

PRAM을 위한 Ge-Se-Te 박막의 상변환 특성

신재호¹, 김병철², 여종빈³, 이현용^{3,a}

¹ 전남대학교 신화학소재공학과

² 경남과학기술대학교 전자공학과

³ 전남대학교 응용화학공학부, 촉매연구소

Phase Change Characteristics of Ge-Se-Te Thin Film for PRAM

Jae-Ho Shin¹, Byungcheul Kim², Jong-Bin Yeo³, and Hyun-Yong Lee^{3,a}

¹ Department of Advanced Chemicals & Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

² Department of Electronic Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, Gyeongnam 660-758, Korea

³ School of Applied Chemical Engineering, Research Institute of Catalysis, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea

(Received August 8, 2011; Revised October 17, 2011; Accepted November 17, 2011)

Abstract: In this study, $\text{Ge}_8\text{Se}_{(2-x)}\text{Te}_{(6-x)}$ thin film amorphous-to-crystalline phase-change rate was evaluated in using a nano-pulse scanner. The focused laser beam with a diameter $<10 \mu\text{m}$ was illuminated in the power (P) and pulse duration (t) ranges of 1-31 mW and 10-460 ns, respectively, with subsequent detection of the responsive signals reflected from the film surface. We also evaluated the material characteristics, such as optical absorption and energy gap, crystalline phases, and sheet resistance of as-deposited and annealed films. The result of experiments showed that the thermal stability of the Ge-Se-Te film is largely improved by adding Se.

Keywords: GeSeTe, Phase change memory, Crystallization, Nano-pulse scanner, PRAM

1. 서론

현재는 유비쿼터스 컴퓨팅을 테마로 휴대 전화나 가전 등 네트워크에 접속되는 모든 기기를 '스마트화' 하는 시대에 접어들고 있다. 메모리는 언제, 어디서나, 누구에게나 필요한 유비쿼터스 기술이며 제품이고 아담과 이브시대 부터 지금까지 변하지 않는 시장이므로 기록매체에 도전하는 메모리는 그 자체가 이미 유비쿼터스적인 블루오션 시장이라 할 수 있다.

현재의 휴대기기에 사용될 비휘발성 메모리의 특성

은 고속화의 요구에 의해 데이터 입출력이 동시에 가능한 듀얼 오퍼레이션 기능과 저전력화 요구에 의하여 동작전류, 스탠바이 전류의 감소 기술, 저전압 기술, 시스템 소형화에 따른 칩 사이즈의 축소, 소형 패키지 기술 등이 필요하게 된다. 또한, 퍼스널 컴퓨터와 같이 전원을 투입하고 나서 하드 디스크 프로그램을 주메모리에 로드하고, 그것으로부터 애플리케이션을 실행할 때까지 몇 분 정도라고 인내를 할 수 있는 것도 아니고, 당연하게 전원 ON과 함께 애플리케이션의 기동을 사용자는 요구하게 될 것이다. 비휘발성 메모리의 고밀도화, 고용량화, 고성능화가 새로운 기능을 가지는 휴대형 이동기기의 발명을 가능하게 할

a. Corresponding author; hyleee@chonnam.ac.kr

수도 있고, 반대로 새로운 휴대형 기기에 대한 수요가 비휘발성 메모리에 대한 신기술을 개발하게 하는 구동력 역할을 하기도 한다.

메모리 기술의 발전은 학계 및 산업계의 노력에 힘입어 시대에서 요구하는 저장장치의 생산능력은 경이로울 정도로 발전해 왔고 이에 따른 제품의 소형화 및 초고집적화가 이루어짐에 따라 박막 제조 공정 기술과 박막 재료의 특성평가에 대한 연구 또한 활발히 이루어지고 있다. 그럼에도 불구하고, 현재의 휘발성 메모리의 성장은 소자의 스케일다운이 진행됨에 따른 현실적으로 물리적 한계에 다다를 것으로 분석되며, 이를 대체할 차세대 메모리의 개발에 박차를 가하고 있는 시점이다. 이러한 경제/산업적인 고용량 정보 저장에 필요한 초고집적화가 가능한 비휘발성 메모리 소자 개발의 필요성이 그 어느 때보다도 커지고 있는 것 또한 의심의 여지가 없다 [1].

