

Sb 광도핑에 의한 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 박막의 상변화 메모리 특성

남기현¹, 김장한¹, 정홍배^{1,a}

¹ 광운대학교 전자재료공학과

The Phase-change Memory Characteristics of $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ Thin Films for Sb Photo Doping

Ki-Hyun Nam¹, Jang-Han Kim¹, and Hong-Bay Chung^{1,a}

¹ Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received March 16, 2012; Revised March 26, 2012; Accepted March 26, 2012)

Abstract: For phase transition method, good record sensitivity, low heat radiation, fast crystallization and hi-resolution are essential. Also, a retention time is very important part for phase-transition. In our past papers, we chose composition of $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ material to use a Se factor which has good optical sensitivity than conventional Sb. Sb/Ge-Se-Te thin films are fabricated and irradiated with UV light source to investigate a reversible phase change by Sb-doped condition. Because of Sb atoms, the Sb inserted sample showed better performance than conventional one. We should note that this novel one showed another possibility for phase-change random access memory.

Keywords: Chalcogenide, $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$, PCRAM, Phase-change memory

1. 서론

1960년대 말 비정질 칼코게나이드계 물질에서의 메모리 스위칭 현상이 보고된 이래 지속적인 연구가 진행되어 오고 있다 [1-4]. 특히, 비정질 칼코게나이드계 물질에서 나타나는 스위칭 현상은 광학 저장장치 뿐만 아니라 전기적 비휘발성 메모리 소자로서 적용시키기 위한 연구가 활발히 진행되어 최근엔 상변화 메모리 (phase-change memory)로 결실을 맺고 있다 [5-8].

상변화 메모리는 비정질 상태의 칼코게나이드 매질을 주재료로 하며, 이는 비정질일 때 매우 큰 저항을 가져 전류가 잘 흐르지 않고, 결정질일 때 저항이 매우 낮아져 전류가 잘 흐르는 칼코게나이드 매질의 전기적 특성을 기초로 한다. 결정질과 비정질 상태일

때의 저항 차이를 이용하여 0과 1의 1-bit 신호를 담 아낼 수 있으며, 비휘발성 메모리이고, 빠른 동작속도와 낮은 소비 전력, 긴 수명, 기존 공정과의 친밀성 등의 장점을 갖고 있다. 전기전자 제품이 초소형화, 고성능화, 대용량화 되어가는 추세를 봤을 때, 더 작고, 더 빠르고, 대용량화가 가능함과 동시에 전력소모 측면에서 뛰어난 메모리의 수요가 필요하게 되는데, 이를 만족시키기 위한 메모리로 상변화 메모리가 주목받고 있다 [5-8]. 하지만, 상용화에 이르기엔 앞서 과도한 reset 전압과 상대적으로 오래 걸리는 set 시간, 불안정한 저항 특성 등의 문제를 먼저 해결해야 한다. 이러한 개선점들을 해결해 나가기 위해 상변화 매질의 조성 변화, 새로운 구조, 새로운 공정 개발 등의 연구가 행해지고 있다 [9-14].

본 논문에서는 가장 많이 알려져 있는 상변화 매질인 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 를 대체하기 위하여 소개된 바 있는 새

a. Corresponding author; hbchung@kw.ac.kr

로운 상변화 물질 조성인 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 를 기반으로 상변화 특성을 개선시키기 위해 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 매질의 광학적 반응성을 이용하여 Sb를 UV (ultraviolet)에 의해 광도핑시켜 기본적인 상변화 특성을 알아보았다 [15,16].

2. 실험 방법

2.1 소자 제작

$\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 벌크는 진공 봉입하여 960°C 에서 25시간 이상 용융상태를 유지하였으며, 이 시간동안 각 원소들의 균일한 혼합을 위해 섞어주는 과정을 병행하였다. 반응이 완료된 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 화합물을 용융냉각 방법을 사용하여 비정질 상태의 열증착용 벌크 타겟을 제작하였다.

