

淺談相變化記憶體

鍾朝安

工研院電子工業研究所

半導體元件技術組 先進元件技術部

工程師

摘要

隨著電腦的速度越來越快，記憶體的速度、穩定性及成本都將決定這個產業的未來發展，其中非揮發性記憶(Non-volatile)的要求就日益重要，在幾種有發展潛力的產品如MRAM、FRAM及相變化記憶體中，相變化記憶體是被認為進入門檻較低，且比較有希望最快被產品化的一種。本文將簡單介紹相變化記憶體的操作及記憶的原理、特性、優點及發展近況。

關鍵詞

相變化(Phase Change)；硫屬化合物 (Chalcogenide)；非揮發性(Non-volatile)、記憶體(Memory)；結晶態(Crystalline State)；非晶態(Amorphous State)、電阻值(Resistance)。

相變化記憶體的起源

相變化記憶體，顧名思義，就是利用物質相的變化來達成記憶體的特性，在資訊進步飛快的今日，不僅資料要存得多、存得快，還要存得久，相變化記憶體就是在這樣的需求條件下所衍生出來的產品，它不僅能做得小（存得多）、速度快、還能在130°C下保存十年以上，再加上與現今半導體製程技術相匹配，因此，預計未來幾年將對記憶體及電腦市場帶來一大衝擊。究竟什麼是相變化記憶體，現在來為您介紹。

在1960年代，美國ECD公司S. R. Ovshinsky先生首先在硫屬化合物(Chalcogenide)中發現，結晶態與非晶態的光學性質與導電率有著顯著不同，可進行可逆快速的轉換，具有開關(Switching)及記憶(Memory)的效應用途，即後來所謂的Ovonic Switch。此種材料由於吸收熱之後結構變化上的可逆性佳、相轉換速度快，因此在作為記憶體方面的應用就漸漸被發掘。一般而言，當初鍍(As-deposited)的非晶態硫屬薄膜受熱後，其對光穿透率會降低，而受熱區域的導電率會巨幅增加（逐漸形成結晶相），相較於原初鍍之非晶

薄膜的導電率增幅最高可達到 10^6 倍（圖一）。相變化記憶體係利用此性質，來作為記憶數位資料“0”及“1”的依據。如目前常用來儲存資料、歌曲或電影的光碟片（CD及DVD等相關產品），係利用相變化之後光學的對比變化來記憶；而我們今天所要談的是另外一種相變化半導體記憶體，是做成像積體電路(IC)般來使用，憑藉的是在電阻值方面的變化來記憶資料。

為什麼說它是半導體記憶體，此種硫屬的元素是在週期表中第VIA族，如氧(O)、硫(S)、硒(Se)、碲(Te)、鉍(Po)，是介於金屬與非金屬之間的半導體化合物，使用時必須再藉由添加一些元素去達到實用性質，如提高寫擦速度及結晶特性等。而常見被用來作為研究的材料有二元、三元及多元材料。如表一所示；在目前相變化記錄材料的研究之中，以Ge-Sb-Te與In-Ag-Sb-Te兩大物系為主流，並已經商用化大量生產。Ge-Sb-Te物系為日本Matsushita公司所使用的相變化記錄材料，該公司於1995年推出擁有650MB容量的相變化光碟PD (Powerful Optical Disk System)。PD主要優點為具有100萬次以上的資料覆寫特性。Ge-Sb-Te同時也成功地應用在高存取速度與記錄密度(2.6 GB/side)的DVD-RAM上，並朝更短波長、更高密度的方向研究。

