



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월11일  
(11) 등록번호 10-1851722  
(24) 등록일자 2018년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 21/02 (2006.01) C01B 19/00 (2006.01)  
H01L 45/00 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 21/02568 (2013.01)  
C01B 19/002 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-0162322  
(22) 출원일자 2015년11월19일  
심사청구일자 2015년11월19일  
(65) 공개번호 10-2017-0058576  
(43) 공개일자 2017년05월29일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020080095800 A\*  
KR100763916 B1\*  
KR1020130103913 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
세종대학교산학협력단  
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)  
(72) 발명자  
이원준  
서울특별시 마포구 독막로42길 2, 108동 704호 (염리동, 마포자이)  
한 별  
경기도 수원시 영통구 인계로 219, 6동 703호 (매탄동, 삼성1차아파트)  
김유진  
서울특별시 성동구 왕십리로 36, 103동 1504호 (성수동1가, 건영아파트)  
(74) 대리인  
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 13 항

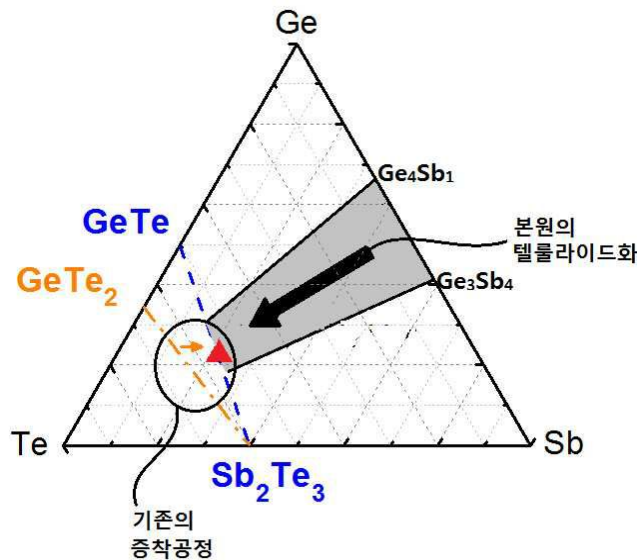
심사관 : 오준철

(54) 발명의 명칭 칼코젠-함유 막 및 이의 제조 방법

(57) 요약

칼코젠-함유 막, 이의 제조 방법, 및 상기 칼코젠-함유 막을 포함하는 메모리 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01L 21/02109* (2013.01)

*H01L 21/02205* (2013.01)

*H01L 45/1616* (2013.01)

*H01L 45/1625* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415131708

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 전자정보 디바이스 산업 원천기술개발

연구과제명 신공정 및 metrology 연구를 통한 차세대 PCRAM 기술 개발

기여율 1/1

주관기관 연세대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2018.05.31

공지예외적용 : 있음

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

칼코겐을 함유하지 않는 A-B 비정질 막을 형성하는 단계; 및

상기 형성된 칼코겐을 함유하지 않는 A-B 비정질 막을 칼코겐 원소 C-함유 전구체를 포함하는 기체 분위기 하에서 어닐링하는 것에 의하여 상기 A-B 비정질 막을 칼코게나이드화함으로써 결정화된 칼코겐-함유 A-B-C 막을 형성하는 단계

를 포함하는, 상변화 메모리 소자용 칼코겐-함유 A-B-C 막의 제조 방법으로서,

여기서, A는 Ge, Sn, Si, In, Al, 또는 Ga를 포함하고, B는 Sb, As, Bi, 또는 P를 포함하는 것이고,

상기 칼코겐 원소 C-함유 전구체는 아민기, 알킬기, 알킬아민기, 알콕시기, 실릴기, 게르밀기, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 함유하는 것이며,

상기 칼코겐 원소 C는 S, Se, 또는 Te를 포함하는 것이고,

상기 어닐링 온도는 상기 A-B 비정질 막의 형성 온도와 같거나 더 높은 것인,

상변화 메모리 소자용 칼코겐-함유 A-B-C 막의 제조 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 칼코겐을 함유하지 않는 A-B 비정질 막을 형성하는 것은 물리적 기상 증착법 또는 화학적 기상 증착법에 의해 수행되는 것인, 상변화 메모리 소자용 칼코겐-함유 A-B-C 막의 제조 방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 칼코겐을 함유하지 않는 A-B 비정질 막을 형성하는 것은 원자층 증착법에 의해 수행되는 것인, 상변화 메모리 소자용 칼코겐-함유 A-B-C 막의 제조 방법.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 칼코겐을 함유하지 않는 A-B 비정질 막을 형성하는 것은 80°C 내지 300°C의 온도 범위에서 수행되는 것인, 상변화 메모리 소자용 칼코겐-함유 A-B-C 막의 제조 방법.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

삭제

**청구항 7**

제 1 항에 있어서,

상기 칼코젠 원소 C-함유 전구체를 포함하는 기체 분위기는 0.001 Torr 내지 760 Torr의 압력 범위에서 형성되는 것인, 상변화 메모리 소자용 칼코젠-함유 A-B-C 막의 제조 방법.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,

상기 어닐링은 150℃ 내지 500℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 상변화 메모리 소자용 칼코젠-함유 A-B-C 막의 제조 방법.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,

상기 칼코젠을 함유하지 않는 A-B 비정질 막의 형성은 A-함유 전구체 및 B-함유 전구체 간의 직접적인 화학 반응에 의한 것, A-함유 전구체의 환원과 B-함유 전구체의 환원에 의한 것, A-함유 전구체의 열분해와 B-함유 전구체의 열분해에 의한 것, 또는 이들의 조합에 의한 것이며, 상기 반응은 반복 수행되는 것인, 상변화 메모리 소자용 칼코젠-함유 A-B-C 막의 제조 방법.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서,

상기 A-함유 전구체는, 시클로펜타디에닐(Cp), 알킬기, 아민기, 알킬아민기, 알콕시기, 할라이드, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 포함하고,

상기 B-함유 전구체는 Si-함유 치환기, Ge-함유 치환기, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 포함하는 것인,

상변화 메모리 소자용 칼코젠-함유 A-B-C 막의 제조 방법.

**청구항 12**

제 11 항에 있어서,

상기 A-함유 전구체는  $ACp_n$ ,  $AR_n$ ,  $AH_nR_{4-n}$ ,  $A(NR_2)_n$ ,  $A(OR)_n$ ,  $AX_n$ ,  $AH_nX_{4-n}$ ,  $AX_n$ -다이옥산, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하고,

상기 B-함유 전구체는  $B-(SiR_3)_m$ ,  $B-[Si(NR_2)_3]_m$ ,  $B-(GeR_3)_m$ ,  $B-[Ge(NR_2)_3]_m$ , 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것 포함하며,

여기서, R은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 포함하고, n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수인 것이며, X는 염소, 브롬, 불소, 또는 요오드인 것인, 상변화 메모리 소자용 칼코젠-함유 A-B-C 막의 제조 방법.

**청구항 13**

제 1 항에 있어서,

상기 칼코게나이드화 과정에서, 상기 칼코젠을 함유하지 않는 A-B 비정질 막에 포함된 보이드(void)에 상기 칼코젠 원소가 주입됨으로써 상기 보이드가 감소되는 것인, 상변화 메모리 소자용 칼코젠-함유 A-B-C 막의 제조 방법.

**청구항 14**

제 1 항에 있어서,

상기 칼코젠을 함유하지 않는 A-B 비정질 막을 형성하는 단계 및 상기 칼코게나이드화 과정 각각의 사이클 수, 어닐링 온도, 또는 원료 기체의 분압에 따라 상기 A-B 비정질 막 또는 상기 A-B-C 막의 조성이 조절되는 것인, 상변화 메모리 소자용 칼코젠-함유 A-B-C 막의 제조 방법.

**청구항 15**

제 1 항에 있어서,

상기 칼코젠-함유 A-B-C 막을 형성하는 단계에서, 상기 칼코젠 원소 C-함유 전구체 기체의 공급 시간, 상기 칼코젠 원소 C-함유 전구체 기체의 공급 주기 구성, 어닐링 온도, 또는 상기 칼코젠 원소 C-함유 전구체 기체의 분압을 조절함으로써 조성이 상이한 둘 이상의 층을 포함하는 칼코젠-함유 A-B-C 막을 형성하는 것인, 상변화 메모리 소자용 칼코젠-함유 A-B-C 막의 제조 방법.

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

제 1 항에 있어서,

상기 제조된 칼코젠을 함유하지 않는 A-B 비정질 막을 칼코젠 원소 C-함유 전구체를 포함하는 기체 분위기 하에서 어닐링하는 것은,

상기 칼코젠 원소 C-함유 전구체 기체의 공급과 퍼지의 사이클(cycle)을 반복하여 상기 사이클의 수를 조절하면서 어닐링하는 것에 의하여 수행되는 것인,

상변화 메모리 소자용 칼코젠-함유 A-B-C 막의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본원은, 칼코젠-함유 막, 이의 제조 방법, 및 상기 칼코젠-함유 막을 포함하는 메모리 소자에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] DRAM, SRAM, 플래시 메모리(flash memory)와 같은 기존 메모리 소자들이 갖고 있는 단점을 보완하고 또한 기존 메모리들이 각각 가지고 있는 장점들을 융합, 발전시키기 위하여 많은 종류의 차세대 메모리가 연구 및 개발되어 왔다. 현재 활발히 연구되고 있는 많은 차세대 메모리 소자 중 상변화 메모리(Phase Change Memory, PCM)가 가장 우수한 특성을 보이는 것으로 보고되고 있으며, 이에 대해 수많은 연구가 진행되어 차세대 메모리 소자들 중 양산에 가장 근접해있다.

[0003] 상변화 메모리의 경우, 특정 파장의 빛 또는 전기 펄스(pulse)가 인가되면 상전이 물질에서 광에너지 흡수 또는

전류에 의한 Joule 발열로 인해 온도가 상승하게 되고 이때 펄스의 세기 및 인가 시간에 따라 결정질 또는 비정질 물질로 상전이가 일어나게 된다. 비정질 상태의 상전이는 낮은 광 반사도와 높은 전기 저항을 가지며, 이와 반대로 결정질 상태에서는 높은 광 반사도와 낮은 전기 저항을 가진다. 이 두 가지 상태를 단일 비트(bit) 메모리의 1, 0 에 대응시켜서 상변화 메모리 소자를 구성할 수 있다. 전기 저항이 다른 4가지 상태 또는 8가지 상태를 이용하면 다중 비트 플래시 메모리 소자에서처럼 두 개 또는 세 개의 비트를 기억하는 다중 비트 상변화 메모리 소자를 구성할 수도 있다.

[0004] 상변화 메모리 소자는 DRAM, SRAM과는 달리 전원이 꺼지더라도 저장된 정보가 보존되는 비휘발성(nonvolatile) 메모리 소자이다. 또한 프로그래밍 및 동작 속도, 반복 구동 속도 특성 등의 성능적인 측면에서는 기존의 비휘발성 메모리 소자인 플래시 메모리에 비해 월등하고 DRAM에 버금가는 수준이다. 다른 차세대 메모리 소자들에 비해 전기 저항의 변화가 크고 나노스케일로 미세화가 가능하기 때문에 고집적화에 유리한 면을 지니고 있다. 또한 DRAM, SRAM 등에 비해 소자 구조 및 제작 공정이 단순하기 때문에 독립형(stand-alone) 메모리는 물론 SoC 용 임베드(embedded) 메모리에도 적용 가능하다는 점에서 궁극적인 메모리 소자로 기대되고 있다.

[0005] 현재 상변화 메모리 소자의 기억을 담당하는 핵심물질인 상변화 재료로는 3원계 칼코게나이드 물질인 Ge-Sb-Te(GST)가 가장 널리 사용되고 있다. GST 계열의 상변화 재료는 결정성에 따라 저항비가 확연하게 구분되고, 매우 빠른 속도로 스위칭이 가능하다. 하지만 GST의 낮은 결정화 온도로 인해 소자가 집적화 됨에 따라 하나의 메모리 셀의 상태를 바꾸기 위한 온도 프로그래밍이 인접한 셀의 온도에 영향을 미치는 메모리 셀 사이의 열 간섭 현상이 발생하여 소자의 오작동을 야기할 수 있다. 메모리 셀 간의 열 간섭을 최소화하기 위해서는 상변화 재료의 부피를 최소화하여 열발생을 줄이고 메모리 셀 사이의 간격을 확보하여야 한다. 따라서 상변화 메모리 물질을 평판 구조로 형성하면서 2차원적으로 상변화 물질의 면적을 줄이는 것만으로는 한계가 있으므로 절연막에 기존 상변화 물질의 크기보다 작은 홀(hole)을 형성하고 그 안에 상변화 물질을 매립하는 것이 셀을 미세화하고 셀 간의 간섭을 최소화하여 초고집적 메모리 소자를 제조하는데 유리하다. 2010년 발표된 컨파인(confined) 구조의 상변화 메모리 셀은 가로 7.5 nm, 세로 17 nm, 및 깊이 30 nm 의 홀을 형성하고 GST를 매립하여 셀을 제작하였다. 그 결과, 기존 평판구조에 비해서 리셋 전류(reset current)를 크게 감소시켜 전력소모와 셀 간 열 간섭을 줄일 수 있음을 확인하였다.

[0006] 스퍼터링 공정을 포함하는 물리 기상 증착(physical vapor deposition, PVD)으로 상변화 물질의 막을 형성할 수 있으나, 일반적으로 PVD 방식은 좁은 구멍을 매립하지 못하는 단점이 있기 때문에 컨파인 구조의 도입과 셀의 미세화에 따라 구멍을 매립하지 못하는 문제점이 더욱더 심각해질 것으로 예상된다. 따라서 고단차 미세구조의 매립특성이 우수한 화학 기상 증착(chemical vapor deposition, CVD) 또는 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD) 방법이 미세 홀에 칼코게나이드 상변화 물질을 매립하는데 유리하다. 비교적 저온에서 CVD 및 ALD 방법을 적용하면 비정질의 칼코게나이드 상변화 물질의 막이 형성된다. 하지만 GST의 경우 비정질에서 결정질로 상변화하면서 약 6%의 부피 축소(volume shrinkage)가 발생하므로 상변화 메모리 소자의 미세 홀 내부에 매립된 비정질 GST는 비정질에서 결정질로, 결정질로 다시 비정질로 반복적인 상변화를 거침에 따라 보이드(void)가 형성된다. 따라서 비정질의 칼코게나이드 상변화 물질로 구멍을 매립한 상변화 메모리 소자는 반복적인 작동에 의해 저항값이 초기값에 비해 크게 증가하여 소자의 오작동 및 수명 감소를 야기한다. 이 문제를 해결하는 한 방법은 비교적 고온에서 CVD 및 ALD 방법을 적용하여 미세 홀 내부에 결정질 막을 매립하는 것이다. 하지만 비교적 고온에서 CVD 및 ALD 방법을 적용하여 결정질 상태로 형성한 칼코게나이드 상변화 물질의 막은 일반적으로막 표면이 매우 거칠어서, 미세 홀을 매립할 때 홀 중앙부에 심(seam)이 생성되는 것을 피할 수 없는 문제가 있다.

[0007] 한편, 대한민국 공개특허 제2012-0123126호는 "막 증착용 칼코게나이드-함유 전구체, 그의 제조 방법 및 사용 방법"에 대하여 개시하고 있다. 하지만, 여기에는 좁은 구멍을 상변화 메모리 물질로 매립할 때 보이드(void)나 심(seam)이 생길 수 있는 문제를 언급하지 않았고, 이를 해결하여 집적도가 높은 상변화 메모리 소자를 제조하는 것도 개시하지 않았다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본원은, 칼코겐-함유 막, 이의 제조 방법, 및 상기 칼코겐-함유 막을 포함하는 메모리 소자에 관한 것이다.

[0009] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제

들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0010] 본원의 제 1 측면은, A-B 막을 형성하는 단계; 및 상기 제조된 A-B 막을 칼코겐 원소 C-함유 전구체를 포함하는 기체 분위기 하에서 어닐링하는 것에 의하여 상기 A-B 막을 칼코게나이드화함으로써 칼코겐-함유 막을 형성하는 단계를 포함하며, 여기서 A는 Ge, Sn, Si, In, Al, 또는 Ga을 포함하고, B는 Sb, As, Bi, 또는 P를 포함하는 것인, 칼코겐-함유 막의 제조 방법을 제공한다.
- [0011] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면의 방법에 의하여 형성된, 칼코겐-함유 막으로서, 상기 칼코겐-함유 막은 A-B-C 막을 포함하며, 여기서 A는 Ge, Sn, Si, In, Al, 또는 Ga을 포함하고, B는 Sb, As, Bi, 또는 P를 포함하고, C는 칼코겐 원소로서 S, Se, 또는 Te를 포함하는 것인, 칼코겐-함유 막을 제공한다.
- [0012] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면의 칼코겐-함유 막을 포함하는 메모리 소자를 제공한다.

