

광화학증착법에 의한 직접패턴 비정질 TiO_x 박막의 제조 및 저항변화 특성

황윤경 · 이우영 · 이세진 · 이홍섭[†]

강원대학교 재료공학과

Resistive Switching Characteristic of Direct-patternable Amorphous TiO_x Film by Photochemical Metal-organic Deposition

Yun-Kyeong Hwang, Woo-Young Lee, Se-Jin Lee, and Hong-Sub Lee[†]

Department of Materials Science and Engineering, Kangwon National University,
1, Kangwondaehak-gil, Chuncheon-si, Gangwon-do 24341, Korea

(Received November 6, 2019; Corrected March 5, 2020; Accepted March 6, 2020)

초 록: 광화학증착법 (PMOD; photochemical metal-organic deposition)을 이용하여 photoresist 및 etching 공정없이 pattern 된 TiO_x resistive switching (RS) 소자를 제작 및 그 특성을 평가하였다. Ti(IV) 2-ethylhexanoate를 출발물질로 사용하였으며 UV 노출시간 10 min에 광화학반응이 완료됨을 FTIR 분석을 통하여 확인하였다. 200 °C 이하 저온공정에서 직접패턴 된 20 nm 두께의 비정질 TiO_x 박막의 균일한 두께의 패턴형성을 Atomic Force Microscopy를 통하여 확인하였다. 별도의 상형성을 위한 후 열처리 공정 없이 4 μm 선폭의 전극위에 형성된 20 nm 두께의 비정질 TiO_x RS 소자는 4V 동작전압에서 on/off ratio 20의 forming-less RS 특성을 나타내었다. Electrochemical migration에 영향을 미치는 grain boundary가 없어 소자간 신뢰성 향상이 기대되며, flexible 기판 또는 저온공정이 요구되는 메모리 소자 공정에서 PMOD 공정이 응용될 수 있음을 보여준다. Selector를 이용하여 crossbar array 구조를 도입할 경우 매우 간단한 구조의 저비용 메모리 소자를 구현할 수 있을 것으로 기대 된다.

Abstract: This study demonstrates direct-patternable amorphous TiO_x resistive switching (RS) device and the fabrication method using photochemical metal-organic deposition (PMOD). For making photosensitive stock solutions, Ti(IV) 2-ethylhexanoate was used as starting precursor. Photochemical reaction by UV exposure was observed and analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy and the reaction was completed within 10 minutes. Uniformly formed 20 nm thick amorphous TiO_x film was confirmed by atomic force microscopy. Amorphous TiO_x RS device, formed as 6 x 6 μm square on 4 μm width electrode, showed forming-less RS behavior in ± 4 V and on/off ratio ≈ 20 at 0.1 V. This result shows PMOD process could be applied for low temperature processed ReRAM device and/or low cost, flexible memory device.

Keywords: Resistive RAM, PMOD, resistive switching, non-volatile memory, patterning process

1. 서 론

Resistive RAM (ReRAM)은 차세대 비휘발 메모리 ferroelectric random access memory (FeRAM), ferroelectric field effect transistor memory (FeFET memory), phase change RAM (PCRAM), spin-torque transfer magnetic RAM (STT-MRAM), resistive RAM (ReRAM) 중 하나로 기존의 charge trap 방식의 아닌 재료의 상태 변화를 이용하는 메모리를 말한다.¹⁻⁸⁾ ReRAM은 전이금속 산화물에서 관찰되는 resistive switching (RS) 특성을 이용하는 메모리 소

자로 산소 이온의 electrochemical migration에 의해 그 RS 특성이 나타난다. 간단한 metal/insulator/metal (MIM) 구조로 crossbar array 구조에 적용할 경우 저비용으로 높은 집적도의 메모리를 구현할 수 있어 많은 연구가 진행되어 왔으나, ion migration RS 메커니즘으로 인하여 신뢰성 확보에 어려움을 겪고 있으며 filament 형성에 필요한 초기 forming process 또한 기술적 과제로 남아있다.⁸⁻¹¹⁾

광화학증착법(PMOD; photochemical metal organic deposition)은 용액증착법(CSD; chemical solution deposition)의 하나로 UV 노광에 의해 광화학반응이 가능한 금속유

[†]Corresponding author

E-mail: hong-sub.lee@kangwon.ac.kr

© 2020, The Korean Microelectronics and Packaging Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

