

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2011년 9월 1일 (01.09.2011)



(10) 국제공개번호
WO 2011/105871 A2

- (51) 국제특허분류:
B82B 3/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/001395
- (22) 국제출원일: 2011년 2월 28일 (28.02.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0017770 2010년 2월 26일 (26.02.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한양대학교 산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION, HANYANG UNIVERSITY) [KR/KR]; 서울시 성동구 행당 1동 17번지, 133-791 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김태환 (KIM, Tae-Whan) [KR/KR]; 서울시 마포구 성산동 181-7, 121-250 Seoul (KR). 정재훈 (JUNG, Jae-Hoon) [KR/KR]; 서울시 광진구 자양2동 663-21 프라젠스파아파트 706호, 143-873 Seoul (KR). 육종민 (YUK, Jong-Min) [KR/KR]; 충청북도 옥천군 옥천읍 마암리 78-2, 373-808 Chungcheongbuk-do (KR). 이정용 (LEE,

Jeong-Yong) [KR/KR]; 대전시 유성구 어은동 한빛아파트 132동 1004호, 305-755 Daejeon (KR).

(74) 대리인: 송경근 (SONG, Kyeong-Keun) 등; 서울시 서초구 서초동 1621-25 웰스빌딩 3층, 137-878 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

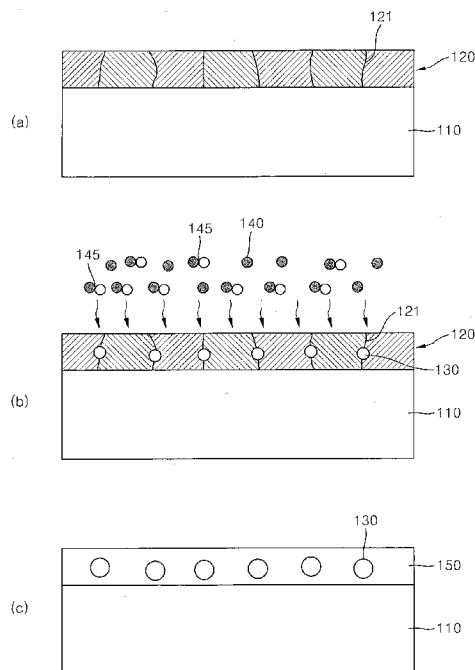
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR FORMING NANOPARTICLES, AND METHOD FOR MANUFACTURING A FLASH MEMORY DEVICE USING SAME

(54) 발명의 명칭: 나노입자 형성방법 및 이를 이용한 플래시 메모리 소자 제조방법

[도 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a method for forming nanoparticles, which uses a sputtering process to easily adjust the density and size of nanoparticles, and to a method for manufacturing a flash memory device using the method. The method for forming nanoparticles according to the present invention comprises: a step of forming a polycrystalline oxide film, which involves forming a polycrystalline oxide film made of an oxide of M_1 on a substrate; and a nanoparticle-forming step of providing M_2 , which is activated by plasma, and/or an oxide of M_2 on the polycrystalline oxide film so as to form, on the substrate, an oxide film made of the oxide of M_2 , wherein the oxide of M_2 contains M_1 nanoparticles, and wherein M_1 and M_2 are each one element selected from a group consisting of silicon (Si), germanium (Ge) and a metal, and wherein M_1 and M_2 are different from each other.

(57) 요약서: 본 발명은 스퍼터링을 이용하여 밀도와 크기의 조절이 용이한 나노입자 형성방법과 이를 이용한 플래시 메모리 소자 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 나노입자 형성방법은 기판 상에 M_1 의 산화물로 이루어진 다결정(polycrystal) 산화막을 형성하는 다결정 산화막 형성단계와, 다결정 산화막 상에 플라즈마에 의해 활성화된 M_2 및 M_2 의 산화물 중 적어도 하나를 공급하여 M_1 나노입자가 함유되어 있는 M_2 의 산화물로 이루어진 산화막을 기판 상에 형성하는 나노입자 형성단계를 갖는다. 그리고 M_1 과 M_2 는 실리콘(Si), 저머늄(Ge) 및 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, M_1 과 M_2 는 서로 다르다.



SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

【명세서】

【발명의 명칭】

나노입자 형성방법 및 이를 이용한 플래시 메모리 소자 제조방법

【기술분야】

본 발명은 나노입자를 형성하는 방법과 이를 이용한 플래시 메모리 소자 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 스퍼터링을 이용하여 밀도와 크기의 조절이 용이한 나노입자 형성방법과 이를 이용한 플래시 메모리 소자 제조방법에 관한 것이다.

【배경기술】

반도체 또는 무기물 박막 내에 형성되어 있는 금속 나노입자는 양자 역학적인 광학적 특성 및 전기적 특성에 의해 여러 분야에서 활용하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 전하 트랩 플래시 메모리 소자(charge trap flash memory device)에서 나노입자를 전하 트랩층에 이용하려는 연구가 많이 진행되고 있다.

금속 나노입자를 형성하기 위해 기존의 반도체 공정에서 사용하는 리소그래피(lithography) 공정을 이용한다면, 리소그래피 공정 자체의 물리적, 기술적인 한계에 의해 수 ~ 수십 나노미터 크기를 가지는 금속 나노입자를 기판 전체에 균일하게 형성하는 것은 매우 어렵다. 따라서 리소그래피 공정이 아닌 다른 방법에 의해 무기물 박막의 표면 또는 내부에 금속 나노입자를 형성하고자 하는 시도가 많이 진행되고 있다.

나노입자를 형성하는 다양한 기술 중 가장 널리 이용되고 있는 방법은 무기물 박막과 나노입자를 이루는 물질 사이의 격자 상수의 차이에 의해 발생하는 스트레인(strain)을 이용한 Stranski-Krastanov(SK) 방법이다. 즉, 무기물 박막과 격자 상수의 차이가 큰 물질을 무기물 박막 표면에 증착하게 되면, 증착되는 물질은 스트레인에 의해 박막 형태가 아닌 나노입자의 형태로 형성된다. 그러나 SK 방법은 기본적으로 무기물 박막 표면에 나노입자를 형성하는 방법이기 때문에 무기물 박막 내부에 나노입자를 형성할 수 없다. 또한, SK 방법은 물질간의 격자 상수의 차이를 이용하는 것이므로, 무기물 박막과 나노입자의 종류에 따라 실제 형성할 수 있는 나노입자의 종류가 제한된다는 단점이 있다.

이외에, 무기물 박막 내에 금속 산화물을 박막 형태로 형성한 다음, 높은 외부 에너지를 가하여 금속 산화물을 금속으로 환원시켜 금속 나노입자를 형성하는 방법이 많이 연구되고 있다. 이때 외부 에너지는 고온의 열, 레이저, 전자빔 등이 사용된다. 이중 국부적으로 강한 에너지를 가할 수 있는 레이저나 전자빔을 사용할

경우, 원하는 위치에 원하는 크기의 나노입자를 형성할 수 있다는 장점을 가지지만, 대면적의 무기물 박막 내부에 많은 양의 나노입자를 형성하기 위해서는 비용과 시간이 매우 많이 소요된다는 단점이 있다. 그리고 고온의 열을 사용하여 나노입자를 형성하는 경우에는 대면적의 무기물 박막 내부에 많은 양의 나노입자를 손쉽게 형성할 수 있다는 장점이 있으나, 나노입자의 크기를 조절하는 것이 매우 어렵고 나노입자의 밀도를 균일하게 하기 어렵다는 단점이 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 공정이 간단하면서 밀도와 크기의 조절이 용이한 나노입자 형성방법 및 이를 이용한 플래시 메모리 소자 제조방법을 제공하는 데에 있다.

【기술적 해결방법】

상기의 기술적 과제를 해결하기 위한, 본 발명에 따른 나노입자 형성방법은 기판 상에 M_1 의 산화물로 이루어진 다결정(polycrystal) 산화막을 형성하는 다결정 산화막 형성단계; 및 상기 다결정 산화막 상에 플라즈마에 의해 활성화된 M_2 및 M_2 의 산화물 중 적어도 하나를 공급하여, M_1 나노입자가 함유되어 있는 M_2 의 산화물로 이루어진 산화막을 상기 기판 상에 형성하는 나노입자 형성단계;를 포함하며, 상기 M_1 과 M_2 는 실리콘(Si), 저머늄(Ge) 및 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 상기 M_1 과 M_2 는 서로 다르다.

