

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-235904

(P2008-235904A)

(43) 公開日 平成20年10月2日(2008.10.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 27/105 (2006.01)	H O 1 L 27/10 4 4 8	5 F 0 8 3
H O 1 L 45/00 (2006.01)	H O 1 L 45/00 A	

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2008-72450 (P2008-72450)
 (22) 出願日 平成20年3月19日 (2008. 3. 19)
 (31) 優先権主張番号 10-2007-0027395
 (32) 優先日 平成19年3月21日 (2007. 3. 21)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. FRAM

(71) 出願人 390019839
 三星電子株式会社
 SAMSUNG ELECTRONICS
 CO., LTD.
 大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞 4 1 6
 4 1 6, Maetan-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si,
 Gyeonggi-do 442-742
 (KR)

(74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100089037
 弁理士 渡邊 隆

(74) 代理人 100108453
 弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

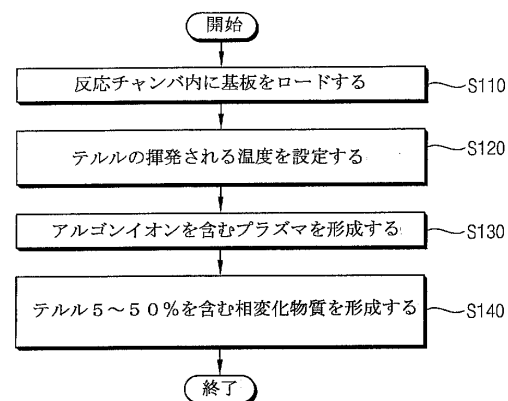
(54) 【発明の名称】 相変化物質層の形成方法及びこれを用いるメモリ装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】相変化物質層の形成方法及びこれを用いる相変化メモリ装置の製造方法が開示される。

【解決手段】相変化物質層を形成するために、アンチモンとテルルを含むカルコゲンターゲットにスパッタリング工程を行い、前記ターゲットから前記ターゲットを構成する粒子を離脱させる。その後、カルコゲン化合物に含まれたアンチモンの揮発温度より低くかつ前記テルルの揮発される温度条件において前記ターゲットから離脱された粒子を基板上に蒸着させて、テルルの含量が5～50％であるカルコゲン化合物を形成する。その結果、テルルの含量が5～50％であるカルコゲン化合物を含み、優秀な電気的特性及び優秀な信頼性を有する相変化物質層が形成される。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板及びゲルマニウム、アンチモン、及びテルルを含むカルコゲンターゲットを、前記テルルは揮発されかつ前記アンチモンは揮発されない温度で提供する段階と、

スパッタリング工程を行い、前記基板上にカルコゲン化合物を含む相変化物質層を形成する段階と、を含むことを特徴とする相変化物質層の形成方法。

【請求項 2】

前記カルコゲン化合物は、テルルの含量が 5 ~ 50 %であることを特徴とする請求項 1 に記載の相変化物質層の形成方法。

【請求項 3】

前記カルコゲン化合物は、テルルの含量が 50 %未満であることを特徴とする請求項 1 に記載の相変化物質層の形成方法。

【請求項 4】

前記温度条件は、250 ~ 350 であることを特徴とする請求項 1 に記載の相変化物質層の形成方法。

【請求項 5】

前記カルコゲン化合物は、ゲルマニウム - アンチモン - テルル、砒素 - アンチモン - テルル、砒素 - ゲルマニウム - アンチモン - テルル、スズ - アンチモン - テルル、インジウム - アンチモン - テルル、銀 - インジウム - アンチモン - テルル、5 A 族元素 - アンチモン - テルル、及び 6 A 族元素 - アンチモン - テルルからなる群より選択されたいずれか一種を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の相変化物質層の形成方法。

【請求項 6】

前記スパッタリング工程を行う段階は、

前記カルコゲンターゲットを構成する粒子を基板上に蒸着して予備カルコゲン化合物を形成する段階と、

前記予備カルコゲン化合物に含まれたテルルが前記温度条件によって少なくとも一部が揮発されることによってテルルの含量が 5 ~ 50 %が含まれたカルコゲン化合物を形成する段階と、を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の相変化物質層の形成方法。

【請求項 7】

前記カルコゲンターゲットは、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の化学式を有するカルコゲン化合物を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の相変化物質層の形成方法。

【請求項 8】

前記カルコゲンターゲットは、 GeTe の化学式を有する第 1 カルコゲンターゲットと Sb_2Te_3 の化学式を有する第 2 カルコゲンターゲットを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の相変化物質層の形成方法。

【請求項 9】

前記相変化物質層に含まれたカルコゲン化合物は、ゲルマニウム 25 ~ 35 %、アンチモン 25 ~ 35 %、及びテルル 30 ~ 50 %を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の相変化物質層の形成方法。

【請求項 10】

前記ターゲットは、酸素、シリコン、及び炭素からなる群より選択された少なくとも一種の不純物を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載の相変化物質層の形成方法。

【請求項 11】

前記相変化物質層は、

ゲルマニウム 25 ~ 35 %、アンチモン 25 ~ 35 %、及びテルル 30 ~ 50 %を含むカルコゲン化合物 86 ~ 98 %、

前記不純物 2 ~ 14 %を含むことを特徴とする請求項 10 に記載の相変化物質層の形成方法。

【請求項 12】

前記スパッタリング工程は、

10

20

30

40

50

アルゴンガスと窒素ガスを前記基板及び前記カルコゲンターゲットを含む環境に導入する段階と、

前記アルゴンガスと窒素ガスをプラズマ状態に励起させる段階と、を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の相変化物質層の形成方法。

【請求項 1 3】

前記アルゴンガスに対する窒素ガスの流量比は、1 : 0 . 3 ~ 1 : 2 . 0 であることを特徴とする請求項 1 2 に記載の相変化物質層の形成方法。

【請求項 1 4】

前記相変化物質層は、

前記ゲルマニウム 2 5 ~ 3 5 %、アンチモン 2 5 ~ 3 5 %、テルル 3 0 ~ 5 0 % を含むカルコゲン化合物 9 0 ~ 9 8 % と、

前記窒素 2 ~ 1 0 % を含むことを特徴とする請求項 1 1 に記載の相変化物質層の形成方法。

【請求項 1 5】

前記相変化物質層は、7 0 ~ 1 2 0 n m の厚さを有するように形成することを特徴とする請求項 1 に記載の相変化物質層の形成方法。

【請求項 1 6】

ゲルマニウム、アンチモン、及びテルルを含むカルコゲンターゲットを含むチャンバ内の基板上に下部電極を形成する段階と、

前記チャンバに、前記テルルは揮発されかつ前記アンチモンは揮発されない温度を提供する段階と、

スパッタリング工程を行い、前記基板上にカルコゲン化合物を含む相変化物質層を形成する段階と、

前記相変化物質層上に上部電極を形成する段階と、を含むことを特徴とする相変化メモリ装置の製造方法。

【請求項 1 7】

前記カルコゲン化合物は、テルルの含量が 5 ~ 5 0 % であることを特徴とする請求項 1 6 に記載の相変化物質層の形成方法。

【請求項 1 8】

前記温度条件は、2 5 0 ~ 3 5 0 であることを特徴とする請求項 1 6 に記載の相変化物質層の形成方法。

【請求項 1 9】

前記カルコゲンターゲットは、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の化学式を有するカルコゲン化合物からなることを特徴とする請求項 1 6 に記載の相変化メモリ装置の製造方法。

【請求項 2 0】

前記ターゲットは、酸素、シリコン、及び炭素からなる群より選択された少なくとも一種の不純物を更に含むことを特徴とする請求項 1 6 に記載の相変化メモリ装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、相変化物質層の形成方法及びこれを用いる相変化メモリ装置の製造方法に係り、より詳細には、本発明は、スパッタリング蒸着工程を行って優れる特性を有する相変化物質層を得ることができる相変化物質層の形成方法及びこれを用いる相変化メモリ装置の製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

一般的に、半導体メモリ装置は、電源供給が中断された場合、保存データの維持可否によって一般的に D R A M (D y n a m i c R a n d o m A c c e s s M e m o r y) 装置または S R A M (S t a t i c R a n d o m A c c e s s M e m o r y) 装

10

20

30

40

50

置のような揮発性半導体メモリ装置とフラッシュメモリ装置またはEEPROM (Electrically Erasable Programmable Read Only Memory) 装置のような不揮発性半導体メモリ装置に区分することができる。デジタルカメラ、携帯電話、またはMP3プレーヤーのような電子機器に用いられる半導体メモリ装置としては、不揮発性メモリ素子であるフラッシュメモリ装置が主に用いられている。しかし、前記フラッシュメモリ装置は、データを書き込むか、これを読み出す過程にて比較的長い時間が要求されるので、このようなフラッシュ装置を代替するためにMRAM (Magnetic Random Access Memory)、FRAM (Ferroelectric Random Access Memory) またはPRAM (Phase-changeable Random Access Memory) 装置のような新しい半導体装置が開発されてきた。

