



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0097429
(43) 공개일자 2015년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/30 (2006.01) C23C 16/30 (2006.01)
H01L 27/105 (2006.01)
(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C07F 7/30 (2013.01)
C23C 16/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0024012
(22) 출원일자 2015년02월17일
심사청구일자 2015년02월17일
(30) 우선권주장
1020140018044 2014년02월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 유진테크 머티리얼즈
경기도 수원시 영통구 신원로 304 ,3-507(원천동, 영통이노플렉스)
(72) 발명자
이근수
경기도 수원시 영통구 월드컵로42번길 101, 1115동 202호 (원천동, 수원광고에일린의뜰)
고영대
경기도 수원시 장안구 조원로69번길 7, 2동 102호 (조원동, 경원빌라)
이영민
경기도 시흥시 중심상가로 128, 107동 602호 (정왕동, 청솔아파트)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

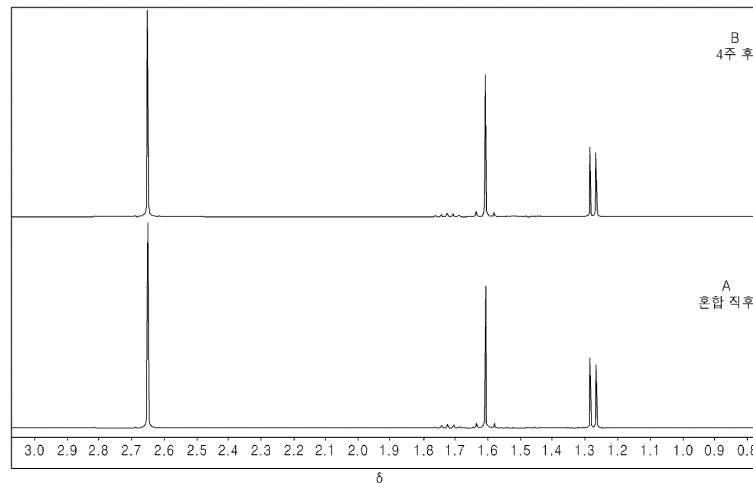
(54) 발명의 명칭 **게르마늄 안티몬 텔루륨 합금 형성용 전구체 조성물 및 이를 이용한 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금막 형성 방법**

(57) 요약

특정한 게르마늄 전구체 화합물, 특정한 안티몬 전구체 화합물, 및 특정한 텔루륨 전구체 화합물이 1 ~ 5 : 1 ~ 5 : 1 ~ 10의 비율로 혼합된 게르마늄 안티몬 텔루륨(GST) 합금 형성용 전구체 조성물, 및 이 화합물을 전구체로서 이용하는 GST 막 형성 방법이 개시된다.

상기 조성물에서 상기 3개의 전구체 화합물은 서로 반응하지 않고 액체 상태에서 서로 안정하고 균일하게 혼합된 상태로 존재하기 때문에, 상기 조성물은 마치 하나의 화합물처럼 행동하며 높은 증기압을 나타낸다. 상기 본 발명의 조성물을 사용하면 간편하게 경제적으로 GST 합금 박막을 얻을 수 있다.

대표도



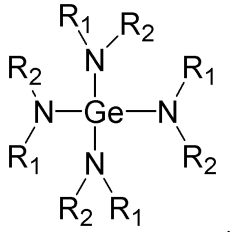
(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
H01L 27/105 (2013.01)

특허청구의 범위

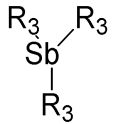
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 게르마늄 화합물의 몰수 : 하기 화학식 2로 표시되는 안티몬 화합물의 몰수 : 하기 화학식 3으로 표시되는 텔루륨 화합물의 몰수의 비율이 1 ~ 5 : 1 ~ 5 : 1 ~ 10이 되도록 혼합된 것을 특징으로 하는 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금 형성용 전구체 조성물:

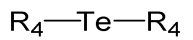
<화학식 1>



<화학식 2>



<화학식 3>



상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는, 각각 같거나 다른 것으로서, 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 및 탄소수 7 내지 13의 아랄킬기에서 선택되고, 또는 R¹ 및 R²는 서로 연결되어 이들이 결합되어 있는 질소원자와 함께 탄소수 3 내지 10의 사이클릭 아민기, 또는 탄소수 3 내지 10의 헤테로사이클릭 아민기를 형성할 수 있으며; 및

상기 화학식 2 및 3에서, R₃ 및 R₄는, 각각 같거나 다른 것으로서, 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 및 탄소수 7 내지 13의 아랄킬기에서 선택된다.

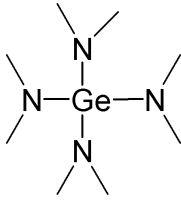
청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 게르마늄 화합물의 몰수 : 상기 화학식 2로 표시되는 안티몬 화합물의 몰수 : 상기 화학식 3으로 표시되는 텔루륨 화합물의 몰수의 비율이 1 ~ 4 : 1 ~ 4 : 1 ~ 8인 것을 특징으로 하는 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금 형성용 전구체 조성물.

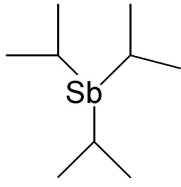
청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 게르마늄 화합물이 하기 화학식 4로 표시되는 게르마늄 화합물이고, 상기 화학식 2로 표시되는 안티몬 화합물이 하기 화학식 5로 표시되는 안티몬 화합물이고, 및 상기 화학식 3으로 표시되는 텔루륨 화합물이 하기 화학식 6으로 표시되는 텔루륨 화합물인 것을 특징으로 하는 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금 형성용 전구체 조성물:

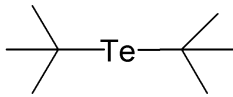
<화학식 4>



<화학식 5>



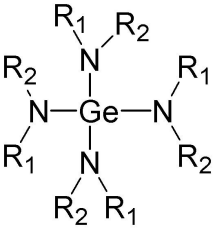
<화학식 6>



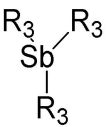
청구항 4

하기 화학식 1로 표시되는 게르마늄 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 안티몬 화합물, 및 하기 화학식 3으로 표시되는 텔루륨 화합물에서 선택된 2종의 화합물의 각각의 몰수가 1 ~ 10 : 1 ~ 10이 되도록 혼합된 것을 특징으로 하는 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금 형성용 전구체 조성물:

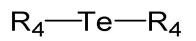
<화학식 1>



<화학식 2>



<화학식 3>



상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는, 각각 같거나 다른 것으로서, 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 및 탄소수 7 내지 13의 아랄킬기에서 선택되고, 또는 R¹ 및 R²는 서로 연결되어 이들이 결합되어 있는 질소원자와 함께 탄소수 3 내지 10의 사이클릭 아민기, 또는 탄소수 3 내지 10의 헤테로사이클릭 아민기를 형성할 수 있으며; 및

상기 화학식 2 및 3에서, R₃ 및 R₄는, 각각 같거나 다른 것으로서, 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 및 탄소수 7 내지 13의 아랄킬기에서 선택된다.

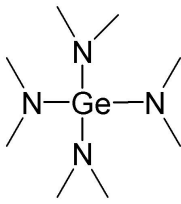
청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 2종의 화합물의 각각의 물수가 1 ~ 5 : 1 ~ 5이 되도록 혼합된 것을 특징으로 하는 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금 형성용 전구체 조성물.

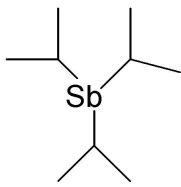
청구항 6

청구항 4에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 게르마늄 화합물이 하기 화학식 4로 표시되는 게르마늄 화합물이고, 상기 화학식 2로 표시되는 안티몬 화합물이 하기 화학식 5로 표시되는 안티몬 화합물이고, 및 상기 화학식 3으로 표시되는 텔루륨 화합물이 하기 화학식 6으로 표시되는 텔루륨 화합물인 것을 특징으로 하는 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금 형성용 전구체 조성물:

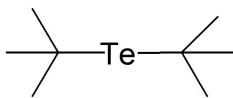
<화학식 4>



<화학식 5>



<화학식 6>



청구항 7

게르마늄 안티몬 텔루륨 합금막 형성 방법으로서,

청구항 1 내지 6 중 어느 한 항에 따른 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금 형성용 전구체 조성물을 전구체로서 이용하는 증착 공정에 의하여 기판상에 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금막을 형성하는 단계를 포함하는 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금막 형성 방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 증착 공정은 원자층 증착(atomic layer deposition: ALD) 공정 또는 화학 증착(chemical vapor deposition: CVD) 공정인 것을 특징으로 하는 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금막 형성 방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서, 상기 증착 공정이 100 ~ 700 °C에서 실시되는 것을 특징으로 하는 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금막 형성 방법.

