



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월27일
 (11) 등록번호 10-1922771
 (24) 등록일자 2018년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01L 45/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 H01L 45/141 (2013.01)
 H01L 45/142 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0117122

(22) 출원일자 2016년09월12일

심사청구일자 2016년09월12일

(65) 공개번호 10-2018-0029353

(43) 공개일자 2018년03월21일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070058054 A*

JP2006165553 A*

KR100687755 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

이승윤

(74) 대리인

이한욱, 이성렬, 이성준

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 변성철

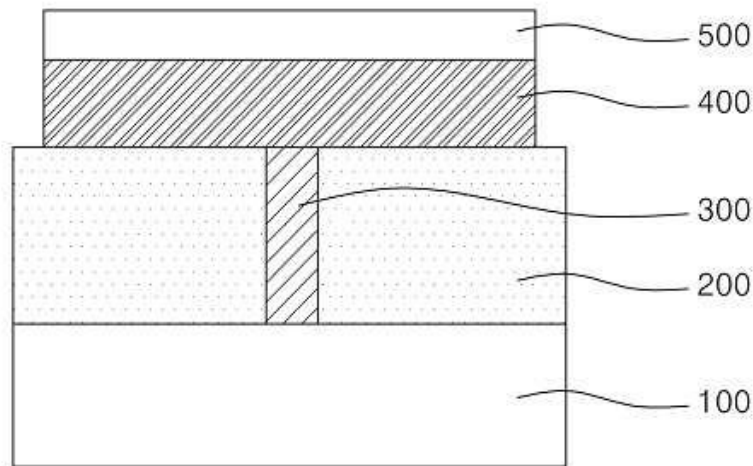
(54) 발명의 명칭 **칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 포함하는 상변화 소자 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 칼코겐화물의 상변화 특성을 이용하는 상변화 소자 및 그 제조방법으로서, 특히 칼코겐화물과 비전도체를 조합한 나노복합소재 박막의 줄 발열 촉진 특성으로 인해 칼코겐화물의 상변화에 필요한 전력이 감소되는 상변화 소자에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 비전도체 입자의 스핀코팅과 칼코겐화물의 리플로우 특성을 이용하여 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 형성하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 45/143 (2013.01)

H01L 45/144 (2013.01)

H01L 45/1608 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345239556

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학개인지초연구지원

연구과제명 실리콘 박막 태양전지의 투명화 및 컬러화를 위한 파장선택 다층구조 연구

기여율 1/1

주관기관 한밭대학교

연구기간 2015.11.01 ~ 2016.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

기관 상부에 형성된 제 1전극;

상기 제 1전극 상부에 형성된 절연막;

상기 절연막 내에 형성된 발열층;

상기 발열층과 접촉하도록 형성된, 칼코겐화물 매질에 비전도체 입자가 분산 상으로 구성되고, 상기 비전도체가 무게 백분율로 20% 내지 50% 포함되되,

상기 비전도체 입자가 포함된 콜로이드를 스펀코팅하고 콜로이드 분산매를 증발시키기 위해 열처리한 후 칼코겐화물 박막을 증착하며, 상기 콜로이드 내에서의 상기 비전도체 입자의 농도, 상기 스펀코팅의 속도, 상기 스펀코팅의 시간 또는 상기 분산매의 증발 온도를 변화시킴으로써, 상기 칼코겐화물 매질 내에 분포하는 상기 비전도체 분산 상의 거리를 조절하여 상변화 거동을 제어할 수 있는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층; 및

상기 나노복합소재 박막층 상부에 형성된 제 2전극;

을 포함하는 것을 특징으로 하는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 포함하는 상변화 소자이며,

상기 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층을 구성하는 칼코겐화물은 GeTe, SiTe, SbTe, GeSbTe, InSbTe, GaSbTe, GaSeTe, SnSbTe, SiSbTe, GeSiSbTe, GeSnSbTe, GeSbSeTe, AgInSbTe, SbSe, InSe, SbSbSe 및 GaSbSe으로 이루어진 군에서 선택되는 1종이고,

상기 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층을 구성하는 비전도체는 ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, AlTiO, HfO₂, SiO₂, Si₃N₄, Si, Ge, SiGe, GaAs 및 InP로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 포함하는 상변화 소자.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제 1전극은 금속 재질 또는 금속 원소를 포함하는 화합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 포함하는 상변화 소자.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 발열층의 폭은 0.5 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 포함하는 상변화 소자.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 발열층의 저항값은 20×10^3 ohm 이하인 것을 특징으로 하는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 포함하는 상변화 소자.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 제 2전극은 금속 재질 또는 금속 원소를 포함하는 화합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 포함하는 상변화 소자.

