

ReRAM응용을 위한 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 기반 MIM구조 박막의 전기적 특성 연구

장휘종¹, 공 현¹, 여종빈², 이현용^{3,a}

¹ 전남대학교 신화학소재공학과

² 전남대학교 촉매연구소

³ 전남대학교 화학공학부

A Study on the Electrical Properties of MIM Structures Based on $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ Thin Films for ReRAM

Hwi-Jong Jang¹, Heon Kong¹, Jong-Bin Yeo², and Hyun-Yong Lee^{3,a}

¹ Department of Advanced Chemicals and Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61181, Korea

² The Research Institute for Catalyst, Chonnam National University, Gwangju 61181, Korea

³ School of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61181, Korea

(Received November 4, 2016; Revised January 20, 2017; Accepted February 10, 2017)

Abstract: In this study, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ were used as an insulator layer to fabricate ReRAM devices. The resistance change is correlated to the appearance or disappearance of a conductivity filament at the surface of the GeSbTe layer. Changes in the electrical properties of ITO/GeSbTe/Ag devices were measured using a I-V-L measurement system. As a result, compared to the ITO/ $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ /Ag device, this ITO/ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ /Ag ReRAM device exhibits highly uniform bipolar resistive switching characteristics, such as the operating voltages, and the resistance values.

Keywords: ReRAM, Chalcogenide, MIM structure

1. 서론

정보화 및 통신화가 가속됨에 따라 더 많은 정보를 빠르게 처리하는 능력을 가진 메모리 소자의 개발이 필수화 되고 있다. 현재 상용화 된 DRAM (dynamic random access memory)는 소자가 소형화됨에 따라 수율이 낮고 휘발성이라는 문제점을 가지고 있다 [1]. 따

라서 차세대 비휘발성 메모리의 연구가 활발히 진행되고 있으며, 대표적으로 PRAM (phase change random access memory), MRAM (magnetic random access memory), ReRAM (resistive random access memory) 이 각광받고 있다 [2]. 이 중 ReRAM은 비휘발성, 간단한 구조, 높은 집적도, 낮은 소비 전력, 높은 안정성 등의 특성으로 차세대 비휘발성 메모리 소자로서 주목받는 소자이다. 이러한 ReRAM 소자의 핵심 재료는 이원계 금속산화물(NiO_x , ZnO , HfO_x , TiO_x , Al_2O_3 , Ta_2O_5) 등이 있지만, 이 재료들의 저항 변화 메커니즘에 대해서는 아직도 명확하게 밝혀지지 않은 상태이다 [3].

한편, 다른 소재로서 chalcogenide 기반 고체전해

a. Corresponding author; hyleee@chonnam.ac.kr

Copyright ©2017 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

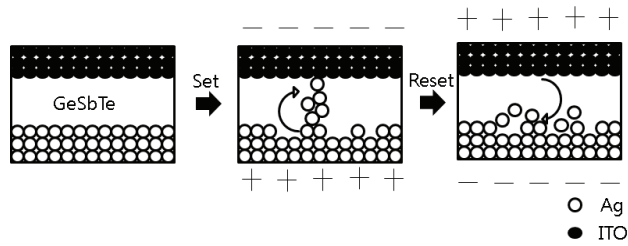


Fig. 1. Schematic representation of operation of resistive switching memory device.

질 ReRAM (GeSe, GeS, GeSbTe계)에 대한 연구들도 보고되고 있다 [4,5]. 이러한 chalcogenide 기반 ReRAM은 산화할 수 있는 금속(Ag 또는 Cu)과 이온 전도를 위한 chalcogenide 고체 전해질, 그리고 불활성 금속(Pt, W, Au)의 MIM (metal-insulator-metal)구조를 가진다. 이러한 chalcogenide 기반 ReRAM 소자는 인가하는 전압에 따라서 HRS (high resistive state)와 LRS (low resistive state)의 안정한 저항상태를 가질 수 있다. 이는 전계에 의해 산화성 금속(Ag, Cu)의 금속원자가 금속이온(Ag⁺, Cu⁺)로 산화되어 불활성 금속으로 확산되고, 확산된 금속 이온은 다시 환원되어 chalcogenide 고체 전해질 박막 내부에 전도성 필라멘트(conductivity filament)를 형성하거나 반대의 경우로 소멸되기 때문이다 [6,7].