청구항 10

청구항 7에 있어서, 상기 게르마늄 안티몬 텔루륨 형성용 전구체 조성물을 아르곤(Ar), 질소(N₂), 헬륨(He) 및 수소(H₂) 중에서 선택된 1종 이상의 캐리어 기체와 혼합하여 상기 기판 상에 이송하는 것을 특징으로 하

는 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금막 형성 방법.

청구항 11

청구항 7에 있어서, 상기 증착 공정 동안 상기 기판에 열에너지, 플라즈마, 또는 전기적 바이어스를 인가하는 것을 특징으로 하는 게르마늄 안티몬 텔루륨합금막 형성 방법.

청구항 12

청구항 7에 있어서, 상기 증착 공정은,

진공 또는 비활성 분위기 하에서 상기 기판을 100 ~ 700℃의 온도로 가열하는 단계;

20℃ 내지 100℃의 온도로 가열된 상기 게르마늄 안티몬 텔루륨 형성용 전구체 조성물을 상기 기판상에 도입하는 단계;

상기 게르마늄 안티몬 텔루륨 형성용 전구체 조성물을 상기 기판상에 흡착시켜 상기 게르마늄 안티몬 텔루륨 형성용 전구체 조성물 층을 기판 위에 형성시키는 단계;

상기 기판에 열에너지, 플라즈마, 또는 전기적 바이어스를 인가하여 상기 게르마늄 안티몬 텔루륨 형성용 전구체 조성물을 분해함으로써 상기 기판상에 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금막 형성 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 게르마늄 안티몬 텔루륨(GST) 합금 형성용 전구체 조성물 및 이를 이용한 GST 합금막 형성 방법에 관한 것이다. 더 상세하게는, 본 발명은 반도체 장치 제조시 GST막을 간편하게 형성할 수 있는 GST 합금 형성용 전구체 조성물 및 이를 이용한 GST 합금막 형성 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 차세대 비휘발성 메모리 기술의 하나로 최근 급부상한 상변화 메모리 장치(PRAM device: Phase-Change Random Access Memory Device)는 칼코게나이드계 상변화 재료를 이용하여 제조된다. 칼코게나이드계 상변화 재료는 비결정질 상태와 결정질 상태 사이에서 가역적인 상변화 현상을 나타내며, 이 두 상태에서의 광학적 및 전기적 물성이 뚜렷하게 변화한다.

[0003] 상변화 메모리 장치의 제조에 사용되는 다양한 유형의 상변화 물질 중에서 제14족 및 제15족 원소의 3차 칼코겐화물(chalcogenide)이 주로 사용된다. 특히, Ge₂Sb₂Te₅로 표시되는 GST 합금이 가장 일반적으로 사용된다. GST 합금의 고체상은 가열 및 냉각 주기 상에서 결정형 상태에서 비결정형 상태로 또는 그 반대로 급속하게 변화될 수 있다. 비결정형 GST는 비교적 더 높은 전기 저항을 갖는 반면, 결정형 GST는 비교적 더 낮은 전기 저항을 갖는다.

[0004] 상변화 메모리 장치 제조시 GST 박막을 기판상에 형성하는 경우, 높은 등각성 및 화학적 조성 균일성을 갖는 박막을 제조하기 위하여 원자층 증착(atomic layer deposition, ALD) 공정 또는 화학 기상 증착(chemical vapor deposition: CVD) 공정이 주로 사용된다. 종래, CVD 또는 ALD 기술을 사용하여 요구되는 화학량을 갖는 GST 박막을 형성시키기 위해, Ge를 포함하는 Ge 전구체 화합물을 이용하여 Ge층을 형성하는 단계, 상기 Ge층 위에 Sb를 포함하는 Sb 전구체 화합물을 이용하여 Sb층을 형성하는 단계, 상기 Sb층 위에 Te를 포함하는 Te 전구체 화합물을 이용하여 Te층을 형성하는 단계, 및 상기 3개의 층을 동시에 가열 및 냉각함으로써 이들을 합금화함으로써 GST 박막을 형성한다. 이때, 각각의 Ge층, Sb층 및 Te층의 두께는 목적하는 GST 박막의 세 구성 원소의 조성비(예를 들어, Ge:Sb:Te (원자%) = 2:2:5의 비율)가 되도록 조절할 수 있다. 그러나 이처럼 3개의 각각의 전구체 화합물을 각각 다른 노즐에서 따로 분사하여 Ge층, Sb층 및 Te층을 교대로 개별적으로 증착 적층한 후, 가열 및 냉각하여 합금화함으로써 GST 박막을 형성하는 종래의 방법은 다음과 같은 문제점이 있다.

[0005] 첫째, 형성된 GST 박막의 조도(roughness) 및 단차피복성(step coverage)이 증가하여 막 두께 균일도가 좋지 않다.

[0006] 둘째, Ge 전구체 화합물, Sb 전구체 화합물, 및 Te 전구체 화합물의 친화성으로 인하여 이들이 서로 반응하여

도중에 석출되어 버릴 수 있으며 또한 상기 3개의 전구체 화합물의 분사량을 정확하게 제어하기 어렵기 때문에 GST 박막의 조성비 조절이 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명의 목적은 반도체 소자의 제조 공정에 있어서 상기한 선행 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 3개의 전구체 소스를 3개의 노즐을 통하여 따로 분사함으로써 GST 박막을 형성하는 방법에 대한 대안으로서 하나의 노즐에서 분사되는 단일소스만으로 우수한 박막 특성, 두께 균일성, 및 단차피복성을 갖는 GST 박막을 형성할 수 있는 안정한 게르마늄 안티몬 텔루륨(GST) 합금 형성용 전구체 조성물을 제공하는 것이다.

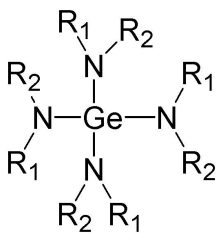
[0008] 본 발명의 다른 목적은 상기한 GST 합금 형성용 전구체 조성물을 단일 소스로서 하나의 노즐을 통하여 분사함으로써 우수한 박막 특성, 두께 균일성, 및 단차피복성을 갖는 GST 박막을 형성할 수 있는 GST 합금막 형성 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 본 발명의 일 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면은

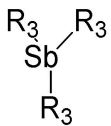
[0010] 하기 화학식 1로 표시되는 게르마늄 화합물의 몰수 : 하기 화학식 2로 표시되는 안티몬 화합물의 몰수 : 하기 화학식 3으로 표시되는 텔루륨 화합물의 몰수의 비율이 1 ~ 5 : 1 ~ 5 : 1 ~ 10이 되도록 혼합된 것을 특징으로 하는 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금(GST) 형성용 전구체 조성물을 제공한다:

[0011] <화학식 1>



[0012]

[0013] <화학식 2>



[0014]

[0015] <화학식 3>



[0016]

[0017] 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는, 각각 같거나 다른 것으로서, 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 및 탄소수 7 내지 13의 아랄킬기에서 선택되고, 또는 R¹ 및 R²는 서로 연결되어 이들이 결합되어 있는 질소원자와 함께 탄소수 3 내지 10의 사이클릭 아민기, 또는 탄소수 3 내지 10의 헤테로사이클릭 아민기를 형성할 수 있으며; 및

[0018] 상기 화학식 2 및 3에서, R₃ 및 R₄는, 각각 같거나 다른 것으로서, 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 및 탄소수 7 내지 13의 아랄킬기에서 선택된다.

