

PRAM 용 GST계 상변화 박막의 조성에 따른 특성

장 낙 원†

(원고접수일 : 2005년 8월 2일, 심사완료일 : 2005년 8월 31일)

Properties of GST Thin Films for PRAM with Composition

Nak-Won Jang†

Abstract : PRAM (Phase change random access memory) is one of the most promising candidates for next generation Non-volatile Memories. The phase change materials have been researched in the field of optical data storage media. Among the phase change materials, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ is very well known for its high optical contrast in the state of amorphous and crystalline. However, the characteristics required in solid state memory are quite different from optical ones. In this study, the structural properties of GeSbTe thin films with composition were investigated for PRAM. The 100-nm thick $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and Sb_2Te_3 films were deposited on SiO_2/Si substrates by RF sputtering system. In order to characterize the crystal structure and morphology of these films, x-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), differential scanning calorimetry (DSC) and 4-point measurement analysis were performed. XRD and DSC analysis result of GST thin films indicated that the crystallization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films start at about 180 °C and Sb_2Te_3 films start at about 125 °C.

Key words : Phase change random access memory(상변화 메모리), Non-volatile memory(비휘발성 메모리), Amorphous(비정질), Crystalline(결정질), Sheet resistance(면저항)

1. 서 론

IT(정보기술)시대의 도래와 함께 급격하게 증대되는 정보량에 대응하기 위해서는 초고속의 정보 저장 매체에 대한 요구가 더욱 확대되고 있다. 디지털 TV와 홈네트워킹 등 주요 전자시스템이 디지털화 되면서 정보저장기술의 핵심소자인 메모리

소자 사용량이 급증하고 있고, 특히 최근 PDA, 휴대전화, MP3, 디지털 카메라 등 휴대형 저장매체 시장의 급속한 발전으로 배터리 없이도 데이터를 저장할 수 있는 초고속, 대용량, 저전력 비휘발성 메모리에 대한 요구가 강해지고 있다.

현재 비휘발성 메모리 시장의 75% 이상을 플래시메모리가 사용되고 있으나 동작속도가 느린 단

† 책임저자(한국해양대학교 전기전자공학부), E-mail: nwjang@bada.hhu.ac.kr, Tel: 051)410-4413

점이 있어 차세대 메모리로는 부족한 면이 있다. 플래시메모리의 대안으로 FRAM (Ferroelectric RAM), MRAM (Magnetic RAM), PRAM (Phase Change RAM) 등의 새로운 메모리소자에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다. 그 중에서 상변화 메모리 PRAM은 기존의 전하 축적 개념의 메모리가 아닌 일정한 전기저항을 갖는 칼코게나이드 상변화 재료에 인가되는 전류에 따라 결정립 혹은 비정질로 변화되어 기록과 재생에 필요한 저항의 차이에 의해 동작하는 메모리 소자로, 정보를 저장하는 고속의 메모리 동작 특성과 나노 스케일에 의한 고집적화를 실현할 수 있는 안정된 메모리로 주목받고 있다^{[1], [2]}. 상변화 재료는 기존의 CD-RW, DVD-RW 등의 광디스크 저장 매체에 응용되면서 구조 및 결정 특성에 대한 연구는 꾸준히 이어지고 있으나^{[3], [4]}, 상변화 재료가 반도체 메모리 소자로 응용된 것은 그 기간이 얼마 되지 않아 상변화 재료의 구조 변화에 따른 전기적 성질의 변화, 집적공정 진행에 따른 열화의 원인, 반복사용에 따른 신뢰성의 문제 등에 대한 연구는 아주 미미한 실정이다.

