

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6473958号
(P6473958)

(45) 発行日 平成31年2月27日 (2019. 2. 27)

(24) 登録日 平成31年2月8日 (2019. 2. 8)

(51) Int. Cl. F I
 H O 1 L 21/8239 (2006. 01) H O 1 L 27/105 4 4 8
 H O 1 L 27/105 (2006. 01)

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2017-518781 (P2017-518781)	(73) 特許権者	519014349
(86) (22) 出願日	平成27年10月8日 (2015. 10. 8)		コリア ユニバーシティ リサーチ アン
(65) 公表番号	特表2017-532785 (P2017-532785A)		ド ビジネス ファウンデーション, セ
(43) 公表日	平成29年11月2日 (2017. 11. 2)		ジョン キャンパス
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/010671		KOREA UNIVERSITY RE
(87) 国際公開番号	W02016/056862		SEARCH AND BUSINESS
(87) 国際公開日	平成28年4月14日 (2016. 4. 14)		FOUNDATION, SEJONG
審査請求日	平成29年5月23日 (2017. 5. 23)		CAMPUS
(31) 優先権主張番号	10-2014-0136931		大韓民国 30019 セジョン-シ チ
(32) 優先日	平成26年10月10日 (2014. 10. 10)		ョチウォン-ウップ セジョン-ロ 25
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		1 1
		(74) 代理人	100107984
			弁理士 廣田 雅紀
		(74) 代理人	100102255
			弁理士 小澤 誠次
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 中性粒子ビーム発生装置を用いた不揮発性メモリ薄膜素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラズマ放電空間としての所定の大きさのチャンバーと、前記チャンバー内にガスを供給するガス供給口と、前記チャンバーで生成されたプラズマイオンと衝突してプラズマイオンを中性粒子に変換させるリフレクターと、を含む中性粒子ビーム発生装置を用いて不揮発性メモリ薄膜素子を製造する方法であって、

前記チャンバー内に、第1の絶縁膜が形成された基板を配置するステップと、

前記チャンバー内に、水素プラズマの発生のための水素ガス及びプラズマの発生のための不活性ガスを前記ガス供給口を介して供給するステップと、

前記不活性ガスは、プラズマ放電されてプラズマ粒子を生成し、前記水素ガスは、前記チャンバー内で前記プラズマ粒子と衝突して水素プラズマイオンになるステップと、

前記チャンバーで生成された水素プラズマイオンが前記リフレクターと衝突して水素中性粒子に変換されるステップと、

前記水素中性粒子が前記第1の絶縁膜の表面に蓄積されてモバイルプロトン層が形成されるステップと、

前記モバイルプロトン層上に第2の絶縁膜を形成するステップと、を含む、中性粒子ビーム発生装置を用いた不揮発性メモリ薄膜素子の製造方法。

【請求項 2】

中性粒子ビーム発生装置のリフレクターは、水素ガスの水素粒子よりは重く、且つ不活性ガスの不活性粒子よりは軽い粒子で構成された固体板であることを特徴とする、請求項 1

10

20

に記載の中性粒子ビーム発生装置を用いた不揮発性メモリ薄膜素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、中性粒子ビーム発生装置を用いた不揮発性メモリ薄膜素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1に開示されているように、従来のモバイルプロトン(Mobile Proton)の生成及び生成されたモバイルプロトンベースのメモリ素子の製造方法では、長時間(数十分以上)及び600℃以上の高温水素熱処理工程が必要である。

10

【0003】

したがって、従来のメモリ素子の製造方法は、工程が複雑であり、長時間の高温熱処理工程が含まれているため、ガラスやプラスチックフィルムなどの基板をメモリ素子の製造に用いることができないという問題点があった。また、半導体層を形成した後に水素熱処理工程を行うため、半導体層の材料の選択や熱工程においても制約が存在する。

