



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월03일

(11) 등록번호 10-2260968

(24) 등록일자 2021년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C23C 16/455** (2006.01) **C23C 16/30** (2006.01)  
**C23C 16/36** (2006.01)

(52) CPC특허분류  
**C23C 16/45534** (2013.01)  
**C23C 16/30** (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0048208

(22) 출원일자 2019년04월25일

심사청구일자 2019년04월25일

(65) 공개번호 10-2020-0124851

(43) 공개일자 2020년11월04일

(56) 선행기술조사문헌

JP2016034042 A\*

KR1020100013832 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(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 3 항

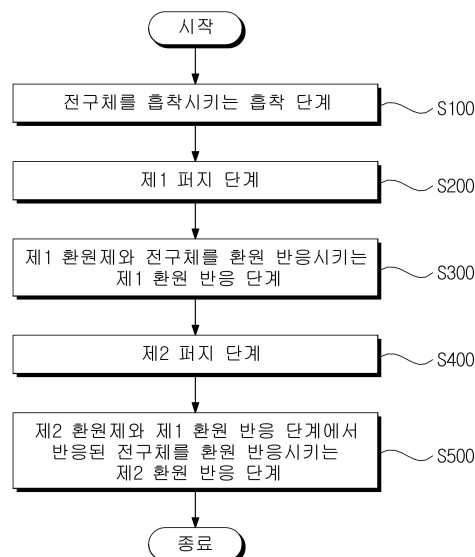
심사관 : 전형태

(54) 발명의 명칭 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법 및 이의 박막 증착 구조

## (57) 요약

본 발명에 따르면, 제1 환원제를 이용하여 전구체를 환원시키는 제1 환원 반응과 제2 환원제를 이용하여 제1 환원 반응 단계에서 반응된 전구체를 환원시키는 제2 환원 반응을 이용하여 박막의 특성을 조절하는 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법 및 이의 박막 증착 구조가 개시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C23C 16/36* (2013.01)

*C23C 16/45536* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

기관에 전구체를 흡착시키는 흡착 단계;

상기 전구체와 반응하지 않는 비활성 기체를 이용하여 상기 기관에 흡착되지 않은 전구체를 제거하는 제1 퍼지 단계;

제1 환원제를 이용하여 상기 전구체를 환원시키는 제1 환원 반응 단계;

상기 제1 환원 반응에 참여하지 않은 제1 환원제를 제거하는 제2 퍼지 단계; 및

제2 환원제를 이용하여 상기 제1 환원 반응 단계에서 반응된 전구체를 환원시키는 제2 환원 반응 단계를 포함하며,

상기 전구체는 텅스텐 원소를 포함하는 유기 금속 화합물이며,

상기 제2 환원 반응 단계는, 상기 기관에 상기 텅스텐 원소를 기반으로 한 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)막을 증착하는 것을 특징으로 하는 박막 증착 방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 환원 반응 단계에서 상기 제1 환원제 대신 상기 제2 환원제를 이용하고, 상기 제2 환원 반응 단계에서 상기 제2 환원제 대신 상기 제1 환원제를 이용하며, 상기 제1 환원제와 상기 제2 환원제의 순서의 변경에 따라 상기 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)막의 산소, 탄소 및 질소의 조성 비율이 변화되고, 상기 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)막의 성장률 및 전도성이 상이한 것을 특징으로 하는 박막 증착 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 환원제는 플라즈마에 의해 활성화된 수소와 아르곤이 혼합된 혼합 기체를 포함하고, 상기 제2 환원제는 플라즈마에 의해 활성화된 암모니아를 포함하며,

상기 제1 환원 반응 단계 및 제2 환원 반응 단계는 저온 공정인 것을 특징으로 하는 박막 증착 방법.

#### 청구항 5

삭제

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 박막 증착 방법 및 이의 박막 증착 구조에 관한 것으로, 특히 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD) 공정을 이용한 박막 증착 방법 및 이의 박막 증착 구조에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD)은 표면에서 일어나는 자기 제한적 반응으로, 원자층 단위의 증착을 통해 얇은 박막을 구현할 수 있다. 또한, 단차 피복성(step coverage)이 우수하여 넓은 면적 및 복잡한 입

체 구조에 균일한 두께의 박막을 증착할 수 있다.

[0003] 또한, 원자층 증착법은 열역학적 조건, 사용하는 물질 (전구체와 반응물)에 따라 다양한 박막 특성을 얻을 수 있으며, 이를 통해 촉매 특성을 최적화할 수 있다.

[0004] 현재 사용되는 박막 증착 방법은 다성분계 박막에서 박막의 조성 등의 박막의 특성을 조절 하는 점이 어렵기 때문에, 공정 변수의 조절만을 통해 다양한 특성을 가진 박막을 확보하는 방법이 필요하다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법 및 이의 박막 증착 구조로 제1 환원제를 이용하여 전구체를 환원시키는 제1 환원 반응 단계와 제2 환원제를 이용하여 상기 제1 환원 반응 단계에서 반응된 전구체를 환원시키는 제2 환원 반응 단계를 포함하여 박막의 특성을 조절하는데 그 목적이 있다.

[0006] 또한, 환원제의 종류, 노출 순서 등의 공정 변수의 조절만을 통해 다양한 특성을 가진 산화탄화질화 텅스텐을 확보하는데 또 다른 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] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법은, 기판에 전구체를 흡착시키는 흡착 단계, 상기 전구체와 반응하지 않는 비활성 기체를 이용하여 상기 기판에 흡착되지 않은 전구체를 제거하는 제1 퍼지 단계, 제1 환원제를 이용하여 상기 전구체를 환원시키는 제1 환원 반응 단계, 상기 제1 환원 반응에 참여하지 않은 제1 환원제를 제거하는 제2 퍼지 단계 및 제2 환원제를 이용하여 상기 제1 환원 반응 단계에서 반응된 전구체를 환원시키는 제2 환원 반응 단계를 포함한다.

