



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월09일  
(11) 등록번호 10-2237812  
(24) 등록일자 2021년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B32B 17/06 (2006.01) B32B 7/12 (2019.01)  
C03C 17/00 (2006.01) C03C 27/06 (2006.01)  
C09J 5/06 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
B32B 17/06 (2021.01)  
B32B 7/12 (2019.01)  
(21) 출원번호 10-2015-7018576  
(22) 출원일자(국제) 2013년12월13일  
심사청구일자 2018년12월10일  
(85) 번역문제출일자 2015년07월10일  
(65) 공개번호 10-2015-0094742  
(43) 공개일자 2015년08월19일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/074926  
(87) 국제공개번호 WO 2014/093776  
국제공개일자 2014년06월19일  
(30) 우선권주장  
61/736,862 2012년12월13일 미국(US)  
14/047,506 2013년10월07일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020120069608 A\*  
US20120202030 A1\*  
US20120080403 A1  
KR1020100112628 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
코닝 인코포레이티드  
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트  
플라자  
(72) 발명자  
벨맨 로버트 앨런  
미국 14870 뉴욕주 페인티드 포스트 웨스턴 레인  
108  
북바인더 데이나 크레이크  
미국 14830 뉴욕주 코닝 데이비스 로드 2675  
(74) 대리인  
(뒷면에 계속)  
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 8 항

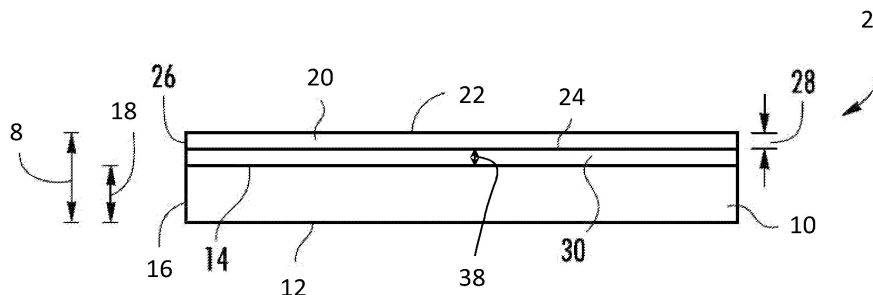
심사관 : 정현복

(54) 발명의 명칭 캐리어와 유리 시트의 결합을 제어하기 위한 유리 물품 및 방법

(57) 요약

얇은 시트 및 캐리어 사이의 실온 반 데르 발스 (및/또는 수소) 결합 및 고온 공유 결합 둘 다를 제어하도록, 시트 (20), 캐리어 (10), 또는 둘 다에 제공될 수 있는, 표면 개질 층 (30) 및 관련 열 처리. 실온 결합은 예를 들어, 진공 가공, 습식 가공 및/또는 초음파 세정 가공 동안에 얇은 시트 및 캐리어를 함께 보유하기에 충분하다 (뒷면에 계속)

대표도



록 제어된다. 그리고 동시에, 고온 공유 결합은 고온 가공 동안에 얇은 시트 및 캐리어 사이의 영구 결합을 막도록, 뿐만 아니라 고온 가공 동안에 박리를 막는데 충분한 결합을 유지하도록 제어된다.

(52) CPC특허분류

**C03C 17/002** (2013.01)

**C03C 27/06** (2013.01)

**C09J 5/06** (2013.01)

(72) 발명자

**앤리 로버트 조지**

미국 13850 뉴욕주 베스탈 웨스트 힐 로드 29

**마쥔더 프렌틱**

미국 14850 뉴욕주 이싸카 이스트 폴스 스트리트 316

**창 테레사**

미국 14870 뉴욕주 페인티드 포스트 케이티 라인  
21

**도미 제프리 존**

미국 14903 뉴욕주 엘마이라 브룩사이드 서클 17

**에닉스 다윈 진**

미국 14830 뉴욕주 코닝 데이비스 로드 2152

**라비찬드란 바수드하**

미국 14870 뉴욕주 페인티드 포스트 케이티 라인  
41

**스티븐스 앨런 토마스 2세**

미국 14812 뉴욕주 비버 댐스 챔버스 로드 11356

**토마스 존 크리스토퍼**

미국 14905 뉴욕주 엘마이라 헨디 로드 77

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

캐리어 결합 표면을 갖는 캐리어로, 상기 캐리어는 유리, 세라믹, 유리 세라믹, 또는 금속을 포함하며;

시트 결합 표면을 갖는 시트로, 상기 시트는 유리, 세라믹, 또는 유리 세라믹을 포함하고 상기 시트가  $\leq 300$  마이크로미터의 두께를 가지며;

캐리어 결합 표면 및 시트 결합 표면 중 하나 상에 균일하게 배치된 표면 개질 층으로, 상기 표면 개질 층이

a) 플라즈마 중합된 플루오로중합체; 및

b) 방향족 실란

중 하나를 포함하는 것인 표면 개질 층;

을 포함하는 유리 물품으로서,

캐리어 결합 표면과 시트 결합 표면이 그들 사이에 표면 개질 층을 가지고 결합되어 있고,

여기서, 시트를 캐리어에 결합시키는 표면 에너지는,

9.2℃/분의 속도로 실온에서 600℃까지 순환되고, 600℃의 온도에서 10 분간 유지되고, 이어서 1℃/분으로 300℃로 냉각되는 챔버에서 물품을 질소 중에서 가열함으로써 물품에 온도 순환을 적용하고, 이어서 물품을 상기 챔버로부터 제거하고 물품을 실온으로 냉각되도록 한 후에, 캐리어 및 시트가 하나는 보유되고 다른 하나는 중력의 힘을 받는 경우 서로로부터 분리되지 않고, 온도 순환 동안에 표면 개질 층으로부터 가스 방출이 없고, 캐리어 및 시트 중 더 얇은 것이 둘 이상의 단편으로 파괴됨 없이 시트가 캐리어로부터 분리될 수 있게 하는 특징을 갖는 것인,

유리 물품.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 캐리어가 유리인 유리 물품.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 시트가 유리인 유리 물품.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

제1항에 있어서, 표면 개질 층이 0.1 내지 100 nm의 두께를 갖는 것인 유리 물품.

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

결합 표면을 갖는 캐리어를 수득하고, 상기 캐리어는 유리, 세라믹, 유리 세라믹 또는 금속을 포함하며;

시트 결합 표면을 갖는 시트를 수득하고, 상기 시트는 유리, 세라믹, 또는 유리 세라믹을 포함하고 상기 시트가

≤ 300 마이크로미터의 두께를 가지며;

캐리어 결합 표면 상에 표면 개질 층을 균일하게 배치하고, 상기 표면 개질 층이

- a) 플라즈마 중합된 플루오로중합체; 및
- b) 방향족 실란

중 하나이며,

상기 시트 결합 표면과 상기 캐리어 결합 표면 사이에 표면 개질 층을 가지고, 상기 시트 결합 표면을 상기 캐리어 결합 표면 상에 배치하여 상기 시트를 상기 캐리어에 결합시키고,

시트 결합 표면 및 캐리어 결합 표면 사이에 공유 결합을 유발하는 표면 에너지의 성분이,

9.2℃/분의 속도로 실온에서 600℃까지 순환되고, 600℃의 온도에서 10 분간 유지되고, 이어서 1℃/분으로 300℃로 냉각되는 챔버에서, 결합된 시트 및 캐리어 물품을 질소 중에서 가열함으로써 결합된 시트 및 캐리어 물품에 온도 순환을 적용하고, 이어서 물품을 상기 챔버로부터 제거하고 물품을 실온으로 냉각되도록 한 후에, 캐리어 및 시트가 하나는 보유되고 다른 하나는 중력의 힘을 받는 경우 서로로부터 분리되지 않고, 온도 순환 동안에 캐리어 결합 표면 및 시트 결합 표면 사이의 계면으로부터 가스 방출이 없고, 캐리어 및 시트 중 더 얇은 것이 둘 이상의 단편으로 파괴됨 없이 시트가 캐리어로부터 분리될 수 있게 하는 특징을 갖도록,

캐리어 결합 표면 및 시트 결합 표면의 표면 에너지를 제어하는 것

을 포함하는, 유리 물품의 제조 방법.

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

제8항에 있어서, 캐리어가 유리인 유리 물품의 제조 방법.

#### 청구항 11

제8항에 있어서, 시트가 유리인 유리 물품의 제조 방법.

#### 청구항 12

삭제

#### 청구항 13

제8항에 있어서, 표면 개질 층이 0.1 내지 100 nm의 두께를 갖는 것인 유리 물품의 제조 방법.

#### 청구항 14

삭제

#### 청구항 15

삭제

#### 청구항 16

삭제

#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 출원은 35 U.S.C. § 120 하에 2013년 10월 7일에 출원된 미국 출원 일련번호 제14/047506호를 우선권 주장하고, 35 U.S.C. § 119 하에 2012년 12월 13일에 출원된 미국 가출원 일련번호 제61/736,862호를 우선권 주장하며, 이들 내용은 신뢰되고 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.

[0002] <발명의 분야>

[0003] 본 발명은 가요성 시트를 캐리어 상에서 가공하기 위한 물품 및 방법, 및 더욱 특히 가요성 유리 시트를 유리 캐리어 상에서 가공하기 위한 물품 및 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0004] 가요성 기판은 롤-대-롤(roll-to-roll) 가공을 이용한 더 저렴한 장치의 장래성, 및 더 얇은, 더 가벼운, 더 가요성 및 더 내구성의 디스플레이를 제조할 가능성을 제공한다. 그러나, 고 품질의 디스플레이의 롤-대-롤 가공에 필요한 기술, 장비, 및 방법은 아직도 완전히 개발되지 않았다. 패널 제조자가 이미 유리의 대형 시트를 가공하는 틀세트에 아주 많이 투자했기 때문에, 가요성 기판을 캐리어에 라미네이트화하고 디스플레이 장치를 시트-대-시트(sheet-to-sheet) 가공에 의해 제조하는 것이 더 얇은, 더 가벼운, 및 더 가요성의 디스플레이의 가치 제안을 전개시키는 데 더 단기의 해결책을 제공한다. 디스플레이는, 장치 제작이 유리 캐리어에 라미네이트화된 PEN을 갖는 시트 대 시트였던 중합체 시트, 예를 들어 폴리에틸렌 나프탈레이트 (PEN)에서 입증되었다. PEN의 온도 상한은 사용될 수 있는 장치 품질 및 공정을 제한한다. 또한, 중합체 기판의 높은 투과성은 거의 밀폐된 패키지를 필요로 하는 OLED 장치의 환경적 열화를 초래한다. 박막 봉지화는 이러한 제한을 극복할 장래성을 제공하나, 큰 용량에서 허용가능한 수율을 제공하는 것이 아직 입증되지 않았다.

[0005] 유사한 방식으로, 디스플레이 장치는 하나 이상의 얇은 유리 기판에 라미네이트화된 유리 캐리어를 사용하여 제

조될 수 있다. 얇은 유리의 낮은 투과성 및 개선된 온도 및 화학 저항성이 더 높은 성능 더 긴 수명의 가요성 디스플레이를 가능하게 할 것으로 예상된다.

[0006] 그러나, 열, 진공, 용매 및 산성, 및 초음파, 플랫 패널 디스플레이 (FPD) 공정은 캐리어에 결합된 얇은 유리에 대해 강한 결합을 요한다. FPD 공정은 전형적으로 진공 침착 (스퍼터링 금속, 투명 전도성 산화물 및 산화물 반도체, 무정형 규소, 질화규소, 및 이산화규소의 화학 증착 (CVD) 침착, 및 금속 및 절연체의 건식 에칭), 열 공정 (~300 - 400°C CVD 침착, 600°C 이하 p-Si 결정화, 350 - 450°C 산화물 반도체 어닐링, 650°C 이하 도판트 어닐링, 및 ~200 - 350°C 접촉 어닐링), 산성 에칭 (금속 에치, 산화물 반도체 에치), 용매 노출 (스트리핑 포토레지스트, 중합체 봉지화의 침착), 및 초음파 노출 (포토레지스트의 용매 스트리핑 및 수성 세정시, 전형적으로는 알칼리성 용액 중의)을 포함한다.

[0007] 접착제 웨이퍼 결합은 공정이 덜 가혹한 후위 단계를 위한 마이크로기계 시스템 (MEMS) 및 반도체 가공에서 폭 넓게 사용되었다. 브루어 사이언스 앤드 헨켈(Brewer Science and Henkel)에 의한 상업적 접착제는 전형적으로는 5 - 200 마이크로미터 두께의, 두꺼운 중합체 접착제 층이다. 이러한 층의 넓은 두께는 대량의 휘발물, 트래핑된 용매, 및 흡착된 종이 FPD 공정을 오염시킬 가능성을 유발한다. 이러한 물질은 열 분해되어 ~250°C 초과에서 가스 방출한다. 물질은 또한 후속 공정에서 가스 방출할 수 있는 기체, 용매 및 산을 위한 싱크로서 작용함으로써 다운스트림 단계에서 오염을 유발할 수 있다.

[0008] 캐리어를 사용한 가요성 유리의 가공이라는 제목하에, 2012년 2월 8일에 출원된 미국 가출원 일련번호 제 61/596,727호 (이하 US '727)에서는 그 안의 개념이 얇은 시트, 예를 들어, 가요성 유리 시트를 캐리어에 초기에는 반 데르 발스(van der Waals) 힘에 의해 결합시키고, 이어서 얇은 시트/캐리어를 가공한 후 얇은 시트의 일부분을 제거하는 능력을 유지하면서 특정 구역에서 결합 강도를 높여, 그 위에 장치 (예를 들어, 전자 또는 디스플레이 장치, 전자 또는 디스플레이 장치의 구성요소, 유기 발광 장치 (OLED) 재료, 광-발전 (PV) 구조물, 또는 박막 트랜지스터)를 형성하는 것을 포함함을 개시한다. 얇은 유리의 적어도 일부분은 장치 공정 유체가 얇은 시트와 캐리어 사이로 진입하는 것이 방지되도록 캐리어에 결합되어, 다운스트림 공정을 오염시킬 기회를 감소시키고, 즉, 얇은 시트와 캐리어 사이의 결합된 밀봉 부분이 밀폐되고, 일부 실시양태에서는, 이 밀봉부가 물품의 길을 에워싸서 액체 또는 기체가 밀봉된 물품의 임의의 구역으로 또는 임의의 구역 밖으로 침범하는 것을 방지한다.

[0009] US '727에서는 더 나아가 저온 폴리실리콘 (LTPS) (약 750°C 이하일 수 있는 고체 상 결정화 가공에 비해 저온) 장치 제작 공정에서, 600°C 이상에 근접하는 온도, 진공, 및 습식 에치 환경이 사용될 수 있음을 개시한다. 이러한 조건은 사용될 수 있는 물질을 제한하고, 캐리어/얇은 시트에 대해 높은 요구사항을 부여한다. 따라서, 요구되는 것은 제조자의 현존 자본 기반시설을 이용하고, 얇은 유리, 즉, 0.3 mm 이하로 두꺼운 두께를 갖는 유리의 가공을, 더 높은 가공 온도에서 얇은 유리와 캐리어 사이의 결합 강도의 손실 또는 오염 없이 가능하게 하고, 얇은 유리가 공정의 종료시 캐리어로부터 쉽게 탈착되는 캐리어 접근법이다.

[0010] US '727에 개시된 접근법에 대한 한가지 상업적 이점은, US '727에 언급된 바와 같이, 제조자가 예를 들어, PV, OLED, LCD 및 패틴화 박막 트랜지스터 (TFT) 전자장치를 위한 얇은 유리 시트의 이점을 얻으면서 가공 장비에 그들의 현존 자본 기반시설을 이용할 수 있을 것이라는 점이다. 또한, 상기 접근법은 결합을 촉진하도록 얇은 유리 시트 및 캐리어의 세정 및 표면 준비를 위한 공정; 결합된 영역에서 얇은 시트 및 캐리어 사이의 결합을 강화시키기 위한 공정; 비-결합된 (또는 감소된/저-강도 결합) 영역에서 캐리어로부터 얇은 시트의 박리성을 유지하기 위한 공정; 및 캐리어로부터의 뜯어냄을 용이하게 하도록 얇은 시트를 절단하기 위한 공정을 비롯한, 공정 유연성을 가능하게 한다.

[0011] 유리-대-유리 결합 공정에서, 유리 표면은 모든 금속, 유기 및 미립자 잔여물을 제거하고, 주로 실란을 말단 표면을 남기도록 세정된다. 유리 표면을 먼저 긴밀히 접촉시키는데 반 데르 발스 및/또는 수소-결합력이 유리 표면을 함께 끌어당긴다. 열 및 임의로는 압력으로, 표면 실란을 기는 축합하여 계면 전반에 걸쳐 강한 공유 Si-O-Si 결합을 형성하고, 유리 단편을 영구히 접합시킨다. 금속, 유기 및 미립자 잔여물은 표면을 차폐시켜 결합에 필요한 긴밀한 접촉을 막음으로써 결합을 막을 것이다. 단위 면적 당 결합의 수는 반대 표면의 2개의 실란을 종이 물을 축합 제거하도록 반응할 가능성에 의해 결정될 것이므로 강한 결합을 형성하는데 높은 실란을 표면 농도가 또한 필요하다. 추라블렐(Zhuravlel)은 잘 수화된 실리카에 대해  $\text{nm}^2$  당 평균 히드록실의 수를 4.6 내지 4.9로서 보고하였다 (Zhuravlel, L. T., *The Surface Chemistry of Amorphous Silika, Zhuravlev Model, Colloids and Surfaces A: Physiochemical Engineering Aspects* 173 (2000) 1-38). US '727에서, 비-결합 구역은 결합된 주변 내에 형성되고, 그러한 비-결합 영역을 형성하는 것에 대해 서술된 주된 방법은 표면 조도를

높이는 것이다. 2 nm 초과와 평균 표면 조도 Ra는 승온의 결합 공정 동안에 유리 대 유리 결합 형성을 막을 수 있다. 시트 및 캐리어 사이의 결합을 제어하기 위한 촉진된 가공이란 제목 하에 그리고 동일한 발명자에 의해 2012년 12월 13일에 출원된 미국 특허 출원 제61/736,880호 (이하 US '880)에서, 제어된 결합 영역은 캐리어 및 얇은 유리 시트 사이의 반 데르 발스 및/또는 수소 결합을 제어함으로써 형성되지만, 공유 결합 영역이 또한 여전히 사용된다. 따라서, US '727 및 US '880에서 얇은 시트를 캐리어로 가공하기 위한 물품 및 방법은 FPD 가공의 가혹한 환경을 견뎌낼 수 있지만, 바람직하지 않게는 일부 적용에서, 캐리어의 재사용이, 공유 결합된 결합 구역에서 얇은 유리와 유리 캐리어 사이의 강한 공유 결합, 예를 들어 유리의 파괴 강도와 비슷한, 접착력 ~1000-2000 mJ/m<sup>2</sup>을 갖는 Si-O-Si 결합에 의해 방지된다. 프라잉(prying) 또는 박리는 얇은 유리의 공유 결합된 일부분을 캐리어로부터 분리하는데 사용될 수 없고, 따라서, 전체 얇은 시트는 캐리어로부터 제거될 수 없다. 대신에, 그 위의 장치와 결합되지 않은 영역은 스크라이빙되거나 떨어져 캐리어에 얇은 유리 시트의 결합된 주변을 남긴다.

## 발명의 내용

[0012] <개요>

[0013] 상기의 관점에서, 고온 가공 (사용될 반도체 또는 디스플레이 제조 공정과 맞지 않을 가스 방출 없이)을 비롯한, FPD 가공의 고초를 견뎌 낼 수 있으나, 또 다른 얇은 시트의 가공을 위해 캐리어의 재사용을 허용하도록 얇은 시트의 전체 면적이 캐리어로부터 (전부 한 번에, 또는 분할해서) 제거될 수 있게 하는 얇은 시트 - 캐리어 물품에 대한 필요성이 존재한다. 본 명세서에서는 고온 가공 후에도, FPD 가공 (LTPS 가공 포함)을 견뎌 내기에 충분히 강하나 캐리어로부터의 시트의 탈착을 허용하기에 충분히 약한 일시적 결합을 유발하도록 캐리어와 얇은 시트 사이의 접착력을 제어하는 방식을 기술한다. 그러한 제어된 결합은 재사용가능한 캐리어를 갖는 물품, 또는 대안적으로 캐리어와 시트 사이의 제어된 결합 및 공유 결합의 패턴화 영역을 갖는 물품을 생성하는데 사용될 수 있다. 더욱 특히, 본 개시내용은 얇은 시트와 캐리어 사이의 실온 반 데르 발스, 및/또는 수소 결합 및 고온 공유 결합 둘 다를 제어하도록, 얇은 시트, 캐리어, 또는 둘 다에 제공될 수 있는, (다양한 물질 및 관련 표면 열 처리를 포함한) 표면 개질 층을 제공한다. 보다 더 특히, 실온 결합은 진공 가공, 습식 가공 및/또는 초음파 세정 가공 동안에 얇은 시트 및 캐리어를 함께 보유하기에 충분하도록 제어될 수 있다. 그리고 동시에, 고온 공유 결합은 고온 가공 동안에 얇은 시트와 캐리어 사이의 영구 결합을 방지하도록, 뿐만 아니라 고온 가공 동안에 박리를 막는데 충분한 결합을 유지하도록 제어될 수 있다. 대안적 실시양태에서, 표면 개질 층을 사용하여, 추가 가공 옵션, 예를 들어, 물품을 추가 장치 가공을 위해 더 소형의 단편으로 다이싱한 후에도 캐리어와 시트 사이의 밀폐성을 유지하는 것에 대해 대비하는 공유 결합 구역과 함께, 다양한 제어된 결합 영역 (여기서 캐리어 및 시트는 진공 가공, 습식 가공 및/또는 초음파 세정 가공을 비롯한, 다양한 공정 내내 충분히 결합된 채로 있음)을 생성할 수 있다. 또 추가로, 일부 표면 개질 층은, 예를 들어 고온 및/또는 진공 가공을 비롯한, FPD (예를 들어 LTPS) 가공 환경에서의 가혹한 조건 동안에 가스 방출 배출을 감소시키면서 동시에, 캐리어와 시트 사이의 결합의 제어를 제공한다.

[0014] 추가의 특색 및 이점은 하기 상세한 설명에서 서술될 것이고, 부분적으로는 상세한 설명으로부터 기술분야의 숙련된 자에게 쉽게 자명할 것이거나 기재된 설명 및 첨부된 도면에 예시된 바와 같이 다양한 측면을 실시함으로써 알 수 있을 것이다. 전술한 일반적인 설명 및 하기 상세한 설명은 둘 다 단지 다양한 측면의 예시가 되고, 청구된 바와 같은 본 발명의 본질 및 특징의 이해를 위한 개요 또는 체계를 제공하고자 의도된 것임을 이해해야 한다.

[0015] 첨부한 도면은 본 발명의 원리의 추가 이해를 제공하기 위해 포함되고, 본 명세서의 일부분으로 혼입되고 일부분을 구성한다. 도면은 하나 이상의 실시양태(들)를 예시하고, 상세한 설명과 함께, 본 발명의 원리 및 작동을 예를 들어 설명하는 역할을 한다. 본 명세서 및 도면에 개시된 다양한 특색은 임의의 및 모든 조합으로 사용될 수 있는 것으로 이해해야 한다. 비제한적 예로서 다양한 특색은 첨부된 청구범위에 서술된 바와 같이 서로 조합할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 사이에 표면 개질 층을 포함하는 얇은 시트에 결합된 캐리어를 갖는 물품의 개략 측면도이다.

도 2는 도 1의 물품의 부분 투시 및 분해 조립도이다.

도 3은 온도의 함수로서 실리카에 대한 표면 히드록실 농도의 그래프이다.



도 4는 어닐링 온도의 함수로서 유리의 SC1-세정된 시트의 표면 에너지의 그래프이다.

도 5는 필름이 제조되는 구성성분 물질 중 하나의 백분율의 함수로서 유리의 시트에 침착된 얇은 플루오로중합체 필름의 표면 에너지의 그래프이다.

도 6은 결합 영역에 의해 캐리어에 결합된 얇은 시트의 상부 개략도이다.

도 7은 유리 시트의 스택의 개략 측면도이다.

도 8은 도 7의 스택의 한 실시양태의 분해 조립도이다.

도 9는 시험 셋업의 개략도이다.

도 10은 상이한 조건 하에 다양한 물질에 대한 시간 대 (도 A의 시험 셋업의 상이한 부분의) 표면 에너지의 그래프의 모음이다.

도 11은 다양한 물질에 대한 온도 대 % 버블 영역에서의 변화의 그래프이다.