이러한 요구에 부합하는 차세대 비휘발성 메모리 소자로서 FeRAM (ferroelectric random access memory), MRAM (magnetic RAM), PRAM (phase-change RAM) 등이 활발히 연구되어 왔으며 그 중에서 PRAM은 비정질과 결정질 간의 상변화를 통한 저항차를 이용하는 비휘발성 메모리 소자로서 고집적도에 유리하고, 소자의 구조와 제작공정이 단순하며, 빠른 동작 속도와 높은 재기록 횟수를 가진다. 또한 PRAM은 DRAM과 플래시 메모리의 장점만을 융합한 통합형 메모리로서 random access가 가능하며 비휘발성이라는 장점을 갖고 있다 [2].

그러나 여전히 PRAM 재료의 상업화를 위한 당면 과제는 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 [3]. 이러한 문제와 더불어 비정질에서 결정질로의 고속 상변화를 가지는 재료 개발을 위해 상변화에 따르는 구조적 특성과 광학적, 전기적인 특성에 대한 더 많은 연구를 필요로 한다.

본 연구에서는 $\text{Ge}_3\text{Se}_{(2+x)}\text{Te}_{(6-x)}$ 박막의 비정질, 결정질 상에서의 구조적, 광학적, 전기적 기본 특성 및 상변화 속도를 평가하였다. 박막은 Si와 glass 기판위에 thermal evaporation 방법으로 증착시켰으며 bulk 시료는 전형적인 melting quenching 방법을 이용하여 만들었다. 증착된 박막은 nano-pulse scanner를 사용하여 각 조성에 따른 상변화 속도의 차이를 비교하였다. 또한 특정 온도에서 등은 열처리를 수행한 후 XRD (x-ray diffraction),

4-point-probe, UV-Vis-IR 장비를 사용하여 비정질 박막과 결정화된 박막의 물성과 전기적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

칼코게나이드 (chalcogenide)는 최소한 하나의 16족 원소와 하나 이상의 양전성 원소로 구성된 화합물이다. 열을 가함에 따라 결정질과 비정질 상태로 빠르게 변화하는 특성이 있다. 본 연구에서는 $\text{Ge}_3\text{Se}_{(2+x)}\text{Te}_{(6-x)}$ 에 대해 $x=0,1,3,4$ 에 각각 대응되는 $\text{Ge}_3\text{Se}_2\text{Te}_6$, $\text{Ge}_3\text{Se}_3\text{Te}_5$, $\text{Ge}_3\text{Se}_4\text{Te}_4$, $\text{Ge}_3\text{Se}_5\text{Te}_3$ 조성의 시료를 선택하여 Se, Te 함량에 따른 상변화 특성과 전기적 특성의 차이를 비교하였다. 벌크시료는 5 N의 순도를 갖는 원소를 각각의 원자량 조성비에 맞추어 평량하고 석영관에 진공 봉입하여 전형적인 melting quenching 방법으로 제작하였다.

박막은 약 1×10^{-5} Torr의 진공에서 Si(100) 및 유리 (Coring glass 7059) thermal evaporation을 이용하여 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 150°C에서 390°C까지 30°C 간격으로 열처리를 실시하였다. 열처리 과정은 산화로 인한 영향을 최소화하기 위하여 200 sccm의 N_2 분위기에서 진행하였고 승온 속도는 5°C/min으로 각 온도에서 10분 씩 유지하였다.

열처리 전, 후 박막은 XRD (X'Pert PRO MRD)측정을 통하여 각 상의 구조를 분석하였다. 측정에 사용된 전류와 파위는 각각 30 mA와 40 kV 이었으며, 20~80° 범위에서 2 θ scan으로 측정하였다.

