

논문 2011-6-2

금속산화 박막 전기소자의 전기적 특성 연구

A Study on the Electrical Properties of Transition Metal Oxides Thin Film Device

최성재*

Sung-Jai Choi

요약 AlO_x 박막 소자를 제작하여 전기적 특성을 조사하였다. 소자는 Electrode를 Top-bottom구조로 제작하였으며 스위칭 특성을 연구하기 위해 전극간의 AlO_x 박막의 전도특성이 측정되었다. 박막소자의 저항변화는 전압을 선형적으로 인가하여 측정하였다. 제작된 소자는 MIM구조로써 외부에서 인가하는 전기적 신호에 의하여 전기전도도가 큰 On-state와 전기전도도가 낮은 Off-state로 바뀌는 특성을 나타내었다. 본 연구에 사용된 AlO_x 박막은 초기 저항 상태가 저저항 On 상태였으며, 전압을 인가함에 따라 저저항 On 상태와 고저항 Off 상태의 가역적 저항 변화 특성을 나타내었다. 본 연구를 통하여 AlO_x 박막소자는 차세대 비휘발성 메모리로는 물론 다른 전기적 응용도 기대되는 물질임을 확인하게 되었다.

Abstract We have investigated the electrical properties of AlO_x thin film device. The device has been fabricated top-bottom 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 AlO_x thin film device. Fabricated AlO_x thin film device with MIM structure is changed from a high conductive On-state to a low conductive Off-state by the external linear voltage sweep. It is found that the initial resistance of the AlO_x thin film is low-resistance On state and reversible switching occurs. Consequently, we believe AlO_x thin film is a promising material for a next-generation nonvolatile memory and other electrical applications.

Key Words : AlO_x thin film, Metal-insulator-metal structure, Low resistance state, High resistance state

1. 서 론

정보통신산업의 급격한 발전에 힘입어 쌍방향 통신이 가능하게 되었고 문자, 영상, 음성과 같은 정보들이 빠르고 효율적으로 처리할 수 있는 데이터 처리 방식의 개선 방안이 모색되고 있다. 현재 더 많은 양의 데이터를 더욱 빠르게 처리하면서도 정보보호의 안정성을 보장하기 위한 방안으로 메모리 소자의 동작특성 개선에 대한 연구

가 활발하게 진행되고 있다. 기존의 메모리 저장장치인 휘발성 메모리의 성장속도로는 현재 사용되는 크기의 데이터의 저장과 전송속도를 안정적으로 만족시키기에는 현재 포화 상태에 다다랐다는 분석이 지배적으로 차세대 메모리의 개발 요구가 극대화되어지고 있다. 따라서 고용량 정보저장과 초고속 처리속도를 가지는 비휘발성 메모리 소자의 개발¹⁻³⁾ 필요성이 대두되고 있다. 기존의 플래시 메모리에 비해 비휘발성 메모리 소자가 필요로 하는 성능 저 전력 소비, 데이터의 장시간 유지 능력, 비휘발성의 개선, 저전압에서도 빠른 읽기/쓰기 동작특성, 최악의 경우에서도 데이터의 안정성이 보장되어야 한다.

*정회원, 경원대학교 IT대학 전자통신공학부 전자공학과
접수일자 2011.10.19, 수정완료 2011.11.12
게재확정일자 2011.12.16

현재 각광받는 차세대 비휘발성 메모리로는 ReRAM (resistance RAM)^[4-9] 이 가장 유력시 되는 소자인데 기존의 CMOSFET 소자와 응용이 가장 용이하다는 이점을 갖는다. ReRAM은 현재 TR의 소스영역에 펄스전압이 인가되는 경우 10배 이상의 전압 변화를 나타나게 되는 특성을 응용한 것으로 각 연구실에서 단위소자 형태로 기초물성과 소자 특성에 대한 연구가 진행되고 있는 단계이다. 본 연구에서는 AlO_x 박막을 이용하여 소자를 제작하고 소자의 전기적 특성을 조사하였다. 제작된 소자는 Top-bottom전극 구조로 하였고 전류 전압 특성측정을 통하여 소자의 저항 변화 현상을 비교분석하고 AlO_x 박막의 성장 조건 중 O_2 분압을 4가지 조건으로 변화 시켜서 각 조건에 따른 소자의 안정성을 조사하였다.