[0019] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 게르마늄 화합물의 몰수 : 상기 화학식 2로 표시되는 안티몬 화합물의 몰수 : 상기 화학식 3으로 표시되는 텔루륨 화합물의 몰수의 비율이 1 ~ 4 : 1 ~ 4 : 1 ~ 8일 수 있다.

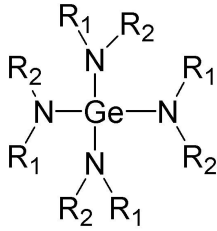
[0020] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 게르마늄 화합물의 몰수 : 상기 화학식 2로 표시되는

안티몬 화합물의 몰수 : 상기 화학식 3으로 표시되는 텔루륨 화합물의 몰수의 비율이 1 ~ 3 : 1 ~ 3 : 1 ~ 6일 수 있다.

[0021] 상기 본 발명의 일 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 다른 측면은

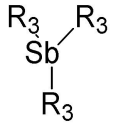
[0022] 하기 화학식 1로 표시되는 게르마늄 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 안티몬 화합물, 및 하기 화학식 3으로 표시되는 텔루륨 화합물에서 선택된 2종의 화합물의 각각의 몰수가 1 ~ 10 : 1 ~ 10이 되도록 혼합된 것을 특징으로 하는 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금 형성용 전구체 조성물을 제공한다:

[0023] <화학식 1>



[0024]

[0025] <화학식 2>



[0026]

[0027] <화학식 3>



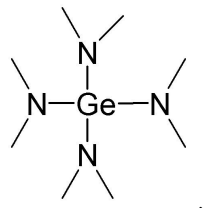
[0028]

[0029] 상기 화학식 1 내지 3에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는, 위에서 정의된 바와 같다.

[0030] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 2종의 화합물의 각각의 몰수는 1 ~ 5 : 1 ~ 5일 수 있다.

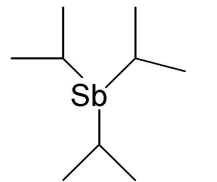
[0031] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 게르마늄 화합물이 하기 화학식 4로 표시되는 게르마늄 화합물이고, 상기 화학식 2로 표시되는 안티몬 화합물이 하기 화학식 5로 표시되는 안티몬 화합물이고, 및 상기 화학식 3으로 표시되는 텔루륨 화합물이 하기 화학식 6으로 표시되는 텔루륨 화합물일 수 있다:

[0032] <화학식 4>



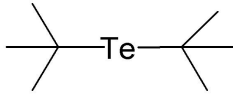
[0033]

[0034] <화학식 5>



[0035]

[0036] <화학식 6>



[0037]

[0038]

상기 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 또 다른 측면은

[0039]

게르마늄 안티몬 텔루륨 합금막 형성 방법으로서,

[0040]

상기한 본 발명의 일 측면 또는 다른 측면에 따른 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금 형성용 전구체 조성물을 전구체로서 이용하는 증착 공정에 의하여 기판상에 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금막을 형성하는 단계를 포함하는 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금막 형성 방법을 제공한다.

[0041]

본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 증착 공정은 원자층 증착(atomic layer deposition: ALD) 공정 또는 유기 금속 화학 증착(chemical vapor deposition: CVD) 공정일 수 있다.

[0042]

본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 증착 공정이 100 ~ 700 °C에서 실시될 수 있다.

[0043]

본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 게르마늄 안티몬 텔루륨 형성용 전구체 조성물을 아르곤(Ar), 질소(N₂), 헬륨(He) 및 수소(H₂) 중에서 선택된 1종 이상의 캐리어 기체와 혼합하여 상기 기판 상에 이송할 수 있다.

[0044]

본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 증착 공정 동안 상기 기판에 열에너지, 플라즈마, 또는 전기적 바이어스를 인가할 수 있다.

[0045]

본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 증착 공정은,

[0046]

진공 또는 비활성 분위기 하에서 상기 기판을 100 ~ 700°C의 온도로 가열하는 단계;

[0047]

20°C 내지 100°C의 온도로 가열된 상기 게르마늄 안티몬 텔루륨 형성용 전구체 조성물을 상기 기판상에 도입하는 단계;

[0048]

상기 게르마늄 안티몬 텔루륨 형성용 전구체 조성물을 상기 기판상에 흡착시켜 상기 게르마늄 안티몬 텔루륨 형성용 전구체 조성물 층을 기판 위에 형성시키는 단계;

[0049]

상기 기판에 열에너지, 플라즈마, 또는 전기적 바이어스를 인가하여 상기 게르마늄 안티몬 텔루륨 형성용 전구체 조성물을 분해함으로써 상기 기판상에 게르마늄 안티몬 텔루륨 합금막을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0050]

본 발명의 일 측면에 따른 GST 합금 형성용 전구체 조성물은 상변화 메모리 장치와 같은 반도체 소자의 제조 공정에 있어서 단일 소스만으로 GST 박막을 증착 형성할 수 있다.

[0051]

특히, 본 발명의 일 측면에 따른 GST 합금 형성용 전구체 조성물은 실온에서 Ge 전구체 화합물, Sb 전구체 화합물, 및 Te 전구체 화합물이 서로 반응하지 않고 액체 상태에서 서로 안정하고 균일하게 혼합된 상태로 존재하면서 높은 증기압을 나타내는 휘발성 조성물이다.

[0052]

따라서 본 발명의 일 측면에 따른 상기 조성물을 GST 합금 증착 공정에 사용하면 다음과 같은 효과를 달성할 수 있다.

[0053]

(1) 3개의 전구체 소스를 3개의 노즐을 통하여 따로 분사함으로써 GST 박막을 형성하는 대신 3개의 전구체 소스가 일정한 몰비(mole ratio)로 혼합된 본 발명의 GST 합금 형성용 전구체 조성물을 단 하나의 노즐에서 분사하여, 도중에 각각의 전구체 화합물이 서로 반응하여 석출되지 않고, GST 박막을 형성할 수 있기 때문에 예를 들면 화학 기상 증착법(CVD) 및 원자층 증착법(ALD)을 이용하여 GST 박막을 증착하는 반도체 제조공정이 매우 간단해지고 효율적이 된다.

[0054]

(2) 안정하고 균일하게 혼합된 단일소스만으로 GST 박막을 증착하므로 3개의 전구체 소스를 3개의 노즐을 통하여 따로 분사하여 GST 박막을 증착하는 방법에 비하여 고온에서 진행되는 증착공정에서 하부구조물의 단위면적당 많은 분자가 흡착하기 때문에 우수한 박막 특성, 두께 및 조성 균일성, 및 단차피복성을 갖는 GST 박막을 형성할 수 있다.

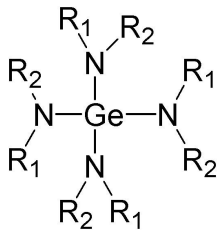
도면의 간단한 설명

- [0055] 도 1은 실시예 4에서 얻은 혼합직후의 삼원 혼합 용액의 NMR 스펙트럼이다.
- 도 2는 실시예 4에서 얻은 삼원 혼합 용액을 4주간 실온의 글러브 박스내에서 보관한 후의 NMR 스펙트럼이다.
- 도 3은 실시예 7 ~ 9에서 3종의 이원 혼합 용액의 NMR 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 4는 실시예 1 ~ 3에서 얻은 게르마늄 전구체 화합물, 안티몬 전구체 화합물, 및 텔루륨 전구체 화합물 각각에 대한 DSC 열곡선 및 TGA 열곡선을 각각 하나의 도면에 종합한 것이다. 도 4에서 좌측의 A로 표시된 열곡선은 DSC 시험에서 얻은 결과이고, 우측의 B로 표시된 열곡선은 TGA 시험에서 얻은 결과이다.
- 도 5는 실시예 5에서 얻어진 혼합 용액을 이용하여 320~380 °C의 증착 온도에서 실시한 박막 증착 결과를 나타내는 주사형 전자현미경(SEM)을 나타낸다.
- 도 6은 실시예 5에서 얻어진 혼합 용액을 이용하여 260°C ~ 280°C의 증착 온도에서 실시한 박막 증착 결과를 나타내는 주사형 전자현미경(SEM)을 나타낸다.

