

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C23C 30/00 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580025942.4

[45] 授权公告日 2009 年 11 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 100558940C

[22] 申请日 2005.8.12

[21] 申请号 200580025942.4

[30] 优先权

[32] 2004.8.18 [33] US [31] 60/602,394

[86] 国际申请 PCT/US2005/028956 2005.8.12

[87] 国际公布 WO2007/001337 英 2007.1.4

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.31

[73] 专利权人 陶氏康宁公司

地址 美国密执安

[72] 发明人 M·洛博达 S·斯诺 W·韦德纳
L·赞伯夫

[56] 参考文献

CN1147215A 1997.4.9

EP1428906A 2004.6.16

审查员 张云志

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 张 钦

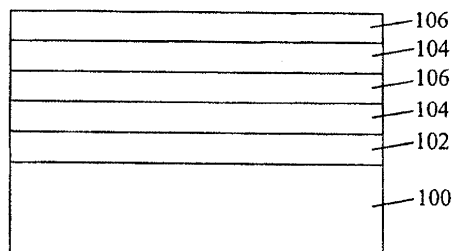
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

涂布的基片及其制备方法

[57] 摘要

一种涂布的基片，其含有包括密度为至少 1.6g/cm³ 的氢化碳氧化硅的至少一层阻挡层，和至少一层选自铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛的阻挡层。



1. 一种涂布的基片，其包括：

基片；

在基片上的第一阻挡层，其中第一阻挡层由密度为至少 1.6g/cm^3 的氢化碳氧化硅组成；和

在第一阻挡层上的至少两层交替的缓冲层和阻挡层，其中每一交替的缓冲层由密度小于 1.6g/cm^3 的氢化碳氧化硅组成，和每一交替的阻挡层独立地选自密度为至少 1.6g/cm^3 的氢化碳氧化硅、铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛，条件是至少一层交替的阻挡层选自铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛。

2. 权利要求 1 的涂布的基片，其中涂布的基片包括在第一阻挡层上的 2-16 层交替的缓冲层和阻挡层。

3. 权利要求 1 的涂布的基片，其中第一阻挡层和交替的阻挡层中的氢化碳氧化硅的密度为 $1.7-2.5\text{g/cm}^3$ 。

4. 权利要求 1 的涂布的基片，其中第一阻挡层以及交替的缓冲层和阻挡层各自的厚度为 $0.2-10$ 微米。

5. 权利要求 1 的涂布的基片，其中交替的缓冲层中的氢化碳氧化硅的密度为 $1.0-1.5\text{g/cm}^3$ 。

6. 一种涂布的基片，其包括：

基片；

在基片上的第一缓冲层，其中第一缓冲层由密度小于 1.6g/cm^3 的氢化碳氧化硅组成；和

在第一缓冲层上的至少三层交替的阻挡层和缓冲层，其中每一交替的阻挡层独立地选自密度为至少 1.6g/cm^3 的氢化碳氧化硅、铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛，和每一交替的缓冲层由密度小于 1.6g/cm^3 的氢化碳氧化硅组成，条件是至少一层交替的阻挡层是密度为至少 1.6g/cm^3 的氢化碳氧化硅，和至少一层交替的阻挡

层选自铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛。

7. 权利要求 7 的涂布的基片，其中涂布的基片包括在第一缓冲层上的 3-10 层交替的阻挡层和缓冲层。

8. 权利要求 7 的涂布的基片，其中第一缓冲层和交替的缓冲层中的氢化碳氧化硅的密度为 $1.0 - 1.5\text{g/cm}^3$ 。

9. 权利要求 7 的涂布的基片，其中第一缓冲层以及交替的阻挡层和缓冲层各自的厚度为 $0.2 - 10$ 微米。

10. 权利要求 1 的涂布的基片，其中交替的阻挡层中的氢化碳氧化硅的密度为 $1.7 - 2.5\text{g/cm}^3$ 。

涂布的基片及其制备方法

相关申请的交叉参考

[0001]无

发明领域

[0002]本发明涉及涂布的基片，和更特别地涉及如下的涂布的基片，其含有包括密度为至少 1.6g/cm^3 的氢化碳氧化硅的至少一层阻挡层和选自铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛中的至少一层阻挡层。

