



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0144070
(43) 공개일자 2021년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 45/00 (2006.01) H01L 21/02 (2006.01)

H01L 21/66 (2006.01) H01L 27/24 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 45/06 (2013.01)

H01L 21/02356 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0060841

(22) 출원일자 2020년05월21일

심사청구일자 2020년05월21일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

조만호

서울특별시 강남구 선릉로 8, 211동 1101호 (개포동, 래미안블레스티지)

김다솔

서울특별시 서대문구 연희로10길 69, 405호 (연희동)

(74) 대리인

특허법인다나

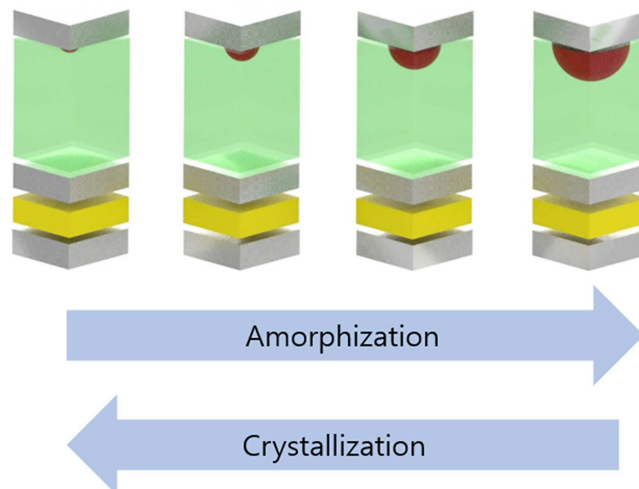
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 상변화 물질의 산화층의 측정 방법 및 이의 제어 방법

(57) 요약

본 출원은 상변화 물질의 산화층의 측정 방법 및 이의 제어 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 상변화 물질의 전기적 저항 스위칭을 결정하는 산화층을 분석하고 제어할 수 있는 상변화 물질의 산화층의 측정 방법 및 이의 제어 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01L 22/12 (2013.01)

H01L 27/2463 (2013.01)

H01L 45/144 (2013.01)

H01L 45/1608 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

3D 크로스포인트 메모리 장치에서 형성된 산화층 두께의 측정 방법으로서,

상기 메모리 장치는:

제 1 금속 전극;

상기 제 1 금속 전극 상에 형성된 셀렉터층;

상기 셀렉터층 상에 형성된 제 2 금속 전극;

상기 제 2 금속 전극 상에 형성된 상변화 물질층; 및

상기 상변화 물질층 상에 형성된 제 3 금속 전극을 포함하며,

이온 빔 스퍼터링 방법 또는 X-ray Reflection(XRR)을 이용하여 상기 제 3 금속 전극과 상기 상변화 물질층 사이에서부터 상기 상변화 물질층의 상층부에 형성되는 산화층의 두께를 측정하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상변화 물질은 다원계 상변화 물질인 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상변화 물질은 Ag-In-Sb-Te계 물질인 방법.

청구항 4

제 1 항의 산화층의 두께를 측정하는 방법에 의하여 측정된 산화층의 두께를 기 설정된 소정의 산화층의 두께와 비교하는 단계; 및

측정된 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 큰 경우, 후속 공정에서 상변화 물질에 대한 증착 온도를 기 실시된 증착 온도 보다 낮추고,

측정된 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 작은 경우, 후속 공정에서 상변화 물질에 대한 증착 온도를 기 실시된 증착 온도 보다 높이는 단계를 포함하는 산화층의 두께를 이용한 상변화 물질의 증착 방법.

청구항 5

Ag-In-Sb-Te계 상변화 물질층을 포함하는 3D 크로스포인트 메모리 장치에서 산화층의 두께를 이용한 상변화 물질의 증착 방법으로서,

제 1 항의 산화층의 두께를 측정하는 방법에 의하여 측정된 산화층의 두께를 기 설정된 소정의 산화층의 두께와 비교하는 단계; 및

측정된 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 큰 경우, 기 설정된 Ag 및/또는 Te의 함량 비율 보다 후속 공정에서 Ag 및/또는 Te의 함량 비율을 높이고,

측정된 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 작은 경우, 기 설정된 Ag 및/또는 Te의 함량 비율 보다 후속 공정에서 Ag 및/또는 Te의 함량 비율을 낮추는 방법.

청구항 6

3D 크로스포인트 메모리 장치에 형성되는 산화층의 제어 방법으로서,

상기 메모리 장치는:

제 1 금속 전극;

상기 제 1 금속 전극 상에 형성된 셀렉터층;

상기 셀렉터층 상에 형성된 제 2 금속 전극;

상기 제 2 금속 전극 상에 형성된 상변화 물질층; 및

상기 상변화 물질층 상에 형성된 제 3 금속 전극을 포함하며,

상기 제 3 금속 전극과 상기 상변화 물질층 사이에서부터 상기 상변화 물질층의 상층부에 형성되는 산화층의 두께를 측정하는 단계;

측정된 산화층의 두께에 대한 정보를 제어부에 전송하는 단계;

상기 제어부가 산화층의 두께를 기 설정된 소정의 산화층의 두께와 비교하는 단계; 및

상기 비교된 데이터를 기반으로 산화층의 두께를 제어하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 산화층의 두께를 제어하는 단계는

상기 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 작은 경우 상기 산화층을 후속 열처리하여 결정화도를 높이는 단계를 포함하는 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 산화층의 두께를 제어하는 단계는

상기 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 큰 경우 상기 산화층에 레이저를 인가하여 상기 산화층을 냉각시켜 비결정화도를 높이는 단계를 포함하는 방법.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상변화 물질은 다원계 상변화 물질인 방법.

청구항 10

제 6 항에 있어서,

상변화 물질은 Ag-In-Sb-Te계 물질인 방법.

