

논문 2009-3-23

산화금속의 전기적 스위칭 특성 연구

A study on the electrical switching properties of oxide metal

최성재*, 이원식**

Sung-Jai Choi, Won-Sik Lee

요 약 금속산화물 박막 소자를 제작하여 전기적 특성을 조사하였다. 소자는 Electrode를 TOP-TOP구조로 제작하였으며 스위칭 특성을 연구하기 위해 전극간의 산화금속박막의 전도특성이 측정되었다. 소자의 저항변화는 전압을 선형적으로 인가하여 측정하였다. 제작된 소자는 MIM구조로써 외부에서 인가하는 전기적 신호에 의하여 전기전도도가 큰 On-state와 전기전도도가 낮은 Off-state로 바뀌는 특성을 나타내었다. Si/SiO₂/MgO 소자는 Forming에 의해 저항이 큰 상태에서 저항이 작은 상태로 전기적 특성이 변화하면서 스위칭 특성을 보였다. 본 연구를 통하여 산화금속은 차세대 비휘발성 메모리로는 물론 다른 전기적 응용이 기대되는 물질임을 확인하게 되었다.

Abstract We have investigated the electrical properties of oxide metal thin film device. The device has been fabricated top-top electrode structure and its transport properties are measured in order to study the resistance change. Electrical properties with linear voltage sweep on a electrodes are used to show the variation of resistance of oxide metal thin film device. Fabricated oxide metal thin film device with MIM structure is changed from a low conductive Off-state to a high conductive On-state by the external linear voltage sweep. The Si/SiO₂/MgO device is switched from a high resistance state to a low resistance state by forming. Consequently, we believe oxide metal is a promising material for a next-generation nonvolatile memory and other electrical applications.

Key Words : Oxide metal, Planar(top-top) structure, Metal-insulator-metal structure, Low resistance state, High resistance state

I. 서 론

최근 급격하게 발전하는 정보화 사회는 많은 양의 정보를 빠르고 효율적으로 처리할 것을 요구하고 있다. 따라서 정보 처리에 관한 연구가 활발히 진행되고 있는 것은 당연한 추세라고 할 수 있다. 특히 정보통신 산업의 발전으로 인하여 문자, 음성 및 영상 등을 복합적으로 이용한 쌍방향 통신을 교환하기 위하여 더 많은 정보를 더욱 빠르게 처리하기 위한 메모리 소자의 용량 증가는 매우 빠르게 발전되고 있다. 또한 제품의 소형화 및 초고집

적화가 요구됨에 따라 박막 제조 공정 기술과 박막 재료의 특성평가에 대한 연구 또한 활발히 이루어지고 있다. 현재의 저장장치 중에서 휘발성 메모리의 성장은 그 한계에 다다랐다는 분석과 이에 따라 현재의 저장 장치를 대체 할 차세대 메모리의 개발 또한 절실하게 요구되고 있다. 따라서 이러한 고용량 정보 저장에 필요한 초고집적화가 가능한 비휘발성 메모리 소자^[1-3] 개발의 필요성이 그 어느 때보다도 커지고 있는 추세이다. 현재 비휘발성 차세대 메모리로 유력하게 대두되고 있는 소자로는 PRAM (phase change RAM), NFGM(nano floating gate memory), ReRAM(resistance RAM), PoRAM(polymer RAM) 등이 있으며, 그 이외에도 MRAM, FeRAM, 스핀트로닉스 소자 등에 대한 많은 연구^[4-8]가 진행 중이다.

