(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0029639
(43) 공개일자 2025년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H10N 70/00* (2024.01) *H10F 77/12* (2025.01)
*H10N 70/20* (2023.01)
(52) CPC특허분류
*H10N 70/881* (2023.02)
*H10F 77/12* (2025.01)
(21) 출원번호 10-2023-0110799
(22) 출원일자 2023년08월23일
심사청구일자 2023년08월23일

(71) 출원인
**인천대학교 산학협력단**
인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)
(72) 발명자
**진성훈**
인천광역시 연수구 컨벤시아대로252번길 50
**다난제이 미슈라**
인천광역시 연수구 아카데미로 119
(74) 대리인
**차준용**

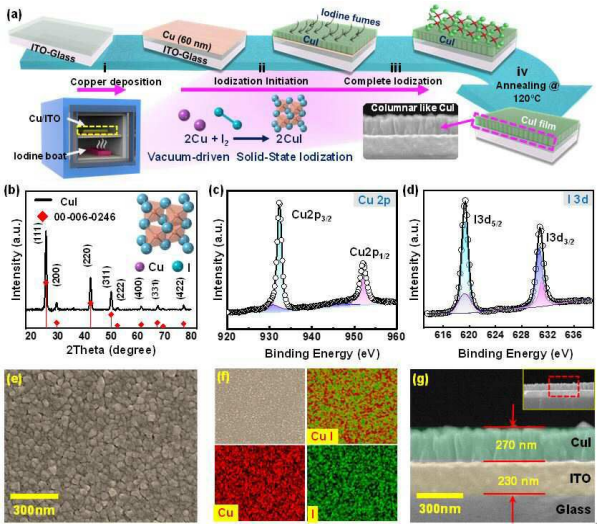
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **형성 공정이 없는 초저전력 데이터 저장 애플리케이션을 위한 광매개 다중 레벨 플렉시블 구리 요오드화물 저항성 랜덤 액세스 메모리 소자 및 이의 제조방법**

## (57) 요 약

본 발명의 일 실시예에 따르면 베이스 기판, 상기 베이스 기판 상에 배치된 하부 전극, 상기 하부 전극 상에 배치된 저항 변화층 및 상기 저항 변화층 상에 배치된 상부 전극을 포함하며, 상기 저항 변화층은 2원계 할로겐화물인 구리요오드화물(CuI)을 포함하는 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자를 제공한다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
***H10N 70/021*** (2024.05)
***H10N 70/24*** (2023.02)
***H10N 70/841*** (2023.02)

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

베이스 기판;

상기 베이스 기판 상에 배치된 하부 전극;

상기 하부 전극 상에 배치된 저항 변화층; 및

상기 저항 변화층 상에 배치된 상부 전극;을 포함하며,

상기 저항 변화층은 2원계 할로겐화물인 구리요오드화물(CuI)을 포함하는,

광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 구리요오드화물(CuI)은 섬아연광형, 마아샤이트 결정 구조((Zinc blende, Marshite crystal structure))를 가지며, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 베이스 기판은 플렉시블(flexible) 기판인, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 상부 전극은 은(Ag)을 포함하는, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 하부 전극은 산화 인듐(ITO), 금(Au), 백금(Pt), 니켈(Ni) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 상부 전극과 저항 변화층은 계면에서 쇼트키 접촉(Schottky contact)을 하는, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자.

### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 상부 전극의 금속 양이온은 상기 쇼트키 장벽 높이를 감소시키는, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자.

### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자 상에는 폴리(메틸 메타크릴레이트)(Poly(methyl metacrylate), PMMA), 씨와이티오피(CYTOP), SU-8, 실리콘 옥사이드($SiO_2$), 탄탈륨 옥사이드($Ta_2O_5$), 티타늄 옥사이드($TiO_2$), 하프늄 옥사이드($HfO_2$), 이트륨 옥사이드($Y_2O_3$), 지르코늄 옥사이드($ZrO_2$), 폴리비닐 피리딘(PVP: poly vinyl pyridine), 폴리비닐 알콜(PVA: poly vinyl alcohol), 폴리비닐 페놀(PVP: poly vinyl phenol), 폴리디메틸 실록산(PDMS: poly dimethyl siloxane), 폴리스티렌(PS: poly styrene), 비씨비(BCB) 및 폴리비닐 나프틸렌(PVN: poly vinyl naphthylene) 중 어느 하나를 포함하는 패시브층이 더 배치된, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자.

**청구항 9**

상부에 하부 전극이 형성된 베이스 기판을 마련하는 단계;

상기 하부 전극 상에 구리(Cu) 피막을 증착하는 단계;

상기 구리(Cu) 피막을 요오드(I)와 반응시켜 상기 하부 전극 상에 구리요오드화물(CuI)을 포함하는 저항 변화층을 형성하는 단계; 및

상기 저항 변화층 상에 상부 전극을 형성하는 단계;를 포함하며,

상기 하부 전극 상에 구리요오드화물(CuI)을 포함하는 저항 변화층을 형성하는 단계는 상온에서 진공 구동 요오드 증발에 의해 수행되는,

광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자의 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 구리요오드화물(CuI)은 섬아연광형, 마아샤이트 결정 구조((Zinc blende, Marshite crystal structure))를 가지며, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자의 제조방법.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

상기 베이스 기판은 플렉시블(flexible) 기판인, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자의 제조방법.

**청구항 12**

제9항에 있어서,

상기 상부 전극은 은(Ag)을 포함하는, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자의 제조방법.

**청구항 13**

제9항에 있어서,

상기 하부 전극은 산화 인듐(ITO), 금(Au), 백금(Pt), 니켈(Ni) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자의 제조방법.

**청구항 14**

제9항에 있어서,

상기 상부 전극과 저항 변화층은 계면에서 쇼트키 접촉(Schottky contact)을 하는, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자의 제조방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서,

상기 상부 전극의 금속 양이온은 상기 쇼트키 장벽 높이를 감소시키는, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자의 제조방법.

**청구항 16**

제9항에 있어서,

상기 저항 변화층 상에 상부 전극을 형성하는 단계 이후에 상기 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자 상에는 폴리(메틸 메타크릴레이트)(Poly(methyl metacrylate), PMMA), 씨와이티오피(CYTOP), SU-8, 실리콘 옥사이드($SiO_2$), 탄탈륨 옥사이드($Ta_2O_5$), 티타늄 옥사이드($TiO_2$), 하프늄 옥사이드($HfO_2$), 이트륨 옥사이드($Y_2O_3$), 지르코늄 옥사이드($ZrO_2$), 폴리비닐 피리딘(PVP: poly vinyl pyridine), 폴리비닐 알콜(PVA: poly vinyl alcohol), 폴리비닐 페놀(PVP: poly vinyl phenol), 폴리디메틸 실록산(PDMS: poly dimethyl siloxane), 폴리스티렌(PS: poly styrene), 비씨비(BCB) 및 폴리비닐 나프틸렌(PVN: poly vinyl naphthylene) 중 어느 하나를 포함하는 패시브층이 더 배치된, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 형성 공정이 없는 초저전력 데이터 저장 애플리케이션을 위한 광매개 다중 레벨 플렉시블 구리 요오드화물 저항성 랜덤 액세스 메모리 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 최근 가상현실(VR), 메타버스, 자율주행 등과 같은 신흥 애플리케이션에 대한 관심이 급증하고 있으며, 데이터 보안, 지속적으로 증가하는 데이터, 유연한 폼 팩터(flexible form factors) 등의 문제를 해결하기 위해 적절한 전력 효율을 갖는 보이지 않고 유연한 온칩 메모리 저장 기술에 대한 수요가 크게 증가하고 있다. 앞서 언급한 애플리케이션에 대한 주요 요구 사항의 도전적인 측면을 충족하기 위해, 초저전력 소비 효율을 가진 보완 회로와 커플링된 새로운 폼 팩터를 가진 다중 레벨 비휘발성 메모리(NVM)가 필수적인 개별 구성 요소로 간주되었다. 금속 산화물($TaO_x$, $HfO_x$, $TiO_x$, $ZrO_2$, IGZO), 페로브스카이트 산화물($Pr_xCa_{1-x}MnO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $BiFeO_3$), 금속 할로겐화물 페로브스카이트($Cs_2Cu_3I_5$) 및 기타 물질을 사용한 다양한 후보들이 보이지 않는 보완 회로 및 부상하는 NVMs에 대해 큰 기대를 가지고 조사되고 있다.

[0003] 그 중에서도 금속 산화물은 주로 연구되어 동시대 전자 시스템에 적용되어 왔다. CMOS 프로세스 호환성과 NVM의 바람직한 다층 적층 특징을 포함한 금속 산화물의 매력적인 특성에도 불구하고, NVM과 통합된 금속 산화물 기반 보완 회로 시스템의 개발은 유망한 p-타입 후보의 부족, 낮은 전계 효과 이동성, 빛 조명 하에서의 불안정한 전기적 특성 등과 같은 도전으로 인해 제약을 받아왔다. 따라서 할로겐화물 재료(γ-CuI)는 광학적 투명성(~직접 밴드갭 3.1 eV), 낮은 전기 저항(~72 mΩ cm) 및 51.6 $cm^2V^{-1}s^{-1}$의 높은 홀 이동성을 포함하는 필수적인 특성 때문에 평판 디스플레이에서 하나의 대체 p형 반도체로 조사되어 왔다. 게다가, CuI의 두드러진 특징은 열전기소자, 플렉시블 투명 p-n 다이오드, 태양 전지의 정공 수송층, 및 자가 발전 광검출기와 같은 다양한 다른 응용 분야에서 이를 사용하도록 했다.

[0004] 반면에, 전술한 코어 전자 애플리케이션으로 이어질 수 있는 다중값 방식의 CuI 저항 랜덤 액세스 메모리(RRAM)의 안정적인 작동 또는 스위칭 메커니즘에 대한 심층적인 연구에 대한 보고는 거의 없다. 가능한 이유 중 하나로, 상당한 노력 후에도, CuI 막 텍스처를 제어하고 결함 밀도를 감소시키기 위한 NVM 애플리케이션에 대한 이상적인 증착 방법이 확립되지 않았다는 것이다. 따라서, 메모리 애플리케이션을 위한 CuI 필름 특성에 대한 철저한 이해는 지금까지 없었다. 반응성 스퍼터링의 사용, CuI 용액의 스핀 코팅, 딥 코팅, CuI의 열 증발 등을 포함하여 다양한 CuI 합성 방법이 전자 애플리케이션에 사용되어 왔다.

[0005] 또한, CuI NVM은 거의 보고되지 않았으며, 장기 내구성, 전하 전달 메커니즘 등을 포함한 추가적인 심층 연구는 제한적이며, 아마도 필름의 열악한 안정성 때문일 것이다. 이러한 낮은 안정성은 합성 경로에 따라 달라지는 평범한 CuI 막 표면과 형태에 의해 야기된다. 최근 고체 요오드화법은 진공 구동 처리 조건으로 인해 기둥 구조의 입자형태와 나노 홀이 없는 표면을 갖는 고품질의 CuI 막을 산출하여 저항 스위칭(Resistive switching, RS)의

높은 성능에 효과적으로 도움을 주었다. 흥미롭게도, 제시된 CuI 합성 과정과 최적의 NVM 구성과의 적절한 호환성이 엄청난 연구 기회를 열어야 함에도 불구하고 고체 요오드화 기술에 기반한 다중 레벨 체계를 가진 작동적으로 안정적인 CuI RRAM은 보고되지 않았다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2022-0139720호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 형성 공정이 없는 초저전력 데이터 저장 애플리케이션을 위한 광매개 다중 레벨 플렉시블 구리 요오드화물 저항성 랜덤 액세스 메모리 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0009] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 먼저 고체 요오드화 기술을 기반으로 신뢰할 수 있는 CuI RRAM 소자를 보고한다. (i) 뛰어난 내구성($10^3$ 사이클)을 가진 ± 0.5 V 미만의 저전압 저항 스위칭, (ii) 일관된 On/Off 비율(~$10^4$)을 가진 적절한 유지성능 ($5X10^4$ s), (iii) 광 보조 다중 레벨 메모리 저장에 적합하게 만들 수 있는 고저항상태(HRS)에서 재현 가능한 광 응답, (iv) 딱딱한 기판에서와 유사한 성능을 나타내는 PET 기판의 플렉시블 CuI RRAMs 및 (v) 15일 동안 공기 중 RS 성능을 유지할 수 있는 최적화된 PMMA 캡슐화를 통해 CuI RRAM의 안정적인 작동 확보. 또한 본 발명에서 제시된 CuI RRAM은 매우 신뢰성이 높아 온도의존적 I-V 특성에 대한 종합적인 연구가 200 K~343 K 범위에서 수행되었다. 이는 활성화 에너지, 쇼트키 장벽 높이($\phi_b$) 및 CuI RRAM 소자의 전도 및 저항 스위칭 특성을 이해하는 데 도움이 되는 기타 전기적 특성을 설명한다. 본 발명에서 제안된 2원계 할로겐화물 CuI는 비휘발성 RRAM에 대한 우수한 특성과 적절한 신뢰성을 보여주며, 보이지 않고 유연하며 다중값 NVM 저장 애플리케이션에 현저한 기여를 제공한다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면 베이스 기판, 상기 베이스 기판 상에 배치된 하부 전극, 상기 하부 전극 상에 배치된 저항 변화층 및 상기 저항 변화층 상에 배치된 상부 전극을 포함하며, 상기 저항 변화층은 2원계 할로겐화물인 구리요오드화물(CuI)을 포함하는, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자를 제공한다.

[0013] 상기 구리요오드화물(CuI)은 섬아연광형, 마아샤이트 결정 구조((Zinc blende, Marshite crystal structure))를 가지며, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자일 수 있다.

[0014] 상기 베이스 기판은 플렉시블(flexible) 기판일 수 있다.

[0015] 상기 상부 전극은 은(Ag)을 포함할 수 있다.

[0016] 상기 하부 전극은 산화 인듐(ITO), 금(Au), 백금(Pt), 니켈(Ni) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0017] 상기 상부 전극과 저항 변화층은 계면에서 쇼트키 접촉(Schottky contact)을 하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 상부 전극의 금속 양이온은 상기 쇼트키 장벽 높이를 감소시킬 수 있다.

[0019] 상기 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자 상에는 폴리(메틸 메타크릴레이트)(Poly(methyl metacrylate),

PMMA), 씨와이티오피(CYTOP), SU-8, 실리콘 옥사이드($SiO_2$), 탄탈륨 옥사이드($Ta_2O_5$), 티타늄 옥사이드($TiO_2$), 하프늄 옥사이드($HfO_2$), 이트륨 옥사이드($Y_2O_3$), 지르코늄 옥사이드($ZrO_2$), 폴리비닐 피리딘(PVP: poly vinyl pyridine), 폴리비닐 알콜(PVA: poly vinyl alcohol), 폴리비닐 페놀(PVP: poly vinyl phenol), 폴리디메틸 실록산(PDMS: poly dimethyl siloxane), 폴리스티렌(PS: poly styrene), 비씨비(BCB) 및 폴리비닐 나프틸렌(PVN: poly vinyl naphthylene) 중 어느 하나를 포함하는 패시브층이 더 배치될 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상부에 하부 전극이 형성된 베이스 기판을 마련하는 단계; 상기 하부 전극 상에 구리(Cu) 피막을 증착하는 단계; 상기 구리(Cu) 피막을 요오드(I)와 반응시켜 상기 하부 전극 상에 구리요오드화물(CuI)을 포함하는 저항 변화층을 형성하는 단계; 및 상기 저항 변화층 상에 상부 전극을 형성하는 단계; 를 포함하며, 상기 하부 전극 상에 구리요오드화물(CuI)을 포함하는 저항 변화층을 형성하는 단계는 상온에서 진공 구동 요오드 증발에 의해 수행되는, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자의 제조 방법를 제공한다.