【0004】

このようなことから、水素熱処理工程なしにモバイルプロトン(Mobile Proton)を生成し、前記モバイルプロトンをベースとしてメモリ素子を製造することのできる新しい方法が求められている状況である。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的は、300℃以下の低温で短時間内にモバイルプロトン層を形成することができる、中性粒子ビーム発生装置を用いて不揮発性メモリ薄膜素子を製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記のような目的を達成するために、本発明は、プラズマ放電空間としての所定の大きさのチャンバーと、前記チャンバー内にガスを供給するガス供給口と、前記チャンバーで生成されたプラズマイオンと衝突してプラズマイオンを中性粒子に変換させるリフレクターと、を含む中性粒子ビーム発生装置を用いて不揮発性メモリ薄膜素子を製造する方法であって、前記チャンバー内に、第1の絶縁膜が形成された基板を配置するステップと、前記チャンバー内に、水素プラズマの発生のための水素ガス及びプラズマの発生のための不活性ガスを前記ガス供給口を介して供給するステップと、前記チャンバーで生成された水素プラズマイオンが前記リフレクターと衝突して水素中性粒子に変換されるステップと、前記水素中性粒子が前記第1の絶縁膜の表面に蓄積されてモバイルプロトン層が形成されるステップと、前記モバイルプロトン層上に第2の絶縁膜を形成するステップと、を含む。

30

【0007】

ここで、前記中性粒子ビーム発生装置の前記リフレクターは、前記水素ガスの水素粒子よりは重く、且つ前記不活性ガスの不活性粒子よりは軽い粒子で構成された固体板であることを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0008】

本発明による中性粒子ビーム発生装置を用いた不揮発性メモリ薄膜素子の製造方法によると、従来のような、長時間(数十分以上)及び600℃以上の高温水素熱処理工程に代えて、比較的低温である300℃以下の温度で短時間(10分)内にモバイルプロトン層を形成することができる。

【0009】

50

また、本発明によると、不揮発性メモリ薄膜素子の製造のための絶縁膜蒸着工程中に、中性粒子ビーム発生装置を用いたモバイルプロトン層の形成工程のみを追加すればよいので、従来のメモリ薄膜素子の生産ラインの工程手順をそのまま活用することができる。

【0010】

また、本発明によると、モバイルプロトン層を形成して不揮発性メモリ機能を有する薄膜素子を製造する際に、長時間の高温熱処理工程によって、ガラスやプラスチックフィルムなどの基板をメモリ薄膜素子の製造に用いることができなかった従来の問題を解決することができる。

【0011】

これにより、本発明によると、高特性の不揮発性メモリ薄膜素子をガラスまたはプラスチック基板に製作することができるため、次世代ITC製品であるフレキシブル機器やウェアラブル機器に直ちに適用可能であって、現在、技術的な限界によって実現不可能であった新しい概念の製品（超低消費電力のフレキシブル／ウェアラブルディスプレイ及びセンサなど）の製作も可能とする。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】中性粒子ビーム発生装置の一例を示す概略図である。

【0013】

【図2】単結晶シリコンウエハ基板上にモバイルプロトン層を形成した後、水素元素の密度を測定した結果を示した図である。

【0014】

【図3】本発明の一実施形態による不揮発性メモリ薄膜素子の製造方法を示した図である。

【0015】

【図4】モバイルプロトン層が形成されたナノ結晶性（nano-crystalline）Si薄膜トランジスタ（nc-Si TFT）の特性を示した図である。

【図5】モバイルプロトン層が形成されたナノ結晶性（nano-crystalline）Si薄膜トランジスタ（nc-Si TFT）の特性を示した図である。

【図6】モバイルプロトン層が形成されたナノ結晶性（nano-crystalline）Si薄膜トランジスタ（nc-Si TFT）の特性を示した図である。

【図7】モバイルプロトン層が形成されたナノ結晶性（nano-crystalline）Si薄膜トランジスタ（nc-Si TFT）の特性を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下では、図を参照して本発明をより詳細に説明する。本発明の要旨を不明瞭にする可能性のある公知機能及び構成についての詳細な説明は省略する。

