

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0095680 (43) 공개일자 2010년09월01일
(51) Int. Cl. <i>B82B 3/00</i> (2006.01) <i>B82B 1/00</i> (2006.01)	(21) 출원번호 10-2009-0014614 (22) 출원일자 2009년02월23일 심사청구일자 2009년02월23일	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교 (72) 발명자 김의태 대전 중구 태평2동 410-18 박영수 충남 논산시 화지동 41-335 (74) 대리인 김원준

전체 청구항 수 : 총 9 항

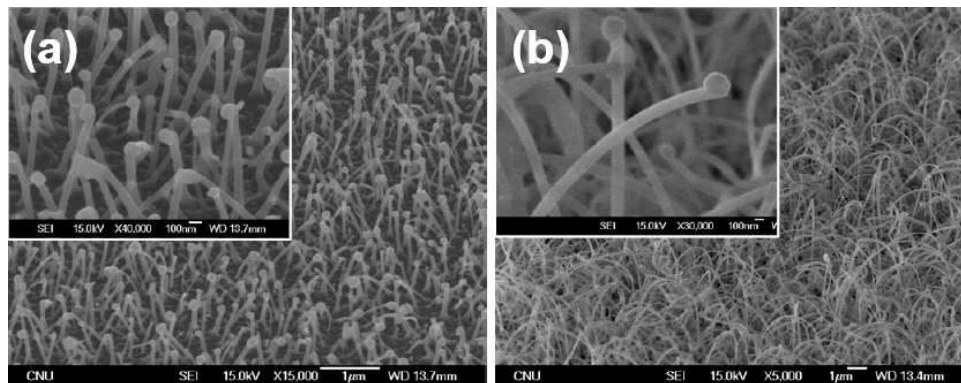
(54) SbTe 씨앗 나노선을 사용한 GeSbTe 나노선 제조법

(57) 요약

본 발명은 기상-액상-고상(vapor-liquid-solid, VLS)법에 의한 GeSbTe 나노선의 제조 방법에 있어서 금(Au) 박막이 형성된 기판 상에 Sb₂Te₃(ST)를 공급하여 VLS 법에 의해 SbTe 씨앗 나노선(seed 나노선)을 성장시키는 단계; 및 상기 씨앗 나노선에 GeTe(GT)와 Sb₂Te₃(ST)를 동시에 공급하여 VLS 법에 의해 GeSbTe 나노선을 성장시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 GeSbTe 나노선의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, Si 웨이퍼 기판 위에서 GST가 뭉치는 현상 없이 GST 나노선을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 제조되는 GST 나노선의 지름을 사용한 Au 금속 박막의 두께에 따라 균일하게 제어할 수 있다. 또한 본 발명에 의한 GST 나노선의 제조방법을 상변이 메모리 소자의 제조에 적용하면, 나노선 개개를 응용한 소자들의 특성을 균일하게 제어할 수 있다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R01-2008-000-20756-0