II. 실험

본 연구에서는 Magnetron sputter로 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판을 사용하여 소자를 제작하기 위한 AlO_x 박막을 성장하였다. AlO_x 박막은 성장 시 성장실 내의 O_2 분압을 20%, 40%, 60%, 80% 로 한 네 종류의 박막을 성장하였다. AlO_x 박막의 성장 조건은 Al_2O_3 타겟과 기판과의 거리는 7cm, 성장실 내의 초기 압력은 2.5×10^{-6} Torr, 성장 시 압력은 1.0×10^{-2} Torr이었으며, Ar은 12 SCCM(Standard Cubic Centimeter per Minute), O_2 는 각각 6 SCCM, 12 SCCM, 18 SCCM, 24 SCCM으로 흘려주면서 RF power를 150W로 하여 110분 동안 성장하였다.

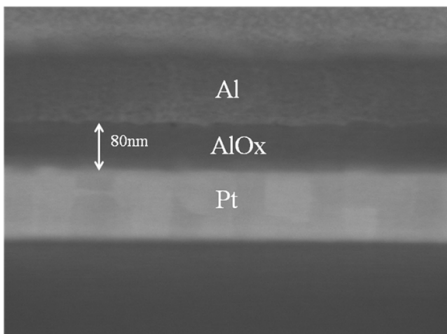


그림 1. Pt/Ti/SiO₂/Si 기판을 사용하여 스퍼터로 성장한 AlO_x 박막의 SEM 단면 사진

Fig. 1. SEM cross-section photograph of an AlO_x film grown on a Pt/Ti/SiO₂/Si substrate using Magnetron sputter

AlO_x 박막이 성장된 시료는 박막 두께가 80nm이며 Metal - insulator - metal(MIM)구조의 소자를 제작하기 위하여 기판의 Pt층을 하부 전극으로 사용하였다.

그림 1은 성장한 시료를 Focused Ion Beam(FIB) 챔버 안에서 단면을 식각한 후 촬영한 SEM 사진이다. 제작한 MIM구조 소자에 대한 전류-전압 특성 측정은 Semiconductor Parameter Analyzer(Keithley 4200scs)와 Low noise 측정 시스템을 연결하여 실시하였다. 소자의 하부 전극은 기판의 Pt층을 사용하였고, 상부 전극으로는 직경 $300\mu\text{m}$, 두께 150nm의 Al 전극을 사용하였다.

III. 결과 및 논의

금속 산화물을 이용한 MIM 구조를 ReRAM 소자로 사용하기 위해서는 메모리 특성을 가져야 한다. 이는 외부에서 적당한 전기 신호가 인가될 때, 소자의 저항이 커서 전류가 적게 흐르는 상태(OFF state)에서 저항이 작아져 전류가 많이 흐르는 상태(ON state)로 변환 되는 것을 의미한다. 이와 같이 전류의 크기에 의해 저항 변화가 일어나는 스위칭을 Unipolar 스위칭 현상이라 하며 이성분계(Binary) 산화물 박막 소자^[10-15]에서 주로 나타난다.

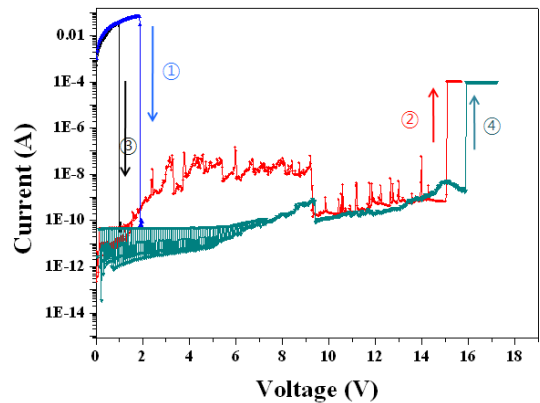


그림 2. AlO_x 박막(O_2 분압 40%) 소자의 전류-전압 특성. 괄호 숫자는 측정 순서를 나타냄.