发明背景

[0003]阻挡涂层通过保护敏感材料避免空气、湿气和其它环境元素从而在宽范围的应用中起到重要的作用，其中所述应用包括电子包装、食品包装和表面处理。结果，这种涂层增加许多消费产品的可靠度和可用寿命。

[0004]适合于用作层间电介质或者环境阻挡层的氢化碳氧化硅膜和生产这种膜的方法是本领域已知的。例如，Loboda 等人的美国专利 No. 6159871 公开了一种生产氢化碳氧化硅膜的化学气相沉积方法，该方法包括将包括含甲基的硅烷和提供氧的气体的反应性气体混合物引入到含有基片的沉积腔室内，并在 $25^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ 的温度下诱导含甲基的硅烷和提供氧的气体之间的反应；其中在反应过程中存在控制量的氧气，以便在基片上提供介电常数小于或等于 3.6 的含氢、硅、碳和氧的膜。

[0005]Loboda 的国际申请公布 No. W002/054484 公开了一种集成电路，其包括形成由半导体材料制成的基片的固态器件的组件、连接该固态器件的金属布线和在至少该金属布线上形成的扩散阻挡层，其中所述扩散阻挡层是组成为 $\text{Si}_w\text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z$ 的合金膜，其中 w 的值为 $10 - 33$ ， x 的值为 $1 - 66$ ， y 的值为 $1 - 66$ ， z 的值为 $0.1 - 60$ ，和 $w+x+y+z=100$

原子%。

[0006] Loboda 等人的美国专利 No. 6593655 公开了一种半导体器件，在其上具有通过引入包括含甲基的硅烷和提供氧的气体的反应性气体混合物到含有半导体器件的沉积腔室内并在 $25^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$ 的温度下诱导所述含甲基的硅烷与提供氧的气体之间的反应而产生的膜；其中在反应过程中存在控制量的氧气，以便在半导体器件上提供介电常数小于或等于 3.6 的含氢、硅、碳和氧的膜。

[0007] Cerny 等人的美国专利 No. 6667553 公开了选自液晶器件、发光二极管显示器和有机发光二极管显示器的基片，在其上具有通过引入包括含甲基的硅烷和提供氧的气体的反应性气体混合物到含有基片的沉积腔室内并在 $25^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$ 的温度下诱导所述含甲基的硅烷与提供氧的气体之间的反应而产生的膜；其中在反应过程中存在控制量的氧气，以便在基片上提供介电常数小于或等于 3.6 的含氢、硅、碳和氧的膜，和以产生对于波长范围为 $400\text{nm} - 800\text{nm}$ 的光来说透光率大于或等于 95% 的膜。

[0008] 尽管前述参考文献公开了具有良好介电和阻挡性能的氢化碳氧化硅的涂层，但仍需要对环境元素，尤其是水蒸气和氧气，具有优异抗性的介电涂层。

发明概述

[0009] 本发明涉及涂布的基片，其包括：

基片；

在基片上的第一阻挡层，其中第一阻挡层包括密度为至少 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的氢化碳氧化硅；和

在第一阻挡层上的至少两层交替的缓冲层和阻挡层，其中每一交替的缓冲层包括密度小于 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的氢化碳氧化硅，和每一交替的阻挡层独立地选自密度为至少 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的氢化碳氧化硅、铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛，条件是至少一层交替的阻挡层选自铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛。

[0010]本发明还涉及一种涂布的基片，其包括：

基片；

在基片上的第一缓冲层，其中第一缓冲层包括密度小于 1.6g/cm^3 的氢化碳氧化硅；和

在第一缓冲层上的至少三层交替的阻挡层和缓冲层，其中每一交替的阻挡层独立地选自密度为至少 1.6g/cm^3 的氢化碳氧化硅、铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛，和每一交替的缓冲层包括密度小于 1.6g/cm^3 的氢化碳氧化硅，条件是至少一层交替的阻挡层是密度为至少 1.6g/cm^3 的氢化碳氧化硅，和至少一层交替的阻挡层选自铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛。