【0017】

図1は、中性粒子ビーム発生装置の一例を示す概略図である。

【0018】

それを参照すると、中性粒子ビーム発生装置は、プラズマ放電空間としての所定の大きさのチャンバー101を含む。

【0019】

チャンバー101の一側面にはガス供給口102が配置されており、ガス供給口102を介して、プラズマの形成のためのガスまたは気体元素を供給するソース気体などが供給されることができる。このガス供給口102は、プラズマの生成の均一性のために、その位置が変わり得る。

【0020】

チャンバー101の上端には、リフレクター103としての固体板が配置されている。リフレクター103は、所定のバイアスが印加されて、プラズマ粒子から中性粒子を生成する。

10

20

30

40

50

【0021】

チャンバー101の下端には、基板を支持するための支持台105が配置されている。

【0022】

そして、チャンバー101内には、複数の磁石アレイリミッタ(magnetic array limiter)104が配置されている。磁石アレイリミッタ104は、プラズマ放電空間に存在する電子及びその他のイオンが基板の方に接近することを遮断し、中性粒子のみを選択的に基板の方に送る役割をする。この磁石アレイリミッタ104は、チャンバー101内に設けられてもよく、そうではなくてもよい。

【0023】

本発明による不揮発性メモリ薄膜素子の製造方法は、図1に示したような中性粒子ビーム発生装置を用いてモバイルプロトンを形成する方法を含み、高温(600℃以上)の熱処理工程により絶縁膜に水素を注入してモバイルプロトンを形成していた従来の方式と異なって、比較的低温である300℃以下の温度で短時間(10分)内に、第1の絶縁膜と第2の絶縁膜との間に水素中性粒子を蓄積することでモバイルプロトンを形成する。

10

【0024】

本発明の一実施形態によるモバイルプロトンの形成方法について説明する。まず、中性粒子ビーム発生装置の支持台105上に、モバイルプロトン層を形成しようとする基板を配置する。

【0025】

一例として、ゲート電極に印加された電圧に応じて絶縁膜内でモバイルプロトンが移動する特性を活用したメモリ素子を実現しようとする場合には、上部に絶縁膜が形成された基板を支持台105上に配置することができる。

20

【0026】

そして、ガス供給口102を介して、プラズマの生成のための不活性ガス、及び水素プラズマの発生のための水素ガスをプラズマ放電空間に供給する。ここで、不活性ガスは、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)などのガスである。水素ガスのみでプラズマ放電が十分可能な際には、この不活性ガスは用いなくてもよい。

【0027】

ガス供給口102に供給された不活性ガスはプラズマ放電されてプラズマ粒子を生成し、水素ガスは、チャンバー内でプラズマ粒子と衝突して水素プラズマイオン(またはカチオン)になる。

30

【0028】

この際、リフレクター103には、約10～数百ボルトの負のバイアスが印加され、これにより、水素プラズマイオンがリフレクター103に誘導されることができる。

【0029】

水素プラズマイオンは、リフレクター103に衝突し、リフレクター103から電子を受けて水素中性粒子になるとともに、印加されたバイアスに応じてエネルギーを受けて反射されて出る。

【0030】

そして、水素中性粒子は、複数の磁石アレイリミッタ104の間を通過した後、支持台105に配置された基板(または、絶縁膜)の表面に蓄積されてモバイルプロトン層を形成する。この際、水素中性粒子の他に、水素プラズマイオンも基板(または、絶縁膜)の表面に接触してモバイルプロトン層を形成することができる。

40

【0031】

本明細書において、水素粒子ビーム(H-PB:Hydrogen-Particle Beam)は、水素中性粒子及び水素プラズマイオンの何れか1つ以上を含むものと称される。

【0032】

一方、本発明による不揮発性メモリ薄膜素子の製造方法は、中性粒子ビーム発生装置のリフレクター103が、ガス供給口102を介して流入される水素ガスの水素粒子よりは重く、且つ不活性ガスの不活性粒子よりは軽い粒子で構成された固体板から構成される、中