본 발명에 따른 나노입자 형성방법에 있어서, 상기 M_2 의 환원력이 상기 M_1 의 환원력보다 클 수 있고, 상온에서 상기 M_2 의 산화물의 깁스 자유에너지(Gibbs free energy)보다 상기 M_1 의 산화물의 깁스 자유에너지보다 작을 수 있다.

본 발명에 따른 나노입자 형성방법에 있어서, 상기 다결정 산화막을 이루는 M_1 의 산화물의 M_1 에 대한 산소의 조성비는 화학적으로 안정한 M_1 의 산화물의 M_1 에 대한 산소의 조성비보다 작을 수 있고, 상기 플라즈마에 의해 활성화된 M_2 의 산화물의 M_2 에 대한 산소의 조성비는 화학적으로 안정한 M_2 의 산화물의 M_2 에 대한 산소의 조성비보다 작을 수 있다.

본 발명에 따른 나노입자 형성방법에 있어서, 상기 나노입자 형성단계는 스퍼터링(sputtering)에 의해 수행될 수 있다.

본 발명에 따른 나노입자 형성방법에 있어서, 상기 M_1 은 아연(Zn)이고, 상기 M_2 는 실리콘(Si)이며, 상기 다결정 산화막은 ZnO_x ($0 < x < 1$)로 이루어지고, 상기 나노입자 형성단계는 플라즈마에 의해 활성화된 SiO_{2-x} 를 공급하여 수행될 수 있다. 그리고 상기 나노입자 형성단계는 Si 타겟을 이용한 리액티브 스퍼터링(reactive sputtering)에 의해 수행되거나 SiO_{2-x} 타겟을 이용한 스퍼터링에 의해 수행될 수 있다.

본 발명에 따른 나노입자 형성방법에 있어서, 상기 다결정 산화막 형성단계와 상기 나노입자 형성단계를 순차적으로 복수 회 수행하여, 상기 기판 상에 나노입자가 함유되어 있는 산화막이 복수 개 적층되어 있는 적층구조물을 형성할 수 있다. 그리고 상기 적층구조물을 구성하는 복수 개의 산화막 중 적어도 두 개의 산화막은 상기 산화막을 이루는 물질, 상기 산화막 내에 함유되어 있는 나노입자를 이루는 물질, 상기 나노입자의 크기 및 상기 나노입자의 단위 부피당 개수 중 적어도 하나가 서로 다를 수 있다.

본 발명에 따른 나노입자 형성방법에 있어서, 상기 다결정 산화막 형성단계와 상기 나노입자 형성단계 사이에, 상기 다결정 산화막의 결정 크기(grain size)를 조절하기 위해 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 나노입자 형성방법에 있어서, 상기 나노입자 형성 단계 이후에, 상기 M_2 의 산화물로 이루어진 산화막과 상기 기판을 제거하여 상기 M_1 나노입자를 획득하는 단계를 더 포함할 수 있다.

상기의 기술적 과제를 해결하기 위한, 본 발명에 따른 플래시 메모리 소자 제조방법은 채널 영역이 형성되어 있는 기판 상에 M_1 의 산화물로 이루어진 다결정(polycrystal) 산화막을 형성하는 다결정 산화막 형성과정과, 상기 다결정 산화막 상에 플라즈마에 의해 활성화된 M_2 및 M_2 의 산화물 중 적어도 하나를 공급하여 M_1 나노입자가 함유되어 있는 M_2 의 산화물로 이루어진 산화막을 상기 채널 영역 상에 형성하는 나노입자 형성과정을 수행하여 채널 영역 상에 메모리층을 형성하는 메모리층 형성단계; 상기 채널 영역의 일측에 소스 영역을 형성하고, 타측에 드레인 영역을 형성하는 단계; 및 상기 소스 영역 상에 소스 전극을 형성하고, 상기 드레인 영역 상에 드레인 전극을 형성하며, 상기 메모리층 상에 게이트 전극을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 M_1 과 M_2 는 실리콘(Si), 저머늄(Ge) 및 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 상기 M_1 과 M_2 는 서로 다르다.

본 발명에 따른 플래시 메모리 소자 제조방법에 있어서, 상기 M_2 의 환원력이 상기 M_1 의 환원력보다 클 수 있고, 상온에서 상기 M_2 의 산화물의 깁스 자유에너지(Gibbs free energy)보다 상기 M_1 의 산화물의 깁스 자유에너지보다 작을 수 있다.

본 발명에 따른 플래시 메모리 소자 제조방법에 있어서, 상기 다결정 산화막을 이루는 M_1 의 산화물의 M_1 에 대한 산소의 조성비는 화학적으로 안정한 M_1 의 산화물의 M_1 에 대한 산소의 조성비보다 작을 수 있고, 상기 플라즈마에 의해 활성화된 M_2 의 산화물의 M_2 에 대한 산소의 조성비는 화학적으로 안정한 M_2 의 산화물의 M_2 에 대한 산소의 조성비보다 작을 수 있다.

본 발명에 따른 플래시 메모리 소자 제조방법에 있어서, 상기 나노입자 형성 과정은 스퍼터링(sputtering)에 의해 수행될 수 있다.

본 발명에 따른 플래시 메모리 소자 제조방법에 있어서, 상기 M_1 은 아연(Zn)이고, 상기 M_2 는 실리콘(Si)이며, 상기 다결정 산화막은 ZnO_x ($0 < x < 1$)로 이루어지고, 상기 나노입자 형성과정은 플라즈마에 의해 활성화된 SiO_{2-x} 를 공급하여 수행될 수 있다. 그리고 상기 나노입자 형성과정은 Si 타겟을 이용한 리액티브 스퍼터링(reactive sputtering)에 의해 수행되거나 SiO_{2-x} 타겟을 이용한 스퍼터링에 의해 수행될 수 있다.

본 발명에 따른 플래시 메모리 소자 제조방법에 있어서, 상기 메모리층 형성 단계는, 상기 다결정 산화막 형성과정과 상기 나노입자 형성과정을 순차적으로 복수 회 수행하여, 나노입자가 함유되어 있는 산화막이 복수 개 적층되어 있는 메모리층을 형성할 수 있다. 그리고 상기 메모리층을 구성하는 복수 개의 산화막 중 적어도 두 개의 산화막은 상기 산화막을 이루는 물질, 상기 산화막 내에 함유되어 있는 나노입자를 이루는 물질, 상기 나노입자의 크기 및 상기 나노입자의 단위 부피당 개수 중 적어도 하나가 서로 다를 수 있다.

본 발명에 따른 플래시 메모리 소자 제조방법에 있어서, 상기 다결정 산화막 형성과정과 상기 나노입자 형성과정 사이에, 상기 다결정 산화막의 결정 크기(grain size)를 조절하기 위해 열처리하는 과정을 더 포함할 수 있다.

본 발명에 따른 플래시 메모리 소자 제조방법에 있어서, 상기 메모리층 형성 단계 이전에, 상기 채널 영역 상에 터널링 절연막을 형성하는 단계를 더 포함하고, 상기 다결정 산화막은 상기 터널링 절연막 상에 형성할 수 있다.

【유리한 효과】

본 발명에 따르면, 전자빔과 레이저를 사용하지 않으면서도 나노입자의 크기와 밀도를 균일하게 할 수 있을 뿐 아니라, 대면적에서 한꺼번에 나노입자를 형성할 수 있어 시간과 비용이 적게 소요된다. 뿐만 아니라, 다결정 산화막의 두께에 의해 나노입자의 크기가 결정되므로, 형성되는 나노입자의 크기를 손쉽게 조절할 수 있다. 또한, 스퍼터링 방법을 통해 나노입자를 제조하는 것이므로, 기존의 스퍼터링 장비를 사용할 수 있어 추가 장비가 필요치 않고, 공정이 간단하게 된다. 그리고 모든 공정이 상온에서 이루어지고, 스퍼터링 방법에 의해 수행되므로, 형성되는 나노입자의 종류의 제약이 적다. 또한, 본 실시예에 따른 방법으로 제조된 나노입자는 단결정으로 형성되므로, 물성이 아주 우수하다.