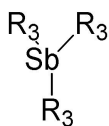
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 이하, 본 발명의 구체적인 실시형태들에 따른 게르마늄 안티몬 텔루륨(GST) 합금 형성용 전구체 조성물 및 이를 이용한 GST 합금막 형성 방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [0057] 본 발명의 일 측면에 따른 GST 합금 형성용 전구체 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 게르마늄 화합물의 몰수 : 하기 화학식 2로 표시되는 안티몬 화합물의 몰수 : 하기 화학식 3으로 표시되는 텔루륨 화합물의 몰수의 비율이 1 ~ 5 : 1 ~ 5 : 1 ~ 10이 되도록 혼합되어 있다:

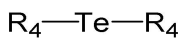
[0058] <화학식 1>



[0059] ,
 [0060] <화학식 2>



[0061] ,
 [0062] <화학식 3>



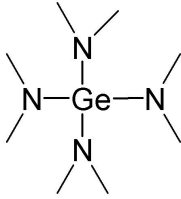
- [0063] ,
- [0064] 상기 화학식 1에서, R₁ 및 R₂는, 각각 같거나 다른 것으로서, 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 및 탄소수 7 내지 13의 아랄킬기에서 선택되고, 또는 R¹ 및 R²는 서로 연결되어 이들이 결합되어 있는 질소원자와 함께 탄소수 3 내지 10의 사이클릭 아민기, 또는 탄소수 3 내지 10의 헤테로사이클릭 아민기를 형성할 수 있으며; 및
- [0065] 상기 화학식 2 및 3에서, R₃ 및 R₄는, 각각 같거나 다른 것으로서, 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 및 탄소수 7 내지 13의 아랄킬기에서 선택된다.
- [0066] 상기 화학식 1로 표시되는 게르마늄 화합물의 몰수 : 상기 화학식 2로 표시되는 안티몬 화합물의 몰수 : 상기 화학식 3으로 표시되는 텔루륨 화합물의 몰수의 비율은 바람직하게는 1 ~ 4 : 1 ~ 4 : 1 ~ 8이 되도록 조절될 수 있으며, 더 바람직하게는 1 ~ 3 : 1 ~ 3 : 1 ~ 6일 수 있다.

[0067]

상기 3개의 전구체 화합물을 혼합할 경우, 이들 사이의 화학반응이 발생하지 않으며 전구체 화합물의 구조 변화가 발생하지 않는 등 보관안정성이 우수한 혼합물을 얻을 수 있는 측면에서, 상기 화학식 1 내지 3에서, R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 6 내지 12의 아릴기, 및 탄소수 7 내지 13의 아릴킬기에서 선택되는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 게르마늄 화합물은 예를 들면 하기 화학식 4로 표시되는 게르마늄 화합물이고, 상기 화학식 2로 표시되는 안티몬 화합물은 예를 들면 하기 화학식 5로 표시되는 안티몬 화합물이고, 및 상기 화학식 3으로 표시되는 텔루륨 화합물은 예를 들면 하기 화학식 6으로 표시되는 텔루륨 화합물일 수 있다:

[0068]

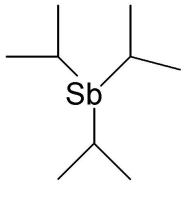
<화학식 4>



[0069]

[0070]

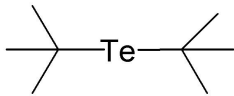
<화학식 5>



[0071]

[0072]

<화학식 6>



[0073]

[0074]

본 발명의 GST 합금 형성용 전구체 조성물은 놀랍게도 상기한 3개의 전구체 소스가 일정한 몰비로 안정하게 혼합된 하나의 조성물이면서도 도중에 각각의 전구체 화합물이 서로 반응하여 석출되지 않고, 하나의 노즐에서 분사되어 GST 박막을 형성할 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 안정한 조성물을 사용하면 3개의 전구체 소스를 3개의 각각 다른 노즐을 통하여 따로 분사하여 GST 박막을 형성하는 방법에 비하여 예를 들면 화학 기상 증착법(CVD) 및 원자층 증착법(ALD)을 이용하여 GST 박막을 증착하는 반도체 제조공정이 매우 간단해지고 효율적이 된다.

[0075]

다음으로, 본 발명의 구체적인 실시형태에 따른 GST 합금 형성용 전구체 조성물을 이용한 GST 합금막 형성 방법에 대하여 상세히 설명한다.

[0076]

상기 본 발명의 또 다른 측면에 따른 막 형성 방법은, 상기 본 발명의 일 측면에 따른 GST 합금 형성용 전구체 조성물을 전구체로서 이용하는 증착 공정에 의하여 기판상에 GST 합금막을 형성하는 단계를 포함하는 막 형성 방법이다.

[0077]

상기 증착 공정은 ALD 공정 또는 MOCVD 공정과 같은 CVD 공정으로 이루어질 수 있다. 상기 증착 공정은 바람직하게는 100 내지 700 °C에서 실시될 수 있다. 상기 GST 합금 형성용 전구체 조성물을 아르곤(Ar), 질소(N₂), 헬륨(He) 및 수소(H₂) 중에서 선택된 1종 이상의 캐리어 기체와 혼합하여 상기 기판상으로 이송될 수 있다. 예를 들면, 상기 GST 합금 형성용 전구체 조성물은 버블링 방식, 기체상(vapor phase) 엠에프씨(MFC: mass flow controller), 직접 액체 주입(DLI: direct liquid injection) 또는 이 조성물을 유기 용매에 용해하여 이송하는 액체 이송방법으로 기판상으로 이송되어 박막 증착에 이용될 수 있다. 이때, 증착 효율을 증가시키기 위하여 상기 증착 공정 동안 상기 기판에 열에너지, 플라즈마, 또는 전기적 바이어스를 인가할 수 있다. 구체적인 예를 들면, 상기 증착 공정은, 진공 또는 비활성 분위기 하에서 상기 기판을 100 °C 내지 700°C의 온도로 가열하는 단계; 20°C 내지 100°C의 온도로 가열된 상기 GST 형성용 전구체 조성물을 상기 기판상에 도입하는 단계; 상기 GST 형성용 전구체 조성물을 상기 기판상에 흡착시켜 상기 GST 합금 형성

용 전구체 조성물 층을 기판위에 형성시키는 단계; 상기 기판에 열에너지, 플라즈마, 또는 전기적 바이어스를 인가하여 상기 GST 형성용 전구체 조성물을 분해함으로써 상기 기판상에 GST 합금 막을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0078] 이때, GST 형성용 전구체 조성물이 기판상에서 층을 형성시킬 수 있는 시간으로서 1분 미만의 시간을 제공할 수 있다. 기판위에 흡착되지 않는 과량의 GST 형성용 전구체 조성물은 아르곤(Ar), 질소(N₂) 및 헬륨(He)과 같은 1종 이상의 비활성 기체를 이용하여 제거하는 것이 바람직하다. 과량의 전구체 조성물을 제거할 수 있는 시간으로서 1분 미만의 시간을 제공할 수 있다. 또한, 과량의 반응가스 및 생성된 부산물을 제거하기 위해 챔버 내로 아르곤(Ar), 질소(N₂) 및 헬륨(He)과 같은 1종 이상의 비활성 기체를 1분 미만의 시간내에 챔버 내로 도입할 수 있다.

[0079] 본 발명에 따른 GST 형성용 전구체 조성물은 화학적 및 열적 안정성이 우수하고 실온에서 액체로 존재하며 휘발성이 높기 때문에 반도체 장치 제조시 CVD 공정이나 ALD 공정에서 전구체로 사용하여 단일 소스로 GST 합금 박막을 증착시키는데 효율적이고 유용하게 사용될 수 있다.

[0080] 한편, 본 발명의 다른 측면에 따른 이원 혼합 용액을 사용하는 경우에는 이 혼합 용액에 포함되지 않은 나머지 하나의 전구체 조성물을 다른 노즐을 통하여 또는 같은 노즐을 통하여 별도로 추가할 필요가 있다.

