Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 45, No. 5, pp. 276~279, 2008.

The Effect of N_2 Gas Doping on Sb_2Te_3 Thin Film for PRAM Recording Layer

Jun-Hyun Bae, Jun-Ho Cha, Kyoung-Ho Kim, Byung-Geun Kim, Dae-seop Byeon, and Hong-Lim Lee†
School of Advanced Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea.
(Received April 14, 2008; Accepted May 15, 2008)

PRAM 기록막용 Sb_2Te_3 박막의 질소 첨가에 대한 영향

배준현 · 차준호 · 김경호 · 김병근 · 이홍림†
연세대학교 신소재공학과
(2008년 4월 14일 접수; 2008년 5월 15일 승인)

ABSTRACT

In this research, properties of N_2-doped Sb_2Te_3 thin film were evaluated using 4-point probe, XRD and AFM. Sb_2Te_3 material has faster crystallization rate than $Ge_2Sb_2Te_5$, but sheet resistance difference between amorphous and crystallization state is very low. This low sheet resistance difference decreases sensing margin in reading operation at PRAM device operation. Therefore, in order to overcome this weak point, N_2 gas was doped on Sb_2Te_3 thin film. Sheet resistance difference between amorphous and crystallized state of N_2-doped Sb_2Te_3 thin film showed about 10^4 times higher than Un-doped Sb_2Te_3 thin film because of the grain boundary scattering.

key words : Phase change, PRAM, Sb_3Te_3, Nitrogen, Resistance

1. 서 론

최근 많은 차세대 메모리들이 연구되어지고 있지만, Chalcogenide 물질에 기반을 둔 Phase Change Random Access Memory(PRAM)는 비휘발성 메모리로 고집적이 가능하고 기존의 CMOS공정을 그대로 사용할 수 있다는 장점으로 차세대 메모리들 중에서도 가까운 시일 내에 상용화가 가능할 것으로 생각되어진다. PRAM은 기록막으로 사용되는 chalcogenide계 물질의 가역적인 상변환을 데이터 기록 메커니즘으로 사용한다.[1-3] PRAM에 관한 연구는 다방면에 걸쳐 진행되고 있지만 크게 두 가지 방향으로 나눌 수 있다. 첫 번째는 새로운 기록막 물질의 개발 및 기존 기록막 후보물질의 성능 개선이다.[4] 두 번째는 PRAM의 joule heating에 의한 가열 및 급랭속도에 영향을 주는 PRAM cell 형상의 최적화이다.[5] 본 연구에서는 첫 번째 방향의 연구의 연장선으로 비 $Ge_2Sb_2Te_5$(GST)계 기록막 물질인 Sb_2Te_3에 접근하여 보았다. 현재 가장 유력한 기록막 후보물질인 GST의 경우 결정화 속도가 느려 PRAM 구동 과정에서 SET 영역을 저속화시키는 단점이 있고 삼성분계이므로 최적의 공정조건을 잡는데 어려움이 있다. 또한 결정질 상태에서 낮은 비저항을 가져 기록막을 joule heating으로 국소부를 용융시키는 RESET 동작 시 요구전력이 높은 단점이 있으며 반복 사용시 조성변화에 의한 고장등이 일어날수 있는 가능성이 있다.[6] 이러한 문제점들 중 결정질 상태의 낮은 비저항 문제를 극복하기 위하여 질소를 도핑 하여 비저항을 높이는 등의 연구가 진행되고 있다.[7-8] 본 연구에서는 GST보다 결정화 속도가 빠르다고 알려진 2성분계 물질인 Sb_2Te_3 박막을 이용하여 물성을 평가하고 상변화 거동을 살펴보았다. Sb_2Te_3 물질은 이성분계이므로 삼성분계 물질인 $Ge_2Sb_2Te_5$에 비하여 최적의 공정조건을 비교적 쉽게 찾을 수 있고 GST보다 빠른 결정화 속도로 PRAM RESET 과정에서 생성된 비정질 영역을 결정화 시키는 SET 동작에 걸리는 시간을 GST가 적용되었을 경우보다 단축시켜줄 수 있는 장점을 가지고 있지만, 비정질 상태와 결정질 상태의 저항차이가 GST 보다 작아 PRAM 기록막의 저항을 읽어들이는 READING 동작중 결정질 상태와 비정질 상태를 구분하는데 있어 GST 기록막이 적용되었을 경우보다 쉽게 고장이 발생할 것으로 생각되어진다. 따라서 본 연구에서는 GST에 질소를 첨가하여 결정질 GST의 비저항을 증가시킨 보고에 착안하여 Sb_2Te_3 박막에 질소를 첨가하여 보았다.[9]