[0009] 여기서, 상기 전구체는 텅스텐 원소를 포함하는 유기 금속 화합물이며, 상기 제2 환원 반응 단계는, 상기 기판에 상기 텅스텐 원소를 기반으로 한 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)막을 증착한다.

[0010] 여기서, 상기 제1 환원 반응 단계에서 상기 제1 환원제 대신 상기 제2 환원제를 이용하고, 상기 제2 환원 반응 단계에서 상기 제2 환원제 대신 상기 제1 환원제를 이용하며, 상기 제1 환원제와 상기 제2 환원제의 순서의 변경에 따라 상기 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)막의 산소, 탄소 및 질소의 조성 비율이 변화되고, 상기 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)막의 성장률 및 전도성이 상이하다.

[0011] 여기서, 상기 제1 환원제는 플라즈마에 의해 활성화된 수소와 아르곤이 혼합된 혼합 기체를 포함하고, 상기 제2 환원제는 플라즈마에 의해 활성화된 암모니아를 포함하며, 상기 제1 환원 반응 단계 및 제2 환원 반응 단계는 저온 공정이다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 구조는, 제1 환원제와 제2 환원제가 기판에 흡착된 전구체와 환원 반응하여 형성되는 원자층을 포함하고, 상기 전구체는 텅스텐 원소를 포함하는 유기 금속 화합물이며, 상기 원자층은 상기 텅스텐 원소를 기반으로 한 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)막이고, 상기 제1 환원제와 상기 제2 환원제의 환원 반응 순서의 변경에 따라 상기 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)막의 산소, 탄소 및 질소의 조성 비율이 변화되고, 상기 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)막의 성장률 및 전도성이 상이하다.

### 발명의 효과

[0013] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명의 실시예들에 의하면, 제1 환원제를 이용하여 전구체를 환원시키는 제1 환원 반응 단계와 제2 환원제를 이용하여 상기 제1 환원 반응 단계에서 반응된 전구체를 환원시키는 제2 환원 반응 단계를 포함하여 박막의 특성을 조절할 수 있다.

[0014] 또한, 환원제의 종류, 노출 순서 등의 공정 변수의 조절만을 통해 다양한 특성을 가진 산화탄화질화 텅스텐을 확보할 수 있다.

[0015] 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

- [0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법을 나타낸 흐름도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법의 공정 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 구조를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 4는 암모니아 가스를 이용한 원자층 증착법에 관한 도면이다.
- 도 5는 암모니아 플라즈마를 이용한 원자층 증착법에 관한 도면이다.
- 도 6 및 도 7은 아르곤, 수소 혼합 기체를 이용한 원자층 증착법에 관한 도면이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법에서 환원제 순서에 따른 박막 성장률 및 전도성을 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법에서 환원제 순서에 따른 광학적 특성을 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법에서 환원제 순서에 따른 박막의 조성을 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법에서 환원제 순서에 따른 박막 결정성을 분석한 결과를 나타낸 도면이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명에 관련된 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법 및 이의 박막 증착 구조에 대하여 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 설명하는 실시예에 한정되는 것이 아니다. 그리고, 본 발명을 명확하게 설명하기 위하여 설명과 관계없는 부분은 생략되며, 도면의 동일한 참조부호는 동일한 부재임을 나타낸다.
- [0018] 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [0019] 이하의 설명에서 사용되는 구성요소에 대한 접미사 “모듈” 및 “부”는 명세서 작성의 용이함만이 고려되어 부여되거나 혼용되는 것으로서, 그 자체로 서로 구별되는 의미 또는 역할을 갖는 것은 아니다.
- [0020] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성요소들은 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0021] 본 발명은 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법 및 이의 박막 증착 구조에 관한 것이다.
- [0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법을 나타낸 흐름도이다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법은 원자층 증착법 (atomic layer deposition, ALD) 공정을 이용하여 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)을 증착할 수 있는 방법으로 두 가지 환원제를 이용하여 전도성, 화학적 조성, 결정성, 전도성 등의 박막 특성을 조절할 수 있는 공정 기술이다.
- [0024] 원자층 증착법 (atomic layer deposition, ALD)은 표면에서 일어나는 자기 제한적 반응으로, 원자층 단위의 증착을 통해 얇은 박막을 구현할 수 있다. 또한, 단차 피복성(step coverage)이 우수하며 넓은 면적에 균일한 두께의 박막을 증착할 수 있기 때문에, 나노미터 크기의 입체적 구조를 지닌 물질 위에 증착하는 데에 필수 불가결한 공정 기술의 하나로 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)의 원자층 증착법 공정 개발은 표면적이 넓고 복잡한 입체적 구조 위에 균일하게 박막을 증착할 수 있도록 하며, 이는 전기 화학적 촉매로서의 기능을 매우 향상시킬 수 있다. 또한, 원자층 증착법은 열역학적 조건, 사용하는 물질 (전구체와 반응물)에 따라 다양한 박막 특성을 얻을 수 있으며, 이를 통해 촉매 특성을 최적화할 수 있다.
- [0025] 특히, 저온에서의 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD)을 이용하였을 때 다양한 3D 구조에서 모든 방향으로 균일한 덮임율(coverage ratio)을 보이며 박막의 두께는 모든 방향으로 두께 균일성(thickness

uniformity)을 갖는다. 표면적이 넓고 구조가 복잡한 섬유의 내부 공간이나 미립자 구조의 표면 등에도 균일하게 박막을 형성할 수 있다. 이에 따라, 촉매로서 사용이 될 때 큰 장점이 있으며, 예를 들어, 카본 섬유(carbon fiber)와 같은 구조에 증착하는 경우에 적합하게 사용될 수 있다.