[0081] 이하 본 발명에 따른 GST 합금 형성용 전구체 조성물에 대하여 하기 실시예를 통하여 더 상세하게 설명한다. 다만, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위하여 제시되는 것일 뿐, 본 발명이 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0082] 아래 실시예에서 모든 합성 단계는 표준 진공 라인 슈렌크 방법(Schlenk technique)을 사용하였으며, 모든 원료 합성은 아르곤 기체 분위기 하에서 실행하였다. 실험에 사용된 테트라클로로 게르마늄(IV)(GeCl₄), 디메틸아민(DMA), 2.5 M n-부틸리튬(n-BuLi), 트리클로로 안티몬(SbCl₃), 마그네슘 조각(Mg turnings), 이소프로필 클로라이드, 테트라클로로 텔루륨(TeCl₄), 및 1.6 M t-부틸리튬(t-BuLi)은 Aldrich사에서 구매하여 사용하였고, 반응에 사용된 용매는 질소 분위기 하에서 소듐/벤조페논과 함께 24시간 이상 환류함으로써 정제된 무수 디에틸 에테르를 사용하였다. 상기 GeCl₄, Mg, TeCl₄, 및 SbCl₃ 소분은 모두 글러브 박스 내에서 진행하였다. 화합물 및 조성물의 구조 분석은 JEOL JNM-ECS 400 MHz NMR 분광분석기(¹H-NMR 400 MHz)를 이용하여 실시하였다. NMR 용매 벤젠-d₆는 하루 동안 CaH₂와 함께 교반시켜 잔류 수분을 완전하게 제거한 후 사용하였다. 화합물의 열 안정성 및 분해 온도는 TA-Q 600 제품을 이용하여 분석 하였으며, 시료량은 10 mg을 사용하였다.

[0083] 실시예 1: 테트라(디메틸아미노) 게르마늄 Ge(N(CH₃)₂)₄의 합성

[0084] 500 ml 가지달린 둥근 플라스크에 무수 디에틸 에테르 250 ml를 첨가하고, n-BuLi 63.5 ml (0.16 mol)을 첨가하였다. 이 반응기 온도를 -25 °C로 낮추고, DMA 가스 7.24 g (0.16 mol)을 천천히 투입하였다. DMA 가스가 완전히 투입되면, 반응기 온도를 25 °C로 승온하여 4시간 교반하여 Li-아미드 염 용액을 얻었다.

[0085] 250 ml 가지달린 둥근 플라스크에 GeCl₄ 8.61 g(0.04 mol)을 첨가하고, 무수 디에틸 에테르 100 ml를 첨가하였다. Li-아미드 염 용액의 반응기 온도를 -25 °C를 낮추고, 적가 깔테기(dropping funnel)를 이용하여 상기 GeCl₄ 용액을 천천히 첨가하였다. GeCl₄ 용액이 완전히 첨가되면, 반응기 온도를 25 °C로 승온하고 12시간 교반하여 반응을 종결하였다.

[0086] 이후, 얻어진 반응 결과물 용액을 감압여과하여 염을 완전히 제거하고, 얻은 용액을 감압 분별 증류하여 무색의 Ge(N(CH₃)₂)₄ 생성물(9 g, 수율 90%)을 얻었다.

[0087] 끓는점 (b.p): 35°C at 0.8 torr.

[0088] ¹H-NMR(C₆D₆): δ 2.65 ([(CH₃)₂N]₄-Ge, s, 3H).

[0089] 실시예 2: 트리(이소프로필) 안티몬 Sb(CHC₂H₆)₃의 합성

- [0090] 500 ml 가지달린 둥근 플라스크에 Mg 2.905 g (0.12 mol)을 첨가하고, 무수 디에틸 에테르 300 ml를 첨가하였다. 이 용액에 이소프로필 클로라이드 18.773 g (0.239 mol)를 첨가하고, 환류교반하였다. 4 시간 동안 환류교반후, Mg가 완전히 용해되어 맑은 회색의 이소프로필마그네슘 클로라이드(IprMgCl)를 얻었다.
- [0091] 250 ml 가지달린 둥근 플라스크에 SbCl₃ 9.088 g(0.04 mol)을 첨가하고, 무수 디에틸 에테르 100 ml을 첨가하여 완전히 용해시켰다. SbCl₃가 완전히 용해되면, 합성된 IprMgCl 용액의 가지달린 둥근 플라스크의 온도를 -30 °C로 낮추고 적가깔데기를 이용하여 천천히 첨가하였다. SbCl₃ 용액이 완전히 첨가되면, 반응기 온도를 35 °C로 승온하고 16 시간 교반하여 반응을 종결하였다.
- [0092] 이후, 얻어진 반응 결과물 용액을 감압여과하여 염을 완전히 제거하고, 얻은 용액을 감압 분별 증류하여 무색의 Sb(CHC₂H₆)₃ 생성물(8 g, 수율 80%)을 얻을 수 있다.
- [0093] 끓는점 (b.p): 35 °C at 0.8 torr.
- [0094] ¹H-NMR(C₆D₆): δ 1.68~1.76 ([(CH)C₂H₆]₃-Sb, m, 1H),
- [0095] δ 1.26, 1.28 ([(CH)C₂H₆]₃-Sb, d, 6H).
- [0096] 실시예 3: 디(t-부틸)텔루륨 Te(C(C₃H₉))₂의 합성
- [0097] 500 ml 가지달린 둥근 플라스크를 Al 호일로 감싸서 빛을 완전히 차단하고, TeCl₄ 11.14 g (0.04 mol)을 첨가하고, 그 후 무수 디에틸 에테르 200 ml를 첨가하였다. 이 반응기의 온도를 -30 °C로 낮추고, 혼합물을 -30°C에서 교반하면서 이 혼합물에 t-BuLi 65.4 ml (0.16 mol)를 적가 깔데기를 이용하여 천천히 첨가하였다. t-BuLi을 완전히 첨가하면, 반응기 온도를 25 °C로 승온하고, 12시간 교반하여 반응을 종결하였다.
- [0098] 이후, 얻어진 반응 결과물 용액을 감압여과하여 염을 완전히 제거하고, 얻은 용액을 감압 분별 증류하여 엷은 황색(pale yellow)의 Te(C(C₃H₉))₂ 생성물(8 g, 수율 80%)을 얻었다.
- [0099] 끓는점 (b.p): 16 °C at 0.8 torr.
- [0100] ¹H-NMR(C₆D₆): δ 1.6 ([C(C₃H₉)]₂-Te, s, 9H).
- [0101] 실시예 4: 실시예 1 ~ 3에서 얻은 3종의 화합물의 삼원 혼합 용액 조제
- [0102] 실온의 글러브 박스 내에서 실시예 1 내지 3에서 얻은 테트라(디메틸아미노) 게르마늄(A), 트리(이소프로필) 안티몬(B), 및 디(t-부틸)텔루륨(C)을 1:1:1의 몰비로 혼합하여 혼합 용액을 얻었다.
- [0103] <NMR 분광 분석>
- [0104] 실시예 4에서 얻은 혼합직후의 삼원 혼합 용액에 대하여 NMR 분광 분석을 하였다. 도 1은 이 혼합 용액의 NMR 스펙트럼이다. 도 1을 참조하면, 화학적 이동 δ 2.65에서 A로 표시된 테트라(디메틸아미노) 게르마늄의 프로톤((CH₃)₂N)₄Ge에서 유래하는 단일선 피크; 각각 화학적 이동 δ 1.68~1.76 및 δ 1.26과 1.28에서 Bb 및 Ba로 표시된 트리(이소프로필) 안티몬의 3차 탄소에 결합된 프로톤((CH)C₂H₆)₃Sb에서 유래하는 다중선 피크 및 메틸기의 프로톤(((CH)C₂H₆)₃Sb)에서 유래하는 이중선 피크; 및 화학적 이동 δ 1.6에서 C로 표시된 디(t-부틸)텔루륨의 메틸기의 프로톤(C₃H₉)₂Te에서 유래하는 단일선 피크가 그대로 나타난 것을 확인할 수 있다.
- [0105] 이로부터 본 실시예에 따른 조성물에 혼합된 상기 A, B, 및 C의 3개의 전구체 화합물 사이에는 어떠한 화학반응도 발생하지 않았고, 각각의 화합물의 특성을 그대로 유지하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0106] 또한, 본 실시예에 따른 상기 혼합 용액을 4주간 실온에서 글러브 박스내에 보관한 후, 이 혼합 용액에 대하여 NMR 분광 분석을 하였다. 도 2에 이 혼합 용액의 NMR 스펙트럼을 표시하였다. 도 2에서 A로 표시된 스펙트럼은

도 1에 해당하는 혼합직후의 혼합 용액에 대한 NMR 스펙트럼이고, B로 표시된 스펙트럼은 4주간 보관후의 혼합 용액에 대한 NMR 스펙트럼이다. 도 2를 참조하면, 두 스펙트럼 사이에는 어떠한 차이점도 나타나지 않았다.