최근 상변화 메모리의 연구동향은 소비전력을 낮추고 메모리 소자의 안정성 및 신뢰성을 확보하는데 초점이 맞추어져 있으며^{[5], [6]}, 이러한 문제를 해결하기 위하여 PRAM 단위 셀의 구조뿐만 아니라 새로운 상변화 재료에 대한 연구가 매우 중요하게 대두되고 있다. 상변화 재료가 반도체 메모리 소자로 응용이 되는 경우, 열 공급원으로 광 메모리의 레이저 열이 아닌 전류의 주열 열에 의한 상전이가 이루어지며, 광학적 반사를 차이가 아닌 전기 저항 차이를 이용하기 때문에 상변화 재료의 전기적 특성에 대한 연구가 절대적으로 필요하다. 현재 상변화 메모리에 이용되고 있는 상변화 재료는 이미 광 디스크 분야에 상용화되어 잘 알려져 있는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성을 사용하고 있으나 아직 명확한 이론적 배경이 미미한 실정이며, 광 메모리 소자가 아닌 반도체 메모리에서 저장 재료로 사용되기 위해서는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 의 광학적 특성이 아닌 구조적 특성과 전기적 특성과의 연관성에 대한 연구가 필수적이다. 또한 고속 스위칭

동작을 할 수 있는 결정화 속도가 빠르며, 반복 사용에 있어서 안정적인 동작을 하는 신뢰성을 갖는 새로운 상변화 재료의 개발이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 Ge-Sb-Te 삼성분계 조성 중에서 상변화 메모리에 응용하기 적합한 조성을 알아보기 위해 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 Sb_2Te_3 조성의 박막을 RF sputtering 시스템을 이용하여 제작한 후, 박막의 조성 및 증착 온도에 따른 구조적, 열적, 전기적 특성을 평가하여 상변화 메모리로 응용이 가능한지 알아보았다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 조성에 따른 상변화 물질의 특성을 알아 보기 위해 순도 99.99%의 3인치 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 Sb_2Te_3 단일 Target을 사용하여 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, Sb_2Te_3 조성의 상변화 박막을 RF sputtering 법으로 $\text{SiO}_2(500\text{\AA})/\text{Si}(n\text{-type})$ 기판위에 상변화 박막을 증착하였다. 증착에 사용된 Si 기판은 trichloroethylene (TCE), 아세톤, 메탄올 및 증류수에 넣고 초음파 세척기로 각각 5분간 세척하는 organic cleaning 법으로 세척한 후, 질소 가스로 수분을 제거하였다.

Target과 장착된 기판 사이의 거리는 10 cm이었으며, 챔버 내의 초기 진공도를 2×10^{-6} Torr를 유지하였다. 박막 증착시 Target에 걸리는 RF power는 100W로 고정하였다. 상변화 재료의 저항을 증가시키기 위하여 아르곤에 질소를 혼합한 N_2/Ar ($\text{N}=7\text{at}\%$) 혼합가스를 사용하였으며, 공정 압력을 5 mtorr로 유지하면서 박막을 증착하였다. 증착 온도에 따른 박막의 결정화 특성을 알아보기 위해 기판온도를 상온, 150°C, 200°C로 변화시키며 박막을 증착하였다. 증착된 박막의 두께는 surface profiler (Alpha step 500 KLAensor)를 이용하여 측정하였으며, 상변화 박막은 $90 \pm 5.4 \text{\AA}/\text{min}$ 의 성장률을 보였으며, 각 시편의 두께는 1000 Å로 균일하게 증착하였다.

RF sputter 법으로 증착된 상변화 박막의 조성 및 증착 온도에 따른 구조적, 열적, 전기적 특

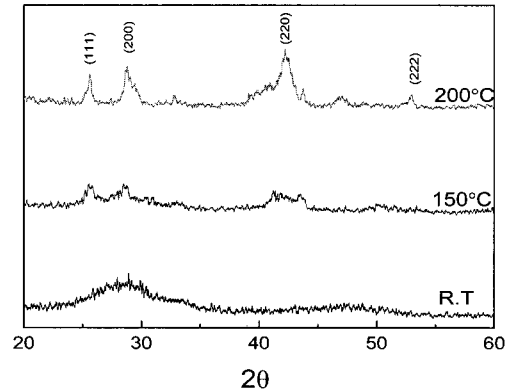
성을 분석하였다. 증착된 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 Sb_2Te_3 박막의 증착 온도에 따른 결정성을 알아보기 위해 XRD (X-ray Diffractometer: Rigaku, D/MAX-RC)를 이용하였으며, 증착온도에 따른 표면 거칠기를 확인하기 위하여 AFM (Atomic Force Microscope : SPA 400) 으로 RMS (root mean square) 값을 조사하였다. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 Sb_2Te_3 조성의 박막을 각각 유리 기판 위에 200 nm 두께로 증착한 뒤 굽어내어 분말로 만든 후, 분말의 승온 속도를 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 변화시키며 상전이 온도를 측정하는 DSC (Differential Scanning Calorimetry) 분석을 하였다. 상변화 재료의 상전이에 따른 전기적 특성을 알아보기 위해 증착된 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 Sb_2Te_3 박막의 온도를 증가시키며 4-point probe measurement (FPP-5000 4-Point Probe) 를 사용하여 온도에 따른 면저항 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

