



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월07일
(11) 등록번호 10-2029286
(24) 등록일자 2019년09월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/34 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C23C 16/34 (2013.01)
C23C 16/345 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7029844(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2013년03월08일
심사청구일자 2017년02월20일
- (85) 번역문제출일자 2016년10월25일
- (65) 공개번호 10-2016-0127171
- (43) 공개일자 2016년11월02일
- (62) 원출원 특허 10-2014-7028377
원출원일자(국제) 2013년03월08일
심사청구일자 2014년10월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2013/029914
- (87) 국제공개번호 WO 2013/134661
국제공개일자 2013년09월12일
- (30) 우선권주장
61/609,045 2012년03월09일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020090033200 A*
KR1020100123889 A*
KR1020120012891 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
버슈머트리얼즈 유에스, 엘엘씨
미국 아리조나 템피 사우스 리버 파크웨이 8555
(우: 85284)
- (72) 발명자
리지웨이, 로버트 코르돈
미국 18951 펜실베이니아 케이커타운 도브코트 드
라이브 3277
존슨, 앤드류 데이비드
미국 18901 펜실베이니아 도일스타운 프랭클린 스퀘어
트리트 스트리트 110
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 6 항

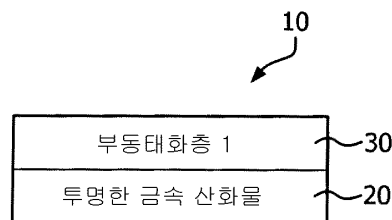
심사관 : 조상진

(54) 발명의 명칭 디스플레이 디바이스를 위한 배리어 물질

(57) 요약

하나 이상의 규소-함유 층 및 금속 산화물 층을 포함하는 장치가 본원에 개시된다. 또한, 예를 들어, 디스플레이 디바이스에서 부동태화 층으로서 사용되는 하나 이상의 규소-함유 층을 형성시키기 위한 방법이 본원에 제공된다. 한 가지 특정 양태에서, 장치는 투명한 금속 산화물 층, 산화규소 층 및 질화규소 층을 포함한다. 이러한 또는 다른 양태에서, 장치는 350℃ 또는 그 미만의 온도에서 증착된다. 본원에 기재된 규소-함유 층은 다음 특성들 중 하나 이상을 포함한다: 약 1.9g/cm³ 또는 그 초과 밀도; 약 4×10²²cm⁻³ 또는 그 미만의 수소 함량; 및 UV-가시광선 분광기에 의해 측정하는 경우, 400 내지 700나노미터에서 약 90% 또는 그 초과 투과율.

대표도 - 도9a



(52) CPC특허분류

C23C 16/40 (2013.01)

C23C 16/402 (2013.01)

(72) 발명자

말리카르주난, 안누파마

미국 92078 캘리포니아 샌 마르코스 윈드미어 드라이브 1640

브르티스, 레이몬드 니콜라스

미국 18069 펜실베이니아 오레필드 란디 레인 1510

레이, 신지안

미국 92081 캘리포니아 비스타 체리우드 1928

오'네일, 마크 레오나르드

미국 92078 캘리포니아 샌 마르코스 홀름그로브 드라이브 1296

시아오, 만차오

미국 92130 캘리포니아 샌디에고 카발로스 플레이스 5534

리, 지안행

미국 18031 펜실베이니아 브레이니그스빌 크롬웰 코트 8444

사보, 마이클 티.

미국 18017 펜실베이니아 베들레헴 린컨 스트리트 1608

명세서

청구범위

청구항 1

금속 산화물 기판의 하나 이상의 표면 상에 규소-함유 그라디에이팅(gradiating)된 층 또는 이중 층을 증착시키기 위한 방법으로서,

반응 챔버에 기판의 하나 이상의 표면을 제공하는 단계;

산소 공급원 및 규소 전구체를 반응 챔버에 도입하는 단계;

반응 챔버에 150℃ 내지 350℃의 반응 온도를 제공하는 단계;

기판의 하나 이상의 표면 상에 규소-함유 그라디에이팅된 층의 하부 또는 이중 층의 하층을 증착시켜 산화규소 필름을 형성하는 단계;

산소 공급원을 중단시키는 단계;

질소-함유 공급원 및 트리실릴아민(TSA)을 반응 챔버에 도입하는 단계; 및

기판의 하나 이상의 표면 상의 규소-함유 그라디에이팅된 층의 하부 또는 이중 층의 하층 위에, 규소-함유 그라디에이팅된 층의 상부 또는 이중 층의 상층을 증착시켜 질화규소 필름을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 규소 전구체가

c. $R^1_n R^2_m SiH_{4-m-n}$ 의 화학식을 지니는 알킬실란(상기 식에서, R^1 은 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; R^2 는 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로부터 독립적으로 선택되고; R^1 과 R^2 는 연결되어 고리를 형성하거나 R^1 과 R^2 는 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않고; m은 0, 1, 2, 3, 4이며; n은 1, 2, 3임); 및

i. $Si(OR^1)_4$ 의 화학식을 지니는 알콕시실란(상기 식에서, R^1 은 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨)

으로 이루어진 군으로부터 선택되고,

상기 증착이 화학적 기상 증착(CVD), 플라즈마 강화 화학적 기상 증착(PECVD), 사이클릭 화학적 기상 증착(CCVD), 플라즈마 강화 사이클릭 화학적 기상 증착(PECCVD), 원자층 증착(ALD), 및 플라즈마 강화 원자층 증착(PEALD)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 규소-함유 그라디에이팅된 층 또는 이중 층이 $1.9g/cm^3$ 또는 그 초과 밀도, $4 \times 10^{22} cm^{-3}$ 또는 그 미만의 수소 함량, 및 400 내지 700나노미터에서 >90%의 투과율의 특성들 중 적어도 하나 이상의 특성을 포함하는 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서, 규소 전구체가 테트라에톡시실란, 디에틸실란 및 트리에틸실란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서, 산소 공급원이 물(H₂O), 산소(O₂), 산소 플라즈마, 오존(O₃), NO, N₂O, 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂) 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 질소-함유 공급원이 암모니아, 하이드라진, 모노알킬하이드라진, 디알킬하이드라진, 질소, 질소/수소 혼합물, 암모니아 플라즈마, 질소 플라즈마, 질소/수소 혼합 플라즈마, NF₃ 및 이들의 조합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서, 증착이 플라즈마 강화 화학적 기상 증착(PECVD) 또는 PECCVD인 방법.

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

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련 출원에 대한 상호 참조

[0002]

본 특허 출원은 2012년 3월 9일자 출원된 선행의 미국 가특허 출원 일련 번호 제61/609,045호의 우선권을 주장한다.

배경 기술

[0003]

디스플레이 디바이스는 광범위한 전자 적용, 예컨대, 평면 화면 텔레비전(TV), 평면 모니터, 휴대폰, MP3 플레이어, 전자책 또는 이북 리더(eBook reader), 및 개인 휴대용 정보 단말기(personal digital assistant: PDA) 등을 위해 생산되고 있다. 디스플레이 디바이스는, 두 기판 사이의 갭을 충전시키고, 유전장의 세기를 제어하는 이방성 유전 상수를 지니는 액정에 전기장을 가함으로써 요망되는 영상을 생성시키기 위해 고안되었다. 기판을 통해 투과되는 광의 양을 조절함으로써, 광 및 영상 강도, 화질, 및/또는 전력 소비가 효율적으로 제어될 수 있다.

[0004]

평판 디스플레이용 박막 트랜지스터(thin film transistor: TFT)는 현재 사용되는 기판 또는 유리보다 더 밝고 비용이 덜 드는 대안적인 기판이 사용될 수 있도록 더 낮은 가공 온도(예, 350℃ 또는 그 미만)가 유리하다. 다양한 디스플레이 디바이스, 예컨대, 능동 매트릭스형 액정 디스플레이(active matrix liquid crystal display: AMLCD) 또는 능동 매트릭스형 유기 발광 다이오드(active matrix organic light emitting diode: AMOLED)는 터치 스크린 패널을 사용하는 디스플레이 디바이스를 위한 광원으로 사용될 수 있다. 비정질 산화물 반도체(Amorphous oxide semiconductor: AOS), 투명한 비정질 산화물 반도체(transparent amorphous oxide semiconductor: TAOS) 또는 금속 산화물 물질은 보다 낮은 온도에서 가공가능한 장치의 전기적 성능을 개선시키는 유리보다 높은 성능을 제공하는 TFT용 대체물로서 급부상하고 있다. TFT용 대체물로서 여겨지는 AOS, 투명한 비정질 산화물 반도체(TAOS) 또는 금속 산화물 물질의 예에는 인듐 갈륨 아연 산화물(IGZO), a-IGZO(비정질 갈륨 인듐 아연 산화물), 인듐 주석 아연 산화물(ITZO), 알루미늄 인듐 산화물(AlInOx), 아연 주석 산화물(ZTO), 아연 옥시나이트라이드(ZnON), 마그네슘 아연 산화물, 산화아연(ZnO) 및 이들의 변형예가 포함된다. 통상의 물질과 비교되는 이들의 이점에도 불구하고, 이러한 물질은 약 350℃ 또는 그 미만의 온도 가공 제한치를 지닌다. 또한, 이러한 필름은 약 200℃로 이들의 온도 가공 제한치를 저하시키는 플라스틱 기판 상에 증착될 수 있다. 추가로, 특정 AOS, TAOS, 또는 금속 산화물 물질은 투명한 비정질 산화물 반도체(TAOS) 또는 금속 산화물 물질과 반응함으로써 인접한 부동태화(passivation) 층, 게이트 절연 층, 또는 이 둘 모두에서 수소 원자의 존재에 의해 손상되어 누전 또는 다른 유형의 디바이스 파괴를 초래할 수 있다.

[0005]

참조 문헌["Influence of Passivation Layers on Characteristics of a-InGaZnO Thin-Film Transistors", Liu et al., Electron Device Letters, IEEE, Vol. 32(2), (2011), pp. 161-63 ("Liu et al.")]에서는 a-InGaZnO TFT의 문턱 전압(Vt) 상에서 산화규소와 질화규소로 이루어진 이중 부동태화 층의 증착 조건의 영향이 연구되었다. Liu 등이 사용한 시험 구조물은 게이트 전극으로서 역할을 하는 실리콘 기판을 지니는 p-형 규소 웨이퍼, 게이트 절연체 층으로서 작용하는 200나노미터(nm) 두께의 열 성장 이산화규소 층, 50nm 두께의 a-IGZO 채널 층에 인접한 45nm 두께 공금원/유도(AI) 전극으로 이루어졌다. AI 전극 및 a-IGZO 층 위에는 30nm의 산화규소 층과 180nm 두께의 질화규소 층으로 이루어진 이중 부동태화 층이 덮여있었다. 산화규소와 질화규소 필름은 각각 200℃에서 SiH₄/N₂O/N₂을 사용하여 그리고 250℃에서 SiH₄/NH₃/N₂를 사용하여 플라즈마 강화 화학적 기상 증착(plasma enhanced chemical vapor deposition: PECVD)에 의해 증착되었다. TFT의 문턱 전압(VT)은 상기 부동태화 층에 의해 유도된 기계적 응력의 결과로 현저히 달라진다. 부동태화 공정 동안 질화규소 상부 층의 증착 파라미터를 조절함으로써, TFT의 성능이 조정될 수 있다. 이중 부동태화 후에 최적화된 a-InGaZnO TFT는 다음 특징을 나타냈다: 11.35cm²/V·s의 전계-효과 이동도, 2.86V의 문턱 전압, 0.5V의 문턱전압이하 스윙, 및 10⁸의 점멸비.

- [0006] 참조 문헌["Impact of Hydrogenation of ZnO TFTs by Plasma-Deposited Silicon Nitride Gate Dielectric" Remashan et al., IEEE Transactions on Electronic Devices, Vol. 55, No. 10 (Oct. 2008), pp. 2736-43]에는 하단 게이트 형태를 지니는 산화아연(ZnO) TFT 상에 게이트 유전 층으로서 사용하기 위한 가변 굴절률을 지니는 질화규소 층을 PECVD에 의해 증착시키는 효과가 개시되어 있다. 저자는 수소가 ZnO 물질에서 결합 부동태 화제 및 얇은 n-형 도펀트로서 작용하기 때문에 수소화가 ZnO TFT의 성능을 개선시킬 수 있는 방법 중 하나라고 명시하였다. Remashan 등에서는 4개의 질화규소 필름이 650mTorr의 압력, 300℃의 온도, 및 30W의 전력에서 그러나 암모니아 및 질소에 대한 실란의 상이한 물비를 이용하여 PECVD를 통해 증착되어 상이한 굴절률(예, 2.39, 2.26, 1.92, 및 1.80) 및 유전 상수(7.9, 8.4, 6.7, 및 6.1)를 지니는 질화규소 필름을 제공하였다. 저자는 모든 TFT 중에서, 더 높은 굴절률의 질화규소 필름 또는 SiN_{2.39}를 지니는 디바이스가 전계-효과 이동도, 문턱 전압이하 기율기, 및 최대 계면 상태 밀도 면에서 가장 우수한 성능을 나타냈음을 발견하였다. 이차 이온 질량 분광기(secondary ion mass spectroscopy: SIMS) 데이터의 분석은 SiN_{2.39}를 사용하는 TFT 구조물의 경우에 ZnO/절연체 계면 및 ZnO 채널에 존재하는 수소의 양이 SiN_{1.80}를 사용하는 그러한 구조물보다 훨씬 더 많다는 것을 보여주었다. 따라서, 저자는 SiN_{2.39} 필름을 사용하는 TFT의 향상된 성능이 SiN_{2.39}로부터 ZnO 채널 및 ZnO/절연체 계면으로의 수소의 혼입으로 인한 것으로 결론지었다.
- [0007] 참조 문헌["Circuits Using Uniform TFTs Based on Amorphous In-Ga-Zn-O", Ryo Hayashi et al., Journal of the Society for Information Display, Vol. 15(11), 2007, pp. 915-92]에는 채널 층 및 게이트 절연체 층으로서 각각 비정질 인듐-갈륨-아연-산화물(IGZO) 필름 및 비정질-이산화규소 필름을 사용하여 제작된 하단-게이트 구조물을 지니는 고성능 및 탁월한-균일성 박막 트랜지스터(TFT)가 개시되어 있다. 1cm²의 면적으로 제작된 모든 94 TFT는 다음과 같이 거의 동일한 이동 특징을 나타낸다: 0.11cm²/(V-sec)의 작은 표준 편차로 14.6cm²/(V-sec)의 평균 포화 이동도. 이러한 TFT로 구성된 5-스테이지 링-오실레이터는 18V의 입력 전압에서 410kHz로 작동된다. 이러한 TFT를 기반으로 한 픽셀-구동 회로가 또한 동일한 기재 상에 하나로 통합된 유기 발광 다이오드(OLED)로 제작된다. OLED 전지로부터의 발광은 120-Hz ac 신호 입력에 의해서 변환되고 조정될 수 있는 것으로 입증되었다. 비정질-IGZO-기반 TFT는 대면적 OLED-디스플레이 전자장치의 빌딩 블록을 위한 중요한 후보물질이다.
- [0008] 참조 문헌["Stability and High-Frequency Operation of Amorphous In-Ga-Zn-O Thin-Film Transistors with Various Passivation Layers", Kenji Nomura et al., Thin Solid Films, doi:10.1016/j.tsf.2011.10.068 (2011)]에서는 부동태화 층 물질(Y₂O₃, Al₂O₃, HfO₂, 및 SiO₂)과 열적 어닐링(thermal annealing)의 효과에 초점을 맞춘 비정질 In-Ga-Zn-O(a-IGZO) 박막 트랜지스터(TFT)의 안정성이 연구되었다. 정 바이어스 정전류 응력(constant current stress: CCS), 광 조사가 없는 부 바이어스 응력(negative bias stress without light illumination: NBS) 및 부 바이어스 광 조사 응력(negative bias light illumination stress: NBLS)을 검사하였다. 이러한 연구에서, 채널이 부동태화 형성 전에 어닐링되고(증착후 어닐링), 부동태화 층이 250℃에서 어닐링되는 경우(제작후 어닐링), Y₂O₃은 모든 안정화 시험 면에서 가장 우수한 부동태화 층 물질인 것으로 밝혀졌다. Y₂O₃ 부동태화 층의 제작후 열적 어닐링은 CCS 및 NBS 응력에 대하여 매우 안정한 TFT를 생성시켰고, 2.9eV의 광자 에너지까지 서브갭 광반응을 제거하였다. 2.7eV의 광자를 지니는 NBLS의 경우에도, 문턱 전압 이동은 3시간의 시험 후에 -4.4V로 잘 억제된다. 이 결과는 다음 정보를 제공한다: (i) 부동태화는 a-IGZO에서 표면의 깊은 서브갭 결함을 제거하고 서브갭 광반응을 제거하지만, (ii) a-IGZO에서의 벌크 결함은 부동태화 공정 전에 제거되어야 한다. Y₂O₃-부동태화된 TFT는 이러한 응력 조건에 대하여 안정할 뿐만 아니라, 91kHz의 전류 이득 차단 주파수를 지니는 고주파 작동과 호환되는데, 이는 정특성과 일치한다.
- [0009] US 공보 제2012/045904호(" '904 공보")에는 TFT 디바이스에서 수소 비함유 규소 함유 층을 형성시키는 방법이 개시되어 있다. 수소 비함유 규소 함유 층은 TFT 디바이스, 포토다이오드, 반도체 다이오드, 발광 다이오드(LED), 또는 유기 발광 다이오드(OLED) 또는 다른 적합한 디스플레이 적용에서 부동태화 층, 게이트 유전 층, 식각 중지 층(etch stop layer), 또는 다른 적합한 층으로서 사용될 수 있다. 한 가지 구체예에서, 박막 트랜지스터에서 수소 비함유 규소 함유 층을 형성시키는 방법은, SiF₄, SiCl₄, Si₂Cl₆로 이루어진 군으로부터 선택되는 수소 비함유 규소 함유 가스를 포함하는 가스 혼합물을 공급하고, 플라즈마 강화 화학적 기상 증착 챔버에서 가스를 반응시키고, 가스 혼합물의 존재하에서 기판 상에 수소 비함유 규소 함유 층을 형성시킴을 포함한다.
- [0010] US 공보 제2010/059756호(" '756 공보")에는 박막 트랜지스터(TFT)가 개시되어 있다. TFT는 채널과 공급원 및 드레인 사이에 중간층을 포함할 수 있다. TFT의 드레인 영역에 발생할 수 있는 증가된 누설 전류는 비정질 규