기물(metal-organic precursor)을 출발원료로 사용하여 photoresist를 이용한 별도의 pattern 공정 및 etching 공정 없이 pattern 된 산화물 박막을 얻을 수 있는 공정이다.¹²⁻¹⁴⁾

Fig. 1은 PMOD 공정의 모식도로 먼저 photochemical precursor를 유기용매에 용해한 용액을 제조 후 spin coating을 통하여 기판위에 박막을 형성한다. 이후 soft bake를 통하여 유기용매를 제거한 후 UV exposure를 통하여 metal-organic precursor의 ligand를 분리하게 되며 이 과정에서 일부의 유기물은 가스형태로 휘발되고 일부 유기물은 잔류하게 된다. 메탈 원소의 경우 대기중의 산소와 결합하여 산화물이 형성되는데 UV exposure 후 유기용매에 씻어내면 UV에 노출된 영역만 산화물로 남게 되고 나머지 영역은 유기용매에 용해되어 제거된다. 이후 post bake를 통하여 패턴 된 박막 내의 잔류 유기물을 제거하여 최종적으로 원하는 형태의 패턴 된 박막을 얻을 수 있다.

PMOD 공정은 별도의 etching 공정 없이 패턴 된 박막을 얻을 수 있는 장점이 있지만 CSD 공정의 특성 상 박막 형성 후 잔류 유기물의 존재와 dense한 박막을 얻기 어려운 단점으로 인하여 금속산화물의 주요 응용분야인 산화물 반도체 또는 유전 박막에 적용시 잔류 기공에 의한 저항증가 또는 누설 전류로 인하여 PMOD 공정응용에 어려움이 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 하지만 전이금속산화물을 이용하는 음이온 기반의 RS 소자의 경우 위의 잔류기공에 의한 저항증가 또는 잔류 유기물에 의한 누설전류 등이 문제되지 않으며, 또한 저온공정을 통한 비정질 상태에서도 RS 특성을 얻을 수 있어 PMOD 공정이 매우 유용한 응용분야이다. 따라서 본 연구에서는 균일한 forming-less RS 특성 구현을 위하여 비정질의 TiO_x 를 PMOD를 이용

하여 별도의 photoresist 패턴 및 etching 공정없이 저비용으로 제작이 가능한 RS 소자를 제작, 그 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

Ti(IV) 2-ethylhexanoate를 Ti 출발물질로 사용하였고 용매는 hexane을 사용하였다. Ti(IV) 2-ethylhexanoate를 hexane에 용해 후 1시간 동안 교반하여 5 mM 농도의 용액을 제조하였다. 제조된 광감응성 Ti 용액을 Acetone, DI water, ethanol에서 각각 20s 동안 초음파로 세척된 SiO_2 (300 nm)/ p-type Si 기판 위에 spin coater를 이용하여 3,500 rpm에서 25s, 5,000 rpm에서 35초간 스핀 코팅하였다. 이후 100°C에 1분간 soft bake를 진행하였으며 원하는 두께의 박막을 얻기 위하여 이 spin coating 공정을 두 번 반복하였다. 이 후 mask aligner를 이용하여 contact mode로 UV (350W mercury arc lamp) 노광 공정을 실시하였다. 용매로 사용된 hexane을 이용하여 develop 후 잔류 유기물 제거를 위하여 200°C에 2분간 post bake하였으며 최종적으로 20 nm 두께의 비정질 TiO_x 박막을 얻었다.

노출 시간에 따른 ligand 분해과정을 관찰하기 위하여 적외선 흡수분광(FTIR: Fourier transform infrared spectroscopy, PerkinElmer Frontier FT-IR) 분석을 실시하였으며, atomic force microscope (AFM, Park systems, XE-100)를 이용하여 패턴 된 박막의 패턴 모양 및 두께를 확인하였다. RS 특성 측정을 위하여 상 하부 전극으로 Au, Pt를 각각 사용하였으며 최종적으로 Au (40 nm)/ TiO_x (20 nm)/Pt (40 nm) 구조의 소자를 제작, Keithley 2636B SourceMeter를 이용하여 RS 특성을 평가하였다.

