(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월27일
(11) 등록번호 10-1952729
(24) 등록일자 2019년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 16/30 (2006.01) *C23C 16/455* (2006.01)
H01L 21/205 (2006.01) *H01L 45/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23C 16/305 (2013.01)
C23C 16/45531 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0052914
(22) 출원일자 2016년04월29일
심사청구일자 2017년04월21일
(65) 공개번호 10-2017-0123825
(43) 공개일자 2017년11월09일
(56) 선행기술조사문헌
JP2007056369 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 5 항

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
이원준
서울특별시 마포구 독막로42길 2, 108동 704호 (염리동, 마포자이)
김유진
서울특별시 성동구 왕십리로 36, 103동 1504호 (성수동1가, 건영아파트)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

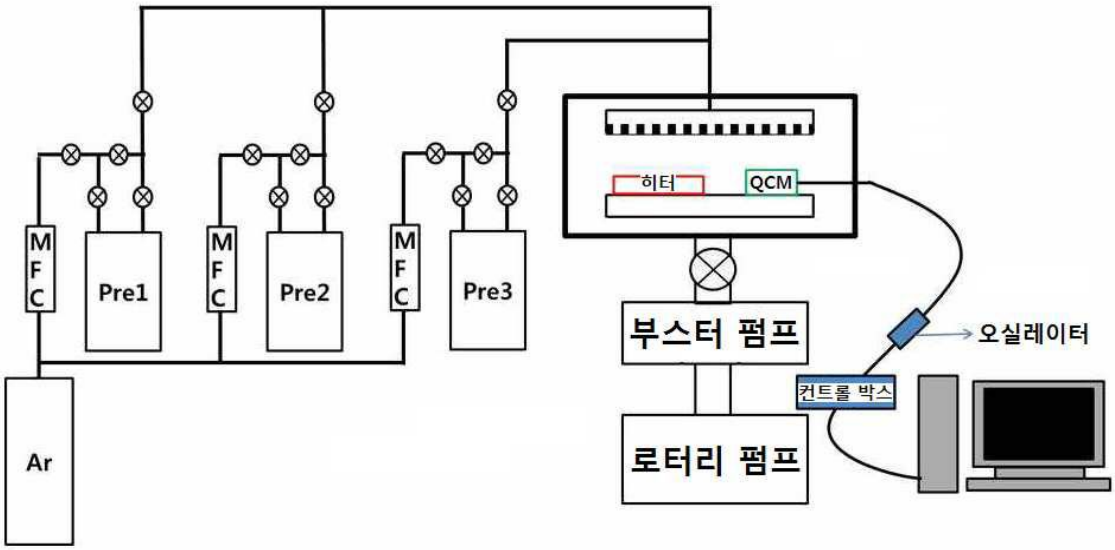
심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 **원자층 증착을 이용한 칼코겐-함유 막의 제조 방법**

(57) 요 약

상변화 물질인 칼코겐-함유 막 증착에서 있어서 종래 원자층 증착 공정보다 단순하고 조성 조절이 용이한 칼코겐-함유 막의 제조 방법에 관한 것으로서, Ge 전구체 및 제 1 Te 전구체를 이용하여 Ge-Te을 증착하는 단계; 및 Sb 전구체 및 제 2 Te 전구체를 이용하여 Sb-Te을 증착하는 단계를 포함하며, 여기서, 상기 Ge 전구체는 Cl 원소를 포함하지 않는 것인, Ge-Sb-Te 막의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C23C 16/45553 (2013.01)
H01L 21/205 (2013.01)
H01L 45/144 (2013.01)
H01L 45/1608 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020090091107 A*
KR1020130081211 A*
JP2009133003 A
JP2011518951 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415131708
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전자정보디바이스산업원천기술개발
연구과제명 신공정 및 metrology 연구를 통한 차세대 PCRAM 기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 연세대학교 산학협력단
연구기간 2013.06.01 ~ 2018.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

Ge 전구체 및 제 1 Te 전구체를 이용하여 원자층 증착법에 의해 Ge-Te을 증착하는 Ge-Te 사이클 1 회 이상 반복 수행하는 것, 및

Sb 전구체 및 제 2 Te 전구체를 이용하여 원자층 증착법에 의해 Sb-Te을 증착하는 Sb-Te 사이클 1 회 이상 반복 수행하는 것

을 포함하는 공정을 1 회 이상 반복 수행하여 Ge-Sb-Te 막을 증착하는 것

을 포함하는, Ge-Sb-Te 막의 제조 방법으로서,

상기 Ge-Te 사이클 및 상기 Sb-Te 사이클은 각각 독립적으로 수행되는 것이고,

여기서,

상기 Ge 전구체는 Cl 원소를 포함하지 않는 것이고,

상기 Ge-Te 증착 단계 및 상기 Sb-Te 증착 단계는 각각 독립적으로 80℃ 내지 200℃의 온도 범위에서 수행되는 것이고,

상기 Ge-Te은 1:1의 원소비를 갖는 GeTe 막이고,

상기 Sb-Te은 2:3의 원소비를 갖는 Sb_2Te_3 막이고,

상기 Sb 전구체는 $SbCl_3$, $Sb(CH_3)_3$, $Sb(C_2H_5)_3$ $Sb(C_3H_7)_3$, $Sb[N-(CH_3)_2]_3$, 또는 $Sb[N-(C_2H_5)_2]_3$ 를 포함하는 것인,

Ge-Sb-Te 막의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 Ge-Sb-Te 막은 $Ge_2Sb_2Te_5$의 조성을 가지는 것인, Ge-Sb-Te 막의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 Ge 전구체는 +2가 Ge 원소를 포함하는 것인, Ge-Sb-Te 막의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 Ge 전구체는 하기 화학식 1로서 표시되는 화합물을 포함하는 것인, Ge-Sb-Te 막의 제조 방법:

[화학식 1]

$(R^1NCH=CHNR^2)Ge(II)$;

상기 화학식 1에 있어서, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C_1 내지 C_6의 선형 또는 분지형 알킬기 또는 이들의 이성질체인 알킬기를 포함함.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 Ge 전구체는 1,4-디-메틸-1,3-디아자부타디에닐 저마늄, 1,4-디-에틸-1,3-디아자부타디에닐 저마늄, 1,4-디-이소프로필-1,3-디아자부타디에닐 저마늄, 1,4-디-부틸-1,3-디아자부타디에닐 저마늄, 1,4-디-아자뷰테인-1,4-디-tert-부틸-2,2-디-메틸 저마늄, 4-tert-부틸-1,4-디-아자뷰테인-3,3-디-메틸-1-에틸 저마늄, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것인, Ge-Sb-Te 막의 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은, 상변화 물질인 칼코겐-함유 막 증착에서 있어서 종래 원자층 증착 공정보다 단순하고 조성 조절이 용이한 칼코겐-함유 막의 제조 방법에 관한 것으로서, 구체적으로, 공정보다 단순하고 조성 조절이 용이한 원자층 증착을 이용한 Ge-Sb-Te(GST) 막의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 PC에서 휴대용 기기인 스마트폰, 태블릿 등의 수요가 급증하면서 메모리의 비휘발성 특성과 SRAM(static random access memory), DRAM(dynamic random access memory)의 빠른 읽기 쓰기 속도 특성을 동시에 가지고 있는 차세대 비휘발성 메모리의 요구가 증대되고 있다. 개발되고 있는 대표적인 차세대 메모리로는 MRAM(magnetic random access memory), RRAM(resistive random access memory), PCRAM(phase change random access memory) 등이 있다. 이 중 상변화 메모리는 낮은 전력 소모와 DRAM과 비슷한 빠르기를 가지며, 낮은 단가와 확장성(scalability)의 장점을 가지고 있어 차세대 메모리들 중에서 주목을 받고 있다.

[0003] 상변화 메모리의 상변화 물질은 저항이 높은 비정질과 저항이 낮은 결정질의 고체 상태가 존재하며, 상변화 메모리는 상변화 물질의 이런 특성을 이용하여 동작한다. 즉, 상변화 물질에 전기 펄스가 인가되면 줄 열(Joule heating)이 발생하여 온도가 상승하게 된다. 이때 펄스의 크기 및 인가 시간에 따라 결정질 또는 비정질 물질로 상전이가 일어나게 된다. 비정질에서 결정질 상태로 되기 위해 낮은 전기 펄스를 인가하여 결정화 온도이상이 되면 수십 ns 내지 수백 ns 동안 천천히 전류를 감소시키면 결정질 상태가 되며, 이러한 결정화에 필요한 시간이 상변화 메모리의 쓰기 속도 성능을 결정한다. 반대로 결정질에서 비정질 상태가 되기 위해 임계 전압(threshold voltage, V_T) 이상의 높은 전기 펄스를 인가하여 용융(melting) 온도 이상이 된 후 수 ns로 급격히 전류를 감소시켜 식히면 비정질 상태가 된다. 또한 읽기(read) 동작 원리는 약 0.3 V의 작은 전압이 걸리도록

전류를 인가한 후 상변화 물질의 상에 따른 저항 차이에 따라 '0' 또는 '1'의 데이터 값을 인식한다.

[0004] 상변화 메모리에 쓰이는 상변화 물질은 빠른 결정화 특성을 가진 칼코게나이드 물질이며, 그 중에서도 Ge-Sb-Te(GST) 3원계 화합물의 연구가 활발히 진행되고 있다. GST 물질 중에 GeTe와 Sb_2Te_3의 의2원계(pseudo-binary) 사이에 화학 양론적으로 $Ge_2Sb_2Te_5$, $GeSb_2Te_4$, $GeSb_4Te_7$의 조성이 존재하며, 상변화 물질은 조성에 따라 구조, 결정화 속도, 상전이 온도 등의 특성이 달라진다. 각 조성의 특성은 GeTe에 비해 원자 간의 거리가 근접하여 원자간 결합에너지가 낮은 Sb_2Te_3를 첨가하면 결정화 속도가 더 빨라지고 결정화 온도가 더 낮아진다.

[0005] 또한, GST 물질이 빠른 결정화 속도를 가지는 이유는 그 물질의 결정화 특성에 있다. GST는 결정화 과정에서 준안정(metastable) 상인 NaCl 타입의 면심입방 구조(FCC 구조)로 변하고, 다시 안정적인 상인 육방정계(hexagonal) 구조로 상변화가 일어난 특징이 있다. 실제 상변화 메모리 동작 시 상변화가 일어난 결정질은 중간 상인 FCC 구조이기 때문에 상변화 속도가 빠르게 일어난다.

[0006] 일반적으로 상변화 메모리에 쓰이는 상변화 물질은 Ge-Sb-Te(GST) 물질이며, 이 중에서도 $Ge_2Sb_2Te_5$ 화합물이 가장 많은 연구가 되었다. $Ge_2Sb_2Te_5$ 화합물은 결정화 속도가 빠르고 비정질 상(phase)의 열적 안정성이 우수하며, 결정화에 따른 부피 및 두께 변화가 적다는 특징이 있다.

[0007] 상변화 메모리는 초반에 가열 층과 Ge-Sb-Te 층 사이에 저항이 높은 접촉층을 넣어서 국부적으로 발열이 집중되도록 하여 접촉 저항을 증가시키는 구조로 개발이 되었다. 하지만, 상기 구조에서의 $Ge_2Sb_2Te_5$를 비정질 상으로 상전이 할 때 셀 당 0.5 mA 내지 1 mA의 높은 리셋 전류가 필요하고 이를 위해서는 게이트의 폭이 충분히 길어야 하기 때문에 소자를 집적화하는 측면에서 큰 문제점이 있다. 이를 해결하기 위해 제시된 협착 구조(confined structure)는 집적화에 유리하며, 전극과 상변화 재료의 접촉 크기가 감소되면서 리셋 전류가 감소했다. 또한 홀(hole) 간의 거리를 넓혀 셀 간의 열 간섭을 감소시켰다. 하지만 매우 작은 크기의 홀(hole) 형태를 가진 협착 구조(confined structure)는 상변화 물질을 충진(gap-filling)함에 있어 기존에 연구된 물리 기상 증착(physical vapor deposition, PVD) 방법으로는 돌출(overhang) 현상 등으로 인해 어려움이 있다.