[0011]所述涂布的基片中的阻挡层具有低的水蒸气传输速率，典型地为 $10^{-1} - 10^{-3}\text{g/m}^2/\text{天}$ 。此外，阻挡层对氧气和金属离子，例如铜和铝，具有低的渗透性。此外，阻挡层具有高的抗龟裂性和低的压缩应力。进一步地，与常规的碳氧化硅膜相比，含氢化碳氧化硅的阻挡层具有更高的密度和更低的孔隙率。

[0012]可使用常规的设备和技术进行本发明的方法。例如，可分别使用化学气相沉积和双频化学气相沉积，来沉积缓冲和阻挡层中的氢化碳氧化硅。此外，可使用常规的物理气相沉积技术，例如蒸发（热和电子束）、RF 溅射和 DC 磁控管溅射，来沉积铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛的阻挡层。

[0013]本发明的阻挡层可用作许多器件中的层间电介质和/或对湿气和氧气的阻挡层，其中所述器件包括半导体器件、液晶、发光二极管、有机发光二极管、光电器件、光学器件、光生伏打电池、薄膜电池和太阳能电池。

附图简述

[0014]图 1 示出了本发明的涂布的基片的第一实施方案的截面视图。

[0015]图 2 示出了本发明的涂布的基片的第二实施方案的截面视

图。

发明详述

[0016]如图 1 所示,本发明的涂布的基片的第一实施方案包括基片 100;在基片 100 上的第一阻挡层 102,其中第一阻挡层 102 包括密度为至少 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的氢化碳氧化硅;和在第一阻挡层 102 上的至少两层(示出了四层)交替的缓冲层 104 和阻挡层 106,其中每一交替的缓冲层 104 包括密度小于 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的氢化碳氧化硅,且每一交替的阻挡层 106 独立地选自密度为至少 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的氢化碳氧化硅、铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛,条件是至少一层交替的阻挡层 106 选自铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛。涂布的基片的第一实施方案典型地包括在第一阻挡层上的 2-16 或者 4-10 层交替的缓冲层和阻挡层。

[0017]基片可以是具有平面、复杂或不规则轮廓的刚性或挠性材料。此外,基片可以透过或者不透过电磁光谱中可见光区域内的光(~ 400 到 $\sim 700\text{nm}$)。此处所使用的术语“透过”是指对于电磁光谱中可见区域内的光来说,基片的透光率为至少 30%,或者至少 60%,或者至少 80%。此外,术语“不透过”是指对于电磁光谱中可见区域内的光来说,基片的透光率小于 30%。

[0018]基片的实例包括但不限于:半导体材料,例如硅、具有二氧化硅表面层的硅,和砷化镓;石英;熔凝石英;氧化铝;陶瓷;玻璃;金属箔;聚烯烃,例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和聚萘二甲酸乙二酯;氟烃聚合物,例如聚四氟乙烯和聚氟乙烯;聚酰胺,例如尼龙;聚酰亚胺;聚酯,例如聚(甲基丙烯酸甲酯);环氧树脂;聚醚;聚碳酸酯;聚砒;和聚醚砒。基片可以是单一的材料或者是含两种或更多种不同材料的复合材料。

[0019]第一阻挡层包括典型地在 25°C 下密度为至少 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$,或者至少 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$,或者至少 $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的氢化碳氧化硅。典型地,阻挡层中的氢化碳氧化硅在 25°C 下的密度为 $1.7-2.5\text{g}/\text{cm}^3$,或者 $1.7-2.0\text{g}/\text{cm}^3$,或者 $1.8-2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。可通过测量沉积物的质量、厚度和表

