

비정질 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 과 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 칼코게나이드 박막의 상변화특성

Phase Change Properties of Amorphous $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Chalcogenide Thin Films

정홍배^{1,a}, 조원주¹, 구상모¹
(Hong-Bay Chung^{1,a}, Won-Ju Cho¹, and Sang-Mo Ku¹)

Abstract

Chalcogenide phase change memory has the high performance necessary for next-generation memory, because it is a nonvolatile memory with high programming speed, low programming voltage, high sensing margin, low power consumption and long cycle duration. To minimize the power consumption and the program voltage, the new composition material which shows the better phase-change properties than conventional $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ device has to be needed by accurate material engineering. In the present work, we investigate the basic thermal and the electrical properties due to phase-change compared with chalcogenide-based new composition $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ material thin film and conventional $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ PRAM thin film. The fabricated new composition $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ thin film exhibited a successful switching between an amorphous and a crystalline phase by applying a 950 ns - 6.2 V set pulse and a 90 ns - 8.2 V reset pulse. It is expected that the new composition $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ material thin film device will be possible to applicable to overcome the Set/Reset problem for the nonvolatile memory device element of PRAM instead of conventional $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ device.

Key Words : Phase chnge memory device, Nonvolatile memory, Chalcogenide, $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

1. 서 론

최근 기존의 메모리에 비해 고성능을 발휘하는 비휘발성 차세대 메모리의 연구가 빠르게 진행되고 있다. 이러한 메모리 중의 하나가 상변화 메모리(PCM : Phase Change Memory)로 빠른 읽기/쓰기 동작 속도와 긴 수명도, 기존 공정과정을 그대로 이용할 수 있는 등 다양한 장점을 가지고 있다[1]. 이러한 연구는 1970대부터 광학적, 전기적 특성을 이용한 비휘발성 메모리소자의 응용에 대한 연구가 진행되어 왔으며[2] 비정질 반도체는

문턱전압 및 메모리 스위칭을 포함한 전기적, 광학적, 열적인 특성으로 인해 많은 주목과 매력을 끌어들였다. 이러한 상변화 메모리는 비정질 상의 저항과 결정질 상의 저 저항의 차이를 가역적으로 변화시켜 메모리소자로서 이용하고 있다[3]. 비정질 칼코게나이드계 물질에서 나타나는 스위칭 현상은 비휘발성 메모리 소자로서 그 응용가치가 크며, 광기억소자나 컴퓨터 메모리 어레이 등으로 이용할 수 있다. 또한 급속한 멀티미디어 기기의 발전과 함께 빠른 동작속도, 고집적화, 저가의 제작 비용 등의 장점을 나타내는 비휘발성 메모리 시스템이 요구되고 있는 가운데 이러한 요구 사항을 만족하는 차세대 메모리로서의 비정질 메모리의 이용 가능성이 대두 되고 있다. 최근 플래시 메모리가 비휘발성 메모리로서 가장 많이 사용되고 있지만 플래시 메모리는 많은 소비전력과 느린 프로

1. 광운대학교 전자재료공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1)
a. Corresponding Author : hbchung@kw.ac.kr
접수일자 : 2006. 8. 16
1차 심사 : 2006. 9. 15
심사완료 : 2006. 9. 19

그래밍 시간 등의 단점이 있으며, 차후 나노 스케일 집적 시 선평의 제작에도 어려움이 예상된다. 따라서 새로운 차세대 메모리의 개발이 요구되고 있으며, 현재 전 세계에 걸쳐서 그 연구가 진행 중에 있다. 특히 Sb와 같은 소량의 제3의 원소를 함유한 Ge-Te 시스템이 집중적으로 연구되어 왔다 [4-6]. 또한 최근에 들어서는 전기적 특성을 이용한 상변화 메모리가 상업적으로 이용되기 위한 새로운 연구 결과들이 나와 주목을 받고 있다. 칼코게나이드 물질을 이용한 Phase change RAM (PRAM)은 비휘발성 메모리로서 비정질과 결정질 상태의 가역적 상변화를 이용한 비휘발성 메모리이다. 이런 상변화는 소자의 체적에 전기적인 펄스를 인가하여, 인가 시 비정질과 결정질의 상대적인 저항 차이를 이용하여 반도체 소자로서 응용된다 [7-9].

