

## Sb-doping에 의한 Ge-Se-Te의 개선된 스위칭 특성

정홍배, 남기현, 구상모  
광운대학교

### Improved Switching Properties of Sb-doped Ge-Se-Te Material

Hong-Bay Chung, Ki-Hyun Nam, Sang-Mo Koo  
Kwangwoon University

**Abstract** - A detailed investigation and structure of tested samples are clearly presented. As a reference,  $Ge_1Se_1Te_2/Sb$  only sample was also investigated. We used compound of Ge-Se-Te material for phase-change cell. Actually, the performance properties have been improved surprisingly then conventional Ge-Sb-Te. However, crystallization time was as long as ever for amorphization time. We conducted this experiment in order to solve that problem by doping-Sb.

contact aligner를 이용하여 patterning 후 RIE system을 사용하여 상변화 물질을 증착할 via hole을 만들었다. 다시 열 증착기를 이용하여 상변화 재료를 증착하였다. 상변화 재료의 증착은 비정질 상의 형태를 위하여 1.0-1.5 Å/s의 증착율을 유지하였다. 상변화 박막의 두께는 100 nm로 제작하였다. 상변화 물질 증착 후, patterning 했던 PR을 제거하고 하부 전극과 같은 방법에 의하여 상부 전극을 150 nm 증착하였다. 실제로 상변화가 일어나는 상변화 영역은 0.1×0.1 mm로 제작하였다. 제작된 소자는 <그림 1>의 단면도와 같다.

#### 1. 서 론

1960년대 비정질 칼코게나이드계 물질을 이용한 메모리스위칭 현상은 소개된 이래 최근 시제품이 나오는 등 상용화를 앞두고까지 활발한 연구가 이루어지고 있다. 비정질 칼코게나이드계 물질은 비휘발성 특성을 기본으로 하여 비휘발성 메모리 소자로서의 가능성을 내포하고 있다. 또한, 최근 재료기술의 발전과 반도체 소자 및 공정기술의 눈부신 발전, 그리고 많은 연구 성과들에 의해 가능성으로만 언급되던 비정질 칼코게나이드계 물질을 이용한 비휘발성 메모리가 현실로 다가오고 있다.[1-4]

상변화 메모리는 각각 결정질과 비정질 상태일 때의 저항 차이를 이용하여 0과 1의 1-bit 신호를 담아낼 수 있다. 특징으로는 비휘발성 메모리이고, 빠른 동작속도와 낮은 소비 전력, 긴 수명, 기존 공정과의 친밀성 등의 장점을 갖고 있다. 앞으로 더 빠르고, 더 작고, 대용량화가 가능함과 동시에, 전력소모는 덜 되는 메모리의 수요가 필요하게 되는데 이를 만족시키기 위한 메모리로서 상변화 메모리가 현재 가장 많이 사용되고 있는 플래쉬 메모리를 대체 할 차세대 메모리로 주목 받고 있다.[5] 하지만, 상용화에 이르기 전에 앞서 과도한 리셋전류와 상대적으로 오래 걸리는 결정화 시간, 불안정한 저항 특성 등의 문제를 먼저 해결해야 한다.

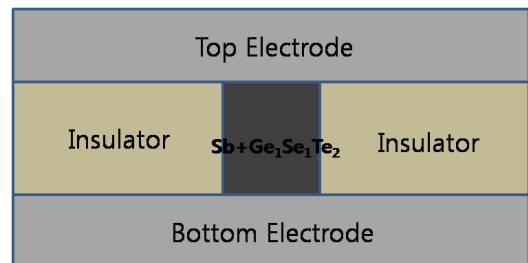
본 논문에서는 이미 소개된 바 있는 새로운 상변화 물질 조성인  $Ge_1Se_1Te_2$ 를 기반으로[6-7] 보다 향상되고 안정된 결정화 특성을 얻기 위해 Sb를 소량 첨가하여 상변화에 의한 스위칭 특성을 측정하였다.

#### 2. 본 론

##### 2.1. 실험

본 논문에서는  $Ge_1Se_1Te_2$  삼원계 물질을 기본으로 선택하였으며, 실험은 기존의  $Ge_1Se_1Te_2$  제조 과정에 추가적으로 5 wt%와 10 wt%의 Sb를 첨가하여 conventional melt-quench 법에 의하여 제조하였다. 시료 제작에 앞서 전자 천평(AIsep. MEV-198A)을 이용하여 각 원소를 0.01 mg까지 평량하였다. 시료를 진공 봉입할 석영관은 질산과 왕수를 채워 각각 24시간 동안 세척한 다음, 아세톤, T.C.E., 메탄올, 초순수 순으로 5분씩 흔들어 세척하여 준비했다. 시료를 진공 봉입하며 적절한 열처리 과정을 통해 불순물 제거 공정을 또 한 번 수행했다. 준비된 진공 상태의 capsule은 rotation(rocking) furnace에 넣어 각 시료의 녹는점에 맞추어 200 °C, 600 °C에서 각각 2시간동안 가열한 후, 960 °C에서 24시간 동안 유지하였다. 가열이 완료된 시료를 상온에서 급랭시켜 비정질 재료를 완성하였다.