[0008] 이로 인해, 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD)을 이용한 상변화 물질 증착 방법에 대하여 활발히 연구가 진행 중이다. 원자층 증착법은 원자층 단위로 박막이 증착되어 우수한 단차 피복성(step coverage)를 확보할 수 있다. 이에 따라 협착 구조와 같은 나노 스케일의 미세구조에서 균일한 박막을 증착할 수 있다.

[0009] 상변화 물질인 GST의 ALD 공정 연구는 2000 년대 중반까지 텔루륨(Te) 전구체의 한계로 인해 플라즈마-보조 공정(plasma-assisted process)을 이용한 연구만이 발표되었다. 2000년대 후반에 Te 실릴 화합물의 새로운 전구체가 개발되면서 이 전구체를 이용한 ALD 연구가 집중되어 있다. GST의 ALD 공정은 주로 GeTe-Sb_2Te_3의2원계(pseudo-binary line)을 이용한 슈퍼사이클(supercycle) 공정이 연구되고 있으며, 조성 조절을 통한 $Ge_2Sb_2Te_5$ 및 다양한 조성의 GST 물질 연구가 진행되고 있다. 특히 의2원계의 GeTe 박막은 Ge(Ⅱ) 전구체가 필요하며, 현재 Ge(Ⅱ) 전구체는 $GeCl_2$·디옥산($GeCl_2$·dioxane)만 보고되었다[V. Pore, K. Knapas, T. Hatanpaa, T. Sarnet, M. Kemell, M. Ritala, M. Leskela, K. Mizohata, Chemistry of Materials 23 (2011) 247-254]. 하지만 $GeCl_2$·디옥산은 상온에서 증기압이 낮은 고체이고, 불순물인 염소(chlorine)가 포함되어 메모리 소자에 부식 및 전기적 특성 등을 저하시킬 우려가 있다. 또한 Ge(Ⅳ) 전구체인 $Ge(OCH_3)_4$는 퍼지(purge)의 영향으로 탈착되는 현상이 있으며, $GeTe_2$ 박막이 증착되어 의2원계에서 $Ge_2Sb_2Te_5$ 조성을 증착하기 어려워 원소 Sb 증착 공정이 추가로 필요하다[T. Eom, S. Choi, B.J. Choi, M.H. Lee, T. Gwon, S.H. Rha, W. Lee, M.S. Kim, M. Xiao, I. Buchanan, D.Y Cho, C.S. Hwang, Chemistry of Materials 24 (2012) 2099-2110]. 그리고, 아미드(amide) 계열의 Ge 및 Sb 전구체는 저온에서 열분해가 발생하여 조성을 맞추기 위한 추가 공정이 필요하여 공정이 매우 복잡해지는 단점이 있다[H.K. Kim, S.J. Chae, B.K. Lee, H.S. Kim, European/Phase Change and Ovonics Symposium 2015 (2015)]. 따라서 의2원계의 Ge-Te 박막 증착을 위해서는 저온에서 열적으로 안정하며 액상의 염소-free(chlorine-free) Ge(Ⅱ) 전구체를 이용한 Ge-Te ALD 공정 연구가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본원은, Ge 전구체 및 제 1 Te 전구체를 이용하여 Ge-Te을 증착하는 단계; 및 Sb 전구체 및 제 2 Te 전구체를

이용하여 Sb-Te을 증착하는 단계를 포함하며, 여기서, 상기 Ge 전구체는 Cl 원소를 포함하지 않는 것인, Ge-Sb-Te 막의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0011] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본원의 일 측면은, Ge 전구체 및 제 1 Te 전구체를 이용하여 Ge-Te을 증착하는 단계; 및 Sb 전구체 및 제 2 Te 전구체를 이용하여 Sb-Te을 증착하는 단계를 포함하며, 여기서, 상기 Ge 전구체는 Cl 원소를 포함하지 않는 것인, Ge-Sb-Te 막의 제조 방법을 제공한다.

[0013] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 Ge-Te 증착 단계 및 상기 Sb-Te 증착 단계는 각각 독립적으로 원자층 증착법에 의해 수행되는 것일 수 있다.

[0014] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 Ge-Te 증착 단계 및 상기 Sb-Te 증착 단계는 각각 독립적으로 약 50℃ 내지 약 200℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0015] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 Ge-Sb-Te 막은 $Ge_2Sb_2Te_5$의 조성을 가지는 것일 수 있다.

[0016] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 Ge 전구체는 +2가 Ge 원소를 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 Ge 전구체는 하기 화학식 1로서 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다:

[0018] [화학식 1]

[0019] $(R^1NCH=CHNR^2)Ge(II)$;

[0020] 상기 화학식 1에 있어서, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C_1 내지 C_6의 선형 또는 분지형 알킬기 또는 이들의 이성질체인 알킬기를 포함함.

[0021] 예를 들어, 상기 Ge 전구체는 1,4-디-메틸-1,3-디아자부타디에닐 저마늄, 1,4-디-에틸-1,3-디아자부타디에닐 저마늄, 1,4-디-이소프로필-1,3-디아자부타디에닐 저마늄, 1,4-디-부틸-1,3-디아자부타디에닐 저마늄, 1,4-디-아자뷰테인-1,4-디-tert-부틸-2,2-디-메틸 저마늄, 4-tert-부틸-1,4-디-아자뷰테인-3,3-디-메틸-1-에틸 저마늄, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 Ge-Te은 약 1:1의 원소비를 갖는 GeTe 막으로서 증착되는 것일 수 있다.

[0023] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 Sb-Te은 약 2:3의 원소비를 갖는 Sb_2Te_3 막으로서 증착되는 것일 수 있다.

[0024] 본원의 일 구현예에 따르면, 상기 Ge-Te 증착 단계 및 상기 Sb-Te 증착 단계를 약 1 회 이상 교대로 반복 수행하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0025] 본원의 일 구현예에 의하면, Cl 원소를 포함하지 않는 Ge 전구체를 이용하여 Ge-Sb-Te 막을 원자층 증착 공정에 의해 형성하는 방법을 제공할 수 있다. 또한, +2가 Ge 전구체를 사용한 ALD 공정에 의해 GeTe 조성을 수득할 수 있으며, GeTe ALD 공정 후 Sb_2Te_3 조성의 ALD 공정을 수행하는 슈퍼사이클 공정을 이용하여 $Ge_2Sb_2Te_5$ 조성의 GST 박막을 제조할 수 있다.

[0026] 또한, 본원의 일 구현예에 따른 Ge-Sb-Te 막의 제조 방법은, 종래의 방법에 비해 단순하고, 조성 조절이 용이하며, Ge 전구체로서 Cl이 없고, 상온에서 액상인 물질을 사용하여 박막의 열 안정성을 높일 수 있고, 공정을 단순화할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 원자층 증착 시스템의 개략도이다.

도 2a는, 본원의 일 비교예에 있어서, 상이한 온도에서 QCM 측정에 의해 수득된 $GeCl_4$의 펄스 시간의 함수에 따

른 증착 사이클 당 질량 변화를 나타낸 그래프이다.

도 2b는, 본원의 일 비교예에 있어서, 상이한 온도에서 QCM 측정에 의해 수득된 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$ 의 펄스 시간의 함수에 따른 증착 사이클 당 질량 변화를 나타낸 그래프이다.

도 3의 (a) 내지 (c)는, 본원의 일 비교예에 있어서, 각각 (a) 80℃, (b) 100℃, 및 (c) 120℃에서 $GeCl_4$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 사용하여 증착된 Ge-Te 필름의 표면 형태를 나타낸 사진이다.

도 4는, 본원의 일 비교예에 있어서, 상이한 온도에서 $GeCl_4$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 사용하는 ALD 공정의 사이클 당 성장 속도를 나타낸 그래프이다.

도 5는, 본원의 일 비교예에 있어서, 상이한 온도에서 $GeCl_4$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 사용하여 증착된 $GeTe_2$ 필름의 라만 스펙트럼이다.

도 6은, 본원의 일 비교예에 있어서, 다양한 온도에서 어닐링된 ALD $GeTe_2$ 필름의 라만 스펙트럼으로서, ALD $GeTe_2$ 필름은 80℃에서 $GeCl_4$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 사용하여 증착되었다.

도 7a는, 본원의 일 비교예에 있어서, 80℃에서 $GeCl_4$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 사용하여 증착된 ALD $GeTe_2$ 필름의 오제 전자 분광법(auger electron spectroscopy, AES) 깊이 프로파일(depth profile)을 나타낸 그래프이다.

도 7b는, 본원의 일 비교예에 있어서, 80℃에서 $GeCl_4$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 사용하여 증착된 ALD $GeTe_2$ 필름의 RBS(rutherford backscattering spectrometry) 스펙트럼이다.

도 8a는, 본원의 일 비교예에 있어서, 상이한 온도에서 $GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$의 펄스 시간의 함수에 따른 QCM 측정에 의해 수득된 증착 사이클 당 질량 변화를 나타낸 그래프이다.

도 8b는, 본원의 일 비교예에 있어서, 상이한 온도에서 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$의 펄스 시간의 함수에 따른 QCM 측정에 의해 수득된 증착 사이클 당 질량 변화를 나타낸 그래프이다.

도 9의 (a) 내지 (c)는, 본원의 일 비교예에 있어서, 각각 (a) 90℃, (b) 100℃, 및 (c) 120℃에서 $GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 사용하여 증착된 Ge-Te 필름의 표면 형태를 나타낸 사진이다.

도 10은, 본원의 일 비교예에 있어서, 상이한 온도에서 $GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 사용하여 ALD 공정의 사이클 당 성장 속도를 나타낸 그래프이다.

도 11은, 본원의 일 비교예에 있어서, 상이한 온도에서 $GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 사용하여 증착된 Ge-리치(rich) GeTe 필름의 라만 스펙트럼이다.

도 12는, 본원의 일 비교예에 있어서, 다양한 온도에서 어닐링된 Ge-리치 GeTe 필름의 라만 스펙트럼이다.

도 13a는, 본원의 일 비교예에 있어서, 90℃에서 $GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 사용하여 증착된 ALD Ge-리치 GeTe 필름의 AES 깊이 프로파일을 나타낸 그래프이다.

도 13b는, 본원의 일 비교예에 있어서, 90℃에서 $GeCl_2 \cdot C_4H_8O_2$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 사용하여 증착된 ALD Ge-리치 GeTe 필름의 RBS 스펙트럼이다.

도 14a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 상이한 온도에서 DADGe(Ⅱ)의 펄스 시간의 함수에 따른 QCM 측정에 의해 수득된 증착 사이클 당 질량 변화를 나타낸 그래프이다.

도 14b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 상이한 온도에서 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$의 펄스 시간의 함수에 따른 QCM 측정에 의해 수득된 증착 사이클 당 질량 변화를 나타낸 그래프이다.

도 15는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 (a) 90℃, (b) 100℃, 및 (c) 120℃에서 DADGe(Ⅱ) 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 사용하여 증착된 Ge-Te 필름의 표면 형태를 나타낸 사진이다.

도 16은, 본원의 일 실시예에 있어서, 상이한 온도에서 DADGe(Ⅱ) 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 사용하여 ALD 공정의 사

이클 당 성장 속도를 나타낸 그래프이다.

도 17은, 본원의 일 실시예에 있어서, 80℃에서 DADGe(Ⅱ) 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 사용하여 증착된 GeTe 필름의 라만 스펙트럼이다.

도 18은, 본원의 일 실시예에 있어서, 80℃에서 DADGe(Ⅱ) 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 사용하여 증착된 ALD GeTe 필름의 AES 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0029] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0030] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0031] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0032] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0033] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0034] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0035] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0036] 본원 명세서 전체에서, "막"은 모든 가능한 두께의 막을 포함하는 의미로 사용되며, 박막을 포함하는 것을 의미한다.