## *발명의 효과*

[0022] 본 발명은 상보형 회로 시스템을 위한 금속 산화물 n형 대응물과 쉽게 통합될 수 있는 플렉시블 저전압 저항 랜덤 액세스 메모리(RRAM)에서 새롭게 등장하는 p형 요오드화구리(CuI) 반도체의 효과를 입증한다.

[0023] 여기서 CuI RRAM 소자는 상온 고체 요오드화 공정을 통해 구현되며, 초저 바이어스 범위(± 0.5 V), 일정한 On/Off 비율(~$10^4$), 긴 유지 기간(>5X$10^4$s)과 함께 ~$10^3$ 사이클 이상의 우수한 내구성을 나타낸다.

[0024] 또한, CuI의 주목할 만한 광 응답을 통해 가능한 광-메모리저항 기능을 활용하기 위해 청색 조명($\lambda$= 455nm)을 사용하여 광매개 다중 레벨 데이터 저장 체계를 입증한다.

[0025] 또한 전류 전도 및 저항 스위칭(RS) 거동은 203K에서 343K까지의 저온 측정을 통해 체계적으로 연구되어 CuI RRAM 장치의 열 안정성과 지배적인 키(key) 스위칭 메커니즘을 검증한다.

[0026] CuI 장치 수명의 오랜 문제는 PMMA 캡슐화를 통해 효과적으로 해결되어 비패시베이션 장치(non-passivated device)에 비해 공기 중에서도 소자 수명이 15배 향상된다.

[0027] 본 발명의 결과는 플렉시블 광전자 시스템이 광-메모리저항 기능을 갖춘 신뢰할 수 있는 초저전력 CuI RRAM 장치와 결합하여 PIM(Process-in-Memory)과 뉴로모픽 애플리케이션의 시냅스 요소에 필요한 다중 기능성 선택자(multifunctional selectors)의 강화에 활용할 수 있음을 시사한다.

[0029] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

## *도면의 간단한 설명*

[0030] 도 1은 (a) 상온, 진공 구동 요오드화 방법에 의한 ITO-glass 상의 CuI막 합성 도식도, (b) 준비된 CuI막의 XRD 패턴 및 JCPDS 파일(삽입; CuI의 γ-상(마아샤이트) 섬아연광형 결정 구조), (c, d) CuI막의 Cu 2p 및 I 3d 코어 레벨 XPS 스펙트럼, (e) CuI 박막의 표면 FE-SEM 이미지, (f) CuI 필름에서 Cu와 I 원소의 EDS 원소 매핑, (g) ITO-glass에서 조립된 ITO/CuI 수직 구조의 단면 SEM 이미지(삽입: CuI/ITO-glass 단면의 저배율 이미지)이다.

도 2는 (a) 유리 기판에 증착된 CuI 박막의 가시광 파장 범위에서의 흡수를 보여주는 UV-가시광 흡수 스펙트럼(삽입: ITO-glass에 증착된 CuI 필름), (b) CuI 필름 표면의 전체 XPS 조사 스펙트럼이다.

도 3은 (a) ITO/유리기판상의 CuI막 표면 SEM 이미지, (b) 구성원소(Cu와 I)의 균일한 분포를 확인하는 CuI의 단면 EDS 원소 매핑, (c) 원자량(%) 대 합성된 CuI 필름의 CuI 막 두께 그래프, (d) ITO-glass 기판 상의 CuI 필름의 평균 입도 분포, (e) 합성된 CuI의 XRD 스펙트럼 및 1개월 후 CuI 필름의 EDS 스펙트럼, (f) CuI 필름의 EDS 스펙트럼이다.

도 4는 (a) ITO/CuI/Ag 소자의 일반적인 I-V 특성(삽입; ITO/CuI/Ag 소자의 수직 적층 구성도), (b)

ITO/CuI/Ag 소자의 1000 RS 사이클에 대한 HRS 및 LRS, (c) 박스-휘스커 플롯으로 표시한 1000 RS 사이클에 대한 설정 및 재설정 전압 분포(삽입; ITO/CuI/Ag 소자의 누적 설정 및 재설정 전압 표시), (d) On 및 Off 상태의 경우 $V_{read}$ ± 0.05 V에서 $5X10^4$초 동안 측정된 데이터 보존 특성, (e) ITO/CuI/Ag 소자의 경우 1μA, 10μA, 100μA 및 1mA의 다양한 허용 전류($I_{Cc}$)에서 다단계 I-V 특성, (f) 서로 다른 전류 허용($I_{Cc}$), 1 μA, 10 μA, 100 μA 및 1 mA에서 HRS 및 LRS 그래프이다.

도 5는 (a) 1000 사이클 동안 ITO/CuI/Ag 기반 메모리 장치의 일반적인 I-V 특성 그래프이다.

도 6은 (a-c) ITO/CuI/Ag 소자의 50 셀에 대한 일반적인 I-V 특성, 설정 및 재설정 전압 분포, HRS 및 LRS 값을 나타내는 그래프이다.

도 7은 (a) ITO/CuI/Ag 소자의 I-V 특성에 대한 이중 로그 플롯, (b) LRS의 경우 I-V 플롯, HRS의 경우 ln I-$V^{1/2}$ 플롯(직선은 선형 피팅), HRS에서 열활성화 이온 호핑을 통한 전류 전도를 설명하는 (c) 접촉 전, 그리고 (d) 접촉 후 Ag 또는 (ITO)와 CuI 사이의 오믹 접촉에 대한 에너지 수준 다이어그램 모식도, (e) CuI 기반 RRAM에서 필라멘트 기반 전기화학적 금속화 유형을 보여주는 제안된 스위칭 모델의 모식도이다.

도 8은 (a,b) ITO/CuI/Ag 소자 및 ITO/CuI/Au 소자의 일반적인 I-V 특성, (c) ITO를 하부 전극으로 하고 은(Ag), 니켈(Ni), 알루미늄(Al)의 서로 다른 상부 금속 전극을 갖는 CuI의 일반적인 I-V 특성, (d) 산화 인듐(ITO), 금(Au), 니켈(Ni) 및 몰리브덴(Mo)과 같은 다양한 하부 전극 재료와 Ag를 상부 전극으로 하는 일반적인 I-V 특성 그래프이다.

도 9는 a) 203 K-343 K 온도 범위에서의 온도 의존적 I-V 특성, b) ITO/CuI/Ag 소자의 0.02 V-0.1 V 전압 범위에서의 온도 의존적 HRS 상태, c) 온도에 대한 설정 및 재설정 전압 분포, d) 아레니우스 플롯(ln I 대 1/T), e, f) ITO/CuI/Ag 소자의 저온 및 고온 영역에 대한 에너지 밴드 다이어그램이다.

도 10은 a) 203 K-343 K 온도 범위에서 CuI 필름의 전형적인 I-V 특성, b) 전도도 대 온도의 추출된 값을 나타내는 그래프이다.

도 11은 a) 추출된 활성화 에너지 값, b) 리처드슨 플롯(ln $I/T^2$ 대 1000/T) 및 c) 저온 및 고온 영역에 대한 쇼트키 장벽 높이를 나타내는 그래프이다.

도 12는 a) ITO/CuI/Ag 소자의 광메모리 특성화를 위한 실험 설정의 개략도, b) 어두운 조건과 3.3 mW $cm^{-2}$ 에서 6.6 mW $cm^{-2}$의 다양한 조사가 있는 청색광(광파장: 455 nm) 하에서 측정된 ITO/CuI/Ag 소자의 일반적인 I-V 특성, c) 어두운 조건, 455nm(청색광)로 50% 및 100% 전원 조명에서 HRS 및 LRS, d) 연속적인 암흑-청색-암흑 조건에서 ITO/CuI/Ag 소자의 광의존적 I-V 특성, e,f) 암흑 및 조명 조건에서 ITO/CuI/Ag 소자의 설정 및 재설정 전압 분포. g) 10%, 50% 및 100%에서 서로 다른 조명 전력(455nm)에서 CuI RRAM의 광응답, h,i) ITO/CuI/Ag 소자의 어둡고 밝은 조건에 대한 도식 에너지 밴드 다이어그램이다.

도 13은 a) 어두운 색, 455nm(청색), 540nm(녹색), 656nm(적색), 740nm, 850nm 및 940nm의 다른 파장 들뜸에서 테스트한 ITO/CuI/Ag 메모리 소자의 일반적인 I-V 특성, b) 다른 파장 조명에 비해 455nm(청색) 조사에 대한 뚜렷한 효과를 보이는 다른 파장에서의 HRS 값을 나타내는 그래프이다.

도 14는 a) 455 nm 조명 하에서 다른 출력에서 ITO/CuI/Ag 소자의 I-t 특성, b) 소멸 시간 계산을 위한 다른 조명 출력에서의 장기(Long-term) 광 여기 그래프이다.

도 15는 a,b) PET 기판에서 제작된 플렉시블 ITO/CuI/Ag 소자의 개략도 및 광학 이미지, c) PET/ITO/CuI/Ag 소자의 일반적인 I-V 특성, d) 10.8 mm, 6.6 mm, 4.5 mm의 상이한 벤딩 반경에서 100 사이클 동안 플렉시블 PET 기판에서 ITO/CuI/Ag 장치의 가역적 HRS 및 LRS 그래프이다.

도 16은 a-d) 다양한 벤딩 반경(10.8 mm, 6.6 mm, 5.7 mm, 4.5 mm)에서 PET-ITO/CuI/Ag 소자의 플렉시블 소자 시연 사진이다.

도 17은 a-c) 6일 동안 비패시베이션 ITO/CuI/Ag 소자의 일반적인 I-V 특성, HRS 및 LRS, 설정 및 재설정 전압 분포, d-f) 15일 동안 PMMA 캡슐화 ITO/CuI/Ag/PMMA 소자의 일반적인 I-V 특성, HRS 및 LRS, 설정 및 재설정 전압 분포를 나타내는 그래프이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0031] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 자료들과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0032] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0033] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분 및 반응 조건을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치 범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따르면 베이스 기판, 상기 베이스 기판 상에 배치된 하부 전극, 상기 하부 전극 상에 배치된 저항 변화층 및 상기 저항 변화층 상에 배치된 상부 전극을 포함하며, 상기 저항 변화층은 2원계 할로겐화물인 구리요오드화물(CuI)을 포함하는, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자를 제공한다.

[0036] 상기 구리요오드화물(CuI)은 섬아연광형, 마아샤이트 결정 구조((Zinc blende, Marshite crystal structure))를 가지며, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자일 수 있다.

[0037] 상기 베이스 기판은 플렉시블(flexible) 기판일 수 있다.

[0038] 상기 상부 전극은 은(Ag)을 포함할 수 있다.

[0039] 상기 하부 전극은 산화 인듐(ITO), 금(Au), 백금(Pt), 니켈(Ni) 및 몰리브덴(Mo)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0040] 상기 상부 전극과 저항 변화층은 계면에서 쇼트키 접촉(Schottky contact)을 하는 것을 특징으로 한다.

[0041] 상기 상부 전극의 금속 양이온은 상기 쇼트키 장벽 높이를 감소시킬 수 있다.

[0042] 상기 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자 상에는 폴리(메틸 메타크릴레이트)(Poly(methyl metacrylate), PMMA), 씨와이티오피(CYTOP), SU-8, 실리콘 옥사이드($SiO_2$), 탄탈륨 옥사이드($Ta_2O_5$), 티타늄 옥사이드($TiO_2$), 하프늄 옥사이드($HfO_2$), 이트륨 옥사이드($Y_2O_3$), 지르코늄 옥사이드($ZrO_2$), 폴리비닐 피리딘(PVP: poly vinyl pyridine), 폴리비닐 알콜(PVA: poly vinyl alcohol), 폴리비닐 페놀(PVP: poly vinyl phenol), 폴리디메틸 실록산(PDMS: poly dimethyl siloxane), 폴리스티렌(PS: poly styrene), 비씨비(BCB) 및 폴리비닐 나프틸렌(PVN: poly vinyl naphthylene) 중 어느 하나를 포함하는 패시브층이 더 배치될 수 있다.

[0043] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상부에 하부 전극이 형성된 베이스 기판을 마련하는 단계; 상기 하부 전극 상에 구리(Cu) 피막을 증착하는 단계; 상기 구리(Cu) 피막을 요오드(I)와 반응시켜 상기 하부 전극 상에 구리요오드화물(CuI)을 포함하는 저항 변화층을 형성하는 단계; 및 상기 저항 변화층 상에 상부 전극을 형성하는 단계;를 포함하며, 상기 하부 전극 상에 구리요오드화물(CuI)을 포함하는 저항 변화층을 형성하는 단계는 상온에서 진공 구동 요오드 증발에 의해 수행되는, 광반응성에 기인한 다중 레벨 저항성 랜덤 엑세스 메모리 소자의 제조 방법를 제공한다.

[0045] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 기술하는 실시예들에 한정되

는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0047] **1. 실험**

[0048] **1.1. 필름 형성 및 소자 제작**

[0049] ITO 코팅된 유리 기판(시트 저항 10 ohm/sq, 두께 0.7mm, 옴니사이언스 코리아에서 구입)을 하부 전극으로 사용하였다. ITO가 코팅된 기판은 아세톤, 이소프로판올, 탈이온수에 의해 초음파를 사용하여 헹군 후 CuI 필름을 합성 전에 $N_2$ 가스에 의해 건조시켰다.

[0050] 구리(Cu)를 상온에서 요오드화 구리로 변환함으로써 세척된 ITO-유리 기판에 CuI 필름을 합성하였다. 먼저 Cu 피막은 진공($1x10^{-6}$ Torr) 하에서 0.15 Å $s^{-1}$의 속도로 열증발에 의해 세척된 ITO-glass 기판 위에 증착되었다. 증발된 구리막은 요오드화 공정으로 알려진 진공 구동 요오드 증발 기술에 따라 요오드 분위기에서 설정된다.

[0051] Cu와 고체 요오드의 반응은 중간 수준의 진공 하에서 진공 데시케이터에서 일어난다. 진공 레벨은 구리와 요오드의 산화를 방지할 뿐만 아니라 요오드 증발 속도를 구동하는 역할을 한다.

[0052] 고온 성장 조건에서 CuI 막의 응집은 CuI의 불균일한 성장을 초래한다. 따라서, 상온 진공 구동 요오드화 공정은 고온 공정을 통해 얻은 필름 품질을 능가한다.

[0053] 요오드화 시간은 CuI 필름의 두께 및 거칠기에 직접적인 영향을 미친다. 그러나, 두께가 증가함에 따라, RRAM 소자가 더 넓은 메모리 윈도우를 발휘함에도 불구하고, 변형 효과로 인해 CuI 필름 에피택셜 성장이 단축될 수 있다. 이후, 새도 마스크는 열 증발에 의해 상부 전극(90 nm 두께 Ag)을 증착하는 데 사용된다.