*정회원, 경원대학교 IT대학 전자통신공학부 전자공학과

**정회원, 경원대학교 교양대학 자율전공학과

접수일자 2009.05.15, 수정완료.2009.06.11

이들 소자는 기존의 플래시 메모리에 비해 저전력 소모, 장기간 데이터를 유지할 수 있는 비휘발성이 월등히 뛰어나고, 쓰기/읽기 동작특성이 낮은 동작전압에서도 월등히 빠르며, 열악한 환경에서도 데이터를 안정적으로 보존할 수 있다. 특히, ReRAM^[9-13]는 한 개의 트랜지스터와 소스영역에 펄스 전압을 인가할 때 나타나는 10배 이상의 저항 변화를 메모리 소자에 응용한 것으로서 기존 CMOS FET 소자와 접합이 용이한 장점을 가지고 있으며, 현재 단위소자 형태를 통해 기초적인 물성 및 소자 특성을 연구하고 있는 단계이다.

본 연구에서는 금속 산화 물질을 이용하여 소자를 제작하고 소자의 전기적 특성을 조사하였다. 제작된 소자는 전극을 Planar(top-top)구조로 제작하였고 전류 전압 특성을 통하여 소자의 저항 변화현상을 조사하였다. 또한 이와 같은 연구를 통하여 앞에서 언급한 메모리 소자 중 차세대 메모리로 주목을 받고 있는 ReRAM 분야에서 소자 개발을 위한 기초 정보를 제공하고자 하였다.

II. 실험

본 연구에서는 n-Si 기판위에 SiO₂를 형성하고 그 위에 RF plasma sputter로 각각 TiO₂ 박막과 Al₂O₃ 박막, MgO 박막을 성장한 시료를 사용하여 전극이 모두 박막 위에 형성된 Planar 타입의 소자를 제작하였다. TiO₂ 박막이 성장된 시료는 박막은 두께가 200nm이며 Metal - insulator - metal(MIM)구조의 소자를 제작하기 위하여 전극 패드를 Photo lithography 방법으로 10 μ m 간격으로 형성한 후 그 사이에 E-beam lithography 방법으로 전극을 500nm 간격으로 형성하였다. 또한 Al₂O₃ 박막 소자의 경우에는 박막 두께가 200nm이며 전극을 Photo lithography 방법으로 7 μ m 간격으로 형성하였다. MgO 박막의 경우 또한 박막은 두께가 200nm이었으며 전극 패드를 Photo lithography 방법으로 10 μ m 간격으로 형성한 후 그 사이에 E-beam lithography 방법을 이용하여 전극을 300nm 간격으로 형성하였다. 제작한 Top-top 소자의 구조는 그림 1과 같다.

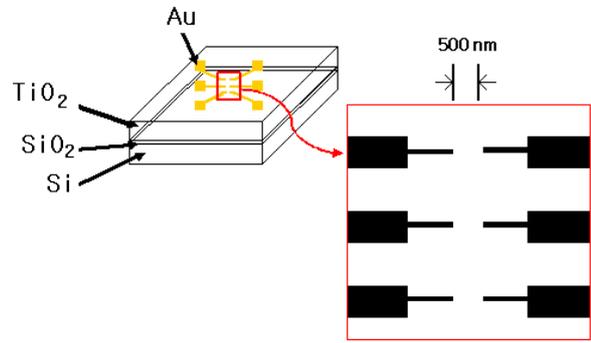


그림 1. TiO₂ 박막으로 제작한 top-top 소자의 구조
Fig. 1 The top-top device structure of TiO₂ thin film deposited on SiO₂/Si.

제작한 MIM구조 소자에 대한 전류전압 특성 측정은 Source meter unit(Keithley 2420)을 사용하여 전압을 선형적으로 인가하여 실시하였다.

