

Evaluation of Phase Transition Behavior of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Thin Film for Phase Change Random Access Memory

Woo Hyuk Do, Sung Soon Kim, Jun Hyun Bae, Jun Ho Cha, Kyung Ho Kim,
Young Kook Lee,* and Hong Lim Lee[†]

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received September 19, 2006; Accepted November 8, 2006)

상변환 메모리의 응용을 위한 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막의 상변환 거동 평가

도우혁 · 김성순 · 배준현 · 차준호 · 김경호 · 이영국* · 이홍림[†]

연세대학교 세라믹공학과

*연세대학교 금속시스템공학과

(2006년 9월 19일 접수; 2006년 11월 8일 승인)

ABSTRACT

The phase transition behavior of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) thin film, which is a candidate material of recording layer for phase change random access memory (PRAM), has been evaluated using an in-situ reflectance measurement method. The experimental data have been analyzed by using johnson-mehl-avrami-kolomogorov (JMAK) model. JMAK model can be used only in isothermal state. However, temperature changes with time during the operation of PRAM. To apply JMAK equation to PRAM simulation, it has been assumed that the temperature increases stepwise and isothermally. By using JMAK equation and assumption for the transient state, the phase transition behavior of GST thin film has been predicted under $3^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate in this study. The simulation result agrees well with the experimental results. Therefore, it can be concluded that JMAK equation can be used for the PRAM simulation model.

Key words: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, PRAM, Phase transition, JMAK, In-situ reflectance measurement method

1. 서 론

메모리 반도체 소자는 현재까지는 dynamic random access memory(DRAM), static random access memory(SRAM) 그리고 flash 메모리를 중심으로 발전하여 왔다. 기존의 메모리는 컴퓨터 산업의 성장과 함께 휘발성 메모리인 DRAM 위주로 발전해 왔으나 최근 몇 년간 급격한 휴대용 기기 산업의 발전으로 비휘발성 메모리 시장이 기존 휘발성 메모리 시장을 뛰어넘는 성장을 하고 있다. 현재 비휘발성 메모리 시장을 주도하고 있는 메모리는 flash 메모리 소자이다. 그러나 flash 소자의 경우 업체간 경쟁에 의해 제품의 가격은 떨어지고 있는데 반해 새로운 공정의 도입 등으로 인해 공정 단가는 지속적으로 상승하고 있는 실정이다. 따라서 DRAM의 낮은 가격과 SRAM의 빠른 데이터 처리 속도 및 flash 소자의 비휘발성 특성을 고루 갖추고 있는 새로운 개념의 메모리의 필요성이 제기되고 있다.

이러한 이유로 현재 많은 연구자들이 새로운 개념의 메모리 소자를 만들기 위해서 연구하고 있다. 그 중 phase change random access memory(PRAM)는 빠른 읽고 쓰기, 우수한 데이터 보존성 및 기존 CMOS 공정을 이용할 수 있다는 장점을 가지고 있어 가장 상용화에 근접한 차세대 메모리로 평가 받고 있다.¹⁾

PRAM은 기록막 물질의 상변화를 데이터 기록 메커니즘으로 사용한다.¹⁻³⁾ PRAM의 기록막 물질에 요구되는 조건은 빠르고 가역적인 상변환 특성과 비정질과 결정질 간의 전기 저항 차이가 커야 한다는 것이다. 현재 유력한 PRAM의 기록막 후보 물질로 chalcogenide계 물질이 연구되고 있다. Chalcogenide계 물질 중 대표적으로 Ge-Sb-Te 계는 빠른 상변환 특성과 상변환에 따른 저항 차이가 100 배 이상 나타나는 것으로 알려져 있다. 이 중 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (이하 GST) 조성은 상변환 과정중의 상안정성과 빠른 상변화 거동을 나타내어 PRAM의 기록막 후보로 활발히 연구되고 있다.¹⁻³⁾