**발명의 효과**

- [0013] 본원의 일 구현예에 따른 칼코겐-함유 막의 제조 방법은, 비정질의 균일하게 매립되는 금속-함유 막을 먼저 형성하고, 상기 형성된 금속-함유 막을 칼코겐 원소-함유 전구체를 포함하는 기체 분위기 하에서 상기 금속-함유 막의 증착 온도와 같거나 더 높은 온도에서 어닐링하는 것에 의하여 금속-함유 막을 칼코게나이드화 시키는 것으로서, 상기 방법을 이용하면 균일하게 매립되는 결정질의 칼코겐-함유 막을 형성할 수 있어 반복적인 상변화에 의한 보이드(void) 및 심(seam)의 형성을 억제하는 효과가 있다. 특히, 좁은 구멍을 표면의 요철이 억제된 금속 함유 막으로 매립함으로써 심이 없거나 심을 최소화하여 구멍을 매립할 수 있고, 이후 이 금속 함유 막을 칼코게나이드화하면 칼코겐이 막 내부로 확산되면서 결정화되고 압축응력이 존재하는 막을 형성할 수 있으므로 반복적으로 상변화가 일어나는 경우에도 보이드의 형성을 억제할 수 있다.
- [0014] 본원의 일 구현예에 따른 칼코겐-함유 막은, 원자층 증착법에 의한 A-B 막을 형성 후 칼코겐(C)-함유 화합물 분위기에서 열처리함으로써 형성되며, 이는 A-C 및 B-C의 화합물을 교대로 증착하는 기존의 방법과 비교하여 공정이 단순하여 대량생산에 적합하고, 막의 조성 조절이 가능한 장점이 있다. 즉, 원자층 증착법으로 A-B-C의 3성 분계 막을 바로 형성하는 대신 A-B의 2성분계 막을 먼저 형성하면 원료 공급 주기를 단순화할 수 있고, 이후 칼코게나이드화하는 단계에서 온도, 시간, 원료 분압을 달리하면서 조성을 조절할 수 있는 효과가 있다.
- [0015] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속-함유 막의 보이드에 칼코겐 원소를 매입시킨 본원의 칼코겐-함유 막을 포함하는 메모리 소자는 상변화 물질의 부피를 최소화 할 수 있으며, 이에 따라 메모리 소자의 셀 간 열 간섭을 최소화하여 소자의 집적도를 향상시킬 수 있다.
- [0016] 본원의 일 구현예에 있어서, 칼코게나이드화 과정의 사이클 수 또는 분압을 조절함으로써 제조된, 조성이 상이한 둘 이상의 층을 포함하는 칼코겐-함유 막의 상기 조성이 상이한 둘 이상의 층은 각각 결정화 온도 또는 저항 특성이 상이한 것일 수 있으며, 이러한 특성을 이용하여 본원의 칼코겐-함유 막을 이용하여 MLC(multi-level cell)을 제조할 수 있는 가능성이 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0017] 도 1은, 본원의 일 구현예에 따른 칼코겐-함유 막의 증착에 대한 3원계 상태도를 나타낸다.
- 도 2는, 본원의 일 실시예에 따른 다양한 막들의 표면을 나타내는 SEM 이미지이다.
- 도 3은, 본원의 일 실시예에 따른 다양한 막들의 원자방출분광(atomic emission spectroscopy, AES) 분석 결과이다.
- 도 4는, 본원의 일 실시예에 따른 다양한 막들의 결정구조를 라만 분광기를 이용하여 분석한 결과 스펙트럼이다.
- 도 5는, 본원의 일 실시예에 따른 다양한 막들의 결정구조를 XRD를 이용하여 분석한 결과 스펙트럼이다.
- 도 6은, 본원의 일 실시예에 따른 다양한 막들의 제조시 어닐링 온도에 따른 재결정화 온도를 측정된 결과 그래프이다.
- 도 7은, 본원의 일 실시예에 따른 다양한 막들의 재결정화 온도 및  $R_{off}/R_{on}$ 를 측정된 결과이다.

- 도 8은, 본원의 일 실시예에 따른 다양한 막들의 표면을 나타내는 SEM 이미지이다.
- 도 9는, 본원의 일 실시예에 따른 다양한 막들의 원자방출분광 분석 결과이다.
- 도 10은, 본원의 일 실시예에 따른 다양한 막들의 결정구조를 라만 분광기를 이용하여 분석한 결과 스펙트럼이다.
- 도 11은, 본원의 일 실시예에 따른 다양한 막들의 결정구조를 XRD를 이용하여 분석한 결과 스펙트럼이다.
- 도 12는, 본원의 일 실시예에 따른 다양한 막들의 제조시 사이클 수에 따른 재결정화 온도를 측정한 결과 그래프이다.
- 도 13은, 본원의 일 실시예에 따른 다양한 막들의 재결정화 온도 및  $R_{off}/R_{on}$ 를 측정한 결과이다.
- 도 14는, 본원의 일 실시예에 따른 다양한 막들의 표면을 나타내는 SEM 이미지이다.
- 도 15는, 본원의 일 실시예에 따른 다양한 막들의 원자방출분광 분석 결과이다.
- 도 16은, 본원의 일 실시예에 따른 다양한 막들의 결정구조를 라만 분광기를 이용하여 분석한 결과 스펙트럼이다.
- 도 17은, 본원의 일 실시예에 따른 다양한 막들의 결정구조를 XRD를 이용하여 분석한 결과 스펙트럼이다.
- 도 18은, 본원의 일 실시예에 따른 원료기체의 온도에 따른 열분해 반응을 측정한 결과이다.
- 도 19는, 본원의 일 실시예에 따른 원자층 증착 주기 중 원료기체의 공급 시간에 따른 막 질량 변화를 측정한 결과이다.
- 도 20은, 본원의 일 실시예에 따른 Ge-Sb 막의 증착 결과를 나타내는 SEM 이미지이다.
- 도 21은, 본원의 일 실시예에 따른 막의 결정구조를 X-선 회절 분석(XRD)과 Raman 분광기를 이용하여 분석한 결과 스펙트럼이다.
- 도 22는, 본원의 일 실시예에 따른 막의 원자방출분광 분석 결과이다.
- 도 23은, 본원의 일 실시예에 따른 원자층 증착 주기 중 원료기체의 공급 시간에 따른 막 질량 변화를 측정한 결과이다.
- 도 24는, 본원의 일 실시예에 따른 Ge-Sb 막의 증착 결과를 나타내는 SEM 이미지이다.
- 도 25는, 본원의 일 실시예에 따른 막의 결정구조를 X-선 회절 분석(XRD)과 Raman 분광기를 이용하여 분석한 결과 스펙트럼이다.
- 도 26은, 본원의 일 실시예에 따른 막의 원자방출분광 분석 결과이다.
- 도 27은, 본원의 일 실시예에 따른 다양한 막들의 결정구조를 라만 분광기를 이용하여 분석한 결과 스펙트럼이다.
- 도 28은, 본원의 일 실시예에 따라 상이한 공정에서 제조된 막들의 결정화 온도 및  $R_{off}/R_{on}$  비의 측정 결과를 나타낸다.
- 도 29는, 본원의 일 실시예에 따른 ALD Ge-Sb 막의 어닐링 전(a) 및 후(b)의 원자방출분광 분석 결과이다.
- 도 30은, 본원의 일 실시예에 따른 ALD Ge-Sb 막의 어닐링 전 및 후의 XRD 측정 결과이다.
- 도 31은, 본원의 일 실시예에 따른 ALD Ge-Sb 막의 어닐링 전(a) 및 후(b)의 원자방출분광 분석 결과이다.
- 도 32는, 본원의 일 실시예에 따른 칼코겐-함유 막의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.
- 도 33은, 본원의 일 실시예에 따른 칼코겐-함유 막의 원자방출분광(AES) 분석 결과이다.
- 도 34는, 본원의 일 실시예에 따른 칼코겐-함유 막의 온도에 따른 저항 변화 측정 결과이다.
- 도 35는, 본원의 일 실시예에 따른 칼코겐-함유 막의 원자방출분광(AES) 분석 결과이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**



- [0018] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0019] 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.
- [0020] 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.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 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.
- [0023] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 "~(하는) 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0024] 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.
- [0025] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0026] 본원 명세서 전체에서, "알킬기"는, 각각, 선형 또는 분지형의, 포화 또는 불포화의 C<sub>1-6</sub> 알킬기를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0027] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알콕시기"는 앞서 정의된 상기 알킬기가 산소 원자와 연결된 것으로서, 예를 들어, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥실옥시, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0028] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬아민기"는 하나 또는 두개의 알킬기(R)에 의해 치환된 아미노기 (-NHR 또는 -NRR'; 여기서, R 및 R'는 서로 독립적일 수 있고, 또는 동일할 수 있음)를 의미하는 것으로서, 상기 알킬기는 앞서 정의된 것과 같다. 예를 들어, 상기 알킬아민기는 메틸아미노, 에틸아미노, n-프로필아미노, 이소프로필아미노, n-부틸아미노, 2-부틸아미노, 이소-부틸아미노, tert-부틸아미노, 디메틸아미노, 디에틸아미노, 디프로필아미노, 디부틸아미노, 메틸-에틸-아미노, 메틸-프로필-아미노, 메틸-이소프로필아미노, 메틸-부틸-아미노, 메틸-이소부틸-아미노, 에틸-프로필-아미노, 에틸-이소프로필아미노, 에틸-부틸-아미노, 또는 에틸-이소부틸-아미노 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원 명세서 전체에서, "막"은 "박막"을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0030] 본원 명세서 전체에서, "X" 또는 "할로겐 또는 할라이드"는 주기율표의 17 족에 속하는 할로겐 원자가 작용기의 형태로서 화합물에 포함되어 있는 것을 의미하는 것으로서, 예를 들어, 상기 할로겐 원자는 염소, 브롬, 불소, 또는 요오드일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0032] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0034] A-B 막을 형성하는 단계; 및 상기 제조된 A-B 막을 칼코겐 원소 C-함유 전구체를 포함하는 기체 분위기 하에서 어닐링하는 것에 의하여 상기 A-B 막을 칼코게나이드화함으로써 칼코겐-함유 막을 형성하는 단계를 포함하며, 여기서 A는 Ge, Sn, Si, In, Al, 또는 Ga을 포함하고, B는 Sb, As, Bi, 또는 P를 포함(A 및 B에 대하여 이하에서 모두 적용된다)하는 것인, 칼코겐-함유 막의 제조 방법을 제공한다.
- [0035] 도 1을 참조하여 보면, 이는 본원의 일 구현예에 따른 칼코겐-함유 막의 증착에 대한 3원계 상태도를 나타는 것으로서, 본원에 따른 칼코겐-함유 막의 제조 방은 A-C 및 B-C의 화합물을 교대로 증착하는 기존의 방법과는 상이한 것을 확인할 수 있다.

- [0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 칼코젠-함유 막은 A-B 막이 전부 칼코게나이드화되어 A-B-C 막의 단일층을 포함하거나, 또는 상기 A-B 막의 상부만 칼코게나이드화되어 A-B 막 및 A-B-C 막을 모두 포함하는 이중층을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 A-B 막을 형성하는 것은 물리적 기상 증착법 또는 화학적 기상 증착법에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 물리적 기상 증착법은 증발법, 스퍼터링, 또는 펄스 레이저 증착을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 화학적 기상 증착법은 저압 화학기상증착법, 상압 화학기상증착법, 금속 유기 화학기상증착법, 플라즈마 화학기상증착법, 또는 유도결합 플라즈마 증착법을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 A-B 막을 형성하는 것은 원자층 증착법에 의해 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 A-B 막을 형성하는 것은 약 80℃ 내지 약 300℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 상기 A-B 막을 형성하는 것은 약 300℃, 약 250℃, 약 200℃, 약 180℃, 약 150℃, 약 140℃, 약 120℃, 약 100℃, 또는 약 80℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 칼코젠 원소 C는 S, Se, 또는 Te를 포함하는 것일 수 있다.
- [0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 칼코젠 원소 C-함유 전구체는 수소, 알킬기, 아민기, 알킬아민기, 알콕시기, 실릴기, 게르밀기, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 함유하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0043] 상기 칼코젠 원소 C-함유 전구체의 구체적인 예로는,  $H_2S$ ,  $H_2Te$ ,  $H_2Se$ ,  $Te-(CH_3)_2$ ,  $Te-(C_2H_5)_2$ ,  $Te-(^iC_3H_7)_2$ ,  $Te-(^tC_4H_9)_2$ ,  $Te-[N-(CH_3)_2]_2$ ,  $Te-[N-(C_2H_5)_2]_2$ ,  $Te-[N-(^iC_3H_7)_2]_2$ ,  $Te-(O-CH_3)_2$ ,  $Te(O-C_2H_5)_2$ ,  $Te[O-(^iC_3H_7)]_2$ ,  $Te-[Si-(CH_3)_3]_2$ ,  $Te-[Si-(C_2H_5)_3]_2$ ,  $Te-[Si-(^iC_3H_7)_3]_2$ ,  $Te-(Si-[N-(CH_3)_2]_3)_2$ ,  $Te-(Si-[N-(C_2H_5)_2]_3)_2$ ,  $Te-[Ge-(CH_3)_3]_2$ ,  $Te-[Ge-(C_2H_5)_3]_2$ ,  $Te-(Ge-[N-(CH_3)_2]_3)_2$ ,  $Te-(Ge-[N-(C_2H_5)_2]_3)_2$ ,  $Se-(CH_3)_2$ ,  $Se-(C_2H_5)_2$ ,  $Se-(^iC_3H_7)_2$ ,  $Se-(^tC_4H_9)_2$ ,  $Se-[N-(CH_3)_2]_2$ ,  $Se[N-(C_2H_5)_2]_2$ ,  $Se-[N-(^iC_3H_7)_2]_2$ ,  $Se-(O-CH_3)_2$ ,  $Se-(O-C_2H_5)_2$ ,  $Se-[O-(^iC_3H_7)]_2$ ,  $Se-[Si-(CH_3)_3]_2$ ,  $Se-[Si-(C_2H_5)_3]_2$ ,  $Se-[Si-(^iC_3H_7)_3]_2$ ,  $Se-(Si-[N-(CH_3)_2]_3)_2$ ,  $Se-(Si-[N-(C_2H_5)_2]_3)_2$ ,  $Se-[Ge-(CH_3)_3]_2$ ,  $Se-[Ge-(C_2H_5)_3]_2$ ,  $Se-(Ge-[N-(CH_3)_2]_3)_2$ , 또는  $Se-(Ge-[N-(C_2H_5)_2]_3)_2$  등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 칼코젠 원소 C-함유 전구체를 포함하는 기체 분위기는 약 0.001 Torr 내지 약 760 Torr의 압력 범위에서 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 칼코젠 원소 C-함유 전구체를 포함하는 기체 분위기는 약 0.001 Torr 내지 약 760 Torr, 약 0.01 Torr 내지 약 760 Torr, 약 0.1 Torr 내지 약 760 Torr, 약 1 Torr 내지 약 760 Torr, 약 100 Torr 내지 약 760 Torr, 약 300 Torr 내지 약 760 Torr, 약 500 Torr 내지 약 760 Torr, 약 0.001 Torr 내지 약 500 Torr, 약 0.01 Torr 내지 약 500 Torr, 약 0.1 Torr 내지 약 500 Torr, 약 1 Torr 내지 약 500 Torr, 약 100 Torr 내지 약 500 Torr, 약 300 Torr 내지 약 500 Torr, 약 0.001 Torr 내지 약 300 Torr, 약 0.01 Torr 내지 약 300 Torr, 약 0.1 Torr 내지 약 300 Torr, 약 1 Torr 내지 약 300 Torr, 약 100 Torr 내지 약 300 Torr, 약 0.001 Torr 내지 약 100 Torr, 약 0.01 Torr 내지 약 100 Torr, 약 0.1 Torr 내지 약 100 Torr, 또는 약 1 Torr 내지 약 100 Torr의 압력 범위에서 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 칼코젠 원소 C-함유 전구체를 포함하는 기체 분위기는 챔버 압력인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 칼코젠 원소 C-함유 전구체를 포함하는 기체는 불활성 기체, 예를 들어, 아르곤, 헬륨, 또는  $N_2$ 를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 칼코젠 원소 C-함유 전구체를 포함하는 기체 중 상기 칼코젠 원소 C-함유 전구체의 분압이 약 0.001 Torr 내지 약 100 Torr인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어,