10

【0003】

不揮発性半導体メモリ装置の一つである前記PRAM装置は、カルコゲン化合物の相転移による非晶質状態と結晶状態との抵抗差を用いてデータを保存する。即ち、前記PRAM装置は、印加されたパルスの振幅と長さによってカルコゲン化合物であるゲルマニウム (Ge) - アンチモン (Sb) - テルル (Te) (GST) からなる相変化物質層の可逆的相変化 (reversible phase transition) を用いてデータを「0」と「1」の状態に保存する。具体的に、抵抗の大きい非晶質状態への転換に要求されるリセット電流と抵抗の小さい結晶状態に変えるセット電流は、下に位置するトランジスタから小さいサイズを有する下部電極を経て相変化物質層に伝達されて相変化が起きる。前記下部電極の上部領域は相変化物質層に連結され、前記下部領域は前記トランジスタに接触されるコンタクトに連結される。このような従来のPRAM装置及びその製造方法は、特許文献1、特許文献2、特許文献3、及び特許文献4に開示されている。

20

【0004】

前述した特許文献に開示されたPRAM装置の製造方法において、前記Ge - Sb - Teで構成された相変化物質層は、スパッタリング工程または蒸発蒸着 (evaporation deposition) 工程のような物理気相蒸着 (Physical Vapor Deposition; PVD) 工程を行って形成する。前記物理気相蒸着 (PVD) 方法を用いて相変化物質層を形成する場合には、前記相変化物質層内のゲルマニウム (Ge)、アンチモン (Sb)、及びテルル (Te) の組成比を正確に制御しにくいため、前記相変化物質層の特性が低下する。

30

【0005】

具体的に、相変化物質層 (Ge - Sb - Te) は、ゲルマニウム - テルル (GeTe) とアンチモン - テルル (Sb_2Te_3) との結合物である擬二元系 (pseudobinary) 物質であって、その組成比において、化学式 $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_{(100-x-y)}$ の x 及び y が100以下の範囲で自由な値を有することができない。これは、前記相変化物質層 (Ge - Te - Te) の各組成が相変化度 (phase diagram) でゲルマニウム - テルル (GeTe) 及びアンチモン - テルル (Sb_2Te_3) を連結する擬二元系線上で決定され、これから外れる組成は約上下10%のみ許容されるためである (非特許文献1)。

40

【0006】

図1は、組成広がり方法 (composition spread method) によって製造可能な相変化物質層のGe - Sb - Te組成図である。

図1を参照すると、相変化記憶素子に広く用いられる相変化物質である $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の場合、その組成比はGe及びSbが22%、Teが56%であり、N、C、O、Siなどの不純物をドーブする場合、ドーブされた不純物の量だけその組成比が減少する。ここで、相変化物質層を製造する既存の方法において、3種のゲルマニウム (Ge)、アンチモン (Sb)、テルル (Te) ターゲットを用いてスパッタリング割合を制御することで組成変化を試みる場合、擬二元系線から外れる組成変化は、前記テルル (Te) は50~65%の範囲内でのみ可能である。これは、根本的に相変化物質層 (Ge - Sb

50

- Te) を構成する GeTe 及び Sb_2Te_3 で二つの化合物いずれもテルル (Te) を含むので、前記テルル (Te) の含量を 50 % 以下に減少させにくいためである。

【0007】

なお、前記組成比を比較的容易に制御しうる特許文献 5 に開示されている技術を用いても前記テルルが前述した擬 2 元系線から大きく外れない組成を有する相変化物質層を形成しにくい。

【特許文献 1】大韓民国特許第 437458 号明細書

【特許文献 2】大韓民国特許出願公開第 2005 - 31160 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 5, 825, 046 号明細書

【特許文献 4】米国特許第 5, 596, 522 号明細書

10

【特許文献 5】大韓民国公開特許 2006 - 599396 号明細書

【非特許文献 1】IEEE Proc. - Sci. Meas. Technol. 151, 394 (2004)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の第 1 目的は、カルコゲン化合物に含まれたテルルが特定温度にて揮発されるという特性を用いてテルルの含量が 50 % 未満である相変化物質層の形成方法を提供することにある。

本発明の第 2 目的は、テルルが特定温度で揮発されるという特性を用いて形成された相変化物質層を含む半導体メモリ装置の製造方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0009】

前述した本発明の第 1 目的を達成するための本発明の望ましい実施の態様による相変化物質層の形成方法において、基板及びゲルマニウム、アンチモン、及びテルルを含むカルコゲンターゲットを、前記テルルは揮発されかつ前記アンチモンは揮発されない温度で提供する。スパッタリング工程を行い、前記基板上にカルコゲン化合物を含む相変化物質層を形成する。

【0010】

一実施の態様で、前記カルコゲン化合物は、テルルの含量が 5 ~ 50 % であることができる。

30

一実施の態様で、前記カルコゲン化合物は、テルルの含量が 50 % 未満であることができる。

一実施の態様で、前記温度条件は、250 ~ 350 であることができる。

【0011】

一実施の態様で、前記カルコゲン化合物は、ゲルマニウム - アンチモン - テルル、砒素 - アンチモン - テルル、砒素 - ゲルマニウム - アンチモン - テルル、スズ - アンチモン - テルル、インジウム - アンチモン - テルル、銀 - インジウム - アンチモン - テルル、5 A 族元素 - アンチモン - テルル、及び 6 A 族元素 - アンチモン - テルルからなる群より選択されたいずれか一種を含むことができる。

40

【0012】

一実施の態様で、前記スパッタリング工程を行うとき、前記カルコゲンターゲットを構成する粒子を基板上に蒸着して予備カルコゲン化合物を形成し、前記予備カルコゲン化合物に含まれたテルルが前記温度条件によってテルル含量が 5 ~ 50 % が含まれたカルコゲン化合物を形成することができる。

【0013】

一実施の態様で、前記カルコゲンターゲットは、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の化学式を有するカルコゲン化合物を含むことができる。

一実施の態様で、前記カルコゲンターゲットは、 GeTe の化学式を有する第 1 カルコゲンターゲットと Sb_2Te_3 の化学式を有する第 2 カルコゲンターゲットを含むことが

50

できる。

【0014】

一実施の態様で、前記相変化物質層に含まれたカルコゲン化合物は、ゲルマニウム25～35%、アンチモン25～35%、及びテルル30～50%を含むことができる。

【0015】

一実施の態様で、前記ターゲットは、酸素、シリコン、及び炭素からなる群より選択された少なくとも一種の不純物を更に含むことができる。

【0016】

一実施の態様で、前記相変化物質層は、ゲルマニウム25～35%、アンチモン25～35%、及びテルル30～50%を含むカルコゲン化合物86～98%、前記不純物2～14%を含むことができる。

10

【0017】

一実施の態様で、前記スパッタリング工程を行うとき、前記基板及び前記カルコゲンターゲットを含む環境にアルゴンガスと窒素ガスを導入し、前記アルゴンガスと窒素ガスをプラズマ状態に励起させることができる。

【0018】

一実施の態様で、前記アルゴンガスに対する窒素ガスの流量比は、1:0.3～1:2.0であることができる。

【0019】

一実施の態様で、前記相変化物質層は、前記ゲルマニウム25～35%、アンチモン25～35%、テルル30～50%を含むカルコゲン化合物90～98%と、前記窒素2～10%を含むことができる。

20

【0020】

一実施の態様で、前記相変化物質層は、70～120nmの厚さを有するように形成することができる。

【0021】

本発明の他の目的を達成するための相変化メモリ装置の製造方法において、ゲルマニウム、アンチモン、及びテルルを含むカルコゲンターゲットを含むチャンバ内の基板上に下部電極を形成する。前記チャンバに、前記テルルは揮発されかつ前記アンチモンは揮発されない温度を提供する。スパッタリング工程を行い、前記基板上にカルコゲン化合物を含む相変化物質層を形成する。前記相変化物質層上に上部電極を形成する。

30

【0022】

一実施の態様で、前記カルコゲン化合物は、テルルの含量が5～50%であることができる。

一実施の態様で、前記温度条件は、250～350であることができる。

【0023】

一実施の態様で、前記カルコゲンターゲットは、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の化学式を有するカルコゲン化合物で形成することができる。

一実施の態様で、前記ターゲットは、酸素、シリコン、及び炭素からなる群より選択された少なくとも一種の不純物を更に含むことができる。

40

【0024】

一実施の態様で、前記スパッタリング工程を行うとき、前記チャンバ内にアルゴンガスと窒素ガスを導入し、前記チャンバに流入されたアルゴンガスと窒素ガスをプラズマ状態に励起させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、添付する図面を参照して本発明の望ましい実施形態による相変化物質層の形成方法、これを用いる相変化メモリ装置の製造方法について詳細に説明する。

