

비정질 Ge₂Sb₂Te₅ 박막의 물리적 성질 및 스위칭 특성

이재민, 양성준, 신 경, 정홍배
광운대학교 전자재료공학과

The physical properties and switching characteristics of amorphous Ge₂Sb₂Te₅ thin film.

Jae-Min Lee, Sung-Jun Yang, Kyung Shin, Hong-Bay Chung
Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University

Abstract

The phase transition from amorphous to crystalline states, and vice versa, of Ge₂Sb₂Te₅ films by applying electrical pulses have been studied. This material can be used as nonvolatile memory. The reversible phase transition between the amorphous and crystalline states, which is accompanied by a considerable change in electrical resistivity, is exploited as means to store bits of information. The nonvolatile memory cells are composed of a simple sandwich (metal/chalcogenide/metal). It was formed that the threshold voltage depends on thickness, electrode distance, annealing time and temperature, respectively.

Keyword : Phase Transition, Amorphous, Chalcogenide

1. 서론

1960년대 말부터 여러 가지 비정질 칼코게나이드계 물질에서의 메모리 스위칭 현상이 보고된 이래 지속적인 연구가 진행되어 오고 있다. [1-4] 비정질 칼코게나이드계 물질에서 나타나는 스위칭 현상은 비휘발성 메모리 소자로서 그 응용가치가 크며, 광기록소자나 컴퓨터 메모리 어레이 등으로 이용할 수 있다. 또한 급속한 멀티미디어 기기의 발전과 함께 빠른 동작속도, 고집적화, 저가의 제작비용 등의 장점을 나타내는 비휘발성 메모리 시스템이 요구되고 있는 가운데 이러한 요구 사항을 만족하는 차세대 메모리로서의 비정질 메모리의 이용 가능성이 대두 되고 있다.[5]

최근 플래시 메모리가 비휘발성 메모리로서 가장 많이 사용되고 있지만 플래시 메모리는 많은 소비전력과 느린 프로그래밍 시간 등의 단점이 있으며, 차후 나노 스케일 집적 시 선풍의 제작에도 어려움이 예상된다. 따라서 새로운 차세대 메모리의 개발이 요구되고 있으며, 현재 전 세계에 걸쳐서 그 연구가 진행 중에 있다.

1970년대부터 광학적, 전기적 특성을 이용한 비휘발성 메모리로서 연구가 활발히 진행되어 왔다. 비휘발성 메모리 소자로서 비정질 반도체는 문턱 전압 및 메모리 스위칭을 포함한 전기적, 광학적, 열적 성질 때문에 많은 주목과 매력을 끌기 충분했다.[6-8]

특히 Sb와 같은 소량의 제 3의 원소를 함유한

Ge-Te 시스템이 집중적으로 연구되어 왔다.[10-12] 또한 최근에 들어서는 전기적 특성을 이용한 상변화 메모리가 상업적으로 이용되기 위한 새로운 연구 결과들이 나와 주목을 받고 있다. 칼코게나이드 물질을 이용한 Chalcogenide RAM (이하 C-RAM)은 비휘발성 메모리로서 비정질과 결정질 상태의 가역적 상변화를 이용한 비휘발성 메모리이다. 이런 상변화는 소자의 체적에 전기적 펄스를 인가하여, 인가 시 비정질과 결정질의 상대적인 저항 차이[13] 용하여 반도체 소자로서 이용된다.

본 연구에서는 증착 직후의 불안정한 박막상태를 비정질 $Ge_2Sb_2Te_5$ 물질의 유리질 천이온도 이하의 온도에서 열처리를 가하여, 열처리 시간, 그리고 전기 펄스에 따른 특성의 변화를 조사하였다. 박막의 형성 시 제어할 수 있는 이런 여러 가지 조건들에 대한 조사로부터 차후 원하는 스위칭 현상을 갖도록 안정한 비정질 박막을 형성하고자 한다.

2. 실험

본 논문에서는 $Ge_2Sb_2Te_5$ 삼원계 물질을 선택하였다. 조성은 $Ge_2Sb_2Te_5$ 이며 그 조성비는 참고문헌 [14] 내용 중 온도 및 전기적 특성이 우수한 $Ge_2Sb_2Te_5$ 을 기초로 하였다.

증착률은 0.5-1nm/s 그리고 박막의 두께는 100nm, 300nm, 500nm로 나누어 제작하였다.