상기 칼코젠 원소 C-함유 전구체를 포함하는 기체 중 상기 칼코젠 원소 C-함유 전구체의 분압은 약 0.001 Torr 내지 약 100 Torr, 약 0.001 Torr 내지 약 50 Torr, 약 0.001 Torr 내지 약 30 Torr, 약 0.001 Torr 내지 약 10 Torr, 약 0.001 Torr 내지 약 1 Torr, 약 0.001 Torr 내지 약 0.1 Torr, 약 0.01 Torr 내지 약 100 Torr, 약 0.01 Torr 내지 약 50 Torr, 약 0.01 Torr 내지 약 30 Torr, 약 0.01 Torr 내지 약 10 Torr, 약 0.01 Torr 내지 약 1 Torr, 약 1 Torr 내지 약 100 Torr, 약 1 Torr 내지 약 50 Torr, 약 1 Torr 내지 약 30 Torr, 약 1 Torr 내지 약 10 Torr, 약 10 Torr 내지 약 100 Torr, 약 10 Torr 내지 약 50 Torr, 약 10 Torr 내지 약 30 Torr, 약 30 Torr 내지 약 100 Torr, 약 30 Torr 내지 약 50 Torr, 또는 50 Torr 내지 약 100 Torr인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0047] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링은, 상기 형성된 A-B 막을 칼코젠 원소-함유 전구체를 포함하는 기체 분위기 하에서 증착 온도와 같거나 더 높은 온도에서 어닐링하는 것에 의하여 칼코게나이드화 시키는 것일 수 있으며, 약 150℃ 내지 약 500℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 어닐링은 약 150℃ 내지 약 500℃, 약 150℃ 내지 약 400℃, 약 150℃ 내지 약 300℃, 약 150℃ 내지 약 200℃, 약 200℃ 내지 약 500℃, 약 200℃ 내지 약 400℃, 약 200℃ 내지 약 300℃, 약 300℃ 내지 약 500℃, 약 300℃ 내지 약 400℃, 또는 약 400℃ 내지 약 500℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0048] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링에 의해 상기 A-B 막에서 상변화가 일어날 수 있으며, 칼코게나이드화 과정에서 칼코젠 원소가 A-B 막으로 침투함에 따라 A-B 막의 부피가 팽창하기 때문에 비정질의 A-B 막이 결정화하는 경우에 부피 축소 현상에 의해 발생할 수 있는 보이드(void) 형성을 억제할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0049] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 어닐링에 의해 상기 A-B 막 전체 또는 상부가 칼코게나이드화되어 칼코젠-함유 막이 형성되고 결정화되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 상기 어닐링에 의해 상기 칼코젠-함유 막의 불순물이 제거되고 치밀화될 수 있는 효과가 있다. 상기 결정화에 따라 형성된 결정 구조는 육방정계(hexagonal) 또는 면심입방(face centered cubic) 결정 구조를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있으며, 특히 상기 육방정계(hexagonal) 결정 구조는 본원에 따른 상기 칼코젠-함유 막에 대하여 열역학적으로 가장 안정한(stable) 구조일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 A-B 막의 형성은, A-함유 전구체 및 B-함유 전구체 간의 직접적인 화학 반응에 의한 것, A-함유 전구체의 환원과 B-함유 전구체의 환원에 의한 것, A-함유 전구체의 열분해와 B-함유 전구체의 열분해에 의한 것, 또는 이들의 조합에 의한 것이며, 상기 반응은 반복 수행될 수 있는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 A-함유 전구체 및 B-함유 전구체 간의 직접적인 화학 반응은 원자 증착법에 의해 A-함유 전구체 및 B-함유 전구체를 순차적으로 교대로 주입하는 것일 수 있으며, 상기 A-함유 전구체의 환원과 B-함유 전구체의 환원에 의한 것은 원자 증착법에 의해 A-함유 전구체의 증착 후 환원제 주입 및 B-함유 전구체를 증착 후 환원제 주입을 순차적으로 교대로 수행하는 것일 수 있으며, 상기 A-함유 전구체의 열분해와 B-함유 전구체의 열분해에 의한 것은 화학 기상 증착에 의해 A-함유 전구체 및 B-함유 전구체를 순차적으로 교대로 주입하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0051] 본원의 또 다른 일 구현예에 있어서, 상기 A-B 막의 형성에 사용되는 상기 전구체들 중, 상기 A-함유 전구체는 시클로펜타디에닐(Cp), 알킬기, 아민기, 알킬아민기, 알콕시기, 할라이드, 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 치환기를 포함하는 것이며, 상기 B-함유 전구체는 Si-함유 치환기, Ge-함유 치환기, 및 이들의 조합들로부터 선택되는 치환기를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 A-함유 전구체는  $ACp_n$ ,  $AR_n$ ,  $AH_nR_{4-n}$ ,  $A(NR_2)_n$ ,  $A(OR)_n$ ,  $AX_n$ ,  $AH_nX_{4-n}$ ,  $AX_n$ -다이옥산( $AX_n-1,4$ -dioxane), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 포함하고, 상기 B-함유 전구체는  $B-(SiR_3)_m$ ,  $B-[Si(NR_2)_3]_m$ ,  $B-(GeR_3)_m$ ,  $B-[Ge(NR_2)_3]_m$ , 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것 포함하는 것이며, 상기 R은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 이들의 모든 가능한 이성질체를 포함하고, n 및 m은 각각 독립적으로 1 내지 4의 정수인 것이며, X는 염소, 브롬, 불소, 또는 요오드인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0053] 예를 들어, 상기 A-함유 전구체는  $GeCp_2$ ,  $GeR_4$ ,  $GeH_3R_{4-y}$ ,  $Ge(NR_2)_4$ ,  $Ge(OR)_4$ ,  $GeX_4$ ,  $GeH_3X_{4-y}$ ,  $GeX_2$ -다이옥산(1,4-dioxane), 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택되는 것을 상기 화학 반응에 이용하고, 더 구체적으로, 상

기 A-함유 전구체는  $\text{GeCp}_2$ ,  $\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ge}(\text{C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Ge}[\text{N}-(\text{CH}_3)_2]_4$ ,  $\text{Ge}[\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ ,  $\text{Ge}(\text{O}-\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{Ge}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ge}(\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{GeCl}_2$ -다이옥산,  $\text{GeCl}_4$ , 또는  $\text{GeF}_4$  등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기서, 상기 R은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기 또는 이들의 모든 가능한 이성질체를 포함하고, y는 1내지 4의 정수인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0054] 예를 들어, 상기 B-함유 전구체는  $\text{Sb}[\text{Si}-(\text{CH}_3)_3]_3$ ,  $\text{Sb}[\text{Si}-(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$ ,  $\text{Sb}[\text{Si}-(\text{C}_3\text{H}_7)_3]_3$ ,  $\text{Sb}(\text{Si}[\text{N}-(\text{CH}_3)_2]_3)_3$ ,  $\text{Sb}(\text{Si}[\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3)_3$ ,  $\text{Sb}[\text{Ge}-(\text{CH}_3)_3]_3$ ,  $\text{Sb}[\text{Ge}-(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_3$ ,  $\text{Sb}(\text{Ge}[\text{N}-(\text{CH}_3)_2]_3)_3$ , 또는  $\text{Sb}(\text{Ge}[\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_3)_3$  등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 복수개의 알킬기를 포함하는 상기 전구체는 각각 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 본원의 칼코겐-함유 막 제조 방법 중 상기 칼코게나이드화 과정에서, 상기 A-B 막에 포함된 보이드(void)에 상기 칼코겐 원소가 주입됨으로써 상기 보이드가 감소되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 A-B 막에 형성된 보이드는 상기 어닐링에 의한 A-B 막의 물질의 상변화에 의한 것일 수 있으며, 상기 칼코겐 원소에 의해 상기 보이드가 매립됨으로 인하여, 채움 특성이 우수한 칼코겐-함유 막을 형성시킬 수 있다.

[0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 칼코겐-함유 막의 제조 방법에 의해 제조된 상기 칼코겐-함유 막은 미세 단차가 형성된 기재 또는 표면에서 형성되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 A-B 막을 형성하는 단계 및 상기 칼코게나이드화 과정 각각의 사이클 수, 어닐링 온도, 또는 원료 기체의 분압에 따라 상기 A-B 막 또는 상기 A-B-C 막의 조성이 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 더 구체적으로, 상기 A-B 막을 형성하는 단계는 A 원료기체와 B원료기체 각각의 종류, 분압, 공급시간, 기판온도, 원료기체 공급 주기의 구성에 따라서 상기 A-B 막의 조성이 조절되는 것일 수 있으며, 및 상기 칼코게나이드화 과정의 C 원료기체의 종류, 분압, 공급시간, 기판온도, C 원료기체 공급과 퍼지단계의 반복 사이클(cycle) 수에 따라 상기 칼코겐-함유 막 또는 상기 A-B-C 막의 조성이 조절되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 칼코게나이드화 과정의 사이클 수, 어닐링 온도, 또는 원료 기체의 분압을 조절함으로써 조성이 상이한 둘 이상의 층을 포함하는 칼코겐-함유 막을 형성하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 칼코겐-함유 막의 제조 방법은 상기 조성이 상이한 둘 이상의 층 사이에 분리층을 형성하는 것을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 분리층은 PVD 또는 ALD 방법으로 형성될 수 있으며, 질화 금속(metal nitride) 막, 예를 들어, WN 막 또는 TiN 막 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 조성이 상이한 둘 이상의 층을 포함하는 칼코겐-함유 막은 조성이 상이한 하나 이상의 A-B-C 층 및/또는 A-B 층을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 A-B-C 층은, 본원에 따른 상기 칼코겐-함유 막의 제조시, 상기 A-B 막을 칼코겐 원소 C-함유 전구체를 포함하는 기체 분위기 하에서 어닐링함으로써 형성되는 것으로서, 이때 시간이나 온도가 충분하지 않을 경우 상기 칼코겐-함유 막의 하부는 A-B 막을 유지할 수 있으며, 이에 따라, 상기 조성이 상이한 둘 이상의 층을 포함하는 칼코겐-함유 막은 A-B-C 층 및/또는 A-B 층을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기서, 상기 A-B 층은 상전이 온도가 상기 A-B-C 층보다 높을 수 있으며, 또한, A 성분의 농도가 높을수록 상전이 온도가 높을 수 있는데, 이러한 특성을 이용하여 MLC의 구현이 가능한 효과가 있다. 상기 A 성분의 농도에 관하여, 구체적으로, 전구체의 종류에 따라 성분의 농도를 조절할 수 있으며, 예를 들어,  $\text{Ge}(\text{II})$  전구체를 사용하는 경우에는  $\text{Ge}(\text{IV})$  전구체를 사용하는 경우보다 증착된 A-B 막의 A 농도가 높을 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0063] 본원의 제 2 측면은, 상기 본원의 제 1 측면의 방법에 의하여 형성된 칼코겐-함유 막을 제공한다. 본 측면에 따른 상기 칼코겐-함유 막에 대하여 본원의 제 1 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있다.

[0064] 본원이 일 구현예에 있어서, 상기 칼코겐-함유 막은 하나 이상의 A-B-C 층을 포함하여, 또한 하나 이상의 A-B 층을 추가 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 여기서 A는 Ge, Sn, Si, In, Al, 또는 Ga를 포함하고, B는 Sb, As, Bi, 또는 P를 포함하고, C는 칼코겐 원소로서 S, Se, 또는 Te를 포함하는 것일 수 있다.

며, 예를 들어, 상기 A-B-C 막은 Ge-Sb-Te(GST) 막을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 칼코겐-함유 막은 상기 본원의 제 1 측면의 방법에 따른 A-B 막을 형성하는 단계에서, 상기 단계를 수행하는 사이클(cycle) 수, 어닐링 온도, 공급시간, 기판온도, 원료기체 공급 주기의 구성, 또는 원료 기체의 분압 및 종류에 따라 조성이 상이한 하나 이상의 A-B 막을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 상기 칼코겐-함유 막은 상기 칼코게나이드화 과정의 사이클 수, 원료기체의 공급 시간, 원료 기체의 분압, 기판온도, 원료기체 공급 주기의 구성, 또는 어닐링 온도를 조절함으로써, 조성이 상이한 하나 이상의 상기 A-B-C 막을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0066] 본원의 일 구현예에 있어서, 조성이 상이한 하나 이상의 층을 포함하는 상기 칼코겐-함유 막은 조성이 상이한 층 사이에 분리층을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 분리층은 질화 금속(metal nitride) 막, 예를 들어, WN 막 또는 TiN 막 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0067] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 칼코겐-함유 막에 포함된 조성이 상이한 각 층은 각각 결정화 온도 또는 저항 특성이 상이한 것일 수 있으며, 이러한 특성을 이용하여 MLC(multi-level cell)에 적용할 수 있는 가능성이 있다.

[0069] 본원의 제 3 측면은, 상기 본원의 제 2 측면에 따른 칼코겐-함유 막을 포함하는 메모리 소자를 제공한다. 본 측면에 따른 상기 칼코겐-함유 막에 대하여 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대하여 기재된 내용이 모두 적용될 수 있다.

[0071] [실시예]

[0072] 실시예 1 : PVD 법으로 형성된 Ge-Sb 막의 칼코게나이드화

[0073] 1) PVD 법으로 형성된 Ge-Sb 막의 칼코게나이드화

[0074] 먼저 PVD 법으로 형성된 Ge-Sb 막을 제조하였다. 상기 PVD Ge-Sb 막은 이온-빔 스퍼터링 방법에 의해 상온에서 300 nm SiO<sub>2</sub>/Si 기판 상에 50 nm의 두께로서 상온에서 증착되었다. 증착된 PVD Ge-Sb 막은 어닐링 챔버로 다시 로딩되기 전에 대기 중에 노출되었다.

[0075] 상기 PVD 법으로 형성된 Ge-Sb 막을 텔루륨(tellurium) 분위기에서 어닐링하여 Ge-Sb-Te 막을 형성하는 공정을 이하에서 실험 및 분석하였다. 본 실시예의 칼코게나이드화 공정에서는 Te 원료기체의 열분해에 의해 Ge-Sb 막 표면에 Te이 증착되는 현상을 최소화하기 위해 Te 원료기체(분위기 기체)의 공급과 챔버 진공 퍼지를 반복하였다. Te 원료기체로는 상온에서 액체이고 증기압이 비교적 높은 디(*tert*-부틸)텔루라이드[di(*tert*-butyl)telluride; Te-(<sup>t</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>]를 이용하였다. 상기 Te-(<sup>t</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>의 용기는 40℃로서 유지되었고, 이동관은 60℃로 유지하여 응축을 방지하였다. 상기 Te 원료기체의 증기는 운반기체 없이 반응관에 공급될 수도 있으나 본 실시예에서는 Ar(99.999%)을 운반 기체로 하여 공급되었고, 이때 상기 운반 기체의 유량은 20 sccm이었다. 칼코게나이드화 공정시 챔버 압력은 약 6 Torr였고, 이 때 Ar 운반 기체를 제외한 Te-(<sup>t</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>의 분압(partial pressure)은 0.03 Torr였다. 그리고 본 실시예에서 수행된 칼코게나이드화 어닐링 공정은 Te-(<sup>t</sup>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub> 공급시간과 챔버 진공 퍼지 시간을 각각 1 초, 60 초로 하고, 어닐링 온도와 칼코게나이드화 사이클 수를 조절하면서 수행되었다.

[0077] 2) 어닐링 온도 조절에 따른 샘플 분석 결과

[0078] 상기 제조된 PVD Ge-Sb 막에 대하여 어닐링 온도를 200℃에서 300℃까지 변화시키며, Te 분위기에서 칼코게나이드화 어닐링 공정을 60 사이클 실시하여 Ge-Sb-Te 막을 형성하고 특성을 분석하였다. 도 2는 상기 칼코게나이드화 어닐링 전후의 막 표면 형상 및 단면을 SEM을 이용하여 비교 관찰한 결과이다: (a)는 칼코게나이드화 전 PVD Ge-Sb 막, (b)는 200℃에서 칼코게나이드화된 막, (c)는 250℃에서 칼코게나이드화된 막, (d)는 300℃에서 칼코게나이드화된 막이다. 칼코게나이드화 전의 PVD Ge-Sb 막의 표면은 매우 평탄하지만 칼코게나이드화에 의해 결정화되면서 두께가 증가하고 표면거칠기가 증가한 것을 확인할 수 있다. 200℃에서 칼코게나이드화된 막에 비해 250℃에서 칼코게나이드화된 막은 두께 및 표면의 거칠기가 증가하였지만 300℃에서 칼코게나이드화된 막은 250℃에서 칼코게나이드된 막에 비해 두께가 감소하였다. 도 3는 상기 도 2의 (a) 내지 (d) 샘플들에 대하여 AES를 이용하여 막의 조성을 분석한 결과이다. 도 2의 (b)에서 볼 수 있듯이 200℃에서 어닐링한 막은 표면부

만 텔루라이드화되었다. 하지만 어닐링 온도가 올라갈수록 Te이 Ge-Sb 막으로 더 깊이 확산되어, 300℃에서는 막 전체가 칼코게나이드화되어 비교적 균일한 Ge-Sb-Te(GST) 막이 형성되었다. 이 때의 조성비는 대략  $Ge_1Sb_2Te_4$  이었고, 어닐링 후 C, O 등의 불순물은 발견되지 않았다. 어닐링 전후의 결정 구조 변화를 Raman 및 XRD를 이용하여 분석하여 그 결과를 도 4 및 도 5에 나타내었다. 도 4의 라만 스펙트럼에서 200℃ 샘플에서는 Ge-Sb-Te 화합물의 피크가 거의 발견되지 않았고, 오히려 어닐링에 의한 Sb의 석출에 의해 Sb-Sb 결합(bond)에 의한 피크 ( $\sim 150\text{ cm}^{-1}$ )가 나타났다. 어닐링 온도가 250℃로 올라감에 따라 결정질  $Ge_1Sb_2Te_4$  ( $\sim 110\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 170\text{ cm}^{-1}$ )이 관찰되었고, 도 5의 XRD 분석 결과에서도  $Ge_1Sb_2Te_4$ 의 육방정계구조 및 FCC 구조에 의한 피크가 관찰되었다. 어닐링 온도가 300℃인 경우 도 5에서 육방정계  $Ge_1Sb_2Te_4$ 의 피크가 크게 나타나 어닐링 온도 300℃에서 칼코게나이드화된 막은 250℃에서 칼코게나이드화된 막에 비해서 육방정계구조의 부피 분율(volume fraction)이 높음을 알 수 있다. 도 6은 본 실시예의 막들이 상변화되는 온도를 측정하기 위하여 온도별 저항변화를 측정한 결과이다. 텔루라이드화 공정에 의해 막이 결정질로 변하였기 때문에 상전이 온도를 측정하기 위해서 먼저 KrF 엑시머 레이저(KrF excimer layer)를 이용하여 멜트-퀵칭(melt-quenching) 공정을 수행한 후 막의 온도를 상승시키면서 저항을 측정하여 재결정화(recrystallization) 온도를 결정하였다. 도 6으로부터 재결정화 온도 및 고저항 상태와 저저항 상태의 비율( $R_{off}/R_{on}$ )을 추출하여 도 7에 나타내었다. 어닐링하지 않은 PVD Ge-Sb 막의 재결정화 온도는 약 200℃이었고, 칼코게나이드화 어닐링 온도가 올라갈수록 재결정화 온도는 감소하여 300℃에서 칼코게나이드화된 막은 약 110℃에서 상변화가 일어났다.  $R_{off}/R_{on}$ 의 비율은 PVD Ge-Sb 막이 약 20으로 가장 낮았고, 온도가 올라갈수록 상승하여 250℃의 어닐링 샘플이 약 450으로 가장 높았다. 하지만 300℃의 어닐링 샘플에 대하여는 약 140 정도로 감소하였는데, 이는 다른 온도에서 어닐링된 샘플들에 비해 멜트-퀵칭에 의해 비정질화된 상태에서 저항이 낮기 때문이다. 도 5의 XRD 분석결과에서 300℃에서 어닐링된 샘플에서 육방정계구조가 강하게 나타났는데, Ge-Sb-Te 화합물에서 육방정계구조는 가장 안정한 구조이고, FCC는 준안정상(meta-stable phase)이므로 육방정계구조를 비정질화(amorphization)하기 위해서는 FCC에 비해 보다 높은 에너지가 필요하다. 따라서 레이저 멜트-퀵칭의 조건을 조절하여 300℃에서 칼코게나이드화된 막을 완전히 비정질화하면 250℃에서 칼코게나이드화한 막과 비슷한  $R_{off}/R_{on}$  비율을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

