

Programmable Metallization Cell 제작을 위한 Ag-doped Germanium Selenide의 고체 전해질 특성

The Solid-electrolyte Characteristics of Ag-doped Germanium Selenide for Manufacturing of Programmable Metallization Cell

남기현^{1,a}, 정홍배¹

(Ki-Hyun Nam^{1,a} and Hong-Bay Chung¹)

Abstract

In this study, we studied switching characteristics of germanium selenide(Ge-Se)/silver(Ag) contact formed by photodoping for use in programmable metallization cell devices. We have been investigated the switching characteristics of Ag-doped chalcogenide thin films. Changed resistance range by direction of applied voltage is about 1 MΩ ~ hundreds of Ω. The cause of these resistance change can be thought the same phenomenon such as resistance variation of PMC-RAM. The results imply that the separated Ag-ions react the atoms or defects in chalcogenide thin films.

Key Words : ReRAM, PMC, Solid electrolyte, Chalcogenide, Super-ionic region

1. 서론

PMC(Programmable Metallization Cell)의 핵심 부분이라 할 수 있는 고체 전해질(solid-electrolyte) 층은 비정질 chalcogenide 물질의 보다 넓은 응용 가능성을 제시해 준다. 전도성이 매우 취약한 비정질 상태의 chalcogenide 박막에 금속성의 활성화 이온을 주입시키면, 전도경로가 형성되기 위한 씨앗 역할을 하는 초이온화영역(super-ionic region)이 형성된다. Chalcogenide 박막 내부에 형성된 초이온화영역을 중심으로 하는 구조는 전류를 흘려 보내기도 하고, 차단하기도 하는 전해질의 역할을 수행 한다. 이처럼 PMC는 chalcogenide 박막의 전해질 특성을 이용해 전혀 다른 메커니즘의 메모리 셀을 구현한다[1-3].

비정질 chalcogenide 물질을 이용한 반도체는 상변화메모리(PRAM)에서 결실을 맺고 있다[4-6].

이미 chalcogenide 박막의 비정질과 결정질 사이 상변화를 유도하여 on-state와 off-state를 형성시키는 원리의 PRAM이 상용화를 목전에 두고 있다. Chalcogenide 물질은 비단, 메모리 소자 뿐 아니라 태양전지, 박막 트랜지스터 등에 사용 될 새로운 재료로 주목받고 있으며, 특히 PMC에서 적용된 고체형태로 된 전해질 특성은 초소형화 된 고성능 2차전지로의 응용도 가능할 것으로 생각된다.

이에 본 논문에서는 Germanium-Selenide chalcogen 화합물을 이용하여 차세대 비휘발성 메모리로 부각되고 있는 ReRAM의 일종인 PMC를 제작하여 응용가능성을 확인해 보았다.

2. 실험

2.1 PMC 메모리 소자 제작

순도 5N(99.999 %)의 Ge, Se 원소를 사용하여 Ge₂₄Se₇₆의 조성비의 비정질 벌크시료를 제작하였다. 소자의 제작은 표면이 SiO₂로 입혀져 있는 p-type의 Si substrate 위에 하부 전극으로 사용할 inert electrode(Ni, 1000 Å)를 e-beam evaporator

1. 광운대학교 전자재료공학과
(서울시 노원구 월계동 447-1)
a. Corresponding Author : khnamm@gmail.com
접수일자 : 2009. 3. 23
1차 심사 : 2009. 4. 20
심사완료 : 2009. 4. 24

system을 이용하여 약 5 Å/s 증착율로 증착한 후, RF sputtering system을 이용하여 절연층으로 사용할 SiO₂(2000 Å)를 증착하였다. 증착된 절연층에 패턴을 형성한 후에 Reactive Ion Etching(RIE) system을 이용하여 via hole을 형성하였다. 그 위에 고체 전해질 층으로 사용할 칼코게나이드와 Ag 층은 연속적으로 증착되었다. Chalcogenide 층의 두께는 1000 Å이 증착되었고, Ag는 200 Å이 증착되었다.

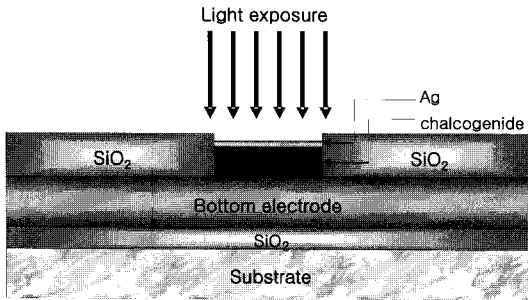


그림 1. 광 노출과정.
Fig. 1. Optical exposure process.

PMC에서는 상부 전극을 형성하기 전, 칼코게나이드와 모바일 금속 층이 형성된 후에 광 확산 과정을 거친다. 그림 1은 소자의 제작 과정 중 광 노출 단계의 단면도를 나타낸 것이다. 광 확산 과정은 자외선 노광장치(파장 : 405 nm)를 이용하여 1 J/cm²의 밀도로 Ag 층에 노출시켰다. 제작된 샘플에 광 확산 과정을 거친 후 다시 상부 전극으로 사용할 Ni을 증착하여 그림 2와 같은 구조의 소자를 제작하였다.

