



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월24일  
(11) 등록번호 10-1801425  
(24) 등록일자 2017년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C23C 14/08 (2006.01) C03C 3/247 (2006.01)  
C23C 14/58 (2006.01) H01L 51/52 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-7002468  
(22) 출원일자(국제) 2011년07월13일  
심사청구일자 2016년03월03일  
(85) 번역문제출일자 2013년01월29일  
(65) 공개번호 10-2013-0037220  
(43) 공개일자 2013년04월15일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/043772  
(87) 국제공개번호 WO 2012/018487  
국제공개일자 2012년02월09일  
(30) 우선권주장  
12/879,578 2010년09월10일 미국(US)  
61/368,011 2010년07월27일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020100050470 A\*  
KR1020040090452 A\*  
KR1020100014726 A  
KR1020080080019 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
코닝 인코포레이티드  
미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트  
플라자  
(72) 발명자  
안, 청 평  
미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 톨 미도우  
코트 18  
퀘사다, 마크, 에이  
미국, 뉴욕 14845, 호세헤드스, 암브로즈 드라이  
브 3  
(74) 대리인  
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 3 항

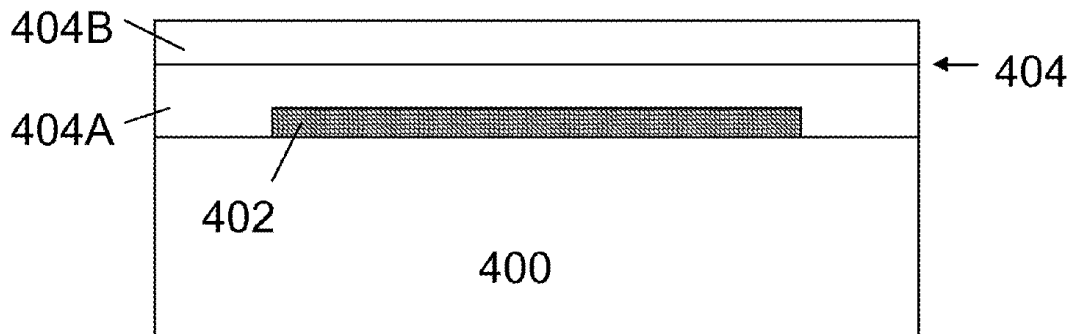
심사관 : 이창남

(54) 발명의 명칭 기계적으로 안정화된 자가 부동태화 기밀식 박막

(57) 요약

기밀식 박막은 제 1 무기성 층 및 제 1 무기성 층에 인접한 제 2 무기성 층을 포함하고, 제 2 무기성 층은 산소와 제 1 무기성 층의 반응 생성물로서 형성되고, 제 1 무기성 층의 물 부피보다 약 -1% 내지 15%가 큰 물 부피를 가진다. 제 2 무기성 층의 균형이 잡힌 두께는 제 1 무기성 층의 적어도 10%이지만, 제 1 무기성 층의 증착될 시의 두께 미만이다.

대표도



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

기관 상에 형성된 초기 두께를 갖고, 제 1 구리 산화물을 포함하는 제 1 무기성 층; 및  
제 1 무기성 층에 인접하고, 제 2 구리 산화물을 포함하는 제 2 무기성 층을 포함하며,  
제 1 무기성 층 및 제 2 무기성 층은 실질적으로 동등한 원소 성분(elemental constituents)을 포함하고,  
제 2 무기성 층의 물 부피는 제 1 무기성 층의 물 부피보다 -1% 내지 15%가 크며,  
제 2 무기성 층의 균형이 잡힌 두께(equilibrium thickness)는 제 1 무기성 층의 적어도 10%이지만, 제 1 무기성 층의 초기 두께 미만이며,  
상기 제 1 무기성 층을 구성하는 물질 및 제 2 무기성 층을 구성하는 물질을 조합하는데 있어서, 제 1 무기성 층을 구성하는 물질은 CuO이고 상기 제 2 무기성 층을 구성하는 물질은 파라멜러코나이트인 기밀식 박막.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,  
제 1 무기성 층은 무정형인 것을 특징으로 하는 기밀식 박막.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,  
제 2 무기성 층은 결정체인 것을 특징으로 하는 기밀식 박막.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

삭제

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

삭제

#### 청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

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

청구항 27

삭제

## 청구항 28

삭제

## 청구항 29

삭제

## 청구항 30

삭제

## 청구항 31

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 출원에 관한 상호 참조

[0002] 본 발명은 35 U.S.C. § 119 하에서 2010 년 7월 27일에 출원된 미국 가출원 특허 제61/368,011호를 기반으로 하고, 35 U.S.C. § 120 하에서 2010 년 9월 10일에 출원된 미국 출원 제12/879,578호를 기반으로 한 우선권 주장 출원이고, 이들의 내용은 참조로서 본원에 의존하고, 본원에서 병합된다.

[0003] 본 발명은 일반적으로, 기밀식 장벽 층(hermetic barrier layers)에 관한 것으로, 특히 기계적으로 안정화된 자가 부동태화 무기성 기밀식 박막(self-passivating, inorganic, mechanically stable hermetic thin films)에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0004] 최근 연구조사에서 나타난 바와 같이, 실온에서 또는 실온 근처에서 단일-층 박막 무기성 산화물들(single-layer thin film inorganic oxides)은 통상적으로, 기밀식 장벽 층들로서 이들의 성공적인 사용을 하지 못하게 하거나 또는 도전을 하게 하는 나노스케일 공극성(nanoscale porosity), 핀홀(pinholes) 또는 결함을 포함한다. 단일 층 막들에 관련된, 명백한 결함(apparent deficiencies)을 해결하기 위하여, 다수의 층 캡슐화 설계가 사용된다. 다수의 층들의 사용은 결함이 가능한 확산을 최소화시키거나 완화시킬 수 있고, 실질적으로 주변 수분 및 산소 침투를 억제시킬 수 있다. 다수의 층의 접근 방식은 일반적으로, 무기성 층 및 폴리머 층을 번갈아 포함하며, 무기성 층(inorganic layer)은 통상적으로, 보호되는 기판 또는 워크피스(workpiece)에 바로 인접하여 형성되고, 다수의 적층의 종결 또는 최상부 층으로서 형성된다. 다수의 층 접근 방식이 일반적으로 복잡하고 비용이 많이 들기 때문에, 경제적으로 박막 기밀식 층들 및 상기 층들을 형성하는 방법은 절실하게 필요하다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 박막 기밀식 층들 및 상기 층들을 형성하는 방법을 제공하는 것에 있다.