도 12는 다양한 물질에 대한 온도 대 % 버블 영역에서의 변화의 또 다른 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 하기 상세한 설명에서, 제한이 아닌 설명의 목적을 위해, 구체적 세부사항을 개시하는 예시적 실시양태는 본 발명의 다양한 원리의 전반적인 이해를 제공하도록 서술된다. 그러나, 본 개시내용의 이점을 갖는다면, 본 발명을 본원에 개시된 구체적 세부사항을 벗어나는 다른 실시양태로 실시할 수 있음이, 기술분야에서 통상의 기술을 갖는 자에게 자명할 것이다. 또한, 잘-알려진 장치, 방법 및 물질의 설명은 본 발명의 다양한 원리의 설명을 모호하게 하지 않도록 생략될 수 있다. 마지막으로, 적용할 때마다, 동일한 참조 번호는 동일한 구성요소를 나타낸다.
- [0018] 범위는 본원에서 "약" 하나의 특정 값에서부터, 및/또는 "약" 또 다른 특정 값까지로서 표현될 수 있다. 그러한 범위가 표현된 경우, 또 다른 실시양태는 하나의 특정 값에서부터 및/또는 다른 특정 값까지 포함한다. 유사하게, 값이, 선행하는 "약"의 사용에 의해, 근사치로 표현된 경우, 이는 특정 값이 또 다른 실시양태를 형성하는 것으로 이해될 것이다. 각각의 범위의 종점은 다른 종점에 관련해서, 및 다른 종점과 관련 없이 둘 다 의미 있는 것으로 추가로 이해될 것이다.
- [0019] 본원에서 사용된 바와 같은 방향 용어 - 예를 들어 위, 아래, 우측, 좌측, 앞, 뒤, 상부, 하부 -는 오직 도시된 바와 같은 도면과 관련해서 이루어지고 절대적 방향을 나타내려는 의도가 아니다.
- [0020] 본원에서 사용된 바와 같이, 단수형 형태는 문맥에서 달리 명확히 지시하지 않는 한 복수형 대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어, 단수형 "성분"에 대한 언급은 문맥에서 달리 명확히 지시하지 않는 한, 2개 이상의 그러한 성분을 갖는 측면을 포함한다.
- [0021] US '727, 및 US '880 둘 다에서, 얇은 유리 시트의 적어도 일부분이 "결합되지 않은" 채 있어 얇은 유리 시트 상에 가공된 장치가 캐리어로부터 제거될 수 있게 하는, 캐리어 상에서의 얇은 유리 시트의 가공을 허용하는 해결책이 제공된다. 그러나, 얇은 유리의 주변은 공유 Si-O-Si 결합의 형성을 통해 캐리어 유리에 영구히 (또는 공유 결합으로, 또는 밀폐형으로) 결합된다. 이 공유 결합된 주변부는 캐리어의 재사용을 방지하는데, 얇은 유리가 얇은 유리 및 캐리어의 손상 없이 이 영구히 결합된 구역에서 제거될 수 없기 때문이다.
- [0022] 유리한 표면 형상 특징을 유지하기 위해, 캐리어는 전형적으로는 디스플레이 등급 유리 기판이다. 따라서, 일부 상황에서, 1회 사용 후 캐리어를 단순히 폐기하는 것은 낭비이고 많은 비용이 드는 것이다. 따라서, 디스플레이 제조의 비용을 줄이기 위해, 1개 초과 얇은 시트 기판을 가공하는데 캐리어를 재사용할 수 있다면 바람직하다. 본 개시내용은 얇은 시트가 고온 가공 - 여기서 고온 가공은  $\geq 400^{\circ}\text{C}$  온도에서의 가공이고, 제조되는 장치의 유형에 따라 달라질 수 있고, 예를 들어, 무정형 규소 또는 무정형 인듐 갈륨 아연 산화물 (IGZO) 뒤판 가공의 경우에서와 같이 약  $450^{\circ}\text{C}$  이하, 결정질 IGZO 가공의 경우에서와 같이 약  $500\text{--}550^{\circ}\text{C}$  이하, 또는 LTPS 공정에서 전형적인 것과 같이 약  $600\text{--}650^{\circ}\text{C}$  이하의 온도임 - 을 비롯한, FPD 가공 라인의 가혹한 환경을 거쳐 가공될 수 있게 하고, 그런데도 얇은 시트가 얇은 시트 또는 캐리어에 대한 손상 (예를 들어, 캐리어 및 얇은 시트 중 하나가 2개 이상의 단편으로 부서지거나 갈라짐) 없이 캐리어로부터 쉽게 제거될 수 있게 하여, 캐리어가 재사용될 수 있게 하는 물품 및 방법을 서술한다.
- [0023] 도 1 및 2에 나타난 바와 같이, 유리 물품 (2)은 두께 (8)를 갖고, 두께 (18)를 갖는 캐리어 (10), 두께 (28)를



얇은 시트 (20) (즉, 예를 들어, 10-50 마이크로미터, 50-100 마이크로미터, 100-150 마이크로미터, 150-300 마이크로미터, 300, 250, 200, 190, 180, 170, 160, 150, 140, 130, 120, 110, 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 또는 10 마이크로미터의 두께를 포함하나 이들로 제한되지 않는,  $\leq 300$  마이크로미터의 두께를 갖는 시트), 및 두께 (38)를 갖는 표면 개질 층 (30)을 포함한다. 유리 물품 (2)은, 얇은 시트 (20) 자체가  $\leq 300$  마이크로미터이지만 더 두꺼운 시트 (즉, 대략  $\geq .4\text{mm}$ , 예를 들어  $.4\text{ mm}$ ,  $.5\text{ mm}$ ,  $.6\text{ mm}$ ,  $.7\text{ mm}$ ,  $.8\text{ mm}$ ,  $.9\text{ mm}$ , 또는  $1.0\text{ mm}$ 의 시트)를 위해 고안된 장비에서 얇은 시트 (20)의 가공을 허용하도록 고안된다. 즉, 두께 (18), (28), 및 (38)의 총합인, 두께 (8)는, 하나의 장비-예를 들어, 기판 시트 상의 전자 장치 구성요소를 배치하도록 고안된 장비-의 부품이 가공하도록 고안되었던 더 두꺼운 시트의 두께에 동등하도록 고안된다. 예를 들어, 가공 장비가 700 마이크로미터 시트를 위해 고안되었고, 얇은 시트가 300 마이크로미터의 두께 (28)를 갖는 경우, 그러면 두께 (18)는, 두께 (38)가 무시해도 될 정도라고 가정하면, 400 마이크로미터로 선택될 것이다. 즉, 표면 개질 층 (30)은 일정한 비율로 도시되어 있지 않고; 대신에, 단지 예시를 위해 크게 과장되어 있다. 또한, 표면 개질 층은 무시도로 나타낸다. 실제로, 표면 개질 층은 재사용가능한 캐리어를 제공한 경우 결합 표면 (14) 위에 균일하게 배치될 것이다. 전형적으로, 두께 (38)는 대략 나노미터, 예를 들어 0.1 내지 2.0, 또는 10 nm 이하일 것이고, 일부 예에서는 100 nm 이하일 수 있다. 두께 (38)는 엘립소미터에 의해 측정될 수 있다. 또한, 표면 개질 층의 존재는 표면 화학 분석, 예를 들어 ToF Sims 질량 분석법에 의해 검출될 수 있다. 따라서, 물품 두께 (8)에 대한 두께 (38)의 기여는 무시해도 될 정도이고 두께 (28)를 갖는 주어진 얇은 시트 (20)를 가공하는데 적합한 캐리어 (10)의 두께 (18)를 결정하기 위한 계산에서 무시할 수 있다. 그러나, 표면 개질 층 (30)이 임의의 상당한 두께 (38)를 갖는 정도까지는, 그러한 것이 캐리어 (10)의 두께 (18)를 얇은 시트 (20)의 주어진 두께 (28), 및 가공 장비가 고안되었던 주어진 두께에 대해 결정하는데 고려될 수 있다.

[0024] 캐리어 (10)는 제1 표면 (12), 결합 표면 (14), 주변부 (16), 및 두께 (18)를 갖는다. 추가로, 캐리어 (10)는 예를 들어, 유리를 포함하는 임의의 적합한 물질을 가질 수 있다. 캐리어는 유리일 필요는 없지만, 대신에 (표면 에너지 및/또는 결합이 유리 캐리어와 관련해서 하기에 기술된 방식과 유사한 방식으로 제어될 수 있으므로) 세라믹, 유리-세라믹, 또는 금속일 수 있다. 유리로 제조된 경우, 캐리어 (10)는 알루미늄-실리케이트, 보로-실리케이트, 알루미늄-보로-실리케이트, 소다-석회-실리케이트를 비롯한 임의의 적합한 조성을 가질 수 있고, 그의 최종 용도에 따라 알칼리 함유 또는 알칼리-비함유일 수 있다. 두께 (18)는 약 0.2 내지 3 mm 이상, 예를 들어 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.65, 0.7, 1.0, 2.0, 또는 3 mm, 또는 그 초과일 수 있고, 상기에서 언급된 바와 같이, 두께 (28), 및 두께 (38)가 무시해도 될 정도가 아닌 경우 그러한 것에 좌우될 것이다. 또한, 캐리어 (10)는 도시된 바와 같이, 하나의 층으로, 또는 함께 결합된 복수의 층 (복수의 얇은 시트 포함)으로 이루어질 수 있다. 또한, 캐리어는 Gen 1 크기 이상, 예를 들어, Gen 2, Gen 3, Gen 4, Gen 5, Gen 8 또는 그 초과 (예를 들어, 시트 크기  $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$  내지 3 미터  $\times$  3 미터 이상)를 가질 수 있다.

[0025] 얇은 시트 (20)는 제1 표면 (22), 결합 표면 (24), 주변부 (26), 및 두께 (28)를 갖는다. 주변부 (16) 및 (26)는 임의의 적합한 형상을 가질 수 있고, 서로 동일할 수도 있고, 또는 서로 상이할 수도 있다. 또한, 얇은 시트 (20)는 예를 들어, 유리, 세라믹, 또는 유리-세라믹을 비롯한 임의의 적합한 물질을 가질 수 있다. 유리로 제조된 경우, 얇은 시트 (20)는 알루미늄-실리케이트, 보로-실리케이트, 알루미늄-보로-실리케이트, 소다-석회-실리케이트를 비롯한, 임의의 적합한 조성을 가질 수 있고, 그의 최종 용도에 따라 알칼리 함유 또는 알칼리 비함유일 수 있다. 얇은 시트의 열 팽창 계수는 승온에서의 가공 동안에 물품의 뒤틀림을 방지하도록 캐리어의 열 팽창 계수에 비교적 근접하게 부합될 수 있었다. 얇은 시트 (20)의 두께 (28)는, 상기에서 언급된 바와 같이, 300 마이크로미터 이하이다. 또한, 얇은 시트는 Gen 1 크기 이상, 예를 들어, Gen 2, Gen 3, Gen 4, Gen 5, Gen 8 또는 그 초과 (예를 들어, 시트 크기  $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$  내지 3 미터  $\times$  3 미터 이상)를 가질 수 있다.

[0026] 물품 (2)은 현존 장비에서 정확한 두께가 가공되게 해야 할 필요가 있을 뿐만 아니라, 가공이 일어나는 가혹한 환경을 또한 견뎌 낼 수 있어야 할 것이다. 예를 들어, 플랫 패널 디스플레이 (FPD) 가공은 습식 초음파, 진공, 및 고온 (예를 들어,  $\geq 400^\circ\text{C}$ ) 가공을 포함할 수 있다. 일부 공정에서, 상기에서 언급된 바와 같이, 온도는  $\geq 500^\circ\text{C}$ , 또는  $\geq 600^\circ\text{C}$ , 및  $650^\circ\text{C}$  이하일 수 있다.

[0027] 예를 들어 FPD 제조 동안과 같이, 물품 (2)이 가공될 가혹한 환경을 견뎌내기 위해, 결합 표면 (14)은 얇은 시트 (20)가 캐리어 (10)로부터 분리되지 않도록 충분한 강도로 결합 표면 (24)에 결합되어야 한다. 그리고 이 강도는 얇은 시트 (20)가 가공 동안에 캐리어 (10)로부터 분리되지 않도록 가공 전반에 걸쳐 유지되어야 한다. 또한, (캐리어 (10)가 재사용될 수 있도록) 얇은 시트 (20)가 캐리어 (10)로부터 제거될 수 있게 하기 위해, 결합 표면 (14)은 처음에 고안된 결합력에 의해, 및/또는, 예를 들어, 물품이 고온, 예를 들어,  $\geq 400^\circ\text{C}$ 의 온도

에서 가공을 겪을 때 일어날 수 있는 것과 같은 처음에 고안된 결합력의 변경으로 인해 초래된 결합력에 의해 결합 표면 (24)에 너무 강하게 결합되어서는 안 된다. 표면 개질 층 (30)은 이러한 목적 둘 다를 달성하도록 결합 표면 (14)과 결합 표면 (24) 사이의 결합의 강도를 제어하는데 사용될 수 있다. 제어된 결합력은 얇은 시트 (20) 및 캐리어 (10)의 극성 및 비극성 표면 에너지 성분을 조절함으로써 제어되는 총 접착 에너지에 대한 반 데르 발스 (및/또는 수소 결합) 및 공유 인력 에너지의 기여를 제어함으로써 달성된다. 이 제어된 결합은 FPD 가공 (습식, 초음파, 진공, 및  $\geq 400^{\circ}\text{C}$  온도, 및 일부 경우에,  $\geq 500^{\circ}\text{C}$ , 또는  $\geq 600^{\circ}\text{C}$ , 및  $650^{\circ}\text{C}$  이하의 가공 온도를 포함하는 열 공정 포함)을 견뎌내기에 충분히 강하고 충분한 분리력의 적용에 의해 및 그러나 얇은 시트 (20) 및/또는 캐리어 (10)에 과극 손상을 유발하지 않을 힘에 의해 탈착가능한 채 남아 있다. 그러한 탈착은 얇은 시트 (20) 및 그 위에 제작된 장치의 제거를 가능하게 하고, 또한 캐리어 (10)의 재사용을 허용한다.

[0028] 표면 개질 층 (30)이 얇은 시트 (20)와 캐리어 (10) 사이에 고체 층으로서 도시되어 있지만, 그러한 것이 사실일 필요는 없다. 예를 들어, 층 (30)은 대략 0.1 내지 2 nm 두께일 수 있고, 결합 표면 (14)의 일체를 완전히 피복할 수 없다. 예를 들어, 피복률은  $\leq 100\%$ , 1% 내지 100%, 10% 내지 100%, 20% 내지 90%, 또는 50% 내지 90%일 수 있다. 다른 실시양태에서, 층 (30)은 10 nm 두께 이하일 수 있고, 또는 다른 실시양태에서는 100 nm 두께 이하일 수도 있다. 표면 개질 층 (30)은 비록 캐리어 (10) 및 얇은 시트 (20) 중 어느 하나와 접촉할 수 없을지라도 캐리어 (10)와 얇은 시트 (20) 사이에 배치되는 것으로 여겨질 수 있다. 임의의 경우에, 표면 개질 층 (30)의 중요한 측면은 결합 표면 (24)과 결합하는 결합 표면 (14)의 능력을 개질시켜, 캐리어 (10)와 얇은 시트 (20) 사이의 결합의 강도를 제어하는 것이다. 표면 개질 층 (30)의 물질 및 두께, 뿐만 아니라 결합 이전의 결합 표면 (14, 24)의 처리는 캐리어 (10)와 얇은 시트 (20) 사이의 결합 (접착 에너지)의 강도를 제어하는데 사용될 수 있다.

[0029] 일반적으로, 두 표면 사이의 접착 에너지는 하기 수학적 식 1에 의해 주어진다 ("A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. derivation and application to interfacial tension", L. A. Girifalco and R. J. Good, J. Phys. Chem., V 61, p904):

[0030] <수학적 식 1>

$$W = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

[0032] 상기 식에서  $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$  및  $\gamma_{12}$ 는 각각 표면 1, 표면 2의 표면 에너지 및 표면 1 및 2의 계면 에너지이다. 각각의 표면 에너지는 보통 두 항; 분산 성분  $\gamma^d$ , 및 극성 성분  $\gamma^p$ 의 조합이다:

[0033] <수학적 식 2>

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

[0035] 접착력이 주로 런던 분산력 ( $\gamma^d$ ) 및 극성 힘, 예를 들어 수소 결합 ( $\gamma^p$ )에 기인한 경우, 계면 에너지는 하기 수학적 식 3에 의해 주어질 수 있었다 (상기 언급된 바와 같은, 문헌 (Girifalco and R. J. Good)):

[0036] <수학적 식 3>

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p}$$

[0037]

[0038] 수학적 식 3을 수학적 식 1에 대입한 후, 접착 에너지를 다음과 같이 대략적으로 계산할 수 있었다:

[0039] <수학적 식 4>

$$W \sim 2 \left[ \sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \right]$$

[0040]

[0041] 상기 수학적 식 4에서, 접착 에너지 중 오직 반 데르 발스 (및/또는 수소 결합) 성분만 고려된다. 이들은 극성-극성 상호작용 (키섬(Keesom)), 극성-비극성 상호작용 (디바이(Debye)) 및 비극성-비극성 상호작용 (런던)을 포함한다. 그러나, 다른 인력 에너지, 예를 들어 공유 결합 및 정전 결합이 또한 존재할 수 있다. 그래서, 더 일반화된 형태로, 상기 수학적 식은 다음과 같이 기재된다:

[0042] <수학식 5>

$$W \sim 2 \left[ \sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \right] + w_c + w_e$$

[0043]

[0044] 상기 식에서  $w_c$  및  $w_e$ 는 공유 및 정전 접착 에너지이다. 웨이퍼의 초기 수소 결합된 쌍을 더 높은 온도로 가열하여 많은 또는 모든 실란올-실란올 수소 결합을 Si-O-Si 공유 결합으로 전환시키는 실리콘 웨이퍼 결합에서와 같이, 공유 접착 에너지가 오히려 통상적이다. 초기, 실온, 수소 결합은 결합된 표면의 분리를 허용하는 대략  $\sim 100\text{--}200\text{ mJ/m}^2$ 의 접착 에너지를 생성하는 한편, 고온 가공 (대략 400 내지 800℃) 동안에 이루어진 것과 같은 완전히 공유 결합된 웨이퍼 쌍은 결합된 표면의 분리를 허용하지 않는  $\sim 1000\text{--}3000\text{ mJ/m}^2$ 의 접착 에너지를 갖고; 대신에, 두 웨이퍼는 모놀리스로서의 역할을 한다. 다른 한편으로는, 양 표면이 낮은 표면 에너지 물질, 예를 들어 플루오로중합체를 사용하여, 밑에 있는 기판의 효과를 차폐하기에 충분히 큰 두께로, 완전히 코팅된 경우, 상기 접착 에너지는 코팅 물질의 접착 에너지일 것이고, 매우 낮아서 결합 표면 (14, 24) 사이에 낮은 접착력을 초래하거나 접착력을 초래하지 못하고, 이로써 얇은 시트 (20)는 캐리어 (10)에서 가공될 수 없을 것이다. 두 가지 극단적 경우를 고려한다: (a) 두 번 표준 클린 1 (SC1, 기술분야에 공지된 바와 같음) 세정된 실란올 기로 포화된 유리 표면은 수소 결합 (이로써 접착 에너지는  $\sim 100\text{--}200\text{ mJ/m}^2$ 임)을 거쳐 실온에서 함께 결합되고, 이어서 고온으로 가열하여 실란올 기를 공유 Si-O-Si 결합으로 전환시킨다 (이로써 접착 에너지는  $1000\text{--}3000\text{ mJ/m}^2$ 가 됨). 이 후자의 접착 에너지는 유리 표면의 쌍을 떼어낼 수 있기에 너무 높고; (b) 플루오로중합체로 완전히 코팅된 두 유리 표면은 낮은 표면 접착 에너지 (표면 당  $\sim 12\text{ mJ/m}^2$ )로 실온에서 결합되고 고온으로 가열된다. 이 후자의 경우 (b)에, 표면은 (표면이 합해진 경우,  $\sim 24\text{ mJ/m}^2$ 의 총 접착 에너지가 너무 낮기 때문에) 결합되지 않을 뿐만 아니라, 표면은 극성 반응 기가 없거나 너무 적기 때문에 고온에서도 결합되지 않는다. 이러한 두 극단치 사이에, 접착 에너지의 범위는, 예를 들어  $50\text{--}1000\text{ mJ/m}^2$  사이로 존재하고, 이것은 원하는 정도의 제어된 결합을 생성할 수 있다. 따라서, 본 발명자들은 이러한 두 극단치 사이에 있는 접착 에너지를 초래하고, 서로 결합된 한 쌍의 유리 기판 (예를 들어 유리 캐리어 (10) 및 얇은 유리 시트 (20))을 FPD 가공의 고초 내내 유지하기에 필요한 만큼 충분할 뿐만 아니라 (예를 들어  $\geq 400^\circ\text{C}$ 의 고온 가공 후에도) 가공이 완료된 후 캐리어 (10)로부터 얇은 시트 (20)의 탈착을 또한 허용하는 정도의 제어된 결합이 생성될 수 있게 하는 표면 개질 층 (30)을 제공하는 다양한 방법을 발견하였다. 또한, 캐리어 (10)로부터의 얇은 시트 (20)의 탈착은 기계적 힘에 의해, 그리고 적어도 얇은 시트 (20)에 대한 파괴 손상이 없고, 그래서 바람직하게는 또한 캐리어 (10)에 대한 파괴 손상이 없게 되는 그러한 방법으로 수행될 수 있다.

[0045] 수학식 (5)는 접착 에너지가 4개의 표면 에너지 파라미터 및 만약 있다면 공유 및 정전 에너지의 함수임을 기술한다.

[0046] 적절한 접착 에너지는 표면 개질제, 즉, 표면 개질 층 (30), 및/또는 결합 전의 표면의 열 처리의 신중한 선택에 의해 달성될 수 있다. 적절한 접착 에너지는 결합 표면 (14) 및 결합 표면 (24) 중 하나 또는 둘 다의 화학 개질제의 선택에 의해 이루어질 수 있고, 이것은 결과적으로 반 데르 발스 (및/또는 수소 결합, 이들 용어는 명세서 전반에 걸쳐 교대로 사용됨) 접착 에너지 뿐만 아니라 고온 가공 (예를 들어, 대략  $\geq 400^\circ\text{C}$ )에 기인하는 비슷한 공유 결합 접착 에너지 둘 다를 제어한다. 예를 들어, SC1 세정된 유리 (초기에 표면 에너지의 높은 극성 성분을 가진 실란올 기로 포화된)의 결합 표면을 잡고, 이를 저 에너지 플루오로중합체로 코팅하면 극성 및 비극성 기에 의한 표면의 관능성 피복물의 제어를 제공한다. 이것은 실온에서 초기 반 데르 발스 (및/또는 수소) 결합의 제어를 제공할 뿐만 아니라, 더 고온에서 공유 결합의 정도/공유 결합도의 제어를 제공한다. 실온에서 초기 반 데르 발스 (및/또는 수소) 결합의 제어는 진공 및 또는 회전-윈드-건조 (SRD) 유형 가공을 허용하는 한 표면의 다른 표면과의 결합, 및 일부 경우에는 또한 쉽게 형성된 한 표면의 다른 표면과의 결합을 제공하도록 수행된다 - 여기서 쉽게 형성된 결합은 스퀴지를 이용하거나, 감압 환경을 이용하여 얇은 시트 (20)를 캐리어 (10)에 가압할 때 수행된 것과 같이 얇은 시트 (20)의 전체 영역 위로 외부에서 가해지는 힘의 적용 없이 실온에서 수행될 수 있다. 즉, 초기 반 데르 발스 결합은 얇은 시트 및 캐리어가 하나는 보유하고 다른 하나는 중력의 힘을 받을 수 있는 경우 분리되지 않도록 이들을 함께 보유하는 적어도 최소한의 결합도를 제공한다. 대부분의 경우에, 초기 반 데르 발스 (및/또는 수소) 결합은 물품이 캐리어로부터의 얇은 시트의 박리 없이 진공, SRD, 및 초음파 가공을 또한 거칠 수 있게 되는 그러한 정도를 가질 것이다. 반 데르 발스 (및/또는 수소 결합) 및 공유 상호작용 둘 다를 표면 개질 층 (30) (표면 개질 층이 제조되는 물질 및/또는 표면 개질 층이 적용되는 표면의 표면 처리 포함)을 통해, 및/또는 이들을 함께 결합하기 전에 결합 표면의 열 처리에 의해 적절한 수준으로 이렇게 정확히 제어하는 것은, FPD 스타일 가공 내내 얇은 시트 (20)가 캐리어 (10)와 결합할 수 있게 하고, 한편 동시에, FPD 스타일 가공 후 얇은 시트 (20)가 (얇은 시트 (20) 및/또는 캐리어에 대한 손상을

방지하는 적절한 힘에 의해) 캐리어 (10)로부터 분리될 수 있게 하는 원하는 접착 에너지를 이룬다. 또한, 적절한 상황에서, 정전하를 또 다른 수준의 접착 에너지의 제어를 제공하도록 하나 또는 양 유리 표면에 적용할 수 있었다.

[0047] FPD 가공, 예를 들어 p-Si 및 산화물 TFT 제작은 전형적으로는 표면 개질 층 (30)의 부재 하에 유리 캐리어 (10)와 얇은 유리 시트 (20)의 유리 대 유리 결합을 유발할 400℃ 초과, 500℃ 초과, 및 일부 경우에는 600℃ 이상, 650℃ 이하의 온도에서의 열 공정을 포함한다. 따라서 Si-O-Si 결합의 형성의 제어는 재사용가능한 캐리어를 야기한다. 승온에서 Si-O-Si 결합의 형성을 제어하는 한 방법은 결합될 수 있는 표면에서 표면 히드록실의 농도를 감소시키는 것이다.

[0048] 온도의 함수로서 실리카에서의 표면 히드록실 농도의 일러(Iller)의 도표 (R. K. Iller: The Chemistry of Silica (Wiley-Interscience, New York, 1979)인, 도 3에 도시된 바와 같이, 제곱 nm 당 히드록실 (OH 기)의 수는 표면의 온도가 증가함에 따라 감소한다. 따라서, 실리카 표면 (및 유추해서는 유리 표면, 예를 들어 결합 표면 (14) 및/또는 결합 표면 (24))의 가열은 표면 히드록실의 농도를 감소시켜, 두 유리 표면에서의 히드록실이 상호작용할 가능성을 감소시킨다. 표면 히드록실 농도의 이러한 감소는 결과적으로 단위 면적 당 형성된 Si-O-Si 결합을 감소시켜, 접착력을 낮춘다. 그러나, 표면 히드록실의 제거는 고온 (완전히 표면 히드록실을 제거하기 위해서는 750℃ 초과)에서 긴 어닐링 시간을 요한다. 그러한 긴 어닐링 시간 및 높은 어닐링 온도는 고가의 공정, 및 전형적인 디스플레이 유리의 스트레인점을 초과할 가능성이 있으므로 실용적이지 않은 공정을 초래한다.