[0107] 이로부터 본 실시예에 따른 조성물을 장기간 동안 보관하여도 상기 A, B, 및 C의 3개의 화합물 사이에는 어떠한 화학반응 및 변성도 발생하지 않았고, 각각의 화합물의 특성을 그대로 유지하였기 때문에 화학적으로 안정한 것을 확인할 수 있었다.

[0108] 실시예 5 ~ 6: 실시예 1 ~ 3에서 얻은 3종의 화합물의 삼원 혼합 용액 조제

[0109] 실온의 글러브 박스 내에서 실시예 1 내지 3에서 얻은 테트라(디메틸아미노) 게르마늄(A), 트리(이소프로필) 안티몬(B), 및 디(t-부틸)텔루륨(C)을 각각 2:2:5(실시예 5) 및 2:4:4(실시예 6)의 몰비로 혼합하여 삼원 혼합 용액을 얻었다.

[0110] 실시예 7 ~ 9: 실시예 1 ~ 3에서 얻은 3종의 화합물의 이원 혼합 용액 조제

[0111] 실온의 글러브 박스 내에서 실시예 1 내지 3에서 얻은 테트라(디메틸아미노) 게르마늄(A), 트리(이소프로필) 안티몬(B), 및 디(t-부틸)텔루륨(C)에서 선택된 어느 2종의 화합물을 1:1의 몰비로 혼합하여 3종의 이원 혼합 용액을 얻었다. 이 혼합직후의 3종의 이원 혼합 용액에 대하여 NMR 분광 분석을 하였다.

[0112] <NMR 분광 분석>

[0113] 도 3은 상기 3종의 이원 혼합 용액에 대한 NMR 스펙트럼을 나타낸다. 도 3에서 A로 표시된 스펙트럼은 테트라(디메틸아미노) 게르마늄(A)과 트리(이소프로필) 안티몬(B)의 혼합용액에 대한 스펙트럼이고, B로 표시된 스펙트럼은 테트라(디메틸아미노) 게르마늄(A)과 디(t-부틸)텔루륨(C)의 혼합용액에 대한 스펙트럼이고, 및 C로 표시된 스펙트럼은 트리(이소프로필) 안티몬(B)과 디(t-부틸)텔루륨(C)의 혼합용액에 대한 NMR 스펙트럼이다.

[0114] 도 3을 참조하면, 상기 3종의 이원 혼합 용액에서도 실시예 4의 삼원 혼합 용액에서와 같이 어떤 화학 반응도 발생하지 않고, 각각 구성 화합물이 그대로 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

[0115] 상기한 실험으로부터 본 발명에 따라 Ge 전구체-Sb 전구체-Te 전구체, Ge 전구체-Te 전구체, Ge 전구체-Sb 전구체, 및 Sb 전구체-Te 전구체의 혼합용액의 경우, 구성 화합물의 변성없이 이들의 고유의 화학 구조를 그대로 유지할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[0116] <열분석>

[0117] 먼저, 실시예 1 내지 3에서 얻은 테트라(디메틸아미노) 게르마늄(A), 트리(이소프로필) 안티몬(B), 및 디(t-부틸)텔루륨(C) 각각에 대하여 시차주사 열량 분석(DSC) 시험 및 열중량분석(TGA) 시험을 실시하였다.

[0118] DSC 시험은 열분해 온도를 측정하기 위하여 열분석기(제조사: TA Instruments사, 모델명: SDT Q600)를 시차주사 열량 분석 모드로 하여 실시하였으며, TGA 시험은 잔류 성분(residue)량을 측정하기 위하여 상기 열분석기를 열중량 분석 모드로 하여 실시하였다.

[0119] 각각의 시험에서 열분해 온도를 측정하기 위한 열분석 시험조건은 다음과 같았다.

[0120] 이송 가스: 아르곤(Ar) 가스,

[0121] 이송 가스 유량: 100 cc/min,

[0122] 가열 프로파일: 30°C에서 500°C로 10°C/min의 승온 속도로 가열함.

[0123] DSC 시험에서 열분해 온도는 아래에서 설명하는 도 4의 DSC 열곡선(thermogram)에서 승온시 열흐름량이 저하하다 갑자기 다시 상승하는 지점의 온도로 결정하였다.

[0124] 도 4는 사전 시험으로서 상기 3개의 화합물에 대한 시험에서 얻어진 DSC 열곡선 및 TGA 열곡선을 각각 하나의 도면에 종합한 것이다. 도 4에서 좌측의 A로 표시된 열곡선은 DSC 시험에서 얻은 결과이고, 우측의 B로 표시된

열곡선은 TGA 시험에서 얻은 결과이다.

[0125] 도 4로부터, 테트라(디메틸아미노) 게르마늄(A), 트리(이소프로필) 안티몬(B), 및 디(t-부틸)텔루륨(C)의 열분해 온도와 잔류 성분(residue)량이 하기 표 1에 표시한 바와 같은 것을 확인할 수 있었다.

표 1

| | 테트라(디메틸아미노) 게르마늄(A) | 트리(이소프로필) 안티몬(B) | 디(t-부틸)텔루륨(C) |
|----------|---------------------|------------------|---------------|
| 분해온도(℃) | 146.05 | 158.54 | 139.23 |
| 잔류성분량(%) | 8.46 | 2.94 | 0 |

[0127] 표 1을 참조하면, A, B, 및 C로 표시된 상기 3종의 전구체 화합물 각각의 분해 온도는 DSC 시험으로부터 146.05℃, 158.54℃, 및 139.23℃인 것을 확인할 수 있다. 또한 상기 3종의 전구체 화합물의 500℃까지 가열한 후의 잔류성분량은 각각 8.46, 2.94, 및 0%로 나타났다.

[0128] 또한, 실시예 4 ~ 9에서 조제된 A, B, 및 C로 표시된 상기 3종의 전구체 화합물의 삼원 및 이원 혼합 용액에 대하여 상기한 조건하에서 열분석 시험을 실시하였다. 이 시험 결과는 아래 표 2 및 3에 종합되어 있다.

표 2

| | Ge 전구체 화합물 A의 몰수 | Sb 전구체 화합물 B의 몰수 | Te 전구체 화합물 C의 몰수 | 분해온도(℃) | 잔류성분량(%) |
|-------|------------------|------------------|------------------|---------|----------|
| 실시예 4 | 1 | 1 | 1 | 144.92 | 2.03 |
| 실시예 5 | 2 | 2 | 5 | 143.57 | 5.09 |
| 실시예 6 | 2 | 4 | 4 | 152.33 | 1.03 |

[0130] 표 2를 참조하면, A, B, 및 C로 표시된 상기 3종의 전구체 화합물의 혼합 용액은 하나의 분해온도만을 나타냈다. 이로부터 놀랍게도 이 삼원 혼합물이 마치 하나의 화합물과 같이 거동하는 알 수 있었다. 이는 이 혼합용액을 이용하여 GST 박막을 형성할 때 매우 유리한 특성이다. 표 2의 결과로부터 A, B 및 C로 표시된 상기 3종의 전구체 화합물의 혼합 몰비가 변화함에 따라 상기 혼합 용액의 단일의 분해 온도도 변화하는 사실을 알 수 있었다.