[0037] 본원 명세서 전체에 있어서, 용어 "알킬"은 달리 정의되지 않는다면 단독으로 또는 "알콕시", "아릴알킬", "알칸올아민" 및 "알콕시아민"과 같은 다른 용어와 함께 사용되는 경우, 약 1 내지 약 22 개의 탄소 원자, 또는, 약 1 내지 약 20 개의 탄소 원자, 또는, 약 1 내지 약 12 개의 탄소 원자 또는, 약 1 내지 약 10 개의 탄소 원자, 또는 약 1 내지 약 6 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기를 포함한다. 예를 들어, 상기 알킬로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, n-부틸, t-부틸, 이소부틸, 펜틸, 헥실, 이소헥실, 헵틸, 4,4-디메틸펜틸, 옥틸, 2,2,4-트리메틸펜틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 및 이들의 이성질체 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0039] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 본원의 일 측면은, Ge 전구체 및 제 1 Te 전구체를 이용하여 Ge-Te을 증착하는 단계; 및 Sb 전구체 및 제 2 Te 전구체를 이용하여 Sb-Te을 증착하는 단계를 포함하며, 여기서, 상기 Ge 전구체는 Cl 원소를 포함하지 않는 것인, Ge-Sb-Te 막의 제조 방법을 제공한다.

[0042] Ge-Sb-Te 막을 제조하기 위하여, 먼저, 기재 상에 Ge 전구체 및 제 1 Te 전구체를 이용하여 Ge-Te을 증착시킨다.

[0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 기재는, 예를 들어, SiO_2, TiN, W, TaN, Ta, Mo, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Ge-Te 증착 단계는 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD)에 의해 수행되는 것다. 예를 들어, Ge-Te 증착 단계는 Ge 전구체를 공급하여 원자층 증착법을 통해 Ge을 증착시킨 후 Te 전구체를 공급하여 원자층 증착법을 통해 Te을 증착시킴으로써 Ge-Te이 증착되는 것을 포함할 수 있으며, 이는 Ge-Te 사이클이라고도 불리울 수 있다.

[0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Ge-Te 증착 단계 시 불활성 기체를 공급하는 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 불활성 기체는 아르곤, 헬륨, 네온, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0046] ALD 공정은 전구체(precursor)와 반응물질(reactant)이 펄스 형태로 교대 주입하며 공정 온도 범위(process temperature window) 내에서 주기적으로 반복한다. 우선 전구체를 주입하면 표면에서 강한 화학 결합을 하고, 그 위에 남은 전구체가 약한 물리적 결합을 하고 있다. 다음으로 Ar 등의 불활성 기체(Inert gas)를 주입하여 퍼지를 하면 물리적 결합을 하고 있는 전구체가 제거되고 하나의 원자층이 형성된다. 퍼지를 한 후 반응물질을 주입하면, 형성된 원자층과의 표면 반응으로 인해 고체 상의 반응 생성물인 박막과 기체 상의 부산물을 만든다. 이 부산물은 박막 위에 물리적 결합을 하고 있으며, 다시 퍼지하여 이를 제거한다. 이와 같이 1 사이클을 이루는 총 4 단계의 과정으로 표면에서 단원자층의 박막을 형성한다.

[0047] 교대로 주입되는 반응 기체의 표면 포화로 인한 자기 제어(self-limiting) 반응을 이용하는 ALD 공정은 반응 기체의 양이 충분할 경우 주입 시간과 반응 기체의 양에 상관없이 사이클 수에 따라 증착 두께가 결정된다. 또한 ALD 공정의 변수로는 증착 온도와 공정 압력, 반응 기체의 주입 시간인 전구체 노출($L = 10^{-6}$ torr · sec), 퍼지 시간 등이 있다. 상변화 물질인 Ge-Sb-Te(GST)의 ALD 공정은 H_2, NH_3와 같은 반응물질 주입 없이 각 원료 기체를 교대로 주입하여 원료 기체 간의 반응으로 박막을 증착한다. 각 원료 기체에 포함된 리간드의 전기음성도 차이를 통해 리간드 교환 반응이 일어나며, 전기음성도 차이가 클수록 리간드 교환 반응성이 크다.

[0048] ALD 공정은 원자층 단위로 증착되기 때문에 정확한 두께 및 조성 조절이 가능하다. 또한 단차 피복성이 매우 우수하며, 박막의 균일도 또한 매우 높다. 또한 기상 반응에 의한 불순물을 오염을 배제할 수 있어 증착된 박막은 전기적, 물리적으로 특성이 우수하다. 공정 온도는 화학 기상 증착 방법(chemical vapor deposition, CVD) 방법에 비해 저온 공정이기 때문에 비정질 박막의 증착이 가능하다. 이와 같이 우수한 단차 피복성과 비정질 박막 증착이 가능한 ALD 공정 방법은 협착 구조(confined structure)와 같은 매우 작은 홀(hole) 구조에서 상변화 물질인 GST를 충진(gap-filling)하기에 유리하다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Ge-Te 증착 단계는 약 50℃ 내지 약 200℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 Ge-Te 증착 온도는 약 50℃ 내지 약 200℃, 약 60℃ 내지 약 200℃, 약 70℃ 내지 약 200℃, 약 80℃ 내지 약 200℃, 약 90℃ 내지 약 200℃, 약 100℃ 내지 약 200℃, 약 110℃ 내지 약 200℃, 약 120℃ 내지 약 200℃, 약 130℃ 내지 약 200℃, 약 140℃ 내지 약 200℃, 약 150℃ 내지 약 200℃, 약 160℃ 내지 약 200℃, 약 170℃ 내지 약 200℃, 약 180℃ 내지 약 200℃, 약 190℃ 내지 약 200℃, 약 50℃ 내지 약 190℃, 약 50℃ 내지 약 180℃, 약 50℃ 내지 약 170℃, 약 50℃ 내지 약 160℃, 약 50℃ 내지 약 150℃, 약 50℃ 내지 약 140℃, 약 50℃ 내지 약 130℃, 약 50℃ 내지 약 120℃, 약 50℃ 내지 약 110℃, 약 50℃ 내지 약 100℃, 약 50℃ 내지 약 90℃, 약 50℃ 내지 약 80℃, 약 50℃ 내지 약 70℃, 또는 약 50℃ 내지 약 60℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Ge 전구체는 Cl 원소를 포함하지 않는 화합물로서, 상온에서 액체이며, +2가 Ge 원소(Ge^{2+})를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 Ge 전구체는 하기 화학식 1로서 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다:

[0051] [화학식 1]

[0052] $(R^1NCH=CHNR^2)Ge(II)$;

[0053] 상기 화학식 1에 있어서, R^1 및 R^2는 각각 독립적으로 C_1 내지 C_6의 선형 또는 분지형 알킬기 또는 이들의 이성질체인 알킬기를 포함한다.

[0054] 예를 들어, 상기 R^1 및 R^2는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필(또는 ^{i}Pr로 표시됨), 부틸, 이소부틸, 또는 t-부틸(또는 ^{t}Bu로 표시됨), 펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, 헥실, 이소헥실, 네오헥실, 또는 이들의 이성질체를 포함할 수 있다.

[0055] 예를 들어, 상기 Ge 전구체는 1,4-디-메틸-1,3-디아자부타디에닐 저마늄, 1,4-디-에틸-1,3-디아자부타디에닐 저마늄, 1,4-디-이소프로필-1,3-디아자부타디에닐 저마늄[DADGe(Ⅱ)], 1,4-디-부틸-1,3-디아자부타디에닐 저마늄, 1,4-디-아자뷰테인-1,4-디-tert-부틸-2,2-디-메틸 저마늄, 4-tert-부틸-1,4-디-아자뷰테인-3,3-디-메틸-1-에틸 저마늄, 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Ge 전구체는 상온에서 액체인 것을 포함하는 것이나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, Ge^{2+}-함유 화합물을 나타내는 (R^1NCH=CHNR^2)Ge(II)에서 R^1 및 R^2는 상기 화합물이 상온에서 액체인 특성을 나타내도록 하는, 탄소수 1 내지 6의 선형 또는 분지형 알킬기 또는 이들의 이성질체인 알킬기를 포함한다. 비제한적 예로서, R^1 및 R^2는 이소프로필(^{i}Pr)을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 상기 제 1 Te 전구체는, 예를 들어, Te-[Si-$(CH_3)_3$]$_2$, Te-[Si-$(C_2H_5)_3$]$_2$, Te-[Si-i$(C_3H_7)_3$]$_2$, Te-(Si-[N-$(CH_3)_2$]$_3$)$_2$, Te-(Si-[N-$(C_2H_5)_2$]$_3$)$_2$, Te-[Ge-$(CH_3)_3$]$_2$, Te-[Ge-$(C_2H_5)_3$]$_2$, Te-(Ge-[N-$(CH_3)_2$]$_3$)$_2$, 또는 Te-(Ge-[N-$(C_2H_5)_2$]$_3$)$_2$ 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Ge-Te은 약 1:1의 원소비로서 증착되는 것일 수 있다. 예를 들어, 약 1:1의 원소비로서 증착된 Ge-Te은 GeTe의 조성을 가지는 막일 수 있다.

[0059] 이어서, 상기 증착된 Ge-Te 상에 Sb 전구체 및 제 2 Te 전구체를 이용하여 Sb-Te을 증착시켜 Ge-Sb-Te 막을 제조한다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Sb-Te 증착 단계는 원자층 증착법(atomic layer deposition, ALD)에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, Sb-Te 증착 단계는 Sb 전구체를 공급하여 원자층 증착법을 통해 Sb를 증착시킨 후 Te 전구체를 공급하여 원자층 증착법을 통해 Te을 증착시킴으로써 Sb-Te가 증착되는 것을 포함할 수 있으며, 이는 Sb-Te 사이클이라고도 불리울 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Ge-Te 증착 단계 시 불활성 기체를 공급하는 단계를 추가 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 불활성 기체는 아르곤, 헬륨, 네온, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Sb-Te 증착 단계는 약 50℃ 내지 약 200℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 Sb-Te 증착 온도는 약 50℃ 내지 약 200℃, 약 60℃ 내지 약 200℃, 약 70℃ 내지 약 200℃, 약 80℃ 내지 약 200℃, 약 90℃ 내지 약 200℃, 약 100℃ 내지 약 200℃, 약 110℃ 내지 약 200℃, 약 120℃ 내지 약 200℃, 약 130℃ 내지 약 200℃, 약 140℃ 내지 약 200℃, 약 150℃ 내지 약 200℃, 약 160℃ 내지 약 200℃, 약 170℃ 내지 약 200℃, 약 180℃ 내지 약 200℃, 약 190℃ 내지 약 200℃, 약 50℃ 내지 약 190℃, 약 50℃ 내지 약 180℃, 약 50℃ 내지 약 170℃, 약 50℃ 내지 약 160℃, 약 50℃ 내지 약 150℃, 약 50℃ 내지 약 140℃, 약 50℃ 내지 약 130℃, 약 50℃ 내지 약 120℃, 약 50℃ 내지 약 110℃, 약 50℃ 내지 약 100℃, 약 50℃ 내지 약 90℃, 약 50℃ 내지 약 80℃, 약 50℃ 내지 약 70℃, 또는 약 50℃ 내지 약 60℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0063] 상기 Sb 전구체는, 예를 들어, $SbCl_3$, $Sb(CH_3)_3$, $Sb(C_2H_5)_3$, $Sb^{i}(C_3H_7)_3$, Sb[N-$(CH_3)_2$]$_3$, Sb[N-$(C_2H_5)_2$]$_3$, Sb(O-CH_3)$_3$, Sb(O-C_2H_5)$_3$, 또는 Sb(O-^{i}-$(C_3H_7)_3$) 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0064] 상기 제 2 Te 전구체는, 예를 들어, Te-[Si-$(CH_3)_3$]$_2$, Te-[Si-$(C_2H_5)_3$]$_2$, Te-[Si-i$(C_3H_7)_3$]$_2$, Te-(Si-[N-$(CH_3)_2$]$_3$)$_2$, Te-(Si-[N-$(C_2H_5)_2$]$_3$)$_2$, Te-[Ge-$(CH_3)_3$]$_2$, Te-[Ge-$(C_2H_5)_3$]$_2$, Te-(Ge-[N-$(CH_3)_2$]$_3$)$_2$, 또는 Te-(Ge-[N-$(C_2H_5)_2$]$_3$)$_2$ 등이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Sb-Te은 약 2:3의 원소비로서 증착되는 것일 수 있다. 예를 들어, 약 2:3의

원소비로서 증착된 Sb-Te은 Sb_2Te_3의 조성을 가지는 막일 수 있다.