청구항 11

3D 크로스포인트 메모리 장치에 형성되는 산화층의 제어 시스템에 있어서,

제 1 금속 전극; 상기 제 1 금속 전극 상에 형성된 셀렉터층; 상기 셀렉터층 상에 형성된 제 2 금속 전극; 상기 제 2 금속 전극 상에 형성된 상변화 물질층; 및 상기 상변화 물질층 상에 형성된 제 3 금속 전극을 포함하는 메모리 장치;

상기 제 3 금속 전극과 상기 상변화 물질층 사이에서부터 상기 상변화 물질층의 상층부에 형성되는 산화층의 두께를 측정하는 산화층 측정 장치;

측정된 산화층의 두께를 기 설정된 소정의 산화층의 두께와 비교하고 산화층의 두께를 증가시키거나 감소시키도록 제어하는 제어부;

상기 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 작은 경우 상기 산화층에 열을 인가하는 후속 열처리 장치; 및

상기 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 큰 경우 상기 산화층에 레이저를 인가하는 레이저 인가 장치를 포함하는 제어 시스템.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상변화 물질은 다원계 상변화 물질인 제어 시스템.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상변화 물질은 Ag-In-Sb-Te계 물질인 제어 시스템.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 상변화 물질의 산화층의 측정 방법 및 이의 제어 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 상변화 물질의 전기적 저항 스위칭을 결정하는 산화층을 분석하고 제어할 수 있는 상변화 물질의 산화층의 측정 방법 및 이의 제어 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] Se, S, Te 원자 같은 6족 물질을 포함하는 칼코지나이드 물질은 상변화 메모리 소자(Phase Change Random Access Memory: PCRAM)에의 응용을 위해 널리 연구되고 있다. 이러한 6족 물질들은 비정질상과 높은 저항과 낮은 반사율을, 결정상에서 낮은 저항과 높은 반사율을 가지며, 이러한 물성적인 차이를 이용하여 0과 1의 메모리 비트를 구현하는 방식으로 응용된다. 특히 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225) 물질이 안정적이고 빠른 상변화 동작 특성을 보여 이러한 물리적인 메커니즘에 대한 연구가 다각도로 진행되었다.

[0003] 상변화 물질은 Te 또는 Sb 기반의 상변화 물질로 분류된다. 현재 전기적 메모리로 상용화된 상변화 물질은 Te 조성이 50%가 넘는 Te 기반의 칼코겐화 상변화 물질이었다. 상변화 과정에서 Te은 국소 구조가 변하지 않는 척추 역할을 하고 있다. 상변화 과정에서 국소 구조의 변화가 있는 Ge, Sb, Ti, Sc 등의 원소들을 통해 상변화 물질의 상변화 특성을 조절한다. Te 기반의 상변화 물질에 비해서, Sb 기반의 상변화 물질은 결정화를 위해 원자들이 움직여야 하는 거리가 작기 때문에 결정화 속도가 빠르고 상변화 에너지가 적게 필요하다. 대표적인 Sb 기반의 상변화 물질인 $\text{Ag}_4\text{In}_4\text{Sb}_{75}\text{Te}_{18}$ 는 우수한 상변화 특성을 가지고 있다.

[0004] 특히, 이러한 상변화 물질은 3D Xpoint라고 불리는 기술에 의하여 구현된 메모리 장치에 많이 사용될 수 있다.

[0005] 3D Xpoint의 상변화 물질은 제작 과정 중에 필연적으로 산소에 노출될 수 밖에 없다.

[0006] 도 1은 종래의 3D Xpoint의 메모리 장치의 모식도이다. 도 1에 도시한 바와 같이, 메탈 라인(metal line)을 수직한 방향으로 연결해야 하므로, 에칭 공정(etching process)이 반드시 필요하다. 이 때 형성된 산화층(oxidation layer)은 전기적 저항을 크게 증가시키고, 국소적인 전기적 저항이 커지므로 인가되는 전력이 커지게 된다. 이로 인해 펄스(pulse)를 통한 상변화는 산화층에서 일어나게 된다.

[0007] 따라서, 3D Xpoint 메모리/스토리지 모듈에서 상변화 물질의 스위칭 특성을 정확하게 제어하기 위해, 산화층을 측정하고 이를 제어하는 방법에 대한 연구가 필요한 시점이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 3D Xpoint 메모리/스토리지 모듈에서 상변화 물질의 스위칭 특성을 정확하게 제

