

PRAM을 위한 Si-doped Ge₂Sb₂Te₅ 박막의 상변화 특성 연구

A Study on the Phase Change Characteristics of Si-doped Ge₂Sb₂Te₅ Thin Films for PRAM

백승철¹, 송기호¹, 이현용^{1,a}
(Seung-Cheol Baek¹, Ki-Ho Song¹, and Hyun-Yong Lee^{1,a})

Abstract

In this paper, we report the changes of electrical, structural and optical characteristics in Ge₂Sb₂Te₅ thin films according to an increase of Si content. The Si-doped Ge₂Sb₂Te₅ thin films were prepared by rf-magnetron co-sputtering method. Isothermal annealing was carried out at N₂ atmosphere. The crystallization speed (*v*) of amorphous thin films was evaluated by detecting the reflection response signals using a nano-pulse scanner (wavelength = 658 nm) with illumination power of 1~17 mW and pulse duration of 10~460 ns. Structural phase changes were evaluated by XRD, and the optical transmittance was measured in the wavelength range of 300~3000 nm using UV-vis-NIR spectrophotometer. The sheet resistance (*R_s*) of the thin films was measured using 4 point probe. Conclusively, the *v*-value decreased with an increase of Si content, while the *R_s*-values of both crystalline and amorphous phases were increased. In particular, fcc-to-hexagonal transition was suppressed by the added Si atoms.

Key Words : Si-added Ge₂Sb₂Te₅, PRAM, Crystallization speed, Sheet resistance, Nano-pulse scanner

1. 서론

디지털 멀티미디어 기술의 발전으로 각종 전자 기기에 필요한 반도체 기술은 고집적도, 빠른 동작 속도, 비 휘발성, 낮은 생산가격, 저 전력소모 등의 조건을 필요로 한다. 현재 DRAM은 저가격 및 random access가 가능하다는 장점을 가지고 있지만 휘발성이라는 단점을 가지고 있으며, 플래시 메모리는 저가격 및 비 휘발성의 장점을 보유하고 있으나 random access가 불가능하다는 단점을 갖는다. 이러한 단점을 보완하는 차세대 비 휘발성 메모리 소자로서 FeRAM, MRAM, PoRAM, PRAM (phase change random access memory) 등이 연구

되고 있고 그 중 PRAM은 DRAM과 플래시 메모리의 장점만을 융합한 통합형 메모리로서, 현재 가장 각광받고 있으며 양산화에 가장 근접한 메모리로서 평가되고 있다. 특히 PRAM은 비휘발성 메모리 소자로서 고집적도와 박막 제조공정의 단순함으로 낮은 제작 단가와 우수한 기록/소거 사이클, 고속의 기록 및 읽기 속도 등에서 장점을 갖고 있다.

현 단계에서 상업화를 위한 PRAM 재료의 개발 과정은 첫째로, 상변화 영역을 감소시킴으로써 하부전극의 크기를 줄이고 전류밀도를 높여 reset 전류를 줄여 저전력화를 추구하는 새로운 소자구조 개발이 필요하다. 둘째로 재료측면에서 해결해야 할 과제로 새로운 저전력용 상변화 물질의 개발을 들 수 있다[1]. 현재 상변화 재료로서 널리 사용되는 Ge₂Sb₂Te₅ 물질의 경우 용융온도가 높아 높은 reset 전류가 필요하다. 최근 질소 등의 도펀트를 첨가하여 결정상의 비저항의 증가를 통해 셀의 안정성을 증가시키고 reset 전류를 감소시켜 셀 구동

1. 전남대학교 응용화학공학부 촉매연구소
(광주시 북구 용봉동 333)
a. Corresponding Author : hyleee@chonnam.ac.kr
접수일자 : 2009. 12. 30
1차 심사 : 2010. 3. 15
심사완료 : 2010. 3. 23

에서의 저전력화에 기여하려는 연구가 진행중이다. 특히, $(GeTe)_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$ 의 유사이원선을 따르는 $GeSbTe$ 계 화합물은 결정화 시 비정질 구조와 유사한 입방정계의 결정상을 가지므로 다른 상변화 재료에 비하여 빠른 결정화 속도를 가지고 구조적인 안정성이 높아진다는 연구가 보고 되고 있다[2-5].