面积来容易地测定氢化碳氧化硅的密度。

[0020]第一阻挡层中的氢化碳氧化硅含有硅、氧、碳和氢。例如，氢化碳氧化硅可用通式 $\text{Si}_m\text{O}_n\text{C}_p\text{H}_q$ 表示，其中 m 的值为 10 - 33 原子%，或者 18 - 25 原子%； n 的值为 1 - 66 原子%，或者 10 - 20 原子%； p 的值为 1 - 66 原子%，或者 15 - 38 原子%； q 的值为 0.1 - 60 原子%，或者 25 - 40 原子%，和 $m+n+p+q=100$ 原子%。

[0021]第一阻挡层的厚度典型地为 0.2 - 10 微米，或者 0.2 - 5 微米，或者 0.2 - 2 微米。当第一阻挡层的厚度小于 0.2 微米时，该层的水蒸气传输速率典型地增加。当第一阻挡层的厚度大于 10 微米时，该层可易于龟裂。

[0022]对电磁光谱中可见光区域内的光 (~ 400 到 $\sim 700\text{nm}$) 来说，第一阻挡层的透光率典型地为至少 30%，或者至少 50%，或者至少 70%。例如，在厚度为 150 微米的聚对苯二甲酸乙二酯上的厚度为 1 微米的阻挡层典型地为至少 70%。

[0023]可通过将包括含硅化合物、氩气和氧气的反应性气体混合物引入到含基片的沉积腔室内，其中含硅化合物选自至少一种硅烷，至少一种硅氧烷及其混合物，氩气的流量与含硅化合物的流量之比为 10 - 30，氧气的流量与含硅化合物的流量之比为 0.15 - 1.0，基片温度为 20 - 80℃，和压力为 1.33 - 60Pa；施加 RF 功率到所述气体混合物上，生成等离子体，其中 RF 功率为 300 - 1000W；和施加 LF 功率到基片上，其中 LF 功率为 50 - 120W，以便在基片上沉积包含密度为至少 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的氢化碳氧化硅的第一阻挡层，从而沉积第一阻挡层。

[0024]在本发明方法的第一步中，包括含硅化合物、氩气和氧气的反应性气体混合物引入到含基片的沉积腔室内，其中含硅化合物选自至少一种硅烷，至少一种硅氧烷及其混合物，氩气的流量与含硅化合物的流量之比为 10 - 30，氧气的流量与含硅化合物的流量之比为 0.15 - 1.0，基片温度为 20 - 80℃，和压力为 1.33 - 60Pa。

[0025]所述反应性气体混合物中的含硅化合物选自至少一种硅烷、至少一种硅氧烷及其混合物。硅烷的实例包括但不限于：含甲基

的硅烷,例如甲基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷和四甲基硅烷;和烷氧基硅烷,例如二甲氧基二甲基硅烷、三甲氧基甲基硅烷、四甲氧基硅烷、三乙氧基甲基硅烷、二乙氧基二甲基硅烷、三乙氧基甲基硅烷、三乙氧基乙烯基硅烷、四乙氧基硅烷、二甲氧基甲基苯基硅烷、三甲氧基苯基硅烷、3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、二乙氧基甲基苯基硅烷、三(2-甲氧基乙氧基)乙烯基硅烷、三乙氧基苯基硅烷和二甲氧基二苯基硅烷。硅氧烷的实例包括但不限于:四甲基二硅氧烷、六甲基二硅氧烷和四乙氧基硅烷。含硅化合物可以是单一的硅烷,两种或更多种不同硅烷的混合物,单一的硅氧烷,两种或更多种不同的硅氧烷的混合物,或者至少一种硅烷和至少一种硅氧烷的混合物。

[0026]可使用在双频模式下操作的常规平行板化学气相沉积系统,来进行本发明的方法。在这一系统中,沉积腔室含有与射频(RF)功率源相连的顶电极,典型地为喷头,和与低频(LF)功率源相连的底电极,典型地为基片座。RF功率源在1-20MHz的频率下典型地提供10-1000W的功率。在CVD体系中通常使用13.56MHz的RF频率。LF功率源在325-375KHz的频率下典型地提供10-1200W的功率。此外,典型地使用滤波,以最小化两个信号之间的相互作用。例如,典型地使用感应器和电容器,使所述顶电极和底电极分别接地。