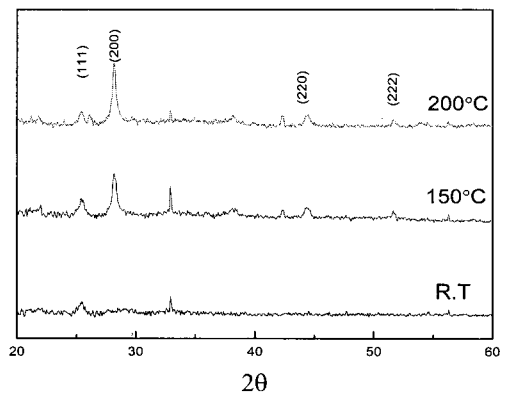
본 연구에서는 증착조건에 따른 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 Sb_2Te_3 박막의 상전이와 미세 구조의 특성을 조사하였다. Fig. 1은 증착온도를 상온, $150\text{ }^\circ\text{C}$, $200\text{ }^\circ\text{C}$ 로 변화시키며 제작된 각 시편의 XRD 결과를 나타내었다. 그림에서 보듯이 상온에서 증착된 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 시편의 경우 회절 피크가 관찰되지 않는 비정질상을 나타내었고, 증착 온도를 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 로 증가한 시편의 경우 약하게 결정화 피크가 약하게 관찰되어 비정질상과 결정질이 혼재되어 있음을 알 수 있다. $200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 증착된 시편의 경우, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막의 결정구조가 면심입방정 (face-centered cubic) NaCl 구조임을 나타내는 (111), (200), (220), (222) 결정화 피크들을 관찰할 수 있어, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막이 비정질상에서 준안정상으로 상전이가 이루어진 것을 알 수 있다^[7].

또한, 증착온도에 따른 Sb_2Te_3 박막의 XRD 결과는 그림에서 보듯이 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막과 다른 특성을 보이고 있다. 상온에서 증착된 시편의 경우 결정화 피크가 관찰되지 않는 비정질상을 보이는

반면, 증착온도 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 의 Sb_2Te_3 박막의 경우 (015), (110), (205) 피크등이 관찰되어 이미 결정화가 이루어진 것을 알 수 있다. 이는 Sb_2Te_3 박막이 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 보다 낮은 온도에서 결정화가 이루어진 것으로, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 조성에 비해 낮은 결정화 온도를 갖는 것을 알 수 있다.



(a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$



(b) Sb_2Te_3

Fig. 1 X-ray diffraction of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and Sb_2Te_3 thin films as a function of deposition temperature.

증착된 박막이 메모리 소자로 응용되는데 있어 박막의 표면 형상은 중요한 요소이다. 본 연구에서는 조성 및 증착 온도에 따른 표면 거칠기 변화를 관찰하기 위해 스캔 영역을 $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ 로 하여 AFM 분석을 하였다. Table 1은 증착온도에 따라 측정한 표면 거칠기의 RMS 값을 나타내었고,

Table 1 RMS roughness of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and Sb_2Te_3 thin films

조성	증착 온도	표면 거칠기 (nm)
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	상 온	0.997
	150 °C	1.854
	200 °C	2.448
Sb_2Te_3	상 온	1.023
	150 °C	3.134
	200 °C	6.758

