



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0158873
(43) 공개일자 2024년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10N 70/00 (2024.01) H10B 63/10 (2023.01)
H10N 70/20 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10N 70/8828 (2023.02)
H10B 63/10 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2024-0149751(분할)
(22) 출원일자 2024년10월29일
심사청구일자 2024년10월29일
(62) 원출원 특허 10-2021-0145549
원출원일자 2021년10월28일
심사청구일자 2021년10월28일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
조만호
서울특별시 강남구 선릉로 8(개포동 140) 래미안
블레스티지 211동 1101호
임현욱
서울특별시 송파구 문정로 197(오금동) 삼성아파트 1동 101호
이창우
서울특별시 양천구 목동중앙본로7가길 48, 태진하우스 203호(목동)
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 5 항

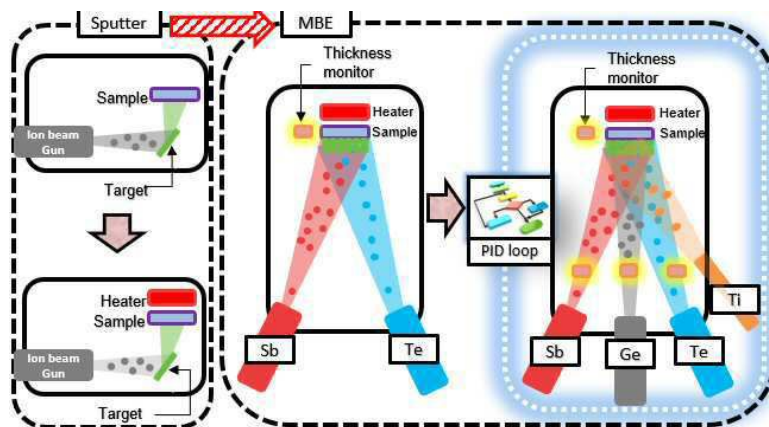
(54) 발명의 명칭 분자선 에피택시 방법으로 증착된 전이금속 도핑-계면 상변이 물질

(57) 요약

본 발명은 분자선 에피택시 방법으로 증착된 전이금속 도핑-계면 상변이 물질, 이를 제조하는 방법 및 이를 포함하는 상변이 메모리 소자에 관한 것이다.

본 발명에 따른 계면 상변이 물질은 높은 결정성과 결맞음(Coherence)을 나타낼 수 있으며, 우수한 동작 효율 및 일관된 소자 동작으로 신뢰성 있는 비휘발성 메모리 소자를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H10N 70/021 (2024.05)

H10N 70/231 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711133832
과제번호	10080625
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	전자정보디바이스산업원천기술개발(R&D, 정보화)
연구과제명	초고속 / 저에너지 멀티레벨 메모리/시냅스 소자 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

티타늄이 도핑된 Sb_2Te_3 층인 제1층 및 GeTe 층인 제2층이 교대로 증착된 계면 상변이 물질(interface Phase Change Material)로서,

상기 도핑은 Sb의 일부가 티타늄으로 치환된 것이며,

제1층의 티타늄 도핑량은 계면 상변이 물질을 구성하는 원자 수 대비 5 내지 10%이고,

분자선 에피택시 방법(Molecular Beam Epitaxy, MBE) 으로 제조되는, 티타늄의 도핑으로 구조적 결맞음(coherence)이 개선된 계면 상변이 물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

가장 하단에 증착된 제1층을 제외한 제1층의 두께는 1nm 내지 3nm이고, 제2층의 두께는 0.5nm 내지 1.5nm인 계면 상변이 물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

제1층은 홀수층이고 제2층은 짝수층으로, 가장 상단에 제1층이 위치하는 계면 상변이 물질.

청구항 4

기판을 준비하는 단계; 및

상기 기판 상에 Sb, Te, 및 Ge를 구성하는 원자 빔과 티타늄 빔을 공급하여 분자선 에피택시 방법으로 티타늄이 도핑된 Sb_2Te_3 층인 제1층과 GeTe 층인 제2층을 교대로 증착시키는 단계;를 포함하는,

제1항에 따른 계면 상변이 물질의 제조 방법.

청구항 5

제1전극; 상기 제1전극과 이격된 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 구비된 제1항에 따른 계면 상변이 물질을 포함하는 상변이 메모리 소자(Phase-Change Random Access Memory(PCRAM)).