#### 과제의 해결 수단

[0006] 본 발명에 따라 형성된 기밀식 장벽 층들은 형성 중에 그리고/또는 형성 후에 기계적으로 안정화된 자가 부동태화 무기성 기밀식 박막을 형성하기 위해 내부로 확산되는 수분 또는 산소와 반응하는 단일 증착식 무기성 층을 포함한다. 수분 또는 산소와 제 1 무기성 층 간의 반응 생성물은 증착된 층 주위 계면(deposited layer-ambient interface)에서 제 2 무기성 층을 형성한다. 제 1 및 제 2 무기성 층들은 밑에 있는 기판 또는 워크피스를 격리 및 보호하기 위해 서로 협력한다.

[0007] 실시예들에서, 제 1 무기성 층은 적합한 타겟 물질로부터 실온에 의해 스퍼터링된 워크피스의 표면 상에서 형성될 수 있다. 증착될 시에, 제 1 무기성 층은 실질적으로 무정형일 수 있다. 워크피스는 유기 발광 다이오드 등의 예를 들면, 유기성 전자 장치일 수 있다. 수분 또는 산소와 제 1 무기성 층의 반응은 충분히 압축되고,

층이 버클링되거나(buckling), 갈라지거나 쪼개짐 없이 자가 밀봉 구조(self-sealing structure)가 실질적으로 기계적으로 완전성을 가지도록 형성되는 것에 협력한다.

[0008] 일 실시예에 따라서, 기밀식 박막은 기판 상에 형성된 제 1 무기성 층, 및 제 1 무기성 층에 인접한 제 2 무기성 층을 포함한다. 제 1 무기성 층 및 제 2 무기성 층은 실질적으로 동등한 원소 성분을 포함하는 반면, 제 2 무기성 층의 몰 부피(molar volume)는 제 1 무기성 층의 몰 부피보다 약 -1% 내지 15%가 크다. 제 1 무기성 층의 산화를 통하여 형성된 제 2 무기성 층의 균형이 잡힌 두께는 제 1 무기성 층의 적어도 10%이지만, 제 1 무기성 층의 초기 두께 미만이다. 실시예들에 따른 제 2 무기성 층은 결정체의 미세구조(microstructure)를 가진다.

[0009] 추가적인 특징 및 이점은 다음의 상세한 설명에서 기술될 것이고, 다음의 상세한 설명, 청구항 및 첨부된 도면을 포함한 본원에 개시된 바와 같이, 이와 같은 설명은 기술 분야의 통상의 기술자에게 있어 부분적으로 손쉽게 명확해질 수 있거나, 기술 분야의 통상의 기술자라면 실시예를 시행함으로써 인식될 것이다.

[0010] 이해하여야 하는 바와 같이, 상술된 일반적인 설명 및 다음의 상세한 설명 모두는 단지 예시일 뿐이며, 청구항의 특징 및 특징을 이해시키려는 개요 또는 구성을 제공하려는 의도를 갖는다. 첨부된 도면은 추가적인 이해를 제공하기 위해 포함되고, 이러한 명세서의 일부에 병합되고 그 일부를 구성하기도 한다. 도면은 본 발명의 다양한 실시예를 나타내고, 상세한 설명과 함께 다양한 실시예의 원리 및 동작을 설명하는 기능을 한다.

### 도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 기계적으로 안정화된 자가 부동태화 무기성 기밀식 박막들을 형성하는 단일 챔버 스퍼터 툴(single chamber sputter tool)의 개략도;

도 2는 기밀성의 가속화 평가법을 위한 칼슘-패치 테스트 샘플(calcium-patch test sample)의 도면;

도 3은 가속화 테스트에 따른 비-기밀식 밀봉(좌측) 칼슘 패치 및 기밀식 밀봉(우측) 칼슘 패치의 테스트 결과물;

도 4는 기밀식 막-형성 물질(상부 시리즈) 및 비-기밀식 막 형성 물질(하부 시리즈)에 대한 조각(glancing angle)(A, C) 및 박막(B, D) x-레이 회절(XRD) 스펙트럼을 도시한 도면;

도 5는 가속화 테스트에 따른 기밀식(상부) 및 비-기밀식(하부) 막의 일련의 조각 XRD 스펙트럼을 도시한 도면; 및

도 6A-6I는 가속화 테스트에 따른 기밀식 박막의 일련의 조각 XRD 스펙트럼을 도시한 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 기계적으로 안정화된 자가 부동태화 무기성 기밀식 박막을 형성하는 방법은 기판 상에 제 1 무기성 층을 형성하는 단계, 및 제 1 무기성 층과 인접한 제 2 무기성 층을 형성하기 위해, 산소에 제 1 무기성 층의 자유 표면을 노출시키는 단계를 포함하고 제 2 무기성 층의 몰 부피는 제 1 무기성 층의 몰 부피보다 약 -1% 내지 15% 크고, 제 2 무기성 층의 균형이 잡힌 두께는 제 1 무기성 층의 적어도 10%이지만, 제 1 무기성 층의 초기 두께 미만이다. 제 1 무기성 층은 무정형일 수 있는 반면, 제 2 무기성 층은 적어도 부분적으로 결정체일 수 있다.