[0080] 3) 텔루라이드화 사이클 수의 조절에 따른 샘플 분석 결과

[0081] 상기 제조된 PVD Ge-Sb 막에 대하여 텔루라이드화 온도를 300℃로서 고정하고 칼코게나이드화 사이클 수를 10 내지 60 사이클까지 변화시켰다. 도 8은 Te 분위기에서 어닐링 전후의 표면 형상을 SEM을 이용하여 관찰한 결과를 나타낸 것이다: (a)는 칼코게나이드화 전 PVD Ge-Sb 막이고, (b)는 10 사이클 동안 칼코게나이드화된 막이고, (c)는 30 사이클 동안 칼코게나이드화된 막이고, (d)는 60 사이클 동안 칼코게나이드화된 막이다. 사이클 수가 10 사이클에서 30 사이클로 증가함에 따라 막의 부피 및 표면의 거칠기가 증가하였지만, 60 사이클로 증가하였을 때에는 30 사이클의 샘플과 비교하여 두께가 감소하였다. 도 9는 상기 도 8의 (a) 내지 (d) 샘플들에 대하여 AES를 이용하여 막의 조성을 분석한 결과이다. 도 9의 (b)에서 볼 수 있듯이 10 사이클 동안 어닐링한 막은 표면부만 텔루라이드화되었다. 하지만 사이클 수를 30으로 증가시키면 Ge-Sb 막의 하부까지 Te 확산이 일어나 막 전체가 균일한 Ge-Sb-Te 화합물로 형성되었다. 이때의 조성비는 대략  $Ge_1Sb_2Te_4$ 이었고, 어닐링 후 C, O 등의 불순물은 발견되지 않았다. 어닐링 전후의 결정 구조 변화를 Raman 및 XRD를 이용하여 분석하여 도 10 및 도 11에 나타내었다. 도 10의 라만 스펙트럼에서는 모든 샘플에서 Ge-Sb-Te 화합물의 피크가 관찰되며 어닐링 사이클 수가 증가함에 따라 결정질의  $Ge_1Sb_2Te_4$  ( $\sim 110\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 170\text{ cm}^{-1}$ ) 피크의 세기가 증가하고 폭이 감소하였다. 도 11의 XRD 분석 결과에서도 모든 샘플에서  $Ge_1Sb_2Te_4$ 의 육방정계구조와 FCC 구조의 피크가 관찰되었으며, 사이클 수가 증가함에 따라 육방정계구조의 피크의 세기가 크게 증가하여 막 내 육방정계구조 부피 분율(volume fraction)이 증가하였다. 도 12는 본 실시예의 막들이 상변화되는 온도를 측정하기 위하여 온도별 저항변화를 측정한 결과이다. 텔루라이드화 공정에 의해 막이 결정질로 변하였기 때문에 상전이 온도를 측정하기 위해서 먼저 KrF 엑시머 레이저(KrF excimer layer)를 이용하여 멜트-퀵칭(melt-quenching) 공정을 수행한 후 막의 온도를 상승시키면서 저항을 측정하여 재결정화(recrystallization) 온도를 결정하였다. 도 12로부터 재결정화 온도와  $R_{off}/R_{on}$ 를 추출하여 도 13에 나타내었다. 어닐링하지 않은 PVD Ge-Sb 막의 재결정화 온도는 약 200℃이었고, 칼코게나이드 어닐링 사이클수가 증가할수록 재결정화 온도는 감소하여 60 사이클 동안 칼코게나이드화된 막은 약 110℃에서 상변화가 일어났다.  $R_{off}/R_{on}$ 의 비율은 PVD Ge-Sb 막이 약 20으로 가장 낮게 나타났고, 사이클 수가 증가할수록  $R_{off}/R_{on}$ 의 비율은 증가하여 30 사이클 샘플에서 약 380으로 가장 높았다. 하지만 60 사이클 샘플에

서는 140 정도로 감소하였는데, 이는 앞에서 설명한 바와 같이 육방정계구조의 분율이 높을 때 멜트-퀵칭에 의한 비정질화가 불충분하여 칼코게나이드화 어닐링 전의 저항이 상대적으로 낮기 때문에 판단되며 멜트-퀵칭의 조건을 조절하여 막을 완전히 비정질화하면 개선 가능할 것으로 판단된다.

[0083] **4) 원료기체 분압이 0.001 Torr일때, 어닐링 온도 조절에 따른 샘플 분석 결과**

[0084] 상기 제조된 PVD Ge-Sb 박막에 대하여 상기 2)번 실시예와 동일 조건으로 하되 원료기체 분압만 상이하게 하여 실험을 수행하였다. 원료기체 분압을 0.001 Torr로 고정하고 어닐링 온도를 200℃에서 300℃까지 변화시키며 칼코게나이드화 어닐링 공정을 60 사이클 실시하여 Ge-Sb-Te 막을 형성하고 특성을 분석하였다. 도 14는 상기 칼코게나이드화 어닐링 전후의 막 표면 형상 및 단면을 SEM을 이용하여 비교 관찰한 결과이다: (a)는 칼코게나이드화 전 PVD Ge-Sb 막이고, (b)는 200℃에서 칼코게나이드화된 막이고, (c)는 250℃에서 칼코게나이드화된 막이고, 및 (d)는 300℃에서 칼코게나이드화된 막이다. 칼코게나이드화 전의 PVD Ge-Sb 막의 표면은 매우 평탄하지만 칼코게나이드화에 결정화되면서 표면 거칠기가 증가한다. 200℃에서 칼코게나이드화된 막에 비해 250℃에서 칼코게나이드화된 막은 표면의 거칠기가 증가하였지만 두께는 감소하였다. 300℃에서 칼코게나이드화된 막은 250℃에서 칼코게나이드화된 막에 비해 두께 및 표면거칠기가 증가하였다. 도 15는, 상기 도 14의 (a) 내지 (d) 샘플들에 대하여 AES를 이용하여 박막의 조성을 분석한 결과이다. 도 15의 (b)와 (c)에서 볼 수 있듯이 250℃까지 어닐링한 막은 표면부만 텔루라이드화되었다. 하지만 300℃에서는 어닐링 온도가 올라갈수록 Te이 Ge-Sb 박막으로 더 깊이 확산되고, Ge이 표면으로 이동하는 것으로 확인하였다. 조성이 다른 두 개의 박막이 형성됨을 확인하였고, 어닐링 후 C, O 등의 불순물은 발견되지 않았다. 어닐링 전후의 결정 구조 변화를 Raman 및 XRD를 이용하여 분석하여 그 결과를 도 16 및 도 17에 나타내었다. 도 16의 라만 스펙트럼에서 200℃ 샘플에서는  $Ge_2Sb_2Te_5$  ( $\sim 110\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 170\text{ cm}^{-1}$ ),  $GeTe$  ( $\sim 123\text{ cm}^{-1}$ )와  $Sb$  ( $\sim 150\text{ cm}^{-1}$ ) 피크가 나타났다. 어닐링 온도가 올라감에 따라  $GeTe$ 과  $Sb$ 의 피크가 사라지고 결정질 $Ge_2Sb_2Te_5$  ( $\sim 110\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 170\text{ cm}^{-1}$ )만 관찰되었다. 도 17의 XRD 분석 결과에서도  $Ge_2Sb_2Te_5$ 의 FCC 구조와  $GeTe$ 에 의한 피크가 관찰되었다.

[0086] **실시예 2 : ALD 법으로 형성된 Ge-Sb 막의 칼코게나이드화**

[0087] **1) Ge 및 Sb 화합물의 원자층 증착(ALD)**

[0088] 본 실시예에 사용된 원료기체로서, Ge 원료기체는  $GeCl_2$ -다이옥산(1,4-dioxane)과  $GeCl_4$ 를 사용하였고, Sb 원료기체는  $Sb-[Si-(C_2H_5)_3]_3$ 를 사용하였다. 2가 Ge 전구체인  $GeCl_2$ -다이옥산은 상온에서 고체이고, 4가 Ge 전구체인  $GeCl_4$ 와  $Sb-[Si-(C_2H_5)_3]_3$ 은 상온에서 액체였다. 도 18은, 상기 세가지 원료기체를 각각 90℃, 120℃, 150℃의 온도에서 원료기체 공급 20 초와 챔버 진공 퍼지 40 초를 20 사이클(cycle) 반복하여 수정진동자 미세저울(quartz crystal microbalance, QCM)로 단위면적당 질량변화율을 측정한 결과이다. 세 원료기체 모두 150℃까지 원료기체 공급주기당 단위면적당 질량변화는 약  $1\text{ ng/cm}^2\text{ cycle}$  미만으로서 원료기체의 열분해에 의한 막 성장은 최고 150℃까지 무시할 만한 정도인 것으로 판단되었다.

[0090] **1-1.  $GeCl_4$ 와  $Sb(Si(C_2H_5)_3)_3$ 의 순차적 공급에 의한 Ge-Sb 막 형성**

[0091] 이상적인 원자층 증착 방법에서는 원료기체 주입시간을 증가시켜도 막 성장속도가 일정하게 유지되어야 하므로, 이를 확인하기 위하여 기판 온도를 90℃로 고정하고, QCM을 이용하여 각 원료기체의 공급시간의 증가에 따른 질량 변화를 관찰하였다. 먼저 원자층 증착 원료기체 공급주기에서  $Sb-[Si-(C_2H_5)_3]_3$ 의 공급시간을 10 초로 고정하고,  $GeCl_4$ 의 공급시간을 3 초에서 10 초까지 증가시켜가며 ALD 공정을 진행하였다. 다음으로  $GeCl_4$ 의 공급시간을 5 s로 고정하고,  $Sb-[Si-(C_2H_5)_3]_3$ 의 공급시간을 3 s 에서 20 s까지 증가시켜가며 ALD 공정을 진행하였다. QCM을 이용하여 각 원료기체의 공급 시간에 따른 질량 변화를 도 19에 나타내었다. 도 19의 (a)에 나타난 바와 같이  $GeCl_4$ 의 공급 시간이 3 초보다 길면 질량 변화는 약  $2.5\text{ ng/cm}^2\text{ cycle}$ 로 일정해져 이상적인 원자층 증착의 표면 포화반응이 일어나는 것을 확인하였다. 또한 도 19의 (b)에 나타난 바와 같이  $Sb(Si(C_2H_5)_3)_3$ 의 공급 시간이 10 초보다 길면 표면 포화 반응이 일어나는 것을 확인하였다.

[0092] 도 19에 나타난  $GeCl_4$  및  $Sb-[Si-(C_2H_5)_3]_3$  원료기체의 공급량에 따른 질량 변화 결과를 토대로 Ge-Sb 막을 ALD 방법으로 성장시켰다. 기판 온도를 80℃, 100℃, 및 120℃로 변화시켜가며,  $GeCl_4$  공급, 챔버 진공 퍼지,  $Sb-$

[Si-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> 공급, 챔버 진공 퍼지를 600 사이클 반복하였다. 이렇게 성장된 막의 형상 및 두께를 SEM 을 이용하여 분석한 결과를 도 20에 나타내었다. 도 20의 (a)는 80℃, (b)는 100℃, (c)는 120℃에서 성장된 막이며, 각각의 두께는 12 nm, 8 nm, 및 6 nm 이었다. 모든 경우에서 표면이 매우 평탄한 막이 형성되었고, 막의 두께는 기판온도 증가에 따라 감소하였다. 이를 토대로 원료기체 공급주기당 막의 성장률을 계산해보면, 80℃에서 약 0.02 nm/cycle이었고, 120℃에서는 약 0.01 nm/cycle로서 80℃의 경우에 비해 감소하였다.

[0093] 도 21은, 본 실시예에서 증착된 막 중 80℃에서 성장된 막의 결정구조를 X-선 회절 패턴(X-ray diffraction, XRD)과 라만(Raman) 분광법을 이용하여 분석한 결과이다. 도 21의 (a)에 나타낸 80℃에서 성장된 막의 XRD 분석 결과에 의하면 기판(substrate)에 의한 피크 이외의 피크는 보이지 않으므로 비정질의 막이 형성되었음을 알 수 있다. 도 21의 (b)는 라만 스펙트럼으로서, 80℃에서 형성한 막에서 모두 100 cm<sup>-1</sup>에서 200 cm<sup>-1</sup>범위에서 넓은(broad) 피크가 나타났는데, 이 라만 시프트(Raman shift)는 Ge-Sb의 결합(bond)에 기인한 것이다. 오제 전자 분광기(Auger electron spectroscopy)를 이용하여 80℃에서 성장된 막의 조성 및 불순물 농도를 분석한 결과를 도 22에 나타내었다. Ge와 Sb의 조성비는 약 3:4 이었고, Si, Cl 등의 불순물은 검출되지 않았다. 다만 탄소(C)의 함량이 높게 나타났는데 이는 막의 두께가 얇아 AES 깊이 프로파일링(depth profiling)을 분석하는 동안 막 표면과 막/기판 사이의 계면의 탄소 불순물이 같이 검출된 것으로 판단된다.

[0095] **1-2. GeCl<sub>2</sub>-다이옥산(GeCl<sub>2</sub>-1,4-dioxane)과 Sb-[Si-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>의 순차적 공급에 의한 Ge-Sb 화합물의 ALD 공정**

[0096] 이상적인 원자층 증착 방법에서는 원료기체 주입시간을 증가시켜도 막 성장속도가 일정하게 유지되어야 하므로, 이를 확인하기 위하여 기판 온도를 90℃로 고정하고, QCM을 이용하여 각 원료기체의 공급시간의 증가에 따른 질량 변화를 관찰하였다. 먼저 원자층 증착 원료기체 공급주기에서 Sb-[Si-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>의 공급시간을 20 s로 고정하고, GeCl<sub>2</sub>-다이옥산의 공급시간을 5 s에서 30 s까지 증가시켜가며 ALD 공정을 진행하였다. 다음으로 GeCl<sub>2</sub>-다이옥산의 공급시간을 20 s로 고정하고, Sb-[Si-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>의 공급시간을 5 s에서 30 s까지 증가시켜가며 ALD 공정을 진행하였다. QCM을 이용하여 각 원료기체의 공급 시간에 따른 질량 변화를 도 23에 나타내었다. 도 23의 (a)에 나타낸 바와 같이 GeCl<sub>2</sub>-다이옥산의 공급 시간이 증가함에 따라 20 s까지 무게가 계속 증가하여 이상적인 원자층 증착 공정의 표면 포화 반응을 관찰할 수 없었다. 도 23의 (b)는 Sb-[Si-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>의 공급 시간에 따른 질량 변화로서, 역시 공급 시간이 증가함에 따라 질량이 계속 증가하였고, 이상적인 원자층 증착 공정의 표면 포화 반응을 관찰할 수 없었다.

[0097] 이상적인 원자층 증착 공정은 아니지만 기판 온도를 100℃, 120℃, 140℃로 변화시켜가며 상기 GeCl<sub>2</sub>-다이옥산의 공급, 챔버 진공 퍼지, Sb-[Si-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> 공급, 챔버 진공 퍼지를 600 사이클 반복하였다. 이렇게 성장된 막의 형상 및 두께를 SEM 을 이용하여 분석한 결과를 도 24에 나타내었다. 도 24의 (a)는 100℃, (b)는 120℃, (c)는 140℃에서 성장된 막이며, 각각의 두께는 100 nm, 65 nm, 48 nm 이었다. 모든 경우에서 표면이 매우 평탄한 막이 형성되었고, 막의 두께는 기판온도 증가에 따라 감소하였다. 이를 토대로 원료기체 공급주기당 막의 성장률을 계산해보면, 100℃에서 약 0.17 nm/cycle이었고, 140℃에서는 약 0.08 nm/cycle로서 100℃의 경우에 비해 감소하였다.

