

(InTe)_x(GeTe) 박막의 비정질-결정질 상변화Amorphous-to-Crystalline Phase Transition of (InTe)_x(GeTe) Thin Films송기호¹, 백승철², 이현용^{3,a}(Ki-Ho Song¹, Seung-Cheol Beak², and Hyun-Yong Lee^{3,a})

Abstract

The crystallization speed (v) of amorphous (InTe)_x(GeTe) ($x = 0.1, 0.3$ and 0.5) films and their thermal, optical and electrical behaviors have been investigated using nano-pulse scanner (wavelength = 658 nm, laser beam diameter < 2 μ m), X-ray diffraction (XRD), 4-point probe and UV-vis-IR spectrophotometer. These results were compared with those of Ge₂Sb₂Te₅ (GST) film, comprehensively utilized for phase-change random access memory (PRAM). Both v -value and thermal stability of (InTe)_{0.1}(GeTe) and (InTe)_{0.3}(GeTe) films could be enhanced in comparison with those of the GST. Contrarily, the v -value in the (InTe)_{0.5}(GeTe) film was so drastically deteriorated that we could not quantitatively evaluate it. This deterioration is thought because amorphous (InTe)_{0.5}(GeTe) film has relatively high reflectance, resulting in too low absorption to cause the crystallization. Conclusively, it could be thought that a proper compositional (InTe)_x(GeTe) films (*e.g.*, $x < 0.3$) may be good candidates with both high crystallization speed and thermal stability for PRAM application.

Key Words : GeSbTe, InGeTe, PRAM, Nano-pulse scanner, Crystallization speed

1. 서론

상변화 기록재료인 Te-기반 칼코게나이드 박막은 외부 인가 에너지에 따라 결정질(crystalline) 상과 비정질(amorphous) 상간에 가역적인 고속 상변화 특성을 보이며, 결정질-비정질 상간에 반사도, 굴절률 등의 광학 특성 및 비저항 등의 전기적 특성에서 두드러진 차이를 나타내는데, 이들 특성을 정보의 기록, 소거, 재생에 이용한 것이 상변화 메모리기술이다[1]. 이미 상용화된 DVD-RAM과 같은 광학기반 상변화 메모리기술은 레이저 광원을 열원으로 이용하고 결정질-비정질 상간의 광학적 특성 차이를 이용하는 반면, 비 휘발성 상변화

전기 메모리기술에서는 전기적 펄스에너지 인가 시 발생하는 주울 열을 이용하여 상전이를 유발시키고 두 상간의 저항 차이를 정보의 재생에 이용하는 방식을 취한다[2-6]. 특히, 최근에 비 휘발성 메모리 소자로 개발되고 있는 phase-change RAM (PRAM)은 고집적도에 유리하고, 소자의 구조와 제작공정이 단순하며, 빠른 동작 속도와 높은 재기록 횟수를 가진다. PRAM에 사용되는 상변화 재료로서 다양한 칼코게나이드-계 물질이 연구되고 있다[7,8]. 그 중에서 Te에 Ge과 Sb이 첨가된 GeTe-Sb₂Te₃ 유사이원선(pseudobinary line)을 따르는 GeSbTe계 화합물은 결정화가 되었을 때 비정질 구조와 유사한 입방정계의 결정상을 가지므로 다른 상변화 재료에 비하여 빠른 결정화 속도를 지니는 것으로 알려져 있다. 특히 Ge₂Sb₂Te₅의 경우에 비교적 빠른 상변화 속도를 가지고 구조적인 안정성이 높아서 현재 가장 적합한 PRAM 재료로서 사용되고 있다. 그러나 여전히 상대적으로 긴 결정화 시간을 줄이고 고집적도를 위해 결정질에서 비정질로 상변화 하는데 필요한 reset 전류를

1. 전남대학교 신화학소재공학과

2. 전남대학교 신화학소재공학과

3. 전남대학교 응용화학공학과

(광주시 북구 용봉동 300)

a. Corresponding Author : hyleee@chonnam.ac.kr

접수일자 : 2009. 12. 28

1차 심사 : 2010. 2. 5

심사완료 : 2010. 2. 19

낮추어야 하는 해결 과제를 안고 있다. 또한 기존의 Ovonic 사에 의해 특허가 걸려있기 때문에 새로운 조성의 상변화 물질이 필요하다.