[0027]含硅化合物的流量典型地为20-150sccm(标准立方厘米/分钟),或者30-120sccm,或者30-80sccm。

[0028]氩气的流量典型地为200-1500sccm,或者300-1200sccm,或者300-800sccm。

[0029]氧气的流量典型地为5-100sccm,或者5-60sccm,或者5-40sccm。

[0030]氩气的流量与含硅化合物的流量之比典型地为10-30,或者10-20,或者10-15。当氩气的流量与含硅化合物的流量之比大于30sccm时,可能出现基片温度的显著增加。

[0031]氧气的流量与含硅化合物的流量之比典型地为0.15-

1.0, 或者 0.5-1.0, 或者 0.5-0.8。当氧气的流量与含硅化合物的流量之比小于 0.15 时, 阻挡层可能主要包括碳化硅。当氧气的流量与含硅化合物的流量之比大于 1.0 时, 该层的水蒸气的传输速率典型地增加。

[0032] 基片温度典型地为 20-80℃, 或者 25-50℃, 或者 25-40℃。

[0033] 沉积压力典型地为 1.33-60Pa, 或者 1.33-25Pa, 或者 1.33-15Pa。当压力大于 60Pa 时, 该层的水蒸气的传输速率典型地增加。

[0034] 在本发明方法的第二步中, 施加 RF 功率到气体混合物中, 以产生等离子体, 其中 RF 功率为 300-1000W。或者, RF 功率为 400-800W 或者 400-600W。

[0035] 在本发明方法的第三步中, 施加 LF 功率到基片上, 其中 LF 功率为 50-120W, 以在基片上产生密度为至少 1.6g/cm³ 的第一阻挡层。或者, LF 功率为 60-100W 或者 65-85W。

[0036] 每一交替的缓冲层包括典型地在 25℃ 下密度小于 1.6g/cm³ 或者小于 1.4g/cm³ 的氢化碳氧化硅。典型地, 交替的缓冲层中的氢化碳氧化硅的密度在 25℃ 下为 1.0-1.5g/cm³, 或者 1.1-1.5g/cm³, 或者 1.2-1.5g/cm³。可通过测量沉积物的质量、厚度和表面积, 来容易地确定氢化碳氧化硅的密度。

[0037] 除了其阻挡性能以外, 交替的缓冲层还提供交替的阻挡层可沉积在其上的光滑的表面。此外, 交替的缓冲层降低涂布的基片的压缩应力。

[0038] 交替的缓冲层中的氢化碳氧化硅含有硅、氧、碳和氢, 且可用以上对于第一阻挡层中的氢化碳氧化硅给出的通式表示。

[0039] 交替的缓冲层的厚度典型地为 0.2-10 微米, 或者 0.2-5 微米, 或者 0.2-2 微米。当交替的缓冲层的厚度小于 0.2 微米时, 缓冲层不可能提供充分覆盖底下的阻挡层。当交替的缓冲层的厚度大于 10 微米时, 该层易于龟裂。

[0040]对于电磁光谱中的可见区域内的光(~ 400 到 $\sim 700\text{nm}$)来说,交替的缓冲层的透光率典型地为至少 60%,或者至少 70%,或者至少 80%。例如,在厚度为 150 微米的聚对苯二甲酸乙二酯基片上的厚度为 1 微米的缓冲层的透光率典型地为至少 80%。