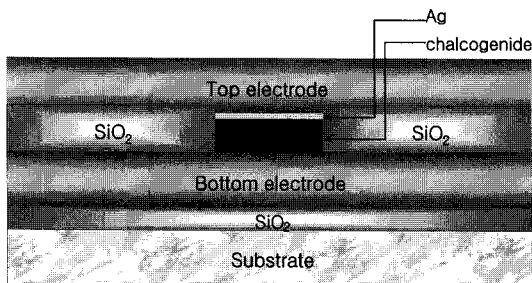


그림 2. 샘플의 단면도.
Fig. 2. A cross section of the PMC sample.

Ag는 chalcogenide 물질 내부에서 이동성과 chalcogen 원자와의 반응성이 매우 좋은 특성을 갖고 있으며, 본 실험에서는 위와 같은 특성을 살려 전이금속의 역할로 사용되었다. 그림 1의 광 확산 과정을 거치면서 Ag 층에서 Ag⁺ 이온들이 발생하게 되는데, 이 Ag⁺ 이온들은 전해질을 이루는 chalcogenide 박막 내부로 확산되어 스위칭 특성을 결정짓는 요소가 된다.

3. 결과 및 고찰

그림 3은 Ge₂₄Se₇₆로 제작된 PMC 샘플에 의해 측정된 전류-전압 특성 그래프이다. 상온에서 0 V → 5 V → 0 V → -5 V로 전압을 변화시켰을 때, 전류의 값을 나타내었다.

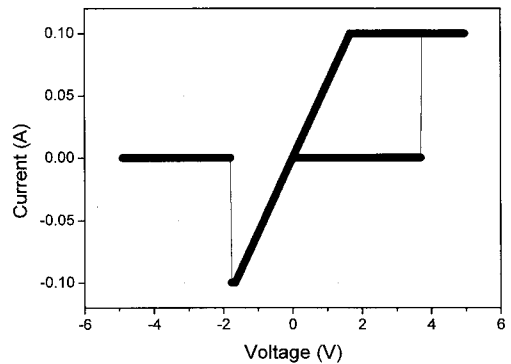


그림 3. I-V 특성 그래프.
Fig. 3. Current-voltage characteristic graph.

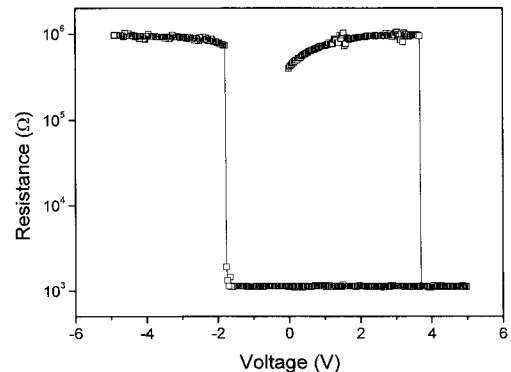


그림 4. R-V 특성 그래프.
Fig. 4. Resistance-voltage characteristic graph.

초기 전류가 흐르지 않는 상태에서 전압의 증가는 전류의 흐름을 유도하지 못한다. 하지만 전압이 증가하여 3.7 V에서 쓰기 문턱전압을 갖고 있음을 알 수 있고, 이후 전압이 증가함에 따라 전류는 계속해서 급격한 흐름을 보인다. 최대 측정가능 전류 값이 ± 0.1 A 인 점을 감안하여야 한다. 5 V까지 증가한 전압이 감소하면, Ohm's 법칙에 의해 전류도 감소하게 되고, -1.8 V에서 전류가 흐르지 않는 off 상태가 시작되는 것을 확인 할 수 있다.

그림 4는 그림 2의 실험과 같은 방식으로 전압을 공급하였을 때, 변화되는 저항 값을 측정하여 나타낸 그래프이다. 1 M Ω 이상의 고저항 상태를 보이던 소자가 전압의 상승에 의해 약간의 저항감소 추세를 보이고, 3.7 V의 문턱전압 이후에는 약 10^3 배의 저항감소가 발생하여 1 K Ω 정도로 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이후, 전압이 5 V에서 감소하여 -1.8 V에서 다시 고저항의 상태로 됨을 확인 할 수 있다.

그림 5는 제작된 PMC 샘플의 on/off 동작을 반복하여 고저항과 저저항의 연속적인 변화 특성이 나타나는지의 여부를 확인한 결과이다. 소자의 문턱전압을 초과하는 전압인 +4.2 V 와 -2.3 V 의 쓰기 및 지우기 전압펄스를 반복적으로 인가하여 측정하였다. 3000 회의 스위칭 동작을 거치면서도 약 $10^3 \Omega$ 이상의 저항비를 보이고 있음을 알 수 있다.