청구항 8

기관 상부에 제 1전극을 형성하는 제 1단계;

상기 제 1전극 상부에 절연막을 증착하는 제 2단계;

상기 절연막을 건식 식각하여 제 1전극을 노출시키는 컨택 홀을 형성하는 제 3단계;

상기 컨택 홀 내에 발열층을 형성하는 제 4단계;

상기 발열층이 형성된 절연막 전체 상부를 덮도록 칼코겐화물 매질에 비전도체 입자가 분산 상으로 구성되고, 상기 비전도체가 무게 백분율로 20% 내지 50% 포함되되,

상기 비전도체 입자가 포함된 콜로이드를 스핀코팅하고 콜로이드 분산매를 증발시키기 위해 열처리한 후 칼코겐화물 박막을 증착하며, 상기 콜로이드 내에서의 상기 비전도체 입자의 농도, 상기 스핀코팅의 속도, 상기 스핀코팅의 시간 또는 상기 분산매의 증발 온도를 변화시킴으로써, 상기 칼코겐화물 매질 내에 분포하는 상기 비전도체 분산 상의 거리를 조절하여 상변화 거동을 제어할 수 있는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층을 형성하는 제 5단계; 및

상기 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층 상부에 제 2전극을 증착하는 제 6단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 포함하는 상변화 소자의 제조방법이며,

상기 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층을 구성하는 칼코겐화물은 GeTe, SiTe, SbTe, GeSbTe, InSbTe, GaSbTe, GaSeTe, SnSbTe, SiSbTe, GeSiSbTe, GeSnSbTe, GeSbSeTe, AgInSbTe, SbSe, InSe, SbSbSe 및 GaSbSe으로 이루어진 군에서 선택되는 1종이고,

상기 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층을 구성하는 비전도체는 ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, AlTiO, HfO₂, SiO₂, Si₃N₄, Si, Ge, SiGe, GaAs 및 InP로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 포함하는 상변화 소자의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제 8항에 있어서,

상기 칼코겐화물 박막 증착 후, 450℃ 이하의 온도범위에서 리플로우를 위한 열처리를 진행하는 것을 특징으로 하는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 포함하는 상변화 소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 칼코겐화물과 비전도체를 조합한 나노복합소재 박막의 줄 발열 촉진 특성을 이용하여 칼코겐화물의 상변화에 필요한 전력을 보다 감소시킬 수 있는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 포함하는 상변화 소

[0001]

재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 상변화 소자는 상변화 특성을 갖는 칼코겐화물을 활성 물질(active material)로 하여 정보를 저장하거나 프로그램머블 로직 디바이스(programmable logic device) 내에 스위치 동작을 하는 소자로서, 칼코겐화물이 결정질 또는 비정질인 경우의 가역적인 상변화에 의한 광학적 반사율 차이를 이용하는 CD-RW, DVD-RW 등의 재기록 광학 디스크(rewritable optical disc)로 이미 상용화되었다.
- [0003] 상변화 칼코겐화물은 상기한 반사율 이외에도 결정질인 경우 비정질에 비해서 전기저항률(resistivity)이 낮고, 미세구조에 따른 저항률의 차이가 10^5 배에 이를 정도로 큰 특성을 가지고 있으며, 이러한 전기적 특성을 응용한 상변화 전자소자(상변화 메모리 소자, 상변화 스위치 소자)를 상용화하고자 하는 추세이다.
- [0004] 향후 플래시 메모리를 대체할 후보 중의 하나인 상변화 메모리 소자는 게이트 산화막을 포함하는 MOS 트랜지스터를 기반으로 하는 플래쉬 메모리에 비해 스위칭 속도가 빠르고 스케일링에 의한 고집적화가 가능하며 고 에너지 입자에 대한 월등한 내 방사성 특성을 가지고 있고, 상변화 스위치 소자는 프로그램머블 로직 디바이스 내에서 사용자의 프로그래밍에 따라 로직 블록과 배선을 연결하거나 차단하는 기능을 수행하는 핵심 구성요소로서 주목받고 있다.
- [0005] 이러한 상변화 메모리 소자와 상변화 스위치 소자를 상용화하기 위해서는 상변화 칼코겐화물의 비정질 안정성을 향상시키고 상변화를 유도하는데 필요한 전력을 감소시키는 것이 중요하며, 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.
- [0006] 상변화를 유도하는데 필요한 전력을 감소시키는 방법으로서, 대한민국 공개특허공보 제10-2005-0111469호(특허 문헌 1)는 유전체막에 의한 콘택저항을 증가시킬 수 있는 상변환기억 소자의 형성방법에 관한 기술을 개시한다. 또한, 대한민국 등록특허공보 제10-1019989호(특허문헌 2)는 상변화 물질로 게르마늄-안티몬/게르마늄-안티몬-텔레늄(GeSb/GeSbTe) 이중막을 사용함으로써 높은 리텐션(retention)특성과 낮은 동작전류를 구현할 수 있는 상변화 메모리 소자 및 그 제조방법에 관한 기술을 개시한다.
- [0007] 전술한 종래 기술에서 제시하는 상변화 소자는 공정이 복잡하며, 상변환 물질막 자체의 콘택저항을 높이는 데 한계가 있기 때문에 고집적 상변환 소자를 제조하기 어려운 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2005-0111469호(2005.11.25. 공개)
- (특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1019989호(2010.04.29. 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 따라서, 본 발명은 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 활성 물질로서 칼코겐화물이 단독으로 사용되는 것에 비해 비정질 안정성이 향상되고, 상변화를 유도하는데 필요한 전력을 감소시킬 수 있는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 포함하는 상변화 소자 및 그 제조방법을 제공하는 데에 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 기관 상부에 형성된 제 1전극;
- [0011] 상기 제 1전극 상부에 형성된 절연막;
- [0012] 상기 절연막 내에 형성된 발열층;
- [0013] 상기 발열층과 접촉하도록 형성된, 칼코겐화물 매질에 비전도체 입자가 분산 상으로 구성되고, 상기 비전도체가 무게 백분율로 20% 내지 50% 포함되,