2. 실험 방법

박막의 증착을 위해 본 실험에서는 DC magnetron sputter를 사용하였다. 기판은 유리를 사용하였으며, 증착

†Corresponding author : Hong-Lim Lee
E-mail : htm@yonsei.ac.kr
Tel : +82-2-2123-2849 Fax : +82-2-365-5882

된 박막의 미세구조 및 열적 안정성은 기판표면에 존재하는 유기물과 기타 불순물에 영향을 받으므로 이를 제거하기 위하여, 중성세제 및 Acetone, D.I. water를 이용하여 세정하였다. Sputtertig시 초기압력(base pressure)은 5×10^{-7} mTorr, 공정압력(process pressure)은 1×10^{-3} mTorr이며 Ar 플라즈마를 이용하였다. Sb_2Te_3 박막에 질소를 첨가하기 위하여 Ar:N_2 gas의 유량비를 48.5:1.5, 47.5:2.5, 40:10 sccm으로 하여 reactive sputtering법으로 증착 하였으며, 증착시 온도는 상온, 인가전력은 40 W로 하고, 박막 증착 전 target 표면의 오염층을 제거하기 위하여 15 min 간 pre-sputtering을 진행한 다음 100 nm 두께의 박막을 증착하였다. 제작된 박막은 열처리 조건에 따른 물성변화를 평가하기 위하여 3°C/min으로 상온에서 240°C까지의 승온 열처리 중 특정온도에서 시편을 제거하는 방법을 이용하여 다양한 열처리 조건의 시편을 얻었다. 열처리된 박막들에 대하여 XRD (D/MAX RINT 2000 diffractometer with Cu Ka radiation, Rigaku, Japan) 4 kV ×30 mA, 4°/min의 주사 속도로 20~60° 영역에 대하여 분석하였다. 시편의 전기적 특성을 파악하기 위하여 4-point probe measurement(FPP-500 4-point probe, Changmin, Co. Ltd., Korea)로 면저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Sb_2Te_3 박막에 질소가 첨가 됨으로서 초기 증착된 박막의 상태가 어떻게 변하는지 알아보기 위하여 Ar:N_2의 유량비를 48.5:1.5, 47.5:2.5, 40:10 sccm으로 변화시키면서 증착한 박막과 질소를 첨가하지 않은 Sb_2Te_3 박막들에 대하여 XRD 분석을 해 보았다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 질