[0013] 일 실시예들에서, 몰 부피 변화(예를 들면, 증가)는 자가 밀봉 현상에 기여하는 층 내에서 압축력으로 나타난다. 층들(제 1 무기성 층들)이 증착될 시에 제 2 무기성 층이 산소와 제 1 무기성 층의 자연 반응 생성물로 형성되기 때문에 성공적인 형태를 한 기밀식 막은 해당 제 2 무기성 층들보다 열역학적으로 덜 안정적이다. 열역학적인 안정성은 각각의 기브스 자유 에너지의 형성에 반영된다.

[0014] 기계적으로 안정화된 자가 부동태화 무기성 기밀식 박막들은, 워크피스 또는 테스트 피스(test piece) 상에 개시 물질(starting material)에 적합한 물리 증착법(physical vapor deposition)(예를 들면, 스퍼터 증착 또는 레이저 절삭(laser ablation)) 또는 열 기화(thermal evaporation)에 의해 형성될 수 있다. 상기와 같은 박막을 형성하는 단일-챔버 스퍼터 증착 장치(100)는 도 1에 개략적으로 도시된다.

[0015] 장치(100)는, 하나 이상의 기관들(112)이 장착될 수 있는 기관 스테이지(110), 및 기관들 상에 서로 다른 층들의 증착이 패턴화된 섀도우 마스크들(shadow masks)(122)을 장착하기 위해 사용될 수 있는 마스크 스테이지(mask stage)(120)를 갖는 진공 챔버(105)를 포함한다. 챔버(105)에는 내부 압력을 제어하는 진공 포트(140)가 설치되고, 이뿐 아니라, 수분 냉각 포트(150) 및 기체 흡입구 포트(160)가 설치된다. 진공 챔버는 크라이오 펌

평될 수 있으며(cryo-pumped)(CTI-8200/Helix; MA, USA), 그리고 기화 공정( $\sim 10^{-6}$  Torr) 및 RF 스퍼터 증착 공정( $\sim 10^{-3}$  Torr) 둘 다에 적합한 압력으로 작동될 수 있다.

- [0016] 도 1에 도시된 바와 같이, 기관(112) 상에서 물질을 기화시키기 위해 선택적으로 대응하는 섀도우 마스크(122)를 각각 가진 다수의 기화 고정체들(evaporation fixtures)(180)이 각각의 전원 공급부(190)에 연결되며 전도성 리드부들(conductive leads)(182)을 통하여 연결된다. 기화되는 개시 물질(200)은 각 고정체(180)에 위치될 수 있다. 두께 모니터들(thickness monitors)(186)은 제어기(193) 및 제어 스테이션(control station)(195)을 포함한 피드백 제어 루프(feedback control loop)에 통합될 수 있어서, 증착된 물질의 양의 제어에 영향을 미친다.
- [0017] 일 예의 시스템에서, 각각의 기화 고정체들(180)은 약 80-180 와트의 동작 전력으로 DC 전류를 제공하기 위해 납 구리들(182)의 쌍이 구비된다. 효과적인 고정체 저항은 일반적으로 정확한 전류 및 전력량을 판별할 수 있는 상기 저항의 기하학적인 기능일 수 있다.
- [0018] 스퍼터 타겟(310)을 갖는 RF 스퍼터 건(sputter gun)(300)은 기관 상의 무기성 산화물의 층을 형성하기 위해 구비될 수 있다. RF 스퍼터 건(300)은 RF 전원 공급부(390) 및 피드백 제어기(393)를 통하여 제어 스테이션(395)에 연결된다. 기계적으로 안정화된 스퍼터링 무기성 기밀식 박막들에 있어서, 수분 냉각 원통형 RF 스퍼터링 건(Onyx-3™, Angstrom Sciences, Pa)은 챔버(105) 내에 위치될 수 있다. 적합한 RF 증착 조건은, 약  $\sim 5$  Å/초의 통상적인 증착률(Advanced Energy, Co, USA)에 해당하는 50-150 W 순방향 전력( $< 1$  W 반사 전력(reflected power))을 포함한다. 일 실시예들에서, 제 1 무기성 층의 초기 두께(즉, 증착할 시의 두께(as-deposited thickness))는 50 미크론(예를 들면, 약 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15 또는 10 미크론) 미만이다. 제 2 무기성 층의 형성은, 제 1 무기성 층이 주변 공기, 중탕기(water bath) 또는 스팀의 형태를 할 수 있는 산소에 노출될 시에, 발생될 수 있다.
- [0019] 기밀식 장벽 층들의 기밀성을 평가하기 위해, 칼슘 패치 테스트 샘플은 단일-챔버 스퍼터 증착 장치(100)를 사용하여 준비된다. 제 1 단계에서, 칼슘 샷(calcium shot)(Stock #10127; Alfa Aesar)은 2.5 인치 평방 유리 기관 상에 5x5 어레이에 분포된 25 개의 칼슘 닷(calcium dots)(0.25 인치의 직경, 100 nm 두께)을 형성하기 위해, 섀도우 마스크(122)를 통하여 기화된다. 칼슘 기화에 있어서, 챔버 압력은 약  $10^{-6}$  Torr로 감소된다. 초기 전-침수(pre-soak) 단계 동안, 기화 고정체들(180)에 대한 전력은 10 분 정도 동안 약 20 W로 제어되고, 그 후에, 전력이 각 기관 상에 약 100 nm 두께 칼슘 패턴을 증착시키기 위해 80-125 W로 증가되는 증착 단계로 이어진다.
- [0020] 칼슘 기화에 이어, 패터화된 칼슘 패치는 다양한 실시예에 따라서 비교용 무기성 산화물 물질, 이뿐 아니라 기밀식 무기성 산화물 물질을 사용하여 캡슐화된다. 무기성 산화물 물질은 가압된 파우더 스퍼터 타겟의 실온 RF 스퍼터링을 사용하여 증착된다. 가압된 파우더 타겟은 수동식 가열 벤즈-업 유압 압축기(manual heated bench-top hydraulic press)(Carver Press, Model 4386, Wabash, IN, USA)를 사용하여 별도로 준비된다. 가압은 통상적으로 2 시간 동안 200 °C로 20,000 psi에서 동작된다.
- [0021] RF 전원 공급부(390) 및 피드백 제어기(393)(Advanced Energy, Co, USA)는 약 2 마이크로미터의 두께를 가진 칼슘 상에 우선 무기성 산화물 층을 형성하기 위해 사용된다. 후-증착 열 처리(post-deposition heat treatment)는 사용되지 않는다. RF 스퍼터링 동안 챔버 압력은 약 1 milliTorr이다. 제 1 무기성 층 상의 제 2 무기성 층은 테스트 전에 대기압 및 실온에서 테스트 샘플의 주변 노출에 의해 형성되기 시작된다.
- [0022] 도 2는 유리 기관(400), 패터화된 칼슘 패치( $\sim 100$  nm)(402), 및 무기성 산화물 막( $\sim 2$  μm)(404)을 포함한 테스트 샘플의 단면도이다. 주변 노출에 따라서, 무기성 산화막(404)은 제 1 무기성 층(404A) 및 제 2 무기성 층(404B)을 포함한다. 무기성 산화막의 기밀성을 평가하기 위해서, 칼슘 패치 테스트 샘플들은 오븐에 위치하고, 고정된 온도 및 습도, 통상적으로 85°C 및 85% 상대 습도("85/85 테스트")에서 가속화된 환경 노화 처리(accelerated environmental aging)를 받는다.
- [0023] 기밀식 테스트는 선택적으로, 진공 증착된 칼슘 층들의 외형을 모니터링한다. 증착할 시의 각 칼슘 패치는 높은 반사의 금속 외형물을 가진다. 수분 및/또는 산소에 노출될 시에, 칼슘은 반응하고, 반응 생성물은 불투명하고, 백색이며, 얇게 벗겨진다. 1000 시간 동안 85/85 오븐에서 칼슘 패치의 생존력은 주변 동작의 캡슐화된 막에서 5-10 년 동안 생존하는 것과 같다. 테스트의 검출 제한은 60 °C에서 약 일당  $10^{-7}$  g/m<sup>2</sup> 이고, 90 % 상대 습도이다.

