

Programmable Metallization Cell 응용을 위한 Ag-doped 칼코게나이드 박막의 전기적 저항 변화 특성

Properties on Electrical Resistance Change of Ag-doped Chalcogenide Thin Films Application for Programmable Metallization Cell

최 혁¹, 구상모¹, 조원주¹, 이영희¹, 정홍배^{1,a}

(Hyuk Choi¹, Sang-Mo Koo¹, Won-Ju Cho¹, Young-Hie Lee¹, and Hong-Bay Chung^{1,a})

Abstract

We have demonstrated new functionalities of Ag doped chalcogenide glasses based on their capabilities as solid electrolytes. Formation of such amorphous systems by the introduction of silver via photo-induced diffusion in thin chalcogenide films is considered. The influence of silver on the properties of the newly formed materials is regarded in terms of diffusion kinetics and Ag saturation is related to the composition of the hosting material. Silver saturated chalcogenide glasses have been used in the formation of solid electrolyte which is the active medium in programmable metallization cell (PMC) devices. In this paper, we investigated electrical and optical properties of Ag-doped chalcogenide thin film on changed thickness of Ag and chalcogenide thin films, which is concerned at Ag-doping effect of PMC cell. As a result, when thickness of Ag and chalcogenide thin film was 30 nm and 50 nm respectively, device have excellent characteristics.

Key Words : PMC(Programmable metallization cell), Chalcogenide, Resistance change, Ag-doped

1. 서론

Silver와 칼코게나이드 유리질의 조합에 의한 효과는 널리 알려져 있다. 이 조합의 중요성은 칼코게나이드 유리질에서 silver 광 확산의 효과가 발견된 1967년에 처음 확립되었다[1]. 지난 40년간 이 효과는 광학 소자에서 양질의 상을 제조와 micro photolithographic schemes, 광유기에 의한 Ag 표면 증착에 의한 직접 이미지화와 같은 다양한 응용 분야에서 사용되었다[2-4]. 최근에는 이 효과를 이용하여 저 전력의 비휘발성 메모리인 Programmable Metallization Cell(PMC) 소자가 연구되어 오고 있다[5-8]. 칼코게나이드 물질에 Ag 금속의 광분해 및 광 확산은 10^3 이상의 저항 변화

에 따른 물질의 전기적 특성에서 상당한 변화를 보이기 때문이다[9]. Ge-Se 비정질 물질에 포함되어 있는 Ag 금속은 실온에서 Ag 이온이 상대적으로 잘 이동할 수 있게 하는 중요한 역할로써 Ag-Ge-Se 층의 구성을 이끈다. 산화될 수 있는 Ag 층으로 되어 있는 anode와 inert cathode 사이에 Ag가 광 확산된 칼코게나이드 층으로 구성되어있는 구조에서 anode에 +전압과 cathode에 -전압(정바이어스)을 인가하면 양으로 대전된 금속 이온은 cathode 쪽을 이동할 것이다. 이와 같이 구조에서 작은 bias의 인가에 의하여 이온은 cathode 영역으로부터 Ag-Ge-Se 고체 전해질 영역을 통하여 전기적으로 증착하게 되고 이것은 cathode 영역으로부터 anode 영역까지 path를 형성하게 된다. 내부의 저항은 초기 상태와 비교하여 상대적으로 낮아진다. 반대로 anode에 -와 cathode에 +(역바이어스)를 인가하면 Ag-Ge-Se 고체 전해질 내에 형성된 path가 전기적으로 분해하게 된다. 물질 내부의 저항은 path의 분해에 의하여 다시 고저항 상태로