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 분자선 에피택시 방법으로 증착된 전이금속 도핑-계면 상변이 물질, 이를 제조하는 방법 및 이를 포함하는 상변이 메모리 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

4차 산업혁명 시대와 빅 데이터 시장이 도래함에 따라 디지털 기기 및 콘텐츠의 스마트화로 인한 고도화가 진행되면서 기기당 메모리 탑재량이 기하 급수적으로 늘어나게 되었다. 위와 같은 요구에 맞춰 ‘디램’과 ‘낸드 플래시’는 지난 수 세대 동안 집적도를 극대화하는 방식으로 발전해 왔으나, 현재 수 nm 수준의 집적화 과정에 있어 초미세화에 따른 주변 cell 간의 간섭 증가로 인한 데이터 관독 불량 문제가 발생하였고, 디램의 휘발성 문제로 인해 연산한 정보를 저장하기 위한 낸드 플래시는 디램에 비해 상대적으로 동작 속도가 느려 폰노이만

구조의 한계가 드러났고, 동일한 장소에서 연산과 저장이 모두 가능한(in-memory computing) 상변이 물질 기반의 ‘스토리지 클래스 메모리’를 통해 차세대 메모리군 선점하려는 연구들이 진행되어왔다.

[0004] 상변이 물질은 전기적 저항 차이가 큰 두 상(비정질과 결정)을 갖는 물질 군으로써, 상/하단부 전극 사이에 상변이 물질이 얇게 끼워져 있는 T자 모형의 소자 구조에서 하단부 전극을 통해 펄스가 인가되면 줄열의 형태로 상변이 물질에 전달되어 상변이가 일어나고 상단부 전극과의 접촉을 통해 0 또는 1의 정보를 전달하는 구조이다. 비교적 짧고 강한 세기의 펄스가 결정질의 상변이 물질에 인가되면, 비정질로 상변이하는 ‘리셋’ 과정이 발생하고, 비교적 길고 약한 세기의 펄스가 비정질의 상변이 물질에 인가되면 결정질로 상변이하는 ‘셋’ 과정이 이루어진다. 그리고, 두 과정보다 훨씬 짧고 약한 세기의 펄스를 인가함으로써 미리 기록된 ‘0’과 ‘1’의 정보를 읽어내는 ‘리드’ 과정을 진행시킨다. 합금(alloy) 중심의 기존 상변이 물질들의 경우, 안정한 결합 구조로 잘 정렬되어 있는 결정질에서 비정질로 상변이하는 리셋 과정에서 액체 상태를 거쳐 가기 때문에 줄열 과정에서 불필요한 열적 낭비가 필연적이다.

[0005] 이를 보완하기 위하여 소자의 동작 시 열효율을 최소화하기 위하여, 계면 상변이 물질로써 단상(single phase)의 상변이 물질, 특히 GeTe와 Sb₂Te₃을 수 nm씩 일정한 두께로 번갈아 쌓아 올린 초합금 구조가 제안되었다.

[0006] 계면 상변이 물질(interfacial Phase Change Material, iPCM)은 합금 구조의 기존 상변이 물질들과는 다르게, 전기적 저항 차이를 갖는 두 상이 모두 결정 구조에 해당한다. 즉, 비정질과 결정 구조를 셋/리셋 과정을 통해 오가는 것이 아니라, 결정과 준안정 상태의 결정 구조 상태 기반으로 동작하는 구조이다. 따라서, 리셋 과정시 줄열 기반의 시스템에서 액상을 거치지 않고, 전기장 조절을 통한 상변이 과정을 통해 엔트로피 변화를 최소화시킬 수 있어 저전력, 초고속으로 동작하는 메모리 제작 가능성을 제시하게 되었다.

[0007] 그러나, 위와 같은 장점에도 불구하고, 초격자 구조 제작에 있어 격자 구조의 부조화(lattice mismatch) 및 두께 조절 등의 문제로 인해 제작 있어 상당한 어려움이 따랐고, 우수한 박막 질을 갖는 계면 상변이 물질 제작은 전 세계적으로 아직 부재한 상황이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 계면 상변이 물질의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 높은 결정성과 결맞음(Coherence)이 확보된 계면 상변이 물질을 제공하고자 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 계면 상변이 물질의 각 계면에서 안정적이고, 원활한 스위칭을 가능하게 하여 비휘발성 메모리 소자에 있어 우수한 동작 효율 및 신뢰성을 나타내는 계면 상변이 물질을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은 분자선 에피택시(MBE) 증착법과 티타늄 도핑을 활용하여 높은 결정성과 결맞음(Coherence)이 확보된 계면 상변이 물질을 제조할 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성시켰다.