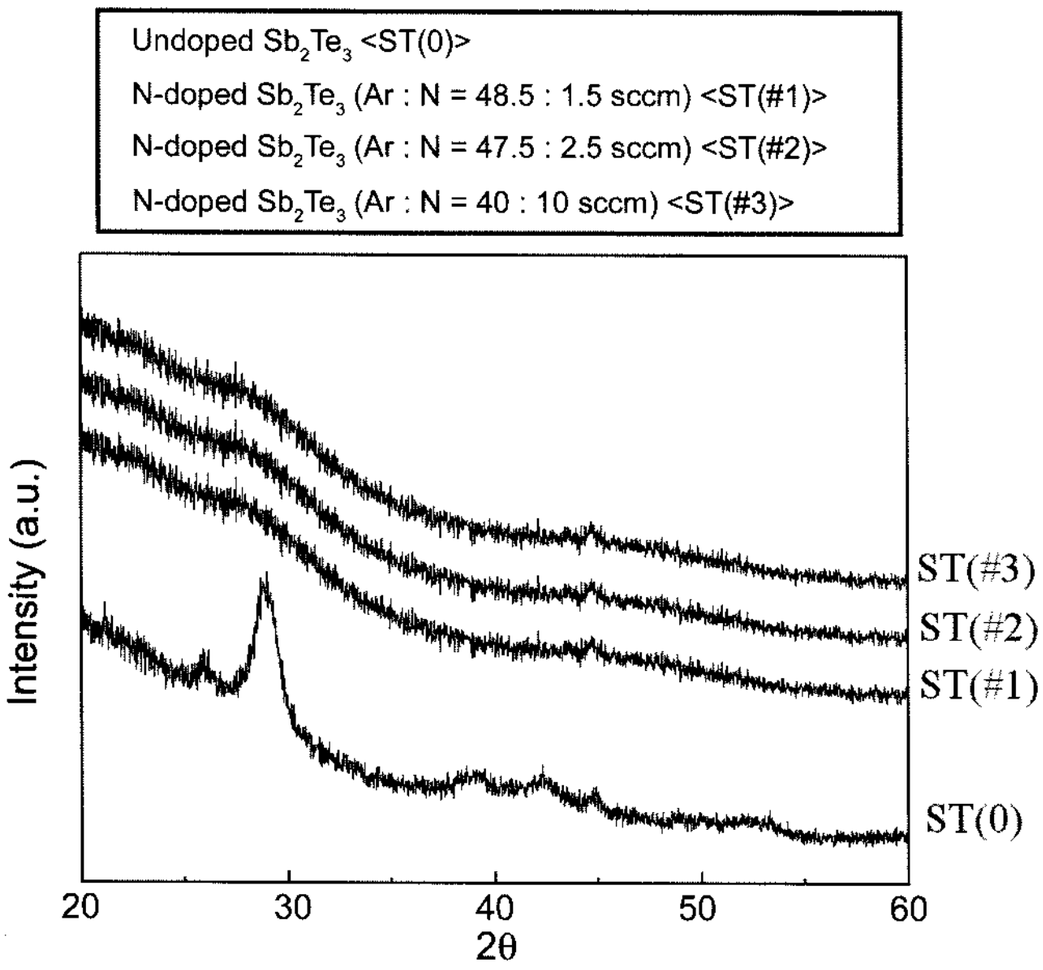

Fig. 1. XRD patterns of as-deposited films.