본 연구에서는 $(\text{InTe})_x(\text{GeTe})$ 유사이원계를 따르는 조성의 박막을 제작하고 등은 열처리에 의한 각 상의 구조 및 광학적 특성을 평가하였다. 또한 나노-펄스 스캐너를 사용하여 각 조성의 결정화 속도를 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 물질과 비교함으로써 최적의 조건을 갖는 상변화 물질을 제시하고자 하였다.

2. 실험

In-Ge-Te 3원계 합금은 InTe-GeTe 유사이원계를 따르는 상변화 물질이다. 본 연구에서는 $(\text{InTe})_x(\text{GeTe})$ 에 대해 $x=0.1, 0.3, 0.5$ 에 각각 대응되는 조성의 시료를 선택하였다. 벌크시료는 5N의 순도를 갖는 원소를 원자량 비에 맞게 평량, 석영관에 진공 봉입 후, 용융-냉각시켜 제작하였다. 제작된 벌크시료는 열증착기를 이용하여 약 3×10^{-5} Torr의 진공에서 Si(100) 및 유리기판(coring glass 7059)위에 박막을 제작하였고, 이때, 증착속도는 균일한 비정질상을 얻기 위해 약 3 Å/s를 유지하였으며 두께에 의한 변수를 줄이기 위해 실험에 사용된 모든 박막의 두께는 200 nm로 하였다. 증착된 박막은 각 조성별로 150°C에서 400°C까지 열처리를 실시하였다. 열처리 과정은 200 sccm의 N_2 분위기에서 승온속도는 5 °C/min으로 하여 각 온도에서 10분간 유지하였다. 각각의 온도에 대하여 열처리된 박막은 XRD를 통하여 각 상의 구조와 열적특성을 분석하였고 UV-Vis-IR spectrophotometer를 사용하여 비정질상과 결정질상의 파장에 따른 투과도를 측정하여 광학적 특성을 평가하였다. 또한 각 조성의 전기적 특성을 파악하기 위하여 4-point probe를 사용하여 면저항을 측정하였다.

최종적으로 658 nm의 다이오드 레이저가 장착된 나노-펄스 스캐너를 사용하여 1~17 mW 파워 범위와 10~460 ns 펄스폭 범위에서 비정질 박막의 상변화에 따른 실시간 반사도 차이를 평가함으로써 비정질-결정질 상변화속도 특성을 비교 분석하였다. 또한 7, 9 mW의 낮은 파워에서 결정화 속도를 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 물질과 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 각 조성 박막의 열처리 온도에 따른 XRD 패턴을 나타낸다. 증착 직후, 150°C 및 180°C

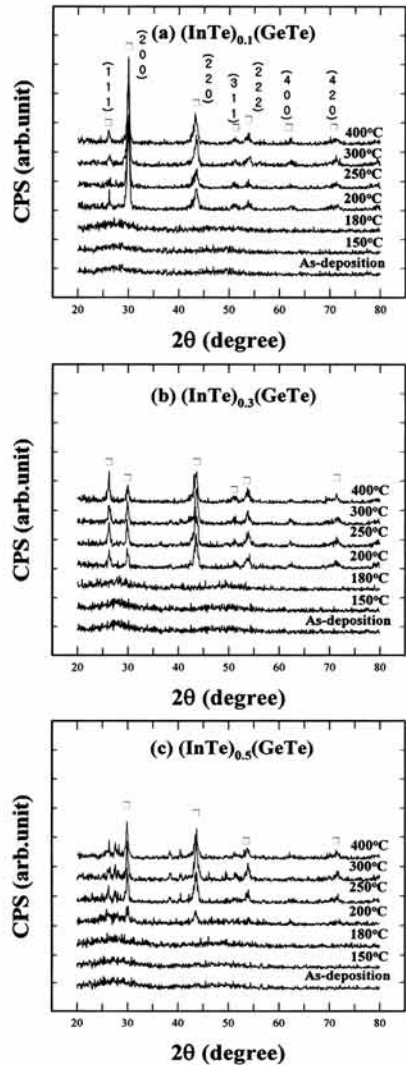


그림 1. 열처리 온도에 따른 $(\text{InTe})_x(\text{GeTe})$ 박막의 XRD 패턴 : (a) $(\text{InTe})_{0.1}(\text{GeTe})$, (b) $(\text{InTe})_{0.3}(\text{GeTe})$, (c) $(\text{InTe})_{0.5}(\text{GeTe})$, □ = fcc.