[0049] 상기 분석으로부터, 본 발명자들은 FPD 가공 (LTPS 가공 포함)에 적합한, 얇은 시트 및 캐리어를 포함하는 물품이, 다음의 세 개념 사이에서 균형을 이룸으로써 제조될 수 있음을 발견했다:

[0050] (1) 초기 실온 결합을 제어하는 것에 의한, 캐리어 및/또는 얇은 시트 결합 표면(들)의 개질, 이것은 반 데르 발스 (및/또는 수소) 결합을, 초기 실온 결합을 가능하게 하고 비-고온 FPD 공정, 예를 들어, 진공 가공, SRD 가공, 및/또는 초음파 가공을 견뎌내기에 충분한 중간점의 접착 에너지 (예를 들어, 표면을 결합시키기 전에 표면 당 >40 mJ/m<sup>2</sup>의 표면 에너지를 가짐)를 생성하도록 제어함으로써 수행될 수 있음;

[0051] (2) 장치 제작에서 박리 및/또는 허용불가능한 오염, 예를 들어, 물품이 사용될 수 있는 반도체 및/또는 디스플레이 제조 공정에 허용불가능한 오염을 유발할 수 있는 가스 방출 없이 FPD 공정을 견뎌내도록 열 안정적인 방식으로의 캐리어 및/또는 얇은 시트의 표면 개질; 및

[0052] (3) 고온에서의 결합의 제어, 이것은 캐리어 표면 히드록실 농도, 및 승온 (예를 들어, ≥ 400℃ 온도)에서 강한 공유 결합을 형성할 수 있는 다른 종의 농도를 제어함으로써 수행될 수 있고, 이로써 고온 가공 후에도 (특히 FPD 공정에서와 같이, 500-650℃ 범위의 열 공정 내내) 캐리어와 얇은 시트 사이의 접착력이 적어도 얇은 시트를 손상시키지 않지만 (그리고 바람직하게는 얇은 시트 또는 캐리어를 손상시키지 않지만), 캐리어 및 얇은 시트가 가공 동안 박리되지 않도록 이들 사이의 결합을 유지하기에 필요한 만큼 충분한 분리력을 가지고 캐리어로부터 얇은 시트의 탈착을 허용하는 범위 내에 있도록 캐리어의 결합 표면과 얇은 시트 사이의 결합 에너지가 제어될 수 있음.

[0053] 또한, 본 발명자들은, 표면 개질 층 (30)의 사용이, 적절히 결합 표면 준비와 함께, 제어된 결합 영역, 즉, 물품 (2)이 FPD 유형 공정 (진공 및 습식 공정 포함)에서 가공될 수 있게 하기에 충분한 얇은 시트 (20)와 캐리어 (10) 사이의 실온 결합을 제공하나, 물품 (2)이 고온 가공, 예를 들어, FPD 유형 가공, 또는 LTPS 가공을 끝낸 후에 얇은 시트 (20)가 캐리어 (10)로부터 (적어도 얇은 시트에 대한 손상 없이, 및 바람직하게는 또한 캐리어에 대한 손상 없이) 제거될 수 있도록 (≥ 400℃ 승온에서도) 얇은 시트 (20) 및 캐리어 (10) 사이의 공유 결합을 제어하는 결합 영역을 용이하게 달성하도록 상기 개념과 균형을 이룰 수 있음을 발견했다. FPD 가공에 적합한 재사용가능한 캐리어를 제공할, 가능한 결합 표면 준비, 및 표면 개질 층을 평가하기 위해, 일련의 시험을 사용하여 각각의 적합성을 평가했다. 상이한 FPD 적용은 상이한 요건을 갖지만, LTPS 및 산화물 TFT 공정은 이 시점에서 가장 엄격한 것으로 보이고, 따라서, 이러한 공정에서 단계를 대표하는 시험은 물품 (2)에 요구되는 적용이므로 이들을 선택했다. 진공 공정, 습식 세정 (SRD 및 초음파 유형 공정 포함) 및 습식 에칭은 많은 FPD 적용에 공통된다. 전형적인 aSi TFT 제작은 320℃ 이하의 가공을 요한다. 400℃에서의 어닐링은 산화물 TFT 공정에 사용되고, 한편 600℃를 넘는 결정화 및 도판트 활성화 단계는 LTPS 가공에서 사용된다. 따라서, 하기의 5개 시험을 사용하여 특정 결합 표면 준비 및 표면 개질 층 (30)이 얇은 시트 (20)가 FPD 가공 내내 캐리어 (10)에 결합된 채 있을 수 있게 하고, 한편 그러한 가공 (≥ 400℃ 온도에서의 가공 포함) 후에 얇은 시트 (20)가 캐리어 (10)로부터 (얇은 시트 (20) 및/또는 캐리어 (10)를 손상시킴 없이) 제거될 수 있게 할 가능성을



평가했다. 시험을 순서대로 수행했고, 후속적 시험을 허용하지 않을 유형의 실패가 있지 않은 한 샘플을 한 시험에서 그 다음 시험으로 진행시켰다.

[0054]

(1) 진공 시험. 진공 적합성 시험은 STS 멀티플렉스(Multiplex) PECVD 로드락 (영국 뉴포트 소재 SPTS로부터 입수가능함)에서 수행했다 - 로드락은 소프트 펌프 밸브를 가진 에바라(Ebara) A10S 건조 펌프 (캘리포니아주 새크라멘토 소재 에바라 테크놀로지스 인크.(Ebara Technologies Inc.)로부터 입수가능함)에 의해 펌핑되었다. 샘플을 로드락에 넣었고, 이어서 로드락을 45 초만에 대기압에서 70 mTorr에 이르기까지 펌핑했다. 하기 표의 "진공" 칼럼에서 "F"의 표기에 의해 나타낸, 실패는 다음과 같은 것이 있는 경우에 일어난 것으로 여겨졌다: (a) 캐리어 및 얇은 시트 사이의 접착력의 손실 (육안을 사용한 외관 검사에 의해, 여기서 실패는 얇은 시트가 캐리어에서 떨어졌거나 그것으로부터 부분적으로 탈착된 경우 일어난 것으로 여겨졌음); (b) 캐리어 및 얇은 시트 사이의 버블링 (육안을 사용한 외관 검사에 의해 결정된 바와 같음 - 가공 후후에 샘플의 사진을 찍었고, 이어서 비교했고, 실패는 결합이 육안에 보이는 치수만큼 크기가 증가한 경우 일어난 것으로 결정되었음); 또는 (c) 캐리어에 대한 얇은 시트의 이동 (육안을 사용한 외관 검사에 의해 결정된 바와 같음 - 시험 후후에 샘플의 사진을 찍었고, 여기서 실패는 결합 결합의 이동, 예를 들어, 버블이 있는 경우, 또는 가장자리가 탈착된 경우, 또는 캐리어에서 얇은 시트의 이동이 있는 경우, 일어난 것으로 여겨졌음). 하기 표에서, "진공" 칼럼에서 "P"의 표기는 샘플이 상기 기준에 따라 실패하지 않았음을 나타낸다.

[0055]

(2) 습식 공정 시험. 습식 공정 적합성 시험은 세미툴(Semitool) 모델 SRD-470S (캘리포니아주 산타 클라라 소재 어플라이드 머티어리얼즈(Applied Materials)로부터 입수가능함)를 사용하여 수행했다. 시험은 60초 500 rpm 린스, 500 rpm에서 15 MOhm-cm로 Q-린스, 500rpm에서 10초 퍼지, 1800 rpm에서 90초 건조, 및 흐르는 따뜻한 질소 하의 2400 rpm에서 180초 건조로 이루어졌다. 하기 표의 "SRD" 칼럼에서 "F"의 표기에 의해 나타낸 바와 같은, 실패는 다음과 같은 것이 있는 경우에 일어난 것으로 여겨졌다: (a) 캐리어 및 얇은 시트 사이의 접착력의 손실 (육안을 사용한 외관 검사에 의해, 여기서 실패는 얇은 시트가 캐리어에서 떨어졌거나 그것으로부터 부분적으로 탈착된 경우 일어난 것으로 여겨졌음); (b) 캐리어 및 얇은 시트 사이의 버블링 (육안을 사용한 외관 검사에 의해 결정된 바와 같음 - 가공 후후에 샘플의 사진을 찍었고, 이어서 비교했고, 실패는 결합이 육안에 보이는 치수만큼 크기가 증가한 경우 일어난 것으로 결정되었음); 또는 (c) 캐리어에 대한 얇은 시트의 이동 (육안을 사용한 외관 검사에 의해 결정된 바와 같음 - 시험 후후에 샘플의 사진을 찍었고, 여기서 실패는 결합 결합의 이동, 예를 들어, 버블이 있는 경우, 또는 가장자리가 탈착된 경우, 또는 캐리어에서 얇은 시트의 이동이 있는 경우, 일어난 것으로 여겨졌음); 또는 (d) 얇은 시트 아래로의 물의 침투 (50배율로 광학 현미경을 사용한 외관 검사에 의해 결정된 바와 같음, 여기서 실패는 액체 또는 잔여물을 관찰할 수 있는 경우 일어난 것으로 결정되었음). 하기 표에서, "SRD" 칼럼에서 "P"의 표기는 샘플이 상기 기준에 따라 실패하지 않았음을 나타낸다.

[0056]

(3) 400℃까지의 온도 시험. 400℃ 공정 적합성 시험은 알윈(Alwin)21 아큐서모(Accuthermo)610 RTP (캘리포니아주 산타 클라라 소재 알윈21로부터 입수가능함)를 사용하여 수행했다. 캐리어에 결합된 얇은 시트를 포함하는 캐리어를 6.2℃/min로 실온에서 400℃까지 순환되고, 400℃에서 600초간 유지되고, 1℃/min로 300℃로 냉각되는 챔버에서 가열했다. 이어서 캐리어 및 얇은 시트를 실온으로 냉각시킬 수 있었다. 하기 표의 "400℃" 칼럼에서 "F"의 표기에 의해 나타낸 바와 같은, 실패는 다음과 같은 것이 있는 경우에 일어난 것으로 여겨졌다: (a) 캐리어 및 얇은 시트 사이의 접착력의 손실 (육안을 사용한 외관 검사에 의해, 여기서 실패는 얇은 시트가 캐리어에서 떨어졌거나 그것으로부터 부분적으로 탈착된 경우 일어난 것으로 여겨졌음); (b) 캐리어 및 얇은 시트 사이의 버블링 (육안을 사용한 외관 검사에 의해 결정된 바와 같음 - 가공 후후에 샘플의 사진을 찍었고, 이어서 비교했고, 실패는 결합이 육안에 보이는 치수만큼 크기가 증가한 경우 일어난 것으로 결정되었음); 또는 (c) 캐리어 및 얇은 시트 사이의 증가한 접착력 (그러한 증가한 접착력이 (얇은 시트 및 캐리어 사이의 면도날의 삽입에 의해, 및/또는 2-3"가 100 제곱 mm의 얇은 유리 (뉴욕주 후식 소재 생 고뱅 퍼포먼스 플라스틱(Saint Gobain Performance Plastic)으로부터의 K102 시리즈)에 부착되도록 캡톤(Kapton)™ 테이프, 1" 폭 × 6" 길이의 단편을 얇은 시트에 붙이고 테이프를 당김으로써) 얇은 시트 또는 캐리어를 손상시킴 없이 캐리어로부터 얇은 시트를 탈착시키는 것을 막고, 여기서 실패는 얇은 시트 또는 캐리어를 분리하려고 시도했을 때 얇은 시트 또는 캐리어에 대한 손상이 있는 경우, 또는 얇은 시트 및 캐리어가 상기 탈착 방법 중 어느 하나의 수행에 의해 탈착될 수 없는 경우에 일어난 것으로 여겨졌음). 또한, 얇은 시트를 캐리어와 결합시킨 후, 그리고 열 순환 전에, 대표 샘플에 대해 탈착 시험을 수행하여, 임의의 관련 표면 처리를 포함하는 특정 물질이 온도 순환 전에 캐리어로부터 얇은 시트의 탈착을 허용함을 결정했다. 하기 표에서, "400℃" 칼럼에서 "P"의 표기는 샘플이 상기 기준에 따라 실패하지 않았음을 나타낸다.

[0057] (4) 600℃까지의 온도 시험. 600℃ 공정 적합성 시험은 알원21 아큐서모610 RTP를 사용하여 수행했다. 얇은 시트를 포함하는 캐리어를 9.5℃/min로 실온에서 600℃까지 순환되고, 600℃에서 600초간 유지되고, 이어서 1℃/min로 300℃로 냉각되는 챔버에서 가열했다. 이어서 캐리어 및 얇은 시트를 실온으로 냉각시킬 수 있었다. 하기 표의 "600℃" 칼럼에서 "F"의 표기에 의해 나타난 바와 같은, 실패는 다음과 같은 것이 있는 경우에 일어난 것으로 여겨졌다: (a) 캐리어 및 얇은 시트 사이의 접착력의 손실 (육안을 사용한 외관 검사에 의해, 여기서 실패는 얇은 시트가 캐리어에서 떨어졌거나 그것으로부터 부분적으로 탈착된 경우 일어난 것으로 여겨졌음); (b) 캐리어 및 얇은 시트 사이의 버블링 (육안을 사용한 외관 검사에 의해 결정된 바와 같음 - 가공 전후에 샘플의 사진을 찍었고, 이어서 비교했고, 실패는 결함이 육안에 보이는 치수만큼 크기가 증가한 경우 일어난 것으로 결정되었음); 또는 (c) 캐리어 및 얇은 시트 사이의 증가한 접착력 (그러한 증가한 접착력이 (얇은 시트 및 캐리어 사이의 면도날의 삽입에 의해, 및/또는 상기 서술된 바와 같은 캡톤™ 테이프의 단편을 얇은 시트에 붙이고 테이프를 당김으로써) 얇은 시트 또는 캐리어를 손상시킴 없이 캐리어로부터 얇은 시트를 탈착시키는 것을 막고, 여기서 실패는 얇은 시트 또는 캐리어를 분리하려고 시도했을 때 얇은 시트 또는 캐리어에 대한 손상이 있는 경우, 또는 얇은 시트 및 캐리어가 상기 탈착 방법 중 어느 하나의 수행에 의해 탈착될 수 없는 경우에 일어난 것으로 여겨졌음). 또한, 얇은 시트를 캐리어와 결합시킨 후, 그리고 열 순환 전에, 대표 샘플에 대해 탈착 시험을 수행하여, 특정 물질, 및 임의의 관련 표면 처리가 온도 순환 전에 캐리어로부터 얇은 시트의 탈착을 허용함을 결정했다. 하기 표에서, "600℃" 칼럼에서 "P"의 표기는 샘플이 상기 기준에 따라 실패하지 않았음을 나타낸다.

[0058] (5) 초음파 시험. 초음파 적합성 시험은 물품을 4개 탱크 라인에서 세정함으로써 수행되었고, 물품은 각각의 탱크에서 순차적으로 탱크 #1에서 탱크 #4로 가공되었다. 각각의 4개 탱크에 대한 탱크 치수는, 18.4"L × 10"W × 15"D였다. 2개 세정 탱크 (#1 및 #2)는 50℃에서 탈이온수 중에 일본 요코하마 소재 요코하마 오일 앤드 패츠 인터스트리 컴파니 리미티드 (Yokohama Oils and Fats Industry Co Ltd.)로부터 입수가 가능한 1%세미클린(Semiclean) KG를 함유했다. 세정 탱크 #1은 NEY 프로소닉 2 104 kHz 초음파 발생기 (뉴욕주 제인스타운 소재 블랙스톤(Blackstone)-NEY 울트라소닉스로부터 입수가 가능함)로 교반했고, 세정 탱크 #2는 NEY 프로소닉 2 104 kHz 초음파 발생기로 교반했다. 2개 린스 탱크 (탱크 #3 및 탱크 #4)는 50℃에서 탈이온수를 함유했다. 린스 탱크 #3은 NEY 스위프소닉 2D 72 kHz 초음파 발생기에 의해 교반했고 린스 탱크 #4는 NEY 스위프소닉 2D 104 kHz 초음파 발생기에 의해 교반했다. 공정은 각각의 탱크 #1-4에서 10 분간 수행했고, 이어서 샘플을 탱크 #4로부터 제거한 후 회전 린스 건조 (SRD)를 수행했다. 하기 표의 "초음파" 칼럼에서 "F"의 표기에 의해 나타난 바와 같은, 실패는 다음과 같은 것이 있는 경우에 일어난 것으로 여겨졌다: (a) 캐리어 및 얇은 시트 사이의 접착력의 손실 (육안을 사용한 외관 검사에 의해, 여기서 실패는 얇은 시트가 캐리어에서 떨어졌거나 그것으로부터 부분적으로 탈착된 경우 일어난 것으로 여겨졌음); (b) 캐리어 및 얇은 시트 사이의 버블링 (육안을 사용한 외관 검사에 의해 결정된 바와 같음 - 가공 전후에 샘플의 사진을 찍었고, 이어서 비교했고, 실패는 결함이 육안에 보이는 치수만큼 크기가 증가한 경우 일어난 것으로 결정되었음); 또는 (c) 다른 중대한 결함의 형성 (50 배율로 광학 현미경을 사용한 외관 검사에 의해 결정된 바와 같음, 여기서 실패는 전에는 관찰되지 않았던 얇은 시트 및 캐리어 사이에 구속된 입자가 있는 경우 일어난 것으로 여겨졌음); 또는 (d) 얇은 시트 아래로의 물의 침투 (50배율로 광학 현미경을 사용한 외관 검사에 의해 결정된 바와 같음, 여기서 실패는 액체 또는 잔여물을 관찰할 수 있는 경우 일어난 것으로 결정되었음). 하기 표에서, "초음파" 칼럼에서 "P"의 표기는 샘플이 상기 기준에 따라 실패하지 않았음을 나타낸다. 또한, 하기 표에서, "초음파" 칼럼에서 빈칸은 샘플을 이 방법으로 시험하지 않았음을 나타낸다.

[0059] 가열에 의한 히드록실 감소를 거친 결합 표면의 준비

[0060] 물품 (2)이 FPD 가공을 성공적으로 겪을 수 있도록 결합 표면 (14, 24) 중 하나 이상을 표면 개질 층 (30)으로 개질시킨 이점 (즉, 얇은 시트 (20)가 가공 동안에 캐리어 (10)에 결합된 채 있지만, 고온 가공을 포함한, 가공 후에 캐리어 (10)로부터 분리될 수 있음)은 유리 캐리어 (10) 및 얇은 유리 시트 (20)를 그들 사이에 표면 개질 층 (30) 없이 갖는 물품 (2)을 가공함으로써 입증되었다. 특히, 먼저 가열하여 히드록실 기를 감소시킴으로써, 그러나 표면 개질 층 (30) 없이, 결합 표면 (14, 24)의 준비를 시도했다. 캐리어 (10) 및 얇은 시트 (20)를 세정했고, 결합 표면 (14) 및 (24)을 서로 결합시켰고, 이어서 물품 (2)을 시험했다. 결합용 유리를 준비하는 전형적인 세정 공정은 유리가 회석 과산화수소 및 염기 (보통은 수산화암모늄, 그러나 수산화테트라메틸암모늄 용액, 예를 들어 JT 베이커(Baker) JTB-100 또는 JTB-111을 또한 사용할 수 있음)에서 세정되는 SC1 세정 공정이다. 세정은 결합 표면으로부터 입자를 제거하고, 공지된 표면 에너지를 만드는데, 즉, 이것은 표면 에너지의 기준치를 제공한다. 세정의 방식이 SC1일 필요는 없고, 세정의 유형이 표면의 실란을 기에 단지 매우 적은 영

향을 미칠 것 같으므로, 세정의 다른 유형을 사용할 수도 있다. 다양한 시험의 결과는 하기 표 1에 서술되어 있다.

[0061] 강하지만 분리가능한 초기, 실온 또는 반 데르 발스 및/또는 수소-결합은, 각각 이글(Eagle) XG® 디스플레이 유리 (뉴욕주 코닝 소재 코닝 인코포레이티드(Corning Incorporated)로부터 입수가가능한, 대략 0.2 mm의 평균 표면 조도 Ra를 갖는, 알칼리-비함유, 알루미늄-보로-실리케이트 유리)를 포함하는, 100 제곱 mm × 100 마이크로미터 두께의 얇은 유리 시트, 및 150mm 직경 단일 평균 플랫폼 (SMF) 웨이퍼 0.50 또는 0.63 mm 두께의 유리 캐리어를 단순히 세정함으로써 유발되었다. 이 실시예에서, 유리는 40:1:2 탈이온수: JTB-111:과산화수소의 65℃ 욕에서 10 분 세정했다. 얇은 유리 또는 유리 캐리어는 잔류 물을 제거하도록 400℃에서 10 분간 질소 중에 어닐링되었을 수도 있고 또는 어닐링되지 않았을 수 있고 - 하기 표 1의 "캐리어" 칼럼 또는 "얇은 유리" 칼럼에서 "400℃" 표기는 샘플이 400℃에서 10 분간 질소 중에 어닐링되었음을 나타낸다. FPD 공정 적합성 시험은 이러한 SC1-SC1 초기, 실온, 결합이 진공, SRD 및 초음파 시험을 통과하기에 충분히 기계적으로 강함을 입증한다. 그러나, 400℃ 및 그 초과에서의 가열은 얇은 유리 및 캐리어 사이의 영구 결합을 유발했고, 즉, 얇은 유리 시트는 얇은 유리 시트 및 캐리어 중 하나 또는 둘 다를 손상시킴 없이 캐리어로부터 제거될 수 없었다. 그리고 이것은, 각각의 캐리어 및 얇은 유리가 표면 히드록실의 농도를 감소시키기 위해 어닐링 단계를 가졌던 실시예 1c의 경우에도 사실이었다. 따라서, 가열만을 거친 결합 표면 (14, 24)의 상기-서술된 준비 및 이어서 표면 개질 층 (30) 없이, 캐리어 (10) 및 얇은 시트 (12)의 결합은, 온도가  $\geq 400^{\circ}\text{C}$ 일 FPD 공정에 적합한 제어된 결합이 아니다.

### 표 1

SC1-처리된 유리 결합 표면의 공정 적합성 시험

실시예	캐리어	얇은 유리	진공	SRD	400C	600C	초음파
1a	SC1	SC1	P	P	F	F	P
1b	SC1, 400C	SC1	P	P	F	F	P
1c	SC1, 400C	SC1, 400C	P	P	F	F	P

[0062]

[0063] 히드록실 감소 및 표면 개질 층에 의한 결합 표면의 준비

[0064] 예를 들어 열 처리에 의한 것과 같은, 히드록실 감소, 및 표면 개질 층 (30)은 결합 표면 (14, 24)의 상호작용을 제어하도록 함께 사용될 수 있다. 예를 들어, 결합 표면 (14, 24)의 결합 에너지 (극성/분산 에너지 성분으로 인한 실온에서의 반 데르 발스 및/또는 수소-결합, 및 공유 에너지 성분으로 인한 고온에서의 공유 결합 둘 다)는, 실온 결합이 어려운 것에서부터, 용이한 실온 결합 및 고온 가공 후 결합 표면의 분리를 허용하는 것, - 고온 가공 후 - 표면이 손상 없이 분리되는 것을 막는 것까지 변하는 결합 강도를 제공하도록 제어될 수 있다. 일부 적용에서는, (표면이 "비-결합" 구역에 있는 경우와 같이, "비-결합" 구역이 US '727의 얇은 시트/캐리어 개념에 기술된 바와 같이, 및 하기에 기술된 바와 같이), 결합을 갖지 않거나, 매우 약한 결합을 갖는 것이 바람직할 수 있다. 예를 들어 FPD 공정 등 (여기서  $\geq 500^{\circ}\text{C}$ , 또는  $\geq 600^{\circ}\text{C}$ , 및  $650^{\circ}\text{C}$  이하의 공정 온도를 달성할 수 있음)을 위한 재사용가능한 캐리어를 제공하는, 다른 적용에서는, 실온에서, 초기에 얇은 시트 및 캐리어를 함께 놓기에 충분한 반 데르 발스 및/또는 수소-결합을 갖지만, 고온 공유 결합을 막거나 제한하는 것이 바람직하다. 또 다른 적용에 있어서, (표면이 "결합 구역"에 있는 경우와 같이, "결합 구역"이 US '727의 얇은 시트/캐리어 개념에 기술된 바와 같이, 및 하기에 논의된 바와 같이), 초기에 얇은 시트 및 캐리어를 함께 놓기에 충분한 실온 결합을 갖고, 또한 고온에서 강한 공유 결합을 발전시키는 것이 바람직할 수 있다. 이론에 의해 얽매는 것을 원하지 않지만, 일부 경우에 표면 개질 층을 사용하여 얇은 시트 및 캐리어가 초기에 함께 결합되는 실온 결합을 제어할 수 있고, 한편 (표면의 가열에 의한, 또는 예를 들어, 표면 개질 층과 히드록실 기의 반응에 의한 것처럼) 표면에서의 히드록실 기의 감소를 이용하여 공유 결합, 특히 고온에서의 공유 결합을 제어할 수 있다.

[0065] 표면 개질 층 (30)을 위한 물질은 결합 표면 (14, 24)에 에너지 (예를 들어, 한 표면에 대해 측정된 바와 같은,  $< 40 \text{ mJ/m}^2$ 의 에너지, 및 극성 및 분산 성분을 포함함)를 제공할 수 있고 이로써 표면은 단지 약한 결합을 생성한다. 한 실시예에서, 헥사메틸디실라잔 (HMDS)은 표면 히드록실과 반응하여 트리메틸실릴 (TMS) 말단 표면을 남김으로써 이러한 낮은 에너지 표면을 유발하도록 사용될 수 있다. 히드록실 농도를 감소시키도록 표면 가열을 하면서 표면 개질 층으로서 HMDS를 함께 사용하여 실온 및 고온 결합 둘 다를 제어할 수 있다. 각 결합 표



면 (14, 24)에 적합한 결합 표면 준비를 선택함으로써, 다양한 능력을 갖는 물품을 달성할 수 있다. 더욱 특히, LTPS 가공을 위해 재사용가능한 캐리어를 제공하는데 흥미로운 것 중에, 각각의 진공 SRD, 400℃ (파트 a 및 c), 및 600℃ (파트 a 및 c), 가공 시험을 견뎌내도록 (또는 통과하도록) 얇은 유리 시트 (20) 및 유리 캐리어 (10) 사이에 적합한 결합을 이룰 수 있다.

