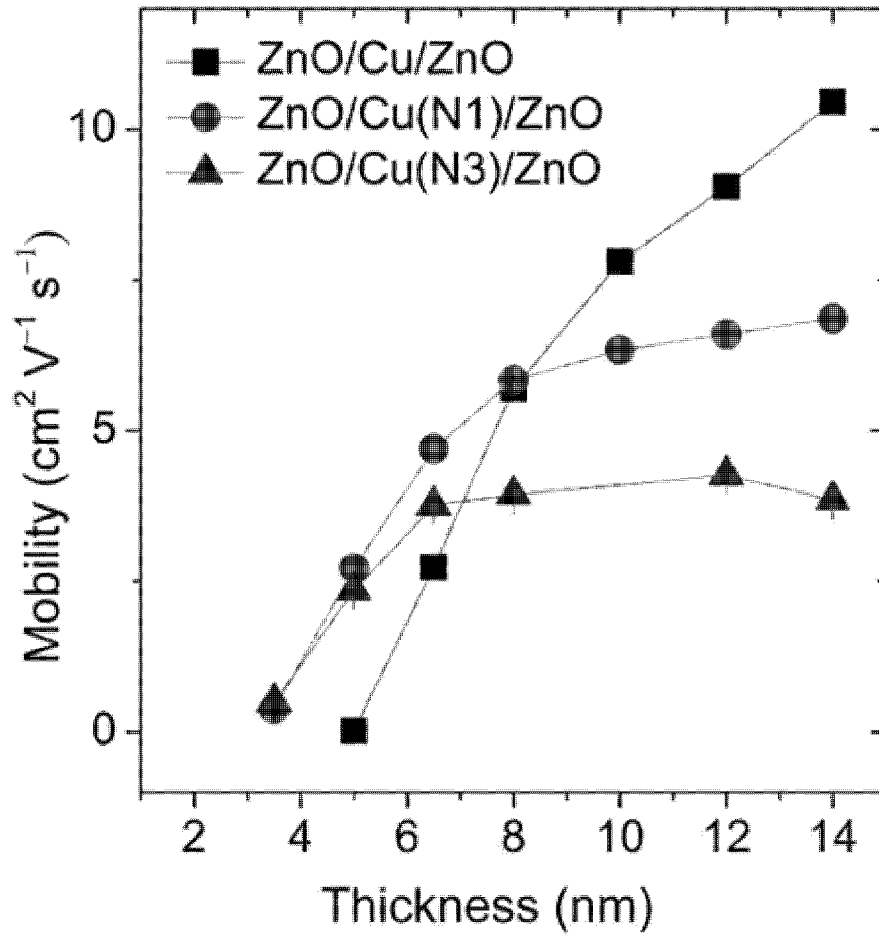
[도12]



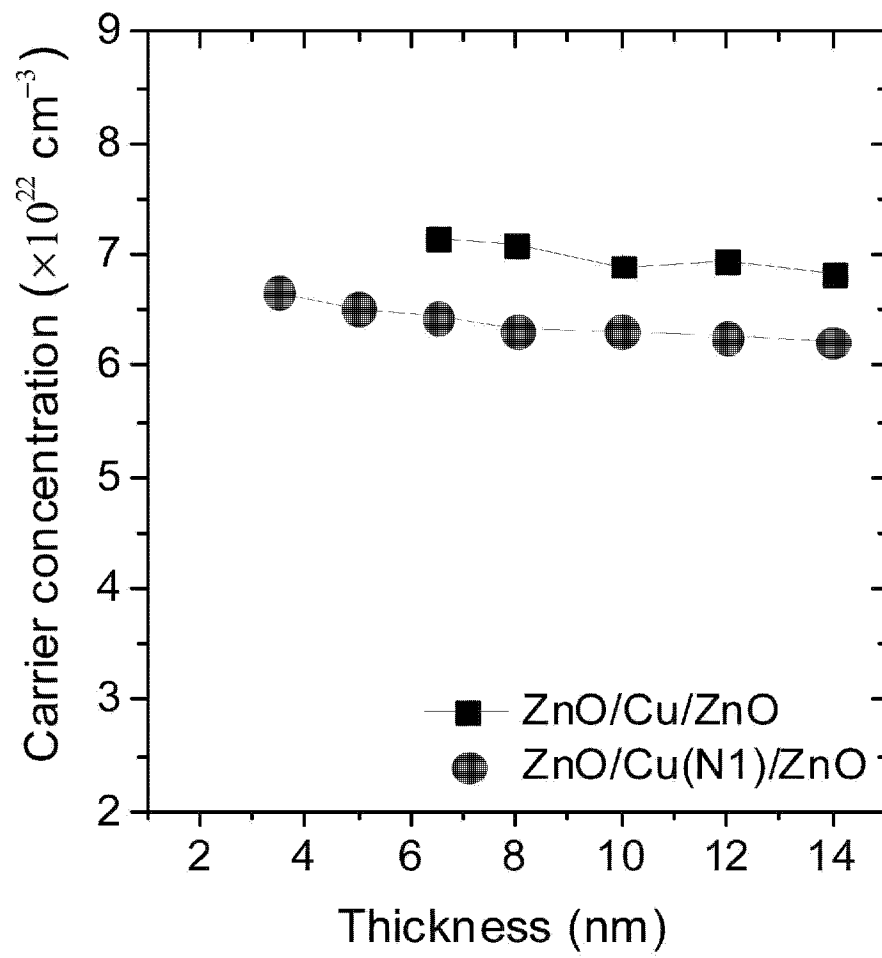
[도13]