어하기 위해, 이의 제조 공정 중, 상변화 물질의 산화층을 분석하고 제어할 수 있는 상변화 물질의 산화층의 측정 방법 및 이의 제어 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 출원의 일 측면은 3D 크로스포인트 메모리 장치에 형성된 산화층 두께의 측정 방법이다.
- [0010] 일 예시에서, 상기 방법에서, 상기 메모리 장치는: 제 1 금속 전극; 상기 제 1 금속 전극 상에 형성된 셀렉터층; 상기 셀렉터층 상에 형성된 제 2 금속 전극; 상기 제 2 금속 전극 상에 형성된 상변화 물질층; 및 상기 상변화 물질층 상에 형성된 제 3 금속 전극을 포함하며, 이온 빔 스퍼터링 방법 또는 X-ray Reflection(XRR)을 이용하여 상기 제 3 금속 전극과 상기 상변화 물질층 사이에서부터 상기 상변화 물질층의 상층부에 형성되는 산화층의 두께를 측정할 수 있다.
- [0011] 일 예시에서, 상변화 물질은 다원계 상변화 물질일 수 있다.
- [0012] 일 예시에서, 상변화 물질은 Ag-In-Sb-Te계 물질일 수 있다.
- [0013] 본 출원의 다른 측면은 산화층의 두께를 이용한 상변화 물질의 증착 방법이다.
- [0014] 일 예시에서, 전술한 산화층의 두께를 측정하는 방법에 의하여 측정된 산화층의 두께를 기 설정된 소정의 산화층의 두께와 비교하는 단계; 및 측정된 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 큰 경우, 후속 공정에서 상변화 물질에 대한 증착 온도를 기 실시된 증착 온도 보다 낮추고, 측정된 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 작은 경우, 후속 공정에서 상변화 물질에 대한 증착 온도를 기 실시된 증착 온도 보다 높이는 단계를 포함할 수 있다.
- [0015] 일 예시에서, Ag-In-Sb-Te계 상변화 물질층을 포함하는 3D 크로스포인트 메모리 장치에서 산화층의 두께를 이용한 상변화 물질의 증착 방법으로서, 전술한 산화층의 두께를 측정하는 방법에 의하여 측정된 산화층의 두께를 기 설정된 소정의 산화층의 두께와 비교하는 단계; 및 측정된 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 큰 경우, 기 설정된 Ag 및/또는 Te의 함량 비율 보다 후속 공정에서 Ag 및/또는 Te의 함량 비율을 높이고, 측정된 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 작은 경우, 기 설정된 Ag 및/또는 Te의 함량 비율 보다 후속 공정에서 Ag 및/또는 Te의 함량 비율을 낮출 수 있다.
- [0016] 본 출원의 다른 측면은 3D 크로스포인트 메모리 장치에 형성되는 산화층의 제어 방법이다.
- [0017] 일 예시에서, 상기 메모리 장치는: 제 1 금속 전극; 상기 제 1 금속 전극 상에 형성된 셀렉터층; 상기 셀렉터층 상에 형성된 제 2 금속 전극; 상기 제 2 금속 전극 상에 형성된 상변화 물질층; 및 상기 상변화 물질층 상에 형성된 제 3 금속 전극을 포함하며, 상기 제 3 금속 전극과 상기 상변화 물질층 사이에서부터 상기 상변화 물질층의 상층부에 형성되는 산화층의 두께를 측정하는 단계; 측정된 산화층의 두께에 대한 정보를 제어부에 전송하는 단계; 상기 제어부가 산화층의 두께를 기 설정된 소정의 산화층의 두께와 비교하는 단계; 및 상기 비교된 데이터를 기반으로 산화층의 두께를 제어하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0018] 일 예시에서, 상기 산화층의 두께를 제어하는 단계는 상기 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 작은 경우 상기 산화층을 후속 열처리하여 결정화도를 높이는 단계를 포함할 수 있다.
- [0019] 일 예시에서, 상기 산화층의 두께를 제어하는 단계는 상기 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 큰 경우 상기 산화층에 레이저를 인가하여 상기 산화층을 냉각시켜 비결정화도를 높이는 단계를 포함할 수 있다.
- [0020] 일 예시에서, 상변화 물질은 다원계 상변화 물질일 수 있다.
- [0021] 일 예시에서, 상변화 물질은 Ag-In-Sb-Te계 물질일 수 있다.
- [0022] 본 출원의 또 다른 측면은 3D 크로스포인트 메모리 장치에 형성되는 산화층의 제어 시스템이다.
- [0023] 일 예시에서, 상기 시스템은 제 1 금속 전극; 상기 제 1 금속 전극 상에 형성된 셀렉터층; 상기 셀렉터층 상에 형성된 제 2 금속 전극; 상기 제 2 금속 전극 상에 형성된 상변화 물질층; 및 상기 상변화 물질층 상에 형성된 제 3 금속 전극을 포함하는 메모리 장치; 상기 제 3 금속 전극과 상기 상변화 물질층 사이에서부터 상기 상변화 물질층의 상층부에 형성되는 산화층의 두께를 측정하는 산화층 측정 장치; 측정된 산화층의 두께를 기 설정된 소정의 산화층의 두께와 비교하고 산화층의 두께를 증가시키거나 감소시키도록 제어하는 제어부; 상기 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 작은 경우 상기 산화층에 열을 인가하는 후속 열처리 장치; 및 상

기 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 큰 경우 상기 산화층에 레이저를 인가하는 레이저 인가 장치를 포함할 수 있다.

[0024] 일 예시에서, 상변화 물질은 다원계 상변화 물질일 수 있다.

[0025] 일 예시에서, 상변화 물질은 Ag-In-Sb-Te계 물질일 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 3D Xpoint 메모리/스토리지 모듈의 하나의 구성요소인 상변화 물질의 전기적 저항 스위칭을 결정하는 산화층을 정확하게 분석할 수 있다.

[0027] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 3D Xpoint 메모리/스토리지 모듈의 하나의 구성요소인 상변화 물질의 두께를 정밀하게 제어할 수 있다.

[0028] 본 출원의 일 실시예에 따르면, 3D Xpoint 메모리/스토리지 모듈의 제작 단가 인하 및 수율 향상에 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 종래의 3D Xpoint의 메모리 장치의 모식도이다.

도 2는 인듐의 로컬 환경에서의 산소 분자의 침투 속도를 나타내는 개략도이다.

도 3은 금속과 상변화물질 사이에서 산화층이 형성되는 것을 결정질과 비정질에서 설명하기 위한 개략도이다.

도 4는 산화층의 두께를 정량적으로 평가하기 위한 방법론을 설명하기 위한 도면이다.

도 5는 3D 크로스포인트 메모리 장치에 형성되는 산화층의 제어 시스템의 모식도이다.

도 6(a)는 결정질과 비정질에서 AIST의 Ag 3d_{5/2}의 결합 에너지의 스펙트럼이다.

도 6(b)는 결정질과 비정질에서 AIST의 In 3d_{5/2}의 결합 에너지의 스펙트럼이다.

도 6(c)는 결정질과 비정질에서 AIST의 Sb 3d_{5/2} 및 O 1s의 결합 에너지의 스펙트럼이다.

도 6(d)는 결정질과 비정질에서 AIST의 Te 3d_{5/2}의 결합 에너지의 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 구성요소 등이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 구성요소 등이 존재하지 않거나 부가될 수 없음을 의미하는 것은 아니다.

[0031] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0032] 본 출원에서 "제 1" 및 "제 2" 등의 용어는 반드시 순서를 지칭하기 위하여 사용되는 것은 아니며, 각각의 조성물 또는 단계 등을 구분하기 위한 목적으로 사용되는 것이다.

[0033] 3D Xpoint 기술은 동작 속도가 빠르고 비휘발성인 상변화 물질에 기초한다. 이 기술의 단기 목표는 DRAM과 NAND Flash 사이의 속도 병목을 해소하는 새로운 형태의 메모리/스토리지 모듈로 활용되는 것이고, 장기 목표는 DRAM과 NAND Flash 모듈을 대체하는 스토리지 클래스 메모리로 활용되는 것이다. 상변화 물질의 특성에 따라서, 3D Xpoint 메모리/스토리지 모듈의 신뢰 범위를 조정할 수 있다.