[0066] 한 실시예에서, SC1 세정 이후의 얇은 유리 및 캐리어 둘 다의 HMDS 처리는 반 데르 발스 (및/또는 수소 결합) 힘으로 실온에서 결합시키는 것에 도전하는 약하게 결합된 표면을 유발한다. 기계적 힘을 가해 얇은 유리를 캐리어에 결합시킨다. 표 2의 실시예 2a에 나타난 바와 같이, 이 결합은 충분히 약해, 캐리어의 힘이 진공 시험 및 SRD 가공에서 관찰되고, 버블링 (아마 가스 방출 때문)이 400℃ 및 600℃ 열 공정에서 관찰되었고, 미립자 결합이 초음파 가공 후에 관찰되었다.

[0067] 또 다른 실시예에서, 단지 한 표면 (인용된 예에서는 캐리어)의 HMDS 처리는 진공 및 SRD 가공을 견뎌내는 더 강한 실온 접착력을 유발한다. 그러나, 400℃ 및 그 초과에서의 열 공정은 얇은 유리를 캐리어에 영구히 결합시켰다. 이것은 실리카에 대한 트리메틸실릴 기의 최대 표면 피복률이 문헌 (J. Phys. Chem. 1982, 86, 5208-5219)에서 신도르프(Sindorf) 및 마시엘(Maciel)에 의해  $2.8/\text{nm}^2$ 인 것으로 계산되었고 문헌 (Journal of Non-Crystalline Solids 316 (2003) 349-363)에서 수라트왈라(Suratwala) 등에 의해, 완전히 히드록실화된 실리카의 경우  $4.6\text{-}4.9/\text{nm}^2$ 의 히드록실 농도에 비해,  $2.7/\text{nm}^2$ 로서 측정되었으므로 예상 밖의 일은 아니다. 즉, 트리메틸실릴 기가 일부 표면 히드록실과 결합하지만, 일부 결합되지 않은 히드록실이 남아 있을 것이다. 따라서 주어진 충분한 시간 및 온도에서 얇은 유리 및 캐리어를 영구히 결합시키려면 표면 실란을 기의 측합을 예상할 것이다.

[0068] HMDS 노출 전에 표면 히드록실 농도를 감소시키도록 유리 표면을 가열하여, 표면 에너지의 증가한 극성 성분을 초래함으로써 다양한 표면 에너지를 유발할 수 있다. 이것은 고온에서 공유 Si-O-Si 결합의 형성을 위한 구동력을 감소시킬 뿐만 아니라 더 강한 실온 결합, 예를 들어, 반 데르 발스 (및/또는 수소) 결합을 초래한다. 도 4는 어닐링 후, 및 HMDS 처리 후 이글 XG® 디스플레이 유리 캐리어의 표면 에너지를 나타낸다. HMDS 노출 전에 증가한 어닐링 온도는 극성 기여 (선 404)를 높임으로써 HMDS 노출 후 총 (극성 및 분산) 표면 에너지 (선 402)를 증가시킨다. 또한 총 표면 에너지에 대한 분산 기여 (선 406)가 열 처리에 의해 크게 변하지 않은 채 남아 있는 것으로 보여진다. 이론에 의해 얽매는 것을 원하지 않지만, HMDS 처리 후 표면에서의 극성 성분의 증가, 및 그렇게 함으로써 총 에너지의 증가는 HMDS에 의한 서브-단분자층 TMS 피복률 때문에 HMDS 처리 후에도 일부 노출된 유리 표면 영역이 있다는 점에 기인한 것으로 보인다.

[0069] 실시예 2b에서, 얇은 유리 시트를 HMDS의 코팅을 갖는 비-열-처리된 캐리어와 결합하기 전에 150℃의 온도에서 진공 하에 한 시간 동안 가열했다. 얇은 유리 시트의 이러한 열 처리는  $\geq 400^\circ\text{C}$  온도에서 캐리어에 대한 얇은 유리 시트의 영구 결합을 막는데 충분하지 않았다.

[0070] 표 2의 실시예 2c-2e에 나타난 바와 같이, HMDS 노출 전에 유리 표면의 어닐링 온도를 달리하면 유리 캐리어 및 얇은 유리 시트 사이의 결합을 제어하도록 유리 표면의 결합 에너지를 변화시킬 수 있다.

[0071] 실시예 2c에서, 캐리어를 190℃의 온도에서 진공 하에 1 시간 동안 어닐링한 후, HMDS 노출을 수행하여 표면 개질 층 (30)을 제공했다. 또한, 얇은 유리 시트를 캐리어와 결합시키기 전에 450℃에서 진공 하에 1 시간 동안 어닐링했다. 생성된 물품은 진공, SRD, 및 400℃ 시험 (파트 a 및 c, 그러나 증가한 버블링이 있어서 파트 b를 통과하지 못했음)을 견뎌 냈지만, 600℃ 시험에 실패했다. 따라서, 실시예 2b에 비해 고온 결합에 대해 증가한 저항성은 있지만, 이것은 캐리어가 재사용가능한  $\geq 600^\circ\text{C}$  온도에서의 가공 (예를 들어 LTPS 가공)을 위한 물품을 제조하기에는 충분하지 않았다.

[0072] 실시예 2d에서, 캐리어를 340℃의 온도에서 진공 하에 1 시간 동안 어닐링한 후, HMDS 노출을 수행하여, 표면 개질 층 (30)을 제공했다. 한 번 더, 얇은 유리 시트를 캐리어와 결합시키기 전에 450℃에서 1 시간 동안 진공 하에 어닐링했다. 결과는 실시예 2c의 결과와 유사했고, 물품은 진공, SRD, 및 400℃ 시험 (파트 a 및 c, 그러나 증가한 버블링이 있어서 파트 b를 통과하지 못했음)을 견뎌 냈지만, 600℃ 시험에 실패했다.

[0073] 실시예 2e에 나타난 바와 같이, 얇은 유리 및 캐리어를 둘 다 450℃에서 진공 하에 1 hr 동안 어닐링한 후, 캐리어의 HMDS 노출을 수행하고, 이어서 캐리어 및 얇은 유리 시트를 결합시키는 것은, 영구 결합에 대한 온도 저항성을 높인다. 두 표면의 450℃로의 어닐링은 600℃에서 10 분간 RTP 어닐링 후 영구 결합을 막는데, 즉, 이 샘플은 600℃ 가공 시험 (파트 a 및 c, 그러나 증가한 버블링이 있어서 파트 b를 통과하지 못했음; 유사한 결과

는 400℃ 시험의 경우에 관측되었음)을 통과했다.

## 표 2

HMDS 표면 개질 층의 공정 적합성 시험

실시예	캐리어	얇은 유리	진공	SRD	400C	600C	초음파
2a	SC1, HMDS	SC1, HMDS	F	F	P	P	F
2b	SC1, HMDS	SC1, 150C	P	P	F	F	
2c	SC1, 190C, HMDS	SC1, 450C	P	P	P	F	
2d	SC1, 340C, HMDS	SC1, 450C	P	P	P	F	
2e	SC1, 450C, HMDS	SC1, 450C	P	P	P	P	

[0074]

[0075]

상기 실시예 2a 내지 2e에서, 각각의 캐리어 및 얇은 시트는 이글 XG® 유리였고, 여기서 캐리어는 150 mm 직경의 SMF 웨이퍼 630 마이크로미터 두께였고 얇은 시트는 100 제곱 mm 100 마이크로미터 두께였다. HMDS는 YES-5 HMDS 오븐 (캘리포니아주 새너제이 소재 일드 엔지니어링 시스템스(Yield Engineering Systems)로부터 입수가 가능함)에서 펄스 증착에 의해 적용되었고, 표면 피복률이 하나의 단분자층 미만일 수 있지만, 즉, 표면 히드록실의 일부가 마시엘에 의해 언급되고 상기에 논의된 바와 같이 HMDS에 의해 피복되지 않지만, HMDS는 하나의 원자 층 두께 (즉, 약 0.2 내지 1 nm)였다. 표면 개질 층에서의 작은 두께 때문에, 장치 제작시 오염을 유발할 수 있는 가스 방출의 위험이 적다. 또한, "SC1" 표기에 의해 표 2에 나타난 바와 같이, 각각의 캐리어 및 얇은 시트는 열 처리 또는 임의의 후속적 HMDS 처리 전에 SC1 공정을 사용하여 세정되었다.

[0076]

실시예 2b와 실시예 2a의 비교는 얇은 시트 및 캐리어 사이의 결합 에너지가 표면 개질 층을 포함하는 표면의 수를 달리함으로써 제어될 수 있음을 보여준다. 그리고 결합 에너지의 제어를 이용하여 두 결합 표면 사이의 결합력을 제어할 수 있다. 또한, 실시예 2b-2e의 비교는, 표면의 결합 에너지가 표면 개질 물질의 적용 전에 결합 표면에 실시된 열 처리의 파라미터를 달리함으로써 제어될 수 있음을 보여준다. 한 번 더, 열 처리를 이용하여 표면 히드록실의 수를 감소시킬 수 있고, 따라서, 공유 결합도, 특히 고온에서의 공유 결합도를 제어할 수 있다.

[0077]

결합 표면에서 표면 에너지를 제어하는데 상이한 방식으로 작용할 수 있는, 다른 물질은, 두 표면 사이의 실온 및 고온 결합력을 제어하도록 표면 개질 층 (30)을 위해 사용될 수 있다. 예를 들어, 하나 또는 두 결합 표면을, 승온에서 캐리어 및 얇은 시트 사이의 강한 영구 공유 결합의 형성을 막도록 중, 예를 들어 히드록실을 피복하거나 입체적으로 막는 표면 개질 층으로 개질시켜 중간의 결합력을 생성하는 경우 재사용가능한 캐리어가 또한 생성될 수 있다. 조절가능한 표면 에너지를 생성하고, 표면 히드록실을 피복하여 공유 결합의 형성을 막는 한 방법은, 플라즈마 중합체 필름, 예를 들어 플루오로중합체 필름의 침착이다. 플라즈마 중합은 대기압 또는 감압 및 공급원 가스, 예를 들어 플루오로카본 공급원 (CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>F, C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>, 클로로 플루오로 카본, 또는 히드로클로로플루오로 카본 포함), 탄화수소, 예를 들어 알칸 (메탄, 에탄, 프로판, 부탄 포함), 알켄 (에틸렌, 프로필렌 포함), 알킨 (아세틸렌 포함), 및 방향족화합물 (벤젠, 톨루엔 포함), 수소, 및 기타 가스 공급원, 예를 들어 SF<sub>6</sub>로부터 플라즈마 여기 (DC 또는 RF 평행판, 유도 결합 플라즈마 (ICP) 전자 사이클로트론 공명 (ECR) 다운스트림 마이크로파 또는 RF 플라즈마) 하에 얇은 중합체 필름을 침착시킨다. 플라즈마 중합은 고도로 가교된 물질의 층을 생성한다. 반응 조건 및 공급원 가스의 제어를 이용하여 관능기를 원하는 적용에 맞추도록 필름 두께, 밀도, 및 화학적 성질을 제어할 수 있다.

[0078]

도 5는 옥스포드(Oxford) ICP380 에치 툴 (영국 옥스포드셔 소재 옥스포드 인스트루먼트즈(Oxford Instruments)로부터 입수가 가능함)을 사용하여 CF<sub>4</sub>-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 혼합물로부터 침착된 플라즈마 중합된 플루오로중합체 (PPFP) 필름의 층 (선 502) 표면 에너지 (극성 (선 504) 및 분산 (선 506) 성분 포함)를 나타낸다. 필름은 이글 XG® 유리의 시트 상에 침착되었고, 분광 타원편광법은 필름이 1-10 nm 두께인 것을 보여주었다. 도 5로부터 알 수 있듯이, 40% 미만의 C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>를 함유하는 플라즈마 중합된 플루오로중합체 필름으로 처리된 유리 캐리어는 >40 mJ/m<sup>2</sup> 표면 에너지를 나타내고 실온에서 반 데르 발스 또는 수소 결합에 의해 얇은 유리 및 캐리어 사이의 제어된 결합을 생성한다. 촉진된 결합은 초기에 실온에서 캐리어 및 얇은 유리를 결합시키는 경우에 관찰된다. 즉, 얇은 시트를 캐리어 상에 놓고, 이들을 한 지점에서 함께 가압한 경우, 표면이 캐리어 전체에 걸쳐, 그러나 그 위에 표면 개질 층을 갖지 않은 SC1 처리된 표면의 경우에 관찰된 것보다 느린 속도로 이동한다. 제어된 결합은 진공, 습식, 초음파, 및 600℃ 이하의 열 공정을 포함하는 모든 표준 FPD 공정을 견뎌내기에 충분하고, 즉 이러한 제

어진 결합은 캐리어로부터 얇은 유리의 움직임 또는 박리 없이 600℃ 가공 시험을 통과했다. 탈착은 상기 서술된 바와 같이 먼도날 및/또는 캡톤™ 테이프로 박리함으로써 이루어졌다. 2개 상이한 PPFP 필름 (상기 서술된 바와 같이 침착됨)의 공정 적합성은 표 3에 나타나 있다. 실시예 3a의 PPFP 1은  $C_4F_8/(C_4F_8+CF_4)=0$ 으로 형성되었고, 즉,  $C_4F_8$ 가 아닌  $CF_4/H_2$ 로 형성되었고, 실시예 3b의 PPFP 2는  $C_4F_8/(C_4F_8+CF_4)=0.38$ 로 침착되었다. 두 유형의 PPFP 필름은 진공, SRD, 400℃ 및 600℃ 가공 시험을 견뎌 냈다. 그러나, 20 분의 PPFP 2의 초음파 세정 후에 그러한 가공을 견뎌내기에 불충분한 접착력을 나타내는 박리가 관찰된다. 그럼에도 불구하고, PPFP2의 표면 개질 층은, 초음파 가공이 필요하지 않는 경우처럼, 일부 적용에 유용할 수 있다.

### 표 3

PPFP 표면 개질 층의 공정 적합성 시험

실시예	캐리어	얇은 유리	진공	SRD	400C	600C	초음파
3a	PPFP 1	SC1, 150C	P	P	P	P	P
3b	PPFP2	SC1, 150C	P	P	P	P	F

[0079]

상기 실시예 3a 및 3b에서, 각각의 캐리어 및 얇은 시트는 이글 XG® 유리였고, 여기서 캐리어는 150 mm 직경의 SMF 웨이퍼 630 마이크로미터 두께였고 얇은 시트는 100 제곱 mm 100 마이크로미터 두께였다. 표면 개질 층에서의 작은 두께 때문에, 장치 제작시 오염을 유발할 수 있는 가스 방출의 위험이 적다. 또한, 표면 개질 층이 한 번 더 분해되는 것으로 보이지 않았기 때문에, 가스 방출의 위험이 보다 더 적다. 또한, 표 3에 나타난 바와 같이, 각각의 얇은 시트를 150℃에서 한 시간 동안 진공 하에 열 처리하기 전에 SC1 공정을 사용하여 세정했다.

[0080]

[0081]

표면 에너지를 제어하는데 상이한 방식으로 작용할 수 있는, 또 다른 물질은 얇은 시트 및 캐리어 사이의 실온 및 고온 결합력을 제어하도록 표면 개질 층으로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 제어된 결합을 생성할 수 있는 결합 표면은 유리 캐리어 및/또는 유리 얇은 시트를 실란 처리함으로써 유발될 수 있다. 적합한 표면 에너지를 생성하도록, 그리고 적용에 충분한 열 안정성을 갖도록 실란이 선택된다. 처리될 수 있는 캐리어 또는 얇은 유리를 공정, 예를 들어 O2 플라즈마 또는 UV-오존, 및 SC1 또는 표준 클린 투 (SC2, 기술분야에 공지된 바와 같음) 세정에 의해 세정하여 표면 실란을 기와 반응하는 실란을 방해할 유기물 및 기타 불순물 (예를 들어, 금속)을 제거할 수 있다. 다른 화학물질을 기재로 하는 세척, 예를 들어, HF, 또는 H2SO4 세척 화학물질을 또한 이용할 수 있다. 캐리어 또는 얇은 유리는 (HMDS의 표면 개질 층과 관련하여 상기에서 논의된 바와 같이) 실란 적용 전에 표면 히드록실 농도를 제어하도록 가열할 수 있고/있거나, 실란 적용 후 표면 히드록실과의 실란 축합을 완료하도록 가열할 수 있다. 실란화 후 미반응 히드록실 기의 농도는  $\geq 400^\circ\text{C}$  온도에서 얇은 유리 및 캐리어 사이의 영구 결합을 막도록, 즉, 제어된 결합을 형성하도록 결합 전에 충분히 낮게 만들 수 있다. 이러한 접근법은 하기에서 기술한다.

[0082]

실시예 4a

[0083]

결합 표면이 O2 플라즈마 및 SC1 처리된 유리 캐리어를 이어서 톨루엔 중 1% 도데실트리옥시실란 (DDTS)으로 처리하고, 150℃에서 진공 하에 1 hr 동안 어닐링하여 축합을 완료하였다. DDTS 처리된 표면은  $45 \text{ mJ/m}^2$ 의 표면 에너지를 나타냈다. 표 4에 나타난 바와 같이, 유리 얇은 시트 (SC1 세정되었고 400℃에서 진공 하에 한 시간 동안 가열되었음)를 위에 DDTS 표면 개질 층을 갖는 캐리어 결합 표면에 결합시켰다. 이 물품은 습식 및 진공 공정 시험을 견뎌 냈지만 실란의 열 분해로 인해 캐리어 아래에서 버블 형성 없이 400℃를 넘는 열 공정을 견뎌내지 못했다. 이러한 열 분해는 모든 선형 알콕시 및 클로로 알킬실란  $R_1xSi(OR_2)y(Cl)_z$  (여기서  $x=1$  내지 3, 및  $y+z = 4-x$ , 양호한 열 안정성을 가진 코팅을 생성하는 메틸, 디메틸, 및 트리메틸 실란 ( $x=1$  내지 3,  $R_1=CH_3$ )은 제외)의 경우에 예상된다.

[0084]

실시예 4b

[0085]

결합 표면이 O2 플라즈마 및 SC1 처리된 유리 캐리어를 이어서 톨루엔 중 1% 3,3,3, 트리플루오로프로필트리옥시실란 (TFTS)으로 처리하고, 150℃에서 진공 하에 1 hr 동안 어닐링하여 축합을 완료하였다. TFTS 처리된 표면은  $47 \text{ mJ/m}^2$ 의 표면 에너지를 나타냈다. 표 4에 나타난 바와 같이, 유리 얇은 시트 (SC1 세정되었고 이어서 400℃에서 진공 하에 한 시간 동안 가열되었음)를 위에 TFTS 표면 개질 층을 갖는 캐리어 결합 표면에 결합

시켰다. 이 물품은 유리 캐리어에의 유리 얇은 시트의 영구 결합 없이 진공, SRD, 및 400℃ 공정 시험을 견뎌냈다. 그러나, 600℃ 시험은 실란의 열 분해로 인해 캐리어 아래에서 버블 형성을 초래했다. 이것은 프로필기의 제한된 열 안정성 때문에 예상 밖의 일은 아니었다. 이 샘플이 버블링으로 인해 600℃ 시험에 실패했지만, 이 샘플의 물질 및 열 처리는 버블 및 그의 부작용, 예를 들어 표면 편평도의 감소, 또는 증가한 표면과형이 용인될 수 있는 일부 적용에 사용될 수 있다.

[0086] 실시예 4c

[0087] 결합 표면이 O2 플라즈마 및 SC1 처리된 유리 캐리어를 이어서 톨루엔 중 1% 페닐트리에톡시실란 (PTS)으로 처리하고, 200℃에서 진공 하에 1 hr 동안 어닐링하여 축합을 완료하였다. PTS 처리된 표면은 54 mJ/m<sup>2</sup>의 표면 에너지를 나타냈다. 표 4에 나타난 바와 같이, 유리 얇은 시트 (SC1 세정되었고 이어서 400℃에서 진공 하에 한 시간 동안 가열되었음)를 PTS 표면 개질 층을 갖는 캐리어 결합 표면에 결합시켰다. 이 물품은 유리 캐리어와 유리 얇은 시트의 영구 결합 없이 진공, SRD, 및 600℃ 이하의 열 공정을 견뎌냈다.

[0088] 실시예 4d

[0089] 결합 표면이 O2 플라즈마 및 SC1 처리된 유리 캐리어를 이어서 톨루엔 중 1% 디페닐디에톡시실란 (DPDS)으로 처리하고, 200℃에서 진공 하에 1 hr 동안 어닐링하여 축합을 완료하였다. DPDS 처리된 표면은 47 mJ/m<sup>2</sup>의 표면 에너지를 나타냈다. 표 4에 나타난 바와 같이, 유리 얇은 시트 (SC1 세정되었고 이어서 400℃에서 진공 하에 한 시간 동안 가열되었음)를 DPDS 표면 개질 층을 갖는 캐리어 결합 표면에 결합시켰다. 이 물품은 유리 캐리어와 유리 얇은 시트의 영구 결합 없이 진공 및 SRD 시험, 뿐만 아니라 600℃ 이하의 열 공정을 견뎌냈다.

[0090] 실시예 4e

[0091] 결합 표면이 O2 플라즈마 및 SC1 처리된 유리 캐리어를 이어서 톨루엔 중 1% 4-펜타플루오로페닐트리에톡시실란 (PFPTS)으로 처리하고, 200℃에서 진공 하에 1 hr 동안 어닐링하여 축합을 완료하였다. PFPTS 처리된 표면은 57 mJ/m<sup>2</sup>의 표면 에너지를 나타냈다. 표 4에 나타난 바와 같이, 유리 얇은 시트 (SC1 세정되었고 이어서 400℃에서 진공 하에 한 시간 동안 가열되었음)를 PFPTS 표면 개질 층을 갖는 캐리어 결합 표면에 결합시켰다. 이 물품은 유리 캐리어와 유리 얇은 시트의 영구 결합 없이 진공 및 SRD 시험, 뿐만 아니라 600℃ 이하의 열 공정을 견뎌냈다.

#### 표 4

실란 표면 개질 층의 공정 적합성 시험

실시예	캐리어	얇은 유리	진공	SRD	400C	600C
4a	SC1, DDTS	SC1, 400C	P	P	F	F
4b	SC1, TFTS	SC1, 400C	P	P	P	F
4c	SC1, PTS	SC1, 400C	P	P	P	P
4d	SC1, DPDS	SC1, 400C	P	P	P	P
4e	SC1, PFPTS	SC1, 400C	P	P	P	P

[0092]

[0093] 상기 실시예 4a 내지 4e에서, 각각의 캐리어 및 얇은 시트는 이글 XG® 유리였고, 여기서 캐리어는 150 mm 직경의 SMF 웨이퍼 630 마이크로미터 두께였고 얇은 시트는 100 제곱 mm 100 마이크로미터 두께였다. 실란 층은 자기-조립 단분자층 (SAM)이었고, 따라서 대략 약 2 nm 미만의 두께였다. 상기 실시예에서, SAM은 아릴 또는 알킬 비극성 테일(tail) 기 및 모노, 디, 또는 트리-알콕시드 헤드(head) 기를 갖는 유기실란을 사용하여 생성되었다. 이들은 유리의 실란을 표면과 반응하여 유기 관능기를 직접 부착시킨다. 비극성 헤드 기 사이의 더 약한 상호작용이 유기 층을 구성한다. 표면 개질 층에서의 작은 두께 때문에, 장치 제작시 오염을 유발할 수 있는 가스 방출의 위험이 적다. 또한, 표면 개질 층이 실시예 4c, 4d, 및 4e에서 한 번 더 분해되는 것으로 보이지 않았기 때문에, 가스 방출의 위험이 보다 더 적다. 또한, 표 4에 나타난 바와 같이, 각각의 유리 얇은 시트를 400℃에서 한 시간 동안 진공 하에 열 처리하기 전에 SC1 공정을 사용하여 세정했다.

[0094] 실시예 4a-4e의 비교로부터 알 수 있듯이, 초기 실은 결합을 촉진하도록 결합 표면의 표면 에너지를 40 mJ/m<sup>2</sup> 초과가 되게 제어하는 것은 FPD 가공을 견뎌 낼 것이고 그런데도 얇은 시트가 손상 없이 캐리어로부터 제거될 수 있게 할 제어된 결합을 생성하는 것에 대한 논의만이 아니다. 특히, 실시예 4a-4e로부터 알 수 있듯이, 각



각의 캐리어는  $40 \text{ mJ/m}^2$  초과와 표면 에너지를 가졌고, 이것은 물품이 진공 및 SRD 가공을 견뎌내도록 초기 실온 결합을 촉진시켰다. 그러나, 실시예 4a 및 4b는  $600^\circ\text{C}$  가공 시험을 통과하지 못했다. 상기에서 언급된 바와 같이, 특정 적용에 있어서, 결합이 고온 이하 (예를 들어,  $\geq 400^\circ\text{C}$ ,  $\geq 500^\circ\text{C}$ , 또는  $\geq 600^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$  이하, 물품이 사용될 수 있도록 고안된 공정에 적절하게) 가공을 결합의 분해 없이 얇은 시트 및 캐리어를 함께 보유하고, 또한 얇은 시트 및 캐리어 사이에 영구 결합이 없도록 그러한 고온에서 일어나는 공유 결합을 제어하기에 불충분한 시점까지 견뎌내는 것이 또한 중요하다. 표 4에서 실시예에 의해 나타낸 바와 같이, 방향족 실란, 특히 페닐 실란은, 초기 실온 결합을 촉진할 것이고 FPD 가공을 견뎌 낼 것이나, 그런데도 얇은 시트가 손상 없이 캐리어로부터 제거될 수 있게 할 제어된 결합을 제공하는데 유용하다.

[0095] 실시예 4, 3, 및 2에서 상기-기술된 분리는, 얇은 시트 및 캐리어 사이의 결합 계면을 깨질시키는 임의의 추가 열 또는 화학 에너지의 부가 없이 실온에서 수행한다. 유일한 에너지 투입은 기계적 풀링 및/또는 박리력이다.

[0096] 실시예 3 및 4에서 상기 기술된 물질을 캐리어에, 얇은 시트에, 또는 함께 결합될 캐리어와 얇은 시트 표면 둘다에 적용할 수 있다.