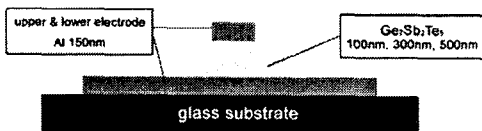


그림 1. 제작한 샘플 구조도

Fig. 1. Schematic illustrate of the fabricated sample

3. 결과 및 고찰

비정질 칼코게나이드의 상변화는 T_g 이상의 온도 가열 후 냉각속도에 따라 결정질과 비정질로 그 상이 변화된다. 이때 각 상에 따라 전기적 저항의 차이가 매우 크게 차이가 나타나게 된다. 비정질 박막에 열적 에너지를 인가하여 충분한 에너지가 전달되면 칼코게나이드는 그 상이 비정질에서 결정질로 변하게 된다. 따라서 T_c (Crystallization Temperature) 이상의 열적에너지를 인가하기 위해서는 소자의 안정적인 상태가 필수적으로 선행되어야 한다. 그러므로 다음의 각 조건에 따라 소자의 물리적, 전기적 성질을 파악하고 그 특성을 알아보고자 한다.

3. 1. 스위칭 임계전압 특성

동일한 구조와 크기의 소자를 제작하고, 열처리 시간에 따른 전기적 펄스에 의한 스위칭 특성을 고찰하였다. 그 조건은 표1에 나타내었다.

표 1. 박막의 여러 가지 조건

Table 1. The various conditions of Thin films.

열처리 온도	373K
열처리 시간	미처리, 20min, 40min, 60min
박막의 두께	300nm

표1과 같이 동일한 소자의 조건에서 열처리 시간에 따른 임계전압의 의존도를 알아보려고 했다.

Ge2Sb2Te5 threshold voltage curve

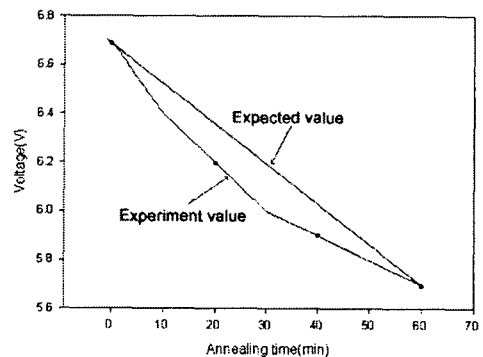


그림 2. $Ge_2Sb_2Te_5$ 의 임계전압 곡선

Fig. 2. Threshold voltage curve of $Ge_2Sb_2Te_5$

그림 2는 칼코게나이드의 두께를 300nm로 동

일한 조건을 유지하고, 373K의 온도에서 각각 열처리 시간을 (0, 20min, 40min, 60min)으로 달리하여 그 의존성을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리 시간이 증가할수록 임계전압이 거의 지수 함수적으로 감소함을 알 수 있다. 이는 열처리로 인하여 칼코게나이드 박막이 안정됨을 알 수 있다. 다른 조건이 일정할 경우, 스위칭 임계전압과 열처리 시간에 대한 관계식은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있으며, 실험치와 식 (2)와 값이 거의 일치함을 알 수 있다.

$$V_{th} = a \exp(-bt) \quad (1)$$

a, b : 상수, t : 열처리 시간

3. 2. 열처리에 따른 상변화 특성

표 2는 그림 2의 조건의 동일한 조건의 샘플에 전기적 펄스를 인가하여 저항 변화를 관찰한 결과를 나타내고 있다.

표 2. 전기적 펄스를 인가한 실험 결과

Table 2. The experimental result of applied electrical pulse

Sample	SET	RESET
untreated	7V, 6 μ s, 9.4 Ω	10.1V, 60ns, 14.56K Ω
20min	6.4V, 5 μ s, 5.4 Ω	9.8V, 100ns, 5.2K Ω
40min	6V, 5 μ s, 6.8 Ω	14V, 800ns, 207.4K Ω
60min	6V, 20 μ s, 6.8 Ω	12V, 200ns, 5.58K Ω

표 2에서 주목할 점은 저 저항 상태로의 상변화 전압의 크기는 열처리 시간이 증가할수록 낮아지지만 고 저항 상태로의 상변화에 필요한 전압의 경우 그 조건에 따르지 않았으며, 상변화에 필요한 펄스의 duration도 열처리 시간에 비례하여 개선되는 현상은 나타나지 않았다. 또한 100회 이상의 반복성 실험에서도 20분간 열처리한 샘플이 가장 안정적으로 가역적 상변화를 나타내는 탁월한 특성을 보였다.

그림 3은 두께 300nm, 열처리 20min을 처리한 샘플에 전기적 펄스를 인가하여 비정질과 결정질 사이의 상변화에 따른 저항 변화를 100회 반복 실험한 결과를 나타내고 있다.

