

Ag-첨가 Ge₂Sb₂Te₅ 박막의 물성 및 고속 결정화

Characteristics of Ag-added Ge₂Sb₂Te₅ Thin Films and the Rapid Crystallization

김성원¹, 송기호¹, 이현용^{2,a}

(Sung-Won Kim¹, Ki-Ho Song¹, and Hyun-Yong Lee^{2,a})

Abstract

We report several experimental data capable of evaluating the amorphous-to-crystalline (*a-c*) phase transformation in (Ag)_x(Ge₂Sb₂Te₅)_{1-x} (*x* = 0, 0.05, 0.1) thin films prepared by a thermal evaporation. The isothermal *a-c* structural phase changes were evaluated by XRD, and the optical transmittance was measured in the wavelength range of 800~3000 nm using a UV-vis-IR spectrophotometer. A speed of the *a-c* transition was evaluated by detecting the reflection response signals using a nano-pulse scanner with 658 nm laser diode (power *P* = 1~17 mW, pulse duration *t* = 10~460 ns). The surface morphology and roughness of the films were imaged by AFM. It was found that the crystallization speed was so enhanced with an increase of Ag content. While the sheet resistance of *c*-phase (Ag)_x(Ge₂Sb₂Te₅)_{1-x} was similar to that of *c*-phase Ge₂Sb₂Te₅ (*i.e.*, *R_c* ~ 10 Ω/□), the sheet resistance of *a*-phase (Ag)_x(Ge₂Sb₂Te₅)_{1-x} was found to be larger than that of *a*-phase Ge₂Sb₂Te₅, *R_a* ~ 5x10⁶ Ω/□. For example, the ratios of *R_a*/*R_c* for Ge₂Sb₂Te₅ and (Ag)_{0.1}(Ge₂Sb₂Te₅)_{0.9} were approximately 5x10⁵ and 5x10⁶, respectively.

Key Words : GeSbTe, PRAM, Amorphous materials, Phase change characteristics, Optical properties

1. 서론

오늘날 디지털 시대의 발전과 인터넷 보급의 활성화로 각종 휴대용 전자기기에 필요한 반도체 기술은 높은 저장 밀도, 빠른 속도, 비 휘발성, 낮은 생산가격, 낮은 전력소모 등 다양한 조건을 만족해야 한다. 그러나 기존에 사용되었던 여러 반도체 메모리 소자는 기술적으로 고집적화를 이루는데 거의 한계에 다다르고, 더 많은 수요에 의해 더 높은 기술적 향상을 이룰 수 있는 새로운 형태의 메모리 기술이 요구되고 있다[1]. 이러한 요구에 부합하는 차세대 비 휘발성 메모리 소자로서 FeRAM,

MRAM, PRAM 등이 활발히 연구되어 왔다[2]. 특히, 그중에서 PRAM은 비정질 칼코게나이드(S, Se, Te) 물질의 결정질-비정질 간의 상변화를 이용한 비 휘발성 메모리소자로서 고집적도에 유리하고, 박막의 형성에 대한 공정상의 제약이 적어 낮은 공정단가와 우수한 기록/소거 사이클, 고속의 기록 및 읽기 속도 등에서도 다른 차세대 메모리 보다 우수하다[3,4].

그러나 여전히 PRAM 재료의 상업화를 위한 당면과제는 고집적화를 위해 결정질-비정질 천이 전류를 감소시키면서 비정질-결정질 천이 시간을 단축시키는 것이다. 결정질-비정질 천이 전류의 감소를 위해서 너무 낮은 용점을 가진 재료의 개발은 비정질상의 안정성과 PRAM 셀 간의 열 간섭에 의한 문제를 야기할 수 있다[5]. 이러한 문제와 더불어 비정질에서 결정질로의 고속 상변화를 가지는 재료 개발을 위해 상변화에 따르는 구조적 특성과 광학적, 전기적인 특성에 대한 더 많은 연구를 필요로 한다.

1. 전남대학교 대학원 신화학소재공학과
2. 전남대학교 응용화학공학과 촉매연구소
(광주시 북구 용봉동 300)

a. Corresponding Author : hyleee@chonnam.ac.kr
접수일자 : 2008. 5. 15
1차 심사 : 2008. 6. 2
심사완료 : 2008. 6. 4

본 연구에서는 PRAM 상변화 재료로 가장 널리 이용되고 있는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막에 전기전도성이 높은 Ag를 첨가하여 비정질, 결정질 상에서의 구조적, 광학적, 전기적 기본 특성 및 상변화 속도를 평가하였다.

