

상변화 메모리 응용을 위한 MOCVD 방법을 통한 Ge-Sb-Te 계 박막의 증착 및 구조적인 특성분석

Fabrication and Structural Properties of Ge-Sb-Te Thin Film by MOCVD for PRAM Application

김난영¹, 김호기¹, 윤순길^{2a}
(Ran-Young Kim¹, Ho-Gi Kim¹, and Soon-Gil Yoon^{2a})

Abstract

The germanium films were deposited by metal organic chemical vapor deposition using Ge(allyl)₄ precursors on TiAlN substrates. Deposition of germanium films was only possible with a presence of Sb(iPr)₃, which means that Sb(iPr)₃ takes a catalytic role by a thermal decomposition of Sb(iPr)₃ for Ge film deposition. Also, as Sb bubbler temperature increases, deposition rate of the Ge films increases at a substrate temperature of 370 °C. The GeTe thin films were fabricated by MOCVD with Te(tBu)₂ on Ge thin film. The GeTe films were grown by the tellurium deposition at 230-250 °C on Ge films deposited on TiAlN electrode in the presence of Sb at 370 °C. The GeTe film growth on Ge films depends on the both the tellurium deposition temperature and deposition time. Also, using Sb(iPr)₃ precursor, GeSbTe films with hexagonal structures were fabricated on GeTe thin films. GeSbTe films were deposited in trench structure with 200 nm*120 nm small size.

Key Words : PRAM, MOCVD, Ge-Sb-Te

1. 서론

새로운 IT시대에 들어서면서 여러 종류의 potable 미디어가 급증하고 있으며, 정보의 고성능화 및 대용량화 되면서 저장 기술 또한 고성능화 및 대용량화 되도록 새로운 메모리 출현을 요구하고 있다. 차세대 메모리의 특성은 비휘발성이며 DRAM 정도의 저장밀도와 SRAM 정도의 동작 속도를 만족시키면서 고집적, 저가의 특성을 갖아야 한다. 다양한 차세대 메모리 중에 상변화 메모리는 빠른 동작 속도뿐만 아니라 높은 집적도를 가지는 등 성능 면에서 매우 우수한 특성을 갖는 것을 확

인할 수 있다[1,2]. 상변화 메모리는 소자구조 및 제작공정의 단순성으로 정보저장 및 처리용량 대비 저가격화 달성이 용이하다.

칼코게 나이드 물질 중에 상변화 메모리 재료로써 가장 많이 사용되는 물질은 Ge-Sb-Te 계 ternary이다. 상온에서의 높은 열적 안정성과 가역적인 상변화 특성 때문에 상변화메모리 물질로 관심을 받게 되는 것이다[3-6]. 상변화 메모리에서 셀 동작전력을 낮추는데 중요한 요소는 전극과 상변화 물질사이의 접촉면적으로, 면적이 작을수록 동작 전력을 나눌 수 있다. 현재 메모리 소자를 위한 박막 제조연구에는 스퍼터링(sputtering) 방법이 많이 이용되고 있으나, 300~400 nm 이하의 트렌치 구조에는 증착이 어렵기 때문에 트렌치 구조를 채운다고 하더라도 나머지 부분에 공극(pore)이 생기게 된다. 한편 화학증착방법의 경우에는 step coverage가 우수하고 대면적 증착이 용이하기 때문에 소형화 소자 및 대량화에 적합할 것으로 기대된다.

1. 한국과학기술원 신소재공학과

2. 충남대학교 재료공학과

(대전시 유성구 궁동 220)

a. Corresponding Author : sgyoon@cnu.ac.kr

접수일자 : 2008. 1. 7

1차 심사 : 2008. 3. 26

심사완료 : 2008. 4. 14

본 연구에서는 제작공정의 집적화 및 소형화 소자 제작에 용이한 MOCVD 공정을 이용하여 Ge-Sb-Te 물질을 기반으로 하는 2원계 및 3원계 박막의 공정 개발 및 특성 평가에 대해 연구할 것이다.

2. 실험

2.1 실험장치

Ge-Sb-Te 를 원소로 갖는 2원계, 3원계 박막을 증착하기 위하여 Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (이하, MOCVD) 방법을 선택하였다. 아래 그림 1은 연구에 사용된 MOCVD 장비의 모식도를 보여주고 있다. 소스 운반 장치는 bubbler type이며, carrier gas로는 Ar을 사용하였다. 이 system에서 사용한 각각의 소스는 Ge(allyl)₄, Sb(iPr)₃, Te(tBu)₂를 사용하였으며, 아래 표에 나타난 또한 bubbler 온도에 따라 다른 vapor pressure를 나타내고 있어 이를 바탕으로 하여 실험을 진행하였다.