이와 같이 본 발명에 따른 나노입자 형성방법을 이용하여 플래시 메모리 소자를 제조하게 되면, 나노입자 상에 절연막이 형성되므로, 별도의 블로킹 절연막을 형성할 필요가 없게 되어 공정이 간단하게 된다. 그리고 절연막 내에 형성되어 있는 나노입자를 손쉽게 다층으로 형성할 수 있어 다중 준위 플래시 메모리 소자를 제작하기에 적합하다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 나노입자 형성방법에 대한 바람직한 일 실시예의 수행과정을 설명하기 위한 도면들이다.

도 2는 나노입자가 함유되어 있는 두 개의 산화막이 적층되어 있는 적층구조물을 나타낸 도면이다.

도 3 및 도 4는 본 실시예의 방법으로 형성된 나노입자의 평면 투과전자현미경(plan-view transmission electron microscope) 사진들이다.

도 5 및 도 6은 본 실시예의 방법으로 형성된 나노입자의 단면 투과전자현미경(cross-section transmission electron microscope) 사진들이다.

도 7 및 도 8은 도 6의 투과전자현미경 이미지에서 전자 회절상의 푸리에 변환을 나타내는 도면들이다.

도 9는 본 발명에 따른 플래시 메모리 소자 제조방법에 대한 바람직한 일 실시예의 수행과정을 설명하기 위한 도면들이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

이하에서 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 나노입자 형성방법 및 이를 이용한 플래시 메모리 소자 제조방법의 바람직한 실시예에 대해 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도

록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.

도 1은 본 발명에 따른 나노입자 형성방법에 대한 바람직한 일 실시예의 수행과정을 설명하기 위한 도면들이다.

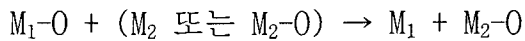
도 1을 참조하면, 본 실시예에 따른 나노입자 형성방법은 우선, 도 1(a)에 도시된 바와 같이, 기판(110) 상에 다결정(polycrystal) 산화막(120)을 형성한다.

기판(110)의 종류는 특별히 한정되지 않으며, Si, Ge, AlAs, GaAs, GaSb, GaN, InP, InSb, InAs, CdS, CdSe, CdTe, ZnO, ZnS, ZnTe, PbS, PbTe, Al₂O₃, CdZnTe 및 이들의 조합으로 이루어질 수 있다. 다결정 산화막(120)은 M₁의 산화물로 이루어지며, 여기서 M₁은 실리콘(Si), 저머늄(Ge) 및 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이다. 예컨대, 다결정 산화막(120)은 산화아연(ZnO)과 같은 금속 산화물로 이루어질 수 있다.

다결정 산화막(120)의 형성 방법은 특별히 제한되지 않으며, 스퍼터링(sputtering)과 같은 방법에 의해 형성될 수 있다. 다결정 산화막(120)에 형성되어 있는 결정입계(grain boundary)(121)는 도 1(a)에 도시된 바와 같이 기판(110)의 상측 방향으로 형성될 수 있다.

다음으로, 도 1(b)에 도시된 바와 같이, 다결정 산화막(120) 상에 플라즈마에 의해 활성화된 M₂(140) 및 M₂의 산화물(145) 중 적어도 하나를 공급한다. 여기서 M₂는 실리콘(Si), 저머늄(Ge) 및 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이며, M₂는 다결정 산화막(120)을 이루는 M₁과는 서로 다른 원소이다. 다결정 산화막(120) 상에 플라즈마에 의해 활성화된 M₂(140) 및 M₂의 산화물(145) 중 적어도 하나를 공급하면, 도 1(b)에 도시된 바와 같이 결정입계(121)에 M₁ 나노입자(130)가 형성된다. 그리고 다결정 산화막(120)은 M₂의 산화물로 변하게 된다. 즉, 플라즈마에 의해 활성화된 M₂(140) 또는 M₂의 산화물(145)이 에너지적으로 불안정한 결정입계(121)에 주입되고, 결정입계(121)에 주입된 M₂(140) 또는 M₂의 산화물(145)에 의해 M₁이 환원되어 결정입계(121)에 M₁ 나노입자(130)가 석출되고, 다결정 산화막(120)은 M₂의 산화물로 변하게 된다. 이 과정을 종합하면 아래의 화학식 1과 같이 나타낼 수 있다.

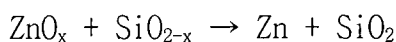
[화학식 1]



이때, 화학식 1의 과정이 활발히 일어나기 위해, M_2 의 환원력이 M_1 의 환원력보다 큰 것이 바람직하다. 그리고 상온에서 M_2 의 산화물의 깁스 자유에너지(Gibbs free energy)가 M_1 의 산화물의 깁스 자유에너지보다 작은 것이 바람직하다. 화학식 1의 과정은 에너지적으로 불안정한 결정입계(121)에서 활발히 발생하여, M_1 은 결정입계(121)에서 주로 환원되어 석출되므로, M_1 나노입자(130)는 결정입계(121)를 중심으로 성장하게 된다.

그리고 화학식 1의 과정이 더욱 활발히 일어나기 위해, 다결정 산화막(120)을 이루는 M_1 의 산화물과 다결정 산화막(120)에 주입되는 M_2 의 산화물은 산소(O)가 부족한 형태일 수 있다. 즉, M_1 의 산화물의 M_1 에 대한 산소(O)의 조성비는 화학적으로 안정한 M_1 의 산화물의 M_1 에 대한 산소(O)의 조성비보다 작을 수 있다. 예컨대, M_1 이 아연(Zn)인 경우, 산화아연의 화학적으로 안정한 조성비는 $Zn:O = 1:1$ 이므로, 다결정 산화막(120)을 이루는 산화아연은 ZnO_x ($0 < x < 1$)의 형태일 수 있다. 그리고 M_2 의 산화물의 M_2 에 대한 산소(O)의 조성비도 화학적으로 안정한 M_2 의 산화물의 M_2 에 대한 산소(O)의 조성비보다 작을 수 있다. 예컨대, M_2 가 실리콘인 경우, 산화실리콘의 화학적으로 안정한 조성비는 $Si:O = 1:2$ 이므로, M_2 의 산화물은 SiO_{2-x} ($0 < x < 1$)의 형태일 수 있다. ZnO_x 로 이루어진 다결정 산화막(120)에 플라즈마에 의해 활성화된 SiO_{2-x} 가 주입되는 경우 발생하는 반응을 아래의 화학식 2에 나타내었다.

[화학식 2]



즉, ZnO_x 로 이루어진 다결정 산화막(120)에 플라즈마에 의해 활성화된 SiO_{2-x} 가 주입되면, 결정입계(121)에 Zn이 환원되어 석출되고, 다결정 산화막(120)은 실리콘 산화막으로 변하게 된다.

도 1(b)에 도시된 바와 같은 플라즈마에 의해 활성화된 M_2 (140) 및 M_2 의 산화물(145) 중 적어도 하나가 다결정 산화막(120)에 공급되는 과정은 스퍼터링(sputtering)에 의해 수행될 수 있다. 일 예로, M_2 로 이루어진 스퍼터링용 타겟이 장착되어 있는 챔버에 다결정 산화막(120)이 형성되어 있는 기판을 로딩(loading)

한 후, 플라즈마를 발생시켜 스퍼터링 방법에 의해 $M_2(140)$ 또는 M_2 의 산화물(145)을 다결정 산화막(120)에 공급할 수 있다. 이때, 플라즈마를 발생시키는 기체로 불활성 기체가 사용되면, 플라즈마에 의해 활성화된 $M_2(140)$ 가 다결정 산화막(120)에 공급된다. 그리고 플라즈마를 발생시키는 기체로 산소를 함유하는 가스가 사용되면, 플라즈마에 의해 활성화된 M_2 의 산화물(145)가 다결정 산화막(120)에 공급된다. 즉, 리액티브 스퍼터링(reactive sputtering) 방법에 의해 플라즈마에 의해 활성화된 M_2 의 산화물(145)을 다결정 산화막(120)에 주입시킬 수 있다. 다른 예로, M_2 의 산화물로 이루어진 스퍼터링용 타겟이 장착되어 있는 챔버에 다결정 산화막(120)이 형성되어 있는 기판을 로딩한 후, 플라즈마를 발생시켜 스퍼터링 방법에 의해 M_2 의 산화물(145)을 다결정 산화막(120)에 공급할 수 있다. 예컨대, 플라즈마에 의해 활성화된 SiO_{2-x} 를 다결정 산화막(120)에 공급하는 과정은 Si 타겟을 이용한 리액티브 스퍼터링에 의해 수행되거나 SiO_{2-x} 타겟을 이용한 스퍼터링에 의해 수행될 수 있다.