Fig. 2. The bias dependent resistance switching characteristics in an AlO_x film(Oxygen partial pressure 40%) device. The numbers in the parenthesis represent the measurement sequence.

그림 2는 AlO_x 박막 소자에서 측정된 가역적 스위칭 특성 곡선으로 이성분계 산화물 계열의 스위칭 특성인 unipolar 스위칭을 나타낸다. 가역적인 스위칭 현상을 나타내는 대부분의 이성분계 산화물 박막 스위칭 소자는 초기 저항이 수 kΩ ~ 수천 MΩ의 저항을 가지는 절연체 박막의 특성을 보이며 비교적 높은 전압(V_{set})에서 초기의 고저항 Off 상태가 Electro-forming을 통하여 저저항의 On 상태로 변화한다. Electro-forming 이후 소자에 인가되는 전압이 증가함에 따라 낮은 저항의 전류-전압 곡선을 따르며 소자에 가해진 전압이 임계값(V_{reset})이 되면 다시 저항이 급격하게 증가하는 현상이 나타난다.

이와 같이 전압에 따라 전류가 급격히 감소하는 현상을 Negative differential resistance (NDR)라고 부른다. 이러한 NDR 거동을 보인 후 일정 전압까지는 저항이 큰 상태를 유지하며 또 다른 임계 전압(V_{set})이 되면 다시 저항이 낮은 상태로 변화하게 된다. 이성분계 산화물 박막 소자의 경우 Forming 후, 소자에 V_{reset}과 V_{set}을 인가하면 저항이 큰 상태(Off state)와 저항이 작은 상태(On-state)를 번갈아 구현할 수 있다.

하지만, 본 연구에서 제작한 AlO_x 박막 소자는 흥미롭게도 초기 상태가 저저항의 On 상태에서부터 시작한다. 즉 본 연구에서 성장한 AlO_x 박막의 초기 저항 값은 수십 Ω으로 전형적인 절연체 박막 상태보다는 금속에 가까운 아주 작은 저항 값을 가지고 있으며 이와 같은 특성은 산소 분압을 다르게 하여 성장한 모든 시료에서 공통적으로 나타났다.

그림 2는 AlO_x 박막(성장 시 O₂ 분압 40%) 소자에서 측정된 가역적 저항 변화 특성 곡선으로 이성분계 산화물 계열의 스위칭 특성인 Unipolar 스위칭을 잘 보여주고 있다. 초기 상태에서 0V로부터 전압이 점차 증가함에 따라 전류가 6×10⁻²A까지 증가하다가 2V에서 3×10⁻¹¹A로 급격히 감소하는 NDR 거동을 보여주고 있으며 다시 0V로부터 전압을 증가시켰을 때 15V에서 저항이 급격히 감소하는 스위칭 현상을 나타내었다. 이는 이성분계 산화물 박막 소자에서 나타나는 저항 변화 메커니즘에서의 필라멘트가 형성되는 Forming 과정과 Forming에 의해 형성된 필라멘트가 끊어졌다 연결되었다 하면서 가역적인 저항의 변화를 나타낸다는 일반적인 해석과 다른 현상이다. AlO_x 박막 소자에서 나타나는 이와 같은 현상에 대한 연구^[16]는 이미 보고된 바 있으며, 저저항의 On 상태와 고저항의 Off 상태에서의 전류 수송현상이 각각 다

른 메커니즘에 의한 것에 따른 결과라고 설명하고 있다.

