



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월03일

(11) 등록번호 10-2563859

(24) 등록일자 2023년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 29/786 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)

C23C 16/455 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 29/78606 (2013.01)

C23C 16/40 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0044610

(22) 출원일자 2021년04월06일

심사청구일자 2021년04월06일

(65) 공개번호 10-2022-0138665

(43) 공개일자 2022년10월13일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130075657 A*

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김형준

서울특별시 영등포구 국제금융로 79, E동 201호(여의도동, 한양아파트)

남태욱

서울특별시 서대문구 연세로 50, 제3공학관 305-1호(신촌동, 연세대학교)

이유진

서울특별시 서대문구 연세로 50, 제3공학관 305-1호(신촌동, 연세대학교)

(74) 대리인

특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 9 항

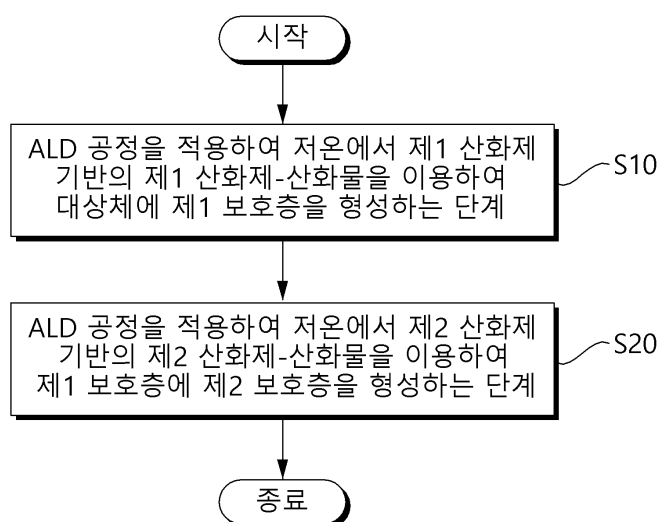
심사관 : 강필승

(54) 발명의 명칭 원자층 증착 기반의 박막 내 인위적 조성 조절을 통한 고효율 수소 차단 제어막 형성 방법

(57) 요약

본 실시예들은 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 공정을 이용하여 박막의 조성을 인위적으로 조절하여 형성한 이중 보호층을 통해 대상 소자의 전기적 특성을 최대한 유지하면서 수소를 차단하고 유입을 제어할 수 있는 수소 차단 제어막 형성 방법 및 수소 차단 제어막을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 16/45527 (2013.01)
H01L 21/02164 (2013.01)
H01L 21/02175 (2013.01)
H01L 21/022 (2013.01)
H01L 21/0228 (2013.01)
H01L 29/7869 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

D.L. Caballero, et al., "Study of Al₂O₃ thin films by ALD using H₂O and O₃ as oxygen source for waveguide applications." .Science direct,optical materials,pp.1-7 (2020.8.) 1부.*

F. Campabadal, et al., "Comparison between Al₂O₃ thin films grown by ALD using H₂O or O₃ as oxidant source." .IEEE,Proceedings of the 8th Spanish Conference,pp.1-4 (2011.2.) 1부.*

KR1020160047619 A

KR1020010058959 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 공정 기반의 수소 차단 제어막 형성 방법에 있어서,
 상기 ALD 공정을 적용하여 저온에서 제1 산화제 기반의 제1 산화제-산화물을 이용하여 대상체에 제1 보호층을 형성하는 단계; 및
 상기 ALD 공정을 적용하여 저온에서 제2 산화제 기반의 제2 산화제-산화물을 이용하여 상기 제1 보호층에 제2 보호층을 형성하는 단계를 포함하고,
 상기 제1 산화제-산화물 및 제2 산화제-산화물에서 상기 산화물은 알루미늄 산화물을 포함하고,
 상기 제1 산화제-산화물을 포함하는 제1 보호층과 상기 제2 산화제-산화물을 포함하는 상기 제2 보호층은 적층 구조로 형성되고,
 상기 제1 산화제는 오존(O₃)을 포함하고, 상기 제1 산화제-산화물은 오존-산화물을 포함하고,
 상기 제2 산화제는 물(H₂O)을 포함하고, 상기 제2 산화제-산화물은 물-산화물을 포함하고,
 상기 제1 보호층은 상기 대상체의 문턱 전압을 양의 방향으로 이동시키고,
 상기 제2 보호층은 상기 대상체의 문턱 전압을 음의 방향으로 이동시키고,
 상기 제1 보호층과 상기 제2 보호층은 상기 대상체의 문턱 전압을 서로 반대 방향으로 이동시켜서 채널로서의 특성 변화를 방지하는 것을 특징으로 하는 ALD 공정 기반의 수소 차단 제어막 형성 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 대상체에 대해서 상태 밀도(Density Of States, DOS)를 기준으로 상기 적층 구조로 형성된 상기 제1 보호층과 상기 제2 보호층의 수소 차단 정도를 수치적으로 출력하는 것을 특징으로 하는 ALD 공정 기반의 수소 차단 제어막 형성 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 제1 산화제-산화물을 포함하는 제1 보호층이 수소에 노출되면, C-O 화학종이 수소 원자와 반응하여 C-OH 화학종을 생성하는 방식을 통해 수소를 트랩하고,
 상기 제2 산화제-산화물을 포함하는 제2 보호층이 수소에 노출되면, C-OH 화학종이 수소 원자와 반응하여 C-O 화학종을 생성하고 수소를 배출하는 것을 특징으로 하는 ALD 공정 기반의 수소 차단 제어막 형성 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 산화제-산화물을 포함하는 제1 보호층이 수소에 노출되더라도, 상기 대상체는 문턱 전압을 유지하는 것을 특징으로 ALD 공정 기반의 수소 차단 제어막 형성 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제2 산화제-산화물을 포함하는 제2 보호층이 수소에 노출되면, 상기 대상체는 문턱 전압을 음의 방향으로 이동시키는 것을 특징으로 ALD 공정 기반의 수소 차단 제어막 형성 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

대상체에 형성되는 제1 산화제 기반의 제1 산화제-산화물을 포함하는 제1 보호층; 및

상기 제1 보호층에 형성된 제2 산화제 기반의 제2 산화제-산화물을 포함하는 제2 보호층을 포함하고,

상기 제1 산화제-산화물 및 제2 산화제-산화물에서 상기 산화물은 알루미늄 산화물을 포함하고,

상기 제1 산화제-산화물을 포함하는 제1 보호층과 상기 제2 산화제-산화물을 포함하는 상기 제2 보호층은 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 공정을 기반으로 적층 구조로 형성되고,

상기 제1 산화제는 오존(O₃)을 포함하고, 상기 제1 산화제-산화물은 오존-산화물을 포함하고,

상기 제2 산화제는 물(H₂O)을 포함하고, 상기 제2 산화제-산화물은 물-산화물을 포함하고,

상기 제1 보호층은 상기 대상체의 문턱 전압을 양의 방향으로 이동시키고,

상기 제2 보호층은 상기 대상체의 문턱 전압을 음의 방향으로 이동시키고,

상기 제1 보호층과 상기 제2 보호층은 상기 대상체의 문턱 전압을 서로 반대 방향으로 이동시켜서 채널로서의 특성 변화를 방지하는 것을 특징으로 하는 수소 차단 제어막.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 제1 산화제-산화물을 포함하는 제1 보호층이 수소에 노출되면, C-O 화학종이 수소 원자와 반응하여 C-OH 화학종을 생성하는 방식을 통해 수소를 트랩하고,

상기 제2 산화제-산화물을 포함하는 제2 보호층이 수소에 노출되면, C-OH 화학종이 수소 원자와 반응하여 C-O 화학종을 생성하고 수소를 배출하는 것을 특징으로 하는 수소 차단 제어막.

청구항 16

삭제

청구항 17

제11항에 있어서,

상기 제1 산화제-산화물을 포함하는 제1 보호층이 수소에 노출되더라도, 상기 대상체는 문턱 전압을 유지하는 것을 특징으로 하는 수소 차단 제어막.

청구항 18

삭제

청구항 19

제11항에 있어서,

상기 제2 산화제-산화물을 포함하는 제2 보호층이 수소에 노출되면, 상기 대상체는 문턱 전압을 음의 방향으로 이동시키는 것을 특징으로 하는 수소 차단 제어막.

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명이 기술 분야는 원자층 증착 기반의 수소 차단 제어막 형성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이 부분에 기술된 내용은 단순히 본 실시예에 대한 배경 정보를 제공할 뿐 종래기술을 구성하는 것은 아니다.

[0003] 산화물 기반 트랜지스터 소자는 빛, 산소(oxygen), 수소(hydrogen) 및 수분(moisture)과 같은 외부 환경에 의해 전기적 특성이 크게 변화한다. 산화물 기반 트랜지스터 소자에서 외부 요인에 의한 전기적 특성 변화 연구가 다양하게 진행되어 왔다.