[0097] 제어된 결합의 용도

[0098] 재사용가능한 캐리어

[0099] 표면 개질 층 (물질 및 관련된 결합 표면 열 처리 포함)을 통해 제어된 결합의 한 용도는, 예를 들어 LTPS 가공에서와 같이,  $\geq 600^\circ\text{C}$  온도를 요하는 공정을 겪은 물품에서 캐리어의 재사용을 제공하는 것이다. 상기 실시예 2e, 3a, 3b, 4c, 4d, 및 4e에 의해 예시된 바와 같은, 표면 개질 층 (물질 및 결합 표면 열 처리 포함)을 사용하여 그러한 온도 조건 하에 캐리어의 재사용을 제공할 수 있다. 특히, 이러한 표면 개질 층을 사용하여 얇은 시트 및 캐리어의 결합 영역 사이의 접착 영역의 표면 에너지를 변경할 수 있고, 이로써 전체 얇은 시트를 가공 후 캐리어로부터 분리할 수 있다. 얇은 시트는 모두 한 번에 분리할 수도 있고, 또는 예를 들어, 먼저 얇은 시트의 일부분에 제조된 장치를 제거하고 그 후에 남은 일부분을 제거하여 재사용을 위해 캐리어를 세정하는 경우처럼, 분할해서 분리할 수도 있다. 전체 얇은 시트를 캐리어로부터 제거하는 경우에, 단순히 캐리어 위에 또 다른 얇은 시트를 놓음으로써 캐리어를 그대로 재사용할 수 있다. 대안적으로는, 캐리어를 세정하고 표면 개질 층을 다시 형성함으로써 다시 한 번 더 얇은 시트를 지니도록 준비할 수 있다. 표면 개질 층이 캐리어와 얇은 시트의 영구 결합을 막기 때문에, 이들은 온도가  $\geq 600^\circ\text{C}$ 인 공정에 사용할 수 있다. 물론, 이러한 표면 개질 층이  $\geq 600^\circ\text{C}$  온도에서 가공하는 동안에 결합 표면 에너지를 제어할 수 있지만, 이들은 또한 더 낮은 온도에서 가공을 견뎌 낼 얇은 시트 및 캐리어 조합을 제조하는데 사용될 수 있고, 그러한 더 낮은 온도 적용에서 결합을 제어하도록 사용될 수 있다. 또한, 물품의 열 가공이  $400^\circ\text{C}$ 를 초과하지 않을 경우, 실시예 2c, 2d, 4b에 의해 예시된 바와 같은 표면 개질 층을 또한 이러한 동일한 방식으로 사용할 수 있다.

[0100] 제어된 결합 영역을 제공하기 위해

[0101] 표면 개질 층 (물질 및 관련된 결합 표면 열 처리 포함)을 통한 제어된 결합의 두 번째 용도는 유리 캐리어 및 유리 얇은 시트 사이에, 제어된 결합 영역을 제공하는 것이다. 더욱 특히, 표면 개질 층을 사용하면 충분한 분리력이 결합에 의해 유발된 얇은 시트 또는 캐리어에 대한 손상 없이 얇은 시트 부분을 캐리어로부터 분리할 수 있지만, 캐리어에 대해서 얇은 시트를 보유하기에 충분한 결합력이 가공 전반에 걸쳐 유지되는 제어된 결합의 영역을 형성할 수 있다. 도 6과 관련해서, 유리 얇은 시트 (20)를 결합된 영역 (40)에 의해 유리 캐리어 (10)에 결합시킬 수 있다. 결합된 영역 (40)에서, 캐리어 (10) 및 얇은 시트 (20)를 모놀리스로서 작용하도록 서로 공유 결합시킨다. 또한, 주변부 (52)를 갖는 제어된 결합 영역 (50)이 있고, 여기서 캐리어 (10) 및 얇은 시트 (20)가 연결되어 있지만, 고온 가공, 예를 들어  $\geq 600^\circ\text{C}$  온도에서의 가공 후에도 서로로부터 분리될 수 있다. 10개 제어된 결합 영역 (50)을 도 6에 나타냈지만, 1개를 비롯한 임의의 적합한 수를 제공할 수 있다. 상기 실시예 2a, 2e, 3a, 3b, 4c, 4d, 및 4e에 의해 예시된 바와 같은, 물질 및 결합 표면 열 처리를 포함한, 표면 개질 층 (30)을 사용하여 캐리어 (10) 및 얇은 시트 (20) 사이에 제어된 결합 영역 (50)을 제공할 수 있다. 특히, 이러한 표면 개질 층은 캐리어 (10) 또는 얇은 시트 (20)의 제어된 결합 영역 (50)의 주변부 (52) 내에 형성될 수 있다. 따라서, 물품 (2)이 고온에서 가공되어 결합 영역 (40)에서 또는 장치 가공 동안에 공유 결합을 형성하는 경우, 주변부 (52)에 의해 제한된 영역 내에 캐리어 (10) 및 얇은 시트 (20) 사이의 제어된 결합이 제공될 수 있고, 이로써 분리력은 (얇은 시트 또는 캐리어에 대한 파괴 손상 없이) 이 구역에서 얇은 시트 및 캐리어를 분리할 수 있지만, 얇은 시트 및 캐리어는 초음파 가공을 비롯한 가공 동안에 박리되지 않을 것이다. 표면 개질 층 및 임의의 관련 열 처리에 의해 제공된 바와 같은, 본 출원의 제어된 결합은 이렇게 하여 US '727의 캐리어 개념에 근거하여 개선될 수 있다. 특히, US '727의 캐리어가 그의 결합된 주변부 및 비-결합 중심

구역으로  $\geq$  약  $600^{\circ}\text{C}$  고온 가공을 비롯한 FPD 가공을 견뎌내는 것으로 입증되었지만, 초음파 공정, 예를 들어 습식 클린 및 레지스트 스트립 가공은 계속 도전중이다. 특히, 용액 중의 압력과는 비-결합 구역 (비-결합은 US '727에 기술된 바와 같음)에서 얇은 유리에 동조 진동을 유도하는 것으로 보여졌는데, 그 구역에 얇은 유리 및 캐리어를 결합시키는 접착력이 거의 없거나 전혀 없었기 때문이다. 얇은 유리에서 정재파가 형성될 수 있고, 이러한 파는 초음파 교반이 충분한 강도를 가진 경우 결합 및 비-결합 구역 사이의 계면에서 얇은 유리의 파괴를 초래할 수 있는 진동을 유발할 수 있다. 이러한 문제는 얇은 유리 및 캐리어 사이의 간격을 최소화하고 이러한 영역 (50)에서 캐리어 (20) 및 얇은 유리 (10) 사이의 제어된 결합, 또는 충분한 접착력을 제공함으로써 없앨 수 있다. 결합 표면의 표면 개질 층 (실시예 2a, 2e, 3a, 3b, 4c, 4d, 및 4e에 의해 예시된 바와 같은 물질 및 임의의 관련 열 처리 포함)은 얇은 시트 (20) 및 캐리어 (10) 사이의 충분한 결합을 제공하여 제어된 결합 구역에서 이러한 원하지 않는 진동을 방지하도록 결합 에너지를 제어한다.

[0102] 이어서, 주변부 (57)를 갖는 필요한 부분 (56)을 떼어내는 동안에, 주변부 (52) 내의 얇은 시트 (20)의 일부분은 가공 후 및 주변부 (57)를 따라 얇은 시트를 분리한 후 캐리어 (10)로부터 간단히 분리될 수 있다. 표면 개질 층이 캐리어와 얇은 시트의 영구 결합을 막도록 결합 에너지를 제어하기 때문에, 이들은 온도가  $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 인 공정에 사용할 수 있다. 물론, 이러한 표면 개질 층이  $\geq 600^{\circ}\text{C}$  온도에서 가공하는 동안에 결합 표면 에너지를 제어할 수 있지만, 이들은 또한 더 낮은 온도에서 가공을 견뎌 낼 얇은 시트 및 캐리어 조합을 제조하는데 사용될 수 있고, 그러한 더 낮은 온도 적용에서 사용될 수 있다. 또한, 물품의 열 가공이  $400^{\circ}\text{C}$ 를 초과하지 않을 경우, 실시예 2c, 2d, 4b에 의해 예시된 바와 같은 표면 개질 층을 또한 이러한 동일한 방식으로-일부 경우에는, 다른 공정 요건에 따라-결합 표면 에너지를 제어하도록 사용할 수 있다.

[0103] 결합 영역을 제공하기 위해

[0104] 표면 개질 층 (물질 및 임의의 관련된 결합 표면 열 처리 포함)을 통한 제어된 결합의 세 번째 용도는 유리 캐리어 및 유리 얇은 시트 사이의 결합 영역을 제공하는 것이다. 도 6과 관련해서, 유리 얇은 시트 (20)를 결합된 영역 (40)에 의해 유리 캐리어 (10)에 결합시킬 수 있다.

[0105] 세 번째 용도의 한 실시양태에서, 결합된 영역 (40)에서, 캐리어 (10) 및 얇은 시트 (20)를 모놀리스로서 작용하도록 서로 공유 결합시킬 수 있다. 또한, 주변부 (52)를 갖는 제어된 결합 영역 (50)이 있고, 여기서 캐리어 (10) 및 얇은 시트 (20)는 가공을 견뎌내기에 충분하고, 그런데도 고온 가공, 예를 들어  $\geq 600^{\circ}\text{C}$  온도에서의 가공 후에도 캐리어로부터 얇은 시트의 분리를 허용하도록 서로 결합되어 있다. 따라서, 상기 실시예 1a, 1b, 1c, 2b, 2c, 2d, 4a, 및 4b에 의해 예시된 바와 같은 표면 개질 층 (30) (물질 및 결합 표면 열 처리 포함)을 사용하여 캐리어 (10) 및 얇은 시트 (20) 사이에 결합 영역 (40)을 제공할 수 있다. 특히, 이러한 표면 개질 층 및 열 처리는 캐리어 (10) 또는 얇은 시트 (20)의 제어된 결합 영역 (50)의 주변부 (52)의 밖에 형성될 수 있다. 따라서, 물품 (2)이 고온에서 가공되거나, 고온에서 처리되어 공유 결합을 형성한 경우, 캐리어 및 얇은 시트 (20)는 주변부 (52)에 의해 제한된 영역의 밖의 결합 영역 (40) 내에서 서로 결합될 것이다. 이어서, 주변부 (57)를 갖는 필요한 부분 (56)을 떼어내는 동안에, 얇은 시트 (20) 및 캐리어 (10)를 다이싱하는 것이 요구되는 경우, 이러한 표면 개질 층 및 열 처리는 얇은 시트 (20)를 캐리어 (10)와 공유 결합시키고 이것이 이 영역에서 모놀리스로서 작용하므로 물품은 선 (5)을 따라 분리될 수 있다. 표면 개질 층이 캐리어와 얇은 시트의 영구 공유 결합을 제공하기 때문에, 이들은 온도가  $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 인 공정에 사용할 수 있다. 또한, 물품, 또는 결합 영역 (40)의 초기 형성의 열 가공이  $\geq 400^{\circ}\text{C}$ 이나  $600^{\circ}\text{C}$  미만일 경우, 실시예 4a에서 물질 및 열 처리에 의해 예시된 바와 같은, 표면 개질 층을 또한 이러한 동일한 방식으로 사용할 수 있다.

[0106] 세 번째 용도의 제2 실시양태에서, 결합된 영역 (40)에서, 캐리어 (10) 및 얇은 시트 (20)를 상기 기술된 다양한 표면 개질 층을 통한 제어된 결합에 의해 서로 결합시킬 수 있다. 또한, 주변부 (52)를 갖는, 제어된 결합 영역 (50)이 있고, 여기서 캐리어 (10) 및 얇은 시트 (20)는 가공을 견뎌내기에 충분하고, 그런데도 고온 가공, 예를 들어  $\geq 600^{\circ}\text{C}$  온도에서의 가공 후에도 캐리어로부터 얇은 시트의 분리를 허용하도록 서로 결합되어 있다. 따라서, 가공을  $600^{\circ}\text{C}$  이하의 온도에서 수행할 것이고, 영역 (40)에서 영구 또는 공유 결합을 갖지 않는 것이 요구되는 경우, 상기 실시예 2e, 3a, 3b, 4c, 4d, 및 4e에 의해 예시된 바와 같은 표면 개질 층 (30) (물질 및 결합 표면 열 처리 포함)을 사용하여 캐리어 (10) 및 얇은 시트 (20) 사이의 결합 영역 (40)을 제공할 수 있다. 특히, 이러한 표면 개질 층 및 열 처리는 제어된 결합 영역 (50)의 주변부 (52)의 밖에 형성될 수 있고, 캐리어 (10)에 또는 얇은 시트 (20)에 형성될 수 있다. 제어된 결합 영역 (50)은 결합 영역 (40)에 형성되었던 것과 동일한, 또는 상이한 표면 개질 층으로 형성될 수 있다. 대안적으로, 가공을 오직  $400^{\circ}\text{C}$  이하의 온도에서 수행할 것이고, 영역 (40)에서 영구 또는 공유 결합을 갖지 않는 것이 요구되는 경우, 상기 실시예 2c, 2d, 2e, 3a, 3b, 4b, 4c, 4d, 4e에 의해 예시된 바와 같은 표면 개질 층 (30) (물질 및 결합 표면 열 처리 포함)을 사용하여

캐리어 (10) 및 얇은 시트 (20) 사이에 결합 영역 (40)을 제공할 수 있다.

[0107] 영역 (50)에 제어된 결합 대신에, 영역 (50)에 비-결합 구역이 있을 수 있고, 여기서 비-결합 구역은 US '727에 기술된 바와 같은 증가한 표면 조도를 가진 영역일 수 있거나, 실시예 2a에 의해 예시된 바와 같은 표면 개질 층이 제공될 수 있다.

[0108] 벌크 어닐링 또는 벌크 가공을 위해

[0109] 결합을 제어하는 상기-기술된 방식의 네 번째 용도는 유리 시트의 스택의 벌크 어닐링을 위한 것이다. 어닐링은 유리의 압축을 달성하기 위한 열 공정이다. 압축은 유리 본체를 유리 연화점 미만이나, 후속 가공 단계에 이른 최대 온도를 초과하는 온도로 재가열하는 것을 포함한다. 이것은 후속 가공 동안보다는 후속 가공 전에 유리에서 구조 재배열 및 치수 이완을 달성한다. 후속 가공 전의 어닐링은, 고온 환경에 놓인 후에도, 복수의 층으로 이루어진 구조가 매우 엄격한 공차로 정렬되어야 하는 플랫폼 패널 디스플레이 장치의 제조에서와 같이, 후속 가공 동안에 유리 본체에서 정확한 얼라인먼트 및/또는 편평도를 유지하는데 유리하다. 유리가 한 고온 공정에서 압축된 경우, 고온 공정 전에 유리 상에 침착된 구조물의 층은 고온 공정 후에 침착된 구조물의 층에 맞추어 정확히 조정할 수 없다.

[0110] 유리 시트를 스택으로 압축시키는 것은 경제적으로 매력적이다. 그러나, 이것은 스티킹을 방지하도록 인접한 시트를 끼우거나, 분리하게 만들었다. 동시에, 시트를 매우 편평하게 그리고 광학-특성, 또는 아주 깨끗한 표면 마무리를 갖도록 유지하는 것이 유리하다. 또한, 유리 시트, 예를 들어 작은 표면적을 갖는 시트의 특정 스택의 경우, 어닐링 공정 동안에 유리 시트가 함께 "달라붙게" 만들어 이들을 유닛으로서 분리 없이 쉽게 옮길 수 있지만, 어닐링 공정 후에는 (예를 들어 박리함으로써) 서로로부터 쉽게 분리되어 시트를 개별적으로 사용할 수 있는 것이 유리할 수 있다. 대안적으로, 유리 시트의 선택된 하나가 서로 영구 결합하는 것을 막고, 한편 동시에, 유리 시트의 다른 하나, 또는 그러한 다른 유리 시트의 일부분, 예를 들어, 그의 주변부가, 서로 영구 결합할 수 있게 하는, 유리 시트의 스택을 어닐링하는 것이 유리할 수 있다. 또 다른 대안으로서, 유리 시트를, 벌크로, 스택 중의 시트의 선택된 인접한 쌍의 주변부를 선택적으로 영구 결합시키도록 스택화하는 것이 유리할 수 있다. 유리 시트 사이의 결합을 제어하는 상기-기술된 방식을 이용하여 상기 벌크 어닐링 및/또는 선택적 결합을 달성할 수 있다. 결합을 인접한 시트 사이의 임의의 특정 계면에서 제어하기 위해, 그 계면과 마주보는 주요 표면 중 적어도 하나 상에 표면 개질 층을 사용할 수 있다.

[0111] 선택된 영역 (예를 들어 주변부 주위)에서 벌크 어닐링 또는 벌크 영구 결합에 적합한 유리 시트의 스택의 한 실시양태는, 도 7 및 8과 관련해서 기술될 것이다. 여기서 도 7은 유리 시트 (770-772)의 스택 (760)의 개략 측면도이고, 도 8은 추가 설명의 목적을 위한 그의 분해 조립도이다.

[0112] 유리 시트의 스택 (760)은 유리 시트 (770-772), 및 유리 시트 (770-772) 사이의 결합을 제어하는 표면 개질 층 (790)을 포함할 수 있다. 또한, 스택 (760)은 스택의 상부 및 하부에 배치된 커버 시트 (780, 781)를 포함할 수 있고, 커버 및 인접한 유리 시트 사이에 표면 개질 층 (790)을 포함할 수 있다.

[0113] 도 8에 도시된 바와 같이, 각각의 유리 시트 (770-772)는 제1 주요 표면 (776) 및 제2 주요 표면 (778)을 포함한다. 유리 시트는 임의의 적합한 유리 물질, 예를 들어, 알루미늄-실리케이트 유리, 보로-실리케이트 유리, 또는 알루미늄-보로-실리케이트 유리로 제조될 수 있다. 또한, 유리는 알칼리 함유일 수도 있고, 또는 알칼리-비함유일 수도 있다. 각각의 유리 시트 (770-772)는 동일한 조성을 가질 수 있거나, 시트는 상이한 조성을 가질 수 있다. 또한, 유리 시트는 임의의 적합한 종류를 가질 수 있다. 즉, 예를 들어, 유리 시트 (770-772)는 상기 기술된 바와 같이 모두 캐리어일 수 있거나, 상기 기술된 바와 같이 모두 얇은 시트일 수 있거나, 교대로 캐리어 및 얇은 시트일 수 있다. 벌크 어닐링이 얇은 시트를 위해서 보다 캐리어를 위해서 상이한 시간-온도 순환을 요하는 경우 캐리어의 스택, 및 얇은 시트의 별개의 스택을 갖는 것이 유리하다. 대안적으로, 우측 표면 개질 층 물질 및 배치를 사용하면, 교대형 캐리어 및 얇은 시트를 포함하는 스택을 갖는 것이 바람직할 수 있고, 이로써 캐리어 및 얇은 시트의 원하는 쌍, 즉, 물품을 형성하는 것들은, 이후의 가공을 위해 벌크로 서로 공유 결합될 수 있고, 동시에 인접한 물품을 서로로부터 분리하는 능력을 보존할 수도 있다. 또 추가로, 스택에 임의의 적합한 수의 유리 시트가 있을 수 있다. 즉, 단지 3개의 유리 시트 (770-772)가 도 7 및 8에 도시되어 있지만, 임의의 적합한 수의 유리 시트를 스택 (760)에 포함시킬 수 있다.

[0114] 임의의 특정 스택 (760)에서 임의의 하나의 유리 시트는 표면 개질 층을 포함하지 않거나, 1개의 표면 개질 층, 또는 2개의 표면 개질 층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 도 8에 도시된 바와 같이, 시트 (770)는 표면 개질 층을 포함하지 않고, 시트 (771)는 그의 제2 주요 표면 (778)에 1개의 표면 개질 층 (790)을 포함하고, 시트



(772)는, 하나의 표면 개질 층이 각각의 그의 주요 표면 (776, 778)에 있는 2개의 표면 개질 층 (790)을 포함한다.

[0115] 커버 시트 (780, 781)는 주어진 공정에 대한 시간-온도 순환을 (시간 및 온도의 측면에서 뿐만 아니라, 예를 들어 가스 방출과 같은 다른 적절한 고려사항과 관련해서) 적절히 견뎌 낼 임의의 물질일 수 있다. 유리하게는, 커버 시트는 가공되는 유리 시트와 동일한 물질로 제조될 수 있다. 커버 시트 (780, 781)가 존재하고, 주어진 시간-온도 순환에 걸쳐 스택을 부착시킬 때 유리 시트와 바람직하지 않게 결합할 물질을 가진 경우, 표면 개질 층 (790)을 유리 시트 (771) 및 커버 시트 (781) 사이에 및/또는 유리 시트 (772) 및 커버 시트 (780) 사이에, 적절하게 포함시킬 수 있다. 커버 및 유리 시트 사이에 존재하는 경우, 표면 개질 층은 커버에 있을 수 있거나 (커버 (781) 및 인접한 시트 (771)가 있는 것으로 도시된 바와 같음), 유리 시트에 있을 수 있거나 (커버 (780) 및 시트 (772)가 있는 것으로 도시된 바와 같음), 커버 및 인접한 시트 둘 다에 있을 수 있다 (도시되지 않음). 대안적으로, 커버 시트 (780, 781)가 존재하나, 인접한 시트 (772, 772)와 결합하지 않을 물질을 가진 경우, 그러면 표면 개질 층 (790)은 그들 사이에 존재할 필요가 없다.

[0116] 스택에서 인접한 시트 사이에, 계면이 있다. 예를 들어, 유리 시트 (770-772) 중 인접한 것들 사이에, 계면이 한정되어 있고, 즉, 시트 (770) 및 시트 (771) 사이에 계면 (791)이 있고, 시트 (770) 및 시트 (772) 사이에 계면 (792)이 있다. 또한, 커버 시트 (780, 781)가 존재하는 경우, 커버 (781) 및 시트 (771) 사이에 계면 (793)이 있을 뿐만 아니라, 시트 (772) 및 커버 (780) 사이에도 계면 (794)이 있다.

[0117] 인접한 유리 시트 사이의 주어진 계면 (791, 792)에서, 또는 유리 시트 및 커버 시트 사이의 주어진 계면 (793, 794)에서 결합을 제어하기 위해, 표면 개질 층 (790)을 사용할 수 있다. 예를 들어, 도시된 바와 같이, 각 계면 (791, 792)에서, 그 계면과 마주보는 주요 표면 중 적어도 하나에 표면 개질 층 (790)이 존재한다. 예를 들어, 계면 (791)의 경우, 유리 시트 (771)의 제2 주요 표면 (778)은 시트 (771) 및 인접한 시트 (770) 사이의 결합을 제어하도록 표면 개질 층 (790)을 포함한다. 도시되어 있지 않지만, 시트 (770)의 제1 주요 표면 (776)은 시트 (771)와의 결합을 제어하도록 그 위에 표면 개질 층 (790)을 또한 포함할 수 있었고, 즉, 임의의 특정 계면과 마주보는 각각의 주요 표면에 표면 개질 층이 있을 수 있다.

[0118] 임의의 주어진 계면 (791-794)에서 특정 표면 개질 층 (790) (및 임의의 관련 표면 개질 처리 - 예를 들어 특정 표면 개질 층을 그 표면에 적용하기 전에 특정 표면에 대한 열 처리, 또는 표면 개질 층이 접촉할 수 있는 표면의 표면 열 처리)는, 그 특정 계면 (791-794)과 마주보는 주요 표면 (776, 778)이 인접한 시트 사이의 결합을 제어하고, 그렇게 함으로써, 스택 (760)에 실시되는 주어진 시간-온도 순환에 대한 원하는 결과를 달성하도록 선택될 수 있다.

[0119] 400℃ 이하의 온도에서 유리 시트 (770-772)의 스택을 벌크 어닐링하고, 어닐링 공정 후 각각의 유리 시트를 서로로부터 분리하는 것이 요구되는 경우, 그러면 임의의 특정 계면, 예를 들어 계면 (791)에서의 결합은, 임의의 관련된 표면 준비와 함께, 실시예 2a, 2c, 2d, 2e, 3a, 3b, 또는 4b-4e 중 어느 하나에 따른 물질을 사용하여 제어될 수 있었다. 더욱 특히, 시트 (770)의 제1 표면 (776)은 표 2-4에서 "얇은 유리"로서 처리될 것이고, 한편 시트 (771)의 제2 표면 (778)은, 표 2-4에서 "캐리어"로서 처리될 것이고, 또는 그 반대로 마찬가지이다. 이어서 400℃ 이하의 온도를 갖는, 적합한 시간-온도 순환은 스택 전반에 걸쳐 필요한 시간-온도를 달성하도록, 원하는 압축도, 스택에서의 시트의 수, 뿐만 아니라 시트의 크기 및 두께를 기준으로 선택할 수 있었다.

[0120] 유사하게, 600℃ 이하의 온도에서 유리 시트 (770-772)의 스택을 벌크 어닐링하고, 어닐링 공정 후 각각의 유리 시트를 서로로부터 분리하는 것이 요구되는 경우, 그러면 임의의 특정 계면, 예를 들어 계면 (791)에서의 결합은, 임의의 관련된 표면 준비와 함께, 실시예 2a, 2e, 3a, 3b, 4c, 4d, 4e 중 어느 하나에 따른 물질을 사용하여 제어될 수 있었다. 더욱 특히, 시트 (770)의 제1 표면 (776)은 표 2-4에서 "얇은 유리"로서 처리될 것이고, 한편 시트 (771)의 제2 표면 (778)은, 표 2-4에서 "캐리어"로서 처리될 것이고, 또는 그 반대로 마찬가지이다. 이어서 600℃ 이하의 온도를 갖는, 적합한 시간-온도 순환은 스택 전반에 걸쳐 필요한 시간-온도를 달성하도록, 원하는 압축도, 스택에서의 시트의 수, 뿐만 아니라 시트의 크기 및 두께를 기준으로 선택할 수 있었다.