그림 1은 chalcogenide 기반 ReRAM device의 구동 원리를 나타낸 것이다. 전도성 필라멘트의 형성에 의해 저항이 낮아진 시점의 전압을 V_{set} , 소멸에 의해 저항이 높아진 시점의 전압을 V_{reset} 으로 정의한다 전도성 필라멘트의 형성은 금속이온의 불규칙적인 확산 때문에 각 사이클마다 서로 다른 경로를 형성하고, 때문에 불안정한 전기적 특성을 나타내게 된다 [8]. 이는 ReRAM이 차세대 비휘발성 메모리 소자로서 활용되기 위해 보완되어야 할 문제점이다. 이를 위해 제안된 방법으로는 조성비의 변화, 전극 층의 소재 변화, 고체 전해질의 불순물 도핑 등이 보고되고 있다 [10].

본 실험에서는 ReRAM 소자의 MIM구조에서 insulator 층의 물질 변화에 따른 전기적 특성을 평가하였다. ITO/insulator/Ag 구조의 ReRAM device를 제작하였으며, insulator층의 물질은 $Ge_2Sb_2Te_5$ 와 $Ge_8Sb_2Te_{11}$, 두 가지 고체전해질을 사용하였고, 불활성 금속으로 ITO를, 산화성 금속으로는 Ag를 사용하여 Ag이온으로 CF를 생성하였다. 특성평가는 I-V-L measurement system을 이용하여 V_{set} 및 V_{reset} 을 측정하고 BRS (bipolar resistive switching) 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

Table 1. Condition of sputtering process.

Target	Power	Temperature	Pressure
ITO	75 W (RF)	25 °C	Ar 30 sccm 1.2×10^{-3} torr
Ag	25 W (DC)		
$Ge_2Sb_2Te_5$	50 W (RF)		
$Ge_8Sb_2Te_{11}$	50 W (RF)		

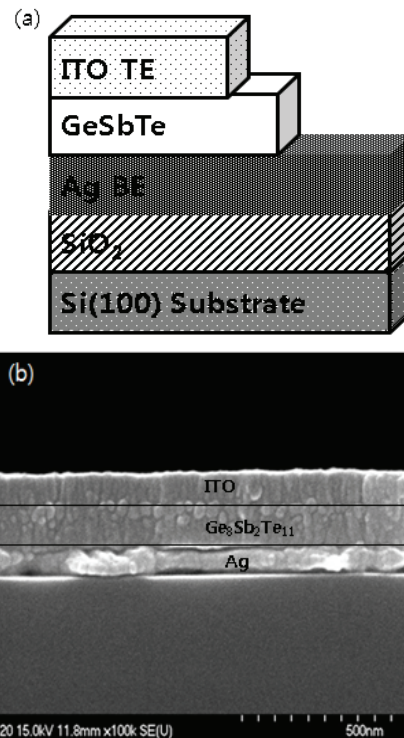


Fig. 2. (a) Schematic view of the resistive switching memory device of the ITO/GeSbTe/Ag structure and (b) SEM image of the ITO/Ge₈Sb₂Te₁₁/Ag ReRAM device.