[0098] 도 25는 본 실시예에서 증착된 막 중 140℃에서 성장된 막의 결정구조를 XRD와 Raman 분광법을 이용하여 분석한 결과이다. 도 25의 (a)에 나타낸 140℃에서 성장된 막의 XRD 분석 결과에 의하면 기판에 의한 피크 이외의 피크는 보이지 않으므로 비정질의 막이 형성되었음을 알 수 있다. 도 25의 (b)는 라만 스펙트럼으로서 증착된 막은 100 cm<sup>-1</sup> 내지 200 cm<sup>-1</sup> 범위에서 Ge-Sb 결합에 기인한 넓은 라만 시프트를 볼 수 있다. AES를 이용하여 상기 140℃에서 성장된 막의 조성 및 불순물 농도를 분석한 결과를 도 26에 나타내었다. Ge와 Sb의 조성비는 약 4:1로 Ge-풍부(rich) Ge-Sb 막이었으며, Si, Cl 등의 불순물은 검출되지 않았다.

[0100] **1-3. 상기 두 공정의 혼합을 이용한 조성이 다른 Ge-Sb 막 형성**

[0101] 상기 1-1 및 1-2 항목에서 기술한 두 가지 원료기체 공급주기를 혼합하여 1-1에서 제조한 막 또는 1-2에 제조한 막과는 조성이 다른 Ge-Sb 막을 형성하였다. 1-1에서 기술한 GeCl<sub>4</sub>를 이용한 공정은 Sb-풍부(rich) Ge-Sb 막을 형성하고, 반대로 1-2에서 기술한 GeCl<sub>2</sub>-다이옥산을 이용한 공정은 Ge-풍부 Ge-Sb 막을 형성하므로, 이 두 공정의 원료기체 공급주기 혼합 비율을 적절히 조절하여 Ge-Sb 막의 조성을 조절할 수 있었다. 도 27은 상기와 같이 다양한 방법에 의해 증착된 막들의 구조를 Raman 분광기를 이용하여 분석한 결과를 나타낸다. Ge-Sb 막의



ALD 공정에서 원료기체 공급주기를 달리함에 의해 서로 다른 Raman 스펙트럼을 나타내었고, 그에 따라 막의 조성이 다른 막이 형성되었음을 확인하였다. 도 28은 각각 상이한 공정에서 제조된 막들의 결정화 온도("□"로 표기됨) 및  $R_{off}/R_{on}$  비(ratio; "○"로 표기됨)를 나타낸다. 도 27 및 도 28에서 PVD  $Ge_2Sb_3$  막은, 실시예 1에서 스퍼터링 방법을 이용하여 제조된 것으로서, ALD에 의해 제조된 막들에 비해 Sb가 풍부한 조성을 갖고 있다. 막 중 Ge의 함량이 증가함에 따라 결정화 온도가 증가하였으나,  $R_{off}/R_{on}$  ratio는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 본 실시예에서는 서로 다른 Ge 원료기체를 이용한 원료기체 공급주기에 의해 ALD 방법으로 형성되는 Ge-Sb 막의 조성을 조절할 수 있음을 확인하였다.

[0103] **2) 상기 ALD Ge-Sb 막의 칼코게나이드화**

[0104] 상기 원자층 증착법(ALD)을 이용하여 형성된 Ge-Sb 막에 상기 실시예 1에서 수행된 칼코게나이드화 공정을 적용하였다. 여기서, 상기 원자층 증착법은 Ge 전구체로  $GeCl_4$  또는  $GeCl_2$ -다이옥산, Sb 전구체로  $Sb-[Si-(C_2H_5)_3]_3$ 를 이용하여 100°C에서 600 사이클을 진행하였다.  $GeCl_4$ 와  $Sb-[Si-(C_2H_5)_3]_3$ 를 반응시킨 경우 증착된 막의 두께는 약 10 nm였고, 조성은  $Ge_3Sb_4$ 를 나타내었다. 또한,  $GeCl_2$ -다이옥산과  $Sb-[Si-(C_2H_5)_3]_3$ 를 반응시킨 경우 증착된 막의 두께는 약 70 nm였고, 조성은  $Ge_{0.8}Sb_{0.2}$ 이었다.

[0105] 이 두 조성의 막을 300°C에서  $Te-(C_4H_9)_2$ 의 분압 0.03 Torr분위기에서 30 사이클 동안 어닐링하였다. 도 29 [ $GeCl_4$ 와  $Sb-[Si-(C_2H_5)_3]_3$ 를 반응시킨 경우] 및 도 31 [ $GeCl_2$ -다이옥산과  $Sb-[Si-(C_2H_5)_3]_3$ 를 반응시킨 경우]은 각각 상기 두 경우의 샘플에 대하여 원자방출분광법(AES)을 이용하여 열처리 전(a) 및 후(b)의 막의 조성을 비교한 결과이다. 도 29에서는 어닐링 후 막 전체가 고르게 텔루라이드화 되었고,  $Ge_2Sb_2Te_5$ 에 가까운 조성의 막이 형성된 것을 확인할 수 있다. 이 막의 결정구조를 XRD를 이용하여 분석하여 도 30에 나타내었다. 상기 텔루라이드화 공정에 의해 비정질이었던 Ge-Sb 막으로부터 결정질의 GST 225에 해당하는 피크들이 관찰되었다.

[0106] 도 31에서는  $GeCl_2$ -다이옥산과  $Sb-[Si-(C_2H_5)_3]_3$ 를 이용하여 증착된 막이 어닐링 후 전체가 고르게 텔루라이드화되지 않았고 표면만 텔루라이드화된 것을 확인하였다. 이는 막의 두께가 두꺼워 시간이 더 필요한 것으로 예상된다.

[0107] 본 실시예에서는, ALD 방법으로 Ge-Sb 막을 증착하고, Te 분위기에서 어닐링하여 GST를 형성하는 신규한 방법을 수행하였는데, 특히,  $GeCl_4$ 와  $Sb-[Si-(C_2H_5)_3]_3$ 의 ALD 반응에 의해 비정질의 Sb가 풍부한  $Ge_3Sb_4$  막을 형성하였으며,  $GeCl_2-C_4H_8O_2$ 와  $Sb-[Si-(C_2H_5)_3]_3$ 의 ALD와 CVD가 혼합된 반응에 의해 비정질의 Ge이 풍부한  $Ge_{0.8}Sb_{0.2}$  막을 형성하였다. 본 실시예의 표면이 매우 평탄한 비정질의 Ge-Sb 막을 형성하는 ALD 공정으로 미세한 구멍을 매립하면 심(seam)이 없거나 최소화되고, 이후 이 막을 칼코게나이드화하면 칼코겐이 막 내부로 확산되어 막의 부피가 늘어나서 압축응력이 존재하는 결정질의 막이 형성되므로 반복적으로 상변화가 일어나는 경우에도 보이드의 형성을 억제할 수 있다. A-B-C 3성분계 조성의 막을 ALD 방법으로 형성하는 경우에 비해 A-B 2성분계 조성의 막을 ALD 방법으로 형성하고 칼코게나이드화하면 원자층 증착법의 원료 공급 주기를 단순화할 수 있다. 또한 3성분계 조성의 막을 형성하는 원자층 증착법보다 단위시간당 웨이퍼 처리속도를 높일 수 있어 상변화메모리 소자 제조공정의 생산성을 향상시킬 수 있다.

[0109] **실시예 3 : 칼코게나이드화 공정의 조절에 의해 다양한 조성의 층을 포함하는 막의 제조 (MLC의 가능성 확인)**

[0110] 상기 실시예 1 또는 2에서 제조된 Ge-Sb 막에 대하여, 텔루라이드화 공정의 사이클 수 또는 원료 기체의 분압을 다르게 조절하여 상이한 조성의 층을 포함하는 막을 제조할 수 있다.

[0112] **1) 칼코게나이드화 사이클 수의 조절**

[0113] 도 32 내지 도 34는 상기 실시예 1에서 제조된 PVD Ge-Sb 막에 대하여, 텔루라이드화 공정의 사이클 수를 10 사이클 및 30 사이클로서 다르게 수행하여 상이한 조성의 층을 포함하도록 제조된 막에 대한 실험 결과이다. 도 32는 상기 제조된 두 종류의 막의 TEM 사진을 나타내며, 도 33은 상기 제조된 각각의 막에 대한 원자방출분광(AES) 분석 결과를 나타낸다 [(a) 10 사이클 샘플, (b) 30 사이클 샘플]. 상기 제조된 샘플들의 저항 변화 측정 결과를 살펴보면, 두 막 모두 150°C 정도에서 결정화가 발생하여 저항이 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있지만, 10 사이클 샘플의 경우 약  $5 \times 10^{-4}$  Ω에서 저항의 변화가 둔화된 다음 약 200°C에서 다시 급격하게 발생하는 현상을 보였다 (도 34). 이는 도 33(a)에 나타난 것과 같이 Sb-풍부(rich) 막의 결정화가 먼저 일어나

저항이 변화하고, 비교적 결정화 온도가 높은 Ge-풍부(rich) 막의 결정화가 늦게 일어나면서 발생하는 것으로 판단된다.

[0115] 2) 칼코게나이드화 원료 기체 분압의 조절

[0116] 상기 실시예 1에서 제조된 PVD Ge-Sb 막에 대하여, 텔루라이드화 공정의 사이클은 60회로 하고, 이때 원료 기체 분압을 1 mtorr 및 30 mtorr로서 다르게 하여 상이한 조성의 층을 포함하는 막의 특성을 비교하였다. 도 35는 상기 제조된 각각의 막에 대한 원자방출분광(AES) 분석 결과를 나타낸다 [(a) 1 mTorr 샘플, (b) 30 mTorr 샘플].

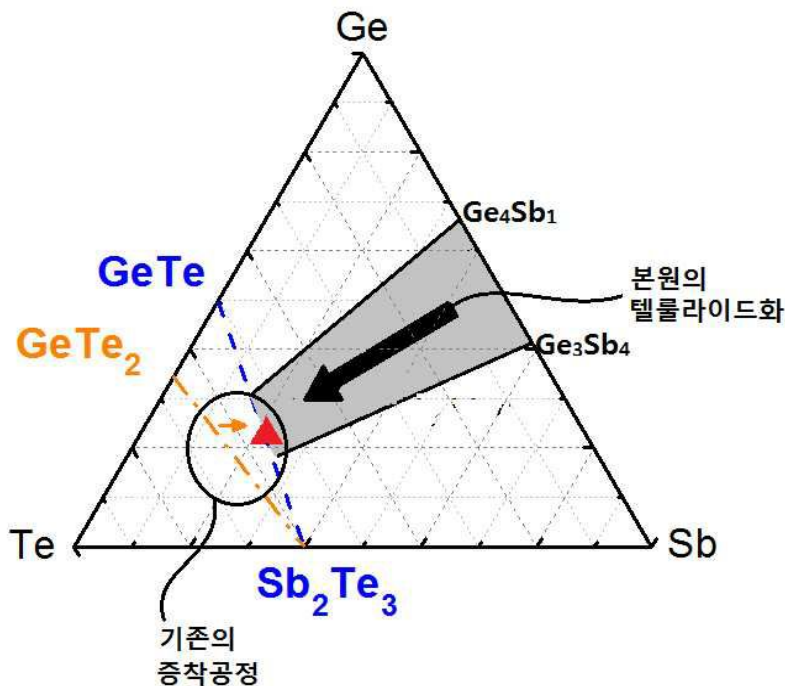
[0117] 상기한 공정을 이용하여 제조된 경우, 하나의 막이 다양한 조성 및 이에 따른 특성이 상이한 층을 포함하는 막으로 형성됨으로써 MLC(multi-level cell) 구조를 형성할 수 있을 것으로 기대된다.

[0119] 진술한 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.

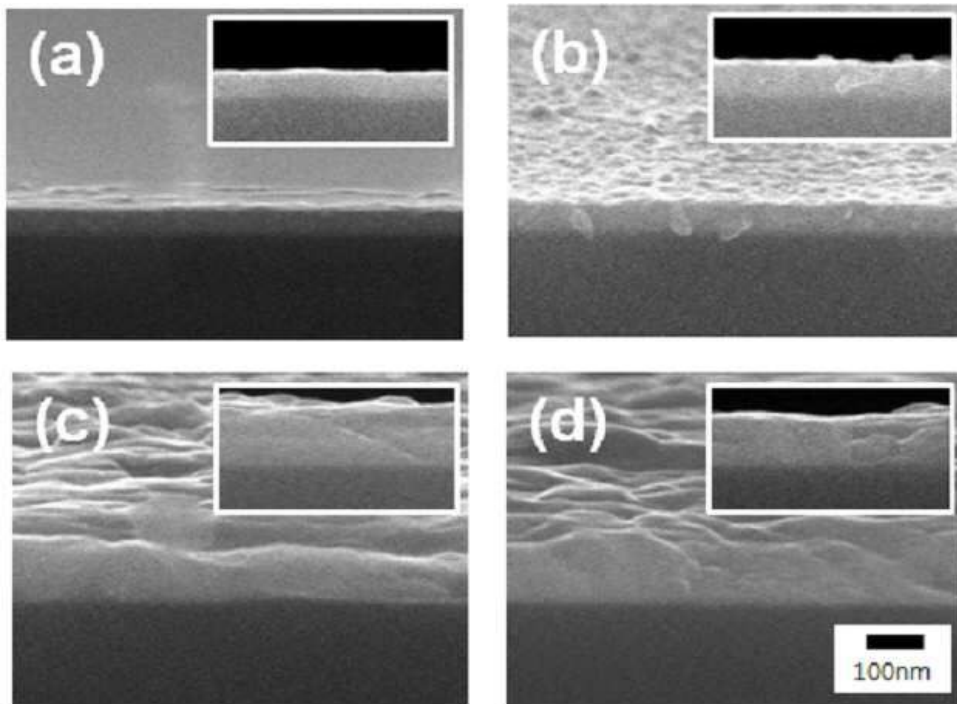
[0120] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