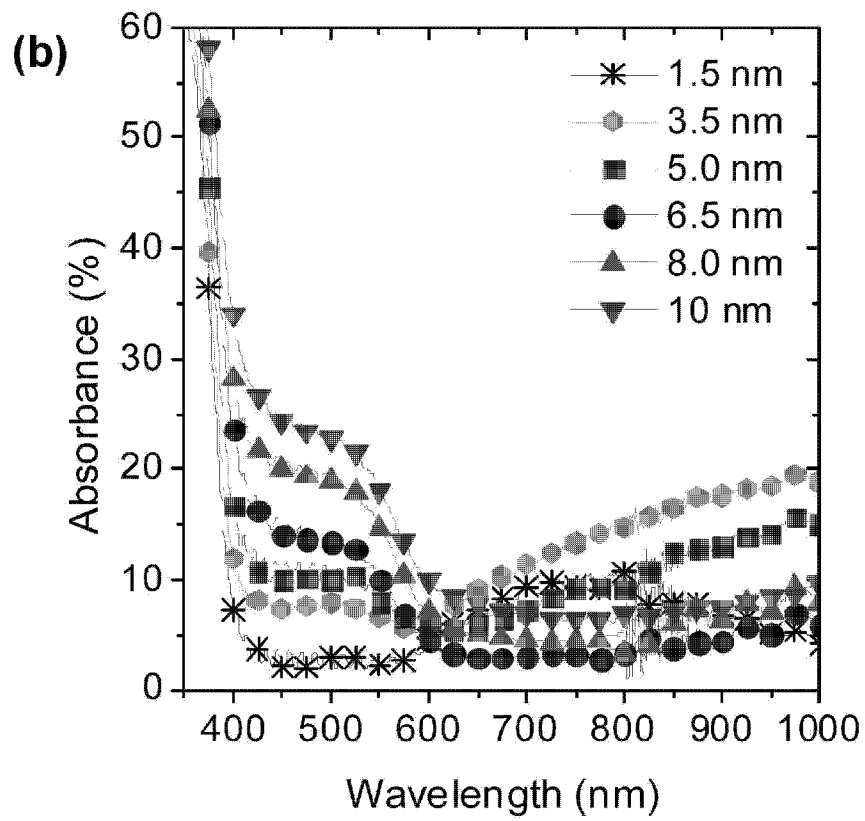
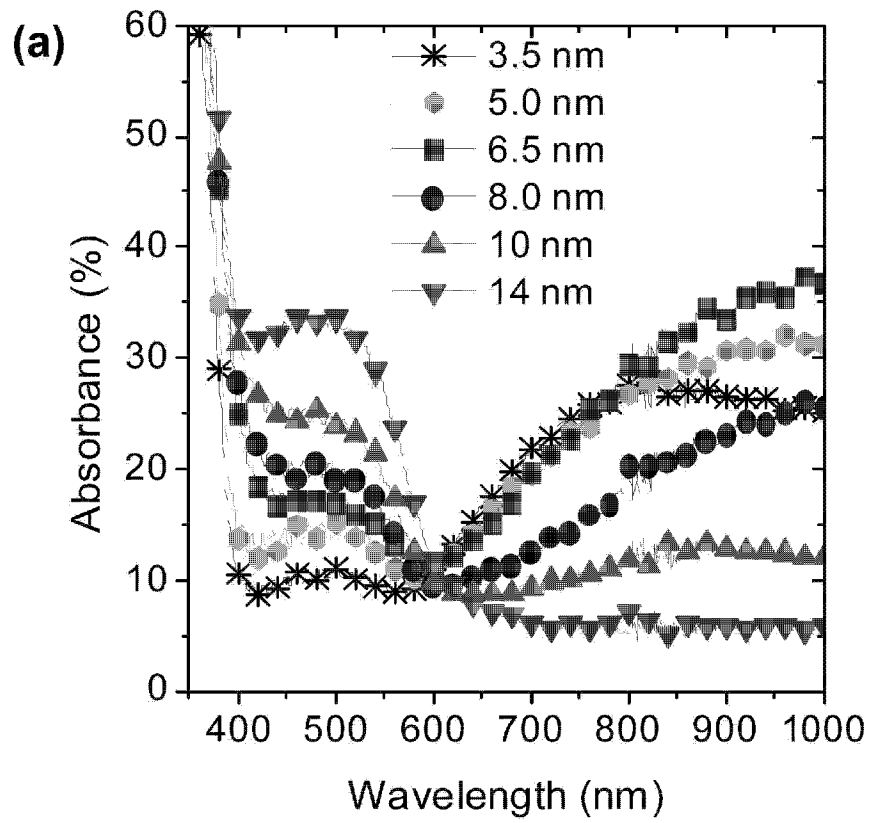
[도14]