- [0024] 도 3은 85/85 가속화된 노화 테스트에 노출된 후에 비-기밀식 밀봉 및 기밀식 밀봉 칼슘 패치의 통상적인 작용을 보여준다. 도 3에서, 좌측 컬럼은 패치들 상에 바로 형성된  $\text{Cu}_2\text{O}$  막에 대한 비-기밀식 캡슐화 작용을 도시한다. 모든  $\text{Cu}_2\text{O}$ 로 코팅된 샘플은 가속화된 테스트에서 실패하였고, 이때 칼슘 닷 패치의 큰 박리(catastrophic delamination)는  $\text{Cu}_2\text{O}$  층을 통하여 수분이 들어왔다는 것을 보여준다. 우측 컬럼은  $\text{CuO}$ 로 증착된 기밀식 층을 포함한 샘플의 50% 정도의 양성 테스트 결과물들(positive test results)을 보여준다. 샘플의 우측 컬럼에서, 34 개의 손상되지 않은 칼슘 닷들(75 개의 테스트 샘플 중)의 금속 최종물이 분명하게 나타난다.
- [0025] 조각 x-레이 회절(GIXRD) 및 조각의 전력 x-레이 회절 둘 다는 비-기밀식으로 배치된 층 및 기밀식으로 배치 층 둘 다에 대해 각각 근처 표면 및 전체 산화물 층을 평가하기 위해 사용된다. 도 4는, 기밀식으로  $\text{CuO}$ 로 증착된 층들(플롯들(A 및 B)) 및 비-기밀식으로  $\text{Cu}_2\text{O}$ 로 증착된 층들(플롯들(C 및 D)) 둘 다에 대해 GIXRD 데이터(플롯들(A 및 C)) 및 종래의 파우더 반사물(플롯들(B 및 D))을 나타낸다. 통상적으로, 도 4a 및 4c의 GIXRD 스캔을 발생시키기 위해 사용된 1 도의 조각은 약 50-300 나노미터의 근처 표면 깊이를 조사한다(probe).
- [0026] 도 4를 여진하게 참조하면, 기밀식으로  $\text{CuO}$ 로 증착된 막(플롯(A))은 상 파라멜러코나이트(phase paramelaconite)( $\text{Cu}_4\text{O}_3$ )에 대한 근처 표면 반사 지수를 나타내지만, 증착된 막 내부(플롯(B))는 중요한 무정형의 구리 산화물 함량(amorphous copper oxide content)과 일치하는 반사도를 나타낸다. 파라멜러코나이트 층은, 칼슘 패치 상에 바로 형성된 제 1 무기성 층( $\text{CuO}$ )의 산화물을 통하여 형성된 제 2 무기성 층에 해당한다. 이와 달리, 비-기밀식으로  $\text{Cu}_2\text{O}$ 로 증착된 층은  $\text{Cu}_2\text{O}$ 와 일치하는 양쪽 스캔에서 x-레이 반사를 포함한다.
- [0027] XRD 결과물이 나타내는 바와 같이, 기밀식 막은 단지 근처 표면 영역에서 수분이 있는 스퍼터링된(증착될 시의) 물질의 중요하고 협동적인 반응을 포함하는 반면, 비-기밀식 막은 기밀성의 효과가 나타나지 못하도록 하는 상기 비-기밀식 막의 전체적으로 유연하고(yielding) 중요한 확산 채널에서 수분과 반응한다. 구리 산화물계에 있어서, 기밀식 막 데이터( $\text{CuO}$ 로 증착됨)가 나타난 바와 같이, 파라멜러코나이트 미세 결정 층(crystallite layer)은 반응되지 않은 스퍼터링  $\text{CuO}$ 의 무정형 베이스(amorphous base) 상부를 형성하고, 이로써, 기계적으로 안정화된 기밀식 합성 층을 형성한다.
- [0028] 본 발명의 실시예들에서, 기밀식 박막은 워크피스 상에 제 1 무기성 층을 우선 증착시킴으로써 형성된다. 제 1 무기성 층은 제 2 무기성 층을 형성하기 위해 제 1 무기성 층의 근처 표면 영역을 산화시키기 위해 수분 및/또는 산소에 노출된다. 이로써, 최종적인 기밀식 박막은 증착할 시의 제 1 무기성 층 및 제 2 무기성 층의 합성물이며, 이때 상기 제 2 무기성 층은 수분 및/또는 산소와 제 1 층의 반응 생성물로서 제 1 무기성 층과 인접하여 형성된다.
- [0029] 여러 개의 이원 산화물 계(binary oxide systems)의 조사에서 다른 물질이 자가 부동태화 기밀식 박막들을 형성할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 주석 산화물 계에서, 예를 들면, 증착될 시의 무정형  $\text{SnO}$ 는 결정체의  $\text{SnO}_2$ 를 형성하기 위해 수분/산소와 반응하고, 최종 합성물 층은 양호한 기밀성을 나타낸다. 그러나,  $\text{SnO}_2$ 가 제 1 무기성 층으로 증착될 시에, 최종 막은 기밀성을 가지지 못한다.
- [0030] 도 5를 참조하여 보면, 85/85 노출 후에  $\text{SnO}$ (상부) 및  $\text{SnO}_2$ 로 증착된 막들(하부)에 대한 GIXRD 스펙트럼이 도시되고, 기밀식 막(상부)은 증착된 무정형의  $\text{SnO}$  층 상에 형성된 결정체의  $\text{SnO}_2$ (부동태화) 층을 나타내는 반면, 비-기밀식 막은 순수 결정체의 형태학을 나타낸다.
- [0031] 추가적인 실시예에 따라서, 기밀식 박막 물질(들) 및 기밀식 박막을 통합시키기 위한 공정 조건의 선택은 워크피스가 기밀식 박막의 형태에 의해 악영향을 받지 않도록 하는데 있어 충분히 유연할 수 있다. 예시의 기밀식 박막 물질은 구리 산화물, 주석 산화물, 실리콘 산화물, 주석 인산염(tin phosphate), 주석 불화인산염(tin fluorophosphate), 칼코게나이드 유리(chalcogenide glass), 텔루라이드 유리(tellurite glass), 보레이트 유리(borate glass), 이뿐 아니라 이들의 조합물을 포함할 수 있다. 선택적으로, 기밀식 박막은 텅스텐 및 니오븀을 포함하지만 이에 제한되지 않은 하나 이상의 도펀트를 포함할 수 있다.
- [0032] 제 1 무기물을 형성하기에 적합한, 도핑된 주석 불화인산염 개시 물질의 성분은 35 내지 50 몰 퍼센트  $\text{SnO}$ , 30 내지 40 몰 퍼센트  $\text{SnF}_2$ , 15 내지 25 몰 퍼센트  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 및 1.5 내지 3 몰 퍼센트의 도펀트 산화물, 예를 들면  $\text{WO}_3$  및/또는  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 을 포함한다.



