

이원계 SiO₂ 와 TiO₂ 박막의 저항 변화 특성

박인성 · 김경래¹ · 안진호^{2*}

한양대학교 디스플레이공학연구소, ¹한양대학교 정보디스플레이공학과,
²한양대학교 재료공학과

Resistance Switching Characteristics of Binary SiO₂ and TiO₂ Films

In-Sung Park, Kyong-Rae Kim¹, and Jinho Ahn^{2*}

Information Display Research Institute, Hanyang University, Seoul, Korea

¹Department of Information Display Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

초 록: 이원계 산화막인 비정질 SiO₂와 다결정 TiO₂의 저항 변화 특성을 연구하였다. Metal-Insulator-Metal의 저항 소자를 형성하여 전압 sweep에 의한 I-V를 측정하여 저항 상태를 확인하였다. 즉, 낮은 저항 상태 (LRS) 와 높은 저항 상태 (HRS) 의 두 가지 저항 상태가 존재하였으며, LRS는 전압에 의한 절연체의 불완전한 breakdown 후에, HRS는 전압에 의한 negative differential resistance 후에 각각 나타났다. LRS의 경우에는 Ohmic 전도 mechanism에 의해서, HRS의 경우에는 Schottky contact에 의한 potential barrier의 생성이 저항 상태를 결정한다고 제안하였다. 즉, potential barrier의 생성과 소멸이 두 저항 상태를 형성한다고 할 수 있다. 유전율이 높은 TiO₂가 SiO₂에 비하여, 낮은 동작 특성 전압을 나타내었으며, 1 V에서의 저항비도 높았다.

Abstract: The resistance switching characteristics of amorphous SiO₂ and poly-crystalline TiO₂ were investigated. Both films exhibit well defined switching characteristics with low and high resistance states. From I-V curve analyses, it was found that the low resistance states of both films obey an ohmic conduction mechanism and the high resistance states show generation of a Schottky potential barrier. Regarding the mechanism for resistance switching of the binary oxide, it is suggested that the generation and annihilation of potential barriers accounts for the changes to the high resistance state and low resistance state, respectively. The device operation characteristic parameters such as reset and set voltages of TiO₂ are distinctly smaller than those of SiO₂, indicating that the values are related to the dielectric constant.

Key words: resistance switching behavior, binary metal oxide, SiO₂, TiO₂

1. 서 론

차세대 비휘발성 메모리로 각광받는 저항변화 메모리 (resistance random access memory, Re-RAM) 는 기본적으로 Metal-Insulator-Metal (MIM)

구조를 가지며, 고저항과 저저항의 두 가지로 저항이 스위칭하는 특성을 이용한 것이다. Re-RAM 은 낮은 소비 전력, 고집적 그리고 빠른 동작 속도 같은 장점을 지니고 있다.^{1,2)} Re-RAM에 사용되는 절연체는 저항 변화 특성을 지녀야 하는 데, 이러

*Corresponding author
E-mail: jhahn@hanyang.ac.kr

한 저항 변화 특성은 이원계 산화막,³⁻⁵⁾ perovskite 물질,⁶⁾ 그리고 유기 물질⁷⁾과 같이 다양한 물질에서 찾아 볼 수 있다.

저항 변화 특성은 절연체의 bandgap과 유전율에 따라 차이를 보이기 때문에 절연체의 선택은 Re-RAM의 동작을 결정짓는 중요한 요소이다.⁸⁾ 그 중에서 이원계 산화막은 정확한 조성 조절을 쉽게 할 수 있다는 장점이 있다. NiO^{3,4)}나 TiO₂⁵⁾로 대표되는 이원계 산화막의 저항 변화 특성은 1960년대부터 연구되어 왔고, perovskite 물질보다 더 보편적인 저항 변화 특성을 보이고 있다. 그 중 TiO₂는 비정질, anatase 및 rutile 결정상에서 저항 변화 특성이 관찰되었다. 그 중, 일반적으로 낮은 온도에서도 쉽게 구현되는 상인 anatase TiO₂는 60 이상의 유전율을 가지나 bandgap은 3 eV 정도로 작다.

