

상 변화 메모리 재료 내의 Ga 주입에 미치는 GaGe 스퍼터링 전력의 영향

정순원¹, 이승윤^{2,a}

¹ 한국전자통신연구원(ETRI), 정보통신부품소재연구소

² 한밭대학교 신소재공학과

Effect of GaGe Sputtering Power on Ga Doping in Phase Change Memory Materials

Soon-Won Jung¹ and Seung-Yun Lee^{2,a}

¹ ETRI, Components & Materials Research Laboratory, Daejeon 305-350, Korea

² Department of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

(Received December 4, 2014; Revised March 31, 2015; Accepted April 7, 2015)

Abstract: The phase change memory material is an active element in phase change memory and exhibits reversible phase transition behavior by thermal energy input. The doping of the phase change memory material with Ga leads to the increase of its crystallization temperature and the improvement of its amorphous stability. In this study, we investigated the effect of GaGe sputtering power on the formation of the phase change memory material including Ga. The deposition rate linearly increased to a maximum of 127 nm and the surface roughness remained uniform as the GaGe sputtering power increased in the range from 0 to 75 W. The Ga concentration in the thin film material abruptly increased at the critical sputtering power of 60 W. This influence of GaGe sputtering power was confirmed to result from a combined sputtering-evaporation process of Ga occurring due to the low melting point of Ga (29.77°C).

Keywords: Phase change memory material, Ga doping, Sputtering, Evaporation

1. 서론

상 변화 메모리(phase change memory)는 그 소자를 구성하는 상 변화 메모리 재료의 상 변화를 이용하여 정보를 저장하는 비휘발성 메모리의 하나이다. 상 변화 메모리 재료는 인가되는 에너지 크기에 따라 비정질 상과 결정 상 사이에서 가역적인 상전이를 하게 되며, 비정질 상과 결정 상은 각각의 비저항 또는 광

학상수가 서로 다르기 때문에 이러한 상 변화 메모리 재료의 특성을 이용하여 메모리를 구현할 수 있다. 여기에 더하여 상 변화 메모리 재료를 FPGA (field-programmable gate array) 또는 photonic network의 구성 요소인 스위치 소자 [1,2]에 응용하고자 하는 연구도 활발히 진행되고 있기 때문에 다양한 전기적 광학적 특성을 갖는 상 변화 메모리 재료를 개발해야 할 필요성이 계속해서 높아지고 있다.

이제까지 가장 널리 알려진 상 변화 메모리 재료는 칼코겐(chalcogen) 원소인 텔루르(Te)를 기반으로 하는 GeSbTe [3]와 닉토겐(pnictogen) 원소인 안티몬(Sb)을 기반으로 하는 GeSb [4]이다. 이 재료들은 이미 상 변화 메모리 소자에 적용되어 상 변화 메모리

a. Corresponding author; sy_lee@hanbat.ac.kr

재료로서의 적합성이 검증되었으나, 상 변화 메모리가 플로팅 게이트 기반의 비휘발성 메모리와 대등한 수준의 성능을 가지기 위해서는 현재 상태보다 더 성능이 향상되어야 하기 때문에 상 변화 메모리 재료에 새로운 원소를 주입(doping)하거나 또는 그 구성 원소를 다른 원소로 대체하고자 하는 시도가 꾸준히 이어지고 있다. 상 변화 메모리 재료에 첨가할 수 있는 여러 종류의 원소들 중에서 Ga은 칼코겐 및 닉토겐 원소에 인접한 3A 족에 속하는 원소로서 상 변화 메모리 재료의 결정화 온도 상승 [5] 및 비정질 안정성 개선 [6,7]에 효과가 있는 것으로 알려져 있다.