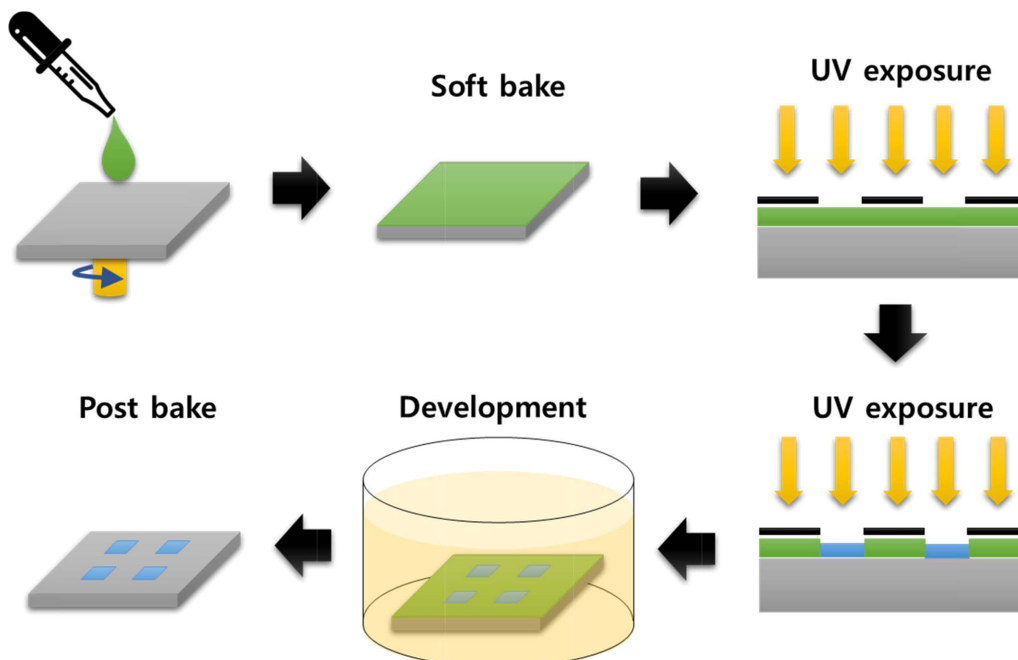


Fig. 1. Schematic diagram of the photochemical metal-organic deposition method.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2(a)는 코팅된 Ti(IV) 2-ethylhexanoate 박막의 UV 노출시간에 따른 1,000~3,500 cm⁻¹ 범위의 FT-IR 측정결과이다. 2,959, 2,934, 2,871 cm⁻¹ 파수에서 alkyl(-CH₃) 그룹과 alkene(-CH₂) 그룹의 asymmetric (ν_a), symmetric (ν_s) stretching 진동모드에 의한 absorption peak이 각각 관찰되었으며,^{12,15,16} 1,270~1,600 cm⁻¹ 영역에서는 C-O bond의 symmetric stretching, C-O-H in-plane bending, CH₂ out of plane wagging 진동모드에 의한 peak이 각각 관찰되었다.^{12,15,16} 이들은 2-ethylhexanoate ligand로부터 기인하는 absorption peak으로 UV 노출시간의 증가에 따라 peak의 intensity가 감소함을 관찰할 수 있었다. 따라서 Fig. 2(a)는 UV 노출에 의해 2-ethylhexanoate ligand가 분해됨을 보여주며 10 min 노출 시 UV에 의한 ligand의 광분해반응이 완료됨을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 UV 노출 시 Ti(IV) 2-ethylhexanoate 분해를 나타내는 모식도로 2-ethylhexanoate ligand는 UV 노출 시 CO₂와 C₇H₁₄ 또는 C₇H₁₆으로 분해되는데 CO₂의 경우 gas 형태로 휘발되며 C₇H₁₄와 C₇H₁₆

는 post bake 공정에서 휘발된다. Ti metal 원소의 경우 대기로부터 산화되어 TiO_x 형태로 기판에 남게 된다.¹⁶⁾

Fig. 3(a)는 SiO₂ 기판 위에 10×10 μm 사각형 모양으로 패턴 된 비정질 TiO_x박막의 AFM topography 측정 이미지이며, Fig. 3(b)는 Fig. 3(a)의 red line과 green line의 height profile을 나타낸다. Spin coating을 2회 시행했을 때 ~20 nm 두께의 박막이 형성되었음을 확인할 수 있었으며 edge 부분을 제외한 박막 내부 높이의 최대 최소 차이는 ~4.5 nm로 비교적 균일한 두께의 박막을 얻을 수 있었다. 패턴 된 박막의 edge 부분의 높은 모양과 벽의 경사는 Near field diffraction에 의한 것으로 판단된다. Chrome mask를 통과하는 빛은 회절에 의해 퍼져나가게 되는데, 코팅된 precursor film 두께로 인한 기판과 마스크의 간극으로 PMOD 박막은 photomask의 디자인 크기보다 커지게 되며, 이로 인한 박막 상 하부의 면적의 차이 및 벽의 경사가 발생하게 된다.