50

性粒子ビーム発生装置を用いることを特徴とする。

【0033】

これは、純度の高い水素粒子ビームを生成するためのことであって、粒子の衝突を二体衝突(Binary Collision)として解釈するときに、衝突する粒子がターゲット(ここでは、リフレクター103)粒子より軽いと効率的に反射されるが、逆に重いと反射効率が急激に低下するため、水素粒子より重く、且つ不活性ガス粒子よりは軽い材質のリフレクター103を用いた中性粒子ビーム発生装置で、より多くの水素粒子ビームを発生させることができるためである。

【0034】

一例として、水素ガスとアルゴンガスを用いてシリコン酸化膜やシリコン窒化膜の表面に水素粒子ビームを照射する場合、中性粒子ビーム発生装置のリフレクターはシリコン板であることが好ましい。

【0035】

上述の本発明による中性粒子ビーム発生装置を用いた不揮発性メモリ薄膜素子の製造方法は、高温(600℃以上)の熱処理工程が不要であって、300℃以下の低温で短時間(10分)内にモバイルプロトン層を基板(または、絶縁膜)上に形成することができる。

【0036】

図2は、単結晶シリコンウエハ基板上にモバイルプロトン層を形成した後、水素元素の密度を測定した結果を示した図である。

【0037】

図2を参照すると、本発明によってモバイルプロトン層を形成する場合、中性粒子ビーム発生装置のリフレクターの電圧(Vref)を高めるほど、基板表面における水素密度が高くなることが分かる。すなわち、リフレクターの電圧が高いほど、高い化学ポテンシャル(chemical potential)を有する水素粒子の、表面拡散(Surface Diffusion)及び表面への蓄積が増加するため、より多くの水素が基板表面の数Å領域で蓄積されることになる。

【0038】

図3は、本発明の一実施形態による不揮発性メモリ薄膜素子の製造方法を示した図であって、より具体的に、図3は、不揮発性メモリ薄膜素子の中でも、特に逆スタガ(Inverted Staggered)薄膜トランジスタを製造する工程を例として示したものである。但し、本発明が逆スタガ薄膜トランジスタの製造工程のみに限定されるものではなく、本発明により製造される不揮発性メモリ薄膜素子の構成(すなわち、基板、絶縁膜、モバイルプロトン層)を有する素子を製造する際に、後述の逆スタガ薄膜トランジスタについての説明の技術的思想が同様に適用され得る。

【0039】

本発明は、絶縁膜内にモバイルプロトン層を形成し、例えば、電圧がゲート電極に印加された時に、前記絶縁膜内でモバイルプロトンが移動する特性により、不揮発性メモリ機能を有する薄膜素子の製造方法を提供する。

【0040】

図3を参照すると、(a)ステップは、基板上にゲート電極、前記ゲート電極上に第1の絶縁膜を形成した後、前記第1の絶縁膜が形成された基板を中性粒子ビーム発生装置のプラズマ放電空間であるチャンバー内に配置させ、水素ガス及び不活性ガスをガス供給口を介してチャンバー内に供給し、プラズマ放電により、チャンバーで生成された水素プラズマイオンがリフレクターと衝突して水素中性粒子に変換され、前記水素中性粒子が前記第1の絶縁膜の表面に所定量以上蓄積されることで、モバイルプロトン層が形成されるステップである。ここで、第1の絶縁膜の表面にモバイルプロトン層が形成される上記の一連の工程は、300℃以下の低温で短時間(10分)内に行われる。

【0041】

(b)ステップは、(a)ステップの後に、PECVDなどの工程により、前記形成されたモバイルプロトン層上に第2の絶縁膜を蒸着するステップであって、結果として、第1

10

20

30

40

50

の絶縁膜と第2の絶縁膜との間にモバイルプロトン層が形成されるようにする。

【0042】

そして、(b)ステップの後に、通常の逆スタガ薄膜トランジスタ工程である(c)ステップ及び(d)ステップを順に行うことで、本発明の一実施形態による、不揮発性メモリ機能を有する逆スタガ薄膜トランジスタを製造することができる。