【0026】

[相変化物質層]

50

図 2 は、本発明の一実施形態による相変化物質層を示す断面図である。

図 2 を参照すると、相変化物質層 20 は、カルコゲン化合物またはカルコゲン化合物と不純物を含む組成を有する。前記カルコゲン化合物の例としては、Ge - Sb - Te、As - Sb - Te、As - Ge - Sb - Te、Sn - Sb - Te、In - Sn - Sb - Te、Ag - In - Sb - Te、5A 族元素 - Sb - Te、6A 族元素 - Sb - Te などを挙げることができる。このうち、代表的なカルコゲン化合物はゲルマニウム (Ge) - アンチモン (Sb) - テルル (Te) である。

【0027】

また、前記カルコゲン化合物は提供される熱に依存してその結晶状態が変わる特性を有する。前記カルコゲン化合物に提供される熱は電流によって制御することができる。よって、供給される電流の大きさ及び供給時間に依存して前記カルコゲン化合物 (GST) の結晶状態が変わる。前記カルコゲン化合物は、その結晶状態に応じて比抵抗の大きさが異なるため (例えば、結晶状態は比抵抗が低く、非晶質状態は比抵抗が高い)、互いに異なる論理状態の判別が可能であり、よって記憶素子として用いることができる。

10

【0028】

本発明の相変化物質層 20 は、ゲルマニウム (Ge)、アンチモン (Sb)、テルル (Te) で構成され、テルルの含量が 5 ~ 50 % であるカルコゲン化合物を含む組成を有する。望ましくは、前記相変化物質層 20 は、テルルの含量が 20 ~ 50 % であるカルコゲン化合物及び不純物を含む組成を有し、より望ましくは、テルルの含量が 30 ~ 50 % であるカルコゲン化合物及び不純物を含む組成を有する。前記相変化物質層に含まれた不純物の例としては、酸素、シリコン、炭素、窒素などを挙げることができる。これらは、単独または 2 つ以上を含むことができる。

20

【0029】

前記相変化物質層は、下記の化学式 1 に示されるカルコゲン化合物を含み、望ましくは前記カルコゲン化合物 86 ~ 98 % 及び不純物 2 ~ 14 % を含む。

【0030】

$\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_{(100-x-y)} \dots$ (化学式)

(前記化学式において、x は 25 ~ 35 であり、y は 25 ~ 35 である)

【0031】

一例として、前記化学式 1 で示されるカルコゲン化合物は、カルコゲン化合物 100 重量 % に対してゲルマニウム 25 ~ 40 %、アンチモン 25 ~ 40 % 及びテルル 20 ~ 50 % を含む組成を有することができる。望ましくは、ゲルマニウム 25 ~ 35 %、アンチモン 25 ~ 35 % 及びテルル 30 ~ 50 % を含む組成を有することができる。即ち、前記カルコゲン化合物は、ゲルマニウム、アンチモン、及びテルルに対して 1 : 1 : 1 ~ 2 の組成比を満たすことができる。

30

【0032】

また、前記相変化物質層は、ゲルマニウム 25 ~ 35 %、アンチモン 25 ~ 35 %、及びテルル 30 ~ 50 % で構成されたカルコゲン化合物 86 ~ 98 %、及び不純物 2 ~ 14 % を含む組成を有することができる。ここで、前記カルコゲン化合物に含まれたテルルの含量は相変化物質層を形成するのに適用される不純物の含量、工程温度、及び蒸着速度によって変えることができる。

40

【0033】

前記相変化物質層は、不純物のドーブされたゲルマニウム - アンチモン - テルル膜、不純物のドーブされたカルコゲン薄膜または不純物のドーブされた GST 相変化膜を示す。

【0034】

一例として、前記不純物が窒素である場合、前記相変化物質層は、ゲルマニウム 25 ~ 35 %、アンチモン 25 ~ 35 %、及びテルル 30 ~ 50 % で構成されたカルコゲン化合物 90 ~ 98 %、及び窒素 2 ~ 10 % を含む組成を有することができる。

【0035】

また、前記不純物が炭素である場合、前記相変化物質層は、ゲルマニウム 25 ~ 35 %

50

、アンチモン 25 ~ 35 %、及びテルル 30 ~ 50 % で構成されたカルコゲン化合物 85 ~ 98 %、及び炭素 2 ~ 15 % を含む組成を有することができる。

【0036】

前述したように、テルル (Te) の含量が 5 ~ 50 % であるカルコゲン化合物 (GST) を含む相変化物質層は、前記組成によって優秀な結晶性及び優秀な電気的特性を有する相変化メモリ装置の製造時に適用することができる。

【0037】

[相変化物質層の形成方法]

図 3 は、本発明の一実施形態による相変化物質層の形成方法を説明するための工程フローチャートである。

図 3 を参照すると、前記相変化物質層が形成される基板をスパッタリング工程を行うための反応チャンバ内にロードさせる (段階 S110) 。

【0038】

前記反応チャンバは、基板ステージ、カルコゲンターゲット、直流電源 (DC) 供給部を含む。前記基板ステージは、前記相変化物質層を形成するために反応チャンバ内にロードされる基板を支持する。

【0039】

一例として、前記カルコゲンターゲットは、 $Ge_2Sb_2Te_5$ の化学式を有するカルコゲン化合物で構成することができる。ここで、前記 $Ge_2Sb_2Te_5$ の化学式を有するカルコゲン化合物は、ゲルマニウム 22 %、アンチモン 22 %、及びテルル 56 % を含むことができる。他の例として、前記カルコゲンターゲットは $GeTe$ の化学式を有する第 1 カルコゲンターゲットと Sb_2Te_3 の化学式を有する第 2 カルコゲンターゲットを含むことができる。

【0040】

また、前記カルコゲンターゲットは、酸素、シリコン、炭素、窒素などの不純物を更に含むことができる。前記不純物はスパッタリング工程を行って相変化物質層を形成する場合、カルコゲン化合物粒子の安定化時間を制御する役割を果たす。

【0041】

前記直流電源供給部は、前記カルコゲンターゲットに負の高電圧を印加して前記基板ステージと前記カルコゲンターゲットに高電圧差を有するようにするユニットである。

【0042】

その後、前記スパッタリング工程温度を前記カルコゲン化合物に含まれたテルル (Te) が揮発しうる温度に維持させる (段階 S120) 。即ち、カルコゲン化合物に含まれたアンチモンの揮発温度より低くかつ前記テルルの揮発される温度条件に維持させる。

【0043】

一般的に、前記カルコゲン化合物 ($Ge-Sb-Te$) を構成するゲルマニウム (Ge)、アンチモン (Sb)、テルル (Te) 元素の融点はそれぞれ 938 、 631 、 450 であり、粒子の大きさが小さいほど融点が低くなる。同時に前記カルコゲン化合物の場合、ガラス化温度が存在する。よって、前記ガラス化温度以上でカルコゲン化合物を構成するゲルマニウム (Ge)、アンチモン (Sb)、テルル (Te) 元素は揮発する可能性がある。ここで、前記カルコゲン化合物に含まれたテルル (Te) は約 250 ~ 300 で最も低い揮発温度を有する。

【0044】

よって、本実施形態では、前記カルコゲン化合物に含まれたテルル (Te) の揮発温度より高く、前記アンチモン (Sb) の揮発温度より低い温度である 250 ~ 350 でスパッタリング工程を行うことを特徴とする。前記工程温度は、前記基板ステージに含まれたヒーターによって約 250 ~ 350 に維持することができる。

【0045】

その後、スパッタリング工程を行うために、反応チャンバ内にアルゴンイオンを含むプラズマを形成する (段階 S130) 。

10

20

30

40

50

具体的に、前記カルコゲンターゲットに負の電圧を印加する。前記印加電圧(DC)は、約300~700Wであり、望ましくは約500Wである。これによって、前記基板ステージと前記カルコゲンターゲットとの間に該当する反応チャンバの内部には高い電圧差が発生する。

【0046】

その後、前記高電圧差の発生した反応チャンバ内にアルゴンガスを流入する。前記反応チャンバ内に流入されたアルゴンガスは、アルゴンイオン(Ar^+)を含むプラズマ状態に励起される。ここで、前記電圧印加及び前記アルゴンガスの流入は実質的に同時に行うことができる。

【0047】

一例として、前記プラズマを形成するために、前記アルゴンガスは、反応チャンバ内に約30~80sccm、望ましくは約40~60sccm流入することができる。また、前記プラズマを形成するために窒素ガス(N_2)を更に流入することができる。ここで、前記窒素ガスは、前記反応チャンバ内に約10~100sccm、望ましくは約25~80sccm流入することができる。

【0048】

一例として、前記アルゴンガスと窒素ガスとがともに反応チャンバ内に流入される場合、約1:0.3~1:2.0の流量比で、望ましくは約1:0.35~1:1.5の流量比で流入することができる。