부처명 한국과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 특정기초연구사업

연구과제명 나노선-양자점 간의 광여기 캐리어 이동특성 연구와 고효율태양전지로의 응용

기여율

주관기관 충남대학교

연구기간 2008.09.01~2011.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

기상-액상-고상(vapor-liquid-solid, VLS)법에 의한 GeSbTe 나노선의 제조 방법에 있어서,
 금(Au) 박막이 형성된 기판 상에 Sb_2Te_3 를 공급하여 VLS 법에 의해 SbTe 씨앗 나노선(seed 나노선)을 성장시키는 단계; 및
 상기 씨앗 나노선에 GeTe와 Sb_2Te_3 를 동시에 공급하여 VLS 법에 의해 GeSbTe 나노선을 성장시키는 단계;
 를 포함하는 것을 특징으로 하는 GeSbTe 나노선의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 기판은 실리콘 웨이퍼 또는 비정질 유리 기판인 것을 특징으로 하는 GeSbTe 나노선의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
 상기 기판 상에 전극, 도전막, 도전막 패턴, 절연막 또는 절연막 패턴이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 GeSbTe 나노선의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
 금 박막의 두께는 3~10nm인 것을 특징으로 하는 GeSbTe 나노선의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
 상기 씨앗 나노선의 길이는 0.05~0.2 μm 인 것을 특징으로 하는 GeSbTe 나노선의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
 상기 SbTe 씨앗 나노선과 GeSbTe 나노선이 in-situ 공정에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 GeSbTe 나노선의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
 상기 SbTe 씨앗 나노선 및 GeSbTe 나노선의 성장온도는 465~485 $^{\circ}\text{C}$ 인 것을 특징으로 하는 GeSbTe 나노선의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 SbTe 씨앗 나노선 및 GeSbTe 나노선은 0.5~10torr 범위의 압력하에서 아르곤(Ar)에 수소(H₂)가 3-10% 혼합된 가스를 공급하며 제조되는 것을 특징으로 하는 GeSbTe 나노선의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 하나의 방법에 의해 제조된 GeSbTe 나노선이 적용된 상변화 메모리 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 GeSbTe(GST) 나노선의 제조 방법에 관한 것으로, 기관에서 GST가 서로 뭉치지 않고 형성된 나노선의 크기 및 형상이 균일한 GST 나노선의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 상변화메모리(phase change RAM: PRAM)는 전원이 차단되어도 내용이 지워지지 않는 비휘발성 메모리의 한종류로, 플래쉬 메모리의 비휘발성과 RAM의 빠른 속도의 장점을 모두 가지고 있는 차세대 메모리 반도체이다. 상변화메모리소자는 재료의 결정질과 비정질과의 큰 저항차이를 메모리의 개념으로 도입한 것이다.¹⁾ 상변화메모리의 재료는 결정과 비정질 상태에서 큰 저항 차이를 가져야 할 뿐만 아니라, 가역적인 상변화에 작은 전력을 소모하면서도 빠른 스위칭동작이 요구된다. 현재 PRAM에 쓰이는 대표적인 상변화 재료로는 칼코게나이드계 합금을 들 수 있으며, 그중 GeSbTe (GST)가 대표적으로 연구개발되고 있다.²⁻⁴⁾ GST 소재를 이용하여 보다 빠른 스위칭 특성을 갖고 전력 소모가 적은 PRAM을 제작하기 위해서는, GST 셀의 크기를 줄이는 것이 필수적이다.

[0003] 종래 기술에서 GST를 이용한 PRAM 소자는 사진 식각 공정(photolithography)에 의해 제조할 수 있다. 그러나 사진식각공정에 의하면 100nm 이하에서는 사진식각공정 중에 재료손상에 의해 set 저항값이 커지고 sensing 영역이 작아질 뿐만 아니라 읽는 속도 또한 느려지게 된다.⁵⁾ 더욱이 30nm 미만의 크기는 현재 사진식각공정기술의 한계로 인식되고 있을 뿐만 아니라 공정비용 또한 크게 증가하는 문제점이 있다.

[0004] 이러한 top-down 방식의 문제점을 보완하기 위한 대안으로서 bottom-up 방식에 의한 GT나 GST 소자의 제조가 큰 관심을 끌고 있다.^{4,6,7)} 이 중 나노선은 바텀업방식을 구현한 주요한 소재이며, bottom-up 방식에 의한 대표적인 GT나 GST 나노선 제조방법으로는 Au 등의 금속촉매를 사용한 기상-액상-고상(vapor-liquid-solid, VLS)법을 들 수 있다. 보다 구체적으로 GeTe(GT)와 Sb₂Te₃(ST) 분말을 증발시켜 동시에 Au 촉매가 있는 기관으로 공급함으로써 GST 나노선 성장을 유도한다.⁴⁾ VLS법에 의하면, ~30-150nm 직경의 GT나 GST 나노선을 제조할 수 있으며, 결함이 매우 적기 때문에 reset 전류소모 및 데이터보존기간이 기존 사진식각공정에 의해 제조된 PRAM 소자에 비해 크게 향상된다고 보고되고 있다.^{4,6)} 그러나 GT의 경우 Si 웨이퍼 위에서는 증착이 안되지만, Au가 존재하는 경우 이를 매개로 하여 기관위에서 서로 뭉쳐 존재하는 특성이 있다. 이렇게 기관위에서 뭉쳐있는 GT의 일부는 나노선 성장에 기여하지만, 상당 부분은 그대로 기관에 존재하면서 GT와 ST를 동시에 공급하여 GST 나노선을 제조할 때 기관 위에서 GST가 서로 뭉치는 현상을 유도하게 된다.^{6,7)} 또한 원하지 않는 나선형 형태의 나노선이 함께 성장되는 등의 문제점도 보고 되고 있다.^{4,6,7)} 따라서, VLS법에 의한 GST 나노선의 제조방법을 PRAM 소자에 응용하기 위해서는 이와 같은 원하지 않는 부위에 GST가 서로 뭉치는 현상을 억제하여야 할 뿐만 아니라 나노선의 크기 및 형상을 균일하게 제어할 수 있는 방법을 개발하는 것이 필수적이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0005] 종래 기술의 문제점을 해소하기 위한 본 발명은 기판 위에서 GST가 서로 뭉치는 현상 없이 GST 나노선을 성장시킬 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0006] 본 발명은 또한 GST 나노선의 성장 방향과 크기 및 형상을 보다 균일하게 제어할 수 있는 GST 나노선의 제조방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제 해결수단