PRAM의 기본 동작은 전극과 접촉하는 영역에 전류를 흘려 가열하는(joule heating) 방법을 사용하여 기록막의 상을 변화시킨다.⁵⁾ PRAM의 동작은 결정질을 비정질화시키는 과정인 reset 과정과 비정질을 결정질화시키는 set

[†]Corresponding author : Hong Lim Lee

E-mail : htm@yonsei.ac.kr

Tel : +82-2-2123-2849 Fax : +82-2-365-5882

과정으로 구분할 수 있다. Reset 과정에 필요한 전류는 기록막의 온도를 용점(623°C) 이상까지 수 ns안에 올릴 수 있는 수준이어야 한다. Set 과정에서 인가되는 전류는 GST의 유리전이 온도와 용점 사이의 온도를 기록막에 인가시키며 이 온도는 GST의 결정의 생성 및 성장을 촉진시킨다. Reading 과정은 상변화에 영향을 주지 않을 정도의 매우 작은 전류를 인가하여 reset 상태와 set 상태의 전기저항차를 읽어 내는 단계이다.

현재 PRAM 설계의 방향성을 제시하기 위하여 PRAM 동작을 예측하려는 많은 시도가 있다. PRAM의 동작은 기록막 물질, 즉 GST의 상변환 특성에 의존한다. 따라서 PRAM의 동작을 예측하기 위해서는 정확한 GST의 상변환 거동에 대한 고찰이 밀바탕 되어야 한다.

본 연구에서는 GST 박막의 상변환 특성을 실시간 반사도 측정법을 이용하여 평가하였다. 실시간 반사도 측정법을 이용하여 측정된 데이터를 johnson-mehl-avrami-kolmogorov(JMAK) 모델을 이용하여 분석하였다. 이렇게 측정된 GST의 상변환 속도식을 이용하여 GST의 상변환 특성을 예측하였다.

2. 실험 방법

GST 막의 증착을 위해 본 실험에서는 DC magnetron sputter를 사용하였다. 기판으로는 10×10 mm 크기를 갖는 silica glass를 사용하였다. Target은 Ge₂Sb₂Te₅(고순도, 99.99%, Japan) 제품을 사용하였다. Sputtering시 인가 전력은 45 W를 사용하였고 공정압력(working pressure)은 5×10⁻³ Torr이며 Ar plasma를 이용하였다. 증착 시 Ar gas의 유량은 유량조절기(mass flow controller)를 이용하여 50 sccm으로 고정하여 상온에서 증착을 하였다. 이런 공정조건하에서 100 nm의 두께를 가지는 GST막을 증착하였다. 모든 실험은 15 min간 pre-sputtering를 시행하여 target 표면에 존재하는 산화막이나 오염물을 제거하였다.

GST의 경우 결정질과 비정질간의 반사도 차이가 결정상 분율에 직선적으로 변화한다고 알려져 있다. 반사도의 변화와 결정상 분율(χ)간의 관계를 아래 식에 나타내었다.⁶⁾

$$\chi = \frac{R_{(t)} - R_{am}}{R_{cr} - R_{am}} \quad (1)$$

여기서 $R_{(t)}$ 는 시간 t 에서의 반사도, R_{am} 는 비정질상태에서의 반사도 그리고 R_{cr} 은 결정질 상태에서의 반사도이다. 이러한 반사도와 결정상분율의 관계를 이용하여 GST의 상변환 거동을 실시간으로 측정하기 위하여 Fig. 1과 같이 실시간 반사도 측정 장치를 제작하였다. 레이저를 표면에 조사하고 표면으로부터 반사되어 나오는 광을 photodetector를 이용하여 수집하였다. 획득한 반사도 데이터는 식 (1)을 이용하여 결정상 분율로 변환하였다.