- [0033] 실시예들에서, 박막은 상술된 물질 또는 이러한 물질을 위한 전구체 중 하나 이상을 실은 스퍼터링함으로써, 얻을 수 있지만, 다른 박막 증착 기술도 사용될 수 있다. 다양한 워크피스 구성(workpiece architectures)을 수용하기 위해서, 증착 마스크들은 적합하게 패턴화된 기밀식 박막을 만들기 위해 사용될 수 있다. 대안적으로, 증래의 리소그래피 및 에칭 기술은 균일한 층으로부터 패턴화된 기밀식 박막을 형성하기 위해 사용될 수 있다.
- [0034] 적합한 기밀식 박막 물질의 추가적인 양태는 공통으로 속한 미국 출원 제61/130,506호 및 미국 특허 출원 공보 제2007/0252526호 및 제2007/0040501호에 기술되고, 이러한 출원물의 전반적인 내용은 참조로서 본원에 병합된다.
- [0035] 도 6A-6H는 일련의 GIXRD 플롯을 도시하고, 도 6I는 가속화된 테스트에 이어지는 CuO로 증착된 기밀식 박막을 위한 브래그 XRD 스펙트럼(Bragg XRD spectrum)을 도시한다. 전체 막의 부피로부터의 브래그 회절은 막의 표면에서/막의 표면 근처에 존재하는 파라멜러코나이트 상(phase)이 있는 무정형 특성을 가진다. CuO 밀도의 6.31 g/cm<sup>3</sup>, 44.65 cm<sup>2</sup>/g의 질량 감쇠 계수(mass attenuation coefficient), 및 281.761 cm<sup>-1</sup>의 감쇠 계수를 사용하여, 파라멜러코나이트 깊이는 도 6의 GIXRD 플롯들로부터 추정된다. 도 6A-6H에서, 1°, 1.5°, 2°, 2.5°, 3.0°, 3.5°, 4°, 및 4.5°의 각각의 입사 각에서 얻어진, 연속적으로 비스듬하게 입사하는 x-레이 회절 스펙트럼은 산화된 표면(파라멜러코나이트)이 1092 시간 동안 85°C 및 85% 상대 습도에 노출된 후에, 스퍼터링된 CuO의 본래 2 마이크론의 31% (619 nm) 내지 46% (929 nm)를 포함한다는 것을 도시한다. 각각의 GIXRD 각도에 대한 계산된 표면 깊이(조사된 깊이(probed depth))를 요약하면 표 1과 같다.
- [0036] 실시예에서, 제 2 무기성 층의 균형이 잡힌 상태의 두께는 제 1 무기성 층의 초기 두께의 적어도 10%(예를 들면, 적어도 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65 또는 75%)이다.