본 연구에서는 PRAM 소자의 상변화 재료인 $Ge_2Sb_2Te_5$ 박막에 Si 을 첨가하여 비정질, 결정질 상간의 구조적, 전기적, 광학적 특성 변화를 평가하였고 나노-펄스 스캐너(nano-pulse scanner)를 사용하여 Si 함량에 따른 상변화 속도를 비교하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용된 박막은 $GeTe-Sb_2Te_3$ 유사 이원선의 조성을 따르는 대표적인 상변화 물질로 이용되는 $Ge_2Sb_2Te_5$ 타겟과 도펀트로 사용된 Si 타겟을 RF-마그네트론 스퍼터링을 이용하여 증착하였다. 박막은 base pressure 3×10^{-6} Torr, sputtering pressure 3×10^{-3} Torr의 진공에서 Si(100) 및 유리 기판(Coring glass 7059)위에 Si 타겟과 $Ge_2Sb_2Te_5$ 타겟을 co-sputtering 하였다. Si 타겟의 파워는 25 W 단위로 달리하여 Si 함량에 변화를 주었다. 증착된 박막을 100°C에서 450°C까지 25°C 간격으로 열처리를 실시하였다. 열처리 과정은 200 sccm의 N_2 분위기에서 승온속도는 5 °C/min 으로 하여 각 온도에서 10 분씩 유지하였다. 열처리 전, 후의 박막은 XRD (X'pert PRO MRD)를 이용하여 온도별 각 상의 구조변화를 분석하였다. 측정에 사용된 전류와 파워는 각각 30 mA, 40 kV 였으며, 20~80° 범위에서 2θ -scan으로 측정하였다. UV-Vis-NIR Spectrophotometer (Cary500Scan)를 사용하여 800~3000 nm 파장 범위에서 비정질상과 결정상의 투과도(T_{OP})를 측정하여 흡수계수(α)와 파장(λ)의 관계식을 통해 흡수 단 부근에서 Si 함량에 따른 광학적 특성을 분석하였다. 4-point probe (CNT-series)를 이용하여 박막의 면저항을 측정하여 열처리 온도에 따른 박막의 전기적 특성을 분석하였다. 면저항 값은 최소 3회 측정한 후 평균값을 사용하였다. 또한 658 nm 파장의 레이저 다이오드가 장착된 나노-펄스 스캐너를 사용하여 1~17 mW 파워 범위와 10~460 ns 펄스폭의 범위에서 비정질 박막의 상변화로 인한 반사도의 차이를 평가하여 Si 함량에 따르는 비정질-결정질 간의 상변화 속도 변화 특성을 분석하였다.

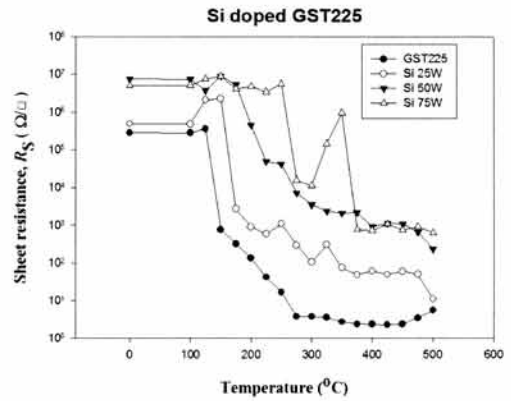


그림 1. $Ge_2Sb_2Te_5$ 박막과 Si-doped $Ge_2Sb_2Te_5$ 박막의 열처리 온도에 따른 면저항 변화.

Fig. 1. Sheet resistance of $Ge_2Sb_2Te_5$ and Si-doped $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films as a function of annealing temperature.

3. 결과 및 고찰

열처리 온도에 따른 각 박막의 면저항 값을 그림 1에 보였다.