- [0007] 전술한 과제를 해결하기 위한 본 발명은, 기상-액상-고상(vapor-liquid-solid, VLS)법에 의한 GeSbTe 나노선의 제조 방법에 있어서 금(Au) 박막이 형성된 기판 상에 Sb_2Te_3 (ST)를 공급하여 VLS 법에 의해 SbTe 씨앗 나노선(seed 나노선)을 성장시키는 단계; 및 상기 씨앗 나노선에 GeTe(GT)와 Sb_2Te_3 (ST)를 동시에 공급하여 VLS 법에 의해 GeSbTe 나노선을 성장시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 GeSbTe 나노선의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0008] 본 발명의 방법에 의해 ST를 먼저 공급하여 ST 나노선을 성장시키면 촉매금속인 금(Au) ball이 ST 나노선 위에 존재하게 된다. Au 촉매를 매개로 한 VLS법에 의하여 ST는 GT와 달리 서로 뭉치는 현상 없이 비정질 기판 위에서 수직방향으로 성장하는 나노선으로 성장될 수 있다. 이후 상기 ST 나노선을 씨앗 나노선으로 사용하여 ST와 GT를 동시에 공급하여 GST 나노선을 성장시키면, 공급되는 GT는 기판 위에 Au 매개체가 없으므로 기판 위에서 뭉치지 않고 GST 나노선의 성장에만 기여하게 된다.
- [0009] 상기 기판은 실리콘 웨이퍼 또는 비정질 유리 기판일 수 있다. 또한 상기 기판 상에는 전극, 도전막, 도전막 패턴, 절연막 또는 절연막 패턴이 형성되어 있을 수 있다.
- [0010] 기판 상에 증착된 Au 촉매의 두께는 추후 나노선 성장온도에서 형성될 Au ball의 크기를 결정하고, 이어 Au ball의 크기에 따라 성장되는 GST 나노선의 직경이 결정되게 된다. GST 나노선의 성장에 적절한 Au 박막의 두께를 결정하기 위하여 ST 나노선을 성장시킨 후 그 표면 형상을 주사전자현미경(SEM)으로 관측한 결과, 3nm Au가 증착된 경우 ~20-30nm 직경의 ST 및 GST 나노선이 형성되었지만 균일성이 떨어졌고, 10nm 이상의 Au가 증착된 기판의 경우에는 기판에 형성되는 Au 볼의 평균 지름이 100nm 이상이 되어 ST 및 GST 나노선 성장에 적합하지 못하였다. 따라서 상기 Au 박막은 3nm보다 두껍고 10nm보다 얇은 것이 바람직하다.
- [0011] 상기 방법에 의해 생성되는 ST 씨앗 나노선의 길이는 0.05-0.2 μm 인 것이 바람직하다. ST 씨앗 나노선의 길이가 너무 짧으면 Au 촉매가 기판에 너무 가까이 위치하므로 추후 GST 나노선의 성장과정에서 기판상에 GST가 뭉치는 현상이 발생할 수 있다. ST 씨앗 나노선은 GST 나노선의 성장 시 Au 촉매를 매개로 뭉치는 것을 방지하고자 하는 것이고, 씨앗 나노선에서 Au 촉매 ball의 지름이 통상 100nm, 즉 0.1 μm 이하이므로 씨앗 나노선의 길이는 0.2 μm 이면 충분하다.
- [0012] 상기 SbTe 씨앗 나노선과 GeSbTe 나노선은 하기 실시예와 같은 구조의 전기 튜브로를 사용하여 in-situ 공정으로 제조될 수 있다. 즉, 각각 온도를 독립적으로 제어할 수 있는 최소 3개의 heating 구역(zone)을 갖는 전기 튜브로에 Au 박막층이 형성된 기판, ST 소스 및 GT 소스를 차례로 장입하고 씨앗 나노선의 제조시에는 ST 소스를 휘발시키기 위하여 ST 구역과, 기판에 나노선을 성장시키기 위하여 기판 구역만을 가열하여 씨앗 나노선을 제조하고, 그 후 세구역을 모두 가열하면서 GST 나노선을 성장시키는 것에 의해 GST 나노선을 제조할 수 있다. 그러나, ST 씨앗 나노선과 GST 나노선을 단계적으로 제조하여도 무방하다.