【0043】

このような本発明による不揮発性メモリ薄膜素子の製造方法は、従来のメモリ薄膜素子の製造時に行う絶縁膜の形成過程に、モバイルプロトン層の形成工程のみを追加した形態であるため、図3に示された逆スタガ構造の薄膜トランジスタの製造工程の他にも、スタガ(Staggered)構造、コプレナー(Coplanar)構造、逆コプレナー(Inverted Coplanar)構造など、何れの構造の薄膜トランジスタの製造工程にも適用できる。

10

【0044】

そして、本発明による不揮発性メモリ薄膜素子の製造方法は、従来の非晶質シリコン薄膜トランジスタ、低温ポリシリコン(LTPS)薄膜トランジスタ、酸化物半導体、有機物半導体、その他の全ての半導体薄膜を用いたトランジスタの製造工程における絶縁膜の蒸着工程中に、その絶縁膜の中間に中性粒子ビーム発生装置を用いてモバイルプロトン層を形成する工程のみを追加すればよい。

【0045】

これは、本発明による不揮発性メモリ薄膜素子の製造方法が、従来の薄膜素子の生産ラインの工程手順をそのまま活用できるだけでなく、追加されたモバイルプロトン層の形成工程も、300℃以下の低温で短時間(10分)内に行うことができるという点で有意である。

20

【0046】

図4から図7は、モバイルプロトン層が形成されたナノ結晶性(nano-crystalline) Si 薄膜トランジスタ(nc-Si TFT)の特性を示した図である。

【0047】

それらを参照すると、図4は、ゲート絶縁膜の内部にモバイルプロトン層が形成されていないnc-Si TFT(図4において、「NonMemory」と示されている)と、ゲート絶縁膜の内部に、本発明による方法によって2分間モバイルプロトン層を形成した、不揮発性メモリ機能を有するnc-Si TFT(図4において、「Memory」と示されている)との特性の差を示している。

30

【0048】

不揮発性メモリ機能を有するnc-Si TFTは、ゲート電圧のスイープ(sweep)に応じてヒステリシス(Hysteresis)を示すが、これは、絶縁膜の内部のモバイルプロトンが、ゲート電圧に応じて活性膜/ゲート絶縁膜またはゲート絶縁膜/ゲート電極の界面に移動することにより発生する現象である。

【0049】

そして、図5及び図7は、ゲート電圧(V_g)のスイープ(sweep)幅に応じて、ヒステリシスの大きさが線形に反応することを示す。これは、絶縁膜の内部のモバイルプロトンが、ゲート電圧に従って定量的に制御されていることを示す。

40

【0050】

図6は、不揮発性メモリ機能を有するnc-Si TFTに対して、メモリ機能の再現性を確認するために、Write&Erase条件を繰り返して印加しながら測定した結果であって、図6に示されたドレイン電流値(Drain Current)は、Write条件であるゲート電圧(V_g)を1秒間+100V印加した後、 $V_g = 0V$ の状態でのドレイン電圧(V_d)が5Vである時のドレイン電流値と、Erase条件であるゲート電圧を1秒間-100V印加した後、 $V_g = 0V$ の状態での $V_d = 5V$ である時のドレイン電流値を示す。

【0051】

図6は、100回にわたって、write&Erase状態が正常に作動することを示しており、本発明により製作された不揮発性メモリ機能を有するnc-Si TFTは、WriteまたはE

50

rase状態で数日間放置してもその情報が保存されていて、メモリ素子の核心特性である安定した保持時間（Retention Time）が確保されることを確認することができた。

【0052】

図4から図7に示したような特性を有する、本発明により製作された不揮発性メモリ薄膜トランジスタは、一例として、低電力ウェアラブルOLEDの実現において非常に有用に用いられることができる。