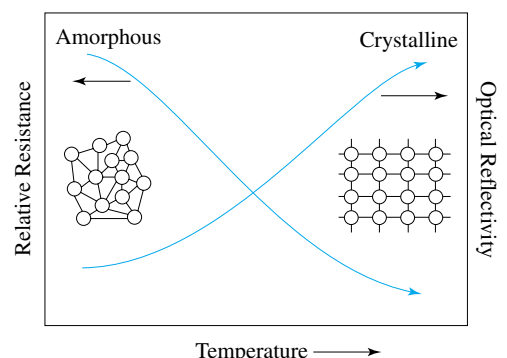
In-Ag-Sb-Te系列則為日本Ricoh公司所使用的材料，於1996年推出容量同樣為650MB的可擦拭型光碟CD-RW (CD-Rewritable)。其優點是具有很高的擦拭率，但資料覆寫次數僅有 10^3 次。In-Ag-Sb-Te物系也同時應用於高記錄密度的DVD-RW (2.6 GB/side)與DVD+RW (3.0 GB/side)上。

可擦拭相變化型記憶體為一種將熱能轉換成結構上變化所需的能量的記錄媒體。當熱被記錄層吸收時，會轉換成聲子(Phonon)的型態加熱材料使溫度上升至相變化的溫度。此熱引致可逆相變化的研究始於1970年代，所使用的材料為以硫、硒、碲等硫族元素為主的合金系。早期的材料研究以碲基合金(Te-based Alloys)為主，一直到80年代前期研究的焦點都集中在共晶組成的碲基合金。如最早的相變化光記錄材料 $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{Sb}_2\text{S}_2$ ，即是由Ge-Te二元合金相圖中的共晶組成 $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ 添加Sb與S而來。選擇此種材料的原因在於：

- 1.接近共晶組成的碲基合金極易經由熔融淬火(Melt-quench)的過程而玻璃化(Vitrified)
- 2.在近紅外線波長範圍內有足夠的光學性質改變

表一 常見相變化記憶體研究材料

Binary	Ternary	Quaternary
GaSb	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	AgInSbTe
InSb	InSbTe	(Ge, Sn)SbTe
InSe	GaSeTe	GeSb (SeTe)
Sb_2Te_3	SnSbTe_4	$\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{Sb}_2\text{S}_2$
GeTe	InSbGe	



▲圖一 相變化材料之結晶型態與物性的關係

3.適當的熔點

在共晶組成附近的液體仍保持長鏈狀的-Te-Te-Te-結構，因此具有很高的黏度(Viscosity)，使得原子的移動能力(Mobility)相對變小，在固化的同時傾向於維持液相的原子分佈狀態，亦即容易玻璃化。然而容易玻璃化意謂著結晶化的過程將相當緩慢，因此後續的研究都致力於縮短結晶化的時間以提高擦拭的速率。

80年代後期，由於計量比化合物(Stoichiometric Compound)材料的出現才大大縮短了結晶化的時間，這時期的研究重點在於提高結晶速率的同時，仍能兼顧非晶相的穩定性。1986年IBM的M. Chen等人發現計量比化合物具有快速相變化的能力。因此在Te中添加Ge使鏈狀結構的Te產生交錯連結(Crosslinking)的現象，以提高室溫下的非晶態穩定性。其他可以提高穩定性的添加元素還包括Sn、Sb、As、Se、S、O等。另一個研究重點則是如何提高重複寫擦次數(Cyclability)以及降低雜訊(Noise)。合適的相變化記錄材料必須滿足五大要求，分別為寫入能力(Writability)、資料穩定性(Archival Storage)、擦拭能力(Erasability)、讀取能力(Readability)，以及循環寫擦能力(Cyclability)，其對應之材料特性如表二所示。

表二 相變化記錄媒體之材料需求

Data-Storage Requirements	Materials Constraint
寫入能力(writability)	Easy glass former, low T_m
資料穩定性(archival storage)	Stable T_g
擦拭能力(erasability)	Fast crystallization
讀取能力(readability)	Large signal-to-noise ratio
循環寫擦能力(cyclability)	Structure stability