[0034] 전술한 바와 같이, 상변화 물질의 전기적 스위칭 특성으로 정보를 저장하는 3D Xpoint 기술은 제작 과정에서 상변화 물질의 산화를 피할 수 없다. 그런데, 산화는 전기적 저항을 크게 증가시키고 이로 인해서 전기 펄스

(electrical pulse)를 인가하면, 국소 영역의 온도가 가장 크게 올라간다. 즉, 전기 펄스로 인한 국소 구조 변화는 산화층에서 일어나는 것이다. 산화층에 대한 분석과 제어가 3D Xpoint 기술의 수율 확보 등에서 가장 중요하며, 또한 산화층은 너무 얇고 구조 주기성이 적어서 분석이 어렵다.

- [0035] 본 출원인은 이러한 문제점들을 극복하고자 상변화 물질의 산화층을 광학적/전기적으로 분석하고, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 활용해 국소 구조에 따른 native oxidation layer의 두께가 크게 달라지는 것을 확인하였으며, 이를 통하여 본 발명을 완성하였다.
- [0036] 상변화 물질(Ge-Sb-Te, Ag-In-Sb-Te, Ti-Sb-Te, Sc-Sb-Te 등)에서 결정 상태가 비결정 상태일 때 보다 산화에 취약하다. 상변화 물질의 결정/비결정 부피비에 의해서 정보가 결정되는 optical storage가 아닌 전기적 저항의 직렬 연결로 정보가 결정되는 electrical storage class memory에서는 산화층을 컨트롤 하는 공정이 필요하다. 3D Xpoint 제작 시에 에칭 등의 상변화 물질 증착 후처리 과정 중에 필연적으로 발생하는 산화층을 조절할 수 있으며, 산화층의 두께를 조절하여 전기적 스위칭 특성을 조절할 수 있다.
- [0037] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 출원의 상변화 물질의 산화층의 측정 방법 및 이의 제어 방법을 상세히 설명한다. 다만, 첨부된 도면은 예시적인 것으로, 본 출원의 상변화 물질의 산화층의 측정 방법 및 이의 제어 방법이 첨부된 도면에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0038] 본 출원의 일 측면은 3D 크로스포인트 메모리 장치의 산화층 두께의 측정 방법이다.
- [0039] 3D 크로스포인트 메모리 장치(1)는 이에 한정되는 것은 아니지만, 제 1 금속 전극(10); 상기 제 1 금속 전극(10) 상에 형성된 셀렉터층(20); 상기 셀렉터층(20) 상에 형성된 제 2 금속 전극(30); 상기 제 2 금속 전극(30) 상에 형성된 상변화 물질층(40); 및 상기 상변화 물질층(40) 상에 형성된 제 3 금속 전극(50)을 포함한다.
- [0040] 제 1, 3 금속 전극은 TiN, W 등이 활용된다. 셀렉터 물질과 반응하는 정도가 작기 때문이다. 상변화 물질을 이용하여 정보를 저장하는데 이 때, 해당 셀에 접근하기 위해 1, 3 금속 전극을 평행하지 않게 (수직하게) 배선하고 각 금속 전극에 전압을 인가한다.
- [0041] 셀렉터층은 Si-Ge-As-Sb-Se-Te 등의 p-orbital이 결합에 참여하는 원소 위주로 형성된 amorphous compound를 사용하고 주로 Ovonic threshold switching(OTS) 특성을 활용한다. Sneak current(3D Xpoint 에서 의도한 셀에 전류가 흐르는 것이 아닌 주위 셀로 전류가 흘러 정보 교란이 일어나는 현상)를 제어하기 위해서 selector 층을 삽입한다. OTS가 아닌 P-n diode 등도 같은 역할을 할 수 있지만, 전력 소모가 심하여 selector를 활용한다.
- [0042] 제 2 금속 전극은 TiN, W 등을 활용하는데 역시 상변화 물질/셀렉터와 섞이지 않고 안정하기 때문이다. 일반적으로, 상변화 물질과 셀렉터가 서로 섞이는 것을 방지하기 위해서 제 2 금속 전극을 도입한다.
- [0043] 상변화 물질층은 정보를 전기적 저항으로 저장하는 층이다. 상변화 속도가 빠르고, 고온에서도 안정적이며(100도씨 이상에서 10년 정도) 반복성이 뛰어난 (10^5 이상) 물질을 활용한다.
- [0044] 일 예시에서, 상변화 물질은 다원계 상변화 물질일 수 있다. 보통 Ge-Sb-Te, Sc-Sb-Te, Ag-In-Sb-Te 를 활용한다.
- [0045] 바람직하게는 다원계 상변화 물질의 예시는 Ag-In-Sb-Te계 물질일 수 있다. 다만, Ag-In-Sb-Te계 물질을 기준으로 설명하지만, 이는 다원계 상변화 물질 중 하나의 예시일 뿐이며, 이에 대한 설명은 다른 다원계 상변화 물질에 적용될 수 있다.
- [0046] 상기 제 3 금속 전극과 상기 상변화 물질층 사이에서부터 상기 상변화 물질층의 상층부에 산화층이 형성된다.
- [0047] 메모리 장치의 제조 공정에서 특히 에칭 공정을 통해서, 상변화 물질층에는 산화물이 형성될 수 있다. 이 때 산화물은 돔(dome) 형상을 가지도록 형성된 후 산화층으로 형성된다.
- [0048] 구체적으로, 이온 빔 스퍼터링 방법 또는 X-ray Reflection(XRR)을 이용하여 상기 제 3 금속 전극과 상기 상변화 물질층 사이에서부터 상기 상변화 물질층의 상층부에 형성되는 산화층의 두께를 측정할 수 있다.
- [0049] 이온 빔 스퍼터링 방법은 네온 이외에도 비활성 기체, 예를 들어 헬륨, 아르곤 등을 이용하여 측정이 가능하다. 이온 빔 스퍼터링 방법 또는 X-ray Reflection(XRR)에 관하여는 본 기술분야에 속하는 어떠한 장치 및 방법이 적용될 수 있다. 따라서, 이를 구체적으로 설명하지는 않는다.
- [0050] 일 예시에서, 상변화 물질의 결정화가 진행될수록 산화층의 두께가 두꺼워진다. 산화층이 두껍다는 것은 결정화

도가 높다는 의미이며, 반대로 산화층의 두께가 얇다는 것은 비결정화도가 높다는 의미이다.