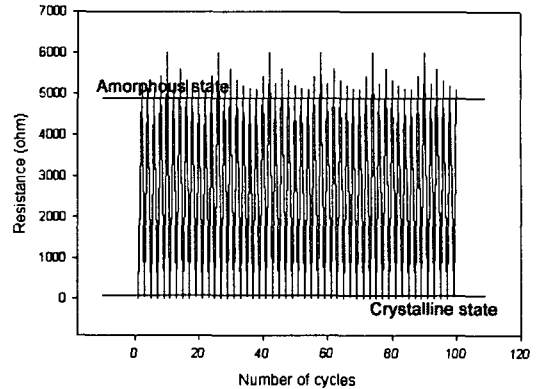


그림 3. 상변화에 따른 저항변화 곡선

Fig. 3. Variation of the resistance of crystalline and amorphous states with the repetition cycle of phase transition.

4. 결론

칼코게나이드 물질을 이용한 상변화 메모리의 문제점은 쓰기/지우기 동작 시 큰 에너지가 소모된다는 것이다. 따라서 이러한 에너지 소비를 줄이고 효율적인 박막을 제조하기 위해서는 가역적인 변화에 필요한 조건들을 찾아서 제어할 수 있어야 한다.

본 논문에서는 비정질 칼코게나이드 박막을 이용하여 열처리 시간에 따라서 스위칭 임계전압이 어떠한 특성을 나타내며, 전기적 펄스를 인가하여 상변화에 따른 저항변화에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 실험해보았다.

실험결과 열처리 시간에 따라서 스위칭 임계전압은 시간에 비례하여 지수 함수적으로 감소함을 알 수 있었다. 하지만 전기적 펄스를 인가한 저항 변화 실험에서는 열처리 시간 비례하여 가역적 상변화의 안정성에 영향을 미치지 않음을 관찰할 수 있었다. 이러한 이유는 열처리 시간이 증가하면 내부적으로 안정된 재배치를 이름으로서 스위칭 임계전압의 개선이 나타나지만, 시간이 길어짐에 따라서 박막 내부에 결정핵생성과 같은 결함으로 인해 상변화 시에 속도와 같은 변수에 좋지 않은 영향을 미치는 것으로 사료된다.

본 실험의 결과로 미루어 저 전력 및 효율적인 상변화 메모리를 제작하기 위해서는 유리질 천이 온도 이하의 열처리 공정이 반드시 필요하며, 그

시간은 물질의 특성에 따라 적절히 제어하여야 할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2003-041-D20231)

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., pp530, 1971
- [5] K. Nakayama, K. Kojima, F. Hayakawa, Y. Imai, "Submicron nonvolatile memory cell based on reversible phase transition in chalcogenide glasses", Jpn, J. Appl. Phys. Vol. 39, pp6157-6161, 2000. mechanical properties of ceramics, J. Master. Sci., Vol. 15, No. 1, p. 10, 2001.
- [6] G. Bouwhuis, J. Brant, A. Huijser, J. Pasman, G. van Rosemalen, and K. Schouhamer Immink, Principles of Optical Disc systems (Hilger, Bristol, 1985).
- [7] A. Huijser, B. Jacob, L. Vriens, J. Markvoort, A. Spruijt, and P. Vromas, SPIE Proc. 382, 270 (1983)
- [8] L. Vriens and W. Rippens, Appl. Pot. 22, 1405 (1983)
- [9] M. H. cohen, R.G. Neale and A. paskin: J. Non-Crystal Solids 8-10 (1972) 885.
- [10] C.H. Sie, M. P. Dugan and S. C. Moss : J. Non-Crystal Solids 9-10 (1972) 877.
- [11] G. V. Button and R. M. Quilliam : IEEE Trans. Electron Devices ED-20 (1973) 140.
- [12] J. R. Bonnell and C. B. Thomas : Philos. Mag. 27 (1973) 665.
- [13] Stefan Tyson, Steve Hudgens, Boil Pashmakov, Wally Czubyti, "Total Dose Radiation Response and High Temperature Imprint Characteristics of Chalcogenide Based RAM Resistor Element." IEEE vol. 47, No. 6, December 2000.
- [14] Jong-Hwa Park Jung-Il Park, Eun-Su Kim, Hong-Bay Chung, "Holographic Grating Formation by Wet Etching of Amorphous As₄₀Ge₁₀Se₁₅S₃₅ Thin Film", Jpn. J. Appl. phys. Vol. 41, p.4271. 2002.