2. 실험

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 합금은 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 유사이원 (pseudo-binary) 조성을 따르는 대표적인 상변화 메모리 매질로 이용되고 있다. 본 연구에서는 $(\text{Ag})_x(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{1-x}$ 에 대해 $x = 0, 0.05, 0.1$ 에 각각 대응되는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ag}_{0.05}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.95}$, 및 $\text{Ag}_{0.10}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.90}$ 조성의 시료를 선택하였다. 벌크시료는 5N의 순도를 갖는 원소를 각각의 원자량 조성비에 맞추어 평량하고 석영관에 진공 봉입하여 전형적인 용융-냉각법으로 제작하였다. 박막은 약 1×10^{-5} Torr의 진공에서 Si(100) 및 유리 (Coring glass 7059) 기판 위에 진공열증착 방식으로 제작하였다. 이때 증착속도는 균일한 비정질상을 얻기 위해 약 3 Å/s을 유지 하였으며 두께에 의한 변수를 줄이기 위해 모든 박막의 두께는 200 nm로 하였다. 증착된 박막은 각 조성별로 100 °C에서 300 °C까지 약 50 °C 간격으로 열처리를 실시하였다. 열처리 과정은 박막의 산화로 인한 영향을 최소화하기 위하여 200 sccm의 N_2 분위기에서 진행하였고 승온 속도는 5 °C/min으로 각 온도에서 1시간씩 유지하였다. 열처리 전, 후 박막은 XRD (X'pert PRO MRD) 측정을 통하여 각 상의 구조를 분석하였다. 측정에 사용된 전류와 파워는 각각 30 mA와 40 kV이었으며, 20~80° 범위에서 2θ scan으로 측정하였다. 특히 160 °C로 열처리된 박막에 대해서는 상대적 결정화 정도를 비교하기 위하여 AFM (CP-II)을 이용하여 통해 표면 morphology와 roughness의 차이를 비교 관찰하였다. UV-Vis- IR Spectrophotometer (U-3501)를 사용하여 800 ~3000 nm의 파장의 범위에서 비정질상과 결정상의 투과도(T_{op})를 측정하였고 흡수계수(α)와 파장의 관계식을 통해 흡수 단 부근에서 각 조성의 광학적 특성을 분석하였다. 열처리 온도에 따른 전기적 특성을 파악하기 위하여 4-point probe (CNT-series)를 이용하여 박막의 면저항을 측정하였고 모든 면저항 값은 3회 측정 후 평균값을 사용하였다. 최종적으로 658 nm의 레이저 다이오드

가 장착된 나노-펄스 스캐너(nano-pulse scanner)를 사용하여 1~17 mW 파워범위와 10~460 ns 펄스폭 범위에서 박막의 상변화에 따른 반사도 차이를 측정함으로써 각 조성 박막의 비정질-결정질 상변화속도를 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

각 조성 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 측정 결과를 그림 1에 보였다. 일반적으로 Ge-Sb-Te계 물질은 메모리 소자로 사용되는 경우 비정질과 준안정 (metastable) 상인 fcc구조 사이의 변화로 동작하는데 그림 1에서 보여주는 바와 같이 증착 직후와 100 °C 및 130 °C 열처리된 박막에서는 전형적인 비정질 패턴을 보였고, 160 °C 이상에서 그림 1(a)~(c)에 표시한 것처럼 (111), (200), (220) 등의 전형적인 fcc 구조(■)의 XRD 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다[6]. 또한 250 °C 이상에서 열처리된 박막은 noise가 다소 발생하지만 2 θ~29.5°에서 보이는 HEX (103), 39.5°에서 보이는 HEX (106)등의 회절면에서 나타나는 강한 피크로부터 hexagonal 구조(O)를 확인할 수 있다. 즉, 본 실험에 사용된 $(\text{Ag})_x(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{1-x}$ 박막은 열처리 온도 증가에 따라 모두 비정질→fcc→hexagonal로의 상변화 과정을 보인다. 특히, 300 °C 열처리 시료에 대해 그림 1(a)의 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막의 경우 hexagonal이 주를 이루는 반면에 그림 1(b)에서 보는 바와 같이 Ag가 0.05첨가된 $\text{Ag}_{0.05}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.95}$ 박막의 경우 300 °C 열처리 박막에서도 높은 세기의 fcc 피크들이 관찰된다. 더욱이 Ag가 0.1 첨가된 박막 그림 1(c)의 경우 300 °C 열처리에서조차 HEX (106) 피크는 관찰되지 않았다. 이상으로부터 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막에 첨가된 Ag는 비정질 상 안정제로 작용하고 fcc 상으로부터 hexagonal 상으로의 전이를 어렵게 하며, 전반적으로 결정화 온도를 높이는 작용을 하는 것으로 생각할 수 있다[7].

그림 1만으로는 각 조성 박막에 대한 비정질-fcc 상변화 정도를 비교하기 어렵기 때문에 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막의 fcc 결정화 온도인 약 160 °C에서 열처리된 박막에 대해 AFM을 통해 표면의 morphology와 roughness의 변화를 관찰하였고 그림 2에 보였다. 일반적으로 결정화가 진행할수록 결정립의 크기와 표면 roughness가 증가하는 데, 그림 2에서보는 바와 같이 Ag의 양이 증가할수록

