

PMC(Programmable Metallization Cell) 응용을 위한 칼코게나이드 박막에서의 Ag-doping에 관한 연구

최혁, 남기현, 구용운, 이영희, 정홍배*
 광운대학교 전자재료공학과

A Study on Ag-doping in Chalcogenide Thin Films Application for Programmable Metallization Cell

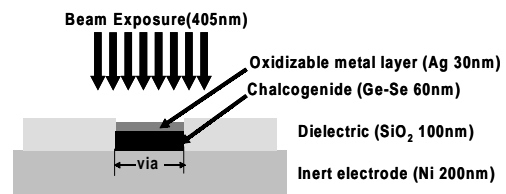
Hyuk Choi, Ki-Hyun Nam, Yong-Woon Ju, Yung-Hie Lee, Hong-Bay Chung*
 Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University.

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 Ge-Ch glasses have been used in the formation of solid electrolyte which is the active medium in programmable metallization cell (PMC) devices. This paper concerns our more recent work on silver-doped germanium selenide electrolytes and describes the electrical characteristics of PMC devices made from these materials following annealing at 300 °C.

evaporation system을 이용하여 30nm 두께로 증착하였다. patterning 했던 photo resist를 제거하고 Ag-Ge-Se의 고체 전해질로 만들기 위하여 405nm의 UV 광을 이용하여 Ag를 칼코게나이드 박막에 광 doping하였다. 이와 같은 과정을 <그림 1>에 나타내었다.

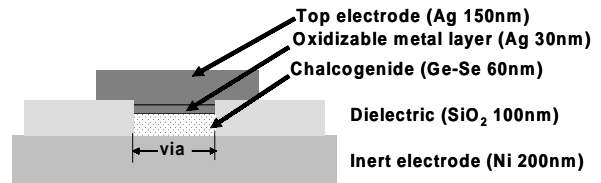
1. 서 론

1960년대 중반 Ag가 칼코게나이드 물질에 광분해 될 수 있다는 것이 알려지면서[1] 지난 35년간 이 효과는 광학 소자에서 양질의 상을 제조와 micro photolithographic schemes, 광유기에 의한 Ag 표면 증착에 의한 직접 이미징화와 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 Ag금속의 광분해 및 광 확산은 10^3 이상의 저항 변화에 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 돌아가게 된다. 이 쓰기-지우기 과정은 10^6 이상 반복하게 될 것이다. 이 가역적 스위칭 효과가 Programmable Metallization Cell 기술의 기초이다. 본 연구에서 우리는 Ge-Se 칼코게나이드 박막에 광을 이용하여 Ag를 doping 시키고 PMC 소자로 응용 가능성을 확인하였다. 또한 제작된 sample에 300°C로 열처리하여 열처리 전과 열처리 후의 전기적 특성을 알아보았다.



<그림 1> 제작된 sample의 광 doping에 의한 고체 전해질 제조 과정

광 doping 이후에 다시 상부 전극으로 oxidizable metal layer와 같은 Ag를 150nm 증착하였다. $Ge_{30}Se_{70}$ 과 $Ge_{40}Se_{60}$ 의 칼코게나이드 박막을 이용하여 제조된 sample은 각각 rapid thermal annealing system(MILA-3000)을 이용하여 300°C에서 10분간 열처리하였다. <그림 2>에 최종적으로 완성된 sample의 구조를 나타내었다.



<그림 2> 제작된 sample의 구조

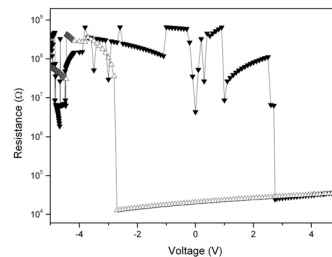
2. 본 론

2.1 실험 방법

본 연구에서는 칼코게나이드 물질 중 Ge-Se 물질을 선택하여 $Ge_{30}Se_{70}$ 과 $Ge_{40}Se_{60}$ 의 두 가지 조성으로 결정하였다. $Ge_{30}Se_{70}$ 과 $Ge_{40}Se_{60}$ 물질의 제조는 칼코게나이드 물질의 전통적인 제조 방식인 melt-quenching 기술에 의하여 제조하였다. 기판은 P-type Si 기판을 사용하였고, Si 기판위에 하부 전극(또는 inert electrode)은 E-beam System을 사용하여 Ni를 200nm 증착하였다. 그 위에 하부 전극과 상부 전극의 분리를 위하여 sputter를 이용하여 SiO_2 를 100nm로 증착하였다. 칼코게나이드 층을 만들기 위하여 SiO_2 위에 photo mask를 이용하여 patterning하고 Reactive Ion Etching system(RIE)을 이용하여 100 m의 via hole을 만들었다. $Ge_{30}Se_{70}$ 과 $Ge_{40}Se_{60}$ 의 칼코게나이드 박막은 thermal evaporation system을 이용하여 60nm 두께로 증착하였다. doping layer 또는 oxidizable 물질로 사용될 Ag 층은 E-beam