UV-Vis-IR spectrophotometer (Cary500Scan)를 사용하여 800~3,000 nm의 파장의 범위에서 비정질상과 결정상의 투과도(E_{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 다이오드가 장착된 나노-펄스 스캐너 (nano-pulse scanner)를 사용하여 직경 10 μm 이하의 레이저 초점을 맞춘 후 1~31 mW 파워범위와 10~460 ns 범위에서 박막의 상변화에 따른 반사도 차이를 측정함으로써 각 조성 박막의 비정질-결정질 상변화 속도를 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

각 조성 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 측정 결과를 그림 1에 보였다. 일반적으로 칼코게나이드계 물질은 메모리 소자로 사용되는 경우 비정질과 준안정 (metastable) 결정상인 fcc구조 사이의 변화로 동작 하는데 그림 1에서 보여주는 바와 같이 전형적인 fcc 구조(●)의 XRD 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 즉 본 실험에서 사용된 $\text{Ge}_8\text{Se}_{(2+x)}\text{Te}_{(6-x)}$ 박막은 열처리 온도 증가에 따라 비정질→fcc로의 상변화 과정을 보인다. 특히, 240°C 열처리 박막의 경우 그림 1(a)의 $\text{Ge}_8\text{Se}_2\text{Te}_6$ 박막의 경우 fcc 피크가 나타나지만 Se의 함량이 상대적으로 많은 그림 1(b)의 $\text{Ge}_8\text{Se}_3\text{Te}_5$ 박막은 270°C에서, 그림 1(c)의 $\text{Ge}_8\text{Se}_5\text{Te}_3$ 박막과 (d)의 $\text{Ge}_8\text{Se}_6\text{Te}_2$ 박막은 330°C에서 fcc 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 비교적 Te의 함량이 높은 (a), (b) 박막의 경우 상대적으로 Se의 함량이 높은 (c), (d) 박막보다 결정화 온도가 낮다. 이는 Se의 함량이 증가함에 따라 Te-Te 결합보다 큰 결합력을 가지는 Se-Te 결합이 증가한 이유로 보인다 [3]. 이로써 Se의 함량이 많아질수록 결정화 온도가 증가하는 것을 알 수 있으며 이는 열안정성을 증가시키는 것으로 보인다. 열안정성은 상변화물질이 가져야 하는 기본 특성으로서 오랜 시간 동안 data를 유지하는데 더 나은 결과를 보일 것이다.

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

그림 2는 열처리 전후 각 조성 박막의 hw 에 대한 $(ahv)^{1/2}$ 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 [4].