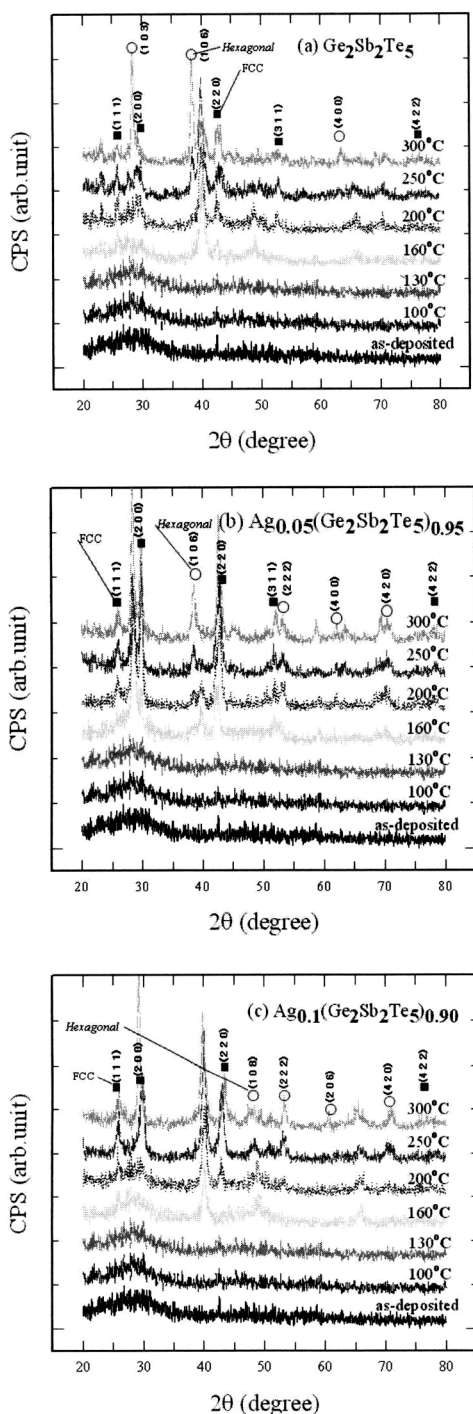


그림 1. (a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, (b) $\text{Ag}_{0.05}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.95}$ 및 (c) $\text{Ag}_{0.10}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.90}$ 박막의 XRD 패턴.
 Fig. 1. XRD patterns for (a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and (b) $\text{Ag}_{0.05}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.95}$ and (c) $\text{Ag}_{0.10}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.90}$ thin films.

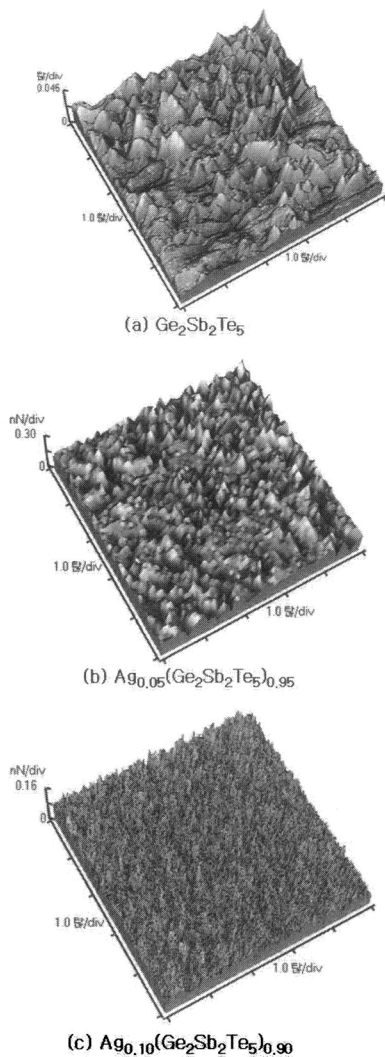


그림 2. 160 °C 열처리된 박막의 AFM 이미지: (a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, (b) $\text{Ag}_{0.05}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.95}$, (c) $\text{Ag}_{0.10}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.90}$.
 Fig. 2. AFM images for the 160 °C annealed films: (a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, (b) $\text{Ag}_{0.05}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.95}$, (c) $\text{Ag}_{0.10}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.90}$.

박막의 결정립 (grain)의 크기와 roughness는 크게 감소하는 경향을 보였다. 따라서, Ag의 첨가는 거시적인 (macroscopic) 열 노출에 대해서 결정화 온도를 증가시키는 것으로 판단된다. 비정질- 결정질 간의 상변화가 반복적으로 일어나야 하는 반도체 메모리 소자에서 결정립의 큰 변화는 소자의 신뢰성을 떨어뜨릴 수 있기 때문에 XRD와 AFM 결과

로부터 Ag 첨가 박막은 비록 거시적인 열 노출에 대해서는 결정화 온도를 증가시키지만 메모리 소자로 적용 시 강한 내구성 및 신뢰성을 높일 수 있는 재료로 평가될 수 있다.

측정된 $T_{OP}(\lambda)$ 값을 Beer의 법칙에 적용하여 파장의존 광흡수계수 $\alpha(\lambda)$ 를 구하였다. 즉, $\alpha(\lambda) = -\ln(T_{OP})/d$. 여기서 d 는 박막의 두께이다. 대부분의 비정질 칼코게나이드 박막은 광에너지값 바로 아래 부근의 에너지 범위($h\nu < E_{OP}$)에서 Urbach tail로 불리는 지수 함수적 밴드꼬리를 보인다. 또한, Tauc 방정식으로부터 $\alpha h\nu \propto (h\nu - E_{OP})^n$ 의 관계를 보인다. 여기서 n 은 반도체 재결합 천이과정에 의존하는 상수 값으로 직접반도체의 경우 $n=1/2$ 의 값을 가지며, 간접천이반도체의 경우는 $n=2$ 의 값을 보인다. 특히, 강한 전자-포논 상호작용을 보이는 비정질 칼코게나이드의 경우는 확장에너지 영역(extended energy region, $h\nu > E_{OP}$)에 대해 $\alpha h\nu = B(h\nu - E_{OP})^2$ 으로 표현되는 흡수 특성을 보인다.