[0121] 또한, 시트의 스택 및 이들 각각의 쌍 사이의 표면 개질 층을 적절히 구성함으로써, 벌크 어닐링, 및 벌크 물품 형성을 수행할 수 있다. 400℃ 이하의 온도에서 유리 시트 (770-772)의 스택을 벌크 어닐링하고, 이어서 물품 (2)을 형성하도록 인접한 시트의 쌍을 서로 벌크로 공유 결합시키는 것이 요구되는 경우, 결합을 제어하기 위해 적합한 물질 및 관련된 표면 준비를 선택할 수 있다. 예를 들어, 주변부 주위에서 (또는 다른 원하는 결합 영역 (40)에서), 물품 (2)으로 형성되도록 유리 시트의 쌍, 예를 들어 시트 (770) 및 (771) 사이의 계면에서 결합시키는 것은: (i) 임의의 관련된 표면 준비와 함께, 시트 (770, 771)의 주변부 주위 (또는 다른 원하는 결합 영

역 (40))에, 실시예 2c, 2d, 4b 중 어느 하나에 따른 물질을 사용하고; (ii) 임의의 관련된 표면 준비와 함께, 시트 (770, 771)의 내부 영역에 (즉, (i)에서 처리된 바와 같은 주변부의 영역 내부, 또는 한 시트의 다른 시트로부터의 분리가 요구되는 원하는 제어된 결합 영역 (50)에서), 실시예 2a, 2e, 3a, 3b, 4c, 4d, 4e 중 어느 하나에 따른 물질을 사용하여 제어될 수 있었다. 이 경우, 이어서 제어된 결합 영역 (50)에서의 장치 가공은 600 °C 이하의 온도에서 수행할 수 있었다.

[0122] 서로 간의 적합성을 위해 물질 및 열 처리를 적절히 선택할 수 있었다. 예를 들어, 제어된 결합 영역을 위한 실시예 2a에 따른 물질과의 결합 영역 (40)을 위해 임의의 물질 (2c, 2d, 또는 4b)을 사용할 수 있었다. 대안적으로, 결합 영역 및 제어된 결합 영역을 위한 열 처리는 인접한 영역에서 원하는 결합도에 악영향을 미치는 한 영역에서의 열 처리의 효과를 최소화하도록 적절히 제어될 수 있었다.

[0123] 표면 개질 층 (790) 및 스택 중의 유리 시트를 위한 관련된 열 처리를 적절히 선택한 후, 그러한 시트를 스택으로 적절히 배열한 후 400°C 이하로 가열하여 이들이 서로 영구 결합되는 것 없이 모든 시트를 스택으로 벌크 어닐링할 수 있었다. 이어서, 스택을 600°C 이하로 가열하여 결합 영역 및 제어된 결합 영역의 패턴을 갖는 물품 (2)을 형성하도록 원하는 결합 영역에서 한 쌍의 인접한 시트의 공유 결합을 형성할 수 있었다. 물품 (2)을 형성하도록 결합 영역 (40)에 의해 공유 결합되어야 하는 시트의 한 쌍, 및 분리된 그러나 인접한 물품 (2)을 형성하는 그러한 시트의 또 다른 쌍 사이의 계면에서의 결합은, 실시예 2a, 2e, 3a, 3b, 4c, 4d, 4e의 물질 및 관련된 열 처리로 제어될 수 있어, 인접한 물품 (2)은 서로 공유 결합되지 않을 것이다. 인접한 물품 사이의 결합을 제어하는 이러한 동일한 방식으로, 스택에 존재하는 물품 및 임의의 커버 시트 사이의 결합은 제어될 수 있었다.

[0124] 또 추가로, 상기와 유사하게, 스택 (760)으로부터 물품 (2)을 사전에 그 동일한 스택 (760)의 어닐링 없이 벌크로 형성할 수 있다. 대신에, 시트는, 원하는 제어된 결합을 위해 시트를 스택으로 구성하여 물품을 벌크로 생산하기 전에, 개별적으로 어닐링되거나, 다른 스택으로 어닐링되어 그로부터 분리될 수 있었다. 벌크 어닐링한 후 하나의 및 동일한 스택으로부터 물품을 벌크로 형성하는 바로 앞에-기술된 방식에서, 벌크 어닐링은 간단히 생략된다.

[0125] 계면 (791)에서 결합을 제어하는 유일한 방식을 상기에서 상세히 설명했지만, 물론 동일한 것이 계면 (792)에서, 또는 특정 스택에 존재할 수 있는 임의의 다른 계면에 대해 - 스택 중의 3개 초과 유리 시트의 경우에서와 같이, 또는 유리 시트에 바람직하지 않게 결합될 커버 시트가 있는 경우에서와 같이 수행될 수 있다. 또한, 결합을 제어하는 동일한 방식을 존재하는 임의의 계면 (791, 792, 793, 794)에서 사용할 수 있지만, 결합을 제어하는 상기-기술된 방식 중 다른 것을 원하는 결합의 유형 면에서 동일한 또는 상이한 결과를 생성하도록 다른 계면에서 또한 사용할 수 있다.

[0126] 벌크 어닐링하거나, 물품 (2)을 벌크로 형성하는 상기 공정에서, HMDS가 계면에서의 결합을 제어하기 위한 물질로서 사용되고, HMDS가 스택의 외부 주변에 노출된 경우, 약 400°C 초과의 가열을 HMDS의 영역에서 공유 결합을 막는 것이 요구되는 경우에 산소-비함유 분위기에서 수행해야 한다. 즉, HMDS가 HMDS를 산화시키기에 충분한 분위기 중의 산소의 양에 (약 400°C 초과의 온도에서) 노출된 경우, HMDS가 산화되었던 임의의 그러한 영역에서의 결합은 인접한 유리 시트 사이의 공유 결합이 될 것이다. 다른 알킬 탄화수소 실란, 예를 들어, 에틸, 프로필, 부틸, 또는 스테릴 실란은 유사하게 더 고온, 예를 들어, 약 400°C 초과에서 산소에의 노출에 의해 영향을 받을 수 있다. 유사하게, 표면 개질 층을 위해 다른 물질을 사용하는 경우, 벌크 어닐링을 위한 환경은 물질이 어닐링의 시간-온도 순환 동안에 분해하지 않을 것으로 선택해야 한다. 본원에 사용된 바와 같이, 산소 비함유는 1000 부피ppm 미만, 더 바람직하게는 100 부피ppm 미만의 산소 농도를 의미할 수 있다.

[0127] 일단 시트의 스택이 벌크 어닐링되었다면, 각각의 시트를 스택으로부터 분리할 수 있다. 각각의 시트는 (예를 들어,  $\geq 400^{\circ}\text{C}$  온도에서 산소 환경에서 가열하는, 산소 플라즈마에 의해, 또는 화학적 산화, SC1, 또는 SC2에 의해) 표면 개질 층 (790)을 제거하도록 처리될 수 있다. 각각의 시트는, 요구에 따라, 예를 들어, 전자 장치, 예를 들어 OLED, FPD, 또는 PV 장치 기관으로서 사용할 수 있다.

[0128] 벌크 어닐링의 상기-기술된 방법, 또는 벌크 가공은, 경제적인 방법으로 깨끗한 시트 표면을 유지하는 이점을 갖는다. 더욱 특히, 시트는, 클린-룸 어닐링 레어에서와 같이, 시작에서 마무리까지 깨끗한 환경에서 유지되어야 할 필요가 없다. 대신에, 스택은, 시트 사이에 유체 흐름이 없기 때문에 시트 표면이 입자로 더럽혀지게 될 없이 깨끗한 환경에서 형성되고, 이어서 표준 어닐링 레어 (즉, 청정도가 제어되지 않는 곳)에서 가공될 수 있다. 따라서, 시트 표면은 시트의 스택이 어닐링되는 환경으로부터 보호된다. 어닐링 후, 시트의 스택은 시트가 어느 정도의 접착력을 유지하나, 충분한 힘 적용시 시트를 손상시킴 없이 서로 분리가능한 채로 남아 있기

때문에 (동일한 또는 상이한 시설에서) 추가의 공정 영역으로 쉽게 이송될 수 있다. 즉, 유리 제조자는 (예를 들어) 유리 시트의 스택을 조립 및 어닐링하고, 이어서 시트를 스택으로서 배송할 수 있고, 시트는 (수송시 이들이 분리될 염려 없이) 배송 동안에 함께 붙어 있고, 이들의 목적지에 도착시 시트는 시트를 개별적으로 또는 더 소그룹으로 사용할 수 있는 소비자에 의해 스택으로부터 분리될 수 있다. 일단 분리를 원하면, 시트의 스택은 (필요에 따라 스택을 세척한 후) 깨끗한 환경에서 한 번 더 가공될 수 있다.

[0129] <벌크 어닐링의 실시예>

[0130] 융합 인발 공정으로부터 받은 대로 유리 기판을 사용하였다. 융합 인발된 유리 조성은 (몰% 단위로): SiO<sub>2</sub> (67.7), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (11.0), B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9.8), CaO (8.7), MgO (2.3), SrO (0.5)이었다. 일곱 (7)개의, 0.7 mm 두께 × 150 mm 직경, 융합 인발된 유리 기판은 HF를 사용하여 200 nm 깊이 기점/부착으로 리소그래픽 방법에 의해 패턴화되었다. 표면 개질 층으로서 이 (2) nm의 플라즈마 침착된 플루오로중합체를 모든 유리 기판의 모든 결합 표면에 코팅했고, 즉, 또 다른 기판과 마주보는 기판의 각 표면을 코팅했고, 그 결과 각 시트 표면의 생성된 표면 에너지는 대략 35 mJ/m<sup>2</sup>였다. 7개 코팅된 각각의 유리 기판을 함께 두어 단 하나의 두꺼운 기판 ("유리 스택"으로서 지칭됨)을 형성했다. 유리 스택을 질소 퍼징된 관형 퍼니스에서 15 분 기간에 걸쳐 30℃에서 590℃로 램핑하고, 590℃에서 30 분 유지하고, 이어서 50 분 기간에 걸쳐 약 230℃로 낮추어 램핑하고, 이어서 유리 스택을 퍼니스로부터 제거하고 약 30℃의 실온으로 약 10 분만에 냉각시켜 어닐링했다. 냉각 후, 기판을 퍼니스로부터 제거하고 면도칼 웨지를 사용하여 각각의 시트로 쉽게 분리했다 (즉, 샘플은 전체적으로 또는 국소적으로, 영구 결합되지 않았다). 유리 기점을 어닐링되지 않은 석영 레퍼런스와 비교함으로써 각 개별 기판에서 압축을 측정했다. 각각의 기판은 약 185 ppm을 압축한 것으로 밝혀졌다. 각각의 샘플로서 (함께 스택화되지 않은) 기판 중 2개는 상기 기술된 바와 같이 (590℃/30 분 유지) 2차 어닐링 순환을 거쳤다. 압축을 한 번 더 측정했고 기판은 2차 열 처리로 인해 10 ppm (실제로 0 내지 2.5 ppm) 미만을 더 압축한 것으로 밝혀졌다 (2차 열 처리 후의 유리 치수의 변화 - 본래 유리 치수와 비교해서 - 에서 1차 열 처리 후의 유리 치수의 변화를 뺀 것). 이렇게 하여, 본 발명자들은 각각의 유리 시트를 코팅하고, 스택화하고, 압축을 달성하도록 고온에서 열 처리하고, 냉각하고, 각각의 시트로 분리할 수 있고 2차 열 처리 후 치수 변화에서 (1차 열 처리 후의 그의 크기와 비교해서) < 10 ppm, 및 심지어 < 5 ppm을 가질 수 있음을 입증했다.

[0131] 상기-기술된 어닐링 실시예에서 퍼니스가 질소로 퍼징되었지만, 어닐링 퍼니스는 또한 어닐링 온도, 및 특정 환경 속 그러한 온도에서의 표면 개질 층 물질의 안정성에 따라, 공기, 아르곤, 산소, CO<sub>2</sub>, 또는 그의 조합을 포함하는 다른 기체로 퍼징될 수 있다. 불활성 분위기에 대안적으로, 상기-기술된 어닐링에서 퍼니스는 진공 환경일 수 있었다.

[0132] 또한, 나타내진 않았지만, 유리는 시트 대신에 스폴 형태로 어닐링될 수 있다. 즉, 적합한 표면 개질 층은 유리 리본의 한 면 또는 양 면에 형성될 수 있고, 리본은 이어서 롤링될 수 있다. 전체 롤은 시트에 대해 상기에서 언급된 바와 같은 동일한 처리를 받을 수 있었고, 그 결과 전체 스폴의 유리는 유리의 한 랩이 인접한 것에 들러붙는 것 없이 어닐링될 것이다. 펼치자마자, 표면 개질 층은 임의의 적합한 공정에 의해 제거될 수 있다.

[0133] 가스 방출

[0134] 전형적인 웨이퍼 결합 적용시 사용되는 중합체 접착제는 일반적으로 10-100 마이크로미터 두께이고 그의 온도 한계에서 또는 그 근방에서 그의 질량의 약 5%를 손실한다. 두꺼운 중합체 필름에서 발생한, 그러한 물질의 경우, 질량-분석법에 의해 질량 손실의 양, 또는 가스 방출을 정량화하는 것이 용이하다. 다른 한편, 대략 10 nm 두께 이하의 얇은 표면 처리, 예를 들어 상기 기술된 플라즈마 중합체 또는 자기-조립 단분자층 표면 개질 층으로부터, 뿐만 아니라 열분해된 실리콘 오일의 얇은 층에 의해 가스 방출을 측정하는 것은 더 도전적이다. 그러한 물질에 있어서, 질량-분광법은 충분히 민감하지 못하다. 그러나, 가스 방출을 측정하는 많은 다른 방법이 있다.

[0135] 소량의 가스 방출을 측정하는 첫 번째 방법은 표면 에너지 측정을 기준으로 하고, 도 9와 관련해서 설명할 것이다. 이 시험을 수행하기 위해, 도 9에 도시된 바와 같은 셋업을 사용할 수 있다. 위에 시험할 표면 개질 층을 갖는 제1 기판, 또는 캐리어 (900)는 표면 (902)을 제공하고, 즉, 표면 개질 층이 조성 및 두께가 시험할 표면 개질 층 (30)에 상응한다. 제2 기판, 또는 커버 (910)는 그의 표면 (912)이 캐리어 (900)의 표면 (902)에 인접하나, 그것과 접촉하지 않도록 놓여 있다. 표면 (912)은 코팅되지 않은 표면, 즉, 커버가 제조되는 맨 물질의 표면이다. 스페이서 (920)는 캐리어 (900) 및 커버 (910) 사이의 여러 지점에 놓여 있고 이들을 서로 이격된 관계로 유지한다. 스페이서 (920)는 하나에서 다른 하나로 물질의 이동을 허용하도록 커버 (910)를 캐리어 (900)로부터 분리하기에 충분히 두껍지만, 시험 동안에 표면 (902) 및 (912)에서 챔버 분위기로부터의 오염의

양을 최소화하도록 충분히 얇아야 한다. 캐리어 (900), 스페이서 (920), 및 커버 (910)는, 함께 시험 물품 (901)을 형성한다.

[0136] 시험 물품 (901)을 조립하기 전에, 표면 (902), 즉, 캐리어 위에 제공된 표면 개질 층을 갖는 캐리어 (900)의 표면의 표면 에너지 그대로, 맨 표면 (912)의 표면 에너지를 측정한다. 도 10에 나타난 바와 같은 표면 에너지, 극성 및 분산 성분 둘 다는, 에스. 후(S. Wu) (1971)에 의해 개발된 이론 모델을 세 시험 액체; 물, 디요오도메탄 및 헥사데칸의 세 접촉각에 피팅함으로써 측정되었다. (참조: S. Wu, J. Polym. Sci. C, 34, 19, 1971).

[0137] 조립 후, 시험 물품 (901)을 가열 챔버 (930)에 넣고, 시간-온도 순환 내내 가열한다. 가열은 대기압에서 그리고 흐르는 N<sub>2</sub> 기체, 즉, 2 표준 리터/분의 속도로 화살표 (940)의 방향으로 흐르는 N<sub>2</sub> 기체 하에 수행한다.

[0138] 가열 순환 동안에, 표면 (902)에서의 변화 (예를 들어, 증발, 열분해, 분해, 중합, 캐리어와의 반응, 및 탈습운으로 인한 표면 개질 층에 대한 변화 포함)는 표면 (902)의 표면 에너지에서의 변화에 의해 나타난다. 표면 (902)의 표면 에너지에서의 변화 자체로는 반드시 표면 개질 층이 가스 방출되었음을 의미하지 않지만, 그의 특성이 예를 들어 상기 언급된 메커니즘으로 인해 변하고 있으므로 그 온도에서 물질의 일반적인 불안정성을 나타낸다. 따라서, 표면 (902)의 표면 에너지에서의 변화가 적을수록, 표면 개질 층이 더 안정적이다. 다른 한편으로는, 표면 (902)에 대한 표면 (912)의 인접함 때문에, 표면 (902)으로부터 가스 방출된 임의의 물질은 표면 (912)에 수집될 것이고 표면 (912)의 표면 에너지를 변화시킬 것이다. 따라서, 표면 (912)의 표면 에너지에서의 변화는 표면 (902)에 존재하는 표면 개질 층의 가스 방출의 프록시가 된다.

[0139] 따라서, 가스 방출에 대한 한 시험은 커버 표면 (912)의 표면 에너지에서의 변화를 이용한다. 구체적으로,  $\geq 10 \text{ mJ/m}^2$ 의 - 표면 (912)의 - 표면 에너지에서의 변화가 있는 경우, 그러면 가스 방출이 있다. 이러한 규모의 표면 에너지에서의 변화는 물질 특성 및 장치 성능에서 필름 접착력의 손실 또는 열화를 초래할 수 있는 오염과 일치한다.  $\leq 5 \text{ mJ/m}^2$ 의 표면 에너지에서의 변화는 표면 에너지 측정의 반복성 및 표면 에너지의 불균일성에 가깝다. 이 작은 변화는 최소의 가스 방출과 일치한다.

[0140] 도 10의 결과를 초래했던 시험 동안에, 캐리어 (900), 커버 (910), 및 스페이서 (920)는, 뉴욕주 코닝 소재 코닝 인코포레이티드로부터 입수가 가능한 이글 XG 유리, 알칼리-비함유 알루미늄-보로-실리케이트 디스플레이-등급 유리로 제조되었지만, 그러한 것이 사실일 필요는 없다. 캐리어 (900) 및 커버 (910)는 150mm 직경 0.63mm 두께였다. 일반적으로, 캐리어 (910) 및 커버 (920)는 각각, 가스 방출 시험이 요구되는, 캐리어 (10) 및 얇은 시트 (20)와 동일한 물질로 제조될 것이다. 이 시험 동안, 실리콘 스페이서는 0.63 mm 두께, 2mm 폭, 및 8cm 길이였고, 이것에 의해 0.63 mm의 간격을 표면 (902) 및 (912) 사이에 형성한다. 이 시험 동안에, 챔버 (930)를 실온에서 시험 한계 온도까지 9.2℃/분의 속도로 순환되고, 그래프에서 "어닐링 시간"으로서 나타난 바와 같은 다양한 시간 동안 시험 한계 온도에서 유지되고, 이어서 퍼니스 속도로 200℃로 냉각되는 MPT-RTP600s 신속 열 가공 장비에 포함시켰다. 오븐을 200℃로 냉각시킨 후, 시험 물품을 제거했고, 시험 물품을 실온으로 냉각시킨 후, 각 표면 (902) 및 (912)의 표면 에너지를 한 번 더 측정했다. 따라서, 예를 들어, 물질 #1에 대해, 450℃의 한계 온도로 시험한, 커버 표면 에너지에서의 변화에 관한 데이터, 선 (1003)을 이용하여, 데이터를 다음과 같이 수집했다. 0 분에서의 데이터 포인트는 75 mJ/m<sup>2</sup> (밀리-줄/제곱 미터)의 표면 에너지를 나타내고, 맨 유리의 표면 에너지이고, 즉, 아직 실행된 시간-온도 순환이 없었다. 1 분에서의 데이터 포인트는 다음과 같이 수행된 시간-온도 순환 후에 측정된 바와 같은 표면 에너지를 나타낸다: (표면 (902)을 제공하도록 캐리어 (900)에 표면 개질 층으로서 사용된 물질 #1을 갖는) 물품 (901)을 실온, 및 대기압에서 가열 챔버 (930)에 넣었고; 챔버를 2 표준 리터/분의 N<sub>2</sub> 기체 흐름 하에, 9.2℃/분의 속도로 450℃의 시험-한계 온도로 가열했고, 450℃의 시험-한계 온도에서 1 분간 유지했고; 이어서 챔버를 1℃/분의 속도로 300℃로 냉각시킬 수 있었고, 이어서 물품 (901)을 챔버 (930)로부터 제거했고; 이어서 물품을 (N<sub>2</sub>가 흐르는 분위기 없이) 실온으로 냉각시킬 수 있었고; 이어서 표면 (912)의 표면 에너지를 측정했고 1 분 동안의 포인트로서 선 (1003)에 도시했다. 이어서 물질 #1 (선 (1003), (1004))에 대해 남아 있는 데이터 포인트, 뿐만 아니라 물질 #2 (선 (1203), (1204)), 물질 #3 (선 (1303), (1304)), 물질 #4 (선 (1403), (1404)), 물질 #5 (선 (1503), (1504)), 및 물질 #6 (선 (1603), 및 (1604))에 대한 데이터 포인트를, 적절히, 어닐링 시간의 분이 시험-한계 온도, 450℃, 또는 600℃에서의 유지 시간에 상응하는 유사한 방법으로 결정했다. 상응하는 표면 개질 층 물질 (물질 #1-6)에 대한 표면 (902)의 표면 에너지를 대표하는, 선 (1001), (1002), (1201), (1202), (1301), (1302), (1401), (1402), (1501), (1502), (1601), 및 (1602)에 대한 데이터 포인트를, 표면 (902)의 표면 에너지를 각 시간-온도 순환 후에 측정한 점을 제외하고, 유사한 방법으로 결정했다.



- [0141] 상기 조립 공정, 및 시간-온도 순환을, 하기 서술된 바와 같은 6개 상이한 물질에 대해 수행했고, 결과는 도 10에서 그래프로 나타냈다. 6개 물질 중, 물질 #1-4는 상기 기술된 표면 개질 층 물질에 해당한다. 물질 #5 및 #6은 비교 실시예이다.
- [0142] 물질 #1은 CHF<sub>3</sub>-CF<sub>4</sub> 플라즈마 중합된 플루오로중합체이다. 이 물질은 상기 실시예 3b에서의 표면 개질 층과 일치한다. 도 10에 나타난 바와 같이, 선 (1001) 및 (1002)은 캐리어의 표면 에너지가 상당히 변하지 않았음을 보여준다. 따라서, 이 물질은 450℃ 내지 600℃의 온도에서 매우 안정적이다. 또한, 선 (1003) 및 (1004)에 나타난 바와 같이, 커버의 표면 에너지도 상당히 변하지 않았고, 즉, 변화는  $\leq 5\text{mJ/m}^2$ 였다. 따라서, 450℃ 내지 600℃에서 이 물질과 관련된 가스 방출은 없었다.
- [0143] 물질 #2는 페닐트리에톡시실란의 1% 톨루엔 용액으로부터 침착되고 진공 오븐에서 30 분간 190℃에서 경화된 자기-조립 단분자층 (SAM), 페닐실란이다. 이 물질은 상기 실시예 4c의 표면 개질 층과 일치한다. 도 10에 나타난 바와 같이, 선 (1201) 및 (1202)은 캐리어의 표면 에너지에서의 약간의 변화를 나타낸다. 상기 언급된 바와 같이, 이것은 표면 개질 층에서의 약간의 변화를 나타내고, 비교해서, 물질 #2가 물질 #1보다 다소 덜 안정적이다. 그러나, 선 (1203) 및 (1204)에 의해 주지된 바와 같이, 캐리어의 표면 에너지에서의 변화는  $\leq 5\text{mJ/m}^2$ 이고, 표면 개질 층에 대한 변화가 가스 방출을 야기하지 않았음을 보여준다.
- [0144] 물질 #3은 펜타플루오로페닐트리에톡시실란의 1% 톨루엔 용액으로부터 침착되고 진공 오븐에서 30 분간 190℃에서 경화된 SAM, 펜타플루오로페닐실란이다. 이 물질은 상기 실시예 4e의 표면 개질 층과 일치한다. 도 10에 나타난 바와 같이, 선 (1301) 및 (1302)은 캐리어의 표면 에너지에서의 약간의 변화를 나타낸다. 상기 언급된 바와 같이, 이것은 표면 개질 층에서의 약간의 변화를 나타내고, 비교해서, 물질 #3이 물질 #1보다 다소 덜 안정적이다. 그러나, 선 (1303) 및 (1304)에 의해 주지된 바와 같이, 캐리어의 표면 에너지에서의 변화는  $\leq 5\text{mJ/m}^2$ 이고, 표면 개질 층에 대한 변화가 가스 방출을 야기하지 않았음을 보여준다.
- [0145] 물질 #4는 YES HMDS 오븐에서 140℃에서 증기로부터 침착된 헥사메틸디실라잔 (HMDS)이다. 이 물질은 상기 표 2의 실시예 2b의 표면 개질 층과 일치한다. 도 10에 나타난 바와 같이, 선 (1401) 및 (1402)은 캐리어의 표면 에너지에서의 약간의 변화를 나타낸다. 상기 주지된 바와 같이, 이것은 표면 개질 층에서의 약간의 변화를 나타내고, 비교해서, 물질 #4가 물질 #1보다 다소 덜 안정적이다. 또한, 물질 #4에 대한 캐리어의 표면 에너지에서의 변화는 물질 #2 및 #3 중 어느 것의 것보다 크고, 비교해서, 물질 #4가 물질 #2 및 #3보다 다소 덜 안정적임을 나타낸다. 그러나, 선 (1403) 및 (1404)에 의해 주지된 바와 같이, 캐리어의 표면 에너지에서의 변화는  $\leq 5\text{mJ/m}^2$ 이고, 표면 개질 층에 대한 변화가 커버의 표면 에너지에 영향을 미쳤던 가스 방출을 야기하지 않았음을 보여준다. 그러나, 이것은 HMDS가 가스 방출하는 방식과 일치한다. 즉, HMDS는 커버의 표면 에너지에 영향을 미치지 않고, 몇몇 전자장치 제작 장비 및/또는 가공에 영향을 미칠 수 없는 암모니아 및 물을 가스 방출한다. 다른 한편으로는, 가스 방출의 생성물이 얇은 시트 및 캐리어 사이에 트래핑되는 경우, 2차 가스 방출 시험과 관련해서 하기에 언급된 바와 같은, 다른 문제가 있을 수 있다.
- [0146] 물질 #5는 글리시독시프로필트리에톡시실란의 1% 톨루엔 용액으로부터 침착되고 진공 오븐에서 30 분간 190℃에서 경화된 SAM, 글리시독시프로필실란이다. 이것은 비교 실시예 물질이다. 선 (1501) 및 (1502)에 의해 나타난 바와 같이, 캐리어의 표면 에너지에서는 비교적 작은 변화가 있지만, 선 (1503) 및 (1504)에 의해 나타난 바와 같이 커버의 표면 에너지에서는 상당한 변화가 있다. 즉, 물질 #5가 캐리어 표면에서 비교적 안정적이었지만, 실제로 커버 표면 상에서 상당한 양의 물질을 가스 방출했고, 커버 표면 에너지는  $\geq 10\text{mJ/m}^2$ 만큼 변했다. 600℃에서 10 분이 끝날 때 표면 에너지가  $10\text{mJ/m}^2$  내에 있지만, 그 시간 동안의 변화는  $10\text{mJ/m}^2$ 를 초과한다. 예를 들어 1 및 5 분에서의 데이터 포인트를 참조한다. 이론에 의해 얽매이는 것을 원하지 않지만, 5 분 내지 10 분에 표면 에너지에서의 약간의 증가는 가스 방출된 물질의 일부가 분해되어 커버 표면에서 떨어지게 할 가능성이 있다.
- [0147] 물질 #6은 5 ml 다우 코닝(Dow Corning) 704 확산 펌프 오일 테트라메틸테트라페닐 트리실록산 (다우 코닝으로부터 입수가가능)을 캐리어 상에 분배하고, 이를 500℃ 핫 플레이트에 공기 중에서 8 분간 놓음으로써 제조된 실리콘 코팅 DC704이다. 샘플 제조의 완료는 보이는 연기의 종료에 의해 주지된다. 샘플을 상기 방법으로 제조한 후, 상기 기술된 가스 방출 시험을 수행했다. 이것은 비교 실시예 물질이다. 도 10에 나타난 바와 같이, 선 (1601) 및 (1602)은 캐리어의 표면 에너지에서의 약간의 변화를 나타낸다. 상기 언급된 바와 같이, 이것은 표면 개질 층에서의 약간의 변화를 나타내고, 비교해서, 물질 #6이 물질 #1보다 덜 안정적이다. 또한, 선 (1603) 및 (1604)에 의해 주지된 바와 같이, 캐리어의 표면 에너지에서의 변화는  $\geq 10\text{mJ/m}^2$ 이고, 상당한 가스 방출을 나타낸다. 더욱 특히, 450℃의 시험-한계 온도에서, 10 분간의 데이터 포인트는 약  $15\text{mJ/m}^2$ 의 표면 에

너지에서의 감소를 나타내고, 1 및 5 분에서의 데이터 포인트의 경우는 표면 에너지에서 훨씬 더 큰 감소를 나타낸다. 유사하게, 600℃ 시험-한계 온도에서의 순환 동안 커버의 표면 에너지에서의 변화인, 커버의 표면 에너지에서의 감소는 10 분 데이터 포인트에서 약 25 mJ/m<sup>2</sup>였고, 5 분에서는 다소 더 컸고, 1 분에서는 다소 더 적었다. 전체적으로, 시험의 전 범위에 걸쳐 이 물질의 경우에 상당한 양의 가스 방출이 나타났다.