[0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Ge-Sb-Te 막은 $Ge_2Sb_2Te_5$의 조성을 가지는 것일 수 있으며, 상기 Ge-Te 증착 사이클 및 상기 Sb-Te 증착 사이클의 조절을 통해 상기 Ge-Sb-Te 막의 조성을 조절할 수도 있다.

[0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Ge-Te 증착 단계 및 상기 Sb-Te 증착 단계를 1 회 이상 교대로 반복 수행하는 것을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 Ge-Te 증착 단계를 수행한 후 상기 Sb-Te 증착 단계를 수행하는 것을 포함하는 슈퍼사이클 공정에 의해 Ge-Sb-Te 막을 증착할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Ge-Sb-Te 막은 약 1 nm 내지 약 50 nm의 두께로 증착되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 Ge-Sb-Te 막의 두께는 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 3 nm 내지 약 50 nm, 약 5 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 15 nm 내지 약 50 nm, 약 20 nm 내지 약 50 nm, 약 25 nm 내지 약 50 nm, 약 30 nm 내지 약 50 nm, 약 40 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 40 nm, 약 1 nm 내지 약 30 nm, 약 1 nm 내지 약 25 nm, 약 1 nm 내지 약 20 nm, 약 1 nm 내지 약 15 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 1 nm 내지 약 5 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 3 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 본원의 다른 측면은, 상기 본원의 일 측면에 따른 방법에 의해 제조된 Ge-Sb-Te 막을 포함하는, 상변화 메모리 소자를 제공한다. 본원의 다른 측면에 따른 상변화 메모리 소자는 본원의 일 측면에 따른 Ge-Sb-Te 막의 제조 방법 패널에 대하여 기술된 내용을 모두 적용할 수 있으며, 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Ge-Sb-Te 박막은 $Ge_2Sb_2Te_5$의 조성을 가지는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0072] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 Ge-Sb-Te 막은 약 1 nm 내지 약 50 nm의 두께로 증착되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 Ge-Sb-Te 막의 두께는 약 1 nm 내지 약 50 nm, 약 3 nm 내지 약 50 nm, 약 5 nm 내지 약 50 nm, 약 10 nm 내지 약 50 nm, 약 15 nm 내지 약 50 nm, 약 20 nm 내지 약 50 nm, 약 25 nm 내지 약 50 nm, 약 30 nm 내지 약 50 nm, 약 40 nm 내지 약 50 nm, 약 1 nm 내지 약 40 nm, 약 1 nm 내지 약 30 nm, 약 1 nm 내지 약 25 nm, 약 1 nm 내지 약 20 nm, 약 1 nm 내지 약 15 nm, 약 1 nm 내지 약 10 nm, 약 1 nm 내지 약 5 nm, 약 1 nm 내지 약 3 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0073] 상변화 메모리의 상변화 물질은 저항이 높은 비정질과 저항이 낮은 결정질의 고체 상태가 존재하며, 상변화 메모리는 상변화 물질의 이런 특성을 이용하여 동작한다. 즉, 상변화 물질에 전기 펄스가 인가되면 줄 열(Joule heating)이 발생하여 온도가 상승하게 된다. 이때 펄스의 크기 및 인가 시간에 따라 결정질 또는 비정질 물질로 상전이가 일어나게 된다. 비정질에서 결정질 상태로 되기 위해 낮은 전기 펄스를 인가하여 결정화 온도이상이 되면 수십 ns 내지 수백 ns 동안 천천히 전류를 감소시키면 결정질 상태가 되며, 이러한 결정화에 필요한 시간이 상변화 메모리의 쓰기 속도 성능을 결정한다. 반대로 결정질에서 비정질 상태가 되기 위해 임계 전압(threshold voltage, V_T) 이상의 높은 전기 펄스를 인가하여 용융(melting) 온도 이상이 된 후 수 ns로 급격히 전류를 감소시켜 식히면 비정질 상태가 된다. 또한 읽기(read) 동작 원리는 약 0.3 V의 작은 전압이 걸리도록 전류를 인가한 후 상변화 물질의 상에 따른 저항 차이에 따라 '0' 또는 '1'의 데이터 값을 인식한다.

[0074] 상변화 메모리에 쓰이는 상변화 물질은 빠른 결정화 특성을 가진 칼코게나이드 물질이며, 그 중에서도 Ge-Sb-Te(GST) 3원계 화합물의 연구가 활발히 진행되고 있다. GST 물질 중에 GeTe와 Sb_2Te_3의 의2원계(pseudo-binary) 사이에 화학 양론적으로 $Ge_2Sb_2Te_5$, $GeSb_2Te_4$, $GeSb_4Te_7$의 조성이 존재하며, 상변화 물질은 조성에 따라 구조, 결정화 속도, 상전이 온도 등의 특성이 달라진다. 각 조성의 특성은 GeTe에 비해 원자 간의 거리가 근접하여 원자간 결합에너지가 낮은 Sb_2Te_3를 첨가하면 결정화 속도가 더 빨라지고 결정화 온도가 더 낮아진다.

[0075] 또한, GST 물질이 빠른 결정화 속도를 가지는 이유는 그 물질의 결정화 특성에 있다. GST는 결정화 과정에서 준안정(metastable) 상인 NaCl 타입의 면심입방 구조(FCC 구조)로 변하고, 다시 안정적인 상인 육방정계(hexagonal) 구조로 상변화가 일어난 특징이 있다. 실제 상변화 메모리 동작 시 상변화가 일어난 결정질은 중간 상인 FCC 구조이기 때문에 상변화 속도가 빠르게 일어난다.

[0077] 이하, 실시예를 참조하여 본원을 좀더 자세히 설명하지만, 본원은 이에 제한되는 것은 아니다.

[0079] **[실시예]**

[0080] **1. 원자층 증착 장비**

[0081] GST의 원자층 증착 공정을 분석하기 위해 실시간 공정 모니터링이 가능한 QCM(quartz crystal microbalance)이 부착된 6" 샤워 헤드 타입 장비를 이용하였다. 도 1은 본 실시예에서 사용된 ALD 장비의 개략도이다. 도 1을 참조하여 설명하면, 원료 물질(전구체)을 공급하기 위한 가스 주입부, 박막이 증착되는 챔버, 챔버의 진공 상태를 유지하면서 시편을 넣고 뺄 수 있는 로드 락, 진공 상태를 유지하고 반응 부산물들을 제거하기 위한 배기부, 및 공정 제어를 위한 장비 제어부로 이루어져 있는 ALD 장비를 사용하였다.

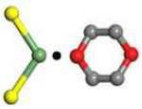
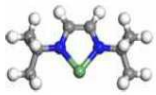
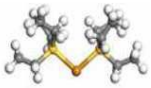
[0082] ALD 공정의 박막 증착 속도는 사이클 당 약 0.1 nm 정도로서 타 공정에 비해 매우 느리기 때문에, 공정 연구에서 원료 물질의 공급량, 공정 온도 등의 조건들을 바꾸어 가며 박막 분석이 가능한 박막을 증착하기 위해서는 수십에서 수백 사이클 공정을 진행하여 박막을 분석하여야 하므로 최적의 증착 조건을 찾기에 시간과 비용이 많이 소모된다. 따라서, ALD 공정 연구 개발의 시간과 비용을 단축하기 위해 QCM을 이용하여 공정을 실시간 모니터링 하였다. QCM은 쿼츠 크리스탈의 압전 효과를 이용하여 물질이 흡착 또는 탈착됨에 따른 쿼츠 크리스탈의 공진주파수 변화를 측정하는 장치이다. 공진주파수의 변화 값을 통해 사우어브레이(sauerbrey) 방정식[$\triangle f = -C\triangle m$]을 이용하여 박막의 질량 변화를 확인할 수 있었다.

[0084] **2. Ge 및 Te 화합물의 원자층 증착(ALD)**

[0085] Ge 전구체에 따른 Ge-Te ALD 공정 비교를 위해, 3 종류의 Ge 전구체를 이용한 Ge-Te ALD 공정에서 Te 전구체로서 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 공통적으로 사용하였다. ALD용 알콕사이드 계열의 Ge 전구체는 퍼지 시간의 변화에 따른 질량 변화를 통해 표면 반응이 물리 흡착됨이 종래에 보고되었으며, 아미드 계열의 Ge 전구체는 저온에서 열분해가 발생하는 단점이 있다. 따라서, 본 실시예에서는, 비교예로서 클로라이드 계열 Ge 전구체를 사용하였으며, 구체적으로 $Ge(IV)Cl_4$ 및 $Ge(II)Cl_2 \cdot C_4H_8O_2$를 사용하였다. 또한, 불순물인 염소의 단점을 해결하고자 염소를 포함하는 않는 신규한 Ge(Ⅱ) 전구체로서 1,4-이소프로필-1,3-디아자부타디에닐 저마늄[1,4-di-isopropyl-1,3-diazabutadienyl germanium, DADGe(Ⅱ)]을 본 실시예에서 사용하였다.

[0086] 하기 표 1에는 본 실시예에서 사용된 Ge 전구체와 Te 전구체의 물리적 특성을 나타내었다. $Ge(IV)Cl_4$는 상온에서 액체이며, 증기압이 20℃에서 76 Torr로서 매우 우수하였다. $Ge(II)Cl_2 \cdot C_4H_8O_2$는 상온에서 고체이며, 증기압은 93℃에서 1 Torr로서 낮았다. DADGe(Ⅱ)은 상온에서 액체이며, 증기압은 33℃에서 0.3 Torr로서 우수하였다. $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$은 상온에서 액체이며, 증기압은 우수하였다. CVD 반응의 경우, 전구체들이 특정 온도 구간 이상에서 열분해가 발생한지만, ALD 공정은 전구체의 열분해가 없는 온도 구간에서 증착이 가능하고, 각 전구체의 ALD 온도 구간도 상이하다. 이에 따라, 우선적으로 QCM을 이용하여 전구체의 공급을 각각 10 초, 펌핑을 20 초씩 30 사이클을 반복하였다.

[0087] [표 1]

	$GeCl_4$(IV)	$GeCl_2 \cdot C_2H_8O_2$(II)	DADGe(II)	$Te(Si(C_2H_5)_3)_2$
화학 구조				
리간드 (전기 음성도)	클로라이드 (3.16)	클로라이드 (3.16)	아미드 (3.04)	실릴 (1.9)
분자량 (g/mol)	214.4	231.6	212.7	358.14
증기압	76 Torr @ 20℃	1 Torr @ 93℃	0.3 Torr @ 33℃	-
상온에서의 상	액체	고체	액체	액체
색깔	무색	백색	적색	옐로우-오렌지

[0088]

[0090] **비교예 1: Ge(IV) 클로라이드 전구체를 이용한 Ge-Te 원자층 증착**

[0091] Ge 전구체 및 Te 전구체로서 각각 $Ge(IV)Cl_4$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$을 이용하여 Ge-Te ALD 공정을 수행하였다. 각 전구체의 공급량과 증착 온도에 따른 증착 속도를 확인하기 위해 QCM을 이용하여 각 조건에 따른 무게 변화를 관찰하였으며, 이를 도 2a 및 도 2b에 나타내었다. 먼저, 80℃에서 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$의 공급 시간을 10 초로 고정하고, $Ge(IV)Cl_4$의 공급 시간을 5 초부터 20 초까지 변화시켜 무게 변화를 관찰하였다. $Ge(IV)Cl_4$의 공급 시간이 10 초 이상일 때 무게 변화가 약 17 $ng/cm^2 \cdot cycle$로 일정해졌으며, 이를 통해 표면 반응이 포화됨을 확인하였다. 반대로, $Ge(IV)Cl_4$의 공급 시간을 10 초로 고정하고, $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$의 공급 시간을 5 초부터 20 초까지 변화시켜 무게 변화를 관찰하였다. $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$의 공급 시간이 증가할수록 무게 변화가 계속 증가함을 확인하였다. 이는, $Ge(IV)Cl_4$와 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$의 표면 반응이 포화되지 않는 것이고, 포화가 되기 위해 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$의 공급 시간을 20 초보다 더 길어야 함을 확인할 수 있었다. 또한, 증착 온도를 올라감에 따라 무게 변화가 감소됨을 확인하였다.