Fig. 2는 각 조성에서 증착온도 변화에 따른 표면 거칠기 AFM 사진을 나타내었다. Table 1에서 보듯이 증착온도가 상온에서 200°C로 증가함에 따라 표면 거칠기가 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막은 0.997(nm)에서 2.448(nm)로 증가하였으며, Sb_2Te_3 박막의 경우 1.023 (nm)에서 6.758 (nm)로 증가하여 증착 온도가 증가할수록 표면이 거칠어짐을 알 수 있다. 상변화 재료의 조성에 따른 특성을 보면 결정화 온도가 낮은 Sb_2Te_3 박막이 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막보다 동일한 증착 온도에서 더

큰 표면 거칠기를 나타내는 것을 볼 수 있다. 상변화 재료의 증착온도가 증가하면 박막이 비정질 상태에서 결정질로 상전이가 이루어지면서 내부 공공 등이 없어지고 결정립들이 합쳐지면서 표면이 거칠어지고 불균일해지는 것으로 생각된다.

본 연구에서는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 Sb_2Te_3 박막의 열적 특성을 알아보기 위해 DSC 분석을 하였다. 상변화 메모리는 상변화 재료가 주울 열에 의한 상전이가 이루어져 동작하는 소자이므로 열적 활성화 과정인 상전이에 대한 열분석이 매우 중요하다. 유리기판에 증착된 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 Sb_2Te_3 박막을 굽어서 분말 시편을 만든 뒤 승온 속도를 10 °C/min 으로 유지하면서 상전이 온도를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다.

Fig 3에서 보는 바와 같이 비정질인 상변화 재료 박막내에 결정질 핵이 생성되고 성장하여 결정화가 이루어지는 상전이 온도는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막의 경우 180 °C 이었고, Sb_2Te_3 박막은 125 °C로 Sb_2Te_3 박막이 55 °C정도 낮은 상전이 온도를 갖는 것을 알 수 있다. 이는 앞의 Fig. 1의 XRD

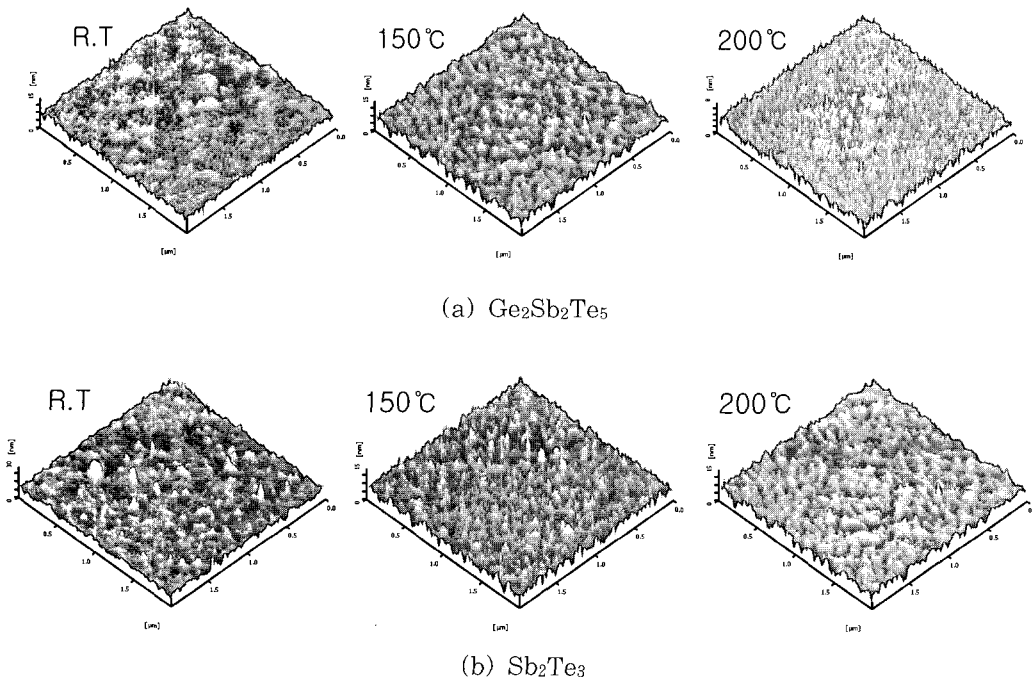


Fig. 2 AFM images of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and Sb_2Te_3 thin films as a function of deposition temperature.