상기 비전도체 입자가 포함된 콜로이드를 스핀코팅하고 콜로이드 분산매를 증발시키기 위해 열처리한 후 칼코겐 화물 박막을 증착하며, 상기 콜로이드 내에서의 상기 비전도체 입자의 농도, 상기 스핀코팅의 속도, 상기 스핀코팅의 시간 또는 상기 분산매의 증발 온도를 변화시킴으로써, 상기 칼코겐화물 매질 내에 분포하는 상기 비전도체 분산 상의 거리를 조절하여 상변화 거동을 제어할 수 있는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층; 및

- [0014] 상기 나노복합소재 박막층 상부에 형성된 제 2전극;을 포함하는 것을 특징으로 하는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 포함하는 상변화 소자를 제공한다.
- [0015] 상기 제 1전극은 금속 재질 또는 금속 원소를 포함하는 화합물로 이루어진 것일 수 있다.
- [0016] 상기 발열층의 폭은 0.5 μ m 이하인 것일 수 있다.
- [0017] 상기 발열층의 저항값은 20×10^3 ohm 이하인 것일 수 있다.
- [0018] 상기 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층을 구성하는 칼코겐화물은 GeTe, SiTe, SbTe, GeSbTe, InSbTe, GaSbTe, GaSeTe, SnSbTe, SiSbTe, GeSiSbTe, GeSnSbTe, GeSbSeTe, AgInSbTe, SbSe, InSe, SbSbSe 및 GaSbSe으로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 것일 수 있다.
- [0019] 상기 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층을 구성하는 비전도체는 ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, AlTiO, HfO₂, SiO₂, Si₃N₄, Si, Ge, SiGe, GaAs 및 InP로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 것일 수 있다.
- [0020] 상기 제 2전극은 금속 재질 또는 금속 원소를 포함하는 화합물로 이루어진 것일 수 있다.
- [0021] 또한, 본 발명은 기판 상부에 제 1전극을 형성하는 제 1단계;
- [0022] 상기 제 1전극 상부에 절연막을 증착하는 제 2단계;
- [0023] 상기 절연막을 건식 식각하여 제 1전극을 노출시키는 컨택 홀을 형성하는 제 3단계;
- [0024] 상기 컨택 홀 내에 발열층을 형성하는 제 4단계;
- [0025] 상기 발열층이 형성된 절연막 전체 상부를 덮도록 칼코겐화물 매질에 비전도체 입자가 분산 상으로 구성되고, 상기 비전도체가 무게 백분율로 20% 내지 50% 포함되되,
상기 비전도체 입자가 포함된 콜로이드를 스핀코팅하고 콜로이드 분산매를 증발시키기 위해 열처리한 후 칼코겐 화물 박막을 증착하며, 상기 콜로이드 내에서의 상기 비전도체 입자의 농도, 상기 스핀코팅의 속도, 상기 스핀코팅의 시간 또는 상기 분산매의 증발 온도를 변화시킴으로써, 상기 칼코겐화물 매질 내에 분포하는 상기 비전도체 분산 상의 거리를 조절하여 상변화 거동을 제어할 수 있는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층을 형성하는 제 5단계; 및
- [0026] 상기 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층 상부에 제 2전극을 증착하는 제 6단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 포함하는 상변화 소자의 제조방법을 제공한다.
- [0027] 상기 제 5단계의 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층은 비전도체 입자가 포함된 콜로이드를 스핀코팅 및 열처리한 후, 칼코겐화물 박막을 증착하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0028] 상기 비전도체 입자는 ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂, AlTiO, HfO₂, SiO₂, Si₃N₄, Si, Ge, SiGe, GaAs 및 InP로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 것일 수 있다.
- [0029] 상기 칼코겐화물은 GeTe, SiTe, SbTe, GeSbTe, InSbTe, GaSbTe, GaSeTe, SnSbTe, SiSbTe, GeSiSbTe, GeSnSbTe, GeSbSeTe, AgInSbTe, SbSe, InSe, SbSbSe 및 GaSbSe으로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 것일 수 있다.
- [0030] 상기 칼코겐화물 박막 증착 후, 450 $^{\circ}$ C 이하의 온도범위에서 리플로우를 위한 열처리를 진행하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따른 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 포함하는 상변화 소자는 나노복합소재 박막에 의한 비정질 안정성 향상을 이용하여 상변화 소자의 기록유지 시간을 연장하는 데에 효과가 있다.
- [0032] 또한, 본 발명은 나노복합소재 박막에 의한 줄 발열 촉진 특성을 이용하여 상변화 소자의 소모 전력을 감소시키