[0013] 본 발명은 텔레늄(Te)을 함유하는 칼코지나이드계 물질;을 포함하는 제1층 및 제2층이 교대로 증착된 계면 상변이 물질(interface Phase Change Material)로서, 제1층은 티타늄으로 도핑되고 분자선 에피택시 방법(Molecular Beam Epitaxy, MBE)으로 제조되는 계면 상변이 물질을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 계면 상변이 물질을 포함하는 상변이 메모리 소자를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 계면 상변이 물질은 높은 결정성과 결맞음 및 계면에서 낮은 표면 거칠기를 나타낼 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면 대면적으로 균일한 두께를 갖는 초격자 구조를 제작할 수 있으며, 상변이 거동이 제한된 저항 레벨 하에서 일관된 소자 작동을 구현시켜 신뢰성있는 비휘발성 메모리 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명에 따른 분자선 에피택시 방법과 종래의 방법인 스퍼터링방법을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 $\text{GeTe/Sb}_2\text{Te}_3$ 계면 상변이 물질에 티타늄 원소 도핑량의 증가에 따른 주사 탐침 현미경(AFM)을 통해 표면 거칠기(morphology)를 확인한 이미지이다.
- 도 3은 iPCM(LRS), iPCM(M-Ti LRS), 및 iPCM(H-Ti LRS)의 X-Ray 반사율(XRR) 그래프이다.
- 도 4는 X-ray 회절 패턴(XRD) 그래프를 나타낸 것으로, iPCM(Undoped), iPCM(Moderately doped), 및 iPCM(Highly doped)의 XRD를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 iPCM(Undoped) 및 iPCM(Moderately doped)에 대한 투과전자현미경(HAADF-STEM)을 통해 각 층의 두께 및 반데르발스 간극을 보여주는 단면도이다.
- 도 6은 iPCM(Undoped), iPCM(Moderately doped)에 대한 X선 광전자 분광 측정(XPS) 그래프를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다.
- [0020] 한편, 본원에서 개시되는 각각의 설명 및 실시형태는 각각의 다른 설명 및 실시 형태에도 적용될 수 있다. 즉, 본원에서 개시된 다양한 요소들의 모든 조합이 본 발명의 범주에 속한다. 또한, 하기 기술되는 구체적인 서술에 의하여 본 발명의 범주가 제한된다고 할 수 없다.
- [0021] 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0022] 본 발명은 텔레늄(Te)을 함유하는 칼코지나이드계 물질;을 포함하는 제1층 및 제2층이 교대로 증착된 계면 상변이 물질(interface Phase Change Material)로서, 제1층은 티타늄으로 도핑되고 분자선 에피택시 방법(Molecular Beam Epitaxy, MBE)으로 제조되는 계면 상변이 물질에 관한 것이다.
- [0023] 본 발명에서 “계면 상변이 물질(Interfacial Phase Change Material, iPCM)”은 초격자 상변이 물질, 초격자 상변화 물질로도 불리며, 합금 구조가 아닌 단상(single phase)의 상변이 물질이 번갈아 증착된 형태를 나타내는 것으로, 고저항의 결정질과 저저항의 결정질 상태를 오가면서 동작한다. 대표적인 계면 상변이 물질은 $\text{GeTe/Sb}_2\text{Te}_3$ 가 있다.
- [0024] 본 발명은 계면 상변이 물질을 증착하는 데에 있어, 분자선 에피택시(Molecular Beam Epitaxy, MBE)를 통해 개별 성분들을 박막 성장시키는 방식을 수행하였다. 분자선 에피택시는 도 1을 참고하여 설명한다. 다만, 도 1은 본 발명의 분자선 에피택시 방법의 일 예에 불과하며, 당업계에서 알려진 분자선 에피택시 방법이라면 제한없이 적용 가능하다.
- [0025] 계면 상변이 물질을 증착하는 기존의 방식 중 하나인 스퍼터링의 경우, 이온 빔 건(ion beam gun)을 통해 불활성기체의 플라즈마가 화학 기상 증착법(CVD)를 통해 증착되어 있는 타겟을 강하게 때리면서, 불활성기체와 해당 박막 내 일부가 치환되면서, 이러한 성분들이 기판에 증착하여 박막을 형성한다.
- [0026] 하지만, 이러한 방식으로 계면 상변이 물질을 증착하는 경우, 다른 물질과는 다르게 증착 모멘텀이 상당히 강하기 때문에 초격자 구조가 아닌 합금 형태로 증착되는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 열처리 과정에서 초격자 구조보다 합금 형태로 수렴하게 되어 결과적으로 초격자 구조를 형성하는데에 어려움이 있었다.
- [0027] 하지만, 본 발명에 따르면, 분자선 에피택시 방법을 통해 주어진 열에 따라 실시간으로 각 원소별 유량을 미세하게 조절하여 우수한 결정성을 가지면서 초격자 구조의 계면 상변이 박막을 합성할 수 있었다.
- [0028] 분자선 에피택시(molecular beam epitaxy, MBE) 방법은 진공상태의 기판에 분자선을 충돌시켜 단결정 박막을 성장시키는 것으로, 고진공실에 기판을 설치하고 증착시키고자 하는 물질의 구성 원소들을 증발시키면서 이로부터 생긴 분자선 또는 원자선을 그 기판 위에 충돌시키는 것이다. 구체적으로, 도펀트 성분과 증착하고자 하는 원자 성분들을 각각 격리된 분출 셀(effusion cell)에 준비하고, 이를 가열하여 기판을 겨냥한 각 성분들의 빔이 셀로부터 사출되어 기판 표면 위에 뿌려지게 된다. 여기서 제1층 및 제2층이 교대로 증착되어야 하므로, 제1층을

증착시, 제1층을 구성하는 성분들의 빔을 사출시키고, 제2층을 증착 시, 제2층을 구성하는 성분들의 빔을 사출시켜, 제1층과 제2층을 교대로 증착시킬 수 있다.