- [0013] VLS법에 의한 상기 ST 및 GST 나노선 성장온도는 ST와 Au와의 공정점 온도(454℃)보다 10-30℃ 높은 465-485℃ 정도가 가장 바람직하였다. VLS법에 의한 나노선 성장온도는 액상을 형성하기 위해 공정점 온도 보다 높아야 한다. 그러나 너무 높은 경우 나노선 성장에 필요한 과포화가 작아지기 때문에 나노선 성장이 억제된다.
- [0014] 상기 나노선의 제조 시, 기상-액상-고상 반응에 의한 GST 나노선의 제조방법에서 이미 널리 알려진 것과 같이 ST 소스 및 GT 소스의 가열 온도를 조절하는 것에 의해 다양한 조성의 GST 나노선을 제조할 수 있음은 당연하다.
- [0015] 또한, 상기 SbTe 씨앗 나노선 및 GeSbTe 나노선은 성장되는 나노선의 산화를 억제하기 위하여 0.5~10torr 범위의 압력하에서 아르곤(Ar)에 수소(H₂)가 3-10%(v/v) 혼합된 가스를 공급하며 제조하는 것이 바람직하다. 압력이 0.5 torr 미만으로 너무 낮은 경우 GST 나노선 성장을 위한 원료 공급량이 작아지면서 액상에서의 과포화가 작아져 나노선 성장이 억제될 수 있다. 반면에 압력이 10 torr 이상인 경우 원료공급이 과잉되어 GST가 기판 위에서 뭉치는 경향이 커지게 된다. 아르곤과 수소의 혼합 가스에서 수소 비율이 너무 낮으면 환원성이 떨어져 튜브로에 잔존 산소에 의한 원료 및 나노선의 산화가 발생할 수 있다. 수소 가스의 폭발성으로 인한 안정성을 고려하면 수소의 혼합 비율은 10% 미만인 것이 바람직하다.
- [0016] 또한 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 GeSbTe 나노선이 적용된 상변화 메모리 소자에 관한 것이다. 상변화 메모리 소자는 상기 제조된 나노선을 기판으로부터 분리하여 별도의 기판 위에 수평 배열하고 금속 패터닝을 통해 source, drain 및 gate 전극을 형성하여 전계효과 트랜지스터 형태로 제작할 수 있다. 또는 이미 상용화된 상변화 메모리소자 구조의 트렌치 구조에 직접 상기 GST 나노선을 수직 방향으로 성장시켜 소자에 응용할 수 있다. GST 나노선이 적용된 상변화 메모리 소자의 구체적인 구조나 제조 방법은 종래 기술의 영역에 해당하므로 구체적인 기재는 생략한다.

효 과

- [0017] 본 발명에 의하면, Si 웨이퍼 기판 위에서 GST가 뭉치는 현상 없이 GST 나노선을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 제조되는 GST 나노선의 지름을 사용한 Au 금속 박막의 두께에 따라 균일하게 제어할 수 있다. GST 나노선 성장 방향 또한 씨앗 나노선으로 사용된 ST 나노선과 같이 수직방향으로 제어할 수 있다.
- [0018] 본 발명에 의한 GST 나노선의 제조방법을 상변이 메모리 소자의 제조에 적용하면, 나노선 개개를 응용한 소자들의 특성이 균일하게 제어될 수 있을 뿐만 아니라, 도전막 등이 패터닝된 기판 위에서 GST가 뭉치는 현상 없이 원하는 부분에 GST 나노선을 상장시킬 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하 첨부된 도면과 실시 예를 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 도면과 실시 예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 또한 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.
- [0020] **실시예**
- [0021] 하기 실시예의 ST 또는 GST 나노선은 도 1에 보인 것과 같이 3개의 heating 구역을 갖는 전기 튜브로를 사용하여 제조하였다. 3개의 heating 구역(zone)은 각각 온도를 독립적으로 제어할 수 있다. 구역 1에는 Au가 코팅된 Si 기판을 놓았으며, 구역 2와 3에는 각각 Sb₂Te₃(Kojundo사, 99.99%)와 GeTe 분말원료(Kojundo사, 99.99%)를 위치시켰다.