하지만, 저항 변화 특성을 보이는 이원계 산화막이 많음에도 불구하고 전이금속이 포함된 이원계 산화막에만 그 연구가 집중되고 있다. 특히, SiO₂는 유전율은 3.9로 작으나 9 eV로 높은 에너지 bandgap을 가지고 있고 Si과의 정합성이 우수하여 반도체 소자 등의 전자 소자에 많이 사용되고 있으나, Re-RAM 특성에 대해서는 많이 알려진 바가 없다.

본 연구에서는 이원계 산화막 중에서 유전율이 큰 편에 속하는 다결정 TiO₂와 유전율이 작은 편에 속하는 비정질 SiO₂를 비교하여 유전율이 다른 두 물질의 저항 변화 특성의 동질성과 이질성을 비교하고자 한다. 본 논문에서는 SiO₂와 TiO₂의 동작 전압과 저항비를 포함한 저항 특성과 ohmic conduction과 potential barrier로 저저항 상태와 고저항 상태에 관한 전기 전도 특성에 대해 논의할 것이다.

2. 실험방법

P-type Si(100)을 기판으로 그리고 상하부 전극으로는 모두 Pt를 사용한 MIM Re-RAM 소자 시편을 제작하였다. 상하부 전극은 dc magnetron sputtering system을 이용하였으며, 절연체인 SiO₂와 TiO₂는 rf magnetron sputtering system을 이용하여 증착하였다. 모든 공정은 상온에서 실시되었으며, sputtering system의 기본 진공은 1×10⁻⁶ torr 이하였다. 각 전극과 절연체의 두께는 각각 40 nm였

다. 전기적 특성 측정 위한 상부 전극의 patterning은 일반적인 lift-off 방법으로 실시하였다. 저항 변화는 HP 4155A semiconductor parameter analyzer를 이용한 I-V 특성으로부터 측정하였다. 이 측정은 상온에서 전압을 sweep하는 방법을 이용하였다. 저항 변화 특성을 보이지 않을 때는 고온에서의 N₂ 분위기 열처리를 통해서 저항 변화 특성을 나타내었다. 절연체의 조성과 결정 상태는 Auger electron spectroscopy (AES)와 X-ray diffraction (XRD)를 각각 이용하여 살펴보았다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1(a)와 1(b)는 Pt/Si 기판 위에 증착된 SiO₂와 TiO₂의 AES depth profile이다. TiO₂의 경우에는 상부 전극 Pt가 얇게 증착된 시료이다. SiO₂와 TiO₂ 박막은 Pt 하부전극 위에서 명확한 경계를 가지며, Si, Ti 및 O는 깊이 방향으로 동등한 함유량을 가지고 있다. 즉, Si:O 및 Ti:O가 일정한 비율로 결합한 산화물 박막이 Pt 전극 사이에 증착되었다고 할 수 있다.

증착 후에 열처리를 하지 않은 경우, SiO₂와 TiO₂의 저항 변화 특성은 나타나지 않았다. 따라서, 저항 변화 특성이 온도에 따라서 생기지 않을 후속 열처리 온도를 증가시키면서 확인하였다. SiO₂와 TiO₂의 저항 변화 특성은 N₂ 분위기에서 각각 500°C의 furnace 열처리와 800°C rapid thermal annealing (RTA) 후에 처음으로 나타났다. 이러한 열처리 후의 결정상은 XRD에 의해서 확인할 때, SiO₂는 비정질이었으며, TiO₂는 anatase상과 rutile상이 혼재하고 있는 다결정상이었다.

Fig. 2(a)와 2(b)는 각각 열처리한 후의 SiO₂와 TiO₂의 저항 변화 특성을 보여주고 있다. 이러한

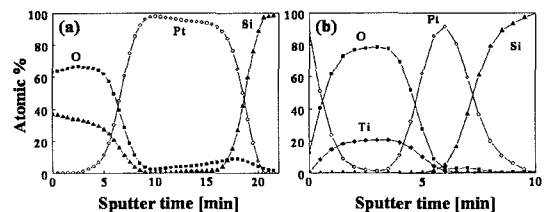


Fig. 1. AES depth profiles of (a) SiO₂ and (b) TiO₂ films on Pt/Si substrate.