Si은 Ge-Sb-Te간의 결합보다 Ge, Sb, Te 각 성분과 더 강한 공유 결합을 형성함으로써 비정질 박막의 결합을 포화시켜 박막의 mobility gap과 활성화 에너지를 증가시킨다[6]. 그림 1에서 Si함량이 증가 할수록 비정질상과 결정질상에서의 면저항이 증가하고 저항 값이 급격히 감소하는 온도 즉 결정화 온도가 증가하는 경향을 확인 할 수 있다. 또한, Si 함유량이 증가할 수록 비정질상 및 결정질상 모두의 비저항 값이 증가됨을 알 수 있다. Si 75 W 파워 그래프에서 그래프가 튀는 등의 변화는 실험상의 오차로 생각된다.

각 조성 박막의 열처리 온도와 Si 타겟의 파워에 따르는 XRD 측정 결과를 그림 2에 보였다. 일반적으로 메모리 소자로 사용되는 Ge-Sb-Te계 물질은 비정질(amorphous)과 준안정(metastable)결정상인 fcc (face-centered-cubic)구조 사이의 변화로 동작한다. 그림 1에 보이는 바와 같이 Si 파워 25 W인 경우 열처리를 하지 않은 증착직후 박막은 비정질 그리고 200°C 열처리를 한 박막은 결정화가 일어나 fcc 구조의 피크가 나타나고 300°C에서 열처리한 박막은 결정화가 더욱 진행되어 안정상(stable)인 hcp (hexagonal close-packed)구조를 갖는 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 반면 Si

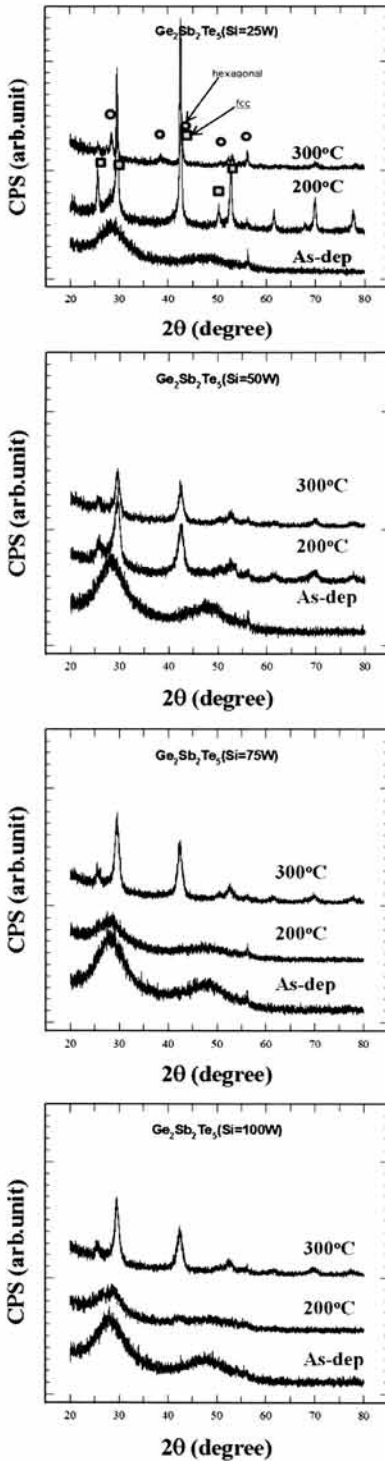


그림 2. 열처리 온도에 따른 박막의 XRD 패턴.
Fig. 2. XRD patterns of annealed thin films.

타겟의 파워가 50 W 이상인 박막 즉 Si 함량이 많아 질수록 hcp 구조가 보이지 않으며 75 W 이상의 박막에서는 200°C에서 비정질 상의 구조를 보이지 않는다. 먼저항 측정 데이터와 일치하는 결과이다. Si이 일정 함량 이상 첨가된 박막은 높은 결정화 온도를 가지므로 메모리 소자 구동에 있어서 열간섭에 의한 저장정보의 손실을 감소시켜 메모리 셀의 안정성에 기여할 수 있다.