한편, 녹는점이 29.77°C에 불과한 Ga을 전자 소자를 구성하는데 적합한 박막 형태의 상 변화 메모리 재료에 포함시키기 위해서는 적절한 증착 방법이 요구되는데 이제까지 주로 사용된 방법은 원자비가 1:1인 GaSb 화합물 타겟을 다른 타겟과 함께 코스퍼터링(co-sputtering)하는 것이다 [5-7]. CVD (chemical vapor deposition)나 evaporation 등의 다른 증착 방법에 비해 스퍼터링(sputtering)을 이용하는 방법이 갖는 장점은 원천 재료(source material)가 다양하고 원천 재료의 조성을 잘 재현할 수 있다는 것이다. 그러나 위에서 언급한 방법은 상 변화 메모리 소자의 필수 구성 요소로서 소자 특성에 심각한 영향을 미치는 Sb이 Ga과 함께 필연적으로 주입되는 문제를 가지고 있다.

이에 본 연구에서는 Ga의 원천 재료로서 GaGe 타겟을 선택하고 상 변화 메모리 재료 형성에 있어서 GaGe 스퍼터링 전력이 미치는 효과를 고찰하였다. 먼저 다양한 GaGe 스퍼터링 전력 조건에 형성된 GaGe 박막의 증착 속도, 표면 형상, 상 변화 거동을 조사하였다. 또한, Ga이 주입된 GeSbTe 또는 GeSb 상 변화 메모리 재료 박막을 형성하고, GaGe 스퍼터링 전력 변화에 따른 박막 내에서의 Ga 농도 변화를 분석하였다.

2. 실험 방법

ULVAC 사의 CS-200 마그네트론 스퍼터링 시스템(magnetron sputtering system) 내에서 원자비가 1:1인 3인치 GaGe 타겟과 다른 종류의 타겟을 rf power source를 이용하여 코스퍼터링하여 $2.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$ 크기의 p형 실리콘 <100> 웨이퍼 기판 위에 Ga을 포함하는 상 변화 메모리 재료 박막을 형성하였다.

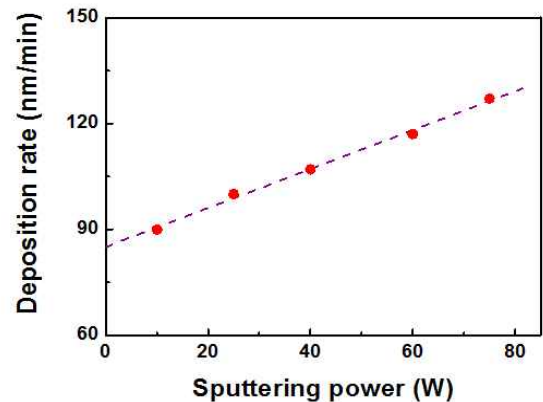


Fig. 1. Deposition rate change of GaGe thin films as a function of GaGe sputtering power.

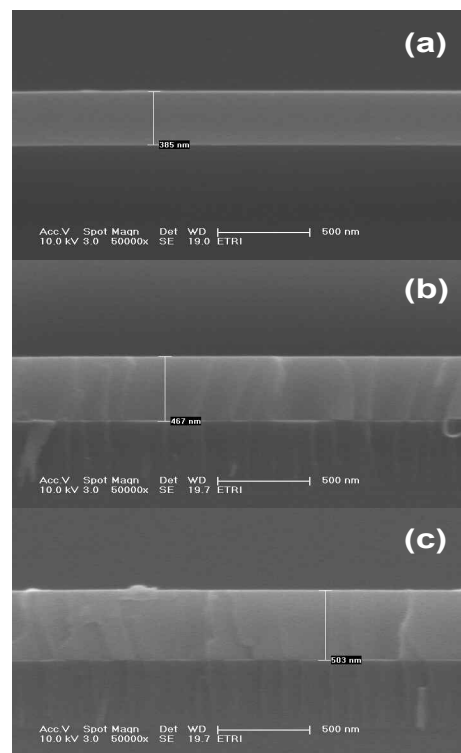


Fig. 2. Cross-sectional SEM images of GaGe thin films deposited at GaGe sputtering powers of (a) 25 W, (b) 60 W, and (c) 75 W.