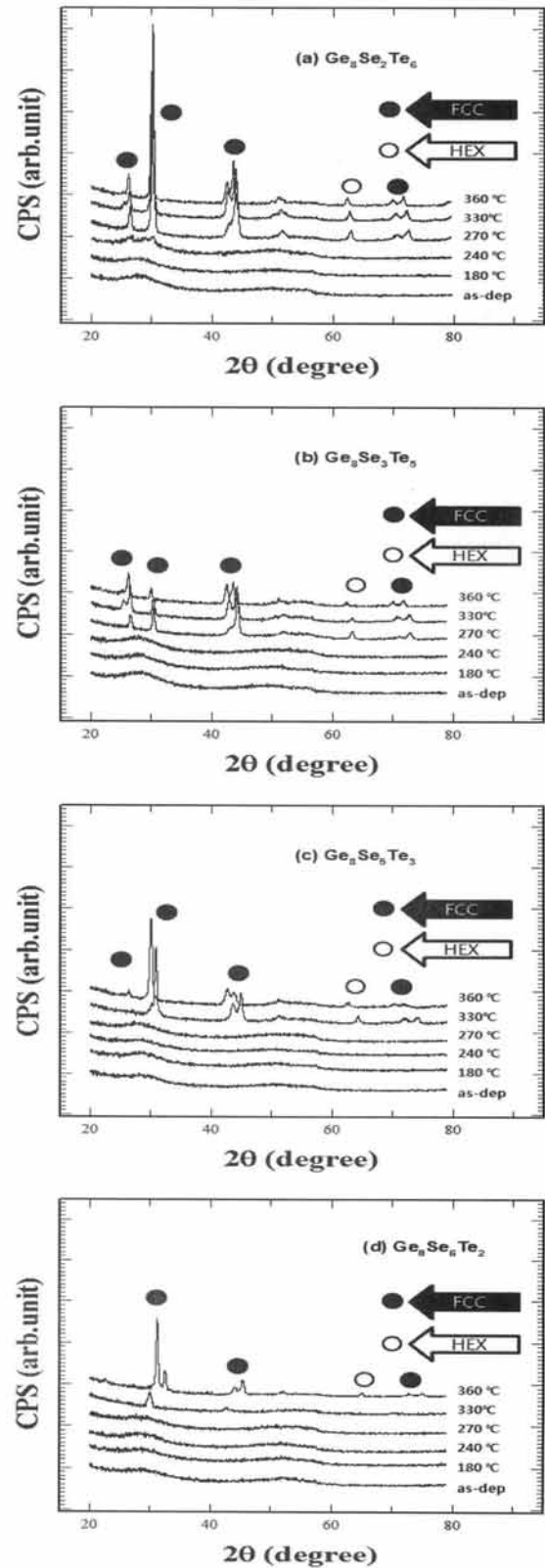


Fig. 1. XRD patterns for (a) $\text{Ge}_8\text{Se}_2\text{Te}_6$, (b) $\text{Ge}_8\text{Se}_3\text{Te}_5$, (c) $\text{Ge}_8\text{Se}_5\text{Te}_3$, (d) $\text{Ge}_8\text{Se}_6\text{Te}_2$ thin films.

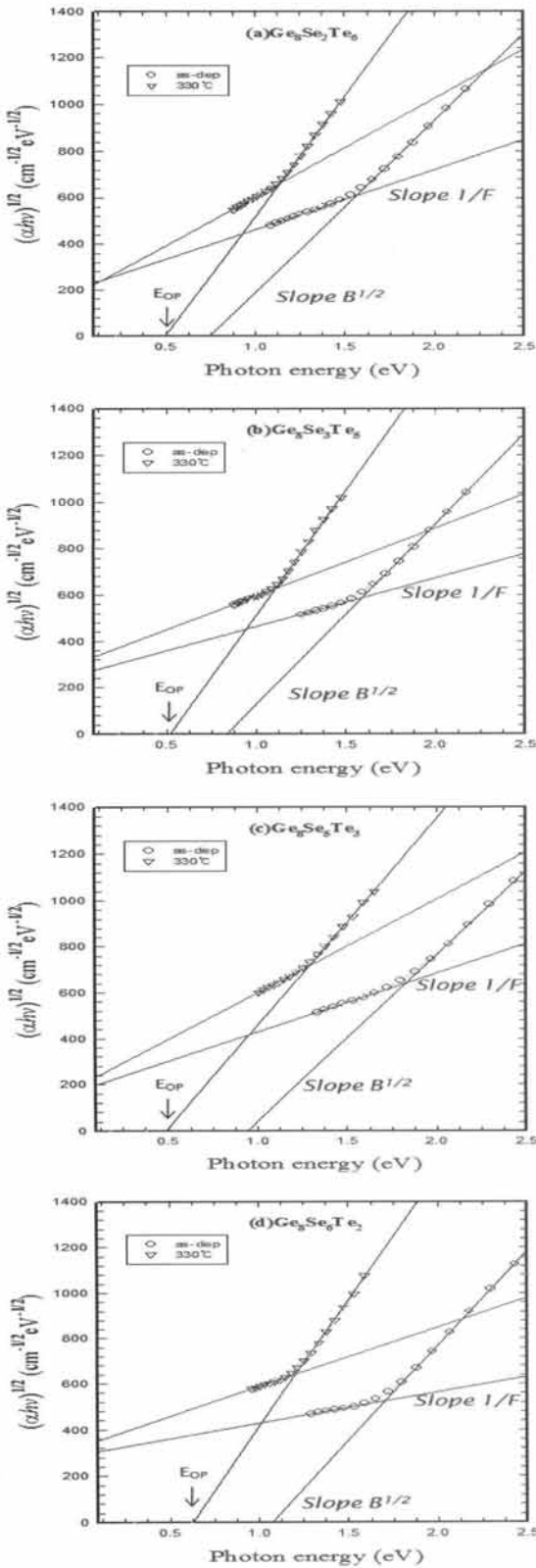


Fig. 2. Plots of $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^{1/2}$ for as-deposited(\circ) and 330°C -annealed(∇) films.