1. 광운대학교 전자재료공학과

(서울시 노원구 월계동 447-1)

a. Corresponding Author : hbchung@kw.ac.kr

접수일자 : 2007. 10. 4

심사완료 : 2007. 11. 6

돌아가게 된다. 이 쓰기-지우기 과정은 10^6 #/cycle 이상 반복하게 될 것이다. 이 가역적 스위칭 효과가 Programmable Metallization Cell 기술의 기초이다. 본 실험에서는 PMC 소자에서 핵심적인 요소 중 하나인 Ag-doping의 효과를 알아보기 위하여 Ag와 칼코게나이드 박막의 두께를 변화하여 Ag-doped 칼코게나이드 박막의 광학적 특성 및 전기적 특성을 알아보았다. 본 실험 결과에서는 Ag와 칼코게나이드 박막의 두께가 각각 30 nm와 50 nm에서 가장 좋은 특성을 보였다.

2. 실험

2.1 Sample 제작

본 연구에서 사용된 비정질 칼코게나이드 박막은 Ge-Se 2원계 중 Ag와 반응성이 가장 좋은 $Ge_{25}Se_{75}$ 박막을 선택하였다. $Ge_{25}Se_{75}$ 비정질 벌크는 소수점 5자리까지 측정 할 수 있는 평량계를 사용하여 at%로 계산 하여 평량 하였으며, 평량 후 석영관에 넣어 10^{-6} torr에서 진공 봉입하였다. 진공 봉입한 시료를 rotation furnace에 넣어 200 °C와 600 °C에서 각각 2시간 가열하여 각 원소를 충분히 반응 시킨 후 온도를 970 °C까지 상승시켜 48시간 이상 용융상태를 유지하였으며 각 원소의 균일한 혼합을 위하여 일정한 속도로 석영관을 회전시켰다. 가열이 완료된 시료에 대해 비정질 상을 얻기 위하여 실온에서 1분간 유지 시켜준 후 냉각수에 넣어 급랭 시키는 water quenching 법을 사용하였다. 소자의 제작은 p-type Si 기판 위에 하부 전극으로 사용할 inert electrode(Ni, 2000 Å)를 e-beam evaporation system을 이용하여 5 Å/s 증착율로 증착한 후 sputter를 이용하여 절연층으로 사용할 SiO_2 (3000 Å)을 증착하였다. 증착 된 절연층에 패턴을 형성한 후에 Reactive Ion Etching (RIE) system을 이용하여 via hole을 형성하였다. 그 위에 고체 전해질 층으로 사용할 칼코게나이드와 Ag은 e-beam evaporation system을 이용하여 breaking out 없이 증착하였다. 칼코게나이드의 두께는 30~100 Å까지 10 Å씩 증가 시켜 증착하였고, Ag은 10 Å~80 Å까지 10 Å씩 증가 시켜 증착하였다. 똑같은 비율로 증착시킨 sample 중 가장 좋은 결과가 나온 것과 비교하기 위하여 칼코게나이드와 Ag의 두께를 각각 (50 Å, 20 Å), (50 Å, 40 Å)과 (50 Å, 50 Å)으로 제작하였다. 제작 된 sample에 광 확산 과정을 거친 후 다시 상부 전극으로 사용할 Ni(2000 Å)을 e-beam evaporation system을 사용하여 증착하였다. 소자의 전기적 특성은 semiconductor parameter analyzer(SPA-agilent

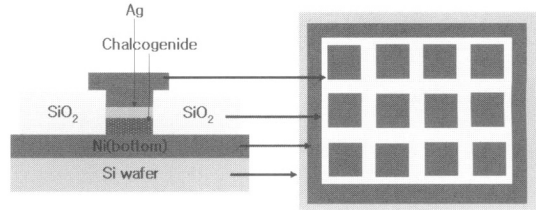


그림 1. 제작된 소자의 구조도.

Fig. 1. Schematics of fabricated devices.