【0049】

ここで、前記窒素ガスは、知られたように、相変化物質層の信頼性を向上させる役割の他にも、相変化物質層の形成時、前記カルコゲンターゲットから離脱する粒子を前記基板上に蒸着される速度(蒸着率)を減少させて、蒸着されるカルコゲン化合物に形成する時間を増加させる役割を果たす。即ち、前記窒素ガスは、前記粒子に含まれたテルルが前記温度で揮発される特性をより向上させて相変化物質層を構成するカルコゲン化合物のテルル含量を50%以下に調節するようにする。

【0050】

その後、前記アルゴンイオンを含むプラズマの形成された反応チャンバ内で前記テルル5~50%が含有されたカルコゲン化合物を含む相変化物質層を形成する(段階S140)。

【0051】

具体的に、前記プラズマに含まれたアルゴンイオン(Ar^+)は速い速度でカルコゲンターゲット表面に衝突する。これによって、前記カルコゲンターゲットを構成する粒子は、前記カルコゲンターゲットから離脱して前記基板上に物理的に蒸着される。

【0052】

前記ターゲットから離脱した粒子を前記基板上に蒸着され、予備カルコゲン化合物に形成される。ここで、前記基板上に形成された予備カルコゲン化合物は、不安定な状態を有するので、約250~300の温度で露出される場合、前記予備カルコゲン化合物に含まれたテルルの一部は前記温度によって揮発して除去される可能性がある。その結果、前記基板上にはテルル約5~50%が含有されたカルコゲン化合物を含む相変化物質層が形成され、望ましくは、テルル約30~50%が含有されたカルコゲン化合物を含む相変化物質層が形成される。

【0053】

一例として、前述したスパッタリング工程条件で形成された相変化物質層は、ゲルマニウム25~35%、アンチモン25~35%、及びテルル30~50%を含むゲルマニウム-アンチモン-テルルのカルコゲン化合物を含む組成を有する。望ましくは、相変化物質層は、ゲルマニウム25~35%、アンチモン25~35%、及びテルル30~50%を含むカルコゲン化合物(GST)86~98%、及び不純物2~14%を含む組成を有する。また、より望ましくは、相変化物質層は、ゲルマニウム25~35%、アンチモン25~35%、及びテルル30~50%を含むカルコゲン化合物(GST)90~98%

10

20

30

40

50

、及び窒素 2 ~ 10 % を含む組成を有する。

【0054】

また、一例として、前記相変化物質層は、前記テルル (Te) 30 ~ 50 %、アンチモン (Sb) 24 ~ 31 %、ゲルマニウム (Ge) 24 ~ 31 及び窒素 (N) 2 ~ 8 % を含む組成を有することができる。

【0055】

図 4 は、本発明における、窒素ガスの流量による相変化物質層に含まれた窒素の含量変化を示すグラフである。図 4 で、x 軸は窒素ガスの流量 (SCC) を示し、y 軸は相変化物質層に含まれた窒素の濃度 (%) を示す。

【0056】

図 4 を参照すると、窒素ガスの流量を増加させかつカルコゲン化合物 ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) ターゲットを用いたスパッタリング工程によって相変化物質層を形成する場合、前記相変化物質層に含まれた窒素の含量は増加することがわかる。即ち、窒素ガスの使用量と相変化物質層に含まれた窒素の含量比とは比例することがわかる。

【0057】

図 5 は、窒素ガスの流量による相変化物質の蒸着速度の変化を示すグラフである。図 5 で x 軸は、窒素ガスの流量を示し、y 軸は相変化物質の蒸着速度を示す。

【0058】

図 5 を参照すると、窒素ガスの流量を増加させかつカルコゲン化合物 ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) ターゲットを用いるスパッタリング工程によって相変化物質層を形成する場合、前記相変化物質層を形成するための相変化物質の蒸着速度 (/ sec) は減少することがわかる。即ち、窒素ガスの使用量と相変化物質の蒸着速度とは反比例することがわかる。

【0059】

図 6 は、窒素の含量による相変化物質層 (GST) 抵抗変化を示すグラフである。図 6 で、x 軸は窒素の含量を示し、y 軸は相変化物質層の抵抗を示す。

【0060】

図 6 を参照すると、窒素ガスの流量を増加させかつカルコゲン化合物 ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) ターゲットを用いたスパッタリング工程で相変化物質層を形成する場合、形成された相変化物質層は、抵抗が増加することがわかる。即ち、前記相変化物質層に含まれた窒素の含量が増加するほど相変化物質層の面抵抗が増加することがわかる。

【0061】

[相変化半導体メモリ装置の製造方法]

図 7 ないし図 14 は、本発明の一実施形態による相変化半導体メモリ装置の製造方法を説明するための断面図である。

【0062】

図 7 を参照すると、半導体基板 300 に素子分離膜 303 を形成して半導体基板 300 をアクティブ領域及びフィールド領域に区分する。素子分離膜 303 は、ートレンチ素子分離 (STI) 工程またはシリコン部分酸化法 (LOCOS) のような素子分離工程を用いて形成される。例えば、素子分離膜 303 は、シリコン酸化物を用いて形成される。

【0063】

半導体基板 300 の前記アクティブ領域上にゲート絶縁膜 (図示せず)、ゲート導電膜 (図示せず) 及びゲートマスク層 (図示せず) を順次形成する。前記ゲート絶縁膜は、酸化物または高い誘電率を有する金属酸化物を用いて形成する。例えば、前記ゲート絶縁膜はシリコン酸化物、ハフニウム酸化物、ジルコニウム酸化物、チタン酸化物、タンタル酸化物またはアルミニウム酸化物を用いて形成される。前記ゲート絶縁膜は、熱酸化工程、化学気相蒸着工程、スパッタリング工程、プラズマ化学気相蒸着工程、原子層積層工程または高密度プラズマ化学気相蒸着工程を用いて形成される。前記ゲート導電膜は、ドーブされたポリシリコン、金属または金属シリサイドを用いて形成される。例えば、前記ゲート導電膜は、タングステン、アルミニウム、チタン、タンタル、タングステンシリサイド、チタンシリサイド、またはコバルトシリサイドを用いて形成される。前記ゲート導電

10

20

30

40

50

膜は、化学気相蒸着工程、スパッタリング工程、プラズマ化学気相蒸着工程、または原子層積層工程を用いて形成される。前記ゲートマスク層は、前記ゲート導電膜及び前記ゲート絶縁膜に対してエッチング選択比を有する物質を用いて形成される。例えば、前記ゲートマスク層はシリコン窒化物、シリコン酸窒化物、またはチタン酸窒化物を用いて形成される。前記ゲートマスク層は、化学気相蒸着工程、プラズマ化学気相蒸着工程、スパッタリング工程、または原子層積層工程を用いて形成される。

【0064】

前記ゲートマスク層、前記ゲート導電膜、及び前記ゲート絶縁膜をパターンニングして半導体基板300上に順次にゲート絶縁膜パターン306、ゲート電極309、ゲートマスク312を形成する。

10

【0065】

ゲートマスク312を覆いかつ半導体基板300上に第1絶縁膜を形成した後、前記第1絶縁膜を異方性エッチングしてゲート絶縁膜パターン306、ゲート電極309、及びゲートマスク312の側壁上にゲートスペーサ315を形成する。これによって、半導体基板300のアクティブ領域上にはゲート絶縁膜パターン306、ゲート電極309、ゲートマスク312、及びゲートスペーサ315を具備するゲート構造物318が形成される。前記第1絶縁膜はシリコン窒化物のような窒化物を用いて形成される。

【0066】

ゲート構造物318は、イオン注入マスクに用いるイオン注入工程によってゲート構造物318の間に露出された半導体基板300に第1及び第2不純物領域(321、324)を形成する。その結果、半導体基板300上にはゲート構造物318と第1及び第2不純物領域(321、324)を含むトランジスタが形成される。例えば、第1及び第2不純物領域(321、324)は、それぞれ前記トランジスタのソース及びドレイン領域に該当する。

20

【0067】

図8を参照すると、ゲート構造物318を覆いかつ半導体基板300上に第1層間絶縁膜327を形成する。第1層間絶縁膜327は、BPSG、PSG、TEOS、PE-TEOS、USG、FOX、SOGまたはHDP-CVD酸化物のような酸化物を用いて形成する。第1層間絶縁膜327は、化学気相蒸着工程、プラズマ化学気相蒸着工程、原子層積層工程、または高密度プラズマ化学気相蒸着工程を用いて形成される。

30

【0068】

フォトリソグラフィ工程を用いて第1層間絶縁膜327を部分的にエッチングすることで、第1層間絶縁膜327に第1及び第2不純物領域(321、324)をそれぞれ露出させる第1及び第2コンタクトホール(330、333)を形成する。第1コンタクトホール330は、第1不純物領域321を露出させ、第2コンタクトホール333は、第2不純物領域324を露出させる。