[0022] 하기 실시예에서는 3개의 heating 구역을 갖는 전기 튜브로를 사용하여 GST 나노선을 in-situ로 제조하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며 단계적으로 먼저 ST 소스만을 넣고 Au를 촉매로 ST 나노선을 제조한 후, 종래 기술의 VSL 방법에 의해 GST와 ST 소스를 동시에 공급하여 상기 ST 나노선을 씨앗 나노선으로 하여 GST 나노선을 제조하여도 무방하다.

[0023] **실시예 1 : Au 두께에 따른 ST 나노선의 구조 확인**

[0024] 먼저 GST 나노선 제조에 적합한 Au 촉매의 조건을 선정하기 위하여 3nm, 7nm 및 10nm 두께의 Au가 증착된 Si(100) 기판을 각각 사용하여 ST 나노선을 제조하였다. 보다 구체적인 ST 나노선의 제조방법은 다음과 같다.

[0025] 도 1에 도시된 구조의 전기 튜브로의 각각의 heating 구역에 Au가 증착된 Si 기판 및 ST, GT 원료를 장입하였다. 진공펌프를 사용하여 전기 튜브로 내부를 진공 상태로 유지하였다. 전기 튜브로의 구역 1과 구역 2의 온도를 각각 ST 나노선 성장온도(480℃)와 ST 휘발온도인 500℃까지 상승시켰다. 각 구역의 온도가 목표 온도에 도달하면 1 torr의 압력을 유지하면서 150 SCCM의 유속으로 Ar+H₂(10%) 혼합가스를 유입시키며 10분 또는 60분간의 ST 나노선을 형성시켰다.

[0026] 상기 방법에 의해 제조된 ST 나노선에 대해 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 표면 형상을 조사하고 그 결과를 도 2에 도시하였다. 도 2(a), (b), (c)는 각각 Au가 3, 7, 10nm로 증착된 기판에서 10분간 성장시킨 ST 나노선의 SEM 사진이다. 도 2에서 보는 것과 같이 일반적인 VLS 성장법에 의한 ST 나노선처럼 촉매제로 사용된 Au ball이 ST 나노선 위에 위치하고 있음을 알 수 있다. Au가 3nm 두께로 증착된 기판에서는 가장 작은 ~10-20nm 두께의 ST 나노선이 성장된 반면에 부분적으로 나노선들이 서로 뭉쳐서 존재하는 현상을 관찰할 수 있었다. 10nm 두께의 Au 기판에서는 Au ball의 크기가 100-150nm 정도로 커서 ST 나노선이 효과적으로 성장하지 못하였다. 반면에 7nm 두께의 Au 기판에서는 ~50nm 두께의 ST 나노선이 가장 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있었다. 도 2(d)는 나노선이 균일하게 성장된 7nm 두께의 Au 기판에서 나노선 성장 시간을 60분으로 늘려 성장시킨 결과로서 ST 나노선이 균일하게 수직방향으로 성장되었음을 보여주고 있다.

[0027] **실시예 2 : 씨앗 ST 나노선을 이용한 GST 나노선 제조**

[0028] 실시예 1에서 제조된 ST 나노선을 씨앗 나노선으로 하여 GST 나노선을 제조하였다.

[0029] 보다 구체적으로 실시예 1의 조건 및 방법에 따라 7nm 두께의 Au가 증착된 Si(100) 기판에서 10분간 ST 나노선을 성장시켰다. 10분 후 Ar+H₂(10%) 혼합가스의 공급을 중단하고, 구역1과 2의 온도를 각각 480℃와 500℃로 유지하면서 GT 원료가 위치한 구역 3의 온도를 GT 휘발온도 500-550℃로 올렸다. 원하는 성장 및 휘발온도에 도달하면 1torr의 압력을 유지하면서 150 SCCM의 유속으로 Ar+H₂(10%) 혼합가스를 다시 유입시키고 20분 또는 3시간 동안 GST 나노선을 성장시켰다.