2.2 결과 및 고찰

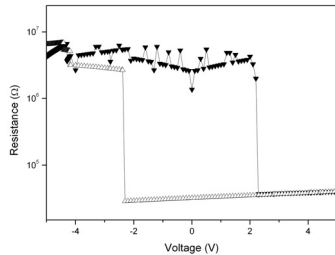
sample의 전기적 특성은 semiconductor parameter analyser(SPA-Agilent 4155B)를 사용하여 50 A로 전류를 고정시키고 -5V부터 +5V까지 전압을 변화하여 측정하였다.



<그림 3> as-deposited Ag- $Ge_{30}Se_{70}$ 소자의 전압-저항 특성, 전압 강하는 -5V에서 +5V까지

<그림 3>은 as-deposited 상태의 Ag-Ge₃₀Se₇₀ 소자의 전기적 특성을 전압-저항의 관계로 나타낸 것이다. 정 바이어스 인가 시(top electrode에 '+', bottom electrode에 '-') 바이어스 인가 초기 고 저항 상태(10⁶ - 10⁸ Ω)에서 +2.74V일 때 저 저항상태(10⁴Ω)로 스위칭 되는 것을 확인할 수 있다. 반대로 역 바이어스 인가 시(top electrode에 '-', bottom electrode에 '+') 바이어스 인가)에는 -2.83V에 도달 했을 때 저 저항 상태에서 고 저항 상태로 스위칭 되었다.

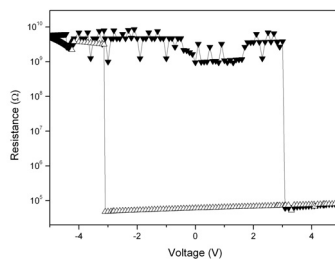
<그림 4>는 Ag-Ge₃₀Se₇₀ 소자를 300°C에서 10분간 열처리 후에 전기적 특성을 전압-저항의 관계로 나타낸 것이다. 초기 저항이 <그림 3>의 as-deposited Ag-Ge₃₀Se₇₀ 소자와 비교하여 작아진 것을 확인할 수 있다. 정 바이어스와 역 바이어스 인가 시 각각 +2.28V와 - 2.38V로 as-deposited 상태에 비하여 전압의 크기도 작아진 것을 확인할 수 있다.



<그림 4> 300°C에서 10분간 열처리 한 Ag-Ge₃₀Se₇₀ 소자의 전압-저항 특성, 전압 강하는 -5V에서 +5V까지

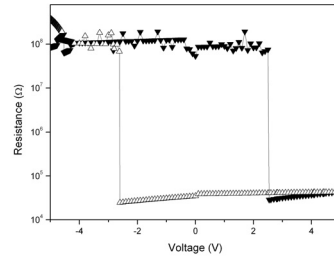
Ag-Ge₃₀Se₇₀ 소자에 대한 Ag 광 doping 및 전기적 실험을 통하여 PMC 소자로 응용 가능성을 확인하였고, 특히 소자에 열처리를 함으로써 소자의 안정성을 높이고 전력 소비를 감소시킬 수 있다.

Ag-Ge₄₀Se₆₀ 소자도 Ag-Ge₃₀Se₇₀ 소자와 같이 as-deposited 상태와 300°C에서 10분간 열처리 한 두 가지 sample에 대하여 전기적 특성을 측정하였다. <그림 5>에 as-deposited 상태의 Ag-Ge₄₀Se₆₀ 소자에 대한 전압-저항 특성을 나타내었다.