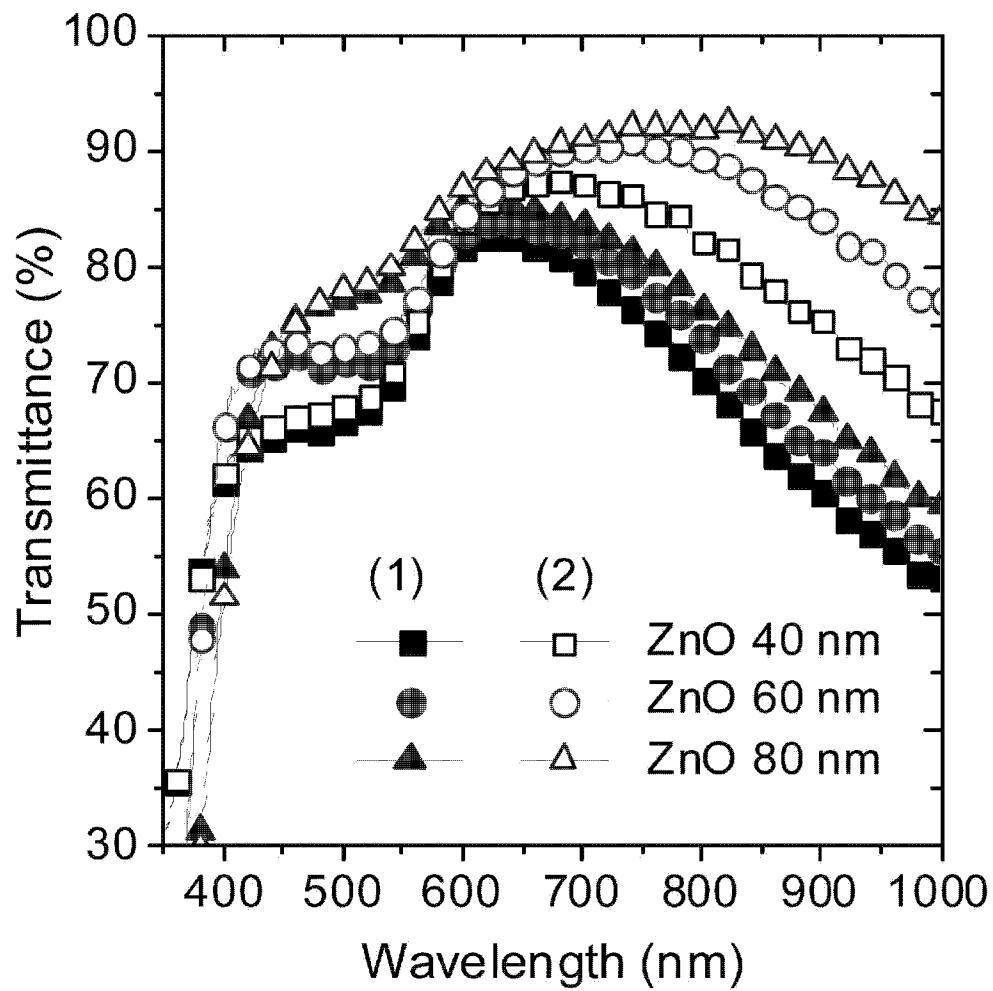
[도15]