一、寫入能力

記錄層的寫入能力對應到材料形成玻璃的能力。當材料從液態急速冷卻至玻璃轉換溫度，過冷的液體仍未產生結晶時，則會形成玻璃化的狀態。藉著其他元素的添加，如在Te中加入Ge使鏈狀結構產生交錯，可以提昇玻璃化的能力。在材料的選擇上必須具備合適的熔點溫度。為了提高寫入時的敏感度，材料的熔點不能太高，另一方面熔點也不能太低，熔點太低則容易產生自發性的結晶，影響非晶態的穩定度。一般而言材料的結晶溫度約為熔點的1/3~2/3，基於長期資料穩定性的需求，理想的結晶溫度約為150°C，故合適的熔點約在600°C左右。

二、資料穩定性

記錄媒體的穩定性為避免記錄區產生自發性結晶的非晶態穩定性，與記錄材料本身的特性有關。提高資料穩定性似乎與提高擦拭能力相衝突。事實上資料穩定性指的是在室溫或低工作溫度(讀取時)下，非晶態記錄區的保存能力；而可擦拭性需要的是非晶相在高溫下的快速結晶能力。資料穩定性可以藉由提高材料的結晶溫度與結晶活化能來達成。理想的結晶溫度必須超過150°C，而結晶活化能必須高於1.5 eV，以達到室溫下保存十年的要求。因此材料的熔點越高，資料穩定性即相對提昇，但必須留意熔點過高所造成的敏感度降低問題。

三、擦拭能力

擦拭能力指的是熱施加在非晶態記錄區使其結晶化，消除結構對比的能力。在光碟實際運作的過程中，光碟的記錄速率 V/L (bit/sec) 隨碟片轉速 V (m/sec) 與最小位元長度 L ($\mu\text{m/bit}$) 而改變。為提高資料的記錄速率，必須提高碟片的轉速或減小最小位元的長度。而為了縮短最小位元的長度，一般是以減少雷射光之波長 λ 或增加物鏡的數值孔徑 (Numerical Aperture, NA) 的方式來達成，因為 $D=0.6\lambda/NA$ 。因應高資料傳輸率 (Data Transfer Rate) 與高記錄密度的需求，必須提高碟片的轉速以及縮小雷射光點大小，使得雷射脈衝加熱時間大幅縮短。

而在半導體性記憶體方面，熱直接加在同一位置，因此停留加熱的時間長短、施加電壓大小及周圍介質所能達到之散熱效率，將會決定該記憶胞的擦拭能力。另外，藉著一些元素的微量添加，可以提高原有材料的結晶速度，並提供足夠的非晶相穩定性。以目前的 GeSbTe 系統為例，在 GeTe 與 Sb_2Te_3 連線上組成進行 Sb 的添加，不僅熔點的溫度不會上升，反而加快結晶速度並提高結晶溫度。另外在碲基合金中添加過渡金屬元素如 Ni、Pd、Pt 也有類似的效果。

四、讀取能力

材料在不同狀態下的結構差異，導致電性發生很大的變化，這種情形在半導體材料中特別明顯。以 GeTe 為例，非晶態的能隙 (Bandgap) 值為 0.8 eV，處於半導體的狀態；而結晶態的能隙值為 0.1

eV，傾向於金屬的行為。提昇 CNR 值的另一個方法就是降低雜訊值。製程方面的因素包括薄膜鍍製過程中的表面平坦度 (Surface Roughness) 與柱狀結構，以及薄膜當中是否含有孔洞 (Voids) 等等，這些微結構因素會導致電性不佳。

五、循環寫擦能力

循環寫擦能力指的是記錄層反覆進行非晶與結晶相變化的次數，是決定一個相變化材料開發是否成功的最重要關鍵。理想的循環寫擦次數是 10^6 次以上。目前循環寫擦能力最好的相變化材料為 GeSbTe 物系，其重複寫擦次數高達 2×10^6 次。在光碟系統，能力是以多次重複寫擦之後的 CNR 值來判斷，更嚴格的標準是量測其位元錯誤產生率 (Bit Error Rate, BER)。IBM 的 M. Chen 也認為循環寫擦能力的下降主要是相變化膜層產生缺陷：記錄層在多次寫擦之後會形成針孔或氣泡，其他劣化的因素還包括晶粒粗化導致 CNR 值的下降，材料成份變動造成的光學性質改變等。其中針孔的形成更是與 BER 的上升密切相關，成為造成循環寫擦能力下降的最主要原因。