**표 1. 파라멜러코나이트 깊이 프로파일**

도면	GIXRD 각도 (도)	조사된 깊이 (nm)
6A	1	300
6B	1.5	465
6C	2	619
6D	2.5	774
6E	3	929
6F	3.5	1083
6G	4	1238
6H	4.5	1392
6I	n/a	2000

- [0037]
- [0038] 표 2는 표면 수화 생성물(surface hydration products)의 막 응력에 기여하는 주요 금속 이온(central metal ion)에 관한 부피의 영향을 강조한다. 발견된 바와 같이, 물 부피 변화의 증가가 약 15% 미만에 해당하는 좁은 폭은 기밀성이 있도록 효과적인 압축력에 기여한다. 실시예에서, 제 2 무기성 층의 물 부피는 제 1 무기성 층의 물 부피보다 큰 약 -1% 내지 15%(즉, -1, 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 또는 15%)이다. 최종 자가 밀봉 작용(즉, 기밀성)은 부피 팽창에 관련되어 나타난다.



표 2. 다양한 물질에 대해 계산된 몰 부피 변화

스퍼터 타겟 물질/제 1 무기성 층	제 2 무기성 층	$\Delta$ 몰 부피 [%]	기밀층인가?
SnO	SnO <sub>2</sub>	5.34	예
FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>†</sup>	27.01	아니오
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (세나모니타이트(senarmonitite))	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>†</sup>	63.10	아니오
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (발렌티나이트(valentinite))	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>†</sup>	67.05	아니오
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (발렌티나이트)	Sb+3Sb+5O <sub>4</sub> (세르반타이트(cervantite))	-9.61	아니오
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (발렌티나이트)	Sb <sub>3</sub> O <sub>6</sub> (OH) (스티비코나이트(stibiconite)) <sup>†</sup>	-14.80	아니오
TiO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> <sup>†</sup>	17.76	아니오
SiO	SiO <sub>2</sub> (β-석영) <sup>†</sup>	12.21	예
SiO	SiO <sub>2</sub> (유리체(vitreous)) <sup>†</sup>	35.30	아니오
Cu <sub>2</sub> O	Cu <sup>+</sup> <sub>2</sub> Cu <sup>2+</sup> <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (파라멜러코나이트) <sup>†</sup>	12.30	아니오
CuO	Cu <sup>+</sup> <sub>2</sub> Cu <sup>2+</sup> <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (파라멜러코나이트)	0.97	예

<sup>†</sup> 추정

[0039]

[0040]

표 3에서 나타난 바와 같이, 주어진 원소 쌍에 대해 기브스 자유 에너지(Gibbs free energy)를 갖는 형상이 반영될 시에, 기밀식-막-형성 무기성 산화물은 항상 적어도 열역학적으로 안정화된 산화물이다. 이렇게 제안된 바와 같이, 증착될 시의 무기성 산화물 막들은 준안정한 상태를 가지고, 이로써, 가수 분해 및/또는 산화를 향하여 반응한다.

표 3. 다양한 산화물의 기브스 형성 자유에너지 ( $\Delta G^\circ_{\text{형성}}$ )

타겟 물질	$\Delta G^\circ_{\text{형성}}$ [kJ/mol]	기밀식 층
SnO	-251.9	예
Sn <sub>2</sub> O	-515.8	아니오
SiO	-405.5	예
SiO <sub>2</sub>	-850.9	아니오
CuO	-129.7	예
Cu <sub>2</sub> O	-146.0	아니오

[0041]

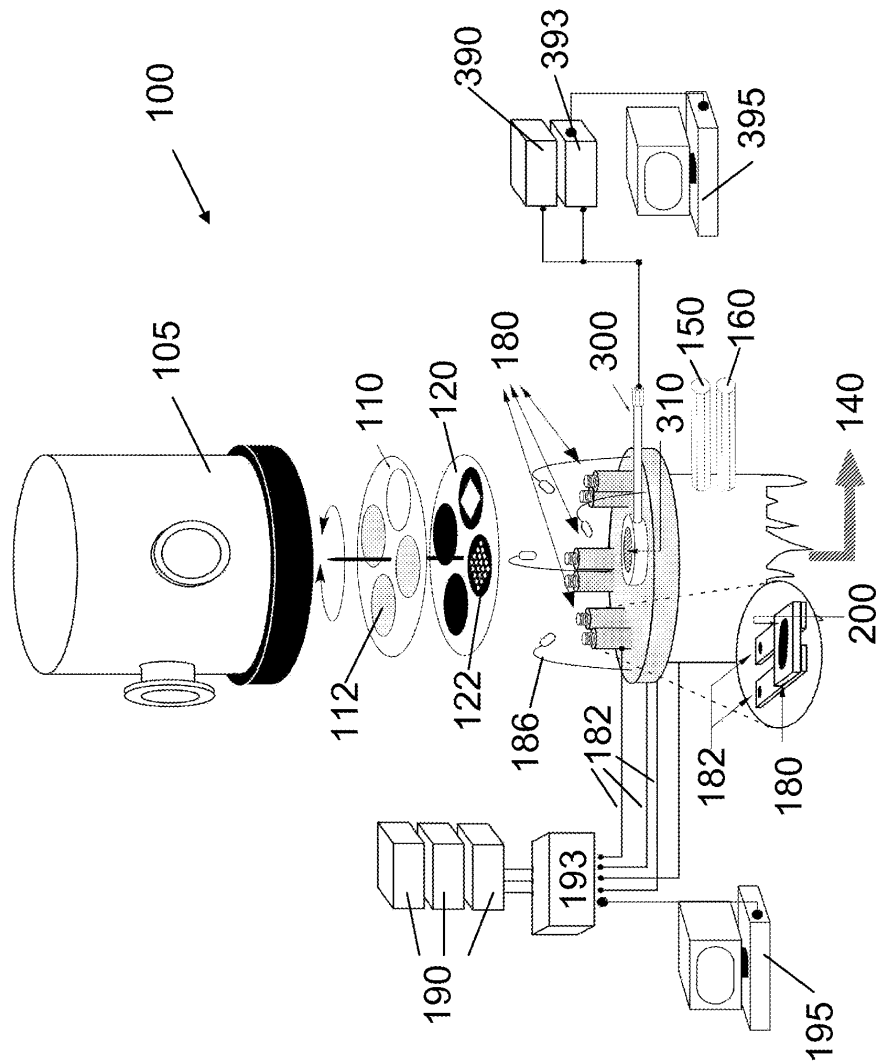
[0042]