- [0051] 도 2는 인듐의 로컬 환경에서의 산소 분자의 침투 속도를 나타내는 개략도이다.
- [0052] 도 2에 도시한 바와 같이, 산소 분자가 필름에 침투하는 두께는 인듐의 로컬 구조에 따라 크게 달라지는 것에 기인한다. crystal-AIST 내에 AgInTe₂-like local environment에 있는 인듐은 산화층을 깊게 허용하지만, amorphous-AIST 내에 InSb-like local environment에 있는 인듐은 산화층을 잘 막아준다. 3D 크로스포인트 메모리 장치의 제조 공정 내에서 이를 활용하면 전기적 소자 측정에서 수율 등을 개선시킬 수 있다.
- [0053] 도 3은 금속과 상변화물질 사이에서 산화층이 형성되는 것을 결정질과 비정질에서 설명하기 위한 개략도이다.
- [0054] 도 3에 도시한 바와 같이, 결정질보다 비정질 경향이 큰 영역에서 산화물이 축적되기 쉽다. 3D Xpoint을 제작하는 공정에 있어서, 상변화 물질은 대기에 노출되기 쉬우며, 대기에 노출되면 산화가 이루어진다. 제작 공정 상, 상변화 물질 내부가 아닌 상변화 물질과 금속의 계면에서부터 산화가 일어난다. 산화가 일어나면, 저항이 올라기 때문에 상변화 물질에 전압을 인가하여 amorphization, crystallization 을 일으킬 때, 상변화 물질이 고르게 스위칭 하는 것이 아니라 산화막이 존재하는 곳부터 산화가 일어난다.
- [0055] 산화층이 얇을수록 무조건 바람직한 것은 아니다. 적당한 두께의 산화층을 통해, 저항이 높아지고 열 제한(thermal confine)이 잘 되어, 스위칭 에너지가 줄어들 수 있다. 이를 정량적으로 평가하기 위한 방법론을 아래 도 4에서 도시한다.
- [0056] 도 4a에 도시한 바와 같이, 결정화가 일어나기 위한 활성화 에너지를 나타낸다. 활성화 에너지는 결정화 속도에 따라 결정화 온도가 변화하는 양상을 Arrhenius plot 해서 구한다. 도 4b는 THz-TDS 측정을 통해 구한 광학 전도도(optical conductivity)에 대한 그래프이다. 두께에 따른 전기적 저항 레벨에 따라서 산화층의 두께를 확인할 수 있다. 상변화 물질이 Ag-In-Sb-Te계 물질인 경우, 산화층의 두께는 2 내지 4 nm일 수 있으며, 3 nm인 것이 바람직하다.
- [0057] 따라서, 전술한 산화층의 두께를 측정하는 방법에 의하여 측정된 산화층의 두께를 기 설정된 소정의 산화층의 두께와 비교하여, 측정된 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 큰 경우, 후속 공정에서 상변화 물질에 대한 증착 온도를 기 실시된 증착 온도 보다 낮추고, 측정된 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 작은 경우, 후속 공정에서 상변화 물질에 대한 증착 온도를 기 실시된 증착 온도 보다 높여서, 상변화 물질의 증착할 수 있다.
- [0058] 예를 들어, 측정해본 결과 산화층이 10 nm라면, 다음번 공정에서는 현재의 공정의 증착온도와 비교하여 더 낮은 온도에서 증착하여서 비결정도를 높이면 산화층이 얇아질 것이고, 측정해본 결과 산화층이 2 nm 라면, 다음번 공정에서는 현재의 공정의 증착온도와 비교하여 더 높은 온도에서 증착하여서 결정화도를 높이면 산화층이 두꺼워질 것이다. 또한, 측정해본 결과 산화층이 3 nm라면 추후 공정에서도 같은 조건으로 두께를 제어하면 기대하는 상변화 특성을 얻을 수 있다.
- [0059] 본 출원에서 Ag-In-Sb-Te계 상변화 물질은 Ag, In, Sb 및 Te으로 이루어진 4원계 시스템을 통칭하는 용어이다. Ag-In-Sb-Te계 상변화 물질층을 포함하는 3D 크로스포인트 메모리 장치에서 산화층의 두께를 이용한 상변화 물질의 증착 방법으로서, 전술한 산화층의 두께를 측정하는 방법에 의하여 측정된 산화층의 두께를 기 설정된 소정의 산화층의 두께와 비교하는 단계; 및 측정된 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 큰 경우, 기 설정된 Ag 및/또는 Te의 함량 비율 보다 후속 공정에서 Ag 및/또는 Te의 함량 비율을 높이고, 측정된 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 작은 경우, 기 설정된 Ag 및/또는 Te의 함량 비율 보다 후속 공정에서 Ag 및/또는 Te의 함량 비율을 낮출 수 있다.
- [0060] Ag-In-Sb-Te계 상변화 물질층에서 산화가 일어날 때, Ag와 Te 원소 보다는 In과 Sb 원소가 산소와 반응한다. 이는 Ag-In-Sb-Te의 조성을 바꾸거나 차세대 상변화 물질을 개발하고 산화에 따른 영향을 검토할 때, 길잡이가 될 수 있다. 예를 들어, Ag-In-Sb-Te에서 Ag, Te 비율을 높이면 산화되는 산화막의 두께가 얇아질 것이다. 따라서, 측정된 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 큰 경우, 기 설정된 Ag 및/또는 Te의 함량 비율 보다 후속 공정에서 Ag 및/또는 Te의 함량 비율을 높이고, 반대로 측정된 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 작은 경우, 기 설정된 Ag 및/또는 Te의 함량 비율 보다 후속 공정에서 Ag 및/또는 Te의 함량 비율을 낮출 수 있다.
- [0061] 본 출원의 다른 측면은 3D 크로스포인트 메모리 장치의 산화층의 제어 방법이다.
- [0062] 일 예시에서, 상기 메모리 장치는: 제 1 금속 전극; 상기 제 1 금속 전극 상에 형성된 셀렉터층; 상기 셀렉터층

상에 형성된 제 2 금속 전극; 상기 제 2 금속 전극 상에 형성된 상변화 물질층; 및 상기 상변화 물질층 상에 형성된 제 3 금속 전극을 포함하며, 상기 제 3 금속 전극과 상기 상변화 물질층 사이에서부터 상기 상변화 물질층의 상층부에 형성되는 산화층의 두께를 측정하는 단계; 측정된 산화층의 두께에 대한 정보를 제어부에 전송하는 단계; 상기 제어부가 산화층의 두께를 기 설정된 소정의 산화층의 두께와 비교하는 단계; 및 상기 비교된 데이터를 기반으로 산화층의 두께를 제어하는 포함할 수 있다.