【0069】

第1及び第2コンタクトホール(330、333)を満たしかつ第1層間絶縁膜327上に、不純物でドーパされたポリシリコン、金属または導電性金属窒化物を用いて第1導電膜336を形成する。第1導電膜336は、スパッタリング工程、化学気相蒸着工程、プラズマ化学気相蒸着工程、原子層積層工程、電子ビーム蒸着工程、またはパルスレーザー蒸着工程を用いて形成される。例えば、第1導電膜336は、タンゲステン、チタン、チタン窒化物、タンタル、タンタル窒化物、アルミニウム、チタンアルミニウム窒化物、タンゲステン窒化物、タンタル窒化物、またはアルミニウム窒化物を用いて形成される。これらは単独または互いに混合して用いることができる。

40

【0070】

図9を参照すると、化学機械的研磨工程またはエッチバック工程を用いて第1層間絶縁膜327が露出するまで第1導電膜336を部分的に除去する。これによって、第1及び第2コンタクトホール(330、333)にそれぞれ埋立てられる第1及び第2コンタクト(339、342)が形成される。第1コンタクト339は、第1不純物領域321上

50

に位置し、第2コンタクトホール342は、第2不純物領域324上に形成される。

【0071】

第1及び第2コンタクト(339、342)と第1層間絶縁膜327上に第2導電膜345を形成する。第2導電膜345は、ドーパされたポリシリコン、金属、または導電性金属窒化物を化学気相蒸着工程、スパッタリング工程、原子層積層工程、電子ビーム蒸着工程、またはパルスレーザ蒸着工程で蒸着して形成される。

【0072】

第2導電膜345上に第2絶縁膜(図示せず)を形成した後、フォトリソグラフィ工程を通じて前記第2絶縁膜をエッチングすることで、第2導電膜上に第1及び第2絶縁膜パターン(348、349)を形成する。前記第2絶縁膜は、窒化物または酸窒化物を化学気相蒸着工程、プラズマ化学気相蒸着工程、原子層積層工程、または高密度プラズマ化学気相蒸着工程によって形成される。第1絶縁膜パターン348は、第2導電膜345のうち、下に第1コンタクト339の位置する部分上に形成され、第2絶縁膜パターン349は、第2導電膜345のうち、下に第2コンタクト342が形成された部分上に位置する。

10

【0073】

図10を参照すると、第1及び第2絶縁膜パターン(348、349)をエッチングマスクとして用いて第2導電膜345をエッチングすることで、パッド351と下部配線352とを同時に形成する。パッド351は、第1コンタクト399及び第1層間絶縁膜327上に位置し、下部配線352は、第2コンタクト342と第1層間絶縁膜327上に位置する。よって、パッド351は、第1下部配線339を通じて第1不純物領域321に電氣的に接続され、下部配線352は、第2コンタクト342を通じて第2不純物領域324に電氣的に接続される。

20

【0074】

第1及び第2絶縁膜パターン(348、349)を覆いかつ第1層間絶縁膜327上に第2層間絶縁膜354を形成する。第2層間絶縁膜354は、酸化物を化学気相蒸着工程、プラズマ化学気相蒸着工程、原子層積層工程、または高密度プラズマ化学気相蒸着工程で蒸着して形成される。例えば、第2層間絶縁膜354は、BPSG、PSG、USG、SOG、FOX、TEOS、PE-TEOS、またはHDP-CVD酸化物を用いて形成される。

30

【0075】

第1及び第2絶縁膜パターン(348、349)が露出するまでエッチバック工程または化学機械的研磨工程を用いて第2層間絶縁膜354を部分的に除去する。例えば、第2層間絶縁膜340は、酸化物と窒化物との間に高いエッチング選択比を有するセリアを含有する研磨剤を含むスラリーを用いて研磨され、第1及び第2絶縁膜パターン(348、349)がそれぞれ研磨阻止膜として機能する。

【0076】

第2層間絶縁膜354、第1絶縁膜パターン348及び第2絶縁膜パターン349上に第3絶縁膜357を形成する。第2絶縁膜357は、窒化物や酸窒化物を化学気相蒸着工程、プラズマ化学気相蒸着工程、原子層積層工程または高密度プラズマ化学気相蒸着工程で蒸着して形成される。

40

【0077】

第3絶縁膜357上に酸化物を用いて犠牲膜360を形成する。犠牲膜360は、化学気相蒸着工程、プラズマ化学気相蒸着工程、原子層積層工程または高密度化学気相蒸着工程を用いて形成される。

【0078】

図11を参照すると、フォトリソグラフィ工程で犠牲膜360、第3絶縁膜357及び第1絶縁膜パターン348を部分的にエッチングすることで、パッド351を露出させる開口361を形成する。

【0079】

50

開口 3 6 1 を満たしかつパッド 3 5 1 と犠牲膜 3 6 0 上に第 4 絶縁膜を形成した後、前記第 4 絶縁膜を異方性エッチング工程でエッチングして開口 3 6 1 の側壁上に予備スペーサ 3 6 3 を形成する。例えば、前記第 4 絶縁膜は、シリコン窒化物を用いて形成される。

【 0 0 8 0 】

パッド 3 5 1 及び犠牲膜 3 6 0 上を覆い、かつ開口を埋立てる第 3 導電膜 3 6 6 を形成する。第 3 導電膜 3 6 6 は、不純物でドーブされたポリシリコン、金属または金属窒化物を用いて形成される。例えば、第 3 導電膜 3 6 6 は、タングステン、チタン、チタン窒化物、タンタル、タンタル窒化物、モリブデン窒化物、ニオブウム窒化物、チタンシリコン窒化物、アルミニウム、チタンアルミニウム窒化物、チタンボロン窒化物、ジルコニウムシリコン窒化物、タングステンシリコン窒化物、タングステンボロン窒化物、ジルコニウムアルミニウム窒化物、モリブデンシリコン窒化物、モリブデンアルミニウム窒化物、タンタルシリコン窒化物、またはタンタルアルミニウム窒化物を用いて形成される。これらは単独にまたは互いに混合して用いることができる。第 3 導電膜 3 6 6 は、スパッタリング工程、化学気相蒸着工程、プラズマ化学気相蒸着工程、原子層積層工程、電子ビーム工程、またはパルスレーザー蒸着工程を用いて形成される。

【 0 0 8 1 】

図 1 2 を参照すると、犠牲膜 3 6 0 が露出するまで平坦化工程を用いて第 3 導電膜 3 6 6 を部分的に除去することで、開口 3 6 1 に埋立てられた予備下部電極 3 7 2 を形成する。

【 0 0 8 2 】

その後、エッチバック工程を通じて犠牲膜 3 6 0 を除去することで第 2 絶縁膜 3 5 7 を露出させる。これによって、予備下部電極 3 7 2 及び予備スペーサ 3 6 3 は、第 2 絶縁膜 3 5 7 の上部にフィラーのような形態で突出する。

【 0 0 8 3 】

図 1 3 を参照すると、化学機械的研磨工程を用いて突出した予備下部電極 3 7 2 と予備スペーサ 3 6 9 の上部を除去することで、パッド 3 5 1 上に下部電極 3 7 5 及びスペーサ 3 7 8 を同時に形成する。例えば、下部電極 3 7 5 及びスペーサ 3 7 8 は、セリアを含有する研磨剤を含むスラリーを用いて形成される。本発明の他の実施形態によると、前記化学機械的研磨工程を十分に行うことで、下部電極 3 7 5 及びスペーサ 3 7 8 を形成するうちに、第 2 絶縁膜 3 5 7 の一部を除去することができる。

【 0 0 8 4 】

第 2 絶縁膜 3 5 7、下部電極 3 7 5、及びスペーサ 3 7 8 上にゲルマニウム - アンチモン - テルルを含む相変化物質層 3 8 5 を形成する。

【 0 0 8 5 】

前記相変化物質層 3 8 5 は、アンチモンとテルルを含有するカルコゲンターゲットにスパッタリング工程を行って、前記ターゲットから離脱した粒子を、カルコゲン化合物に含まれたアンチモンの揮発温度より低くかつ前記テルルの揮発される温度条件で前記ターゲットから離脱した粒子を基板上に蒸着して形成することができる。前述した方法によって形成された相変化物質層はテルル 5 ~ 5 0 % の含有されたカルコゲン化合物を含む。前記スパッタリング工程は、約 2 5 0 ~ 3 5 0 の温度条件と窒素ガスとアルゴンガスが提供される雰囲気の下でスパッタリング工程を行って形成する。

【 0 0 8 6 】

具体的な相変化物質層を形成するための方法は、図 3 の詳細な説明で説明したものと同一であるので、省略する。

図 1 4 を参照すると、相変化物質層 3 8 5 上に第 4 導電膜を形成する。前記第 4 導電膜はドーブされたポリシリコン、金属、または導電性金属窒化物をスパッタリング工程、原子層積層工程、電子ビーム蒸着工程、化学気相蒸着工程、またはパルスレーザー蒸着工程で蒸着して形成される。