다결정 산화막(120) 상에 플라즈마에 의해 활성화된 $M_2(140)$ 및 M_2 의 산화물(145) 중 적어도 하나를 계속하여 공급하면, 다결정 산화막(120)에 함유되어 있던 M_1 은 모두 결정입계(121)에 석출되어, 도 1(c)에 도시된 바와 같이 M_1 나노입자(130) 함유되어 있는 M_2 의 산화물로 이루어진 산화막(150)이 기판(110) 상에 형성된다. 즉, M_2 의 산화물로 이루어진 산화막(150) 내부에 M_1 나노입자(130)를 형성할 수 있게 된다. 이렇게 형성된 M_1 나노입자(130)는 단결정(single crystal)으로 물성이 아주 우수하다.

이와 같이 M_1 나노입자(130)를 형성하게 되면, M_1 나노입자(130)의 크기는 다결정 산화막(120)의 두께에 의해 결정되고, M_1 나노입자(130)의 단위 부피당 개수는 다결정 산화막(120)의 결정입계(121)의 개수 즉, 다결정 산화막(120)의 결정(grain)의 크기에 의해 결정된다. 다결정 산화막(120)의 두께는 다결정 산화막(120) 형성시 손쉽게 제어가 가능하므로, M_1 나노입자(130)의 크기를 조절하는 것은 용이하다. 그리고 다결정 산화막(120)의 두께가 두꺼워질수록 다결정 산화막(120)의 결정의 크기(grain size)가 증가하므로, M_1 나노입자(130)의 단위 부피당 개수 역시 다결정 산화막(120)의 두께를 통해 조절할 수 있다. 그리고 다결정 산화막

(120)의 결정의 크기는 열처리를 통해 조절이 가능하므로, 다결정 산화막(120)을 형성하고, 플라즈마에 의해 활성화된 M_2 (140) 및 M_2 의 산화물(145) 중 적어도 하나를 공급하기 전에, 다결정 산화막(120)을 열처리하여 다결정 산화막(120)의 결정의 크기를 조절할 수 있다.

일반적으로 다결정 산화막의 결정의 크기는 일정하므로 상술한 방법을 통해 나노입자를 형성하면, 전자빔과 레이저를 사용하지 않아도 나노입자의 크기와 밀도를 균일하게 할 수 있다. 그리고 상술한 방법은 국부적으로 나노입자를 형성하는 것이 아니라, 모든 영역에서 한꺼번에 나노입자를 형성하는 것이므로, 대면적의 산화막 내에 나노입자를 대량으로 형성하고자 하는 경우에도 시간과 비용이 적게 소요된다. 뿐만 아니라, 다결정 산화막의 두께에 의해 나노입자의 크기가 결정되므로, 형성되는 나노입자의 크기를 손쉽게 조절할 수 있고, 나노입자의 밀도를 다결정 산화막의 두께 및 후속 열처리를 통해 손쉽게 조절할 수 있다. 또한, 스퍼터링 방법을 통해 나노입자를 제조하는 것이므로, 기존의 스퍼터링 장비를 사용할 수 있어 추가 장비가 필요치 않고, 공정이 간단하게 된다. 그리고 모든 공정이 상온에서 이루어지고, 스퍼터링 방법에 의해 수행되므로, 형성되는 나노입자의 종류의 제약이 적다.

그리고 상술한 방법을 이용하면, 나노입자가 함유되어 있는 산화막이 복수 개 적층되어 있는 적층 구조물을 형성하는 것이 용이하다. 즉, 도 1(c)에 도시된 산화막(150) 상에 다시 도 1(a) 내지 도 1(c)의 과정을 반복하게 되면, 도 2에 도시된 바와 같은 적층구조물(170)을 형성할 수 있다. 즉, 제1 나노입자(130)가 함유되어 있는 제1 산화막(150)을 형성한 후, 도 1(a) 내지 도 1(c)의 과정을 순차적으로 수행하면, 기판(110) 상에 제1 산화막(150)과 제2 산화막(160)이 순차적으로 적층되어 있는 적층구조물(170)을 형성할 수 있다. 이때 제2 산화막(160)의 내부에는 제2 나노입자(135)가 형성된다. 이때, 제1 산화막(150)과 제2 산화막(160)을 이루는 물질, 제1 나노입자(130)와 제2 나노입자(135)를 이루는 물질, 제1 나노입자(130)와 제2 나노입자(135)의 크기 및 제1 나노입자(130)와 제2 나노입자(135)의 단위 부피당 개수 중 적어도 하나가 서로 다르게 되도록 할 수 있다. 이와 같이 하면, 다중 준위(multi-level)를 구현할 수 있게 된다. 도 2에서는 나노입자를 함유하는 두 개의 산화막이 적층되어 있는 적층구조물에 대해 나타내었지만 이에 한정되지 않음은 물론이다. 필요한 회수만큼 도 1(a) 내지 도 1(c)의 과정을 순차적으로 반복 수행하면, 복수 개의 산화막이 적층되어 있는 적층구조물을 형성할 수 있다.

그리고 도 1(c)에 도시된 바와 같이 M_2 의 산화물로 이루어진 산화막(150) 내에 M_1 나노입자가 형성되는 나노입자 형성단계 이후에, M_2 의 산화물로 이루어진 산화막(150)과 기판(110)을 제거하여 M_1 나노입자(130)만을 획득할 수 있다. 이와 같이 획득된 M_1 나노입자(130)는 단결정이므로 물성이 우수하다.

나노입자 제조예

실리콘 기판 표면의 불순물과 자연 산화막(native oxide)를 제거하였다. 이를 위해, TCE(trichloroethylene), 탈이온수(deionized water, DI water), HF와 물의 1:1 혼합 용액을 순차적으로 이용하여 실리콘 기판을 세척하였다.

다음으로, 세척된 실리콘 기판을 RF-magnetron 스퍼터링 챔버 안에 로딩한 후, 스퍼터링을 통해 산화아연(ZnO)을 실리콘 기판 상에 증착하였다. 기저 압력은 8×10^{-7} Torr가 되도록 하였고, 스퍼터링용 타겟은 순도 99.999%의 다결정 ZnO를 사용하였고, 순도 99.999%의 아르곤 가스를 스퍼터링 가스로 사용하였다. 공정 압력은 5×10^{-3} Torr가 유지되도록 하였고, 플라즈마 파워는 100 W가 유지되도록 하였으며, 아르곤 가스는 5 sccm으로 유지하였다. 그 결과 분당 1.17 nm의 두께로 ZnO 박막이 실리콘 기판 상에 증착되었으며, 증착된 ZnO 박막은 다결정 박막으로 성장되었다.

다음으로, ZnO 박막 상에 플라즈마에 의해 활성화된 SiO_{2-x} 를 공급하였다. 플라즈마에 의해 활성화된 SiO_{2-x} 는 SiO_2 스퍼터링용 타겟을 이용하여 스퍼터링 방법에 의해 공급하였다. 이때 공정 조건은 상기 ZnO 박막 증착시 공정 조건과 동일하게 되도록 하였다. 이 과정에서 실제로 ZnO 박막 상에 SiO_2 박막이 증착되지 않았으며, 스퍼터링에 의해 주입되는 SiO_{2-x} 입자가 ZnO 박막과 반응하면서 ZnO 박막의 결정입계에 Zn이 석출되어 Zn 나노입자가 성장하였다. 그와 동시에 ZnO 박막은 SiO_2 박막으로 변화하였다. 계속하여 SiO_{2-x} 를 공급하면, ZnO 박막은 모두 SiO_2 박막으로 변화하였으며, SiO_2 박막 내부에는 Zn 나노입자가 형성되었다.

이러한 방법으로 형성된 나노입자의 평면 투과전자현미경(plan-view transmission electron microscope) 사진들을 도 3 및 도 4에 나타내었고, 단면 투과전자현미경(cross-section transmission electron microscope) 사진들을 도 5 및 도 6에 나타내었다.