[0004] 다른 요소에 비해 수소가 미치는 영향에 대한 정확한 원인은 아직 밝혀지지 않은 실정이다. 수소 원소의 크기가 작아 박막 내 수소의 양과 존재 형태 등을 측정하기 어렵고, 그에 따라 수소의 유무에 따른 소자의 특성에 대한 종합적 연구가 광범위하게 이루어지지 않았기 때문이다. 현재로선 거의 모든 연구가 수소가 전체 소자의 전기적 특성에 미치는 영향에 집중되어 있을 뿐, 이를 막을 수 있는 연구에 대해선 진행된 바가 거의 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) US 2019-0035626 (2019.01.31)

(특허문헌 0002) KR 10-2139077 (2020.07.23)

(특허문헌 0003) KR 10-2014-0132782 (2014.11.19)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 실시예들은 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 공정을 이용하여 박막의 조성을 인위적으로 조절하여 형성한 이중 보호층을 통해 대상 소자의 전기적 특성을 최대한 유지하면서 수소를 차단하고 유입을 제어하는 데 발명의 주된 목적이 있다.

[0007] 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론할 수 있는 범위 내에서 추가적으로 고려될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 실시예의 일 측면에 의하면, 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 공정 기반의 수소 차단 제어막 형성 방법에 있어서, 상기 ALD 공정을 적용하여 저온에서 제1 산화제 기반의 제1 산화제-산화물을 이용하여 대상체에 제1 보호층을 형성하는 단계; 및 상기 ALD 공정을 적용하여 저온에서 제2 산화제 기반의 제2 산화제-산화물을 이용하여 상기 제1 보호층에 제2 보호층을 형성하는 단계를 포함하는 ALD 공정 기반의 수소 차단 제어막 형성 방법을 제공한다.

[0009] 상기 제1 보호층과 상기 제2 보호층은 적층 구조로 형성될 수 있다.

[0010] 상기 대상체에 대해서 상태 밀도(Density Of States, DOS)를 기준으로 상기 적층 구조로 형성된 상기 제1 보호층과 상기 제2 보호층의 수소 차단 정도를 수치적으로 출력할 수 있다.

[0011] 본 실시예의 다른 측면에 의하면, 대상체에 형성되는 제1 산화제 기반의 제1 산화제-산화물을 포함하는 제1 보호층; 및 상기 제1 보호층에 형성된 제2 산화제 기반의 제2 산화제-산화물을 포함하는 제2 보호층을 포함하는 수소 차단 제어막을 제공한다.

[0012] 상기 제1 보호층과 상기 제2 보호층은 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 공정을 기반으로 적층 구조로 형성될 수 있다.

[0013] 상기 제1 산화제는 오존(O_3)을 포함하고, 상기 제1 산화제-산화물은 오존-산화물을 포함할 수 있다.

[0014] 상기 제2 산화제는 물(H_2O)을 포함하고, 상기 제2 산화제-산화물은 물-산화물을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 산화물은 알루미늄 산화물, 실리콘 산화물, hafnium 산화물, zirconium 산화물, titanium 산화물, 아연 산화물, 또는 복합 산화물을 적용할 수 있다.

[0016] 상기 제1 산화제-산화물을 포함하는 제1 보호층이 수소에 노출되면, C-O 화학종이 수소 원자와 반응하여 C-OH 화학종을 생성하는 방식을 통해 수소를 트랩할 수 있다.

[0017] 상기 제2 산화제-산화물을 포함하는 제2 보호층이 수소에 노출되면, C-OH 화학종이 수소 원자와 반응하여 C-O 화학종을 생성하고 수소를 배출할 수 있다.

[0018] 상기 제1 산화제-산화물을 포함하는 제1 보호층은 상기 대상체의 문턱 전압을 양의 방향으로 이동시킬 수 있다.

[0019] 상기 제1 산화제-산화물을 포함하는 제1 보호층이 수소에 노출되더라도, 상기 대상체는 문턱 전압을 유지할 수 있다.

[0020] 상기 제2 산화제-산화물을 포함하는 제2 보호층은 상기 대상체의 문턱 전압을 음의 방향으로 이동시킬 수 있다.

[0021] 상기 제2 산화제-산화물을 포함하는 제2 보호층이 수소에 노출되면, 상기 대상체는 문턱 전압을 음의 방향으로 이동시킬 수 있다.

[0022] 상기 제1 산화제-산화물과 상기 제2 산화제-산화물은 상기 대상체의 문턱 전압을 서로 반대 방향으로 이동시켜서 채널로서의 특성 변화를 방지할 수 있다.

발명의 효과

[0023] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명의 실시예들에 의하면, 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 공정을 이용하여 박막의 구성을 인위적으로 조절하여 형성한 이중 보호층을 통해 대상 소자의 전기적 특성을 최대한 유지하면서 수소를 차단하고 유입을 제어할 수 있는 효과가 있다.

[0024] 여기에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급된다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 차단 제어막 방법을 예시한 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 수소 차단 제어막을 예시한 도면이다.

도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것을 나타내는 도면이다.

도 4 및 도 5는 본 발명의 다른 실시예들에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것을 수소 처리한 후 전달 곡선(transfer curve)을 예시한 도면이다.

도 6은 본 발명의 다른 실시예들에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것을 수소 처리한 후 문턱 전압 변화를 예시한 도면이다.

도 7 내지 도 9은 본 발명의 다른 실시예들에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것을 수소 처리한 후 PBTS(Positive Bias Temperature Stress) 결과를 예시한 도면이다.

도 10 내지 도 12는 본 발명의 다른 실시예들에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것을 수소 처리한 후 DOS(Density Of States)를 예시한 도면이다.

도 13은 본 발명의 다른 실시예들에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것의 반응 메커니즘을 예시한 도면이다.

도 14는 본 발명의 다른 실시예들에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 결과를 예시한 도면이다.

도 15는 본 발명의 다른 실시예들에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것을 수소 처리한 후 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 결과를 예시한 도면이다.

도 16 및 도 17은 본 발명의 다른 실시예들에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것의 수소 거동 메커니즘을 예시한 도면이다.

도 18 및 도 19는 본 발명의 다른 실시예들에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것의 SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry) 결과를 예시한 도면이다.

도 20은 본 발명의 다른 실시예에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것을 수소 처리한 후 문턱 전압 변화를 예시한 도면이다.

도 21은 본 발명의 다른 실시예에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것을 수소 처리한 후 PBTS(Positive Bias Temperature Stress) 결과를 예시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기능에 대하여 이 분야의 기술자에게 자명한 사항으로서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략하고, 본 발명의 일부 실시예들을 예시적인 도면을 통해 상세하게 설명한다.

[0027] 수소는 채널 등의 반도체에 두 가지 경로로 유입될 수 있다. 수소는 후속 공정(소자 집적 전, 채널층 바로 위 적층 공정에서 수소 발생 환경)에서 유입되거나, 또는 외부 환경(전체 소자의 집적 후, 수소가 많은 외부 환경)에서 유입될 수 있다.

[0028] 수소가 채널 내로 유입되면, 비저항(resistivity) 감소 등과 같은 소자 특성 저하를 초래할 수 있다. 외부 환경에 의해 채널 층에 수소 도핑이 되면, 채널층 내에 캐리어 농도(carrier concentration)가 변하고, 이로 인해 전체 트랜지스터의 전기적 특성이 변화할 수 있다.

[0029] 수소는 그 크기가 매우 작기 때문에 단순히 밀도가 높은 박막만으로는 우수한 차단 능력 확보가 어렵다. 반면 수소는 높은 전기음성도를 가지는 다양한 원소와 결합한 형태로 존재할 수 있기 때문에, 이를 적절히 이용하면 수소를 효과적으로 차단할 수 있다.

[0030] 본 실시예는 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD)을 이용하여 수소 차단 제어막을 형성한다.

[0031] 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD)은 전구체와 반응체가 순차적으로 분사되어, 기판 표면에서의 자기 제한적 표면 반응 (Self-Limiting Reaction)을 통해 형성되는 공정으로, 나노미터 두께의 박막을 형성할 수 있다. 에너지 플라즈마(energetic plasma)를 소스로 사용하는 스퍼터(sputter) 대비, 상대적으로 에너지가 낮은 화학적 반응을 이용하므로, 하부 소자/기판 데미지를 줄일 수 있다.