[0055] **1.2. 소자 안정성**

[0056] PMMA(Poly(methyl metacrylate)) 캡슐화층으로 코팅하여 CuI계 RRAM의 소자 안정성을 향상시켰다. PMMA 용액 2 wt.%(중량/부피비, d 1.17 g/ml, Sigma Aldrich로부터 구입)를 ITO/CuI/Ag 소자 구성 위에 스핀 코팅한 후 110 ℃에서 1시간 동안 공기 중에서 소성하였다. 이 패시베이션된 소자는 습한 공기와 습도의 영향을 평가하기 위해 주변 대기 조건에서 저장되었다. 비패시베이션 ITO/CuI/Ag 기반 소자의 경우 CuI 필름과 Ag-상부 전극의 반응으로 인한 수분의 촉매 효과로 인해 열화가 가속화된다.

[0058] **1.3. 필름 특성화**

[0059] CuI 필름은 ITO-glass 기판에서 성장한 후 120℃에서 진공 어닐링을 수행하였다. Cu Kα 방사선(λ=1.54Å)를 갖는 RIGAku Smart Lab에서 XRD(X-ray Diffraction) 측정은 상 및 결정 구조를 특징지었다. XRD 피크 데이터는 상온에서 20° - 80° 의 2Θ 범위에서 0.03° 의 단계 크기와 3° $min^{-1}$의 스캔 속도로 기록하였다. FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy) (JEOL/JSM-7800F)로 표면 및 단면 이미지를 조사했다. 원소 매핑과 이미지는 10.0 kV의 가속 전압에서 얻어졌다. XPS 원소 연구는 600 eV의 입사 에너지로 $10^{-8}$ Pa에서 ULVAC-PHI 5000 Versa Probe PHI에 대해 수행되었다.

[0061] **1.4. 소자 특성화**

[0062] 전기적 특성은 주변 공기 중의 반도체 파라미터 분석기(Agilent 4155B)에 의해 특징지어졌다. 저온 측정을 위해 I-V 특성은 반도체 분석기(4200-SCS, Keithley)를 이용하여 $6X10^{-2}$ Torr의 진공 레벨에서 저온 극저온 진공 챔버(CRX-6.5K, Lake Shore)를 이용하여 측정하였다. 455 nm(파란색), 540 nm(녹색), 656 nm(빨강), 740 nm, 850 nm, 940 nm 등 다양한 파장을 갖는 다파장 광섬유 결합 LED 소스(Mightex)에 의해 CuI RRAM 소자의 RS에 대한 광전도 효과를 레이저 광원 하에서 연구하였다. 455 nm 레이저의 보정된 전력 강도는 6.60 mW $cm^{-2}$이다.

[0064] **2. 결과 및 토의**

[0065] **2.1. CuI 필름의 합성 및 특성**

[0066] 2.1.1. CuI 합성, 결정 구조, 상, 및 형태학

[0067] 도 1a는 CuI 필름의 합성을 위한 공정 흐름을 나타낸다. 먼저, Cu(60 nm)는 상온에서 열증발을 통해 세척된 ITO/유리 기판 위에 증착되었다(도 1a(i)). 그 후, Cu 필름을 요오드가 장착된 진공 건조기에서 30분간 고체 요오드에 진공하에서 노출시킨 후, 120 ℃에서 어닐링하여, 도 1a(ii-iv)에 개략적으로 나타낸 바와 같이 투명한 CuI 피막을 생성하였다. 요오드화 과정은 CuI 필름의 표면 형태, 특히 입자 크기 및 거칠기 정도에 큰 영향을 미친다.

[0068] 이에 본 발명에서는 진공 조건에 따라 Cu 필름의 요오드화 속도를 정밀하게 제어하기 위하여 상온에서 진공(~1 mtorr)하에서 요오드 승화 방식을 수행하였다. 상대적으로 상온에서 Cu의 증기 요오드화는 표면이 거칠고 좁은 입자 크기의 CuI 필름이 생성된다. 반면에, 진공 구동 고체 요오드화는 상온 조건으로 인해 매우 투명하고 미세한 입자, 넓은 입도 분포 및 보다 부드러운 CuI 필름을 생성한다(도 2).

[0069] 도 1b는 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 도시한 것으로, 각각 할당된(111), (220) 및 (311) 평면에 해당하는 25.5°, 42.21° 및 49.9°에서의 회절 피크를 나타낸다. 이들은 JCPDS No. 06-0246에 보고된 바와 같이 γ-phase CuI와 일치한다. 도 1b의 삽입부에는 CuI의 섬아연광형, 마아샤이트 결정 구조(The zinc blende, Marshite crystal structure)가 도시되어 있다.

[0070] 스캐닝 조사 XPS 스펙트럼은 CuI 필름에 Cu와 I 외 다른 추가 피크가 없음을 확인하였다(도 2b). 스핀 궤도 상호작용에 기인하는 코어 레벨 Cu 2p와 I 3d 궤도는 932.1 eV(Cu $2p_{5/2}$)와 951.9 eV(Cu $3d_{3/2}$)(도 1c)에서 두 피크로 나뉘었고, I 3d 코어 레벨 스펙트럼은 각각 I $3d_{5/2}$와 I $3d_{3/2}$에 해당하는 619.3과 631.4 eV에서 두 피크로 나뉘었다. 또한 XPS 피크 스펙트럼에는 쉐이크업(shake-up) 피크나 위성(satellite) 피크가 없었다. 상기 데이터는 Cu의 산화상태가 +1임을 일괄적으로 나타내어 $Cu^{2+}$ 산화상태가 형성되지 않았음을 재확인하였다.

[0071] 도 1(e-g)은 ITO/glass상에 형성된 CuI 필름의 평면 주사 전자 현미경(SEM) 이미지, EDS 소자 매핑 및 단면 SEM 이미지를 나타낸다. CuI 필름의 평면 FE-SEM 이미지(도 1e, 도 3a) 및 EDS 원소 매핑(도 1f)은 필름 전체에 걸쳐 균일하고 핀홀이 없는 투명한 결정성 CuI 및 필름 전체에 대한 Cu와 I 모두의 균일한 분포를 확인한다. EDS 매핑은 CuI 필름의 두께 전체에 걸쳐 Cu와 I의 균일한 분포를 확인한다. FE-SEM 이미지로부터 계산된 CuI 필름의 평균 입경은 120 nm로 보고된 문헌과 일치한다.

[0072] 단면 SEM 이미지(도 1g)는 균일하고, 기둥형이며, 더 넓은 입자 형태의 CuI 막의 형성을 나타낸다. 이는 증착된 60 nm 두께의 Cu 필름이 270 nm 두께의 CuI 필름으로 변환되었으며, 이는 문헌에 보고된 범위 내에서 Cu 대 CuI의 이론적 부피비(~4.5-5)와 일치함을 확인한다(도 3).

[0074] **2.2. 저항 스위칭 특성**

[0075] 2.2.1. RRAM 특성

[0076] 도 4a는 ITO/CuI/Ag 기반 RRAM 장치에 대해 적용된 바이어스 범위 ± 0.5V에서 반 대수 스케일(semi-logarithmic scale)로 전형적인 I-V 특성을 보여준다 (삽입: 도 4a는 ITO/CuI/Ag 기반 RRAM 장치의 수직 적층 구조를 나타낸다).

[0077] ITO/CuI/Ag 소자는 ITO가 접지된 상태에서 100 μA의 전류 한계(current compliance, $I_{cc}$)를 갖는 상부 전극(Ag)에서 양의 바이어스를 갖는 양극성 스위칭(bipolar switching) 거동을 나타낸다. 초기에는 고저항 상태(High Resistance State, HRS)이며, 0 V에서 0.5 V로 양의 전압 스위프 시에 약 + 0.3 V($V_{set}$)의 전압에서 저저항 상태(Low Resistance State, LRS)로 급격하게 전환되는 현상을 보였다. 반면, 음의 전압 스위프(0 V ~ -0.5)는 초저 재설정 전압($V_{reset}$)(~ -0.15 ± 0.02 V)에서 장치를 HRS로 되돌린다.

[0078] 형성 공정이 없는 RS(forming free RS)는 전기도금 공정 중에 널리 발생하는 활성층의 화학 및 열분해를 방지하며, 이는 손상이 없는 작동과 $V_{set}$ 또는 $V_{reset}$의 무시할 수 있는 변동으로 이어진다. 아마도, 형성 공정이 없는

스위칭 거동은 $Ag^+$ 양이온의 용이한 마이그레이션으로 인정될 수 있다.

[0079] 그 결과, $Ag^+$ 양이온은 CuI 필름을 통해 장벽 높이를 뛰어넘고 활성층을 통과하는 전도 경로를 설정하여 균일한 RS 거동을 유도할 수 있었다.

[0080] 도 4b는 연속 1000 사이클의 I-V 특성에서 $V_{read}$ ~ ± 0.05 V에서 추론된 HRS 및 LRS를 보여준다. ITO/CuI/Ag 소자에 의한 주목할 만한 RS 사이클링은 연속 1000 사이클 동안 큰 저하 없이 일관된 On/Off 전류비(~$10^4$)를 보여 우수한 내구성을 나타내었다(도 5).

[0081] 또한 도 4c는 설정 또는 재설정 전압($V_{set/reset}$)에 대해 통계적으로 분석된 박스앤위스커 플롯(box-whisker plots)을 보여주어 우수한 작동 균일성을 실현한다. $V_{set/reset}$ 분포는 도 4c의 누적 확률도에서 명확하게 시각화된 바와 같이 각각 약 0.29 V ± 0.03 V(또는 -0.12 V ± 0.07 V)이다. CuI RRAMs은 전력 소모가 매우 낮기 때문에 메모리 애플리케이션에 매력적일 것으로 예상된다. 예를 들어, 설정(또는 재설정)에 대한 평균 전력 소비량은 각각 $P_{set}$ = $V_{set}$ x $I_{cc}$(또는 $V_{reset}$ x $I_{cc}$)의 관계에 따라 2.7 pW(또는 16 pW)로 추정되었다.

[0082] 데이터 보존은 실제 응용의 관점에서 RRAM을 평가할 때 매우 중요한 매개 변수가 될 수 있다. 또한 ITO/CuI/Ag 소자의 경우 $V_{read}$ ~ ± 0.05 V에서 측정된 데이터 보존 특성은 도 4d에 나와 있다. ITO/CuI/Ag 장치는 $5 X 10^5$초의 충분히 긴 시간 동안 식별 가능한 저하 없이 HRS와 LRS를 유지했다.

[0083] 다중 레벨 I-V 특성과 그에 상응하는 저항 상태는 도 4(e,f)에 설명되어 있다. $I_{cc}$를 제어함으로써 갑작스러운 스위칭과 높은 On/Off 비율로 인해 CuI 기반 RRAM 장치의 다중 레벨 데이터 저장을 달성할 수 있다.

[0084] 도 4e는 서로 다른 전류 한계 $I_{cc}$ (1μA, 10μA, 100μA, 1mA)에서 ITO/CuI/Ag 장치의 I-V 특성을 나타내며, 유사한 HRS를 갖는 네 가지 다른 LRS 상태를 나타낸다(도 4f).

[0085] 또한, $I_{cc}$ 조건이 상이한 경우에도 CuI RRAM 소자는 유사한 전압 $V_{set}$에서 HRS에서 LRS로 전환하는 능력을 나타낸다. 유사한 $V_{set}$를 갖는 이러한 다중 레벨 I-V 특성은 RS가 전류 한계와 독립적이라는 것을 의미한다. 이러한 관찰은 적용된 전기장이 메모리 소자에서 RS를 지배적으로 지시한다는 것을 보여준다.

[0086] 1 μA에서 100 μA까지의 $I_{cc}$에 대한 $V_{set}$는 $I_{cc}$ = 1 mA에 대한 한계 변화를 제외하고는 큰 변화를 보이지 않는다. 그러나 가역 RS 동안 $V_{reset}$은 음의 바이어스 스위프에서 약간의 변동을 보였다.

[0087] 낮은 한계(~1μA 및 10μA)에서 LRS에서 HRS로의 전환은 약 0V에서 관찰되며, 이는 약한 전도성 필라멘트의 형성에 기인한다. 반면에, 높은 전류 한계(1mA)는 더 강한 필라멘트 형성 때문에 더 높은 재설정 전압을 필요로 한다. 이는 필요한 높은 $I_{cc}$와 CuI 활성층의 ITO 하부 전극(ITO bottom electrode) 근처에 더 많은 양이온이 축적되기 때문이다.

[0088] 또한 $I_{cc}$ (~100 μA) 조건에 대한 리셋은 초저전압(-0.02 V~-0.1 V)에서 발생하여 저전력 멤리스터 적용에 매우 매력적이다.

[0089] 여기서 CuI RRAM은 데이터 저장 밀도를 향상시키고 아날로그 멤리스터에서 유리한 활용도를 향상시키는 실질적인 4단계 저장 기능을 보여준다. RS의 재현성을 평가하기 위해 ITO/CuI/Ag 기반 메모리 소자에 대한 셀 대 셀 변동을 동일한 물리적 조건을 가진 50개의 어셈블리를 사용하여 평가하였다(도 6(a-c)). HRS/LRS 값과 $V_{set/reset}$ 분포는 50개의 셀 간 측정에 대해 높은 균일성을 보여 작동 일관성과 전반적인 소자 수율을 입증했다.

[0091] **2.3. 전류 전도 및 저항 스위칭 메커니즘**

[0092] 전류 전도 메커니즘 및 스위칭 메커니즘은 도 7에 제시되어 있다. HRS에서 LRS(설정)로, 및 반대로(재설정)로 급격한 스위칭은 전기화학적 반응과 열 효과에 의한 균열에 의해 유발된 필라멘트형 스위칭에 기인한다. HRS 및 LRS에 대한 전류 전도 메커니즘을 보다 잘 이해하기 위해 도 7a와 같이 I-V 특성을 이중 로그 스케일로 표시하였다. HRS 및 LRS의 지배적인 전류 전송 메커니즘은 별개의 특성을 갖는다. 동일한 전압 범위(0V ~ 0.5V)에서의

전기 전도에 관한 차이는 HRS 및 LRS의 전류 전도에 서로 다른 메커니즘이 관련되어 있음을 시사한다.

[0093] On 상태, 즉 LRS 영역에서 LRS는 양의 스위프(0 V ~ +0.5 V ~ 0 V) 동안 1.04의 기울기로 ln I 대 ln V에 대해 선형적으로 적합하며, 이는 LRS 상태가 Omic 전도 거동을 따른다는 것을 의미한다.

[0094] 반면에 Off 상태, 즉 HRS 영역은 쇼트키 전도 메커니즘과 밀접하게 일치하는 기울기 0.51의 비선형 경로를 따른다. 현재 전도 메커니즘을 설명하기 위해 도 7b에서 I-V 곡선을 다시 배치하여 LRS의 오믹(Omic) 전도와 HRS의 쇼트키 방출을 보여주었다.

[0095] 도 7b(i)는 LRS 영역의 I vs. V 플롯, 오믹(Omic) 전도 메커니즘을 확인한다. 이는 CuI 저항층을 통해 상부 전극과 하부 전극 사이에 전도성 필라멘트가 형성되어 급격한 스위칭이 발생하기 때문으로 풀이된다. 그러나 비선형 HRS 영역의 평가를 위해 I-V 특성은 도 7b(ii)에서와 같이 로그 전류 대 전압 제곱근(ln I vs. $V^{1/2}$) 관계로 대체되었다. 이 영역(HRS)은 ln I 대 $V^{1/2}$ 플롯에 선형적으로 적합하여 쇼트키 방출이 오프 상태에서 우세함을 입증한다.