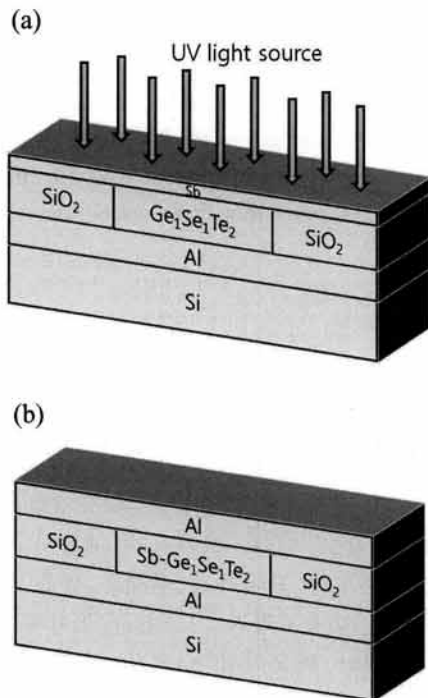


Fig. 1. Schematic diagrams of PCRAM cell structure.. (a) Sb doping process by UV light source, (b) The structure of finished device.

제작된 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 타겟은 하부전극으로 사용할 Al이 증착된 Si 기판 위에 열증착기에 의해 100 nm 증착시켰으며, SiO_2 패턴에 의해 cell 크기를 지름 200

μm 로 형성시켰다.

그 후에 그림 1(a)와 같이 Sb를 18 nm 증착시켰으며, UV에 의해 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 내부에 Sb를 광도핑시켰다. 끝으로, 상부전극 Al을 증착하여 소자 제작을 완료하였다. Sb 광도핑시킨 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 박막은 AES (auger electron spectroscopy) 측정을 통해 조성비를 알아보았으며, XRD (x-ray diffraction) 패턴 분석을 병행하였다. 소자의 전기적 특성 분석은 semiconductor parameter analyzer HP-4156B를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 우리는 새로운 상변화 매질로써 소개된 바 있는 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 매질의 전도 특성을 개선하고자 Sb를 UV에 의해 광도핑시켰다.

그림 2는 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 박막 위에 Sb를 증착 시키고, UV에 의한 광조사 후 AES 측정에 의해 조성비를 분석한 그림이다. Sb가 약 10 at%를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

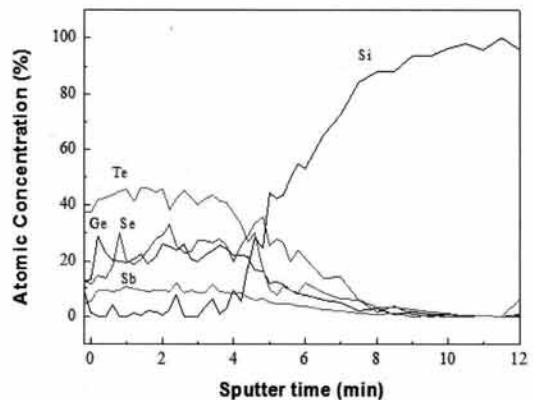


Fig. 2. Auger atomic concentration depth profile for Sb photo doped $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ thin film.

그림 3은 UV에 의해 광도핑된 $\text{Sb-Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 박막의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이다. UV가 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 박막에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Sb층이 없이 UV만 조사한 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 박막의 XRD 패턴도 측정하였다.

UV에 조사된 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 박막은 UV에 노출되지 않은 박막처럼 비정질 상을 나타내고 있으며, Sb가 도핑된 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 박막 역시 비정질 상이 나타남을 알 수 있다. $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 박막의 결정화 여부는 UV 노출과는 무관함을 알 수 있다.

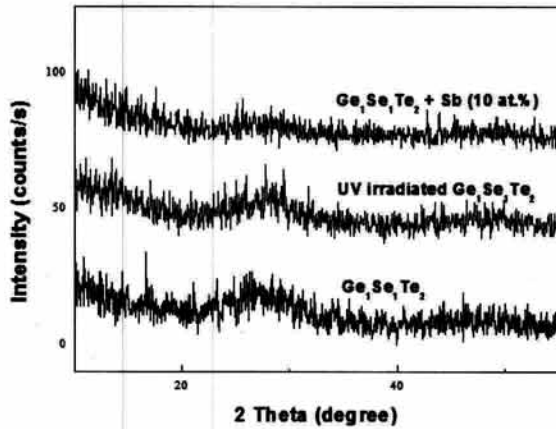


Fig. 3. XRD patterns of $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$, $\text{Sb}/\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ thin films.