Table 1. Values of E_{OP} , $B^{1/2}$ and $1/F$ of as-deposited and 200°C -annealed $\text{Ge}_3\text{Se}_{(2+x)}\text{Te}_{(6-x)}$ thin films.

Composition	Annealing temp. ($^\circ\text{C}$)	E_{OP} (eV)	$B^{1/2}$ [$\text{cm}^{-1/2}\text{eV}^{1/2}$]	$1/F$ [$\text{cm}^{-1/2}\text{eV}^{1/2}$]
$\text{Ge}_3\text{Se}_7\text{Te}_5$	as-dep	0.78	670	235
	330°C	0.50	920	380
$\text{Ge}_3\text{Se}_5\text{Te}_5$	as-dep	0.83	700	195
	330°C	0.53	975	265
$\text{Ge}_3\text{Se}_4\text{Te}_5$	as-dep	0.90	635	240
	330°C	0.56	820	370
$\text{Ge}_3\text{Se}_6\text{Te}_2$	as-dep	1.04	750	1010
	330°C	0.65	125	245

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 [5].

그림 2에서 보는 바와 같이 비정질 상을 갖는 증착 직후 박막(\circ)에 비하여 결정상을 갖는 330°C 열처리 (∇) 박막의 기울기 값 $B^{1/2}$ 와 $1/F$ 은 증가하는 경향을 보였으며, E_{OP} 의 뚜렷한 감소를 알 수 있다. 그러나, 비정질 \rightarrow 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 2로부터 얻어진 E_{OP} , $B^{1/2}$, $1/F$ 값의 요약을 표 1에 보였다.

그림 2에서와 같이 $\text{Ge}_3\text{Se}_{(2+x)}\text{Te}_{(6-x)}$ 박막은 $B^{1/2}$ 와 $1/F$ 의 변동이 모두 발생하였으며 그림 2(a)의 $\text{Ge}_3\text{Se}_7\text{Te}_5$ 박막의 경우, ΔE_{OP} 가 0.28 eV로 가장 작았으며 그림 2(d)의 $\text{Ge}_3\text{Se}_6\text{Te}_2$ 박막의 경우, ΔE_{OP} 가 0.39 eV로 가장 변화폭이 큰 것을 알 수 있다. E_{OP} 의 큰 변동은 광학적으로 야기되는 상변화 메모리의 경우 소자의 noise를 줄일 수 있는 장점을 가지는 것으로 평가될 수 있다.

그림 3은 각 조성에 대한 먼저항 값을 보여준다. 열처리 전의 박막들이 비정질상의 높은 저항 값을 가지는 것으로 알 수 있고, 열처리 후의 박막들은 결정상의 낮은 저항 값을 가지는 것으로 알 수 있다. 이는 그림 1의 XRD 데이터와도 일치한다. Se의 함량이 증가할 수

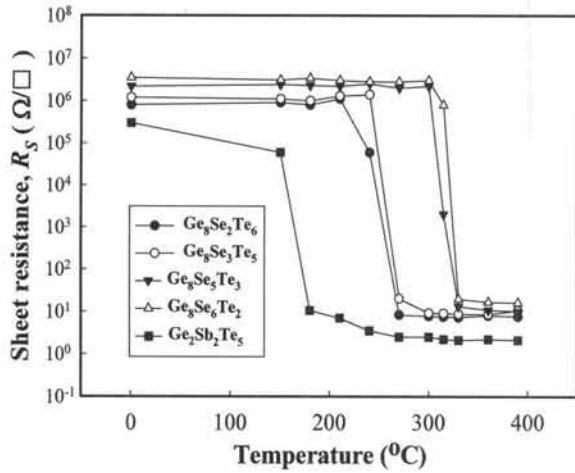


Fig. 3. Variation of sheet resistance of Ge₈Se_(2+x)Te_(6-x) and Ge₇Sb₂Te₅ thin films for annealing temperature.