PMOD로 패턴 된 비정질 TiO_x 박막의 저항변화 특성을 측정하기 위해 mask aligner를 이용하여 Fig. 4(a)와 같이 4 μm 선폭으로 패턴 된 Pt (40 nm) 전극 위에 6×6 μm

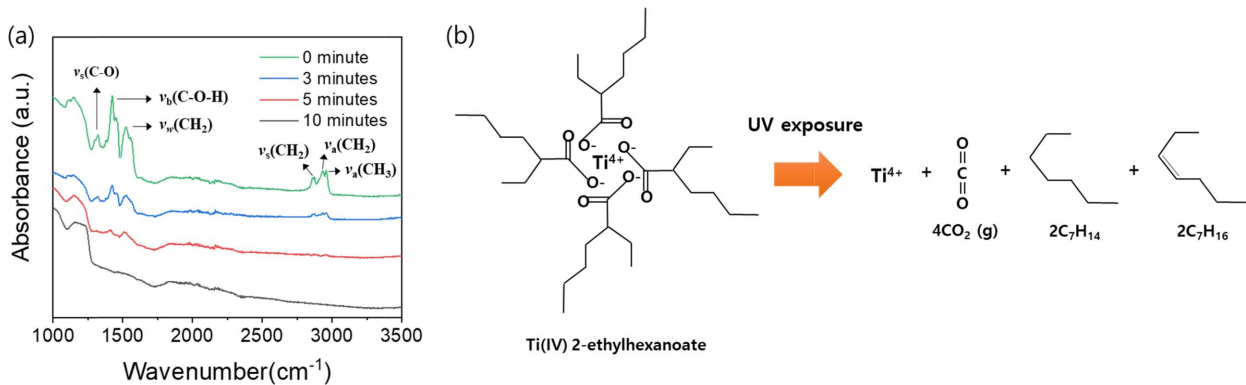


Fig. 2. (a) FTIR absorption spectrum of Ti(IV) 2-ethylhexanoate thin film according to UV exposure time (0, 3, 5, and 10 minutes). (b) Schematic diagram of photochemical reaction by UV exposure.

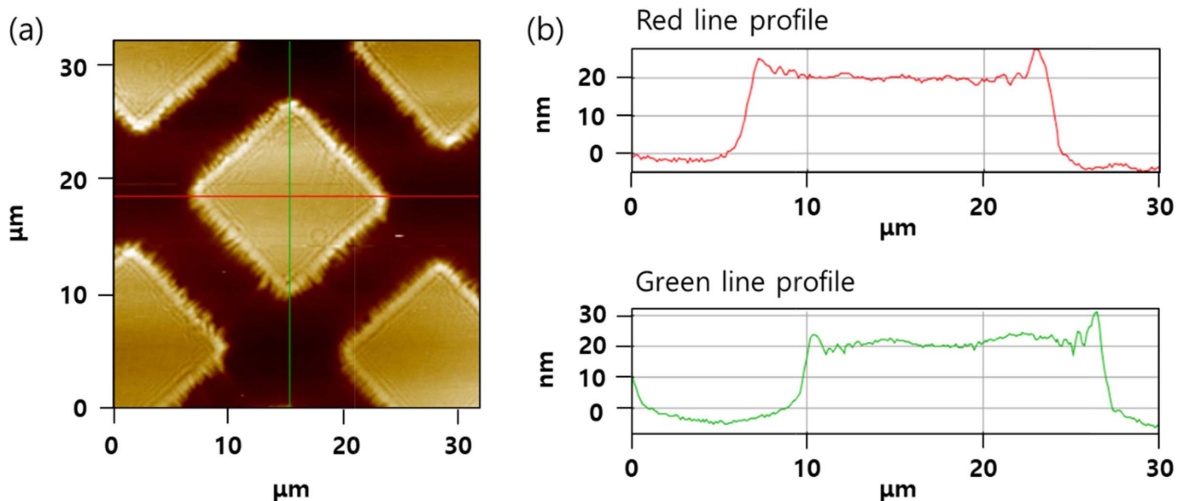


Fig. 3. (a) AFM topography image of patterned TiO_x thin films on SiO₂/Si substrate and (b) height profiles (profile colors correspond to red and green line of topography image).