【 0 0 8 7 】

その後、フォトリソスト工程を通じて前記第 4 導電膜と相変化物質層 3 8 5 を次第に工

10

20

30

40

50

ッチングする。その結果、相変化物質層パターン 387 と上部電極 390 が形成される。相変化物質層パターン 387 は、第 2 絶縁膜 357、下部電極 378、及びスペーサ 378 上に位置し、上部電極 390 は相変化物質層 387 上に形成される。

【0088】

上部電極 390 を覆いかつ第 2 絶縁膜 357 上に酸化物を用いて第 3 層間絶縁膜 393 を形成する。第 3 層間絶縁膜 393 は、化学気相蒸着工程、プラズマ化学気相蒸着工程、原子層積層工程、または高密度プラズマ化学気相蒸着工程を用いて形成される。

【0089】

フォトリソグラフィ工程を通じて第 3 層間絶縁膜 393 に上部電極 390 を露出させる第 3 コンタクトホール 394 を形成する。その後、上部電極 390 上に第 3 コンタクトホール 394 を満たす第 3 コンタクト 396 を形成するとともに第 3 コンタクト 396 及び第 3 層間絶縁膜 393 上に上部配線 399 を形成する。即ち、第 3 コンタクト 396 と上部配線 399 は一体に形成される。第 3 コンタクト 396 と上部配線 399 は、金属または導電性金属窒化物を用いて形成される。

10

【0090】

以下、実施例、比較例、及び評価例を通じて本発明を更に詳細に説明する。しかし、下記の実施例及び評価例は本発明を例示するためのものであって本発明が下記の実施例によって限定されず多様に修正及び変更することができるであろう。

【0091】

[実施例 1]

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ の化学式を有するカルコゲンターゲットを用いるスパッタリング工程を行い、窒素 2.5% 及びカルコゲン化合物 97.5% を含む相変化物質層を形成した。前記スパッタリング工程は、前記ターゲットに約 500 W の電圧を印加し、基板の温度を約 300 °C に維持させ、約 50 sccm の流量を有するアルゴンガスと約 27 sccm の流量を有する窒素ガスが流入される条件下にて行った。前記相変化物質層に含まれたカルコゲン化合物はテルルを約 49% 含む。

20

【0092】

[実施例 2]

前記実施例 1 と同一の工程で相変化物質層を形成するものの、約 27 sccm の流量を有する窒素ガスの代わりに約 32 sccm の流量を有する窒素ガスを流入して窒素 3.0% 及びカルコゲン化合物 97.0% を含む相変化物質層を形成した。前記相変化物質層に含まれたカルコゲン化合物はテルル約 47% を含む。

30

【0093】

[実施例 3]

前記実施例 1 と同一の工程条件で相変化物質層を形成するものの、約 27 sccm の流量を有する窒素ガスの代わりに約 37 sccm の流量を有する窒素ガスを流入して窒素 3.6% 及びカルコゲン化合物 96.4% を含む相変化物質層を形成した。前記相変化物質層に含まれたカルコゲン化合物は、テルルを約 45% 含む。

【0094】

[実施例 4]

前記実施例 1 と同一の工程条件で相変化物質層を形成するものの、約 27 sccm の流量を有する窒素ガスの代わりに約 37 sccm の流量を有する窒素ガスを流入して窒素 6.8% 及びカルコゲン化合物 97.0% を含む相変化物質層を形成した。前記相変化物質層に含まれたカルコゲン化合物は、テルルを約 30% 含む。

40

【0095】

[比較例 1]

前記実施例 1 と同一の工程条件で層変化物質層を形成するものの、約 27 sccm の流量を有する窒素ガスを流入せず相変化物質層を形成した。前記相変化物質層に含まれたカルコゲン化合物はテルルを約 56% 含む。

[相変化物質層の組成比の評価]

50

図 15 は、本発明の実施例 1 ないし 4 及び比較例で製造された相変化物質層に含まれた窒素含量及びカルコゲン化合物の組成比を示す図である。図 15 で窒素含量及び組成比は X 線蛍光分析器を用いて測定した。

【0096】

図 15 を参照すると、実施例 1 の相変化物質層に含まれた Ge - Sb - Te は、約 1 : 1 : 1 . 9 の組成比を満たすとともに同時にテルルを約 49 % 含む。前記実施例 2 の相変化物質層に含まれた Ge - Sb - Te は、約 1 : 1 : 1 . 8 の組成比を満たすとともにテルルを約 47 % 含む。前記実施例 3 の相変化物質層に含まれた Ge - Sb - Te は、約 1 : 1 : 1 . 6 の組成比を満たすとともにテルルを約 45 % 含む。前記実施例 4 の相変化物質層に含まれた Ge - Sb - Te は、約 1 : 1 : 1 の組成比を満たすとともにテルルを約 30 % 含む。反面、比較例 1 の相変化物質層に含まれた Ge - Sb - Te は、約 1 : 1 : 2 . 5 の組成比を満たすとともにテルルを約 56 % 含む。

10

【0097】

即ち、テルルが揮発される約 300 の温度と窒素ガスの使用量が増加する条件でスパッタリング工程を行う場合、図 15 に開示されたように窒素の含量が増加するとともにテルルの含量が約 36 % まで減少した相変化物質層を形成することができる。

【0098】

[相変化物質層の信頼性の評価]

図 16 は、本発明の実施例 3 で製造された相変化物質層を含むメモリセルの反復記録特性を示すグラフである。

20

図 16 を参照すると、比較例 1 の相変化物質層が適用されるメモリセルの場合、約 10^5 回 (cycle) 以下の反復記録の特性を示すのに対し、実施例 3 の相変化物質層の場合、約 2×10^5 回 (cycle) 以上の優秀な反復記録特性を有することがわかった。

【0099】

図 17 は、本発明の実施例 3 で製造された相変化物質層を含むメモリセルのデータ維持特性を示すグラフである。

図 17 を参照すると、実施例 3 の相変化物質層が適用されるメモリセルの場合、130 の温度で 4、12、24、36 時間それぞれ熱処理を行っても安定的なデータ維持特性を有することがわかる。ここで、前記 90 で 36 時間の熱処理は、10 年間のデータ維持特性を有することを示す。

30

【0100】

前述したように、本発明によると、スパッタリング工程温度をテルルのみ揮発される温度条件でアルゴンガスとともに窒素ガスを導入してスパッタリング工程を行うと、テルルの含量が 30 ~ 50 % を満たす相変化物質層を形成することができる。即ち、不純物を含みかつカルコゲン化合物にテルルの含量を 50 % 未満に含量する優秀な電気的特性を有する相変化物質を形成することができる。

【0101】

以上、本発明を実施形態によって詳細に説明したが、本発明はこれに限定されず、本発明が属する技術分野において通常の知識を有するものであれば本発明の思想と精神を逸脱することなく、本発明を修正または変更できる。