도 3은 반경이 5 nm인 아연 나노입자(310)를 형성한 경우의 평면 투과전자현

미경 사진이고, 도 4는 반경이 10 nm인 아연 나노입자(410)를 형성한 경우의 평면 투과전자현미경 사진이다. 도 3 및 도 4를 살펴보면, 아연 나노입자(310, 410)가 균일한 크기와 밀도로 형성됨을 알 수 있다.

도 5는 실리콘 산화막 내에 형성되어 있는 아연 나노입자의 단면 투과전자현미경 사진이다. 도 5를 살펴보면 아연 나노입자(510)가 균일한 크기와 밀도로 형성됨을 알 수 있다.

도 6은 도 5의 고해상도 투과전자현미경(high resolution TEM, HRTEM) 사진이다. 도 6에서 Zn QDs는 아연 나노입자(610)를 나타낸다. 도 6을 살펴보면, 실리콘 산화막과 아연 나노입자(610)는 확실하게 구별됨을 알 수 있다. 이와 같이 형성된 실리콘 산화막과 아연 나노입자의 실제 성분 분석을 위해, 전자 회절상의 푸리에 변환을 한 결과를 도 7 및 도 8에 나타내었다.

도 7은 도 6의 참조번호 620으로 표시된 부분의 전자 회절상의 푸리에 변환 결과를 나타낸 도면이다. 도 7에 도시된 바와 같이, 도 6의 참조번호 620으로 표시된 부분은 실리콘(Si)과 산소(O)의 함량이 높고 아연(Zn)은 거의 함유되어 있지 않음을 알 수 있다. 따라서 도 6에서 SiO₂ layer라고 표시된 부분은 아연이 거의 없는 순수한 SiO₂로 구성되어 있음을 알 수 있다.

도 8은 도 6의 참조번호 630으로 표시된 부분의 전자 회절상의 푸리에 변환 결과를 나타낸 도면이다. 도 8에 도시된 바와 같이, 도 6의 참조번호 630으로 표시된 부분은 실리콘(Si)과 산소(O)의 함량보다 아연(Zn)의 함량이 월등히 높음을 알 수 있다. 그리고 도 8에서의 실리콘(Si)과 산소(O)의 비율은 도 7에서의 실리콘(Si)과 산소(O)의 비율과 거의 같다는 것을 알 수 있다. 이는 아연 나노입자(610) 사이에 존재하는 SiO₂를 의미하며, 아연 나노입자(610)는 순수하게 아연(Zn)으로만 구성되어 있음을 알 수 있다.

도 7 및 도 8의 결과를 종합하면, 상술한 방법을 이용하여 실리콘 산화막 내에 아연 나노입자를 형성할 수 있음을 알 수 있다. 그리고 실리콘 산화막은 SiO₂로 이루어지고, 아연 나노입자는 순수한 아연만으로 이루어짐을 알 수 있다.

이상에서 산화막 내에 나노입자를 형성하는 방법에 대해 살펴보았다. 이하에서는 상술한 나노입자를 형성하는 방법을 이용하여 플래시 메모리 소자를 제조하는 방법에 대해 살펴본다.

도 9는 본 발명에 따른 플래시 메모리 소자 제조방법에 대한 바람직한 일 실시예의 수행과정을 설명하기 위한 도면들이다.

도 9를 참조하면, 본 발명에 따른 플래시 메모리 소자 제조방법은 우선 채널 영역(911)이 형성되어 있는 기판(910)을 준비한다. 기판(910)의 종류는 특별히 한정되지 않으며, Si, Ge, AlAs, GaAs, GaSb, GaN, InP, InSb, InAs, CdS, CdSe, CdTe, ZnO, ZnS, ZnTe, PbS, PbTe, Al_2O_3 , CdZnTe 및 이들의 조합으로 이루어질 수 있으며, 실리콘 기판이 이용될 수 있다.

다음으로, 도 9(a)에 도시된 바와 같이, 채널 영역(911) 상에 터널링 절연막(920)을 형성한다. 후술할 메모리층(930)의 하부에 터널링 절연막 역할을 할 수 있는 절연층이 형성되는 경우, 터널링 절연막(920)은 생략될 수 있다. 기판(910)으로 실리콘 기판이 이용될 경우, 터널링 절연막(920)은 산화실리콘으로 이루어질 수 있다.

다음으로, 도 9(b)에 도시된 바와 같이, 터널링 절연막(920) 상에 메모리층(930)을 형성한다. 메모리층(930)은 나노입자(931)를 함유하고 있는 산화막(932)으로 이루어진다. 나노입자(931)를 함유하고 있는 산화막(932)은 도 1에 도시하고 설명한 바와 같은 방법으로 형성할 수 있다. 즉, 터널링 절연막(920) 상에 M_1 의 산화물로 이루어진 다결정 산화막을 형성한 후, 다결정 산화막 상에 플라즈마에 의해 활성화된 M_2 및 M_2 의 산화물 중 적어도 하나를 공급하여 형성할 수 있다. 여기서, M_1 과 M_2 는 실리콘, 저머늄 및 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, M_1 과 M_2 는 서로 다른 원소이다. 상술한 바와 같이, 플라즈마에 의해 활성화된 M_2 및 M_2 의 산화물에 의해 다결정 산화막에 함유되어 있는 M_1 이 석출되도록, M_2 의 환원력이 M_1 의 환원력보다 클 수 있고, 상온에서 M_2 의 산화물의 깃스 자유에너지보다 M_1 의 산화물의 깃스 자유에너지가 작을 수 있다.

그리고 플라즈마에 의해 활성화된 M_2 및 M_2 의 산화물에 의해 다결정 산화막에 함유되어 있는 M_1 이 석출되는 반응이 더욱 활발히 일어나도록, 다결정 산화막을 이루는 M_1 의 산화물과 다결정 산화막에 주입되는 M_2 의 산화물은 산소(O)가 부족한 형태일 수 있다. 즉, 상술한 바와 같이 M_1 의 산화물의 M_1 에 대한 산소(O)의 조성비는 화학적으로 안정한 M_1 의 산화물의 M_1 에 대한 산소(O)의 조성비보다 작을 수 있고, M_2 의 산화물의 M_2 에 대한 산소(O)의 조성비도 화학적으로 안정한 M_2 의 산화물의 M_2 에 대한 산소(O)의 조성비보다 작을 수 있다. 예컨대, M_1 이 아연(Zn)인 경우, 산화아연의 화학적으로 안정한 조성비는 $Zn:O = 1:1$ 이므로, 다결정 산화막을 이루는

산화아연은 ZnO_x ($0 < x < 1$)의 형태일 수 있다. 그리고 M_2 가 실리콘인 경우, 산화실리콘의 화학적으로 안정한 조성비는 $Si:O = 1:2$ 이므로, M_2 의 산화물은 SiO_{2-x} ($0 < x < 1$)의 형태일 수 있다.

그리고 다결정 산화막에 공급되는 M_2 및 M_2 의 산화물은 스퍼터링에 의해 형성된 것일 수 있다. 즉, M_2 로 이루어진 스퍼터링용 타겟을 이용하여 스퍼터링 또는 리액티브 스퍼터링에 의해 활성화된 M_2 및 M_2 의 산화물을 다결정 산화막에 공급할 수 있다. 그리고 M_2 의 산화물로 이루어진 스퍼터링용 타겟을 이용하여 스퍼터링에 의해 활성화된 M_2 의 산화물을 다결정 산화막에 공급할 수 있다.

그리고 다결정 산화막을 형성한 후, 다결정 산화막의 결정 크기(grain size)를 조절하기 위해, 다결정 산화막을 열처리할 수 있다. 상술한 바와 같이, 나노입자(931)는 다결정 산화막의 결정입계에 형성되므로, 다결정 산화막의 결정 크기를 조절하여 나노입자(931)의 밀도, 즉 단위 부피당 개수를 조절할 수 있다.

도 9에는 나노입자(931)를 함유한 산화막(932)을 하나 구비한 메모리층(930)에 대해 도시하였지만, 이에 한정된 것은 아니고, 도 2에 도시된 바와 같이 메모리층(930)은 나노입자를 함유한 산화막이 복수 개 적층되어 있는 형태일 수 있다. 이를 위해, 도 1(a) 내지 도 1(c)의 과정을 순차적으로 복수 회 수행할 수 있다. 이때, 각 산화막을 이루는 물질, 각 나노입자를 이루는 물질, 각 나노입자의 크기 및 단위 부피당 개수 중 적어도 하나가 서로 다르게 되도록 할 수 있다. 이와 같이 나노입자를 함유한 산화막이 복수 개 적층되어 있는 메모리층(930)을 형성하면 다중준위(multi level)를 손쉽게 구현할 수 있다. 그리고 도 2에서는 나노입자를 함유하는 두 개의 산화막이 적층되어 있는 적층구조물에 대해 나타내었지만 이에 한정되지 않음은 물론이다. 필요한 회수만큼 도 1(a) 내지 도 1(c)의 과정을 순차적으로 반복 수행하면, 복수 개의 산화막이 적층되어 있는 메모리층(930)을 형성할 수 있다.