그림 3은 열처리 전후 각 조성 박막의 $h\nu$ 에 대한 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 의 그래프로 그림에서 보는 바와 같이 외삽하여 얻어지는 에너지축의 절편 값으로부터 E_{OP} 를 얻을 수 있다. 여기서 $B^{1/2}$ 는 확장에너지 영역에서의 기울기로 일반적으로 $\sim 10^3 \text{ cm}^{-1/2} \text{ eV}^{-1/2}$ 범위의 값을 갖는 것으로 보고되고 있다. 또한, Urbach tail 부근의 기울기를 $1/F$ 의 매개변수로 표현하였다. 그래프에서 보여 지는 두 종류의 기울기 $B^{1/2}$ 와 $1/F$ 는 비정질 칼코게나이드 반도체의 에너지-유기 원자구조 변화와 관련된다. 즉, 두 기울기의 감소는 비정질 박막의 원자배열의 무질서도(randomness 또는 disorder)의 증가에 기인한 결과로 평가될 수 있다.

그림 3에서 보는 바와 같이 비정질 상을 갖는 증착직후 박막(●)에 비하여 fcc 결정상을 갖는 200 °C 열처리(○) 박막의 두 기울기 값 $B^{1/2}$ 와 $1/F$ 은 증가하는 경향을 보였으며, E_{OP} 의 뚜렷한 감소를 알 수 있다. 그러나, 비정질→fcc로의 상변환에 대한 3종류 파라미터 값의 변동(ΔE_{OP} , $\Delta B^{1/2}$, $\Delta 1/F$)은 각 박막에 대해 다른 의존성을 보이는 것으로 관찰되었다. 그림 3으로부터 얻어진 E_{OP} , $B^{1/2}$, $1/F$ 의 값을 요약을 표 1에 보였다.

그림 3(a)의 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막의 경우, $\Delta E_{OP} \sim 0.23$ eV로 $B^{1/2}$ 와 $1/F$ 의 변동이 모두 발생하였다. 특히, $1/F$ 의 변동보다는 $B^{1/2}$ 의 변동이 상대적으로 큰 영향을 미치는 것으로 평가된다. 그림 3(b)의 $\text{Ag}_{0.05}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.95}$ 의 경우, ΔE_{OP} 는 0.10으로 가장 작은 변화를 보였지만, $B^{1/2}$ 의 변동이 매우 큼을 알

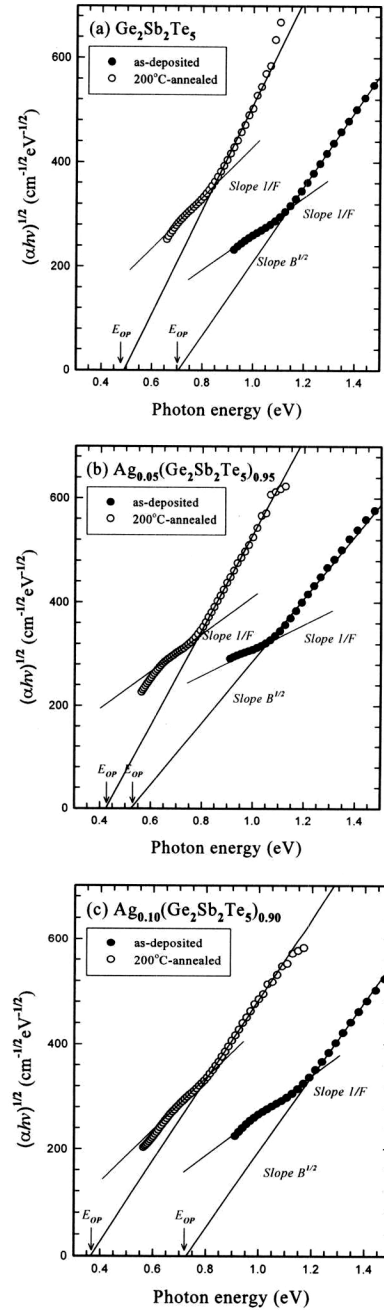


그림 3. 증착직후(●) 및 200 °C 열처리(○) 박막에 대한 $h\nu$ 대 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 그래프 : (a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, (b) $\text{Ag}_{0.05}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.95}$, (c) $\text{Ag}_{0.10}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.90}$.

Fig. 3. Plots of $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^{1/2}$ for as-deposited (●) and 200 °C-annealed(○) films: (a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, (b) $\text{Ag}_{0.05}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.95}$, (c) $\text{Ag}_{0.10}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.90}$.

표 1. $(Ag)_x(Ge_2Sb_2Te_5)_{1-x}$ 박막의 200 °C 열처리 전후의 E_{OP} , $B^{1/2}$ 및 $1/F$ 값.

Table 1. Values of E_{OP} , $B^{1/2}$ and $1/F$ for as-deposited and 200 °C-annealed $(Ag)_x(Ge_2Sb_2Te_5)_{1-x}$ thin films.