4155B)를 사용하여 전류를 30 μA 로 고정 시키고 -3 V부터 +3 V까지 전압을 변화하여 I-V 특성을 측정하고 저항의 값으로 환산하여 전압 인가 시 저항의 변화를 측정하였다. 소자의 전기적 특성 측정 시역 바이어스에서 0까지는 하부 전극에 양의 전압을 상부 전극에 음의 전압을 인가였고, 0에서 순 바이어스 시에는 반대로 하부 전극에 음의 전압을 상부 전극에 양의 전압을 인가하였다. 이것은 전압 인가 시 칼코게나이드 내부에 생성되는 conducting path의 형성과 제거에 바이어스의 방향이 영향을 주기 때문이다. 데이터는 디지털 멀티 미터를 컴퓨터에 연결하여 저장하였다. 그림 1은 제작된 소자의 단면도를 나타내고 있다. 그림 1과 같이 모든 sample에서 고체 전해질 영역인 via의 크기는 2 μm 로 고정하였다.

2.2 광 확산 과정

PMC에서는 상부 전극을 형성하기 전, 칼코게나이드와 mobile 금속 층이 형성된 후에 광 확산 과정을 거친다. 아래 그림 2는 PMC의 광 확산 과정을 나타낸 것이다.

광 확산 과정은 자외선 노광 장치(파장 길이: 405 nm)를 이용하여 1 J/cm^2 의 밀도로 모든 sample에서 동일한 조건으로 수행 하였다.

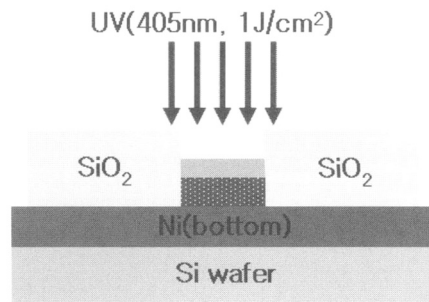


그림 2. 광 확산 과정.

Fig. 2. Photo-diffusion process.

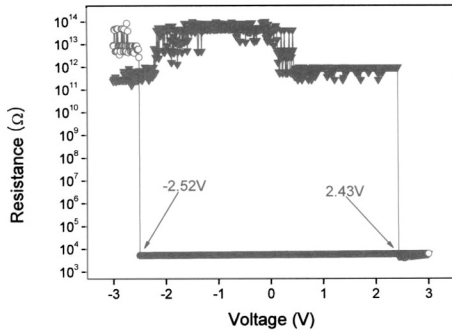


그림 3. 전압-저항 특성 곡선(칼코게나이드 40 nm, Ag 20 nm).

Fig. 3. Characteristics curve of voltage-resistance (chalcogenide 40 nm, Ag 20 nm).

3. 결과 및 고찰

그림 3은 칼코게나이드와 Ag 박막의 두께를 똑같은 비율로 증가시킨 경우 칼코게나이드 박막과 Ag 박막의 두께가 각각 40 nm와 20 nm 일 때의 전압-저항 관계 그래프이다. off 상태의 초기 저항이 10^{11} Ω에서 전압 인가 시 차츰 증가하다가 다시 감소하고 2.43 V에서 급격히 감소하여 10^4 Ω까지 감소한다. 이후 전압 인가에 따라 약간의 증가를 보이고 있다. 다시 음의 바이어스 인가 시 저항은 0 V 부근까지 감소를 보이다가 이후 조금씩 증가하고 -2.52 V에서 off 상태로 되돌아가는 것을 알 수 있다.

그림 4는 칼코게나이드와 Ag 박막의 두께가 각각 60 nm와 40 nm일 때 전압-저항 관계 그래프이다. 그림 3의 칼코게나이드와 Ag의 비율이 2:1인 것과 비교하여 3:2로 Ag의 두께 비율이 올라가 있다. 그림에서 보는 것과 같이 off 상태일 때의 저항은 이전과 같이 10^{11} Ω을 나타내고 있고 전압 인가 시 1.81 V에서 on 상태로 스위칭되는 것을 확인 할 수 있다. on 상태의 저항 또한 그림 3과 같이 $10^4 \sim 10^5$ Ω 정도로 나타나고 있다. 다시 역 바이어스를 가하면 -1.95 V에서 다시 off 상태로 스위칭된다. 칼코게나이드와 Ag 박막의 두께 비율이 3:2일 경우에 전압 특성이 더 좋게 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 그림 3과 같이 doping 금속 및 mobile 금속으로 사용되는 Ag의 두께 비율이 작은 경우 광 확산 시 칼코게나이드 박막으로 도핑되어 들어가는 Ag 이온의 양이 상대적으로 작아 전압