저항 특성은 두 시료 모두 forming 과정을 거친 이후에 나타났다. Forming은 절연체에 breakdown이 발생할 때까지 bias를 증가시키면 가능하다. 이 때 전류에 한계치를 두어야만, 절연체가 완전히 breakdown 되지 않고 차후에 저항 변화 특성을 보인다. Forming 과정 후에 저항 변화 특성을 확인하기 위해 또 다시 전압을 sweep하였다. 전압 sweep에 따라서 높은 저항을 가진 HRS (high resistance state)와 낮은 저항을 가진 LRS (low resistance state)가 나타났으며, 이는 반복적으로 재현되었다. Forming 과정 후에는 통상 고전류를 갖는 LRS가 먼저 나타난다. 그림 2에서 LRS를 보면, 전압에 따라서 증가하던 전류가 특정 전압 (V_r)에서 갑자기 떨어지는 특성을 보이고 다시 HRS와 같은 전류가 흐르게 된다. 이 때 V_r 은 reset 전압으로 불리며, 저항이 급격히 감소하는 현상은 negative differential resistance (NDR) 이라 불린다. NDR 후에 바로 전압 증가를 멈추어야만 절연체가 breakdown 되는 것을 막을 수 있고, 저항 변화 현상을 계속적으로 유지할 수 있다. 그리고, 두 번째 전압 sweep으로 전류가 적게 흐르는 HRS가 상태가 초기부터 나타나는 데, 전압을 올리면 특정 전압인 set 전압 (V_s)에서 breakdown이 일어난다. Forming 과정과 마찬가지로 전류 한계치에 의해서 완전한 breakdown을 막을 수 있다. 저항 상태의 변화는 LRS와 HRS의 저항값과 V_r 과 V_s 의 전압값에 약간의 차이는 있으나 반복되는 특성을 보인다. 그림 2의 SiO₂와 TiO₂의 V_r 과 V_s 의 전압값을 비교해보면, SiO₂ 특성 전압값이 TiO₂의 특성 전압값에 비하여 월등히 높다는 것을 알 수 있다. 비정질 이원계 산화막의 경우에 V_r 이 (유전율)^{1/2}에 반비례한다는 상관 관계가 알려져 있다.⁸⁾ 본 연구도 이러한 결과를 바탕으로 보면, 유전율이 높을수록,

낮은 동작 전압을 얻을 수 있다고 할 수 있다. 이는 Re-RAM 소자의 동작과 관련된 특성이므로, 낮은 전압에서 동작하는 소자 구현을 위해서는 높은 유전율을 가진 산화막에 대한 연구가 더 필요하다.

이러한 저항 변화의 원인에 대해서는 여러 가지 논의가 있으나 상변화 메모리 (PRAM)의 경우와 같이 명확하지는 않다. 즉, PRAM의 경우에는 절연체의 상의 변화에 따라서 저항이 달라지나 Re-RAM의 경우에는 그러한 상 변화 없이 동일한 상태에서 저항이 변하기 때문이다. LRS와 HRS의 전도 mechanism을 살펴보고자 I-V 곡선들을 log-log 단위로 변환하였다. 그림 3(a)와 3(b)는 SiO₂와 TiO₂ 두 박막의 LRS와 HRS에서의 전류 변화 양상을 나타낸 그림이다. 그림 3(a)의 LRS 경우에 두 물질 모두 V_r 까지 직선이었으며, 그 기울기는 모두 1이었다. 즉, LRS의 경우에는 Ohmic 특성에 의해서 전하들이 박막을 가로질러서 전극과 전극 사이에 전도가 이루어지고 있다. 이때, I-V 곡선에서의 실제 기울기의 역수는 저항을 나타내는 데, SiO₂와 TiO₂의 LRS에서의 저항값은 각각 510과 52 Ω이었다. SiO₂와 TiO₂의 에너지 bandgap 값이 각각 9와 3 eV이므로, 이러한 저항값은 에너지 bandgap과 연관이 있는 듯하다.