본 실험에서 제안한 ReRAM device를 제작하기 위하여 200 nm SiO₂ 층이 성장된 p-type Si기판을 2 × 2 size로 잘라서 중성세제, acetone, TCE, IPA, DI-water 순서로 ultrasonic을 이용하여 세척하여 표면 오염을 제거하고 sputtering system으로 시편을 제작하였다. Ag, ITO, $Ge_2Sb_2Te_5$, $Ge_8Sb_2Te_{11}$ 는 각각 순도 99.99%의 타겟을 사용하였으며 공정은 상온에서 Ar을 30 sccm씩 흘리며 1.2×10^{-3} torr의 압력에서 진행하였다. 각 공정 조건은 표 1에 정리하였다. 먼저

Ag bottom electrode (BE)를 100 nm의 두께로 증착하였고, 마스크로 시편의 0.8 cm를 가리고 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 박막을 각각 150 nm씩 증착하였다. 마지막으로 시편의 0.4 cm를 더 마스크로 가리고 ITO top electrode (TE)를 100 nm의 두께로 증착한 후 마스크를 제거하여 계단형의 ITO/GeSbTe/Ag ReRAM device를 제작하였다.

그림 2의 (a)와 (b)는 각각 ReRAM device의 개략도와 ITO/Ge₂Sb₂Te₅/Ag ReRAM device의 SEM (scanning electron microscopy) 이미지를 나타내었다. SEM이미지에서 ITO/Ge₂Sb₂Te₅/Ag의 두께는 각각 97 nm/151 nm/104 nm로 허용 오차범위 안에서 제작되었음을 확인하였다. 제작한 ReRAM device는 Current-Voltage Curve measurement를 이용하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3(a)는 ITO/Ge₂Sb₂Te₅/Ag ReRAM device의 Current-Voltage (I-V) 특성을 나타낸 것이다. Ag에 (+)탐을 접지하고, ITO에 (-)탐을 접지한 상태에서 0 V부터 1.5 V까지 초당 0.05 V씩 증가하며 1.5 V→-1.5 V→1.5 V의 사이클을 상온에서 반복한 결과이다. 처음 0 V에서 1.5 V까지 정 바이어스를 인가했을 경우 그림 2(a)의 검은 선을 보면 0.2 V에서부터 전류가 흐르기 시작한 것을 볼 수 있다($V_{\text{set}}=0.2$ V). 이는 Ag 전극 표면의 Ag 원자가 이온화되어 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막 내부에서 확산되고, ITO에서 주입되는 전자와 결합되어 Ag와 ITO를 잇는 CF가 형성되어 급격히 저항이 줄어들기 때문이다(HRS→LRS). 같은 방식으로 역 바이어스를 인가하게 되면 LRS상태의 전류가 반대방향으로 흐르다가 0.6 V~0.8 V에서 급격하게 전류가 흐르지 않는 것을 확인할 수 있었으며($V_{\text{reset, avg}}=-0.7$ V), 형성되어 있는 Ag 필라멘트가 다시 산화되어 Ag이온화되고, CF가 사라지는 reset과정이 일어나게 된다(LRS→HRS).

그림 3(b)는 ITO/Ge₈Sb₂Te₁₁/Ag ReRAM device의 I-V특성을 나타낸 것으로 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 와 같은 방법으로 실험하였고 전압의 범위를 -3 V에서 3 V까지 확장하였다. $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 경우 Ag CF가 형성되는 전압이 처음은 2.1 V로 크고 낮은 전류가 흐르는 것을 알 수 있으며, Reset현상은 -1.1 V에서 일어나는 것을 확인하였다. 하지만 사이클을 반복할수록 V_{set} 은 작아지고 V_{reset} 은 커지는 현상을 확인하였다. 이러한 현상은 $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 의 에너지 밴드의 구조로 설명할 수 있다