[0096] 식 (1)에 따르면, 상부 전극으로부터 확산된 양이온($Ag^+$)의 이동은 열이온성 쇼트키 방출의 전도 메커니즘에 의해 지배된다.

$$\ln I \propto \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\varepsilon d}} KT \times \sqrt{V} \qquad (1)$$

[0097]

[0098] 여기서 I는 전류, ε는 유전 상수, q는 전하, d는 CuI 막의 두께, V는 인가 전압이다. HRS에서 전류가 전도되는 동안 인가된 전기장은 상단 전극, Ag 및 CuI 필름의 계면에 있는 쇼트키 장벽을 통해 $Ag^+$ 이온의 용이한 수송을 돕는다. HRS에서 지배적인 쇼트키 전도는 방정식 (2)에 기초한다:

$$J = A^* T^2 \exp\left[\frac{-q\left(\varphi_b - \sqrt{\frac{qE}{(4\pi\varepsilon_r\varepsilon_o)}}\right)}{kT}\right] \qquad (2)$$

[0099]

[0100] 여기서 $A^*$는 효과적인 리처드슨 상수, q는 전하, $\phi_b$는 쇼트키 장벽 높이, $\varepsilon_o$는 진공 유전율, $\varepsilon_r$은 상대 유전율이다.

[0102] Ag와 ITO가 CuI와의 물리적 접촉 형성 전의 에너지 밴드 다이어그램을 도 7c에 나타내어 Ag/CuI와 CuI/ITO 접합에 필요한 밴드 다이어그램에 대한 정보를 보여준다.

[0103] 전반적으로 스위칭 거동은 전기화학적 금속화(ECM) 타입 스위칭과 상당히 일치하므로 Ag와 ITO 사이에 끼워진 CuI에 대해 물리적 접촉 형성 후 에너지 밴드 다이어그램으로 제안된 스위칭 모델을 평가한다(도 7(d,e)).

[0104] 또한, 상기 추측된 전기-물리적 반응속도론은 도 7e에 개략적으로 도시되어 있으며, 도 7d의 상기 에너지 밴드 다이어그램과 관련하여 설명되어 있다.

[0106] 스위칭 공정은 상부 전극에 0 V 내지 0.5 V의 양의 바이어스가 인가될 때 Ag의 산화와 함께 시작된다.

[0107] 이것은 생성된 $Ag^+$ 양이온이 CuI로 점진적으로 확산된 후 $Ag^+$ 이온의 형성을 시작한다. 그 후, 이온들은 CuI 저

항층들을 통해 ITO 전극을 향해 이동한다. CuI 층에서 양이온($Ag^+$)의 이동은 에너지 밴드 다이어그램에 도시된 바와 같이 HRS 상태에 대한 주요 전달 메커니즘 중 하나로서 열 보조 이온 호핑과 관련이 있는 것으로 추측된다(도 7d, e(ii)).

[0108] 따라서 주요 HRS 전도는 CuI의 스위칭 매체에서 트랩 상태 매개 전도와 매우 관련이 있으며, 이는 열 여기 전자를 기반으로 이전에 보고된 결과와 일치한다.

[0109] 또한, $Ag^+$ 이온이 하부 전극에 도달하면(도 7e(iii)) $Ag^+$ 이온은 전도성 필라멘트를 형성하는 경향이 있는 Ag로 환원된다. 이로 인해 HRS에서 LRS로 갑자기 전환된다. 리셋 과정, 즉 LRS에서 HRS로 전환하는 경우에는 Ag 필라멘트 전극의 줄 가열 분해로 인해 전도 경로가 파괴될 것으로 예상된다(도 7e(iv)).

[0110] 따라서, CuI의 스위칭 거동과 능력은 초저 바이어스 전압에서 달성될 수 있으며, 전도성 필라멘트가 매우 좁고 열적으로 불안정하다는 것을 강하게 시사한다.

[0112] 전극 쌍의 선택은 이러한 주목할 만하고 재현 가능한 스위칭 특성을 달성하는 데 중요한 역할을 한다.

[0113] 상부 전극과 하부 전극은 RS 시 스위칭 메커니즘을 이해하기 위해 서로 다른 작업 기능을 갖는 여러 금속을 사용하였다. ITO/CuI/Au 소자는 ITO/CuI/Ag 소자(도 8(a,b))와 다른 I-V 특성을 나타내었으며, 이는 상부 전극인 Au의 전기화학적 불활성 특성의 부재 때문일 수 있다. 이는 전도성 필라멘트 형성을 억제하는 Au 상부 전극의 높은 안정성 때문으로 분석되었다. 이는 CuI 필름의 상단 전극의 Au가 RS 거동에 참여하지 않았음을 시사한다.

[0114] Au-상부 전극을 사용한 CuI에서는 1차 이하의 매우 낮은 On/Off 스위칭 거동이 관찰되었다. 이는 공공 결함($V_{cu}$, $V_I$) 또는 CuI 필름에 존재하는 침입형(interstitial) 결함($Cu_i$, $I_i$)과 같은 가능한 후보와 관련된 점 결함 때문일 수 있으며, ECM 유형 필라멘트 스위칭이 주로 ITO/CuI/Ag 장치의 속도를 지배한다는 것을 재확인한다. 상세한 상단 및 하단 전극에 관한 연구는 도 8(c,d)에 제시되어 있다.

[0116] ITO/CuI/Ag 소자의 열적 안정성을 203 K 내지 343 K의 온도 범위에서 조사하여 캐리어의 전하 전달, RS 메커니즘 및 규정된 온도 범위에서의 작동 안정성 간의 상관관계를 조사하였다. RS 동안의 온도 의존 I-V 특성은 20K의 단계 크기로 203K에서 343K까지의 ITO/CuI/Ag 소자의 작동 안정성을 확인하였다(도 9a).

[0117] 해석적 이해를 위하여 도 9b의 온도에 따라 전압 범위 0.02 V 내지 0.1 V에서 HRS 전류값이 온도에 따라 일정하게 증가함을 보여주었다. 이는 상부 전극으로부터의 금속 양이온($Ag^+$) 이동과 스위칭 매체(CuI)에 존재하는 점 결함의 상승적 결과 때문일 수 있다. $Ag^+$ 양이온의 이동 속도는 아마도 고온 영역의 전류 수준을 지배하는 반면, CuI 필름의 트랩 상태는 저온 영역의 HRS 전류 변화에 주로 기여한다.

[0118] 저온 범위에서 점 결함의 우세는 온도 의존적인 전기 전도도에 의해 실험적으로 검증되며, 전하 캐리어의 열 보조 전달이 CuI 필름에 널리 퍼져 있음을 나타낸다(도 10).

[0120] 도 9c는 (i)상부 전극(Ag)의 산화 및 핵생성 속도, (ii) 스위칭 층에서 양이온($Ag^+$)의 이동 속도 및 (iii) 하부 전극(ITO)에서의 환원과 같은 다양한 요인에 기인하는 간접적인 온도 영향과 관련된 $V_{set}$ 또는 ($V_{reset}$)의 온도 상승에 따른 점진적인 감소 경향을 보여주고 있다.

[0121] 온도 상승은 CuI 저항층을 통한 $Ag^+$ 양이온의 용이한 이동을 촉진하고 $Ag^+$를 Ag로 환원시키는 데 도움이 되어 결과적으로 $V_{set}$가 낮아진다. 그러나, $V_{reset}$는 줄 가열 보조 용해를 통한 필라멘트의 파괴와 관련이 있다.

[0122] 그 결과, 전도성 필라멘트는 고온에서 더 좁아져 낮은 열적 안정성을 나타내어 $V_{reset}$가 감소된다. 스위칭 중에 관찰되는 온도 의존적 $V_{set}$ 또는 ($V_{reset}$) 값은 ITO/CuI/Ag 소자의 ECM 메커니즘이 우세하다는 것을 입증하며, 이는 이전에 보고된 문헌과 일치한다.

[0124] HRS 상태에 대한 아레니우스 플롯은 두 개의 구분된 영역을 보여주는데, 이는 측정된 온도 범위에 서로 다른 전하 전달 메커니즘이 관련될 수 있음을 암시한다(도 9d). Kaushik 등은 열증발된 CuI가 150 K 내지 300 K의 온도 범위에서 뚜렷한 전하 전달 거동을 나타냈다고 보고하였다. HRS의 고온 및 저온 영역에 대해 0.02 V에서 0.1 V까지 다른 전압에서 추정된 활성화 에너지($E_a$)는 도 9d에 나와 있다.

[0125] 고온(또는 저온) 영역에 대해 추출된 활성화 에너지는 각각 0.38 eV(또는 0.18 eV)인 것으로 밝혀졌다(도 11a). 특히, 트랩 상태는 앞서 문헌에서 보고된 바와 같이, 공공($V_{cu}$, $V_I$), 침입형 결함($Cu_i$, $I_i$) 및 대체 결함과 같은 점 결함과 관련된 CuI 필름의 광학 밴드갭 내의 특정 에너지 상태에 위치한다. 밀도 함수 이론 계산에 따르면, CuI 필름에서 $V_I$(또는 $V_{cu}$) 결함에 대한 활성화 엔탈피($\Delta H$)는 $V_I$에 대해 각각 $\Delta H$ = 0.5-0.1 eV(또는 $V_{cu}$에 대해 0.005-0.03 eV) 범위이다.

[0126] 전하 전달을 위해 추출된 $E_a$는 Ag 양이온 이동 및 Cu 공공이 저온 영역에서 국부 상태 및 이를 통한 전이와 관련된 이온 호핑 전도를 위한 트랩 사이트로 작용한다는 것을 의미한다. 그러나 서로 다른 온도 범위(즉, 영역 I 및 II)에서 관찰된 활성화 에너지의 차이는 CuI 필름의 $Ag^+$ 양이온 및 트랩 상태와 관련된 전달 거동에 대한 복합적인 영향 때문일 수 있다.

[0127] 따라서 온도에 따른 전도도 변화의 가능한 원인 중 하나는 CuI 필름에 존재하는 점 결함 및 비화학적 측정과 관련이 있다고 추측하며, 이는 추가 연구가 필요한다. 이로 인해, 저온 영역(203 K 내지 273 K)에서 $V_I$ 및 $V_{cu}$ 결함이 전하 전달에 크게 기여할 가능성이 높다.

[0129] 0.02 V, 0.04 V, 0.06 V, 0.1 V의 인가 전압에서 $\ln(I/T^2)$ 대 1000/T의 리처드슨 플롯은 고온과 저온에 대해 각각 2개의 구별되는 선형 영역을 나타내며, 이에 따라 계산된 장벽 높이 $\Phi_b$는 이러한 선형 플롯의 기울기에서 각 바이어스에 대해 추출될 수 있다. 이러한 방식으로, 쇼트키 방출 거리의 추세는 리처드슨 플롯의 기울기로부터 평가되었다(도 11b).

[0130] ITO/CuI/Ag 소자의 경우, CuI/Ag의 접합부에서의 얻어진 장벽 높이, $\Phi_b$는 각각 저온(및 고온)에 대해 210 meV (또는 80 meV)로 계산되었다. 이는 저온 영역과 고온 영역에 대해 서로 다른 쇼트키 장벽 높이가 있기 때문에 HRS 전류 수준이 발생함을 시사한다. (도 11c).

[0131] 가능한 시나리오는 다음과 같다: Ag와 CuI 층의 계면에 형성된 쇼트키 접촉, 그런 다음 CuI 층에 용해된 Ag 금속 양이온이 상부 전극으로부터 전하 캐리어로 기능하도록 되어 있다. 또한 Ag 금속 양이온은 Ag와 CuI 사이의 쇼트키 장벽 높이를 감소시킨다. 실험적으로 얻은 $E_a$ 값은 저온 영역의 HRS 전류가 CuI 활성층에 존재하는 트랩 및 결함 상태(구리 및 요오드 결핍)에만 기여함을 시사한다. 따라서, $V_I$ 및 $V_{cu}$ 결함은 저온 영역(203K 내지 273K)에서의 전하 전달에 주요한 기여 요인이 된다.

[0133] 저온에 대한 에너지 밴드 다이어그램(도 9e)은 $V_I$ 및 $V_{cu}$ 결함이 HRS 상태에 대한 전하 전달에 크게 기여함을 보여준다.

[0134] 또한, 고온 영역(273 K 내지 343 K)에서의 전하 전달은 에너지 밴드 다이어그램(도 9f)에 나타난 바와 같이 호핑 전도를 통한 $Ag^+$ 양이온의 이동 및 점 결함에 의해 제어된다.

[0135] 즉, 고온 영역의 HRS 전류는 CuI 피막 내의 분산 트랩 부위와 함께 $Ag^+$ 양이온의 이동 속도가 높아지고 호핑이 증가하여 증가하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 HRS 지역에 대한 문헌에 보고된 쇼트키 방출 기반 메커니즘과 일치한다.

[0137] **2.4. 광매개 CuI 멤리스터의 평가 및 플렉시블 소자로서의 실증**

[0138] 특히, 광-감지 물질로서의 CuI의 역량은 문헌에서 활발히 보고되고 있다. CuI 기반 장치에서 광 보조 다중 레벨

상태의 확인을 위해, I-V 특성은 청색광((l = 455 nm) 조명 하에서 평가되었다(도 12).

[0139] 도 12a는 ITO/CuI/Ag RRAM 장치의 광전자 특성을 평가하는 데 사용되는 전기 및 광학 분석기의 개략적인 그림이다.

[0140] ITO/CuI/Ag 기반 소자의 I-V 특성은 청색광 조사 하에서 서로 다른 전력 강도에 대해 평가되었으며(도 12b), 어두운 상태에 해당하는 이산 HRS 전류와 10%에서 100%까지의 청색광의 뚜렷한 조명 전력을 보여주었다.

[0141] 이는 광 보조 다중 레벨 데이터 저장과 관련하여 455 nm의 파장에 대한 CuI 기반 메모리 장치의 실용적인 민감도를 인증한다. 이러한 결과는 엔지니어링 모드에서 광전자 소자의 조명 전력 강도와 파장을 모두 제어함으로써 재현 가능한 이산 전류 레벨과 다중 레벨 HRS를 달성할 수 있음을 시사한다.

[0142] 도 12c는 조도가 50% 및 100%인 어두운 상태의 해당 LRS 및 HRS를 보여준다. LRS는 어둡고 밝은 조건에서 변화가 없는 일관된 거동을 보여준다. 그러나 HRS 전류 레벨은 0.05 V의 읽기 전압(read voltage)에서 20nA에서 56nA까지의 빛 노출 하에서 3개의 다른 단계를 나타내어 광보조 다중 레벨 데이터 저장이 가능하다.

[0143] 파장 의존성 테스트는 직접적인 밴드 갭 특성과 다양한 트랩 상태로 인해 청색광에 대한 CuI의 반응을 다시 강조한다(도 13). 특히, 서로 다른 들뜸 파장( λ= 355 nm, 540 nm, 656 nm, 740 nm, 850 nm, 940 nm)에서의 조명은 반복 RS( λ= 355 nm)를 유도하지 못하거나 ITO/CuI/Ag 소자에서 구별 가능한 HRS 전류를 보이지 않았다.