- [0063] 일 예시에서, 상변화 물질은 다원계 상변화 물질일 수 있다. 일 예시에서, 상변화 물질은 Ag-In-Sb-Te계 물질일 수 있다.
- [0064] 또한, 상기 산화층의 두께를 제어하는 단계는 상기 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 작은 경우 상기 산화층을 후속 열처리하여 결정화도를 높이는 단계를 포함할 수 있다.
- [0065] 반대로, 상기 산화층의 두께를 제어하는 단계는 상기 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 큰 경우 상기 산화층에 레이저를 인가하여 상기 산화층을 냉각시켜 비결정화도를 높이는 단계를 포함할 수 있다.
- [0066] 즉, 측정된 산화층의 두께가 목적하는 두께 미만인 경우에는 형성된 산화층에 대하여 후속 열처리를 통하여 결정화도를 높이는 방안을 수행하며, 반대로 측정된 산화층의 두께가 목적하는 두께를 초과하는 경우에는 형성된 산화층에 대하여 레이저를 인가하여 급속 냉각시켜 비결정화도를 높이는 방안을 수행할 수 있다. 이러한 공정을 통하여 원하는 두께의 산화층을 갖는 메모리 장치를 제공할 수 있다.
- [0067] 본 출원의 또 다른 측면은 3D 크로스포인트 메모리 장치의 산화층의 제어 시스템이다.
- [0068] 도 5는 3D 크로스포인트 메모리 장치에 형성되는 산화층의 제어 시스템의 모식도이다.
- [0069] 도 5에 도시한 바와 같이, 제어 시스템은 메모리 장치(10); 산화층 측정 장치(20); 제어부(30); 후속 열처리 장치(40); 및 레이저 인가 장치(50)를 포함한다.
- [0070] 메모리 장치는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 제 1 금속 전극; 상기 제 1 금속 전극 상에 형성된 셀렉터층; 상기 셀렉터층 상에 형성된 제 2 금속 전극; 상기 제 2 금속 전극 상에 형성된 상변화 물질층; 및 상기 상변화 물질층 상에 형성된 제 3 금속 전극을 포함할 수 있다. 또한, 본 기술분야에서 적용될 수 있는 구성이라면 본 명세서에서 특별히 설명되지 않았더라도 어떠한 것이라도 적용될 수 있다.
- [0071] 산화층 측정 장치는 상기 제 3 금속 전극과 상기 상변화 물질층 사이에서부터 상기 상변화 물질층의 상층부에 형성되는 산화층의 두께를 측정한다. 또한, 본 기술분야에서 적용될 수 있는 구성이라면 본 명세서에서 특별히 설명되지 않았더라도 어떠한 것이라도 적용될 수 있다.
- [0072] 제어부는 측정된 산화층의 두께를 기 설정된 소정의 산화층의 두께와 비교하고 산화층의 두께를 증가시키거나 감소시키도록 제어한다. 또한, 본 기술분야에서 적용될 수 있는 구성이라면 본 명세서에서 특별히 설명되지 않았더라도 어떠한 것이라도 적용될 수 있다.
- [0073] 후속 열처리 장치는 상기 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 작은 경우 상기 산화층에 열을 인가한다. 또한, 본 기술분야에서 적용될 수 있는 구성이라면 본 명세서에서 특별히 설명되지 않았더라도 어떠한 것이라도 적용될 수 있다.
- [0074] 레이저 인가 장치는 상기 산화층의 두께가 기 설정된 소정의 산화층의 두께보다 큰 경우 상기 산화층에 레이저를 인가한다. 또한, 본 기술분야에서 적용될 수 있는 구성이라면 본 명세서에서 특별히 설명되지 않았더라도 어떠한 것이라도 적용될 수 있다.
- [0075] 또한, 각각의 장치는 통신모듈에 의하여 측정된 값에 대한 정보를 전송하고 수신할 수 있다. 여기서, 통신 모듈은 다양한 방식의 유선 및 무선 통신을 수행할 수 있다. 예를 들어, 통신 모듈은 CAN(Controller Area Network)을 통한 신호의 송수신을 수행할 수 있다. 또한, 통신 모듈(40)은 유선 케이블 또는 유선랜케이블을 통한 유선 통신, 무선랜, 블루투스(Bluetooth), NFC, 지그비(ZigBee) 등의 근거리 무선 통신 또는 기타 데이터 통신(ex. LTE 등)을 수행할 수도 있다. 각 장치를 연결하는 통신 모듈의 통신 방식은 상기의 내용에 한정되지 않으며, 다른 형태로 구현될 수도 있다.
- [0076] 전술한 바와 같이, 다른 Sb 계열의 상변화 물질도 본 발명에서와 같이 산화층 측정 및 제어 방법이 적용될 수 있다. 추가로, Te 계열의 상변화 물질을 포함한 모든 상변화 물질에서 본 출원이 적용될 수 있다.