는 데에 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명에 따른 상변화 소자의 단면도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막의 평면도이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막의 단면도이다.
- 도 4는 본 발명의 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막의 제조방법에 관한 각 공정별 단면도를 순차적으로 나타낸 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 상변화 소자의 제조방법에 관한 각 공정별 단면도를 순차적으로 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하며, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 상세한 설명은 생략한다.
- [0035] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 기판 상부에 형성된 제 1전극(100);
- [0036] 상기 제 1전극 상부에 형성된 절연막(200);
- [0037] 상기 절연막 내에 형성된 발열층(300);
- [0038] 상기 발열층과 접촉하도록 형성된 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400); 및
- [0039] 상기 나노복합소재 박막층 상부에 형성된 제 2전극(500);을 포함하는 것을 특징으로 하는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 포함하는 상변화 소자를 제공한다.
- [0040] 상기 제 1전극(100)은 금속 재질 또는 금속 원소를 포함하는 화합물로 이루어진 것일 수 있다.
- [0041] 보다 구체적으로, 상기 제 1전극(100)은 발열층(300)과 ohmic 접촉하여 발열층(300)을 통하여 흐르는 전류의 흐름을 원활하게 하는 것으로서, 전기전도도가 높고, 발열층(300)과의 접촉에서 화학적으로 안정한 특성을 갖는 Al, Cu, W, Ti 등의 순수 금속을 사용하거나 또는 Al, Cu, W, Ti 등의 금속원소를 포함하는 화합물 또는 합금을 사용하여 제조하는 것이 바람직하다.
- [0042] 상기 절연막(200)은 제 1전극(100)의 상부 및 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400) 하부에 형성되어 나노복합소재 박막층(400)과 제 1전극(100)의 직접 접촉에 의한 단락을 방지하는 층으로서, 실리콘 산화물이나 실리콘 질화물 등의 전기저항률이 큰 부도체로 이루어진 것일 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 절연막(200)은 발열층(300)의 측면을 둘러싸서 발열층(300)의 상부가 나노복합소재 박막층(400)과 전기적으로 연결되고, 발열층(300)의 하부가 제 1전극(100)과 전기적으로 연결되도록 하는 것일 수 있다.
- [0044] 상기 발열층(300)의 폭은 0.5 μ m 이하인 것일 수 있다.
- [0045] 보다 구체적으로, 상기 발열층(300)과 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)이 접촉하는 계면의 면적이 작을수록 발열층(300)의 저항 성분 및 줄 열이 증가하여 칼코겐화물(410)의 상변화가 원활하게 진행되므로, 발열층(300)의 폭은 0.5 μ m 이하로 하는 것이 바람직하며, 0.5 μ m를 초과하는 경우에는 발생하는 줄 열이 감소하여 칼코겐화물(410)의 상변화에 필요한 전력이 증가하는 문제점이 있다.
- [0046] 상기 발열층(300)은 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)의 하부에 위치하는 층으로서, 그 내부에 전류가 흐를 때 전류의 제곱 및 저항의 곱(I²R)에 비례하여 발생하는 줄 열(joule heat)을 발열층(300)과 접촉하는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)에 전달함으로써 칼코겐화물(410)의 상변화를 촉진한다.
- [0047] 상기 발열층(300)은 제 1전극(100) 구성 물질에 비해 상대적으로 전기저항률이 큰 TiN, TaN, Si, SiGe, SiGeSb 등의 소재로 제작되는 것일 수 있다. 전자전도체의 경우 전기저항률이 클수록 열전도도가 작기 때문에 전기저항률이 큰 소재를 사용하면 줄 발열(joule heating)에 의해 발생한 열이 발열층(300) 및 제 1전극(100)을 통해 소실(dissipation)되지 않기 때문에 칼코겐화물(410)의 상변화가 더욱 촉진될 수 있다.
- [0048] 상기 발열층(300)의 저항값은 20 \times 10³ ohm 이하인 것일 수 있다.