[0092] QCM의 결과를 토대로 무게 변화가 가장 큰 조건인 $Ge(IV)Cl_4$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$의 공급 시간을 각각 10 초 및 20 초로 고정하고, 80℃부터 120℃까지 증착 온도를 변경하여 600 사이클 공정을 수행하였다. 도 3의 (a) 내지 (c)에 도시된 바와 같이, 증착된 박막의 두께 및 형상을 SEM을 이용하여 분석하였으며, 80℃ 내지 120℃의 증착 온도에서 모두 균일한 박막이 증착되었다. 또한, 도 4에 나타낸 바와 같이, 증착 온도가 80℃일 때 증착 속도는 약 0.03 nm/cycle이었고, 증착 온도가 증가할수록 증착 속도가 감소하였고, 이는 QCM을 이용한 무게 변화 결과와 일치함을 확인하였다.

[0093] 또한, 라만 분광법을 이용하여 증착된 Ge-Te 박막의 결정 구조를 분석하였다. Ge-Te 화합물에서 화학양론적 조성은 GeTe 뿐이기 때문에 $GeTe_2$ 조성은 안정한 상태인 GeTe 상 및 Te 상으로 존재한다. 도 5에서 나타낸 바와 같이, 100℃의 증착 온도까지 110 cm^{-1} 내지 130 cm^{-1}, 150 cm^{-1} 내지 170 cm^{-1}, 및 210 cm^{-1} 내지 230 cm^{-1}에서 폭넓은 피크를 통해 비정질의 GeTe 및 Te 박막이 증착됨을 확인하였다. 120℃에서는 Te의 결정화가 진행되어 141 cm^{-1} 및 272 cm^{-1}에서 피크가 관찰되었다. 이에 따라, 비정질의 GeTe 및 결정질의 Te 피크가 섞여있는 것을 확인하였다. 또한, 80℃에서 증착한 박막을 8℃/min의 승온 속도로서 어닐링 온도를 150℃ 내지 350℃까지 변경하여 열처리하였다. 도 6에서 나타낸 바와 같이, 250℃까지는 결정화됨에 따라 피크가 샤프해졌고, 어닐링 온도가 350℃일 때 122 cm^{-1}의 피크인 결정질의 Ge-Te가 관찰되었으며, 141 cm^{-1} 및 272 cm^{-1}의 피크인 결정질의 Te-Te이 관찰되었다.

[0094] 증착된 박막의 조성을 확인하기 위해, AES와 RBS를 이용하여 80℃에서 증착된 박막을 분석하였고, 이를 도 7a 및 도 7b에 나타내었다. Ge 및 Te의 조성비는 약 1:2로서 $GeTe_2$ 박막이 증착되었다. 또한, 불순물인 C 및 O는 각각 약 2.2% 및 약 1.9% 검출되었으며, N 및 Cl은 검출되지 않았다.

[0096] **비교예 2: Ge(Ⅱ) 클로라이드 전구체를 이용한 Ge-Te 원자층 증착**

[0097] Ge 전구체 및 Te 전구체로서 각각 $Ge(Ⅱ)Cl_2 \cdot C_4H_8O_2$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$을 이용하여 Ge-Te ALD 공정을 수행하였다. 각 전구체의 공급량과 증착 온도에 따른 증착 속도를 확인하기 위해 QCM을 이용하여 각 조건에 따른 무게 변화를 관찰하였으며, 이를 도 8a 및 도 8b에 나타내었다. 먼저, 90℃에서 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$의 공급 시간을 10 초로 고정하고, $Ge(Ⅱ)Cl_2 \cdot C_4H_8O_2$의 공급 시간을 3 초부터 20 초까지 변화시켜 무게 변화를 관찰하였다. 90℃ 이상에서 열분해가 일어나는 $Ge(Ⅱ)Cl_2 \cdot C_4H_8O_2$의 공급량이 증가할수록 무게 변화 또한 계속 증가하였다. 반대로, $Ge(Ⅱ)Cl_2 \cdot C_4H_8O_2$의 공급 시간을 10 초로 고정하고, $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$의 공급 시간을 3 초부터 20 초까지 변화시켜 무게 변화를 관찰하였다. $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$의 공급 시간이 3 초 이상일 때 무게 변화가 약 90 $ng/cm^2 \cdot cycle$로 일정해졌으며, 이를 통해 표면 반응이 포화됨을 확인하였다. 또한, 각 전구체의 공급량을 고정하여 증착 온도 변화에 따른 증착 속도를 관찰하였다. 증착 온도가 증가할수록 Ge-Te ALD의 증착 속도가 감소함을 확인하였다. 무게 변화 결과를 통해 Ge-Te 증착 시 Ge-리치 GeTe 박막이 증착된 것을 확인할 수 있었다.

[0098] QCM의 결과를 토대로 무게 변화가 가장 큰 조건인 $Ge(Ⅱ)Cl_2 \cdot C_4H_8O_2$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$의 공급 시간을 각각 20 초 및 10 초로 고정하고, 90℃부터 120℃까지 증착 온도를 변경하여 600 사이클을 수행하였다. 도 9의 (a) 내지 (c)에 도시된 바와 같이, 증착된 박막의 두께 및 형상을 SEM을 이용하여 분석하였으며, 90℃ 내지 120℃의 증착 온도에서 모두 균일한 박막이 증착되었다. 또한, 도 10에 나타낸 바와 같이, 증착 온도가 90℃일 때 증착 속도는 약 0.1 nm/cycle이었고, 증착 온도가 증가할수록 증착 속도가 감소하였고, 이는 QCM을 이용한 무게 변화 결과와 일치함을 확인하였다.

[0099] 또한, 라만 분광법을 이용하여 증착된 Ge-Te 박막의 결정 구조를 분석하였다. Ge-Te 화합물에서 화학양론적 조성은 GeTe 뿐이기 때문에 Ge-리치 GeTe 조성은 안정한 GeTe 상 및 Ge 상으로 존재한다. 도 11에서 나타낸 바와 같이, 120℃의 증착 온도까지 110 cm^{-1} 내지 130 cm^{-1}, 150 cm^{-1} 내지 170 cm^{-1}, 및 210 cm^{-1} 내지 230 cm^{-1}에서 폭넓은 피크를 통해 비정질의 GeTe 상이 형성되었음을 확인하였으며, 260 cm^{-1} 내지 290 cm^{-1}에서 폭넓은 피크를 통해 비정질의 Ge 상이 형성되었음을 확인하였다. 또한, 90℃에서 증착된 박막을 8℃/min의 승온 속도로서 어닐링 온도를 150℃ 내지 350℃까지 변경하여 열처리하였다. 도 12에서 나타낸 바와 같이, 어닐링 온도가 250℃일 때 결정질 GeTe 상의 Ge-Te 결합인 124 cm^{-1}의 피크가 관찰되었다. 어닐링 온도가 350℃일 때는 $GeTe_2$ 박막의 열처리 결과와 같이 결정질의 GeTe 상과 Te 상이 분리됨을 확인할 수 있었다.

[0100] 증착된 박막의 조성을 확인하기 위해, AES와 RBS를 이용하여 90℃에서 증착된 박막을 분석하였고, 이를 도 13a 및 도 13b에 나타내었다. Ge 및 Te의 조성비는 약 3:2로서 Ge-리치 GeTe 박막이 증착되었다. 또한, 불순물인 C 및 O는 각각 약 1.7% 및 약 0.7% 검출되었으며, N 및 Cl은 검출되지 않았다.

[0102] **실시예 1: Cl을 포함하지 않는 Ge(Ⅱ) 전구체를 이용한 Ge-Te 원자층 증착**

[0103] Ge 전구체 및 Te 전구체로서 각각 DADGe(Ⅱ) 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$을 이용하여 Ge-Te ALD 공정을 수행하였다. 각 전구체의 공급량과 증착 온도에 따른 증착 속도를 확인하기 위해 QCM을 이용하여 각 조건에 따른 무게 변화를 관찰하였으며, 이를 도 14a 및 도 14b에 나타내었다. 먼저, 80℃에서 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$의 공급 시간을 10 초로 고정하고, DADGe(Ⅱ)의 공급 시간을 5 초부터 20 초까지 변화시켜 무게 변화를 관찰하였다. DADGe(Ⅱ)의 공급 시간이 5 초 이상일 때 무게 변화가 약 3.3 $ng/cm^2 \cdot cycle$로 일정해졌으며, 이를 통해 표면 반응이 포화됨을 확인하였다. 반대로, DADGe(Ⅱ)의 공급 시간을 10 초로 고정하고, $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$의 공급 시간을 5 초부터 20 초까지 변화시켜 무게 변화를 관찰하였다. $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$의 공급 시간이 5 초 이상일 때 무게 변화가 약 3 $ng/cm^2 \cdot cycle$로 일정해졌으며, 이를 통해 표면 반응이 포화됨을 확인하였다. 또한, 각 전구체의 공급량을 고정하여 증착 온도 변화에 따른 증착 속도를 관찰하였다. 증착 온도가 증가할수록 Ge-Te ALD의 증착 속도가 약간 감소함을 확인하였다. 무게 변화 결과를 통해 Ge-Te 증착 시 GeTe 박막이 증착된 것으로 예상되었다.

[0104] QCM의 결과를 토대로 DADGe(Ⅱ) 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$의 공급 시간을 각각 10 초 및 20 초로서 고정하고, 80℃부터 120℃까지 증착 온도를 변경하여 800 사이클을 수행하였다. 도 15의 (a) 내지 (c)에 도시된 바와 같이, 증착된 박막의 두께 및 형상을 SEM을 이용하여 분석하였으며, 80℃ 내지 120℃의 증착 온도에서 모두 균일한 박막이 증착되었다. 또한, 도 16에 나타낸 바와 같이, 증착 온도가 80℃일 때 증착 속도는 약 0.008 nm/cycle이었고, 증착 온도가 증가할수록 증착 속도가 감소하였고, 이는 QCM을 이용한 무게 변화 결과와 일치함을 확인하였다.

[0105] 또한, 라만 분광법을 이용하여 80℃에서 증착된 Ge-Te 박막의 결정 구조를 분석하였다. 도 17에서 나타낸 바와 같이, 비정질 GeTe 상에 해당하는 150 cm^{-1} 내지 250 cm^{-1}에서 폭넓은 피크가 관찰되었으며, 이를 통해 80℃에서 비정질 GeTe 박막이 증착됨을 확인하였다.

[0106] 증착된 박막의 조성을 확인하기 위해, AES를 이용하여 80℃에서 증착된 박막을 분석하였고, 이를 도 18에 나타내었다. Ge 및 Te의 조성비는 약 1:1로서 GeTe 박막이 증착됨을 확인하였다.

[0108] **3. $Ge_2Sb_2Te_5$ 박막의 원자층 증착**

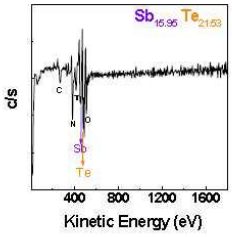
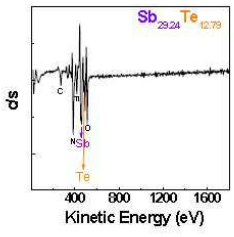
[0109] Ge-Sb-Te(GST) 화합물 중에서도 $Ge_2Sb_2Te_5$는 우수한 비정질 상의 열적 안정성과 결정화에 따른 부피 및 두께 변화가 적다는 장점으로 인해 가장 많이 연구되고 있다. 또한, $Ge_2Sb_2Te_5$를 증착하기 위한 ALD 공정은 비교적 간단한 공정인 의2원계(pseudo-binary)의 Ge-Te 공정 및 Sb-Te 공정을 합친 수퍼사이클 공정이 연구되고 있다. 따라서, $Ge_2Sb_2Te_5$를 증착하기 위하여 의2원계 공정을 이용한 GeTe-Sb_2Te_3 슈퍼사이클 공정에 있어서, GeTe 공정과 Sb_2Te_3 공정을 2:1의 비율로서 수행하여 GST의 조성을 조절해야 한다.