로 패턴 된 20 nm 두께의 TiO₂ 소자를 제작하였다. 상부 전극으로는 Au (35 nm)를 사용하였으며 adhesion layer Ti 4 nm를 사용하였다. 최종적으로 Fig. 4(b)와 같은 형태의 단위 소자를 제작하였으며 I-V 특성을 평가하였다.

Fig. 5(a)는 소자에서 측정된 RS 특성을 나타낸다. 그림안의 화살표는 스위칭 방향을 나타내며 + 전압에서 low resistance state (LRS) 스위칭, - 전압에서 high resistance state (HRS)를 나타내어 반시계 방향의 bipolar 스위칭 특성을 보였다. 박막의 초기저항상태는 HRS였으며 동작전압 ±4 V에서 별도의 forming process 없이 RS 특성이 관찰되었으며 읽기전압 0.1 V에서 on/off ratio 20의 RS 특성을 나타내었다.

±3.5 V 부근에서 갑작스러운 RS가 관찰되었으며 이는 전형적인 filament type의 resistive switching curve로 TiO_x 박막 내의 conducting filament의 형성, 산소공공의 electrochemical migration에 의한 conducting filament의 국부적인 소실, 회복에 의해 RS 특성이 나타남을 의미한다.¹⁷⁻¹⁹⁾

Fig. 5(b)는 positive bias의 log-log plot으로 HRS curve의 경우 0 V~0.2 V 영역에서 slope ~1.1의 기울기가 관찰되

었으며, 0.2 V~2.2 V 영역에서는 slope ~2, 2.2 V~3.7 V 영역에서 slope ~1.5 나타내었다. 전압이 증가함에 따라 Ohmic → space charge limited current (SCLC) 거동을 보이다 다시 Ohmic에 가까워지는 거동을 보였다. 이는 Joule heating에 의해 thermally activated carrier의 증가로 인한 거동으로 보인다.²⁰⁾ 반면 LRS의 경우 박막내의 conducting filament 형성으로 인하여 0 V~4 V 모든 전압영역에서 slope ~1의 Ohmic 거동을 보였다. RS 특성에서 보는 바와 같이 PMOD 공정에서 자연산화된 TiO_x 비정질 박막은 상당히 높은 전류량을 나타내며, 이는 박막 형성 시 낮은 산화수의 TiO_x가 형성됨을 예상할 수 있다. 또한 Forming process 없이 filament type의 RS 거동을 나타내는 원인으로는, 박막내부 낮은 저항의 TiO_x와 공정 중 표면 부에 국부적으로 형성되는 높은 산화수의 고 저항 영역으로 인하여 초기상태에서 전압인가 시, 표면 국부영역에 전압이 집중되어 forming을 동반하는 국부영역에서의 저항변화가 나타나기 때문인 것으로 판단된다. 현재의 transistor의 동작전류를 고려하였을 때 ReRAM 응용을 위해서는 저 전류 동작이 요구되므로, 향후 동작전류를 낮출 수 있는 방안이 필요할 것으로 판단된다.

