

비휘발성 상변화메모리소자에 응용을 위한 칼코게나이드 Ge₁Se₁Te₂ 박막의 특성

論 文
55C-6-3

The Characteristics of Chalcogenide Ge₁Se₁Te₂ Thin Film for Nonvolatile Phase Change Memory Device

李在敏* · 鄭鴻倍†
(Jae-Min Lee · Hong-Bay Chung)

Abstract - In the present work, we investigate the characteristics of new composition material, chalcogenide Ge₁Se₁Te₂ material in order to overcome the problems of conventional PRAM devices. The T_c of Ge₁Se₁Te₂ bulk was measured 231.503°C with DSC analysis. For static DC test mode, at low voltage, two different resistances are observed, depending on the crystalline state of the phase-change resistor. In the first sweep, the as-deposited amorphous Ge₁Se₁Te₂ showed very high resistance. However, when it reached the threshold voltage (about 11.8 V), the electrical resistance of device was drastically reduced through the formation of an electrically conducting path. The phase transition between the low conductive amorphous state and the high conductive crystalline state was caused by the set and reset pulses respectively which fed through electrical signal. Set pulse has 4.3 V, 200 ns, then sample resistance is 80 ~ 100 Ω. Reset pulse has 8.6 V, 80 ns, then the sample resistance is 50 ~ 100 KΩ. For such high resistance ratio of R_{reset}/R_{set}, we can expect high sensing margin reading the recorded data. We have confirmed that phase change properties of Ge₁Se₁Te₂ materials are closely related with the structure through the experiment of self-heating layers.

Key Words : Phase Change Memory(PCM) Device, Non-Volatile Memory, Chalcogenide, Ge-Se-Te

1. 서 론

차세대 비휘발성 메모리 기술의 하나로 최근 큰 관심을 받고 있는 상변화 메모리(Phase Change Random Access Memory ; PRAM)는 비정질과 결정질 간의 광학적, 전기적 스위칭 현상을 나타내는 칼코게나이드 재료를 이용한 기술로서 Ovshinsky와 Adler 는 전류펄스를 이용한 칼코게나이드 계 물질의 스위칭 현상을 보고한 바 있다.[1,2] 즉 전기적인 신호로 비정질과 결정질과의 저항 차이 혹은 전류의 차이를 메모리의 개념을 도입하였다. 이러한 On-Off 전이특성은 1970년대 이후 활발히 연구가 전개되어왔으며[3,4], 그 후 상변화 기술은 재기록이 가능한 CD와 DVD 광디스크 저장 매체의 발전으로 이어졌다.[5] 이러한 광학적, 전기적 디바이스 동작에 관한 기술의 발전은 상변화 메모리를 이해하는데 중요한 모태가 되었다.[6-8]

비휘발성 상변화 메모리는 기록, 읽기속도, 반복적인 재기록 횟수 등을 포함한 성능에서 동적 램과 같은 급의 비슷한 성능을 가지며 상변화에 따른 저항 비율의 차이가 10⁴ ~ 10⁵ 정도로 크기 때문에 나노급 정보 비트의 형성을 통한 초고

밀도화가 용이하며 경쟁 메모리인 자기 메모리나 강유전체 메모리에 비해 소자구조 및 제작공정이 단순하여 정보저장 및 처리 용량대비 저가격화 달성이 용이하다. 또한 캐패시터와 같은 다른 소자의 도움 없이 상변화 소자 자체만으로도 메모리 기능을 수행 할 수 있으며, 전체시스템을 하나의 칩에 직접화 시킨 SOC(System On Chip) 메모리로서의 가능성이 매우 높아 차세대 최적의 메모리의 하나로 평가 받고 있다.

본 논문에서는 현재 상변화 메모리 소자 재료로 사용되고 있는 Ge₂Sb₂Te₅의 한계점을 극복하고, 상변화 메모리 소자로 응용되기 위해 요구되는 저 전력, 빠른 동작속도, 높은 센싱 마진 등의 특성을 보이는 Ge₁Se₁Te₂ 매질을 제조하여 결정화 온도 및 열적 특성을 분석하였다. 또한 DC 전압을 인가하여 I-V 특성을 분석하였으며, 실제 상변화 메모리 소자를 제작하여 전기적 펄스를 인가 후 전기적 펄스 인가에 따른 저항변화 특성을 살펴보았다.