記錄層與介質層的熱膨脹係數若不同，於主動層與介質層本身及介面上形成應力；加熱區域四周形成很大的溫度梯度，而冷卻時間太短使應力來不及釋放；材料於晶相、非晶相與液相間的相轉換過程中伴隨很大的體積變化；薄膜濺鍍過程中摻雜在主動層內的氣體，尤其是水分子，或是高溫下容易蒸發的合金組成，皆可能在反覆寫擦過程中釋放出來，累積在記錄層與介質層的介面；雷射加熱過程中各膜層間可能產生化學反應，造成界面的不穩定；膜層間的附

著強度不足或介面空隙中熱性質的差異，可能造成記錄層與介質層剝離。

針對以上所討論的材料需求，到底怎樣的材料性質才合適作為相變化記憶體之用：

1. 結晶特性

在擦拭的過程中材料必須在很短的時間內完成結晶，且非晶態記錄區必須有相當的熱穩定性：

- 結晶時間必須小於50 ns
- 結晶活化能必須大於2 eV
- 結晶溫度（升溫速率10°C/min.）

必須大於150°C

- 結晶相與非晶相的體積變化要小

2. 組成特性

- 材料組成愈接近化合物愈好

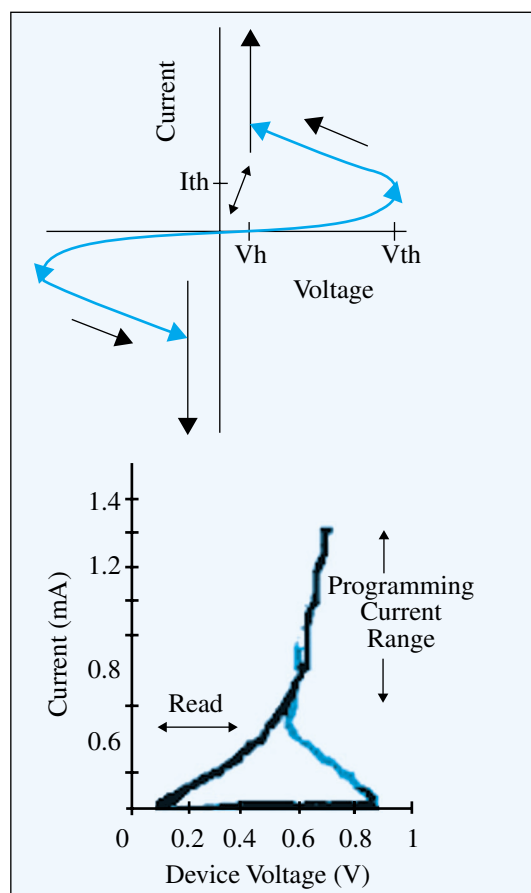
●形成化合物之間的熔點差異要小於100°C

- 熔點要小於600°C

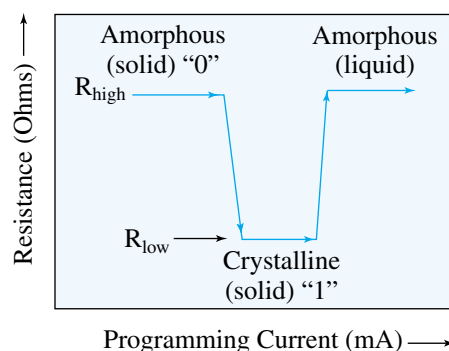
相變化材料電性及記憶原理

相變化材料之所以能夠作為記憶體之用，主要是因為它具有特殊的電流電壓特性所致（圖二），當此相變化材料為非晶態時，外加一電壓到此材料上，由於相變化材料在電性上表現是近似半導體特性，即當溫度越高，導電性越佳。當電壓施加達到一臨界值(V_{th})，電阻會忽然降低，導致電流增加、電壓降低($V_{th} - V_n$)。而 V_{th} 隨著相變化材料組成及結晶狀態的不同會有所不同。