III. 결과 및 논의

금속 산화물을 이용한 MIM 구조를 ReRAM 소자로 사용하기 위해서는 메모리 특성을 가져야 한다. 이는 외부에서 적당한 전기 신호가 가해졌을 때, 소자의 저항이 커서 전류가 적게 흐르는 상태(OFF state)에서 저항이 작아져 전류가 많이 흐르는 상태(ON state)로 바뀌는 것을 의미한다. 소자가 이와 같은 메모리 거동을 보이기 위해서는 우선 Electro-forming 단계를 거쳐야 한다. MIM 구조는 Forming에 의해 저항이 큰 상태에서 저항이 작은 상태로 전기적 특성이 변화하고 이를 바탕으로 스위칭 특성을 나타내게 된다. 이성분계 산화물의 경우 Forming 후, 소자에 인가되는 전압이 증가함에 따라 전류가 그림2에서처럼 (a)곡선(low R)을 따르게 된다. 이 후 소자에 가해진 전압이 임계값이 되면 그림2의 (b) 지점에서처럼, 저항이 급격하게 증가하는 현상이 나타난다. 이와 같이 전압에 따라 전류가 급격히 감소하는 현상을 Negative differential resistance (NDR)라고 부른다. 이러한 NDR 거동을 보이는 (b)이후 일정 전압까지는 저항이 큰 상태를 유지하며 (c), Vset 전압이 되면 다시 저항이 낮은 상태로 변화하게 된다. 따라서 소자에 펄스로 Vreset과 Vset을 인가하면 저항이 큰 상태(off state)와 저항이 작은 상태(on-state)를 번갈아 구현할 수 있다.

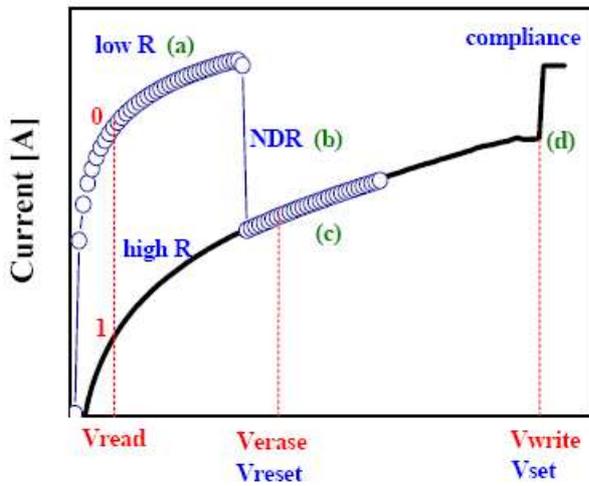


그림 2. DC sweep 모드에서 ReRAM의 전류 전압 특성^[14]
Fig. 2 I-V curves of ReRAM

Si/SiO₂/TiO₂ 시료를 사용하여 제작된 소자의 Resistance switching 전류-전압 특성 곡선은 그림 3, 4와 같다. TiO₂ 박막 소자가 Forming이 일어난 후 소자의 저항 값이 현저하게 작아진 것을 그림 3, 4의 전류-전압 특성 곡선을 통하여 확인 할 수 있었다. 하지만, 저항이 낮은 Low resistance state^[15]에 있는 소자에 대하여서 행하여진 전류-전압 측정에서는 전압이 증가함에 따라 어떤 점에서 전류가 급격히 감소하는 NDR 현상을 확인 할 수 없었다. 따라서 비록 소자가 외부에서 인가한 전압에 의하여 Forming이 일어나고 이에 의해서 낮은 저항 상태에 도달하였다고 생각되지만, Forming이 일어난 인가전압이 매우 컸고 Forming이 일어난 이후 다시 행한 전류-전압측정에서 NDR현상이 나타나지 않은 것으로 보아 본 연구에서 제작한 Si/SiO₂/TiO₂ 구조의 소자가 정상적으로 스위칭 현상을 나타내고 있는 것이 확인 된 것으로 보기에 는 무리가 있다고 사료된다. 제작한 Si/SiO₂/TiO₂ 구조의 소자에 대해 Forming 상태를 형성하기 위해 인가한 전압은 116 V, 132V 정도였다.