- [0026] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 증착 방법은 기판에 전구체를 흡착시키는 흡착 단계(S100)에서 시작한다.
- [0027] 흡착 단계(S100)에서 챔버 내에 전구체를 공급하여 기판에 상기 전구체를 흡착시킨다. 여기서, 전구체는 텅스텐 원소를 포함하는 유기 금속 화합물이다.
- [0028] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 텅스텐 전구체는 2 종 이상의 유기 리간드(organic ligand)로 구성되어 있는 금속-유기 전구체이다. 유기 금속 화합물은 금속을 성분으로 가지는 유기화합물로 일반적으로 금속원자와 탄소원자의 결합을 가지는 화합물이다.
- [0029] 환원제로는 암모니아 가스, 암모니아 플라즈마, 아르곤 + 수소 플라즈마를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0030] 단계 S200은 챔버 내부를 퍼지하는 제1 퍼지 단계이다. 제1 퍼지 단계(S200)는, 전구체와 반응하지 않는 비활성 기체를 이용하여 상기 기판에 흡착되지 않은 전구체를 제거한다. 전구체 공급을 중단하고 퍼지 가스를 공급하면 기판 위 기상으로 남아있던 전구체와 기판에 약하게 흡착을 하고 있던 전구체들이 퍼지 가스에 의해 씻겨 나가고 기판과 강한 물리적 결합을 하고 있던 한 층의 전구체들만 남는다.
- [0031] 단계 S300은 제1 환원제를 이용하여 상기 전구체를 환원시키는 제1 환원 반응 단계이다. 제1 환원제는 플라즈마에 의해 활성화된 수소와 아르곤이 혼합된 혼합 기체이다.
- [0032] 단계 S400은 챔버 내부를 퍼지하는 제2 퍼지 단계이다. 제2 퍼지 단계에서 제1 환원 반응 단계 이후 제1 환원제와 반응하지 않는 비활성 기체를 이용하여 제1 환원 반응에 참여하지 않은 제1 환원제를 제거한다.
- [0033] 단계 S500은 제2 환원제를 이용하여 상기 제1 환원 반응 단계에서 반응된 전구체를 환원시키는 제2 환원 반응 단계이다. 제2 환원제는 플라즈마에 의해 활성화된 암모니아를 포함한다.
- [0034] 제2 환원 반응 단계(S500)는, 상기 기판에 상기 텅스텐 원소를 기반으로 한 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)막을 증착한다.
- [0035] 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)은 저장량이 풍부하고 저렴한 텅스텐을 기반으로 한 촉매제 중 하나이다. 페르미 에너지 레벨(fermi energy level) 부근에서의 전자 배치로 인해 백금(Pt)과 굉장히 유사한 촉매 특성을 보인다. 이러한 특성들로 인해, 산화탄화질화 텅스텐은 수소 발생 반응(hydrogen evolution reaction, HER), 가수소 분해(hydrogenolysis), 물 분해(water splitting) 등 다양한 분야에서 비 귀금속 전기 화학적 촉매로서 굉장히 유망한 물질로 주목 받고 있다.
- [0036] 제1 환원 반응 단계 및 제2 환원 반응 단계는 저온 공정이다. 여기서, 저온 공정은 기판 온도 100 °C ~ 400 °C에서 증착이 이루어지는 공정이다.
- [0037] 기존의 촉매를 위한 WCN, WOCN 합성의 경우, 매우 고온인 800 °C ~ 900 °C에서 공정이 진행되었다. 그러나 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 증착 방법은 플라즈마에 의해 활성화된 제1 환원제와 제2 환원제를 함께 이용하며, 플라즈마에 의해 활성화된 환원제는 활성화되기 전에 비해 반응성이 증가하므로 화학반응 온도를 낮출 수 있다. 이에 따라, 기판 온도 100 °C ~ 400 °C에서 증착이 이루어지도록 저온 공정을 실시할 수 있다.
- [0038] 제1 환원 반응 단계에서 상기 제2 환원제를 대신 이용하고, 상기 제2 환원 반응 단계에서 상기 제1 환원제를 대신 이용하는 것이 가능하며, 상기 제1 환원제와 상기 제2 환원제의 순서의 변경에 따라 상기 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)막의 산소, 탄소 및 질소의 조성 비율이 변화되고, 상기 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)막의 성장률 및 전도성이 상이하다.
- [0039] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법의 공정 모식도이다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법은 사용하는 환원제에 따라, 환원제 노출 단계(step) 이후 표면에 생성되는 반응기의 종류가 매우 상이하다. 또한, 이는 사용되는 전구체의 형태에도 영향을 받을 수 있다.
- [0041] 도 2는 두 가지 환원제를 연달아 사용하여 원자층 증착법을 진행하는 공정을 나타낸 모식도이다.
- [0042] 도 2의 (a)는 텅스텐 전구체와 암모니아 플라즈마, 아르곤 + 수소 플라즈마 순으로 진행한 공정을 나타낸 것이



고, 도 2의 (b)는 텅스텐 전구체와 아르곤 + 수소 플라즈마, 암모니아 플라즈마 순으로 진행한 공정을 나타낸 것이다.