Composition	Annealing temp.(°C)	E_{OP} (eV)	$B^{1/2}$ [$cm^{-1/2}eV^{-1/2}$]	$1/F$ [$cm^{-1/2}eV^{-1/2}$]
$Ge_2Sb_2Te_5$	as-dep	0.71	714.1	310.3
	200 °C	0.48	1003.5	544.4
$Ag_{0.05}(Ge_2Sb_2Te_5)_{0.95}$	as-dep	0.52	601.7	200.6
	200 °C	0.42	922.5	353.2
$Ag_{0.10}(Ge_2Sb_2Te_5)_{0.90}$	as-dep	0.72	713.4	346.9
	200 °C	0.36	763.5	558.7

수 있다. 그림 3(c)의 $Ag_{0.1}(Ge_2Sb_2Te_5)_{0.9}$ 의 경우, ΔE_{OP} 는 0.36 eV로 가장 높게 나타났음에도 불구하고 확장에너지 영역에서의 기울기인 $B^{1/2}$ 의 변화는 거의 무시할 정도였다. E_{OP} 의 큰 변동은 광학적으로 야기되는 상변화 메모리의 경우 소자의 noise를 줄일 수 있는 장점을 가지는 것으로 평가 될 수 있다. 그림 3으로부터 $Ge_2Sb_2Te_5$ 박막의 경우 결정 상으로의 변동은 국제준위 및 확장영역 모두의 구조적 전자 구조적 변화를 동반하는 반면, $Ag_{0.1}(Ge_2Sb_2Te_5)_{0.9}$ 의 경우는 확장영역에서의 변동 보다는 국제준위에서의 변동에 기인하는 상변화를 일으키는 것으로 생각할 수 있다.

비정질반도체의 직류 전도에는 에너지대간 전도와 국제준위간의 호핑(hopping)전도가 존재하고 비정질 반도체 역시 전기 전도는 전자나 정공과 같은 전하캐리어에 의해 발생한다. Topology적인 혼란 및 결함에 의해 국제준위와 같은 밴드 갭 내부에 상태 밀도가 나타나고 이러한 갭 내 상태들은 전기전도 및 열전도도에 영향을 미친다. 일반적인 전기전도도와 열전도도와의 관계는 Wiedemann-Franz-Lorenz의 $k = N_L k_e T$ 을 만족하는 것으로 알려져 있다. 여기서 k 와 k_e 는 각각 열전도도와 전기전도도이고, N_L 은 Lorenz 상수 이다. 그림 4는 각 조성에 대한 면저항 값을 보여준다. Ag의 함량이 증가할수록 면저항 값이 증가하며 특히 $Ag_{0.10}(Ge_2Sb_2Te_5)_{0.90}$ 의 경우는 다른 조성에 비하여 상대적으로 비정질과 결정상 모두 매우 높은 면저항 값을 보여준다. 불규칙성 혹은 결함과 같은 불

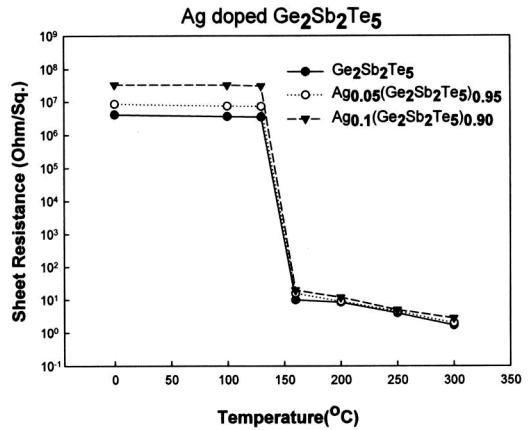


그림 4. $(Ag)_x(Ge_2Sb_2Te_5)_{1-x}$ 박막의 열처리 온도에 따른 면저항 변화.

Fig. 4. Variation of sheet resistance of $(Ag)_x(Ge_2Sb_2Te_5)_{1-x}$ thin films for annealing temperature.

순물 농도가 증가할수록 전기전도도는 감소하고 열전도도 역시 감소한다. 따라서 Ag의 첨가에 따른 높은 무질서도에 의한 갭 내 상태는 비정질의 저항을 높이고 열전도도를 낮춘다. 이러한 열전도도의 감소는 광 혹은 전류에 의해 발생하는 열의 효율을 높일 수 있을 것이다. 또한 비정질에서 높은 저항은 메모리 소자로 구동하는 경우 필요한 소비전력을 낮출 수 있다.

나노-펄스 스캐너 측정을 통하여 광 조사 전 후의 반사도 차이($\Delta R = R_2 - R_1$)를 바탕으로 상변화 재료들의 결정화 속도 및 결정화 정도를 비교하였다. 여기서 R_1 은 상변화 전 반사도, R_2 는 상변화 후 반사도이다. 658 nm 파장의 LD가 장착된 나노-펄스 스캐너를 사용하여 10~460 ns 범위에서 1~31 mW 파워의 펄스를 조사하여 측정하였다. 그림 5는 나노-펄스 스캐너를 통한 광조사 후 지속시간과 파워에 따른 광학현미경을 통해 관찰된 사진을 보여 주고 있다. 그림 5에서 보는 바와 같이 LD의 파워 및 펄스폭이 증가할수록 결정화가 진행되며, 일정 값 이상에서는 ablation이 발생함을 알 수 있다. 특히, Ag의 첨가량이 증가할수록 낮은 파워구간 및 낮은 펄스에서도 결정화가 발생하며, ablation 구간이 넓게 확장됨을 볼 수 있다. 그림 6은 약 10 mW의 파워, 400 ns의 펄스에 노출된 $Ge_2Sb_2Te_5$ 박막의 mark(또는 spot)에 대한 AFM 이미지이며 크기는 대략 1-1.5 μm 이다.