본 연구에서는 기존의 Ovonic 사에 의해 특허가 걸려있는 Ge-Sb-Te계의 $Ge_2Sb_2Te_5$ 물질에서 나타나는 특허권문제와 상변화특성상 나타나는 문제점들을 해결하기 위하여 새로운 조성형태의 Ge-Se-Te 계의 상변화 재료 중 $Ge_1Se_1Te_2$ 조성의 물질을 개발하여 시편을 제작하고 기본적인 특성인 물리적, 열적 그리고 전기적 특성을 현재 PRAM 재료로 이용되고 있는 Ge-Sb-Te계의 $Ge_2Sb_2Te_5$ 물질과 비교하므로써 상변화 메모리 매질로서의 가능성을 알아보고자 한다.

2. 실험

본 연구에서는 앞서 설명한 특허권문제와 상변화특성상 나타나는 문제점을 해결하기 위해 Ge-Se-Te 계의 상변화 재료 중 새로운 $Ge_1Se_1Te_2$ 조성의 물질과 기존의 $Ge_2Sb_2Te_5$ 의 삼원계 물질을 선택하였다. 최근 PRAM 재료로서 가장 많이 사용하고 있는 $Ge_2Sb_2Te_5$ 조성비의 박막은 본 연구실에서 개발하고 있는 새로운 조성의 $Ge_1Se_1Te_2$ 물질박막과 기본적인 특성을 비교하기 위하여 선택하였다[7,10].

제조된 $Ge_1Se_1Te_2$ 벌크시료의 조성은 XPS (X-ray photo-electron spectroscopy)를 사용하여 확인하였으며, 또한 비정질 상 및 결정 구조 분석은 XRD(X-ray Diffraction, Rigaku)를 사용하여 확인하였다. 벌크시료의 유리질 천이온도 측정은 Differential Scanning Calorimetry (DSC)를 이용하여 측정하였다. 제작된 메모리 셀의 구조는 그

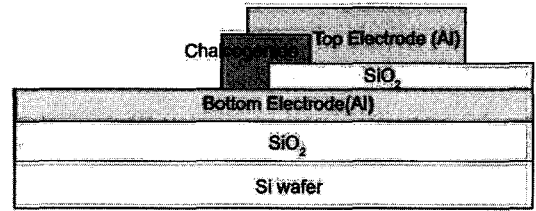


그림 1. 제작한 memory cell 구조단면도.

Fig. 1. Schematic cross sectional diagram of the fabricated memory cell.

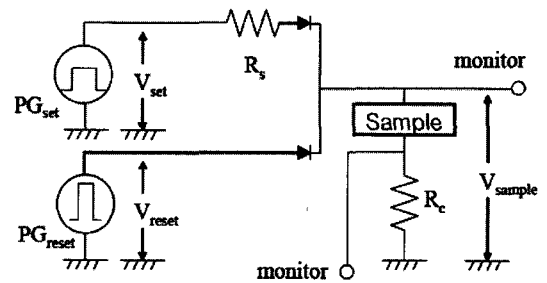
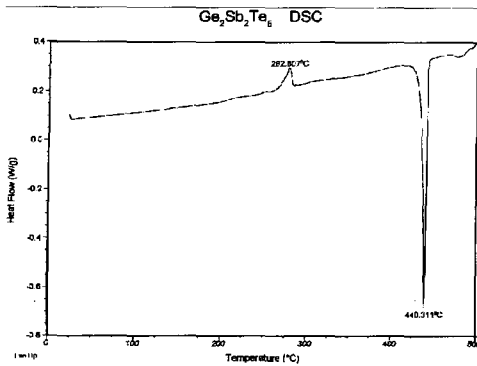


그림 2. 상변화특성을 측정하기 위한 회로구성.

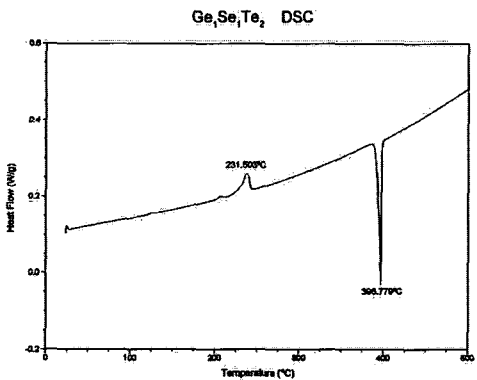
Fig. 2. Schematic circuit view for measuring the electrical characteristics of phase change memory.

림 1과 같다. 기판은 SiO_2 가 상층된 Si(100) 웨이퍼 및 하부전극으로는 Al을 이용하였으며, 절연막으로는 SiO_2 , 상부전극으로는 Al을 이용하였다. 전극용 Al 박막의 두께는 200 nm, 칼코게나이드 박막의 두께는 100 nm이며 이때 증착율은 0.5 nm/s 이었다.