[0144] ITO/CuI/Ag 소자의 I-V 특성은 도 12d와 같이 어두운 조건, 청색광, 다시 어두운 조건에서 연속적인 사이클링 후 거의 완벽한 회복을 보였다. 특히, 어두운 조건과 밝은 조건에 대한 평균 $V_{set/reset}$은 도 12(e, f)와 같이 50개 이상의 어셈블리(즉, ITO/CuI/Ag 소자 셀)를 측정하여 평가하였다.

[0145] 어두운 조건과 밝은 조건 모두에서 $V_{set}$는 정상 분포를 보였으며, 어두운 조건의 경우 0.313 V, 조명 조건의 경우 0.29 V의 평균 값을 나타내었다. 그러나 평균적인 $V_{reset}$은 청색광 조건에 대해 -0.20 V에서 -0.13 V로 감소하는 경향을 보였으며, 이는 조명 조건에서의 리셋 거동의 균일성이 증가함을 보여준다. 결론적으로, $V_{set/reset}$에 대한 분포의 변화는 청색광 하에서 눈에 띄게 감소하여 소자 작동성이 향상되었다.

[0146] 도 12g는 10%, 50% 및 100%의 다양한 조명 전력에 대한 CuI의 시간 의존적 광응답을 보여준다.

[0147] Off 전류는 8nA였으며, 0.2초 동안 10%, 50%, 100%의 각각의 조도에 해당하는 13.9nA, 22.04nA, 28nA로 증가하였다. 조명에서 On 전류 레벨의 10%로 정의된 Off 상태 전류 레벨(8nA)에 도달하기까지의 감쇠 시간은 0.02초 내에 일관되게 관찰되었으며, 이는 CuI의 뛰어난 광특성을 입증한다.

[0148] 그러나, 조명 On 시간 동안 광전류가 10-15% 감소하는 것이 관찰되었고, 이에 대한 시간 상수는 10%, 50%, 100% 전력 조도 수준에 해당하는 12.8초, 13.4초, 13.9초로 추정되었다(도 14).

[0149] $V_{set}$ 또는 ($V_{reset}$)의 광전류 감쇄와 변화(도 12g)는 점 결함의 광보조 이동을 재확인하여 전하 캐리어의 이동을 암시한다. 그러나 무시해도 될 정도의 지속적인 광전류 효과가 관찰되었으며, 이는 조명 하에서 RRAM이 실용적인 적용에 호소할 수 있음을 의미한다.

[0150] 청색광(455 nm) 조명 하에서 HRS 전류 레벨의 변화는 어두운 조건과 밝은 조건에 대해 각각 밴드 다이어그램(도 12(h, i))의 도움을 받아 자세히 연구되었다.

[0151] 어두운 조건 동안, HRS 전류 레벨은 $Ag^+$ 이온의 이동과 점 결함에 기인했다. 대조적으로 조명 하에서 CuI에 존재하는 광 생성 전하 캐리어, 결함 및 트랩 상태(즉, $V_{Cu}$, $V_I$, $Cu_I$ 및 $I_{Cu}$)는 HRS의 전류 레벨에 기여한다.

[0152] 도 12i에 표시된 것처럼 청색 조명에 관련된 가능한 메커니즘은 원자가 밴드 근처에 위치한 $V_{Cu}$의 전도 밴드 가장자리 근처의 밴드 간 전이 및 전이 관련 트랩 레벨과 잘 일치한다.

[0154] CuI RRAM의 실용적인 측면을 해결하기 위해 PET/ITO 기판에 제작된 플렉시블 ITO/CuI/Ag RRAM 소자를 성공적으로 시연했다.

[0155] 도 15(a, b)에는 CuI 기반 RRAM의 플렉시블 구성에 대한 개략적이고 도식적인 이미지가 도시되어 있다. 도 15c는 다양한 벤딩 반경, 10.8 mm, 6.6 mm 및 4.5 mm에서 플렉시블 기판 상에서 100 사이클 동안 ITO/CuI/Ag 소자

의 I-V 특성을 보여준다.

[0156] 4.55에 해당하는 높은 굽힘 반경 및 인장 변형률 δ= 0.83%에서 기판을 굽힌 후에도 눈에 띄는 열화 없이 효과적인 RS 성능이 관찰되었다(도 16(a-d)).

[0157] 도 15d에 나타난 바와 같이, 연속적인 RS 사이클링은 10.8 mm와 6.6 mm의 서로 다른 벤딩 반경에서 30 사이클, 4.5 mm의 극한 벤딩 40 사이클에 대해 평가되었다. ITO/CuI/Ag 소자는 HRS, LRS, On/Off 비율 또는 set 또는 reset 전압과 같은 RS 성능 측면에서 눈에 띄는 저하의 징후를 보이지 않아 우수한 플렉시블 성능을 보였다. 4.5 mm 반경에서 지난 40 사이클 동안 극심한 굽힘에도 불구하고, 다른 RS 특성이 성공적으로 유지되었음에도 불구하고 LRS의 한계 변화만 관찰되었다.

[0158] 실용적인 응용 분야에서 비휘발성 메모리의 성공적인 작동을 위해서는 장기 안정성이 중요하다. Ag는 잘 알려진 전기화학적 활성 금속으로 CuI와 쉽게 반응하여 AgX를 형성할 수 있어 시간이 지남에 따라 소자 성능을 저하시킨다. 따라서 ITO/CuI/Ag 장치의 I-V 특성을 최대 15일 동안 조사하여 소자 수명과 관련된 단기 수명을 패시베이션 없이 PMMA 캡슐화로 평가했다(도 17). 비 패시브 구성의 경우 IT/CuI/Ag 장치는 5일 이내에 RS 성능을 완전히 상실했다(도 17(a-c)).

[0159] ITO/CuI/Ag 소자의 I-V 특성은 소자 제작 이틀째에 현저한 열화를 보이기 시작하였다. 그러나 캡슐화된 IT/CuI/Ag/PMMA 소자는 주변 환경에서도 HRS 및 LRS 값에 큰 변화 없이 15일 이상 RS 성능을 성공적으로 유지했다.

[0160] 또한, CuI는 습도에 매우 민감하기 때문에 주변 공기에 노출될 때 CuI 막이 급격히 열화된다. 공기 중에 존재하는 수분은 CuI와 Ag 사이의 반응을 촉발시켜 열화를 가속화시킬 수 있다. 분명히, 메모리 소자의 급격한 열화는 상부 Ag 금속 전극이 CuI 층과 반응한 결과이며, 이는 결국 주변 조건의 수분 존재 하에서 과활성화된다. 이는 주변 분위기에서 CuI의 신뢰할 수 있는 성능을 방해할 수 있다.

[0161] 다양한 캡슐화 방법 중 PMMA 오버코팅, 이어서 추가 어닐링은 수분 확산을 차단하여 다양한 응용 분야에서 단기 소자 수명을 향상시키는 편리한 방법으로 널리 사용되고 있다.

[0162] 따라서, 본 발명에서는 CuI RRAM에 대해 유사한 PMMA 캡슐화 방식이 채택되었으며, ITO/CuI/Ag/PMMA 구성의 캡슐화 소자는 더 나은 작동 내구성을 보였다.

[0163] 도 17(d-f)는 공기 중의 PMMA 패시브 ITO/CuI/Ag 소자의 I-V 특성을 보여주며, 15일 후에도 RRAM 장치의 장시간 작동 안정성을 확인할 수 있다. 저차원 탄소 나노튜브(또는 공기 감응 박막) 트랜지스터에 자주 사용되는 PMMA 캡슐화는 CuI/Ag 필름 표면으로의 수분 침투를 효과적으로 방지한다.

[0164] PMMA 캡슐화 소자는 결과적으로 안정적인 RS를 나타내었고, 이는 상부 Ag 전극과의 CuI층의 반응 속도 감소를 보장하였다.

[0165] 결론적으로, PMMA 캡슐화는 소자 성능의 저하를 효과적으로 최소화하여 저온에서 소자 특성화를 허용하는 것 외에도 RS 성능 CuI 기반 메모리 소자를 오랜 수명 동안 보존할 수 있다.

[0167] **3. 결론**

[0168] 고체 요오드화 공정을 통해 기둥 모양의 결정 특성을 개발한 CuI 필름을 사용하여 0.5 V 이내의 작동 능력을 갖는 형성 공정 없는 광 매개 2원계 할로겐화물 CuI RRAMs을 구현하였다. CuI RRAMs을 위한 이 장치 체계는 광 매개 다기능 아날로그(또는/및 디지털) 회로 시스템을 개방하고 나아가 NVM 메모리 밀도의 바람직한 증가를 지원할 것으로 기대된다.

[0169] 본 발명은 PIM이 내장된 자율 주행, 뉴로모픽(또는 보안) 관련 시스템과 같은 초저전력 및 극단적인 메모리 밀도에 필요한 계획된 애플리케이션 개발에 기여한다. CuI RRAMs에는 저온 특성화를 허용하기 위해 기존의 PMMA 캡슐화 방식이 사용되었다. 결과는 중요한 매개 변수(예: 활성화 에너지, 쇼트키 장벽 높이 등)를 드러냈고 점결함, RS 메커니즘과 관련된 전류 전도의 기본 메커니즘을 설명했다.

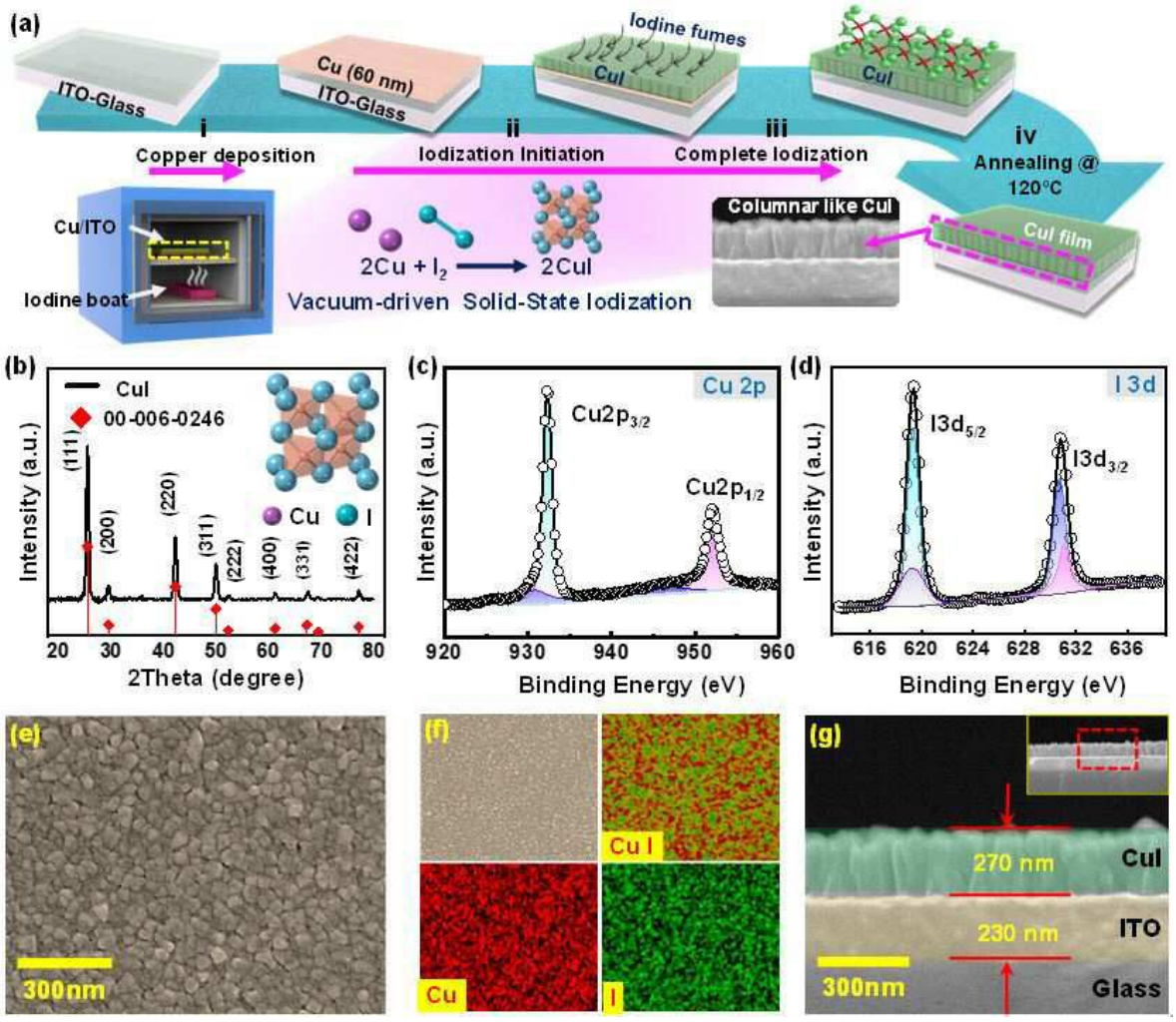
[0170] 이러한 결과는 은 이온의 이동 및 이동성, 소자 수명 및 기타 특징과 일치했다. 동시에, 본 발명에서는 CuI의 광전자 특성을 활용하여 플렉시블 RRAM과 RRAM에 대한 광메모리 효과를 성공적으로 입증했다. 그 결과는 플렉시블, 웨어러블 및 스마트 전자 장치를 포함한 다양한 사물 인터넷(IoT)에 적용할 수 있는 길을 열어준다.

[0171] 본 발명은 저전압 RS를 위한 CuI 및 기타 할로겐화물 기반 RRAM에 대한 이해를 정복하고, 차세대 컴퓨팅 시스템을 위한 초저전력 소비가 필요한 메모리 기술에서 잠재적으로 광범위하게 사용될 수 있음을 보여줄 것으로 기대된다.