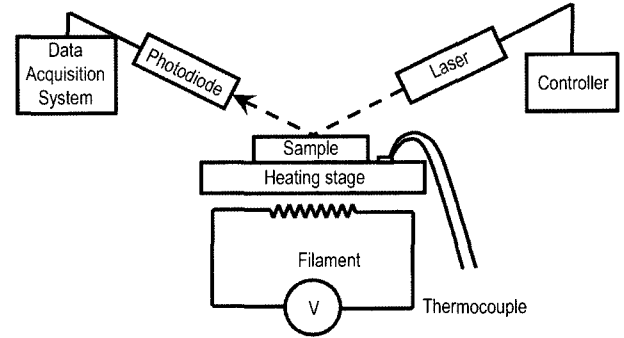


Fig. 1. Schematic diagram of the equipment to measure the reflectance.

3. 결과 및 고찰

GST의 상변환 거동에 대한 데이터를 확보하기 위하여 등은 과정 중의 GST의 상변환 거동을 실시간 반사도 측정법을 이용하여 관찰하였다. 등은 실시간 반사도 측정을 통해 획득한 데이터를 해석하기 위하여 JMAK 모델을 사용하였다. 기존 JMA 식에서는 속도상수 k 를 온도에 무관하다고 보는 반면 JMAK 식은 속도상수가 온도에 의존하는 함수로써 표현하고 있다. JMA 식은 일반적으로 등은에서 시간 t 에서 상전이 된 결정상의 체적 분율을 χ 의 식 (2)와 같이 나타낸다.⁶⁾

$$\chi = 1 - \exp(-(kt)^n) \quad (2)$$

여기서, n 은 Avrami 상수이고 k 는 핵 생성과 성장을 고려한 속도상수이다. t 는 열을 가해준 시간이다. n 의 경우 1에서 4 사이의 값을 가지며 상변환 방식에 관한 정보를 알려 준다. GST에 대한 JMAK 식을 유도하기 위하여 125, 130와 133°C의 온도를 유지하면서 시간의 변화에 따른 반사도의 변화를 측정하였다. 125, 130와 133°C에서의 시간에 따른 결정상분율 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 통해 알 수 있듯이 온도가 증가함에 따라 상변환 속도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. Avrami 상수를 구하기 위하여 $\ln(t)$ 와 $\ln(-\ln(1-\chi))$ 의 관계를 Fig. 3(a)에 나타내었다. Fig. 3(a)의 그래프의 기울기로부터 Avrami 상수를 구하였다. 각각의 온도에서 구한 Avrami 상수 값을 Fig. 3(b)에 나타내었다. 본 연구 결과를 통해 획득한 Avrami 상수의 값은 약 1.1±0.5 값을 나타내었다. 결정화에 필요한 활성화 에너지를 구하기 위하여 속도상수 k 가 식 (3)과 같은 아레니우스 타입의 거동을 한다고 가정하였다.^{6,7)}

$$k = \nu \exp\left(-\frac{E_A}{K_B T}\right) \quad (3)$$

여기서 E_A 는 활성화에너지, T 는 절대 온도, ν 는 frequency factor 그리고 K_B 는 Boltzman 상수이다. 활성화에너지와

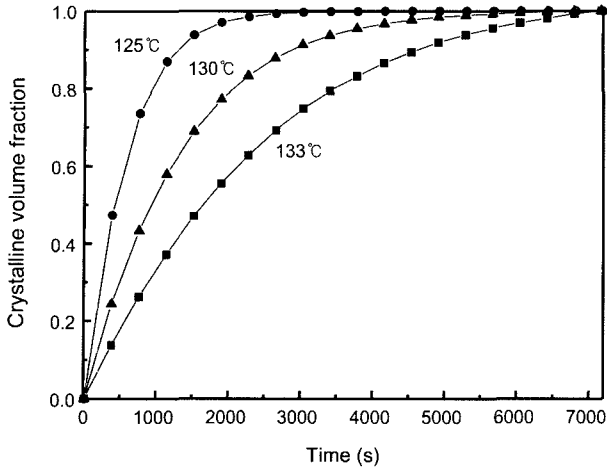


Fig. 2. Crystalline volume fraction according to annealing time for different annealing temperatures.