실질적인 상변화 메모리의 영역의 크기는 1 mm x 1 mm 이며, 자기가열(self-heating) 방식을 이용하여 상변화 특성을 알아보았다. Set 과 Reset 펄스에 대한 측정을 위해 그림 2와 같은 회로를 제작하여 측정하였으며 각각의 상변화를 일으키는 펄스의 주기와 인가전압의 세기를 측정하였다. 펄스를 인가하기 위하여 펄스제너레이터(HP8116A)를 이용하였으며 측정되는 전류 및 전압 측정은 오실로스코프(Tektronix TDK 3012)를 이용하였고 저항측정은 멀티미터(Protek320)을 서버컴퓨터와 연결하여 실시간으로 측정하였다.



(a) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$



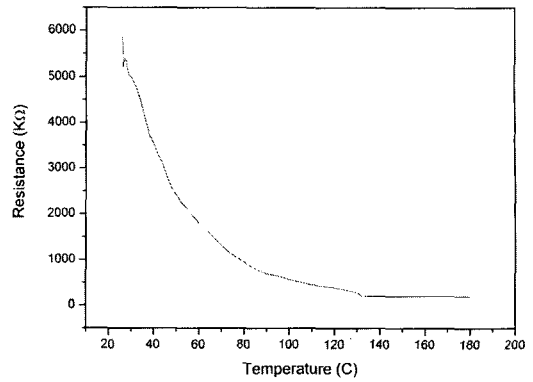
(b) $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$

그림 3. $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 와 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 물질의 DSC 분석.
Fig. 3. DSC analysis of $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ material.

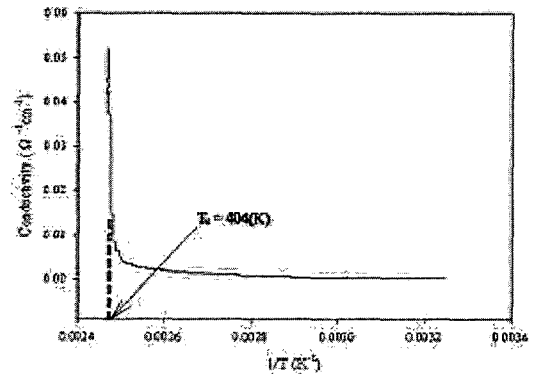
3. 결과 및 고찰

그림 3은 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 와 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 물질의 DSC 분석결과이다. 그림 3에서 알 수 있듯이 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 물질의 경우 결정화온도는 282.807 °C, 용융온도는 440.311 °C 이며 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 물질의 경우는 결정화온도가 231.503 °C이고 용융온도는 396.779 °C로 나타나 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 물질이 다소 결정화온도가 낮아 기존의 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 물질보다 쉽게 결정화를 이룰 수 있으며 소자응용 시 저 소비전력으로 소자를 응용할 수 있을 것으로 판단된다.

그림 4는 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막에서 저항의 변화와 상전이온도를 구하기 위하여 온도에 따른 전도도의 변화를 나타낸 그래프이다. 그림 4(a)에서 보듯이 온도가 증가함에 따라 저항값이 감소되는 특성을 나타내다가 130 °C 부근 이후에서는 더 이상



(a) Resistance



(b) Conductivity

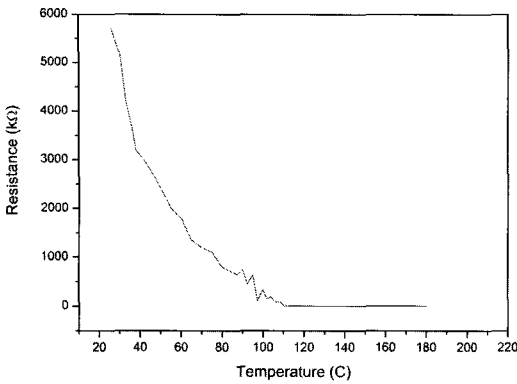
그림 4. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 박막에서의 온도에 따른 저항과 전도도 변화.

Fig. 4. Resistance and conductivity change with temperature in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin film.