분석과 일치하는 결과로 DSC 분석을 통하여 좀 더 정확한 상전이 온도를 얻을 수 있었다.

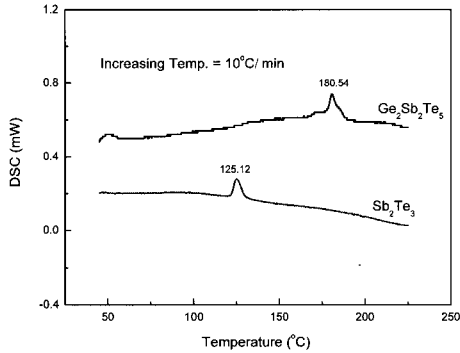


Fig. 3 DSC curves for $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and Sb_2Te_3 thin films.

상변화 재료는 온도가 변함에 따라 비정질에서 결정질로 상전이가 일어나면 전기 전도도 및 전기 저항이 급격히 변화한다. 따라서 본 연구에서는 4-point probe measurement 를 사용하여 증착된 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 Sb_2Te_3 박막의 온도에 따른 면저항을 측정하여 상전이 전후의 전기적 특성에 대해 조사하였다. 열처리과정 동안에 상변화 박막이 산화되는 것을 막기 위해 질소 분위기에서 열처리를 수행하였다.

Fig. 4는 상온에서 비정질 상태로 증착된 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 Sb_2Te_3 박막의 온도에 따른 면저항의 변화를 나타내었다. Fig. 4 에서 보는 것과 같이 상온에서 증착된 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막은 125 °C 까지는 높은 면저항을 나타내다가 150 °C ~ 200 °C 사이에서 급격히 면저항이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 비정질상에서 결정질상으로 급격히 상전이가 이루어지는 것을 나타낸다⁷⁾. 앞서 나타낸 DSC 와 XRD 결과와 면저항 변화 결과를 비교하여 볼 때, 면저항이 크게 감소하는 온도인 150 °C는 XRD 분석 결과에서 나타나듯이 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막내에 비정질상과 결정질상이 혼재되어 있는 온도이고 DSC 분석을 통해 얻은 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막의 상전이 온도는 180 °C 보다 낮은 온도임에도 불구하고, 온도가 150 °C에서 면저항이 크게 감소함을 볼 수 있

는데, 이는 상변화 재료의 일부 면적만이 비정질상에서 결정질상으로 바뀌어도 면저항은 크게 감소된다는 나타낸다.

Sb_2Te_3 박막은 100 °C ~ 150 °C 사이에서 급격히 면저항이 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 Sb_2Te_3 박막은 비정질상일 때의 면저항 값은 1.2 $\text{M}\Omega/\square$ 의 값을 나타내었고, 결정질상일때는 890 Ω/\square 의 값을 나타내어 상전이 전후의 저항 차이가 $10^4 \Omega/\square$ 정도로 상변화 메모리 소자의 상변화 물질로 사용하는데 충분한 전기 저항 차이를 얻을 수 있었다.

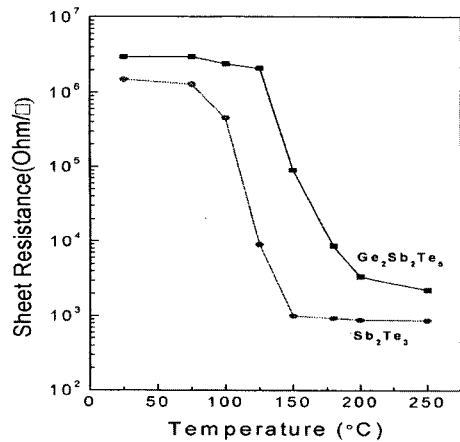


Fig. 4 Temperature dependence of the sheet resistance of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and Sb_2Te_3 thin films

4. 결 론

본 연구에서는 조성에 따른 상변화 재료의 특성을 알아 보기위해 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 Sb_2Te_3 조성의 상변화 박막을 RF sputtering 법으로 제작하여, 상변화 박막의 조성에 따른 구조적, 열적, 전기적 특성을 알아본 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 Sb_2Te_3 박막의 XRD 분석 결과 상온에서 증착된 박막은 비정질상을 나타내었고, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막은 증착 온도를 150°C에서 200°C 사이에서 면심입방정 구조인 결정질로, Sb_2Te_3 박막은 증착 온도를 100°C에서 150°C