【0053】

不揮発性メモリ機能を有する薄膜トランジスタが低電力ウェアラブルOLEDの実現に用いられる場合、従来の駆動回路で画素維持機能のために用いていた蓄積容量（Storage Capacitor）が不要となり、駆動方式も変わるため、スイッチング薄膜トランジスタのオフ状態（Off State）を維持するための電力の消費も完全に除去することができる。したがって、蓄積容量がなく、且つスイッチング薄膜トランジスタのオフ状態を維持する電力が不要であるため、低電力駆動が可能となる。また、薄膜トランジスタにメモリ機能を有することで、画素維持（停止画面）及び低速フレーム駆動時にも、従来の問題点を解決することができる。さらに、蓄積容量が不要であるため、それによる面積とコンタクト（Contact）用面積が減少し、より高い解像度の実現が可能となる。

【0054】

上述のように、本発明によると、長時間（数十分以上）及び600℃以上の高温水素熱処理工程に代えて、300℃以下の低温で短時間（10分）内に不揮発性メモリ薄膜素子を製造することができる。

【0055】

また、本発明によると、不揮発性メモリ薄膜素子の製造のための絶縁膜蒸着工程中に、中性粒子ビーム発生装置を用いたモバイルプロトン層の形成工程のみを追加すればよい、従来の薄膜素子の生産ラインの工程手順をそのまま活用することができる。

【0056】

また、本発明によると、モバイルプロトン層を形成して不揮発性メモリ機能を有する薄膜素子を製造する際に、長時間の高温熱処理工程によって、ガラスやプラスチックフィルムなどの基板をメモリ薄膜素子の製造に用いることができなかった従来の問題を解決することができる。

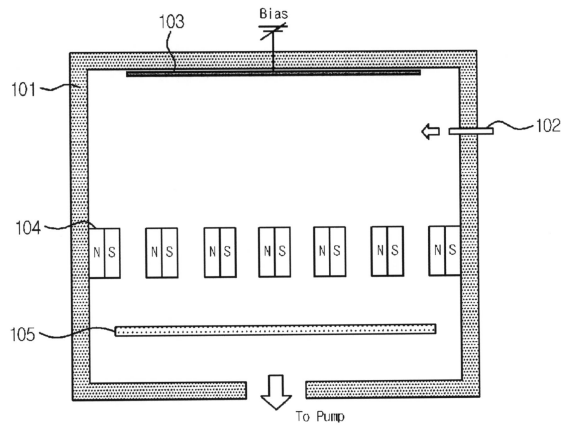
【0057】

これにより、本発明によると、高特性の不揮発性メモリ薄膜素子をガラスまたはプラスチック基板に製作することができるため、次世代ITC製品であるフレキシブル機器やウェアラブル機器に直ちに適用可能であって、現在、技術的な限界によって実現不可能であった新しい概念の製品（超低消費電力のフレキシブル／ウェアラブルディスプレイ及びセンサなど）の製作も可能とする。

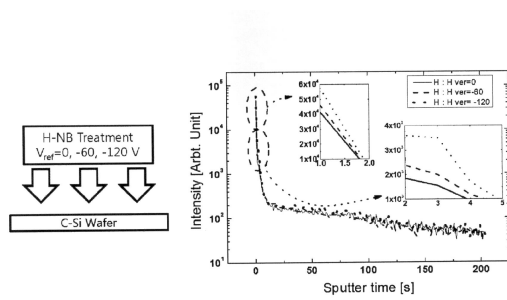
【0058】

限定された実施形態と図によって本発明を説明したが、本発明は上記の実施形態に限定されず、本発明が属する分野において通常の知識を有する者であれば、このような記載から様々な修正及び変形が可能である。したがって、本発明の思想は添付の特許請求の範囲のみによって把握されるべきであり、その均等または等価の変形は、何れも本発明の思想の範疇に属する。