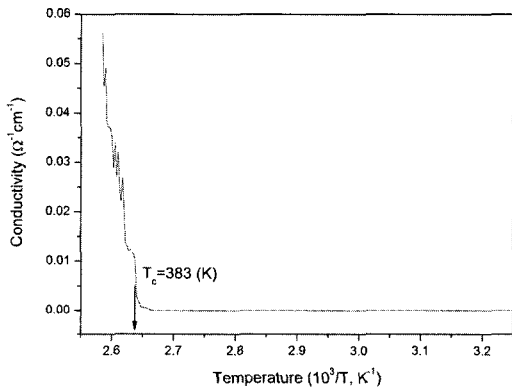
의 변화를 보이지 않고 저 저항상태를 유지하였다. 이러한 온도특성을 자세히 관찰하기 위하여 전도도의 변화로 나타내면 그림 4(b)와 같다. 그림 4(b)에서 온도증가에 따라 전도도의 급격한 변화가 130 °C 부근에서 일어남을 알 수 있었으며 이러한 결과로 고 저항상태인 비정질 상에서 저 저항상태인 결정질 상으로 전이되는 상전이온도가 약 130 °C 근처임을 알 수 있었다.

그림 5는 새로운 조성의 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 박막에서의 저항의 변화와 상전이온도를 구하기 위하여 온도에 따른 전도도의 의존성을 나타낸 그래프이다.

그림 5(a)에서 보면 그림 4(a)에서와 마찬가지로 서서히 온도에 증가에 따라 저항이 감소되는 상태가 지속되다가 약 110 °C 부근에서 더 이상의 변화를 보이지 않고 저 저항상태를 유지하였다.



(a) Resistance



(b) Conductivity

그림 5. $Ge_1Se_1Te_2$ 박막에서의 저항과 전도도 온도의 의존성.

Fig. 5. Resistance and conductivity change with temperature in $Ge_1Se_1Te_2$ thin film.

자세한 관찰을 하기 위하여 전도도 특성으로 나타낸 그림 5(b)에서는 전도도의 급격한 변화가 110 °C 부근에서 나타남을 알 수 있었다. 그림 4(b)에서의 그래프와는 약간 다르게 그림 5(b)에서는 온도 증가에 따라 전도도가 요동을 치는 결과를 보이는데 이는 박막의 열역학적인 관점에서 조성 성분 중 Se의 성분이 광에 민감한 물질이라서 Se-Te bond의 불안정에 기인한 것으로 사료된다 [11]. 이러한 문제는 실용화 시 소자의 package로 광에 차단된다면 불안정은 해소될 수 있다고 사료된다.

그림 4와 5의 결과로 보면 $Ge_2Sb_2Te_5$ 박막의 상전이 온도는 131 °C (404 K) 부근이었으며, $Ge_1Se_1Te_2$ 박막에서는 110 °C (383 K) 부근으로 나타났다. 여기서 주목할 결과는 $Ge_1Se_1Te_2$ 박막의 상전이 온도가

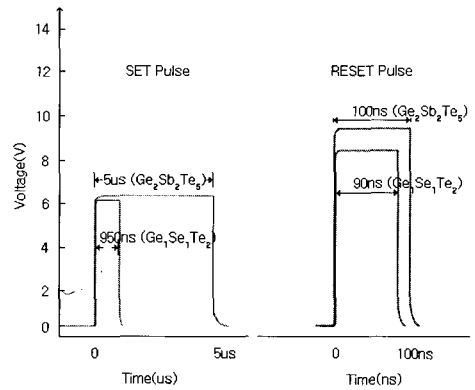


그림 6. Set과 reset 동작에서의 전압, 펄스 그래프.

Fig. 6. Schematic voltage, pulse waveform for the set and reset operation.

21 °C 정도 낮다는 것이다. 이러한 결과는 상전이에 필요한 에너지를 $Ge_1Se_1Te_2$ 박막이 훨씬 적게 소모한다는 것을 의미하며 PRAM 소자로의 응용 시 저전력용으로 제작이 가능할 것으로 사료되며 비정질과 결정질의 저항 변화 비도 $Ge_1Se_1Te_2$ 박막이 훨씬 크게 나타남을 알 수 있어 안정된 동작이 기대된다.