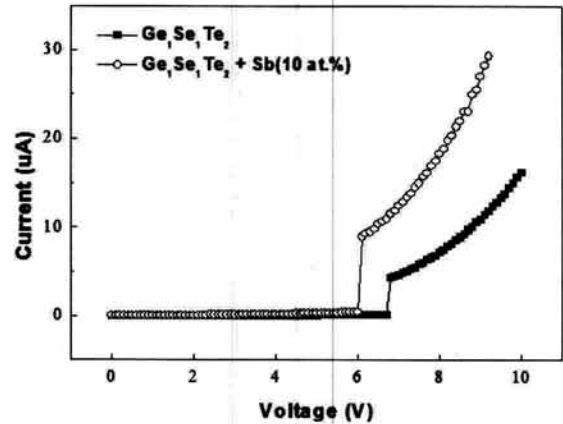


Fig. 5. Ovonic switching characteristics of $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$, $\text{Sb}/\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ PCRAM cell.

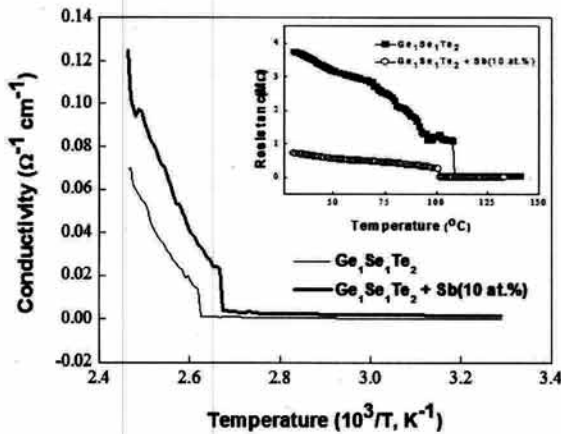


Fig. 4. Thermal characteristics of $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$, $\text{Sb}/\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ PCRAM cell.

그림 4는 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 와 Sb가 도핑된 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ PCRAM 셀의 상전이 온도를 구하기 위하여 온도에 따른 전도도의 변화를 나타낸 그래프이다. 온도증가에 따라 전도도의 급격한 변화를 확인할 수 있다. 102°C 와 110°C 부근에서 전도도가 급증하는 것을 알 수 있으며, 이때의 전도성은 Sb가 도핑된 PCRAM 셀이 더 좋을 수 있다.

그림 4의 내부에 삽입되어 있는 그래프는 온도별 저항 값을 나타낸 그래프인데, Sb가 도핑됨으로써 셀 자체의 저항도 낮아졌으며, 온도에 따른 set 전압도 개선되었다. 두 개의 PCRAM 셀 모두 온도가 증가하면서 저항값이 감소되다가 Sb가 도핑된 PCRAM 셀은 102°C 부근 이후에서 급격히 감소하였으며, Sb가 도핑되지 않은 PCRAM 셀의 급격한 저항 감소는 110°C 이후임을 확인할 수 있다.

수 $\text{M}\Omega$ 의 고저항 상태의 저항값이 수 $\text{k}\Omega$ 상태로 급격히 떨어지는 것은 비정질 상태의 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 박막이 결정화된 것이며, 이때의 온도가 박막의 결정화 온도가 된다. Sb가 도핑된 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 박막의 결정화 온도가 102°C 로 Sb가 도핑되지 않은 경우에 비해 8°C 정도 감소하였다. 주열 (joule-heating) 열에 의해 유도된 상변화 과정을 통해 스위칭되는 상변화 메모리 (phase-change memory, PCRAM)의 특성상 결정화 온도의 감소는 on (set) 스위칭 과정에 필요한 전력을 줄일 수 있으며, 위의 결과로 Sb가 도핑된 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 박막을 이용한 PCRAM이 set 동작에 있어서 저전력으로 동작할 수 있음을 유추할 수 있다.