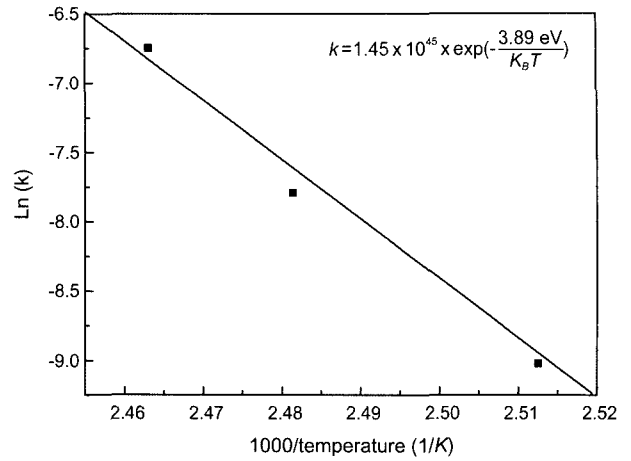


Fig. 4. Effective rate constant k as a function of temperature.

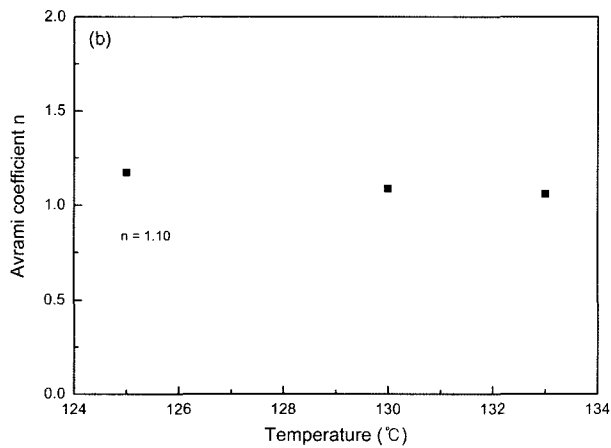
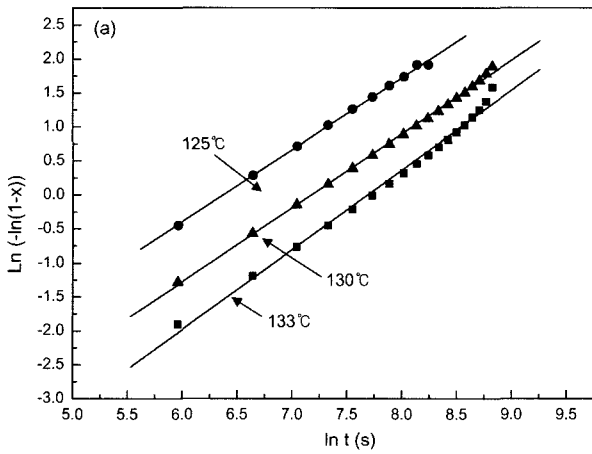


Fig. 3. (a) JMA plot and (b) Avrami coefficient for annealing temperatures.

frequency factor를 구하기 위하여 $\ln(k)$ 에 대한 $1000/T$ 의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 이 그래프의 기울기로부터 결정화에 필요한 활성화에너지를 구하였다. 본 실험결과에서 활성화에너지 값은 약 3.89 eV였다. 이 수치는 다른