- [0043] 플라즈마 강화 원자층 증착법(Plasma Enhanced-Atomic Layer Deposition, PE-ALD)은 기상화학증착 반응을 이용하여 전구체 (Precursor)와 반응체 (Reactant)를 시분할로 주입함으로써 기상반응을 억제하고 기판의 표면에서 이루어지는 자기제어 반응 (Self-limited reaction)을 이용하여 박막의 두께를 정확히 조절하여 증착하는 공정 기술이다.
- [0044] 플라즈마 강화 원자층 증착법(Plasma Enhanced-Atomic Layer Deposition, PE-ALD)의 공정 순서는 전구체 (precursor), 퍼지(purge), 반응체(reactant), 퍼지의 4단계 과정을 1 사이클(cycle)로 하며, 반응(reactant) 단계에서 플라즈마를 이용해 반응체를 활성화시킨다.
- [0045] 흡착 단계(S101, S102)에서 챔버 내에 전구체를 공급하여 기판에 상기 전구체를 흡착시킨다. 여기서, 전구체는 텅스텐 원소를 포함하는 유기 금속 화합물이다.
- [0046] 제1 퍼지 단계(S201, S202)에서 전구체와 반응하지 않는 비활성 기체를 이용하여 상기 기판에 흡착되지 않은 전구체를 제거한다. 전구체 공급을 중단하고 퍼지 가스를 공급하면 기판 위 기상으로 남아있던 전구체와 기판에 약하게 흡착을 하고 있던 전구체들이 퍼지 가스에 의해 씻겨 나가고 기판과 강한 물리적 결합을 하고 있던 한 층의 전구체들만 남는다.
- [0047] 단계 S301, S302는 제1 환원제를 이용하여 상기 전구체를 환원시키는 제1 환원 반응 단계이다.
- [0048] 단계 S401, S402은 챔버 내부를 퍼지하는 제2 퍼지 단계이다. 제2 퍼지 단계에서 제1 환원 반응 단계 이후 제1 환원제와 반응하지 않는 비활성 기체를 이용하여 제1 환원 반응에 참여하지 않은 제1 환원제를 제거한다.
- [0049] 단계 S501, S502는 제2 환원제를 이용하여 상기 제1 환원 반응 단계에서 반응된 전구체를 환원시키는 제2 환원 반응 단계이다. 제2 환원 반응 단계(S500)는, 상기 기판에 상기 텅스텐 원소를 기반으로 한 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)막을 증착한다.
- [0050] 도 2의 (a)는 텅스텐 전구체와 암모니아 플라즈마, 아르곤 + 수소 플라즈마 순으로 진행한 공정을 나타낸 것이고, 도 2의 (b)는 텅스텐 전구체와 아르곤 + 수소 플라즈마, 암모니아 플라즈마 순으로 진행한 공정을 나타낸 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 증착 방법은 제1 환원 반응 단계에서 상기 제2 환원제를 대신 이용하고, 상기 제2 환원 반응 단계에서 상기 제1 환원제를 대신 이용하는 것이 가능하며, 상기 제1 환원제와 상기 제2 환원제의 순서의 변경에 따라 상기 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)막의 산소, 탄소 및 질소의 조성 비율이 변화되고, 상기 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)막의 성장률 및 전도성이 상이하다.
- [0051] 제3 퍼지 단계(S601, S602)는 챔버 내부를 퍼지하는 제3 퍼지 단계이다.
- [0052] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 구조를 설명하기 위한 도면이다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 구조는 제1 환원제와 제2 환원제(30)가 기판(10)에 흡착된 전구체(20)와 환원 반응하여 형성되는 원자층(40)을 포함하고, 상기 전구체는 텅스텐 원소를 포함하는 유기 금속 화합물이며, 상기 원자층은 상기 텅스텐 원소를 기반으로 한 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)막이고, 상기 제1 환원제와 상기 제2 환원제의 환원 반응 순서의 변경에 따라 상기 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)막의 산소, 탄소 및 질소의 조성 비율이 변화되고, 상기 산화탄화질화 텅스텐(WOCN)막의 성장률 및 전도성이 상이하다.
- [0054] 도 3에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 산화탄화질화 텅스텐 공정은 텅스텐 원소를 중심에 함유하고 있는 텅스텐 전구체와 수소 가스, 아르곤과 수소 혼합 플라즈마, 암모니아 가스, 암모니아 플라즈마 등과 같은 환원제와의 반응이다. 일반적인 원자층 증착법은 (a), (b), (c), (d) 4 개의 단계가 1 개의 사이클(cycle)을 이루며, 그 사이클 수를 조절하여 원하는 두께의 박막을 만들 수 있는 공정이다.
- [0055] 공정 순서는 텅스텐 전구체를 기판에 노출시켜, 기판과 화학 반응을 시킨 후, 반응에 참여하지 않고 남은 화학 물질을 퍼지(purge)시킨다. 이후, 박막에서 기 반응된 전구체들을 환원시키기 위해, 환원제를 노출시켜 산화탄화질화 텅스텐 박막을 성장시킨다. 마지막으로 반응에 참여하지 않고 남은 화학 물질을 퍼지(purge) 시킨다.
- [0056] 도 4 내지 도 7은 하나의 환원제를 이용한 단일 환원 반응을 설명한 것이다.
- [0057] 도 4는 암모니아 가스를 이용한 원자층 증착법에 관한 도면이다.