2. 실 험

본 실험에서는 본인등이 이미 발표한 연구에서와 같은 방법으로 시료를 제조하였다.[9-11] 벌크 제작을 위해 평판된 각 시료를 석영관에 넣어 약 2×10⁻⁵Torr의 진공 상태에서 봉입하였다. 진공 봉입한 석영관은 브리지만형 실리콘 닛트

† 교신저자, 學生會員 : 光云대 電子材料工學科 教授 · 工博
E-mail : hbchung@kw.ac.kr

* 正 會 員 : 光云대 電子材料工學科 碩士課程
接受日字 : 2006年 3月 9日
最終完了 : 2006年 5月 19日

전기로서 200 °C에서 2시간, 600 °C에서 2시간 이상을 유지시켜서 각각의 원소들을 충분히 반응시킨 후 서서히 온도를 상승시켜 1,025 °C부근에서 25시간 이상 용융상태를 유지하였으며 각 원소들의 균일한 혼합을 위해 30분 간격으로 흔들어 주었다. 반응이 완료된 석영관을 비정질 상을 얻기 위해 공기 중에서 약 10초간 급랭한 후 물속에서 급랭시켰다. 절연 막을 형성하기 위해서 RF 스퍼터를 이용하여 약 1×10^{-6} Torr의 진공도에서 60 W, 30 min의 조건으로 SiO₂ 절연막 150 nm의 박막을 웨이퍼 위에 형성하였다. 하부전극으로는 Al을 이용하였으며 미리 준비된 마스크 패턴의 형태를 RF 스퍼터를 이용하여 두께 100 nm의 전극을 형성하였다. 이후 제조된 조성의 벌크를 기판 위에 열 증착기를 이용하여 약 2×10^{-6} Torr의 진공도에서 100 nm 두께로 박막을 형성하였으며, 상부전극은 하부전극과 동일한 조건으로 마스크 패턴을 이용하여 형성하였다.

제조된 Ge₁Se₁Te₂ 벌크시료의 조성은 XPS(X-ray photo-electron spectroscopy)를 사용하여 확인하였고, 또한 비정질 상 및 결정 구조 분석은 XRD(X-ray Diffraction, Rigaku)를 사용하여 확인하였다. 벌크시료의 유리질 천이 온도 측정은 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 측정하였으며, 결정화 온도 및 용융온도는 DTA(Differential Thermal Analysis)와 TGA(Thermo Gravimetric Analysis) 이용하여 측정하였다. 상변화 소자는 전기적인 펄스에 의한 국부적인 열 발생에 의해 결정질과 비정질 상태로 변화하는 특성을 이용하게 된다. 아래 그림 1은 자기 가열 방식을 이용한 상변화 소자의 구조도이다.

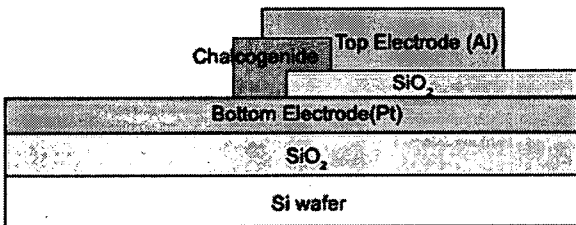


그림 1 상변화 소자의 구조도
Fig. 1 Schematic view of phase change device

박막을 통한 결정화 온도 및 전도도 특성을 측정하기 위해, 비정질 상태의 고 저항의 기본 박막을 제조하여 대기압의 실온에서 핫플레이트를 이용하여 측정을 진행하였다. 승온 속도는 5 °C/min으로 조정하였으며, 온도 상승에 따른 저항변화를 측정하였다. 펄스 및 전압의 크기에 따른 상대적인 저항의 차이를 나타내는 상변화 메모리 소자의 전기적 특성을 측정하기 위해 그림 2과 같은 회로를 구성하여 실험을 진행하였다.

펄스를 인가하기 위해 펄스제너레이터(HP8116A)를 이용하였으며, 측정되는 전류 및 전압 측정은 오실로스코프(Tektronix TDS 3012)를 이용하였으며, 저항 측정은 멀티미터(Protek 320)을 서버 컴퓨터와 연결하여 실시간으로 측정

하였다.