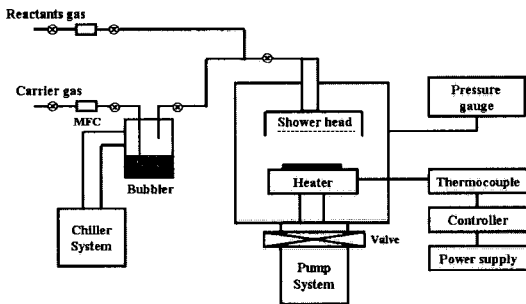


그림 1. MOCVD 장비의 모식도.
Fig. 1. Schematic diagram of MOCVD.

2.2 실험 분석

박막의 결정화 특성을 평가하기 위하여 XRD를 이용하였다. (XRD, Rigaku D/MAX-RC) 또한 증착된 박막의 단면 두께와 표면의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM을 사용하였다. (SEM, Philips XL30SFEG) 뿐만 아니라 박막의 조성을 분석하기 위하여 EPMA(electron-probe micro analyzer, Cameca SX-51) 분석을 실시하였고, 박막 표면의 거친 정도를 측정하기 위하여 AFM 분석 또한 실시하였다.

박막의 조성과 깊이에 따른 프로파일을 얻기 위하여 AES depth 분석을 실시하였고, trench구조 안에 증착된 박막의 filling을 확인하기 위하여 SEM 단면을 살펴봄으로써 확인할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

아래 그림 2(위)는 다양한 증착온도에 따른 Ge 박막의 XRD 패턴을 보여주고 있다. Ge막 증착시 Sb(iPr)₃ 소스는 Ge(allyl)₄의 분해를 도와 Ge이 증착되도록 한다. 박막 형성에 도움을 주고 실제 박막에는 Sb 원소가 존재하지 않는다는 것은 그림 2(아래-우)의 AES에 나타난다. XRD 패턴에서 360도에서 Sb peak이 나오는데 이는 Ge막 위에 떨어진 Sb 파티클 때문에 나오는 peak이라는 것을 확인하였다.

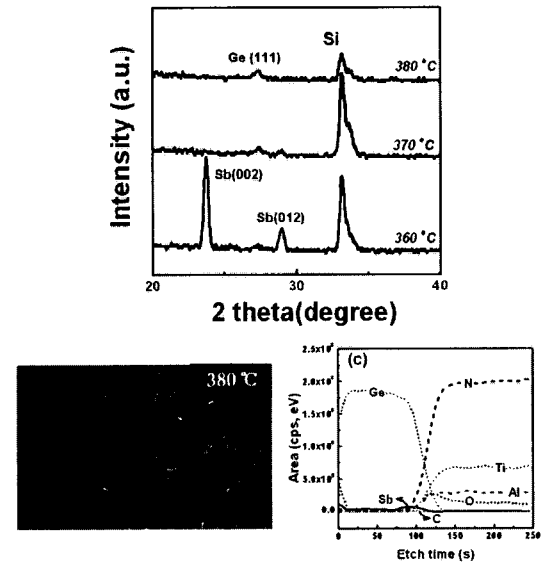


그림 2. 증착 온도에 따른 XRD그래프 비교, SEM 표면사진, AES 그래프.

Fig. 2. XRD pattern of Ge thin films with various temperatures, SEM surface images and AES depth profiles.

그림 2(아래-좌)의 SEM 이미지는 Ge박막의 표면 이미지를 보여주고 있다. Sb의 촉매 역할을 통하여 Sb(iPr)₃ 소스는 Ge(allyl)₄의 분해를 도와 Ge이 증착되도록 한다. 이는 스퍼터를 이용한 Sb박

막을 이용하여 확인을 해보았다. 스퍼터를 이용하여 증착된 Sb박막을 이용하여 MOCVD 시스템에서 Ge(ally)₄와 반응시킨 결과 Sb박막이 사라지면서 Ge이 증착되는 결과를 알 수 있었다. 이는 Sb 원소가 촉매 역할을 한다는 것임을 알려주는 것이다. 아래 그림 3은 Sb 버블러 온도에 따른 Ge박막의 AFM 이미지를 보여주고 있다. Sb 버블러의 온도가 올라감에 따라 반응에 참여하는 소스의 양이 많아 지기 때문에 실제 deposition rate도 증가한다. 뿐만 아니라 박막 표면의 roughness가 증가함을 확인할 수 있었다.