즉, 저저항의 On 상태에서는 필라멘트에 의한 전류 수송이 주를 이루고 고저항의 Off 상태에서는 열에너지가 전자를 묶어두는 인력을 능가하는 최소 에너지보다 클 때 전자를 방출시키는 Thermionic emission에 의한 전류 수송 현상이 지배적인 것에 따른 결과라고 설명하고 있다. 따라서 본 연구에서 제작한 AlO_x 박막 소자는 초기 상태에서 이미 소자 내부에 금속성 필라멘트가 형성되어 있으며 바이어스를 반복하여 인가해 줌에 따라 이 필라멘트가 상부 전극과 하부 전극 사이에서 단락과 연결을 반복하면서 가역적인 저항 변화를 통한 스위칭 현상을 나타내게 되는 것이다.

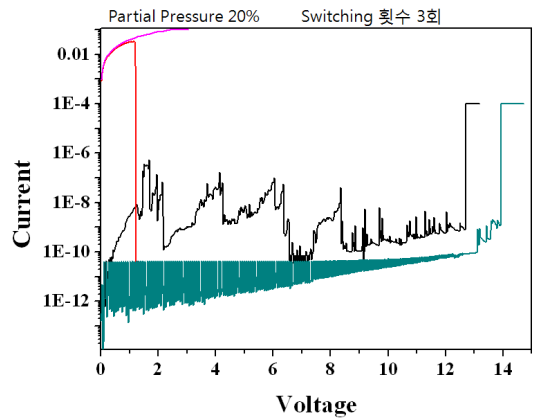


그림 3. AlO_x 박막(O₂ 분압 20%) 소자의 전류-전압 특성. Fig. 3. The bias dependent resistance switching characteristics in an AlO_x film(Oxygen partial pressure 20%).

그림 3은 AlO_x 박막(성장 시 O₂ 분압 20%) 소자에서 측정된 가역적 저항 변화 특성 곡선으로 이성분계 산화물 계열의 스위칭 특성인 Unipolar 스위칭을 잘 보여주고 있다. 성장 시 O₂ 분압 20%인 AlO_x 박막 소자의 경우 AlO_x 박막의 초기 저항 값은 금속에 가까운 아주 작은 저항 값을 가지고 있으며 이와 같은 특성은 AlO_x 박막 성장 시 산소 분압이 작았기 때문으로 박막은 내부에 금속성 결합을 가졌을 것으로 사료된다. 다만, 본 연구에서 사용된 시료 중에서 가장 적은 연속 스위칭 횟수를 나타내어, 스위칭 현상의 안정성 면에 있어서 열등한 결점을 보이고 있다.

그림 4는 AlO_x 박막(성장 시 O₂ 분압 40%) 소자에서 측정된 가역적 저항 변화 특성 곡선으로 이성분계 산화

물 계열의 스위칭 특성인 Unipolar 스위칭을 잘 보여주고 있다.

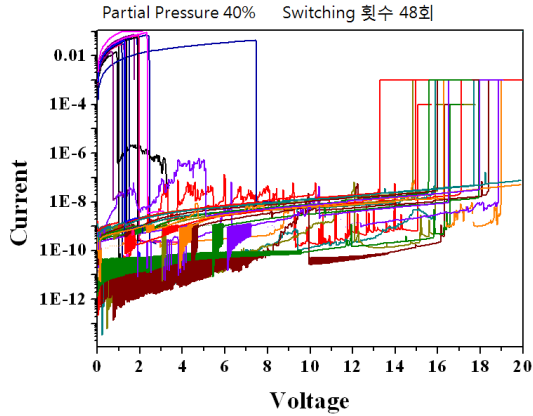


그림 4. AlO_x 박막(O₂ 분압 40%) 소자의 전류-전압 특성.
Fig. 4. The bias dependent resistance switching characteristics in an AlO_x film(Oxygen partial pressure 40%).