기밀식 층은, 실용 목적을 위해 실질적으로 기밀성을 가지고 실질적으로 수분에 대해 불침투성을 가진 것으로 간주된 층이다. 예를 들면, 기밀식 박막은 약  $10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>/day 미만(예를 들면, 약  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>/day 미만)의 산소의 증산 작용(확산)을 제한시키고, 약  $10^{-2}$  g/m<sup>2</sup>/day 까지(예를 들면, 약  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  또는  $10^{-6}$  g/m<sup>2</sup>/day 미만) 수분의 증산 작용(확산)을 제한시키기 위해 구성될 수 있다. 실시예들에서, 기밀식 박막은 실질적으로 공기 및 수분이 아래에 있는 워크피스에 접촉하지 못하도록 한다.

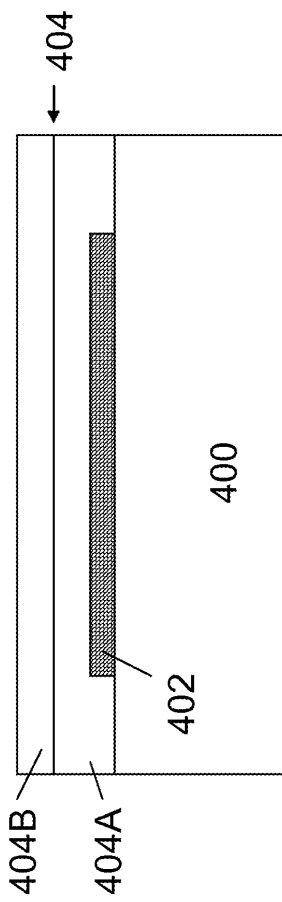
- [0043] 본원에서 사용되는 바와 같이, 단수 형태 "a", "an" 및 "the"는 정확상 명확하게 별다른 말이 없는 한 복수의 의미를 포함한다. 이로써, 예를 들면 참고로 "층"은 정확상 명확하게 별다른 말이 없는 한 2 개 이상의 "층"들을 가진 예시를 포함한다.
- [0044] 범위는 하나의 특정 값 "약"으로부터 그리고/또는 또 다른 특정 값 "약"까지로 본원에서 표현될 수 있다. 상기와 같은 범위가 표현될 시에, 예시는 하나의 특정 값으로부터 그리고/또는 다른 특정 값까지를 포함한다. 이와 유사하게, 선행사 "약"의 사용에 의하여 값이 대략으로 표현될 시에, 이해할 수 있는 바와 같이, 특정 값은 또 다른 양태를 형성한다. 추가로 이해할 수 있는 바와 같이, 각 범위의 끝 값(endpoints)은 다른 끝 값과 관련하여, 그리고 다른 끝 값과 무관하게 중요하다.
- [0045] 명확하게 별다른 언급이 없는 한, 본원에서 설명한 방법의 단계는 특정 순서로 실행될 필요가 없다. 이에 따라서, 방법 청구항은 그 단계 다음에 오는 순서를 실제로 인용할 필요가 없거나, 단계가 특정 순서에 제한되는 청구항 또는 설명에서 특별하게 언급되지 않으며, 특히 순서가 암시되는 것도 의도하지 않는다.
- [0046] 특히, 또한 본원의 설명은 특정 방식으로 "구성되는(configured)" 또는 "적응되는(adapted to)" 기능인 본 발명의 구성 요소를 의미한다. 이에 대해, 상기와 같은 구성 요소는 특정 방식으로 특정 속성 또는 기능을 구현하는데 "구성되고" 또는 "적응되고", 상기와 같은 언급된 설명은 의도된 사용 설명과 대응되는 것으로, 구조적인 설명이다. 특히, 구성 요소가 "구성되고" 또는 "적응되는" 방식에 대한 본원의 참조물은 구성 요소의 물리적인 조건을 나타내고, 상기와 같은 것은 구성 요소의 구조적인 특성의 분명한 설명으로 간주되어야 한다.
- [0047] 기술 분야의 통상의 기술자에게 명백한 바와 같이, 다양한 변형 및 변화는 본 발명의 기술 사상 또는 권리 범위로부터 벗어남 없이 구현될 수 있다. 본 발명의 기술 사상 및 본질을 병합하고 개시한 실시예의 변형, 조합, 하위 조합 및 변화가 기술 분야의 통상의 기술자에게 일어날 수 있는 일이기 때문에, 본 발명은 첨부된 청구항 및 이들의 균등물의 권리 범위 내에 모든 것을 포함하도록 이해되어야 할 것이다.
- [0048]

