

상변화 메모리 응용을 위한 Sb-doped Ge₁Se₁Te₂ 박막의 특성

남기현, 최 혁, 구용운, 정홍배
 광운대학교 전자재료공학과

The properties of Sb-doped Ge₁Se₁Te₂ thin films application for Phase-Change Random Access Memory

Ki-Hyeon Nam, Hyuk Choi, Long-Yun Ju, Hong-Bay Chung
 Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University

Abstract - Phase-change random access memory (PRAM) has many advantages compare with the existing memory. For example, fast programming speed, low programming voltage, high sensing margin, low power consume and long cyclability of read/write. Though it has many advantages, there are some points which must be improved. So, we invented and studied new constitution of Ge₁Se₁Te₂ chalcogenide material. Actually, the performance properties have been improved surprisingly. However, crystallization time was as long as ever for amorphization time.

In this paper, we studied in order to make set operation time and reset operation voltage reduced. In the present work, by alloying Sb in Ge₁Se₁Te₂ we could confirm that improved its set operation time and reset operation voltage. As a result, the method of Sb-alloyed Ge₁Se₁Te₂ can be solution to decrease the set operation time and reset operation voltage.

수 순으로 5분씩 흔들어 세척하였다. 시료를 진공 봉입한 후, rotation furnace에 넣어 각 시료의 녹는점에 맞추어 200℃, 600℃에서 각각 2시간 동안 가열한 후, 1000℃에서 48시간 동안 유지하였다. 가열이 완료된 시료를 공기중에서 급랭시켜 비정질 재료를 완성하였다. 소자의 제작은 유리 기판위에 E-beam evaporation system을 사용하여 하부 전극으로 쓰일 Al을 200nm 증착하였다. 하부 전극과 상부 전극을 분리 시키기 위하여 sputtering system을 사용하여 SiO₂ 200nm를 증착한 후, contact aligner를 이용하여 patterning 후 RIE system을 사용하여 상변화 물질을 증착할 via hole을 만들었다. 다시 열증착기를 이용하여 상변화 재료를 증착하였다. 상변화 재료의 증착은 비정질 상의 유지를 위하여 1.0-1.5Å/s의 증착률을 유지하였고 상변화 박막의 두께는 200nm로 제작하였다. 상변화 물질 증착 후, patterning 했던 PR을 제거하고 하부 전극과 같은 방법에 의하여 상부 전극을 200nm 증착하였다. 실제로 상변화가 일어나는 상변화 영역은 0.1×0.1mm로 제작하였다. 이와 같은 과정에 의해 제작된 소자의 구조를 <그림1>에 나타내었다.

1. 서 론

40여 년 전부터 진행되어 오고 있는 비정질 칼코게나이드계 물질을 이용한 메모리 스위칭 현상에 대한 연구가 지금도 지속적으로 이루어지고 있다. 비정질 칼코게나이드계 물질의 스위칭 현상은 비휘발성 특성과 맞물려 메모리 소자로서의 가능성을 내포하고 있다. 또한, 최근 재료기술의 발전과 반도체 소자 및 공정기술의 눈부신 발전 그리고 많은 연구에 의해 비정질 칼코게나이드계 물질을 이용한 메모리의 특성이 현재 사용되고 있는 메모리를 대체 할 만큼 충분히 훌륭하다는 사실이 밝혀지고 있다.[1-2]

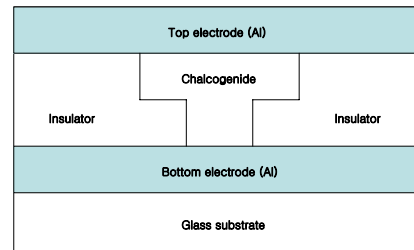
멀지 않은 미래에 도래하게 될 유비쿼터스 시대의 각종 기기들은 빠른 응답속도와 대용량화, 소형화, 저전력화를 필요로 하고, 현재의 모바일 기기나 PC등의 성능 향상을 위한 측면에서 볼 때에도 지금 쓰이고 있는 메모리를 대체 할 새로운 메모리의 개발이 요구되는 상황에 놓여 있다. 이러한 상황에서 가장 주목받고 있는 후보가 비정질 칼코게나이드계 물질을 이용한 상변화 메모리(PCM : Phase Change Memory)이다. 상변화 메모리의 특징을 알아보면, 결정질과 비정질 상태일 때의 저항 차이를 이용한다. 비정질 상태일 때는 '0', 결정질 상태일 때는 '1'과 같은 식으로 1-bit의 신호를 담아낼 수 있고, 비휘발성 메모리, 빠른 동작 속도와 낮은 전력소모, 긴 수명, 기존 공정의 친밀성 등의 장점으로 차세대 메모리로써의 입지를 굳혀가고 있다.[3]

