

PRAM을 위한 $Au_x(Ge_2Sb_2Te_5)_{1-x}$ ($x=0, 0.0110, 0.0323, 0.0625$) 박막의 상변환 특성

신재호¹, 백승철¹, 김병철², 이현용^{3,a}

¹ 전남대학교 신화학소재공학과

² 경남과학기술대학교 전자공학과

³ 전남대학교 응용화학공학과

Phase Change Characteristics of $Au_x(Ge_2Sb_2Te_5)_{1-x}$ ($x=0, 0.0110, 0.0323, 0.0625$) Thin Film for PRAM

Jae-Ho Shin¹, Seung-Cheol Baek¹, Byung-Cheul Kim², and Hyun-Yong Lee^{3,a}

¹ Department of Advanced Chemicals & Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea¹

² Department of Electronic Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju 660-758, Korea²

³ School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 500-757, Korea^{3,a}

(Received February 18, 2011; Revised April 1, 2011; Accepted April 13, 2011)

Abstract: An amorphous $Ge_2Sb_2Te_5$ thin film is one of the most commonly used materials for phase-change data storage. In this study, $Au_x(Ge_2Sb_2Te_5)_{1-x}$ thin film amorphous-to-crystalline phase-change rate were evaluated in using 658 nm laser beam. The focused laser beam with a diameter $<10 \mu m$ was illuminated in the power (P) and pulse duration (t) ranges of 1 - 17 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 $Ge_2Sb_2Te_5$ film is largely improved by adding Au.

Keywords: GeSbTe, Phase change memory, Crystallization, Au, PRAM

1. 서론

오늘날 급격한 멀티미디어 정보화 사회의 발달로 각종 휴대용 전자기기에 필요한 반도체 기술은 높은 저장 밀도, 빠른 속도, 비휘발성, 낮은 생산가격, 낮은 전력소모 등 다양한 조건을 만족해야 한다. 기존에 사용된 반도체는 크기를 작게 하는 고전적인 방법으로 칩 내의 집적도를 높여왔지만 거의 한계에 다다르

게 되었고, 새로운 형태의 메모리 기술이 요구되고 있다 [1]. 차세대 비휘발성 메모리로 주목받는 PRAM (phase change random access memory)은 비정질과 결정질 사이의 저항차이를 이용하여 정보를 저장하며 다른 차세대 메모리 반도체와 비교하여 낮은 공정단가, 우수한 기록/소거 사이클, 고속의 기록 및 읽기 속도 비휘발성 등의 장점을 가진다. PRAM의 상업적 이용을 위해 많은 연구가 이루어지고 있지만 여전히 상대적으로 긴 결정화 시간을 줄이고 고 집적화를 위

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

해 결정에서 비정질로 상변화 하는데 필요한 전류를 낮추어야 하는 해결 과제를 안고 있다 [2]. 이러한 문제를 해결하기 위해 PRAM 상변화 재료로 가장 널리 이용되고 있는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막에 여러 가지 물질을 첨가하여 특성 향상을 위한 연구가 이루어지고 있다.