[0131] 또한, 상기 혼합 용액은 잔류 성분량이 약 5.09% 이하인 것을 알 수 있다. 따라서 이 혼합 용액을 이용하여 GST 박막을 증착하는 경우 반도체 기판을 오염시키지 않고 GST 박막을 간편하게 형성할 수 있음을 알 수 있다.

표 3

| | Ge 전구체 화합물 A의 몰수 | Sb 전구체 화합물 B의 몰수 | Te 전구체 화합물 C의 몰수 | 분해온도(℃) | 잔류성분량(%) |
|-------|------------------|------------------|------------------|---------|----------|
| 실시예 7 | 1 | 1 | 0 | 145.34 | 2.74 |
| 실시예 8 | 0 | 1 | 1 | 138.55 | 2.37 |
| 실시예 9 | 1 | 0 | 1 | 129.66 | 1.26 |

[0133] 표 3을 참조하면, A, B, 및 C로 표시된 상기 3종의 전구체 화합물에서 선택된 2종의 화합물의 혼합 용액도 상기 삼원 혼합 용액과 같이 하나의 분해온도만을 나타냈다. 이로부터 놀랍게도 이 이원 혼합물이 마치 하나의 화합물과 같이 거동하는 알 수 있었다. 이는 이 혼합용액을 이용하여 GST 박막을 형성할 때 매우 유리한 특성이다. 또한, 표 3의 결과로부터 A, B, 및 C로 표시된 상기 3종의 전구체 화합물에서 선택된 2종의 화합물의 혼합 몰비가 변화함에 따라 상기 이원 혼합 용액의 단일의 분해 온도도 변화하는 사실을 알 수 있었다. 또한, 상기 혼합 용액은 잔류 성분량이 약 2.74% 이하인 것을 알 수 있다. 따라서 이 혼합 용액을 이용하여 GST 박막을 증착하는 경우 반도체 기판을 오염시키지 않고 간편하게 GST 박막을 형성할 수 있음을 알 수 있다.

[0134]

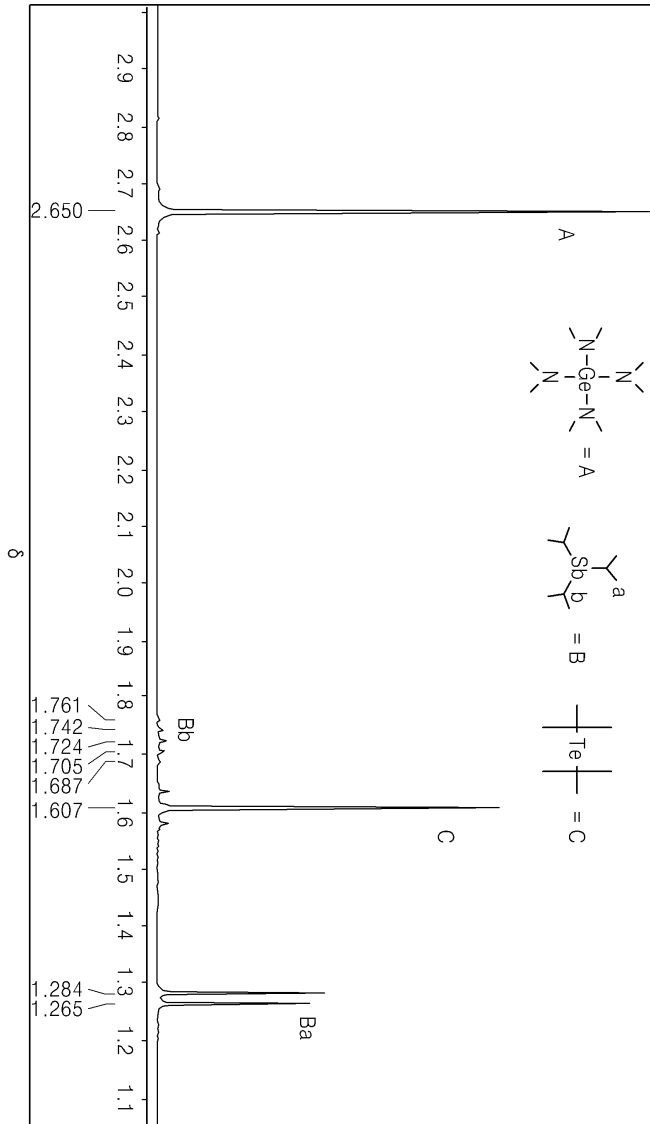
- [0135] 실시예 10: GST 박막 증착 시험
- [0136] 실시예 5에서 얻어진 혼합 용액을 이용하여 Atomic layer deposition(ALD) 공정에 의한 성막 평가를 수행하였다. 불활성 기체인 아르곤은 퍼지 및 전구체 이송 목적으로 사용하였다.
- [0137] 실시예 5에서 얻어진 혼합 용액을 캐니스터 온도를 50~85 °C로 조정된 상태에서 상기 혼합 용액을 2초간 반응 챔버로 공급하여 증착한 후, 퍼지가스로서 아르곤 가스를 15초간 공급하였다.
- [0138] 증착 온도는 260 ~ 380°C, 압력은 약 3torr이었으며, 전극으로는 티타늄 질화물(TiN)을 사용하였다.
- [0139] 상기 캐니스터 온도를 50°C로 하고, 증착 온도를 320~380 °C로 하였을 때의 증착 결과를 주사형 전자현미경(SEM)을 통해 분석하였으며, 분석 결과는 도 5에 나타났다. 도 5를 참조하면, 340°C에서 380°C로 증착온도가 증가할수록, 얻어진 GST 박막의 평균조도가 커져서 균질도 및 밀도가 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 증착온도가 380°C의 경우 결정립들이 뭉쳐서 섬(island)을 형성하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 증착 온도를 320~380°C의 증착온도 범위에서 온도가 저온일수록 GST 박막 밀도 및 균질도가 높았으며, 온도가 증가할수록 GST 박막 밀도 및 균질도가 감소함을 확인할 수 있었다. 도 5의 (a), (b), (c), 및 (d)로 표시된 사진의 배율은 모두 x10,000이었다.
- [0140] 상기 캐니스터 온도를 85°C, 증착 온도를 260°C ~ 280°C로 하였을 때의 증착 결과를 SEM을 통해 분석하였으며, 분석 결과를 도 6에 나타냈다. 도 6에서 좌측의 (a), (b), 및 (c)로 표시된 사진은 상부면에 관찰한 결과이고, 우측의 (a), (b), 및 (c)로 표시된 사진은 측면에서 관찰한 결과이다. 도 6의 (a), (c), 및 (e)로 표시된 사진의 배율은 모두 x10,000이었다. 다만, 도 6의 (b), (d), 및 (f)로 표시된 사진의 배율은 각각 x50,000, x20,000, 및 x10,000이었다.
- [0141] 도 6의 결과로부터, 260°C ~ 280°C의 증착 온도 범위에서 증착 온도가 감소할수록 얻어진 GST 박막이 부드러운 표면을 갖는 것이 관찰됨을 확인할 수 있었다.