많은 장점을 갖고 있음에도 불구하고, 해결해야 할 몇가지 문제점을 갖고 있다. 현재의 플래시메모리 수준의 집적화를 달성해야 하며, Reset 전류의 크기를 감소시키고, set펄스 시간을 단축시켜야 하는 등의 난제들이 남아있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 구조적인 부분이나 공정과정에서의 변화 등 많은 방향에서 접근 할 수 있지만, 칼코게나이드 물질 자체에 대한 조성변화의 측면에서 본 대안으로는 가장 널리 이용되고 있는 Ge₂Sb₂Te₅에 비해 전체적으로 뛰어난 상변화 특성을 가진 새로운 상변화 물질 조성인 Ge₁Se₁Te₂물질이 이미 소개되었[4-6], 본 논문에서는 Ge₁Se₁Te₂를 기반으로 상변화 특성을 더욱 향상시키고자 Sb을 소량 첨가하여 변화되는 전기적 특성을 관찰하는 연구를 진행하였다.

2. 본 론

2.1 실험

본 논문에서는 Ge₁Se₁Te₂ 삼원계 물질을 선택하였으며, 그 물리적 특성 및 전기적 특성은 참고문헌[7]의 내용을 기초로 하였다. 실험은 Ge₁Se₁Te₂ 제조 과정에 추가적으로 5wt%, 10wt%, 20wt%의 Sb을 각각 alloying 하여 전통적인 비정질 제조 과정인 melt-quench 법에 의하여 제조하였다. 제조 과정은 우선 시료를 진공 봉입할 석영관에 질산과 왕수를 채워 각각 24시간 동안 세척한 다음, 아세톤, T.C.E., 메탄올, 초순

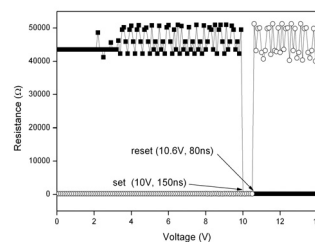


<그림 1> 제작된 소자의 구조도

소자를 제작한 후, 초기 저항은 수 MΩ으로 측정되었으며, 비정질 상으로부터 실험이 진행되었다. 저 저항 상태로의 상전이를 이끌어 내기 위해 긴 펄스폭과 전압의 변화를 주어 문턱전압 이상의 전압을 인가하여 저 저항상태로 변화시켰으며, 이 때 저항 값의 측정은 멀티미터 시스템을 이용하여 인가조건에 따른 값을 실시간으로 측정하였다.

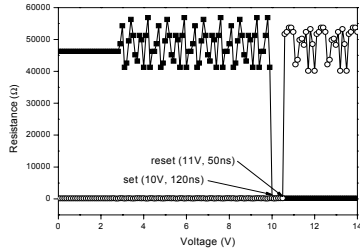
2.2 결과 및 고찰

over programming을 방지하기 위하여 제작된 소자에 대한 전기적 특성 실험은 초기 수 MΩ의 저항에서 set pulse에 의해 set 상태로 변화해



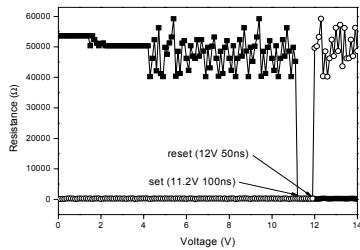
<그림 2> Ge₁Se₁Te₂ 소자에서 ON, OFF 동작 시 전압-저항 관계