- [0049] 보다 구체적으로, 발열층(300) 및 제 1전극(100)을 통해 소실되는 줄 열은 발열층(300)의 폭이 작을수록, 즉, 발열층(300)의 저항이 클수록 더 감소하지만, 수직 방향으로의 발열층(300)의 저항값이 20×10^3 ohm를 초과하는 경우에는 칼코겐화물(410)의 상변화를 유발하는데 필요한 전류가 충분히 흐르지 못하는 문제점이 있다.
- [0050] 이러한 발열층(300)을 구성하는 소재의 저항이 칼코겐화물(410)의 상변화 거동에 미치는 효과는 Journal of Non-Crystalline Solids 358 (2012) 2405-2408에 잘 기술되어 있다.
- [0051] 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)은 상변화 소자의 활성 물질로, 비정질과 결정질 간에 가역적으로 상이 변화하는 특성을 갖는 칼코겐화물 매질과 반도체 또는 부도체 특성을 갖는 비전도체 분산 상(dispersed phase)을 조합하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0052] 상기 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)을 구성하는 칼코겐화물(410)은 GeTe, SiTe, SbTe, GeSbTe, InSbTe, GaSbTe, GaSeTe, SnSbTe, SiSbTe, GeSiSbTe, GeSnSbTe, GeSbSeTe, AgInSbTe, SbSe, InSe, SbSbSe 및 GaSbSe으로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 것일 수 있다.
- [0053] 칼코겐화물(410)은 VIA 족에 해당하는 칼코겐 원소인 S, Se 또는 Te를 포함하는 화합물 또는 합금 소재로, 그 일부는 비정질과 결정질 간에 가역적으로 상이 변화하는 특성을 가지고 있으며, 결정질과 비정질 상은 서로 다른 전기저항률을 갖는다. 대표적인 상변화 칼코겐화물(410)인 GeSbTe 박막은 결정질과 비정질의 저항 차이가 약 10^5 배 이상이다. 상변화 칼코겐화물(410)은 일반적인 고체재료와는 다르게 인가되는 에너지의 크기 및 지속시간에 따라 미세구조가 결정질에서 비정질로 또는 비정질에서 결정질로 가역적으로 변하는 상변화 거동을 보이며, 결정구조에 의존하는 전기저항률의 차이를 이용하여 2진 정보(binary information)를 기록하고 읽는 기능을 하는 비휘발성 메모리를 제조한다.
- [0054] 상기 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)을 구성하는 비전도체(420)는 ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , AlTiO, HfO_2 , SiO_2 , Si_3N_4 , Si, Ge, SiGe, GaAs 및 InP로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 것일 수 있다.
- [0055] 비전도체 분산 상으로는 금속 및 금속 원소를 포함하는 합금에 비해 전기전도도가 낮은 반도체 또는 부도체인 비전도체 재질이면 특별히 한정하는 것은 아니다.
- [0056] 비전도체 분산 상의 입자 크기는 칼코겐화물 매질 내에 비전도체 분산 상이 위치함으로써 활성 물질의 전기전도도 및 열전도도가 충분히 감소되어 상변화 소자의 소모 전력을 감소시키는 효과가 나타나기 위하여 수십 나노 또는 마이크로 미터 크기인 것이 바람직하다.
- [0057] 상기 제 2전극(500)은 금속 재질 또는 금속 원소를 포함하는 화합물로 이루어진 것일 수 있다.
- [0058] 상기 제 2전극(500)은 제 1전극(100)과 동일한 물질로 이루어진 것일 수 있으며, 보다 구체적으로, 전류의 흐름을 원활하게 하는 전기전도도가 높고, 화학적으로 안정한 특성을 갖는 Al, Cu, W, Ti 등의 순수 금속을 사용하거나 또는 Al, Cu, W, Ti 등의 금속원소를 포함하는 화합물 또는 합금을 사용하여 형성하는 것이 바람직하다.
- [0059] 또한, 본 발명은 기관 상부에 제 1전극(100)을 형성하는 제 1단계;
- [0060] 상기 제 1전극(100) 상부에 절연막(200)을 증착하는 제 2단계;
- [0061] 상기 절연막(200)을 건식 식각하여 제 1전극(100)을 노출시키는 컨택 홀(210)을 형성하는 제 3단계;
- [0062] 상기 컨택 홀(210) 내에 발열층(300)을 형성하는 제 4단계;
- [0063] 상기 발열층(300)이 형성된 절연막(200) 전체 상부를 덮도록 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)을 형성하는 제 5단계; 및
- [0064] 상기 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400) 상부에 제 2전극(500)을 증착하는 제 6단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막을 포함하는 상변화 소자의 제조방법을 제공한다.
- [0065] 상기 제 5단계의 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)은 비전도체 입자(420)가 포함된 콜로이드를 스핀코팅 및 열처리한 후, 칼코겐화물(410) 박막을 증착하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0066] 상기 비전도체 입자(420)는 ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , AlTiO, HfO_2 , SiO_2 , Si_3N_4 , Si, Ge, SiGe, GaAs 및 InP로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 것일 수 있다.
- [0067] 상기 칼코겐화물(410)은 GeTe, SiTe, SbTe, GeSbTe, InSbTe, GaSbTe, GaSeTe, SnSbTe, SiSbTe, GeSiSbTe,

GeSnSbTe, GeSbSeTe, AgInSbTe, SbSe, InSe, SbSbSe 및 GaSbSe으로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 것일 수 있다.