소자를 제작한 후, 초기 저항은 수십~수백 KΩ으로 측정되었으며, 비정질 상으로부터 실험이 진행되었다. 저 저항상태로의 상전이를 이끌어 내기 위해 긴 펄스폭과 문턱전압 이상의 전압을 인가하여 저 저항상태로 변화시켰으며, 이때 저항 값의 측정은 멀티미터 시스템을 이용하여 인가조건에 따른 상대적인 값을 실시간으로 측정하였다. 또한 저 저항의 결정상에서 고 저항의 비정질 상변화 시키기 위해, 짧은 펄스 및 용융온도 이상의 큰 전압을 인가하였으며, 이때의 상대적인 저항 변화를 실시간으로 측정하였다.

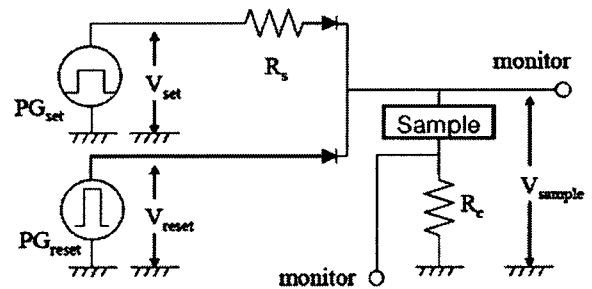


그림 2 전기적인 상변화 특성 측정 회로도
Fig. 2 Circuit view for measuring electrical characteristics of phase change memory

3. 결과 및 고찰

그림 3은 제조된 Ge₁Se₁Te₂ 물질의 열적 특성을 DSC 를 통해 분석한 결과를 나타내고 있다.

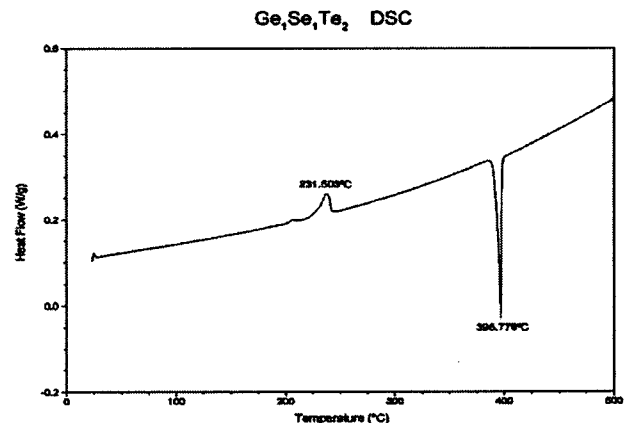
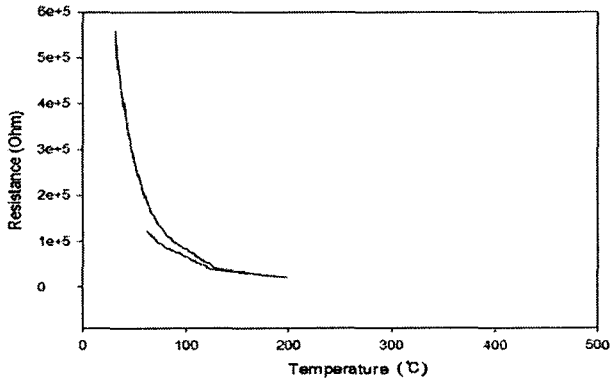


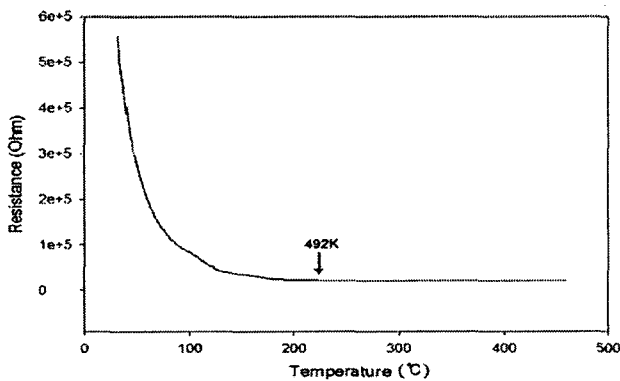
그림 3. Ge₁Se₁Te₂ 벌크의 DSC 분석도
Fig. 3 DSC analysis curve with Ge₁Se₁Te₂ bulk

그림 3 에서 알 수 있듯이 Ge₁Se₁Te₂ 벌크시료의 결정화 온도는 약 231.503 °C로 나타났으며, 공융온도는 396.779 °C로 나타났다.

그림 4(a)는 DSC 분석결과를 토대로 그림 2와 같은 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 소자를 제작하여 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 가열했을 때, 저항의 실시간 변화를 측정 한 결과이며 그림 4(b)는 DSC에서 분석된 결정화 온도 230°C 이전까지 가열 후 상온으로 냉각 시킬 때의 저항변화를 실시간으로 측정 한 그래프이다.