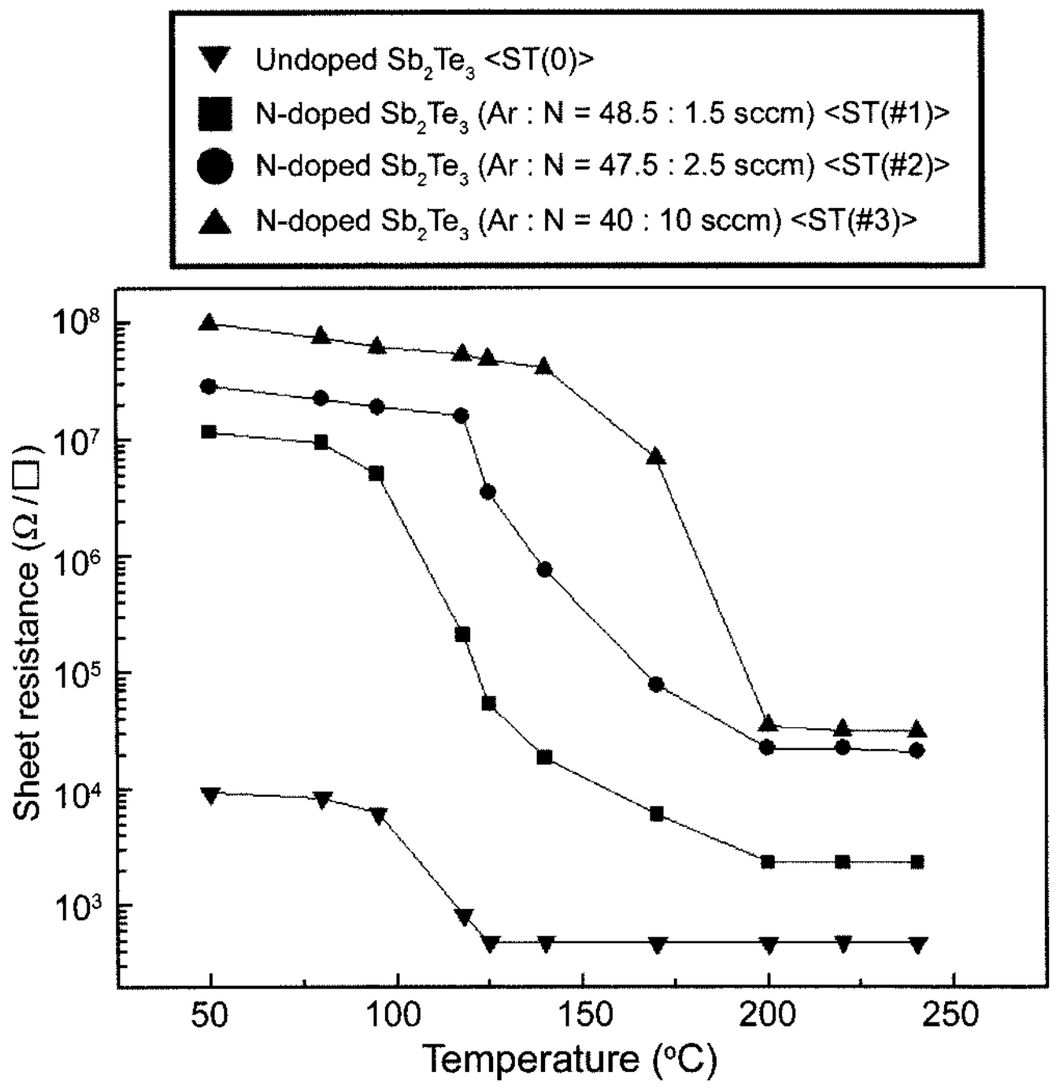

Fig. 2. Sheet resistance of Sb2Te3 as a N2 gas flow rates.

소가 첨가되지 않은 Sb_2Te_3 박막의 경우 초기 증착된 상태에서 결정 peak이 관찰되었으나 질소가 첨가된 박막은 비정질의 halo가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Sb_2Te_3 박막에 질소가 첨가됨으로써 전기적 특성에는 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 3°C/min의 실시간 열처리 과정중 50°C, 80°C, 95°C, 120°C, 125°C, 140°C, 170°C, 200°C, 220°C, 240°C에서 각각 시편을 전기로 밖으로 빼내어서 4-point probe측정하여 온도에 따른 비저항의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 질소가 첨가됨으로서 비정질과 결정질 상태의 박막의 비저항이 un-doped Sb_2Te_3 박막에 비교하여 증가하는 것과 비저항의 상승폭이 결정질 상태보다 비정질 상태일