서 다시 reset pulse에 의해 reset 상태로 돌아오는 과정을 거친 후에 측정 되었다. Initial stress 이후에 저항은 수십 KΩ으로 측정 되었다. 이와 같은 선처리 과정 후에 <그림 2>와 같은 결과를 얻어냈다. <그림 2>는 Ge₁Se₁Te₂소자가 결정질에서 비정질로, 비정질에서 결정질로 변화하게 되는 상변화 소자의 전형적인 ON-OFF특성 그래프이다. <그림 2>에서 보는 바와 같이 결정화를 위한 set펄스는 10V, 150ns 이고, 비정질화를 위한 reset펄스는 10.6V, 80ns 임을 알 수 있다.<그림 3>은 Ge₁Se₁Te₂에 Sb를 5wt% 도핑하여 ON, OFF 동작시 전압과 저항의 관계를 나타낸 그림이다.



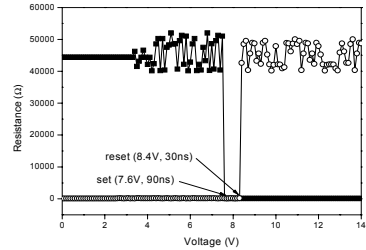
<그림 3> 5wt% Sb-도핑 한 Ge₁Se₁Te₂ 소자에서 ON, OFF 동작 시 전압-저항 관계

전체적인 상변화 과정 그래프의 형태는 <그림 2>와 유사하며, 이러한 조성의 상변화 펄스 특성을 알아보면, set 펄스는 10V/120ns이고, reset 펄스는 11V/50ns 임을 알 수 있다. 5wt%-Ge₁Se₁Te₂는 <그림 2>의 Ge₁Se₁Te₂과 비교하여 별다른 변화를 보이지 않고 있다. 이것은 5wt%의 Sb의 첨가는 Ge₁Se₁Te₂ 물질에 큰 효과를 주지 못하는 것으로 생각 된다. <그림 4>는 Sb를 10wt% 도핑한 Ge₁Se₁Te₂소자에 대한 ON, OFF 동작 조건을 나타낸 그림이다.



<그림 4> 20wt% Sb-도핑 한 Ge₁Se₁Te₂ 소자에서 ON, OFF 동작 시 전압-저항 관계

<그림 4>의 20wt%-Ge₁Se₁Te₂의 전기적인 특성은 set 동작에는 11.2V/100ns이고, reset 동작에는 12V/50ns임을 알 수 있다. 20wt%-Ge₁Se₁Te₂ 소자의 경우 Ge₁Se₁Te₂ 소자보다 전압의 경우 증가했지만 pulse width의 경우에는 크게 감소한 특성을 보였다. 이것은 20wt%의 Sb의 첨가에 의해 결정상의 변화는 용이 하지만, 많은 양의 첨가로 결정 및 비정질 상 형성 시 소비 되는 에너지가 증가하는 것으로 사료된다. <그림 5>는 Ge₁Se₁Te₂에 Sb를 10wt% 도핑하여 ON, OFF 동작 시 전압-저항 관계를 나타낸 그림이다. 10wt%-Ge₁Se₁Te₂의 소자에서 set, reset 동작 시 set 동작에서는 7.6V/90ns, reset 동작에서는 8.4V/30ns으로 전기적 특성이 가장 우수한 것으로 나타났다. 10wt%의 Sb 첨가가 본 실험에서는 가장 이상적인 비율로 나타났고, 이것은 Sb의 첨가에 의하여 비정질 상 내부의 defect를 채워주어 비정질 상에서 더 안정적인 비정질 상 및 저항으로 만들어 주고, 결정화 시 결정핵의 성장을 원활하게 하는 것으로 생각된다. 결과적으로, 조작성인으로 설정한 Sb의 도핑여부에 대해서 Sb를 도핑하지 않은 소자와 Sb를 도핑한 소자의 전기적 특성을 살펴봤을 때, Sb를 도핑한 샘플에서 결정화 및 비정질화를 위한 전압펄스의 변동이 있음을 찾을 수 있다. 또한, Sb의 도핑 농도에 따라 펄스의 특성이 틀림을 알 수 있다. 앞으로의 실험에서는 분석 장비를 통한 물리적 성질의 규명에 의해서 Ge₁Se₁Te₂ 물질 내부에서 Sb의 역할을 규명해 내는 것이 필요할 것으로 보인다.