그림 3은 각 Si 함량에 대해 레이저 파워(P) 및 노출 시간(t)에 따른 $\Delta R = (R_2 - R_1)$ 의 3차원 mesh 그래프이다. R_1 과 R_2 는 각각 레이저가 조사되기 이전과 이후 박막의 반사도이다. 실험 박막에 대해 레이저 조사 후 ablation이 되지 않는 구간에서의 측정을 위해 레이저 파워와 지속시간은 각각 1 ~ 17 mW 와 10 ~ 460 ns 로 하였다. 그림에서 보는 바와 같이 Si 함량이 증가할수록 ΔR 과 노출시간에 따른 기울기가 줄어들고 처음으로 ΔR 이 나타나는 임계시간이 증가함을 확인 할 수 있다.

각 조성 박막에 대해 투과도 T_{OP} 를 측정하였다. 측정된 $T_{OP}(\lambda)$ 값을 $\alpha(\lambda) = -\ln T_{OP}(\lambda)/d$ 의 식을 이용하여 파장에 의존하는 광흡수계수 $\alpha(\lambda)$ 를 구하였다. 여기서 d 는 박막의 두께이다. 대부분의 비정질 칼코게나이드 박막은 Tauc 방정식으로부터 $ah\nu \propto (h\nu - E_{OP})^n$ 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. 강한 전자-포논 상호작용을 보이는 비정질 칼코게나이드 박막은 광에너지($h\nu$)에 대해 $ah\nu$ 가 $(h\nu - E_{OP})^2$ 에 비례하는 특성을 보인다[7]. 따라서 광 에너지에 대한 $(ah\nu)^{1/2}$ 의 그래프를 외삽 함으로써 E_{OP} 값을 얻을 수 있다. 그림 4는 증착직후 및 200°C 와 400°C 열처리한 박막에 대해 $(ah\nu)$ 대 $h\nu$ 를 plot한 그래프로 위의 먼저항 측정 그리고 XRD데이터와 같이 E_{OP} 값의 변화가 Si 파워 25 W, 50 W 일 경우 200°C 이전에 결정화가 일어나고 75 W 일 경우 200°C 이상의 온도에서 결정화가 일어남을 확인할 수 있다. 또한, 증착직후 박막에 대해서는 Si 첨가량이 많아짐에 따라 E_{OP} 값이 증가하며, 결정화가 진행됨에 따라 E_{OP} 가 감소함을 알 수 있다. E_{OP} 의 큰 변동은 광학적으로 야기되는 상변화 메모리의 경우 소자의 noise를 줄일 수 있는 즉, 소자의 신뢰성 및 안정성의 향상을 가져올 수 있는 장점으로 평가 될 수 있다[8].