Fig. 1. XRD patterns of $(\text{InTe})_x(\text{GeTe})$ thin films as a function of the annealing temperature : (a) $(\text{InTe})_{0.1}(\text{GeTe})$, (b) $(\text{InTe})_{0.1}(\text{GeTe})$, (c) $(\text{InTe})_{0.5}(\text{GeTe})$. The blank square (□) represents the fcc phases.

열처리된 박막에서는 전형적인 비정질 패턴을 보였고, 200°C이상에서 그림 1(a)~(c)에 표시한 것처럼

럼 fcc 구조(\square)의 XRD 피크가 나타났으며 400°C 까지 다른 상변화는 관찰되지 않았다. 일반적으로 상변화 기록매질로 사용되는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막은 비정질 \rightarrow fcc \rightarrow hexagonal로의 two-step 상변화 과정을 보이며, 각각의 상변화 온도는 대략 150°C 와 250°C 부근이다. 그러나 본 실험에 사용된 In-Ge-Te박막의 경우에는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 물질과 달리 열처리 온도에 따라 비정질 \rightarrow fcc로의 one-step 변화를 보여주며, 결정화 피크가 더 높은 온도인 200°C 부근에서 나타남을 확인할 수 있다. 그림 1의 결과로부터 In-Ge-Te계 박막은 높은 결정화 온도를 가지고 있으며, 한 가지 결정상만 존재하기 때문에 비정질과 결정질간 상변화가 반복적으로 일어나야하는 반도체 메모리 소자의 특징에 따라 강한 내구성을 지닌 재료로 평가될 수 있다. 또한 fcc 구조는 비정질 구조와 매우 유사한 원자배치를 가지므로 비정질과 결정질간의 상변화시 원자이동을 최소화할 수 있으므로 상변화 속도를 향상시킬 수 있는 가능성이 있을 것으로 판단된다.

나노-펄스 스캐너 측정을 통하여 광 조사 전과 후의 반사도 차이 ($\Delta R = R_2 - R_1$)를 바탕으로 비정질 상변화 재료의 결정화 속도 및 결정화 정도를 비교하였다. 여기서 R_1 는 상변화 전인 비정질 상의 반사도, R_2 는 상변화 후인 결정상의 반사도이다. 658 nm 파장의 레이저가 장착된 나노-펄스 스캐너를 사용하여 10~460 ns 범위의 펄스를 1~17 mW 파워의 나노-펄스를 조사하여 측정하였다. 그림 2는 각 조성의 레이저 파워와 펄스 지속시간의 ΔR 대한 3D-mesh plot 형태의 그림이다.

그림 2(a)에서 I 영역은 결정화를 이루기에 부족한 에너지(짧은 지속시간 또는 낮은 파워) 인가에 의한 비정질 상태 그대로 임을 나타내며, II영역은 양의 ΔR 값을 갖는 결정화 영역이다. 그림 2(a)와 (b)에 나타난 굵은 선은 상대적 저 파워인 7 mW 와 9 mW에 대한 노출 펄스에 따른 변화 그래프이다(그림 3참조). 이 그래프에서 최대- ΔR 의 50%가 되는 노출시간을 감도(sensitivity, S)로, 이 영역에서의 그래프의 기울기를 대비도(contrast, γ)로 정의할 때, S는 결정화 과정 중의 핵형성(nucleation) 과정, 그리고 γ 는 성장(growth) 과정과 관련되는 파라미터가 된다. 또한 ΔR 이 변하기 시작하는 펄스-축 절편을 문턱시간(threshold time, t_T)으로 정의한다. 그림 2(a)와 (b)에서 보는 바와 같이 $(\text{InTe})_{0.1}(\text{GeTe})$ 와 $(\text{InTe})_{0.3}(\text{GeTe})$ 의 t_T 는 전체 파워 범위에 대해서 수십 나초초임을 확인할 수 있다. 또한, InTe의 함유량이 0.1 \rightarrow 0.3으로 증