- [0029] 각 성분들은 기판 및 기증착된 물질과의 선택성에 따라 상이한 탈착률을 가질 수 있다. 기판 표면에 뿌려지는 성분들의 유량을 조절하기 위하여 PID 제어기를 사용할 수 있으며, 이에 따라 높은 품질의 박막 성장을 가능하게 한다. 계면 상변이 물질을 증착하기 위한 기판은 사파이어(Al_2O_3)기판, 탄화규소(SiC)기판, 질화갈륨(GaN)기판, ZnO 기판, ZnMg 기판, 또는 규소(Si) 기판일 수 있고, 바람직하게는 규소(Si) 기판일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0030] 본 발명의 계면 상변이 물질을 구성하는 원자들은 열 증발 방법이나 전자선 증발 방법 등 그 방법에 제한 없이 초순수 기체 형태의 빔을 형성할 수 있으며, 바람직하게는 열 증발 방법을 사용할 수 있다. 하지만, 티타늄은 증착 온도가 높아 열 증발 방법(Thermal Evaporation)이 아닌 전자선 증발(Electron Beam Evaporation) 방법으로 분자선 에피택시 방법을 진행할 수 있다.
- [0031] 분자선 에피택시 방법으로 증착시, 가장 먼저 기판 상에 제1층의 시드층을 증착시킬 수 있으며, 상기 시드층은 계면 상변이 물질을 구성하는 각각의 층보다 두꺼울 수 있다. 본 발명에 따르면, 계면 상변이 물질을 구성하는 원소들의 증착 비율을 조절하기 위하여 분자선 에피택시 장치 내 각 원소별 셀의 온도를 조절할 수 있다.
- [0032] 분자선 에피택시 방법으로 제1층 및 제2층을 교대로 증착시 제1층의 증착 시간은 10분 내지 40분일 수 있고, 제2층의 증착 시간은 1분 내지 8분일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0033] 또한, 본 발명의 분자선 에피택시 장치 내에서 두께 모니터기로 제1층 및 제2층이 교대로 적층되는지 여부 및 그 두께를 확인할 수 있다.
- [0034] 분자선 에피택시 방법에서 제1층과 제2층이 증착시, PID 제어기를 통해 제어될 수 있다. 구체적으로, PID 알고리즘을 사용하여 원자선이 기판 표면과 충돌하는 비율이나, 셀에 공급되는 전류 또는 전압, 증착 유량, 원자선의 속도, 세기 등을 조절할 수 있다.
- [0035] PID 알고리즘은 대표적인 폐쇄 루프 피드백 제어 방법이다. 기본적으로 제어하고자 하는 대상의 출력값을 측정하여 설정값과 비교하여 오차를 계산하고 이 오차값을 이용해 제어에 필요한 제어값을 계산하는 방식이다.
- [0036] 구체적으로, 셀에 연결되어 있는 전력 공급 장치를 랩 뷰(Lab View)와 호환시켜 해당 랩뷰를 통해 PID 비례 상수 값들을 지정하여 전력 공급 장치의 전류 및 전압을 민감하게 변화시킬 수 있으며, 이에 따라 목표한 증착 유량을 맞춰 증착시 오차를 줄일 수 있다.
- [0037] 본 발명에서 원소 분출 셀로부터 원자선 또는 분자선이 지나가는 경로에 모니터기를 구비할 수 있고, 이러한 모니터기로부터 얻어지는 값으로 PID 알고리즘을 진행할 수 있다.
- [0038] PID 알고리즘을 사용하는 경우, 이를 사용하지 않을 때에 비해 균일하게 계면 상변이 물질의 제1층과 제2층이 교대로 증착 가능하고, 칼코지나이드계 원소와 티타늄 원소의 증착량에 대한 오차를 줄일 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 계면 상변이 물질은 텔레늄(Te)을 함유하는 칼코지나이드계 물질로 구성된 제1층과 제2층이 교대로 증착된 형태이고, 제1층은 티타늄이 도핑된 것일 수 있다. 분자선 에피택시 방법으로 칼코지나이드계 물질층을 증착할 때 대면적에서 좌굴(buckling)이 생겨, 펄스에 따른 각 계면 근처에서의 상변이 거동이 균일하게 발생하는데 있어 어려움이 있었으나, 티타늄을 도핑하여 대면적에서 좌굴을 최소화할 수 있었으며, 이에 따라 제조된 메모리 소자는 보다 안정적인 동작 구현이 가능하였다.
- [0040] 본 발명에 따른 제1층과 제2층이 교대로 증착된 계면 상변이 물질에서 제1층은 홀수층이고 제2층은 짝수층일 수 있다. 또한 제1층 및 제2층은 서로 다른 칼코지나이드계 물질로 구성될 수 있다. 칼코지나이드계 물질은 S, Se, 및 Te 의 칼코젠 원소를 포함하는 화합물로서, 금속 칼코지나이드계 물질 또는 비금속 칼코지나이드계 물질일 수 있다. 본 발명에 따른 칼코지나이드계 물질은 Te를 포함할 수 있고, Ge, Sn, Sb, As, 및/또는 S 을 추가적으로 포함할 수 있으며, 구체적으로는 GeTe , Sb_2Te_3 , SnTe 를 포함할 수 있다.
- [0041] 보다 구체적으로 계면 상변이 물질의 제1층은 Sb와 Te를 포함할 수 있고, 제2층은 Ge 와 Te를 포함할 수 있다. 바람직하게는 계면 상변이 물질층의 제1층은 Sb_2Te_3 층이고, 제2층은 GeTe 층이며, 이러한 제1층과 제2층이 교대로 증착된 형태를 포함할 수 있다.
- [0042] 바람직하게는 제1층은 티타늄으로 도핑된 sb_2Te_3 층일 수 있다. 여기서 티타늄은 Sb의 일부가 Ti로 치환된 것일