[0041]沉积密度小于 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的氢化碳氧化硅的交替缓冲层的方法是本领域已知的,如在 Loboda 等人的美国专利 No. 6159871、Loboda 的 W002/054484A2、Hu 等人的美国专利 No. 5718967 和 Thomas 等人的美国专利 No. 5378510 中所例举的。例如,可通过如美国专利 No. 6159871 中所述的化学气相沉积方法,来沉积密度最高约为 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ 的氢化碳氧化硅膜。简而言之,这一方法牵涉将包括含甲基的硅烷和提供氧的气体的反应性气体混合物引入到含基片的沉积腔室内,并在 $25 - 500^\circ\text{C}$ 的温度下诱导所述含甲基的硅烷和提供氧的气体之间的反应;其中在反应过程中存在控制量的氧气,以便在基片上提供介电常数为小于或等于 3.6 的含氢、硅、碳和氧的膜。含甲基的硅烷的实例包括甲基硅烷、二甲基硅烷、三甲基硅烷和四甲基硅烷。提供氧的气体的实例包括但不限于:空气、臭氧、氧气、一氧化二氮和一氧化一氮。

[0042]可通过选择提供氧的气体的类型和/或用量,来控制在沉积工艺过程中存在的氧的含量。以 1 体积份含甲基的硅烷计,提供氧的气体的浓度典型地小于 5 体积份,或者 0.1 - 4.5 体积份。当氧的浓度太高时,该工艺将形成化学计量接近于 SiO_2 的氧化硅膜。当氧的浓度太低时,该工艺将形成化学计量接近于 SiC 的碳化硅膜。可通过常规试验容易地确定对于特定的应用来说含氧气体的最佳浓度。

[0043]可通过将包括含硅化合物、氩气和氧气的反应性气体混合物引入到含有具有阻挡层的基片的沉积腔室内,从而制备密度介于 1.4 至 $1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的氢化碳氧化硅膜,其中含硅化合物选自至少一种硅烷、至少一种硅氧烷及其混合物,氩气的流量与含硅化合物的流量之比为 1 - 10,氧气的流量与含硅化合物的流量之比为 0.5 - 2.0,基片温度为 $25 - 50^\circ\text{C}$,和压力为 5 - 40Pa;施加 RF 功率到气体混合物上,

以生成等离子体, 其中 RF 功率为 150 - 300W; 和施加 LF 功率到基片上, 其中 LF 功率为 15 - 30W。

[0044] 每一交替的阻挡层独立地选自密度为至少 1.6g/cm^3 的氢化碳氧化硅, 铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛, 条件是至少一层交替的阻挡层选自铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛。此处所使用的术语“交替的阻挡层”是指密度为至少 1.6g/cm^3 的氢化碳氧化硅的单一层; 铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛或氮氧化钛的单一层; 或者两层或更多层不同的层, 其中各层选自铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛。

[0045] 交替的阻挡层的厚度典型地为 0.2 - 10 微米, 或者 0.2 - 5 微米, 或者 0.2 - 2 微米。当交替的阻挡层的厚度小于 0.2 微米时, 该层的水蒸气传输速率典型地增加。当交替的阻挡层的厚度大于 10 微米时, 该层易于龟裂。

[0046] 氢化碳氧化硅的交替的阻挡层及其沉积方法如上述对于第一阻挡层所述。铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛的单独的层的厚度典型地为 0.2 - 3 微米, 或者 0.2 - 2 微米, 或者 0.2 - 1 微米。可使用常规方法, 例如热蒸发、共蒸发、RF 溅射和 DC 磁控管溅射, 来沉积这些金属、合金和氧化物的阻挡层。

[0047] 如图 2 所示, 本发明的涂布的基片的第二实施方案包括基片 200; 在基片 200 上的第一缓冲层 202, 其中第一缓冲层 202 包括密度小于 1.6g/cm^3 的氢化碳氧化硅; 和在第一缓冲层 202 上的至少三层 (示出了四层) 交替的阻挡层 204 和缓冲层 206, 其中每一交替的阻挡层 204 独立地选自密度为至少 1.6g/cm^3 的氢化碳氧化硅、铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛, 和每一交替的缓冲层 206 包括密度小于 1.6g/cm^3 的氢化碳氧化硅, 条件是至少一层交替的阻挡层 204 是密度为至少 1.6g/cm^3 的氢化碳氧化硅, 和至少一层交替的阻挡层 204 选自铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛。