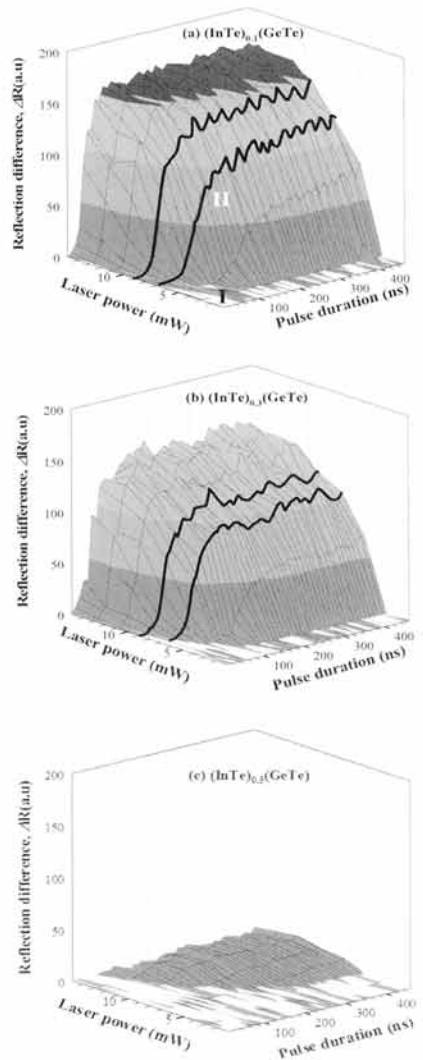


그림 2. $(\text{InTe})_x(\text{GeTe})$ 박막의 결정화 형성에 따른 노출파워 및 펄스폭에 대한 반사도 변화의 3D-mesh 그래프.

Fig. 2. 3D-mesh plots of the reflectivity differences as functions of exposing power and pulse duration for the crystallization in amorphous $(\text{InTe})_x(\text{GeTe})$ thin films.

가함에 따라 S와 γ 모두가 감소하였다. 그러므로 $(\text{InTe})_{0.1}(\text{GeTe})$ 박막이 본 실험에서 사용한 박막의 조성 중에서 결정화 속도가 가장 크다는 것을 알 수 있다. 반면에 그림 2(c)에서 보는 바와 같이

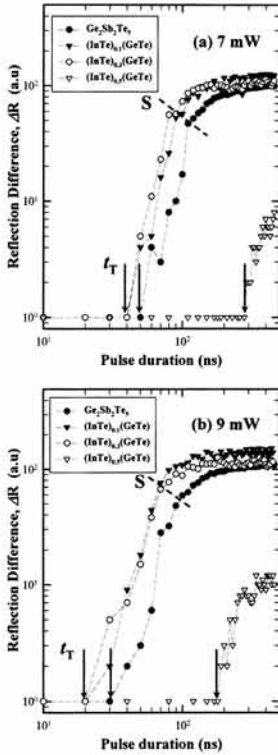


그림 3. (a) 7 mW 및 (b) 9 mW에서 측정된 (InTe)_x(GeTe) 박막의 노출시간에 따른 반사도 변화의 로그-스케일 그래프.

Fig. 3. Log-scaled plots of the reflectivity differences versus pulse duration for the crystallization of amorphous (InTe)_x(GeTe) thin films: (a) 7 mW, (b) 9 mW.

(InTe)_{0.5}(GeTe) 박막의 경우는 레이저 조사 후에도 ΔR의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 그림 5에서 설명하겠지만, 비정질 상의 (InTe)_{0.5}(GeTe) 박막은 650 nm 파장 영역에서 매우 큰 반사도 값을 가지며 이에 대응하는 낮은 흡수도로 인해 충분한 노출 에너지에 대해서도 불충분한 흡수로 결정화를 이루지 못한 것으로 판단되며 또한 결정상에서의 반사도가 오히려 비정질 상의 값보다 작아지는 음의 ΔR을 보이기 때문으로 생각한다.

그림 3은 상대적으로 낮은 파워인 7 mW, 9 mW에서의 노출펄스 폭에 대한 ΔR의 로그-스케일로 그려진 그래프로 결정화 속도 파라미터인 S, γ, t_T를 정량적으로 평가할 수 있다. 특히, 낮은 파워에서 InTe의 첨가량이 0.1과 0.3인 박막의 경우