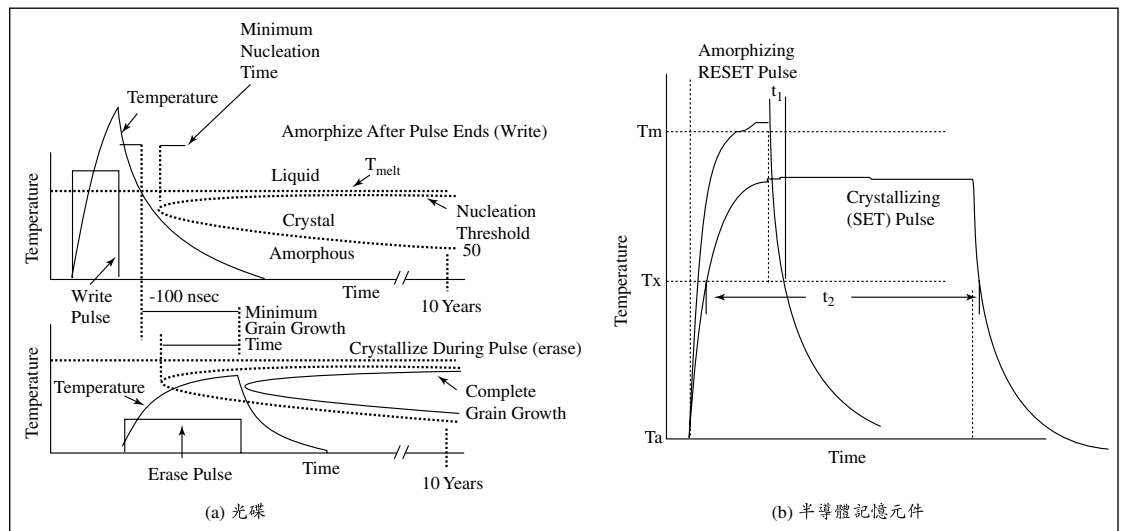
而隨著施加電壓的上升，相變化材料的溫度也逐漸上升，當溫度超過結晶溫度(T_g)時，相變化材料藉由成核、成長方式(Nucleation and Growth)從非晶態轉成結晶態。當施加電壓降下來時，其電流及阻值也下降，在低施加電壓範圍，結晶態與非晶態之阻值還是有相當大的差距（圖三）。這就是我們用來作為記憶“0”、“1”的區域，當要讀取這範圍的數據時，只要施加極小的電壓即可判別



▲圖二 硫屬化合物之電流電壓(I-V)特性圖



▲圖三 電阻值隨電流值變化示意圖



▲圖四 相變化記錄媒體之操作功能與溫度、時間對應圖

寫入數據的差異。若溫度再繼續上升達到熔點(T_m)，相變化材料會由結晶態漸漸融化成高阻值之非晶態。

既然相變化記憶體的操作，主要是熱的吸收與傳遞，在光碟系統中，熱由脈衝的雷射的功率大小及照射時間來控制相的型態；在元件型記憶體則是利用電壓或電流施加後所產生的熱來控制相的型態（圖四）。“0”、“1”由“SET”，“RESET”兩個動作來達成。

1. “SET” 或是寫入 “0” 時

所施加的電壓必須夠高、時間(t_2)夠長，足以使相變化材料產生藉由成核及成長(N&G)過程來形成較低電阻值之結晶相(Crystalline State)。但是在此過程中，並不使相變化材料產生融化。