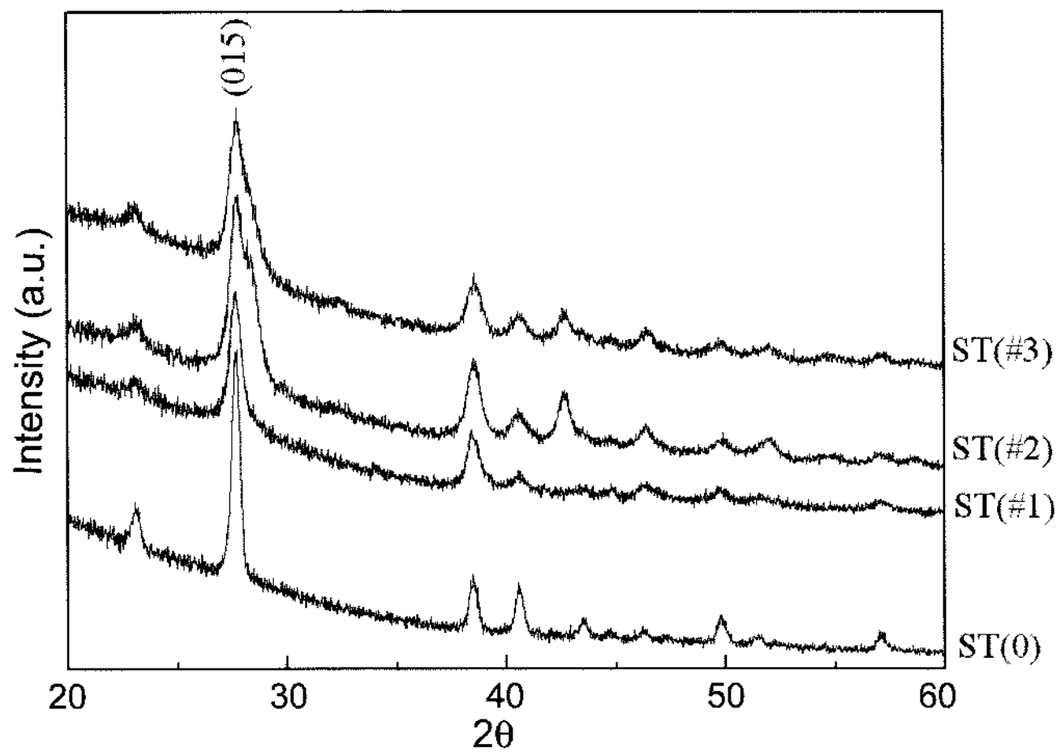

Fig. 3. XRD patterns of ST(0), ST(#1), ST(#2), ST(#3) at 240°C.