한편, 그림 3(b)의 HRS를 보면, SiO₂의 경우에는 V_s 근방까지는 직선이며, 그 기울기는 1이나, V_s 부근의 높은 전압에서는 이러한 직선에서 벗어난 전도 특성을 보이고 있다. 특히 TiO₂의 경우에는 1 V 보다 훨씬 낮은 전압에서 이미 직선을 벗어나고 있음을 알 수 있다. 즉, HRS의 경우에 높은 전압에서는 Ohmic 특성이 전혀 나타나지 않는다는 것을 알 수 있다. 많은 연구자들이 HRS의 전도 mechanism을 conducting filaments의 소멸에 의해서 이루어진다고 제안하였다. Choi et al.에 의하면

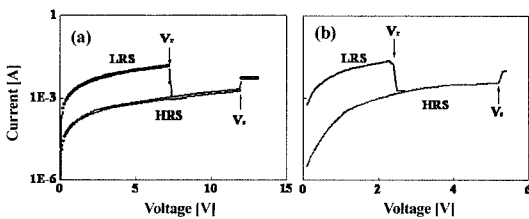


Fig. 2. I-V curves showing two resistance states of (a) SiO₂ and (b) TiO₂ films.

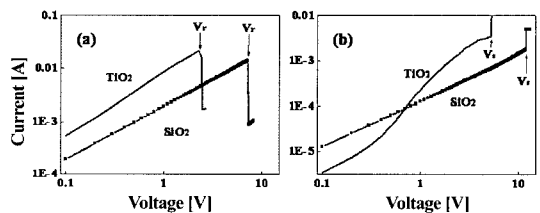


Fig. 3. log-log curves of (a) LRS and (b) HRS for SiO₂ and TiO₂ films.

TiO₂ 박막의 joule heating에 의한 conducting filaments의 생성과 소멸에 의해 이루어진다고 설명하고 있다.⁹⁾ HRS에서의 filaments의 수가 LRS보다 적다 하여도 남아 있는 filaments를 통해 흐르는 전류는 ohmic conduction mechanism을 따른다. 그러나, HRS에서의 ohmic 특성은 오직 낮은 전압 영역에서만 나타나고 전압이 증가할수록 추가적인 전류 전도 mechanism을 보인다.

HRS의 고전압 영역에서 그래프가 직선을 띄지 않는 것은 Schottky contact에 의한 potential barrier의 생성에 의한 것이라고 추정된다. 절연체의 전도 mechanism이, 전극에 기인한 Schottky conduction mechanism인지 박막 내의 결합에서 기인한 Poole-Frenkel mechanism인지 현 단계에서는 불명확하다. 하지만, 어느 경우이던 Schottky contact에 기인한 potential barrier를 상정할 수 있다. 즉, potential barrier의 생성으로 한 전극에서 다른 전극으로 charge carrier의 흐름이 방해받게 되고, 낮은 전류가 흐르는 HRS가 형성되는 것으로 추정한다. HRS에서 이러한 potential barrier의 생성 원인은 LRS에서의 급격한 전류 감소 (NDR)가 계기가 되어 charge carrier의 재분배가 이루어지고 점차적으로 potential barrier가 형성된다고 여긴다. 이는 LRS에서 NDR 이후에 전류의 변화 양상이 HRS와 동일한 것으로 NDR이 HRS의 형성에 연관이 있다고 가설을 세울 수 있다. HRS에서의 완전한 breakdown은 하부전극과 상부전극 사이에 마치 다리를 이어주는 역할을 하는 filaments를 생성하게 한다. 즉, 전하량을 가진 전자와 trap 등이 두 전극 사이에서 percolation 되어, charge carrier들이 자유롭게 전도될 수 있는 filament의 생성에 의해서 LRS가 이루어진다고 볼 수 있다. 그림 4(a)는 LRS에서의 filament의 생성을, 그림 4(b)에서는

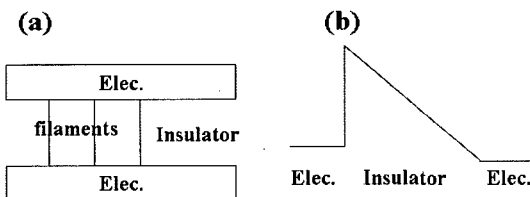


Fig. 4. Suggested conduction mechanisms for (a) LRS and (b) HRS.

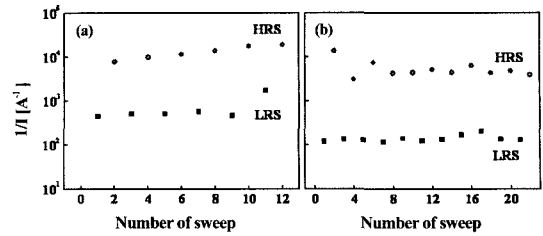


Fig. 5. Resistance variation of LRS and HRS at 1 V with the number of sweep for (a) SiO₂ and (b) TiO₂ films

HRS 계면에서의 potential barrier의 생성을 나타낸 모식도를 나타내었다. 즉, HRS에 보이는 potential barrier의 생성과 소멸이 HRS와 LRS를 결정한다고 할 수 있다.