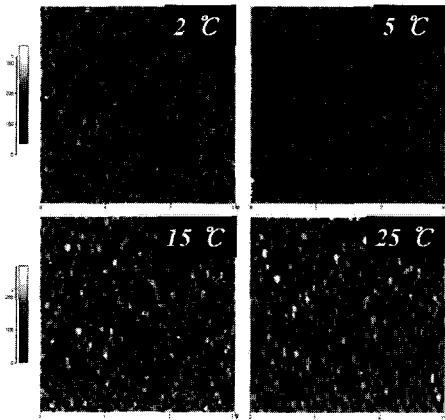


그림 3. Sb 버블러 온도에 따른 Ge박막의 AFM 이미지 비교.

Fig. 3. AFM images of Ge thin films with various Sb bubbler temperature.

Ge 박막에 Te(tBu)₂소스를 반응시키면 분해된 Te 소스가 반응함으로써 rhombohedral 구조를 갖는 GeTe상을 얻을 수 있게 된다. 아래 그림 4는 다양한 온도에서 반응된 GeTe 박막의 XRD 패턴 그래프이다. 온도가 낮은 경우에는 GeTe 상과 Ge 상이 공존해 있는 것을 알 수 있다. 하지만 250도가 넘는 온도에서는 Ge 픽이 전혀 없고 GeTe상을 이루고 있음을 알 수 있다. 온도가 높아짐에 따라 Te가 반응성이 더 높아 GeTe 박막이 잘 형성된다는 것을 의미한다. 아래 그림 5는 온도에 따른 SEM 표면 이미지이다. 온도가 높아짐에 따라 표면의 roughness가 증가함을 알 수 있었다. 또한 그림 6에서 처럼 GeTe 박막의 AES depth 분석을 통하여 박막 내에 Ge와 Te 원소가 같이 존재함을

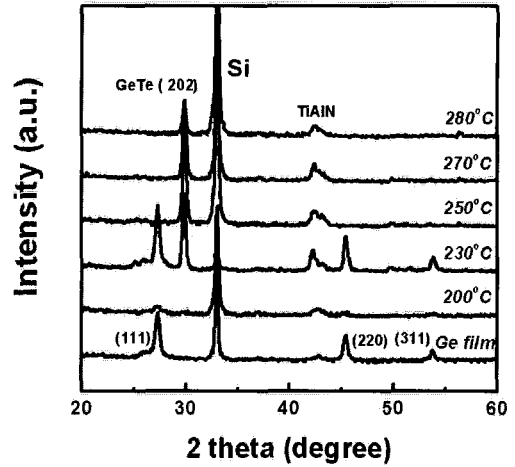


그림 4. 다양한 증착 온도에 따른 GeTe 박막의 XRD patterns.

Fig. 4. XRD patterns of GeTe thin films with various deposition temperature.

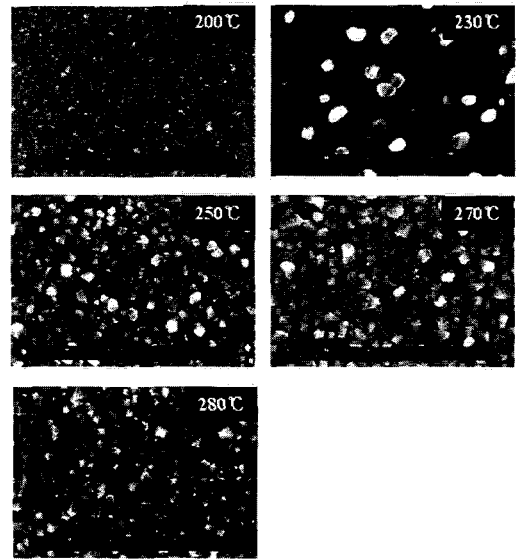


그림 5. 다양한 증착 온도에 따른 GeTe 박막의 SEM 표면 이미지.

Fig. 5. SEM images of GeTe thin films with various deposition temperature.

확인하였다. XRD 패턴과 AES depth 결과는 GeTe상이 잘 형성되었음을 의미한다.