[0048]涂布的基片的第二实施方案典型地包括在第一缓冲层上的3-10或者3-5层交替的阻挡层和缓冲层。除了它们的阻挡性能以外,第一缓冲层和交替的缓冲层提供交替的阻挡层可沉积在其上的光滑的表面。此外,第一缓冲层和交替的缓冲层降低涂布的基片的压缩应力。

[0049]每一交替的阻挡层和每一交替的缓冲层如以上对于涂布的基片的第一实施方案所述。此外,第一缓冲层如以上对于第一实施方案中的交替的缓冲层所述。此外,可使用以上对于第一实施方案所述的那些方法来沉积第二实施方案中的阻挡层和缓冲层。

[0050]涂布的基片的阻挡层具有低的水蒸气传输速率,典型地为 $10^{-1} - 10^{-3} \text{g/m}^2/\text{天}$ 。此外,阻挡层对氧气和金属离子,例如铜和铝,具有低的渗透率。此外,阻挡层具有高的抗龟裂性和低的压缩应力。进一步地,与常规的碳化硅膜相比,包含氢化碳化硅的阻挡层具有更高的密度和更低的孔隙率。

[0051]可使用常规的设备和技术进行本发明的方法。例如,可分别使用化学气相沉积和双频化学气相沉积,来沉积缓冲和阻挡层中的氢化碳化硅。此外,可使用常规的物理气相沉积技术,例如热蒸发、RF 溅射和 DC 磁控管溅射,来沉积铝、氧化铝、氮化铝、氮氧化铝、钛、氧化钛、氮化钛和氮氧化钛的阻挡层。

[0052]本发明的阻挡层可用作许多器件中的层间电介质和/或对湿气和氧气的阻挡层,其中所述器件包括半导体器件、液晶、发光二极管、有机发光二极管、光电器件、光学器件、光生伏打电池、薄膜电池和太阳能电池。

实施例

[0053]提供下述实施例以更好地阐述本发明的涂布的基片和方法,但不被视为限制所附权利要求书描述的本发明的范围。

[0054]使用在 25℃的基片温度和 0.09Torr(12.0Pa)的压力下在双频模式下操作的获自 Applied Process Technologies(Tucson,Az)的 Model No. 2212 HDP 平行板化学气相沉积系统,与顶电极(喷头)相连的 RF 功率源和与底电极(基片座)相连的 LF 功率源,来沉积实施例

中的包含氢化碳氧化硅的缓冲层和阻挡层。

[0055]在制备每一涂布的基片之前,通过使用在40Pa的压力下由 CF_4 和 O_2 生成的等离子体,500sccm的 CF_4 流量,100sccm的 O_2 流量,40W的LF功率和500W的RF功率,首先等离子体蚀刻腔室的内表面5-10分钟,来彻底清洁沉积腔室。在等离子体蚀刻之后,用异丙醇擦拭腔室壁。

[0056]通过DC磁控管溅射,以约0.02-0.05 $\mu\text{m}/\text{min}$ 的速度来沉积实施例中的包含钛、铝和氮化钛的阻挡层。

[0057]在12.0Pa的压力下,500sccm的氩气流量、40W的LF功率和300W的RF功率下,用氩气等离子体处理实施例中的(涂布和未涂布的)聚对苯二甲酸乙二酯(PET)基片30秒。

[0058]使用MOCON PERMATRAN-W Permeation Test System,在37.8 $^{\circ}\text{C}$ 的温度和90%的相对湿度下,测定涂布和未涂布的PET基片的水蒸气传输速率(WVTR)。在扩散池内夹紧涂布的PET试样,然后用不含湿气的氮气(10sccm)吹扫,直到建立稳定的水蒸气传输速率。

[0059]使用Tencor FLX-2320(KLA Tencor, Milpitas, CA) Thin Film Stress Measurement System,在氮气氛围下,在18-22 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,测量涂布的PET基片的压缩应力。