본 연구에서는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막에 Au를 첨가하여 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 static tester를 사용하여 각 조성에 따른 상변화 속도의 차이를 비교하였다. 또한 특정 온도에서 등온 열처리를 수행한 후 XRD, 4-point-probe, UV-Vis-IR 장비를 사용하여 비정질 박막과 결정화된 박막의 물성과 전기적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 합금은 $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ 유사이원 (pseudo-binary) 조성을 따르는 대표적인 상변화 메모리 매질로 이용되고 있다. 본 연구에서는 $(\text{Au})_x(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{1-x}$ 에 대해 $x = 0, 0.0110, 0.0323, 0.0625$ 에 각각 대응되는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Au}_{0.0110}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.9890}$, $\text{Au}_{0.0323}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.9677}$, $\text{Au}_{0.0625}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.9375}$ 조성의 시료를 선택하였다. 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 7,059) 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 100°C에서 300°C까지 약 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 10분씩 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 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 1~17 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 Ge-Sb-Te계 물질은 메모리 소자로 사용되는 경우 비정질과 준안정 (metastable) 결정상인 fcc구조 사이의 변화로 동작하는데 그림 1에서 보여주는 바와 같이 150°C 이상에서 그림 1(a)~(d)에 표시한 것처럼 전형적인 fcc 구조 (●)의 XRD 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한 210°C 이상에서 열처리된 박막에서는 2 $\theta \sim 29.5^\circ$ 에서 보이는 HEX(103), 39.5°에서 보이는 HEX(106) 등의 회절면에서 나타나는 강한 피크로부터 hexagonal 구조(○)를 확인할 수 있다. 즉 본 실험에서 사용된 $(\text{Au})_x(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{1-x}$ 박막은 열처리 온도 증가에 따라 비정질→fcc→hexagonal로의 상변화 과정을 보인다. 특히, 150°C 열처리 박막의 경우 그림 1(a)의 박막의 경우 fcc 피크가 나타나지만 Au가 첨가된 나머지 박막의 경우에는 165°C에서부터 약간의 fcc 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이로써 Au의 첨가는 결정화 온도를 증가시키고 열안정성을 증가시키는 것으로 보인다. 열안정성은 상변화물질이 가져야 하는 기본 특성으로서 오랜 시간동안 Data를 유지하는데 더 나은 결과를 보일 것이다 [3,4].

측정된 $T_{OP}(\lambda)$ 값을 Beer의 법칙에 적용하여 파장 의존 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($h\nu < E_{OP}$)에서 Urbach tail로 불리는 지수