- [0058] 도 4는 기존의 텅스텐 전구체와 암모니아 가스를 이용하여 원자층 증착법을 진행한 결과이다. 도 4의 (a)는 공정 순서를 나타낸 것이며, 기존의 공정에서는 환원제로 암모니아 가스만 이용한다.
- [0059] 도 4의 온도에 따른 성장률 그래프(b) 및 SEM image(c)에 나타난 바와 같이, 박막이 증착되지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [0060] 도 5는 암모니아 플라즈마를 이용한 원자층 증착법에 관한 도면이다.
- [0061] 도 5는 기존의 텅스텐 전구체와 암모니아 플라즈마를 이용하여 원자층 증착법을 진행한 결과이다. 도 5의 (a)는 공정 순서를 나타낸 것이며, 기존의 공정에서는 환원제로 암모니아 플라즈마만 이용한다.
- [0062] 도 5의 온도에 따른 성장률 그래프(b) 및 SEM image(c)에서 나타난 바와 같이, 박막이 증착되지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [0063] 도 6 및 도 7은 아르곤, 수소 혼합 기체를 이용한 원자층 증착법에 관한 도면이다.
- [0064] 도 6 및 도 7은 텅스텐 전구체와 아르곤 + 수소 플라즈마를 이용하여 원자층 증착법을 진행한 결과이다.
- [0065] 도 6의 (a)에서 기판 온도 100 °C ~ 400 °C에서 증착이 이루어진 것을 확인할 수 있으며, 도 6의 (b)에서 250 °C 에서 0.21 Å/cycle의 일정한 성장률을 가지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 7에서 탄화산화 텅스텐이 증착된 것을 화학적 분석을 통해 확인할 수 있다.
- [0066] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법에서 환원제 순서에 따른 박막 성장률 및 전도성을 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- [0067] 도 8을 참조하면, 암모니아 플라즈마를 이용하여 증착하였을 때, 박막이 전혀 증착되지 않던 것과는 다르게, 두 가지 환원제를 연달아 원자층 증착법을 진행하였을 때, 박막 성장이 이루어진 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 8의 (a)와 (b)를 비교하면 환원제의 순서에 따라 박막 성장률 및 전도성이 상이한 것을 확인할 수 있다.
- [0068] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법에서 환원제 순서에 따른 광학적 특성을 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- [0069] 도 9에서 환원제가 각각 Ar+H<sub>2</sub>인 경우, Ar+H<sub>2</sub>와 NH<sub>3</sub>를 순차적으로 사용한 경우, NH<sub>3</sub>와 Ar+H<sub>2</sub>를 순차적으로 사용한 경우를 비교하여 환원제의 종류 및 그 노출 순서에 따라 박막의 광학적 특성이 상이한 것을 확인할 수 있다.
- [0070] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법에서 환원제 순서에 따른 박막의 조성을 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- [0071] 도 10에서 환원제의 순서에 따라 박막의 화학적 조성이 매우 상이한 것을 확인할 수 있다. 특히, 탄소와 질소의 양이 매우 변화되는 것을 확인할 수 있다.
- [0072] 기존의 촉매를 위한 WCN, WOCN와 같은 다성분계 박막의 합성에서 탄소(C), 질소(N), 산소(O)의 조성 비율을 조절하기 위해서는 각각의 환원제의 종류와 공정 시간과 온도를 고려해야 하는 매우 복잡한 과정을 거쳐야 하므로, 박막 특성을 조절하는 점이 어려웠다.
- [0073] 그러나 본 발명의 일 실시예에 따른 박막 증착 방법은, 두 가지 환원제를 이용하고, 환원제의 환원 반응 순서의 조절을 이용하여 박막의 화학적 조성을 변화시킬 수 있으며, 공정 변수(환원제의 종류, 노출 순서 등) 조절을 통해 다양한 특성을 가진 산화탄화질화 텅스텐을 확보할 수 있다.
- [0074] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법에서 환원제 순서에 따른 박막 결정성을 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- [0075] 도 11에서 환원제의 순서에 따라 박막의 결정성이 상이한 것을 확인할 수 있다.
- [0076] 본 발명의 일 실시예에 따른 두 가지 환원제를 이용한 박막 증착 방법을 통한 두 가지 환원제를 이용한 산화탄화질화 텅스텐의 원자층 증착법 공정 확보는 넓고 복잡한 입체적 구조 위에 전기 화학적 촉매로서 적용이 가능하게 함과 동시에, 환원제의 순서에 따라 달라지는 박막의 특성(전도성, 광학적 특성, 화학적 조성, 결정성 등)은 전기 화학적 촉매의 특성을 조절할 수 있다.
- [0077] 본 발명은 기존에 다성분계 박막의 특성(박막 조성 등)을 조절하는 점이 어려웠던 것에 비하여, 공정 변수(환원제의 종류, 노출 순서 등) 조절만을 통해 다양한 특성을 가진 산화탄화질화 텅스텐을 확보할 수 있기 때문에,

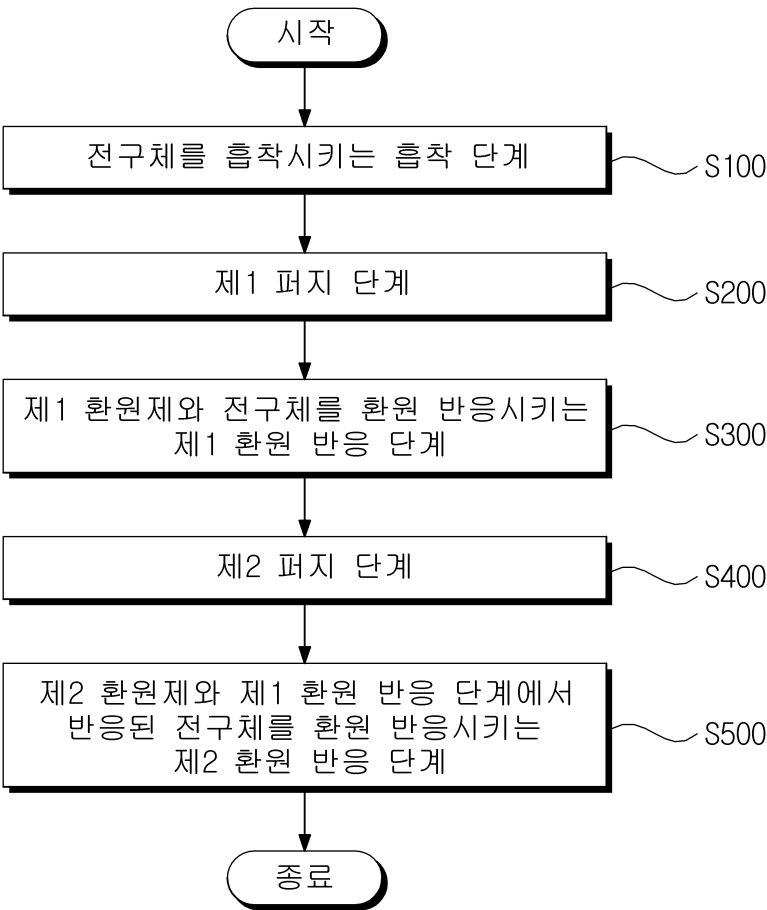


다양한 분야에서 매우 높은 활용성을 가지고 있다.