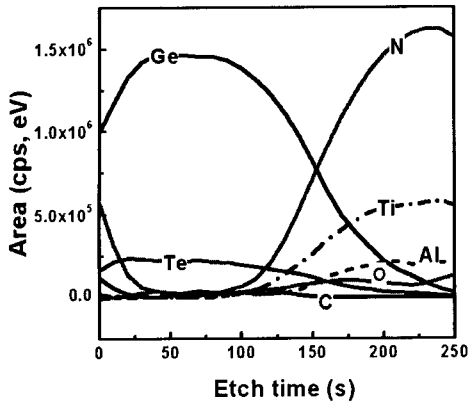


그림 6. GeTe 박막의 AES depth 그래프.
Fig. 6. AES depth profile of GeTe thin film.

이렇게 형성된 GeTe 박막에 310 °C에서 5 Torr의 조건에서 Sb(iPr)₃을 반응시키면 반응 시간에 따라 조성비가 다른 GeSbTe 박막이 형성되게 된다. 아래 그림 7은 GeTe박막과 GeSbTe박막의 XRD 비교 그래프이다. Sb 반응하고 나면 rhombohedral 구조의 GeTe상에서 hexagonal 구조의 GST 상이 형성됨을 알 수 있다. EPMA로 확인한 결과 박막의 조성은 Ge₂₉Sb₂₀Te₅₁임을 확인하였다.

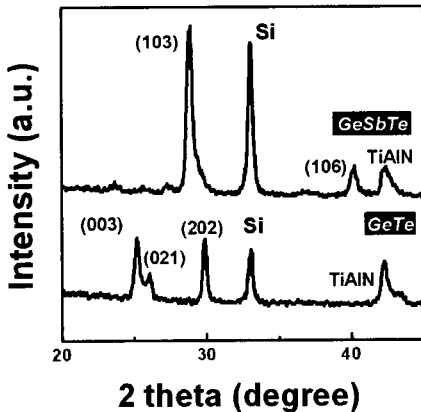


그림 7. GeTe박막과 GeSbTe박막의 XRD 그래프.
Fig. 7. XRD patterns of GeTe thin film and GeSbTe thin film.

아래 그림 8은 trench 구조 안에 채워진 GST박막의 SEM 단면 이미지를 보여주고 있다. 200 nm*120 nm 작은 사이즈의 trench 구조 안에 GeSbTe 상이 잘 채워짐을 확인할 수 있다.

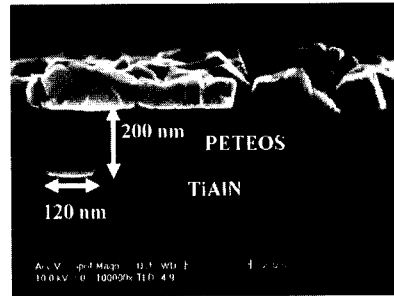


그림 8. Trench (200*120 nm) 구조 안에 증착된 GST 박막의 SEM 단면 이미지.
Fig. 8. SEM cross-sectional images of GST thin films in trench structure(200*120 nm).

4. 결론

MOCVD 방법을 이용하여 Ge-Sb-Te계 박막을 증착하고자 하였다. 먼저 Sb의 촉매 역할을 통하여 Ge박막을 얻을 수 있었고, Te와의 반응을 통하여 rhombohedral 구조의 GeTe 박막을 얻을 수 있었다. 또한 GeTe박막에 Sb를 반응시킴에 따라 Ge-Sb-Te 박막을 증착할 수 있었고 trench 구조 안에 잘 채워진 박막을 얻을 수 있었다.

참고 문헌

- [1] S. Lai and T. Lowrey, "OUM-A 180 nm Nonvolatile Memory Cell Element Technology for Stand Alone and Embedded Applications", Electron Devices Meeting, 2001 & IEDM, p. 36.5.1, 2001.
- [2] 신용철, 조성목, 류상욱, 유병곤, "상변화메모리 의연구 동향", 전기전자재료, 16권, 12호, p. 10, 2003.
- [3] L. P. Shi, "Study of the partial crystallization properties of phase-change optical recording disks", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, p. 1645, 1999.
- [4] N. Nobukuni, "Microstructural changes in GeSbTe film during repetitious overwriting in phase change optical recording", J. Appl. Phys., Vol. 78, p. 6980, 1995.
- [5] J. H. Coombs, "Laser-induced crystallization phenomena in GeTe-based alloys", J. Appl. Phys., Vol. 78, p. 4906, 1995.
- [6] V. Weidenhof, "Laser induced crystallization of amorphous Ge₂Sb₂Te₅ films", J. Appl. Phys., Vol. 89, p. 3168, 2001.