Si/SiO₂/Al₂O₃ 박막 소자의 Resistance switching 전류-전압 특성 곡선은 그림 5, 6과 같다. Al₂O₃ 박막 소자의 전류 전압 특성 곡선에서 보는 바와 같이 Forming이 일어난 후 저항이 떨어지는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만, 저항이 낮은 Low resistance state에서 행하여진 전류-전압 측정에서는 전압이 증가함에 따라 전류가 급격히 감소하는 NDR 현상을 확인 할 수 없었다.

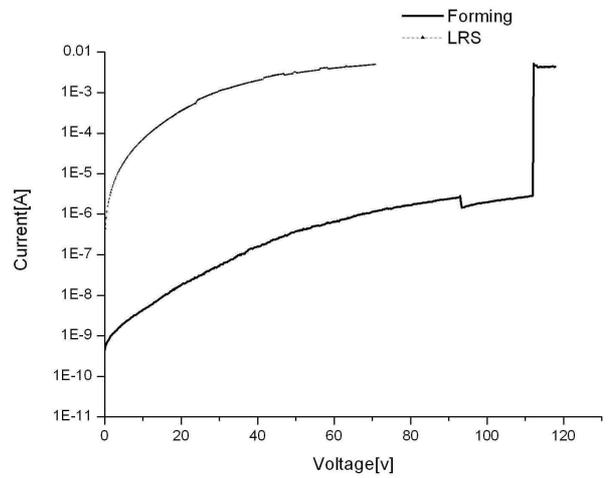


그림 3. TiO₂ 박막 소자(I)의 전류 전압 특성
Fig. 3 I-V curves of a TiO₂/SiO₂/Si device(I).

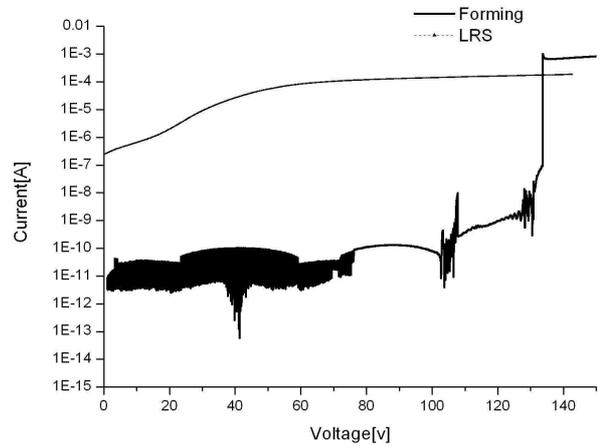


그림 4. TiO₂ 박막 소자(II)의 전류 전압 특성
Fig. 4 I-V curves of a TiO₂/SiO₂/Si device(II).

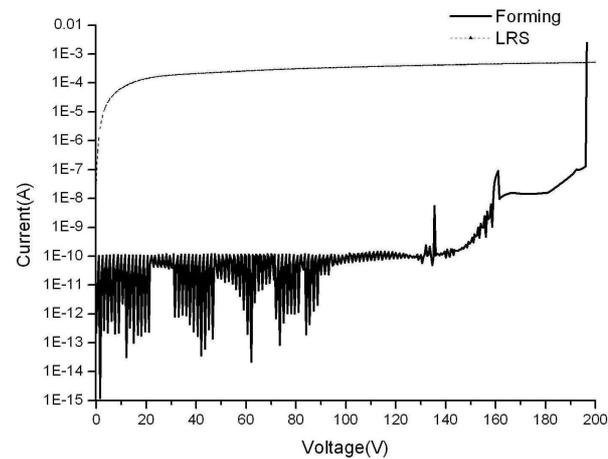


그림 5. Al₂O₃ 박막 소자(I)의 전류 전압 특성
Fig. 5 I-V curves of a Al₂O₃/SiO₂/Si device(I).