수 있다. Sb와 치환된 티타늄은 Te와 결합할 수 있고, Sb와 동일하게 Te와 팔면체 구조(octahedral motif)로 결합할 수 있다. 이에 따라 그 결합에너지가 변하지 않아 상분리가 일어나지 않을 수 있다.

[0043] 바람직하게는 본 발명에 따른 계면 상변이 물질의 제1층은 티타늄이 도핑된 Sb_2Te_3 일 수 있다. 이는 $Ti_xSb_2Te_3$ 로 표현될 수 있고, x는 Sb 및 Te의 원자수 합 대비 Ti의 원자수를 의미한다. 예를 들어, x가 0.4인 $Ti_{0.4}Sb_2Te_3$ 는 2개의 Sb와 3개의 Te 대비 Ti는 0.4개 포함된다는 것으로, 비율을 계산해보면 Sb_2Te_3 의 총 원자수 대비 대략 8%의 티타늄이 도핑되는 것을 의미한다.

[0044] 본 발명의 일 실시 양태에서, 티타늄의 도핑량은 칼코지나이드계 물질을 구성하는 원자 수 대비 5 내지 10%일 수 있다. 바람직하게는 6 내지 10%, 또는 7 내지 9%일 수 있다. 티타늄의 도핑량이 지나치게 증가하는 경우, 계면 상변이 물질의 결맞음이 오히려 저하될 수 있다.

[0045] 제1층이 Sb_2Te_3 층이고 제2층이 GeTe층일 때, 제1층에 티타늄을 도핑하는 경우, 제2층의 GeTe 층에서 Ge가 일부 Sb로 치환될 수 있고, 따라서 제2층에 Sb가 존재하여 GeTe 층에서 Sb와의 상호섭임이 일어날 수 있다.

[0046] 티타늄이 도핑된 Sb_2Te_3 층과 GeTe 층이 교대로 증착된 계면 상변이 물질은 티타늄, Sb, Te 원소들의 셀과 Ge 및 Te 원소들의 셀을 갖는 챔버들을 준비하고, 이를 가열하여 형성된 분자선 또는 원자선을 기관 상에 충돌시키는 분자선 에피택시 방법으로 제조될 수 있다.

[0047] 본 발명의 계면 상변이 물질에서 제1층은 홀수층이고 제2층은 짝수층으로, 계면 상변이 물질의 가장 상단에 제1층이 위치할 수 있다. 즉, 본 발명의 계면 상변이 물질을 제조시, 제1층이 마지막으로 증착되고, 제1층 및 제2층의 총 개수는 홀수개일 수 있다. 본 발명의 계면 상변이 물질에서 제1층 및 제2층의 두께는 각각 0.5nm 내지 3nm 일 수 있다. 바람직하게, 제1층의 두께는 1nm 내지 3nm일 수 있고, 제2층의 두께는 0.5nm 내지 1.5nm일 수 있다.

[0048] 단, 본 발명의 계면 상변이 물질 중 가장 하단에 증착된 제1층은 상기 두께 범위가 아닌 다른 층보다 두꺼운 시드층일 수 있다.

[0049] 본 발명은 또한, 기관을 준비하는 단계; 및 상기 기관 상에 칼코지나이드계 물질을 구성하는 원자 빔과 티타늄 빔을 공급하여 분자선 에피택시 방법으로 칼코지나이드계 물질을 포함하는 제1층과 제2층을 교대로 증착시키는 단계;를 포함하고, 칼코지나이드계 물질은 텔레늄(Te)을 함유하며, 상기 제1층은 티타늄으로 도핑된 층인 계면 상변이 물질의 제조 방법에 관한 것이다.