소(a-Si), 폴리-Si, 게르마늄(Ge), 또는 규소-게르마늄(SiGe)으로 형성된 중간 층으로 인해 저하된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 따라서, 다음 이점들 중 하나 이상을 제공하는 디스플레이 디바이스 및 이를 제조하는 방법이 필요하다: 우수한 전기적 특성(가공 후에 이의 반도체 성질을 유지함을 의미); 낮은 가공 온도(예, 350°C 또는 그 미만); 저하된 수소 함량; 개선된 전기적 성능; 및 장기간 안정성.

과제의 해결 수단

[0012] 하나 이상의 규소-함유 층 및 투명한 금속 산화물을 포함하는 장치가 본원에 기재된다. 또한, 예를 들어, 디스플레이 디바이스에서 부동태화 층으로서 사용되는 하나 이상의 규소-함유 층을 형성시키는 방법이 본원에 기재된다.

[0013] 저온 규소-함유 필름은 다음 특성들 중 적어도 하나 이상을 지닌다: 입방 센티미터 당 약 1.9그램(grams per cubic centimeter: g/cm³ 또는 g/cc) 또는 그 초과 밀도; 4×10²² cm⁻³ 또는 그 미만의 수소 함량; UV-가시광선 분광기에 의해 측정하는 경우 400-700nm에서 90% 또는 그 초과 투과율; 및 이들의 조합. 한 가지 특정 구체예에서, 규소-함유 필름은 질화규소 또는 실리콘 옥시니트라이드이며, 다음 특성들 중 적어도 하나 이상을 지닌다: 약 2.2g/cm³ 또는 그 초과 밀도; 약 4×10²² cm⁻³ 또는 그 미만의 수소 함량; 및 UV-가시광선 분광기에 의해 측정하는 경우 400-700nm에서 90% 또는 그 초과 투과율. 한 가지 양태에서, 금속 산화물 층을 포함하는 기관; 및 금속 산화물의 적어도 일부 상에 증착되는 질화규소 층을 포함하는 장치로서, 질화규소 층이 약 2.4g/cm³ 또는 그 초과 밀도 및 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier transform infrared spectroscopy: FT-IR), 러더포드 후방산란 분광기(Rutherford Backscattering Spectrometry: RBS) 또는 수소 전방 산란(hydrogen forward scattering: HFS) 또는 그 밖의 방법과 같은 분석 기술에 의해 측정하는 경우, 약 4×10²² cm⁻³ 또는 그 미만의 수소 함량을 포함하는 장치가 제공된다. 이러한 또는 다른 구체예에서, 질화규소 층은 UV-가시광선 분광기에 의해 측정하는 경우, 400-700나노미터에서 약 90% 또는 그 초과 투과율을 지닌다.

[0014] 추가 양태에서, 금속 산화물 층을 포함하는 기관; 금속 산화물의 적어도 일부 상에 증착된 질화규소 층; 및 금속 산화물 층과 질화규소 층 사이에 증착된 하나 이상의 산화규소 층을 포함하는 장치로서, 상기 질화규소 층이 약 2.4g/cm³ 또는 그 초과 밀도, 4×10²² cm⁻³ 또는 그 미만의 수소 함량, 및 UV-가시광선 분광기에 의해 측정하는 경우, 400-700나노미터에서 약 90% 또는 그 초과 투과율을 포함하고, 상기 산화규소 층이 약 2.2g/cm³ 또는 그 초과 밀도를 포함하는 장치가 제공된다.

[0015] 또 다른 추가 양태에서,

[0016] 반응 챔버에 기관의 하나 이상의 표면을 제공하는 단계;

[0017] 규소 전구체를 반응 챔버에 도입하는 단계;

[0018] 산소 공급원, 질소-함유 공급원, 또는 이들의 조합물로부터 선택된 공급원을 반응 챔버에 도입하는 단계; 및

[0019] 약 25°C 내지 350°C 범위의 하나 이상의 온도에서 기관의 하나 이상의 표면 상에 규소-함유 박층을 기상 증착 공정을 통해 증착시키는 단계

[0020] 를 포함하는, 금속 산화물을 포함하는 기관의 하나 이상의 표면 상에 규소-함유 필름을 증착시키는 방법으로서,

[0021] 상기 규소 전구체가

[0022] a. 트리실릴아민(TSA);

[0023] b. R¹R²NSiH₃의 화학식을 지니는 디알킬아미노실란(상기 식에서, R¹은 C₁₋₁₀ 선형 또는 분지형 알킬 기, C₄ 내지 C₁₀ 환형 알킬 기, C₃ 내지 C₁₂ 알케닐 기, C₃ 내지 C₁₂ 알킬닐 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; R²는 C₁₋₁₀ 선형 또는 분지형 알킬 기, C₄ 내지 C₁₀ 환형 알킬 기, C₃ 내지 C₁₂ 알케닐 기,

C₃ 내지 C₁₂ 알킬닐 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기로부터 독립적으로 선택되고; R¹과 R²는 연결되어 고리를 형성하거나 R¹과 R²는 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않음);

[0024] c. R_n¹R_m²SiH_{4-m-n}의 화학식을 지니는 알킬실란(상기 식에서, R¹은 C₁₋₁₀ 선형 또는 분지형 알킬 기, C₄ 내지 C₁₀ 환형 알킬 기, C₃ 내지 C₁₂ 알케닐 기, C₃ 내지 C₁₂ 알킬닐 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; R²는 C₁₋₁₀ 선형 또는 분지형 알킬 기, C₄ 내지 C₁₀ 환형 알킬 기, C₃ 내지 C₁₂ 알케닐 기, C₃ 내지 C₁₂ 알킬닐 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기로부터 독립적으로 선택되고; R¹과 R²는 연결되어 고리를 형성하거나 R¹과 R²는 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않고; m은 0, 1, 2, 3, 4이며; n은 1, 2, 3임);

[0025] d. R_n¹(OR²)_mSiH_{4-m-n}의 화학식을 지니는 알킬알콕시실란(상기 식에서, R¹은 C₁₋₁₀ 선형 또는 분지형 알킬 기, C₄ 내지 C₁₀ 환형 알킬 기, C₃ 내지 C₁₂ 알케닐 기, C₃ 내지 C₁₂ 알킬닐 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; R²는 C₁₋₁₀ 선형 또는 분지형 알킬 기, C₄ 내지 C₁₀ 환형 알킬 기, C₃ 내지 C₁₂ 알케닐 기, C₃ 내지 C₁₂ 알킬닐 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기로부터 독립적으로 선택되고; R¹과 R²는 연결되어 고리를 형성하거나 R¹과 R²는 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않고; m은 1, 2, 3, 또는 4이며; n은 0, 1, 2 또는 3임);

[0026] e. (R¹R²N)_nSiH_{4-n}의 화학식을 지니는 오가노아미노실란(상기 식에서, R¹은 C₁₋₁₀ 선형 또는 분지형 알킬 기, C₄ 내지 C₁₀ 환형 알킬 기, C₃ 내지 C₁₂ 알케닐 기, C₃ 내지 C₁₂ 알킬닐 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; R²는 C₁₋₁₀ 선형 또는 분지형 알킬 기, C₄ 내지 C₁₀ 환형 알킬 기, C₃ 내지 C₁₂ 알케닐 기, C₃ 내지 C₁₂ 알킬닐 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기로부터 독립적으로 선택되고; R¹과 R²는 연결되어 고리를 형성하거나 R¹과 R²는 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않으며; n은 2, 3, 또는 4임);

[0027] f. 테트라(이소시아네이트)실란 및 트리(이소시아네이트)실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 이소시아네이트 실란;

[0028] g. R¹R²R³SiN₃의 화학식을 지니는 알킬아자이도실란(상기 식에서, R¹, R², 및 R³은 C₁₋₁₀ 선형 또는 분지형 알킬 기, C₄ 내지 C₁₀ 환형 알킬 기, C₃ 내지 C₁₂ 알케닐 기, C₃ 내지 C₁₂ 알킬닐 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨);

[0029] h. (R¹R²R³Si)₂(CH₂)_n의 화학식을 지니는 알킬브릿지드 디실란(상기 식에서, R¹, R², 및 R³은 C₁₋₁₀ 선형 또는 분지형 알킬 기, C₄ 내지 C₁₀ 환형 알킬 기, C₃ 내지 C₁₂ 알케닐 기, C₃ 내지 C₁₂ 알킬닐, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; n = 1, 2, 3임);

[0030] i. Si(OR¹)₄의 화학식을 지니는 알콕시실란(상기 식에서, R¹은 C₁₋₁₀ 선형 또는 분지형 알킬 기, C₄ 내지 C₁₀ 환형 알킬 기, C₃ 내지 C₁₂ 알케닐 기, C₃ 내지 C₁₂ 알킬닐 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨)

[0031] 로 이루어진 군으로부터 선택되고,

[0032] 상기 기상 증착 공정이 화학적 기상 증착(CVD), 플라즈마 강화 화학적 기상 증착(PECVD), 사이클릭 화학적 기상 증착(CCVD), 플라즈마 강화 사이클릭 화학적 기상 증착(PECCVD), 원자층 증착(ALD), 및 플라즈마 강화 원자층 증착(PEALD)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 실시예 1 및 비교예 2 내지 7에 제공되어 있는 규소 기판 상에 증착된 다양한 규소-함유 필름에 대한 밀

도(g/cm^3)와 수소(H) 함량(XPS에 의해 측정하는 경우)의 관계를 나타낸 것이다. 도 1은 가장 높은 밀도 층이 TSA 전구체에 얻어졌음을 나타내고 있다.

도 2는 상이한 온도 범위($150\text{--}325^\circ\text{C}$)에서 TSA 전구체를 사용하여 증착된 필름에 대한 밀도와 H-함량의 관계를 나타낸 것이며, 도면 상의 다이아몬드는 밀도에 관한 것이고, 도면 상의 정사각형은 수소 함량에 관한 것이다.

도 3은 실시예 1에서 전구체로서 TSA를 사용하여 300°C 에서 증착된 필름에 대한 밀도와 H-함량의 관계를 나타낸 것이며, 정사각형은 LF 전력을 사용하여 얻어진 데이터를 나타낸 것이고, 다이아몬드는 LF 전력 없이 얻어진 데이터를 나타낸 것이다.

도 4는 다음 전구체로부터 증착된 100nm 두께의 규소-함유 필름에 대한 수분 배리어 성능의 비교를 제공한 것이다: (A) (도면 상에 다이아몬드로 나타나 있음) 트리실릴아민 및 NH_3 (밀도 = $2.36\text{g}/\text{cm}^3$); (B) (도면 상에 삼각형으로 나타나 있음) 디-이소프로필아미노실란 및 NH_3 (밀도 = $2.11\text{g}/\text{cm}^3$) (C) (도면 상에 정사각형으로 나타나 있음) 디메틸디에톡시실란 및 H_2 (밀도 = $1.95\text{g}/\text{cm}^3$); 및 (D) (도면 상에 원형으로 나타나 있음) 트리메틸실란 및 NH_3 (밀도 = $1.88\text{g}/\text{cm}^3$).

도 5는 TEOS 및 O_2 (또는 밀도 = $2.25\text{g}/\text{cm}^3$ 를 지니는 웨이퍼 16 및 17) 또는 트리실릴아민 및 NH_3 (또는 밀도 = $2.52\text{g}/\text{cm}^3$ 를 지니는 웨이퍼 6, 7, 및 8)로 증착된 각각 82nm 두께 및 100nm 두께의 필름에 대한 수분 배리어 성능의 비교를 제공한 것이다.

도 6은 실시예 9에서 표면 재결합 속도에 대한 영향을 평가하기 위해 사용된 예시적인 디바이스 구조물을 제공한 것이다.

도 7은 실시예 9에 기재된, TSA + NH_3 질화물로 부동태화된 고저항 플롯 구역 규소에 대하여 관찰된 표면 재결합 속도 및 규소 기판과 질화규소 사이에 증착된 TEOS + O_2 PECVD 산화규소의 가변 두께를 제공한 것이다.

도 8a 내지 8e는 실시예 10에 기재된, IGZO 저항에 대한 부동태화 층의 영향을 측정하는데 사용된 예시적인 구조물을 제공한 것이다.

도 9a 및 9b는 본원에 기재된 장치의 단일 부동태화 층 및 이중 부동태화 층 구체예의 예를 제공한 것이다.