<그림 5> 10wt% Sb-도핑 한 Ge₁Se₁Te₂ 소자에서 ON, OFF 동작 시 전압-저항 관계

3. 결 론

본 연구에서는 새로운 조성비를 갖는 칼코게나이드계 Ge₁Se₁Te₂를 기초로 추가적으로 Sb를 도핑한 상변화 소자를 제작하여 결정화 및 비정질화 특성을 분석하다. 상변화가 이루어지기 위해서는 결정화 온도도 용융점 까지 충분한 열에너지가 전달되어야 한다. 열은 가해진 전압펄스에 의해 주열(Joule)열의 형태로 발생되며, 전압은 상변화 물질이 결정화나 비정질화 되기 위해 요구되는 시간 동안 공급이 되어야 한다.

각 소자들의 결정화와 비정질화의 상변화를 위한 전압 펄스는 다음과 같다. 먼저, Sb를 도핑하지 않은 Ge₁Se₁Te₂로 상변화 메모리 매질을 제작하여 측정된 상변화 특성은 set펄스 10V와 150ns와 reset펄스 10.6V, 80ns임을 관찰할 수 있었다. 반면에, Sb를 도핑한 Ge₁Se₁Te₂의 결정화 특성은 도핑 정도에 따라 다른 결과 값이 나왔는데, 5wt%일 때의 set-reset펄스가 10V/120ns, 11V/50ns로 set과 reset 펄스의 주기는 모두 소폭 감소하였으나 reset펄스의 크기는 오히려 증가하였다. 20wt%일 때는 11.2V/100ns, 12V/50ns 로 측정되었다. set과 reset펄스의 주기의 감소가 있었지만 set, reset펄스의 크기는 모두 증가하였다. 10wt%일 때는 7.6V/90ns의 set펄스와 8.4V/30ns의 reset펄스로 두 펄스의 크기나 주기가 모두 가장 큰 폭으로 감소하였다.

결론적으로, Sb이 도핑 된 Ge₁Se₁Te₂소자의 펄스 주기는 감소되었으나 크기는 증가된 경우도 있음을 알 수 있었다. Sb를 도핑한 샘플들 중에서도 10wt% 도핑한 샘플이 결정화 시간이나 펄스의 세기에서 가장 개선되었음을 확인 할 수 있었다. 이는 Sb에 의해 상변화가 발생하기 위한 조건을 완화시켰기 때문이다. 즉, Ge₁Se₁Te₂ 조성의 상변화 메모리 소자에 Sb를 도핑 함으로써 비휘발성 메모리의 선결과제인 결정화 시간 단축을 위한 한 가지 해결방법을 제시 하였으며, 이에 대한 실험적 근거 마련의 가능성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부 및 정보통신연구진흥원의 대학 IT연구센터 지원 사업의 연구결과로 수행되었음 (IITA-2006-C1090-0603-0018)

[참 고 문 헌]

- [1] A. Madan and M. P. Shaw, "The physics and Applications of Amorphous Semiconductors", Academic Press, p.382-408, 1988
- [2] Mott and Davis, "Electronic processes in Non-crystalline Materials", Oxford University Press, p.507-512, 1979
- [3] R. Neale, "Amorphous nonvolatile memory: the past and the future", Electronic Engineering, pp.67-78, April 2001
- [4] Hong-Bay Chung, et al., "Phase-change characteristics of chalcogenide Ge₁Se₁Te₂ thin films for use in nonvolatile memories", J. Vac. Sci. Technol. A 25(1), pp.48-53, 2007
- [5] Jae-Min Lee, et al., "Electrical Switching Studies of Amorphous Ge₁Se₁Te₂ thin film for a High-Performance Nonvolatile Phase-Change Memory", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 45, No.6B, pp. 5467-5470, 2006
- [6] Jae-Min Lee, et al, "Electrical Switching Characteristics of Ge₁Se₁Te₂ Chalcogenide Thin Film for Phase Change Memory", Transactions on Electrical and Electronic Materials, Vol.7, No.1, pp. 7-11, 2006
- [7] Sung-jun Yang, et al., "Electrical switching studies of Se-doped germanium telluride glasses", Microprocesses and Nano-technology conference, pp.262-263, 2004