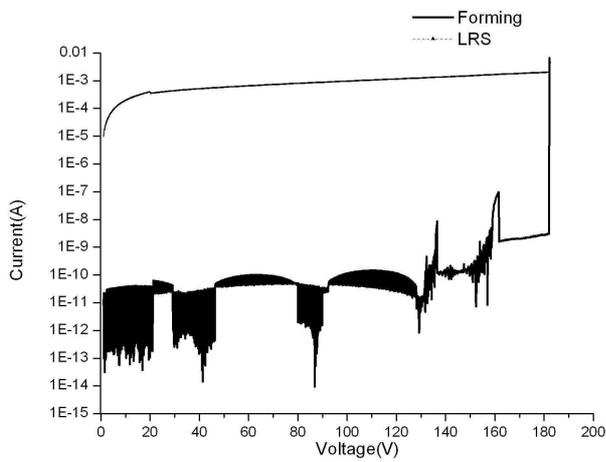


그림 6. Al₂O₃ 박막 소자(II)의 전류 전압 특성
Fig. 6 I-V curves of a Al₂O₃/SiO₂/Si device (II).

따라서 비록 소자가 외부에서 인가한 전압에 의하여 Forming이 일어나고 이에 의해서 낮은 저항 상태에 도달하였다고 생각되지만, Forming이 일어난 인가전압이 매우 컸고 Forming이 일어난 이후 다시 행한 전류-전압 측정에서 NDR 현상이 나타나지 않은 것으로 보아 본 연구에서 제작한 Si/SiO₂/Al₂O₃ 구조의 소자가 정상적으로 스위칭 현상을 나타내고 있는 것이 확인 된 것으로 보기에 무리가 있다고 사료된다. 제작한 Si/SiO₂/Al₂O₃ 구조의 소자에 Forming 상태를 형성하기 위해 인가한 전압은 190 V 정도였으며 Si/SiO₂/Al₂O₃ 구조의 소자에 Planar 타입으로 형성한 두 전극의 간격이 너무 멀었다는 것이 이와 같이 Forming 상태를 형성하는 인가전압의 값이 매우 크게 나타나는 원인 중의 하나로 생각된다.

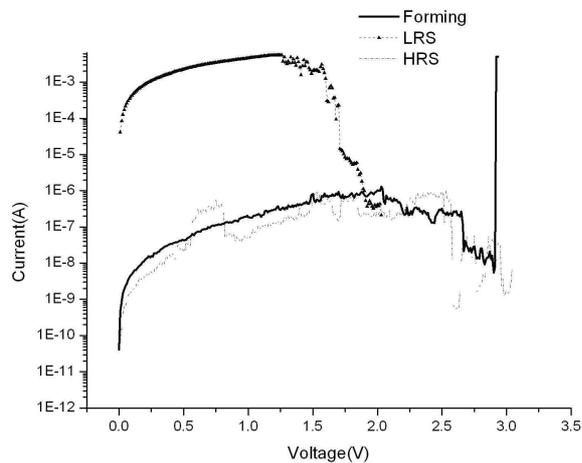


그림 7. MgO 박막 소자의 전류 전압 특성
Fig. 7 I-V curves of a MgO/SiO₂/Si device.

Si/SiO₂/MgO 박막 소자의 Resistance switching 전류-전압 특성 곡선은 그림 7과 같다. MgO 박막 소자의 전류-전압 특성 곡선에서 보는 바와 같이 Forming이 일어난 후 저항 값이 현저하게 떨어지는 것을 확인 할 수 있었다. 이와 같이 MgO 박막 소자는 Forming에 의해 저항이 큰 상태에서 저항이 작은 상태로 전기적 특성이 변화하면서 스위칭 특성을 보이고 있다. MgO 박막 소자는 Forming 후, 소자에 전류-전압 곡선은 전류가 많이 흐르는 상태(ON state)의 저항 값이 작은 전류-전압 곡선(low R)을 따르고 이후 소자에 가해진 전압이 임계값에 도달하였을 때 저항이 급격하게 증가하는 NDR 현상이 나타났다. 하지만, 반복된 측정에서 전류가 많이 흐르는 상태(ON state)에서 전류가 적게 흐르는 상태(OFF state)로 바뀌는 NDR 현상을 재차 확인 할 수 없었다. 따라서 제작된 MgO 박막 소자가 비록 스위칭 특성을 나타냈으나, 반복되는 전류-전압 측정을 통하여 스위칭 현상을 안정적으로 재현하지 못하였다. MgO 박막 소자에서 Forming 상태를 형성하기 위해 인가한 전압은 3V 정도였다.