- [0068] 보다 구체적으로, 상기 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)은 기판(600) 위에 나노 또는 마이크로미터 크기의 비전도체 입자(420)가 포함된 콜로이드를 스핀코팅하고 열처리하여 콜로이드 분산매를 증발시키고 기판 위에 비전도체 입자(420)만 잔류시켜 제조되는 것일 수 있다.
- [0069] 상기 콜로이드는 에틸렌글리콜(ethylene glycol) 또는 트리프로필렌 글리콜 모노 메틸 에테르(tripropylene glycol mono methyl ether; TPM) 등의 분산매에 비전도체 입자(420)를 분산시켜 제조된 것일 수 있으며, 상기 콜로이드 내에 분산된 비전도체 입자의 무게 백분율(weight percent)은 특별히 한정하지는 않으나, 20% 내지 50%인 것이 바람직하다. 상기 콜로이드 내에 분산된 비전도체 입자(420)의 무게 백분율이 20% 미만이면 비전도체 입자(420)에 비해 과한 양의 분산매가 사용되어 경제적이지 못한 문제가 있으며, 50%를 초과하는 경우 경우에는 침전이 일어나 분산 안정성을 잃어버리는 문제점이 있으므로 상기 범위를 유지하는 것이 좋다.
- [0070] 또한, 상기 스핀코팅은 콜로이드를 기판에 도포하는 단계, 콜로이드를 기판 위에 고르게 코팅하는 단계로 진행하며, 도포 단계에 비해 코팅하는 단계의 회전속도가 빠르고 시간이 보다 길게 소요된다.
- [0071] 상기 스핀코팅은 회전속도 500~8000 rpm에서 진행되는 것일 수 있다.
- [0072] 보다 구체적으로, 상기 스핀코팅이 회전속도 500rpm 미만에서 진행되는 경우에는 비전도체 입자(420) 코팅층의 균일성이 떨어지는 문제가 있고, 8000rpm 초과에서 진행되는 경우에는 코팅되는 비전도체 입자(420)의 양이 너무 적고 코팅층이 얇아지는 문제가 있으므로 상기 범위를 유지하는 것이 좋다.
- [0073] 또한, 상기 스핀코팅은 30초 내지 10분의 시간 범위로 진행되는 것일 수 있으며, 30초 미만인 경우에는 비전도체 입자(420) 코팅층의 형성이 저하되는 문제가 있으며, 10분 초과인 경우에는 비전도체 입자(420) 코팅층의 균일성이 떨어지는 문제점이 있으므로 상기의 범위를 유지하는 것이 좋다.
- [0074] 상기 열처리는 반응온도를 50~150℃로 하여 진행하는 것일 수 있다.
- [0075] 보다 구체적으로, 스핀코팅이 완료된 후 50℃에서 150℃까지의 온도 범위에서 2초에서 10분까지의 시간 범위로 열처리를 진행하여 분산매를 증발시키는 것일 수 있으며, 열처리 온도가 50℃를 미만인 경우에는 분산매의 증발이 충분히 이루어지지 않는 문제가 있으며, 150℃ 초과인 경우에는 비전도체 입자층(420)의 분해(decomposition)가 일어나는 문제점이 있으므로 상기의 범위를 유지하는 것이 좋다. 또한, 열처리를 2초 미만으로 진행하는 경우에는 분산매의 충분한 증발이 이루어지지 않아 불균일한 입자층을 형성하는 문제가 있으며, 10분을 초과하는 경우에는 원하는 비전도체 입자층(420)과는 다른 상의 물질이 만들어지는 문제점이 있으므로 상기의 범위를 유지하는 것이 좋다.
- [0076] 콜로이드 내에서의 비전도체 입자(420)의 농도, 스핀코팅 속도, 스핀코팅 시간 또는 분산매 증발 온도를 변화시킴으로써 칼코겐화물(410) 매질 내에 분포하게 될 비전도체 분산 상의 거리를 조절하며, 이에 따라 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)의 상변화 거동을 제어할 수 있다.
- [0077] 상기 칼코겐화물(410) 박막은 스퍼터 증착을 이용하여 전체 상부에 형성되며, 스퍼터 증착을 위해 20 sccm까지의 유량 범위에서 Ar 기체를 주입하여 10×10^{-3} torr까지의 증착 압력을 유지하고, 칼코겐화물(410)로 구성된 음극 타겟에 20W에서 150W까지의 범위에서 전력을 인가하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0078] 상기 증착은 유량범위를 0.2~20 sccm으로 하여 진행하는 것일 수 있다.
- [0079] 보다 구체적으로, 0.2 sccm 미만의 유량범위에서 증착을 진행할 경우에는 증착 속도가 너무 느려지는 문제가 있으며, 20 sccm을 초과하는 경우에는 증착 속도가 빨라 제 1전극(100) 상부에 효율적인 증착이 이루어지지 않는 문제가 있으므로 상기의 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0080] 상기 증착은 1×10^{-3} 내지 10×10^{-3} torr의 압력에서 진행되는 것일 수 있다.
- [0081] 보다 구체적으로, 1×10^{-3} torr 미만의 압력에서 증착을 진행할 경우에는 상기 박막이 형성되지 않는 문제가 있으며, 10×10^{-3} torr를 초과하는 압력에서 증착을 진행하는 경우에는 분출 속도가 증가하여 목적하는 부분에 직접적인 증착이 이루어지지 않는 문제점이 있으므로 상기의 범위를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0082] 상기 칼코겐화물(410)로 구성된 음극 타겟에 인가하는 전력의 크기가 20W 미만인 경우 충분한 스퍼터링이 일어

나지 않는 문제가 있고, 150W를 초과하는 경우는 증착속도가 크게 증가하여 칼코겐화물(410)의 두께를 제어하기 어려운 문제점이 있으므로, 상기의 범위가 바람직하다.