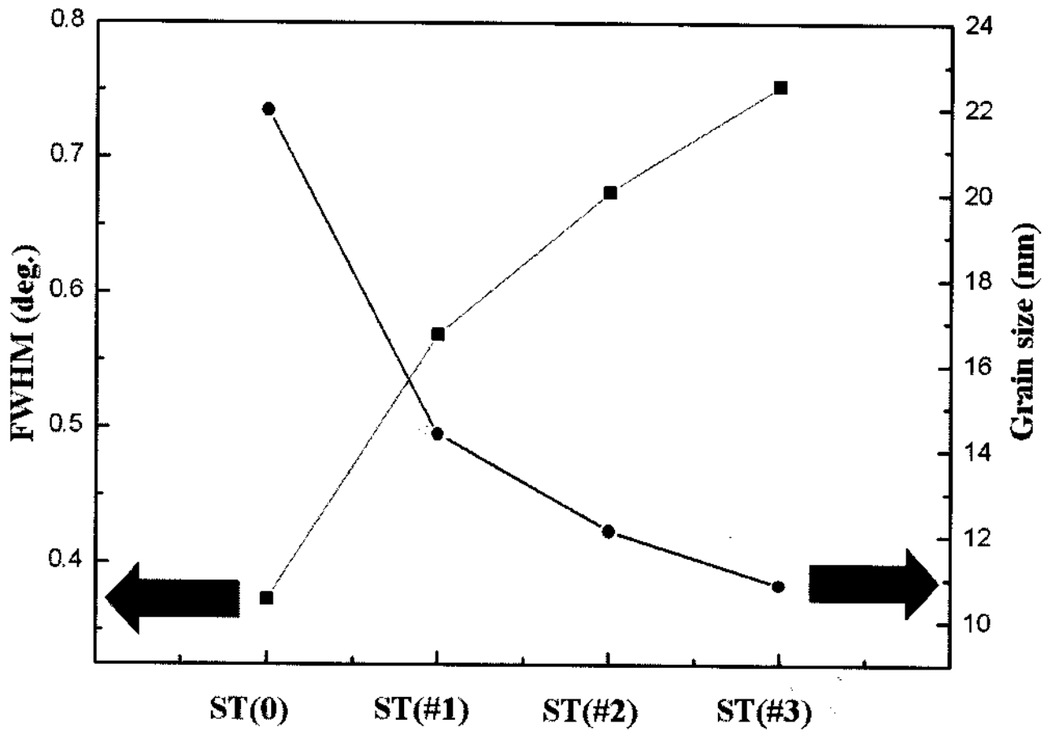

Fig. 4. FWHM of (015) peak and calculated grain size.

때 더 크다는 것을 확인할 수 있었다. Un-doped Sb_2Te_3의 경우 비정질과 결정질 박막의 비저항 차이가 약 10^2배 정도이지만, 질소가 첨가된 Sb_2Te_3 박막은 10^3~10^4배 정도의 비저항 차이가 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 실험을 통해 질소가 첨가된 Sb_2Te_3 박막이 un-doped Sb_2Te_3 박막에 비해 PRAM 적용시 안정적인 READING 동작을 보증할 수 있을 것으로 예측할 수 있었다. 비정질 상태에서의 저항이 증가한 원인은 순수 Sb_2Te_3의 경우 초기 증착 상태가 일부 결정화 한 상태이다가 질소 첨가에 의해 비정질 상태로 증착 되었기 때문으로 생각되며, 결정화 상태에서 비저항이 증가한 원인은 GST에 질소를 첨가한 경우 Ge_xN_y의 질화물이 결정 입계에 편석되어 저항이 증가하는 것으로 보고된 결과와 그 원인이 비슷할 것으로 생각된다.[10] 여기서 질소가 첨가된 것에 의해 이러한 결과가 나타난 것이라면 편석된 질화물에 의해 결정성장이 방해 받아 결정립의 크기가 감소할 것을 예상할 수 있고, 결정화 된 박막의 XRD peak의 반치폭을 Scherrer equation에 대입하여 결정립의 크기를 계산할 수 있다. Fig. 3에 240°C로 열처리 된 박막에 대한 XRD 결과를, Fig. 4에 강도가 가장 뛰어난 (015) peak에 대하여 Scherrer equation을 이용한 계산 결과를 나타내었다. 질소의 첨가량이 증가할수록 grain size가 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 질소 첨가에 의해 발생한 입계편석 질화물이 grain