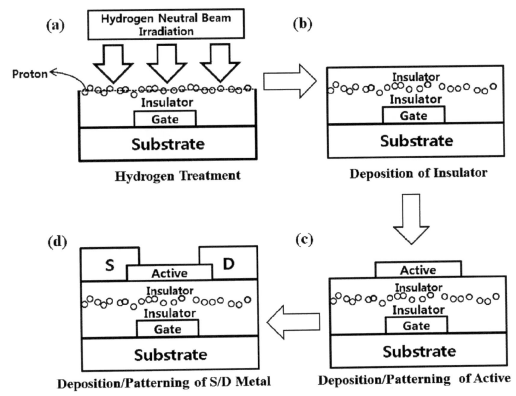
【図 1】



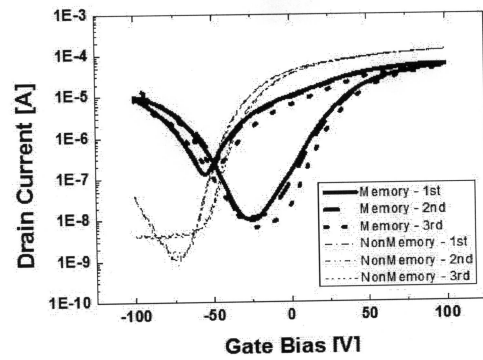
【図 2】



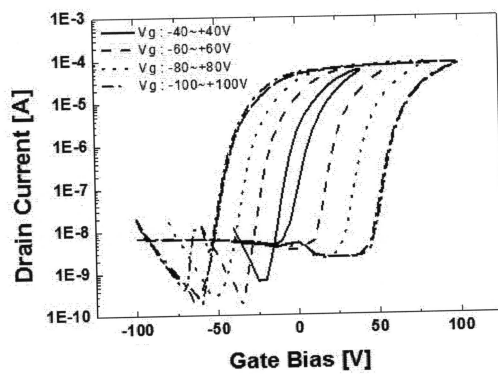
【図 3】



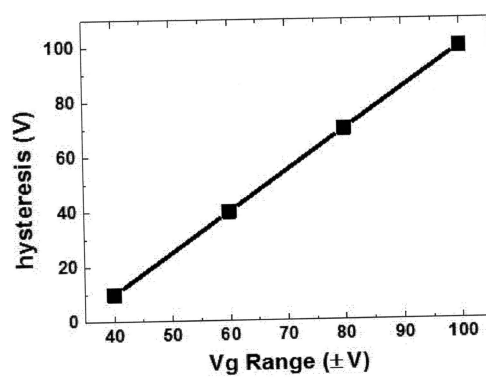
【図 4】



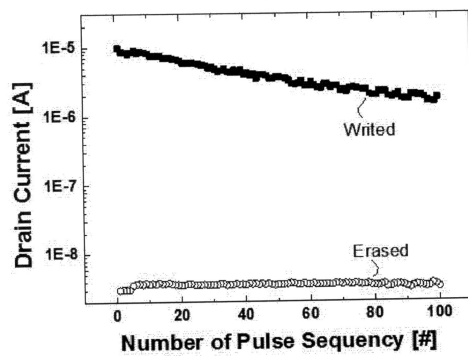
【図 5】



【図 7】



【図 6】



フロントページの続き

- (74)代理人 100096482
弁理士 東海 裕作
- (74)代理人 100188352
弁理士 松田 一弘
- (74)代理人 100113860
弁理士 松橋 泰典
- (74)代理人 100131093
弁理士 堀内 真
- (74)代理人 100150902
弁理士 山内 正子
- (74)代理人 100141391
弁理士 園元 修一
- (74)代理人 100198074
弁理士 山村 昭裕
- (74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
- (72)発明者 ホン ムンピョ
大韓民国 13608 キョンギード プンダンーグ ベクヒョンーロ 234 #301-801
- (72)発明者 チャン ジンニョン
大韓民国 30039 セジョン チョチウォンーウプ トウォンーロ 16 #106-806

審査官 上田 智志

- (56)参考文献 特表2000-505947 (JP, A)
国際公開第2009/127884 (WO, A1)
Jin Nyoung JANG et al., Nonvolatile Memory device using mobile protons via insertion hydrogen neutral beam treatment process between SiO₂ deposition processes at room temperature, ECS Transactions, 2014年 8月 5日, Volume 64, Issue 10, pp. 181-186, DOI: 10.1149/06410.0181ecst

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 21/336, 21/40, 21/8239,
27/105,
29/786,
45/00, 49/00
H05H 1/24