GaGe 타겟과 Ge 타겟을 사용하여 GaGe 박막을 형성하였으며 Ge 타겟의 전력은 100 W로 고정하고 GaGe 타겟의 전력은 10 W부터 75 W까지의 범위에서

변화시켰다. GaGe 타깃과 함께 각각 GeSbTe 및 GeSb 타깃을 사용하여 Ga-doped GeSbTe 박막 및 Ga-doped GeSb 박막을 형성하였다. GaGe 박막을 형성하는 경우와 마찬가지로 GaGe 타깃의 전력은 10 W 부터 75 W까지의 범위에서 변화시켰으며, GeSbTe 및 GeSb 타깃의 전력은 각각 75 W로 고정하였다. GeSbTe 타깃의 원자비는 1:2:5이었고, GeSb 타깃의 원자비는 7:93이었다. 각각의 박막은 상온에서 증착하였으며 Ar의 유량을 조절하여 공정 압력을 1.5×10^{-3} torr로 유지하였다. GaGe 박막을 상압의 질소 분위기에서 열처리하여 온도에 따른 면저항 변화를 관찰하였다.

열처리 시 시편을 50°C/min의 속도로 400°C까지 가열하고 그 온도를 10분간 유지한 후 노냉(furnace cooling)하였다. EPMA (electron probe micro-analyzer)를 이용하여 박막 내의 원자 농도를 구하였고, SEM (scanning electron microscope)을 이용하여 박막 및 타깃의 미세구조를 관찰하였다. 박막의 두께는 stylus profile을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Ge 및 GaGe 타깃을 동시에 사용하는 코스퍼터링을 이용하여 GaGe 박막 형성 시 GaGe 스퍼터링 전력이 GaGe 박막의 증착 속도에 미치는 영향을 조사하였다.

그림 1은 GaGe 스퍼터링 전력을 증가시켰을 때 변화하는 증착 속도를 나타낸 그래프이다. 박막 증착 시 Ge 스퍼터링 전력 및 증착 시간을 각각 100 W와 40 분으로 일정하게 고정하였다. 스퍼터 증착(sputter deposition)의 경우 CVD와는 다르게 박막 형성 초기에 필요한 incubation time이 거의 존재하지 않으므로 [8] 증착 속도는 형성된 박막의 두께를 증착 시간으로 나누어 얻은 값으로 하였다. 그림 1에서 관찰할 수 있듯이 GaGe 박막의 증착 속도는 스퍼터링 전력이 10 W로부터 75 W까지 증가함에 따라 매우 균일하게 선형적으로 증가하였으며, 그 최댓값은 75 W 조건에서 127 nm/min이었다. 일반적으로 스퍼터링 전력이 클수록 더 높은 에너지의 아르곤 이온이 타깃 표면과 충돌하게 되어 스퍼터링 수율(yield)이 증가하므로 [9] 증착 속도 또한 인가 전력에 비례하여 증가하게 되는 것이다. 한편, 외삽법(extrapolation)을 이용하여 구한 스퍼터링 전력이 0 W일 때의 증착 속도 85 nm/min은 GaGe 박막이 아닌 순수한 Ge 박막의 증착 속도를 의미한다.

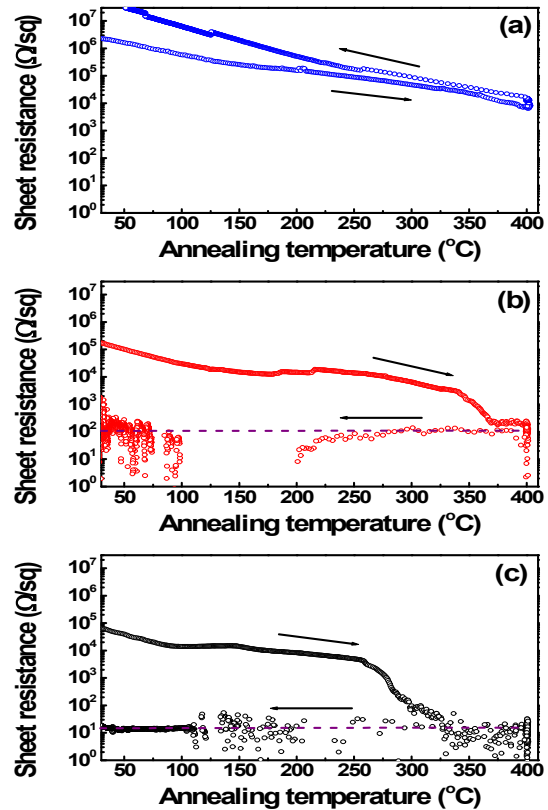


Fig. 3. Sheet resistance changes as a function of annealing temperature for GaGe thin films deposited at GaGe sputtering powers of (a) 10 W, (b) 75 W, and (c) 100 W.