상변화 메모리의 상변화 매질로 사용되는 비정질 칼코게나이드 박막은 양단에 전압이 증가하면, 전극과 상변화 매질의 접촉 계면에서 부터 주열 (joule) 열이 발생하고, 결정화 온도 이상의 열이 발생되면, 비정질 결합이 결정질로 바뀌어 전류가 잘 흐르는 set 상태가 된다 [10,11]. 그림 5는 이를 나타낸 그래프이며, 이미 알려진 상변화 매질에서 나타나는 ovonic 스위칭 특성을 보이고 있다 [17,18]. 그림 5로부터 Sb가 도핑되었을 때, 약 0.8 V 의 set 전압 감소를 확인할 수 있었으며, set 상태의 전류 또한 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

그림 6은 전압 증가에 따른 PCRAM 셀의 저항 변화를 나타낸 그래프이다. Sb가 도핑된 경우의 set-reset 전압은 6 V , 11.3 V 이고, Sb가 도핑되지 않은 경우의 set-reset 전압은 6.8 V , 12.7 V 이며, Sb가 도핑된 PCRAM 셀에서 set과 reset 동작 전압이 더 작은 것을 알 수 있다. 또한, on-off시 저항비가 10^3 배 정도를 보이는 것을 확인하였다.

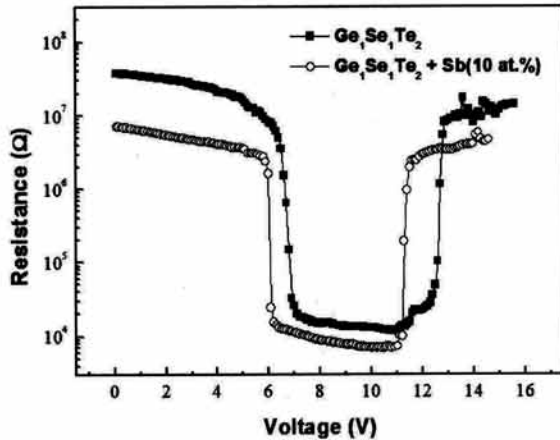


Fig. 6. Switching curves of the PCRAM based on $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ with Sb doping.

이러한 실험 결과에서 볼 수 있듯이 Sb가 도핑된 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ PCRAM 셀이 Sb가 도핑되지 않은 셀 보다 set 동작뿐만 아니라 reset 동작에 있어서 저전력 동작 특성을 보였다.

칼코게나이드 재료는 동극결합 (homopolar bonds) 이 많을 때는 V_T 가 증가하고 전도도가 감소하며, 이성극 결합 (heteropolar bonds)이 많으면, V_T 가 감소되고 전도도가 증가된다고 알려져 있다 [19]. 위의 실험으로 Sb의 첨가로 Se-Sb와 같은 이성극 결합이 증가하여 set이나 reset 전압이 감소된 것으로 생각된다.

4. 결론

우리는 이번 연구에서 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 박막에 Sb를 광도핑시켜 상변화 메모리 (PCRAM)을 제작하였다. $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 박막은 광에 민감한 원소인 Se이 포함되어 있어 UV에 의한 Sb 도핑을 유도시켰으며, AES를 통해 Sb의 도핑 여부와 농도를 확인하였고, XRD 분석을 통해 UV 노출에 의해서도 비정질 상태를 유지하는 것을 확인하였다. 제작된 PCRAM 셀은 열적, 전기적 특성을 측정하여 상변화 메모리의 핵심 소재인 상변화 매질로의 적용을 검토해 보았다.

Sb 도핑에 의해 V_{set} 이 6.8 V에서 6 V로 0.8 V 감소하였으며, V_{reset} 이 12.7 V에서 11.3 V로 1.4 V 감소하였다. 상전이 온도도 110°C에서 102°C로 약 8°C 감소하였으며, on-off 저항비도 3 order 정도의 비율을 유지함을 확인할 수 있었다.