소자의 제작은 Corning glass를 기판으로 하여 그 위에 E-beam evaporation system을 사용하여 하부 전극으로 쓰일 Al을 150 nm 증착하였다. 하부 전극과 상부 전극을 분리시키기 위하여 sputtering system을 사용하여  $SiO_2$  200 nm를 증착한 후,

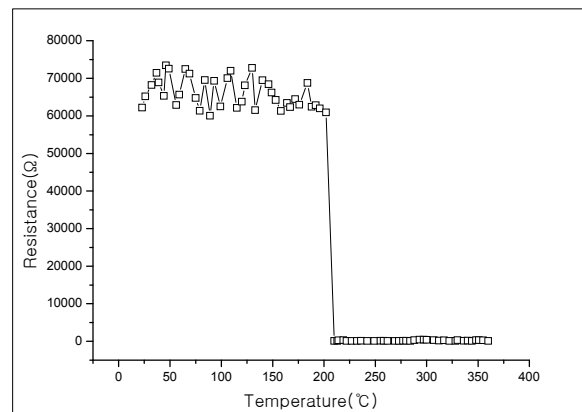


<그림 1> 제작된 샘플의 단면도

<그림 1>의 샘플은 RTA(MILA-3000)을 이용하여  $2 \times 10^{-3}$  Torr의 저진공에서 열처리 하였다. 약 5분정도 질소 gas를 이용하여 산화를 방지하였다. RTA에서의 열처리는 기존 연구에서 얻은 최적의 결과인  $T_g$  근처에서 200 °C, 약 30분간 실행하였다.

샘플의 결정화 특성은 핫플레이트에 의한 온도 상승에 따른 저항값을 밀티미터 시스템을 이용하여 실시간으로 측정하였다.

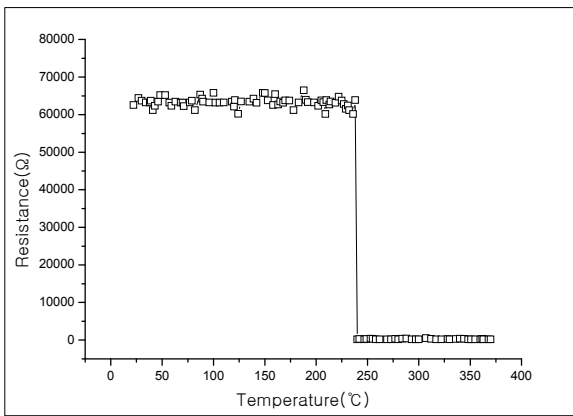
##### 2.2. 결과 및 고찰



<그림 2>  $Ge_1Se_1Te_2$  샘플의 전기적 특성

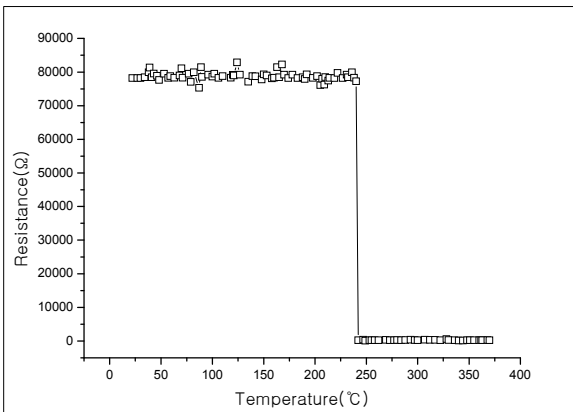
제작된 샘플은 reference를 위해 Sb를 첨가하지 않은 샘플과 함께 초기 비정질 상태에서 set pulse를 사용하여 결정질로 변화시켰다. 그 후 다시 reset pulse를 인가하여 비정질 상태로 고정했다. 가역적 변화 확인과 Over programming을 방지하기 위해 위와 같은 선 처리 과정을 거친 후, 앞선 실험 절에서 설명한 Hot plate 기기를 이용하고 온도 상승을

변화 인자로 적용하여 위와 같은 결정화 곡선을 얻을 수 있었다. <그림 2>에 나타나듯 샘플은 초기에 60~75 KΩ 범위의 고 저항 상태를 갖는다. Ge<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>Te<sub>2</sub>의 조성과 비정질 상에 따른 초기 고 저항상태는 약 15 KΩ의 변동 폭을 갖지만 기존의 상변화 물질에 비해 낮은 결정화 온도를 갖는다.



<그림 3> 온도에 의한 Ge<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>Te<sub>2</sub>/Sb(5 wt%) 샘플의 저항변화

Sb 5wt%를 첨가한 샘플의 특성 그래프를 <그림 3>에 나타냈다. Sb의 함량이 다른 경우는 본 샘플의 결과 값보다 안 좋은 특성을 나타내고 본 논문의 연구 주제와는 어긋나므로 제외했다. 다음에 나타낸 <그림 3>은 10 wt%의 Sb-doped 샘플의 온도에 의한 저항변화 특성을 측정된 그래프이다.