(a) reversible



(b) irreversible

그림 4 온도에 따른 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 박막의 저항변화곡선
Fig. 4 Resistance change curve of $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ thin film with temperature

그림 4(a)에서 나타난 바와 같이 결정화 온도에 도달하지 못한 소자의 경우 완벽한 결정질 상태로의 상변화에 도달하지 못하고 비정질 상으로 되돌아가는 현상을 나타내었다. 그러나 그림 4(b)에서 결정화 온도 이후까지 가열 후 저항의 변화를 측정 한 결과 냉각 후에도 결정상을 유지하는 것을 관찰 할 수 있었다. 이러한 결과로 미루어 완벽한 결정화가 이루어지기 위해서는 결정화 온도까지 충분한 열에너지가 전달되어야 한다는 사실을 확인할 수 있었다.

그림 5는 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 박막의 온도에 따른 구조 변화를 XRD 분석을 이용하여 측정 한 그래프를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 결정화 온도 이상으로 열처리하였을

경우 다결정의 형태로 결정피크를 관찰할 수 있었으며, 열처리를 하지 않은 박막의 경우 결정상이 없는 넓은 영역의 비정질 피크를 확인할 수 있었다.

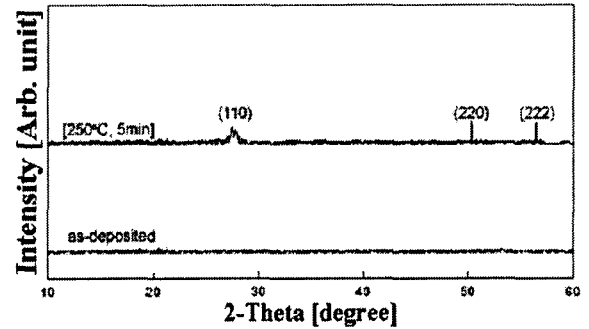


그림 5. XRD 패턴 분석
Fig. 5. XRD pattern analysis

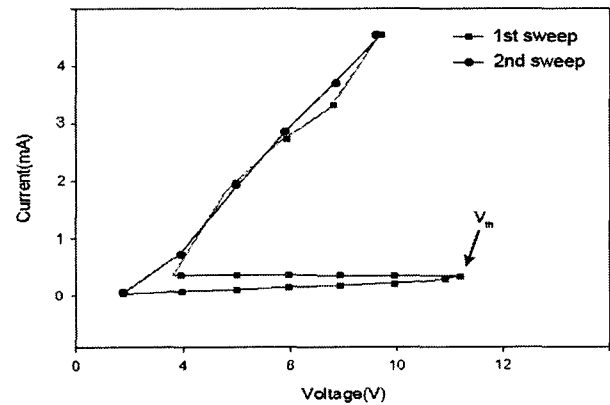


그림 6. $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 소자의 I-V 특성 곡선
Fig. 6 Static mode I-V characteristic of $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ PRAM device

그림 6은 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 소자의 static mode의 I-V 특성 곡선을 나타내고 있다. 그림 6에서 알 수 있듯이 낮은 전압 경우, 초기 비정질 박막은 매우 높은 저항을 나타내어 거의 전류가 흐르지 못한다. 그러나 일단 문턱전압(약 11.8 V)에 이르면 소자의 전기적 저항은 전압 상승에 따른 급격한 열에너지로 인하여 내부에 전기적인 전도 경로 형성으로 인해 급격하게 감소하게 된다. 이러한 전도 경로의 형성은 결정핵 생성 및 성장의 과정을 거쳐 이루어지며, 대부분의 전류는 이 전도 경로를 통하여 흐르게 되고, 이러한 전도경로의 발생은 급격한 전류의 발생을 유도하게 되어 마침내 비정질에서 결정질로의 완벽한 상변화가 이루어지게 된다.