도 10은 상이한 예시적인 장치들 사이에서 메가파스칼(megapascal)로 측정된 응력과 측정된 시간(시)의 관계를 제공한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 예를 들어, IGZO-기반 TFT와 같은 투명한 금속 산화물을 포함하는 장치는 모바일 디스플레이를 위해 구현되고 있다. 투명한 금속 산화물의 조성이 IGZO를 포함하는 한 가지 특정 구체예에서, 장치에 가해질 수 있는 가공 온도의 상한치와 관련된 열 비용에는 하나 이상의 부동태화 필름이 300°C 또는 그 미만의 하나 이상의 온도에서 증착되는 것이 필요하다. 이러한 또는 다른 구체예에서, 하나 이상의 부동태화 층은, 입방 센티미터 당 약 2.4 그램(g/cm^3 또는 g/cc) 또는 그 초과와 밀도 및 $4 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 또는 그 미만 또는 $2 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 또는 그 미만의 수소 함량을 지니므로써, 제한 없이, 기체, 액체 또는 이들의 조합과 같은 유체에 대해 불침투성인 것으로 본원에 기재되는 우수한 기밀성을 제공한다. 선행 기술에는 실란 가스(SiH_4)가 SiN:H 및 SiO_2 필름을 형성시키는데 사용되어 a-Si TFT 하부 구조물을 부동태화시키는 이중 층 구조물이 개시되어 있다. 이러한 SiN:H 및 SiO_2 필름은 300°C 미만의 온도에서 형성될 수 있지만, 이러한 필름의 밀도 및 H-함량은 300°C 미만의 온도에서 증착되는 경우에 아래에 있는 투명한 금속 산화물 층을 부동태화시키는데 필요한 요망되는 특성을 달성하지 않는다. 이와 관련하여, 디스플레이 디바이스에서 금속 산화물 층을 위한 하나 이상의 부동태화 층으로서 사용될 수 있는 규소 함유 필름에 요망되는 특성은 다음 중 하나 이상을 포함한다: 약 350°C 또는 그 미만의 증착 온도; 약 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 또는 그 초과와 밀도; 약 $2 \times 10^{22} \text{cm}^{-3}$ 또는 그 미만의 수소 함량; UV-Vis 분광기에 의해 측정하는 경우, 400-700nm로부터 약 90%의 투과율; 및 이들의 조합.

[0035] 하나 이상의 규소-함유 층 및 하나 이상의 투명한 금속 산화물 층을 포함하는 디스플레이 디바이스를 위한 하나

이상의 부동태화 층으로서 사용될 수 있는 규소 함유 필름을 증착시키는 방법이 본원에 제공된다. 용어 부동태화 층은 다른 디스플레이 적용과 같은 디스플레이 디바이스, 예컨대, TFT 장치, OLED 장치, LED 장치 또는 다른 디스플레이 적용에서, 제한 없이, 부동태화 층, 게이트 유전 층, 식각 중지 층, 또는 다른 적합한 층을 의미할 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 규소-함유 필름은 규소, 비정질 규소, 결정질 규소, 미세결정질 규소, 다결정질 규소, 화학량론적 또는 비-화학량론적 질화규소, 또는 비-화학량론적 산화규소, 탄소 도핑된 산화규소, 규소 카보-니트라이드, 및 규소 옥시니트라이드 필름을 의미할 수 있다. 상기 중에서, 하나 이상의 규소-함유 필름은 산화규소, 질화규소, 규소 옥시니트라이드, 규소 카복사이드, 및 규소 카복시니트라이드를 포함한다. 용어 "금속 산화물"은 디스플레이 디바이스에 사용하기에 적합한 장치 내의 하나 이상의 층을 의미한다. 이와 관련하여, 금속 산화물 층은 하나 이상의 다음 특성들을 나타낸다: 디스플레이 디바이스에 사용하기 위한 필수적인 투과율을 지니고, 높은 전자 이동도를 나타내며, 낮은 가공 온도(예, 350°C 또는 그 미만 또는 300°C 또는 그 미만)에서 제조될 수 있음. 금속 산화물의 예에는 인듐 갈륨 아연 산화물(IGZO), a-IGZO(비정질 인듐 갈륨 아연 산화물), 인듐 주석 아연 산화물(ITZO), 알루미늄 인듐 산화물(AlInOx), 아연 주석 산화물(ZTO), 아연 옥시니트라이드(ZnON), 마그네슘 아연 산화물, 아연 산화물(ZnO), InGaZnON, ZnON, ZnSnO, CdSnO, GaSnO, TiSnO, CuAlO, SrCuO, LaCuOS, GaN, InGaN, AlGaN 또는 InGaAlN 및 이들의 조합물이 포함되지만, 이로 제한되지 않는다.

[0036] 하나 이상의 부동태화 층 및 금속 산화물 층에 더하여, 디스플레이 디바이스는, 제한 없이, 게이트 절연 층, 게이트 전극 층(들), 공급원 드레인 층(들), 및 다른 층을 추가로 포함할 수 있다. 본원에 기재된 장치 및 방법은 기관의 적어도 일부 상에 하나 이상의 규소-함유 및 금속 산화물 층을 증착시키는데 사용될 수 있다. 적합한 기관의 예에는 유리, 플라스틱, 스테인리스 스틸, 유기 또는 폴리머 필름, 규소, SiO₂, Si₃N₄, OSG, FSG, 실리콘 카바이드, 수소화된 실리콘 카바이드, 실리콘 니트라이드, 수소화된 실리콘 니트라이드, 실리콘 카보니트라이드, 수소화된 실리콘 카보니트라이드, 보로니트라이드, 반사방지 코팅, 포토레지스트, 유기 폴리머, 다공성 유기 및 무기 물질, 금속, 예컨대, 구리, 알루미늄, 크롬, 몰리브덴 및 게이트 전극, 예컨대, 이로 제한되지는 않지만, TiN, Ti(C)N, TaN, Ta(C)N, Ta, W, WN, ITO 또는 다른 게이트 전극이 포함되지만, 이로 제한되지 않는다. 규소-함유 층은 예를 들어 화학 기계적 평탄화(chemical mechanical planarization: CMP) 및 이방성 에칭 공정과 같은 다양한 후속 가공 단계와 호환된다. 특정의 구체예에서, 본원에 기재된 규소-함유 층은 약 4.0 내지 약 5.5 또는 약 4.0 내지 약 4.5의 범위의 유전 상수를 지닌다.

[0037] 본원에 기재되고 도 9a에 나타나 있는 장치의 한 가지 구체예(10)에서, 규소-함유 필름은 예를 들어, 디스플레이 디바이스에 사용될 수 있는 금속 산화물(20)의 적어도 일부 상에 단일 부동태화 층(30)으로서 증착된다. 본원에 기재되고 도 9b에 나타나 있는 장치의 대안적인 구체예(100)에서, 규소-함유 필름은, 이중 부동태화 층 구조물 또는 다중-적층된 부동태화 층 구조물을 제공하기 위하여, 도 9b 상의 부동태화 층(2) 또는 (140), 및 도 9b 상의 부동태화 층(1), 또는 (130)으로서 나타나 있는, 금속 산화물 층(120) 위의 하나 이상의 규소-함유 필름 상에 증착된다. 한 가지 구체예에서, 이중 부동태화 또는 다중-적층된 부동태화에서 규소-함유 필름은 상이한 유형의 규소-함유 필름이다. 대안적으로, 이중 또는 다중-적층된 구조물에서 규소-함유 필름은 동일한 유형의 규소-함유 필름이지만, 제한 없이, SixOy, SiwNz, SixOy, 및 SiwNz; SixOy, SixOy, 및 SiwNz; SixOy, SiwNz, 및 SiwNz; 및 이들의 다양한 조합과 같은 다양한 방식으로 교대될 수 있다. 도 9a 및 9b에 나타나 있는 예시적인 구조물이 금속 산화물 필름의 적어도 일부 상에 증착된 하나 이상의 부동태화 층을 나타내고 있지만, 하나 이상 층은 도 9a 및 9b에 도시되어 있는 층의 배열로 제한되지 않으며, 금속 산화물 층 위에 또는 아래에 있을 수 있거나, 끼워지거나, 내장되거나, 둘러싸여진 하나 이상의 부동태화 층(들)이 규소-함유 또는 서로에 대해 어떠한 다른 공간적 관계가 아닌 개입 층(intervening layer)을 지닐 수 있으며, 이는 추후에 이로 제한되지 않음이 이해된다.

[0038] 한 가지 특정 구체예에서, 디스플레이 디바이스는 금속 산화물 층 상에 증착된 둘 이상의 부동태화 층, 예컨대, 부동태화 층이 부동태화 층(2)으로서 산화규소 또는 층(140) 및 층 (130) 또는 부동태화 층(1)으로서 질화규소를 포함하는 도 9b에 나타나 있는 층을 포함한다. 9b에 나타나 있는 장치의 한 가지 특정 구체예에서, 금속 산화물 층은 IGZO를 포함하고, 둘 이상의 부동태화 층은 IGZO 필름 후속 처리의 저항에 어떠한 큰 중요한 영향을 미치지 않으면서 대기의 불순물(예, 밀폐된)의 확산으로부터 IGZO 필름을 보호하는 배리어로서 역할을 한다. 이러한 특정 구체예에서, 장치는 부동태화 층(1)으로서 고밀도 질화규소 필름(예를 들어, 2.4g/cm³ 또는 그 초과 밀도를 지님)을 포함하고, 약 80°C 내지 약 400°C의 범위인 하나 이상의 온도에서 전구체 트리실릴아민(TSA) 및 암모니아(NH₃)에 의해 증착된다. 디바이스는 질화규소에 함유된 활성 수소가 산화물 아래에 위치한 IGZO로 확산되는 것을 막는 부동태화 층(2)으로서 산화규소 필름을 추가로 포함한다. 산화규소 필름은 80°C 내

지 400℃ 범위의 하나 이상의 온도에서 증착될 수 있다. 선택된 전구체 및 증착 공정 조건은 IGZO와 같은 금속 산화물 층과 반응할 수 있는 최소의 수소, 하이드록실 기, 또는 다른 부분, 예컨대, 탄소, 탄화수소 또는 다른 작용기를 제공하는 것이 바람직하다. 한 가지 특정 구체예에서, 도 9b에서의 부동태화 층(2 또는 140)은, 트리 에틸실란, 디에틸실란, 또는 테트라에톡시실란으로부터 증착되고 다음 특징들 중 하나 이상을 지니는 저온 증착 된(예, 300℃ 또는 그 미만) 산화규소 필름이다: 약 2nm 내지 약 200nm의 두께, 약 2.2g/cm³ 또는 그 초과 밀도, 및 약 5 원자 퍼센트 또는 그 미만의 수소 함량. 이러한 또는 다른 구체예에서, 도 9b에서의 부동태화 층(2 또는 140)은 Si-H 기를 함유하지 않는 규소-함유 전구체로부터 증착되는데, 그 이유는 Si-H가 금속 산화물과 반응할 수 있어서 금속 산화물 층의 전기적 특성을 손상시키는 것으로 알려져 있기 때문이다. 이론으로 국한시키려 하는 것은 아니지만, 산화규소 및 질화규소를 포함하는 둘 이상의 부동태화 층을 지니는 장치를 위하여, 본 출원인은 산화규소 전구체 및 이의 증착 파라미터 및 산화규소 및 이의 증착 파라미터의 선택이, 하나 이상의 부동태화 층의 성질이 금속 산화물 층의 저항에 불리하게 영향을 미치는 것을 보장하는데 중요하다고 여긴다.

[0039] 한 가지 특정 구체예에서, 본원에 기재된 디스플레이 디바이스의 장치는 전구체 트리실릴아민(TSA)을 사용하여 증착되고 질화규소 또는 규소 옥시니트라이드 필름인 하나 이상의 부동태화 층을 포함한다. 이러한 구체예에서, 부동태화 층은 트리실릴아민 TSA을 사용함으로써 300℃의 증착 온도에서 PECVD 공정을 사용하여 증착되고, 2.5g/cm³ 또는 그 초과 밀도 및 2×10²²cm⁻³ 또는 그 미만의 수소 함량을 제공한다. 추가의 구체예에서, 더욱 더 낮은 증착 온도 또는 200℃에서 PECVD를 통해 증착되고 약 2.4g/cm³ 또는 그 초과 밀도를 지니는 TSA-증착된 질화규소 필름을 포함하는 장치가 본원에 기재된다. 상기 구체예들 둘 모두에서, TSA-증착된 질화규소 필름은 UV-가시광선 분광기에 의해 측정하는 경우 400-700nm로부터 90% 또는 그 초과 투과율의 디스플레이 디바이스 적용에 적합한 투과율 요건을 제공한다. 추가로, 이러한 구체예들 둘 모두에서, 장치는 금속 산화물 층, 예컨대, IGZO를 포함하는 금속 산화물 층이 반도체인 저항을 지니게 하는(예를 들어, 1×10⁴ 내지 1×10⁵ Ohms/square(Ω/□)의 저항을 지님) 적어도 하나 이상의 부동태화 층을 지닌다. 본원에 기재된 장치는 고온 및 고습 또는 85℃ 및 85% 습도 사이클에 노출된 후에도 이러한 저항 범위를 지니거나 반도체를 유지한다.

[0040] 상기 언급된 바와 같이, 질화규소 부동태화 층에 더하여, 본원에 기재된 장치의 한 가지 구체예에서, 장치는 추가로 산화규소 층을 포함한다. 질화규소 층과 유사하게 이러한 산화규소 층은 다음 특성들 중 적어도 하나 이상을 지닌다: 약 2nm 내지 약 200nm의 두께, 약 2.2g/cm³ 또는 그 초과 밀도, 및 약 5 원자 퍼센트 또는 그 미만의 수소 함량. 특정의 구체예에서, 산화규소 필름을 증착시키는데 사용되는 전구체는 테트라알콕시실란 (TEOS)과 같은 Si-H 결합을 지니지 않는다.

[0041] 하나 이상의 규소-함유 필름(들) 또는 층(들) 및 금속 산화물 층(들)을 형성시키는데 사용되는 방법은 본원에서 증착 공정이라 일컬어진다. 본원에 개시된 방법에 적합한 증착 공정의 예는 화학적 기상 증착(CVD), 사이클릭 CVD(CCVD), MOCVD (금속 유기 CVD), 열화학적 기상 증착, 플라즈마 강화 화학적 기상 증착 ("PECVD"), 고밀도 PECVD, 광자 보조된 CVD, 플라즈마-광자 보조된 ("PPECVD"), 극저온 화학적 기상 증착, 화학 보조된 기상 증착, 고온-필라멘트 화학적 기상 증착, 액체 폴리머 전구체의 CVD, 초임계 유체로부터의 증착, 및 저에너지 CVD (LECVD)를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 특정의 구체예에서, 필름은 원자층 증착(ALD), 플라즈마 강화 ALD(PEALD) 또는 플라즈마 강화 사이클릭 CVD(PECCVD) 공정을 통해 증착된다. 본원에서 사용된 용어 "화학적 기상 증착 공정"은 기판 표면상에서 반응하고/거나 분해되어 요망되는 증착을 생성시키는 하나 이상의 휘발성 전구체에 기판을 노출시키는 임의의 공정을 지칭한다. 본원에서 사용된 용어 "원자층 증착 공정"은 물질의 필름을 다양한 조성의 기판상에 증착시키는 자기-제한적(예를 들어, 각각의 반응 사이클에서 증착되는 필름 물질의 양이 일정함), 연속적 표면 화학을 지칭한다. 본원에서 사용된 전구체, 시약 및 공급원은 때때로 "가스상"으로서 기재될 수 있으나, 전구체는 불활성 가스를 이용하거나 이용하지 않고 직접 증발, 기포발생 또는 승화를 통해 반응기로 운반되는 액체 또는 고체일 수도 있는 것으로 이해된다. 일부 경우에, 증발된 전구체는 플라즈마 발생기를 통해 지나갈 수 있다. 한 가지 구체예에서, 하나 이상의 필름은 ALD 공정을 이용하여 증착된다. 또 다른 구체예에서, 하나 이상의 필름은 CCVD 공정을 이용하여 증착된다. 추가의 구체예에서, 하나 이상의 필름은 열적 CVD 공정을 이용하여 증착된다. 본원에서 사용된 용어 "반응기"는, 제한 없이, 반응 챔버 또는 증착 챔버를 포함한다.

[0042] 특정의 구체예에서, 본원에 기재된 방법은 전구체를 반응기에 도입하기 전에 및/또는 동안에 전구체를 분리시키는 ALD 또는 CCVD 방법을 이용함에 의해 전구체의 사전-반응(pre-reaction)을 방지한다. 이와 관련하여, ALD

또는 CCVD 공정과 같은 증착 기법을 규소-함유 필름을 증착시키는데 이용된다. 한 가지 구체예에서, 기판 표면을, 대안적으로 하나 이상의 규소-함유 전구체, 산소 공급원, 질소-함유 공급원, 또는 다른 전구체 또는 시약에 노출시킴으로써 ALD 공정을 통해 필름을 증착시킨다. 필름 성장은 표면 반응의 자기-제한적 제어, 각각의 전구체 또는 시약의 펄스 길이, 및 증착 온도에 의해 진행된다. 그러나, 일단 기판의 표면이 포화되면, 필름 성장은 중단된다.