<그림 5> as-deposited Ag-Ge₄₀Se₆₀ 소자의 전압-저항 특성, 전압 강하는 -5V에서 +5V까지

Ag-Ge₄₀Se₆₀ 소자에서는 Ag-Ge₃₀Se₇₀ 소자의 초기 저항보다 높은 저항(10⁹Ω)을 보였다. 이것은 Ge₄₀Se₆₀ 물질에 Ag 광 doping시 Ag가 광 분해되어 Ge₄₀Se₆₀ 물질 내부로 확산되어 간 양이 Ge₃₀Se₇₀보다 적기 때문인 것으로 사료된다. 정 바이어스에 의한 write voltage와 역 바이어스에 의한 erasing voltage도 각각 +3.08V와 -3.14V로 더 커진 것을 확인할 수 있다. 하지만 Ag-Ge₃₀Se₇₀ 소자에 비하여 초기 저항은 상당히 안정되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이것은 Ag-Ge-Se 조성에서 Ge의 양이 소자의 안정성에 영향을 주는 것으로 생각된다. as-deposited 상태의 두 소자를 비교한 결과 소자의 안정성 및 초기 저항과 소비 전력을 고려하여 더 많은 PMC 응용 물질과 조성의 연구가 수행되어야 할 것이다. <그림 6>은 Ag-Ge₄₀Se₆₀ 소자에 300°C에서 10분간 열처리 후 전기적 특성을 측정하여 전압-저항의 관계로 나타낸 것이다. 소자의 초기 저항은 10⁷-10⁸Ω으로 나타났고 +2.54V에서 On 상태로 스위칭 되어 다시 -2.62V에서 OFF 상태로 스위칭 되었다.



<그림 6> 300°C에서 10분간 열처리 한 Ag-Ge₄₀Se₆₀ 소자의 전압-저항 특성, 전압 강하는 -5V에서 +5V까지

Ag-Ge₄₀Se₆₀ 소자에서도 Ag-Ge₃₀Se₇₀ 소자에서와 같이 열처리 후에 소자의 초기 저항이 낮아지고 ON, OFF 스위칭 전압이 낮아진 것을 확인하였다.

3. 결 론

본 연구에서 우리는 Ge₃₀Se₇₀과 Ge₄₀Se₆₀ 칼코게나이드 물질을 선택하여 Ag를 광 doping 시키고 전기적 스위칭 특성을 측정함으로써 두 물질이 PMC에 응용 가능성을 실험하였다. 실험 결과 두 물질 모두 스위칭 특성을 확인하였고 특히, Ge₃₀Se₇₀ 물질에서 소비 전력이 감소하였다. 하지만 Ge₄₀Se₆₀ 물질에서 초기 저항이 안정되어 있어 소자의 안정성 면에서 더 좋은 특성이 보이는 것을 알 수 있었다. 열처리 실험 결과 as-deposited 상태와 같이 Ge₃₀Se₇₀ 물질에서 소비 전력 및 초기 저항이 감소하였다. 이와 같은 결과로부터 두 물질 모두 PMC 소자에 응용 가능성을 확인하였고, 앞으로 물질의 조성 및 열처리 조건 등에서 더 많은 연구가 필요할 것으로 사료된다.

감사의 글

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

[참 고 문 헌]

- [1] M.T. Kostyshin, E.V. Mikhailovskaya, P.F. Romanenko, "Photographic Sensitivity Effect in Thin Semiconducting Films on Metall Substrates", Sov. Phys. (Solid State) 8, 451, 1966
- [2] J. Hajto, P.J.S. Ewen, R.E. Belford, A.E. Owen, "Interference grating fabrication in spin-coated As₂S₃ films", Thin Solid Films 200, 229, 1991
- [3] M.N. Kozicki, S.W. Hsia, A.E. Owen, P.J.S. Ewen, "Pass - a chalcogenide-based lithography scheme for I.C. fabrication", J. Non-Cryst. Solids 137&138, 1341, 1991
- [4] T. Kawaguchi, S. Maruno, S.R. Elliott, "Photoinduced surface deposition of metallic silver in Ag---As---S glasses: effect of addition of other elements", J. Non-Cryst. Solids 212, 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, 10-17, Orlando, Florida, November, 2004
- [6] R. Symanczyk et al., "Electrical characterization of solid state ionic memory elements," Proceedings of the 2003 Non-Volatile Memory Technology Symposium, 17-1, San Diego, California, November 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, 331-338, 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, 567-570, 2004
- [9] A. Pradel, G. Taillades, C. Cramer, M. Ribes, "Ion dynamics in superionic chalcogenide glasses studied in large frequency and temperature ranges", Solid State Ion. 105, 139, 1998