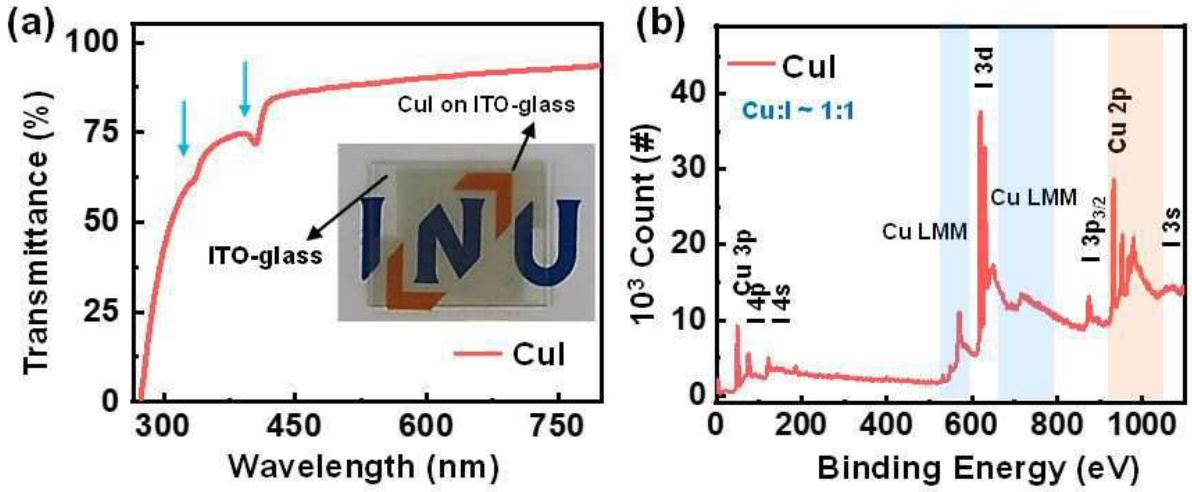
[0173] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

## 도면

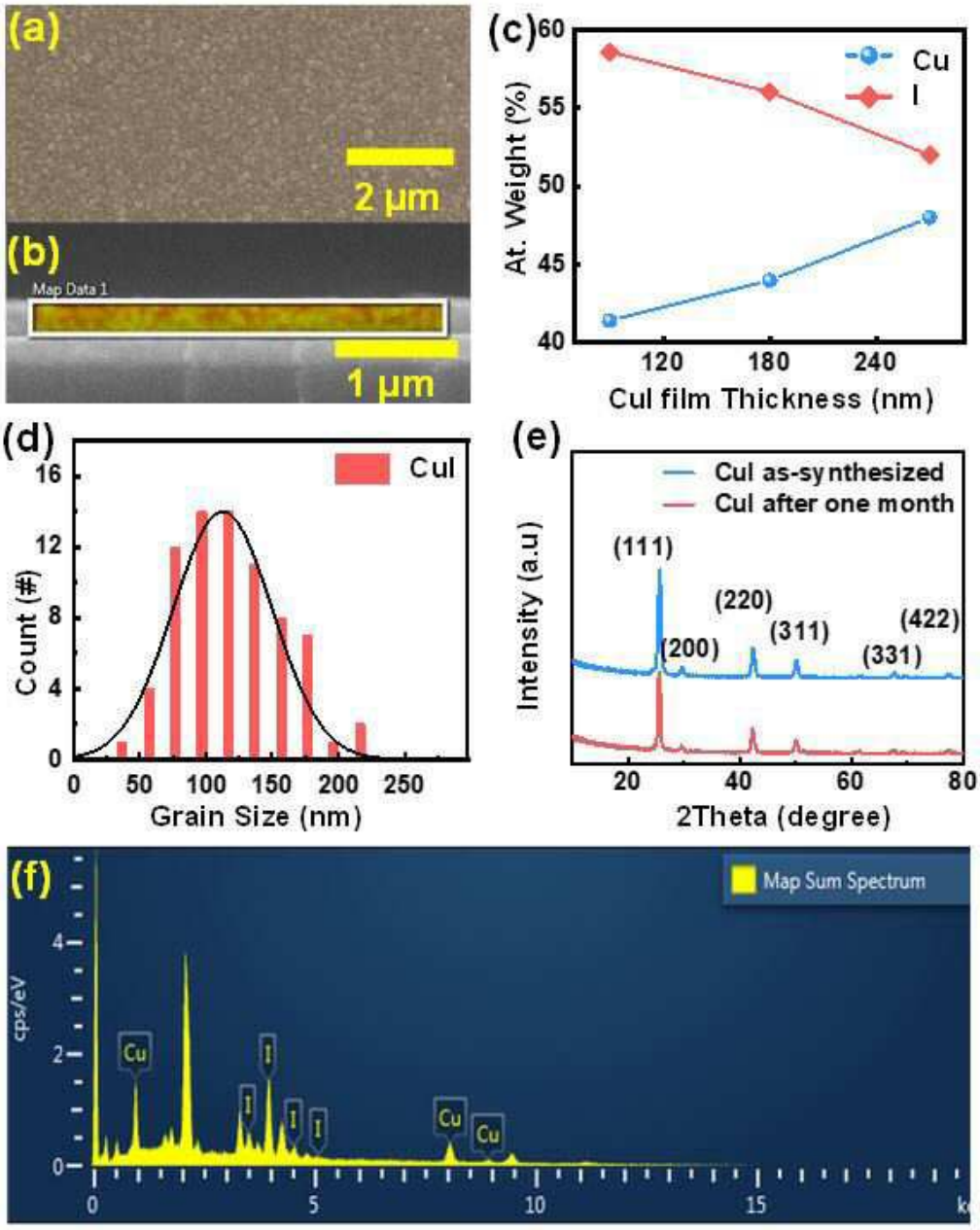
### 도면1



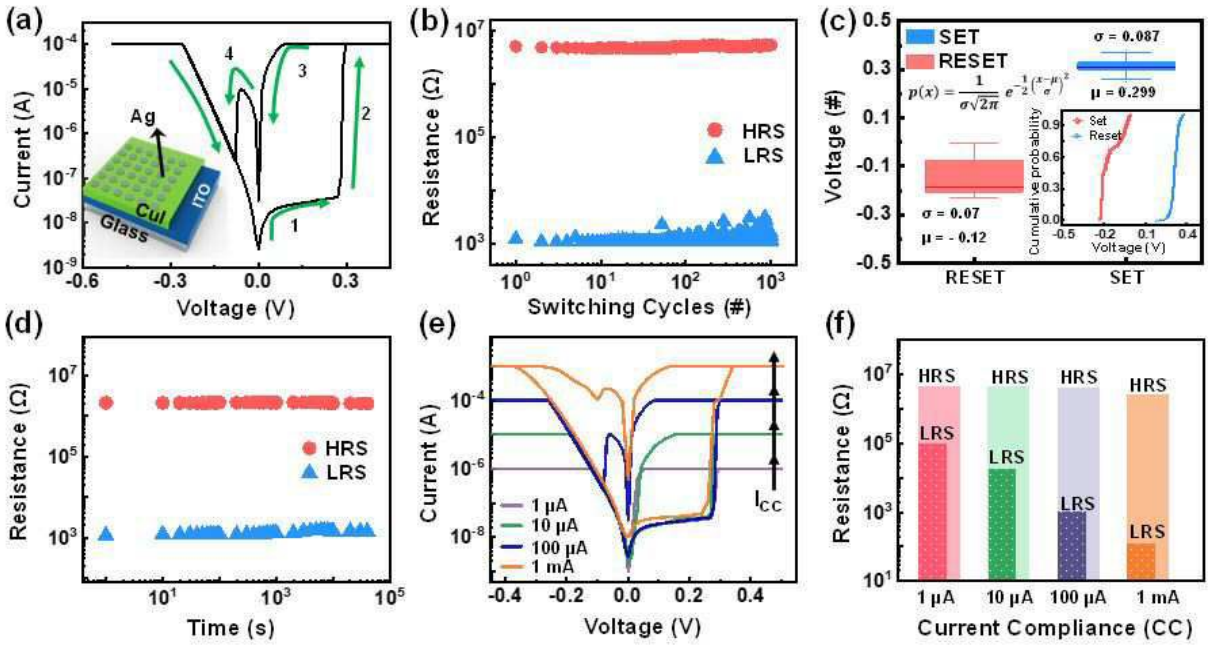
도면2


(a)
Transmittance (%)
100
75
50
25
0
300
450
600
750
Wavelength (nm)
CuI on ITO-glass
ITO-glass
CuI
(b)
CuI
Cu:I ~ 1:1
10³ Count (#)
40
30
20
10
0
0
200
400
600
800
1000
Binding Energy (eV)
I 3d
Cu 2p
Cu LMM
Cu LMM
I 3p3/2
I 3s
Cu 3p
I 4p
I 4s

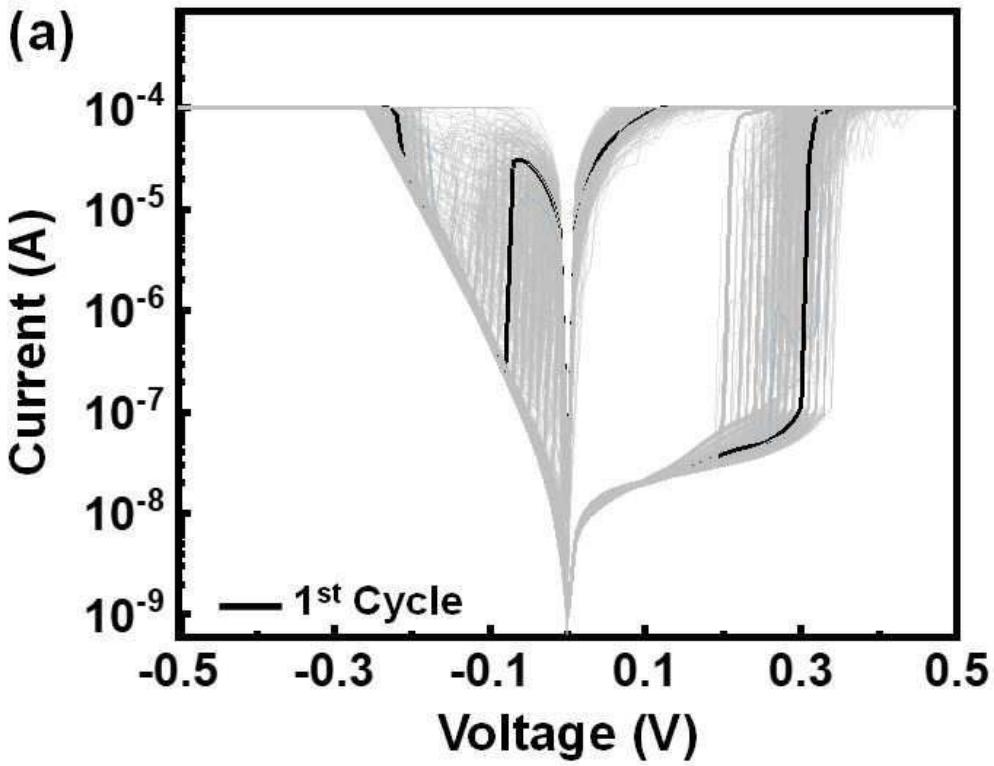
도면3


(a)
2 μm
(b)
Map Data 1
1 μm
(c)
Cu
I
At. Weight (%)
CuI film Thickness (nm)
(d)
CuI
Count (#)
Grain Size (nm)
(e)
CuI as-synthesized
CuI after one month
Intensity (a.u)
(111)
(200)
(220)
(311)
(331)
(422)
2Theta (degree)
(f)
Map Sum Spectrum
cps/eV
Cu
I

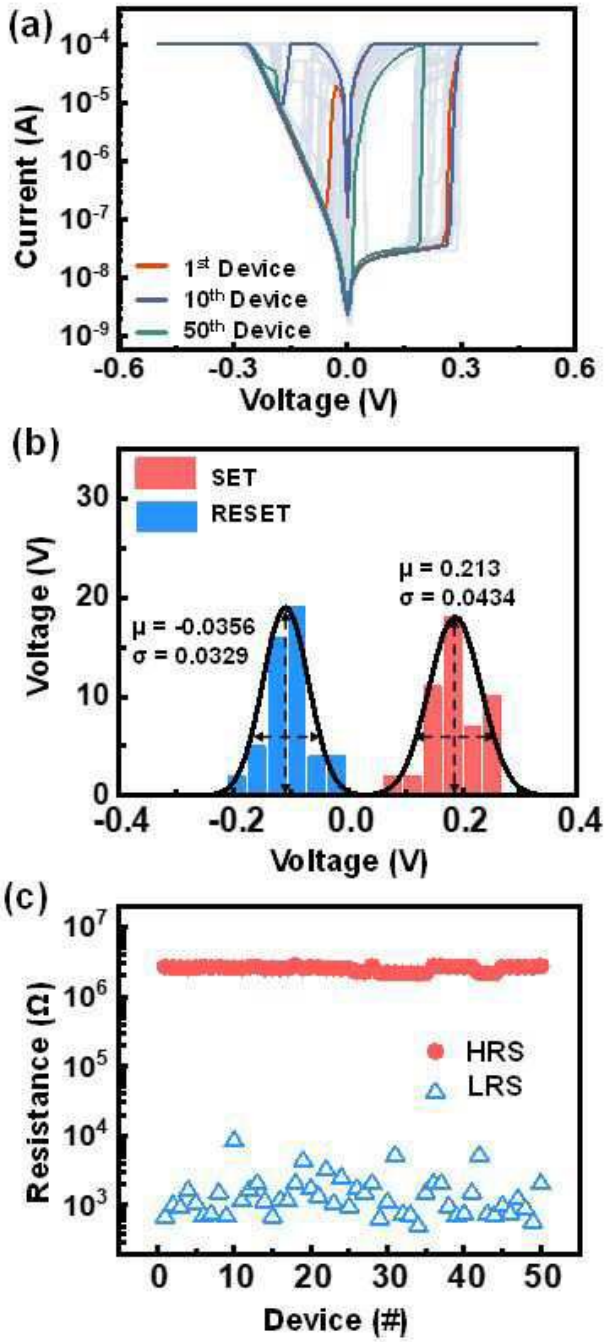
도면4


(a)
Current (A)
Voltage (V)
Ag
CuI
ITO
Glass
1
2
3
4
(b)
Resistance (Ω)
Switching Cycles (#)
HRS
LRS
(c)
Voltage (#)
SET
RESET
σ = 0.087
μ = 0.299
σ = 0.07
μ = - 0.12
Set
Reset
Cumulative probability
Voltage (V)
RESET
SET
(d)
Resistance (Ω)
Time (s)
HRS
LRS
(e)
Current (A)
Voltage (V)
1 μA
10 μA
100 μA
1 mA
Icc
(f)
Resistance (Ω)
HRS
LRS
1 μA
10 μA
100 μA
1 mA
Current Compliance (CC)