- [0043] 하나 이상의 규소-함유 필름 또는 층을 증착시키는데 사용되는 규소-함유 전구체는
- [0044] a. 트리실릴아민(TSA);
- [0045] b. $R^1R^2NSiH_3$ 의 화학식을 지니는 디알킬아미노실란(상기 식에서, R^1 은 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; R^2 는 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로부터 독립적으로 선택되고; R^1 과 R^2 는 연결되어 고리를 형성하거나 R^1 과 R^2 는 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않음);
- [0046] c. $R^1R^2SiH_{4-m-n}$ 의 화학식을 지니는 알킬실란(상기 식에서, R^1 은 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; R^2 는 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로부터 독립적으로 선택되고; R^1 과 R^2 는 연결되어 고리를 형성하거나 R^1 과 R^2 는 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않고; m은 0, 1, 2, 3, 4이며; n은 1, 2, 3임);
- [0047] d. $R^1_n(OR^2)_mSiH_{4-m-n}$ 의 화학식을 지니는 알킬알콕시실란(상기 식에서, R^1 은 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; R^2 는 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로부터 독립적으로 선택되고; R^1 과 R^2 는 연결되어 고리를 형성하거나 R^1 과 R^2 는 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않고; m은 1, 2, 3, 또는 4이며; n은 0, 1, 2 또는 3임);
- [0048] e. $(R^1R^2)_nSiH_{4-n}$ 의 화학식을 지니는 오가노아미노실란(상기 식에서, R^1 은 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; R^2 는 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로부터 독립적으로 선택되고; R^1 과 R^2 는 연결되어 고리를 형성하거나 R^1 과 R^2 는 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않으며; n은 2, 3, 또는 4임);
- [0049] f. 테트라(이소시아네이토)실란 및 트리(이소시아네이토)실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 이소시아네이토 실란;
- [0050] g. $R^1R^2R^3SiH_3$ 의 화학식을 지니는 알킬아자이드실란(상기 식에서, R^1 , R^2 , 및 R^3 은 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨);
- [0051] h. $(R^1R^2R^3Si)(CH_2)_n$ 의 화학식을 지니는 알킬브릿지드 디실란(상기 식에서, R^1 , R^2 , 및 R^3 은 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; n = 1, 2, 3임);

- [0052] i. $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 의 화학식을 지니는 알콕시실란(상기 식에서, R^1 은 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨)
- [0053] 로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0054] 또 다른 구체예에서, 하나 이상의 규소-함유 층(들)은,
- [0055] a. $\text{R}^1\text{R}^2\text{NSiH}_3$ 의 화학식을 지니는 디알킬아미노실란(상기 식에서, R^1 은 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; R^2 는 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로부터 독립적으로 선택되고; R^1 과 R^2 는 연결되어 고리를 형성하거나 R^1 과 R^2 는 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않음);
- [0056] b. $\text{R}^1_n\text{R}^2_m\text{SiH}_{4-m-n}$ 의 화학식을 지니는 알킬실란(상기 식에서, R^1 은 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; R^2 는 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로부터 독립적으로 선택되고; R^1 과 R^2 는 연결되어 고리를 형성하거나 R^1 과 R^2 는 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않고; m 은 0, 1, 2, 3, 4이며; n 은 1, 2, 3임);
- [0057] c. $\text{R}^1_n(\text{OR}^2)_m\text{SiH}_{4-m-n}$ 의 화학식을 지니는 알킬알콕시실란(상기 식에서, R^1 은 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; R^2 는 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로부터 독립적으로 선택되고; R^1 과 R^2 는 연결되어 고리를 형성하거나 R^1 과 R^2 는 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않고; m 은 1, 2, 3, 또는 4이며; n 은 0, 1, 2 또는 3임);
- [0058] d. $(\text{R}^1\text{R}^2\text{N})_n\text{SiH}_{4-n}$ 의 화학식을 지니는 오가노아미노실란(상기 식에서, R^1 은 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; R^2 는 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로부터 독립적으로 선택되고; R^1 과 R^2 는 연결되어 고리를 형성하거나 R^1 과 R^2 는 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않으며; n 은 2, 3, 또는 4임);
- [0059] e. 모노클로로실란, 디클로로실란, 트리클로로실란, 테트라클로로실란, 및 헥사클로로실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 할로실란;
- [0060] f. $(\text{R}^1\text{R}^2)_n\text{SiR}^3\text{OR}^4\text{OR}^5$ 의 화학식을 지니는 알콕시아미노실란(상기 식에서, R^1 은 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; R^2 및 R^3 는 수소, C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; R^4 및 R^5 는 C_{1-10} 선형 또는 분지형 알킬 기, C_4 내지 C_{10} 환형 알킬 기, C_3 내지 C_{12} 알케닐 기, C_3 내지 C_{12} 알키닐 기, 및 C_6 내지 C_{10} 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; R^1 과 R^2 는 연결되어 고리

를 형성하거나 R¹과 R²는 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않으며; R⁴와 R⁵는 연결되어 고리를 형성하거나 R⁴와 R⁵는 연결되지 않아서 고리를 형성하지 않음);

- [0061] g. 테트라(이소시아네이토)실란 및 트리(이소시아네이토)실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 이소시아네이토 실란;
- [0062] h. R¹R²R³SiN₃의 화학식을 지니는 알킬아자이드실란(상기 식에서, R¹, R², 및 R³은 C₁₋₁₀ 선형 또는 분지형 알킬 기, C₄ 내지 C₁₀ 환형 알킬 기, C₃ 내지 C₁₂ 알케닐 기, C₃ 내지 C₁₂ 알키닐 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨); 및
- [0063] i. (R¹R²R³Si)₂(CH₂)_n의 화학식을 지니는 알킬브릿지드 디실란(상기 식에서, R¹, R², 및 R³은 C₁₋₁₀ 선형 또는 분지형 알킬 기, C₄ 내지 C₁₀ 환형 알킬 기, C₃ 내지 C₁₂ 알케닐 기, C₃ 내지 C₁₂ 알키닐, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고; n = 1, 2, 3임);
- [0064] j. Si(OR¹)₄의 화학식을 지니는 알콕시실란(상기 식에서, R¹은 C₁₋₁₀ 선형 또는 분지형 알킬 기, C₄ 내지 C₁₀ 환형 알킬 기, C₃ 내지 C₁₂ 알케닐 기, C₃ 내지 C₁₂ 알키닐 기, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴 기, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택됨)
- [0065] 로 이루어진 군으로부터 선택된 규소-함유 전구체 중 하나 이상, 및 트리실릴아민(TSA)을 포함하는 조성물로부터 본원에 기재된 증착 공정을 이용하여 증착된다.
- [0066] 트리실릴아민 및 하나 이상의 규소-함유 전구체를 포함하는 조성물에 대한 상기 구체예에서, 조성물 중의 트리실릴아민의 백분율은 증착된 규소-함유 필름 또는 부동태화 필름이 표적으로 하는 디스플레이 디바이스의 요건을 충족시킬 수 있는지의 여부에 따라 0.5% 내지 99%의 범위이다. 한 가지 바람직한 구체예는, 증착된 필름이 적용 요건을 충족시키도록 조정될 수 있는 디-이소-프로필아미노실란과 트리실릴아민의 혼합물이다. 또 다른 바람직한 구체예는 디에틸실란과 트리실릴아민의 혼합물인데, 이 둘 모두의 비점은 서로 비슷하며, 이들은 액체 형태로 혼합될 수 있으며, 직접적인 액체 주입을 통해 전달될 수 있다.
- [0067] 상기 규소-함유 전구체 중에서, 예시적인 디알킬아미노실란은 디-이소-프로필아미노실란, 디-2차-부틸아미노실란, 및 2,6-디메틸피페리디노실란을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 예시적인 알킬실란은 디에틸실란(2ES), 디(3차-부틸)실란, 디(이소-프로필)실란, 디(2차-부틸)실란, 디(이소-부틸)실란, 디(3차-아밀)실란, 트리에틸실란(3ES), 트리(3차-부틸)실란, 트리(이소-프로필)실란, 트리(2차-부틸)실란, 트리(이소-부틸)실란, 트리(3차-아밀)실란, 3차-부틸디에틸실란, 3차-부틸디프로필실란, 디에틸이소프로필실란, 사이클로펜틸실란, 및 페닐실란을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 예시적인 알킬알콕시실란은 테트라에톡시실란(TEOS), 디에톡시디메틸실란, 및 테트라에톡시실란을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 예시적인 오가노아미노실란은 트리(디메틸아미노)실란, 디-이소프로필아미노실란, 및 비스(3차-부틸아미노)실란을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 예시적인 알킬아자이드실란 전구체는 Me₃SiN₃ 및 Et₃SiN₃를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 예시적인 알킬브릿지드 실란은 1,4-디실라부탄을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0068] 상기 화학식 및 명세서 전반에 걸쳐서, 용어 "알킬"은 1개 내지 10개, 또는 1개 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 작용기를 의미한다. 예시적인 알킬기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, 2차-부틸, 3차-부틸, n-펜틸, 이소-펜틸, 3차-펜틸, 헥실, 이소헥실, 및 네오헥실을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 특정의 구체예에서, 알킬기는 이에 결합된 하나 이상의 작용기, 예컨대, 비제한적으로, 알콕시기, 디알킬아미노기 또는 이들의 조합을 지닐 수 있다. 다른 구체예에서, 알킬기는 이에 결합된 하나 이상의 작용기를 지니지 않는다.
- [0069] 상기 화학식에서 그리고 명세서 전반에 걸쳐서, 용어 "환형 알킬"은 3개 내지 12개 또는 4개 내지 10개의 탄소 원자를 지니는 환형 작용기를 의미한다. 예시적인 환형 알킬 기는 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 및 사이클로옥틸 기를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0070] 상기 화학식에서 그리고 명세서 전반에 걸쳐서, 용어 "아릴"은 6개 내지 12개의 탄소 원자를 지니는 방향족 환형 작용기를 의미한다. 예시적인 아릴기는 페닐, 벤질, 클로로벤질, 톨릴, 및 o-자일릴을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.

- [0071] 상기 화학식에서 그리고 명세서 전반에 걸쳐서, 용어 "알케닐 기"는 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 지니고 2개 내지 12개 또는 2개 내지 6개 의 탄소 원자를 지니는 기를 의미한다. 예시적인 알케닐 기는 비닐, 또는 알릴 기를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0072] 상기 화학식에서 그리고 명세서 전반에 걸쳐서, 용어 "알킬 기"는 하나 이상의 탄소-탄소 삼중 결합을 지니고 2개 내지 12개 또는 2개 내지 6개의 탄소 원자를 지니는 기를 의미한다.
- [0073] 상기 화학식에서 그리고 명세서 전반에 걸쳐서, 용어 "알콕시"는 산소 원자에 연결되며(예, R-O), 1개 내지 12개 또는 1개 내지 6개 탄소 원자를 지닐 수 있는 알킬기를 의미한다. 예시적인 알콕시 기는 메톡시(-OCH₃), 에톡시(-OCH₂CH₃), n-프로폭시(-OCH₂CH₂CH₃), 및 이소-프로폭시(-OCHMe₂)를 포함하지만, 이로 제한되지 않는다.
- [0074] 특정의 구체예에서, 상기 화학식에서 알킬 기, 알케닐 기, 알킬닐 기, 알콕시 기, 및/또는 아릴 기 중 하나 이상은 치환되거나, 예를 들어, 수소 원자 대신에 치환된 하나 이상의 원자들 또는 원자들의 기를 가질 수 있다. 예시적인 치환체는 산소, 황, 할로겐 원자(예, F, Cl, I 또는 Br), 질소, 및 인을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 다른 구체예에서, 화학식 중의 알킬 기, 알케닐 기, 알킬닐 기, 알콕시 기, 및/또는 아릴 기 중 하나 이상은 비치환될 수 있다.
- [0075] 특정의 구체예에서, 치환체 R¹과 R² 또는 치환체 R⁴와 R⁵(존재 시)는 상기 화학식에서 연결되어 고리 구조를 형성시킨다. 특정의 구체예에서, 상기 화학식 중의 R¹과 R² 및/또는 R⁴와 R⁵(존재 시)는 함께 연결되어 고리를 형성시킬 수 있다. 당업자는, R¹과 R²가 함께 연결되어 고리를 형성시키고, R¹이 R²에 대한 연결을 위한 결합(수소 치환체 대신에)을 포함할 것이고, R²도 그러한을 이해할 것이다. 따라서, 예에서, 상기 R¹은 선형 또는 분지형 C₁ 내지 C₁₀ 알킬렌 부분, C₂ 내지 C₁₂ 알케닐렌 부분, C₂ 내지 C₁₂ 알킬닐렌 부분, C₄ 내지 C₁₀ 환형 알킬 부분, 및 C₆ 내지 C₁₀ 아릴렌 부분으로부터 선택될 수 있다. 이러한 구체예에서, 고리 구조는 예를 들어, 환형 알킬 고리와 같이 불포화되거나 예를 들어, 아릴 고리와 같이 포화될 수 있다. 이러한 구체예에서, 고리 구조는 또한 치환되거나 비치환될 수 있다. 다른 구체예에서, 치환체 R¹과 R² 및 치환체 R⁴와 R⁵(존재 시)는 연결되지 않는다.
- [0076] 특정의 구체예에서, 본원에 기재된 방법을 이용하여 증착된 규소-함유 필름 또는 층은 산소를 포함하는 산소 공급원, 시약 또는 전구체를 사용하여 산소의 존재하에 형성된다. 도 9b에 도시된 것과 같은 한 가지 특정 구체예에서, 규소 함유 필름(140) 또는 부동태화 층(2)은 산화규소를 포함하고, 상기 기재된 방법을 이용하여 증착되며, 산소를 포함하는 산소 공급원, 시약 또는 전구체를 사용하여 산소의 존재하에 형성된다. 산소 공급원은 하나 이상의 산소 공급원의 형태로 반응기에 도입될 수 있고/거나 증착 공정에서 사용된 다른 전구체에 부수적으로 존재할 수 있다. 적합한 산소 공급원 가스에는 예를 들어, 물(H₂O)(예, 탈이온수, 정수기 물 및/또는 증류수), 산소(O₂), 산소 플라즈마, 오존(O₃), NO, N₂O, 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 및 이들의 조합물이 포함될 수 있다. 특정의 구체예에서, 산소 공급원은 약 1 내지 약 2000sccm(분당 표준 입방 센티미터) 또는 약 1 내지 약 1000sccm 범위의 유량으로 반응기에 도입되는 산소 공급원 가스를 포함한다. 산소 공급원은 약 0.1 내지 약 100초 범위의 시간 동안 도입될 수 있다. 한 가지 특정 구체예에서, 산소 공급원은 10℃ 또는 그 초과 온도 지니는 물을 포함한다. 필름이 ALD 또는 사이클릭 CVD 공정에 의해 증착되는 구체예에서, 전구체 펄스는 0.01초 초과인 펄스 기간을 지닐 수 있고, 산소 공급원은 0.01초 미만인 펄스 기간을 지닐 수 있으며, 물 펄스 기간은 0.01초 미만인 펄스 기간을 지닐 수 있다. 추가의 또 다른 구체예에서, 펄스들 사이의 퍼지 기간은 0초만큼 낮을 수 있거나, 이들 사이의 퍼지 없이 연속적으로 펄스화된다. 산소 공급원 또는 시약은 증착된 유전체 필름에서 적어도 일부의 탄소가 보유되도록 규소 전구체에 대해 1 미만:1 비율의 분자량으로 제공된다.
- [0077] 특정의 구체예에서, 규소-함유 필름은 규소 및 질소를 포함한다. 이러한 구체예에서, 본원에 기재된 방법을 이용하여 증착된 규소-함유 필름은 질소-함유 공급원의 존재 하에 형성된다. 도 9b에 도시된 것과 같은 한 가지 특정 구체예에서, 규소-함유 필름(130) 또는 부동태화 층(1)은 질화규소를 포함하고, 상기 기재된 방법을 사용하여 증착되며, 질소, 질소를 포함하는 시약 또는 전구체를 사용하여 질소의 존재하에 형성된다. 질소-함유 공급원은 적어도 하나의 질소 공급원의 형태로 반응기에 도입될 수 있고/있거나 증착 공정에서 사용되는 다른 전구체에 부수적으로 존재할 수 있다. 적합한 질소-함유 공급원 가스는 예를 들어, 암모니아, 하이드라진, 모노알킬하이드라진, 디알킬하이드라진, 질소, 질소/수소, 암모니아 플라즈마, 질소 플라즈마, 질소/수소 플라즈마,

NF₃ 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 한 가지 특정 구체예에서, NF₃는 생성된 필름에서 수소 함량을 저하시키는데 사용되는데, 그 이유는 수소가 금속 산화물과 반응하여 디스플레이 디바이스의 성능에 불리하게 영향을 미칠 수 있기 때문이다. 특정의 구체예에서, 질소-함유 공급원은 약 1 내지 약 2000sccm(분당 표준 입방 센티미터) 또는 약 1 내지 약 1000sccm 범위의 유량으로 반응기에 도입되는 암모니아 플라즈마 또는 수소/질소 플라즈마 공급원 가스를 포함한다. 질소-함유 공급원은 약 0.1 내지 약 100초 범위의 시간 동안 도입될 수 있다. 필름이 ALD 또는 사이클릭 CVD 공정에 의해 증착되는 구체예에서, 전구체 펄스는 0.01초 초과인 펄스 기간을 지닐 수 있고, 질소-함유 공급원은 0.01초 미만인 펄스 기간을 지닐 수 있으며, 물 펄스 기간은 0.01초 미만인 펄스 기간을 지닐 수 있다. 추가의 또 다른 구체예에서, 펄스들 사이의 퍼지 기간은 0초만큼 낮을 수 있거나, 이들 사이의 퍼지 없이 연속적으로 펄스화된다.