- [0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수소 차단 제어막 방법을 예시한 흐름도이다.
- [0033] 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 공정 기반의 수소 차단 제어막 형성 방법은, ALD 공정을 적용하여 저온에서 제1 산화제 기반의 제1 산화제-산화물을 이용하여 대상체에 제1 보호층을 형성하는 단계(S10) 및 ALD 공정을 적용하여 저온에서 제2 산화제 기반의 제2 산화제-산화물을 이용하여 제1 보호층에 제2 보호층을 형성하는 단계(S20)를 포함한다.
- [0034] ALD 공정 기반의 수소 차단 제어막 형성 방법은 제1 보호층과 제2 보호층을 적층 구조로 형성한다.
- [0035] ALD 공정 기반의 수소 차단 제어막 형성 방법은 대상체에 대해서 상태 밀도(Density Of States, DOS)를 기준으로 적층 구조로 형성된 제1 보호층과 제2 보호층의 수소 차단 정도를 수치적으로 출력한다.
- [0036] 제1 산화제는 오존(O_3)을 포함하고, 제2 산화제는 물(H_2O)을 포함할 수 있다. 산화물은 알루미늄 산화물, 실리콘 산화물, 하프늄 산화물, 지르코늄 산화물, 타이타늄 산화물, 아연 산화물, 또는 복합 산화물을 적용할 수 있다. 이는 예시일 뿐이며 다른 산화물이 적용될 수 있다. 제1 산화제-산화물은 오존-산화물을 포함할 수 있고, 제2 산화제-산화물은 물-산화물을 포함할 수 있다.
- [0037] 제1 산화제-산화물을 포함하는 제1 보호층이 수소에 노출되면, C-O 화학종이 수소 원자와 반응하여 C-OH 화학종을 생성하는 방식을 통해 수소를 트랩한다.
- [0038] 제2 산화제-산화물을 포함하는 제2 보호층이 수소에 노출되면, C-OH 화학종이 수소 원자와 반응하여 C-O 화학종을 생성하고 수소를 배출한다.
- [0039] 제1 산화제-산화물을 포함하는 제1 보호층은 대상체의 문턱 전압을 양의 방향으로 이동시킨다. 제1 산화제-산화물을 포함하는 제1 보호층이 수소에 노출되더라도, 대상체는 문턱 전압을 유지한다.
- [0040] 제2 산화제-산화물을 포함하는 제2 보호층은 대상체의 문턱 전압을 음의 방향으로 이동시킨다. 제2 산화제-산화물을 포함하는 제2 보호층이 수소에 노출되면, 대상체는 문턱 전압을 음의 방향으로 이동시킨다.
- [0041] 제1 산화제-산화물과 제2 산화제-산화물은 적층 구조를 통해 대상체의 문턱 전압을 서로 반대 방향으로 이동시켜서 채널로서의 특성 변화를 방지한다.
- [0042] 도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따른 수소 차단 제어막을 예시한 도면이다.
- [0043] 수소 차단 제어막(100)은 제1 보호층(210) 및 제2 보호층(220)을 포함한다.
- [0044] 제1 보호층(210)은 대상체(100)의 표면에 형성되며, 제1 산화제 기반의 제1 산화제-산화물을 포함한다.
- [0045] 제2 보호층(220)은 제1 보호층(210) 위에 형성되며, 제2 산화제 기반의 제2 산화제-산화물을 포함한다.
- [0046] 제1 보호층(210)과 제2 보호층(220)은 원자층 증착(Atomic Layer Deposition, ALD) 공정을 기반으로 적층 구조로 형성된다.
- [0047] 제1 산화제는 오존(O_3)을 포함하고, 제2 산화제는 물(H_2O)을 포함할 수 있다. 산화물은 알루미늄 산화물, 실리콘 산화물, 하프늄 산화물, 지르코늄 산화물, 타이타늄 산화물, 아연 산화물, 또는 복합 산화물을 적용할 수 있다. 이는 예시일 뿐이며 다른 산화물이 적용될 수 있다. 제1 산화제-산화물은 오존-산화물을 포함할 수 있고, 제2 산화제-산화물은 물-산화물을 포함할 수 있다.
- [0048] 제1 산화제-산화물을 포함하는 제1 보호층이 수소에 노출되면, C-O 화학종이 수소 원자와 반응하여 C-OH 화학종을 생성하는 방식을 통해 수소를 트랩한다.
- [0049] 제2 산화제-산화물을 포함하는 제2 보호층이 수소에 노출되면, C-OH 화학종이 수소 원자와 반응하여 C-O 화학종을 생성하고 수소를 배출한다.
- [0050] 제1 산화제-산화물을 포함하는 제1 보호층은 대상체의 문턱 전압을 양의 방향으로 이동시킨다. 제1 산화제-산화물을 포함하는 제1 보호층이 수소에 노출되더라도, 대상체는 문턱 전압을 유지한다.
- [0051] 제2 산화제-산화물을 포함하는 제2 보호층은 대상체의 문턱 전압을 음의 방향으로 이동시킨다. 제2 산화제-산화물을 포함하는 제2 보호층이 수소에 노출되면, 대상체는 문턱 전압을 음의 방향으로 이동시킨다.
- [0052] 제1 산화제-산화물과 제2 산화제-산화물은 대상체의 문턱 전압을 서로 반대 방향으로 이동시켜서 채널로서의 특

성 변화를 방지한다.

- [0053] 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것을 나타내는 도면이다.
- [0054] 산화물인 Al_2O_3 는 저온에서 증착이 가능하며, 사용하는 산화제 종류에 따라 박막 내 조성을 변화시킬 수 있다. 저온에서 두 종류의 산화제(H_2O 및 O_3)를 이용하여, 박막 내 조성을 인위적으로 조절하고, 이를 이용하여 수소를 효과적으로 차단할 수 있는 박막을 확보할 수 있다.
- [0055] 도 3을 참조하면, 이중층으로 형성된 $\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 를 예로 들어 설명한다. 이는 예시일 뿐이며, 제1 산화제-산화물로 다른 오존-산화물이 적용될 수 있고, 제2 산화제-산화물로 물-산화물이 적용될 수 있다. 대상체 역시 IGZO(Indium Gallium Zinc Oxide) 뿐만 아니라 요구되는 설계에 따라 수소 차단이 필요한 다른 소자가 적용될 수 있다.
- [0056] 도 4 및 도 5는 본 발명의 다른 실시예들에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것을 수소 처리한 후 전달 곡선을 예시한 도면이다. 도 4는 수소 차단층이 없는 대상 소자 및 $\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 을 단일 수소 차단층으로 형성한 대상 소자를 수소 처리한 후 전달 곡선을 나타낸다. 도 5는 수소 차단층이 없는 대상 소자 및 $\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 을 단일 수소 차단층으로 형성한 대상 소자를 수소 처리한 후 전달 곡선을 나타낸다.
- [0057] 도 6은 본 발명의 다른 실시예들에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것을 수소 처리한 후 문턱 전압 변화를 예시한 도면이다. 도 6은 수소 차단층이 없는 대상 소자, $\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 을 단일 수소 차단층으로 형성한 대상 소자, $\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 을 단일 수소 차단층으로 형성한 대상 소자를 수소 처리한 후 문턱 전압 변화를 예시한 도면이다.
- [0058] 수소 처리 전/후 문턱 전압(threshold voltage, V_{th})의 변화를 관찰함으로써, 각 박막의 수소 차단 능력을 평가할 수 있다. 그 결과, $\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 를 증착한 소자는 수소를 차단하지 못하여 V_{th} 의 음의 방향 이동(negative shift)이 일어나는 것을 관찰할 수 있으나, $\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 증착한 소자는 수소 처리 전/후의 V_{th} shift 변화량이 매우 미미하였다. 이는 $\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 이 수소를 효과적으로 차단하여 소자 특성에 영향을 주지 않은 것을 의미한다.
- [0059] 도 7 내지 도 9은 본 발명의 다른 실시예들에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것을 수소 처리한 후 PBTS(Positive Bias Temperature Stress) 결과를 예시한 도면이다. 도 7은 수소 차단층이 없는 대상 소자를 수소 처리한 후 PBTS 결과를 나타낸다. 도 8은 $\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 을 단일 수소 차단층으로 형성한 대상 소자를 수소 처리한 후 PBTS 결과를 나타낸다. 도 9는 $\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 을 단일 수소 차단층으로 형성한 대상 소자를 수소 처리한 후 PBTS 결과를 나타낸다.
- [0060] PBTS(positive bias temperature stress) test를 이용하여 각 박막 적용에 따른 소자의 안정도(stability) 특성을 확인한 결과 $\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 는 매우 저하된 안정도 특성을 보이는 반면, $\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 적용된 소자는 시간 경과에 따라 문턱 전압 이동량이 거의 없는 매우 우수한 안정도 특성을 보인다.
- [0061] 도 10 내지 도 12는 본 발명의 다른 실시예들에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것을 수소 처리한 후 DOS(Density Of States)를 예시한 도면이다. 도 10은 수소 차단층이 없는 대상 소자를 수소 처리한 후 DOS를 나타낸다. 도 11은 $\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 을 단일 수소 차단층으로 형성한 대상 소자를 수소 처리한 후 DOS를 나타낸다. 도 12는 $\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 을 단일 수소 차단층으로 형성한 대상 소자를 수소 처리한 후 DOS를 나타낸다.
- [0062] 수소가 소자의 안정도에 미치는 영향 및 각 산화물 박막의 역할을 확인하기 위해, Photo-excited charge collection spectroscopy (PECCS) 측정을 진행하였다. PECCS 측정을 통해 대상 소자 내 갭 상태(gap state)의 density-of-states (DOS) profile을 자세히 관찰 가능하다. 측정 결과, 기존 pristine 소자 내에 존재하던 산소 공공(oxygen vacancies) 트랩(trap)이 수소의 유입으로 패시베이션(passivation)되어 줄어든 것을 볼 수 있다. 그러나 $\text{H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ 가 적용된 소자는 오히려 수소 처리 후 산소 공공(oxygen vacancies) 트랩이 증가되어, 수소의 유입을 차단하지 못한 것을 확인할 수 있다. 반면 $\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 적용된 소자는 수소 처리 전/후 대상 소자 내 DOS profile에 변화가 없는 것으로 보아, 우수한 수소 차단 능력을 보여줄 수 있다.
- [0063] 도 10 내지 도 12를 참조하여 각 박막에 수소 처리를 진행하였을 때 나타나는 반응 메커니즘을 추론할 수 있다.
- [0064] 도 13은 본 발명의 다른 실시예들에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것의 반응 메커니즘을 예시한

도면이다. 도 13은 도 10 내지 도 12를 참조하여 수소 차단층이 없는 대상 소자, $H_2O-Al_2O_3$ 을 단일 수소 차단층으로 형성한 대상 소자, $O_3-Al_2O_3$ 을 단일 수소 차단층으로 형성한 대상 소자를 수소 처리 전/후 반응 메커니즘을 나타낸다.