그림 2는 다양한 GaGe 스퍼터링 전력 조건에서 형성한 GaGe 박막의 단면 SEM 사진이다. GaGe 스퍼터링 전력이 증가함에 따라 GaGe 박막의 두께가 선형적으로 증가하지만 75 W의 높은 스퍼터링 전력에서도 비교적 평탄하고 두께가 균일한 박막이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 상 변화 메모리 재료와 전극 사이의 계면이 불균일한 경우에 상 변화 메모리 소자의 반복 기록 신뢰성 문제가 발생한다고 알려져 있으므로 [10] 상 변화 메모리 재료의 두께 균일도는 상 변화 메모리 소자의 특성을 좌우하는 매우 중요한 요인 중 하나로 여겨진다. 따라서 그림 2에서와 같이 높은 스퍼터링 전력에서 기인하는 높은 증착 속도 조건에서도 GaGe 박막의 두께 균일도가 유지되는 것은 여러 종류의 증착 방법 중에서 코스퍼터링이 Ga를 포함하는 상 변화 메모리 재료를 형성하는데 있어서 유효한 방법의 하나임을 뒷받침한다.

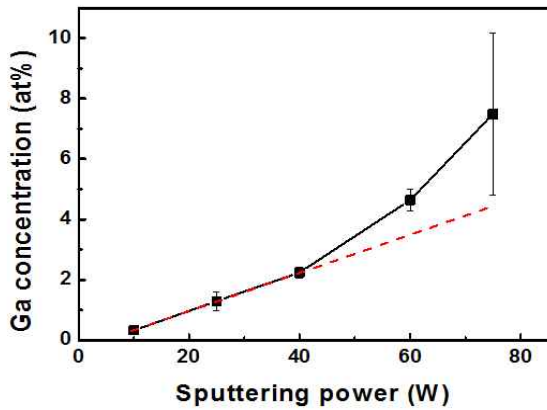


Fig. 4. Ga concentration change of GaGe thin films as a function of GaGe sputtering power.

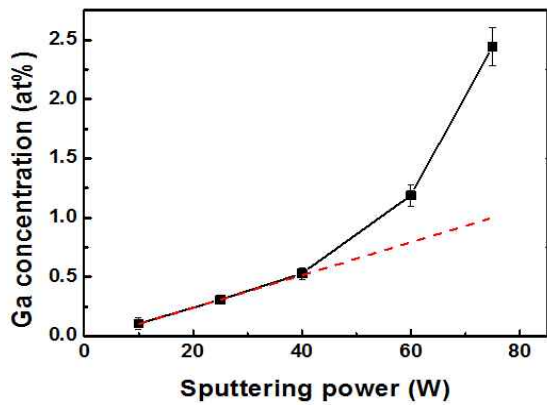


Fig. 5. Ga concentration change of Ga-doped GeSb thin films as a function of GaGe sputtering power.

그림 3은 열처리 온도에 따른 300 nm 두께의 GaGe 박막의 면저항 변화를 나타낸 그래프이다. 열처리 온도를 400°C까지 증가시키고, 그 온도를 10분간 유지한 후 노냉하였기 때문에 저온부에서 관찰되는 면저항의 차이는 열처리가 박막 물성에 미치는 효과의 정도를 보여주는 지표이다. 그림 3 내에서의 화살표는 시간이 경과함에 따라 면저항이 변화하는 방향을 나타낸다. 75 W와 100 W의 GaGe 스퍼터링 전력으로 형성한 두 종류의 GaGe 박막의 경우 열처리 전에 비해 열처리 후에 면저항이 큰 폭으로 감소하였다. 특히 특정 온도 부근에서 면저항이 1/10 이하로 급격하게 감소하는 현상이 두 종류의 박막 모두에서 뚜렷하게 관찰되었다. 스퍼터 증착으로 형성된 박막은 대부분의 경