[0078] 본원에 개시된 증착 방법은 하나 이상의 퍼지 가스를 포함할 수 있다. 상기 퍼지 가스는 미소비되는 반응물 및/또는 반응 부산물을 퍼징해 내는데 사용되는 것으로, 전구체와 반응하지 않는 불활성 가스이다. 예시적인 퍼지 가스는 아르곤(Ar), 질소(N₂), 헬륨(He), 네온, 수소(H₂), 및 이들의 혼합물들을 포함하지만, 이로 제한되지 않는다. 특정의 구체예에서, Ar과 같은 퍼지 가스는 약 0.1초 내지 1000초 동안 약 10sccm 내지 약 2000sccm의 범위의 유량으로 반응기에 공급됨으로써, 반응기에 남아 있을 수 있는 미반응된 물질 및 어떠한 부산물을 퍼징한다.

[0079] 전구체, 산소 공급원, 질소-함유 공급원 및/또는 다른 전구체, 공급원 가스, 및/또는 시약들을 공급하는 개개 단계는 생성된 유전체 필름의 화학량론적 조성을 변화시키기 위하여 이러한 것들을 공급하는 시간을 변경함으로써 수행될 수 있다.

[0080] 에너지는 반응을 유도하고 기관 상에 규소-함유 필름 또는 코팅을 형성시키기 위하여 규소-함유 전구체, 산소-함유 공급원, 질소-함유 공급원, 환원제, 다른 전구체 또는 이들의 조합 중 적어도 하나에 적용된다. 이러한 에너지는 열, 플라즈마, 펄스화된 플라즈마, 헬리콘 플라즈마, 고밀도 플라즈마, 유도 결합 플라즈마, X-선, e-빔, 광자, 원격 플라즈마 방법, 및 이들의 조합에 의해 제공될 수 있지만, 이로 제한되지 않는다. 특정의 구체예에서, 2차 RF 주파수 소스는 기관 표면에서 플라즈마 특징을 변경시키기 위해 사용될 수 있다. 증착이 플라즈마를 수반하는 구체예에서, 플라즈마-발생 공정은 플라즈마가 반응기에서 직접 발생하는 직접 플라즈마-발생 공정, 또는 대안적으로 플라즈마가 반응기의 외부에서 발생되고 반응기로 공급되는 원격 플라즈마-발생 공정을 포함할 수 있다.

[0081] 규소-함유 전구체는 다양한 방식으로 CVD 또는 ALD 반응기와 같은 반응 챔버로 전달될 수 있다. 한 가지 구체예에서, 액체 전달 시스템이 사용될 수 있다. 대안적인 구체예에서, 예를 들어 MSP Corporation(Shoreview, MN)에 의해 제작된 터보 증발기와 같은 조합된 액체 전달과 플래시 증발 공정 유닛이 사용되어 저휘발성 물질이 용량 측정적으로 전달되게 할 수 있으며, 이는 전구체의 열 분해 없이 재현 가능한 이동 및 증착을 야기한다. 액체 전달 포물레이션에서, 본원에 기재된 전구체는 순수한 액체 형태로 전달될 수 있거나, 대안적으로, 용매 포물레이션 또는 이를 포함하는 조성물에 사용될 수 있다. 따라서, 특정의 구체예에서, 전구체 포물레이션은 기관 상에 필름을 형성시키기 위하여 주어진 최종 용도 적용에서 요망될 수 있고 유리할 수 있는 바, 적합한 특징의 용매 성분(들)을 포함할 수 있다.

[0082] 특정의 구체예에서, 전구체 캐니스터에서부터 반응 챔버로 연결하는 가스 라인온 공정 요건에 따라 하나 이상의 온도로 가열되며, 하나 이상의 규소-함유 전구체의 용기는 기포발생을 위하여 하나 이상의 온도에서 유지된다. 다른 구체예에서, 하나 이상의 규소-함유 전구체를 포함하는 용액은 직접 액체 주입을 위해 하나 이상의 온도로 유지되는 증발기에 주입된다.

[0083] 통상적인 ALD 또는 CCVD 공정에서, 산화규소 기관과 같은 기관은 기관의 표면 상에서 복합물을 화학적으로 흡착시키기 위해 초기에 규소-함유 전구체에 노출되는 반응 챔버에서의 가열기 스테이지 상에서 가열된다. 아르곤 퍼지와 같은 퍼지 가스는 공정 챔버로부터 흡착되지 않은 과량의 복합물을 퍼징해 낸다. 충분히 퍼징한 후에, 질소-함유 공급원은 흡착된 표면과 반응하기 위해 반응 챔버로 도입되고 이후에 챔버로부터 반응 부산물을 제거하기 위해 다른 가스 퍼지가 도입될 수 있다. 공정 사이클은 요망되는 필름 두께를 달성하기 위해 반복될 수 있다.

[0084] 규소-함유 필름의 증착 속도는 분당 0.1nm 내지 5000nm의 범위일 수 있다. 속도는 다음 비-제한적인 파라미터 중 어느 하나를 달리함으로써 제어될 수 있다: 증착 온도, 증발기 온도, LFC의 흐름, O₂ 가스의 반응 유량 및/또는 CVD 반응기에서의 압력. 전구체의 선택이 또한 증착 속도를 결정할 수 있다.

- [0085] 생성되는 필름 또는 코팅은 비제한적으로 플라즈마 처리, 화학적 처리, 자외선 광 노출, 전자 빔 노출, 및/또는 필름의 하나 이상의 특성에 영향을 미치는 기타 처리와 같은 증착후 처리에 노출될 수 있다.
- [0086] 본원에 기재된 방법에서, 본원에 기재된 방법의 단계는 다양한 순서로 수행될 수 있고, 순차적으로 또는 동시에 (예를 들어, 또 다른 단계의 적어도 일부 동안), 및 이들의 임의의 조합으로 수행될 수 있는 것으로 이해된다. 전구체 및 질소-함유 공급원 가스를 공급하기 위한 개개 단계는 생성된 유전체 필름의 화학량론적 조성을 변화시키기 위하여 이러한 것들을 공급하는 기간을 변경함으로써 수행될 수 있다.
- [0087] 특정의 구체예에서, 각각 (130 및 140)으로 도 9b에 나타나 있는 부동태화 층(1 및 2)은 동일한 규소-함유 전구체를 사용하여 증착된다. 부동태화 층(1)을 위한 규소-함유 필름은 규소, 및 질소-함유 공급원의 존재하에 형성된 질소를 포함한다. 질소-함유 공급원은 하나 이상의 질소 공급원의 형태로 반응기에 도입될 수 있고/거나 증착 공정에 사용되는 다른 전구체에 부수적으로 존재할 수 있다. 부동태화 층(2)을 위한 규소-함유 필름은 규소, 및 산소를 포함하는 산소 공급원, 시약 또는 전구체를 사용하여 산소의 존재하에 상기 기재된 방법을 이용하여 증착된 산소를 포함한다.
- [0088] 특정의 구체예에서, 하부에서 SiCO 또는 SiO₂ 및 상부에서 SiNC 또는 Si₃N₄를 포함하는 상부 내지 하부에서 그라디에이팅(graduating)된 그라디에이팅된 층 또는 이중 층을 증착시키는 것이 유리할 수 있다. 이러한 구체예에서, 그라디에이팅된 층은 규소-함유 전구체 및 산소 함유 전구체, 예컨대, 트리실릴아민 및 O₂, 오존, 또는 N₂O를 포함하는 첫 번째 시약 혼합물로부터 증착된 후 산소 함유 가스의 유동이 질소 함유 가스, 예컨대, N₂, 암모니아, 또는 하이dra진으로 교체된다. 규소 함유 전구체가 질소를 이미 함유하는 경우, 두 번째 단계는 단지 불활성 가스 또는 수소를 사용하여 수행될 수 있다. 산소를 질소 함유 또는 불활성 가스로 변화시키는 것은 점진적으로 또는 신속하게 그라디에이팅된 층 또는 이중 층 구조물을 야기할 수 있다. 그러한 그라디에이팅된 층 또는 이중 층은, SiOC 층이 SiCN 층의 증착 동안 발생된 수소로부터 하부 층을 보호하면서, SiCN 층이 최종 디바이스에서 수분 배리어로서 역할을 하기 때문에 유리하다. 이러한 구체예를 위한 규소 전구체는 산소를 함유하지 않을 것인데, 그 이유는 전구체로부터의 산소는 SiCN 또는 Si₃N₄ 필름으로의 도입을 방지하기가 어렵기 때문이다.
- [0089] 증착을 위한 반응기 또는 증착 챔버의 온도는 다음 종말점 중 하나로부터의 범위일 수 있다: 주위 온도 25°C; 50°C; 75°C; 100°C; 125°C; 150°C; 175°C; 200°C; 225°C; 250°C; 300°C; 325°C; 350°C; 375°C; 400°C; 및 이들의 임의의 조합. 이와 관련하여, 증착을 위한 반응기 또는 증착 챔버의 온도는 주위 온도 25°C 내지 약 400°C, 100°C 내지 370°C, 150°C 내지 325°C, 또는 100°C 내지 300°C, 또는 본원에 기재된 온도 종말점의 임의의 조합의 범위일 수 있다.
- [0090] 반응기 또는 증착 챔버의 압력은 약 0.1Torr 내지 약 1000Torr의 범위일 수 있다. 전구체 및 산소 공급원, 및/또는 다른 전구체, 공급원 가스, 및/또는 시약을 공급하기 위한 개개 단계는 생성된 유전체 필름의 화학량론적 조성을 변화시키기 위하여 이러한 것들을 공급하는 시간을 변경함으로써 수행될 수 있다.
- [0091] 하기 실시예는 본원에 기재된 유전체 필름을 제조하는 방법을 예시한 것이고, 어떠한 방식으로 이를 제한하고자 의도된 것이 아니다.
- [0092] 실시예
- [0093] 일반적인 증착 조건
- [0094] 중간 저항(8-12Ωcm) 단결정 규소 웨이퍼 기판 상에 규소 함유 필름을 증착시켰다. 특정의 실시예에서, 기판은 증착전 처리, 예컨대, 이로 제한되지는 않지만, 플라즈마 처리, 화학적 처리, 자외선 광 노출, 전자 빔 노출, 및/또는 필름의 하나 이상의 특성에 영향을 미치는 다른 처리에 노출될 수 있다. 예를 들어, IGZO 필름이 N₂O, O₂, 또는 O₃ 플라즈마 처리 또는 O₃ 화학적 처리에 주어지게 하여 IGZO의 완전한 산화를 보장하는 것이 유리할 수 있다. 이는 반도체 특성이 필름 증착 전에 보호되거나 향상되게 한다.
- [0095] 실란 또는 TEOS 공정 키트를 사용하여 Astron EX 원격 플라즈마 발생기가 장착된 200mm DXZ 챔버에서 Applied Materials Precision 5000 시스템으로 모든 증착을 수행하였다. PECVD 챔버에는 직접 액체 주입 전달 능력이 구비된다. 실란을 제외하고, 모든 전구체는 전구체의 비점에 따라 전달 온도를 지니는 액체였다. 전형적인 액체 전구체 유량은 100mg/min 내지 800mg/min의 범위이고, 플라즈마 전력 밀도는 0.75W/cm² 내지 2.5W/cm²의 범

위이고, 압력 범위는 0.75torr 내지 8torr였다. 필름의 두께 및 632nm에서의 굴절률(RI)을 반사율 시험기에 의해 측정하였다. 모든 상기 분석을 위한 전형적인 필름 두께는 100nm 내지 1000nm의 범위였다. 일반적으로, RI은 이러한 연구에서 필름 특성의 민감한 지표가 아니었다. 규소-함유의 결합 특성을 Nicolet 투과율 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR) 기기로 분석하였다. 모든 밀도 측정을 X-선 반사율(X-ray reflectivity: XRR)을 사용하여 수행하였다. 필름 조성을 측정하기 위해 X-선 광전자 분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) 및 러더포드 후방산란 분광기(RBS)를 수행하였다. 습식 에칭 속도(Wet etch rate: WER)를 10:1 완충된 산화물 에칭(Buffered Oxide Etch: BOE) 용액에서 측정하였다. 유전 상수, 전기 누설 및 항복 전장이 나타나는 모든 필름 측정을 위해 수은 프로브를 사용하였다. Sinton WCT-120 Quasi Steady State Photoconductive Decay 기기를 사용하여 $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 및 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 의 소수 캐리어 농도로 플로트 구역 고저항 규소에서 소수 캐리어 수명을 측정하였다.

[0096] 다음과 같이 요약된 실험(DOE)의 설계 방법을 이용하여 규소 전구체를 선별하였다: 전구체 흐름 100mg/min 내지 800mg/min; NH₃/He 흐름 100sccm 내지 1000sccm, 압력 0.75torr 내지 8torr; RF 전력(13.56MHz) 400W 내지 1000W; 저주파수(LF) 전력 0W 내지 100W; 및 증착 온도 범위 150°C 내지 350°C. 어떠한 공정 파라미터가 디스플레이 디바이스에서 부동태화 층으로서 사용하기에 최적의 필름을 생성시키는지를 결정하기 위하여 DOE 실험을 이용하였다.

[0097] 100°C 미만의 웨이퍼 온도로 Kurt Lesker Sputtering 시스템을 이용하여 IGZO 표적으로부터 스퍼터링(sputtering)함으로써 IGZO 필름을 제조하였다. 스퍼터링 압력은 가스 혼합물로서 10% 산소와 90% 아르곤으로 약 6mTorr였다. 그 후에, 웨이퍼를 N₂ 주위 대기에서 2시간 동안 350°C로 어닐링하였다. Signatone 4-점 프로브를 사용하여 어닐링 후 시트 저항을 측정하였다. 어닐링 전과 후의 시트 저항을 Keithley 6517A 전위계 & 8009 피쳐(동심 링 전극 접점으로)에 의해 측정하였다.