부호의 설명

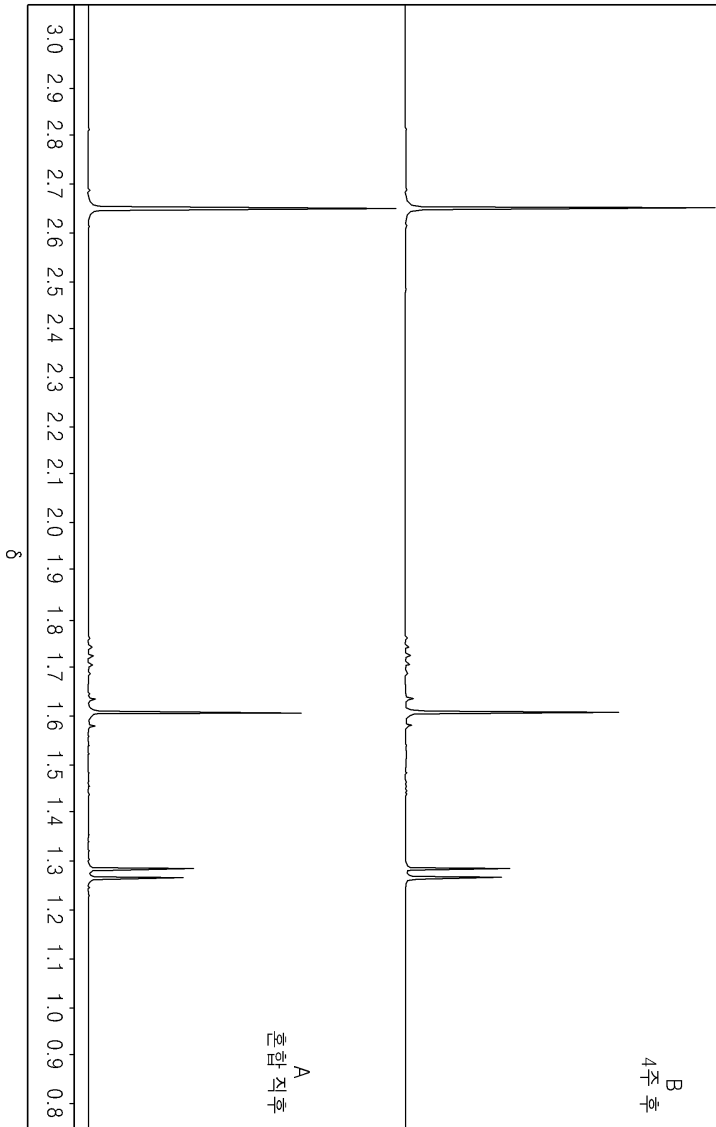
- [0142] A: 테트라(디메틸아미노) 게르마늄
 B: 트리(이소프로필) 안티몬
 C: 디(t-부틸)텔루륨.

도면

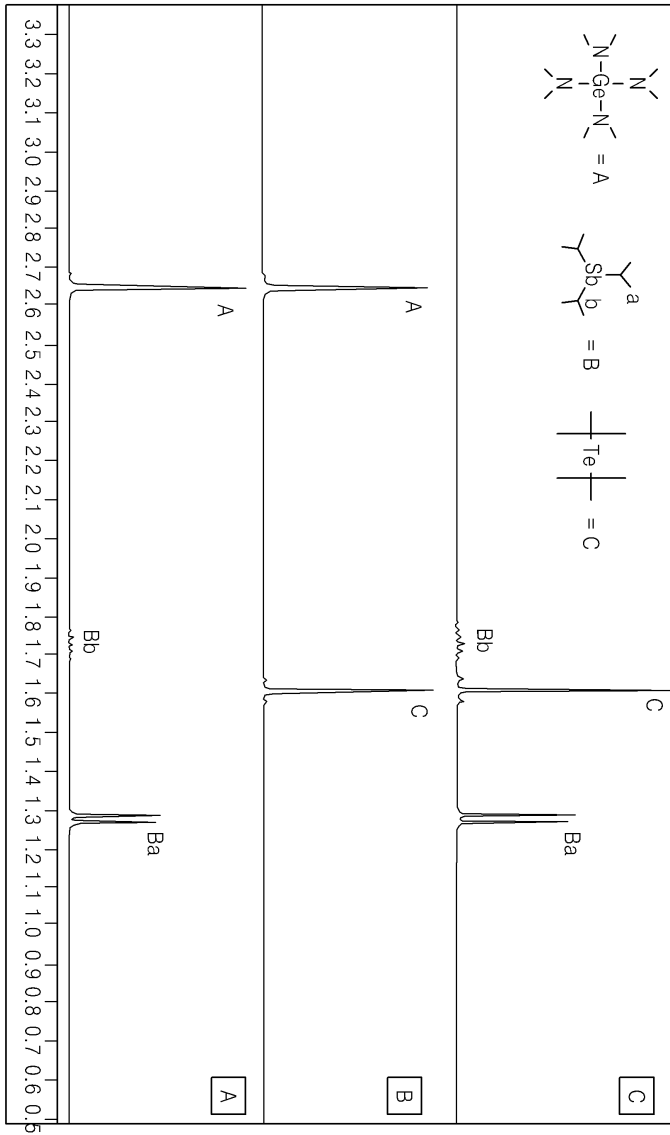
도면1



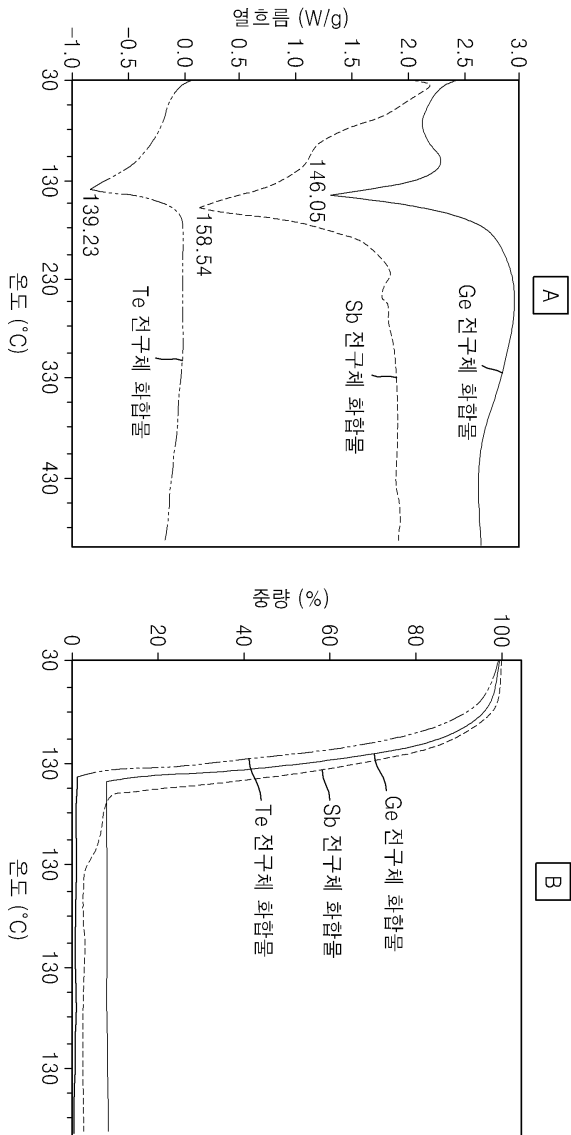
도면2



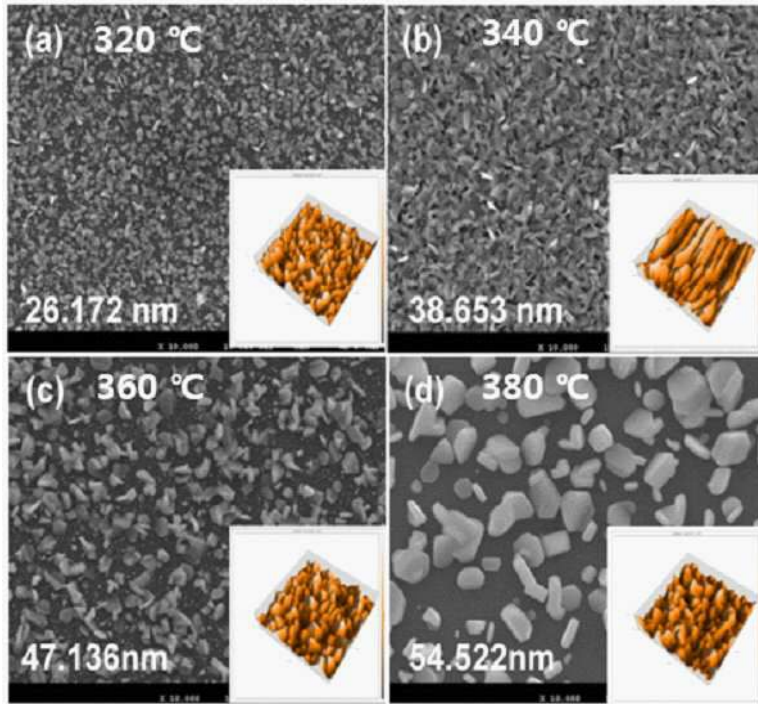
도면3



도면4



도면5



도면6