2. “RESET” 或是寫入 “1” 時

所施加的電壓必須夠高、時間(t_1)較短，足以使相變化材料產生融化過程來形成較高電阻值之非結晶相(Amorphous State)。並藉由周圍的介質將熱由融化區域迅速帶走，這時間必須在奈秒(ns)等級。因此，如何能達成此目的也將是設

計上一大重點。

3. 讀取資料時(READ)

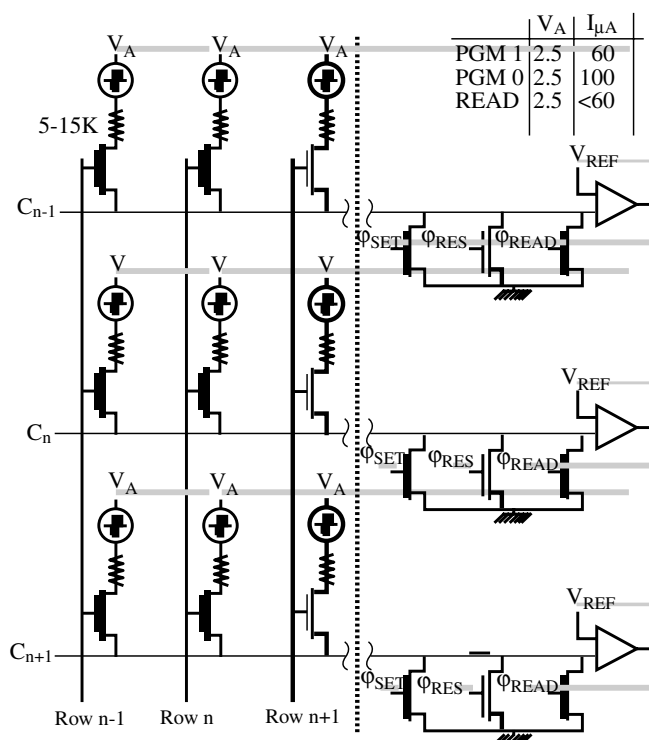
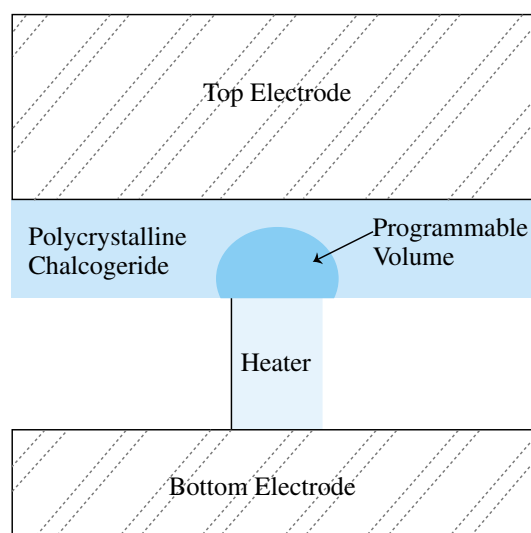
所施加的電壓必須夠低，控制溫度在結晶溫度(T_x)之下，不足以使相變化材料產生任何變化。此時流過相變化材料的電流將視資訊型態而定，高電流（結晶態）；低電流（非晶態）。最低電流的大小將由外加電壓值(V_a)與線路上之RC延遲來決定。