Fig. 5는 1 V에서 SiO₂와 TiO₂의 저항 변화의 반복성을 나타낸 것으로서, 전압 sweep 회수에 따른 1V에서의 전류값의 역수를 나타낸 그림이다. 즉, LRS와 HRS의 동일한 1V에서의 전류값의 비교로 저항의 변화를 살펴본 것이다. 10-20회 정도의 sweep을 비교해보면, SiO₂와 TiO₂ 모두 급격한 저항 저하는 없었으며, 1 order 정도의 차이가 있으며, TiO₂의 경우가 SiO₂에 비하여 비교적 저항차가 크다는 것을 알 수 있다. 저항차가 크다는 것은 Re-RAM 소자에서의 신호 구분이 용이하다는 것을 의미한다.

4. 결 론

비정질 SiO₂와 다결정의 TiO₂를 절연체로 구성하고 각각의 물질에 상하부 전극으로 Pt를 증착한 MIM구조의 Re-RAM device에 대한 저항 변화 특성을 조사하였다. TiO₂의 reset 그리고 set 전압이 SiO₂의 전압보다 낮다는 것을 확인하였고 이것은 박막의 유전율과 관련된 것으로 보인다. I-V 분석을 통해서 SiO₂와 TiO₂ 모두 LRS에서는 ohmic 특성을 나타내었고 각각의 저항은 510과 52Ω을 나타내었다. 그러나 SiO₂와 TiO₂의 HRS의 높은 전압 영역에서의 I-V curve에 대해서는 Schottky contact에 기인한 potential barrier의 생성을 제안하였다. 이원계 산화막의 저항 변화 특성에 따르면 potential barrier의 생성과 소멸로 HRS와 LRS의 변화를 설명할 수 있다. SiO₂와 TiO₂ 박막의 경우 1 V에서의 저항비를 비교해보면, LRS와 HRS에서

수 십배 정도의 저항 차이가 있음을 알 수 있다. Re-RAM이 차세대 비휘발성 메모리로서 좀 더 발전하기 위해서는 다양한 유전율을 가진 산화막에서의 물리적 특성과 저항 변화 특성에 대해 심도 깊은 연구가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 차세대 비휘발성 메모리 소자 기술개발 사업과 한국학술진흥재단(KRF-2004-005-D00165)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Q. Liu, N. J. Wu, and A. Ignatiev, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2749 (2000).
2. I. G. Baek, M. S. Lee, S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, D.-S. Suh, J. C. Park, S. O. Park, H. S. Kim, I. K. Yoo, U.-I. Chung, and J. T. Moon, *International Electron Devices Meeting*, p587, San Francisco, CA (2004).
3. S. Seo, M. J. Lee, D. H. Seo, E. J. Jeoung, D.-S. Suh, Y. S. Joung, I. K. Yoo, I. R. Hwang, S. H. Kim, I. S. Byun, J.-S. Kim, J. S. Choi, and B. H. Park, *Appl. Phys. Lett.* 85, 5655 (2004).
4. J.-W. Park, J.-W. Park, D.-Y. Kim, and J.-K. Lee, *J. Vac. Sci. Technol. A* 23, 1309 (2005).
5. C. Rohde, B. J. Choi, D. S. Jeong, S. Choi, J.-S. Zhao, and C. S. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* 86, 262907 (2005).
6. Y. Watanabe, J. G. Bednorz, A. Bietsch, Ch. Gerber, D. Widmer, A. Beck, and S. J. Wind, *Appl. Phys. Lett.* 78, 3738 (2001).
7. A. K. Mahapatro, R. Agrawal, and S. Ghosh, *J. Appl. Phys.* 96, 3583 (2004).
8. G. Dearnaley, A. M. Stoneham, and D. V. Morgan, *Rep. Prog. Phys.* 33, 1129, (1970).
9. B. J. Choi, D. S. Jeong, S. K. Kim, S. Choi, J. H. Oh, C. Rohde, H. J. Kim, C. S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, and S. Tiedke, *J. Appl. Phys.* 98, 033715 (2005).