[0098] 실시예 1: 트리실릴아민(TSA) 및 암모니아(NH₃)를 사용한 규소-함유 필름의 증착

[0099] 어떠한 필름이 밀도 및 수소 함량 면에서 적합한 부동태화 층일지를 알아보기 위하여 다수의 규소-함유 필름을 8인치 규소 기관 상에 전구체로서 트리실릴아민(TSA)을 사용하여 증착시켰다. XPS 및 RBS/HFS에 의해 필름의 조성을 측정하였는데, 이는 필름이 SixNy:Hz(규소, 질소, 및 수소의 양 또는 x, y, 및 z의 원자 퍼센트는 필름에 따라 변화됨)를 포함하였음을 보여주었다. 도 1은 TSA 전구체를 사용하여 증착된 이러한 배리어 필름에 대한 밀도 대 H-함량 관계를 보여주는 것이다.

[0100] TSA에 의해 증착되고 도 1에 나타나 있는 필름 중에서, TSA를 사용하여 가장 높은 밀도와 가장 낮은 수소 함량을 지니는 규소-함유 필름을 증착시키는데 이용된 공정 조건은 다음과 같았다: TSA 흐름(100-200mgm), NH₃ 흐름(100sccm), He(1000sccm), 압력(2torr), RF(400W), LF(0-100W), 및 온도(300°C). 도 1에 나타나 있는 필름 중에서, 데이터 세트에서 가장 우수한 TSA 필름을 생성시킨 공정 조건은 각각 $2.4 - 2.5 \text{ g/cm}^3$ 및 2.0×10^{22} 내지 $2.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ 의 밀도 및 수소 함량을 가졌다.

[0101] 도 1에 나타나 있는 그러한 데이터 값에 대하여, 도 2는 200°C 내지 300°C 범위의 온도에서 증착된 다양한 TSA 증착된-필름에 대한 밀도(좌측 x-축), 증착 온도(y-축), 및 H-함량(우측 x-축) 사이의 관계를 나타낸 것이다. 정사각형 데이터 값은 3개의 상이한 증착 온도(예, 200°C, 250°C 및 300°C)에서 증착된 각각의 필름에 대한 H-함량을 나타낸 것이고, 다이아몬드 데이터 값은 밀도를 나타낸 것이다. 도 2는 일반적으로 H-함량이 증가함에 따라서 밀도가 감소됨을 보여준다.

[0102] 도 3은 모두 300°C에서 증착된 다양한 TSA-증착된 필름에 대한 밀도와 H-함량의 관계를 나타낸 것이다. 다이아몬드와 정사각형으로 표시된 데이터 값은 상이한 공정 조건을 나타낸다. 다이아몬드 데이터 값은 LF 전력을 지니지 않는 반면, 정사각형 데이터 값은 가해진 LF 전력을 지녔다. 데이터는 LF 전력이 가해진 증착이 일반적으로 더 낮은 H 함량을 가졌음을 보여준다.

[0103] 비교예 2: 디메틸디에톡시실란(DMDES)을 사용한 규소-함유 필름의 증착

[0104] 전구체로서 디메틸디에톡시실란(DMDES)을 사용하여 규소-함유 필름을 증착시켰다. 필름의 조성을 XPS에 의해 측정하였는데, 이는 필름이 SixCyOa:Hz(규소, 탄소, 산소 및 수소의 양 또는 x, y, a 및 z의 원자 퍼센트는 필름에 따라 변화됨)를 포함하였음을 보여주었다. 도 1은 DMDES 전구체를 사용하여 증착된 이러한 규소-함유 필름에 대한 밀도 대 H-함량 관계를 나타낸 것이다.

- [0105] DMEDES 전구체를 사용하여 도 1에 나타나 있는 필름의 가장 높은 밀도 및 가장 낮은 수소 함량을 생성시킨 공정 파라미터는 다음과 같았다: DMEDES 흐름(200mgm), H₂ 흐름(1000sccm), He(300sccm), 압력(2torr), RF(400W), LF(100W), 및 온도(300℃). 이러한 조건하에서 이러한 필름에 대한 밀도 및 H-함량은 각각 2.0g/cm³ 및 1.6×10²²cm⁻³였다. DMEDES 증착된 필름은 TSA 증착된 필름과 비교해 볼 때, 금속 산화물 층을 포함하는 디스플레이 디바이스를 위한 최적의 부동태화 층에 필요한 밀도 또는 수소 함량을 지니지 않았다.
- [0106] 비교예 3: 디-이소프로필아미노실란(DIPAS)을 사용한 규소-함유 필름의 증착
- [0107] 전구체로서 디-이소프로필아미노실란(DIPAS)을 사용하여 규소-함유 필름을 증착시켰다. 필름을 XPS에 의해 분석하였는데, 이는 필름이 SixCyNa:Hz(규소, 탄소, 질소 및 수소의 양 또는 x, y, a 및 z의 원자 퍼센트는 필름에 따라 변화됨)을 포함하였음을 보여주었다. 도 1은 DIPAS 전구체를 사용하여 증착된 이러한 규소-함유 필름에 대한 밀도 대 H-함량 관계를 나타낸 것이다.
- [0108] DIPAS 전구체를 사용하여 도 1에 나타나 있는 필름의 가장 높은 밀도 및 가장 낮은 수소 함량을 생성시킨 공정 파라미터는 다음과 같았다: DIPAS 흐름(200mgm), NH₃ 흐름(500ccm), He(300sccm), 압력(2torr), RF(800W), LF(0W), 및 온도(300℃). 이러한 조건하에서 SiCNH 필름에 대한 밀도와 H-함량은 각각 2.3g/cm³ 및 3.1×10²²cm⁻³였다. DIPAS 증착된 필름은 TSA 증착된 필름과 비교해 볼 때, 금속 산화물 층을 포함하는 디스플레이 디바이스를 위한 최적의 부동태화 층에 필요한 밀도 또는 수소 함량을 지니지 않았다.
- [0109] 비교예 4: 1,4-디실라부탄을 사용한 규소-함유 필름의 증착
- [0110] 전구체로서 1,4-디실라부탄을 사용하여 규소-함유 필름을 증착시켰다. 필름을 XPS에 의해 분석하였는데, 이는 필름이 SixCyNa:Hz(규소, 탄소, 질소, 및 수소의 양 또는 x, y, a 및 z의 원자 퍼센트는 필름에 따라 변화됨)을 포함하였음을 보여주었다. 도 1은 1,4-디실라부탄 전구체를 사용하여 증착된 이러한 규소-함유 필름에 대한 밀도 대 H-함량 관계를 나타낸 것이다.
- [0111] 1,4-디실라부탄 전구체를 사용하여 도 1에 나타나 있는 필름의 가장 높은 밀도 및 가장 낮은 수소 함량을 생성시킨 공정 파라미터는 다음과 같았다: 1,4-디실라부탄 흐름(200mgm), NH₃ 흐름(500sccm), He(300sccm), 압력(2torr), RF(1000W), LF(100W), 및 온도(300℃). 이러한 조건하에서 SiCNH 필름에 대한 밀도와 H-함량은 각각 2.3g/cm³ 및 2.95E22cm⁻³였다. 1,4-디실라부탄 증착된 필름은 TSA 증착된 필름과 비교해 볼 때, 금속 산화물 층을 포함하는 디스플레이 디바이스를 위한 최적의 부동태화 층에 필요한 밀도 또는 수소 함량을 지니지 않았다.
- [0112] 비교예 5: TSA와 트리-디메틸아미노실란(tDMAS)의 혼합물을 사용한 규소-함유 필름의 증착
- [0113] 전구체로서 0, 0.60, 1.00 및 1.67의 다른 비율로 TSA와 트리-디메틸아미노실란(tDMAS)의 혼합물을 사용하여 규소-함유 필름을 증착시켰다. 필름을 XPS에 의해 분석하였는데, 이는 필름이 SixCyNa:Hz(규소, 탄소, 질소, 및 수소의 양 또는 x, y, a 및 z의 원자 퍼센트는 필름에 따라 변화됨)을 포함하였음을 보여주었다. 도 1은 TSA와 tDMAS 전구체의 혼합물을 사용하여 증착된 이러한 규소-함유 필름에 대한 밀도 대 H-함량 관계를 나타낸 것이다.
- [0114] TSA-tDMAS 혼합물을 사용하여 도 1에 나타나 있는 필름의 가장 높은 밀도 및 가장 낮은 수소 함량을 생성시킨 공정 파라미터는 다음과 같았다: TSA 흐름(150mgm), tDMAS 흐름(250mgm), H₂ 흐름(300sccm), He(1000sccm), 압력(4torr), RF(600W), LF(0W), 및 온도(300℃). 이러한 조건하에서 SiCNH 필름에 대한 밀도와 H-함량은 각각 1.9g/cm³ 및 3.7×10²²cm⁻³였다. 도 1을 참조해 볼 때, TSA 증착된 필름 및 tDMAS-H₂ 증착된 필름과 비교해 볼 때 TSA-tDMAS 증착된 필름은 금속 산화물 층에 대하여 가장 낮은 밀도 및 가장 높은 수소 함량을 가졌다. 또한, tDMAS-NH₃ 필름은 더 높은 밀도를 지니고, 이의 수소 함량은 또한 비교적 더 높았다.
- [0115] 비교예 6: 트리-디메틸아미노실란(tDMAS) 및 희석제로서 암모니아를 사용한 규소-함유 필름의 증착
- [0116] 상기 기재된 일반적인 증착 조건을 이용함으로써 전구체로서 트리-디메틸아미노실란(tDMAS) 및 희석제로서 NH₃를 사용하여 규소-함유 필름을 증착시켰다. 필름을 XPS에 의해 분석하였는데, 이는 필름이 SixCyNa:Hz(규소, 탄소, 질소, 및 수소의 양 또는 x, y, a 및 z의 원자 퍼센트는 필름에 따라 변화됨)을 포함하였음을 보여주었다. 도 1은 tDMAS 전구체와 희석제로서의 NH₃의 혼합물을 사용하여 증착된 이러한 규소-함유 필름에

대한 밀도 대 H-함량 관계를 나타낸 것이다. 도 1을 참조하면, tDMAS-NH₃ 증착된 필름은 TSA 증착된 필름과 비교해 볼 때, 금속 산화물 층을 포함하는 디스플레이 디바이스를 위한 최적의 부동태화 층에 필요한 밀도 또는 수소 함량을 지니지 않았다.

[0117] 비교예 7: 트리-디메틸아미노실란(tDMAS) 및 희석제로서 수소를 사용한 규소-함유 필름의 증착

[0118] 상기 기재된 일반적인 증착 조건을 이용함으로써 전구체로서 트리-디메틸아미노실란(tDMAS) 및 희석제로서 H₂의 혼합물을 사용하여 규소-함유 필름을 증착시켰다. 필름을 XPS에 의해 분석하였는데, 이는 필름이 SixCyNa:Hz (규소, 탄소, 질소, 및 수소의 양 또는 x, y, a, 및 z의 원자 퍼센트는 필름에 따라 변화됨)을 포함하였음을 보여주었다. 도 1은 tDMAS 전구체와 희석제로서 H₂의 혼합물을 사용하여 증착된 이러한 규소-함유 필름에 대한 밀도 대 H-함량 관계를 나타낸 것이다. 도 1을 참조하면, tDMAS-H₂ 증착된 필름은 TSA 증착된 필름과 비교해 볼 때, 금속 산화물 층을 포함하는 디스플레이 디바이스를 위한 최적의 부동태화 층에 필요한 밀도 또는 수소 함량을 지니지 않았다. 또한, tDMAS-H₂ 증착된 필름은 tDMAS-NH₃ 증착된 필름과 마찬가지로 잘 수행되지 않았다.

[0119] 실시예 8: TEOS 및 TSA 부동태화 층을 사용하여 증착된 규소 함유 층에 대한 수분 배리어 성능의 비교

[0120] 상기 실시예에서 증착된 규소-함유 필름의 상대적인 수분 배리어 성능을 평가하기 위하여, 시험을 이러한 특성을 측정하도록 진행시켰다. 이러한 시험에서, 덜 조밀한 이산화규소(SiO₂) 층을 먼저, 필름을 수분에 대해 민감하게 만드는 공정 조건 하에서 규소 웨이퍼 상에 250°C에서 TEOS를 사용하여 증착시켰다. 그러한 필름이 대기 수분에 노출되는 경우, 또는 대안적으로 85°C에서 85% 습도의 대기를 이용하는 가속화된 시험의 이러한 비교 시험의 경우, 필름 응력은 늘어진 상태에서 압축된 상태로 변화였다. 이러한 실시예 및 도 6에서, 조밀한 TEOS 및 조밀한 TSA 필름을 비교하여 이들의 상대적인 수분 배리어 성능을 평가하였다. 이러한 필름들 둘 모두를 덜 조밀한 TEOS 산화물 필름 상에 증착시켰다.

[0121] 배리어 성능을 측정하기 위하여, 얇은 예시적인 규소-함유 필름 층을 수분 민감성 SiO₂ 층의 상부 상에 증착시키고, 필름 스택의 응력을 가속화된 85% 습도, 85°C 및 이후 대기 조건(예, 공기)에 대한 노출의 간격으로 측정하였다. 웨이퍼를 85% 습도 및 85°C 오븐에 넣었다. 응력 측정을 공기 중에서 실시하였다. 도 5에 나타난 바와 같이, TSA 및 NH₃로부터 증착된 필름 또는 웨이퍼(6, 7, 및 8) 모두는 2.52g/cm³의 필름 밀도를 지니고, 가장 우수한 부동태화 또는 배리어 층을 제공함으로써 필름 스택의 응력이 임의로 변하는 경우 조금 입증된 바와 같이 아래에 있는 층에 어떠한 수분도 거의 허용하지 않을 것이다.

[0122] 도 4는 다음을 포함하는 100nm 두께의 부동태화 층에 대한 (MPa)로 측정된 응력과 시간(시)의 비교를 제공한 것이다: (A) (도면 상에 다이아몬드모로 나타나 있음) 트리실릴아민 및 NH₃(밀도 = 2.36g/cm³); (B) (도면 상에 삼각형으로 나타나 있음) 디-이소프로필아미노실란 및 NH₃; (C) (도면 상에 정사각형으로 나타나 있음) 디메틸디에톡시실란 및 H₂(밀도 = 1.95g/cm³); 및 (D) (도면 상에 원형으로 나타나 있음) 트리메틸실란 및 NH₃(밀도 = 1.88g/cm³). 도면 상에 선 (D)로서 나타나 있는 트리메틸실란 및 암모니아로부터 증착되고 1.88g/cm³의 밀도를 지니는 SiCN 필름은 필름 응력의 급격한 하강(배리어 없이 첫 번째 1시간 내에 250에서부터 -100MPa로 필름 응력이 하강한 지점)에 의해 입증되는 바와 같이 TSA만큼 우수한 배리어 성능을 나타내지 않았다. 디메틸디에톡시실란 및 H₂로부터 증착된 SiOC 배리어 필름은 1.95g/cm³의 밀도를 지니고, 도면 상의 선 (C)와 같이 나타나 있으며, 배리어 성능 면에서 TSA 필름과 DMDDES 필름 사이로 떨어진다. DIPAS 및 NH₃로부터 증착된 SiCN 필름은 DMDDES 및 H₂로부터 증착된 필름과 유사한 배리어 성능을 나타내고, 2.11g/cm³의 밀도를 지녔다. TEOS를 사용하여 증착된 산화규소 층과 TSA를 사용하여 증착된 질화규소 층을 포함하는 이중 부동태화 층 구조물을 포함하는 추가의 시험 구조물은 도 6에 나타나 있는 구조물과 같다. TEOS-증착된 산화규소 층의 두께는 850nm였고, TSA-증착된 질화규소 층의 두께는 50nm 또는 100nm였다. 50nm TSA-증착된 질화규소를 지니는 시험 웨이퍼(3)에 대한 증착 조건은 800W의 전력, 2Torr의 압력, TSA 100(mg/min.)의 유량, 1,000sccm의 헬륨 유량, 100sccm의 암모니아 유량, 및 100°C의 증착 온도였다. 시험 구조물(3)의 TSA 층의 밀도는 2.342g/cm³였다. 모든 시험 구조물을 50nm 및 100nm로 동일한 방식으로 증착시켰는데, 도 10에 나타나 있는 동일한 밀도를 지녔다. 구조물을

이러한 실시예에 기재된 바와 같은 기밀성의 지표인 촉진 내후 시험(accelerated weather testing)에 주어지게 하였고, 그 결과는 도 10에 제공되어 있다. 도 10은 보다 두꺼운 질화규소 부동태화층 또는 100nm 층을 지니는 시험 구조물이 더 얇거나 50nm 층을 지니는 구조물에 비해 안정하고, 그에 따라서, 보다 우수한 기밀성을 가졌다는 것을 보여준다.