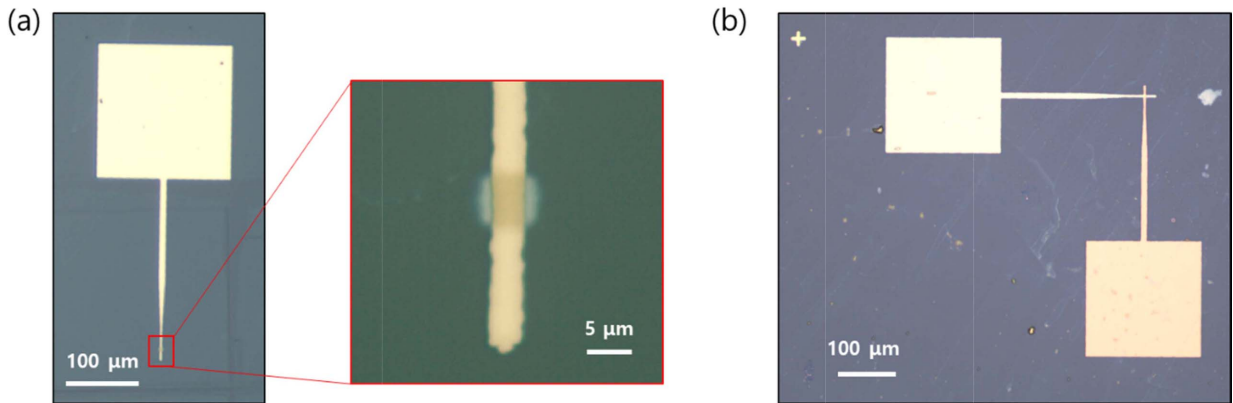


Fig. 4. Optical microscope images of (a) 6 x 6 μm patterned TiO_x film on bottom electrode and (b) final MIM device after top electrode deposition.

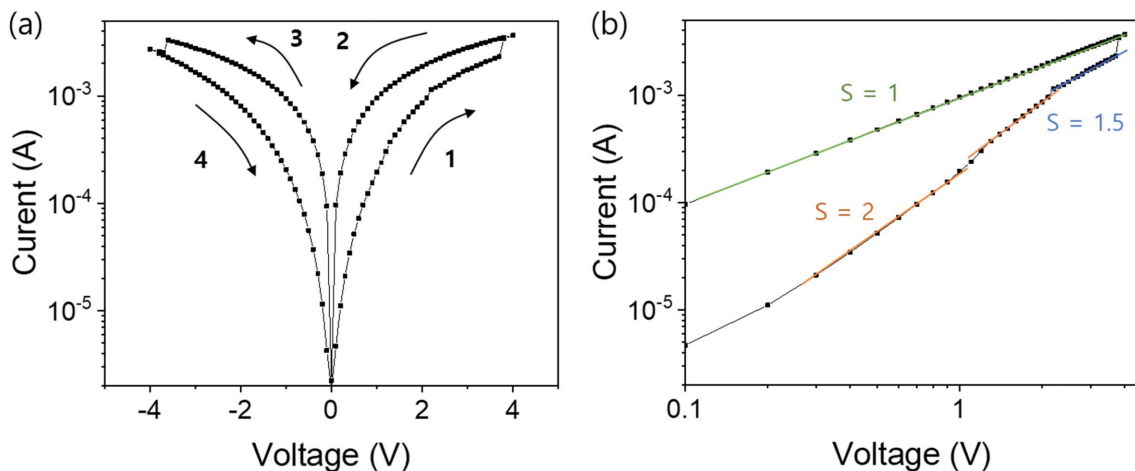


Fig. 5. (a) Resistive switching characteristic of amorphous TiO_x film and (b) double logarithmic plot of positive bias.

4. 결 론

본 연구에서는 차세대 비휘발 메모리 ReRAM에 응용하고자 PMOD를 이용한 비정질 TiO_x RS 소자를 제작, 특성평가를 수행하였다. 200°C 이하 저온공정을 통하여 형성된 20 nm 두께의 비정질 TiO_x 박막은 비교적 균일한 두께로 패턴형성이 되었으며 별도의 상형성을 위한 후 열처리 공정 없이 비정질 상태로 4 V 동작전압에서 on/off ratio 20의 resistive switching 특성을 나타내었다. Electrochemical migration에 영향을 미치는 grain boundary가 없어 소자간 신뢰성 향상이 기대되며, flexible 기판 또는 저온공정이 요구되는 메모리 소자 공정에서 응용될 수 있을 것으로 판단된다. Selector를 이용하여 crossbar array 구조를 도입할 경우 매우 간단한 구조의 저비용 메모리 소자를 만들 수 있을 것으로 기대 된다.

감사의 글

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (2019R1F1A1059637) and a 2019 Research Grant from Kangwon National University.