따라서 Si/SiO₂/TiO₂ Si/SiO₂/Al₂O₃ 구조 소자에 있어서 스위칭의 구현 및 Si/SiO₂/MgO 소자에 있어서의 스위칭 현상의 재현성 및 안정성 확보문제를 해결하기 위해서는 기존의 소자 구조에 대한 검토와 이에 따른 수정, 그리고 추가적인 세밀한 연구가 필요하다고 사료된다.

V. 결 론

금속산화물을 이용하여 소자를 제작하여 전기적 특성을 조사하였다. 소자는 전극을 Planar (top-top)구조로 제작하였으며, 전압을 선형적으로 인가하여 소자의 전류-전압 특성을 측정하여 저항변화를 확인하였다.

Si/SiO₂/TiO₂ 소자와 Si/SiO₂/Al₂O₃ 소자는 Forming이 일어난 후 저항이 떨어지는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만, 두 소자 모두에서 메모리 동작을 실현하기 위해 필수적인 NDR 현상을 확인 할 수 없었다.

Si/SiO₂/MgO 소자는 Forming에 의해 저항이 큰 상태에서 저항이 작은 상태로 전기적 특성이 변화하면서 스위칭 특성을 보였다. 하지만, 반복된 전류-전압 측정에서 스위칭 현상의 재현성 및 안정성 확보 문제를 해결하지 못하였다.

본 연구 결과는 현재 비휘발성 차세대 메모리로 유력 시되고 있는 소자들 중 ReRAM 분야에서 소자의 개발 및 성능을 개선시키기 위한 기반 기술로서 참고가 될 수 있을 것이다. 또한 비휘발성 메모리 소자를 개발하기 위해서는 향후 스위칭 현상의 재현성 및 안정성을 확보하는 문제가 해결되어야 할 것이며 이를 위해서는 더욱 체계적이고 활발한 연구가 요구된다.