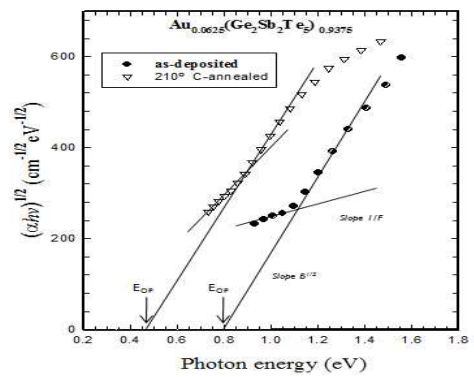
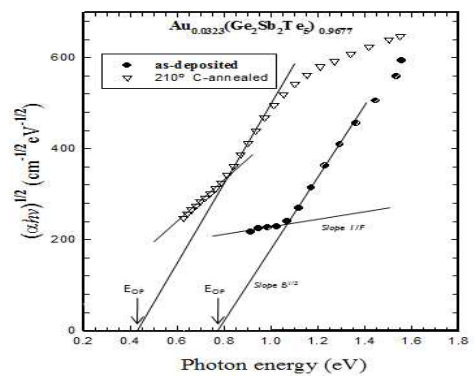
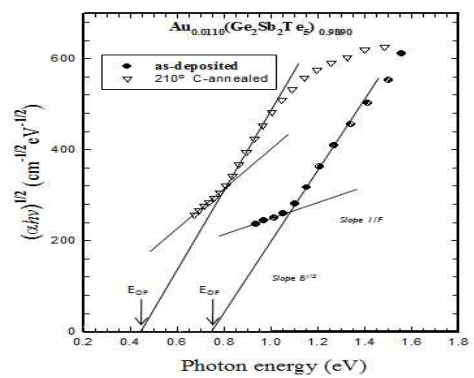
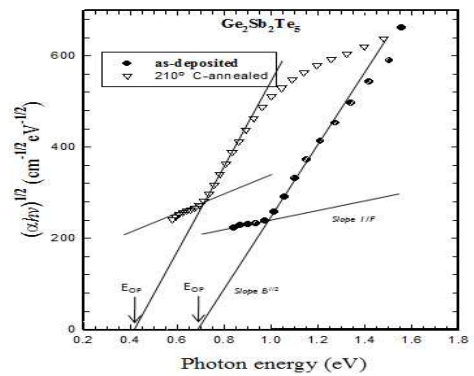
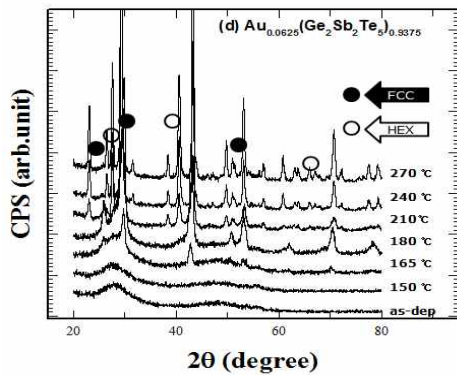
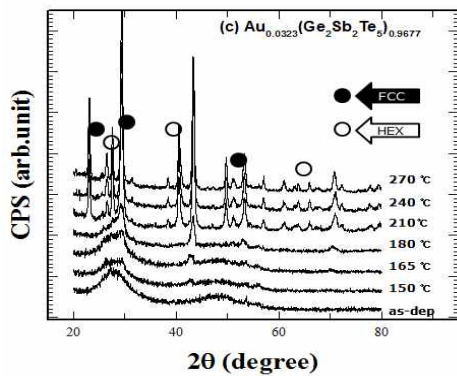
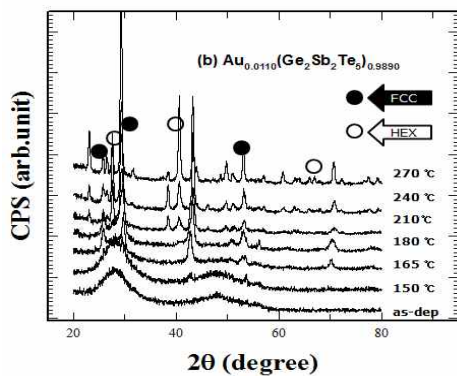
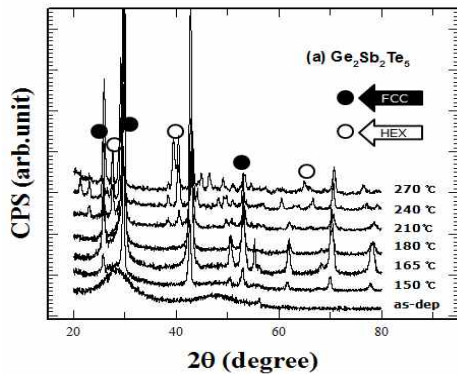


Fig. 1. XRD patterns for (a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, (b) $\text{Au}_{0.0110}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.9890}$, (c) $\text{Au}_{0.0323}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.9677}$, (d) $\text{Au}_{0.0625}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.9375}$ thin films.

Fig. 2. Plots of $h\nu$ vs $(a/h\nu)^{1/2}$ for as-deposited(●) and 210 °C-annealed(▽) films.

Table 1. Values of E_{OP} , $B^{1/2}$ and $1/F$ of as-deposited and 200°C-annealed $(Au)_x(Ge_2Sb_2Te_5)_{1-x}$ 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	0.68	769	106
	210°C	0.42	909	205
$Au_{0.0110}(Ge_2Sb_2Te_5)_{0.9890}$	as-dep	0.75	800	182
	210°C	0.44	889	470
$Au_{0.0323}(Ge_2Sb_2Te_5)_{0.9677}$	as-dep	0.77	800	84
	210°C	0.43	889	444
$Au_{0.0625}(Ge_2Sb_2Te_5)_{0.9375}$	as-dep	0.79	851	117
	210°C	0.46	816	533

함수적 밴드꼬리를 보인다. 또한, Tauc 방정식으로부터 $ahv \propto (hv - E_{OP})^n$ 의 관계를 보인다. 여기서 n은 반도체 재결합 천이과정에 의존하는 상수 값으로 직접 반도체의 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, $hv > E_{OP}$)에 대해 $ahv = B(hv - E_{OP})^2$ 으로 표현되는 흡수 특성을 보인다.