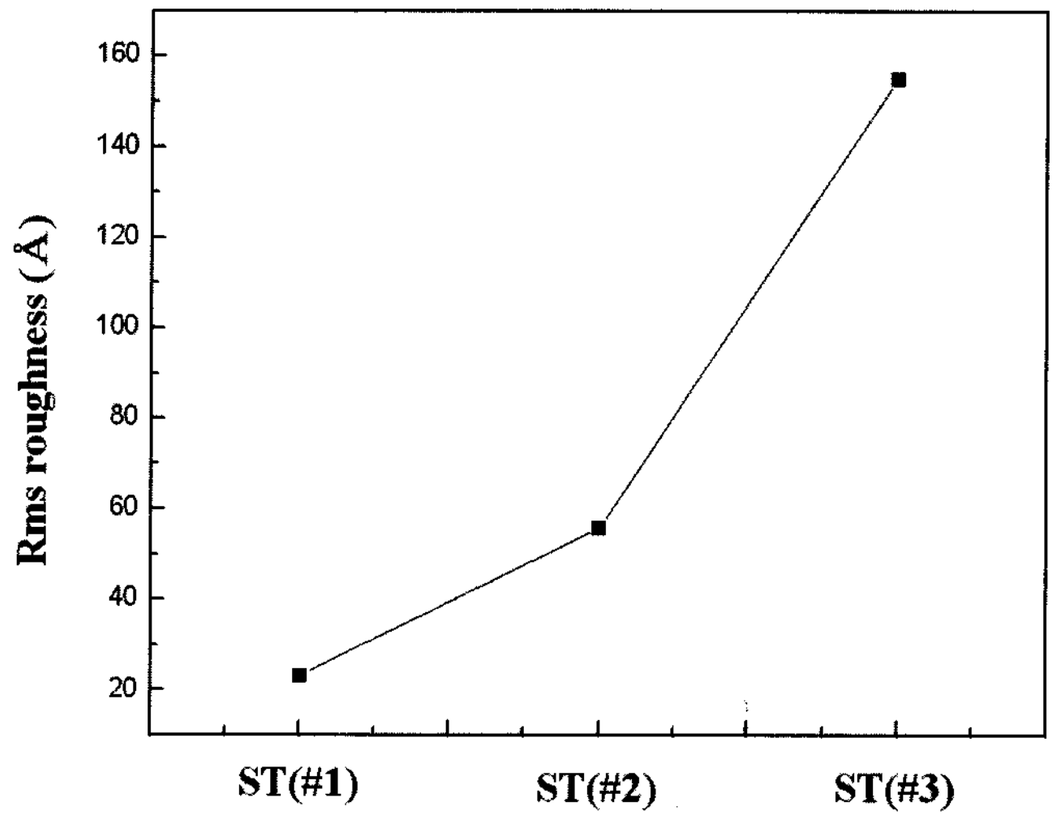

Fig. 6. Rms roughness of samples annealed at 240°C.

boundary scattering을 일으켜 결정화된 박막의 비저항이 un-doped Sb_2Te_3박막에 비하여 증가한 것으로 결론 내릴 수 있다.

질소가 첨가된 Sb_2Te_3 박막이 열처리 중에 상변환이 일어나면서 막 표면에 어떠한 변화가 나타나는지 관찰하기 위하여 질소가 첨가된 시편들을 240°C로 열처리한 후 AFM으로 측정하여 나타난 표면 상태 및 표면 거칠기 측정 결과를 Figs. 5, 6에 나타내었다. 질소 유량이 커질수록 표면 거칠기가 커지는 것을 알 수 있었으며, $Ar:N_2$ 유량비가 40:10 sccm인 박막의 경우 표면에 많은 요철이 발생하는 것을 알 수 있었다. 이는 질소의 첨가로 인하여 박막 내부에 응력이 걸리고 열처리가 되면서 발생한 응력을 완화하기 위하여 특정방향으로 결정이 성장하였기 때문으로 생각되어진다.[11]

4. 결 론

본 연구에서는 PRAM 기록막용 상변화 재료로의 응용이 가능한 Sb_2Te_3 박막에 질소를 첨가하는 경우의 전기적, 기계적 물성 변화에 대한 자료를 얻어내었으며, 질소 첨가에 의해 Sb_2Te_3 박막의 전기적 물성이 PRAM 기록막용

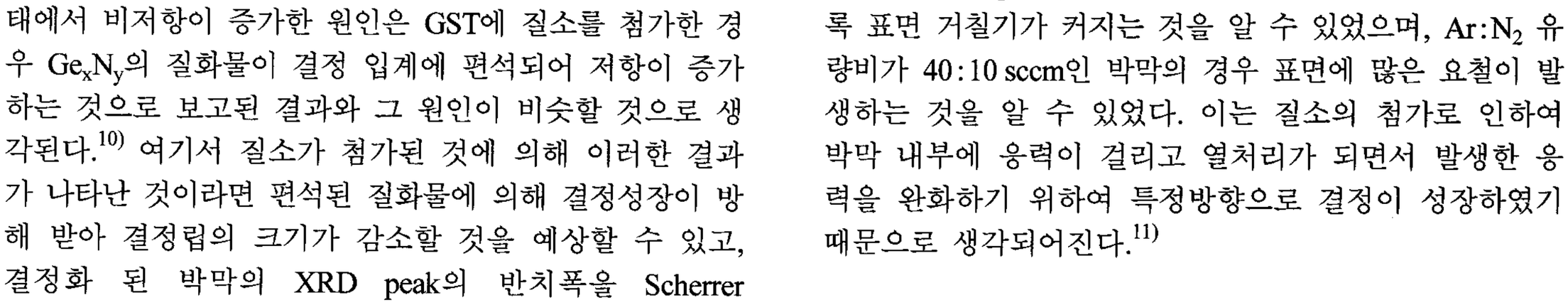

Fig. 5. AFM data of N_2-doped Sb_2Te_3 films at 240°C. (a) ST(#1) (b) ST(#2) (c) ST(#3).