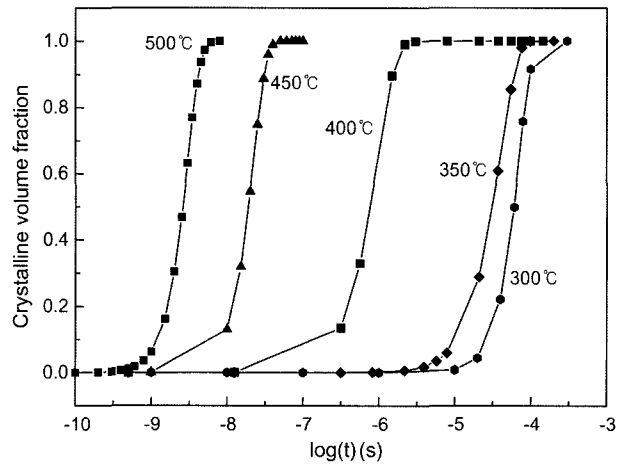


Fig. 5. Calculated crystallization behavior of GST during isothermal anneals with various temperatures.

실험 방법을 통해 구한 기존의 데이터와 일치하는 데이터이다.⁸⁾ 위의 그래프의 절편으로부터 구한 frequency factor의 값은 약 1.45×10^{45} 이었다. 이러한 데이터를 토대로 구한 등온에서의 시간에 따른 GST의 상변환 속도식은 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\chi = 1 - \exp\left(-\left(-1.45 \times 10^{45} \times t \times \exp\left(-\frac{3.89 \text{ eV}}{K_B T}\right)\right)^{1.1}\right) \quad (4)$$

완성된 GST의 JMA 식을 이용하여 실제 실험하지 않은 온도영역에서의 상변환 거동을 예측하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5를 통해 알 수 있듯이 수십 ns안에 결정화를 이루기 위해서는 450°C의 온도가 필요함을 알 수 있다. 따라서 PRAM의 결정화 동작(set 과정)에서도 적어도 450°C 이상의 온도를 발생시킬 수 있는 current를 인가하여야만 수십 ns안에 동작을 완료할 수 있을 것으로 판단된다.

완성된 JMA 식이 PRAM 공정에 응용되기 위해서는 등

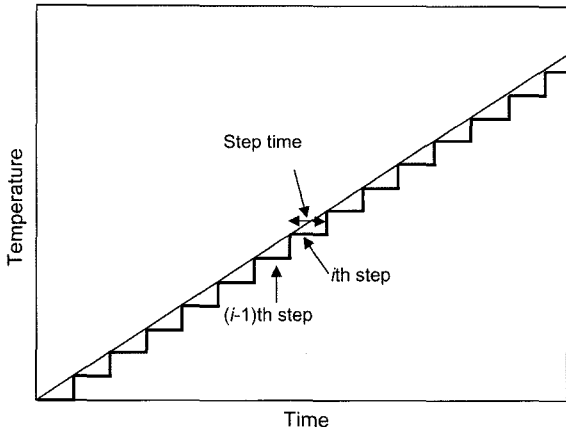


Fig. 6. Stepwise model for transient application of JMAK equation.

온뿐만 아니라 승온 과정에 대한 예측도 가능해야 한다. 따라서 등온식인 JMAK 식을 승온 과정 중에 적용하기 위하여 몇 가지 가정을 이용하였다. JMAK 식은 등온과정에만 적용이 가능한 식이다. 상변환 메모리에서의 상변환 거동은 정적인 상태가 아닌 동적인 즉 온도가 시간에 따라 변화하는 상태에서 일어나게 된다. 따라서 본 연구에서 유도한 JMAK 식이 의미를 가지기 위해서는 PRAM의 동작 환경과 같이 시간에 따라 온도가 변화하는 상태에서의 상변환을 예측할 수 있어야 한다. 온도가 시간에 따라 변화하는 transient 상태에 적용하기 위한 가정을 Fig. 6에 그림으로 나타내었다. 즉, 승온 과정의 step을 무한히 작게 나누면 각각의 step에서는 온도의 변화를 무시할 수 있다. 따라서 각각의 step에 대해서 등온조건이 만족되므로 JMAK 식의 적용이 가능하다고 가정하였다. 실험을 통해서 완성한 JMAK 식과 위의 가정을 이용하여 transient 상태에 대한 GST의 상변환 거동을 예측할 수 있다. 위의 방법을 이용하여 얻은 식을 이용하여 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온 하였을 경우의 온도에 따른 상분율의 변화를 실험 데이터와 비교하여 Fig. 7에 나타내었다. 실험 결과와 시뮬레이션 결과에서 모두 약 145°C 부근에서 급격한 상변환이 일어나고 있는 것을 확인할 수 있다. 이 결과를 통하여 시뮬레이션 결과와 실험 데이터가 잘 일치하고 있는 것을 확인할 수 있다.