도면

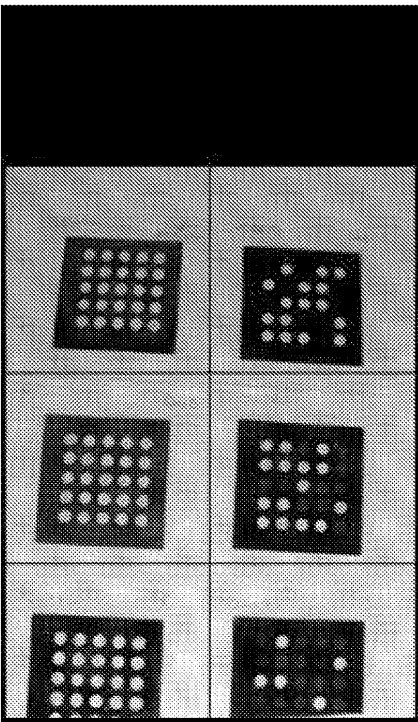
도면1



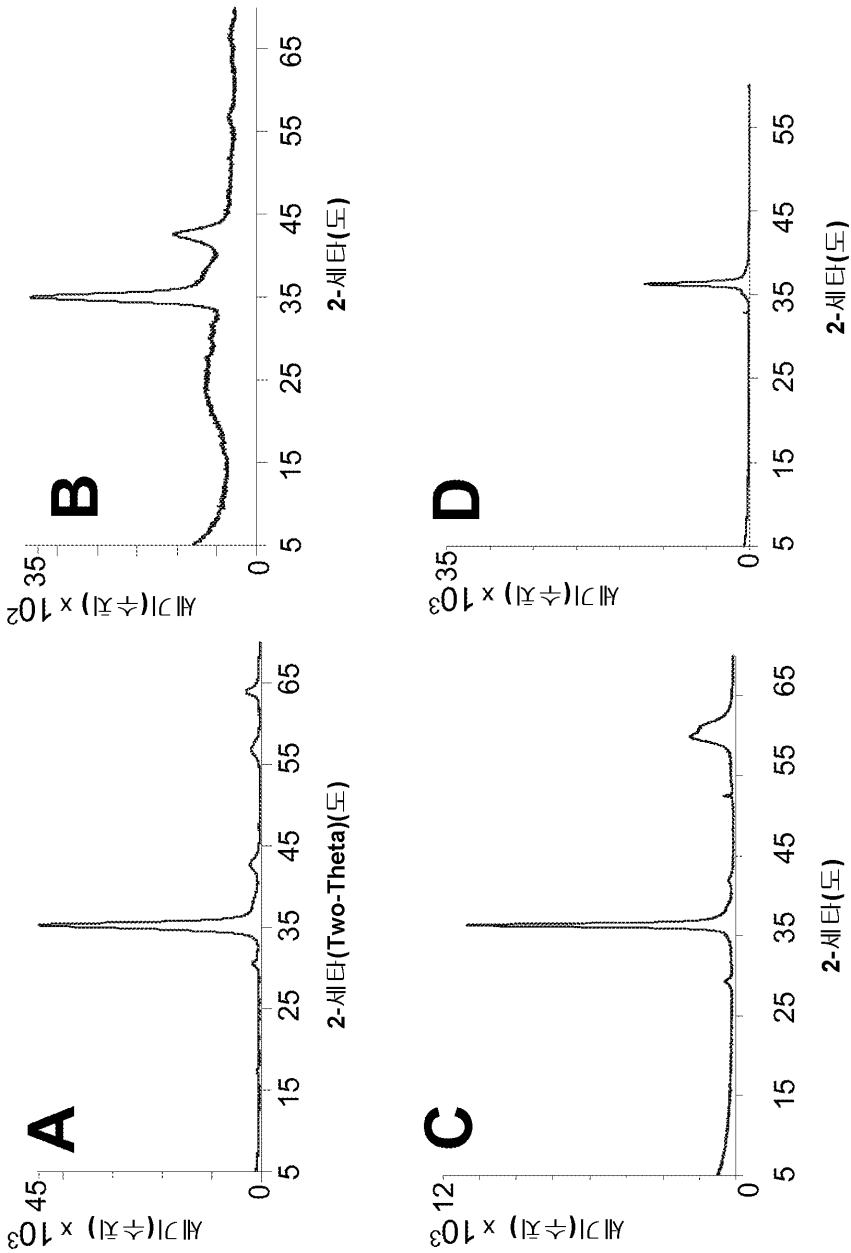
도면2



도면3



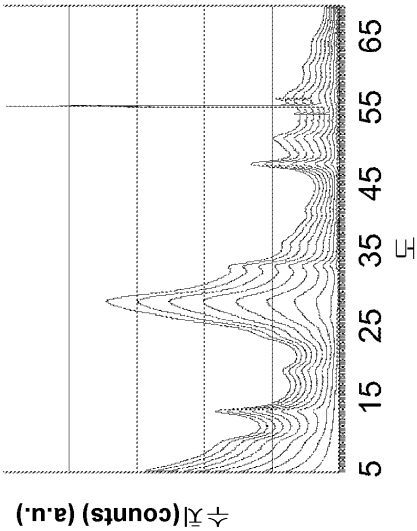
도면4



도면5

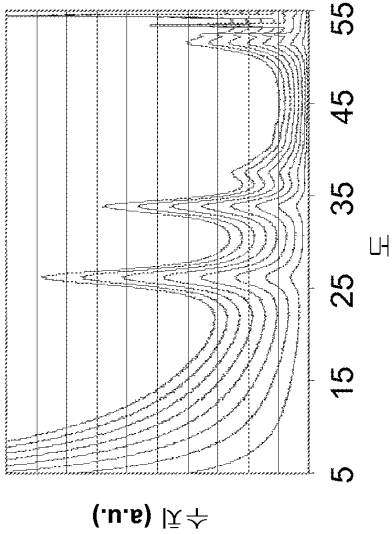
입사각 표피 깊이 조사(nm)

—	4.5°	-	276 nm
—	4.0°	-	247 nm
- - - -	3.5°	-	216 nm
—	3.0°	-	185 nm
- - - -	2.5°	-	154 nm
—	2.0°	-	124 nm
—	1.5°	-	93 nm
- - - -	1.0°	-	62 nm
—	0.5°	-	31 nm
- - - -	0.26°	-	16 nm



입사각 표피 깊이 조사(nm)

- - - -	3.5°	-	342 nm
—	3.0°	-	293 nm
—	2.5°	-	245 nm
- - - -	2.0°	-	196 nm
.....	1.5°	-	148 nm
- - - -	1.0°	-	99 nm
—	0.5°	-	50 nm
—	0.2°	-	21 nm



도면6