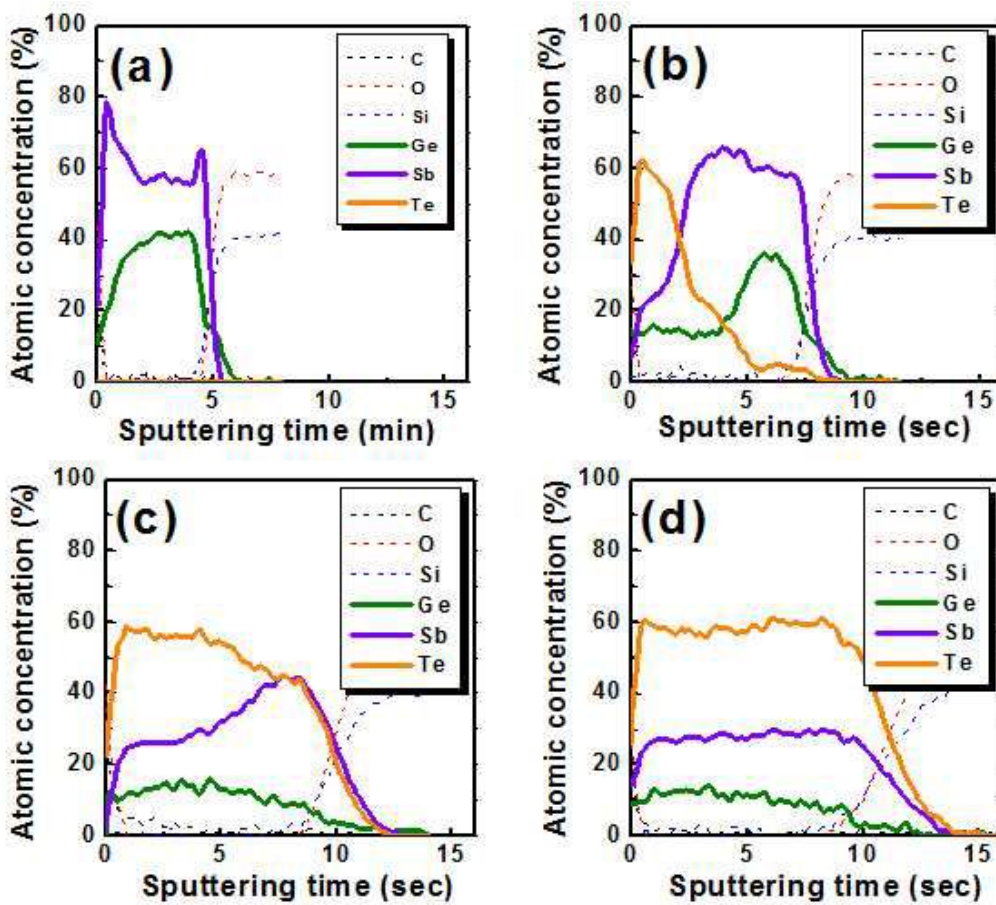
도면1



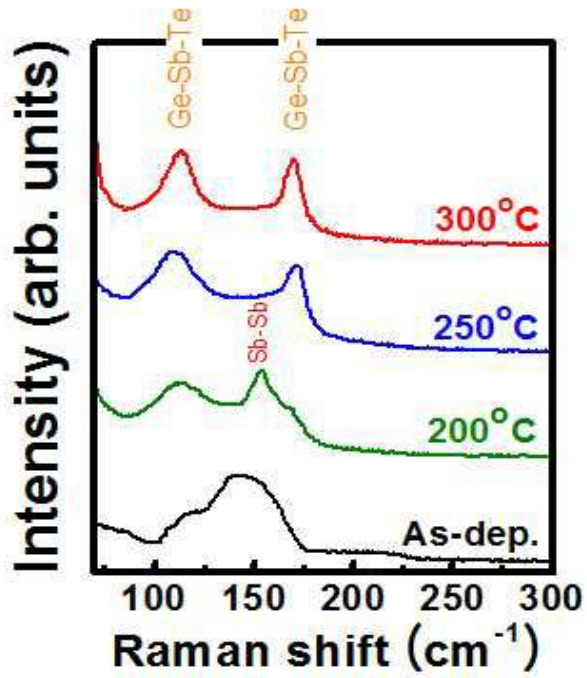
도면2



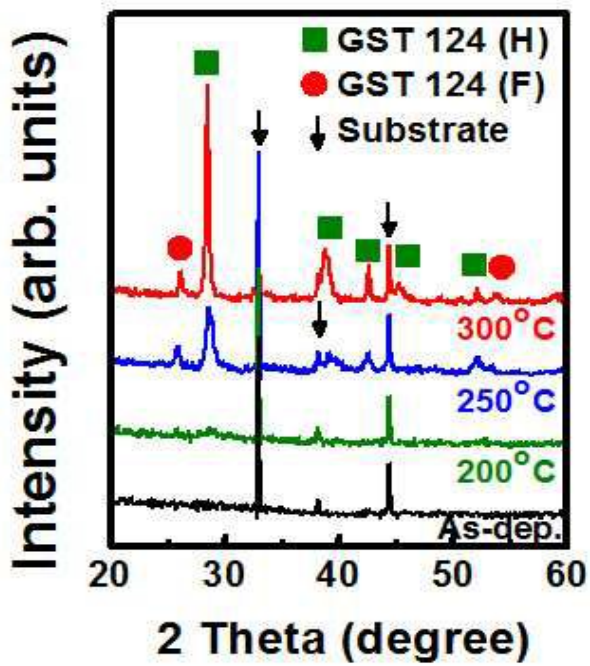
도면3



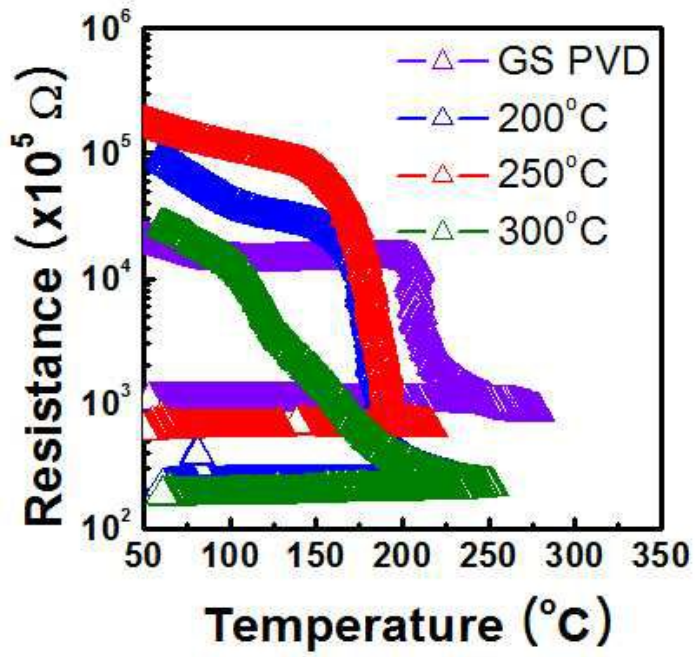
도면4



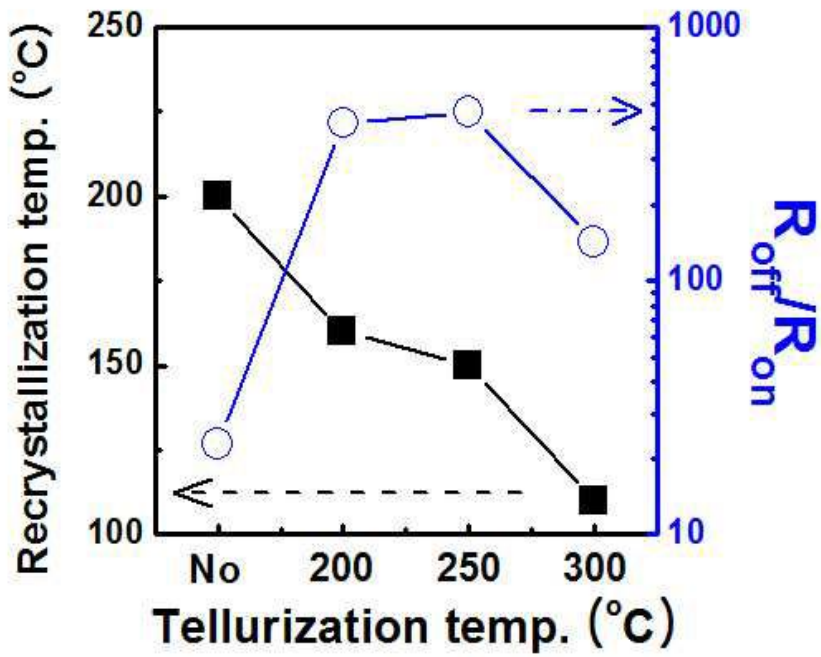
도면5



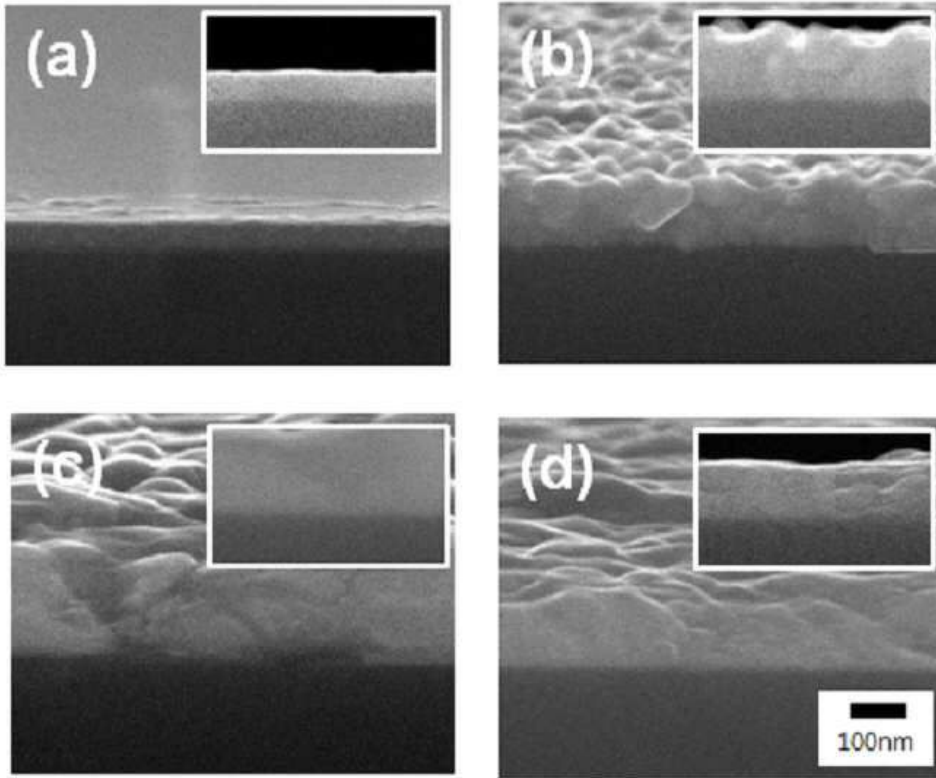
도면6



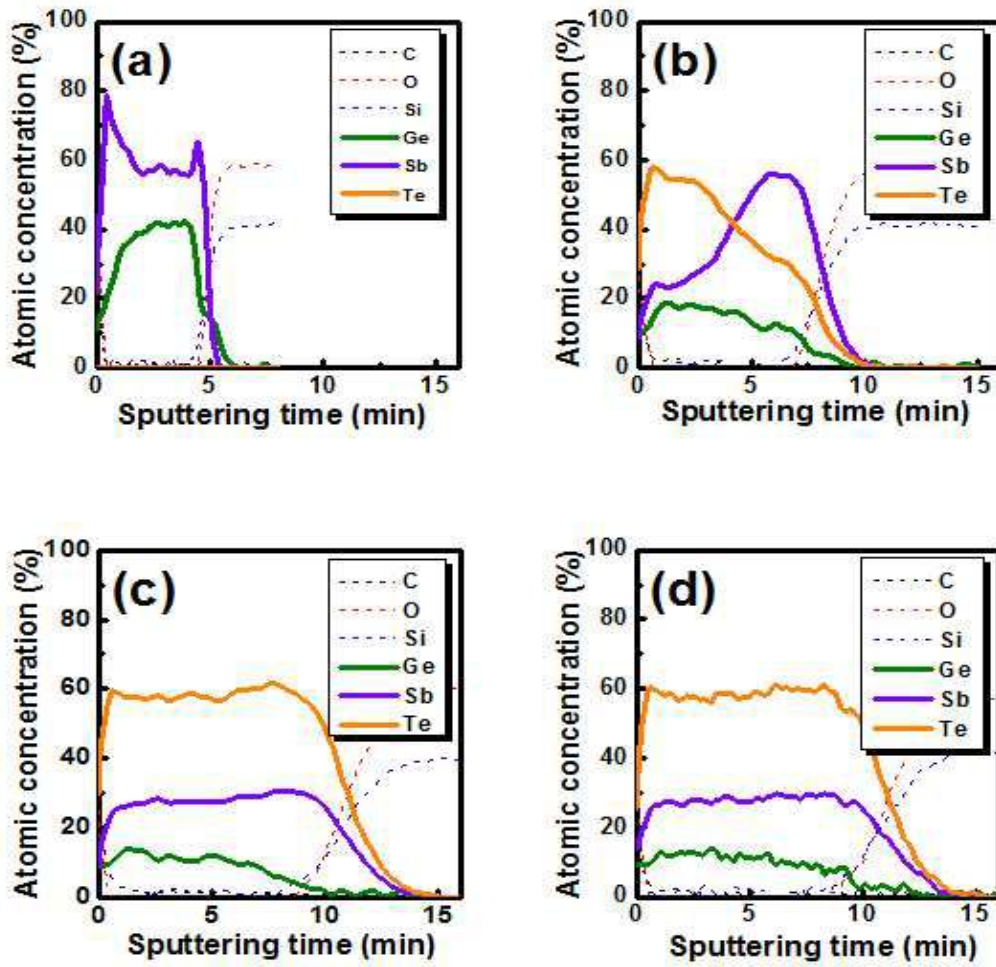
도면7



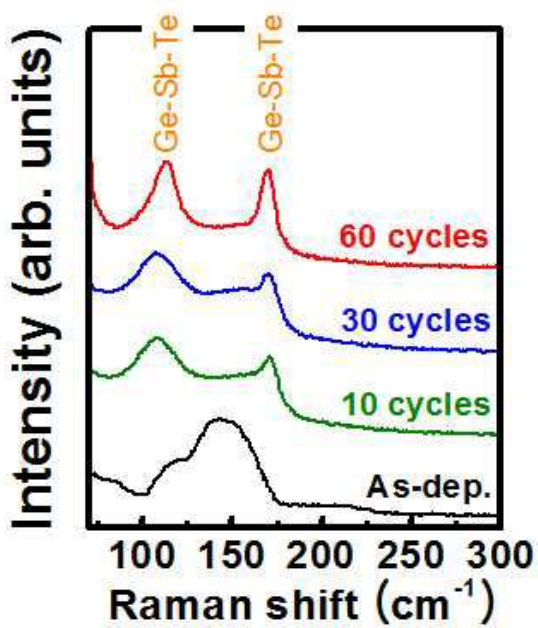
도면8



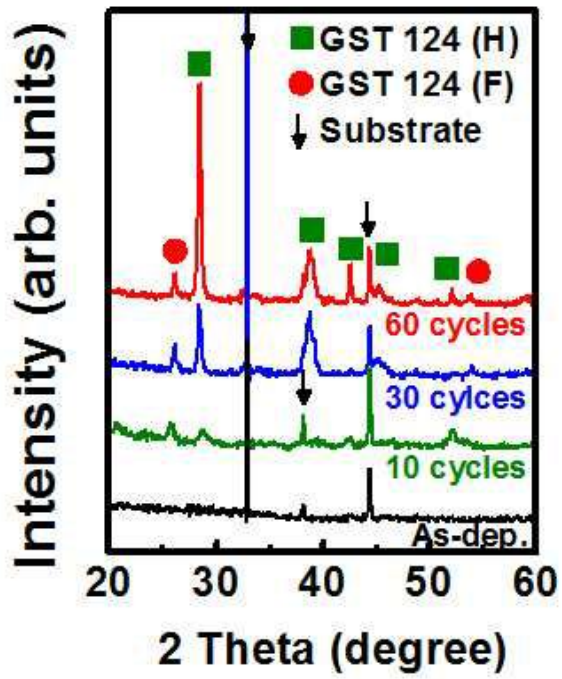
도면9



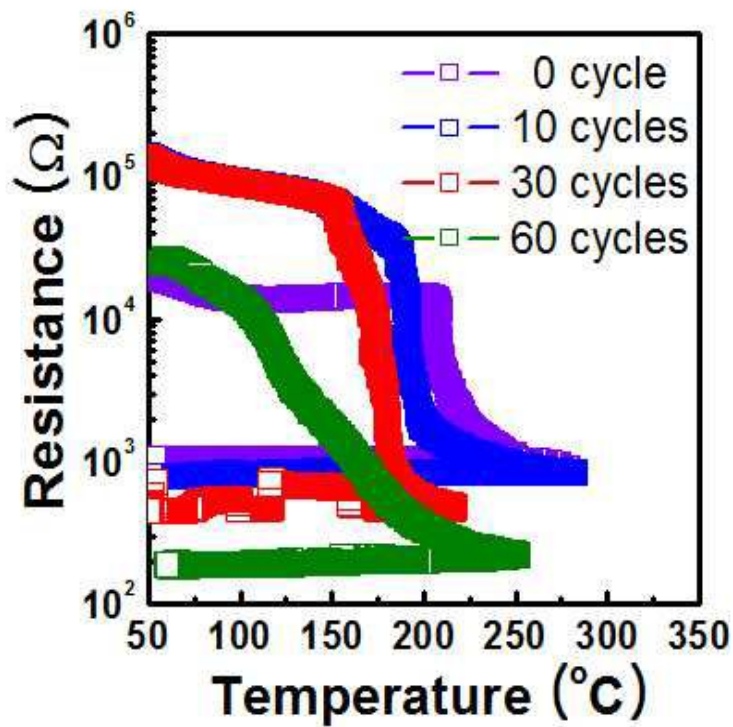
도면10



도면11

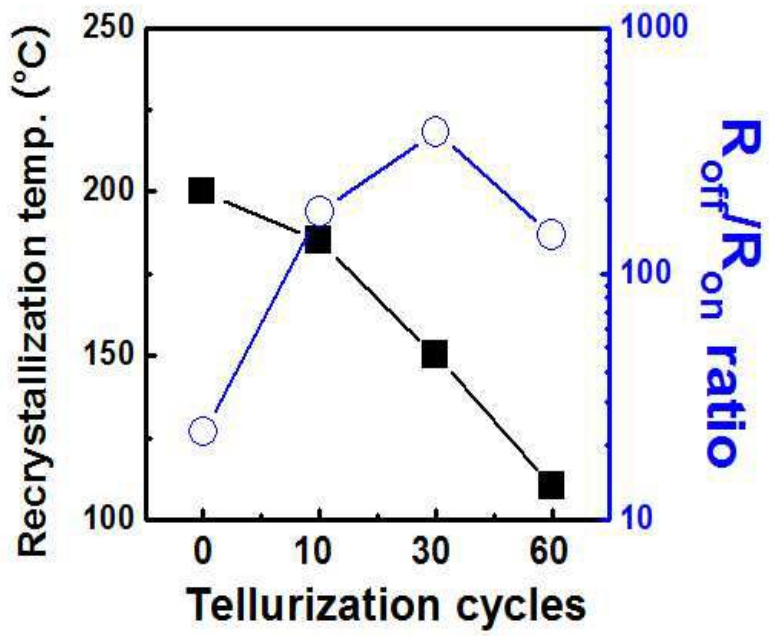


도면12

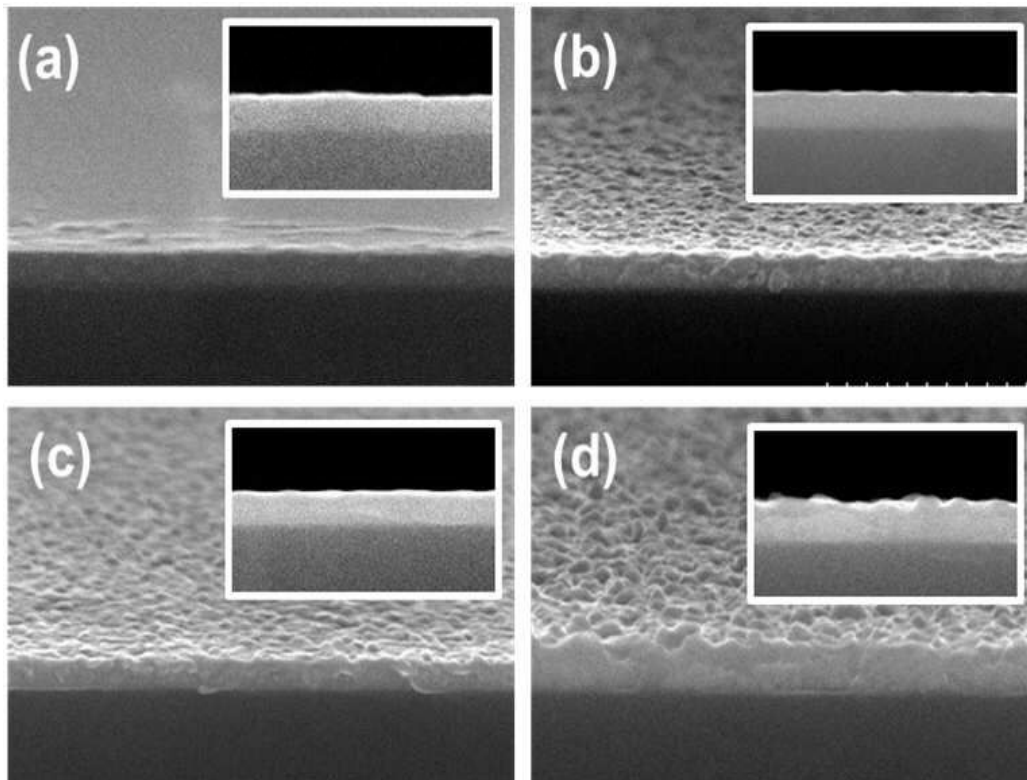