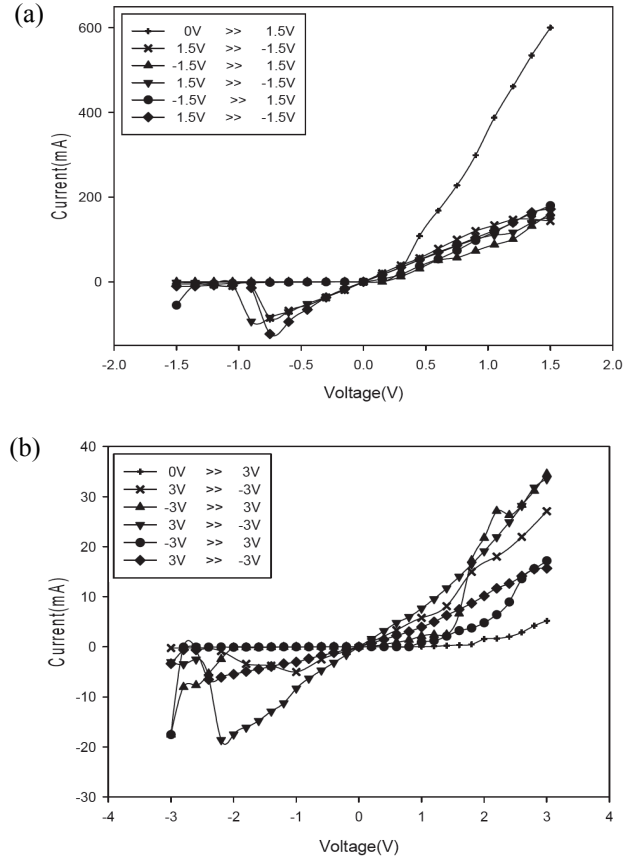


Fig. 3. I-V curve of the ReRAM device (a) ITO/Ge₂Sb₂Te₅/Ag, voltage range is between -1.5 V and 1.5 V and (b) ITO/Ge₈Sb₂Te₁₁/Ag, voltage range is between -3.0 V and 3.0 V.

[9]. $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ 은 에너지 밴드 내부에 전자를 포획할 수 있는 에너지 준위가 무분별하게 많이 분포하고 있는데, Ag의 이러한 에너지 밴드의 특성 때문에 Ag이온이 이동하기 위해 필요한 전압이 높아지게 되는 것이다. 처음 Ag 이온이 들어가는 것은 어렵지만 한번 들어가고 난 후에는 어느 정도 이동에 대한 제약이 풀리기 때문에 V_{set} 이 작아지지만 완전히 Ag필라멘트를 제거하는 것 역시 어렵기 때문에 V_{reset} 은 커진다고 볼 수 있다. 하지만 구동전압이 너무 높고 I-V특성이 불안정해서 소자로 사용하기 위해서는 개선이 필요할 것으로 생각된다.

그림 4(a)와 (b)는 ITO/Ge₂Sb₂Te₅/Ag과 ITO/Ge₈Sb₂Te₁₁/Ag ReRAM device의 전압을 가했을 때 사이클에 따른 HRS와 LRS의 차이를 나타낸 것이다. 그림 4(a)는 HRS와 LRS의 차이가 10^4 Ω 정도 나고, (b)에서는 102 Ω의 스케일 차이가 발생했다. $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$

