

## Cu를 도핑시킨 Programmable Metallization Cell의 특성연구

남기현, 구용운, 정홍배

### Characteristics research of Cu-doped Programmable Metallization Cell

Ki-Hyun Nam, Long-Yun Ju, Hong-Bay Chung  
Kwangwoon University

**Abstract** - Programmable Metallization Cell (PMC) is a memory device based on the electrolytical characteristic of chalcogenide materials. In this study, we investigate the nature of thin films formed by photo doping of Cu ions into chalcogenide materials for use in solid electrolyte of programmable metallization cell devices. We were able to do more economical approach by using copper which play an electrolyte ions role. The results imply that a Cu-rich phase separates owing to the reaction of Cu with free atoms from chalcogenide materials.

#### 1. 서 론

메모리 분야에서 칼코게나이드 물질을 이용한 연구는 1960년대 칼코게나이드계 물질에서 최초로 스위칭 현상이 발견된 이후부터 진행되어 왔다. 최근엔 그 결실을 맺어 상변화메모리(PRAM)의 상용화를 목전에 두고 있으며, 저항성메모리(ReRAM)의 한 종류인 PMC(programmable metallization cell)의 핵심 소재로도 연구되고 있다. [1-3]

특히, 비정질 상태의 칼코게나이드 재료에 대한 연구가 활발히 행해지고 있는데, 비단 메모리 소자 뿐 아니라 태양전지, 박막 트랜지스터, 이차전지 등에 사용될 새로운 재료로 주목받고 있다. 이는 칼코게나이드 물질의 전기적 특성 뿐 아니라 광학적 특성이 뛰어나 다양한 분야로 적용되고 있는 것이다.

본 논문에서 언급할 PMC는 비정질 칼코게나이드 물질의 전해질적인 특성을 이용해 비도체 물질에 전류를 흘려보내고 차단시킴으로써 0과 1의 신호를 발생해 낸다. PMC에서 전압의 스위칭 현상이 발생하는 부분은 비정질 칼코게나이드 조합에 silver를 광도핑시켜 형성시키는데, 조사된 광에 의해 에너지를 받은 silver 이온들이 칼코게나이드 박막에 침투하여 박막 내에 존재하는 결함(defects)에 자리 잡는 것으로 생각되고 있다. 칼코게나이드 박막에 골고루 분포되는 silver 이온들은 '초이온전도체(superionic conductors)'의 상태가 되는데, 이 화합물은 특정 온도에 이르면 고체상태에서도 용융액에 해당하는 높은 이온 전도도를 갖는 특징이 있다. 이렇게 박막으로 도핑된 전도성 금속이온은 박막 내부의 결함과 작용하여 고저항의 비정질 칼코게나이드 박막이 전류를 통과시키게 하는 데에 결정적인 역할을 한다. 전류를 흘려보냈다 차단시켰다 하는 현상이 마치 전해질의 특성과 비슷하여 '고체전해질(solid electrolyte)'라고도 한다.[4-5]

동작 메커니즘을 간단히 설명하면, 인가된 전압에 의해 양(+)의 silver 이온은 음극쪽으로 이동하게 되고, 음극에서부터 쌓이기 시작한 Ag<sup>+</sup> 이온들 위로 지속적으로 Ag<sup>+</sup>가 쌓여 종극에는 하부전극과 상부전극을 연결시키는 미세한 전도경로(conduction pathway)가 형성된다. 전도경로의 형성으로 인한 급격한 저항감소는 이 메모리 디바이스의 상태를 'ON'으로 유지시키고, 인가된 전압의 역바이어스를 걸어주면, 전도경로에서 Ag<sup>+</sup> 이온들이 떨어져 나와 전류의 흐름을 막는 고저항이 되어 'OFF'상태를 유지하게 된다.[4-6]

이러한 일련의 과정은 저전압, 저전류에서 동작하고, 매우 빠른 속도로 일어나며, 뛰어난 안정성과 내구성을 가짐과 동시에, 무엇보다도 공정이 단순하여 Back-End-Of-Line(BEOL)에서 별도의 공정과정을 추가하지 않아도 되는 점이 가장 큰 장점이라 할 수 있다.

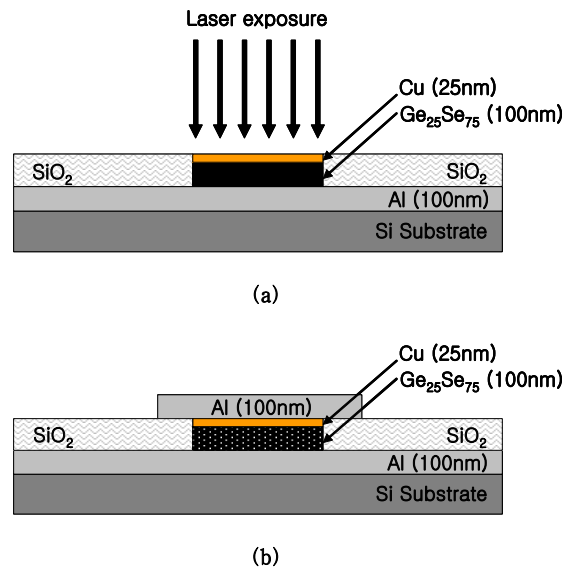
이처럼 PMC는 비휘발성 메모리 특성을 보이며, 저전압에서 빠른 속도의 스위칭 특성을 나타내어 주목받는 차세대 메모리로 소개되고 있다. 이번 연구에서는 칼코게나이드 박막으로 도핑되는 전도성이온의 재료를 copper를 사용하여 PMC로서의 응용성을 확인해 보았다.