40

【図面の簡単な説明】

【0102】

【図 1】組成広がり方法によって製造可能な相変化物質層の Ge - Sb - Te 組成図である。

【図 2】本発明の一実施例による相変化物質層を示す断面図である。

【図 3】本発明の一実施例による相変化物質層の形成方法を説明するための工程フローチャートである。

【図 4】本発明における、窒素ガスの流量による相変化物質層に含まれた窒素の含量変化を示すグラフである。

【図 5】窒素ガスを流量による相変化物質の蒸着速度の変化を示すグラフである。

50

【図 6】窒素の含量による相変化物質層（GST）抵抗変化を示すグラフである。

【図 7】本発明の一実施例による相変化半導体メモリ装置の製造方法を説明するための断面図である。

【図 8】本発明の一実施例による相変化半導体メモリ装置の製造方法を説明するための断面図である。

【図 9】本発明の一実施例による相変化半導体メモリ装置の製造方法を説明するための断面図である。

【図 10】本発明の一実施例による相変化半導体メモリ装置の製造方法を説明するための断面図である。

【図 11】本発明の一実施例による相変化半導体メモリ装置の製造方法を説明するための断面図である。

【図 12】本発明の一実施例による相変化半導体メモリ装置の製造方法を説明するための断面図である。

【図 13】本発明の一実施例による相変化半導体メモリ装置の製造方法を説明するための断面図である。

【図 14】本発明の一実施例による相変化半導体メモリ装置の製造方法を説明するための断面図である。

【図 15】本発明の実施例 1 ないし 4、及び比較例で製造された相変化物質層に含まれた窒素含量及びカルコゲン化合物の組成比を示す図である。

【図 16】本発明の実施例 3 で製造された相変化物質層を含むメモリセルの反復記録特性を示すグラフである。

【図 17】本発明の実施例 3 で製造された相変化物質層を含むメモリセルのデータ維持特性を示すグラフである。

【符号の説明】

【0103】

20、385 相変化物質層

300 半導体基板

303 素子分離膜

306 ゲート絶縁膜パターン

309 ゲート電極

312 ゲートマスク

315 ゲートスペーサ

318 ゲート構造物

321 第 1 不純物領域

324 第 2 不純物領域

327 層間絶縁膜

330 第 1 コンタクトホール

333 第 2 コンタクトホール

336 第 1 導電膜

339 第 1 コンタクト

342 第 2 コンタクト

345 第 2 導電膜

348 第 1 絶縁膜パターン

349 第 2 絶縁膜パターン

351 パッド

352 下部配線

360 犠牲膜

361 開口

366 第 3 導電膜

372 予備下部電極

10

20

30

40

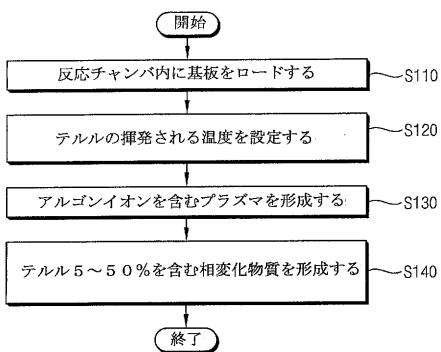