[0065] 도 14는 본 발명의 다른 실시예들에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 결과를 예시한 도면이다. 도 14는 $H_2O-Al_2O_3$ 을 단일 수소 차단층으로 형성한 대상 소자, $O_3-Al_2O_3$ 을 단일 수소 차단층으로 형성한 대상 소자의 화학적 조성을 나타낸다.

[0066] 산화제 종류에 따라 상반된 수소 차단 능력을 보이는 이유를 규명하기 위해, 두 박막의 화학적 조성 분석을 진행하였다. XPS 측정 결과, $H_2O-Al_2O_3$ 내에는 C-OH 화학종(species)이 존재하는 반면, $O_3-Al_2O_3$ 내에는 주로 C-O 화학종이 존재하는 것을 확인할 수 있다.

[0067] 도 15는 본 발명의 다른 실시예들에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것을 수소 처리한 후 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 결과를 예시한 도면이다.

[0068] FT-IR 측정을 통하여 수소 처리 전/후 탄소 화학종(carbon species)의 변화를 살펴본 결과, $H_2O-Al_2O_3$ 내에서는 수소 처리 후 C-OH가 감소하고, $O_3-Al_2O_3$ 내에서는 수소 처리 후 C-O 화학종이 줄고 C-OH 화학종이 늘어난 것을 확인하였다. 이를 통해 각 박막 내 수소 거동 메커니즘을 유추한 결과, $H_2O-Al_2O_3$ 내에서는 존재하던 C-OH 화학종과 유입된 수소 원자가 반응($C-OH + H \rightarrow C-O + H_2$)하여 오히려 대상 소자로의 수소 유입이 많아지는 반면 $O_3-Al_2O_3$ 내에서는 존재하던 C-O 화학종과 수소 원자가 반응($C-O + H \rightarrow C-OH$)하여 수소를 트랩하는 역할을 하는 것을 확인할 수 있다.

[0069] 도 14 및 도 15를 참조하여 각 박막에 수소 처리를 진행하였을 때 나타나는 수소 거동 메커니즘을 추론할 수 있다.

[0070] 도 16 및 도 17은 본 발명의 다른 실시예들에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것의 수소 거동 메커니즘을 예시한 도면이다. 도 18 및 도 19는 본 발명의 다른 실시예들에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것의 SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry) 결과를 예시한 도면이다.

[0071] SIMS 분석을 통해 상기 추론한 수소 거동 메커니즘을 명확히 확인할 수 있다.

[0072] 도 20은 본 발명의 다른 실시예에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것을 수소 처리한 후 문턱 전압 변화를 예시한 도면이다. 도 21은 본 발명의 다른 실시예에 따른 수소 차단 제어막을 예시적으로 구현한 것을 수소 처리한 후 PBTS(Positive Bias Temperature Stress) 결과를 예시한 도면이다. 도 20 및 도 21은 $O_3-Al_2O_3$ 와 $H_2O-Al_2O_3$ 을 이중 수소 차단층으로 형성한 대상 소자를 수소 처리한 후 결과를 나타낸다.

[0073] $H_2O-Al_2O_3$ 과 $O_3-Al_2O_3$ 를 단독적으로 대상 소자(예시에서는 a-IGZO TFT가 예시되어 있으나 다른 소자 적용도 가능) 위에 증착했을 때, H_2O 는 수소 원자 유입으로 인해 증착만으로 문턱 전압에 대해 음의 방향 이동(V_{th} negative shift)를 야기시켰으며, O_3 는 산소 라디칼(oxygen radical)이 대상 소자의 산소 공공(oxygen vacancies)을 채움으로써 캐리어 농도(carrier concentration)를 감소시켜 문턱 전압에 대해 양의 방향 이동(V_{th} positive shift)를 야기한 바 있다. 따라서 대상 소자의 특성을 최대한 유지하면서도, 우수한 수소 차단 능력을 보이는 수소 차단막 확보를 위해 $H_2O-Al_2O_3$ 및 $O_3-Al_2O_3$ 를 적층 구조로 구현한 이중 구조의 산화물 박막을 사용한다.

[0074] 이중 구조의 산화제-산화물 박막은 기존의 소자 특성을 유지하면서도 수소 유입에 대해 우수한 안정도 특성을 갖는다.

[0075] 본 실시예들은 원자층 증착(ALD)을 이용하여 박막 내 조성을 인위적으로 조절하고, 이를 이용하여 수소를 효과적으로 차단한다. 본 명세서에 예시된 a-IGZO TFT 뿐만 아니라 수소의 유입을 막고자 하는 모든 반도체, 디스플레이 패널 등에 적용될 수 있다.

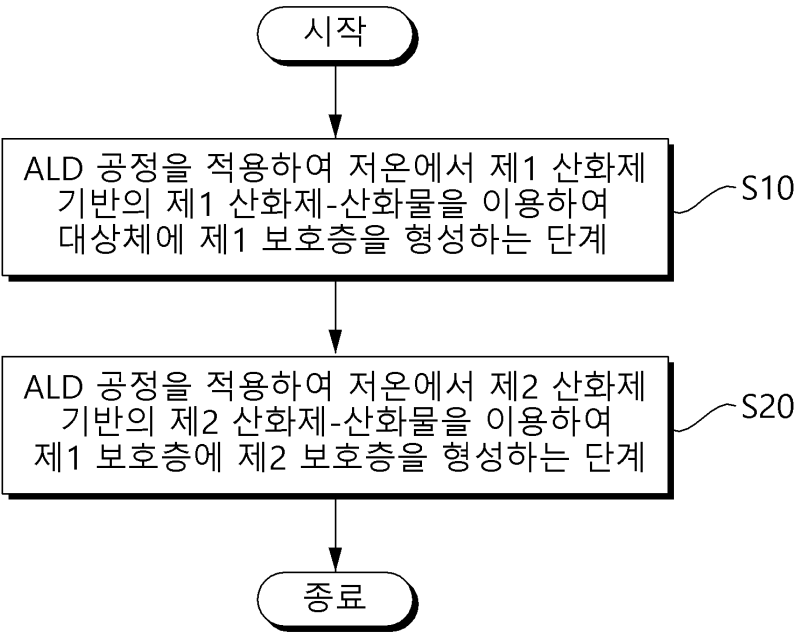
[0076] 도 1에서는 각각의 과정을 순차적으로 실행하는 것으로 기재하고 있으나 이는 예시적으로 설명한 것에 불과하고, 이 분야의 기술자라면 본 발명의 실시예의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 도 1에 기재된 순서를 일부 변경하여 실행하거나 또는 하나 이상의 과정을 병렬적으로 실행하거나 다른 과정을 추가하는 것은

로 다양하게 수정 및 변형하여 적용 가능할 것이다.

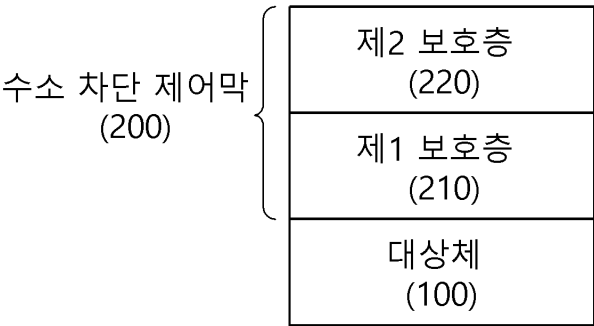
[0077] 본 실시예들은 본 실시예의 기술 사상을 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 실시예의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 실시예의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 실시예의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