<그림 4> 온도에 의한 Ge<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>Te<sub>2</sub>/Sb(10 wt%) 샘플의 저항변화

Dangling bond를 포함한 각종 defect는 열처리 효과에도 불구하고 국체적인 상태에 따라 불균일한 저항값을 갖는 상태를 보인다. <그림 2>에서 나타난 불균일한 저항 변화가 이를 나타내고 있다. 따라서 본 연구실에서 진행되어온 Sb를 첨가한 경우 이 defect들을 채워주고 dangling bond와의 결합을 유도함으로써 변동이 심한 상태를 감소시킨 그래프가 <그림 3>이다. 또한 75 KΩ 이상의 고 저항 상태를 안정적으로 확보했음을 알 수 있다. 그런데 이 방법에서 문제가 되는 부분은 Sb의 첨가로 인해 높아진 결정화 온도이다.

<그림 3>과 <그림 4>에서 나타나는 결정화 온도는 약 238~240 °C의 범위이다. <그림 2>의 Ge<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>Te<sub>2</sub> only인 bare 샘플에서의 결정화 온도가 약 210~213 °C인 것을 고려하면 큰 결정화 온도 상승임을 알 수 있다. 이 상승폭은 Sb의 높은 녹는점이 구조 내에서 영향을 미친 것으로 해석된다. 하지만 그 함량이 15~20 wt%에 비해 적기 때문에 그 상승폭 또한 비교적 적고 doping의 장점으로 높은 sensing margin을 얻을 수 있었다.

<그림 4>는 Sb를 10 wt% doping하여 더 향상된 특성을 얻고자 했다. 결정화 온도에 있어서 약 2 °C의 높은 결정화 온도가 나타났지만, 보다 안정적인 저항 상태를 얻을 수 있었다. 보다 많은 Sb의 내부 결합으로 인해 전체적으로 더 낮은 61 KΩ의 고 저항 영역을 보였다. 저 저항 영역에서도 다소간의 변화는 있었으나 수 10 Ω의 변화는 전체적으로

거의 영향을 미치지 못해 논외로 했다.

### 3. 결 론

본 연구에서는 이미 소개된 바 있는 새로운 조성비의 칼코게나이드계 Ge<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>Te<sub>2</sub>를 기초로 상변화 물질에 Sb를 각각 5 wt%, 10 wt% 도핑하여 결정화 특성을 분석하였다.

Sb를 도핑하지 않은 Ge<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>Te<sub>2</sub> 박막의 상변화 물질은 200 nm의 박막 두께에서 210 °C의 결정화 온도를 갖고, 5 wt%의 Sb를 도핑한 Ge<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>Te<sub>2</sub> 박막의 결정화 특성은 역시 박막의 두께가 200 nm일 때 결정화 온도 238 °C를 나타내는 것을 관찰할 수 있었으며, 높은 결정화 온도를 갖지만 좀 더 안정화된 특성과 높은 sensing margin 폭을 갖는 것을 알 수 있었다. 또한, 10 wt%의 Sb를 도핑한 Ge<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>Te<sub>2</sub> 박막의 결정화 특성은 결정화 온도보다 상승한 240 °C를 나타내는 것을 관찰할 수 있었지만, 다소 안정적인 저항상태와 큰 sensing margin 폭을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 다수의 Sb의 결합으로 인해 Sensing margin 폭의 증가를 초래했다. dangling bond 및 존재 가능한 defect들을 Sb이 좀 더 빠르게 채워주어 noise에 가까운 fluctuation의 감소를 가져온 것으로 보인다.

결과적으로, Ge<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>Te<sub>2</sub> 조성의 상변화 메모리 소자에 Sb를 도핑함으로써 상변화 물질의 신뢰성 향상을 위한 해결방법을 제시하고 기존에 부족하던 안정화에 대한 연구가 병행되어 연구되었다.

### 감사의 글

"본 연구는 지식경제부 및 정보통신연구진흥원의 대학 IT 연구센터 지원사업의 연구결과로 수행되었음." (IITA-2009-C1090-0902-0018)

### [참고 문헌]

- [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] T. Matsushita, T. Yamagami, and M. Okuda, "Switching Phenomena Observed on Ge-Se-In System", Japan. J. Appl. Phys., Vol.11, pp.422, 1972
- [4] A. Hamada, M. Saito, and M. Kikuchi, "Energy Gap Discrepancy in Amorphous Semiconductors of As-Te-Ge System", Japan. J. Phys., Vol.1., pp.530, 1971
- [5] R. Neale, "Amorphous nonvolatile memory: the past and the future", Electronic Engineering, pp.67-78, April 2001
- [6] Hong-Bay Chung, et al., "Phase-change characteristics of chalcogenide Ge<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>Te<sub>2</sub> thin films for use in nonvolatile memories", J. Vac. Sci. Technol. A 25(1), pp.48-53, 2007
- [7] Jae-Min Lee, et al., "Electrical Switching Studies of Amorphous Ge<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>Te<sub>2</sub> thin film for a High-Performance Nonvolatile Phase-Change Memory", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 45, No.6B, pp. 5467-5470, 2006