록 상변화가 일어나는 온도가 240°C에서 330°C 사이로 커지는 것을 볼 수 있다. 결정화 온도는 비정질상에서의 열 안정성에 영향을 미친다. Se의 함량이 증가함에 따라 상변화 온도가 커지는 것으로 열안정성이 증가하는 것을 알 수 있었다.

각 조성의 박막에 대한 레이저 파워 및 노출 시간에 따른 반사도 차이(ΔR)의 3차원 mesh plot 도식결과를 그림 4에 나타내었다. 레이저 파워와 지속시간의 범위는 각각 1~17 mW와 10~460 ns로 하였다. 칼코게나이드계 물질은 결정질로 변화함에 따라 반사도가 증가한다. 각 박막들은 레이저 파워와 시간이 증가함에 따라 반사도의 차이 값인 ΔR이 증가함을 알 수 있다. 이로써 레이저 파워 조사 후 비정질-결정질 상변화가 일어나는 것을 확인할 수 있다. ΔR값의 정도인 기울기가 큼에 따라 상변환 속도가 큰 것으로 평가된다 [6]. 그림 4 (a)의 Ge₈Se₂Te₆ 박막의 경우 ΔE_{OP}가 0.28 eV로 가장 작았으며 그림 2(d)의 전체적인 ΔR값이 가장 컸으며 Se의 함량이 큰 박막일수록 전체적인 ΔR값이 상대적으로 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이로써 Se의 함량이 커질수록 상대적인 결정화 속도는 감소하는 것으로 보인다.

그림 5는 결정화 속도를 보다 비교하기 쉽게 하기 위하여 상대적으로 낮은 파워인 21 mW 및 23 mW에서의 각 조성에 대한 노출 시간에 따른 반사도 차이(ΔR)의 그래프 그렸다. Ge₈Se₂Te₆ 박막의 경우 가장 빠른 결정화 속도를 보였으며 Se의 함량이 증가함에 따라 결정화 속도가 감소하는 것을 알 수 있다.

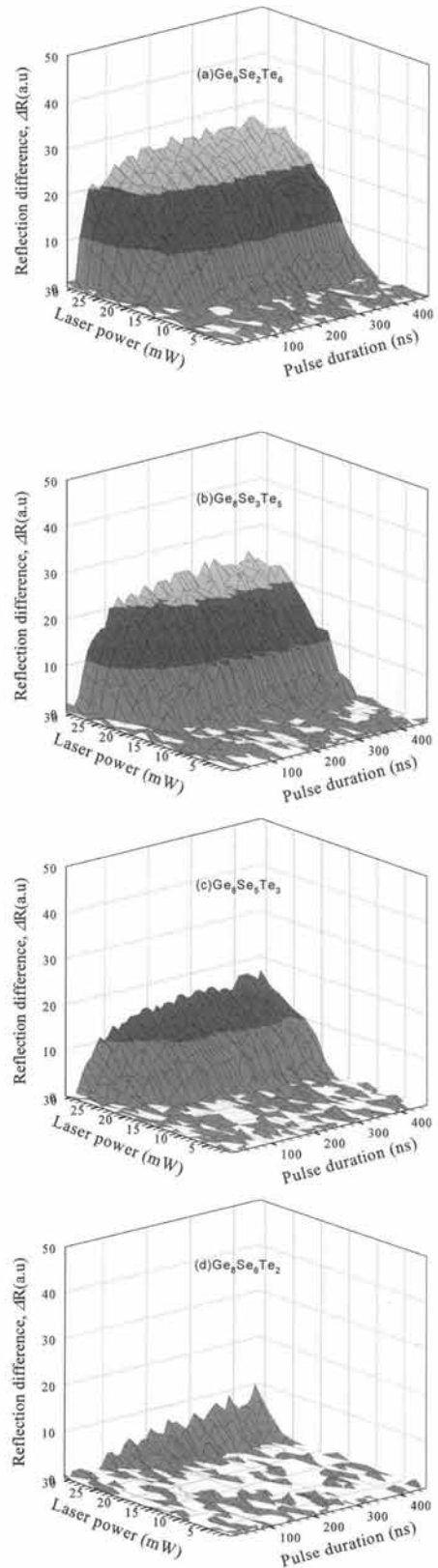


Fig. 4. 3D-mesh plots about reflectivity differences according to crystalline mark formation of Ge₈Se_(2+x)Te_(6-x).