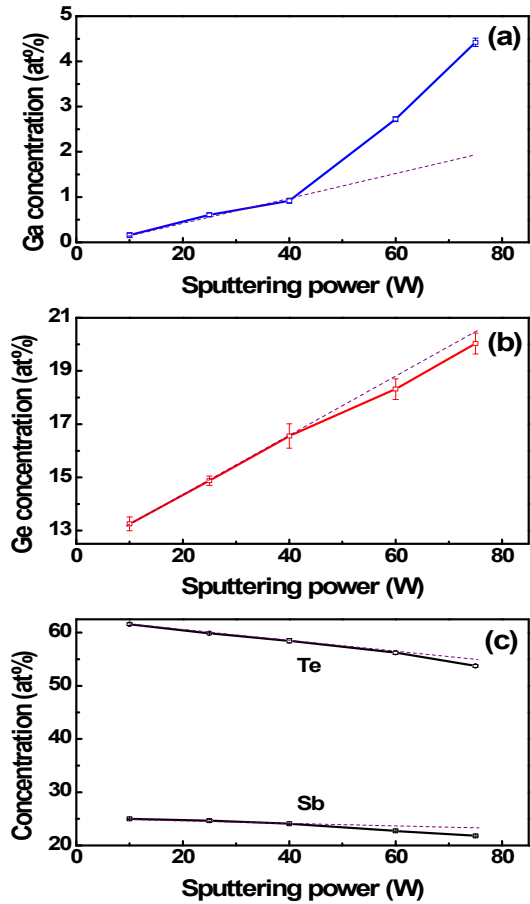


Fig. 6. Element concentration changes of Ga-doped GeSbTe thin films as a function of GaGe sputtering power: (a) Ga, (b) Ge, and (c) Sb and Te.

우 비정질 상태이며, 후속 열처리를 실시하면 결정화 과정이 진행된다. 따라서 그림 3(b) 및 그림 3(c)에서 관찰되는 면저항 감소는 비정질 상에서 결정 상으로의 상 변화에 의해 나타난 것으로 판단되며, 75 W와 100 W에서 형성된 GaGe 박막은 각각 355°C 및 280°C 부근에서 급격한 결정화 거동을 나타내었으므로 박막 내에 포함되는 Ga의 양이 많을수록 결정화가 촉진된다고 할 수 있다. 또한 100 W에서 형성된 박막의 면저항 평균값은 75 W에서 형성된 박막의 면저항 평균값에 비해 약 1/10 수준이므로 GaGe 스퍼터링 전력이 높아서 금속 소재인 Ga이 반도체 소재인 Ge에 많이 포함될수록 박막의 비저항이 작아진다는 사실을 알 수 있다. 한편, 10 W의 전력으로 형성한 박막은 열처리 후에 오히려 면저항이 증가하였는데 이것은 Ge에 비해서

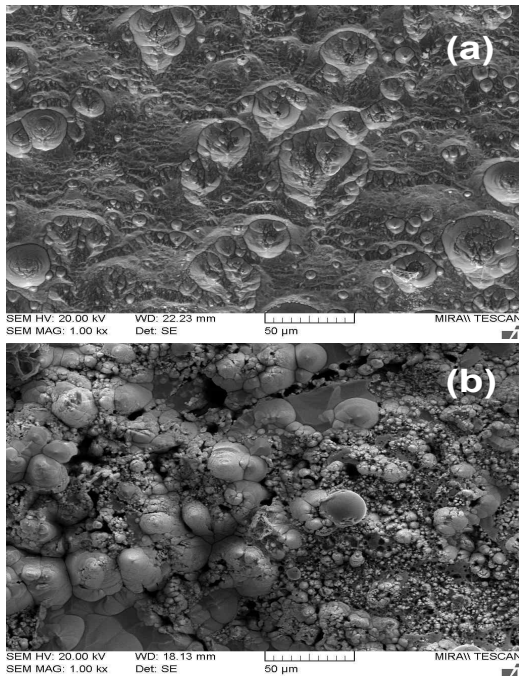


Fig. 7. Plan-view SEM images of (a) GeSbTe and (b) GaGe target surfaces obtained after sputter deposition.