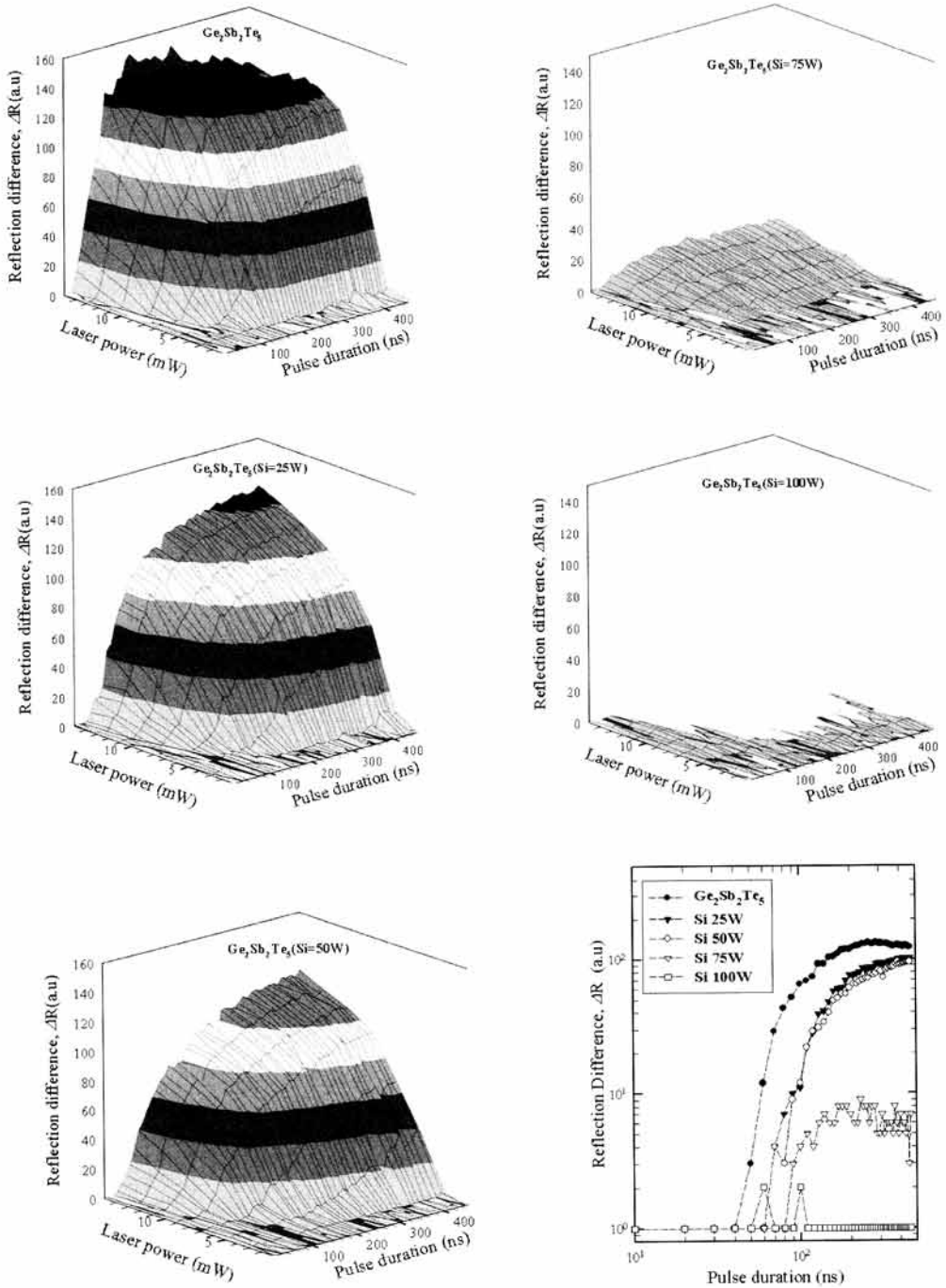


그림 3. Si-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막의 상변화에 따른 반사도 변화 3D-mesh 그래프와 레이저 파워 9 mW 에 대한 반사도 변화.

Fig. 3. 3D-mesh plots of ΔR vs t and P in Si-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films and the log-scaled plot of ΔR vs t.

4. 결론

본 연구에서는 Si를 첨가한 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 비정질 박막을 rf-magnetron co-sputtering 방법으로 제작하였다. Si 타겟의 파워를 달리하여 함량에 변화를 주었고 각 함량에 따른 박막에 대해 질소 분위기 하에서 열처리 하여 박막의 비정질, 결정질 간의 구조적, 광학적, 전기적 특성 및 상변화 속도를 연구하였다. XRD 분석 결과를 통한 거시적 열 노출에 따른 결정화 특성과 나노-펄스 스캐너를 이용한 미시적 광 노출에 따른 결정화 속도변화를 평가하였다. Si를 첨가함에 따라 결정화 온도는 증가하고 이로 인해 결정화 속도는 감소하는 경향을 보이지만 면적항은 결정상 및 비정질상 모두에서 상대적으로 증가함을 알 수 있다. 이상과 같이 Si이 첨가됨에 따라 박막의 광에너지 갭 및 결정화 온도는 증가하며 메모리 소자로 이용 시 안정성과 신뢰성 증가에 기여할 수 있는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(N0. 2009-0064454).