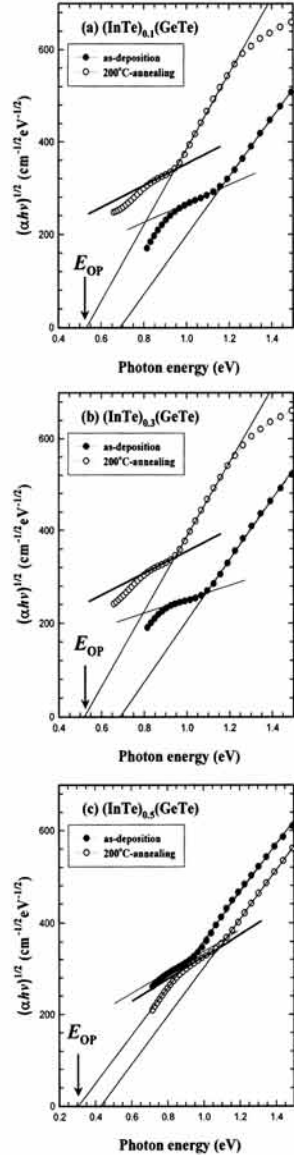


그림 4. 증착직후(●) 및 200°C 열처리(○) 박막에 대한 hv 대 (αhv)^{1/2} 그래프.

Fig. 4. Plots of hv vs (αhv)^{1/2} for as-deposited (●) and 200°C-annealed (○) films: (a) (InTe)_{0.1}(GeTe), (b) (InTe)_{0.3}(GeTe), (c) (InTe)_{0.5}(GeTe).

기준에 널리 사용되는 Ge₂Sb₂Te₅ 박막보다 더 빠른 t_T를 보여주며, ΔR의 최대값이 더 크다는 것을 알 수 있다. ΔR의 최대값이 크다는 것은 메모리

소자의 SNR (signal-to-noise ratio)가 크다는 것을 의미한다.

강한 전자-포논 상호작용을 보이는 비정질 칼코게나이드 박막에 대한 흡수특성은 광 에너지($h\nu$)에 대해 $\alpha h\nu = B(h\nu - E_{OP})^2$ 를 만족하는 것으로 알려져 있다. 여기서 α 는 흡수계수, E_{OP} 는 광 에너지갭이다. 따라서 광 에너지에 대한 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 의 그래프를 외삽 하므로 E_{OP} 를 얻을 수 있다.

또한 흡수계수가 $1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ 인 낮은 에너지영역에서는 흡수가 지수함수적으로 감소하는 Urbach tail 이라 불리는 꼬리가 나타나는데 이 기울기를 일반적으로 $1/F$ 의 매개변수로 표현한다. 기울기 $1/F$ 의 감소는 원자배열의 무질서도(randomness 또는 disorder)의 증가에 기인한 결과이다. 각 조성의 비정질과 결정상에 대한 흡수특성을 그림 4에 보여주고 있다. 그림 4에서 보는 바와 같이 fcc 결정상을 갖는 200 °C 열처리 (○) 박막이 비정질 상을 갖는 열처리전 박막(●)보다 $1/F$ 기울기가 증가하는 경향을 보였다.

그림 4(a)의 $(\text{InTe})_{0.1}(\text{GeTe})$ 박막의 경우, 에너지갭 차인 ΔE_{OP} 는 약 0.16 eV이며 $1/F$ 의 기울기도 증가한다. 그림 4(b)의 경우에, $\Delta E_{OP} \sim 0.17$ eV이다. 이러한 ΔE_{OP} 의 변동은 광학적으로 야기되는 상변화 메모리의 경우 소자의 잡음을 줄일 수 있는 장점을 가지는 것으로 평가된다. 그러나 그림 4(c)의 경우에는 열처리후의 E_{OP} 가 열처리전의 값보다 더 높은 값을 가짐을 알 수가 있다. 이 결과로 광학적 특성이 앞의 두 물질과는 상이한 특성을 보이며, 그림 2, 3의 나노-펄스 스캐너 데이터 분석결과와도 일치한다.

그림 5는 $(\text{InTe})_{0.5}(\text{GeTe})$ 박막의 광학적 특성을 분석하기 위하여 측정된 열처리 전·후 박막의 투과도 및 반사도 스펙트럼이다.