녹는점이 상대적으로 훨씬 낮은 Ga이 열처리 과정의 열에너지에 의해 증발하여 나타난 현상으로 추측된다. 그림 3의 결과로부터 GaGe 스퍼터링 전력이 증가함에 따라 GaGe 박막에 포함되는 Ga의 양이 증가한다는 사실을 정성적으로 확인할 수 있었으며, 여기에 더하여 EPMA를 이용하여 GaGe 스퍼터링 전력에 따른 GaGe 박막 내의 Ga 농도 변화를 정량적으로 분석하였다.

그림 4는 Ge 타겟의 스퍼터링 전력을 100 W로 고정하고 GaGe 스퍼터링 전력을 증가시켰을 때 변화하는 GaGe 박막 내의 Ga 농도를 나타낸 그래프이다. Ga 농도는 40 W의 범위까지 선형적으로 증가하다가 60 W 이상에서는 급격하게 증가하는 양상을 나타내었다. 농도 값의 표준편차 또한 40 W 이하의 스퍼터링 전력에서 형성된 박막의 경우와 비교할 때 60 W 이상의 범위에서 비정상적으로 증가하였다. 이와 같은 60 W 이상에서의 특이한 변화는 Ga의 녹는점(29.77°C)이 Ge의 녹는점(938.3°C)보다 훨씬 낮은 사실과 밀접한 관련이 있으며 상세한 논의는 후반부에 기술한다. 이러한 현상은 이제까지 가장 널리 알려진 상 변화 메모리 재료인 GeSb와 GeSbTe에 Ga를 주입하기 위하여 GeSb 및 GaGe 타겟을 코스퍼터링 하거나 또는

GeSbTe 및 GaGe 타겟을 코스퍼터링 하는 경우에도 마찬가지로 관찰되었다.

그림 5와 그림 6(a)는 각각 코스퍼터링을 이용하여 형성한 Ga-doped GeSb 박막 및 Ga-doped GeSbTe 박막의 Ga 농도 변화 그래프로서 60 W 이상의 GaGe 스퍼터링 전력에서는 Ga의 농도가 1 at% 이상으로 급격하게 증가한 사실을 확인할 수 있다. Ga 농도의 급격한 증가는 상대적으로 상 변화 메모리 재료 내에서의 다른 원소들의 농도 저하를 유발하게 되는데 그림 6(b)와 그림 6(c)는 Ga-doped GeSbTe 박막 내의 Ge, Sb, 및 Te 농도가 60 W 이상의 조건에서 Ga 농도의 증가 때문에 상대적으로 감소한다는 사실을 잘 보여주고 있다. 한편, Ga-doped GeSbTe 박막 형성 시 GeSbTe 타겟의 전력은 75 W로 고정하였으므로 GaGe 타겟의 전력이 증가함에 따라 그림 6(a)와 그림 6(b)에서 Ga 및 Ge 농도는 증가하고 그림 6(c)에서 Te 및 Sb 농도는 감소한다.

60 W 이상의 높은 스퍼터링 전력 조건에서 다른 원소들에 비해 Ga의 농도가 상대적으로 높아지는 이유는 Ga의 녹는점(29.77°C)이 Ge의 녹는점(938.3°C)보다 훨씬 낮기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다. Ga-Ge 2원계 상태도 [11]에 의하면 Ga과 Ge의 원자비가 1:1 일 때 Ga의 녹는점인 29.77°C 부터 200.0°C까지의 온도 범위에서는 극소량의 Ga이 Ge에 고용된 alpha 상과 Ga의 함량이 98 at% 이상인 액상이 공존한다. 한편, 타겟 물질이 액상인 경우에는 고상인 경우와 마찬가지로 이온에 의한 스퍼터링이 발생함과 동시에 증발(evaporation)도 함께 나타나게 된다 [12]. 합금 타겟과 동일한 조성의 물질이 증착되는 스퍼터링 프로세스와는 달리 증발 프로세스에 의하면 상대적으로 증기압이 큰 원소의 농도가 원천 재료에 비해 증착되는 물질에서 더 커지는 현상이 나타난다. 따라서 특정 전력 이상에서 발생하는 Ga 농도의 갑작스러운 증가는 스퍼터링 전력이 높아짐에 따라 GaGe 타겟의 온도가 상승하여 과량의 Ga이 포함된 Ga-rich 액상이 생성되고 스퍼터링과 더불어 Ge에 비해 증기압이 높은 Ga이 증발에 의해 더 포함되어 나타난 현상으로 추론할 수 있다.