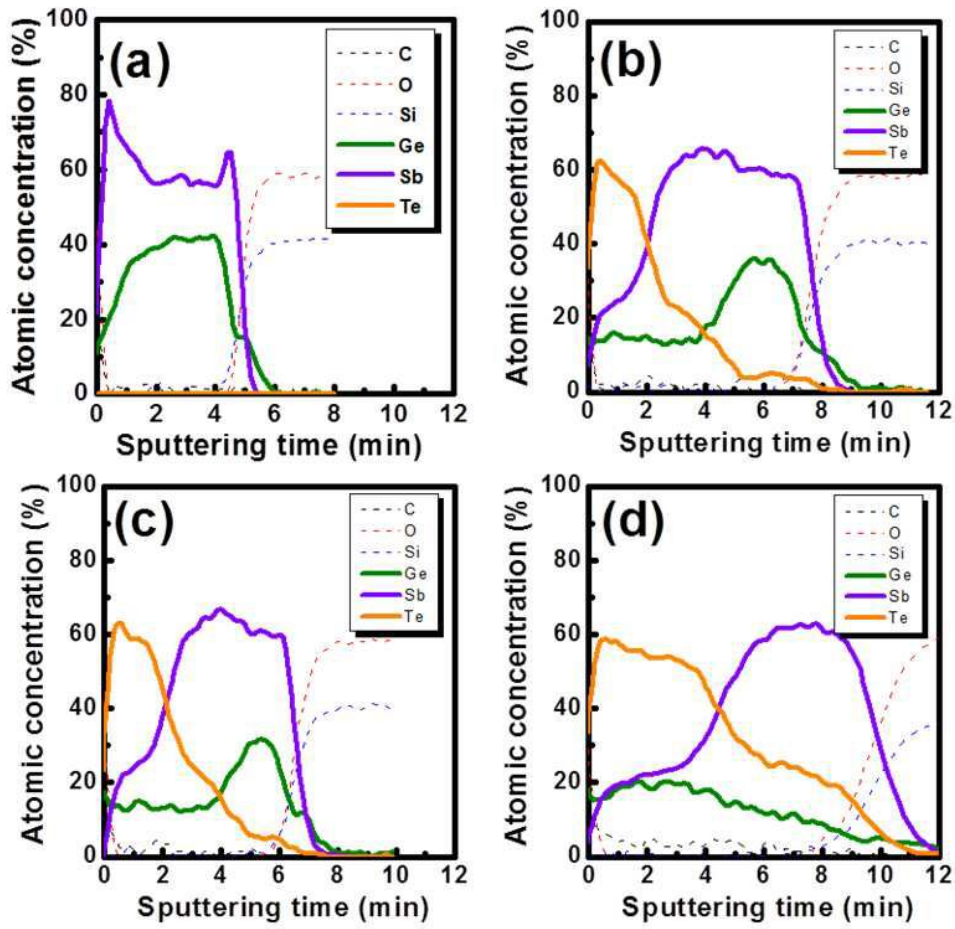
도면13



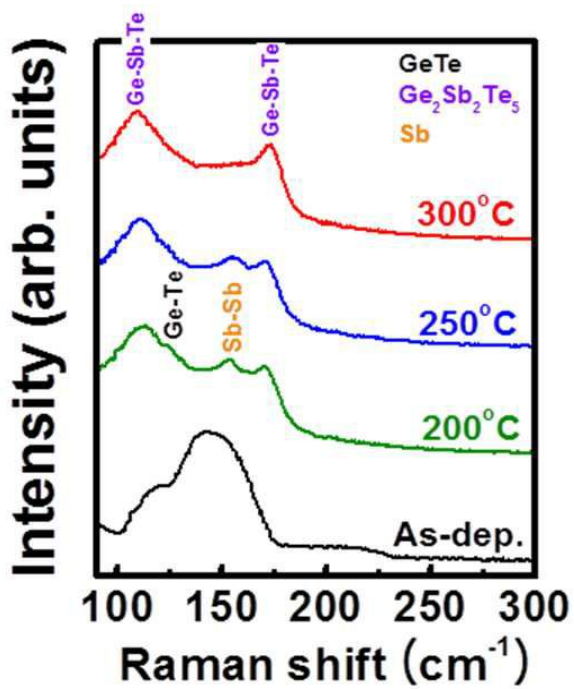
도면14



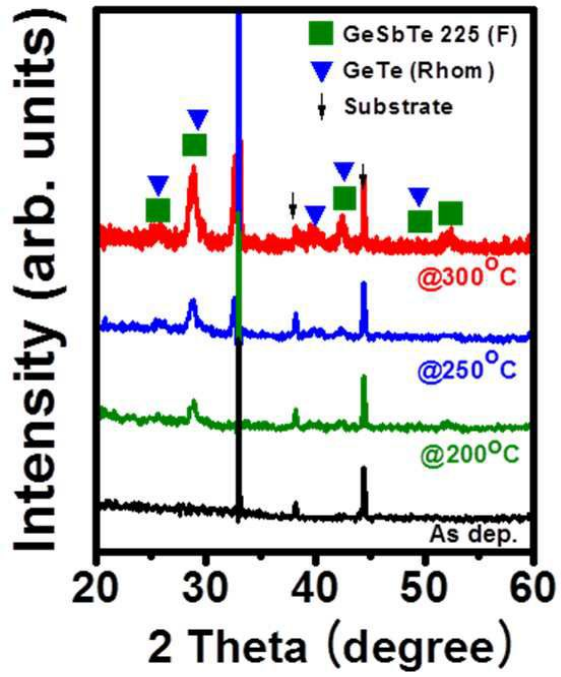
도면15



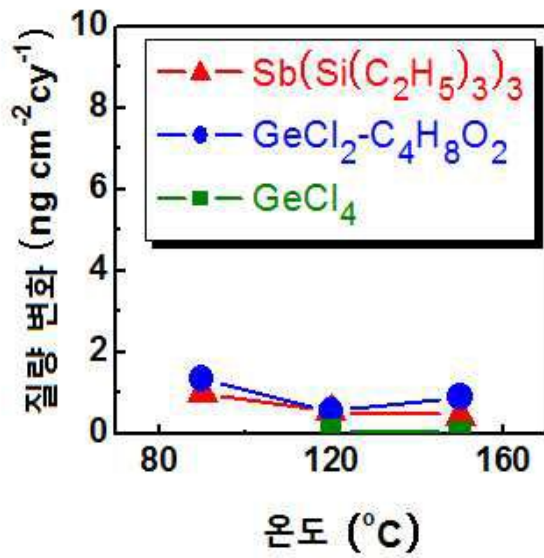
도면16



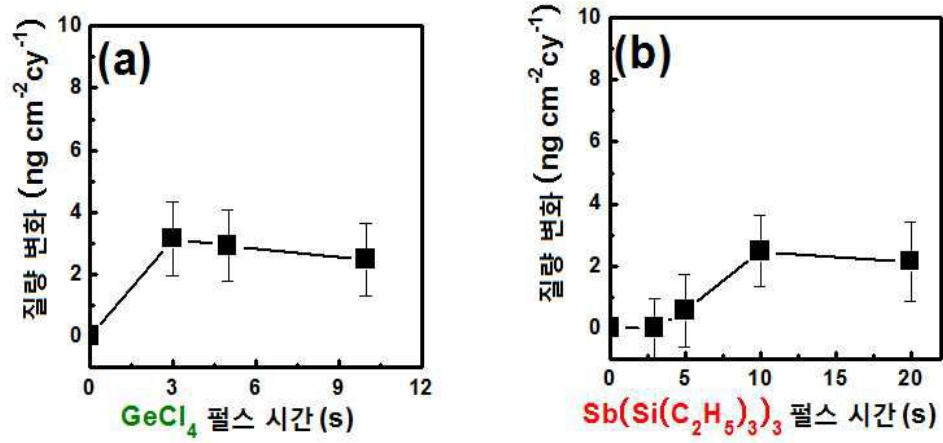
도면17



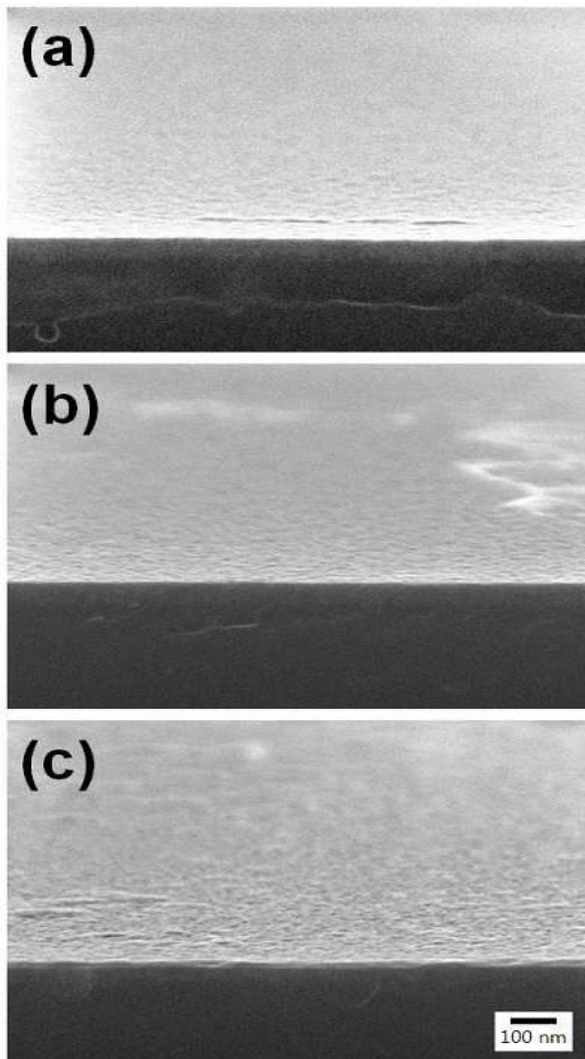
도면18



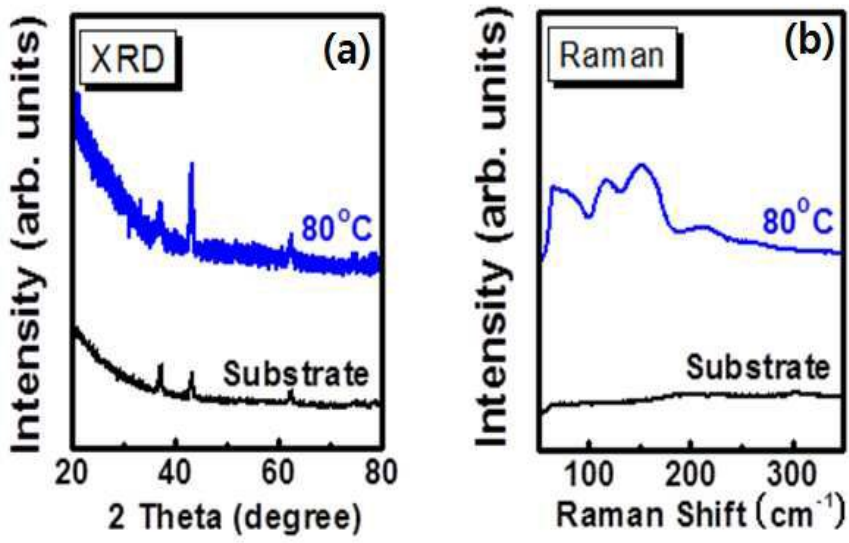
도면19



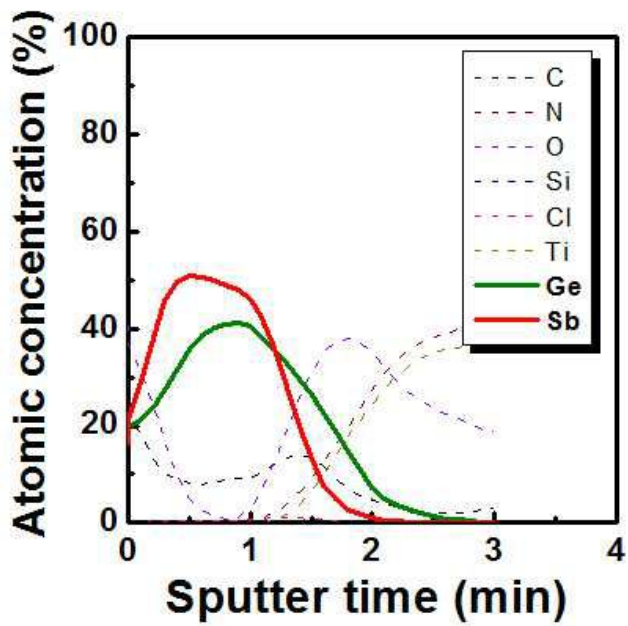
도면20



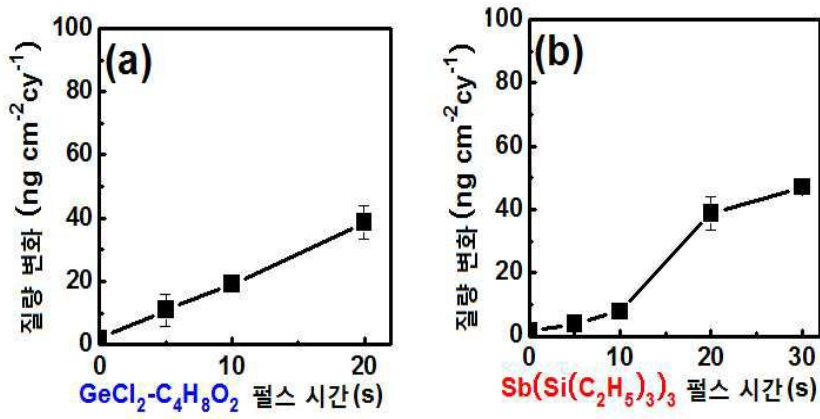
도면21



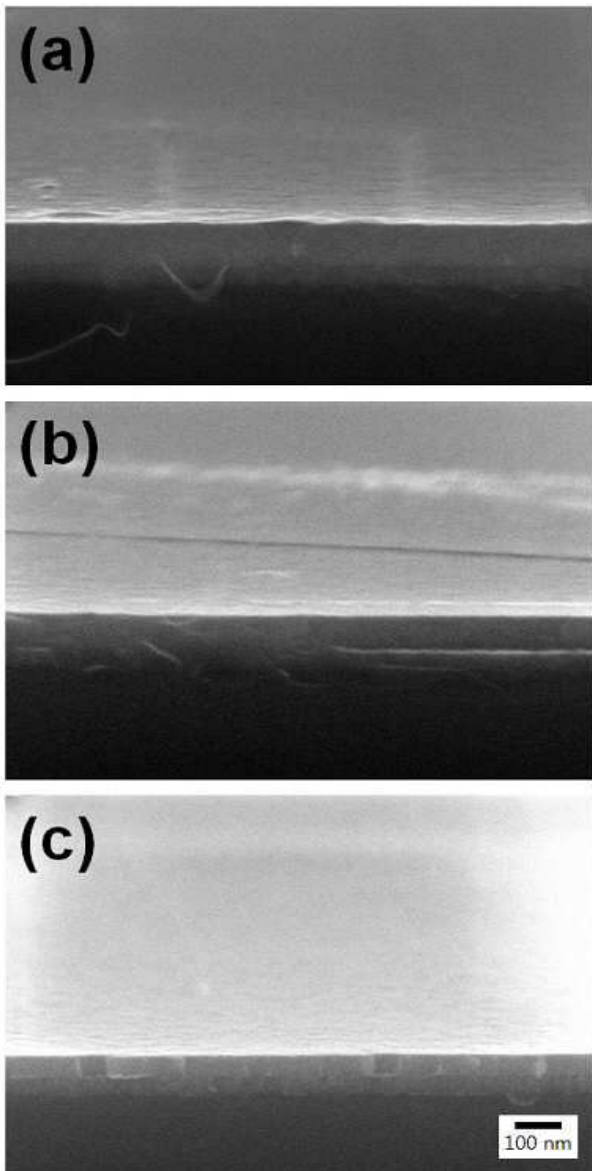
도면22



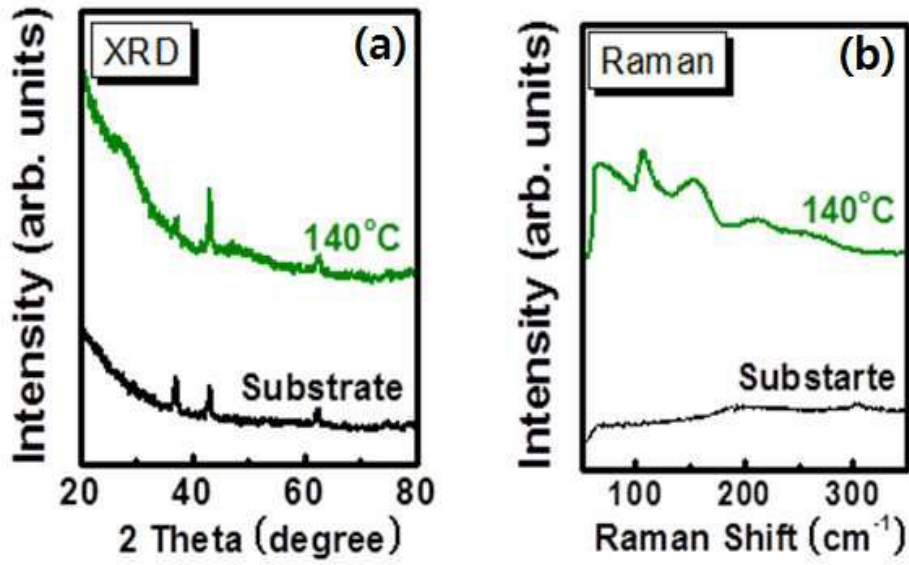
도면23



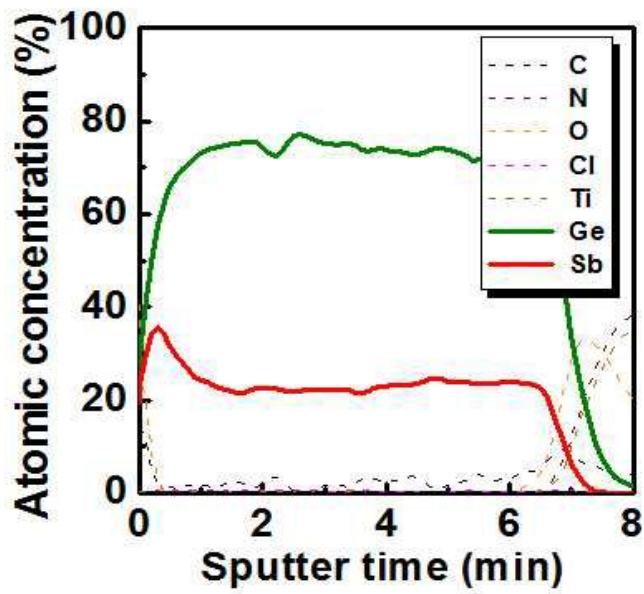
도면24



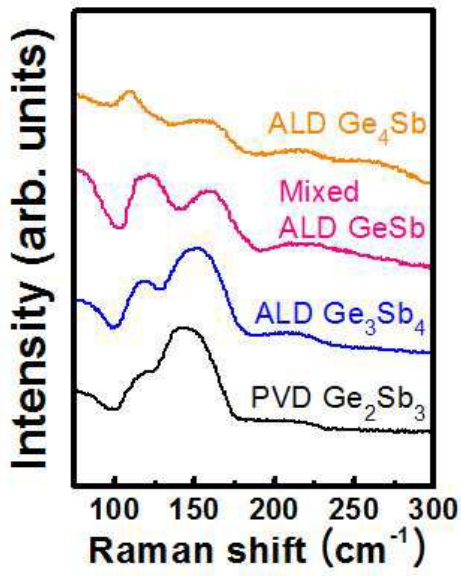