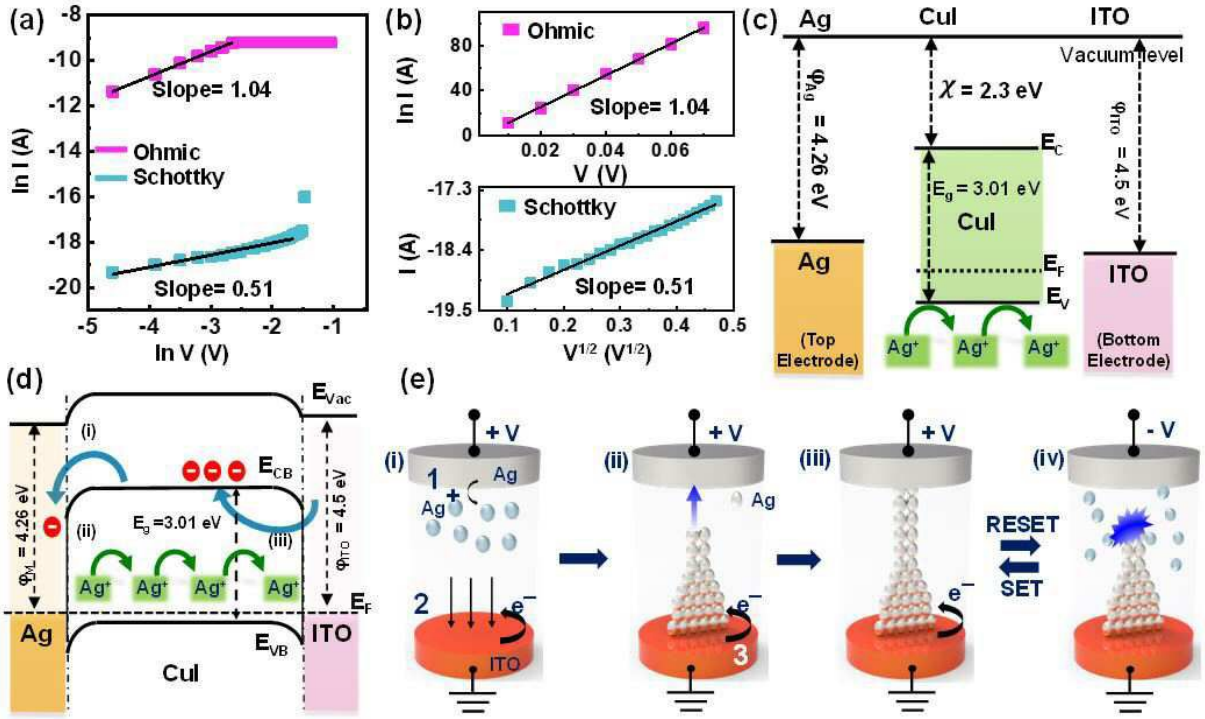
도면5


(a)
Current (A)
Voltage (V)
1st Cycle

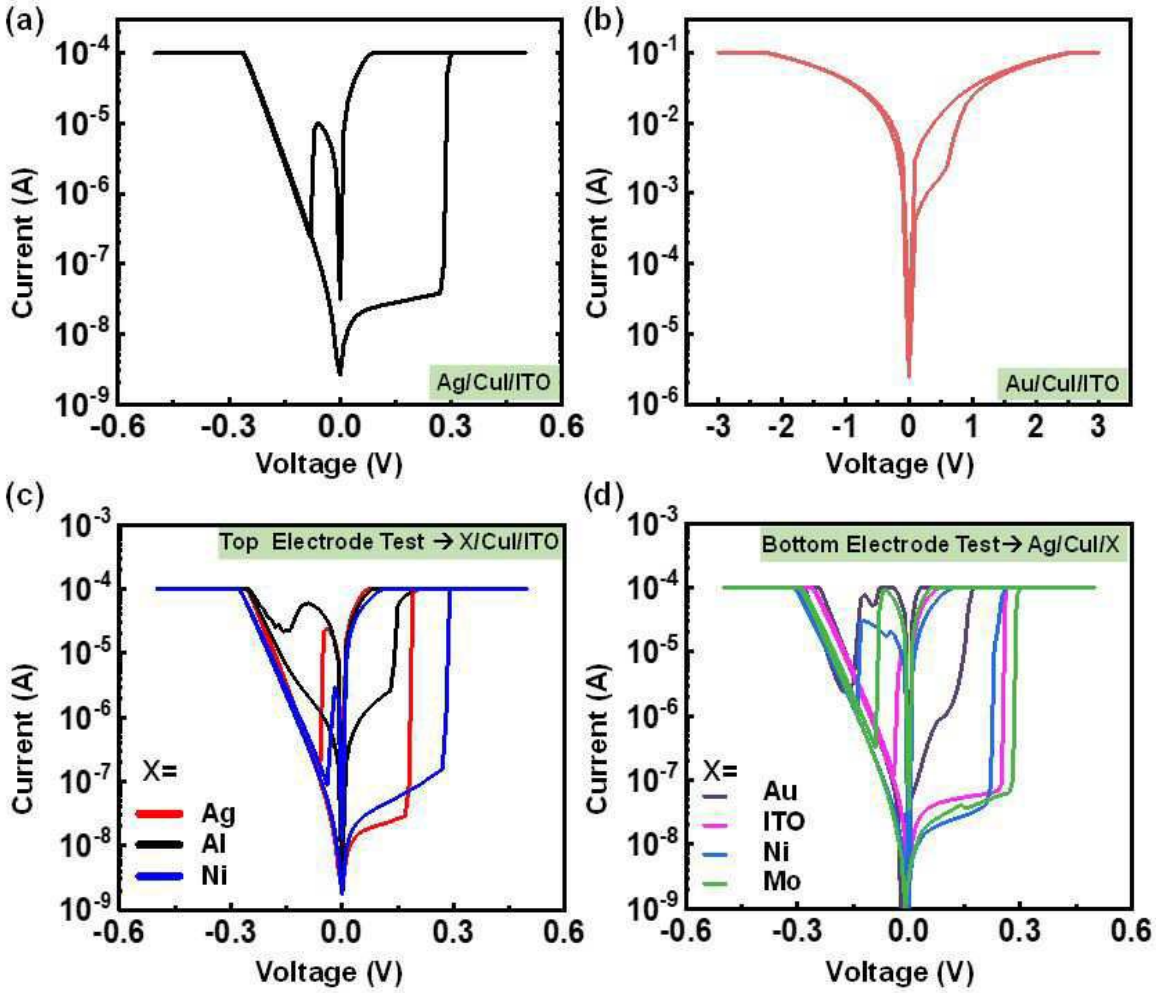
도면6


(a)
Current (A)
10-4
10-5
10-6
10-7
10-8
10-9
1st Device
10th Device
50th Device
-0.6
-0.3
0.0
0.3
0.6
Voltage (V)
(b)
SET
RESET
μ = 0.213
σ = 0.0434
μ = -0.0356
σ = 0.0329
Voltage (V)
30
20
10
0
-0.4
-0.2
0.0
0.2
0.4
Voltage (V)
(c)
Resistance (Ω)
107
106
105
104
103
HRS
LRS
0
10
20
30
40
50
Device (#)

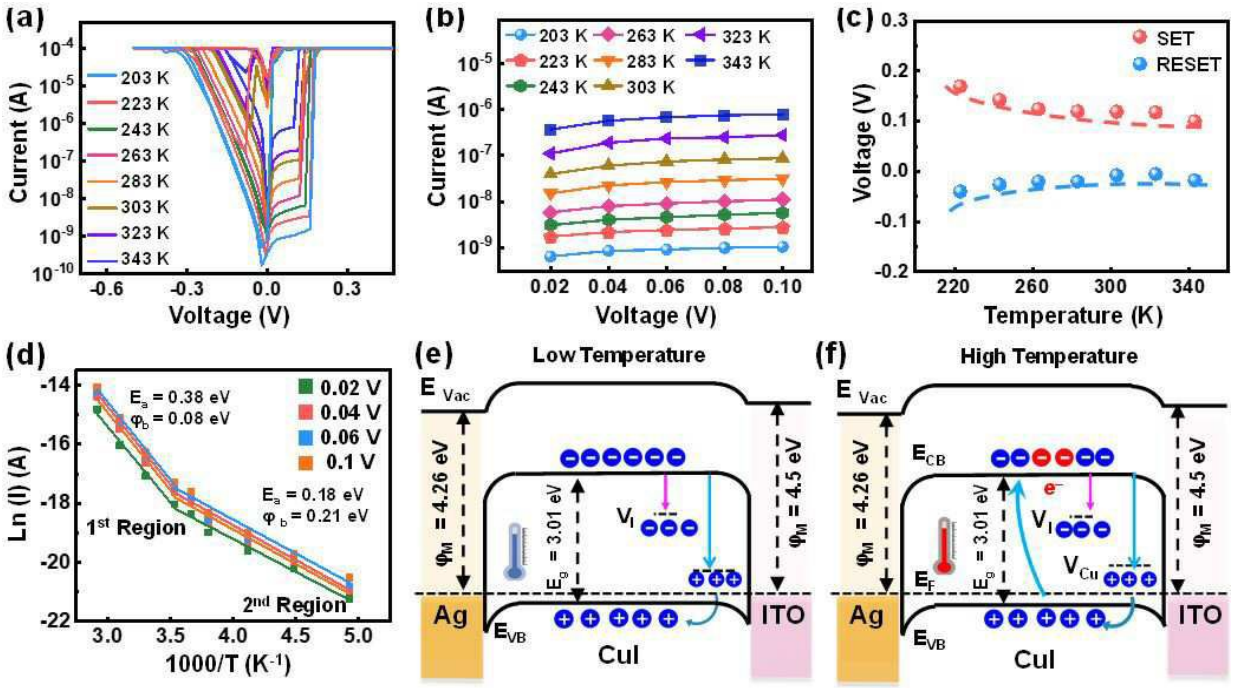
도면7


(a)
Slope= 1.04
Ohmic
Schottky
Slope= 0.51
ln I (A)
ln V (V)
(b)
Ohmic
Slope= 1.04
Schottky
Slope= 0.51
I (A)
V (V)
V1/2 (V1/2)
(c)
Ag
CuI
ITO
Vacuum level
χ = 2.3 eV
Eg = 3.01 eV
EC
EF
EV
(Top Electrode)
(Bottom Electrode)
(d)
EVac
ECB
EVB
Eg =3.01 eV
Ag+
(e)
+ V
- V
RESET
SET
ITO

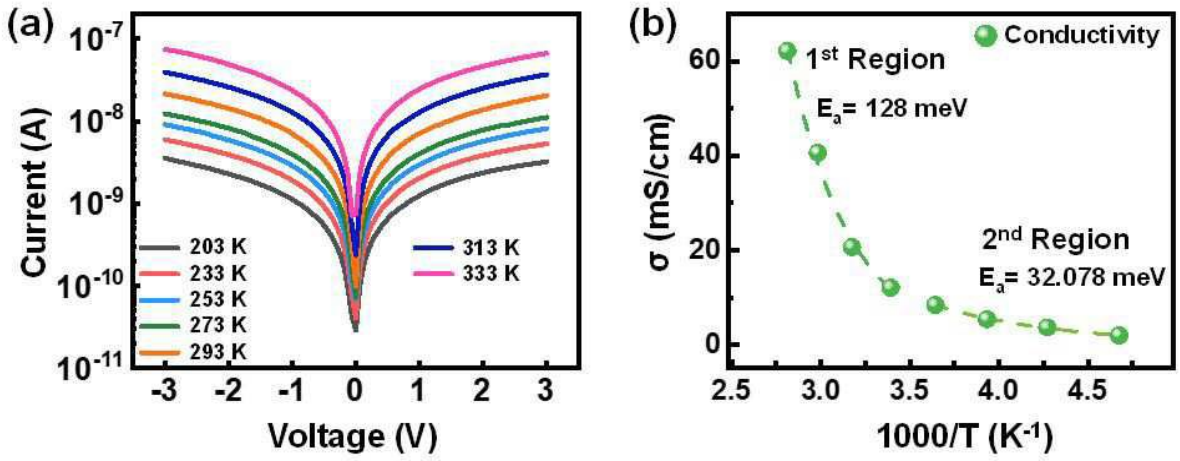
도면8


(a)
Current (A)
Voltage (V)
Ag/CuI/ITO
(b)
Current (A)
Voltage (V)
Au/CuI/ITO
(c)
Top Electrode Test → X/CuI/ITO
X=
Ag
Al
Ni
Current (A)
Voltage (V)
(d)
Bottom Electrode Test→ Ag/CuI/X
X=
Au
ITO
Ni
Mo
Current (A)
Voltage (V)

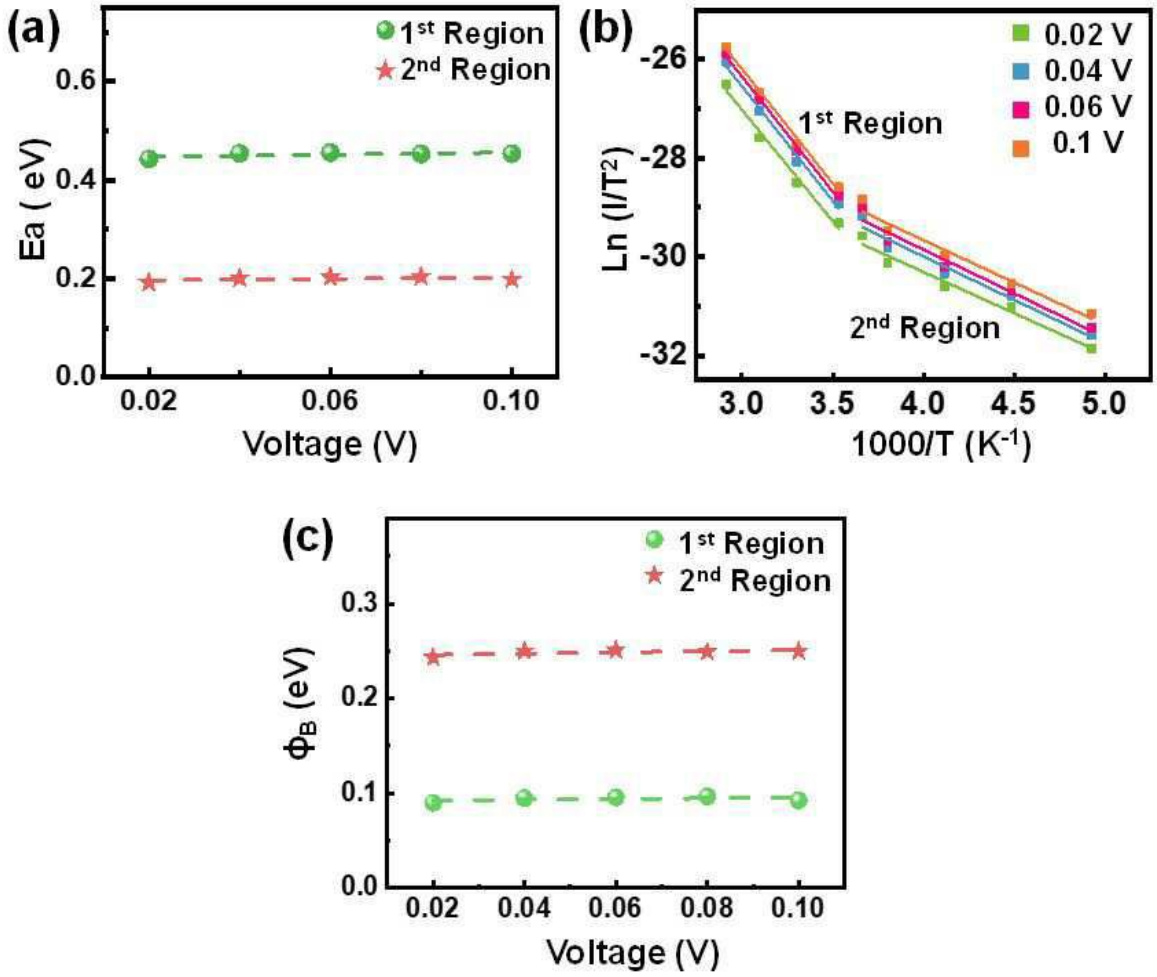
도면9


(a)
Current (A)
Voltage (V)
203 K
223 K
243 K
263 K
283 K
303 K
323 K
343 K
(b)
Current (A)
Voltage (V)
(c)
Voltage (V)
Temperature (K)
SET
RESET
(d)
Ln (I) (A)
1000/T (K-1)
Ea = 0.38 eV
φb = 0.08 eV
Ea = 0.18 eV
φb = 0.21 eV
1st Region
2nd Region
0.02 V
0.04 V
0.06 V
0.1 V
(e)
Low Temperature
E Vac
φM = 4.26 eV
φM = 4.5 eV
Ea = 3.01 eV
VI
Ag
EVB
CuI
ITO
(f)
High Temperature
E Vac
ECB
EF
VCu
Ag
EVB
CuI
ITO