그림 7은 스퍼터 증착 실시 후에 얻은 GeSbTe 타겟과 GaGe 타겟의 표면 SEM 사진으로 GeSbTe 타겟에서는 물리적으로 패인 흔적이 관찰되지만 GaGe 타겟 표면은 액체가 응고된 형상을 나타낸다는 것을 명확하게 확인할 수 있다. 이러한 결과는 GaGe 타겟 스퍼터링 시에 Ga의 낮은 녹는점에서 기인하는 타겟의 국부적인 액화와 증발이 실제로 발생하고 있음을 뒷받침하는 것이다.

4. 결론

GaGe 스퍼터 타깃을 사용하는 코스퍼터링 프로세스를 이용하여 GaGe, Ga-doped GeSbTe, 및 Ga-doped GeSb 상 변화 메모리 재료 박막을 형성하였다. GaGe 스퍼터링 전력이 0에서 75 W까지의 범위에서 증가할수록 GaGe 박막 내에 포함되는 Ga의 양은 최대 약 7.5 at%까지 증가하였으며, Ga 농도가 높은 GaGe 박막은 상대적으로 결정화가 촉진되고 면저항이 $10^2 \Omega/\text{sq}$ 이하로 감소하였다. 60 W 이상의 GaGe 스퍼터링 전력 조건에서 상 변화 메모리 재료 박막에 포함되는 Ga의 농도가 비이상적으로 증가하는 것을 관찰하였으며 이러한 현상은 29.77°C인 Ga의 낮은 녹는점에 의해 스퍼터링과 더불어 증발이 동시에 발생하며 나타나는 것임을 확인하였다.

본 연구를 통해 GaGe 스퍼터링 전력을 조절함으로써 Ga를 포함하는 상 변화 메모리 재료의 두께 및 증착 속도를 상 변화 메모리 소자 제조 공정이 요구하는 수준에 맞게 얻을 수 있다는 결론을 확보하였다.

감사의 글

This research was partially supported by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea, funded by the Ministry of Education NRF-2013R1A1A2058709.

REFERENCES

- [1] S. Lee, S. Jung, S. Yoon, and Y. S. Park, *J. Non-Cryst. Solids*, **358**, 2405 (2012).
- [2] H. Tsuda, *Proc. Symposium on Phase Change Optical Information Storage* (The Society of Phase Change Recording, Atami, Japan, 2007) p. 39.
- [3] J. Akola and R. O. Jones, *Phys. Rev. B*, **76**, 235201 (2007).
- [4] S. Raoux, M. Salinga, J. L. Jordan-Sweet, and A. Kellock, *J. Appl. Phys.*, **101**, 044909 (2007).
- [5] D. Z. Dimitrov, C. Babeva, S. Cheng, W. Hsu, M. Hsieh, and S. Tsai, *Proc. SPIE 5380* (SPIE, Monterey, USA, 2004) p. 487.
- [6] H. Cheng, K. Kao, C. Lee, and T. Chin, *IEEE Trans. Mag.*, **43**, 927 (2007).
- [7] L. Pieterse, M. Schijndel, and J.C.N. Rijpers, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 1373 (2003).
- [8] Y. Kajikawa and S. Noda, *Appl. Surf. Sci.*, **245**, 281 (2005).
- [9] P. Sigmund, *Phys. Rev.*, **184**, 383 (1969).
- [10] S. Lee, Y. Park, S. Yoon, S. Jung, and B. Yu, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, H314 (2008).
- [11] R. W. Olesinski and G. J. Abbaschian, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **6**, 258 (1985).
- [12] R. C. Krutenat and W. R. Gesick, *J. Vac. Sci. Technol.*, **7**, S40 (1970).