그림 7은 전기적 펄스 인가에 따른 상변화 소자의 결정화 특성을 나타내고 있다. 소자의 구조는 그림 1와 같지만 소자의 크기는 $0.1 \times 0.1 \text{ mm}^2$ 으로 축소된 소자를 이용 하였

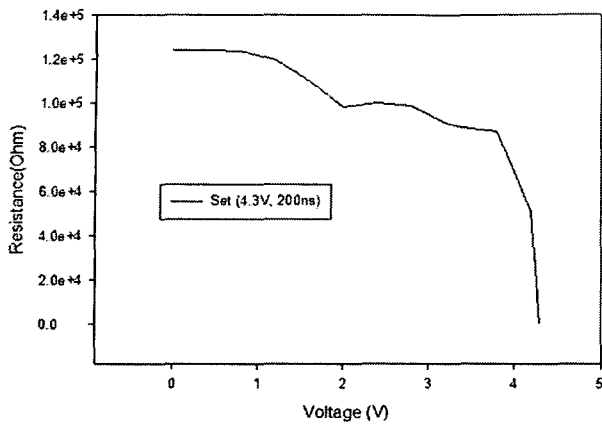


그림 7 Ge₁Se₁Te₂ 소자의 결정화 전압과 펄스 곡선
 Fig. 7 Voltage and pulse curve for crystallization in Ge₁Se₁Te₂ device

다. 그림 7에서 알 수 있듯이 초기 낮은 전압에서는 저항의 변화가 크게 나타나지 않았으나, 4 V 이상의 전압이 인가된 후 4.3 V, 펄스의 주기는 200 ns에서 저 저항 상태로 결정화로 상변화가 측정되었다. 초기 비정질 상에서의 저항은 100 KΩ 이상이였으며, 결정화 펄스 인가 후 저항은 평균 약 80 Ω으로 고 저항과 저 저항의 상대적인 저항 비는 100배 이상을 나타내었다.

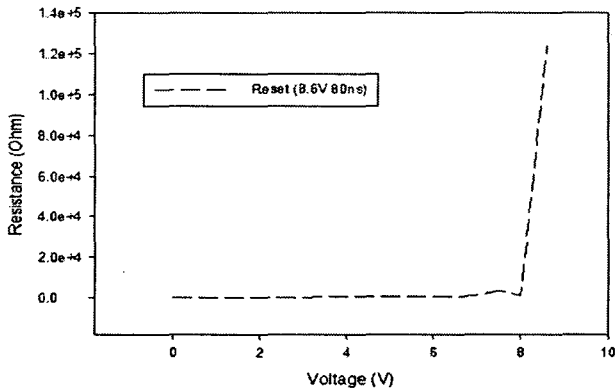


그림 8 Ge₁Se₁Te₂ 소자의 리셋 전압과 펄스 곡선
 Fig. 8 Voltage and pulse curve for Reset in Ge₁Se₁Te₂ device.

그림 8은 저 저항 상태의 상변화 소자에 비정질화 펄스를 인가한 후 그 특성을 나타낸 그래프이다. 80 ns의 펄스를 유지한 채 계속적인 전압 증가에 따른 저항 변화 특성을 관찰하였다. 그림 8에서 알 수 있듯이 낮은 전압의 영역에서는 저항의 변화가 거의 나타나지 않는다. 하지만 7 V 이상의 전압에서 서서히 저항의 변화가 나타나며, 8.6 V의 전압에서 급격한 저항의 상승이 관찰되었다.

Ge₁Se₁Te₂ 소자의 초기 비정질 상태에서의 평균 저항 값은 수십 ~ 수백 KΩ이며, 결정질로의 상변화 이후의 저항 값은 평균 수십 KΩ으로 측정된다. 이러한 상변화에 따른

상대적인 저항 비 Rreset/Rset은 1000 배 이상으로 나타나며, 상변화 메모리로서의 최소 저항비의 충족 요건을 만족하고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 새로운 조성을 갖는 칼코게나이드 계 Ge₁Se₁Te₂의 상변화 소자를 제작하여 기초적인 특성을 분석하여 그 응용가능성을 관찰한 결과 다음과 같다. Ge₁Se₁Te₂의 새로운 상변화 메모리 매질을 제조하여, DSC 분석 실험을 통하여 결정화 온도는 약 231.503 °C로 나타났으며, 공융온도는 396.779 °C로 나타났다. 실제 소자를 통하여 열적 특성에 관한 실험 결과 결정화 온도 이하에서는 완벽한 결정화가 이루어지지 않으며, 결정화 온도 이상의 에너지가 전달되어야만 완벽한 상변화가 이루어지는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 자기가열 방식을 이용, DC 전압을 인가하여 I-V 특성을 측정된 결과, 낮은 전압 경우, 초기 비정질 박막은 매우 높은 저항을 나타내고 있지만 문턱전압(약 11.8 V)에 이르렀을 때 소자의 전기적 저항은 전압 상승에 따른 국부적인 열에너지로 인하여 내부에 전기적인 전도 경로 형성으로 인해 감소하게 된다. 이러한 전도 경로의 형성은 결정핵 생성 및 성장의 과정을 거쳐 이루어지며, 대부분의 전류는 이 전도 경로를 통하여 흐르게 되며, 이러한 전류의 발생은 급격한 전류의 발생을 유도하게 되며, 마침내 비정질에서 결정질로의 완벽한 상변화가 이루어지게 되는 것으로 사료된다. 자기가열 방식을 이용한 소자를 제작, 전기적인 펄스를 인가하여 그 특성을 실험한 결과 4.3 V, 200 ns에서 결정화 현상이 나타났으며, 이때의 저항은 약 80 ~ 100 Ω이 측정되었다. 반대로 8.6 V, 80 ns에서 비정질화 현상이 나타났으며, 이때의 저항은 약 50 ~ 100 KΩ이 측정되었다. 실험 측정치로 두 상의 저항 차이 비율은 약 1000배로 On-Off 특성을 검출하는데 있어 만족스런 특성을 보이고 있다.