- [0083] 또한, 상기 칼코겐화물(410) 박막은 TDMAGe, DIPTe 등의 칼코겐화물 전구체(precursor)를 450℃ 이하의 온도에서 분해시켜 박막을 형성하는 화학기상증착(chemical vapor deposition) 또는 원자층증착(atomic layer deposition)을 이용하여 형성할 수 있다.
- [0084] 상기 칼코겐화물(410) 박막 증착 후, 450℃ 이하의 온도범위에서 리플로우(reflow)를 위한 열처리를 진행하는 것일 수 있다.
- [0085] 보다 구체적으로, 450℃를 초과하는 온도범위에서 리플로우를 위한 열처리를 진행하는 경우에는 리플로우 실시 전에 형성된 물질들(예를 들어 제 1전극(100))의 물성 변화를 일으키는 문제점이 있으므로, 450℃ 이하의 온도범위에서 진행하는 것이 바람직하다.
- [0086] 열처리를 실시하여 리플로우에 의해 칼코겐화물(410) 박막이 비전도체 입자(420) 사이의 빈 공간(void)을 채움으로써 칼코겐화물 매질 및 비전도체 분산 상으로 구성되는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)이 완성된다.
- [0087] 상변화 칼코겐화물을 상온에서 스피터 증착으로 형성하면 비정질(amorphous) 상을 갖는다. 비정질 상은 액체 상과 유사하게 녹는점 이하의 온도에서도 점성 유동(viscous flow)에 의한 유동이 가능하므로 상온 이상의 온도에서 열처리를 실시하면 리플로우에 의해 유동하여 칼코겐화물 매질을 형성한다.
- [0088] 리플로우를 위한 열처리 분위기는 Ar, N₂, H₂, O₂, Cl₂ 등이 가능하다.
- [0089] 리플로우를 위해서 열처리를 실시하지 않고 상변화 소자의 제작을 완료한 후에 전류를 인가하는 방법을 사용할 수 있다.
- [0090] 또한, 상기 나노입자 스피코팅, 칼코겐화물 증착 및 리플로우를 순차적으로 수회 반복하여 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)의 두께를 조절할 수 있다.
- [0091] 또 다른 방법으로, 발열층(300)과 접촉하는 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)을 형성하고 그 상부에는 칼코겐화물(410)만 단독으로 증착할 수 있다.
- [0092] 칼코겐화물(410) 단독으로 상변화 소자의 활성 물질을 구성하는 것보다 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)으로 소자의 활성 물질을 구성하면, 칼코겐화물(410)의 결정성장이 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400) 내에 고르게 분포하는 비전도체 상에 의해 방해받기 때문에 보다 높은 비정질 안정성을 확보할 수 있다.
- [0093] 칼코겐화물(410)에 인가된 에너지에 의해 상변화가 발생하여 비정질이 됨으로써 정보가 기록된 상태가 그대로 유지되기 위해서는 오랜 시간에 걸쳐 자발적으로 진행되는 비정질의 결정화가 최대한 억제되어야 하므로, 높은 전기저항률을 갖는 상인 비정질의 열적 안정성은 상변화 소자의 기록유지 시간과 직결된다.
- [0094] 칼코겐화물(410) 단독으로 상변화 소자의 활성 물질을 구성하는 것보다 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)으로 소자의 활성 물질을 구성하며, 칼코겐화물 매질에 비해 상대적으로 전기전도도 또는 열전도도가 낮은 비전도체 상이 나노복합소재 내에 분포함으로써, 전체 박막의 전기전도도 및 열전도도의 감소에 의한 줄 발열 촉진 효과[IEEE Transactions on Electron Devices 51 (2004) 452-459]에 의해서 상변화를 유발하는데 필요한 전력이 감소된다. 즉, 적은 전류로도 칼코겐화물(410)의 상변화를 유발하게 되어 상변화 소자의 소모 전력을 감소시키는 효과가 얻어진다.
- [0095] 매질에 이종(異種)의 상이 분산된 재료의 전기저항률(ρ)은 분산된 상의 저항률(ρ_d)이 매질의 저항률(ρ_m)의 10 배 이상인 경우에 다음의 혼합법칙으로 표시된다.[O.Kasap, Principles of Electronic Materials and Devices, p.150]

$$\rho = \rho_m \frac{1 + 0.5X_d}{1 - X_d}$$

[0096]

[0097] X_d 는 전체 부피에 대한 분산된 상의 부피 비율이다. 구체적으로, 결정질 GeSbTe 칼코겐화물의 전기저항률이 $3.02 \times 10^{-1} \Omega m$, ZrO_2 부도체의 전기저항률이 $3.16 \times 10^5 \Omega m$, ZrO_2 부도체가 전체 부피의 3/10을 차지하면 GeSbTe 칼코겐화물 매질과 ZrO_2 부도체 분산 상으로부터 구성된 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)의 전기저항률은 $4.96 \times 10^{-1} \Omega m$ 로서, GeSbTe 칼코겐화물에 비해 약 1.64배 커서 GeSbTe 칼코겐화물(410) 단독으로 활성 물질을 구성하는 것보다 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)으로 활성 물질을 구성하면 상변화를 유발하는 전력이 감소된다.

$$\rho = (3.02 \times 10^{-1}) \frac{1 + (0.5 \times 0.3)}{(1 - 0.3)} = 4.96 \times 10^{-1} (\Omega m)$$

[0098]

[0099] 이하에서는 실시예를 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세하게 설명할 것이나, 이들 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

[0100] 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)을 포함하는 상변화 소자를 제조하기 위해 본 발명은 다음과 같은 공정을 진행한다.