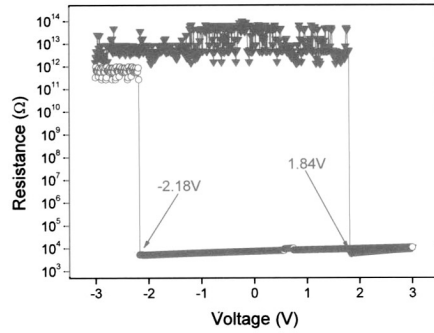


그림 4. 전압-저항 특성 곡선(칼코게나이드 60 nm, Ag 40 nm).

Fig. 4. Characteristics curve of voltage-resistance (chalcogenide 60 nm, Ag 40 nm).

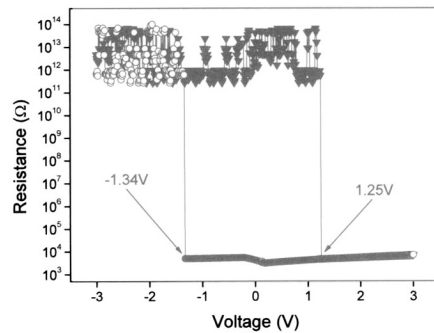


그림 5. 전압-저항 특성 곡선 (칼코게나이드 50 nm, Ag 30 nm).

Fig. 5. Characteristics curve of voltage-resistance (chalcogenide 50 nm, Ag 30 nm).

인가 시 Ag에 의한 conducting path 형성이 활발히 일어나지 않는 것으로 생각 된다.

그림 5는 칼코게나이드와 Ag의 두께가 각각 50 nm와 30 nm 일 때의 전압-저항 특성 그래프이다. 초기 저항은 10^{11} Ω에서 전압의 인가에 따라 10^{13} Ω 부근까지 증가하다가 다시 감소하여 1.25 V에서 on 상태(10^4 Ω)로 저항이 급격히 감소하고, 다시 -1.34 V에서 고 저항 상태로 스위칭된다. 그림 3과 그림 4와 비교하여 스위칭 전압의 크기가 감소한 것을 확인할 수 있다. 또한 칼코게나이드와 Ag의 두께를 똑같은 비율로 증가시킨 sample 중 본 sample의 경우에서 가장 낮은 스위칭 전압을 얻을 수 있었다.

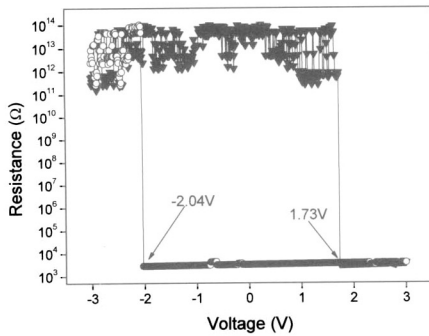


그림 6. 전압-저항 특성 곡선(칼코게나이드 40 nm, Ag 20 nm).

Fig. 6. Characteristics curve of voltage-resistance (chalcogenide 50 nm, Ag 40 nm).

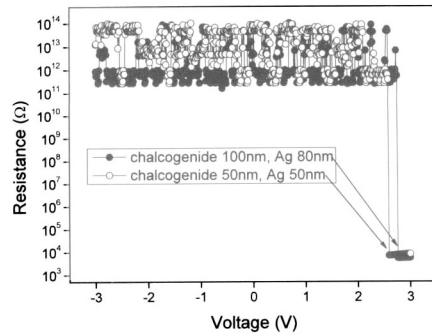


그림 7. 전압-저항 특성 곡선(칼코게나이드 100 nm, 50 nm; Ag 80 nm, 50 nm).