참 고 문 헌

- [1] Yutaka Nishioka, Yutaka Kokaze, Koukou Suu, Hidenobu Matsumura, Hisashi Shima, Fumiyoshi Takano and Hiroyuki Akinaga, "Research and Development of Very High Capacity Nonvolatile Memory Using Transition Metal Oxide, and its Microstructure Fabrication Process", *Ulvac technical journal No.67E*, 1, 2007
- [2] 澤 彰仁, "遷移金屬酸化物による抵抗変化型不揮發性メモリー(ReRAM)" *応用物理*, 第75卷, 第9号, 1109, 2006
- [3] D. S. Kim and C. E. Lee, Y. H. Kim, S. M. Jung and Y. T. Kim, "Growth and Characterization of Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ Thin Films for Resistance Random Access Memory", *Journal of the Korean Physical Society*, 49, S557, 2006
- [4] J M Teixeira, J Ventura, R Fermento, J P Araujo, J B Sousa, P Wisniowski, and P P Freitas "Electroforming, magnetic and resistive switching in MgO-based tunnel junctions", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42, 105407, 2009
- [5] K. Tsunoda, Y. Fukuzumi, J. R. Jameson, Z. Wang, P. B. Griffin, and Y. Nishi, "Bipolar resistive switching in polycrystalline TiO₂ films", *APPLIED PHYSICS LETTERS* 90, 113501, 2007
- [6] S.A. Song, "High Resolution Microscopy Approaches for Phase-Change Random Access Memory (PRAM)", *Microsc Microanal* 13(Suppl 2), 80, 2007
- [7] Donghyuk Yeom, Jeongmin Kang, Myoungwon Lee, Jaewon Jang, Junggwon Yun, Dong-Young Jeong, Changjoon Yoon, Jamin Koo and Sangsig Kim, "ZnO nanowire-based nano-floating gate memory with Pt nanocrystals embedded in Al₂O₃ gate oxides", *Nanotechnology* 19, 395204, 2008
- [8] Musarrat Hasan, Rui Dong, Hyejung Choi, Jaesik Yoon, Ju-bong Park, Dong-joon Seong, and Hyunsang Hwang, "Dependence of the Metal Electrode and Improved Pulse Switching Speed of La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ as a Resistance Change Memory Device", *J. Electrochem. Soc.*, 156(4), H239, 2009
- [9] D. S. Kim, C. E. Lee, Y. H. Kim, S. M. Jung and Y. T. Kim, "Growth and Characterization of Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ Thin Films for Resistance Random Access Memory", *Journal of the Korean Physical Society*, 49, S557, 2006
- [10] M. Villafuerte, G. Juárez, S. Duhalde, F. Golmar, C. L. Degreaf and S. P. Heluani, "Resistance switching induced by electric fields in manganite thin films", *Journal of Physics: Conference Series* 59, 483, 2007
- [11] Sanghee Won, Seunghee Go, Kwanwoo Lee, and Jaegab Lee, "Resistive Switching Properties of Pt/TiO₂/n+-Si ReRAM for Nonvolatile Memory Application", *Electronic Materials Letters*, 4(1), 29, 2008
- [12] S. Kato, S. Nigo, J. W. Lee, M. Mihalik, H. Kitazawa and G. Kido, "Transport Properties of Anodic Porous Alumina for ReRAM", *Journal of Physics: Conference Series* 109, 012017, 2008
- [13] Sanghee Won, Seunghee Go, Jaegab Lee, "Resistive switching characteristics in TiO₂ ReRAM with top electrode of Co selectively formed on SAMs printed patterns", *Solid State Phenomena* 124, 603, 2007
- [14] 이동수, 심현준, 최두호, 황현상, "차세대비휘발성 Oxide 저항변화 메모리(ReRAM)", *물리학과 첨단기술*, September, 30, 2005
- [15] B. W. Alphenaar, Z. A. K. Durrani, A. P. Heberle, and M. Wagner, "Resistance bi-stability in resonant tunneling diode pillar arrays", *Appl. Phys. Lett.*, 66(10), 1236, 1995
- [16] Kyooho Jung, Hongwoo Seo, Nambin Kim,

Yongmin Kim, Hyunsik Im, Jae-Wan Park, Min Kyu Yang and Jeon-Kook Lee, "Temperature-Dependent Switching Current of Cr-Doped SrZrO₃/SrRuO₃ Deposited for ReRAM Applications by Using PLD", Journal of the Korean Physical Society, 49, 1071, 2006

※ 이 연구는 2009년도 경원대학교 지원에 의한 결과임

저자 소개

최 성 재(정회원)



- 1981년 충남대학교 전자공학과(공학사)
- 1985년 한양대학교 전자공학과(공학석사)
- 2004년 명지대학교 전자공학과(공학박사)
- 1988년 ~ 현재 경원대학교 전자통신

공학부 전자공학과 교수

<관심분야> : 초전도 재료, 반도체 소자 제조공정기술, RF 회로 해석 및 설계

이 원 식(정회원)



- 1970년 동국대학교 물리학과 (이학사)
- 1983년 건국대학교 물리학과(이학석사)
- 1979년 ~ 2007년 경원전문대학 전기공학과
- 2007년2월 ~ 현재 경원대학교 자율

교양학부 교수

<관심분야> : 반도체 소자 및 응용분야