- 사이에서 결정화가 이루어진 것을 알 수 있다.
2. 증착 온도가 상온에서 200℃로 증가함에 따라 표면 거칠기가 Ge₂Sb₂Te₅ 박막은 0.997(nm)에서 2.448(nm)로 증가하였으며, Sb₂Te₃ 박막의 경우 1.023 (nm)에서 6.758 (nm)로 증가하여 증착 온도가 증가할수록 표면이 거칠어짐을 알 수 있었다.
 3. Ge₂Sb₂Te₅ 와 Sb₂Te₃ 박막의 DSC 분석 결과, 상변화 박막이 완전히 결정화가 이루어지는 상전이 온도는 Ge₂Sb₂Te₅ 박막은 180 °C 이었고, Sb₂Te₃ 박막은 125 °C 이었다.
 4. 상온에서 증착된 Ge₂Sb₂Te₅ 박막은 150 °C 전후, Sb₂Te₃ 박막은 110 °C 전후에서 상변화 물질 일부가 비정질에서 결정질로 바뀌면서 면저항이 급격히 감소되는 것을 알 수 있다.
 5. Ge₂Sb₂Te₅ 박막과 Sb₂Te₃ 박막은 상전이 전후의 저항 차이가 10⁴ Ω/□ 정도로 상변화 메모리 소자의 상변화 물질로 사용하는데 충분한 전기저항 차이를 얻을 수 있었다.

후 기

“본 연구는 2004년 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음.”(KRF-2004-002-D00246)

참고문헌

- [1] S.Ovshinsky, “Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures”, Phys. Rev. Lett., Vol.21 (20), pp.1450, 1968
- [2] S.Lai, T.Lowrey, “OUM - A 180 nm nonvolatile memory cell element technology for stand alone and embedded applications”, IEEE IEDM Tech. Dig., pp803, 2001.
- [3] N. Akahira, N. Yamada, K. Kimura, M. Takao, “Recent Advances in Erasable Phase-Change Optical Disks”, SPIE Vol.899 Optical Storage Technology and Applications, pp.188, 1988.
- [4] N.Yamada, E.Ohno, K.Nishiuchi, N.Akahira, M.Takao, “Rapid-Phase Transitions of GeTe-Sb₂Te₃ Pseudobinary Amorphous Thin Films for an Optical Disk Memory”, J. Appl. Phys., Vol.69(5), pp.2849, 1991.
- [5] Y.H.Ha, J.H.Yi, H.Horii, J.H.Park, S.H.Joo, S.O.Park, U.I.Chung, J.T.Moon, “An Edge Contact Type Cell for Phase Change RAM Featuring Very Low Power Consumption” IEEE Symposium on VLSI Tech. Dig., pp.175, 2003.
- [6] S.H.Lee, Y.N.Hwang, S.Y.Lee, K.C.Ryoo, S.J.Ahn, H.C. Koo, W.C.Jeong, Y.T.Kim, G.H.Koh, G.T.Jeong, H.S.Jeong and Kinam Kim, “Full Integration and Cell Characteristics for 64Mb non-volatile PRAM”, IEEE Symposium on VLSI Tech. Dig., pp.20, 2004.
- [7] I. Friedrich, V. Weidenhof, W. Njoroge, P. Franz, M.Wuttig, “Structural transformation of Ge₂Sb₂Te₅ films studied by electrical resistance measurements”, J. Appl. Phys., Vol.87, No.9, pp.4130, 2000

저 자 소 개



장낙원 (張樂元)

1967년 11월 7일생. 1990년 연세대학교 전기공학과 졸업, 1992년 연세대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사), 1999년 연세대학교 대학원 전기공학과 졸업(박사), 1992~1995년 삼성전자 AMLCD 사업부, 1999~2003년 삼성전자 반도체연구소, 2003년 9월~현재 한국해양대학교 전기전자공학부 교수.