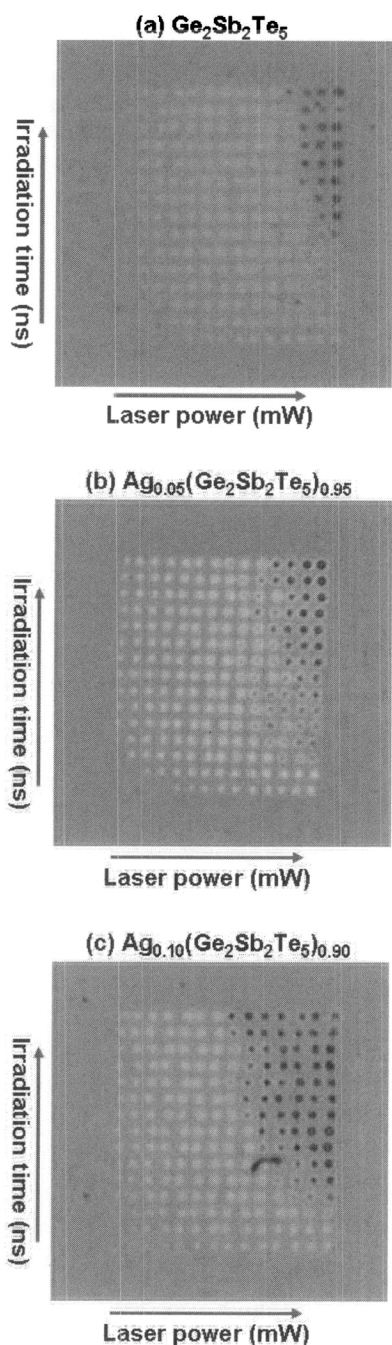


그림 5. 나노-펄스 스캐너 노출에 따른 박막의 광학현미경 이미지: (a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, (b) $\text{Ag}_{0.05}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.95}$, (c) $\text{Ag}_{0.10}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.90}$.
 Fig. 5. Optical microscope images of the films irradiated by the nano-pulse scanner : (a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, (b) $\text{Ag}_{0.05}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.95}$, (c) $\text{Ag}_{0.10}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.90}$.

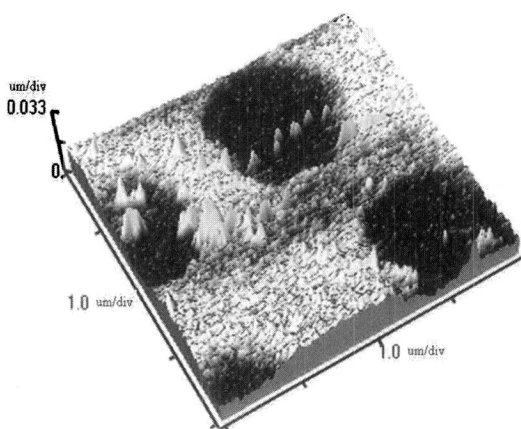


그림 6. 10 mW, 400 ns 펄스에 의해 결정화된 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막표면의 AFM 이미지.
 Fig. 6. AFM image of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films crystallized by the pulse irradiation with a power of 10 mW and a duration of 400 ns.

각 조성의 박막에 대한 레이저 파워 및 노출 펄스에 따른 ΔR 의 3차원 mesh plot 및 PTE (power-time-effect) 도식 결과를 각각 그림 7 및 8에 나타내었다. 그림 5에서 레이저 조사 후 ablation 이 되지 않은 구간만을 측정하기 위하여 실험에 사용된 레이저 파워와 지속시간의 범위는 각각 1~17 mW와 10~460 ns로 하였다. 그림 8의 PTE 도식은 3개의 영역으로 구분될 수 있는데, (a)영역은 레이저 조사 후에도 결정화가 일어나지 않아 반사율이 변화되지 않은 영역이다. 이는 비정질 박막이 결정화되기 위한 충분한 레이저의 파워 및 지속시간이 만족되지 못했기 때문이다. (b)영역은 레이저의 파워와 지속시간이 증가할수록 결정화가 진행되고 이에 따라 결정화 영역이 증가하고 반사율 차이가 커짐을 알 수 있다. 마지막으로 그림 8에 도식화 되지 않았지만 그림 5에 보는 바와 같이 레이저의 높은 파워와 지속시간에서 ablation 이 발생하였고 반사도 차이는 음의 값을 나타내었다. 비정질 상에서 결정성장이 진행되지 않고 결정 핵만 생성되는 최소 결정화 시간은 (a)영역과 (b)영역 사이의 경계에서 레이저의 조사시간으로 결정된다. 즉, 이 경계는 결정화가 시작되는 시간을 레이저 파워에 따라 나타내는 선이 되며 점선으로 나타내었다.