[0148] 의미 있게도, 물질 #1-4의 경우, 시간-온도 순환 전반에 걸친 표면 에너지는 커버 표면이 맨 유리의 표면 에너지와 일치하는 표면 에너지에 계속 있고, 즉, 캐리어 표면으로부터 가스 방출된 수집된 물질이 없음을 보여준다. 물질 #4의 경우, 표 2와 관련해서 언급된 바와 같이, 캐리어 및 얇은 시트 표면이 제조되는 방식은 물품 (표면 개질 층을 거쳐 캐리어와 함께 결합된 얇은 시트)이 FPD 가공을 견뎌 낼지의 여부에 있어서 큰 차이가 있다. 따라서, 도 10에 나타난 물질 #4의 실시예가 가스방출할 수 없지만, 이 물질은 표 2의 논의와 관련해서 언급된 바와 같이 400℃ 또는 600℃ 시험을 견뎌 낼 수도 있고 또는 견뎌내지 못할 수도 있다.

[0149] 소량의 가스 방출을 측정하는 두 번째 방법은 조립 물품을 기준으로 하고, 즉, 얇은 시트가 표면 개질 층을 거쳐 캐리어에 결합되고, 가스 방출을 결정하는데 퍼센트 버블 영역에서의 변화를 이용하는 방법이다. 즉, 물품을 가열하는 동안, 캐리어 및 얇은 시트 사이에 형성된 버블은 표면 개질 층의 가스 방출을 나타낸다. 1차 가스 방출 시험과 관련해서 상기 언급된 바와 같이, 매우 얇은 표면 개질 층의 가스 방출을 측정하는 것은 어렵다. 이러한 2차 시험에서, 얇은 시트 아래의 가스 방출은 얇은 시트 및 캐리어 사이의 강한 접착력에 의해 제한될 수 있다. 그럼에도 불구하고, ≤ 10 nm 두께의 층 (예를 들어, 플라즈마 중합된 물질, SAM, 및 열분해된 실리콘 오일 표면 처리)은, 그의 더 적은 절대 질량 손실에도 불구하고, 열 처리 동안에 계속 버블을 생성할 수 있다. 그리고 얇은 시트 및 캐리어 사이의 버블의 생성은 얇은 시트 상의 장치 가공 동안에 패턴 발생, 포토리소그래피 가공, 및/또는 얼라인먼트와 관련된 문제를 유발할 수 있다. 또한, 얇은 시트 및 캐리어 사이의 결합된 영역의 경계에서의 버블링은 다운스트림 공정을 오염시키는 한 공정으로부터의 공정 유체와 관련된 문제를 유발할 수 있다. 가스 방출을 나타내는, ≥ 5의 % 버블 영역에서의 변화가 중요하고, 바람직하지 않다. 다른 한편으로는 ≤ 1의 % 버블 영역에서의 변화는 중요하지 않고 가스 방출이 없었다는 표시이다.

[0150] 등급 1000 클린 룸에서 수동 결합으로 결합된 얇은 유리의 평균 버블 영역은 1%이다. 결합된 캐리어에서 %버블은 캐리어, 얇은 유리 시트, 및 표면 준비의 청정도의 함수이다. 이러한 초기 결합이 열 처리 후 버블 성장을 위한 핵발생 부위로서 작용하기 때문에, 열 처리시 1% 미만의 버블 영역에서의 임의의 변화는 샘플 준비의 가변성 내에 있다. 이 시험을 수행하기 위해, 투시도 유닛을 가진 상업적으로 입수가능한 데스크탑 스캐너 (엡손 익스프레션(Epson Expression) 10000XL 포토)를 사용하여 결합 직후의 얇은 시트 및 캐리어를 결합시킨 영역의 1차 스캔 영상을 만들었다. 표준 엡손 소프트웨어를 이용하고 508 dpi (50 마이크로미터/픽셀) 및 24 bit RGB를 사용하여 부분을 스캔했다. 영상 가공 소프트웨어는 먼저, 필요에 따라, 샘플의 상이한 섹션의 영상을 단일 영상으로 스티칭하고, 스캐너 아티팩트를 (스캐너에서 샘플 없이 수행된 검정 레퍼런스 스캔을 사용하여) 제거함으로써 영상을 준비한다. 이어서 결합된 영역은 표준 영상 가공 기법, 예컨대 경계화(thresholding), 구멍 충전, 침식/딜레이션, 및 블로브 분석을 이용하여 분석한다. 더 새로운 엡손 익스프레션 11000XL 포토를 또한 유사한 방식으로 사용할 수 있다. 전송 모드에서, 결합 영역에서의 버블이 스캔 영상에서 보이고 버블 영역에 대한 값을 결정할 수 있다. 이어서, 버블 영역을 총 결합 영역 (즉, 얇은 시트 및 캐리어 사이의 총 겹침 영역)과 비교하여 총 결합 영역에 대한 결합 영역에서의 버블의 % 영역을 계산한다. 이어서 샘플을 MPT-RTP600s 신속 열 가공 시스템에서 N<sub>2</sub> 분위기 하에 300℃, 450℃, 및 600℃의 시험-한계 온도에서, 10 분 이하 동안 열 처리한다. 특히, 수행되는 시간-온도 순환은: 물품을 실온 및 대기압에서 가열 챔버로 삽입했고; 이어서 챔버를 9℃/분의 속도로 시험-한계 온도로 가열했고; 챔버를 시험-한계 온도에서 10 분간 유지했고; 이어서 챔버를 퍼니스 속도로 200℃로 냉각시켰고; 물품을 챔버로부터 제거하여 실온으로 냉각시킬 수 있었고; 이어서 물품을 광학 스캐너로 다시 스캔했음을 포함했다. 2차 스캔으로부터의 % 버블 영역을 이어서 상기에서와 같이 계산했고 1차 스캔으로부터의 % 버블 영역과 비교하여 % 버블 영역에서의 변화 (Δ% 버블 영역)를 결정했다. 상기 언급된 바와 같이, ≥ 5%의 버블 영역에서의 변화는 중요하고 가스 방출의 표시이다. % 버블 영역에서의 변화는 본래 % 버블 영역에서의 가변성 때문에 측정 기준으로서 선택했다. 즉, 대부분의 표면 개질 층은 얇은 시트 및 캐리어를 준비한 후 그리고 이들을 결합시키기 전에 취급 및 청정도로 인해 1차 스캔에서 약 2%의 버블 영역을 갖는다. 그러나, 물질 사이에 변화가 일어날 수 있다. 1차 가스 방출 시험 방법과 관련해서 서술된 동일한 물질 #1-6을 2차 가스 방출 시험 방법에서 한 번 더 사용했다. 이들 물질 중, 물질 #1-4는 1차 스캔에서 약 2% 버블 영역을 나타냈고, 한편 물질 #5 및 #6은 1차 스캔에서 상당히 더 큰 버블 영역, 즉, 약 4%를 보였다.

[0151] 2차 가스 방출 시험의 결과를 도 11 및 12와 관련해서 설명할 것이다. 물질 #1-3에 대한 가스 방출 시험 결과

는 도 11에 나타내고, 한편 물질 #4-6에 대한 가스 방출 시험 결과는 도 12에 나타낸다.

- [0152] 물질 #1에 대한 결과는 도 11에서 정사각형 데이터 포인트로서 나타나 있다. 도면으로부터 알 수 있듯이, % 버블 영역에서의 변화는 300℃, 450℃, 및 600℃의 시험-한계 온도의 경우에 0에 근접했다. 따라서, 물질 # 1은 이러한 온도에서 가스 방출을 나타내지 않는다.
- [0153] 물질 #2에 대한 결과는 도 11에서 마름모형 데이터 포인트로서 나타나 있다. 도면으로부터 알 수 있듯이, % 버블 영역에서의 변화는 450℃ 및 600℃의 시험-한계 온도의 경우에 1 미만이다. 따라서, 물질 #2는 이러한 온도에서 가스 방출을 나타내지 않는다.
- [0154] 물질 #3에 대한 결과는 도 11에서 삼각형 데이터 포인트로서 나타나 있다. 도면으로부터 알 수 있듯이, 물질 #1에 대한 결과와 유사하게, % 버블 영역에서의 변화는 300℃, 450℃, 및 600℃의 시험-한계 온도의 경우에 0에 근접했다. 따라서, 물질 # 1은 이러한 온도에서 가스 방출을 나타내지 않는다.
- [0155] 물질 #4에 대한 결과는 도 12에서 원형 데이터 포인트로서 나타나 있다. 도면으로부터 알 수 있듯이, % 버블 영역에서의 변화는 300℃의 시험-한계 온도의 경우에 0에 근접하나, 일부 샘플의 경우에 450℃ 및 600℃의 시험-한계 온도에서 1%에 근접하고, 그 동일한 물질의 다른 샘플의 경우에 450℃ 및 600℃의 시험-한계 온도에서 약 5%이다. 물질 #4에 대한 결과는 매우 불일치하고, 얇은 시트 및 캐리어 표면이 HMDS 물질과 결합시키기 위해 준비되는 방식에 좌우된다. 샘플 수행이 샘플이 준비되는 방식에 좌우되는 방식은 상기 표 2와 관련해서 서술된 이러한 물질의 실시예, 및 관련된 논의와 일치한다. 이러한 물질에 있어서, 450℃ 및 600℃ 시험-한계 온도에 대해 1%에 가까운 % 버블 영역에서의 변화를 갖는 샘플이, 상기 서술된 분리 시험에 따르는 캐리어로부터 얇은 시트의 분리를 허용하지 않았다는 점에 주목했다. 즉, 얇은 시트 및 캐리어 사이의 강한 접착력은 버블 발생을 제한했을 수 있다. 다른 한편으로, 5%에 가까운 % 버블 영역에서의 변화를 갖는 샘플은 캐리어로부터 얇은 시트의 분리를 허용했다. 따라서, 가스 방출을 갖지 않았던 샘플은 캐리어 및 얇은 시트를 함께 스티킹하는 온도 처리 후 (캐리어로부터 얇은 시트의 제거를 막는) 증가한 접착력의 원하지 않는 결과를 가졌고, 한편 얇은 시트 및 캐리어의 제거를 허용했던 샘플은 가스 방출의 원하지 않는 결과를 가졌다.
- [0156] 물질 #5에 대한 결과는 도 12에서 삼각형 데이터 포인트로서 나타나 있다. 도면으로부터 알 수 있듯이, % 버블 영역에서의 변화는 300℃의 시험-한계 온도의 경우에 약 15%이고, 450℃ 및 600℃의 더 높은 시험-한계 온도의 경우에 그 값을 상당히 넘는다. 따라서, 물질 # 5는 이러한 온도에서 상당한 가스 방출을 나타낸다.
- [0157] 물질 #6에 대한 결과는 도 12에서 정사각형 데이터 포인트로서 나타나 있다. 이 도면으로부터 알 수 있듯이, % 버블 영역에서의 변화는 300℃의 시험-한계 온도의 경우에 2.5%를 넘고, 450℃ 및 600℃의 시험-한계 온도의 경우에 5%를 넘는다. 따라서, 물질 #6은 450℃ 및 600℃의 시험-한계 온도에서 상당한 가스 방출을 나타낸다.
- [0158] 결론
- [0159] 본 발명의 상기-기술된 실시양태, 특히 임의의 "바람직한" 실시양태는, 단지 실행이 가능한 실시예이고, 단지 본 발명의 다양한 원리의 확실한 이해를 위해 서술된 것임이 강조되어야 한다. 본 발명의 취지 및 다양한 원리를 실질적으로 벗어나지 않으면서 본 발명의 상기-기술된 실시양태에 대해 많은 변화 및 변경이 이루어질 수 있다. 모든 그러한 변경 및 변화는 본원에서 이러한 개시내용 및 본 발명의 범위 내에 포함되고 하기 청구범위에 의해 보호받는 것으로 여겨진다.
- [0160] 예를 들어, 많은 실시양태의 표면 개질 층 (30)은 캐리어 (10)에 형성된 것으로 나타나 있고 논의되어 있지만, 대신에, 또는 부가적으로, 얇은 시트 (20)에 형성될 수도 있다. 즉, 실시예 4 및 3에 서술된 바와 같은 물질을 함께 결합될 면의 캐리어 (10)에, 얇은 시트 (20)에, 또는 캐리어 (10)와 얇은 시트 (20) 둘 다에 적용할 수 있다.
- [0161] 또한, 일부 표면 개질 층 (30)이 물품 (2)을 400℃, 또는 600℃의 온도에서 가공한 후에도 얇은 시트 (20)가 캐리어 (10)로부터 제거될 수 있도록 결합 강도를 제어하는 것으로 기술되었지만, 물론 물품 (2)을, 물품이 통과했던 특정 시험의 온도보다 낮은 온도에서 가공할 수 있고, 여전히 얇은 시트 (20) 또는 캐리어 (10)를 손상시킴 없이 얇은 시트 (20)를 캐리어 (10)로부터 제거하는 동일한 능력을 달성할 수 있다.
- [0162] 또 추가로, 제어된 결합 개념은 본원에서 캐리어 및 얇은 시트와 함께 사용될 수 있는 것으로 기술되었지만, 특정 상황에서 이들은 유리, 세라믹, 또는 유리 세라믹의 더 두꺼운 시트 사이의 결합을 제어하도록 적용될 수 있고, 시트 (또는 그의 일부분)를 서로로부터 떼어내는 것이 요구될 수 있다.
- [0163] 추가로 또, 제어된 결합 개념은 본원에서 유리 캐리어 및 유리 얇은 시트와 함께 유용한 것으로 기술되었지만,



캐리어는 다른 물질, 예를 들어, 세라믹, 유리 세라믹, 또는 금속으로 제조될 수 있다. 유사하게, 캐리어에 제어가 가능하게 결합된 시트는 다른 물질, 예를 들어, 세라믹 또는 유리 세라믹으로 제조될 수 있다.

- [0164] 본 출원에 따른 다양한 상기-기술된 개념은 임의의 및 모든 상이한 방식의 조합으로 서로 조합될 수 있다. 예를 들어, 다양한 개념은 하기 측면에 따라 조합될 수 있다.
- [0165] 제1 측면에 따라,
- [0166] 캐리어 결합 표면을 갖는 캐리어;
- [0167] 캐리어 결합 표면 상에 배치된 표면 개질 층
- [0168] 을 포함하는 유리 물품으로서,
- [0169] 여기서, 표면 개질 층은,
- [0170] 캐리어 결합 표면이 유리 시트 결합 표면과 그들 사이에 표면 개질 층을 가지고 결합되어 있는 경우, 9.2℃/분의 속도로 실온에서 600℃까지 순환되고, 600℃의 온도에서 10 분간 유지되고, 이어서 1℃/분으로 300℃로 냉각되는 챔버에서 물품을 가열함으로써 물품에 온도 순환을 적용하고, 이어서 물품을 상기 챔버로부터 제거하고 물품을 실온으로 냉각되도록 한 후에, 캐리어 및 시트가 하나는 보유되고 다른 하나는 중력의 힘을 받는 경우 서로로부터 분리되지 않고, 온도 순환 동안에 캐리어 결합 표면으로부터 가스 방출이 없고, 캐리어 및 시트 중 더 얇은 것이 둘 이상의 단편으로 파괴됨 없이 시트가 캐리어로부터 분리될 수 있도록 구성되는 것인, 유리 물품이 제공된다.
- [0171] 제2 측면에 따라,
- [0172] 캐리어 결합 표면을 갖는 캐리어;
- [0173] 시트 결합 표면을 갖는 시트;
- [0174] 캐리어 결합 표면 및 시트 결합 표면 중 하나 상에 배치된 표면 개질 층
- [0175] 을 포함하는 유리 물품으로서,
- [0176] 캐리어 결합 표면과 시트 결합 표면이 그들 사이에 표면 개질 층을 가지고 결합되어 있고,
- [0177] 여기서, 시트를 캐리어에 결합시키는 표면 에너지는,
- [0178] 9.2℃/분의 속도로 실온에서 600℃까지 순환되고, 600℃의 온도에서 10 분간 유지되고, 이어서 1℃/분으로 300℃로 냉각되는 챔버에서 물품을 가열함으로써 물품에 온도 순환을 적용하고, 이어서 물품을 상기 챔버로부터 제거하고 물품을 실온으로 냉각되도록 한 후에, 캐리어 및 시트가 하나는 보유되고 다른 하나는 중력의 힘을 받는 경우 서로로부터 분리되지 않고, 온도 순환 동안에 표면 개질 층으로부터 가스 방출이 없고, 캐리어 및 시트 중 더 얇은 것이 둘 이상의 단편으로 파괴됨 없이 시트가 캐리어로부터 분리될 수 있게 하는 특징을 갖는 것인,
- [0179] 유리 물품이 제공된다.
- [0180] 제3 측면에 따라, 가열이 질소 중에서 수행되는, 측면 1 또는 측면 2의 유리 물품이 제공된다.
- [0181] 제4 측면에 따라, 시트를 캐리어에 결합시키는 표면 에너지가 물품이 진공 적합성 시험을 통과하게 하는 특징을 갖는 것인, 측면 1-3 중 어느 하나의 유리 물품이 제공된다.
- [0182] 제5 측면에 따라, 진공 적합성 시험이 온도 시험 전에 수행되는, 측면 4의 유리 물품이 제공된다.
- [0183] 제6 측면에 따라, 시트를 캐리어에 결합시키는 표면 에너지가 물품이 습식 가공 적합성 시험을 통과하게 하는 특징을 갖는 것인, 측면 1 내지 5 중 어느 하나의 유리 물품이 제공된다.
- [0184] 제7 측면에 따라, 시트 및 캐리어 사이의 결합이 물품이 캐리어로부터의 시트의 박리 없이 초음파 처리를 견뎌 내게 하는 특징을 갖고, 초음파 처리가 물품을  $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 의 온도를 갖는 유체의 제1 탱크에 넣고, 그것에  $\geq 100\text{ kHz}$ 의 초음파 에너지를 10 분간 실시하는 제1 단계를 포함하는, 측면 1 내지 6 중 어느 하나의 유리 물품이 제공된다.
- [0185] 제8 측면에 따라, 초음파 처리가 물품을  $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 의 온도를 갖는 유체의 제2 탱크에 넣고 그것에  $\geq 100\text{ kHz}$ 의 초

음과 에너지를 10 분간 실시하는 제2 단계를 추가로 포함하는, 측면 7의 유리 물품이 제공된다.

- [0186] 제9 측면에 따라, 초음파 처리가 물품을  $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 의 온도를 갖는 유체의 제3 탱크에 넣고 그것에  $\geq 70$  kHz의 초음파 에너지를 10 분간 실시하는 제3 단계를 추가로 포함하는, 측면 8의 유리 물품이 제공된다.
- [0187] 제10 측면에 따라, 초음파 처리가 물품을  $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 의 온도를 갖는 유체의 제4 탱크에 넣고 그것에  $\geq 100$  kHz의 초음파 에너지를 10 분간 실시하는 제4 단계를 추가로 포함하는, 측면 9의 유리 물품이 제공된다.
- [0188] 제11 측면에 따라, 캐리어가 유리를 포함하는, 측면 1-10 중 어느 하나의 유리 물품이 제공된다.
- [0189] 제12 측면에 따라, 임의의 표면 개질 층이 없는 캐리어가  $\leq 2$  nm의 평균 표면 조도 Ra를 갖는, 측면 1-11 중 어느 하나의 유리 물품이 제공된다.
- [0190] 제13 측면에 따라, 캐리어가 200 마이크로미터 내지 3 mm의 두께를 갖는, 측면 1-12 중 어느 하나의 유리 물품이 제공된다.
- [0191] 제14 측면에 따라, 시트가 유리를 포함하는, 측면 1-13 중 어느 하나의 유리 물품이 제공된다.
- [0192] 제15 측면에 따라, 임의의 표면 개질 층이 없는 시트가  $\leq 2$  nm의 평균 표면 조도 Ra를 갖는, 측면 1-14 중 어느 하나의 유리 물품이 제공된다.
- [0193] 제16 측면에 따라, 시트가  $\leq 300$  마이크로미터의 두께를 갖는, 측면 1-15 중 어느 하나의 유리 물품이 제공된다.
- [0194] 제17 측면에 따라, 표면 개질 층이 0.1 내지 100 nm의 두께를 갖는, 측면 1-16 중 어느 하나의 유리 물품이 제공된다.
- [0195] 제18 측면에 따라, 표면 개질 층이 0.1 내지 10 nm의 두께를 갖는, 측면 1-16 중 어느 하나의 유리 물품이 제공된다.
- [0196] 제19 측면에 따라, 표면 개질 층이 0.1 내지 2 nm의 두께를 갖는, 측면 1-16 중 어느 하나의 유리 물품이 제공된다.
- [0197] 제20 측면에 따라, 캐리어가 알칼리-비함유, 알루미늄-실리케이트 또는 보로-실리케이트 또는 알루미늄-보로-실리케이트를 포함하는 유리이고, 유리가 비소 및 안티모니를 각각  $\leq 0.05$  중량% 수준으로 갖는, 측면 1-19 중 어느 하나의 유리 물품이 제공된다.
- [0198] 제21 측면에 따라, 각각의 캐리어 및 시트가  $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$  이상의 크기를 갖는, 측면 1-20 중 어느 하나의 유리 물품이 제공된다.
- [0199] 제22 측면에 따라, 표면 개질 층이
  - [0200] a) 플라즈마 중합된 플루오로중합체; 및
  - [0201] b) 방향족 실란
 중 하나를 포함하는 것인,
- [0202] 측면 1-21 중 어느 하나의 유리 물품이 제공된다.
- [0203] 제23 측면에 따라, 표면 개질 층이 플라즈마 중합된 플루오로중합체를 포함하는 경우, 표면 개질 층이 플라즈마 중합된 폴리테트라플루오로에틸렌; 및  $\leq 40\%$  C4F8을 갖는 CF4-C4F8 혼합물로부터 침착된 플라즈마 중합된 플루오로중합체 표면 개질 층 중 하나인, 측면 22의 유리 물품이 제공된다.
- [0204] 제24 측면에 따라, 표면 개질 층이 방향족 실란을 포함하는 경우, 표면 개질 층이 페닐트리에톡시실란; 디페닐디에톡시실란; 및 4-펜타플루오로페닐트리에톡시실란 중 하나인, 측면 22의 유리 물품이 제공된다.
- [0205] 제25 측면에 따라, 표면 개질 층이 방향족 실란을 포함하는 경우, 표면 개질 층이 클로로페닐 실릴 기 또는 플루오로페닐 실릴 기를 함유하는, 측면 22의 유리 물품이 제공된다.
- [0206] 제26 측면에 따라,
- [0207] 결합 표면을 갖는 캐리어를 수득하고,
- [0208] 캐리어가 결합 표면을 갖는 유리 시트와 결합된 경우, 시트 결합 표면 및 캐리어 결합 표면 사이에 공유 결합을