그림 5(a)와 (b)의 $(\text{InTe})_{0.3}(\text{GeTe})$ 박막은 전형적인 비정질-결정질간의 상변화를 보여주는 투과도와 반사도 그래프이다. 일반적으로 상변화 물질은 비정질 상에서 높은 투과도와 낮은 반사도 특성을 가지고 있다. 반면에 결정질에서는 낮은 투과도와 높은 반사도 특성을 보인다. 나노-펄스 스캐너의 레이저 파장대인 658 nm영역에서 반사도차 (ΔR) 또한 20%가량 차이 나는 것을 확인할 수 있다. 그러나 그림 5(c)-(d)의 $(\text{InTe})_{0.5}(\text{GeTe})$ 박막은 상이한 광학적 특성을 보여준다. 열처리전의 비정질 박막과 열처리 후의 박막에서의 투과도차가 거의 없으며, 단지 열처리 박막의 흡수단이 단파장으로 이동하고 있다. 또한, 그림 5(d)에서 보는 바와

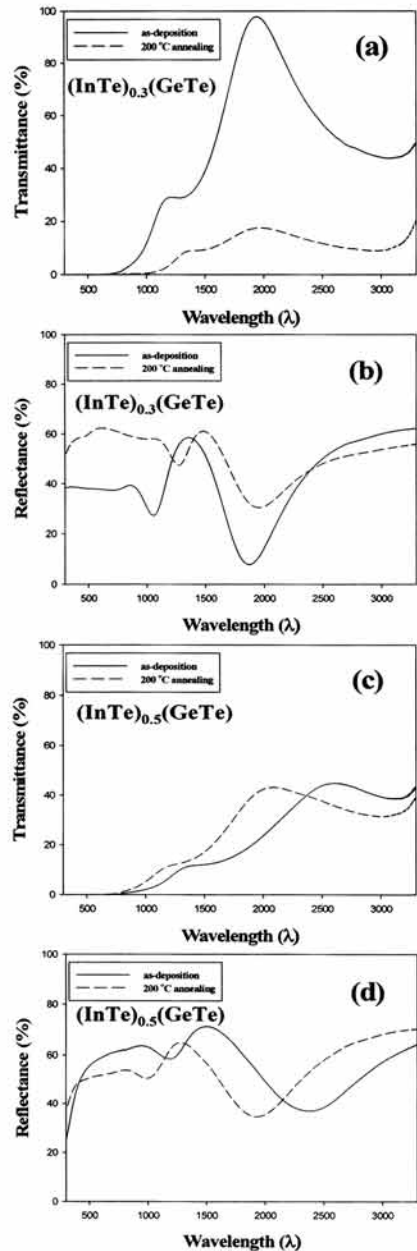


그림 5. 증착직후(—) 및 200°C 열처리(--) 박막의 파장에 따른 투과도(T%)와 반사도(R%) 그래프.

Fig. 5. Plots of transmittance (T) and reflectance (R) as a function of wavelength for as-deposited (—) and 200°C-annealed (--) films : (a) T of $(\text{InTe})_{0.3}(\text{GeTe})$, (b) R of $(\text{InTe})_{0.3}(\text{GeTe})$, (c) T of $(\text{InTe})_{0.5}(\text{GeTe})$, (d) R of $(\text{InTe})_{0.5}(\text{GeTe})$.

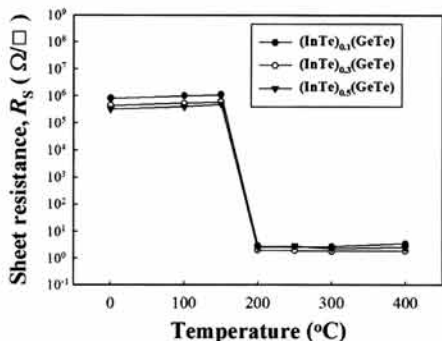


그림 6. (InTe)_x(GeTe) 박막의 열처리 온도에 따른 면저항 변화.

Fig. 6. Variation of sheet resistance of (InTe)_x(GeTe) thin films for annealing temperature.

같이 열처리 박막의 반사도값은 열처리전의 비정질 상태의 반사도 값보다 낮다. 이는 ΔR이 음의 값을 가질 수 있음을 보여준다. 결과적으로 InTe의 첨가량이 증가(x=0.5)하게 되면 비정질상에서 흡수하는 정도가 적어 결정질로의 상변화가 충분히 일어나지 못한 것이거나 결정화가 이루어졌다고 해도 양의 ΔR을 보이는 일반적인 경향을 보이지는 않는 것으로 판단된다. 그림 1의 XRD 결과는 (InTe)_{0.5}(GeTe)박막이 200°C 열처리에서 결정 피크를 보였으나 그림 2, 3에서 보는 바와 같이 ΔR의 변화는 미미하였다. 이에 대한 정확한 분석을 위해 현재 SEM 이미지를 분석중이다.