[0110] 본 실시예에서는 의2원계 공정을 이용하기 위해 상기 Ge-Te 화합물의 ALD 공정 중 GeTe 박막이 증착된 DADGe(Ⅱ) 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 전구체로서 사용한 공정을 이용하여 슈퍼사이클 공정을 연구하였다. 또한, Sb_2Te_3을 증착하기 위해서 $SbCl_3$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 전구체로서 사용한 공정을 이용하였다. GeTe 증착 공정과 Sb_2Te_3 증착 공정의 비율을 2:1로 하여 슈퍼사이클 공정을 수행하였으며, 증착된 $Ge_2Sb_2Te_5$ 박막의 특성을 분석하였다.

[0112] **실시예 2: 슈퍼사이클 공정을 이용한 $Ge_2Sb_2Te_5$ 박막 증착**

[0113] 의2원계의 GeTe 증착은 상기 실시예에서 수행된 DADGe(Ⅱ) 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 전구체로서 사용한 공정을 이용하였다. 또한, ALD 공정을 이용한 Sb_2Te_3 증착으로써, $SbCl_3$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$을 전구체로서 이용한 공정과 $Sb(O(C_2H_5))_3$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$을 전구체로서 이용한 공정이 있다. 상기 실시예에서 확인된 바와 같이 GeTe ALD는 80℃ 이상의 증착 온도에서 수행 가능하다. 한편, 하기 표 2에서 나타낸 바와 같이, $Sb(O(C_2H_5))_3$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$의 경우, 70℃의 증착 온도에서는 Sb_2Te_3 조성의 ALD 공정이 가능하였으나, 80℃의 증착 온도에서는 상이한 조성을 나타내었다. 80℃의 증착 온도에서도 Sb_2Te_3 증착이 가능한 ALD 공정은, $SbCl_3$ 및 $Te(Si(C_2H_5)_3)_2$를 전구체로서 사용한 공정이었다. 따라서, 80℃의 증착 온도에서 Sb_2Te_3을 증착하기 위해 $SbCl_3$를 사용하였다.

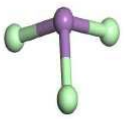
[0114] [표 2]

		$SbCl_3$(s), $Te(SiEt_3)_2$(l)	$Sb(OEt)_3$(l), $Te(SiMe_3)_2$(l)
문헌	증착 온도	60°C	70°C
	성장 속도 (nm/cycle)	0.06	0.03
	조성	Sb : Te = 2 : 3	Sb : Te = 2 : 3
본원	증착 온도	80℃	80℃
	성장 속도 (nm/cycle)	0.21	0.08
	조성	Sb : Te = 2 : 3 	Sb : Te = 2 : 1 

[0115]

[0117] 또한, 하기 표 3에서 Sb 전구체의 물리적 특성을 정리하였다. $SbCl_3$는 상온에서 고체이며, 증기압이 우수하였다.

[0118] [표 3]

	$SbCl_3$
화학 구조	
리간드 (전기 음성도)	클로라이드 (3.16)
분자량 (g/mol)	228.1
증기압	1.1 Torr @ 50°C
상온에서의 상	고체
색깔	무색

[0119]

[0120] 따라서, $Ge_2Sb_2Te_5$의 증착을 위해, GeTe 및 Sb_2Te_3를 2:1의 비율로 수행하여 슈퍼사이클 공정을 진행하였다. 80℃에서 Ge-Te ALD 공정은 DADGe(Ⅱ) 및 $Te(Si(CH_3)_3)_2$의 공급 시간을 각각 10 초 및 20 초로서 고정하였다. 또

한, Sb-Te ALD 공정은 $SbCl_3$ 및 $Te(Si(CH_3)_3)_2$의 공급 시간을 각각 3 초 및 10 초로서 고정하였다.

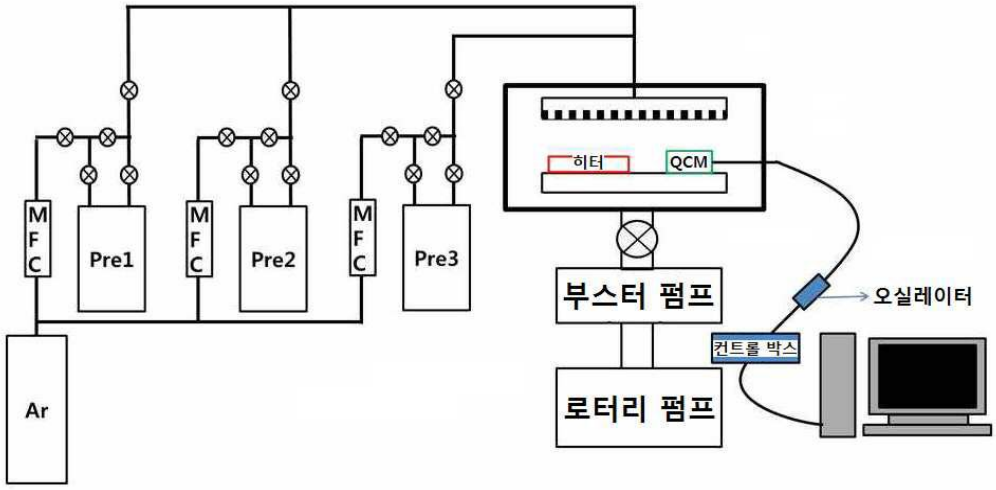
[0121] 본 실시예를 통해 염소-free Ge(Ⅱ) 전구체를 이용한 ALD 방법을 통해 GeTe 박막 및 GST 박막을 증착하였다.

[0123] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

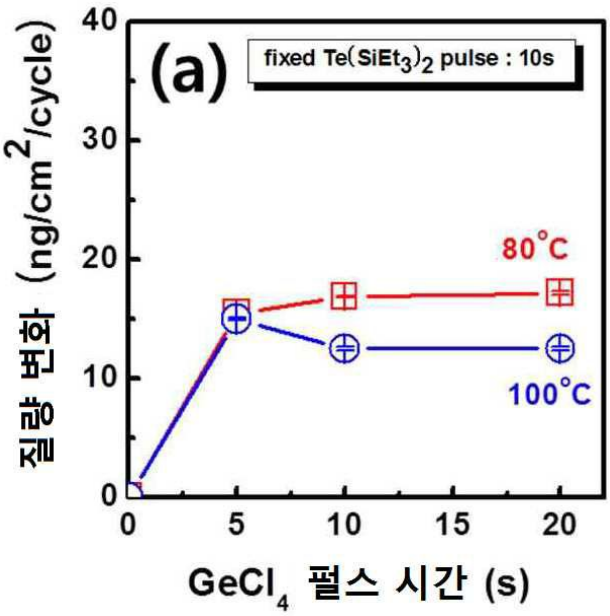
[0124] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

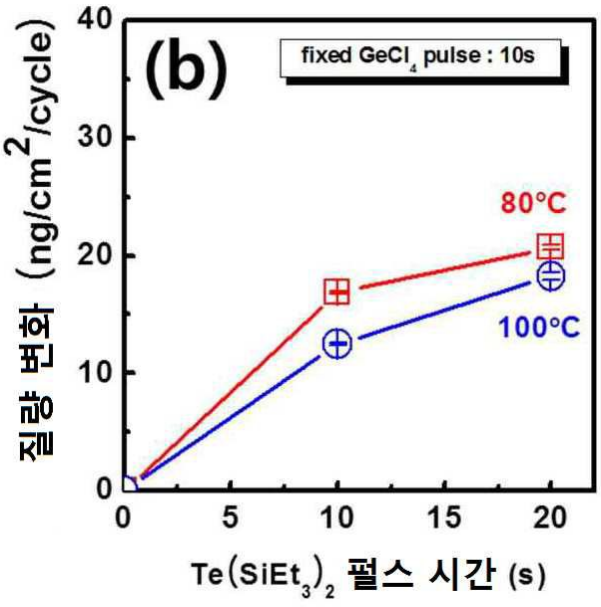
도면1



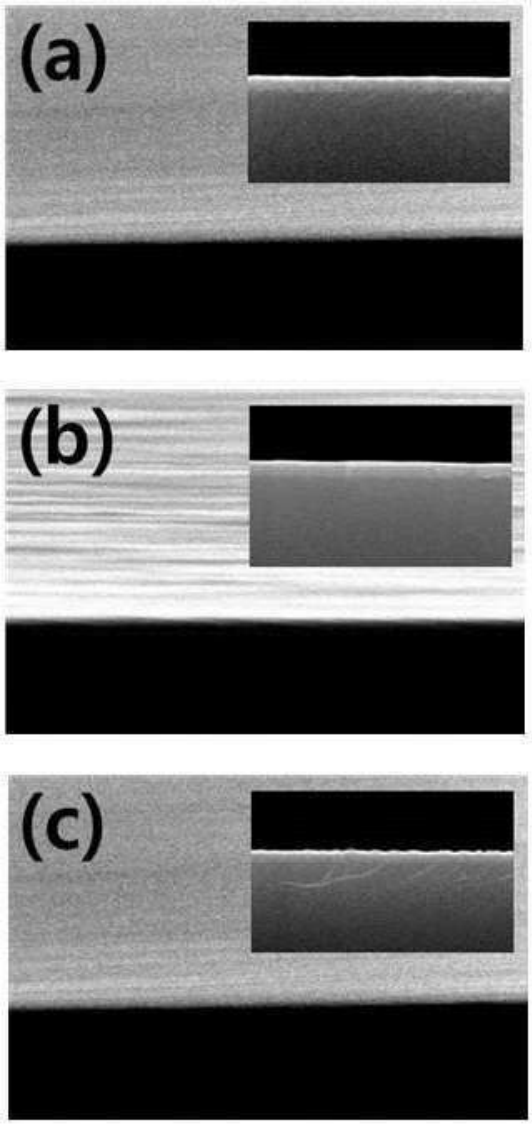
도면2a



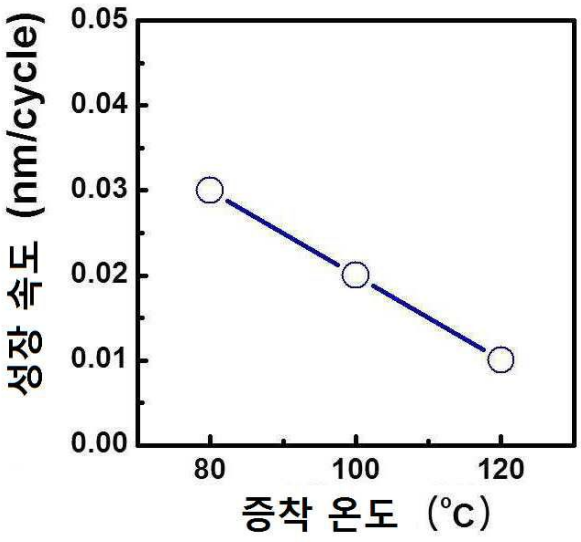
도면2b


(b)
fixed GeCl4 pulse : 10s
80°C
100°C
질량 변화 (ng/cm2/cycle)
Te(SiEt3)2 펄스 시간 (s)
0
10
20
30
40
0
5
10
15
20