유발하는 표면 에너지의 성분이,

- [0210] 9.2℃/분의 속도로 실온에서 600℃까지 순환되고, 600℃의 온도에서 10 분간 유지되고, 이어서 1℃/분으로 300℃로 냉각되는 챔버에서, 결합된 시트 및 캐리어 물품을 가열함으로써 결합된 시트 및 캐리어 물품에 온도 순환을 적용하고, 이어서 물품을 상기 챔버로부터 제거하고 물품을 실온으로 냉각되도록 한 후에, 캐리어 및 시트가 하나는 보유하고 다른 하나는 중력의 힘을 받는 경우 서로로부터 분리되지 않고, 온도 순환 동안에 캐리어 결합 표면으로부터 가스 방출이 없고, 캐리어 및 시트 중 더 얇은 것이 둘 이상의 단편으로 파괴됨 없이 시트가 캐리어로부터 분리될 수 있게 하는 특징을 갖도록,
- [0211] 캐리어 결합 표면의 표면 에너지를 제어하는 것
- [0212] 을 포함하는, 유리 물품의 제조 방법이 제공된다.
- [0213] 제27 측면에 따라,
- [0214] 결합 표면을 갖는 캐리어를 수득하고,
- [0215] 시트 결합 표면을 갖는 시트를 수득하고,
- [0216] 시트 결합 표면을 캐리어 결합 표면 상에 배치함으로써 시트를 캐리어에 결합시키고,
- [0217] 시트 결합 표면 및 캐리어 결합 표면 사이에 공유 결합을 유발하는 표면 에너지의 성분이,
- [0218] 9.2℃/분의 속도로 실온에서 600℃까지 순환되고, 600℃의 온도에서 10 분간 유지되고, 이어서 1℃/분으로 300℃로 냉각되는 챔버에서, 결합된 시트 및 캐리어 물품을 가열함으로써 결합된 시트 및 캐리어 물품에 온도 순환을 적용하고, 이어서 물품을 상기 챔버로부터 제거하고 물품을 실온으로 냉각되도록 한 후에, 캐리어 및 시트가 하나는 보유하고 다른 하나는 중력의 힘을 받는 경우 서로로부터 분리되지 않고, 온도 순환 동안에 캐리어 결합 표면 및 시트 결합 표면 사이의 계면으로부터 가스 방출이 없고, 캐리어 및 시트 중 더 얇은 것이 둘 이상의 단편으로 파괴됨 없이 시트가 캐리어로부터 분리될 수 있게 하는 특징을 갖도록,
- [0219] 캐리어 결합 표면 및 시트 결합 표면의 표면 에너지를 제어하는 것
- [0220] 을 포함하는, 유리 물품의 제조 방법이 제공된다.
- [0221] 제28 측면에 따라, 가열이 질소 중에서 수행되는, 측면 26 또는 측면 27의 방법이 제공된다.
- [0222] 제29 측면에 따라, 시트를 캐리어에 결합시키는 표면 에너지가 물품이 진공 적합성 시험을 통과하게 하는 특징을 갖는 것인, 측면 26-28 중 어느 하나의 방법이 제공된다.
- [0223] 제30 측면에 따라, 진공 적합성 시험이 온도 시험 전에 수행되는, 측면 29의 방법이 제공된다.
- [0224] 제31 측면에 따라, 시트를 캐리어에 결합시키는 표면 에너지가 물품이 습식 가공 적합성 시험을 통과하게 하는 특징을 갖는 것인, 측면 26-30 중 어느 하나의 방법이 제공된다.
- [0225] 제32 측면에 따라, 시트 및 캐리어 사이의 결합이 물품이 캐리어로부터의 시트의 박리 없이 초음파 처리를 견뎌 내게 하는 특징을 갖고, 초음파 처리가 물품을  $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 의 온도를 갖는 유체의 제1 탱크에 넣고, 그것에  $\geq 100$  kHz의 초음파 에너지를 10 분간 실시하는 제1 단계를 포함하는, 측면 26-31 중 어느 하나의 방법이 제공된다.
- [0226] 제33 측면에 따라, 초음파 처리가 물품을  $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 의 온도를 갖는 유체의 제2 탱크에 넣고 그것에  $\geq 100$  kHz의 초음파 에너지를 10 분간 실시하는 제2 단계를 추가로 포함하는, 측면 32의 방법이 제공된다.
- [0227] 제34 측면에 따라, 초음파 처리가 물품을  $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 의 온도를 갖는 유체의 제3 탱크에 넣고 그것에  $\geq 70$  kHz의 초음파 에너지를 10 분간 실시하는 제3 단계를 추가로 포함하는, 측면 33의 방법이 제공된다.
- [0228] 제35 측면에 따라, 초음파 처리가 물품을  $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 의 온도를 갖는 유체의 제4 탱크에 넣고 그것에  $\geq 100$  kHz의 초음파 에너지를 10 분간 실시하는 제4 단계를 추가로 포함하는, 측면 34의 방법이 제공된다.
- [0229] 제36 측면에 따라, 캐리어가 유리를 포함하는, 측면 26-35 중 어느 하나의 방법이 제공된다.
- [0230] 제37 측면에 따라, 임의의 표면 개질 층이 없는 캐리어가  $\leq 2$  nm의 평균 표면 조도 Ra를 갖는, 측면 26-36 중 어느 하나의 방법이 제공된다.
- [0231] 제38 측면에 따라, 캐리어가 200 마이크로미터 내지 3 mm의 두께를 갖는, 측면 26-37 중 어느 하나의 방법이 제

공된다.

- [0232] 제39 측면에 따라, 시트가 유리를 포함하는, 측면 26-28 중 어느 하나의 방법이 제공된다.
- [0233] 제40 측면에 따라, 임의의 표면 개질 층이 없는 시트가  $\leq 2$  nm의 평균 표면 조도 Ra를 갖는, 측면 26-39 중 어느 하나의 방법이 제공된다.
- [0234] 제41 측면에 따라, 시트가  $\leq 300$  마이크로미터의 두께를 갖는, 측면 26-40 중 어느 하나의 방법이 제공된다.
- [0235] 제42 측면에 따라, 표면 개질 층이 0.1 내지 100 nm의 두께를 갖는, 측면 26-41 중 어느 하나의 방법이 제공된다.
- [0236] 제43 측면에 따라, 표면 개질 층이 0.1 내지 10 nm의 두께를 갖는, 측면 26-41 중 어느 하나의 방법이 제공된다.
- [0237] 제44 측면에 따라, 표면 개질 층이 0.1 내지 2 nm의 두께를 갖는, 측면 26-41 중 어느 하나의 방법이 제공된다.
- [0238] 제45 측면에 따라, 캐리어 및 시트 중 적어도 하나가 알칼리-비함유, 알루미늄-실리케이트 또는 보로-실리케이트 또는 알루미늄-보로-실리케이트를 포함하는 유리이고, 유리가 비소 및 안티모니를 각각  $\leq 0.05$  중량% 수준으로 갖는, 측면 26-44 중 어느 하나의 방법이 제공된다.
- [0239] 제46 측면에 따라, 각각의 캐리어 및 시트가 Gen 1 이상의 크기를 갖는, 측면 26-45 중 어느 하나의 방법이 제공된다.
- [0240] 제47 측면에 따라, 표면 개질 층이
  - [0241] a) 플라즈마 중합된 플루오로중합체; 및
  - [0242] b) 방향족 실란
 중 하나를 포함하는 것인,
- [0243] 측면 26-46 중 어느 하나의 방법이 제공된다.
- [0244] 제48 측면에 따라, 표면 개질 층이 플라즈마 중합된 플루오로중합체를 포함하는 경우, 표면 개질 층이 플라즈마 중합된 폴리테트라플루오로에틸렌; 및  $\leq 40\%$  C4F8을 갖는 CF4-C4F8 혼합물로부터 침착된 플라즈마 중합된 플루오로중합체 표면 개질 층 중 하나인, 측면 47의 방법이 제공된다.
- [0245] 제49 측면에 따라, 표면 개질 층이 방향족 실란을 포함하는 경우, 표면 개질 층이 페닐트리에톡시실란; 디페닐 디에톡시실란; 및 4-펜타플루오로페닐트리에톡시실란 중 하나인, 측면 47의 방법이 제공된다.
- [0246] 제50 측면에 따라, 표면 개질 층이 방향족 실란을 포함하는 경우, 표면 개질 층이 클로로페닐 실릴 기 또는 플루오로페닐 실릴 기를 함유하는, 측면 47의 방법이 제공된다.
- [0247] 제51 측면에 따라,
- [0248] 계면이 복수의 유리 시트에서 유리 시트 중 인접한 시트 사이에 한정되어, 계면 중 하나와 마주보는 주요 표면 중 적어도 하나에 표면 개질 층이 배치되도록, 각각의 유리 시트가 2개의 주요 표면을 갖는, 복수의 유리 시트를 스택화하고;
- [0249] 유리 시트의 스택을 각각의 유리 시트를 압축시키기에 충분한 시간-온도 순환에 노출시키는 것을 포함하는 유리 시트의 어닐링 방법으로서,
- [0250] 표면 개질 층이, 시간-온도 순환 내내, 계면 중 하나를 한정하는 스택에서 유리 시트 중 인접한 시트 사이의 결합을 제어하기에 충분하고, 결합이, 한 시트가 보유하고 다른 시트가 중력의 힘을 받는 경우 한 시트가 또 다른 시트로부터 분리되지 않게 하나, 유리 시트의 인접한 시트 중 하나가 둘 이상의 단편으로 파괴됨 없이 시트가 분리될 수 있고, 계면으로부터 가스 방출이 없게 하는 그러한 힘을 갖도록 제어되는,
- [0251] 유리 시트의 어닐링 방법이 제공된다.
- [0252] 제52 측면에 따라, 시간-온도 순환이  $\geq 400^{\circ}\text{C}$ 이나, 유리 시트의 스트레인점 미만인 온도를 포함하는, 측면 51의 방법이 제공된다.
- [0253] 제53 측면에 따라, 시간-온도 순환이  $\geq 600^{\circ}\text{C}$ 이나, 유리 시트의 스트레인점 미만인 온도를 포함하는, 측면 51

의 방법이 제공된다.

[0256] 제54 측면에 따라, 표면 개질 층이 HMDS, 플라즈마 중합된 플루오로중합체, 및 방향족 실란 중 하나인, 측면 51 내지 53 중 어느 하나의 방법이 제공된다.

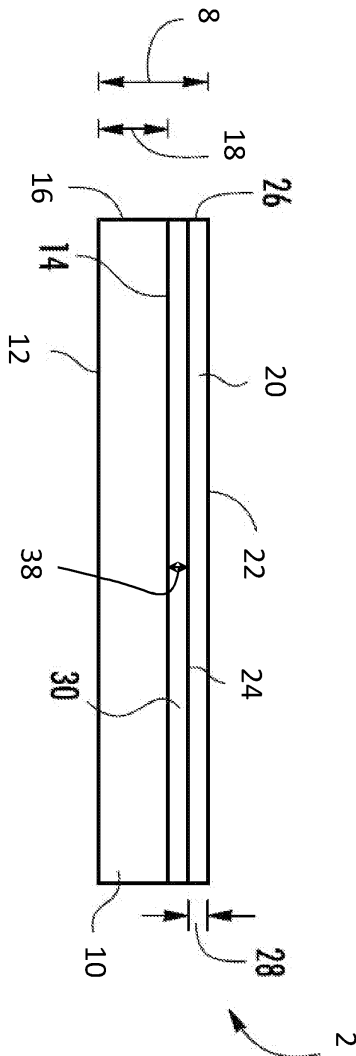
[0257] 제55 측면에 따라, 표면 개질 층이 플라즈마 중합된 플루오로중합체를 포함하는 경우, 표면 개질 층이 플라즈마 중합된 폴리테트라플루오로에틸렌; 및  $\leq 40\%$  C4F8을 갖는 CF4-C4F8 혼합물로부터 침착된 플라즈마 중합된 플루오로중합체 표면 개질 층 중 하나인, 측면 54의 방법이 제공된다.

[0258] 제56 측면에 따라, 표면 개질 층이 방향족 실란을 포함하는 경우, 표면 개질 층이 페닐트리에톡시실란; 디페닐 디에톡시실란; 및 4-펜타플루오로페닐트리에톡시실란 중 하나인, 측면 54의 방법이 제공된다.

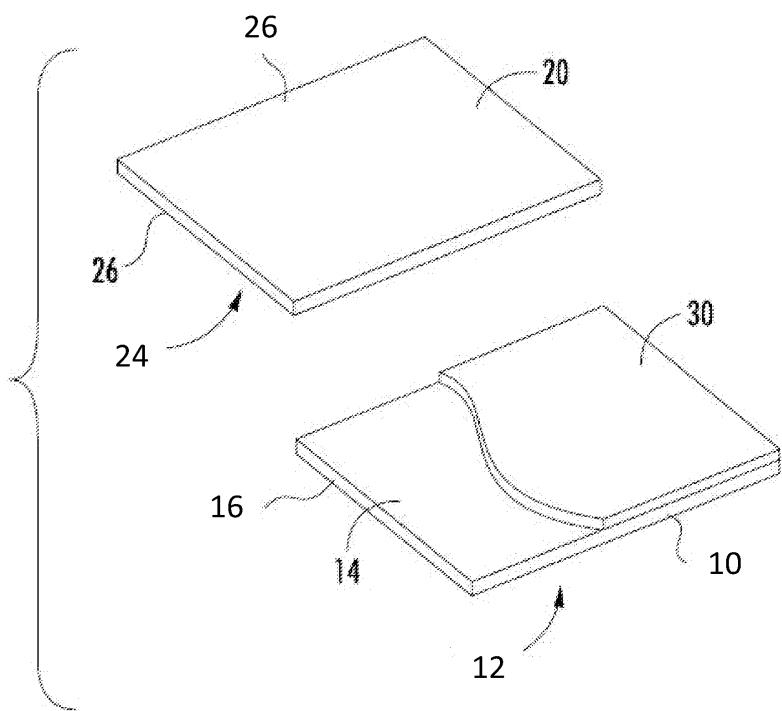
[0259] 제57 측면에 따라, 시간-온도 순환이 산소-비함유 환경에서 수행되는, 측면 54의 방법이 제공된다.

## 도면

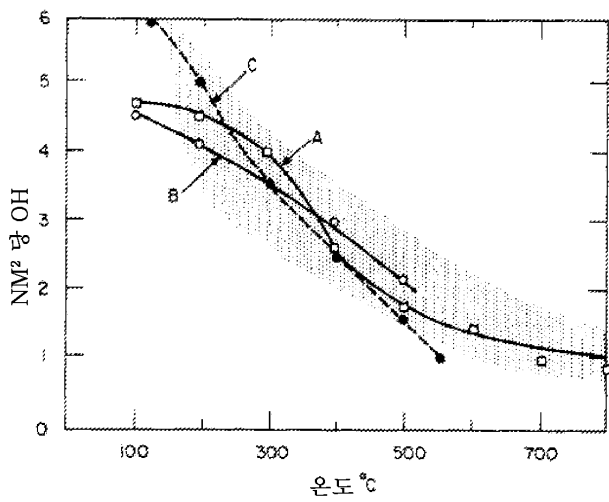
### 도면1



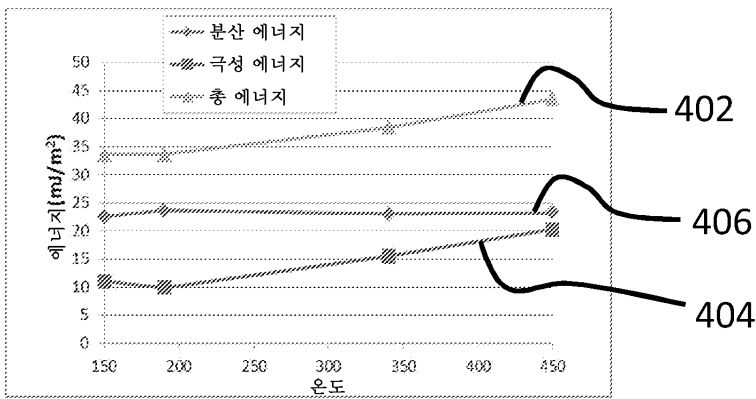
도면2



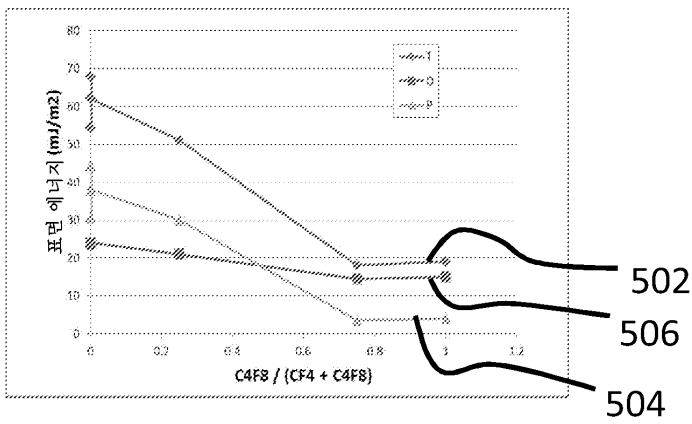
도면3



도면4

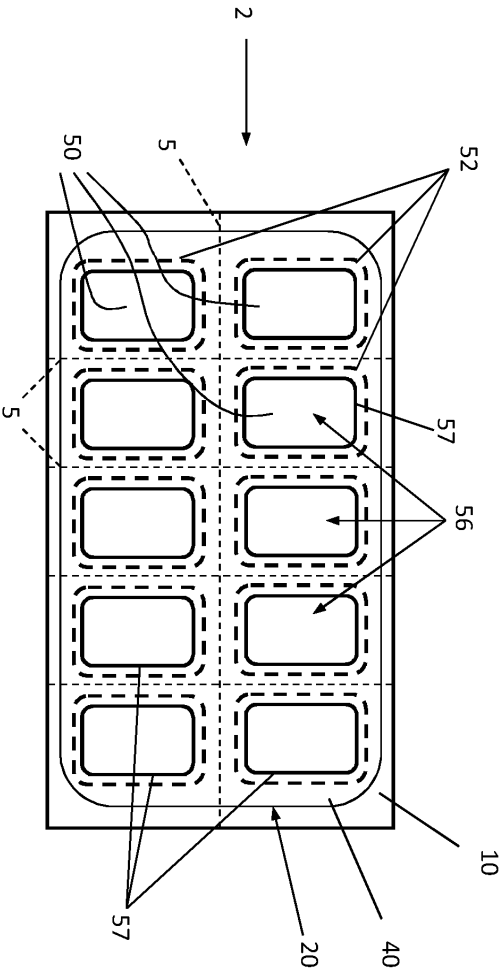


도면5

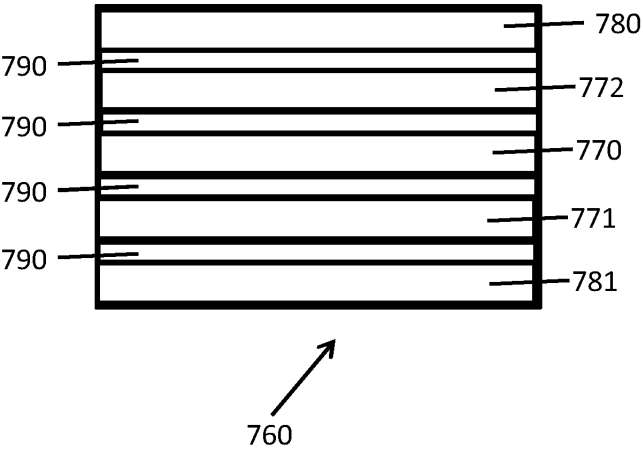




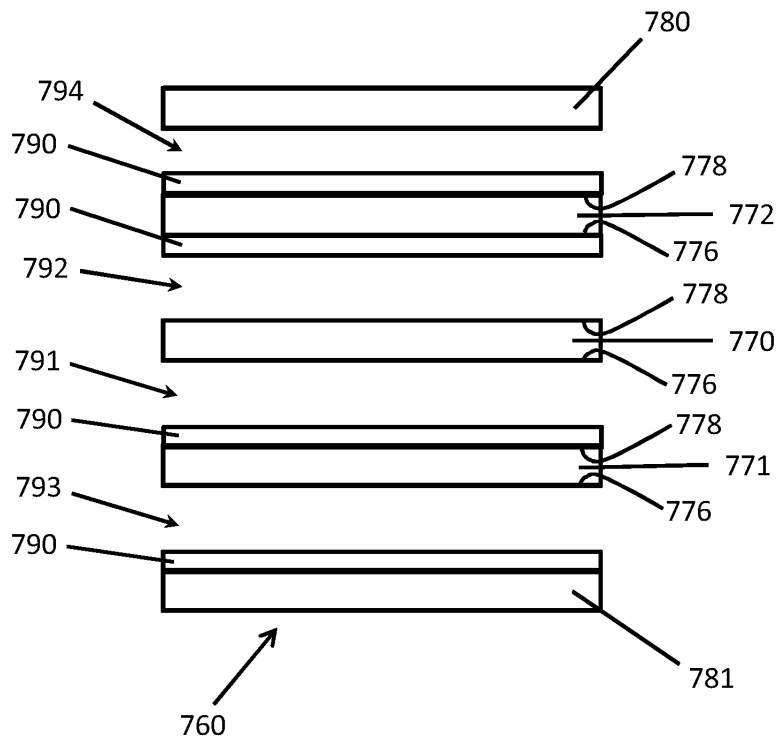
도면6



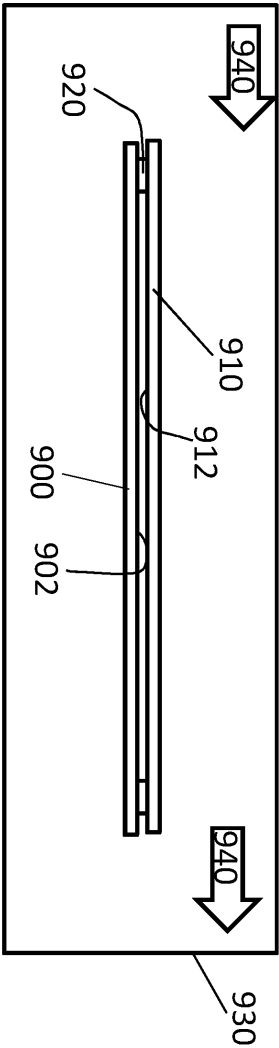
도면7



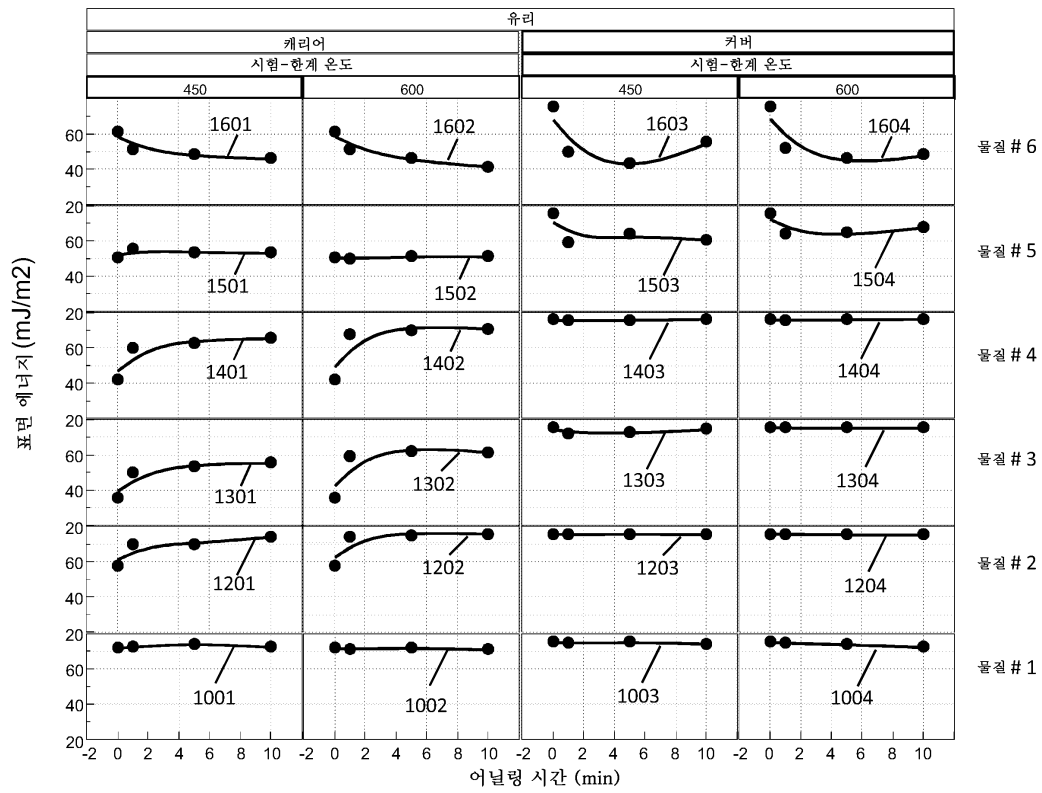
도면8



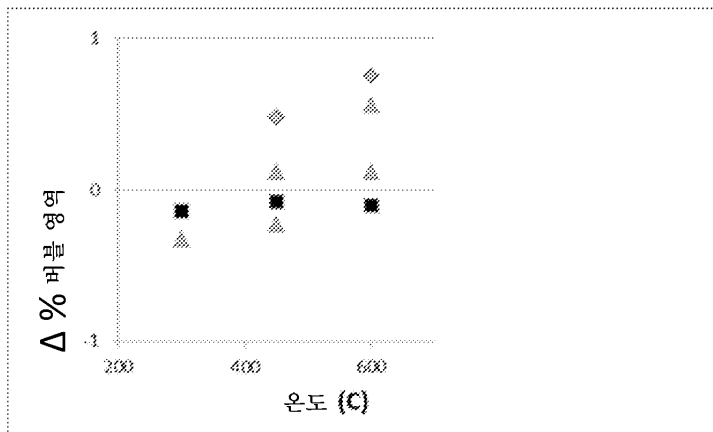
도면9



도면10



도면11



도면12