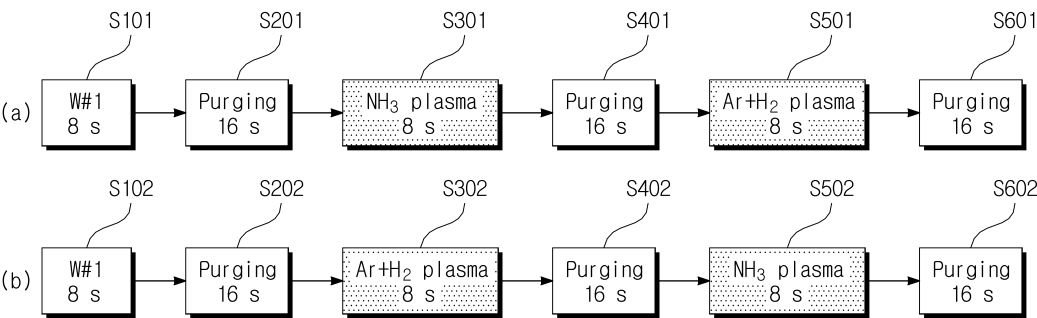
[0078] 이상의 설명은 본 발명의 일 실시예에 불과할 뿐, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 본질적 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 범위는 전술한 실시예에 한정되지 않고 특허 청구 범위에 기재된 내용과 동등한 범위 내에 있는 다양한 실시 형태가 포함되도록 해석되어야 할 것이다.