그림 2는 열처리 전후 각 조성 박막의 hv 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 $\sim 10^3 cm^{-1/2}eV^{-1/2}$ 범위의 값을 갖는 것으로 보고되고 있다 [5]. 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 2에서 보는 바와 같이 비정질 상을 갖는 증착후 박막(●)에 비하여 결정상을 갖는 210°C 열처리 (▽) 박막의 기울기 값 $1/F$ 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.

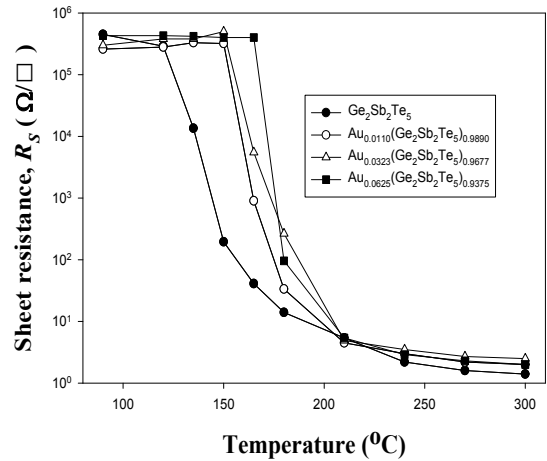


Fig. 3. Variation of sheet resistance of $(Au)_x(Ge_2Sb_2Te_5)_{1-x}$ thin films for annealing temperature.

그림 2(a)의 $Ge_2Sb_2Te_5$ 박막의 경우, ΔE_{OP} 가 0.26 eV로 $B^{1/2}$ 와 $1/F$ 의 변동이 모두 발생하였다. 그림 2 (b)의 $Au_{0.0110}(Ge_2Sb_2Te_5)_{0.9890}$ 의 경우, ΔE_{OP} 가 0.31로 소폭 증가 하였으며 $B^{1/2}$ 보다 $1/F$ 의 변동이 더 컸다. 그림 2(c)의 $Au_{0.0323}(Ge_2Sb_2Te_5)_{0.9677}$ 의 경우, ΔE_{OP} 가 0.34로 가장 증가폭이 큰 것을 알 수 있다. E_{OP} 의 큰 변동은 광학적으로 야기되는 상변화 메모리의 경우 소자의 noise를 줄일 수 있는 장점을 가지는 것으로 평가 될 수 있다. 또한 Au를 첨가한 나머지 박막의 경우 공통적으로 $B^{1/2}$ 의 변화는 거의 없었지만 $1/F$ 의 기울기의 변화 정도가 $Ge_2Sb_2Te_5$ 박막보다 큰 것을 알 수 있었다. 이로써 Au 첨가 박막의 경우 상변화 이후에 무질서도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 상변화 이후의 안정성을 향상시킬 것으로 생각된다. 또한 확장에너지에서의 변동보다는 국제준위에서의 변동에 기인하는 상변화를 일으키는 것으로 생각할 수 있다 [6].

그림 3은 각 조성에 대한 면저항 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. Au첨가 전의 박막과 Au첨가 후 박막의 면저항을 보면 Au의 함량이 증가 할수록 상변화가 일어나는 온도가 150°C에서 180°C 사이로 커지는 것을 볼 수 있다. 결정화 온도는 비정질상에서의 열 안정성에 영향을 미친다. Au의 증가에 따라 상변화 온도가 커지는 것으로 열안정성이 증가하는 것을 알 수 있었다.