[0060]通过测量在直径为10.2cm的圆形基片上沉积的膜的质量、厚度和表面积,来测定包含氢化碳氧化硅的缓冲层和阻挡层的密度。通过在环境条件(25 $^{\circ}\text{C}$, 101.3kPa)下,使用精度为 $1 \times 10^{-5}\text{g}$ 的分析天平来测量层的质量。

[0061]使用在环境条件下操作的Spectroscopic Ellipsometer(J. A. Woollam Co., Inc., Lincoln, NE),来测定膜的厚度和折射指数。通过在直径为10.2cm和电阻率大于 $5\Omega \cdot \text{cm}$ 的p-Si晶片上沉积膜,从而制备试样。

实施例1-3

[0062]在实施例1和2的每一个中,使用表1所示的工艺条件,制备具有下述多层结构的涂布的基片:

实施例 1: PET/缓冲层/阻挡层 A/缓冲层/阻挡层 A/缓冲层/阻挡层 B/缓冲层

实施例 2: PET/缓冲层/阻挡层 A/缓冲层/阻挡层 A/缓冲层/阻挡层 C/缓冲层

其中 PET 是指直径为 20cm 和厚度为 175 微米的等离子体处理的聚对苯二甲酸乙二酯的圆形片材 (参见上面), 缓冲层是指密度为 1.5g/cm³ 的氢化碳氧化硅的缓冲层; 阻挡层 A 是指密度为 1.9g/cm³ 的氢化碳氧化硅的阻挡层; 阻挡层 B 是指由在底下的缓冲层上的钛层 (~300nm) 和在钛层上的铝层 (~300nm) 组成的阻挡层; 和阻挡层 C 是指由在底下的缓冲层上的氮化钛层 (~300nm) 和在氮化钛层上的铝层 (~300nm) 组成的阻挡层。在实施例 3 中, 测量直径为 10cm 和厚度为 175 微米的未涂布的等离子体处理的基片的水蒸气传输速率 (WVTR), 并与实施例 1 和 2 的涂布的基片相比较。表 1 中示出了涂布的基片的缓冲层和阻挡层的性能, 和表 2 示出了未涂布和涂布的基片的性能。

表 1

实 施 例	层的类型	工艺参数						膜性能			
		气体流量, sccm			功率, W		DR nm/min	T nm	RI	应力 MPa	d g/cm ³
		TMS	Ar	O ₂	LF	RF					
1	缓冲层	30	180	25	20	280	200	450	1.5	40	1.5
	阻挡层	40	800	20	85	600	225	450	1.87	415	1.9
2	缓冲层	30	180	25	20	280	200	520	1.5	40	1.5
	阻挡层	40	800	20	85	650	250	500	1.87	415	1.9

TMS 是三甲基硅烷, LF 是低频, RF 是射频, DR 是沉积速率, T 是平均厚度, RI 是折射指数, 应力是指压缩应力, 和 d 是密度。

表 2

实施例	涂布的基片的性能	
	WVTR g/m ² /天	涂层厚度 μm
1	<1 × 10 ⁻³	3.3
2	0.04	3.6
3	3.2	未涂布

WVTR 是水蒸气传输速率，涂层厚度是指缓冲层和阻挡层结合的总厚度，和未涂布是指未涂布的 PET 基片。

图1

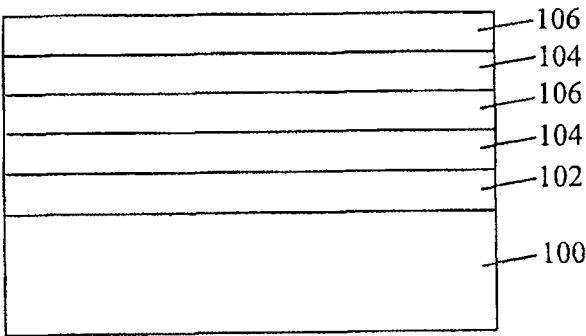


图2