도면

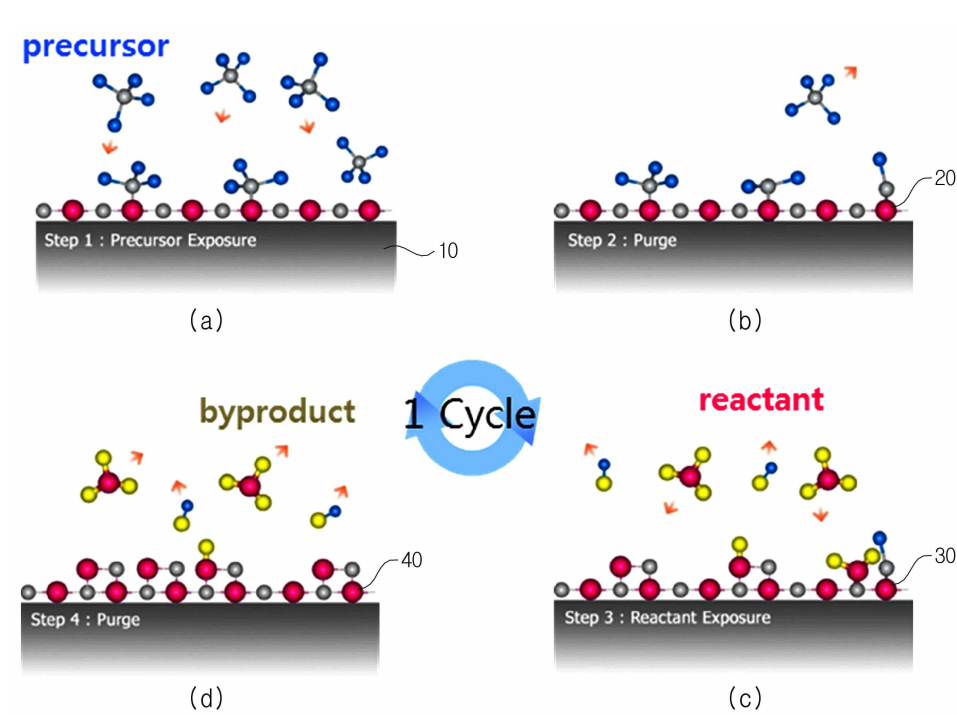
도면1



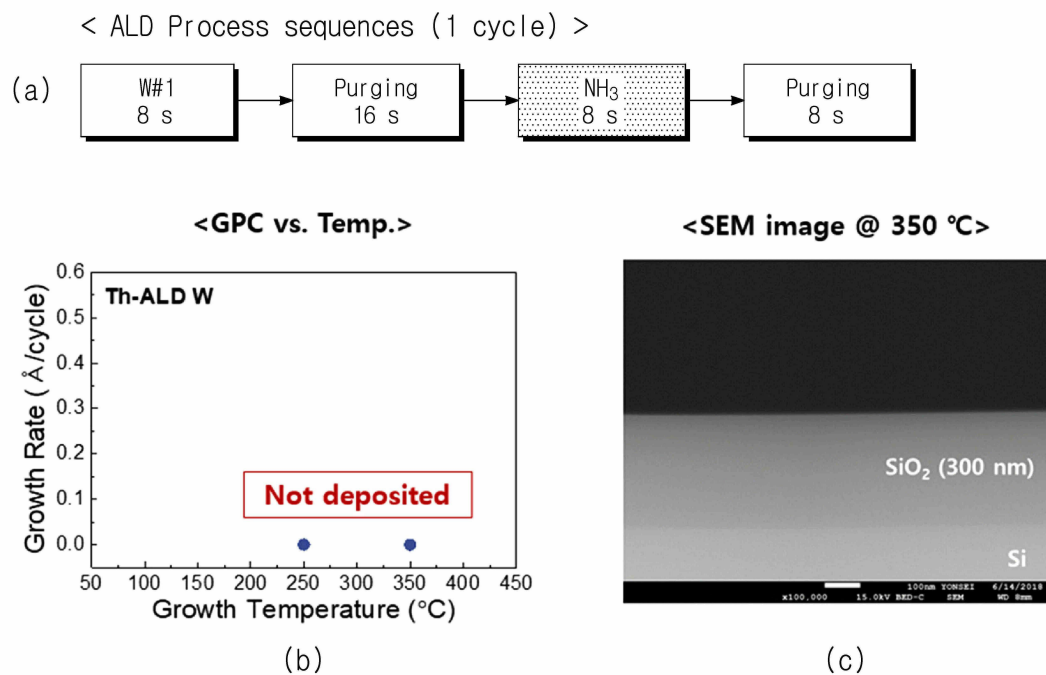
도면2



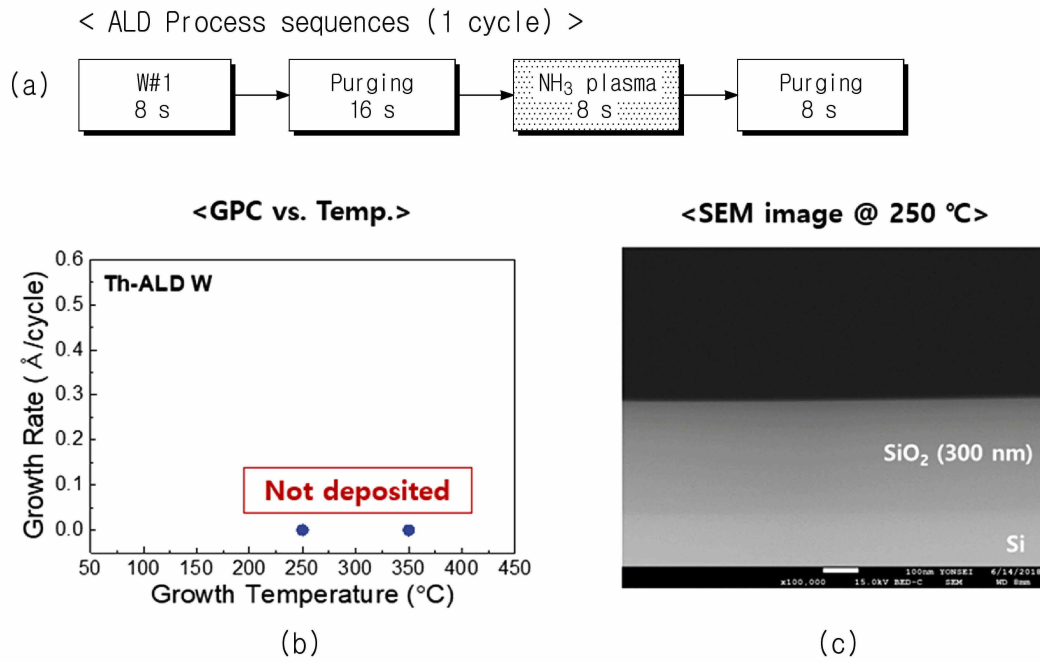
도면3



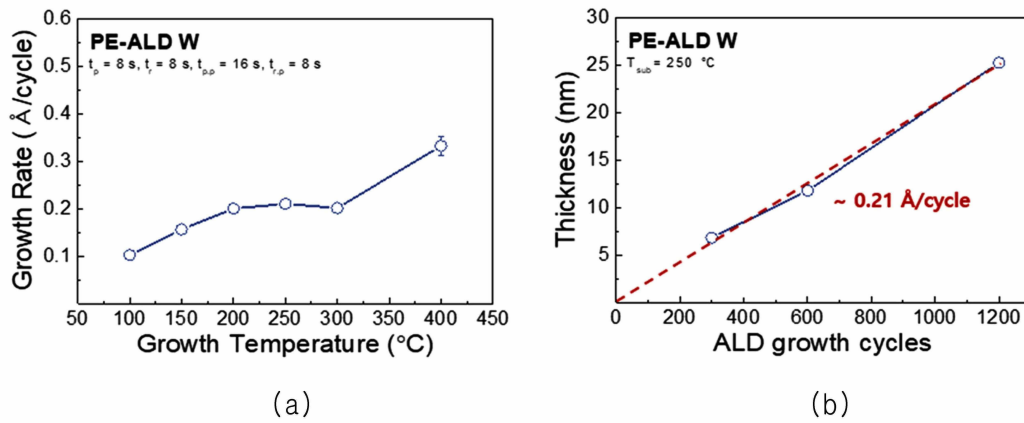
도면4



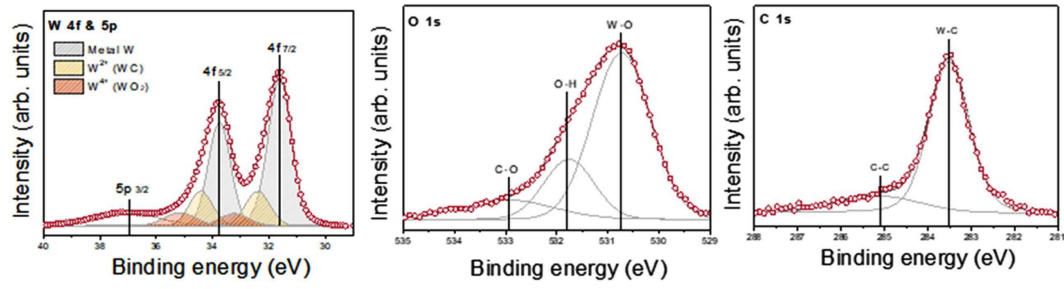