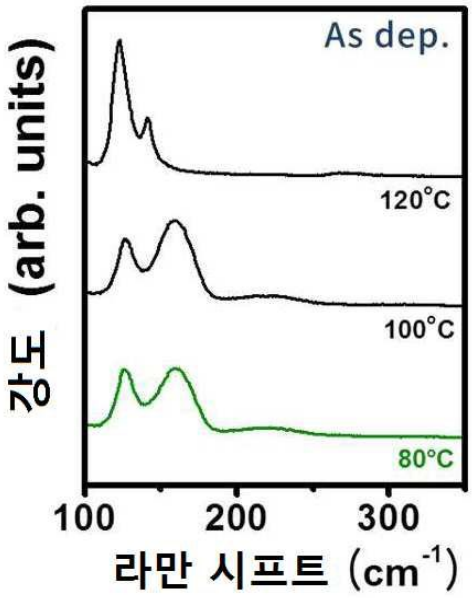
도면3



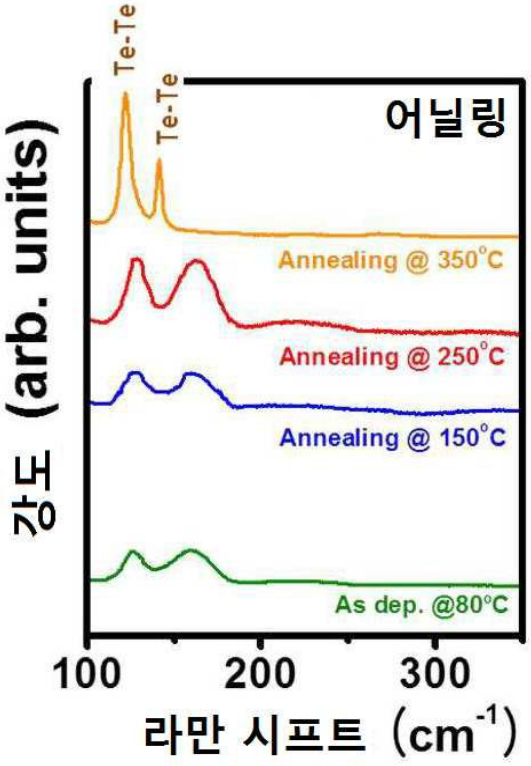
도면4



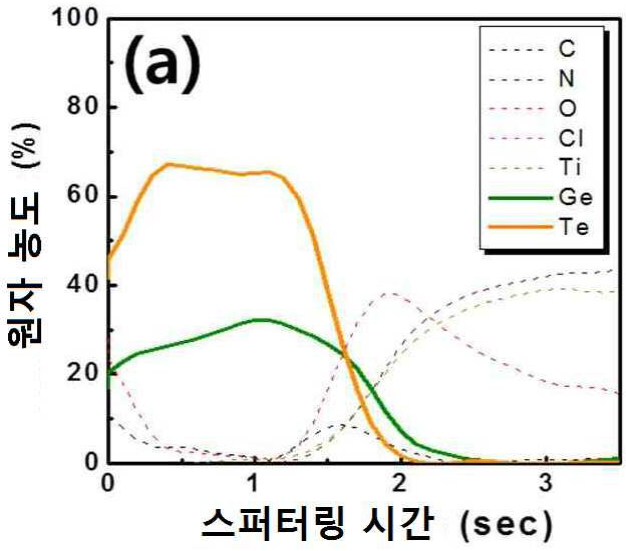
도면5


As dep.
120°C
100°C
80°C
강도 (arb. units)
100
200
300
라만 시프트 (cm-1)

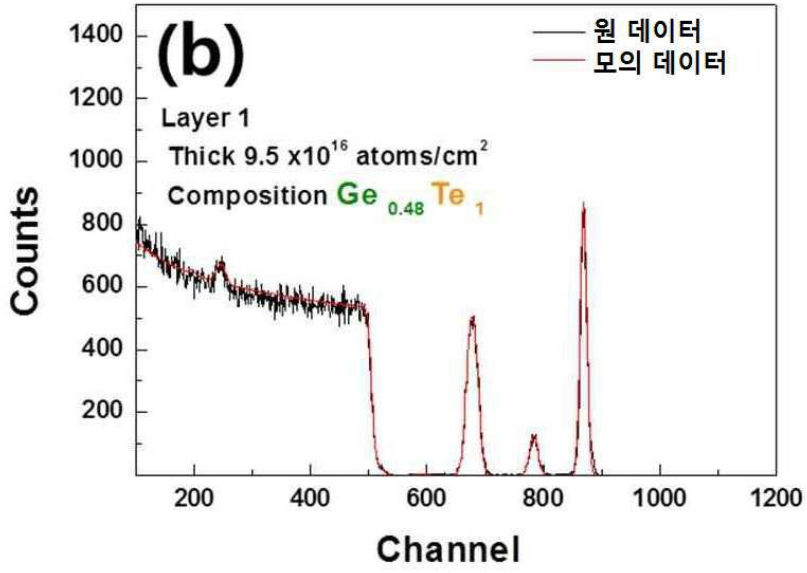
도면6


Te-Te
Te-Te
어닐링
Annealing @ 350°C
Annealing @ 250°C
Annealing @ 150°C
As dep. @80°C
강도 (arb. units)
100
200
300
라만 시프트 (cm-1)

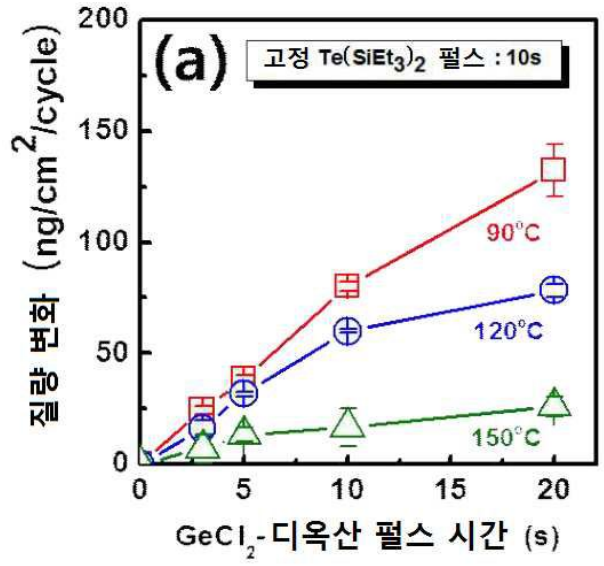
도면7a


(a)
C
N
O
Cl
Ti
Ge
Te
원자 농도 (%)
스퍼터링 시간 (sec)

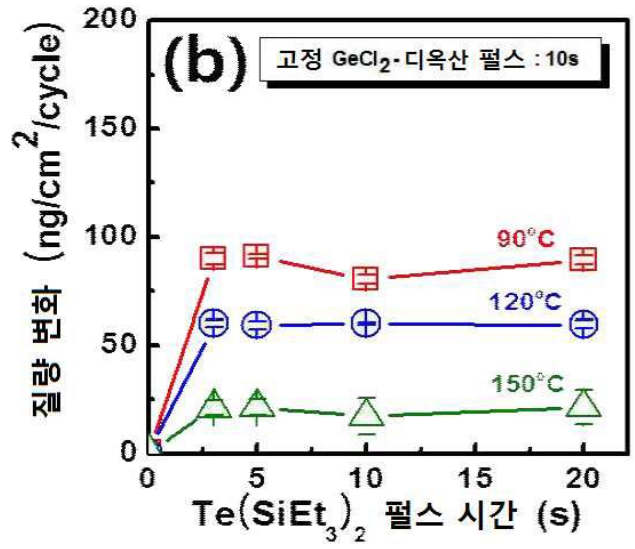
도면7b


(b)
원 데이터
모의 데이터
Layer 1
Thick 9.5 x10^16 atoms/cm^2
Composition Ge 0.48 Te 1
Counts
Channel

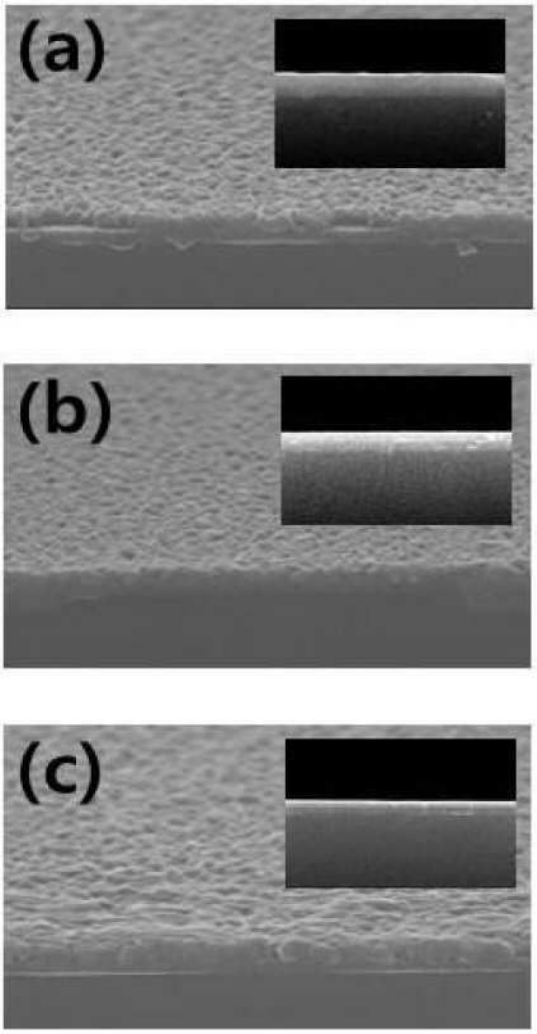
도면8a


(a)
고정 Te(SiEt3)2 펄스 : 10s
90°C
120°C
150°C
질량 변화 (ng/cm2/cycle)
GeCl2-디옥산 펄스 시간 (s)
0
50
100
150
200
0
5
10
15
20

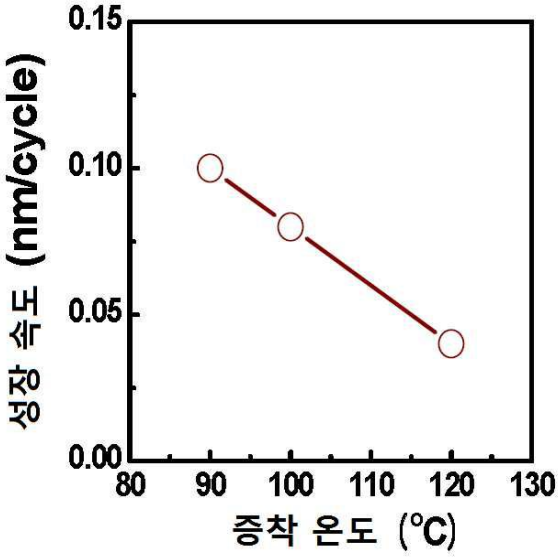
도면8b


(b)
고정 GeCl2-디옥산 펄스 : 10s
90°C
120°C
150°C
질량 변화 (ng/cm2/cycle)
Te(SiEt3)2 펄스 시간 (s)
0
50
100
150
200
0
5
10
15
20

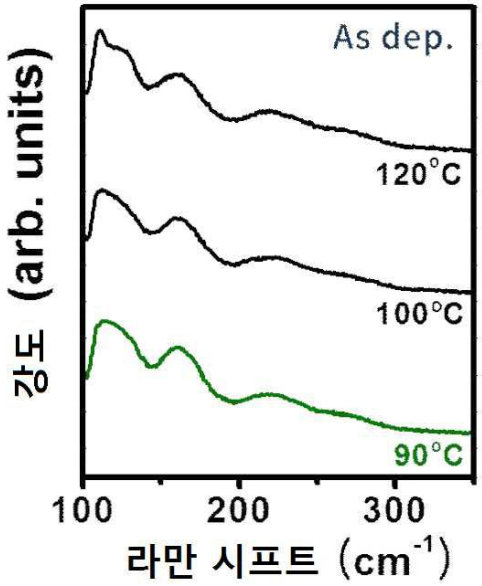
도면9



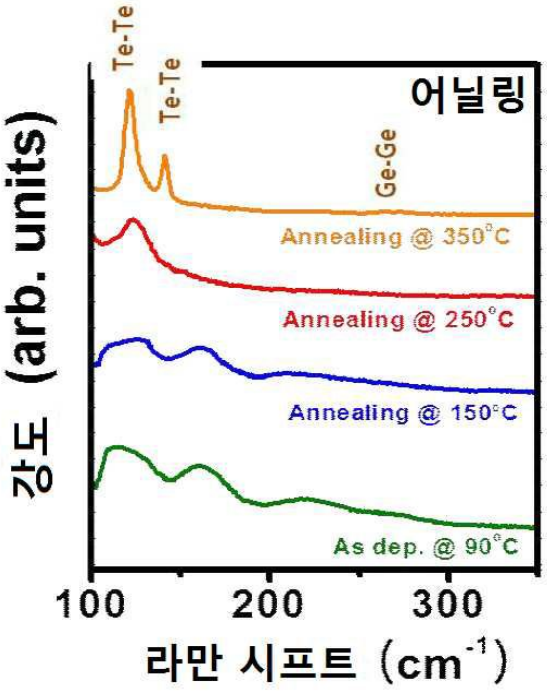
도면10



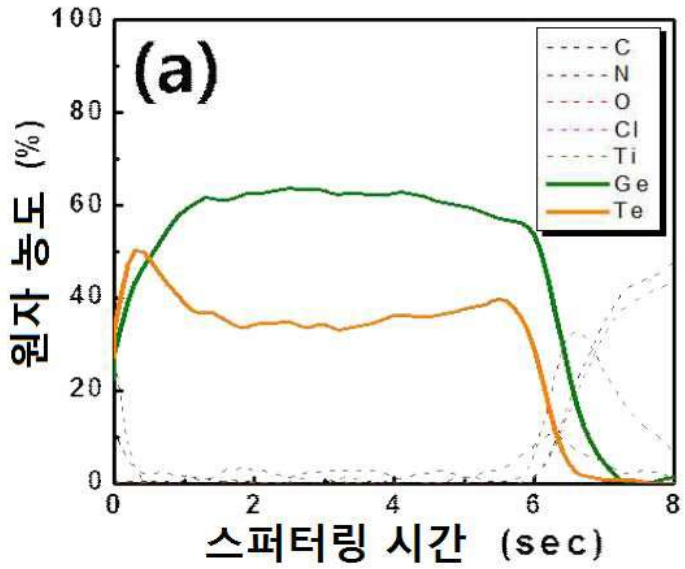
도면11


As dep.
120°C
100°C
90°C
강도 (arb. units)
100
200
300
라만 시프트 (cm-1)