그림 6은 제작된 $Ge_2Sb_2Te_5$ 과 $Ge_1Se_1Te_2$ 박막 소자의 Set/Reset 실험 시 전압과 펄스를 나타낸 그림이다. 그림 2와 같은 회로를 이용하여 Set 과 Reset 펄스를 인가하여 성공적으로 상전이가 일어났음을 알 수 있었다. 그림 6에서 $Ge_2Sb_2Te_5$ 박막의 경우 Set 전압이 6.4 V, 5 μs 이고 Reset 전압이 9.8 V, 100 ns 이었고 $Ge_1Se_1Te_2$ 박막의 경우 Set 전압이 6.2 V, 950 ns 와 Reset 전압이 8.2 V, 90 ns 이었다. 그림 6에 보는 바와 같이 Set 동작 시 펄스 주기가 약 5배 정도 감소함을 보여 Set 과 Reset 동작에서 $Ge_1Se_1Te_2$ 박막의 전기적 특성이 $Ge_2Sb_2Te_5$ 박막의 값보다 훨씬 개선됨을 볼 수 있어 $Ge_1Se_1Te_2$ 박막이 우수한 비휘발성 상전이 RAM (PRAM) 소자로서 응용 가능성이 있음을 알 수 있었다.

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 물질 자체의

개선과 가역적인 변화에 필요한 조건들을 찾아서 제어할 수 있어야 한다.

본 논문에서는 비정질 칼코게나이드 박막을 제작, 이용하여 온도 및 전도도 특성, 전기적 펄스 인가 시 상변화에 따른 저항변화에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 실험해보았다. 실험결과 DSC 분석을 통한 결정화 온도 또한 온도에 따른 저항변화와 상전이온도를 구하기 위한 온도에 따른 전도도 특성에서 기존의 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 물질보다 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 물질이 훨씬 개선된 특성을 나타내었다. 또한 전기적 특성 실험에서도 Set/Reset 동작 시 5배정도 감소하여 소비되는 전력 또한 개선됨을 알 수 있었다. 본 실험의 결과로 미루어 칼코게나이드 $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ 박막을 이용한 소자가 저 전력 및 효율적인 상변화 메모리로서 충분히 이용 가능성이 있는 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2006년도 광운대학교 교내연구비에 의해 수행되었음.

참고 문헌

- [1] G. Wicker, "Nonvolatile, high density, high performance phase change memory", SPIE, Vol. 3891 p. 2, 1999.
- [2] S. R. Ovshinsky, "Reversible electrical switching phenomena in disordered structures", Phys. Rev. Letters, Vol. 21, p. 1450, 1968.
- [3] S. J. Yang, J. M. Lee, K. Shin, and H. B. Chung, "The phase transition with electric field in ternary chalcogenide thin films", Trans. EEM, Vol. 5, No. 5, p. 185, 2004.
- [4] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, and M. Takao, "Rapid-phase transitions of $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ pseudo-binary amorphous thin films for an optical disk memory", J. Appl. Phys., Vol. 69, No. 5, p. 2849, 1991.
- [5] J. H. Yi, Y. H. Ha, J. H. Park, B. J. Kuh, H. Horii, Y. T. Kim, S. O. Park, Y. N. Hwang, S. H. Lee, S. J. Ahn, S. Y. Lee, J. S. Hong, K. H. Lee, N. I. Lee, H. K. Kang, U. I. Chung, and J. T. Moon, "Novel cell structure of PRAM with thin metal layer inserted GeSbTe ", IEDM Tech. Dig., p. 901, 2003.
- [6] K. Nakayama, K. Kojima, F. Hayakawa, and Y. Imai, "Submicron nonvolatile memory cell based on reversible phase transition in chalcogenide glasses", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 39, p. 6157, 2000.
- [7] J. M. Lee, K. Shin, C. H. Yeo, and H. B. Chung, "Electrical switching studies of amorphous $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ thin film for a high-performance nonvolatile phase-change memory", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 45, No. 6B, p. 5467, 2006.
- [8] J. M. Lee, S. J. Yang, K. Shin, and H. B. Chung, "The study on the characteristic of phase transition in difference thickness of $\text{Se}_1\text{Sb}_2\text{Te}$ thin film", Trans. EEM, Vol. 5, No. 6, p. 241, 2004.
- [9] H. Tanaka, T. Nishihara, T. Ohisuka, K. Morimoto, N. Yamada, and K. Morita, "Electrical switching phenomena in a phase change material in contact with metallic nanowires", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41, p. L1443, 2002.
- [10] J. M. Lee and H. B. Chung, "Characteristics of chalcogenide $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ thin film for nonvolatile phase change memory device", Trans. KIEE, Vol. 55C, No. 6, p. 297, 2006.
- [11] N. Afify, A. Gaber, I. Abdalla, and H. Talaat, "Structural study of chalcogenide glasee $\text{Se}_{0.7}\text{Te}_{0.3}$ ", Physica B, Vol. 229, p. 167, 1997.