도면25



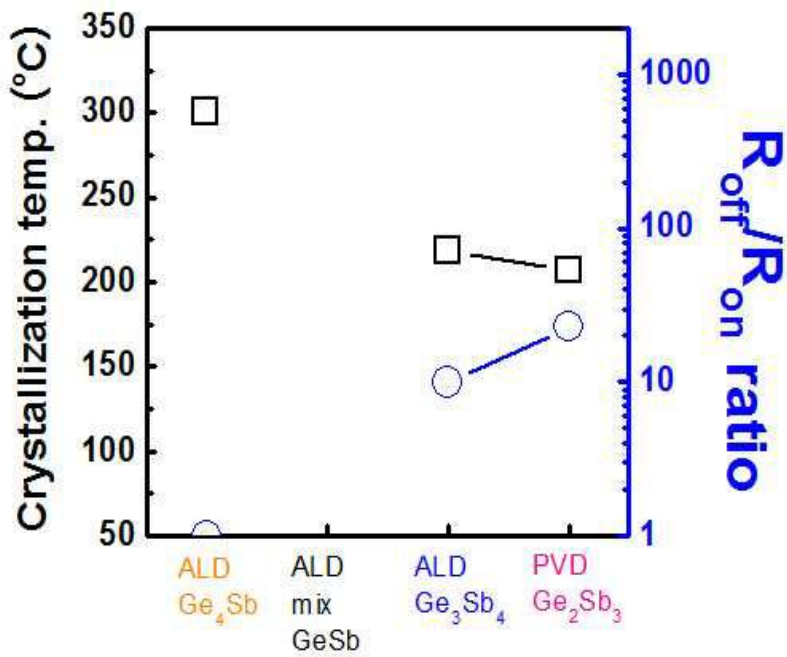
도면26



도면27

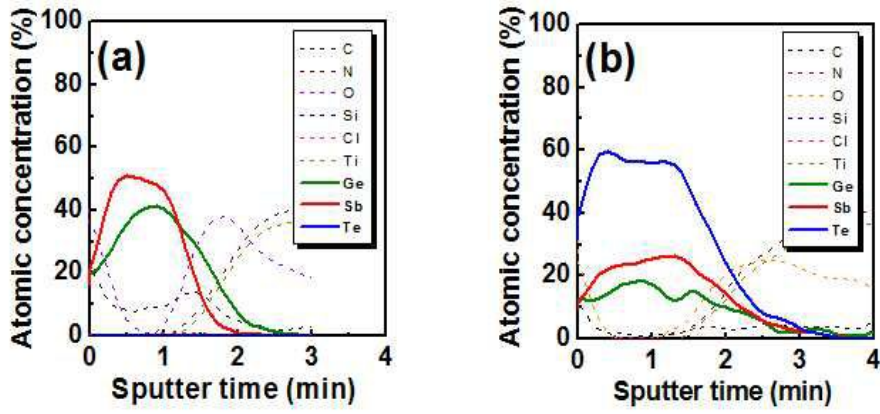


도면28

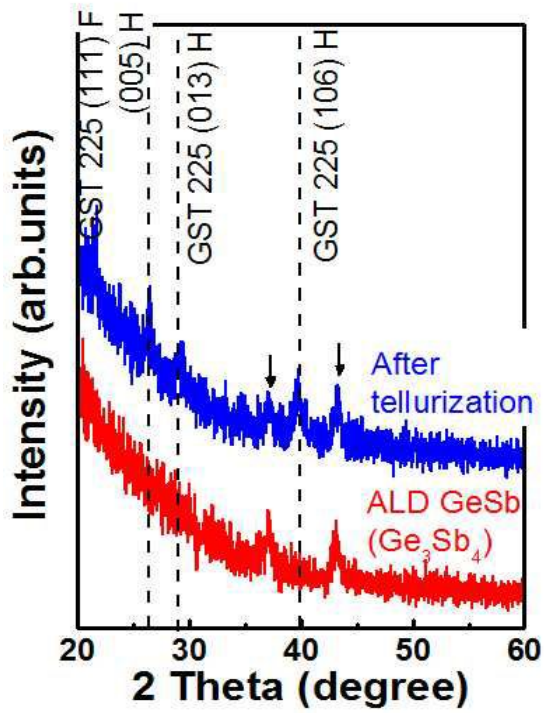




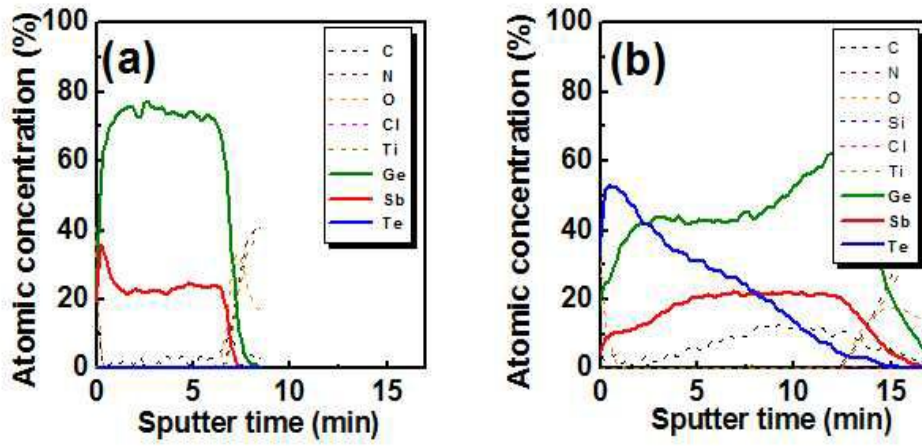
도면29



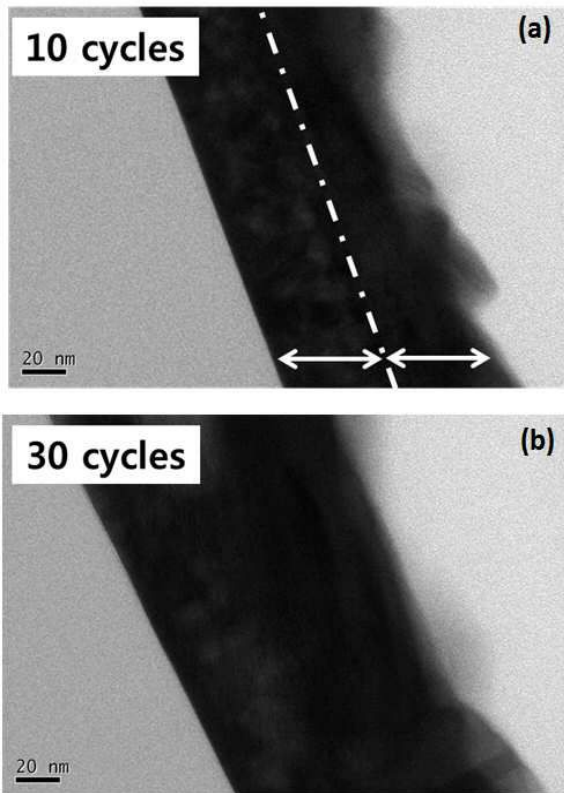
도면30



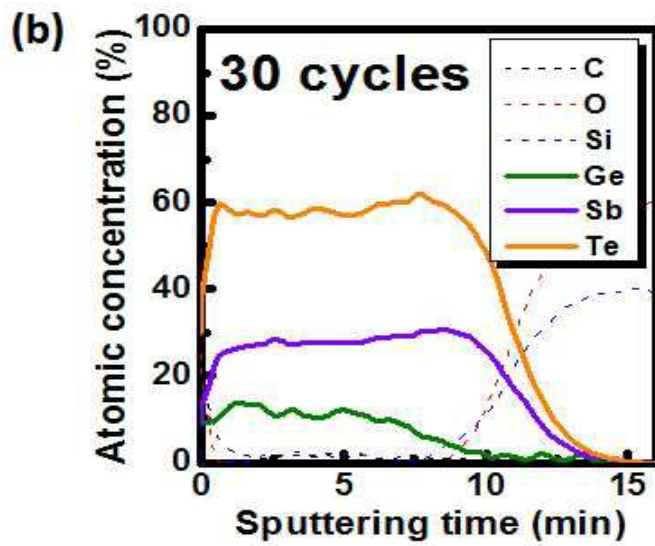
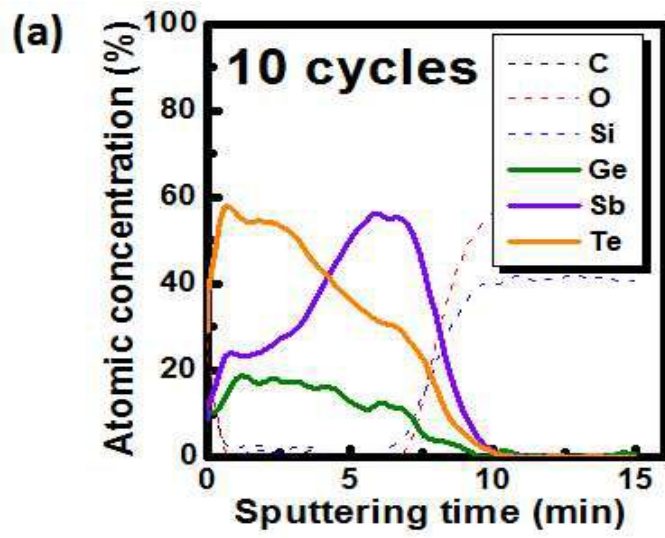
도면31



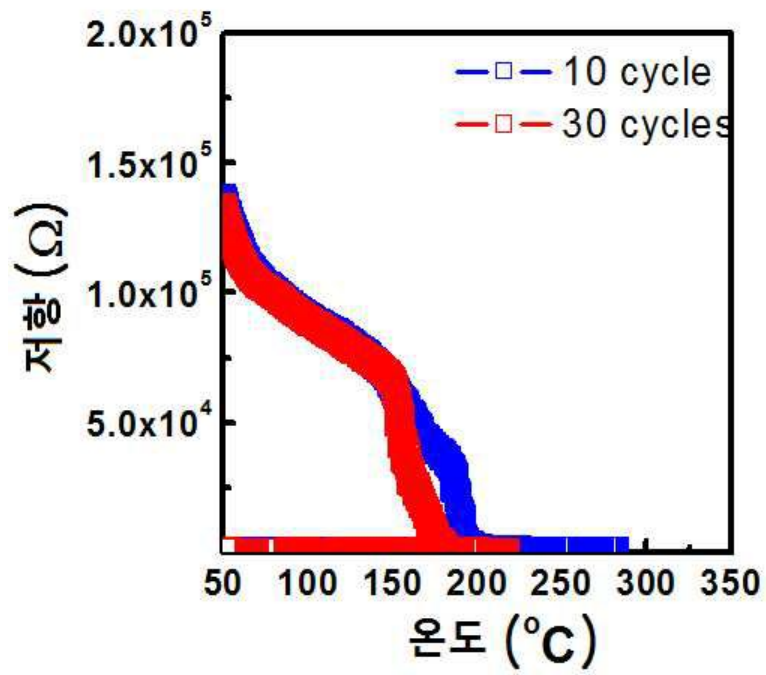
도면32



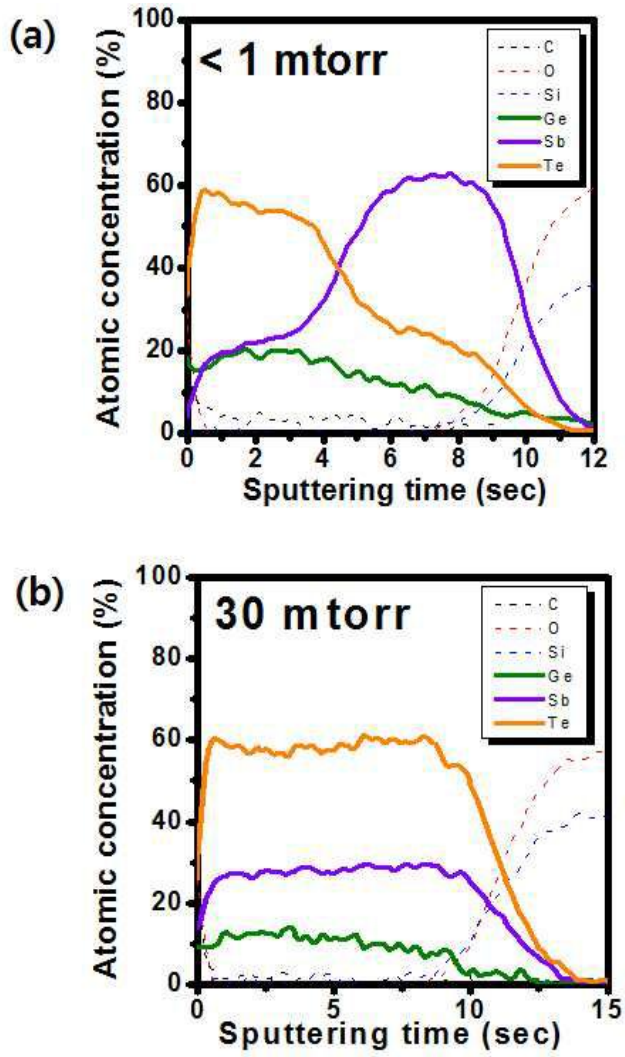
도면33



도면34



도면35



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 제1항

【변경전】

상기 제조된 칼코겐을 함유하지 않는 A-B 비정질 막

【변경후】

상기 형성된 칼코겐을 함유하지 않는 A-B 비정질 막