

## PRAM을 위한 $\text{Ag}_x(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{1-x}$ ( $x = 0, 0.05, 0.1$ ) 박막의 특성

김성원<sup>a</sup>, 송기호, 이현용

전남대학교

### Characteristics of $\text{Ag}_x(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{1-x}$ ( $x = 0, 0.05, 0.1$ ) thin films for PRAM

Sung-Won Kim<sup>a</sup>, Ki-Ho Song, and Hyun-Yong Lee

Chonnam National Univ

**Abstract :** In the paper, we report several experimental data capable of evaluating the phase transformation characteristics of  $(\text{Ag})_x(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{1-x}$  ( $x = 0, 0.05, 0.1$ ) thin films. The  $(\text{Ag})_x(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{1-x}$  phase change thin films have been prepared by thermal evaporation. The crystallization characteristics of amorphous  $(\text{Ag})_x(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{1-x}$  thin films were investigated by using nano-pulse scanner with 658 nm laser diode (power; 1~17 mW, pulse duration; 10~460 ns) and XRD measurement. It was found that the more Ag is doped, the more crystallization speed was so improved. In comparison with  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  thin film, the sheet resistance ( $R_{\text{amor}}$ ) of the amorphous  $(\text{Ag})_x(\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5)_{1-x}$  thin films were found to be larger than that of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  film ( $R_{\text{amor}} \sim 10^7 \Omega/\square$  and  $R_{\text{crys}} 10 \Omega/\square$ ). That is, the ratio of  $R_{\text{amor}}/R_{\text{crys}}$  was evaluated to be  $\sim 10^6$ . This is very helpful to writing current reduction of phase-change random access memory.

**Key Words :** GeSbTe, PRAM, amorphous materials, phase change characteristics, optical properties

### 1. 서 론

오늘날 디지털 시대의 발전과 인터넷 보급의 활성화로 각종 휴대용 전자기기에 필요한 반도체 기술은 높은 저장밀도, 빠른 속도, 비휘발성, 낮은 생산가격, 낮은 전력소모 등 다양한 조건을 만족해야 한다. 이러한 요구에 부합하는 차세대 비휘발성 메모리 소자로서 PRAM은 비정질과 결정질 간의 상변화를 통한 저항차를 이용하는 비휘발성 메모리 소자로서 고집적도에 유리하고, 소자의 구조와 제작공정이 단순하며, 빠른 동작속도와 높은 재기록 횟수를 가진다[1].

PRAM에 사용되는 상변화 재료로서 Se 및 Te를 기반으로 하는 칼코게나이드계 물질이 연구되고 있다. 칼코게나이드 물질에 Ge, Sb 와 같은 4족 혹은 5족 원소를 첨가하면 결정화 온도를 증가시키거나 구조적인 안정화를 향상시킬 수 있다. 특히 Te에 Ge과 Sb이 첨가된  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  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. 이러한 GeSbTe계 화합물 중 특히  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 의 경우에 비교적 빠른 상변화 속도를 가지고 구조적인 안정성이 높아서 현재 가장 적합한 상변화 재료로서 사용되고 있다[2,3].

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. 실 험

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  $1 \times 10^{-5}$  Torr 의 진공에서 Si(100) 및 유리(Corning glass 7059) 기판 위에 진공 열증착 방식으로 제작하였다. 증착된 박막은 각 조성별로 100°C에서 300°C까지 약 50°C 간격으로 열처리를 실시하였다. 열처리 과정은 200 sccm의  $\text{N}_2$  분위기에서 진행하였다. 열처리 전, 후 박막은 XRD (X'pert PRO MRD) 측정을 통하여 각 상의 구조를 분석하였다. 열처리 온도에 따른 전기적 특성을 파악하기 위하여 4-point probe (CNT-series)를 이용하여 박막의 면저항을 측정하였다. 최종적으로 658 nm의 레이저 다이오드가 장착된 나노-펄스 스캐너(nano-pulse scanner)를 사용하여 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. 증착직후와 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. 또한 250°C 이상에서 열처리된 박막은 noise가 다소 발생하지만 20~29.5°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  $\rightarrow$  fcc  $\rightarrow$  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 열처리에서 조차 HEX (106) 피크는 관찰되지 않았다. 이상으로부터 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 박막에 첨가된 Ag는 비정질 상 안정제로 작용하고 fcc 상으로부터 hexagonal 상으로의 전이를 어렵게 하며, 전반적으로 결정화 온도를 높이는 작용을 하는 것으로 생각할 수 있다.

