

# 상변화 메모리 응용을 위한 Sb를 첨가한 Ge<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>Te<sub>2</sub> 박막의 상변화 특성

남기현, 최 혁, 구용운, 정홍배  
광운대학교

## Phase-Change Properties of the Sb-doped Ge<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>Te<sub>2</sub> thin films application for Phase-Change Random Access Memory

Ki-Hyeon Nam, Hyuk Choi, Long-Yun Ju, Hong-Bay Chung  
Kwangwoon Univ.

**Abstract :** For tens of years many advantages of Phase-Change Random Access Memory(PRAM) were introduced. Although the performance improved gradually, there are some portions which must be improved. So, we studied new constitution of Ge<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>Te<sub>2</sub> chalcogenide material to improve phase transition characteristic. Actually, the performance properties have been improved surprisingly. However, crystallization time was as long as ever for amorphization time. We conducted this experiment in order to solve that problem by doping-Sb.

**Key Words :** Phase change random access memory(PRAM), Ge<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>Te<sub>2</sub>, Sb-doping

### 1. 서 론

비정질 칼코게나이드계 물질을 이용한 메모리 스위칭 현상은 40여 년 전에 처음 소개되어 최근 시제품이 나오는 등 상용화를 앞두고까지 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 플래시 메모리를 대체 할 차세대 메모리로 주목 받고 있다.[3-5] 하지만, 상용화에 이르기엔 앞서 과도한 리셋전류와 상대적으로 오래 걸리는 결정화 시간 등의 문제를 먼저 해결해야 한다. 본 논문에서는 이미 소개된 바 있는 새로운 상변화 물질 조성인 Ge<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>Te<sub>2</sub>를 기반으로 향상된 결정화 특성을 얻기 위해 Sb를 소량 첨가하여 결정화 시간을 측정하였다.

### 2. 실험

본 논문에서는 Ge<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>Te<sub>2</sub> 삼원계 물질을 선택하였으며, 실험은 Ge<sub>1</sub>Se<sub>1</sub>Te<sub>2</sub> 제조 과정에 추가적으로 10wt%의 Sb를 alloying 하여 melt-quench 법에 의하여 제조하였다.

제조 과정은 우선 시료를 진공 봉입할 석영관에 질산과 왕수를 채워 각각 24시간 동안 세척한 다음, 아세톤, T.C.E., 메탄올, 초순수 순으로 5분씩 흔들어서 세척하였다. 시료를 진공 봉입한 후, rotation furnace에 넣어 각 시료의 녹는점에 맞추어 200℃, 600℃에서 각각 2시간 동안 가열한 후, 1000℃에서 48시간 동안 유지하였다. 가열이 완료된 시료를 공기 중에서 급랭시켜 비정질 재료를 완성하였다. 소자의 제작은 유리 기판위에 E-beam evaporation system을 사용하여 하부 전극으로 쓰일 Si를 200nm 증착하였다. 하부 전극과 상부 전극을 분리시키기 위하여 sputtering system을 사용하여 SiO<sub>2</sub> 200nm를 증착한 후, contact aligner를 이용하여 patterning 후 RIE system을 사용하여 상변화 물질을 증착할 via hole을 만들었다. 다시 열증착기를 이용하여 상변화 재료를 증착하였다. 상변화 재료의 증착은 비정질 상의 유지를 위하여 1.0-1.5 Å/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 1에 나타내었다.

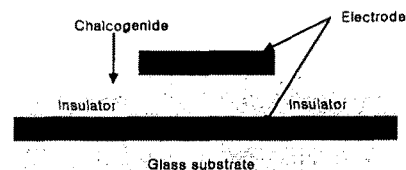


그림 1. 샘플 단면도

샘플의 결정화특성은 핫플레이트에 의한 온도 상승에 따른 저항 값을 멀티미터 시스템을 이용하여 실시간으로 측정하였다.

### 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 선처리 과정 후에, 온도를 가하여  $Ge_1Se_1Te_2$ 의 결정화 특성을 나타내는 그림 2를 얻을 수 있었다.

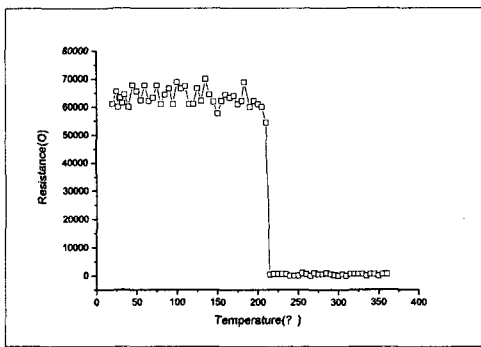


그림 2. Sb-도핑하지 않은  $Ge_1Se_1Te_2$ 의 전기적 특성

샘플은 초기 수십 KΩ인 고저항의 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°C로 측정되었다.

그림 3은  $Ge_1Se_1Te_2$ 에 Sb를 10wt% 첨가한 상변화 박막의 결정화 특성 그래프이다.

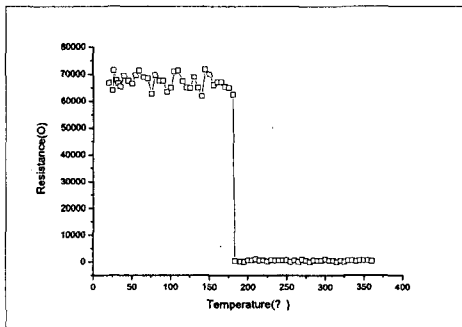


그림 3. 10wt% Sb-도핑 한  $Ge_1Se_1Te_2$ 의 전기적 특성.

마찬가지로 초기에 고저항 상태를 유지하다가 특정 온도에서 결정화 되는 특성을 보인다. 결정화 온도는 183°C로 Sb를 도핑하지 않은  $Ge_1Se_1Te_2$  박막에 비해 더 낮은

결정화 온도가 측정되었다. 이것은 첨가된 Sb이 비정질 상 내부의 defect를 채워주어 결정화 과정 시 결정핵의 성장을 돕는 일종의 촉매제 같은 작용을 했기 때문이라 생각된다.

### 4. 결론

본 연구에서는 이미 소개된 바 있는 새로운 조성비의 칼코게나이드계  $Ge_1Se_1Te_2$ 를 기초로 Sb를 도핑한 상변화 소자를 제작하여 결정화 특성을 분석하였다.

Sb를 도핑하지 않은  $Ge_1Se_1Te_2$  박막의 상변화 메모리는 200nm의 박막 두께에서 210°C의 결정화 온도를 갖고, 10wt%의 Sb를 도핑한  $Ge_1Se_1Te_2$  박막의 결정화 특성은 역시 박막의 두께가 200nm일 때 결정화 온도 183°C를 나타내는 것을 관찰할 수 있었다. 조작변인으로 설정한 Sb의 첨가 여부에 따라서 Sb를 도핑한 샘플과 도핑하지 않은 샘플에서 결정화 온도의 변화가 있음을 확인하였다. 이러한 결정화 온도 변화의 원인으로는 첨가된 Sb이 상변화 과정에서 결정화에 도움을 주는 작용을 했기 때문인데, 비정질 상 내부의 defect를 채워주어 결정화 시 결정핵의 성장을 원활하게 하는 작용을 하는 것으로 생각된다.

결과적으로,  $Ge_1Se_1Te_2$  조성의 상변화 메모리 소자에 Sb를 도핑 함으로써 비휘발성 메모리의 결정화 시간 단축을 위한 해결방법을 제시 하였다.

### 감사의 글

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

### 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] 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