Fig. 7. Characteristics curve of voltage-resistance (chalcogenide 100 nm, 50 nm; Ag 80 nm, 50 nm).

그림 6은 같은 비율을 증가폭을 갖는 sample 중 가장 좋은 특성을 타나낸 그림 5의 sample과 비교하기 위하여 칼코게나이드 박막의 두께를 고정하고 Ag의 박막의 두께를 증가시킨 경우 Ag 박막의 두께를 40 nm로 한 sample의 전압-저항 특성 그래프이다. 전압의 인가에 따라 저항은 증가하다가 조금씩 감소하고 1.73 V에서 저항이 급격히 감소하여 저저항 상태로 스위칭하였다. 다시 반대 방향의 전압을 인가하면 저항은 조금씩 감소하다 증가하여 -2.04 V에서 고 저항 상태로 급격한 저항 변화를 타나내었다. 그림 6의 sample의 경우 on, off 스위칭 전압의 차가 다른 sample과 비교하여 큰 것을 알 수 있는데 이것은 Ag 박막의 두께 증가에 따라서 칼코게나이드 박막 내부의 Ag 이온 결합을 끊는데 필요한 에너지의 양이 증가한 것으로 사료된다.

그림 7은 칼코게나이드의 두께가 100 nm와 50 nm일 때 Ag의 두께가 각각 80 nm, 50 nm 인 경우의 전압-저항 특성 그래프이다. 그림 7에서 보는 것과 같이 두 sample에서 모두 높은 on 상태의 스위칭 전압을 보이고 off 상태로 스위칭이 되지 않는 것을 확인할 수 있다. 그림 7의 경우 Ag 이온의 과잉으로 인하여 Ag 이온의 효율적 분해가 이루어 지지 않는 것으로 생각된다. 특히 Ag의 두께가 80 nm인 경우에는 광 확산 과정시에 원활하게 광 도핑이 일어나지 않아 칼코게나이드 박막 내부로 들어가는 Ag 이온의 양이 제한 된 것으로 보인다.

표 1은 본 실험에서 사용된 박막의 두께에 따른 각 sample의 전압 특성을 나타내고 있다.

본 실험에서 사용한 sample 중 칼코게나이드와 Ag 두께가 50 nm, 30 nm인 경우 가장 좋은 전기적

표 1. 박막 두께에 따른 전기적 특성.

Table 1. Electrical properties on thickness of thin films.

sample No.	chalcogenide 두께	Ag 두께	+V _{th}	-V _{th}
1	30	10	N/A	N/A
2	40	20	2.43	-2.52
3	50	30	1.25	-1.34
4	60	40	1.81	-1.95
5	70	50	1.84	-2.18
6	80	60	1.82	-2.29
7	90	70	2.61	N/A
8	100	80	2.76	N/A
9	50	20	N/A	N/A
10	50	40	1.73	-2.04
11	50	50	2.58	N/A

특성을 보였고, 대부분의 sample에서 스위칭 특성이 보이는 것을 확인할 수 있다. 하지만 sample 1, 2, 9 과 같이 Ag의 두께가 얇으면 광 확산 시 Ag 이온의 확산이 효과적으로 이루어지지 않는 것으로 생각되고, sample 7, 8, 9, 11과 같이 Ag의 두께 비율이 높은 경우에는 전압 인가에 의한 Ag 이온의 분해가 원활하게 이루어 지지 않는 것으로 사료된다.