[0123] 실시예 9: 산화규소 층에 질화규소 층이 추가로 놓여진 In-Ga-Zn-O(IGZO) 금속 산화물 필름 상의 PECVD 산화규소 두께의 영향에 대한 평가

[0124] 도 6은 2.36g/cm³ 밀도의 질화규소를 제공하는 IGZO 금속 산화물 층(610), 테트라에톡시실란(TEOS)에 의해 증착된 플라즈마-강화 화학적 기상 증착(PECVD) 산화규소 층(630), 및 TSA 및 NH₃에 의해 증착된 질화규소 층(640)을 포함하는 디스플레이 디바이스의 예시적인 구조물을 제공한 것이다. 산화규소 층(630)의 두께는 0 내지 250 나노미터(예, 15nm, 60nm, 115nm, 185nm, 200nm, 및 250nm)로 달리하여 소수 캐리어 수명에 대한 이의 영향을 결정하였다. TSA 질화규소 층의 두께는 약 100nm였다. 필름을 상기 기재된 일반적인 증착 조건 및 다음 공정 조건에 따라 증착시켰다: (1) TEOS: 전력=910W, 압력=8.2Torr, TEOS 흐름=1000mg/min, O₂ 흐름=1000sccm, He 흐름=1000sccm; 및 (2) TSA: 전력=400W, 압력=4Torr, TSA 흐름=200mg/min, NH₃ 흐름=100sccm, He 흐름=1000sccm.

[0125] 도 7은 두 개의 상이한 수준의 캐리어 주입기에서 측정함으로써 도 7에 나타나 있는 데이터의 두 선을 생성시킨 플롯 구역 고저항 규소(1000Ω-cm)에서 소수 캐리어 수명에 대한 필름 두께의 영향을 나타낸 것이다(예, 1.00 × 10⁻¹⁵ 및 5.00 × 10⁻¹⁴ cm⁻³). 산화규소 두께가 얇거나 없는 곳에서, 질화규소 필름으로부터의 수소는 규소 기관의 표면에 확산되고, 표면 결합을 부동태화시킴으로써 표면 재결합 속도를 저하시키고, 이에 의해서 소수 캐리어 수명을 증가시켰다. 산화규소 층의 두께가 증가함에 따라서, 산화물 필름을 통한 수소 확산은 저해되고, 소수 캐리어 수명이 이어서 저해된다. 도 7은 도면 상의 곡선이 150nm 또는 그 초과 두께인 경우에 평평해지므로, 산화규소 필름을 통한 수소 확산을 최소화시키는 바람직한 두께가 약 150nm 내지 약 200nm의 범위임을 보여준다. 이러한 두께는 필름을 통한 수소 확산을 막기에 충분하다. 너무 두꺼운 필름은 최종 사용자 관점에서 바람직하지 않을 수 있다.

[0126] 실시예 10: IGZO 저항에 대한 부동태화 층 구조물의 비교

[0127] 질화규소로부터의 수소 확산에 대한 배리어로서 작용하는 산화규소의 능력을 도 8a 내지 8f에 나타나 있는 바와 같은 다양한 부동태화 층 구조물을 비교함으로써 금속 산화물 또는 IGZO 기관에 대하여 평가하였다. 일반적인 증착 조건에서 상기 기재된 바와 같이 적층된 구조물은 규소 기관 상에 질화규소 필름을 증착시키고, 이어서 산화규소를 증착시킨 후, 약 50nm의 IGZO를 스퍼터링시키는 것으로 구성되었다. 필름 스택을 본원에 기재된 바와 같이 불활성 대기에서 350°C로 열적 어닐링에 2시간 동안 노출시켰다. IGZO 금속 산화물의 저항이 줄어든 정도를 결정하기 위하여 필름의 그 다음 저항을 측정하였다. 표 I은 도 8a 내지 8e에 도시되고 실시예 10a 내지 10f로 언급되어 있는 적층된 구조물에 대한 비교 데이터를 제공한 것이다.

[0128] 실시예 10a: 도 8a에 도시된 바와 같이 Si 웨이퍼 기관(810) 위에 100nm의 열적 산화물(820)을 성장시키고, 이어서, 이의 표면 상에 50nm의 비정질 IGZO(830)를 스퍼터링시키고, 불활성(N₂) 분위기하에 2시간 동안 350°C에서 어닐링시켰다. 후속 어닐링 저항을 측정하였고, 1.1×10⁵Ω/□로 결정되었다.

[0129] 실시예 10b: 도 8b에 나타난 바와 같이, Si 웨이퍼 기관(810) 위에 200nm의 PECVD 산화규소 층(822)을 TEOS를 사용하여 증착시키고, 이어서, TSA 전구체로부터의 2.52g/cm³의 밀도를 지니는 100nm PECVD 질화규소 층(825)을 증착시키고, 이어서, 이의 표면 상에 50nm의 비정질 IGZO(830)를 스퍼터링시키고, 불활성(N₂) 분위기하에 2시간 동안 350°C에서 어닐링시켰다. 후속 어닐링 저항을 측정하였고, 1.9×10³Ω/□로 결정되었다.

[0130] 실시예 10c: 도 8c에 나타난 바와 같이, Si 웨이퍼 기관(810) 위에 200nm의 PECVD 산화규소 층(822)을 TEOS를 사용하여 증착시키고, 이어서, TSA 전구체로부터의 2.52g/cm³의 밀도를 지니는 100nm PECVD 질화규소 층(825), 이어서, TEOS 전구체를 사용하여 100nm의 PECVD 산화규소 층(828)을 증착시키고, 이의 표면 상에 50nm의 비정질 IGZO(830)를 스퍼터링시키고, 불활성(N₂) 분위기하에 2시간 동안 350°C에서 어닐링시켰다. 후속 어닐링 저항을 측정하였고, 3.9×10³Ω/□로 결정되었다.

[0131] 실시예 10d: 도 8c에 나타난 바와 같이, Si 웨이퍼 기판(810) 위에 200nm의 PECVD 산화규소 완충물(822)을 증착시키고, 이어서, TSA 전구체로부터의 2.52g/cm³의 밀도를 지니는 100nm PECVD 질화규소 층(825), 이어서, TEOS 전구체를 사용하여 200nm의 PECVD 산화규소(828) 층을 증착시키고, 이어서, 이의 표면 상에 50nm의 비정질 IGZO(830)를 스퍼터링시키고, 불활성(N₂) 분위기하에 2시간 동안 350℃에서 어닐링시켰다. 후속 어닐링 저항을 측정하였고, 1.1×10⁴Ω/□로 결정되었다. 실시예 10d는 실시예 10c와 PECVD 산화규소 층(828)이 실시예 10c에서 비슷한 층(828)의 두께의 2배이거나 200nm인 점이 다르다.

[0132] 실시예 10e: 도 8d에 나타난 바와 같이, Si 웨이퍼 기판(810) 위에 200nm의 PECVD 산화규소 층(822)을 400℃에서 TEOS를 사용하여 증착시키고, 이어서, 200nm의 PECVD TEOS 기반 산화규소(828)를 증착시키고, 이어서, 이의 표면 상에 50nm의 비정질 IGZO(830)를 스퍼터링시키고, 불활성(N₂) 분위기하에 2시간 동안 350℃에서 어닐링시켰다. 후속 어닐링 저항을 측정하였고, 1.1×10⁴Ω/□로 결정되었다.

[0133] 실시예 10f: 도 8e에 나타난 바와 같이, Si 웨이퍼 기판(810) 위에 200nm의 PECVD 산화규소 층(822)을 증착시키고, 이어서, 100nm의 실란 기반 PECVD 질화규소 층(840), 이어서, 200nm의 PECVD 실란 기반 산화규소(848)를 증착시키고, 이어서, 이의 표면 상에 50nm의 비정질 IGZO(830)를 스퍼터링시키고, 불활성(N₂) 분위기하에 2시간 동안 350℃에서 어닐링시켰다. 후속 어닐링 저항을 측정하였고, 3.9×10³Ω/□로 결정되었다.

[0134] 표 I을 참조하면, 실시예 10a, 또는 도 8a에 나타나 있는 구조물은 열적 산화규소 단독을 보여주고 있으며, 2.0에 가까운 규소에 대한 산소의 비율을 함유하는 가장 높은 순도의 산화규소 또는 충분한 화학량론적 SiO₂ 필름의 경우를 나타낸다. 이러한 산화물은 IGZO 필름의 저항에 가장 낮은 영향을 미쳤다. 산화규소 부동태화 층을 지니지 않는 구조물, 또는 실시예 10b(도 8b에 도시된 구조물)는 1.1 × 10⁵에서부터 1.9 × 10³Ω/□로 IGZO 시트 저항의 가장 큰 감소를 지니는 것으로 밝혀졌다. 100nm 또는 200nm의 산화규소 두께를 지니는 필름 또는 실시예 10c 및 10d는 IGZO 저항의 감소를 나타냈다. PECVD 산화규소를 지니고 질화규소 부동태화 층을 지니지 않는 필름 또는 실시예 10e(도 8d에 도시된 구조물)는 200nm 산화규소/질화규소 필름 스택과 비슷한 저항 감소를 나타냈는데, 이는 수소 확산에 대한 효과적인 배리어를 시사하는 것뿐만 아니라, 열적 산화물에 대해 PECVD 산화규소 필름으로부터의 IGZO 저항 감소에 일부 기여함을 나타내는 것이다. 표 1은 또한, 현재 산업 표준이고, 예를 들어, 본원에 기재된 Liu 등의 참조 문헌에 이용된 실시예 10f(도 8e에 도시된 구조물)에서 산화규소와 질화규소 둘 모두에 대한 전구체로서 실란 가스를 둘 모두 사용하여 얻어진 결과를 제공한 것이다. 실시예 10f는 금속 산화물이 디스플레이 디바이스로서 효과적인 반도체 상태(예를 들어, 1×10⁴ 내지 1×10⁵(Ω/□)의 저항 측정치를 지닌)로 존재하지 않기 때문에 부동태화 층(들)의 선택이 중요하다는 것을 보여준다. 결과는 300℃에서 실란 기반 산화물에 대해 최적화된 오가노실란 기반 산화물의 경우 IGZO 저항에 대한 더 적은 영향을 나타냈다.

[0135] 표 I: IGZO 시트 저항에 대한 필름 스택 조성의 영향

필름 스택	저항(Ω/□)
실시예 10a: Si/열적 산화규소/IGZO	1.1x10 ⁵
실시예 10b: Si/PECVD 질화규소/IGZO	1.9x10 ³
실시예 10c: Si/PECVD 질화규소/100 nm PECVD 산화규소/IGZO	3.9x10 ³
실시예 10d: Si/PECVD 질화규소/200 nm PECVD 산화규소/IGZO	1.1x10 ⁴
실시예 10e: Si/PECVD 200nm 산화규소/IGZO	1.0x10 ⁴
실시예 10f: Si/PECVD 질화규소 (SiH ₄)/산화규소 (SiH ₄)/IGZO	3.9x10 ³

[0136] 실시예 11: 고밀도를 지니는 트리에틸실란(3ES)을 사용한 얇은 SiO₂ 필름의 증착

[0137]

[0138] 3ES 산화규소 필름에 대한 공정 조건을 다음과 같이 요약된 실험(DOE)의 설계를 이용하여 선별하였다: 100sccm

내지 80sccm의 전구체 흐름; 20sccm 내지 100sccm의 O₂/He 흐름, 0.75torr 내지 10torr의 압력; RF 전력 (13.56MHz) 0.5-3W/cm²; 저주파수(LF) 전력 0W 내지 100W; 및 100℃ 내지 150℃ 범위의 증착 온도. 어떠한 공정 파라미터가 디스플레이 디바이스에서 게이트 절연 층으로서 사용하기 위한 최적의 필름을 생성시는지를 결정하기 위하여 DOE 실험을 이용하였다.

[0139] 그 후에, 상기 기재된 더 낮은 증착 온도, 예컨대, 100℃, 125℃ 및 150℃에서 전구체 3ES를 사용하여 SiO₂ 필름을 증착시켰다. 공정 파라미터, 예컨대, 전구체 흐름, 챔버 압력 및 전력 밀도 등을 최적화시킴으로써 고밀도의 얇은 SiO₂ 필름을 얻었다. 표 II는 상이한 온도 100℃, 125℃ 및 150℃에서 증착된 3ES 필름에 대하여 이용된 세 가지 공정 조건뿐만 아니라, 일반적인 증착 조건에서 본원에 기재된 방법을 이용하여 측정된 특성의 필름 특성, 예컨대, 두께, k 값 및 밀도의 요약을 나타낸 것이다. 일반적으로, 3ES를 사용하여 증착된 필름은 200nm 미만의 두께, 4 내지 5의 k 값, 및 2.2g/cm³ 또는 그 초과와 밀도를 지녔다. 이러한 실시에는 3ES가 예를 들어, 도 9b에 예시된 그러한 구체예와 같은 TSA-증착된 질화규소 부동태화 층과 함께 예를 들어, 추가의 부동태화 층으로서 사용될 수 있는 고밀도 산화규소 층을 제공하기에 적합한 전구체 후보물질임을 보여준다.

[0140] 표 II: 상이한 온도 100℃, 125℃ 및 150℃에서 증착된 3ES 필름에 사용된 공정 조건 및 필름 특성의 요약

공정 조건	3ES 100℃	3ES 125℃	3ES 150℃
전구체 흐름 (sccm)	27	48	27
He (운반체, sccm)	1000	1000	1000
O ₂ (sccm)	1000	1000	1000
압력 (torr)	9.2	9.2	9.2
간격 (mils)	500	500	500
전력 밀도 (W/cm ²)	1.75	2.5	2.5
필름 두께 (nm)	165	113	173
필름 밀도 (g/cm ³)	2.26	2.29	2.28
K 값	4.67	4.62	4.42

[0141] 실시예 12: 고밀도를 지니는 디에틸실란(2ES)을 사용한 얇은 SiO₂ 필름의 증착

[0142] 2ES 산화규소 필름에 대한 공정 조건을 하기 요약된 실험(DOE) 방법의 설계를 이용하여 200℃ 미만의 온도에서 선별하였다: 전형적인 전구체 유량은 25sccm 내지 150sccm이고, 플라즈마 전력 밀도는 0.5 - 3W/cm²이고, 압력은 0.75 - 12torr였다.

[0144] SiO₂ 필름을 또한 2ES를 사용하여 100℃의 증착 온도에서 증착시켰다. 공정 파라미터, 예컨대, 전구체 흐름, 챔버 압력 및 전력 밀도, 및 다른 공정 조건을 최적화시킴으로써 고밀도의 얇은 SiO₂ 필름을 얻었다. 표 III는 100℃에서 증착된 2ES 필름에 대하여 사용된 공정 조건뿐만 아니라, 본원에 기재된 방법을 이용하여 얻어진 특성의 필름 특성, 예컨대, 두께, k 값 및 밀도의 요약을 나타낸 것이다. 필름은 200nm 미만의 두께 및 2.2g/cm³ 초과와 밀도를 지녔다. 이러한 실시에는 2ES가 예를 들어, 도 9b에 예시된 그러한 구체예와 같은 TSA-증착된 질화규소 부동태화 층과 함께 예를 들어, 추가의 부동태화 층으로서 사용될 수 있는 고밀도 산화규소 층을 제공하기에 적합한 전구체 후보물질임을 보여준다.