References

- O. Auciello, J. F. Scott, and R. Ramesh, "The Physics of Ferroelectric Memories", *Phys. Today*, 51(7), 22 (1998).
- S. Mathews, R. Ramesh, T. Venkatesan, and J. Benedetto, "Ferroelectric Field Effect Transistor Based on Epitaxial Perovskite Heterostructures", *Science*, 276(5310), 238 (1997).
- J. Lee, S. Choi, C. Lee, Y. Kang, and D. Kim, "GeSbTe deposition for the PRAM application", *Appl. Surf. Sci.*, 253(8), 3969 (2007).
- Z. Li and S. Zhang, "Domain-wall dynamics driven by adiabatic spin-transfer torques", *Phys. Rev. B*, 70(2), 024417 (2004).
- A. Sawa, "Resistive switching in transition metal oxides", *Mater. Today*, 11(6), 28 (2008).
- R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov, and K. Szot, "Redox-Based Resistive Switching Memories-Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges", *Adv. Mater.*, 21(25-26), 2632 (2009).
- H.-S. Lee, "The Latest Trends and Issues of Anion-based Memristor", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 26(1), 1 (2019).
- H.-Y. Kim, S.-J. Park, and G. E. Jang, "Microstructure and Electrical Properties of SrBi₂Ta₂O₉ Ferroelectric Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering Method", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 6(2), 51 (1999).
- A. Sawa, "Resistive switching in transition metal oxides", *Mater. Today*, 11(6), 28 (2008).
- B. J. Choi, D. S. Jeong, and S. K. Kim, "Resistive switching mechanism of TiO₂ thin films grown by atomic-layer deposition", *J. Appl. Phys.*, 98(3), 033715 (2005).
- H. S. Lee, S. G. Choi, H.-H. Park, and M. J. Rozenberg, "A new route to the Mott-Hubbard metal-insulator transition: Strong correlations effects in Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃", *Sci. Rep.*, 3, 1704 (2013).
- J.-S. Hwang, W.-S. Kim, H.-H. Park, and T.-S. Kim "Sol-gel Mechanism of Self-patternable PZT Film Starting from Alkoxides Precursors", *J. Korean Ceram. Soc.*, 40(4), 285 (2003).
- H.-H. Park, S. Yoon, H.-H. Park, and R. H. Hill, "Electrical properties of PZT thin films by photochemical deposition", *Thin Solid Films*, 447-448, 669 (2004).
- C.-S. Hong, H.-H. Park, S.-J. Wang, J. H. Moon, H.-H. Park, and R. H. Hill, "Formation of photoresist-free patterned ZnO film containing nano-sized Ag by photochemical solution deposition", *Appl. Surf. Sci.*, 252(21), 7739 (2006).
- W. J. Potts, and R. A. Nyquist, "Factors affecting the out-of-plane hydrogen deformation frequencies in olefins and their derivatives", *Spectrochim. Acta A*, 15, 679 (1959).
- H.-H. Park, H.-H. Park, and R. H. Hill, "Direct-patterning of SnO₂ thin film by photochemical metal-organic deposition", *Sens. Actuators, A, Phys.*, 132(2), 429 (2006).
- M.-J. Lee, C. B. Lee, D. Lee, S. R. Lee, M. Chang, J. H. Hur, Y.-B. Kim, C.-J. Kim, D. H. Seo, S. Seo, U.-I. Chung, I.-K. Yoo, and K. Kim, "A fast, high-endurance and scalable non-volatile memory device made from asymmetric Ta₂O_{5-x}/TaO_{2-x} bilayer structures", *Nat. Mater.*, 10(8), 625 (2011).
- B. J. Choi, D. S. Jeong, and S. K. Kim, "Resistive switching mechanism of TiO₂ thin films grown by atomic-layer deposition", *J. Appl. Phys.*, 98(3), 033715 (2005).
- D.-H. Kwon, K. M. Kim, J. H. Jang, J. M. Jeon, M. H. Lee, G. H. Kim, X.-S. Li, G.-S. Park, B. Lee, S. Han, M. Kim, and C. S. Hwang, "Atomic structure of conducting nanofilaments in TiO₂ resistive switching memory", *Nat. Nanotechnol.*, 5(2), 148 (2010).
- Z.-X. Lu, X. Song, L.-N. Zhao, Z.-W. Li, Y.-B. Lin, M. Zeng, Z. Zhang, X.-B. Lu, S.-J. Wu, X.-S. Gao, Z.-B. Yan, and J.-M. Liu, "Temperature dependences of ferroelectricity and resistive switching behavior of epitaxial BiFeO₃ thin films", *Chin. Phys. B*, 24(10), 107705 (2015).