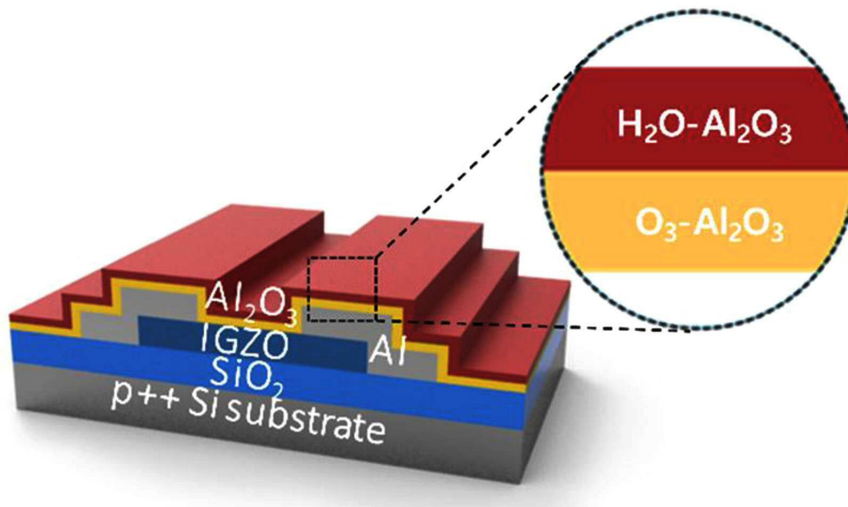
도면1



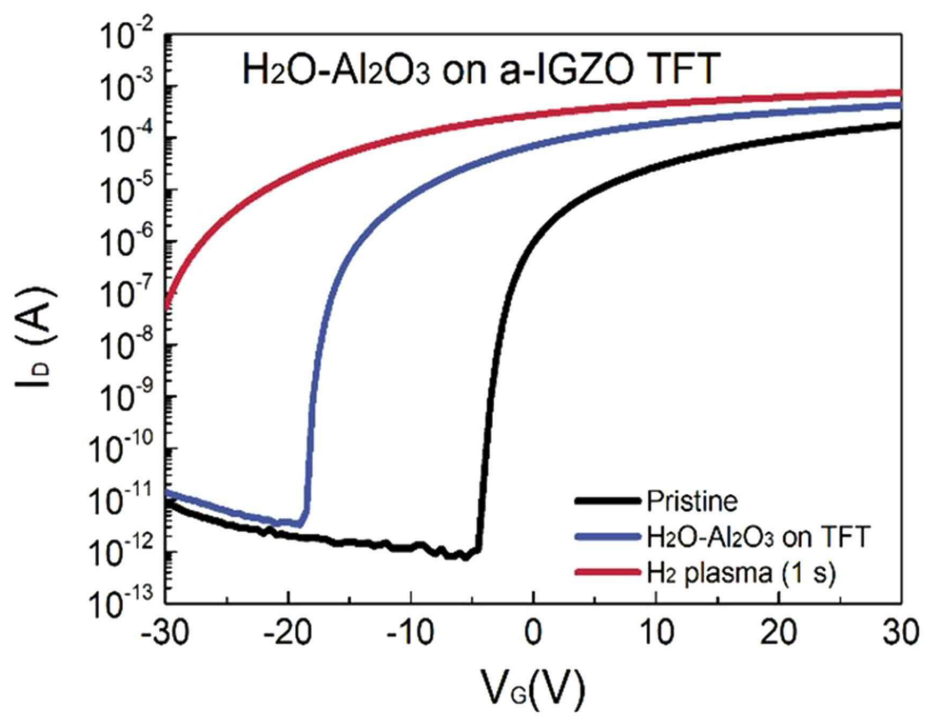
도면2



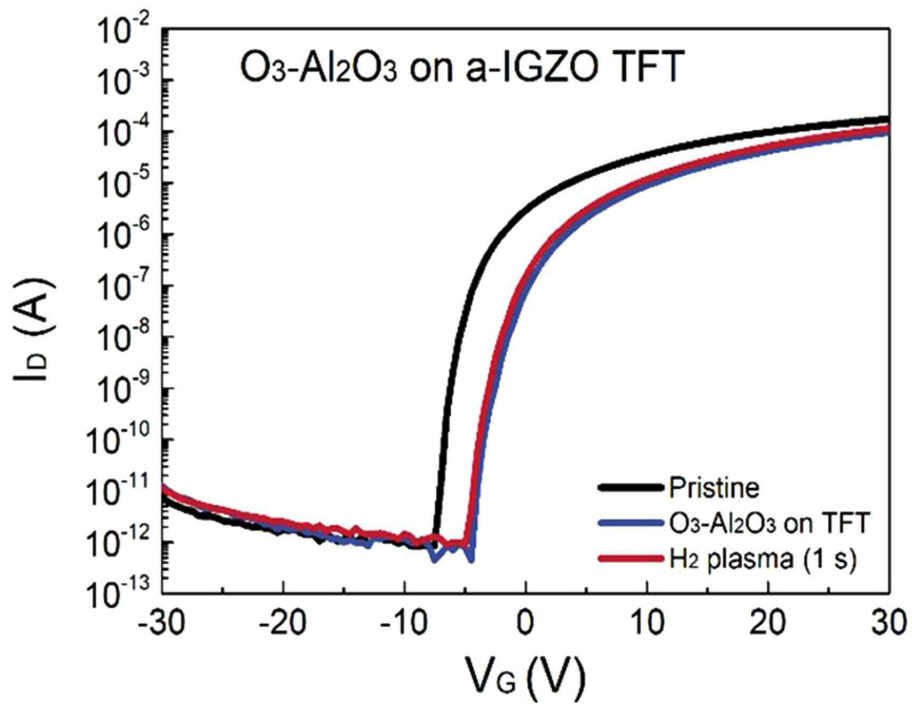
도면3



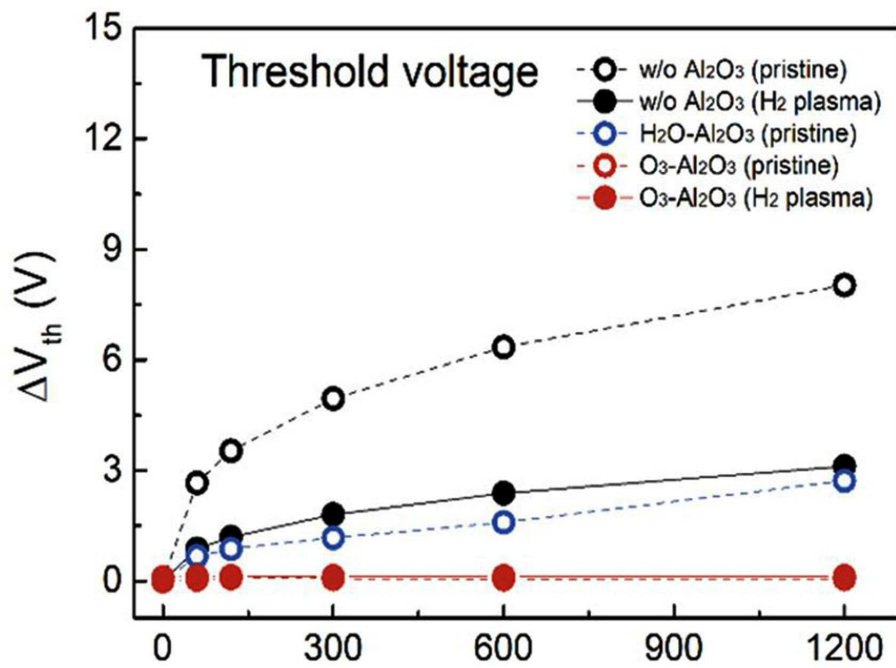
도면4



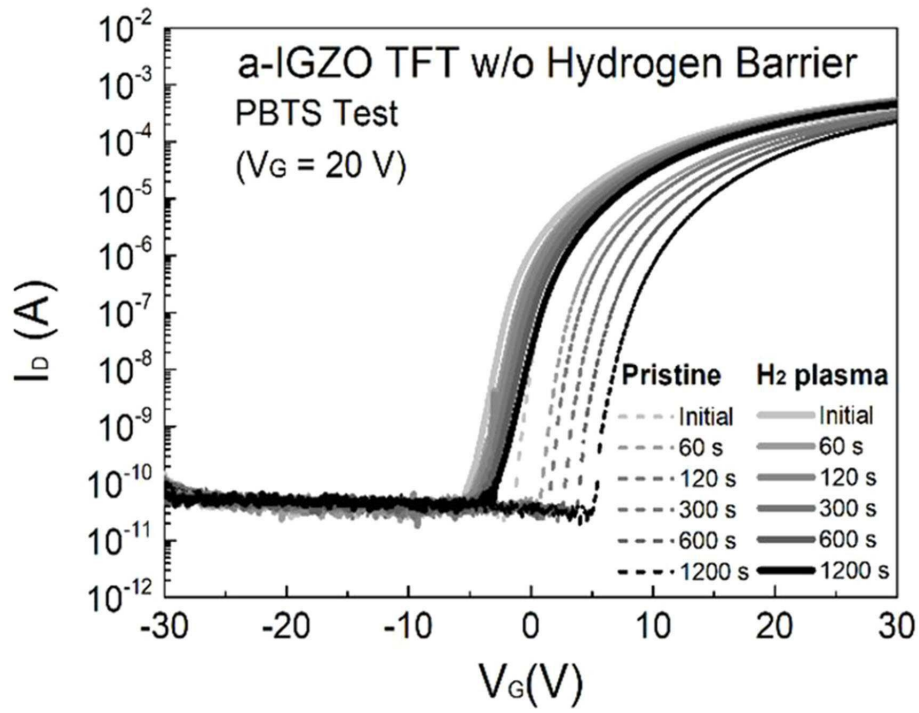