그림 6은 각 조성에 대한 면저항 변화 값을 보여준다. 그림을 보면 증착직후 박막과 100~150°C 열처리한 박막은 비정질상태를 나타내는 높은 저항값을 유지하고, 온도가 증가하여 200°C부근에서는 급격하게 감소한다. 200°C 이상에서는 더 이상의 변화를 보이지 않고 결정질 상태인 저 저항값을 유지하였다. 또한 InTe의 함량이 증가할수록 비정질 상태에서의 면저항값이 감소한다. 이는 In첨가량이 증가할수록 전기전도도가 증가하고 열전도도 역시 증가하기 때문이다. 따라서 소량의 In이 첨가된 (InTe)_{0.1}(InTe) 박막이 다량의 In이 첨가된 박막들보다 비정질상태에서 면저항값이 높게 나타났다. 이러한 비정질에서 높은 저항은 메모리 소자로 구동하는 경우 필요한 소비전력을 낮출 수 있다.

4. 결론

In-Ge-Te 3원계 합금은 (InTe)_x(GeTe)_{1-x} 유사

이원계를 따르는 상변화물질이다. 본 연구에서는 (InTe)_x(GeTe) 박막의 구조적, 광학적 특성 및 결정화 속도를 연구하였다. XRD 결과를 통해 In-Ge-Te 박막들은 결정화온도가 180~200°C 사이에서 일어나며, 비정질에서 최종상이 fcc로 단일 상변화를 보인다. 이러한 특성은 PRAM 동작과정에서 비정질상태의 열적안정성을 우수하게 하며, 결정화 속도 또한 빠르게 진행시킬 수 있음을 의미한다. 나노-펄스 스캐너에 의한 광 노출에서는 x = 0.1~0.5 범위에 대해 InTe의 첨가량이 증가할수록 결정화 속도가 감소하는 것을 알 수가 있다. 그러나 소량의 InTe가 첨가된 (InTe)_{0.1}(GeTe) 박막의 경우 기존의 Ge₂Sb₂Te₅ 박막보다 낮은 파워에서 빠른 결정화 속도와 높은 반사도 값을 갖는다. 위와 같은 결론을 통해 (InTe)_{0.1}(GeTe) 박막은 비정질상태에서 열적안정을 가지면서 동시에 결정화 속도 또한 빠르기 때문에 향후 PRAM 소자의 기록매질을 대체할 수 있을 것으로 판명된다. 현재 InTe량을 미소하게 변화시킬 경우(x = 0.05~0.20)의 결정화 특성에 대한 연구를 진행하고 있다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(No. 2009-0064454).

참고 문헌

- [1] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, and M. Takao, "Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory", J. Appl. Phys., Vol. 69, p. 2849, 1991.
- [2] Stanford R. Ovshinsky, "Reversible electrical switching phenomena in disordered structures", Phys. Rev. Lett., Vol. 21, Issue 20, p. 1450, 1968.
- [3] S. J. Yang, J. M. Lee, K. Shin, and H. B. Chung, "The phase transition with electric field in ternary chalcogenide thin films", Trans. Electr. Eletron. Mater., Vol. 5, No. 5, p. 185, 2004.
- [4] J. M. Lee, K. Shin, C. H. Yeo, and H. B. Chung, "Electrical switching studies of

- amorphous $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ thin film for a high-performance nonvolatile phase-change memory", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 45, p. 5467, 2006.
- [5] H. B. Chung, K. Shin, and J. M. Lee, "Phase-change characteristics of chalcogenide $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ thin films for use in nonvolatile memories", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 25, p. 48, 2007.
- [6] H. Tanaka, T. Nishihara, T. Ohisuka, K. Morimoto, N. Yamada, and K. Morita, "Electrical switching phenomena in a phase change material in contact with metallic nanowires", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 41, p. L1443, 2002.
- [7] F. Rao, Z. Song, K. Ren, X. Li, L. Wu, W. Xi, and B. Liu, " $\text{Sn}_{12}\text{Sb}_{88}$ material for phase change memory", *Appl. Phys. Letter.*, Vol. 95, p. 032105, 2009.
- [8] K. Nakayama, K. Kojima, F. Hayakawa, Y. Imai, A. Kitagawa, and M. Suzuki, "Submicron nonvolatile memory cell based on reversible phase transition in chalcogenide glasses", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 39, p. 6157, 2000.