#### 2. 본 론

##### 2.1 실험

비정질 Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub> 필름은 용융냉각 방식에 의해 제조되었다. 5N의 순도를 갖는 Ge와 Se을 원자량비 1 : 3으로 평량하여 세척된 석영관에 10<sup>-5</sup> Torr의 진공도로 밀봉하여 전기로에 각각 220 °C, 650 °C, 1000 °C의 순서로 총 28시간 동안 가열시킨 후, 급냉시켜 비정질 Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub> 필름을 만들었다.

SPM으로 세척한 Si 웨이퍼 위에 100 nm의 알루미늄 하부전극을 깔고, Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub>를 약 3 Å/sec의 증착률로 100 nm 증착한 후에 Cu를 25 nm 증착하고, 그림 1. (a)와 같이 1 J/cm<sup>2</sup>의 Ar 레이저를 조사하여 Cu를 Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub>박막 내부로 광에 의한 확산을 시켰다. Cu가 광확산된 Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub>박막 위에 상부전극으로 쓸 Al 100 nm를 증착하였다.

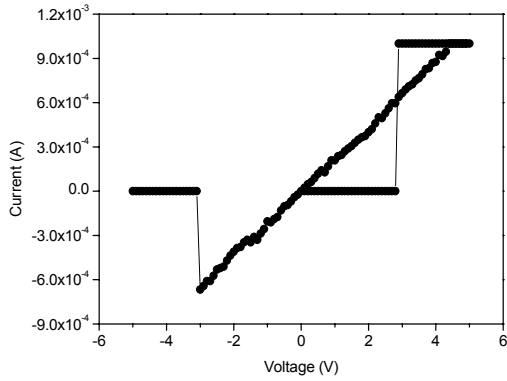


<그림 1> 제작된 샘플의 단면도

그림1 (b)와 같이 제작된 샘플에서 구리 이온이 도핑된 비정질 Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub>의 고체전해질은 기본 매질이 비정질 물질로 초기 저항이 매우 큰 상태이며, 이 상태의 PMC 샘플에 0 V → 5 V로 전압을 증가시키면 저항의 상태를 측정 한 후에 5 V → -5V로 전압을 sweep하여 변화되는 저항의 값을 측정하여 고체전해질 내에 존재하는 구리이온의 초이온전도체 역할을 확인하고자 하였다.

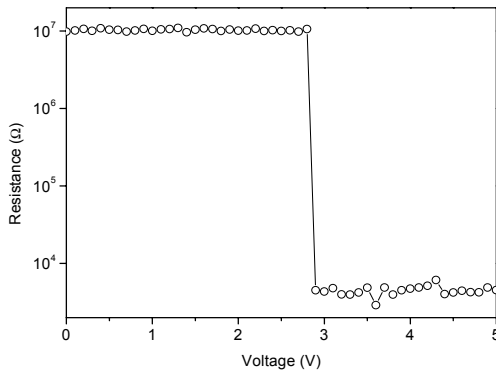
##### 2.2 결과 및 분석

그림 2는 Ar 레이저에 의해 Cu가 도핑된 Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub>의 초기 고저항 샘플에 0 V에서 5 V로 전압을 증가시키고, 다시 -5 V로 전압을 sweep 하였을 때의 전류-전압 특성을 나타낸 그래프이다. 초기에 전류가 거의 흐르지 않다가 2.9 V에서 급격한 상승을 하는 것을 알 수 있다. 디바이스가 'ON' 상태가 되어 전류가 잘 흐르다가 전압이 감소하면서 전류 값이 다시 낮아지고 있다. 이 상태는 전도경로가 형성된 상태로 전류가 전압의 세기에 비례하고 있음을 알 수 있다. 전압이 -3 V에 이르자 잘 흐르던 전류가 거의 흐르지 않은 상태가 된다.

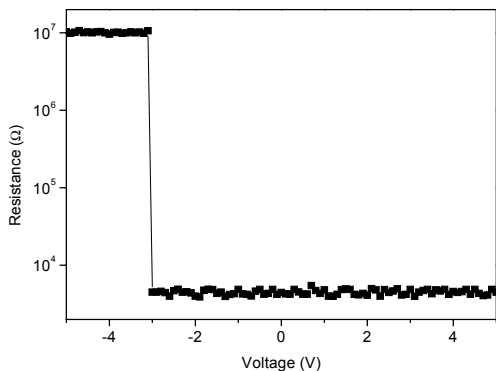


〈그림 2〉 Cu-doped Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub> PMC소자에 0 V → 5 V → -5 V로 전압을 sweep 했을 때의 전류 변화

그림 3은 Ar 레이저에 의해 Cu가 도핑된 Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub>의 초기 고저항 샘플에 0 V 에서 5 V 로 전압을 sweep하였을 때의 저항변화를 나타낸 그래프이다. 초기에 높은 저항을 유지하다가 2.9 V 에서 저항이 급격히 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 전압이 증가하면서 전도성 이온인 Cu<sup>+</sup>가 음의 전압이 걸려있는 하부전극으로 몰리고, 전자와 결합한 Cu 원자가 쌓여 전도경로를 형성했다고 해석 될 수 있다. 이때, 고저항과 저저항의 ON-OFF 비가 10<sup>3</sup> 배 이상 차이 남을 알 수 있다.