도면5



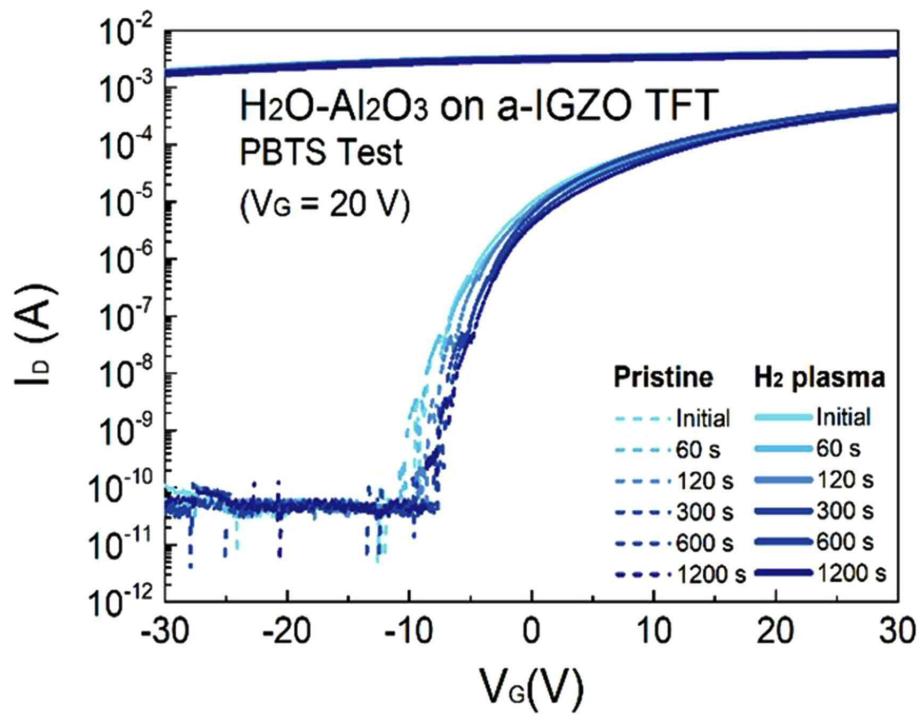
도면6



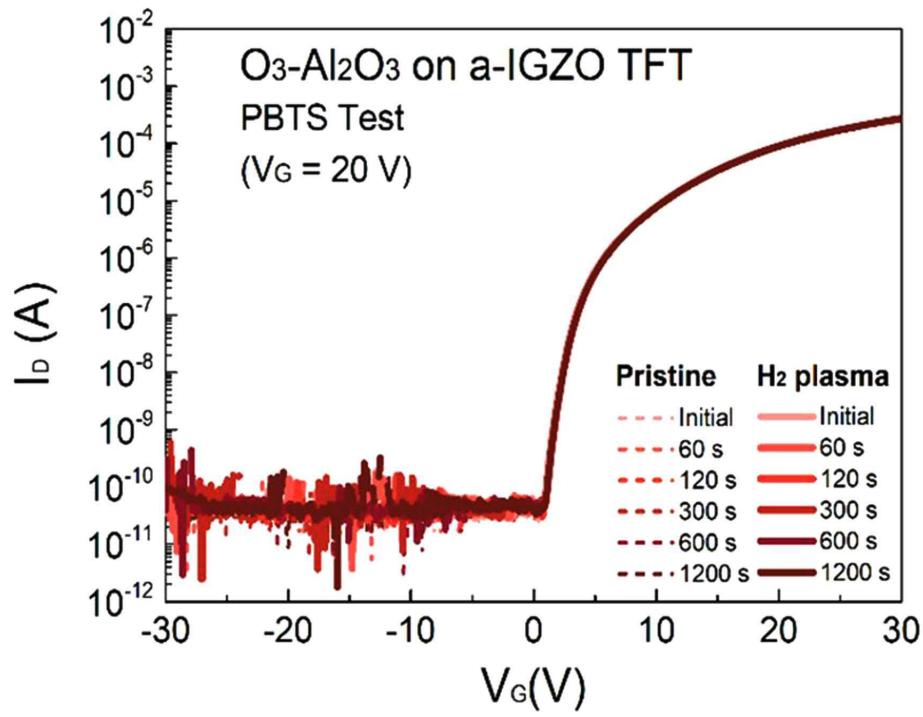
도면7



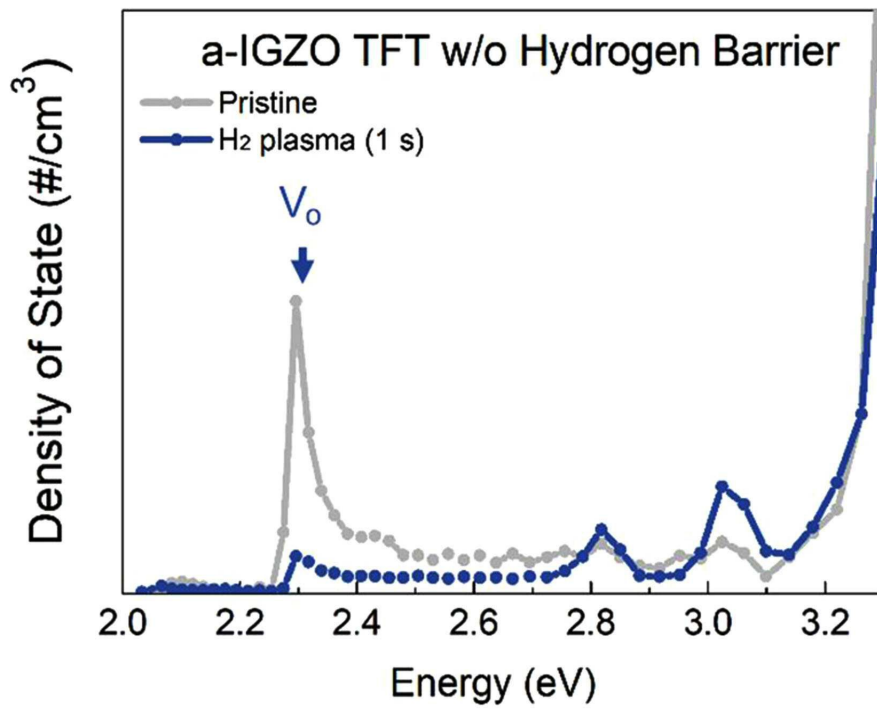
도면8



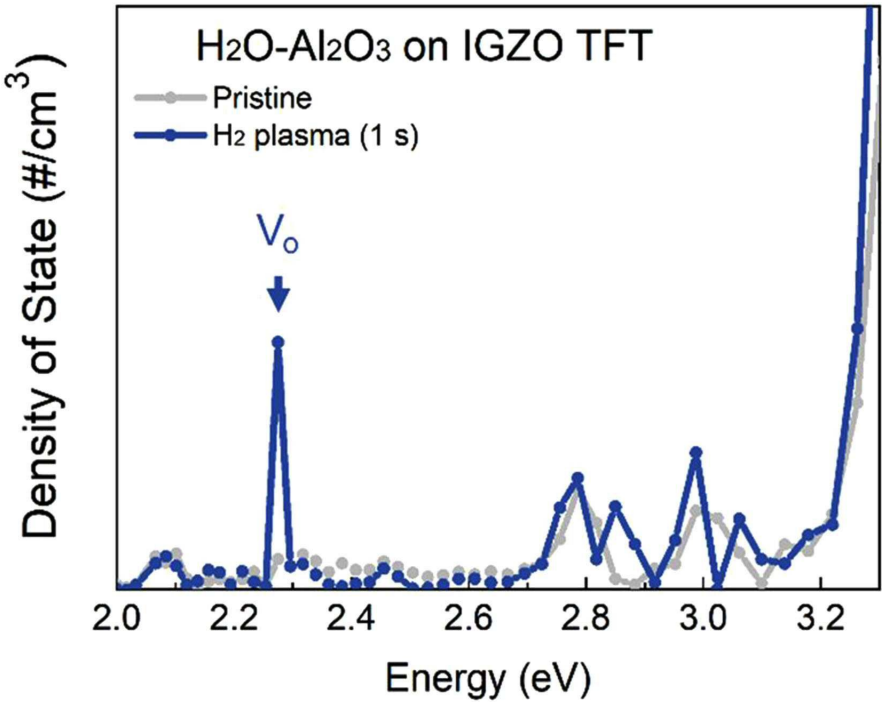
도면9