이상과 같은 결과에서, Ge₁Se₁Te₂의 조성으로 제작된 상변화 메모리 소자에 전기적인 상변화 특성을 확인하였다. 이러한 결과들을 종합해 볼 때 Ge₁Se₁Te₂ 조성의 상변화 메모리 소자는 비휘발성 메모리로서 충분한 응용가능성을 확인하였다.

감사의 글

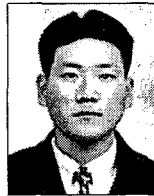
본 연구는 2004년도 한국학술진흥재단 선도연구지원사업의 지원(KRF-2004-041_D00867)에 의하여 이루어진 연구로서, 관계부처에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

[1] S. R. Ovshinsky, "Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures" Phys. Rev. Letters, Vol. 21, p. 1450, 1968

- [2] David Adler "Switching Phenomena in Thin Film", J. Vac. Sci. Technol. 10, p. 728, 1973.
- [3] H. B. Chung, C. Y. Park, "Electrical Characteristics of the Thin Film Interface of Amorphous Chalcogenide Semiconductor.", KIEE, Vol. 29 No. 2 p. 37, 1980
- [4] Hong-Bay Chung, "Transition Characteristics of ON-OFF State of Amorphous Chalcogenide Semiconductor", J. of Kwangwoon Univ, Vol. 9, p. 59, 1980.
- [5] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, M. Takao, "Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudo-binary amorphous thin films for an optical disk memory.", J. Appl. Phys., Vol. 69 No. 5, p. 2849, 1991.
- [6] G. Wicker, " Nonvolatile, high density, high performance phase change memory.", SPIE vol. 3891 p. 2, Oct. 1999.
- [7] Ron Neale, "Amorphous non-volatile memory : the past and the future", Electronic Engineering April 2001.
- [8] H. Horii et al. "Novel cell structure of PRAM with thin metal layer inserted GeSbTe". IEDM Tech. Dig. p. 901, 2003.
- [9] S. J. Yang, K. Shin, J. I. Park, K. N. Lee, H. B. Chung, "The Study of Phase-change with Temperature and Electrical Field in Chalcogenide Thin Film", Trans. on EEM, Vol. 4, No. 5, p. 24, 2003.
- [10] S. J. Yang, J. M. Lee, K. Shin, H. B. Chung, "The Phase Transition with Electric Field in Ternary Chalcogenide Thin Films" Trans. on MME, Vol. 5, No. 5, p. 185, 2004.
- [11] J. M. Lee, S. J. Yang, K. Shin, H. B. Chung, "The Study on the Characteristic of Phase Transition in Difference Thickness of Se₁Sb₂Te₂ Thin Film" Trans. on MME, Vol. 5, No. 6, p. 241, 2004.

저 자 소 개



이 재 민(李在敏)

1977년 1월 14일생. 2004년 광운대 전자재료공학과 졸업. 2006년 동 대학원 전자재료공학과 졸업(석사)
 Tel : 02-2297-4286
 Fax : 02-943-3590
 E-mail : jminsoul@naver.com



정 흥 배(鄭鴻倍)

1951년 1월 19일생. 1973년 연세대 전기공학과 졸업. 1980년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1978년~현재 광운대 전자재료공학과 교수
 Tel : 02-940-5165
 Fax : 02-943-3590
 E-mail : hbchung@kw.ac.kr