도면5



도면6

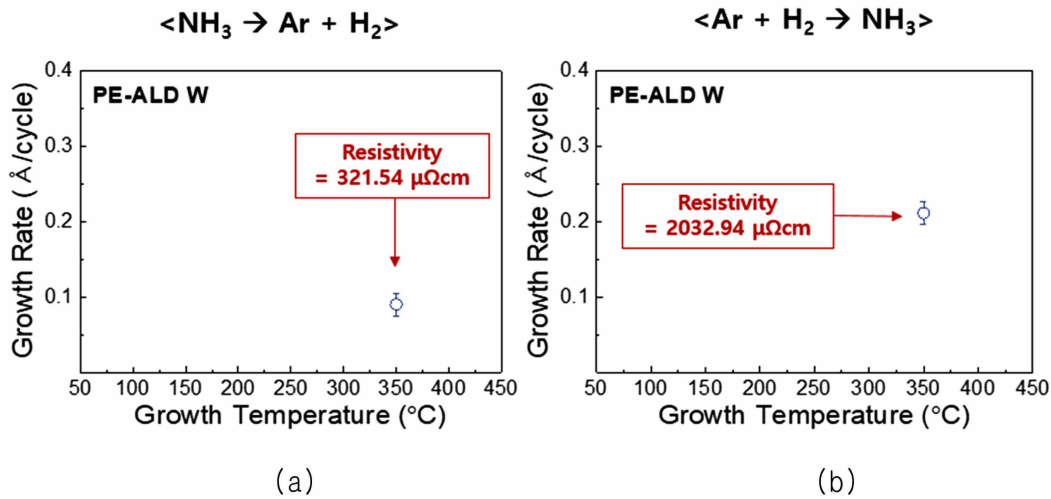


도면7

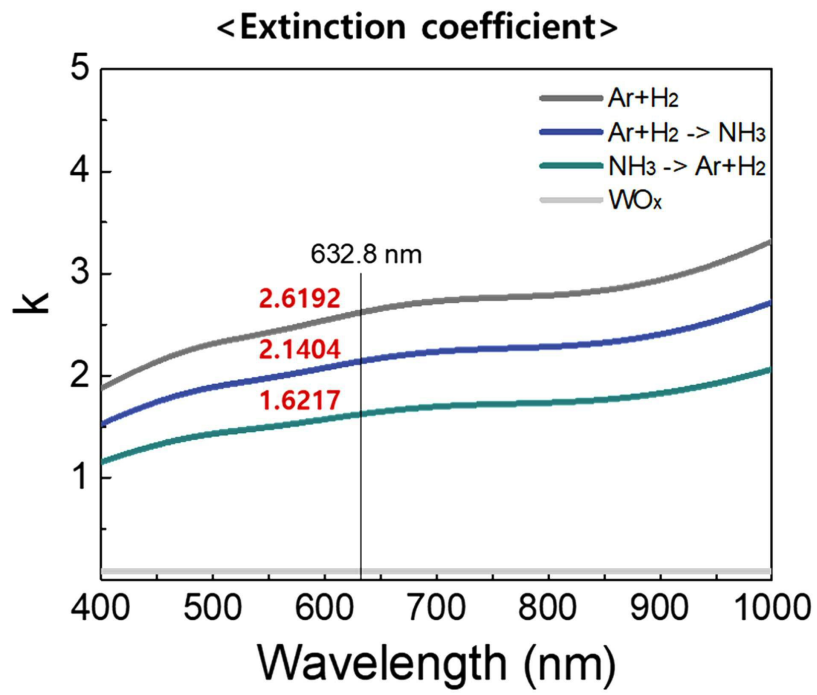


	W	O	C
Atomic %	67.6	14.1	18.3

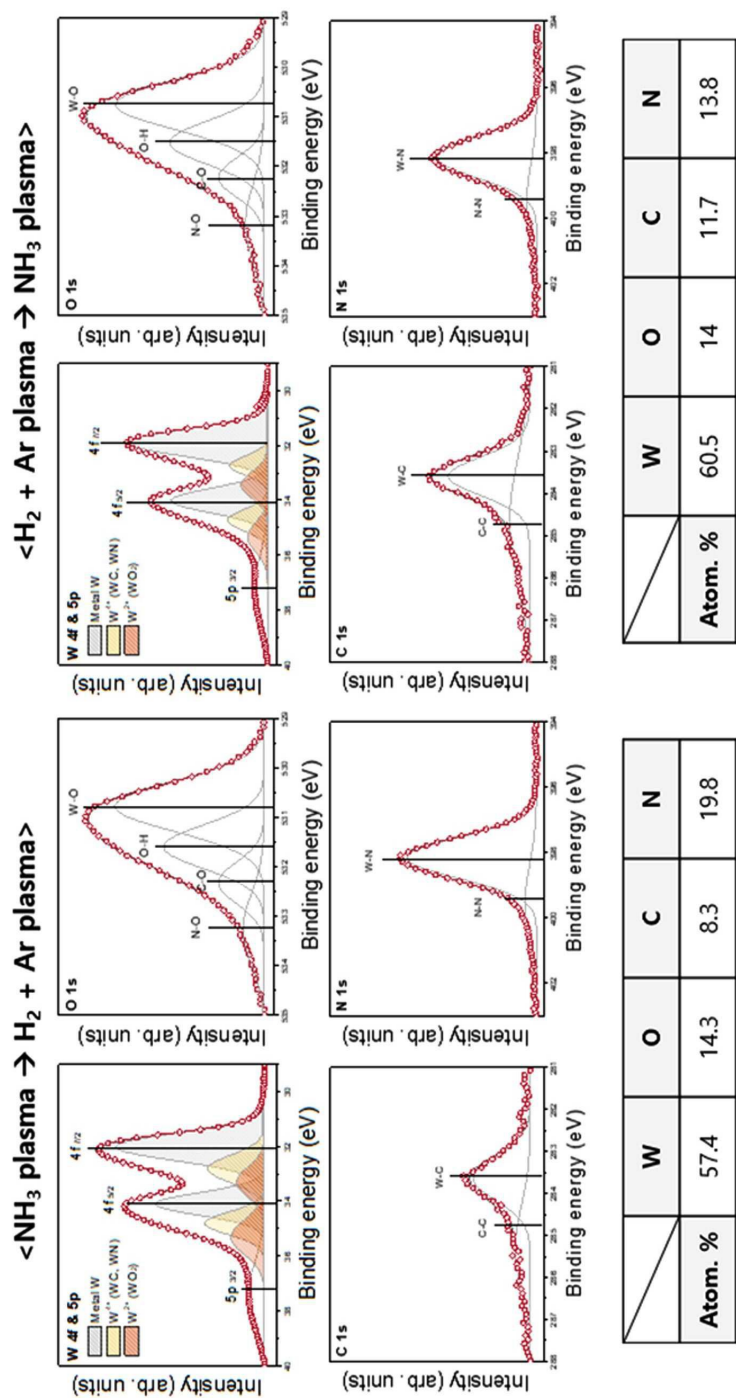
도면8



도면9



도면10





도면11