참고 문헌

- [1] Y. S. Park, S. M. Yoon, and B. G. Yu, "The prospect of the phase-change random access memory technology", ETTRENDS, Vol. 20, No. 6, 2005.
- [2] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, and M. Yakao, "Rapid-phase transitions of $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory", J. Appl. Phys., Vol. 69, p. 2849, 1991.
- [3] R. Neelson, D. Neelson, and G. Moore, "Nonvolatile and reprogrammable, the read-mostly memory is here", Electronics, p. 56, 1970.
- [4] J. Maimon, E. spallm R. Quinn, and S. Schnur, "Chalcogenide based Non-volatile Memory Technology", IEEE Aerospace 2001, 2001.
- [5] J. Feng, Y. Zhang, B. W. Qiao, Y. F. Lai, Y. Y. Lin, B. C. Cai, T. A. Tang, and B. Chen, "Si doping in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ film to reduce the

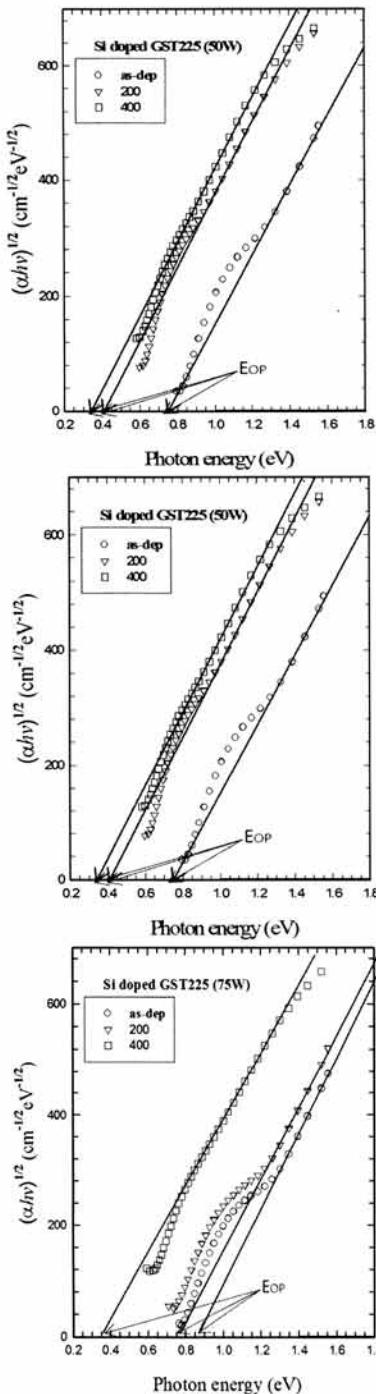


그림 4. 증착직후(○), 200°C(▽) 및 400°C(□) 열처리 박막에 대한 $h\nu$ 대 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 그래프.
 Fig. 4. Plot of $h\nu$ vs. $(\alpha h\nu)^{1/2}$ in as-deposited and 200°C, 400°C annealed thin films.

- writing current of phase change memory”, Appl. Phys. A, Vol. 87, p. 57, 2007.
- [6] B. Qiao, J. Feng, Y. Lai, Y. Ling, Y. Lin, T. Tang, B. Cai, and B. Chen, “Effects of Si doping on the structural and electrical properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films for phase change random access memory”, Appl. Surf. Sci., Vol. 252, p. 8404, 2006.
- [7] H. Y. Lee, J. Y. Chun, C. H. Yeo, and H. B. Chung, “Photoinduced dichroism and its low temperature characteristics in obliquely deposited α -AsGeSeS thin films”, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 18, p. 485, 2000.
- [8] S. W. Kim, K. H. Song, and H. Y. Lee, “Characteristics of Ag-added $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films and the rapid crystallization”, J. of KIEEME(in Korean), Vol. 21, No. 7, p. 629, 2008.