다음으로, 도 9(c)에 도시된 바와 같이, 소스 영역(912)과 드레인 영역(913)을 형성하기 위해 메모리층(930)과 터널링 절연막(920)의 일부를 제거한다. 다음으로, 9(d)에 도시된 바와 같이, 이온 주입을 통해 채널 영역(911)의 일측과 타측에 각각 소스 영역(912)과 드레인 영역(913)을 형성한다. 그리고 도 9(e)에 도시된 바와 같이, 소스 영역(912), 드레인 영역(913) 및 메모리층(930) 상에 각각 소스 전극(940), 드레인 전극(945) 및 게이트 전극(950)을 형성한다.

도 1에 도시된 나노입자를 형성하는 방법을 이용하면, 손쉽게 절연막 내에 전하를 트랩하는 역할을 하는 나노입자를 형성할 수 있어, 전하 트랩 플래시 메모리 소자를 손쉽게 제조할 수 있다. 그리고 이와 같이 형성된 나노입자는 대면적에 적용하기 용이하며, 나노입자의 크기와 밀도를 균일하게 할 수 있을 뿐 아니라, 나노입자의 크기와 밀도를 조절하는 것이 용이하다. 그리고 나노입자 제조과정 중에 나노입자의 상부에는 산화막이 형성되므로, 별도의 블로킹 절연막을 형성할 필요가 없다. 또한, 나노입자가 함유되어 있는 산화막을 복수 개 적층시킨 형태의 메모리층을 형성하는 것이 용이하여 다중 준위 플래시 메모리 소자를 구현할 수 있다.

이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특정의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

기판 상에 M_1 의 산화물로 이루어진 다결정(polycrystal) 산화막을 형성하는 다결정 산화막 형성단계; 및

상기 다결정 산화막 상에 플라즈마에 의해 활성화된 M_2 및 M_2 의 산화물 중 적어도 하나를 공급하여, M_1 나노입자가 함유되어 있는 M_2 의 산화물로 이루어진 산화막을 상기 기판 상에 형성하는 나노입자 형성단계;를 포함하며,

상기 M_1 과 M_2 는 실리콘(Si), 저머늄(Ge) 및 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 상기 M_1 과 M_2 는 서로 다른 것을 특징으로 하는 나노입자 형성방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 M_2 의 환원력이 상기 M_1 의 환원력보다 큰 것을 특징으로 하는 나노입자 형성방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상온에서 상기 M_2 의 산화물의 깁스 자유에너지(Gibbs free energy)보다 상기 M_1 의 산화물의 깁스 자유에너지보다 작은 것을 특징으로 하는 나노입자 형성방법.

【청구항 4】

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다결정 산화막을 이루는 M_1 의 산화물의 M_1 에 대한 산소의 조성비는 화학적으로 안정한 M_1 의 산화물의 M_1 에 대한 산소의 조성비보다 작은 것을 특징으로 하는 나노입자 형성방법.

【청구항 5】

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 플라즈마에 의해 활성화된 M_2 의 산화물의 M_2 에 대한 산소의 조성비는 화학적으로 안정한 M_2 의 산화물의 M_2 에 대한 산소의 조성비보다 작은 것을 특징으로 하는 나노입자 형성방법.

【청구항 6】

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 나노입자 형성단계는 스퍼터링(sputtering)에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 나노입자 형성방법.

【청구항 7】

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 M_1 은 아연(Zn)이고, 상기 M_2 는 실리콘(Si)이며, 상기 다결정 산화막은 ZnO_x ($0 < x < 1$)로 이루어지고,

상기 나노입자 형성단계는 플라즈마에 의해 활성화된 SiO_{2-x} 를 공급하여 수행되는 것을 특징으로 하는 나노입자 형성방법.

【청구항 8】

제7항에 있어서,
상기 나노입자 형성단계는 Si 타겟을 이용한 리액티브 스퍼터링(reactive sputtering)에 의해 수행되거나 SiO_{2-x} 타겟을 이용한 스퍼터링에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 나노입자 형성방법.

【청구항 9】

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다결정 산화막 형성단계와 상기 나노입자 형성단계를 순차적으로 복수회 수행하여, 상기 기판 상에 나노입자가 함유되어 있는 산화막이 복수 개 적층되어 있는 적층구조물을 형성하는 것을 특징으로 하는 나노입자 형성방법.

【청구항 10】

제9항에 있어서,
상기 적층구조물을 구성하는 복수 개의 산화막 중 적어도 두 개의 산화막은 상기 산화막을 이루는 물질, 상기 산화막 내에 함유되어 있는 나노입자를 이루는 물질, 상기 나노입자의 크기 및 상기 나노입자의 단위 부피당 개수 중 적어도 하나가 서로 다른 것을 특징으로 하는 나노입자 형성방법.

【청구항 11】

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다결정 산화막 형성단계와 상기 나노입자 형성단계 사이에,
상기 다결정 산화막의 결정 크기(grain size)를 조절하기 위해 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노입자 형성방법.

【청구항 12】

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
 상기 나노입자 형성 단계 이후에,
 상기 M_2 의 산화물로 이루어진 산화막과 상기 기판을 제거하여 상기 M_1 나노입자를 획득하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 나노입자 형성방법.

【청구항 13】

채널 영역이 형성되어 있는 기판 상에 M_1 의 산화물로 이루어진 다결정(polycrystal) 산화막을 형성하는 다결정 산화막 형성과정과, 상기 다결정 산화막 상에 플라즈마에 의해 활성화된 M_2 및 M_2 의 산화물 중 적어도 하나를 공급하여 M_1 나노입자가 함유되어 있는 M_2 의 산화물로 이루어진 산화막을 상기 채널 영역 상에 형성하는 나노입자 형성과정을 수행하여 채널 영역 상에 메모리층을 형성하는 메모리층 형성단계;

상기 채널 영역의 일측에 소스 영역을 형성하고, 타측에 드레인 영역을 형성하는 단계; 및

상기 소스 영역 상에 소스 전극을 형성하고, 상기 드레인 영역 상에 드레인 전극을 형성하며, 상기 메모리층 상에 게이트 전극을 형성하는 단계;를 포함하며,

상기 M_1 과 M_2 는 실리콘(Si), 저머늄(Ge) 및 금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, 상기 M_1 과 M_2 는 서로 다른 것을 특징으로 하는 플래시 메모리 소자 제조방법.

【청구항 14】

제13항에 있어서,

상기 M_2 의 환원력이 상기 M_1 의 환원력보다 큰 것을 특징으로 하는 플래시 메모리 소자 제조방법.

【청구항 15】

제13항에 있어서,

상온에서 상기 M_2 의 산화물의 깁스 자유에너지(Gibbs free energy)보다 상기 M_1 의 산화물의 깁스 자유에너지보다 작은 것을 특징으로 하는 플래시 메모리 소자 제조방법.

【청구항 16】

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 다결정 산화막을 이루는 M_1 의 산화물의 M_1 에 대한 산소의 조성비는 화

학적으로 안정한 M_1 의 산화물의 M_1 에 대한 산소의 조성비보다 작은 것을 특징으로 하는 플래시 메모리 소자 제조방법.

【청구항 17】

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 플라즈마에 의해 활성화된 M_2 의 산화물의 M_2 에 대한 산소의 조성비는 화학적으로 안정한 M_2 의 산화물의 M_2 에 대한 산소의 조성비보다 작은 것을 특징으로 하는 플래시 메모리 소자 제조방법.

【청구항 18】

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 나노입자 형성과정은 스퍼터링(sputtering)에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 플래시 메모리 소자 제조방법.