성장 시 O₂ 분압 40%인 AlO_x 박막 소자의 경우 AlO_x 박막의 초기 저항 값은 금속에 가까운 아주 작은 저항 값을 가지고 있으며 이와 같은 특성은 AlO_x 박막 성장 시 산소 분압이 작았기 때문에 박막은 내부에 금속성 결함을 가졌을 것으로 사료된다. O₂ 분압 40%인 AlO_x 박막 소자는 본 연구에서 사용된 시료 중에서 가장 많은 연속 스위칭 횟수를 나타내어, 스위칭 현상의 안정성 면에 있어서 가장 우수한 특성을 보이고 있다.

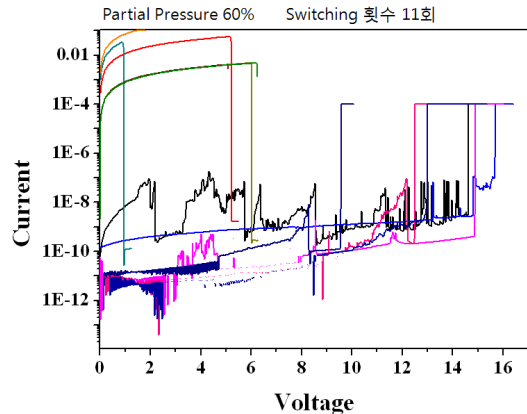


그림 5. AlO_x 박막(O₂ 분압 60%) 소자의 전류-전압 특성.
Fig. 5. The bias dependent resistance switching characteristics in an AlO_x film(Oxygen partial pressure 60%).

그림 5는 AlO_x 박막(성장 시 O₂ 분압 60%) 소자에서 측정된 가역적 저항 변화 특성 곡선으로 이성분계 산화물 계열의 스위칭 특성인 Unipolar 스위칭을 잘 보여주고 있다. 성장 시 O₂ 분압 60%인 AlO_x 박막 소자의 경우 AlO_x 박막의 초기 저항 값은 작은 저항 값을 가지고 있으며 이와 같은 특성은 성장 시 O₂ 분압 60%인 AlO_x 박막 소자가 초기에 이미 저저항의 On 상태이었으며 박막 내부에 금속성 결함을 가졌을 것으로 사료된다. O₂ 분압 60%인 AlO_x 박막 소자는 11회의 연속 스위칭 횟수를 보이고 있다.

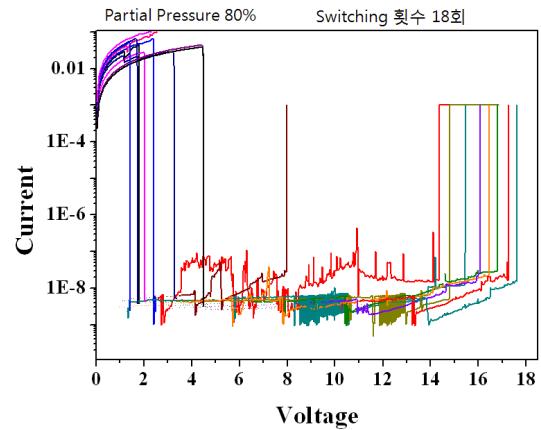


그림 6. AlO_x 박막(O₂ 분압 80%) 소자의 전류-전압 특성.
Fig. 6. The bias dependent resistance switching characteristics in an AlO_x film(Oxygen partial pressure 80%).

그림 6은 AlO_x 박막(성장 시 O₂ 분압 80%) 소자에서 측정된 가역적 저항 변화 특성 곡선으로 역시 이성분계 산화물 계열의 스위칭 특성인 Unipolar 스위칭을 잘 보여주고 있다. 성장 시 O₂ 분압 80%인 AlO_x 박막 소자의 경우 AlO_x 박막의 초기 저항 값은 본 연구에서 제작된 다른 시료에 비해 큰 값을 보이고 있다. 이는 본 연구에서 제작된 다른 시료에 비해 박막의 성장 시 O₂ 분압이 가장 컸기 때문인 것으로 사료된다. 하지만, 성장 시 O₂ 분압 80%인 AlO_x 박막 소자의 경우도 초기 상태에서 작은 저항 값을 나타내고 있으며 이와 같은 특성은 성장 시 O₂ 분압 80%인 AlO_x 박막 소자도 초기에 이미 저저항의 On 상태이었으며 박막 내부에 금속성 결함을 가졌을 것으로 사료된다. O₂ 분압 80%인 AlO_x 박막 소자는 18회의 연속 스위칭 횟수를 보이고 있다.