[0145] 표 III: 100°C에서 2ES-증착된 SiO₂ 필름에 사용된 공정 조건 및 필름 특성의 요약

공정 조건	2ES 100°C
전구체 흐름 (sccm)	38
He (운반체, sccm)	1000
O ₂ (sccm)	1000
압력 (Torr)	10
간격 (mils)	500
전력 밀도 (W/cm ²)	1.5
필름 두께 (nm)	195
밀도 (g/cm ³)	2.21
K 값	5.05

[0146]

[0147] 실시예 13: 고밀도로 100°C에서 3ES를 사용한 얇은 SiO₂ 필름의 증착

[0148] 실시예 13은 3ES를 사용한 얇고 고밀도의 SiO₂ 필름의 증착이 넓은 공정 범위를 제공한다라는 것을 보여주기 위하여 이용된 것이다. 표 IV는 두 개의 3ES 증착된, SiO₂ 필름에 대한 공정 조건 및 상이한 전구체 흐름, 29sccm 및 68sccm에서의 필름 특성을 제공한 것이다. 표에는 넓은 범위의 증착 속도로 나타나 있음에도 불구하고, 고밀도 필름이 얻어졌다. 이러한 실시예는 3ES가 예를 들어, 도 9b에 예시된 그러한 구체예와 같은 TSA-증착된 질화규소 부동태화 층과 함께 예를 들어, 추가의 부동태화 층으로서 사용될 수 있는 고밀도 산화규소 층을 제공하기에 적합한 전구체 후보물질임을 보여준다.

[0149] 표 IV: 100°C 3ES 증착에 대한 공정 조건의 요약

공정 조건	100°C	100°C
전구체 흐름 (sccm)	29	68
He (운반체, sccm)	1000	1000
O ₂ (sccm)	1000	1000
압력 (Torr)	9.2	9.2
간격 (mils)	500	500
전력 밀도 (W/cm ²)	2.5	2.5
증착 속도 (nm/min)	27	89
필름 두께 (nm)	160	222
K 값	4.77	5.07
밀도 (g/cm ³)	2.26	2.23

[0150]

[0151] 실시예 14: 100°C 및 150°C에서 3ES를 사용하여 증착된 얇은 SiO₂ 필름의 조성 데이터

[0152] 필름 중의 탄소 농도를 검사하기 위하여 XPS를 사용하였다. 상대 원자 퍼센트를 표면에서 그리고 50nm 스퍼터링 후에 측정하였다. 표 V는 100°C 및 150°C에서 증착된 두 개의 3ES 필름의 공정 조건 및 필름 특성을 보여주는 것이다. 표 VI는 필름의 XPS 데이터를 제공한 것이다. 벌크 필름에서 탄소는 검출되지 않았고, 필름의 O/Si 비율은 2.0 또는 화학량론에 매우 가까웠다. 이러한 실시예는 3ES가 예를 들어, 도 9b에 예시된 그러한 구체예와 같은 TSA-증착된 질화규소 부동태화 층과 함께 예를 들어, 추가의 부동태화 층으로서 사용될 수 있는 고밀도 산화규소 층을 제공하기에 적합한 전구체 후보물질임을 보여준다.

[0153] 표 V: 3ES 필름의 공정 조건 및 필름 특성의 요약

공정 조건	3ES 150°C	3ES 100°C
전구체 흐름 (sccm)	68	50
He (운반체, sccm)	1000	1000
O ₂ (sccm)	1000	1000
압력 (Torr)	9.2	9
간격 (mils)	500	700
전력 밀도 (W/cm ²)	2.5	2.0
필름 두께 (nm)	210	206
K 값	4.69	4.84
밀도 (g/cm ³)	2.248	2.27

[0154]

[0155] 표 VI: 표 5 공정 조건을 사용하여 증착된 3ES 필름의 XPS 데이터

샘플 ID	위치	조건	상대 원자 퍼센트				O/Si
			O	N	C	Si	
3ES 150°C	A	입수된 대로	62.0	ND	8.5	29.5	2.10
		500 Å 스퍼터 후	66.8	ND	ND	33.2	2.01
	B	입수된 대로	63.0	ND	9.4	27.7	2.28
		500 Å 스퍼터 후	67.3	ND	ND	32.7	2.06
3ES 100°C	A	입수된 대로	57.5	ND	15.7	26.9	2.1
		500 Å 스퍼터 후	66.7	ND		33.3	2.0
	B	입수된 대로	61.4	ND	9.4	29.3	2.1
		500 Å 스퍼터 후	66.5	ND		33.5	2.0

[0156]

[0157] 실시예 15: 250°C 및 350°C의 증착 온도에서 디에틸실란(2ES)의 증착

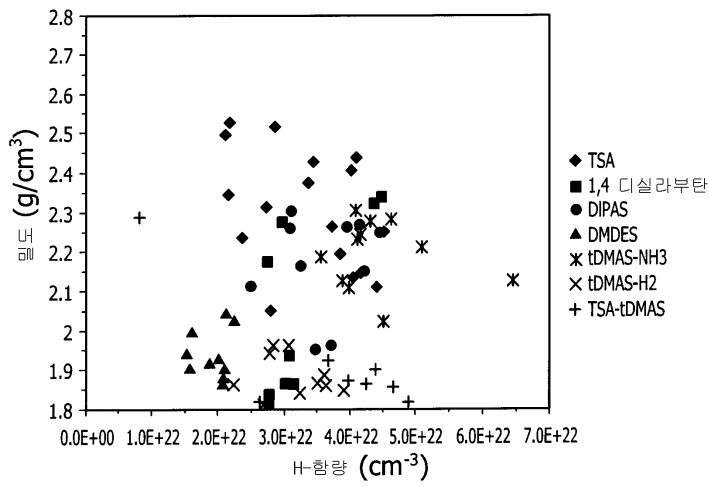
[0158] 규소 전구체 2ES로부터 산화규소 필름을 증착시키고, 3ES SiO₂ 필름을 상이한 온도 및 공정 조건에서 상기 기재된 일반적인 증착 조건 및 다음 공정 조건을 이용하여 증착시켰다: 107sccm의 전구체 흐름; 1000sccm의 헬륨 운반 가스 흐름; 1100sccm의 산소(O₂) 가스 흐름, 8.2torr의 압력; 500mil의 간격, 및 W/cm²의 전력 밀도.

[0159] 350°C 및 250°C의 증착 온도에서 상기 공정 조건에서 증착된 DES 증착된 필름에 대한 RBS에 의해 측정된 원자 %의 H-함량은 각각 2.0%(2.25g/cm³ 밀도) 및 2.8%(2.26g/cm³의 밀도)였다. 이는 DES 증착된 필름 둘 모두가 RBS/HFS에 의해 측정하는 경우, 매우 낮은 전체 수소 함량(< 5%)을 지닌다는 것을 보여준다. 이는 또한 Si-H가 검출가능하지 않고 매우 적은 Si-OH 결합이 검출되었음을 보여주는 이러한 필름의 FTIR 분석에 의해서도 확인된다. 이러한 실시예는 2ES가 예를 들어, 도 9b에 예시된 그러한 구체예와 같은 TSA-증착된 질화규소 부동태화 층과 함께 예를 들어, 추가의 부동태화 층으로서 사용될 수 있는 고밀도 및 저 수소 함량의 산화규소 층을 제공하기에 적합한 전구체 후보물질임을 보여준다.

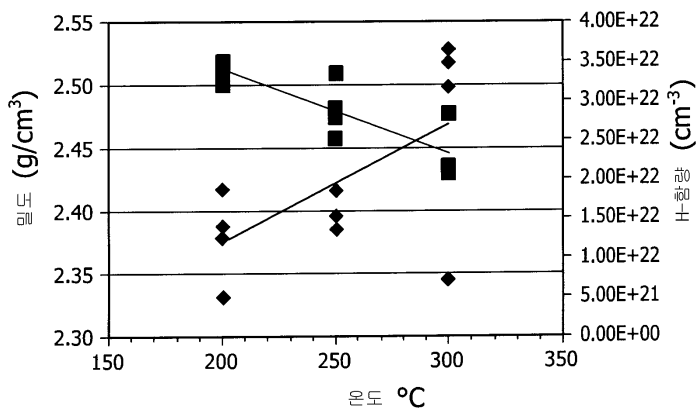
[0160] 본원에 기재된 실시예 및 구체예는 이루어질 수 있는 예시적인 다수의 구체예이다. 특별히 개시된 물질이 아닌 다수의 물질이 이루어질 수 있는 것으로 고려된다. 공정에 대한 다수의 다른 형태가 또한 이용될 수 있으며, 공정에 사용된 물질이 특별히 개시된 물질이 아닌 다수의 물질로부터 선택될 수 있다.

도면

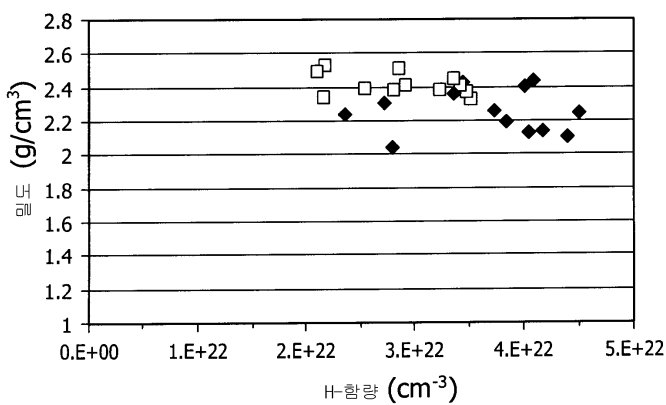
도면1



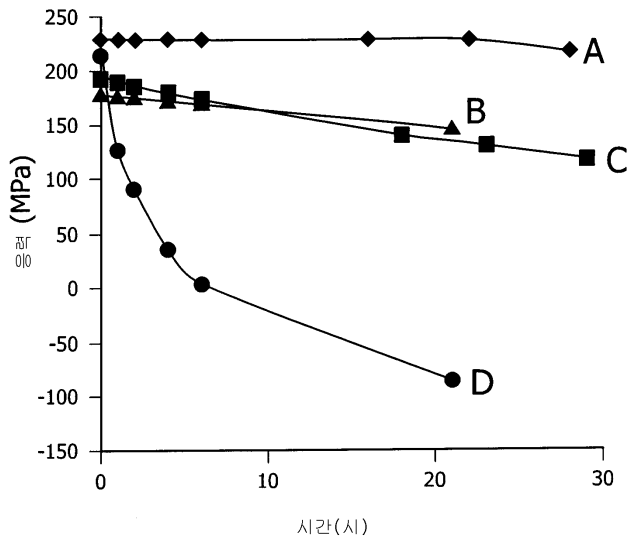
도면2



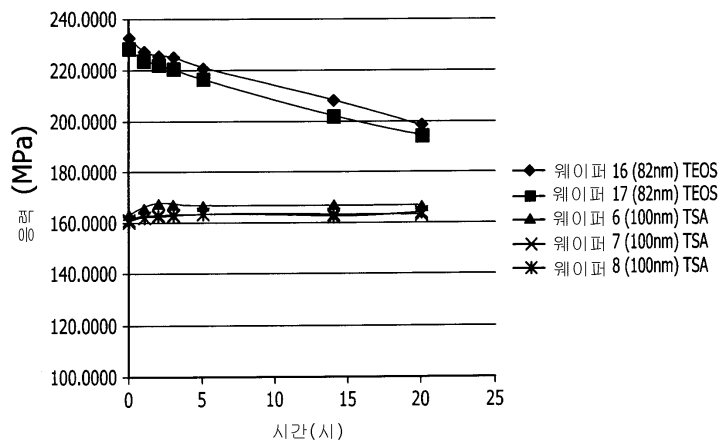
도면3



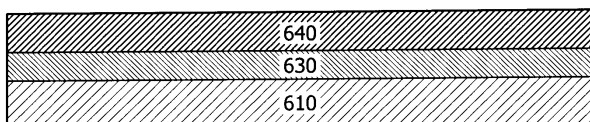
도면4



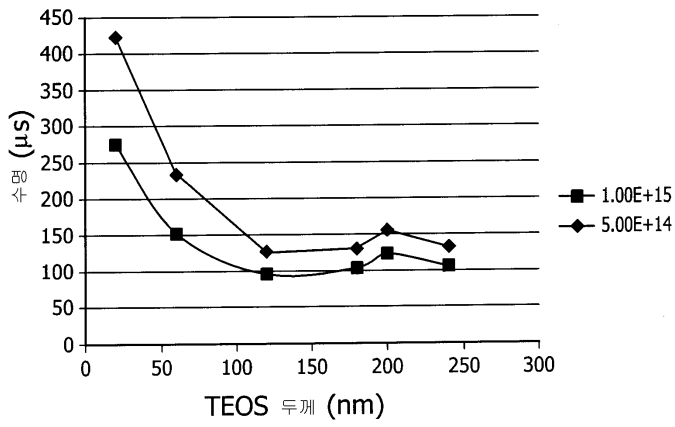
도면5



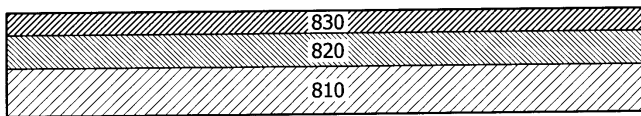
도면6



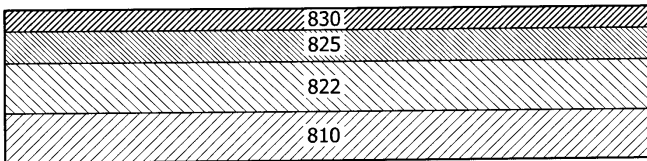
도면7



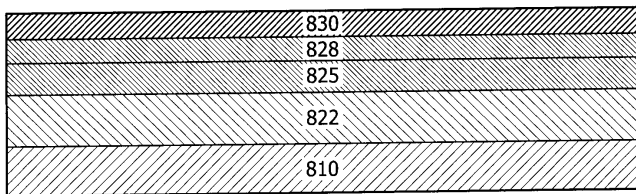
도면8a



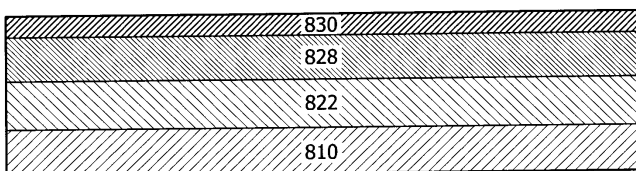
도면8b



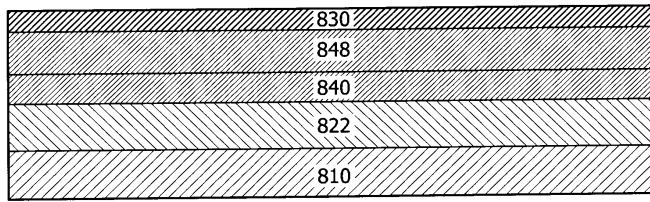
도면8c



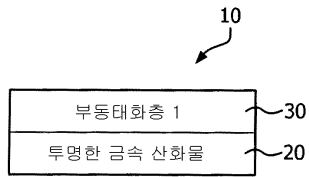
도면8d



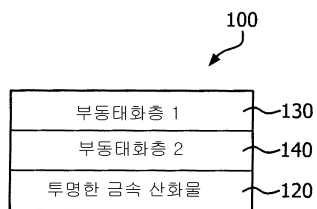
도면8e



도면9a



도면9b



도면10