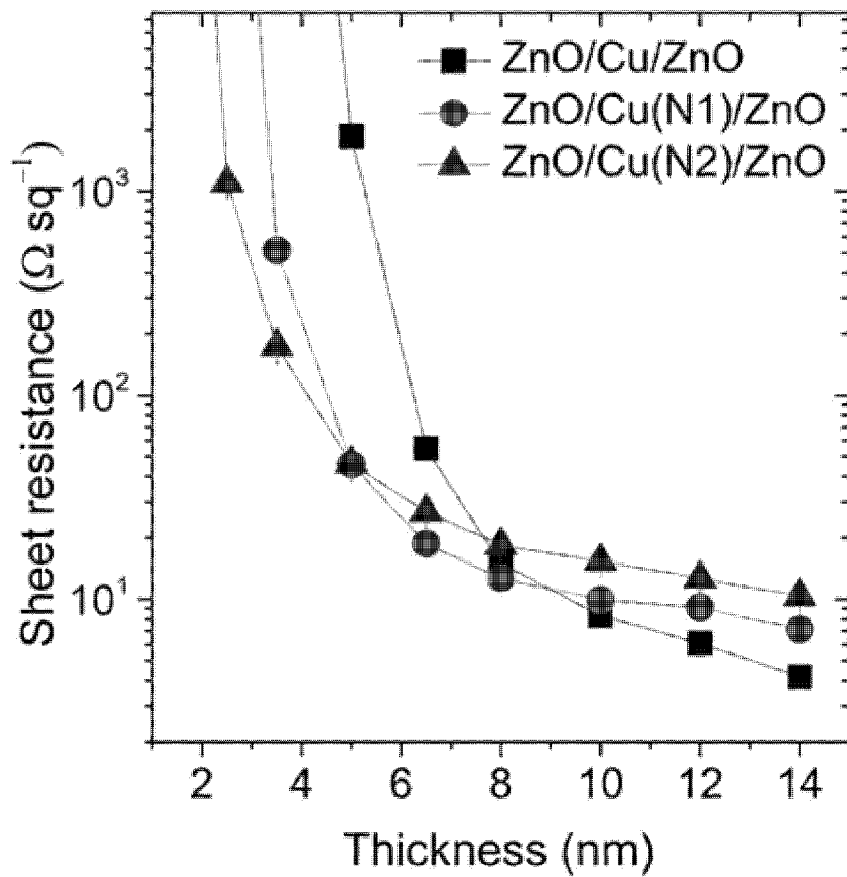
[도16]



[도17]



[도18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/009613

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 14/20(2006.01)i, C23C 14/18(2006.01)i, C23C 14/22(2006.01)i, C23C 14/02(2006.01)i, C23C 14/58(2006.01)i, C23C 14/00(2006.01)i, C23C 14/06(2006.01)i, C23C 14/54(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C 14/20; C22F 1/08; C23C 14/34; C23C 14/02; H01L 21/28; C23C 28/00; H01L 21/3205; C23C 14/18; C23C 14/22; C23C 14/58; C23C 14/00; C23C 14/06; C23C 14/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: copper, thin film, deposition, PVD, physical vapor deposition, nitrogen, (111)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2015-0044871 A1 (TEL NEXX, INC. et al.) 12 February 2015 See paragraphs [0019], [0025] and [0041]; claims 1-7; figures 1 and 3.	1-9,11-20
Y		10
Y	KR 10-2013-0125663 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 19 November 2013 See paragraphs [0037]-[0039]; claims 5 and 11.	10
A	KR 10-2013-0118362 A (JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION) 29 October 2013 See paragraphs [0045]-[0053]; claims 1 and 4.	1-20
A	US 2005-0121320 A1 (OKABE, T. et al.) 09 June 2005 See paragraph [0044]; claim 1.	1-20
A	KR 10-1998-0070382 A (TONGYANG INC.) 26 October 1998 See abstract; claims 1, 2 and 6.	1-20
X	ZHAO, G. et al., "Stable Ultrathin Partially Oxidized Copper Film Electrode for Highly Efficient Flexible Solar Cells", Nature Communications, 05 November 2015, pages 1-8 See pages 2-7; figures 1-3. ※ The above document is the published document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant.	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 MAY 2017 (25.05.2017)