[0030] 상기 방법에 따라 제조된 GST 나노선의 표면 형상을 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 조사하고 그 결과를 도 3에 도시하였다. 도 3(a)는 GT 휘발온도를 520℃으로 하여 20분간 성장시킨 GST 나노선의 표면 형상을 보여주는 SEM 사진으로 기판 위에서 GST가 전혀 뭉치지 않고 나노선이 성장되어 있음을 볼 수 있다. 도 3(b)는 GT 휘발온도를 530℃으로 하여 3시간 동안 성장시킨 GST 나노선의 SEM 사진으로 성장시간이 늘어남에 따라 GST 나노선의 길이가 길어졌으며, 역시 기판 위에서는 GST가 뭉치는 현상은 관찰할 수 없었다.

[0031] **<참고문헌>**

- [0032] 1. R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. 21, 1450 (1968).
- [0033] 2. Lai, S. & Lowrey, T. IEDM Tech. Dig. 803 (2001).
- [0034] 3. M. H. R. Lankhorst, B. W. S. M. M. Ketelaars, & R. A. M. Wolters, Nature Mater. 4, 347 (2005).

- [0035] 4. S. H. Lee, Y. Jung, and R. Agarwal, Nature Nanotechnol. 2, 626 (2007).
- [0036] 5. H. Lee, Y. N. Hwang, S. Y. Lee, K. C. Ryoo, S. J. Ahn, H. C. Koa, C. W. leong, Y.-T. Kim, G. H. Koh, G. T. Jeong, H. S. Jeong, and K. Kim, Tech. Dig. VLSI Symp. 20 (2004).
- [0037] 6. S. H. Lee, D. K. Ko, Y. Jung, and R. Agarwal, Appl. Phys. Lett. 89, 223116 (2006).
- [0038] 7. S. Meister, H. Peng, K. McIlwrath, K. Jarausch, X. F. Zhang, and Y. Cui, Nano Lett. 7, 1514 (2006).

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명에서 일실시예에서 ST 및 GST 나노선 제조에 사용된 전기 튜브로의 개략도.

[0040] 도 2는 본 발명의 일실시예에 의해 제조된 ST 나노선의 주사전자현미경 사진.

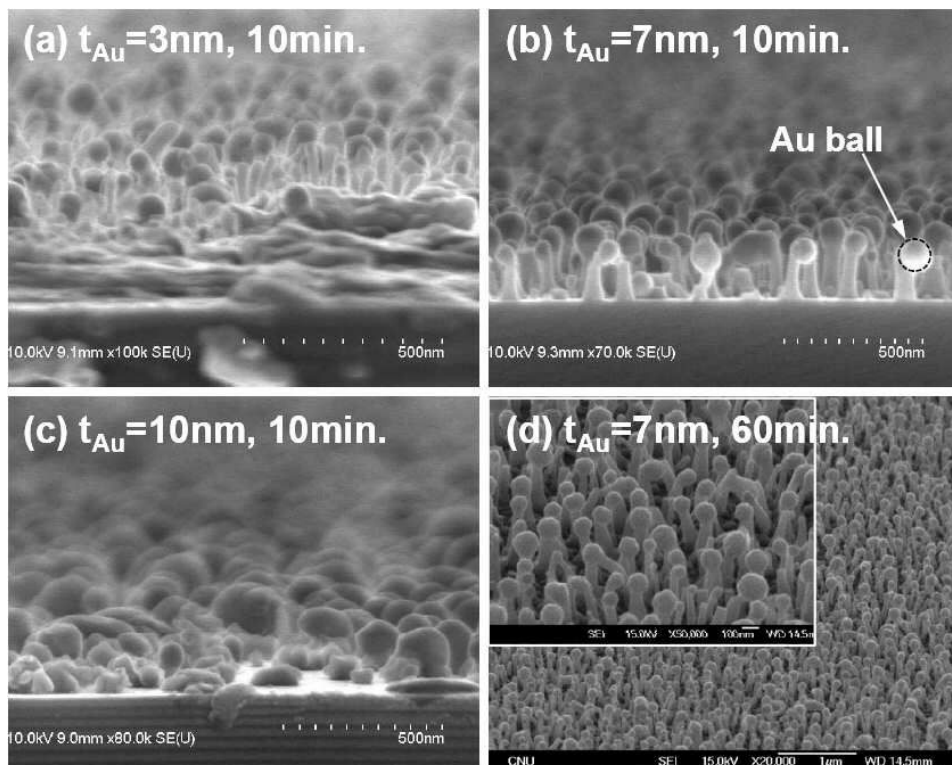
[0041] 도 3은 본 발명에서 일실시예에 의해 제조된 GST 나노선의 주사전자현미경 사진.

도면

도면1



도면2



도면3

