

상변화 메모리 응용을 위한 Sb를 첨가한 Ge₁Se₁Te₂ 박막의 열처리 후 상변화 특성

김현구, 최혁, 남기현, 정홍배
광운대학교

Phase-Change Properties of annealed Ge₁Se₁Te₂ thin film with Sb doping for Application of Phase-Change Random Access Memory

Hyun-Koo Kim, Hyuck Choi, Ki-Hyeon Nam, Hong-Bay Chung
Kwangwoon Univ.

Abstract - A detailed investigation of cell structure and electrical characteristic in chalcogenide-based phase-change random access memory (PRAM) devices is presented. 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 with annealing.

1. 서 론

비정질 칼코게나이드계 물질을 이용한 메모리스위칭 현상은 40여 년 전에 처음 소개되어 최근 시제품이 나오는 등 상용화를 앞두고 까지 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.[1-2]

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.[3] 하지만, 상용화에 이르기 위해 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 Ge₁Se₁Te₂를 기반으로[4-5] 보다 향상되고 안정된 결정화 특성을 얻기 위해 Sb를 소량 첨가하고 이를 열처리하여 결정화 시간을 측정하였다.

2. 실험

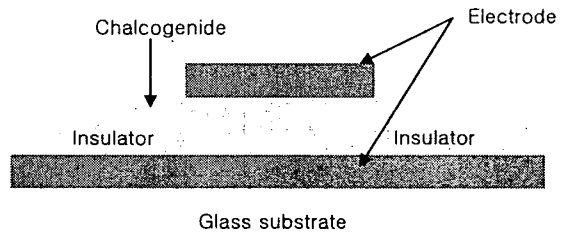
본 논문에서는 Ge₁Se₁Te₂ 삼원계 물질을 선택하였으며, 실험은 Ge₁Se₁Te₂ 제조 과정에 추가적으로 10wt%의 Sb를 alloying 하여 melt-quench 법에 의하여 제조하였다. 벌크 제작을 위해 전자 천평 (Asep. MEV-198A)을 이용하여 각 원소를 평량하고 그에 앞서 우선 시료를 진공 봉입할 석영관에 질산과 왕수를 채워 각각 24시간 동안 세척한 다음, 아세톤, T.C.E., 메탄올, 초순수 순으로 5분씩 흔들어 세척하였다. 시료를 진공 봉입한 후, rotation(rocking) furnace에 넣어 각 시료의 녹는점에 맞추어 200℃, 600℃에서 각각 2시간동안 가열한 후, 1000℃에서 48시간 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 200nm 증착하였다. 하부 전극과 상부 전극을 분리시키기 위하여 sputtering system을 사용하여 SiO₂ 200nm를 증착한 후, contact aligner를 이용하여 patterning 후 RIE system을 사용하여 상변화 물질을 증착

할 via hole을 만들었다. 다시 열 증착기를 이용하여 상변화 재료를 증착하였다. 상변화 재료의 증착은 비정질 상의 유지를 위하여 1.0-1.5Å/s의 증착률을 유지하였고 상변화 박막의 두께는 200nm로 제작하였다. 상변화 물질 증착 후, patterning 했던 PR을 제거하고 하부 전극과 같은 방법에 의하여 상부 전극을 200nm 증착하였다. 실제로 상변화가 일어나는 상변화 영역은 0.1×0.1mm로 제작하였다. 이와 같은 과정에 의해 제작된 소자의 단면도를 <그림 1>에 나타내었다.

그림1의 샘플은 RTA(MILA-3000)을 이용하여 2×10⁻³의 저진공에서 열처리 하였다. 약 5분정도 질소 gas를 이용하여 산화를 방지하였다. RTA에서의 열처리하는 기존 연구에서 얻은 최적의 결과인 T_g 근처에서 200℃, 약 30분간 실행하였다.

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

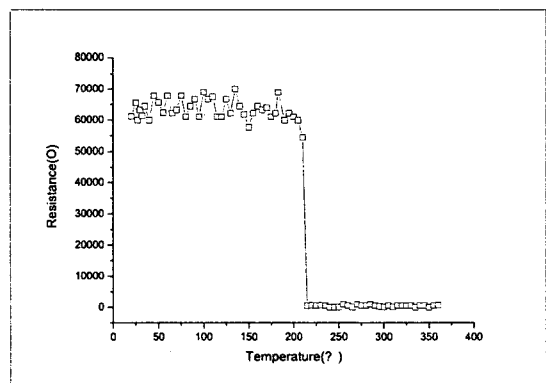


Glass substrate

<그림 1> 샘플 단면도

3. 결과 및 고찰

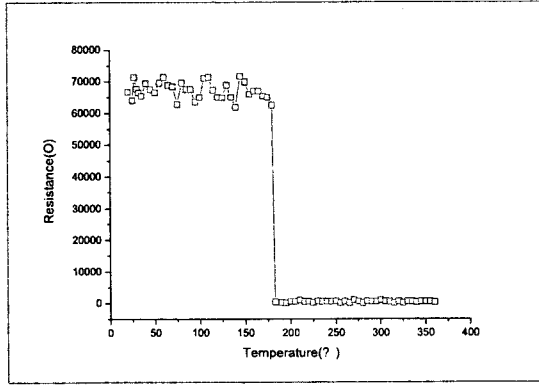
제작된 샘플은 over programming을 방지하기 위하여 초기 비정질 상태에서 set pulse에 의해 결정질 상태로 변화시킨 후, 다시 reset pulse에 의해 비정질 상태로 변환시키는 과정을 거쳤다. 이러한 선 처리 과정 후에, 온도를 가하여 Ge₁Se₁Te₂의 결정화 특성을 나타내는 <그림 2>를 얻을 수 있었다.