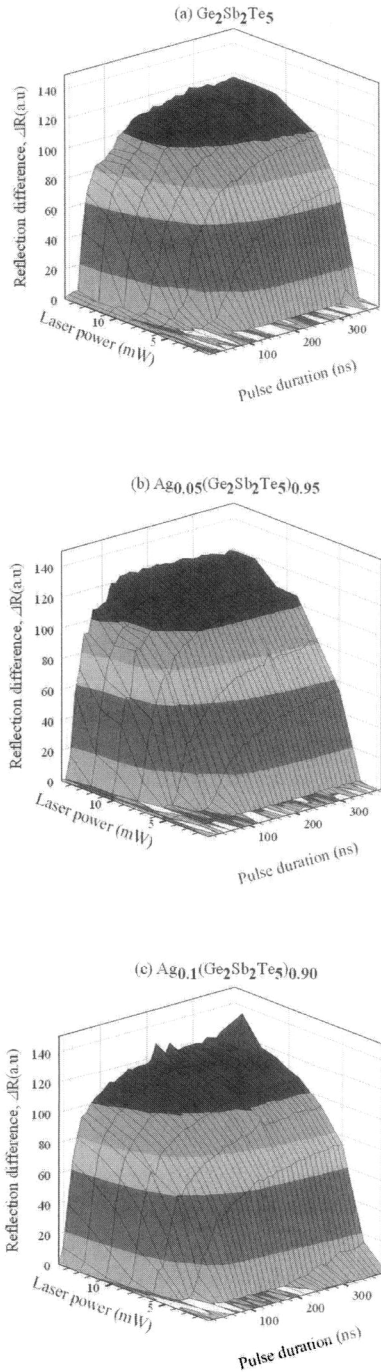


그림 7. $(Ag)_x(Ge_2Sb_2Te_5)_{1-x}$ 박막의 결정화 형성에 따른 반사도 변화에 대한 3D-mesh plot.

Fig. 7. 3D-mesh plots about reflectivity differences according to crystalline mark formation of $(Ag)_x(Ge_2Sb_2Te_5)_{1-x}$.

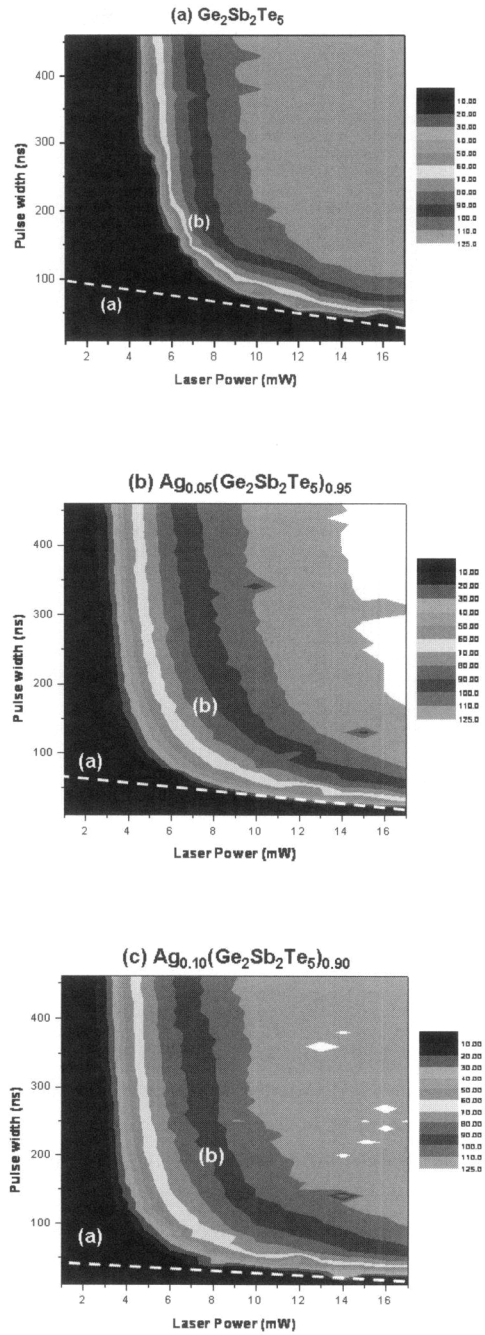


그림 8. $(Ag)_x(Ge_2Sb_2Te_5)_{1-x}$ 박막의 결정화 형성에 따른 반사도 변화에 대한 3D-mapping images.

Fig. 8. 3D-mapping images about reflectivity differences according to crystalline mark formation of $(Ag)_x(Ge_2Sb_2Te_5)_{1-x}$ thin films.

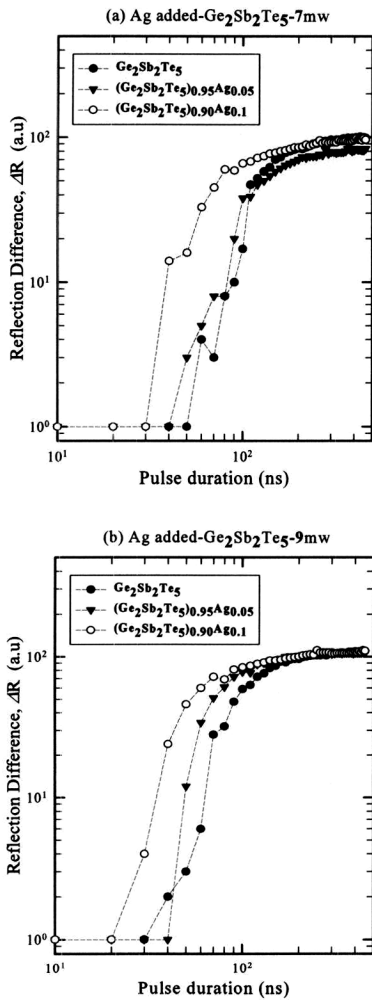


그림 9. (a) 7 mW 및 (b) 9 mW 에서 측정된 $(Ag)_x(Ge_2Sb_2Te_5)_{1-x}$ 박막의 결정화 형성에 따른 반사도 변화.