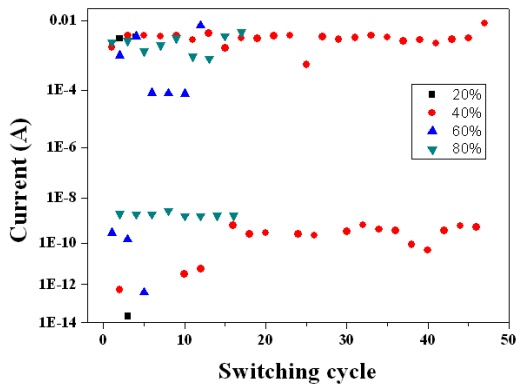


그림 7. AIO_x 박막 소자의 성장 시 산소 분압에 따른 스위칭 횟수와 전류 특성

Fig. 7. The number of switching and currents characteristics in an AIO_x film with oxygen partial pressure.

그림 7은 본 연구에서 제작한 AIO_x 박막 소자들의 성장 시 산소 분압에 따른 스위칭 횟수와 전류 특성이다. 박막 소자가 저저항 상태에 있는 On 상태의 경우 대부분의 소자에 흐르는 전류 값은 비슷했으며 고저항 상태인 Off 상태의 경우 성장 시 산소 분압이 40%인 박막의 경우가 가장 큰 저항 값을 나타냈다. 또한 스위칭의 안정성 측면에서도 성장 시 산소 분압이 40%인 박막 소자의 경우가 월등히 우수한 특성을 보였다.

따라서 본 연구의 결과에 의하면 박막의 성장 시 산소 분압이 40%인 경우가 AIO_x 박막을 소자화하기에 가장 적합한 성장 조건으로 사료된다. 다만, 본 연구에서 제작된 AIO_x 박막 소자의 경우 일반적인 이성분계 산화물 계열의 스위칭 특성인 Unipolar 스위칭을 보이고는 있지만, 일반적인 이성분계 산화물 계열의 스위칭 소자에서 보이는 초기 상태와 다르게 Forming 과정을 거치지 않고 초기 상태가 저저항 On상태로 시작된다는 것은 성장된 박막의 물성에 대한 좀 더 세밀한 연구가 요구된다는 것을 나타낸다. 또한, 좀 더 안정적인 스위칭 특성을 확립해야 할 방법을 강구해야할 것이다.

따라서 AIO_x 박막을 스위칭 소자화하기 위해서는 AIO_x 박막의 특성에 대한 세밀한 연구와 안정적인 스위칭의 구현 및 스위칭 현상의 재현성과 안정성 확보가 요구되며 이 문제를 해결하기 위해서는 기존의 소자 구조에 대한 검토와 이에 따른 수정, 그리고 추가적인 세밀한 연구가 필요하다고 사료된다.

IV. 결론

AIO_x 박막을 이용하여 소자를 제작하고 그 전기적 특성을 조사하였다. 소자는 전극을 Top-bottom 구조로 제작하였으며, 전압을 선형적으로 인가하여 소자의 전류-전압 특성을 측정하여 저항변화를 확인하였다.

AIO_x 박막소자는 대부분의 이성분계 산화물 박막 소자에서 나타나는 Unipolar 특성을 나타냈으나 대부분의 이성분계 산화물 박막 소자에서 나타나는 Forming 과정 없이 저저항 On 상태에서부터 시작하여 가역적인 저항 변화 스위칭현상을 관측할 수 있었다.