본 실험 결과를 통해 본 연구에서 유도한 JMAK 식을 상변환 메모리의 동작 예측을 위해 사용될 수 있음을 확인하였다. 위의 방법을 이용하여 실제 실험하지 않은 승온 속도 영역에서의 상변환 거동을 예측하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8의 결과를 통해 알 수 있듯이 승온속도가 증가함에 따라 결정화 온도가 상승하고 있는 것을 알 수 있다. 실제 PRAM의 동작에 사용하는 승온속도는 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 과 비교할 수 없을 정도로 빠르다. 실제 PRAM의 동작에서 요구하는 결정화 시간은 100 ns 이하이다. 만약 450°C 가

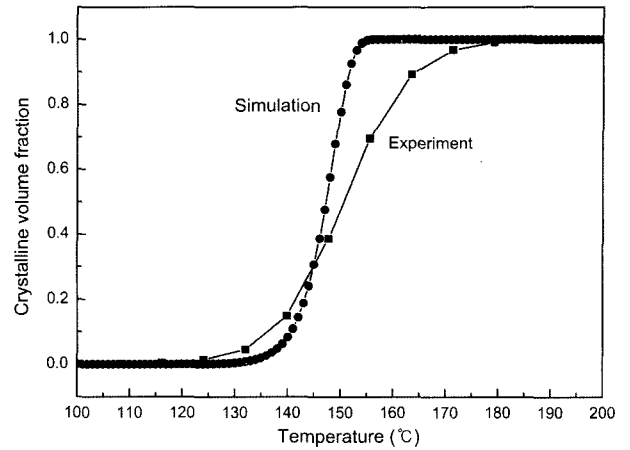


Fig. 7. Comparison between simulation and experimental result obtained from reflectance variations under $3^\circ\text{C}/\text{min}$ heating rate.

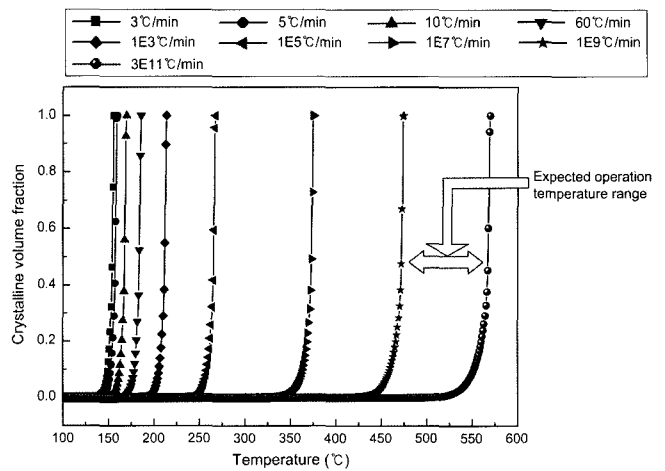


Fig. 8. Calculated crystalline volume fraction of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ as a function of temperature during various ramped annealing conditions.