[0050] 본 발명에 따른 계면 상변이 물질의 제조 방법에서 기관 및 분자선 에피택시 방법은 상기 계면 상변이 물질에서 설명한 내용을 동일하게 적용 가능하다.

[0051] 본 발명에 따른 제조 방법에서 칼코지나이드계 물질을 구성하는 원자 빔은 계면 상변이 물질을 구성하는 칼코지나이드계 물질로 결정화되어 증착되고, 티타늄 빔은 칼코겐 원자 빔 및 금속 원자 빔과 함께 공급되어 티타늄을 도핑할 수 있다.

[0052] 분자선 에피택시 방법으로 티타늄이 도핑된 층과 그렇지 않은 층이 교대로 증착된 형태를 나타내는 계면 상변이 물질을 제조할 수 있고, 이는 PID 알고리즘을 통해 제어할 수 있다.

[0053] 본 발명은 또한, 제1전극; 상기 제1전극과 이격된 제2전극; 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 구비된 본 발명에 따른 계면 상변이 물질을 포함하는 상변이 메모리 소자에 관한 것이다.

[0054] 본 발명에 따른 상변이 메모리 소자는 당업계에서 알려진 메모리 소자 제조 방법을 사용하여 제조될 수 있으며, 제조 방법에 있어 제한되지 않는다.

[0055] 한편, 상변이 메모리 소자 내의 제1전극과 제2전극은 수평방향으로 이격하여 배치할 수 있으며, 이들 사이에 계면 상변이 물질을 구비시킬 수 있다. 하지만 이는 예시적인 것에 불과하고, 제1전극과 제2전극의 방향, 형태, 사이즈는 다양하게 설정될 수 있다.

[0056] 제1전극 및 제2전극에서 이들에 의해 인가되는 전압 필스에 따라 계면 상변이 물질의 결정 상태가 변화될 수 있으며, 이에 따라 메모리 소자의 동작이 가능해진다.

[0057] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예 및 실험예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예 및 실험예에 의해 본 발명의 내용이

한정되는 것은 아니다.

[실시예]

제조예 - 분자선 에피택시 방법을 이용한 Ti가 도핑된 GeTe/Sb₂Te₃ 계면 상변이 물질의 제조

실리콘 기판을 아세톤/메탄올 및 HF 용액으로 세정하였다. 세정된 기판을 분자선 에피택시 성장 챔버에 도입하였다. 이 후, 분자선 에피택시 성장 챔버 내에 Sb, Ge, Te, Ti 분출셀(effusion cell)을 준비하였으며, 초고진공에서 80분동안 대략 7nm 의 Ti-Sb₂Te₃를 증착시켜 시드층을 형성하였다. 이 후, 온도를 170도로 유지한 채 5분 동안 Ge 및 Te를 1:1의 비율로 1nm 가량 증착시킨 후, 20분동안 전자 빔 물리적 증착법에 따라 Ti 를 도핑하면서 Sb와 Te의 2:3의 비율로 2nm 가량 증착시켰으며, 상기 짝수층과 홀수층의 증착을 반복적으로 수행하였다. 여기서, PID 제어기를 사용하여 각 원소별 증착유량을 조절하였다.

이에 따라, 8%의 티타늄이 도핑된 GeTe/Sb₂Te₃ 계면 상변이 물질과 12%의 티타늄이 도핑된 GeTe/Sb₂Te₃ 계면 상변이 물질을 제조할 수 있었다.

또한, 티타늄이 도핑되지 않은 GeTe/Sb₂Te₃ 계면 상변이 물질은 상기 제조방법에서 티타늄을 도핑하지 않는 것을 제외하곤 동일한 방식으로 제조하였다.

하기 실험예들에서 iPCM(LRS) 또는 iPCM(undoped)는 티타늄을 도핑하지 않은 GeTe/Sb₂Te₃ 계면 상변이 물질이고, iPCM(M-Ti LRS) 또는 iPCM(Moderately doped)는 GeTe/Ti_{0.4}Sb₂Te₃ 계면 상변이 물질로서, 티타늄이 대략 8%로 도핑된 것이고, iPCM(H-Ti LRS) 또는 iPCM(Highly doped)는 GeTe/Ti_{x>0.6}Sb₂Te₃ 계면 상변이 물질로서, 티타늄이 대략 12%로 도핑된 것이다.

실험예 1 - Ti이 도핑된 GeTe/Sb₂Te₃ iPCM 박막의 표면 거칠기 측정

GeTe/Sb₂Te₃ 계면 상변이 물질에 있어 티타늄 원소 도핑량에 따른 표면 거칠기를 주사 탐침 현미경(Atomic Force Microscopy)을 통해 확인하였으며, 이를 도 2에 나타내었다.

도 2에서 Rq는 박막 표면 높이의 평균 제곱근 오차(rms)를 나타내는 것으로, 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 티타늄이 도핑되지 않은 경우 Rq가 1nm 였으나, 티타늄이 4% 도핑된 경우 Rq가 0.7nm 이고, 8% 도핑된 경우 Rq가 0.4nm였다.