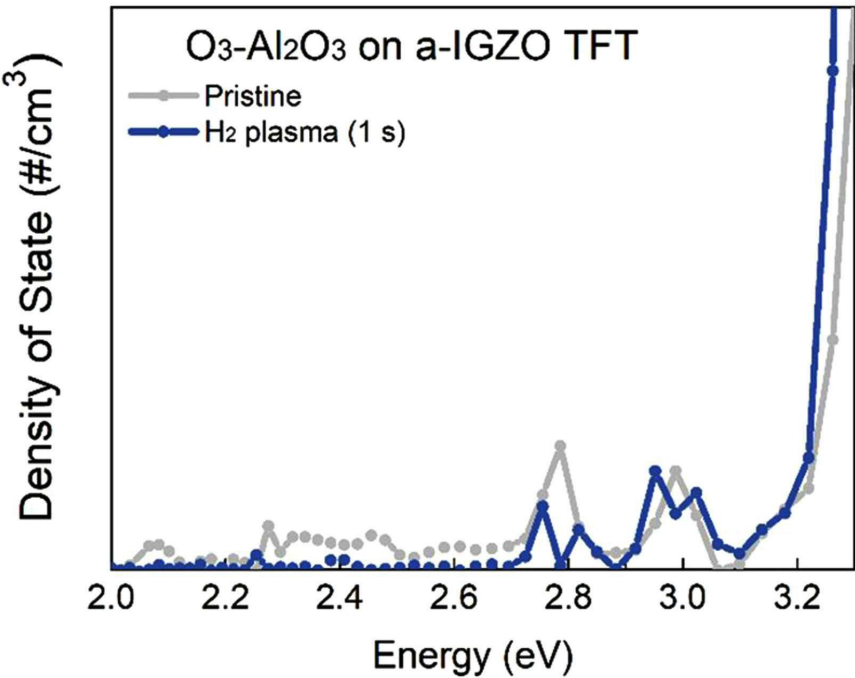
도면10



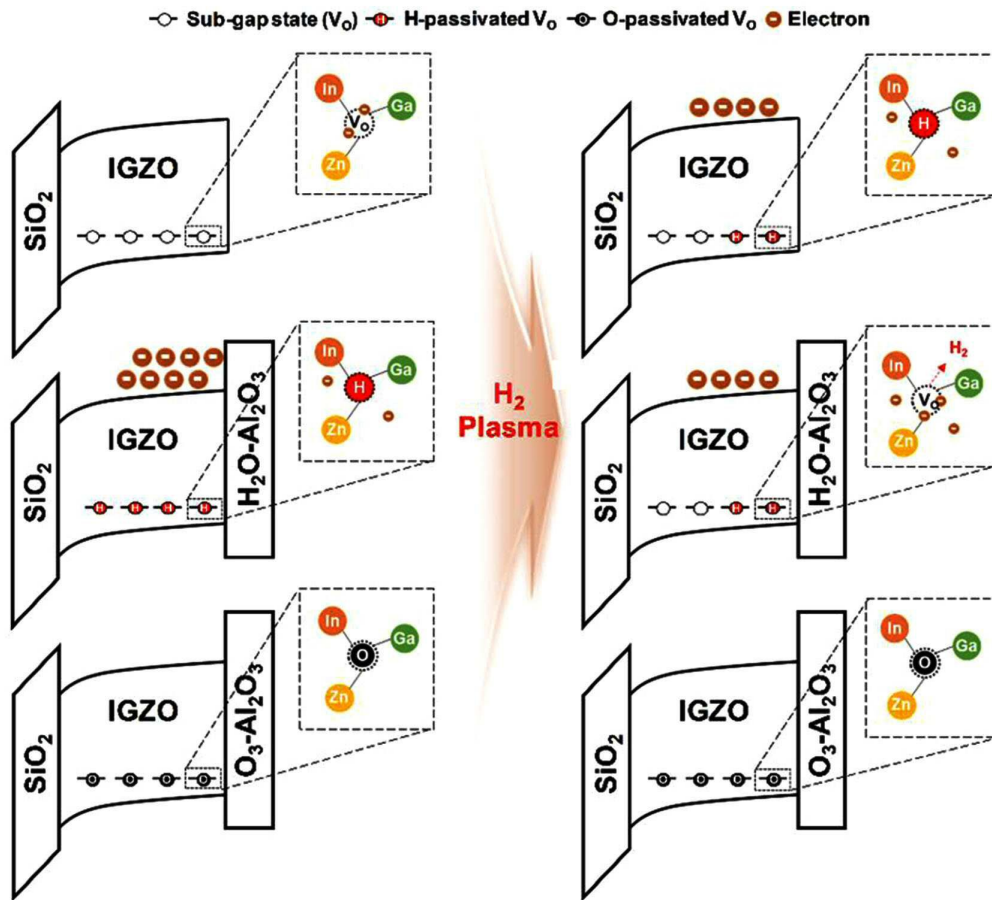
도면11



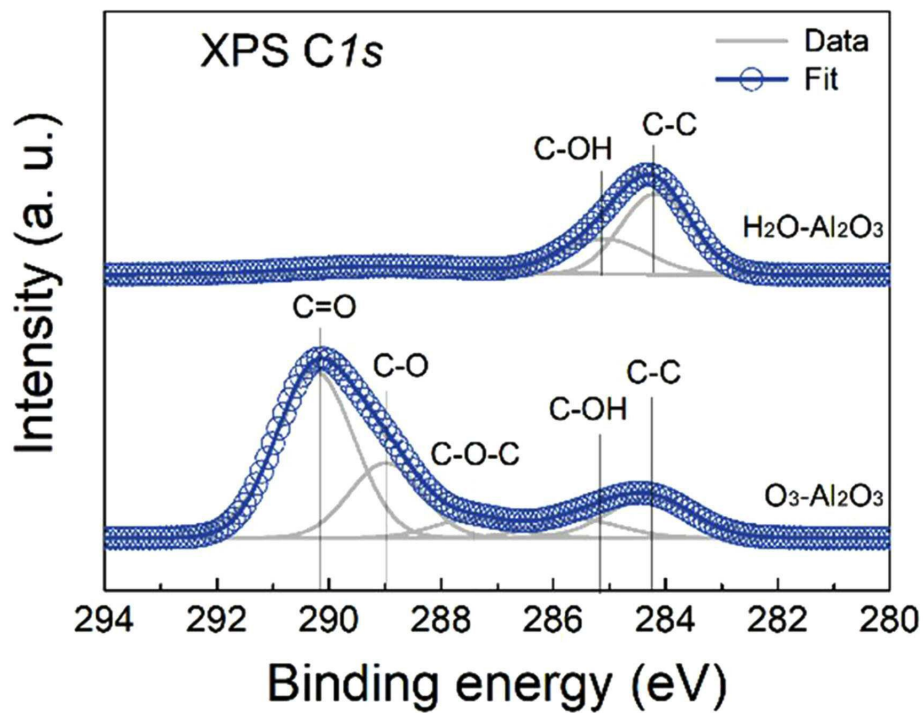
도면12



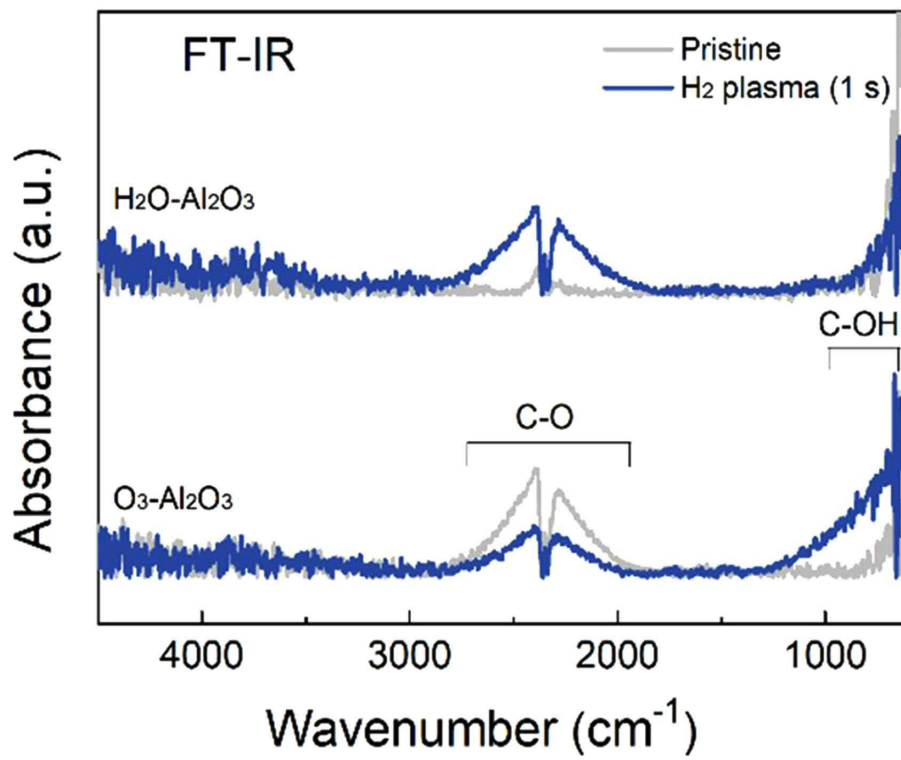
도면13



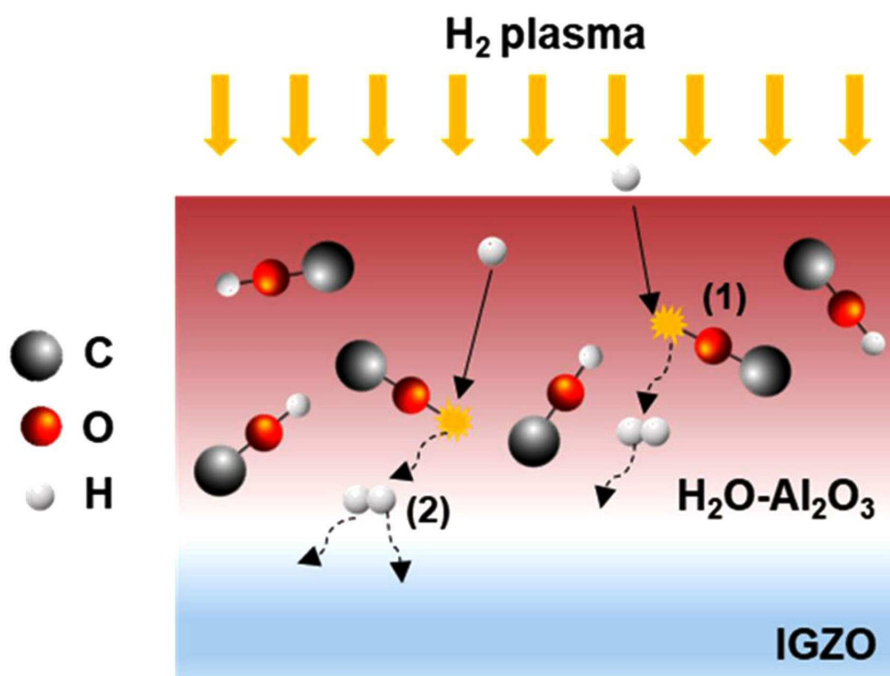