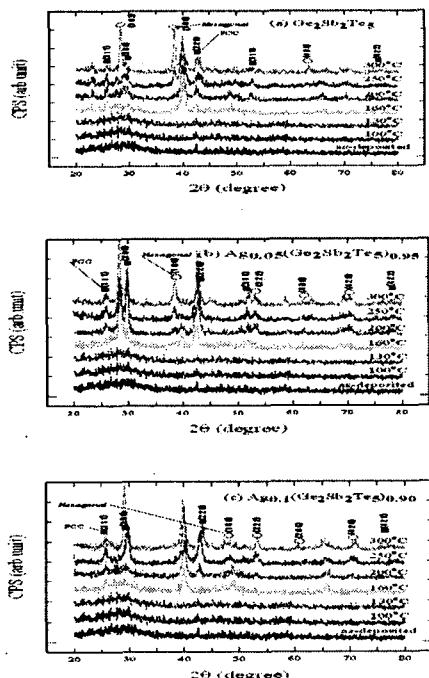


그림 1. (a) Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, (b) Ag<sub>0.05</sub>(Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>0.95</sub> 및 (c) Ag<sub>0.10</sub>(Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>0.90</sub> 박막의 XRD 패턴

그림 2는 각 조성에 대한 면저항 값을 보여준다. Ag의 함량이 증가할수록 면저항 값이 증가하며 특히, Ag<sub>0.10</sub>(Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>0.90</sub>의 경우는 다른 조성에 비하여 상대적으로 비정질과 결정상 모두 매우 높은 면저항 값을 보여준다. Ag의 첨가에 따른 높은 무질서도에 의한 간 내 상태는 비정질의 저항을 높이고 열전도도를 낮춘다. 이러한 열전도도의 감소는 광 측은 전류에 의해 발생하는 열의 효율을 높일 수 있을 것이다. 또한 비정질에서 높은 저항은 메모리 소자로 구동하는 경우 필요한 소비전력을 낮출 수 있다.

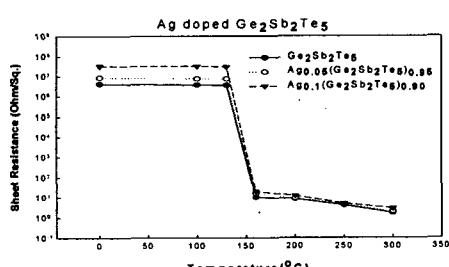


그림 2. (Ag)<sub>x</sub>(Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>1-x</sub> 박막의 열처리 온도에 따른 면저항 변화.

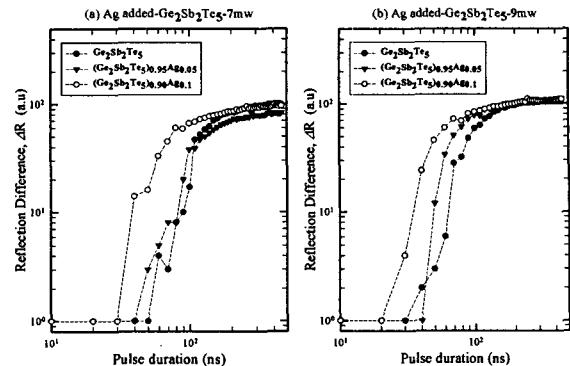


그림 3. (a) 7 mW 및 (b) 9 mW에서 측정된 (Ag)<sub>x</sub>(Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>1-x</sub> 박막의 결정화 형성에 따른 반사도 변화

나노-펄스 스캐너 측정을 통하여 광 조사 전 후의 반사도 차이를 바탕으로 상변화 재료들의 결정화 속도 및 결정화 정도를 비교하였다. 그림 3는 상대적으로 낮은 파워인 7 mW 및 9 mW에서의 각 조성에 대한 로그-스케일의 pulse duration vs reflection difference ( $\Delta R$ )의 그래프를 보여 준다. Ag의 첨가량이 증가하면서 결정화 속도는 증가되었고, 9 mW에 대해 Ag가 약 0.1첨가됨에 따라 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 박막의 결정화 속도는 30 ns에서 20 ns로 크게 향상되었음을 볼 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> 박막에 전기전도성이 우수한 Ag를 첨가한 (Ag)<sub>x</sub>(Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>)<sub>1-x</sub> 박막에서의 구조적, 광학적, 전기적 기본 특성 및 비정질-결정질 간 상변화 속도를 연구하였다. XRD 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. 또한 Ag의 첨가에 따라 면저항 값은 증가하고 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] R. Nealson, D. Nealson, Gordon Moore, "Nonvolatile and reprogrammable, the read-mostly memory is here", Electronics, pp. 56, (1970).
- [2] Jon Maimon, Ed spall, Robert Quinn, Steven Schnur, "Chalcogenide based Non-volatile Memory Technology", 2001 IEEE, pp. 2289 (1985).
- [3] S. Ovshinsky, " Amorphous Materials-The Key to New Devices", IEEE proc. of CAS, Vol. 1, pp. 33, (1998)