표면 거칠기는 최하단층부터 상단층까지의 좌굴이 모두 함해진 수치로서, 티타늄을 도핑함으로써 Rq가 0.4nm 수준으로 해당 박막이 옴스트롱 스케일 내로 결맞음이 확보되었음을 확인할 수 있다.

실험예 2 - Ti이 도핑된 GeTe/Sb₂Te₃ iPCM 박막의 XRR 그래프 분석

도 3에는 iPCM(LRS), iPCM(M-Ti LRS), 및 iPCM(H-Ti LRS) 의 X-Ray 반사율(XRR) 그래프를 나타내었다.

XRR 그래프에서는 계면 상변이 물질의 구조에서 원자 배열의 주기성을 담보하는 Fringe(반복되는 간섭 무늬)의 배열을 확인함을 통해 결맞음(Coherence)의 확보 여부를 확인하였다.

티타늄을 도핑하는 경우, 도핑하지 않는 경우에 비해 계면에서의 Fringe의 배열이 선명해짐에 따라 계면에서의 결맞음이 확보되었음을 확인할 수 있다.

다만, iPCM(H-Ti LRS)은 티타늄의 iPCM(M-Ti LRS)에 비해 오히려 Fringe 배열이 무너졌음을 확인할 수 있다. 이는 Ti의 비중이 높아지게 되면 TiTe₂와 같은 TMDC(Transition Metal Di-Chalcogenide) 구조 또한 반데르발스 간격을 갖는 안정한 구조로써 해당 박막 구성 내에서 분포하게 되기 때문이다. 해당 구조는 GeTe와의 격자 부조화(Lattice Mismatch)값이 12%에 육박하므로 Sb₂Te₃와 GeTe간의 해당 값(2.2%)과 비교하였을 때 격자 부조화 값이 높아 티타늄의 도핑량이 지나치게 높은 경우 초격자 박막 구성을 유지하는 데 어려움이 따를 수 있다.

[0076] **실험예 3 - Ti이 도핑된 GeTe/Sb₂Te₃ iPCM 박막의 X-ray 회절 패턴 분석**

[0077] 도 4는 X-ray 회절 패턴 그래프를 나타낸 것으로, iPCM(Undoped), iPCM(Moderately doped), 및 iPCM(Highly doped) 의 XRD 을 나타낸 그래프이다.

[0078] 도 4에서 x축의 q는 오더 파라미터(order parameter)로써 측정한 Cu K-alpha X선의 파장($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)에 대해, $q=4\pi\{(2\theta)/\lambda\}$ 에 대응된다. 피크(peak)의 각도 변화를 브래그 방정식($n\lambda=2d\sin\theta$)에 대입하였을 때, 도핑으로 인해 발생하는 격자 부조화(lattice mismatch)가 낮음을 확인할 수 있다.

[0079] 도 4는 X-ray 회절 패턴 분석(θ to 2θ)을 통해서 GeTe/(Ti-)Sb₂Te₃ 계면 상변이 물질이 c-axis 방향으로 정렬되어 있음을 확인할 수 있다. 또한, 티타늄이 적정량으로 도핑된 경우, 결정성이 우수해지지만, 그 양이 과다해지면 오히려 결정성을 저해함을 확인할 수 있다.

[0081] **실험예 4 - Ti이 도핑된 GeTe/Sb₂Te₃ iPCM 박막의 TEM 및 XPS 측정**

[0082] 도 5에는 티타늄이 도핑되지 않은 GeTe/Sb₂Te₃ iPCM 박막과 티타늄이 8% 도핑된 GeTe/Sb₂Te₃ iPCM 박막의 투과전자현미경(high-angle annular dark field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)를 확인한 이미지를 나타내었다. 도 5를 통해 각 층의 두께 및 반데르발스 간극을 확인하였다.

[0083] 투과전자현미경으로 관찰한 이미지 내의 강도를 프로파일링하여 각 원자층의 구성을 확인하였다. 구체적으로, 각 원소의 Z(양성자 개수)값의 제곱에 비례하여 밝기가 결정되므로 상대적으로 원자 번호가 낮은 Ge, Ti이 Sb, Te에 비해 낮은 강도(intensity)를 갖게 된다. 티타늄의 경우 해당 박막에서 Sb의 위치에서 Sb를 치환하여 Te과 결합하므로 Sb 층 내의 평균 강도 값을 낮게 만드는 식으로 데이터에 나타난다. 또한, 반데르발스 간격에 인접한 Ge 층의 경우 Sb 와의 상호 섞임(intermixing)이 일어나는 것이 관측되었다.