새로운 상변화 매질인 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 에 Sb를 도핑시킴

으로써 V_{set} 과 V_{reset} 을 감소시킬 수 있었으며, 전력면에서 보다 유리한 스위칭 특성을 가진 상변화 메모리로의 적용을 기대할 수 있으리라 생각된다.

감사의 글

The present Research has been conducted by the Research Grant of Kwangwoon University in 2010.

REFERENCES

- [1] S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.*, 20, 1450 (1968).
- [2] A. Hamada, M. Saito, and M. Kikuchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1, 530 (1971).
- [3] T. Matsushita, T. Yamagami, and M. Okuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 11, 422 (1972).
- [4] R. Barton, C. R. Davis, K. Rubin, and G. Lim, *Appl. Phys. Lett.*, 48, 1255 (1986).
- [5] S. H. Lee, Y. N. Hwang, S. Y. Lee, K. C. Ryoo, S. J. Ahn, H. C. Koa, C. W. Jeong, Y. T. Kim, G. H. Koh, G. T. Jeong, H. S. Jeong, and K. Kim, *VLSI Symp. Tech. Dig.*, 20 (2004).
- [6] S. J. Ahn, Y. N. Hwang, Y. J. Song, S. H. Lee, S. Y. Lee, J. H. Park, C. W. Jeong, K. C. Ryoo, J. M. Shin, Y. Fai, J. H. Oh, G. H. Koh, G. T. Jeong, S. H. Joo, S. H. Choi, Y. H. Son, J. C. Shin, Y. T. Kim, H. S. Jeong, and K. Kim, *VLSI Symp. Tech. Dig.*, 98 (2005).
- [7] R. Bez and A. Pirovano, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 7, 349 (2004).
- [8] T. Lee, K. B. Kim, B. K. Cheong, T. S. Lee, S. J. Park, K. S. Lee, W. M. Kim, and S. G. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 3313 (2002).
- [9] D. Lencer, M. Salinga, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, and M. Wuttig, *Nat. Mater.*, 7, 972 (2008).
- [10] V. Sousa, *Microelectron. Eng.*, 88, 807 (2011).
- [11] M. S. Youm, Y. T. Kim, and M. Y. Sung, *Microelectron. J.*, 38, 1034 (2007).
- [12] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, and M. Takao, *J. Appl. Phys.*, 69, 2849 (1991).
- [13] L. Perniola, V. Sousa, A. Fantini, E. Arbaoui, A. Bastard, M. Armand, A. Fargeis, C. Jahan, J. F. Nodin, A. Persico, D. Blachier, A. Toffoli, S. Loubriat, E. Gourvest, G. B. Beneventi, H. Feldis, S. Maitrejean, S. Lhostis, A. Roule, O. Cueto, G.

- Reibold, L. Poupinet, T. Billon, B. D. Salvo, D. Bensahel, P. Mazoyer, R. Annunziata, P. Zuliani, and F. Boulanger, *IEEE Electron Dev. Lett.*, 31, 488 (2010).
- [14] K. Wang, D. Wamwangi, S. Ziegler, C. Steimer, and M. Wuttig, *J. Appl. Phys.*, 96, 5557 (2004).
- [15] H. B. Chung, K. Shin, and J. M. Lee, *J. Vac. Sci. Tech.*, A25, 48 (2007).
- [16] J. M. Lee, K. Shin, C. H. Yeo, and H. B. Chung, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 45, 5467 (2006).
- [17] B. Liu, Z. Song, S. Feng, and B. Chen, *Microelectron. Eng.*, 82, 168 (2005).
- [18] E. B. Lee, B. K. Ju, and Y. T. Kim, *Microelectron. Eng.*, 86, 1950 (2009).
- [19] B. J. Madhu, H. S. Jayanna, and S. Asokan, *J. Non-Cry. Sol.*, 355, 2630 (2009).