50

3 7 5 下部電極
 3 7 8 スペース
 3 8 7 相変化物質パターン

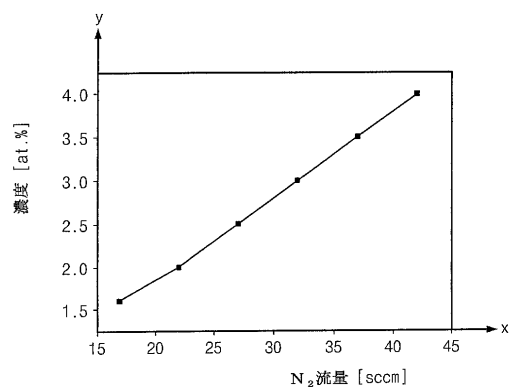
【図 2】



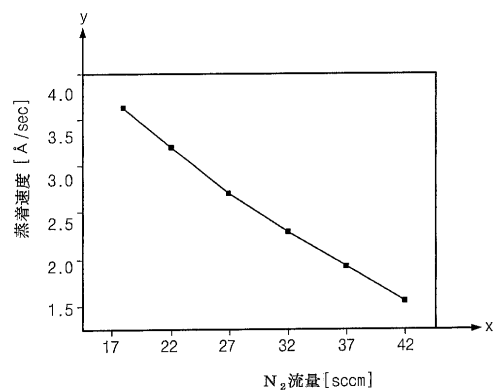
【図 3】



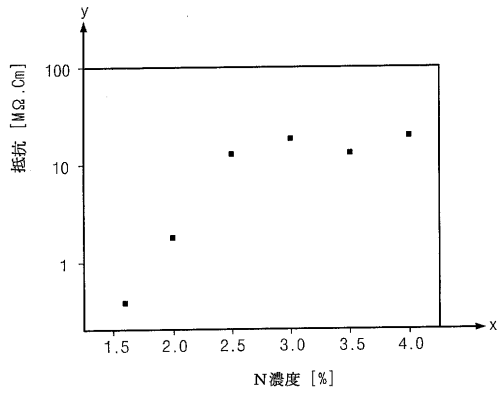
【図 4】



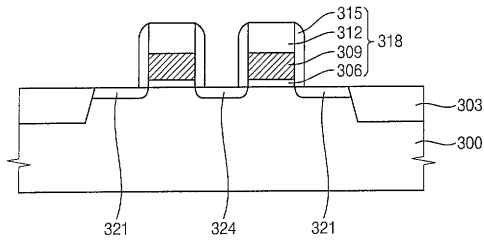
【図 5】



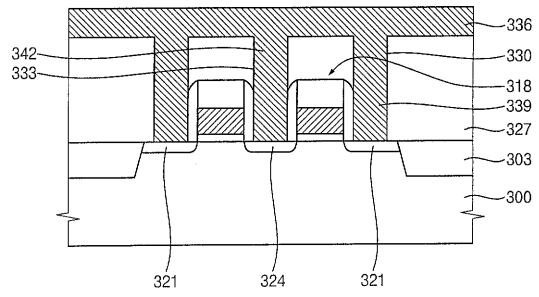
【図 6】



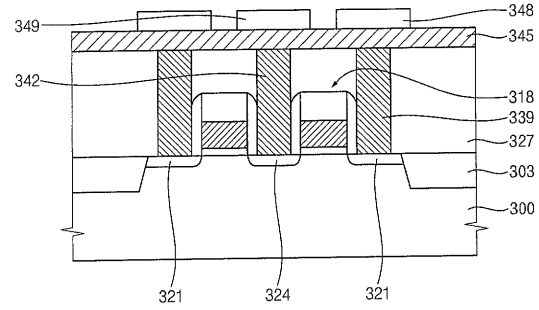
【図 7】



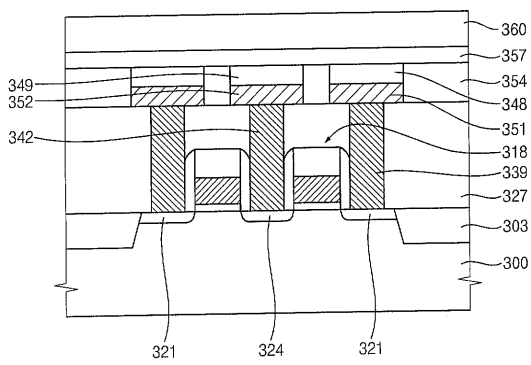
【図 8】



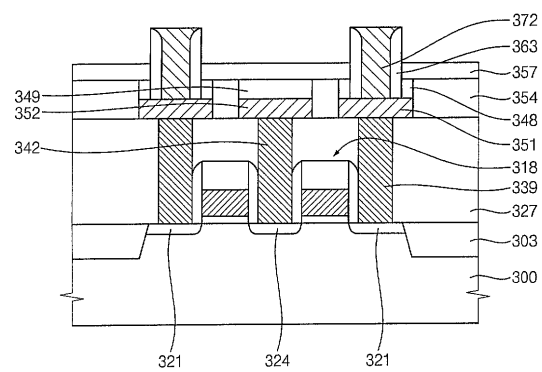
【図 9】



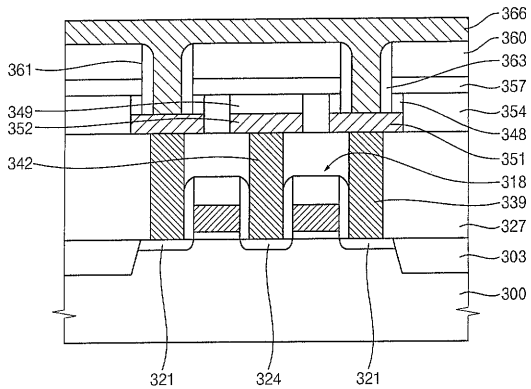
【図 10】



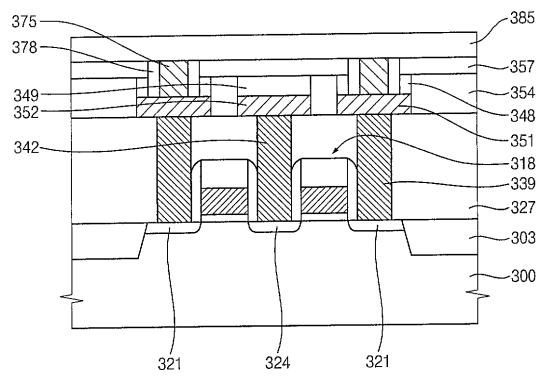
【図 12】



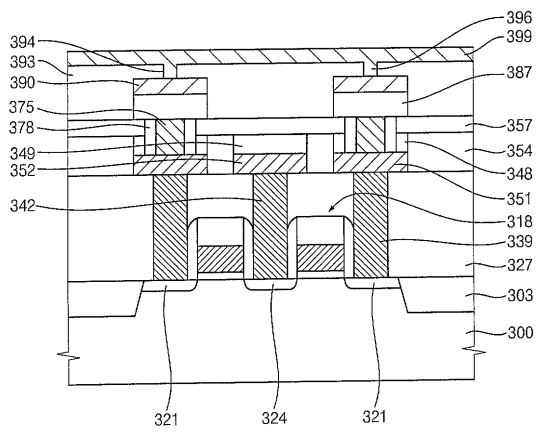
【図 11】



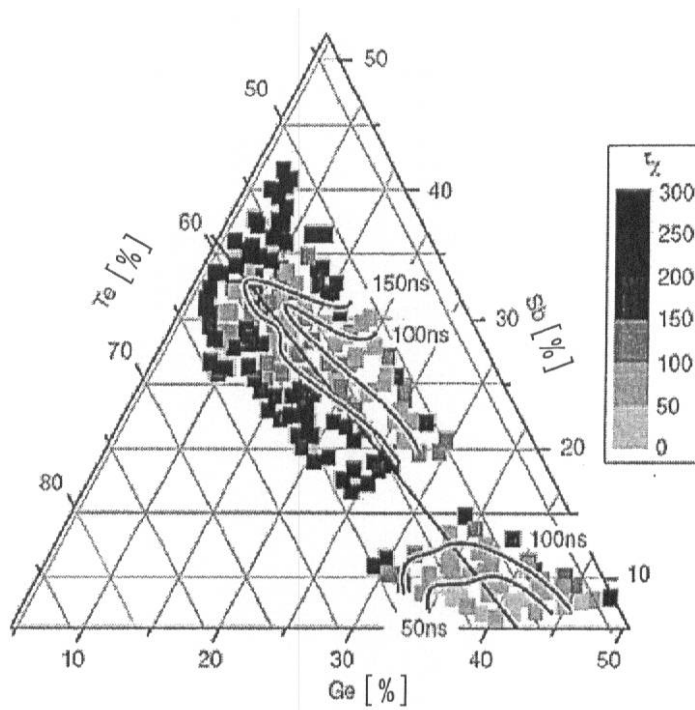
【図 13】



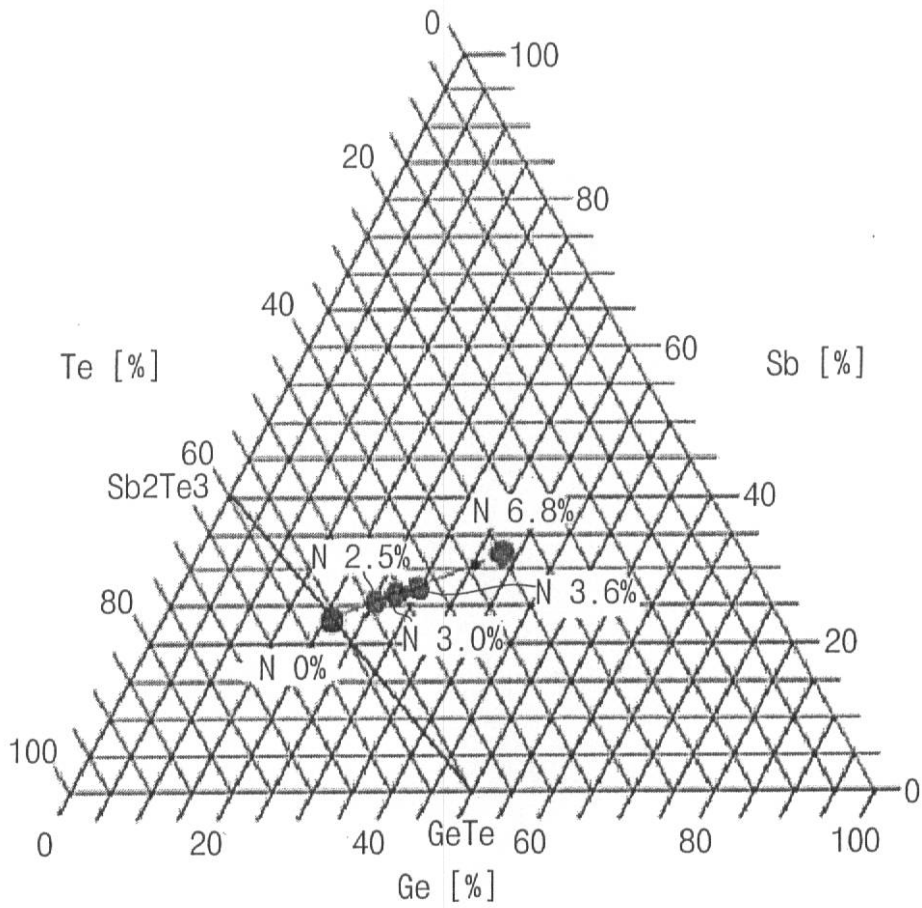
【 図 1 4 】



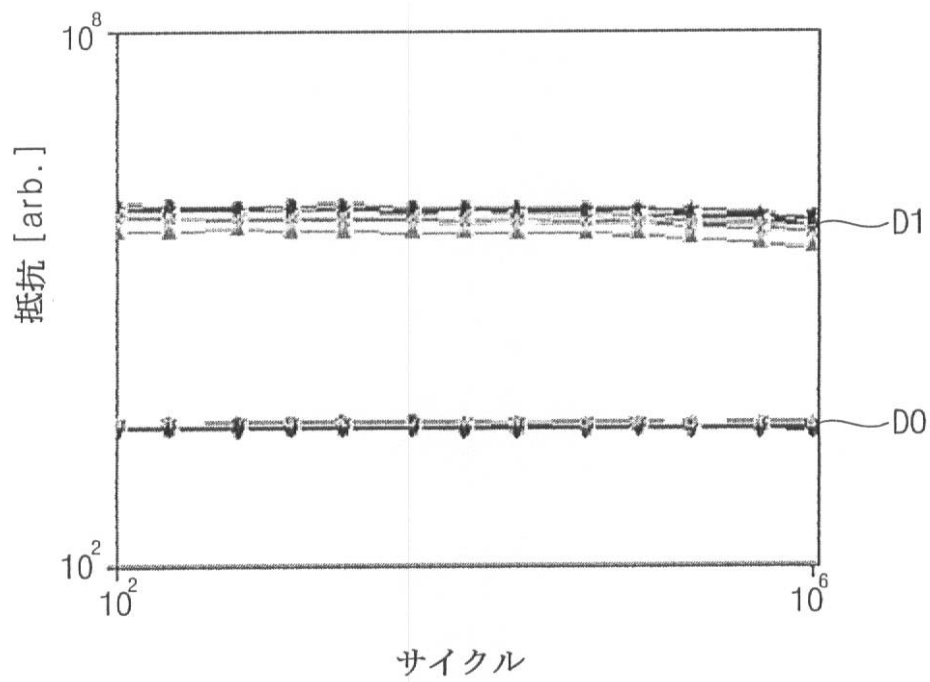
【 図 1 】



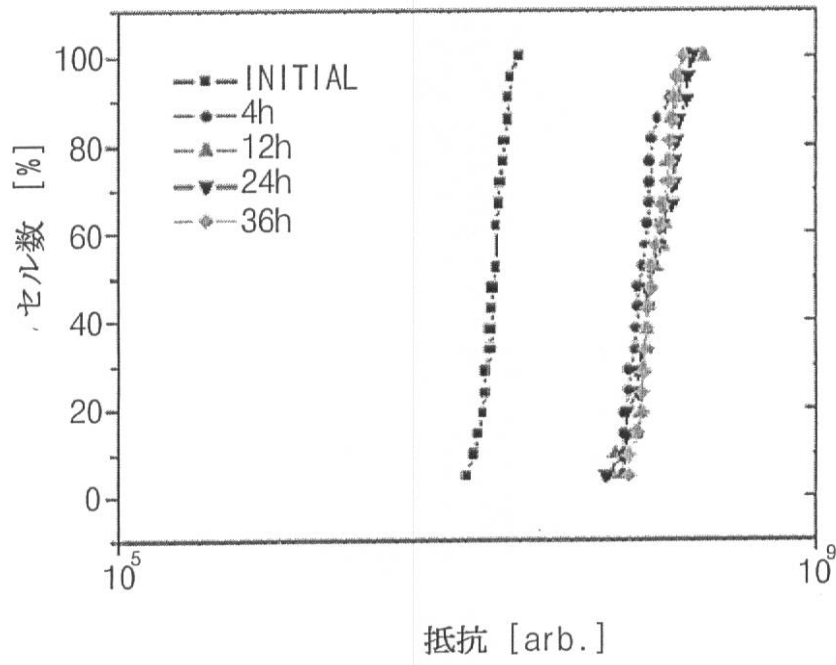
【図 15】



【図 16】



【図 17】



フロントページの続き

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(72)発明者 金 度亨

大韓民国京畿道城南市盆唐区盆塘洞(番地なし) セッピョルマウルライフアパート106棟1605号

(72)発明者 姜 信在

大韓民国京畿道龍仁市器興区農書洞(番地なし) 三星電子(株)器興工場マロニエ棟1105号

(72)発明者 朴 仁善

大韓民国京畿道水原市靈通区靈通洞(番地なし) シンナムシル6団地シンウォンアパート644棟104号

(72)発明者 林 ヒュン 錫

大韓民国京畿道水原市靈通区網浦洞691番地 双龍アパート105棟302号

(72)発明者 吳 圭煥

大韓民国京畿道華城市安寧洞(番地なし) ソングホ2次アパート105棟1007号

Fターム(参考) 5F083 FZ10 GA21 GA27 JA02 JA35 JA36 JA39 JA40 JA53 MA06

MA19 NA01 PR22 PR39 PR40