상변화 재료로의 응용에 적합한 방향으로 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 열처리 온도에 따른 비저항 측정 결과 결정질 및 비정질 상태에서의 비저항이 un-doped Sb_2Te_3에 비하여 증가하는 것을 관찰할 수 있었으며, 비저항의 차이가 10^3배 이상 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 질소를 첨가 함으로서 Sb_2Te_3 박막의 단점인 낮은 비저항 차이를 극복할 수 있는 것으로 결론 지을 수 있다. 그러나 질소가 지나치게 많이 첨가된 시편의 경우 열처리 후 박막 표면에 요철이 발생하는 것으로 관찰되어, 소자에 적용되었을 시 기계적 고장을 발생시킬 수 있는 가능성이 있어, 질소를 과다하게 첨가하는 것은 피해야 될 것으로 생각이 된다.

REFERENCES

1. S. R. Ovshinsky, "Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structure," *PRL*, **21** [20] 1450-53 (1968).
2. J. Maimon, E. Spall, R. Quinn, and S. Schnur, "Chalcogenide Based Non-Volatile Memory Technology," *IEEE5*, 2289-94 (2001).
3. S. R. Ovshinsky, S. J. Hudgens, W. Czubatyj, D. A. Strand, and G. C. Wicker, "Electrically Erasable Memory Elements Having Improved Set Resistance Stability," U. S. Patent 5414271, May 1995.
4. K. Nakayama, "Nonvolatile Memory Based on Phase Transition in Chalcogenide Thin Film," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** 564-9 (1993).
5. K. Y. Yang, S. H. Hong, D. K. Kim, B. K. Cheong, and H. Lee, "Patterning of $Ge_2Sb_2Te_5$ Phase Change Material using UV Nano-imprint Lithography," *Microelectronic Engineering*, **84** 21-4 (2007).
6. N. Nobukuni, M. Takashima, T. Ohno, and M. Horie, "Microstructural Changes in GeSbTe Film during Repetitious Overwriting in Phase-change Optical Recording," *J. Appl. Phys.*, **78** 6980-88 (1995).
7. S. M. Kim, M. J. Shin, D. J. Choi, K. N. Lee, S. K. Hong, and Y. J. Park, "Electrical Properties and Crystal Structures of Nitrogen-doped $Ge_2Sb_2Te_5$ thin Film for Phase Change Memory," *Thin Solid Films*, **469** 322-26 (2004).
8. B. Liu, Z. Song, T. Zhang, J. Xia, S. Feng, and B. Chen, "Effect of N-implantation on the Structural and Electrical Characteristics of $Ge_2Sb_2Te_5$ Phase Change Film," *Thin Solid Films*, **478** 49-55 (2005).
9. R. Kojima, S. Okabayashi, T. Kashihara, K. Horai, T. Matsunaga, E. Ohno, N. Yamada, and T. Ohta, "Nitrogen Doping Effect on Phase Change Optical Disks," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** 2098-103 (1997).
10. S. Senakader and C. D. Wright, "Models for Phase-change of $Ge_2Sb_2Te_5$ in Optical and Electrical Memory Devices," *J. Appl. Phys.*, **95** 504-11 (2004).
11. D. K. Kim, B. Heiland, W. D. Nix, E. Arzt, M. D. Deal, and J. D. Plummer, "Microstructure of Thermal Hillock on Blanket Al thin Film," *Thin Solid Films*, **371** 278-82 (2000).