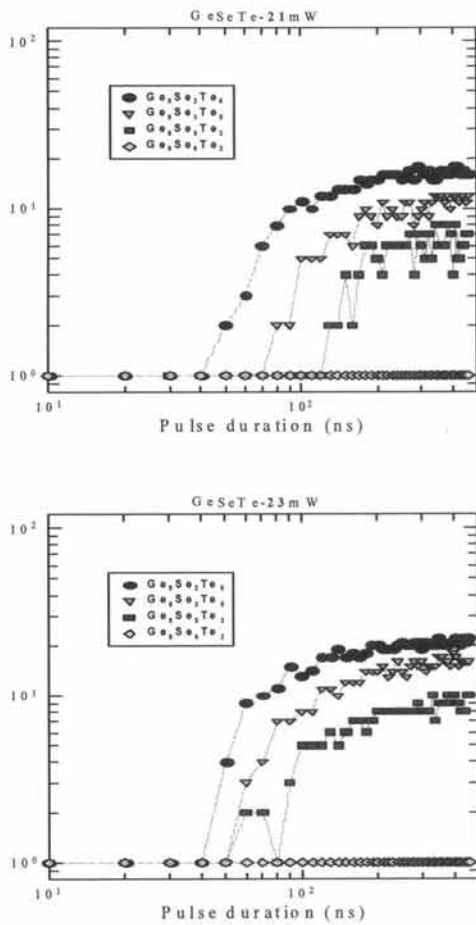


Fig. 5. Reflectivity differences during crystalline mark formation for $Ge_8Se_{(2+x)}Te_{(6-x)}$ thin films measured at (a) 21 mW and (b) 23 mW.

4. 결론

본 연구에서는 $Ge_8Se_{(2+x)}Te_{(6-x)}$ 박막의 Se와 Te의 함량에 따른 구조적, 광학적, 전기적 기본 특성 및 비정질-결정질 간 상변화 속도를 연구하였다.

XRD와 4-point-probe (CNT-series)를 통하여 Se의 비율이 증가함에 따라 결정화 온도가 증가하는 것을 알 수 있었다.

이는 비정질상에서의 열안정성이 향상되는 것을 의미한다. 또한 Se의 함량이 높을수록 비정질상에서의 저항이 높아짐에 따라 PRAM 소자로 쓰였을 경우 구동전류의 감소가 기대되며 결정질상에서의 저항이 높아짐에 따라 reset 전류가 감소될 것으로 보인다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원 사업으로 수행된 연구(2010-0029626)이며, 지역혁신인력양성사업(2010-1913)의 주관기관인 동양하이테크산업(주)에 감사드립니다.

REFERENCES

- [1] H. D. Kim, D. M. Lee, S. Y. Choi, T. G. Kim, G. S. Lee, S. W. Jeong, S. S. Kim, J. G. Lee, and B. K. Ju, *Microelectronic Engineering & Components*, 100, (2011).
- [2] R. Neelson, D. Neelson, and Gordon Moore, *Electronics*, 56 (1970).
- [3] E. B. Lee, B. K. Ju, and Y. T. Kim, *Microelectron. Eng.*, 86, 1950 (2009).
- [4] D. Salamon and B. F. Cockburn, *International Workshop on Memory Technology (Design and Testing, MTDT, 2003)* p. 86.
- [5] K. H. Song, J. H. Seo, J. H. Kim, and H. Y. Lee, *J. Appl. Phys.*, 106 (2009).
- [6] S. W. Kim, K. H. Song, and H. Y. Lee, *J. KIEEME*, 21, 629 (2008).