〈그림 3〉 Cu-doped Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub> PMC소자에 0 V → 5 V 로 전압을 sweep 했을 때의 저항 변화



〈그림 4〉 Cu-doped Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub> PMC소자에 5 V → -5 V로 전압을 sweep 했을 때의 저항 변화

그림 4는 Ar 레이저에 의해 Cu가 도핑된 Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub> 샘플에 전압이 5 V 까지 인가되어 저저항 상태가 된 샘플에 5 V 에서 -5 V 로 전압을 sweep하였을 때의 저항변화를 나타낸 그래프이다. Cu-doped PMC소자는 낮은 저항상태를 유지하다가 -3.0 V 에서 저항이 급격히 높아지는 것을 볼 수 있다. 이는 가해진 전계에 의해 Cu 원자의 Cu<sup>+</sup>이온과 전자가 분리되어 Cu<sup>+</sup>는 상부전극으로 몰려 전도경로가 끊어진 상태로 저항이 높은 상태가 되었다고 해석 할 수 있다. 이때, 고저항과 저저항의 ON-OFF 비가 역시 10<sup>3</sup> 배 이상 차이 남을 알 수 있다.

### 3. 결 론

본 논문을 통해 Ar 레이저에 의해 Cu를 도핑시킨 Ge<sub>25</sub>Se<sub>75</sub>를 기반으로 하는 Programmable Metallization Cell의 전기적인 특성을 파악하는 실험에 대해 설명하였고, 도핑된 copper는 비정질 칼코게나이드 박막 내부에서 초이온전도체로 존재하여 전류의 흐름을 제어하는 역할을 하였다.

Cu가 도핑 된 Ge-Se 고체전해질은 뛰어난 스위칭 특성을 나타내었다. +2.9 V 에서 ON 상태로의 스위칭이 발생했고, -3 V 에서 OFF 상태로 스위칭 되었다. 이때의 저항 변화를 살펴보면, 고저항 상태의 저항이 10<sup>7</sup> Ω 정도이고, 저저항 상태의 저항이 수 kΩ에 형성되어 ON 상태와 OFF 상태의 저항비가 10<sup>3</sup> 배 이상 차이가 남을 확인 할 수 있었다.

우리는 이번 연구로 PMC소자를 만들어 전압의 sweep에 따른 전류와 저항변화를 알아보는 간단한 실험으로 메모리 소자로써의 특성을 확인 하였다. 저전력 소자의 구현에 대한 연구가 보다 자세히 이뤄져야하는 과제가 남아있으나, Cu를 도핑시킨 고체전해질이 메모리에 적용 될 만한 특성을 보이는 것을 확인 하였다.

그동안 많은 연구를 통해 칼코게나이드 계열 물질과 silver 와의 조합은 뛰어난 광학적, 전기적 특성을 가지고 있다는 사실이 이미 증명되었다. 하지만, 비용측면에서 보면 silver 보다 copper가 더 선호되고 있고, copper를 이용한 PMC에서 뛰어난 메모리 스위칭 특성이 나타나는 것을 확인함으로써, copper로 silver를 대체 할 수 있는 PMC 제작이 가능함을 알 수 있었다.

### [감사의 글]

This research was supported by the MKE (Ministry of Knowledge Economy), Korea under the ITRC (Information Technology Research Center) Support program supervised by the IITA (Institute of Information Technology Advancement) (IITA-2008-C1090-0801-0018)

### [참 고 문 헌]

- [1] A. Manan 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. Symanczyk, et.al, "Electrical characterization of solid state ionic memory elements", Non-volatile Memory Technical Symposium, Oct, 2003
- [4] M. Mitkova, M.N. Kozicki, "Silver incorporation in Ge-Se glasses used in programmable metallization cell devices", Journal of Non-Crystalline Solids 299-302, p. 1023-1027, 2002
- [5] M.N. Kozicki, M. Balakrishnan, C. Gopalan, C. Ratnakumar, and M. Mitkova, "Programmable Metallization Cell Memory Based on Ag-Ge-S and Cu-Ge-S Solid Electrolytes", Non-Volatile Memory Technology Symposium, p. 83-89, 2005
- [6] 최혁, 구상모, 조원주, 이영희, 정홍배, "Programmable Metallization Cell 응용을 위한 Ag-doped 칼코게나이드 박막의 전기적 저항 변화 특성", KIEEME, 제20권 제12호, p. 1022-1026, 2008