Date of mailing of the international search report

25 MAY 2017 (25.05.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/009613

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHAO, G. et al., "Bendable Solar Cells from Stable, Flexible, and Transparent Conducting Electrodes Fabricated Using a Nitrogen-doped Ultrathin Copper Film", Advanced Functional Materials, 13 April 2016, vol. 26, no. 23, pages 4180-4191 See abstract; figures 1-5. ※ The above document is the published document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant.	1-20
X	YUN, J. et al., "Flexible Solar Cells from Flexible Transparent Conducting Electrodes Fabricated Using an Ultrathin Continuous Metal Film", In: International Union of Materials Research Societies-International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM) 2016, 06 July 2016 See abstract. ※ The above document is the published document declaring exceptions to lack of novelty by the applicant.	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/009613

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2015-0044871 A1	12/02/2015	JP 2016-534222 A	04/11/2016
		KR 10-2016-0058769 A	25/05/2016
		TW 201512433 A	01/04/2015
		TW 1526555 B	21/03/2016
		US 2016-071703 A1	10/03/2016
		US 2016-260673 A1	08/09/2016
		US 9355864 B2	31/05/2016
		WO 2015-020725 A2	12/02/2015
		WO 2015-020725 A3	29/10/2015
KR 10-2013-0125663 A	19/11/2013	KR 10-1350509 B1	22/01/2014
KR 10-2013-0118362 A	29/10/2013	CN 103392024 A	13/11/2013
		EP 2674508 A1	18/12/2013
		TW 201250015 A	16/12/2012
		US 2014-0017513 A1	16/01/2014
		WO 2012-108264 A1	16/08/2012
US 2005-0121320 A1	09/06/2005	EP 1471164 A1	27/10/2004
		EP 1471164 A4	09/04/2008
		EP 1471164 B1	23/01/2013
		EP 2465969 A2	20/06/2012
		EP 2465969 A3	17/07/2013
		EP 2465969 B1	11/05/2016
		JP 4118814 B2	16/07/2008
		KR 10-0600975 B1	13/07/2006
		KR 10-2004-0078673 A	10/09/2004
		TW 200302287 A	01/08/2003
		TW 573035 B	21/01/2004
		WO 03-064722 A1	07/08/2003
KR 10-1998-0070382 A	26/10/1998	EP 0853336 A2	15/07/1998
		EP 0853336 A3	23/06/1999
		EP 0853336 B1	12/06/2002
		EP 0855738 A2	29/07/1998
		EP 0855738 A3	23/06/1999
		EP 0883167 A2	09/12/1998
		EP 0883167 A3	21/07/1999
		JP 10-312977 A	24/11/1998
		JP 10-326755 A	08/12/1998
		JP 2000-208723 A	28/07/2000
		JP 2929286 B2	03/08/1999
		JP 2974006 B2	08/11/1999
		JP 3094382 B2	03/10/2000
		KR 10-0262908 B1	01/09/2000
		KR 10-0262909 B1	01/09/2000
		KR 10-0292288 B1	07/08/2001
		KR 10-1998-0069763 A	26/10/1998
		KR 10-1998-0082338 A	05/12/1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/009613

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 6025205 A	15/02/2000
		US 6498097 B1	24/12/2002

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C23C 14/20(2006.01)i, C23C 14/18(2006.01)i, C23C 14/22(2006.01)i, C23C 14/02(2006.01)i, C23C 14/58(2006.01)i, C23C 14/00(2006.01)i, C23C 14/06(2006.01)i, C23C 14/54(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C23C 14/20; C22F 1/08; C23C 14/34; C23C 14/02; H01L 21/28; C23C 28/00; H01L 21/3205; C23C 14/18; C23C 14/22; C23C 14/58; C23C 14/00; C23C 14/06; C23C 14/54