비정질 상태의 Ge-Se 박막은 무수히 많은 결합과 불규칙한 원자결합으로 이루어져 있다. 자외선 노출과정을 통해 Ge-Se 박막 내부로 확산된 Ag⁺

이온들은 수많은 결합들과 다양하게 결합한 상태로 존재한다고 생각되어지고 있으며, 저항이 매우 높은 비정질 상태의 Ge-Se 박막 내부에 존재하는 Ag⁺ 이온 군들은 'super-ionic region(초이온화 영역)'이라 불리우며, 전압인가 시에 전도경로의 형성과 해체에 매우 중요한 영향을 미치게 된다. 그림 2의 상부전극에 (+)극이 인가되고 하부전극에 (-)극의 순바이어스가 인가되면, super-ionic region과 상부전극 밑의 Ag 층에서 Ag⁺ 이온이 전계의 영향을 받아 (-)극성을 띠는 하부전극으로 이동하게 되고, 하부전극에서 공급되는 전자와 결합하여 Ag 원자를 형성하게 된다. 이처럼 Ag 원자들이 하부전극에서부터 축적되는 전기적 forming 현상을 거쳐 상부전극까지 축적되어 전도경로가 형성되면, on 상태의 소자가 된다. 반대로 역바이어스의 인가 시에는 전도경로에서 Ag⁺ 이온과 전자가 분리되고, 전계에 의해 각각 서로 다른 전극으로 이동하게 되어 전도경로는 해체되고, off 상태의 소자가 된다.

전도경로의 형성과 해체 과정은 작은 전압에서 순식간에 발생하게 되고, 이와 같은 결합에 의한 전도경로의 상태는 전원이 제거되어도 정보가 유지되는 비휘발성 특성을 갖는다.

PMC 소자를 이용한 이러한 결과들은 확실한 스위칭 특성과 큰 on/off 저항비를 갖는 비휘발성 메모리 소자의 특성을 보여준다.

4. 결론

우리는 이번 연구로 비정질 상태인 Ge₂₄Se₇₆의 화학량론적 조성비율을 갖는 재료를 이용하여 PMC 소자를 제작하여 기본적인 스위칭 특성을 확인함으로써 비정질 chalcogenide 박막의 전해질 특성을 확인 할 수 있었다.

3.8 V와 -1.8 V의 on-off 전압을 확인할 수 있었으며, on 상태와 off 상태 사이 3 order 이상의 저항차를 확인하였다. 전류-전압 및 저항-전압 특성과 3000회 이상의 반복적인 동작상태 등 기초적인 실험을 하여 비휘발성 메모리 소자로서의 응용 가능성을 확인 하였다.

이와 같은 특징은 고체형태의 비정질 Ge₂₄Se₇₆ 물질이 특정 상황에서 전류를 흘려보내기도 하고 통과시키지 않도록 하는 전해질 역할을 충분히 수행 해 낼 수 있음을 입증하는 것으로써, PMC의 전해질 층에 적용 할 수 있음을 확인 할 수 있었다.

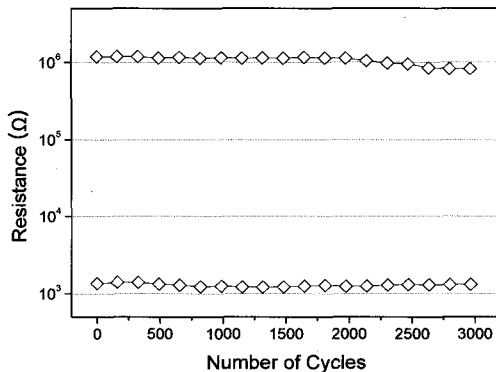


그림 5. 스위칭 특성 그래프.

Fig. 5. Switching characteristic graph.

감사의 글

이 논문 또는 저서는 2008년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2008-313-D00465).

참고 문헌

- [1] R. Symanczyk, M. Balakrishnan, C. Gopalan, T. Happ, M. Kozicki, M. Kund, T. Mikolajick, M. Mitkova, M. Park, C. Pinnow, J. Robertson, and K. Ufert, "Electrical Characterization of Solid State Ionic Memory Elements", Non-volatile Memory Technical Symposium, San Diego, CA, November, p. 71-1, 2003.
- [2] M. Mitkova and M. N. Kozicki, "Silver incorporation in Ge-Se glasses used in programmable metallization cell devices", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 299-302, p. 1023, 2002.
- [3] M. N. Kozicki, M. Balakrishnan, C. Gopalan, C. Ratnakumar, and M. Mitkova, "Programmable Metalization Cell Memory Based on Ag-Ge-S and Cu-Ge-S Solid Electrolytes", Non-Volatile Memory Technology Symposium, p. 83, 2005.
- [4] R. Neale, "Amorphous Nonvolatile Memory: the Past and the Future", Electronic Engineering, p. 67, 2001.
- [5] K. H. Nam and H. B. Chung, "A study on the thermal, electrical characteristics of Ge-Se-Te chalcogenide material for use in phase change memory", Trans. Electr. Electron. Mater., Vol. 9, No. 6, p. 223, 2008.
- [6] H. Choi, H. K. Kim, S. M. Koo, and H. B. Chung, "Characteristic improvement of $\text{Ge}_1\text{Se}_1\text{Te}_2$ phase change memory by the heating method and the device structure change", Microelectronic Engineering, Vol. 84, p. 1606, 2007.