【청구항 19】

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 M_1 은 아연(Zn)이고, 상기 M_2 는 실리콘(Si)이며, 상기 다결정 산화막은 ZnO_x ($0 < x < 1$)로 이루어지고,

상기 나노입자 형성과정은 플라즈마에 의해 활성화된 SiO_{2-x} 를 공급하여 수행되는 것을 특징으로 하는 플래시 메모리 소자 제조방법.

【청구항 20】

제19항에 있어서,
상기 나노입자 형성과정은 Si 타겟을 이용한 리액티브 스퍼터링(reactive sputtering)에 의해 수행되거나 SiO_{2-x} 타겟을 이용한 스퍼터링에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 플래시 메모리 소자 제조방법.

【청구항 21】

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 메모리층 형성단계는,
상기 다결정 산화막 형성과정과 상기 나노입자 형성과정을 순차적으로 복수회 수행하여, 나노입자가 함유되어 있는 산화막이 복수 개 적층되어 있는 메모리층을 형성하는 것을 특징으로 하는 플래시 메모리 소자 제조방법.

【청구항 22】

제21항에 있어서,

상기 메모리층을 구성하는 복수 개의 산화막 중 적어도 두 개의 산화막은 상기 산화막을 이루는 물질, 상기 산화막 내에 함유되어 있는 나노입자를 이루는 물질, 상기 나노입자의 크기 및 상기 나노입자의 단위 부피당 개수 중 적어도 하나가 서로 다른 것을 특징으로 하는 플래시 메모리 소자 제조방법.

【청구항 23】

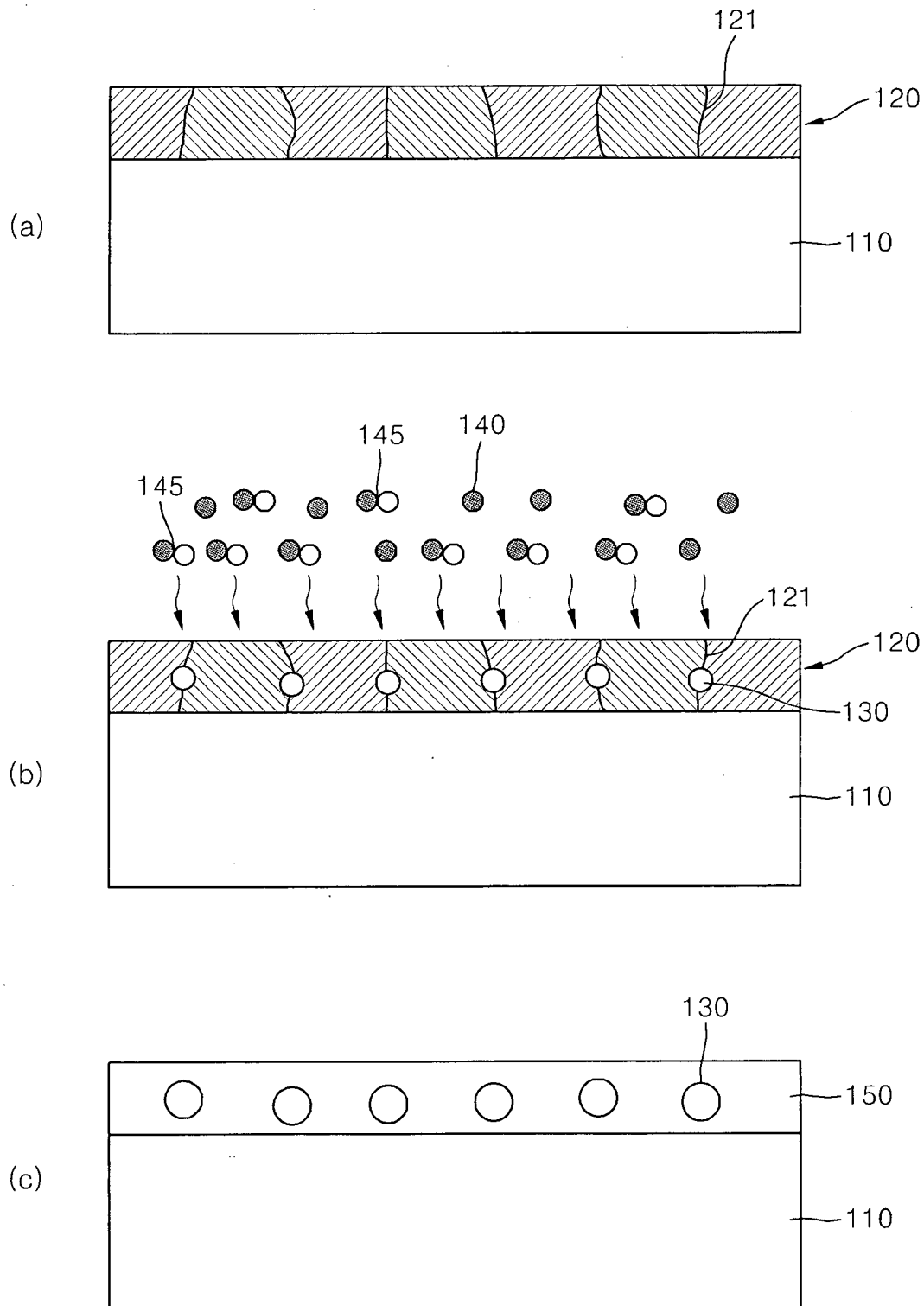
제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 다결정 산화막 형성과정과 상기 나노입자 형성과정 사이에,
상기 다결정 산화막의 결정 크기(grain size)를 조절하기 위해 열처리하는 과정을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 플래시 메모리 소자 제조방법.

【청구항 24】

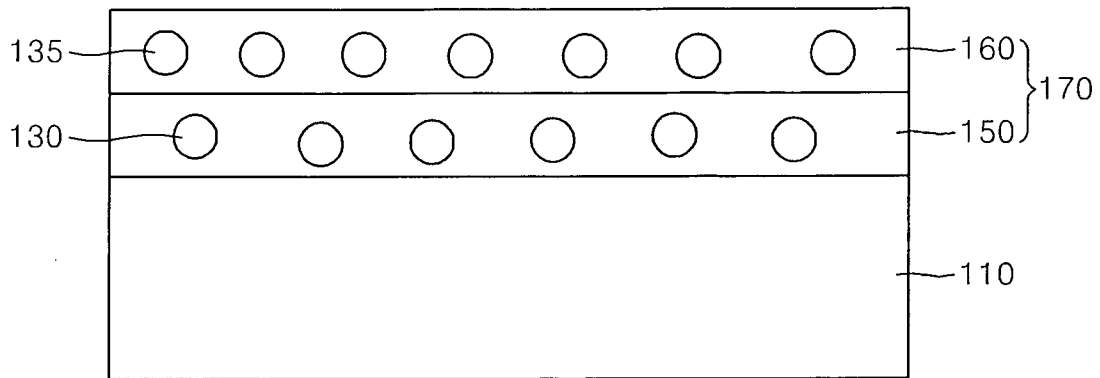
제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 메모리층 형성단계 이전에,
상기 채널 영역 상에 터널링 절연막을 형성하는 단계를 더 포함하고,
상기 다결정 산화막은 상기 터널링 절연막 상에 형성하는 것을 특징으로 하는 플래시 메모리 소자 제조방법.