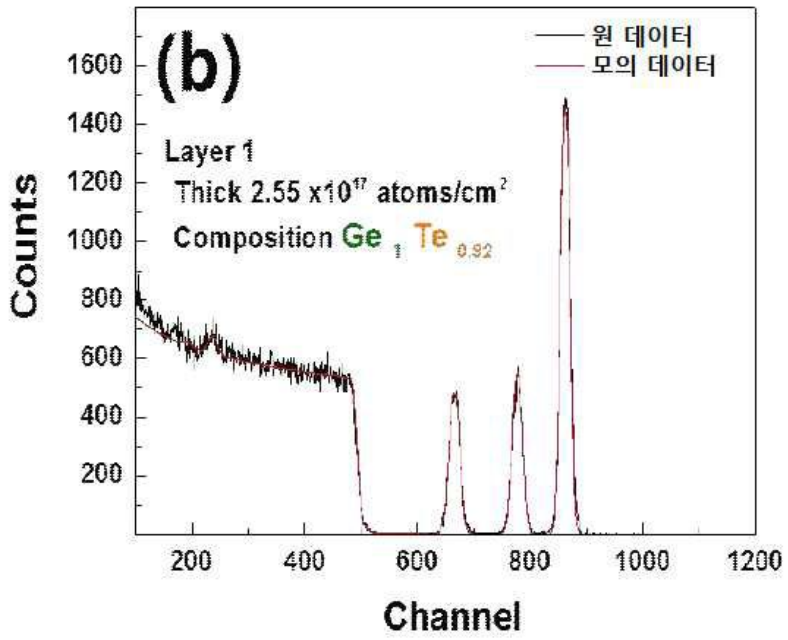
도면12


Te-Te
Te-Te
Ge-Ge
어닐링
Annealing @ 350°C
Annealing @ 250°C
Annealing @ 150°C
As dep. @ 90°C
강도 (arb. units)
100
200
300
라만 시프트 (cm-1)

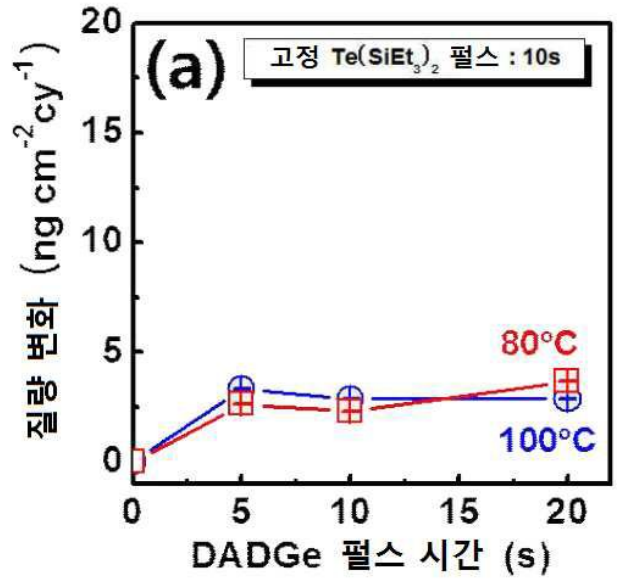
도면13a


(a)
C
N
O
Cl
Ti
Ge
Te
원자 농도 (%)
스퍼터링 시간 (sec)

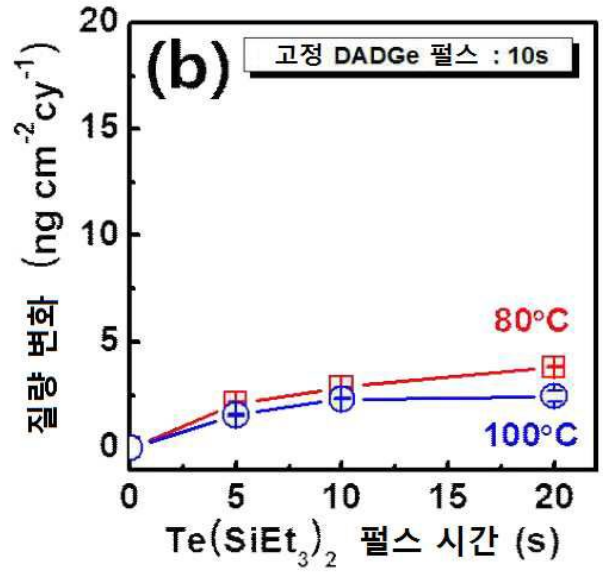
도면13b


(b)
원 데이터
모의 데이터
Layer 1
Thick 2.55 x10^17 atoms/cm^2
Composition Ge 1 Te 0.92
Counts
Channel

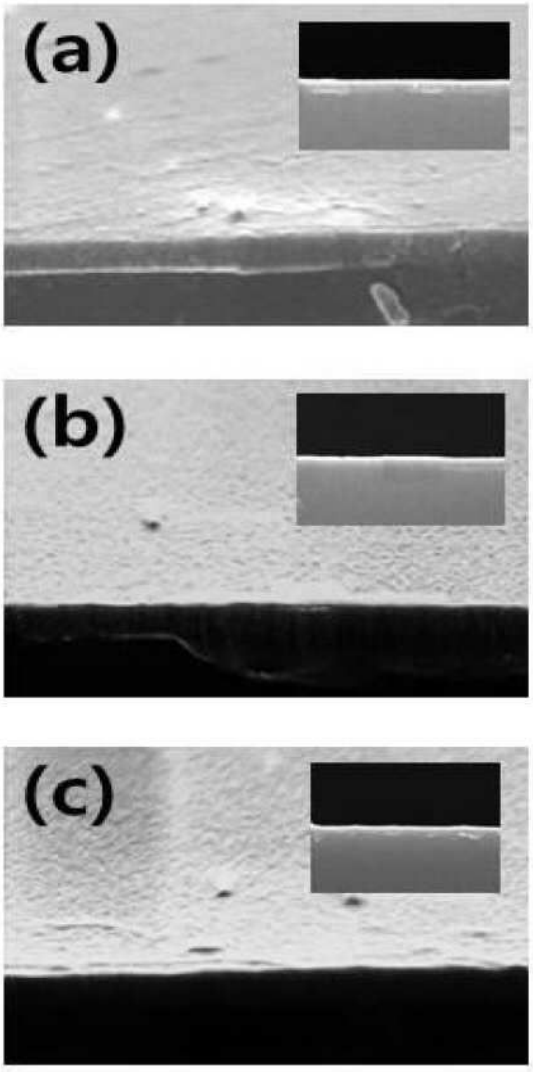
도면14a


(a)
고정 Te(SiEt3)2 펄스 : 10s
80°C
100°C
질량 변화 (ng cm-2cy-1)
DADGe 펄스 시간 (s)
0
5
10
15
20

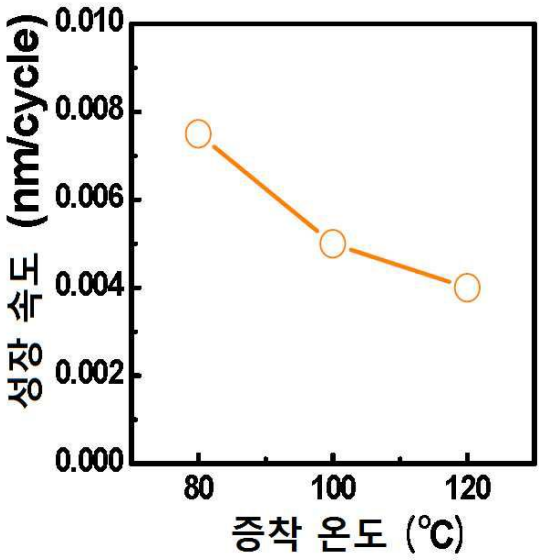
도면14b


(b)
고정 DADGe 펄스 : 10s
80°C
100°C
질량 변화 (ng cm-2cy-1)
Te(SiEt3)2 펄스 시간 (s)
0
5
10
15
20

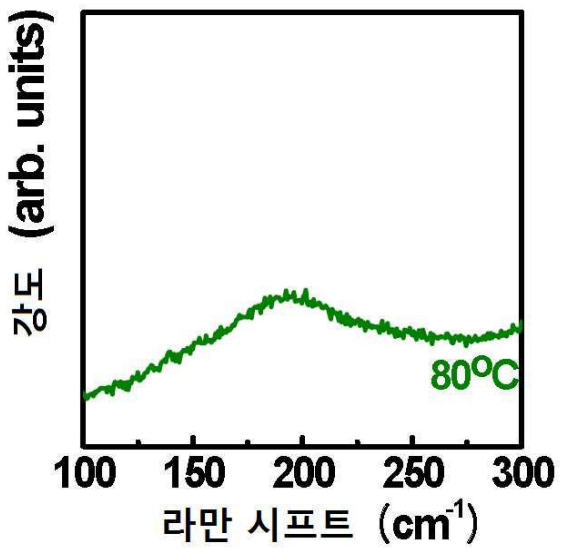
도면15


(a)
(b)
(c)

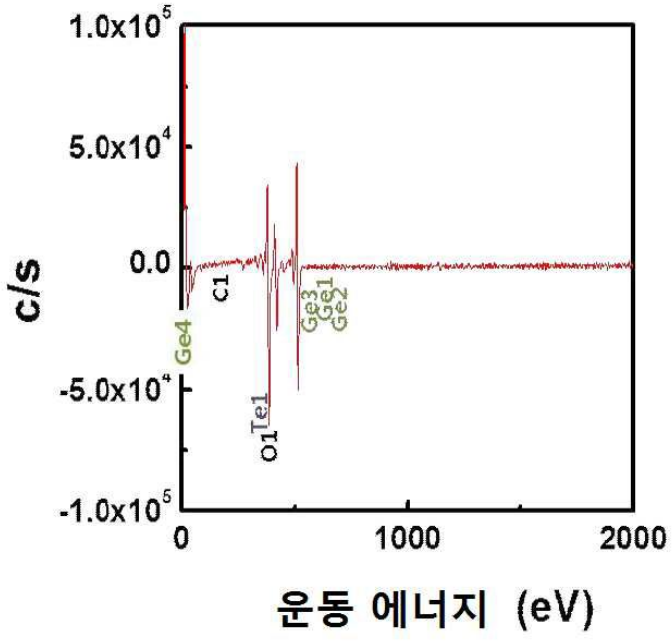
도면16


0.010
0.008
0.006
0.004
0.002
0.000
성장 속도 (nm/cycle)
80
100
120
증착 온도 (℃)

도면17


강도 (arb. units)
80°C
100
150
200
250
300
라만 시프트 (cm-1)

도면18


1.0x10^5
5.0x10^4
0.0
-5.0x10^4
-1.0x10^5
c/s
C1
Ge4
O1
Te1
Ge3
Ge1
Ge2
0
1000
2000
운동 에너지 (eV)