지 100 ns 안에 승온 된다고 가정하면 이때의 승온 속도는 $2.7 \times 10^{11}^\circ\text{C}/\text{min}$ 이다. 이러한 승온 속도에서 결정화 시작온도는 500°C 를 넘게 되므로 이러한 조건에서는 결정화는 100 ns 안에 이루어질 수 없다. 따라서 이 경우 승온 속도와 목표 온도를 높이는 것이 타당하다. 그러나 결정화 시간을 단축시키기 위해서 승온 속도를 너무 빠르게 하면 결정화 시작온도가 GST의 융점에 가깝게 되거나 혹은 융점을 넘겨 버리게 되어 결정화가 진행되는 과정에 용체 형성이 일어나게 된다. 혹은 결정화가 일어나기도 전에 용체가 형성되어 버릴 수 있다. 이 두 경우 모두 set 동작의 실패를 의미한다. PRAM의 동작에서 승온 속도를 조절하는 인자는 인가 전압 혹은 전류이다. 이상의 결과에서 보면 결정화를 빠르게 진행하기 위해서 높은 인가 전압 혹은 전류를 이용하는 것이 바람직하나, 너무 높은

인가 전압 혹은 전류를 인가하면 앞에서 언급한 역효과가 날 수 있음을 예측할 수 있다.

4. 결 론

GST 박막의 등은 및 승온 과정 중에서의 상변환 거동에 대하여 실시간 반사도 변화 측정법과 JMAK 모델을 이용하여 측정 및 분석하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 등은실험으로부터 획득한 데이터 분석 결과 GST의 Avrami 상수 및 결정화에 필요한 활성화 에너지는 각각 1.1과 3.8 eV의 값을 나타내었다.

2. 등은 실험으로부터 획득한 데이터를 이용하여 완성한 GST의 JMAK 식은 아래와 같다.

$$\chi = 1 - \exp\left(-\left(-1.45 \times 10^{45} \times t \times \exp\left(-\frac{3.89 \text{ eV}}{K_B T}\right)\right)^{1.1}\right)$$

3. 등은식인 JMAK 식을 승온 과정 중에 적용하기 위하여 additive rule을 이용하였다. JMAK 식과 additive rule을 이용하여 예측한 3°C/min의 승온 속도에서의 GST의 상변환 거동과 동일한 조건에서 획득한 실험데이터가 일치하고 있음을 확인할 수 있었다.

이상의 결과로부터 본 연구에서 획득한 GST에 대한 속도식과 시뮬레이션 방법은 PRAM의 설계 및 동작의 방향성을 제시하는데 유용한 방법이 될 것이라 판단된다.

REFERENCES

1. M. J. Spall, E. Quinn, and R. Schnur, "Chalcohenide-Based Non Volatile Memory Technology," *Aerospace, IEEE Proceeding*, **5** 2289-94 (2001).
2. S. Ovshinsky, "Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures," *Phys. Rev. Lett.*, **21** 1450-53 (1968).
3. R. G. Neale, D. L. Nelson, and G. E. Moore, "Nonvolatile and Reprogrammable, the Read-Mostly Memory is Here," Sept. 28, pp. 56-60, *Electronics*, 1970.
4. T. Lowrey and G. C. Wicker, "Programmable Resistance Memory Arrays with Reference Cells," U.S. Patent 6,314,014B1, Nov. 6 (2001).
5. Y.-T. Kim, K.-H. Lee, W.-Y. Yhung, T.-T. Kim, Y.-K. Park, and J.-T. Kong, "Study on Cell Characteristics of PRAM Using the Phase-Change Simulation," *IEEE Aerospace Conference, Proc.*, 211-14 (2003).
6. V. Weidenhof, I. Friedrich, S. Ziequler, and M. Wutting, "Laser Induced Crystallization of Amorphous Ge₂Sb₂Te₅ Films," *J. Appl. Phys.*, **89** 3168-76 (2001).
7. T. H. Jeong, M. R. Kim, H. Seo, S. J. Kim, and S. Y. Kim, "Crystallization Behavior of Sputter-Deposited Amorphous Ge₂Sb₂Te₅ Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **86** 774-79 (1999).
8. Technology : Ovonic Unified Memory (Released from 1999 by Ovonic, Inc., 2956 Waterview Drive, Rochester Hills, MI 48309).