4. 결론

본 실험에서는 PMC에 응용 가능한 물질 중

Ge₂₅Se₇₅ 칼코게나이드 물질에 Ag을 광 도핑 시킨 소자를 이용하여 칼코게나이드와 Ag의 두께에 따른 전압에 대한 저항 변화 특성에 대하여 연구하였다. 실험을 통하여 Ge사용된 sample 중 칼코게나이드와 Ag 박막의 두께가 50 nm, 30 nm인 경우에 on, off 스위칭 전압이 각각 1.25 V, -1.34 V로 다른 sample과 비교하여 좋은 스위칭 특성을 나타내었다. 칼코게나이드와 Ag의 두께 비율에 따라, Ag의 두께 비율이 작은 경우 광 확산 과정이 활발히 이루어지지 않는 것으로 보여지고, 반대의 경우 칼코게나이드 내의 Ag 분해가 원활하게 이루어지지 않는 것으로 사료된다. 또한 칼코게나이드 박막의 두께를 고정시키고 Ag 박막의 두께를 변화시킨 경우에서 마찬가지로 Ag의 두께 비율에 따라 광 확산 및 광 분해가 원활이 이루어지지 않는 것을 확인 할 수 있었다. 즉, 광 확산 시 칼코게나이드 박막 내부로 광 확산되어 들어가는 Ag 이온의 양과 광 확산 후 전기적 에너지에 의한 칼코게나이드 박막 내부의 Ag 이온의 분해는 고체 전해질 역할을 하는 칼코게나이드와 Ag 박막의 두께의 영향을 받는 것을 알 수 있다. 앞으로의 실험에서는 칼코게나이드 박막 내부에 있는 mobile ion의 밀도를 예측하고 mobile ion의 구조를 확인함으로써 광 확산과 전기적 분해를 원활이 할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 광운대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 연구되었음.

참고 문헌

- [1] M. T. Kostyshin, E. V. Mikhailovskaya, and P. F. Romanenko, "Photographic sensitivity effect in thin semiconducting films on metall substrates", *Sov. Phys. (Solid State)*, Vol. 8, p. 451, 1966.
- [2] J. Hajto, P. J. S. Ewen, R. E. Belford, and A. E. Owen, "Interference grating fabrication in spin-coated As₂S₃ films", *Thin Solid Films*, Vol. 200, p. 229, 1991.
- [3] M. N. Kozicki, S. W. Hsia, A. E. Owen, and P. J. S. Ewen, "Pass - a chalcogenide-based lithography scheme for IC. fabrication", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 137&138, p. 1341, 1991.
- [4] T. Kawaguchi, S. Maruno, and S. R. Elliott, "Photoinduced surface deposition of metallic silver in Ag---As---S glasses: effect of addition of other elements", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 212, p. 166, 1997.
- [5] M. N. Kozicki, C. Gopalan, M. Balakrishnan, M. Park, and M. Mitkova, "Non-volatile memory based on solid electrolytes", *Proceedings of the 2004 Non-Volatile Memory Technology Symposium*, p. 10, 2004.
- [6] R. Symanczyk, M. Balakrishnan, C. Gopalan, T. Happ, M. Kozicki, M. Kund, T. Mikolajick, M. Mitkova, M. Park, C. Pinnow, J. Robertson, and K. Ufert, "Electrical characterization of solid state ionic memory elements", *Proceedings of the 2003 Non-Volatile Memory Technology Symposium*, p. 17-1-17-6, 2003.
- [7] M. N. Kozicki, M. Park, and M. Mitkova, "Nanoscale memory elements based on solid state electrolytes", *IEEE Trans. Nanotechnology*, Vol. 4, No. 3, p. 331, 2005.
- [8] G. Muller, T. Happ, M. Kund, G. Y. Lee, N. Nagel, and R. Sezi, "Status and outlook of emerging nonvolatile memory technologies", *IEDM Technical Digest*, p. 567, 2004.
- [9] A. Pradel, G. Taillades, C. Cramer, and M. Ribes, "Ion dynamics in superionic chalcogenide glasses studied in large frequency and temperature ranges", *Solid State Ion.*, Vol. 105, p. 139, 1998.