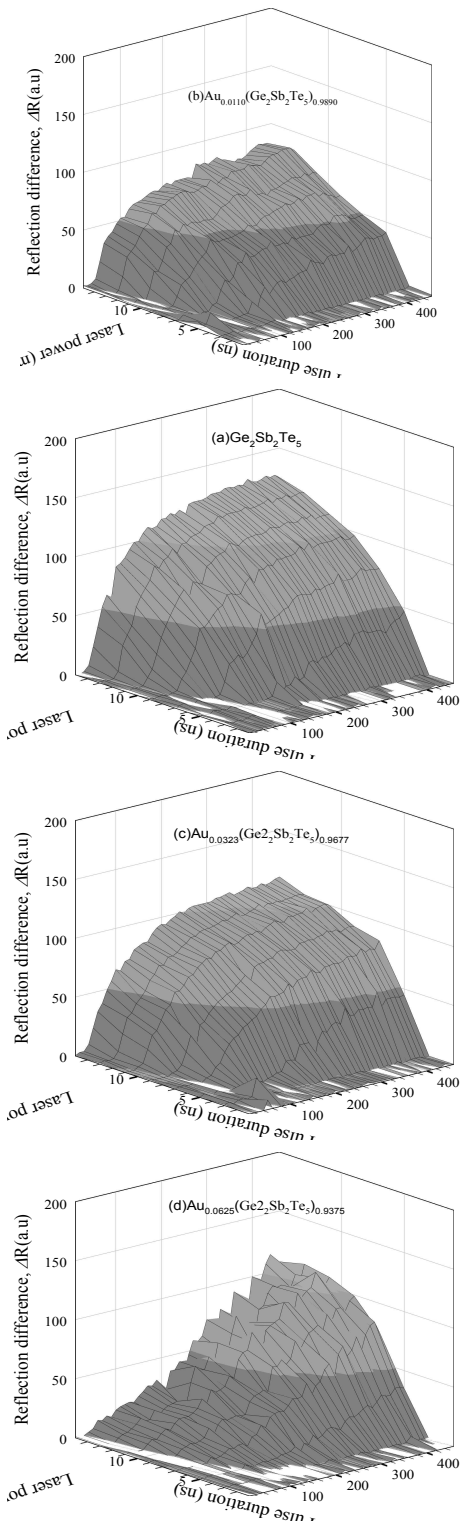


Fig. 4. 3D-mesh plots about reflectivity differences according to crystalline mark formation of $(Au)_x(Ge_2Sb_2Te_5)_{1-x}$.

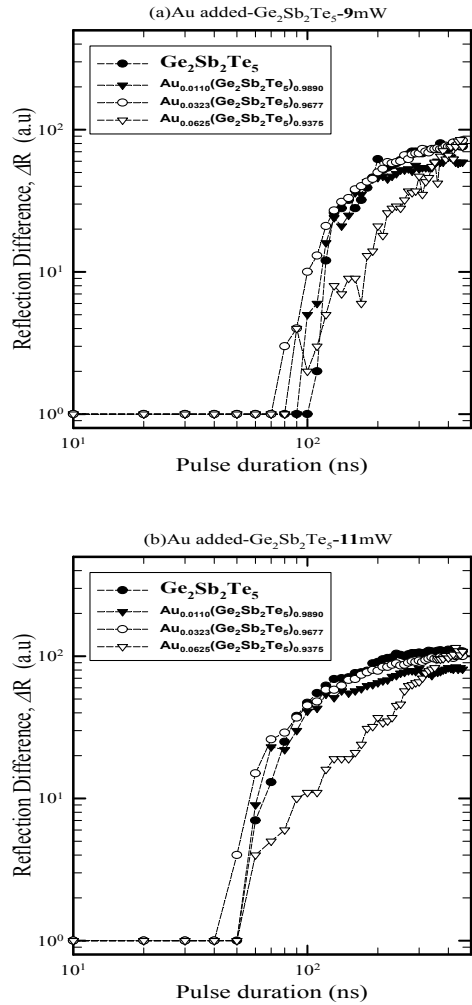


Fig. 5. Reflectivity differences during crystalline mark formation for $(Au)_x(Ge_2Sb_2Te_5)_{1-x}$ thin films measured at (a) 9 mW and (b) 11 mW.