도면14



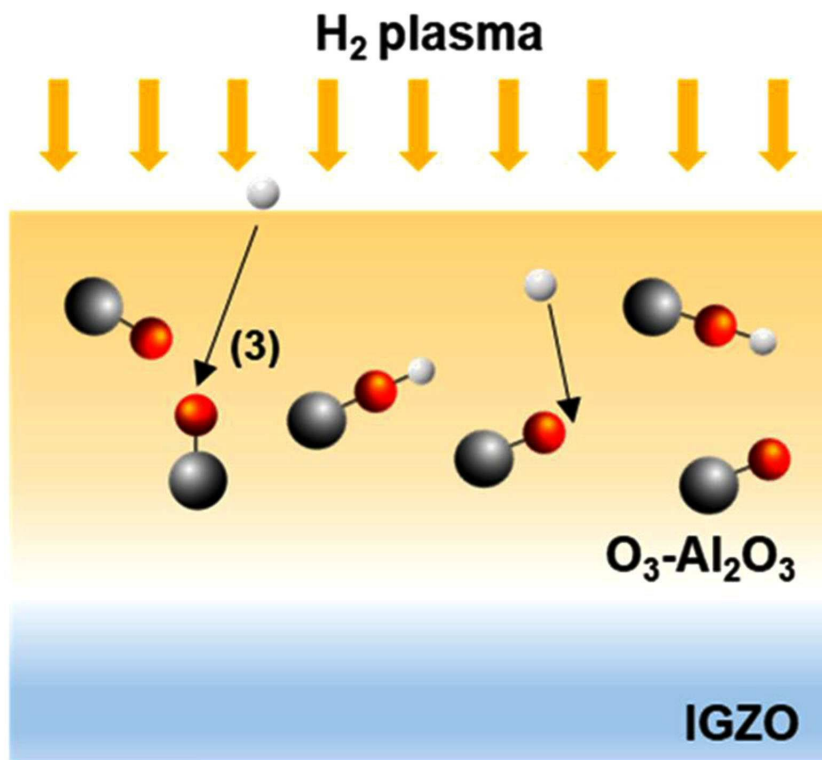
도면15



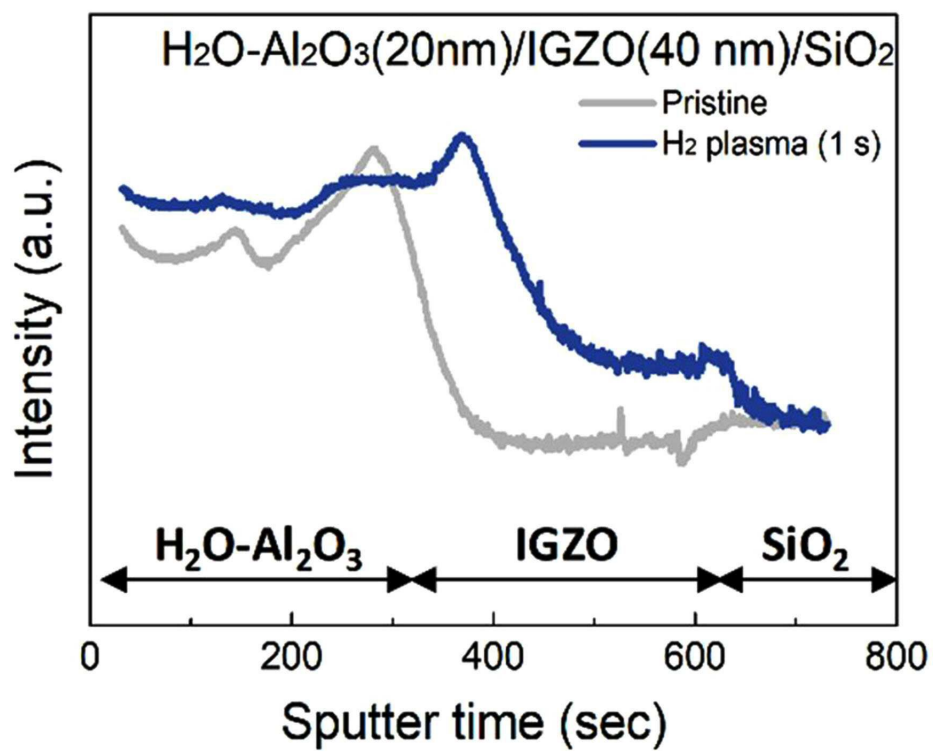
도면16



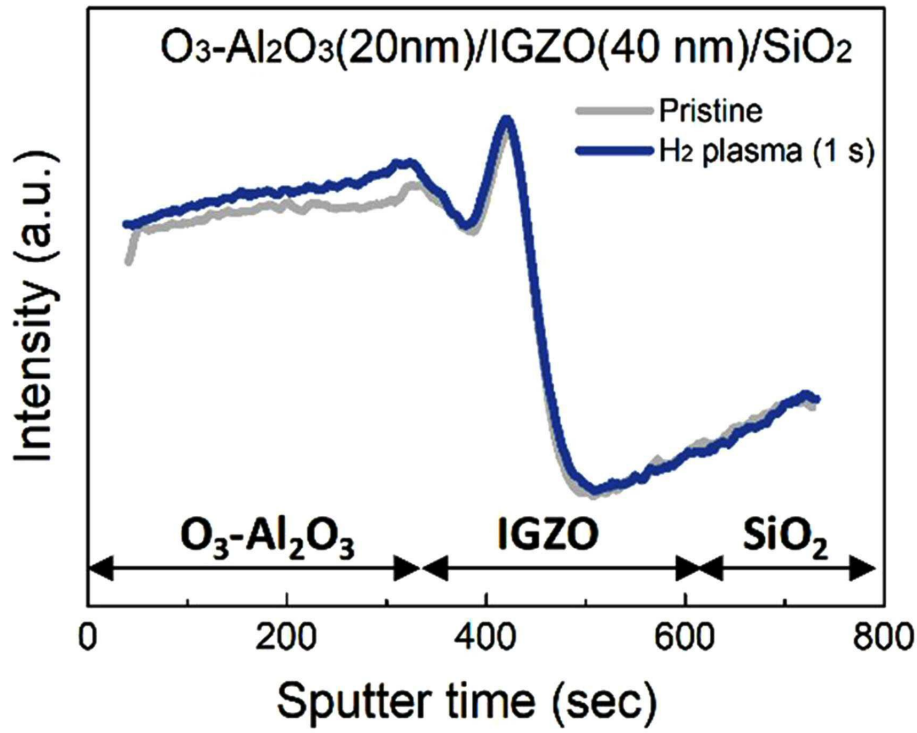
도면17



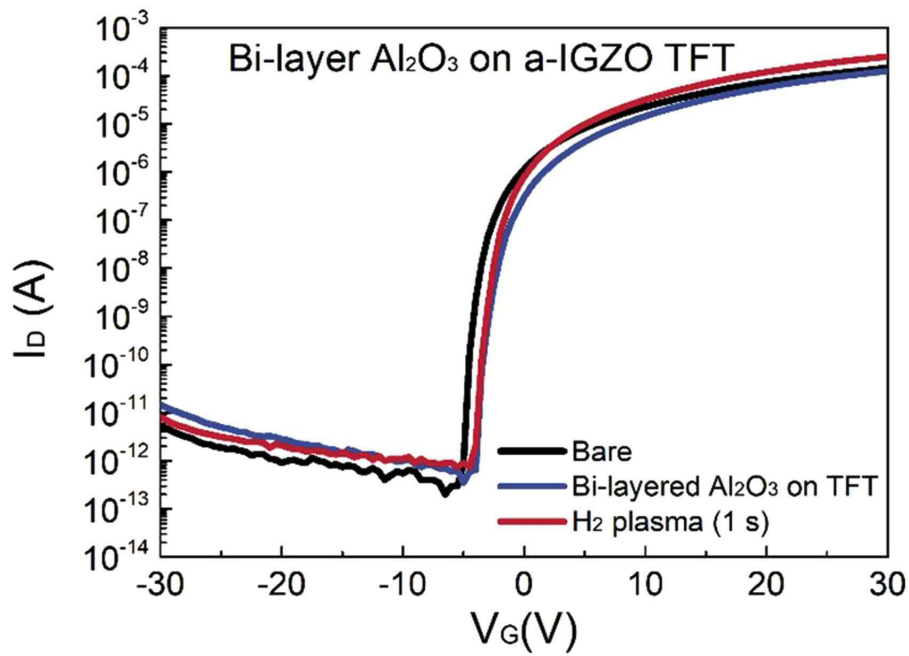
도면18



도면19



도면20



도면21