스위칭의 안정성 측면에서는 성장 시 산소 분압이 40%인 AIO_x 박막 소자의 경우가 월등히 우수한 특성을 보였다. 하지만, 반복된 전류-전압 측정에서 스위칭 현상의 안정성 확보와 관련된 스위칭 횟수에 있어서는 만족할 만한 결과를 얻지 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 것이며 이를 위해서는 더욱 체계적이고 활발한 연구가 요구된다.

참고 문헌

- [1] Yutaka Nishioka, Yutaka Kokaze, Koukou Suu, Hidenobu Matsumura, Hisashi Shima, Fumiyoshi Takano and Hiroyuki Akinaga, "遷移金屬酸化物を用いた超大容量不揮發性メモリとその極微細加工プロセスに関する研究開發", Ulvac technical journal No.67E, 1, 2007
- [2] 이동수, 심현준, 최두호, 황현상, "차세대 비휘발성 Oxide 저항변화 메모리(ReRAM)" 물리학과 첨단 기술, September, 30, 2005
- [3] 최성재, 이원식, " 이성분계 금속산화물의 물성연구", 한국인터넷방송통신학회 춘계 학술대회 논문집, p229-232, 2009
- [4] 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
- [5] M. Villafuerte, G. Juárez, S. Duhalde, F. Golmar, C. L. Degreef and S. P. Heluani, "Resistance switching induced by electric fields in manganese thin films", Journal of Physics: Conference Series 59, 483, 2007
- [6] 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
- [7] 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
- [8] 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
- [9] 최성재, 이원식, "산화금속의 전기적 스위칭 특성 연구", 한국인터넷방송통신학회논문지, 9권3호, p173-178, 2009
- [10] Dongsoo Lee, Hyejung Choi, Hyunjun Sim, Dooho Choi, Hyunsang Hwang, Myoung-Jae Lee, Sun-Ae Seo, and I. K. Yoo, "Resistance Switching of the Nonstoichiometric Zirconium Oxide for Nonvolatile Memory Applications", IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, VOL. 26, NO. 9, 719, 2005
- [11] C. Rohde, B. J. Choi, D. S. Jeong, S. Choi, J-S Zhao, and C. S. Hwang, "Identification of a determining parameter for resistive switching of TiO₂ thin films", Appl. Phys. Lett. vol 86, 262907, 2005
- [12] M. Villafuerte, S. P. Heluani, G. Juárez, and G. Simonelli, "Electric-pulse-induced reversible resistance in doped zinc oxide thin films", Appl. Phys. Lett. vol 90, 052105, 2007
- [13] J. C. Bruyere and B. K. Chakraverty, "Switching and Negative Resistance in Thin Films of Nickel Oxide", Appl. Phys. Lett. vol 16, 40, 1970
- [14] I. H. Inoue, S. Yasuda, H. Akinaga, and H. Takagi, "Nonpolar resistance switching of metal/binary-transition-metal oxides/metal sandwiches: Homogeneous/inhomogeneous transition of current distribution", PHYSICAL REVIEW B 77, 035105, 2008
- [15] Kyoocho jung, Joonhyuk choi, Yongmin Kim, Hyunsik Im, "Resistance switching characteristics in Li-doped NiO", J. Appl. Phys. Vol 103, 1, 2008
- [16] Jae-Hoon Song, Yongmin Kim, Kyoocho Jung, Hyunsik Im, WoongJung and Hyungsang Kim, "Reversible resistance switching characteristics in AlO_x films grown using sputtering", New Physics, 59(1), 90, 2009

저자 소개

최 성 재(중신회원)



- 1981년 충남대학교 전자공학과(공학사)
 - 1985년 한양대학교 전자공학과(공학석사)
 - 2004년 명지대학교 전자공학과(공학박사)
 - 1988년~2006. 경원전문대학전자공학과교수
 - 2007년~ 현재 경원대학교 전자공학과 교수
- <관심분야: 초전도 재료, 반도체 소자 제조공정기술, RF 회로 해석 및 설계>

※ 이 논문은 2011년도 경원대학교 지원에 의한 결과임.