[0101] 제 1전극(100) 위에 절연막(200)을 증착하고, 포토리소그래피 공정 및 건식 식각을 통해 발열층(300)으로 채워질 컨택 홀(210)을 형성한 후, 전체 상부에 발열층(300)을 증착하고 화학적 기계적 연마(chemical mechanical polishing)를 이용하여 평탄화하여 컨택 홀(210)에만 위치하는 발열층(300)을 형성한다. 발열층(300)이 형성된 상기 절연막(200) 전체 상부에 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400)을 형성하고 제 2전극(500)을 증착한다. 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층(400) 및 제 2전극(500)의 일부는 포토 리소그래피 공정 및 건식 식각을 통해 절연막(200) 위에 한정함으로써 상변화 소자를 완성한다.

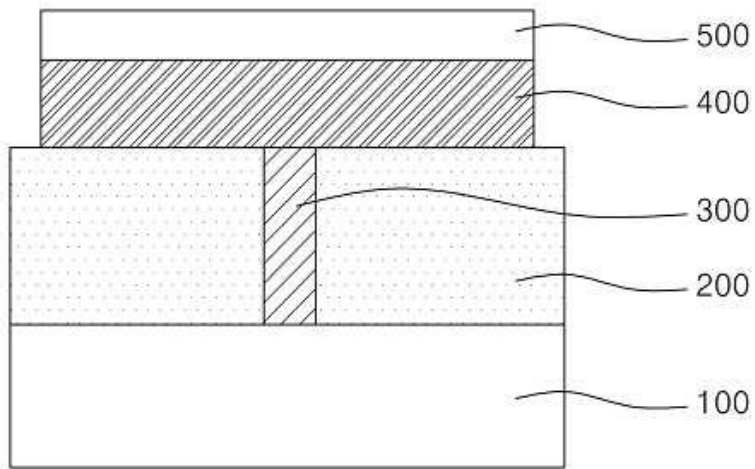
[0102] 상기의 본 발명을 바람직한 실시예를 중심으로 살펴보았으며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 본질적 기술 범위 내에서 상기 본 발명의 상세한 설명과 다른 형태의 실시예들을 구현할 수 있을 것이다. 여기서 본 발명의 본질적 기술범위는 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

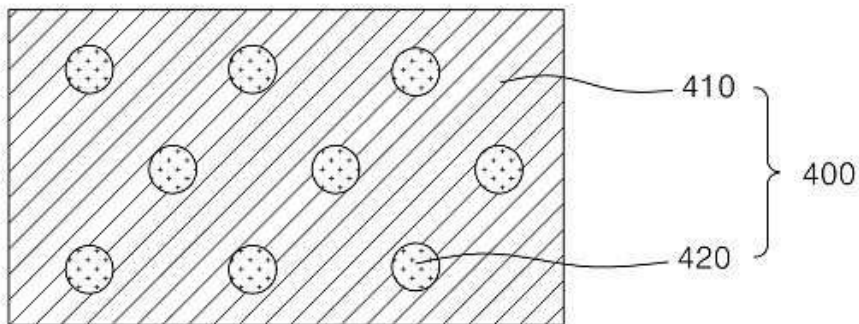
- [0103] 100: 제1전극
- 200: 절연막
- 210: 컨택 홀
- 300: 발열층
- 400: 칼코겐화물-비전도체 나노복합소재 박막층
- 410: 칼코겐화물
- 420: 비전도체 입자
- 500: 제 2전극
- 600: 기판

도면

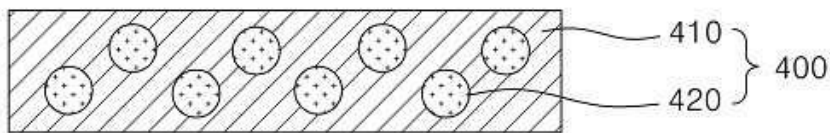
도면1



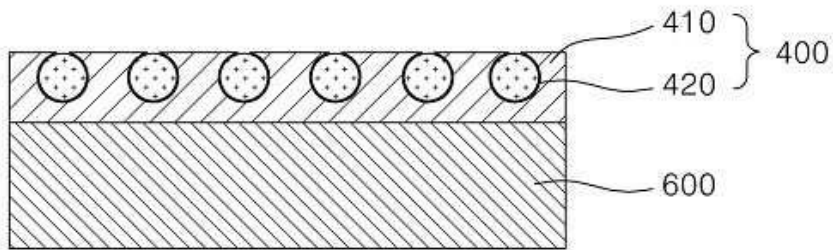
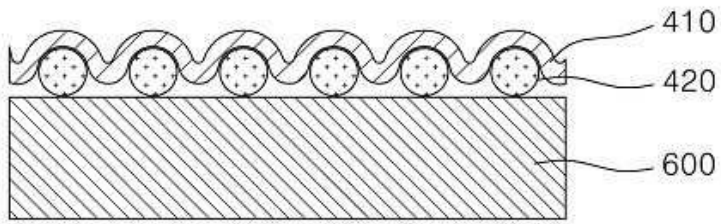
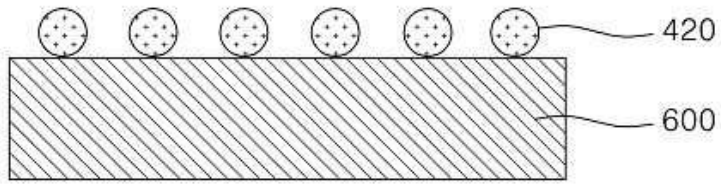
도면2



도면3



도면4



도면5