[0084] 또한, 티타늄이 도핑되기 전의 GeTe/Sb₂Te₃ iPCM 박막의 경우 면내(in-plane) 방향으로의 정렬(ordering)이 맞지 않아 내재된 결함(intrinsic defect)이 없는 텔레륨 층의 세기(intensity)가 일정하지 않고 불균일한데 비해, 티타늄이 도핑된 GeTe/Sb₂Te₃ iPCM 박막의 경우 Te 층의 균일한 세기를 통해 면내 에서의 정렬성 및 결맞음이 보다 개선되었음을 확인할 수 있다.

[0085] 도 6에는 티타늄이 도핑되지 않은 GeTe/Sb₂Te₃ iPCM 박막(GT/ST)과 티타늄이 8%로 도핑된 GeTe/Sb₂Te₃ iPCM 박막(GT/Ti-ST) 의 X선 광전자 분광 스펙트럼(XPS)을 나타내었다. 도 6으로부터 박막을 구성하고 있는 각각의 원소들의 결합 상태를 확인할 수 있다.

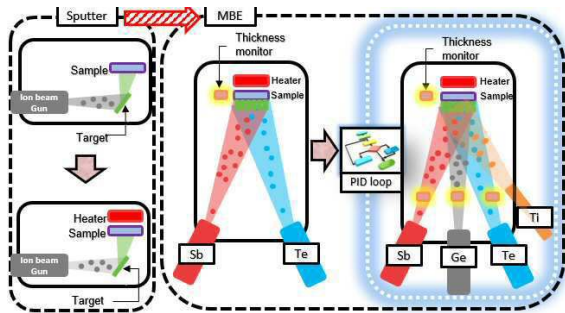
[0086] 도 6을 측정시, iPCM 박막의 제조에서부터 측정까지의 모든 과정은 인-시츄(in-situ)에서 진공을 깨지 않고 진행하여 산화 및 오염으로 인해 각 원소의 결합 에너지(Binding Energy)가 분산되는 것을 방지하였다.

[0087] 티타늄 원소의 경우, 초격자 구조에 도핑된 이후에도 Ti-Sb₂Te₃ 합금 구조에서와 같이 Te과만 팔면체 구조(octahedral-motif)로 결합하기 때문에 결합 에너지가 변하지 않은 것이 확인되었다. Sb의 경우 Ti와 Te간의 강한 결합으로 인해 Ti의 2nd nearest 위치에 있는 Sb와 Te간의 결합이 비교적 느슨해져 결합 에너지가 도핑 이후 가우스-로렌츠 선형으로 피팅(Gaussian-Lorentz fitting)하였을 때 두 개의 결합 구조로 나뉘어지는 것이 확인됐다.

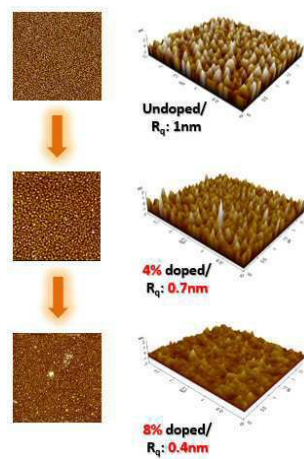
[0088] Ge의 경우, Sb₂Te₃ 층의 변화로 인해 약간의 Strain 효과만 있을 뿐 결합 에너지에 있어 큰 변화가 일어나지 않았다. Te의 경우, 자기 자신을 제외한 모든 원소와 결합하기 때문에 측정에서의 표피 두께 수준(Skin depth) 등을 고려할 때, 서로 다른 박막에서 측정한 해당 원소의 결합 에너지의 변화를 확인하기는 어려웠다. 결론적으로, 티타늄 도핑으로 인해 새로운 상 분리(Phase Separation)가 야기되지 않고, Sb₂Te₃층 내에서 Sb를 치환하여 Te과 견고한 결합을 유지함으로써 기존의 구조가 유지되는 것이 확인되었다.

도면

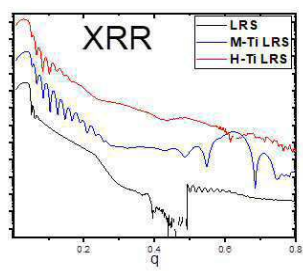
도면1



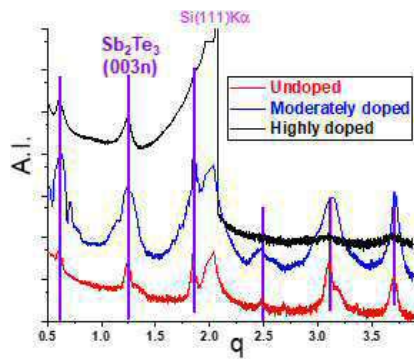
도면2



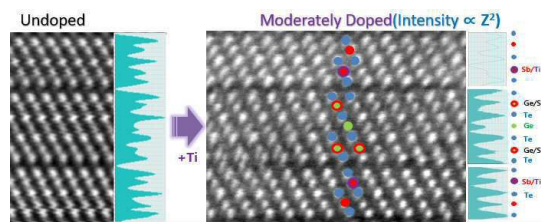
도면3



도면4



도면5



도면6