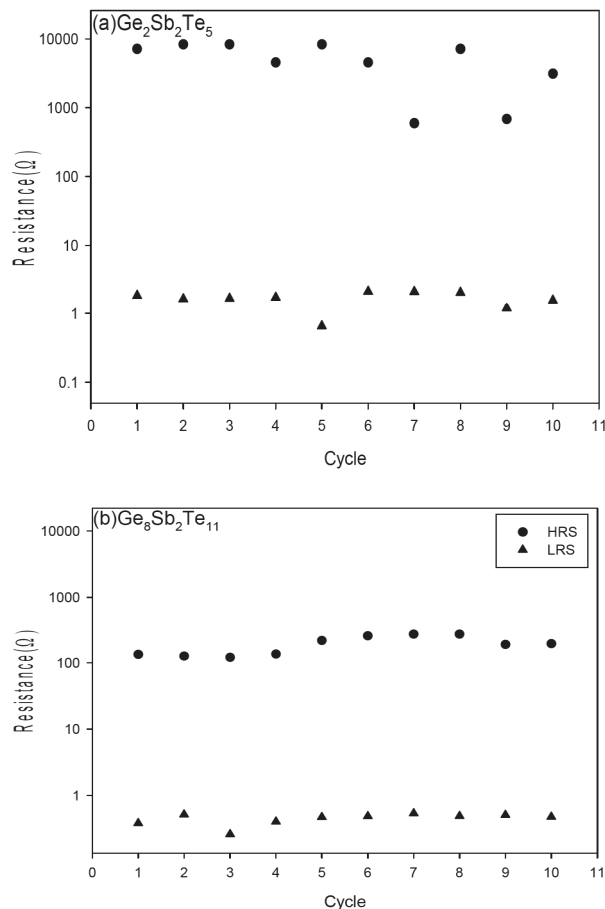


Fig. 4. The resistivity characteristics according to cycle (a) ITO/Ge₂Sb₂Te₅/Ag and (b) ITO/Ge₈Sb₂Te₁₁/Ag. Dots are HRS, and triangles are LRS.

은 Ge₂Sb₂Te₅에 비해 기본 저항이 높고 저항 변화가 적은 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞에서 설명한 Ag 필라멘트 형성이 어려운 이유와 같은 맥락이라고 할 수 있겠다. Ag이온의 이동이 어렵기 때문에 필라멘트를 형성한 이온들도 제자리로 돌아가기 어렵게 된다.

4. 결론

본 실험에서는 ReRAM의 MIM구조에서 Insulator 층의 물질을 Ge₂Sb₂Te₅와 Ge₈Sb₂Te₁₁ 두 가지 고체 전해질을 사용하여 전기적 특성을 비교하였다. I-V 특성으로 확인하여 Ge₂Sb₂Te₅에 비해 Ge₈Sb₂Te₁₁의 Ag필라멘트를 형성하기가 어려웠다. 또한 저항 특성으로 Ge₈Sb₂Te₁₁은 HRS와 LRS의 저항 차이가 102 Ω으로

메모리 소자로 활용하기 위한 안정적인 저항 차이(10⁴ Ω)를 확보하기 어려워 추가 연구가 필요한 소재이다. Ge₂Sb₂Te₅이 I-V curve에서 구동전압이 0.2 V로 낮고 안정적인 curve모양을 보인다. 또한 저항적 측면에서 10⁴~10⁵ Ω으로 ReRAM소자로 활용하기 적합한 소재이며, 추가적으로 사이클 및 반응속도특성을 확인하여 소자화 할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 전남대학교 학술연구비지원에 의하여 연구되었음(과제번호: 2014-2216).

REFERENCES

- [1] G. I. Meijer, *Science*, **319**, 1625 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1153909>]
- [2] R. Waser and M. Aono, *Nat. Mater.*, **6**, 833 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat2023>]
- [3] S. Z. Rahaman, S. Maikap, A. Das, A. Prakash, Y. H. Wu, C. S. Lai, T. C. Tien, W. S. Chen, H. Y. Lee, F. T. Chen, M. J. Tsai, and L. B. Chang, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 614 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-614>]
- [4] J. H. Kim, K. H. Nam, and H. B. Chung, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **25**, 182 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKFM.2012.25.3.182>]
- [5] K. H. Nam, J. H. Kim, W. J. Cho, and H. B. Chung, *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 192106 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4804557>]
- [6] R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, *Adv. Mater.*, **21**, 2632 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200900375>]
- [7] P. Dandamudi, M. N. Kozicki, H. J. Bamaby, Y. Gonzalez-Velo, and K. E. Holbert, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **61**, 4 (2014).
- [8] Y. C. Yang, F. Pan, Q. Liu, M. Liu, and F. Zeng, *Nano Lett.*, **9**, 1636 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl900006g>]
- [9] J. Yoon, H. Choi, D. Lee, J. B. Park, J. Lee, D. J. Seong, Y. Ju, M. Chang, S. Jung, and H. Hwang, *IEEE Electron Lett.*, **30**, 457 (2009).
- [10] K. H. Song, S. W. Kim, J. H. Lee, and H. Y. Lee, *Thin Solid Films*, **517**, 3961 (2009).