Fig. 9. Reflectivity differences during crystalline mark formation for $(Ag)_x(Ge_2Sb_2Te_5)_{1-x}$ thin films measured at (a) 7 mW and (b) 9 mW.

그림 1과 2의 XRD, AFM 데이터 분석결과 (macroscopic 관점에서) $Ge_2Sb_2Te_5$ 조성의 박막은 상대적으로 낮은 결정화 온도를 보였고 빠른 결정화 속도를 예상하였지만 나노-펄스 스캐너에 의한 미시적 광-노출 (microscopic optical irradiation)에는 이와 상반되는 결과를 보였다. 특히 $Ag_{0.10}(Ge_2Sb_2Te_5)_{0.90}$ 조성의 박막은 레이저에 의한 미소범위에서 다른 조성에 비해 낮은 파워 구간에

서 빠른 결정화 속도를 보였다. 이러한 결과는 비록 Ag의 첨가량의 증가는 거시적인 열 노출에서는 결정화 온도를 증가시키지만 실질적인 PRAM 소자에 적용되는 미소구간에 대해 결정화 속도를 향상시킨다는 것을 의미한다. 미소구간 레이저 펄스에 의한 $Ag_{0.10}(Ge_2Sb_2Te_5)_{0.90}$ 의 빠른 결정화 속도는 비저항의 관점에서 보면 갭 내에 보다 많은 국재상태가 존재하고 이들 상태간의 호핑에 의해 전체 열전도를 낮추므로 레이저에 의한 열의 효율을 더 높이는 것으로 생각된다. 그림 9는 상대적으로 낮은 파워인 7 mW 및 9 mW 에서의 각 조성에 대한 로그-스케일의 pulse duration vs reflection difference (ΔR)의 그래프를 보여 준다. Ag의 첨가량이 증가하면서 결정화 속도는 증가되었고, 9 mW에 대해 Ag가 약 0.1첨가됨에 따라 $Ge_2Sb_2Te_5$ 박막의 결정화 속도는 30 ns에서 20 ns로 크게 향상되었음을 볼 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 $Ge_2Sb_2Te_5$ 박막에 전기전도성이 우수한 Ag를 첨가한 $(Ag)_x(Ge_2Sb_2Te_5)_{1-x}$ 박막에서의 구조적, 광학적, 전기적 기본 특성 및 비정질-결정질 간 상변화 속도를 연구하였다. XRD, AFM 결과를 통해 Ag-첨가 박막에 대한 거시적인 열 노출은 비록 결정화 온도를 증가시키지만, 나노-펄스 스캐너에 의한 미시적 노출에서 Ag의 첨가량의 증가는 결정화 속도를 향상시킴을 알 수 있었다. $Ge_2Sb_2Te_5$ 박막의 비정질-결정질 상변화는 국제준위 및 확장영역의 변화를 동반하는 반면, $(Ag)_{0.1}(Ge_2Sb_2Te_5)_{0.9}$ 박막의 경우 상변화는 국제준위에서의 구조적 변화에 기인하는 것으로 평가되었다. 또한 Ag첨가는 국제준위의 상태 밀도를 높이고 이러한 상태들 간의 호핑을 증가시킴으로 비정질상의 저항을 높이고 열전도도를 낮추는 것으로 판단된다. 이러한 열전도도의 감소 또는 호핑의 증가는 광 혹은 전류에 의해 발생하는 열의 효율을 높일 수 있을 것이다. 또한 비정질에서 높은 저항은 메모리 소자로 구동하는 경우 필요한 소비전력을 낮출 수 있을 것으로 평가된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 차세대 성장 동력 반도체 사업단 삼성전자 지원의 연구비에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] 신웅철, 조성목, 류상욱, 유병권, "상변화 메모리의 연구동향", 전기전자재료, 16권, 12호, p. 10, 2003.
- [2] R. Neelson, D. Neelson, and Gordon Moore, "Nonvolatile and reprogrammable, the read-mostly memory is here", Electronics, p. 56, 1970.
- [3] J. Maimon, E. spall, R. Quinnv, and S. Schnur, "Chalcogenide based Non-volatile Memory Technology", 2001 IEEE, p. 2289, 1985.
- [4] S. Ovshinsky, "Amorphous materials-The key to new devices", IEEE proc. of CAS, Vol. 1, p. 33, 1998.
- [5] D. Salamon and B. F. Cockburn, "An Electrical Simulation Model for the Chalcogenide Phase-Change Memory Cell", IEEE Proc. of the Memory Tcdhology, Design and Testing, 2003.
- [6] Xia J.-L., Liu B., Song Z.-T., Feng S.-L., and Chen B., "Electrical properties of Ag-doped Ge₂Sb₂Te₅ films used for phase change random access memory", Chin. Phys. Lett., Vol. 22, p. 934, 2005.
- [7] A. Pirovano, A. L. Lacaita, A Benvenuti, F. Pellizzer, and R. Bez, "Electronic swiching in phase-change memories", IEEE trans on Electronic Devices, Vol. 51, No. 3, p 452, 2004.