<그림 2> Sb-도핑, 열처리를 하지 않은 Ge₁Se₁Te₂의 전기적 특성

샘플은 초기 수십 K인 고저항의 저항 변화 폭이 큰 비정질 상태를 유지하다가 온도가 점점 증가함에 따라 저항이 불규칙하게 변화하고, 특정 온도에서 일시적으로 하락하여 저저항 상태의 결정화가 되는 것을 알 수 있다. 이때 결정화 온도(T_c)는 210℃로 측정되었다.

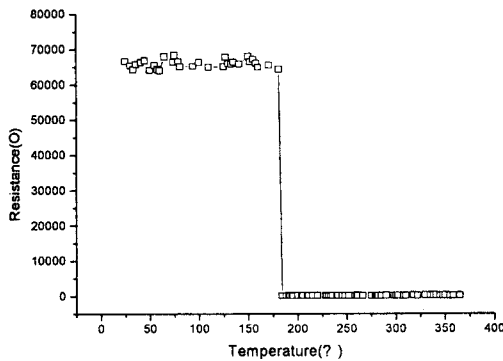
<그림 3>은 $Ge_1Se_1Te_2$ 에 Sb를 10wt% 첨가하고 열처리를 하지 않은 상변화 박막의 결정화 특성 그래프이다.



<그림 3> 10wt% Sb-도핑을 하고 열처리를 하지 않은 $Ge_1Se_1Te_2$ 의 전기적 특성

<그림 3>을 보면 이전과 마찬가지로 초기에 불안정한 고저항 상태를 유지하다가 특정 온도에서 결정화 되는 특성을 보인다. 결정화 온도는 약 184℃로 Sb를 도핑하지 않은 $Ge_1Se_1Te_2$ 박막에 비해 더 낮은 결정화 온도가 측정되었다. 이것은 첨가된 Sb가 비정질 상 내부의 defect를 채워주어 결정화 과정 시 결정핵의 성장을 돕는 일종의 촉매제 같은 작용을 했기 때문이라고 소개되어진 바 있다.

<그림 4>는 $Ge_1Se_1Te_2$ 에 Sb를 10wt% 첨가하고 열처리를 수행한 상변화 박막의 결정화 특성 그래프이다.



<그림 4> 10wt% Sb-도핑을 하고 열처리 된 $Ge_1Se_1Te_2$ 의 전기적 특성

<그림 4>를 보면 초기 고저항 상태 유지 부분에서 불안정한 상태가 감소하였음을 알 수 있다. 역시 특정온도에서 결정화 되는 특성을 보이고 있는데, <그림 3>과 거의 비슷한 온도에서 결정화 된다. 약간의 결정화 온도 차이는 실험 상 주변 환경의 차이라고 생각된다. 즉 여기서도 Sb의 첨가가 비정질 상 내부의 defect를 채워준 효과는 나타난다. 단, 여기서 주목할 점인 안정화는 초기 샘플의 열처리로 dangling bond 및 defect가 비교적 줄어들어 샘플이 빨리 안정화가 된 것이라 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 이미 소개된 바 있는 새로운 조성비의 칼코게나이드계 $Ge_1Se_1Te_2$ 를 기초로 Sb를 도핑한 상변화 소자를 제작하고

열처리 후의 결정화 특성을 분석하였다.

Sb를 도핑하지 않은 $Ge_1Se_1Te_2$ 박막의 상변화 메모리는 200nm의 박막 두께에서 210℃의 결정화 온도를 갖고, 10wt%의 Sb를 도핑한 $Ge_1Se_1Te_2$ 박막의 결정화 특성은 역시 박막의 두께가 200nm일 때 결정화 온도 183℃를 나타내는 것을 관찰 할 수 있었다. 또한 역시 Sb를 도핑한 후에 열처리를 한 소자는 비슷한 결정화 온도를 갖지만 좀 더 안정화된 특성을 보여주는 것을 알 수 있었다. 조작변인으로 설정한 열처리 여부에 따라서 열처리를 한 샘플과 하지 않은 샘플에서 저항 변화 폭의 차이가 있음을 확인하였다. 이러한 저항 변화 폭의 변동 원인으로서는 초기 열처리로 인해 dangling bond 및 존재 가능한 defect들을 Sb가 좀 더 빠르게 채워주어 결정화시 결정핵의 성장이 원활히 이루어진 것으로 보인다.

결과적으로, $Ge_1Se_1Te_2$ 조성의 상변화 메모리 소자에 Sb를 도핑함으로써 비휘발성 메모리의 결정화 시간 단축을 위한 해결방법을 제시하고 기존에 부족하던 안정화에 대한 연구가 병행되어 연구되었다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부 및 정보통신연구진흥원의 대학 IT연구센터 지원사업의 연구결과로 수행되었음 (IITA-2006-C1090-0603-0018)

[참 고 문 헌]

- [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] R. Neale, "Amorphous nonvolatile memory: the past and the future", Electronic Engineering, pp.67-78, April 2001
- [4] Hong-Bay Chung, et al., "Phase-change characteristics of chalcogenide $Ge_1Se_1Te_2$ thin films for use in nonvolatile memories", J. Vac. Sci. Technol. A 25(1), pp.48-53, 2007
- [5] Jae-Min Lee, et al., "Electrical Switching Studies of Amorphous $Ge_1Se_1Te_2$ thin film for a High-Performance Nonvolatile Phase-Change Memory", Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 45, No.6B, pp. 5467-5470, 2006