- [0078] 이하, 실험예를 통하여 본 출원을 보다 상세히 설명한다.
- [0079] [실험예]
- [0080] 산화막의 두께 분석을 위하여 Ne^+ 이온으로 상변화 물질을 표면에서부터 깎아내며 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 실험을 수행하였다. XPS 실험은 X-ray 를 샘플에 인가하여 샘플로부터 나온 전자의 에너지를 측정하는 실험방법이다. 전자의 에너지를 측정하여 전자가 샘플안에 있을 때, 결합되어 있는 세기를 확인할 수 있고 이를 binding energy로 정량화 한다. Binding energy가 클 수록, 전자가 샘플에 강하게 결합되어 있는 것이다. XPS는 원소별로 어떤 결합을 선호하는지를 확인하는 실험이다. 각 원소별로 전자들이 특히 많이 거주하는 에너지 레벨이 있어서 특정 에너지를 보면, 해당 원소만의 정보를 얻을 수 있다.
- [0081] 상변화 물질이 Oxygen과 결합하게되면, 각 원소마다 binding energy 가 큰 spectra가 추가되게끔 되는데, 이를 통해 산화 정도를 확인할 수 있다. 그래서, Ne^+ 이온으로 샘플을 조금씩 깎아내고 산화 정도를 확인하고 하는 과정을 반복하여 산화 두께를 추정하는 것이다.(하늘색 -> 파란색)
- [0082] 그 결과 도 6에 도시하였다. 구체적으로, 도 6(a)는 결정질과 비정질에서 AIST의 Ag $3d_{5/2}$ 의 결합 에너지의 스펙트럼이다. 도 6(b)는 결정질과 비정질에서 AIST의 In $3d_{5/2}$ 의 결합 에너지의 스펙트럼이다. 도 6(c)는 결정질과 비정질에서 AIST의 Sb $3d_{5/2}$ 및 O $1s$ 의 결합 에너지의 스펙트럼이다. 도 6(d)는 결정질과 비정질에서 AIST의 Te $3d_{5/2}$ 의 결합 에너지의 스펙트럼이다.
- [0083] 도 6에서 점선은 in-situ로 산화 없이 진행한 비교예이다. 또한, 20일 동안 실온에서 산화되지 않은 AIST와 산화된 AIST의 스펙트럼을 흑색 점선과 파란색 실선으로 각각 나타냈다. 스퍼터링 횟수에 따라 1회부터 7회까지 스퍼터링한 후 그 결과를 결정질 및 비정질 AIST에서 하늘색으로부터 파란색의 순서로 나타냈다.
- [0084] 특히, 도 6(b)에서 초록 점선, 보라 점선 및 빨강 점선 각각은 In_2O_3 -like, AgInTe_2 -like 및 InSb -like 로컬 환경을 나타낸다. 여기서, 점선이 나타내고 있는 에너지는 해당 원소(여기서는 In)가 어떤 원소와 결합하고 있는지를 나타내는 지표이다. 어떤 원소와 결합하고 있는지를 통해 어떤 로컬 환경에 In이 존재하는지를 유추한다. 예를 들어, 초록 점선은 In-O 결합에 해당하는 에너지를 나타낸다. 이는 In_2O_3 compound에서 In이 갖는 binding energy이므로 In_2O_3 -like 로컬 환경에 있다고 주장한다.
- [0085] 결정질에서는 위로부터 상대적으로 깊은 두께에서까지 산화가 이루어진 반면, 비결정질에서는 상대적으로 얇은 두께에서 산화가 사라졌다.
- [0086] 도 6(a), (d)에서는 Ag와 Te 원소 모두 산화에 따라서 binding energy가 달라지지 않음을 확인할 수 있고, 이는 Ag, Te 모두 산소와 직접 결합하지 않음을 나타낸다. 도 6(c)에서는 산소와 Sb 정보가 나오는데, 530.5eV 에 해당하는 피크는 Ne^+ sputtering에 따라서 점점 약해지는 것으로 보아 산화가 표면에서부터 된 것을 확인할 수 있다. 528.3eV에 해당하는 Sb peak 도 변화가 적은 것으로 보아, 산소는 In과 주로 결합하는 경향성을 갖는다.
- [0087] 추가로, 산화가 일어날 때, Ag와 Te 원소 보다는 In과 Sb 원소가 산소와 반응하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Ag-In-Sb-Te의 조성을 바꾸거나 차세대 상변화 물질을 개발하고 산화에 따른 영향을 검토할 때, 길잡이가 될 수 있다. 예를 들어서, Ag-In-Sb-Te에서 Ag, Te 비율을 높이면 산화되는 산화막의 두께가 얇아질 것이다.

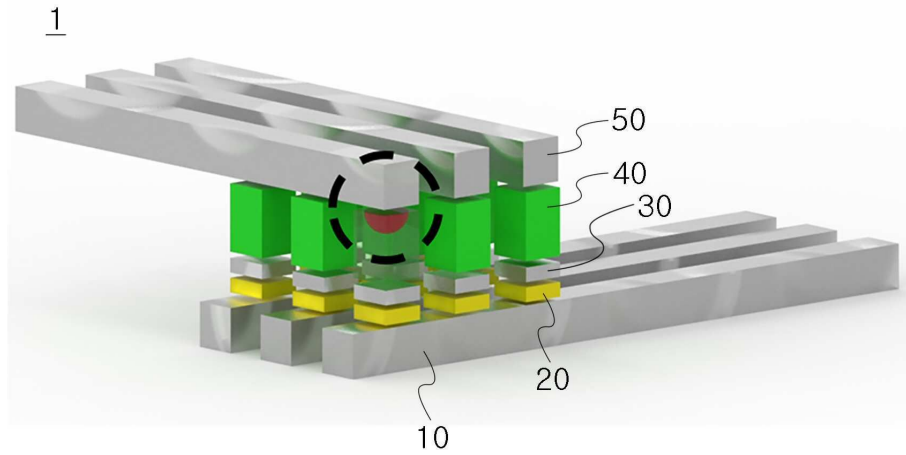
부호의 설명

- [0088] 1: 메모리장치
- 10: 제 1 금속 전극
- 20: 셀렉터층
- 30: 제 2 금속 전극
- 40: 상변화 물질층
- 50: 제 3 전극층
- 100: 시스템