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 ΔR 이 증가함을 알 수 있다. 이로써 레이저 파워 조사 후 비정질-결정질 상변화가 일어나는 것을 확인할 수 있다. ΔR 값의 정도인 기울기가 크에 따라 상변환 속도가 큰 것으로 평가된다. Au 첨가 박막을 (a) $Ge_2Sb_2Te_5$ 와 비교하여 보면 (b) $Au_{0.011}$

$0(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.9890}$ 의 경우 전체적인 ΔR 값이 조금 낮아졌다. 이는 상변환 속도가 약간 느려지는 것으로 보인다. (c) $\text{Au}_{0.0323}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.9677}$ 는 도핑하기 전과 거의 변화가 없는 것을 알 수 있다. (d) $\text{Au}_{0.0625}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.9375}$ 는 나머지와 다른 경향을 보이는데 이는 Au가 과도핑 됨에 따라 상변화 메커니즘이 달라지는 것으로 보인다.

그림 5는 결정화 속도를 보다 비교하기 쉽게 하기 위하여 상대적으로 낮은 파워인 9 mW 및 11 mW에서의 각 조성에 대한 노출 시간에 따른 반사도 차이(ΔR)의 그래프 그렸다. $\text{Au}_{0.0110}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.9890}$ 박막의 경우 두 그래프 모두 도핑전인 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막과 비슷한 결정화 속도를 보였으며 10^2 ns 이후의 후반에는 비교적 약간 낮은 반사도 값을 보였다. $\text{Au}_{0.0323}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.9677}$ 박막의 경우 두 그래프 모두에서 가장 빠른 상변화를 보였다. 이는 메모리 소자로 사용되었을 때 가장 빠른 속도를 보일 것이다. 하지만 (b)Au added- $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -11 mW에서 10^2 ns 이후의 후반에는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막보다 약간 낮은 ΔR 값을 보였다.

4. 결론

본 연구에서는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막에 전이금속인 Au를 첨가한 $(\text{Au})_x(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{1-x}$ ($x = 0, 0.0110, 0.0323, 0.0625$) 박막에서의 구조적, 광학적, 전기적 기본 특성 및 비정질-결정질 간 상변화 속도를 연구하였다. XRD와 4-point-probe (CNT-series)를 통하여 Au의 첨가에 따라 결정화 온도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 비정질상에서의 열안정성이 향상되는 것을 의미한다. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막의 비정질-결정질 상변화는 국제준위 및 확장영역의 변화를 동반하지만, $(\text{Au})_x(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{1-x}$ 박막의 경우 상변화는 확장영역에서의

변화보다 국제준위에서의 구조적 변화에 기인하는 것으로 평가되었다. 또한 Au 첨가 박막의 경우 상변화 후에 무질서도가 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이는 결정질상에서의 안정성이 높을 것으로 보인다. $\text{Au}_{0.0323}(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{0.9677}$ 박막의 경우 가장 빠른 상변화 속도를 보였다. 메모리 소자로 구동하는 경우 가장 속도가 빠를 것으로 평가된다.

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] U. C. Sin, S. M. Jo, S. U. Lyu, and B. G. Yu, *J. KIEEME*, **16**, 10 (2003).
- [2] D. Salamon and B. F. Cockburn, *International Workshop on Memory Technology (Design and Testing MTDT, 2003)* p.86,
- [3] A. Pirovano, A. L. Lacaita, A. Benvenuti, F. Pellizzer, and R. Bez, *IEEE Trans. on Electronic Devices*, **51**, 452 (2004).
- [4] C. Sun, J. Lee, M. Youm, and Y. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 9157 (2006).
- [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).