相變化記憶體的發展與展望

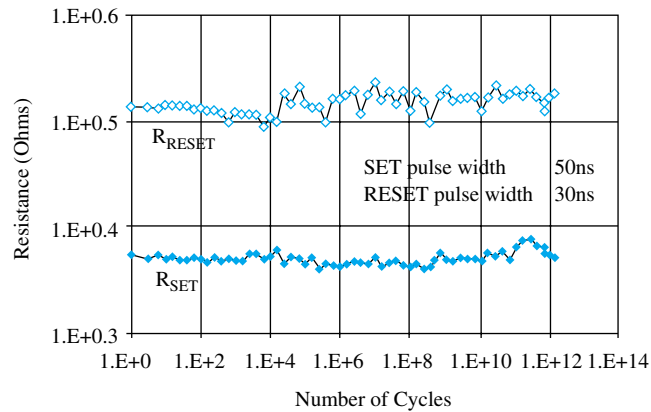
目前所知投入相變化記憶體研發的知名大廠不多，主要為Ovonyx及Intel，還有像 ECD、ST Micro及 British Aerospace等大廠也陸續加入研究的行列。在2001年美國IEDM會議上，Intel與Ovonyx共同發表一篇文章，將相變化記憶體的基本原理、基本結構設計以及使用溫度、使用壽命的相關實驗數據作有系統的介紹，並提供與DRAM、SRAM、Flash、MRAM及FRAM的性質比較（表

表三 多種記憶體性質及技術比較

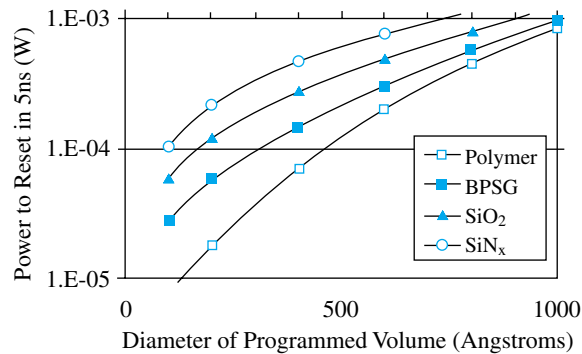
	DRAM	SRAM(6T)	FLASH	OUM	MTJ-RAM	FERAM
Cell size (F ²)	6-12	50-80	7-11	5-8	???	Large
Volume @ .18μM (F ³)	17	80	1	0.028	???	Large
Volatile/Non-volatile	Volatile	Volatile	Non-volatile	Non-volatile	Non-volatile	Non-volatile
Endurance write/read	∞/∞	∞/∞	1E6/∞	>1E12/∞	>1E12/∞	1E12/1E12
Read	Destructive	Partial-destructive	Non-destructive	Non-destructive	Non-destructive	Destructive
Direct Over-write	Yes	Yes	No	Yes	Yes	Yes
Bit/Byte Write/Erase	Yes	Yes	Block	Yes	Yes	Yes
Read dynamic range (margin)	100-200mV	100-200mV	Delta Current	10X-100XR	20-40%R	100-200mV
Programming energy	Medium	Medium	High	Low	Medium	Medium
Write/Erase/Read time	50ns/50ns/50ns	8ns/8ns/8ns	1μS/1-100ms(block)/60ns	10ns/50ns/20ns	30ns/30ns/30ns	80ns/80ns/80ns
Transistors	Low performance	High performance	High voltage	High performance	High performance	Low performance
CMOS Logic Compatibility	Bad	Good	OK, but HiV req'd	Good	???	OK, but HiV req'd
New Materials	Yes	No	No	Yes	Yes	Yes
Scalability Limits	Capacitor	6T	Tunnel Oxide/HV	Litho	Current Density	Polarizable Capacitor
Multi-bit storage	No	No	Yes	Yes	No	No
3D Potential	No	No	No	Yes	???	???
SER Susceptibility	Yes	Yes	No	No	No	Yes
Relative Cost per Bit	Low	High	Medium	Low	???	High



▲圖五 相變化記憶胞(Memory Cell)及線路(Circuit)示意圖



▲圖六 相變化記憶體之讀寫反覆循環次數



▲圖七 不同介質層對寫入功率之影響

三)。

基本上，相變化記憶元件的概念是經由電晶體(Transistor)來選擇所要寫入或讀取的位置，從加熱極(Heater)施加電壓以產生足夠的熱來達到相變化的目的，再經由上、下電極將訊號傳遞至訊號接收端及感應放大器，記憶的方式由施加的電壓(V)及施加時間(t)長短來控制(圖五)。此篇文章還提出記憶體最重要的使用次數之實驗數據(圖六)，相變化記憶體在經過 10^{13} 次的反覆寫擦循環之後，兩個不同的記憶狀態還能相當清楚的分辨。除此之外，還針對不同尺寸的介質層對記憶胞施加功率所產生之熱效應研