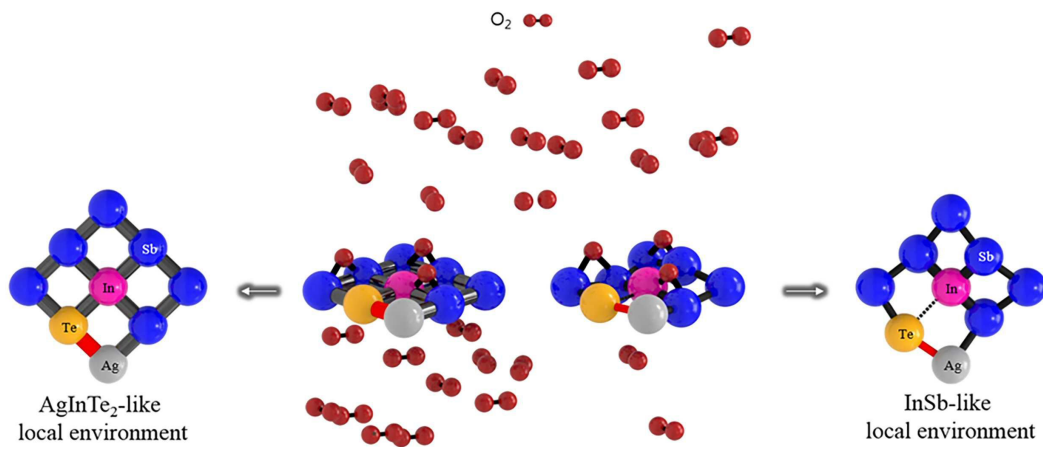
- 110: 메모리 장치
- 120: 산화층 측정 장치
- 130: 제어부
- 140: 후속 열처리 장치
- 150: 레이저 인가 장치

도면

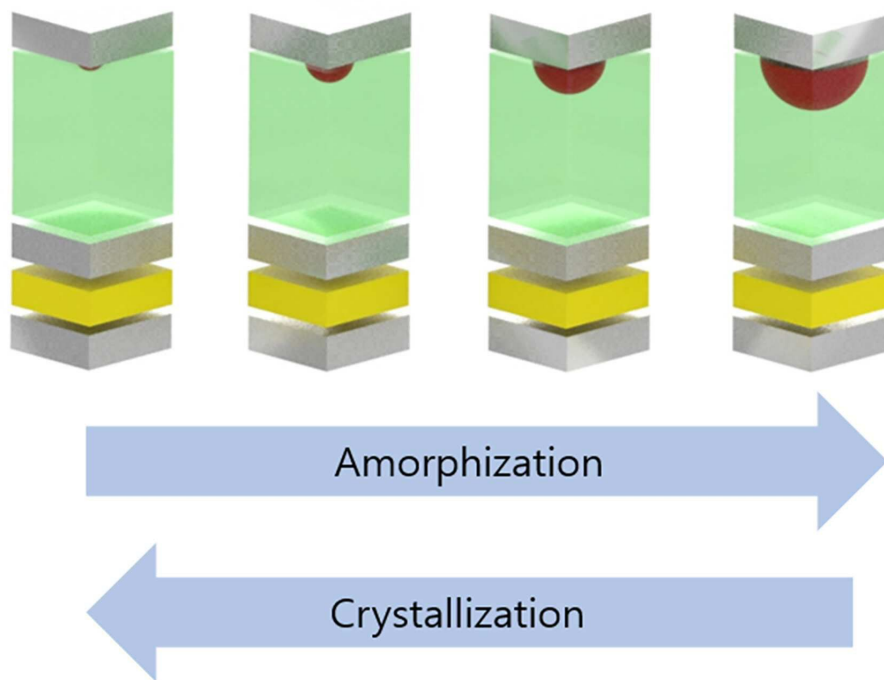
도면1



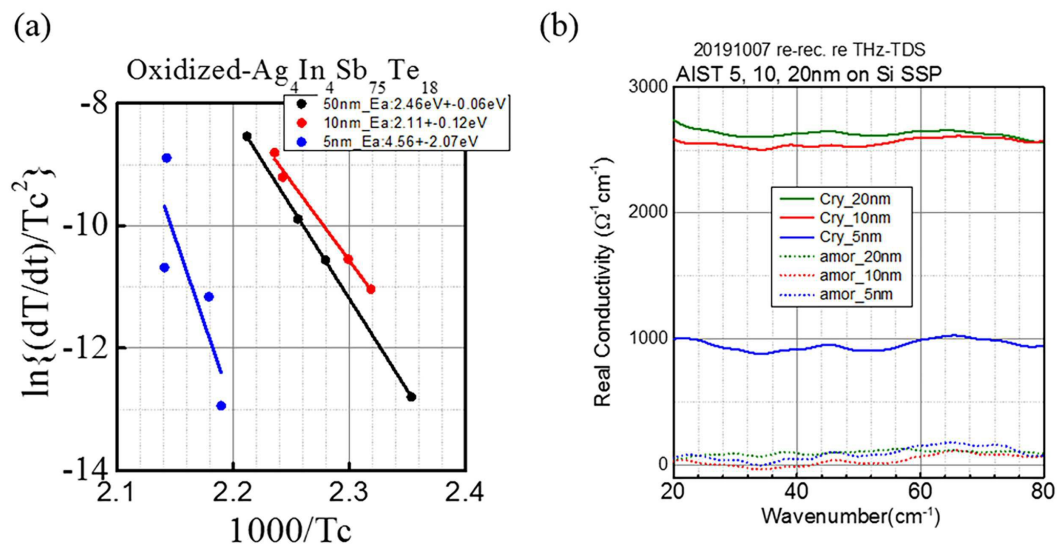
도면2



도면3

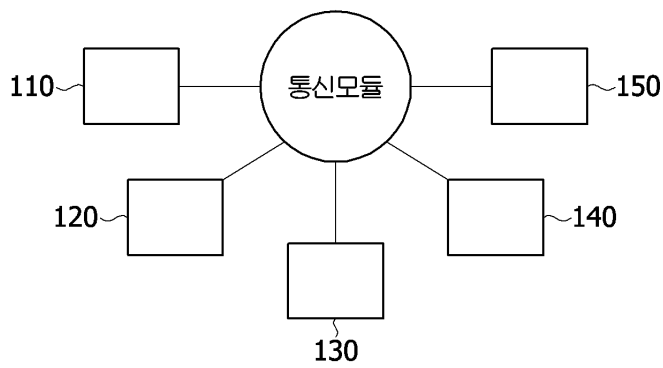


도면4



도면5

100



도면6