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 구리, 박막, 증착, PVD, 물리기상증착, 질소, (111)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2015-0044871 A1 (TEL NEXX, INC. 등) 2015.02.12 단락 [0019], [0025] 및 [0041]; 청구항 1-7; 도면 1 및 3 참조.	1-9, 11-20
Y		10
Y	KR 10-2013-0125663 A (한국생산기술연구원) 2013.11.19 단락 [0037]-[0039]; 청구항 5 및 11 참조.	10
A	KR 10-2013-0118362 A (제이엑스 닷코 닷세키 킨조쿠 가부시카가이샤) 2013.10.29 단락 [0045]-[0053]; 청구항 1 및 4 참조.	1-20
A	US 2005-0121320 A1 (OKABE, T. 등) 2005.06.09 단락 [0044]; 청구항 1 참조.	1-20
A	KR 10-1998-0070382 A (동양시멘트 주식회사) 1998.10.26 요약; 청구항 1, 2 및 6 참조.	1-20
X	ZHAO, G. 등, "Stable ultrathin partially oxidized copper film electrode for highly efficient flexible solar cells" Nature Communications, 2015.11.05., 페이지 1-8 페이지 2-7; 도면 1-3 참조. ※ 위 문헌은 출원인이 신규성 상실의 예외로서 선언한 문헌임.	1-20

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 05월 25일 (25.05.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 05월 25일 (25.05.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

이기철

전화번호 +82-42-481-3353



C(계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	ZHAO, G. 등, "Bendable solar cells from stable, flexible, and transparent conducting electrodes fabricated using a nitrogen-doped ultrathin copper film", Advanced Functional Materials, 2016.04.13., 제26권, 제23호, 페이지 4180-4191 초록; 도면 1-5 참조. ※ 위 문헌은 출원인이 신규성 상실의 예외로서 선언한 문헌임.	1-20
X	YUN, J. 등 "Flexible solar cells from flexible transparent conducting electrodes fabricated using an ultrathin continuous metal film" In: International Union of Materials Research Societies-International Conference on Electronic Materials(IUMRS-ICEM) 2016, 2016.07.06. 초록 참조. ※ 위 문헌은 출원인이 신규성 상실의 예외로서 선언한 문헌임.	1-20

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2015-0044871 A1	2015/02/12	JP 2016-534222 A KR 10-2016-0058769 A TW 201512433 A TW I526555 B US 2016-071703 A1 US 2016-260673 A1 US 9355864 B2 WO 2015-020725 A2 WO 2015-020725 A3	2016/11/04 2016/05/25 2015/04/01 2016/03/21 2016/03/10 2016/09/08 2016/05/31 2015/02/12 2015/10/29
KR 10-2013-0125663 A	2013/11/19	KR 10-1350509 B1	2014/01/22
KR 10-2013-0118362 A	2013/10/29	CN 103392024 A EP 2674508 A1 TW 201250015 A US 2014-0017513 A1 WO 2012-108264 A1	2013/11/13 2013/12/18 2012/12/16 2014/01/16 2012/08/16
US 2005-0121320 A1	2005/06/09	EP 1471164 A1 EP 1471164 A4 EP 1471164 B1 EP 2465969 A2 EP 2465969 A3 EP 2465969 B1 JP 4118814 B2 KR 10-0600975 B1 KR 10-2004-0078673 A TW 200302287 A TW 573035 B WO 03-064722 A1	2004/10/27 2008/04/09 2013/01/23 2012/06/20 2013/07/17 2016/05/11 2008/07/16 2006/07/13 2004/09/10 2003/08/01 2004/01/21 2003/08/07
KR 10-1998-0070382 A	1998/10/26	EP 0853336 A2 EP 0853336 A3 EP 0853336 B1 EP 0855738 A2 EP 0855738 A3 EP 0883167 A2 EP 0883167 A3 JP 10-312977 A JP 10-326755 A JP 2000-208723 A JP 2929286 B2 JP 2974006 B2 JP 3094382 B2 KR 10-0262908 B1 KR 10-0262909 B1 KR 10-0292288 B1 KR 10-1998-0069763 A KR 10-1998-0082338 A	1998/07/15 1999/06/23 2002/06/12 1998/07/29 1999/06/23 1998/12/09 1999/07/21 1998/11/24 1998/12/08 2000/07/28 1999/08/03 1999/11/08 2000/10/03 2000/09/01 2000/09/01 2001/08/07 1998/10/26 1998/12/05

국제출원번호
PCT/KR2016/009613

PCT/KR2016/009613

공개일

2000/02/15
2002/12/24