【도면】

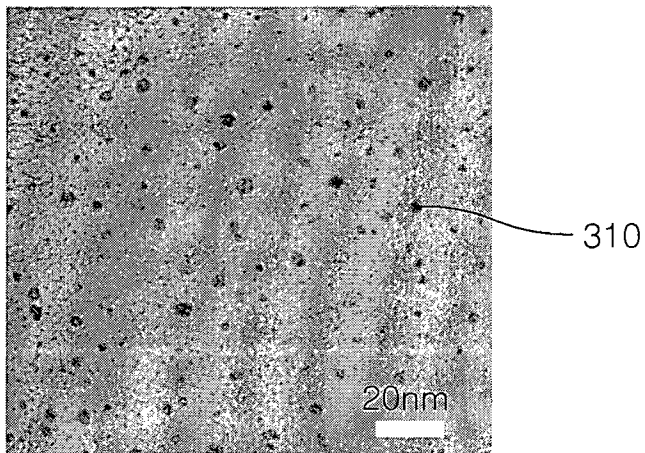
【도 1】



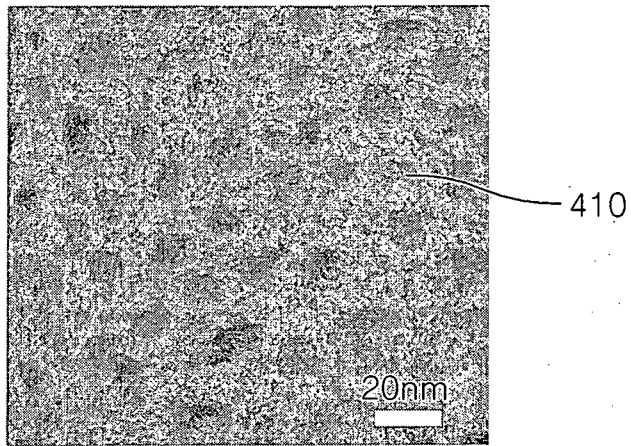
【도 2】



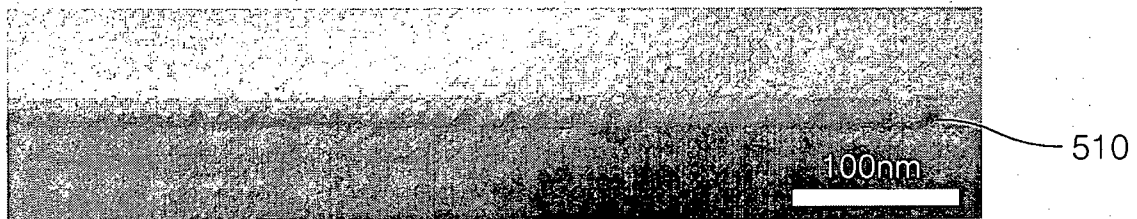
【도 3】



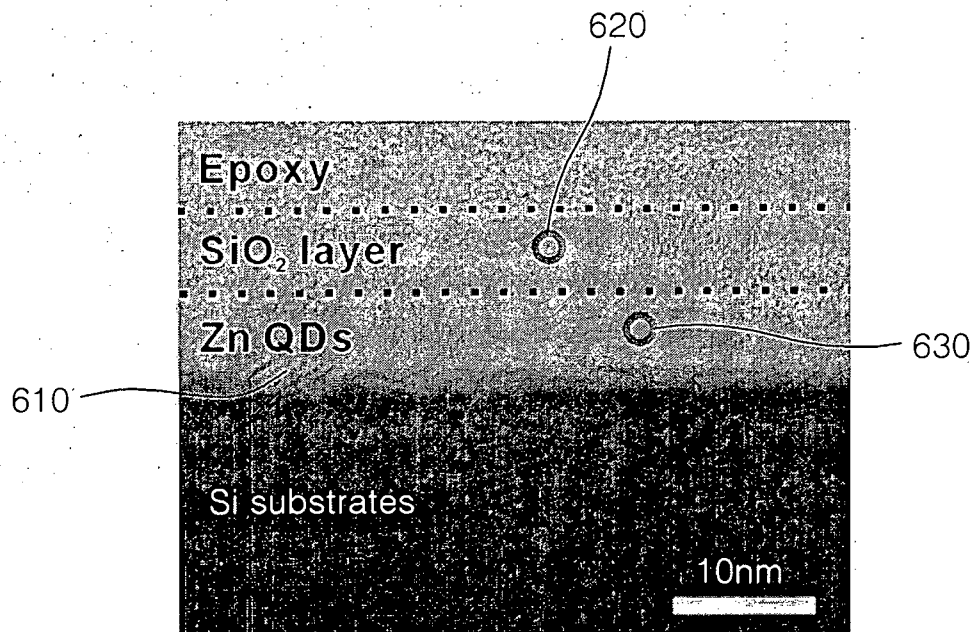
【도 4】



【도 5】

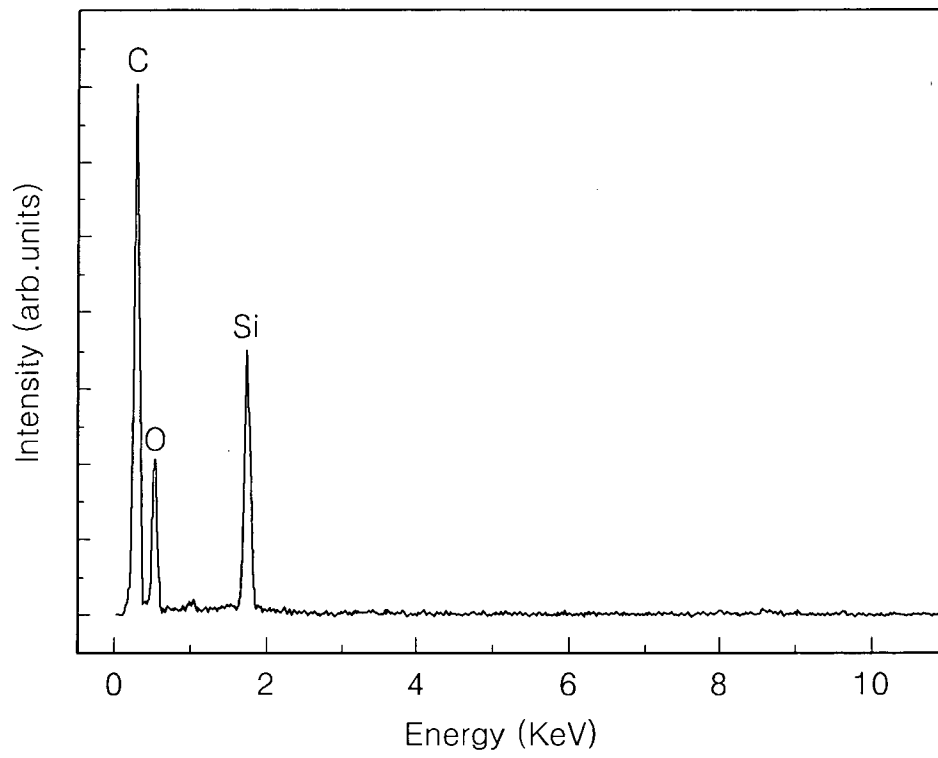


【도 6】

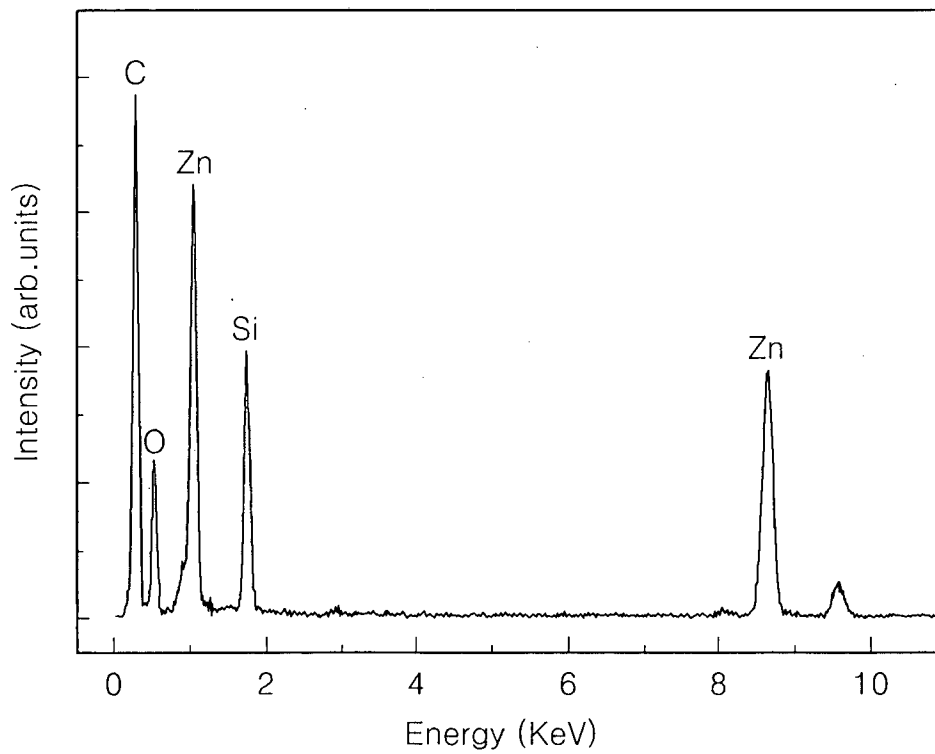


4 / 5

【도 7】



【도 8】



【도 9】