究，對象包括有高分子(Polymer)、硼磷摻雜之玻璃(BPSG)、二氧化矽(SiO_2)及矽化氮(SiN_x)等半導體元件常用之材料。

相變化記憶體與MRAM及FRAM被各界視為記憶體下一個世代的接班人，不僅具有非揮發性(Non-volatile)、速度直逼DRAM及SRAM、記憶容量大、可積集度高、環境耐受性高、讀寫次數多、資料保存時間久等優點，且操作電壓也逐年降低，短期之內極有可能取代Flash，被廣為運用在許多產品上。而相變化記憶體由於所使用材料之前在光碟系統的發展快速而完整，沒有MRAM縮小化後的磁區形狀及一致性問題，也沒有FRAM

氧化物電極的空缺及漏電問題，加上與現今半導體技術相匹配，僅需加幾道光罩製程即可，加上成本低，相較之下是最有機會脫穎而出，成為率先出線的產品。但是卻久久不見商品化產品上市，是商場上政策考量，還是有潛藏問題尚未克服不得而知。在2002年初，Intel已經宣示做出0.18微米技術、4Mb的測試晶片，是截至目前為止最新進展。可是既然這麼好，仍無法商品化，想必還有一些技術上的問題有待解決。因此，在這裡特別從作成元件之後將可能面對哪些問題來跟大家一起探討：

1. 到底能多小？

在元件微小化之後，首先碰到的問題便是要多小的體積產生相變化，仍然能夠被感測到相變化所造成的電阻變化。還有就是產生相變化之微小體積必須有足夠之可靠度(Reliability)，來產生反覆性的結晶態、非晶態轉換。

2. 到底能多近？

在元件微小化之後，碰到的第三個問題便是到底密度能夠作得多高，也就是所謂的 Isolation。作為加熱的電極在加熱後，它的溫度梯度為何？要距離多遠才不至於互相影響。

3. 到底能多快？

在元件微小化之後，再來碰到的問題便是熱的導引，為了使高溫狀態之熔融相變化材料能形成非晶態，必須有足夠快的冷卻速率才能達成，通常在數奈秒之間，才能跟DRAM、SRAM、Flash等記憶體來競爭。因此，如何適度去控制熱的散去與保持：包括記憶胞的設計、絕緣材料的適度選用、電極材料的選擇、或是新相變材料的選擇……等，都將是微小化的重要指標。

4. 相變化材料之尺寸最佳化問題，像薄膜最佳厚度、黃光微影可達最小線寬尺寸、乾式蝕刻技術的發展等。

結論

即使相變化記憶體能與半導體矽製程相匹配，除了技術問題尚未解決外，金屬污染問題也可能是一些半導體大廠不敢積極投入的原因之一，在MRAM也有此相同情形。因此，即使有相當不錯的研究成果，距離量產尚有好長的一段路要走。目前大家都在期盼MRAM、FRAM及相變化記憶體的商品化，較之MRAM與FRAM這兩位強勁對手，相變化記憶體因為硫屬材料已經在光碟方面有優異的研究成果，似乎佔那麼點便宜，材料方面不是那麼的複雜，不過如果施加的熱不能有效控制，相信誰輸誰贏還是未知數，讓我們期待新非揮發性記憶體的時代來臨吧！

誌謝

本篇文章感謝清華大學材料所博士生李乾銘先生在相變化材料研究資料的提供。

參考文獻

1. Stefan Lai (Intel) and Tyler Lowrey (Ovonyx), "OUM - A 180 nm Nonvolatile Memory Cell Element Technology For Stand Alone and Embedded Applications" IEDM, 2001
2. Technology presentation, <http://www.ovonyx.com/>