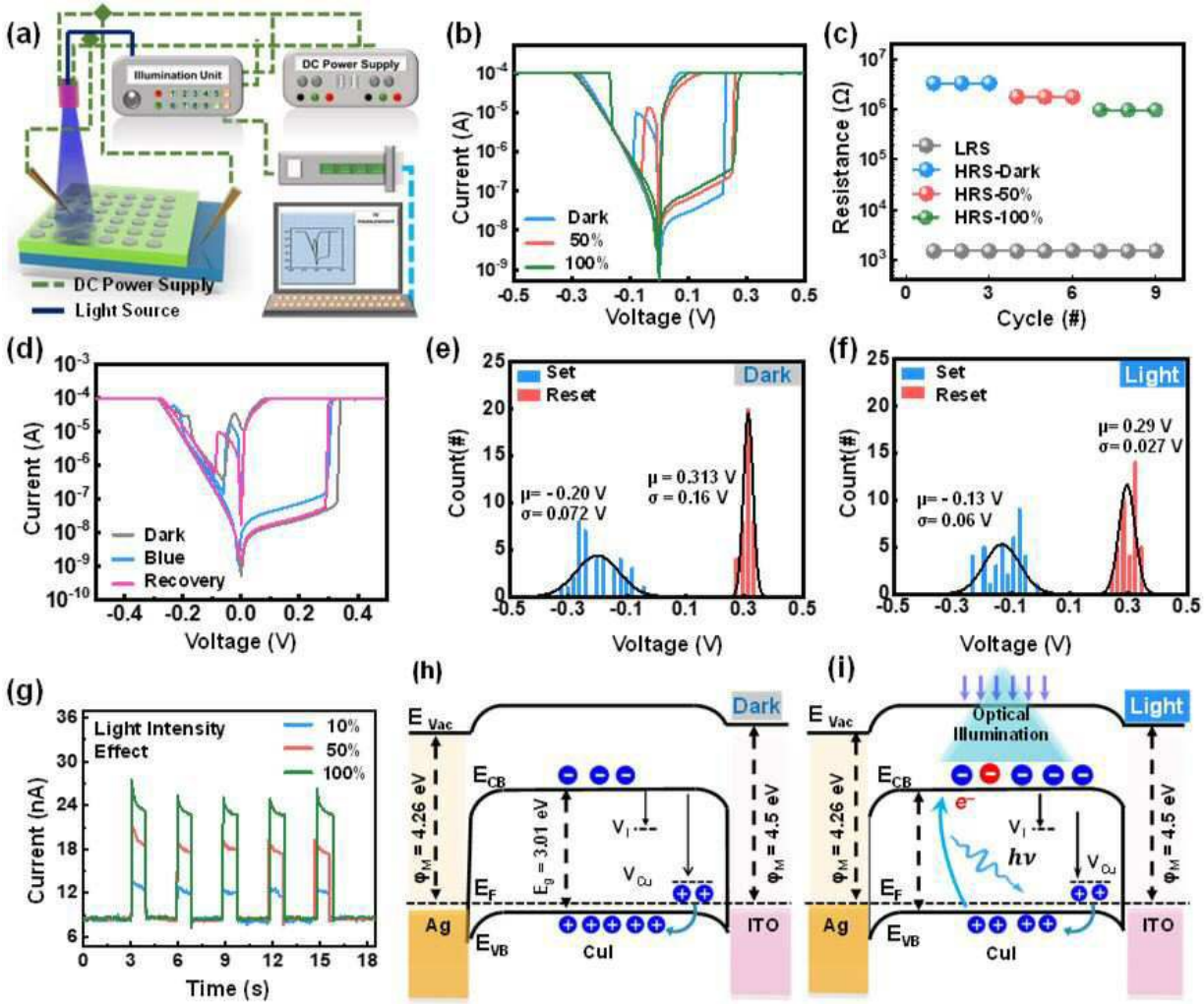
도면10


(a)
Current (A)
Voltage (V)
203 K
233 K
253 K
273 K
293 K
313 K
333 K
(b)
Conductivity
1st Region
Ea= 128 meV
2nd Region
Ea= 32.078 meV
σ (mS/cm)
1000/T (K-1)

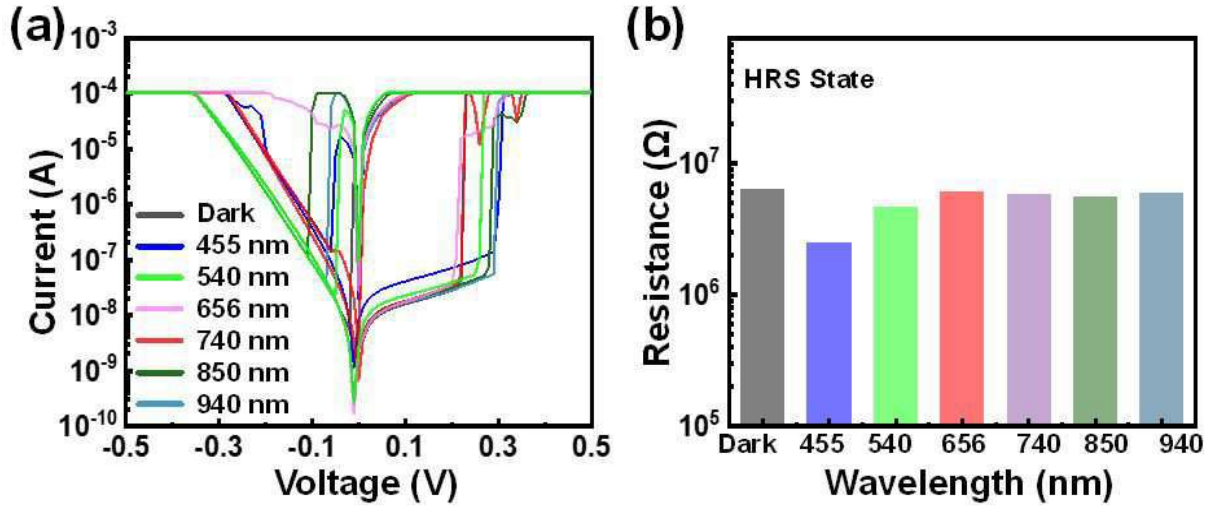
도면11


(a)
1st Region
2nd Region
Ea ( eV)
Voltage (V)
(b)
0.02 V
0.04 V
0.06 V
0.1 V
1st Region
2nd Region
Ln (I/T2)
1000/T (K-1)
(c)
1st Region
2nd Region
ΦB (eV)
Voltage (V)

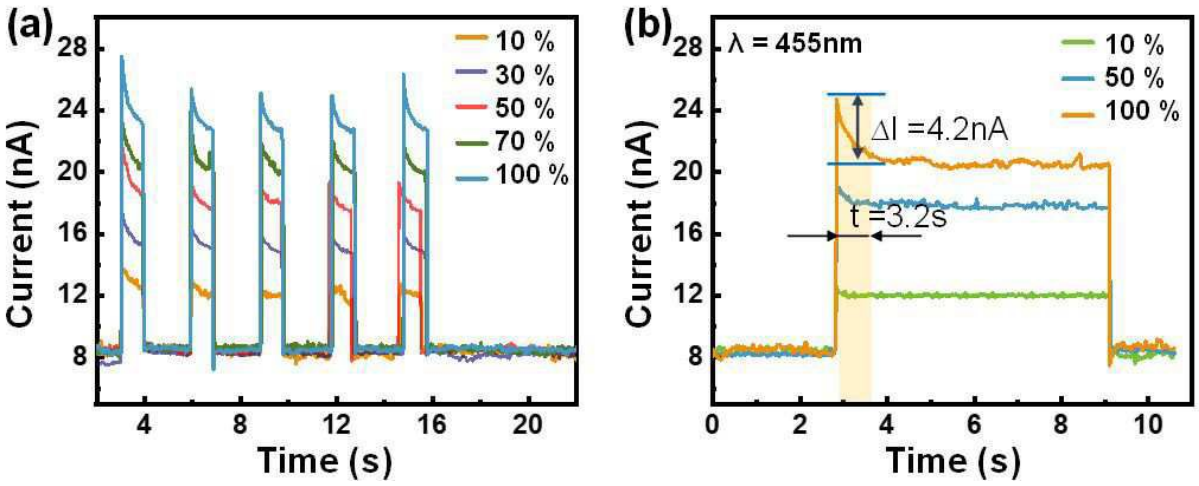
도면12


(a)
Illumination Unit
DC Power Supply
DC Power Supply
Light Source
(b)
Current (A)
Dark
50%
100%
Voltage (V)
(c)
Resistance (Ω)
LRS
HRS-Dark
HRS-50%
HRS-100%
Cycle (#)
(d)
Current (A)
Dark
Blue
Recovery
Voltage (V)
(e)
Set
Reset
Dark
μ= -0.20 V
σ= 0.072 V
μ = 0.313 V
σ = 0.16 V
Count(#)
Voltage (V)
(f)
Set
Reset
Light
μ= 0.29 V
σ= 0.027 V
μ= - 0.13 V
σ= 0.06 V
Count(#)
Voltage (V)
(g)
Light Intensity Effect
10%
50%
100%
Current (nA)
Time (s)
(h)
Dark
E Vac
E CB
E F
E VB
φM = 4.26 eV
Eg = 3.01 eV
φM = 4.5 eV
VI
VCu
Ag
CuI
ITO
(i)
Light
Optical Illumination
E Vac
E CB
E F
E VB
φM = 4.26 eV
φM = 4.5 eV
e-
hν
VI
VCu
Ag
CuI
ITO

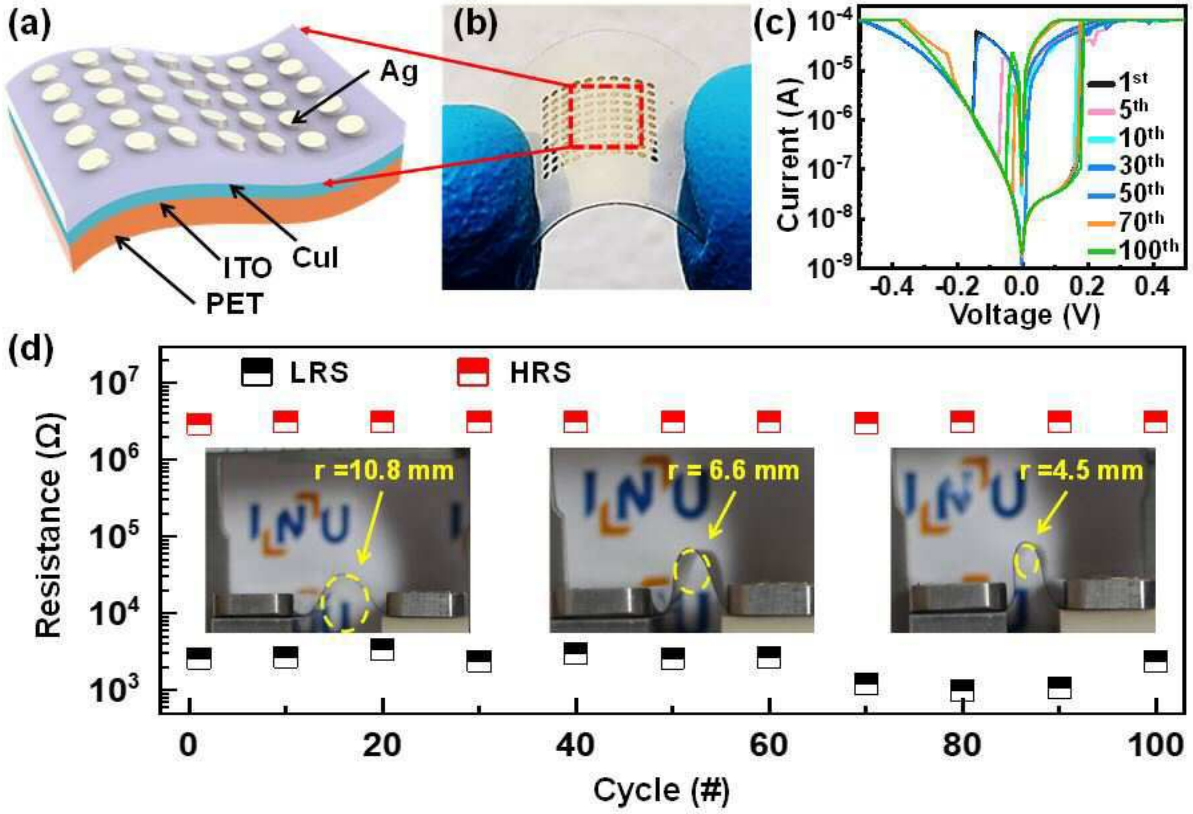
도면13


(a)
Current (A)
Dark
455 nm
540 nm
656 nm
740 nm
850 nm
940 nm
Voltage (V)
(b)
HRS State
Resistance (Ω)
Dark
455
540
656
740
850
940
Wavelength (nm)

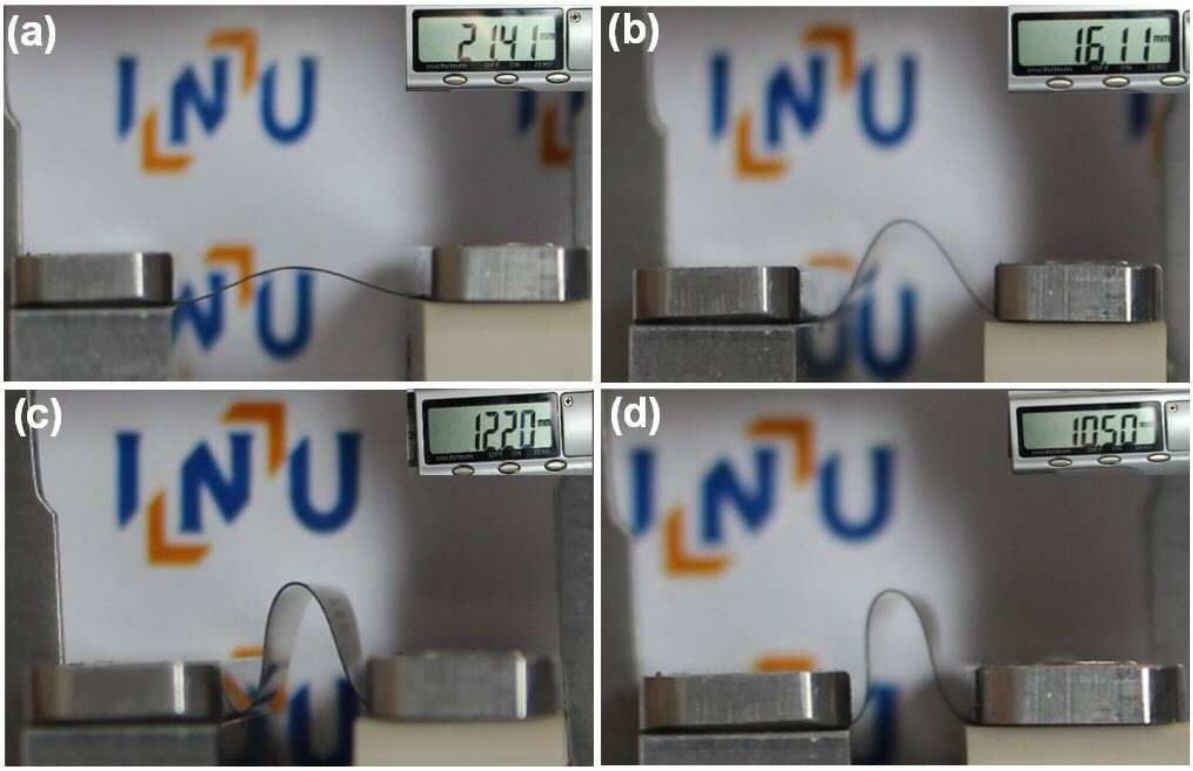
도면14


(a)
Current (nA)
Time (s)
10 %
30 %
50 %
70 %
100 %
(b)
λ = 455nm
ΔI =4.2nA
t =3.2s
10 %
50 %
100 %
Current (nA)
Time (s)

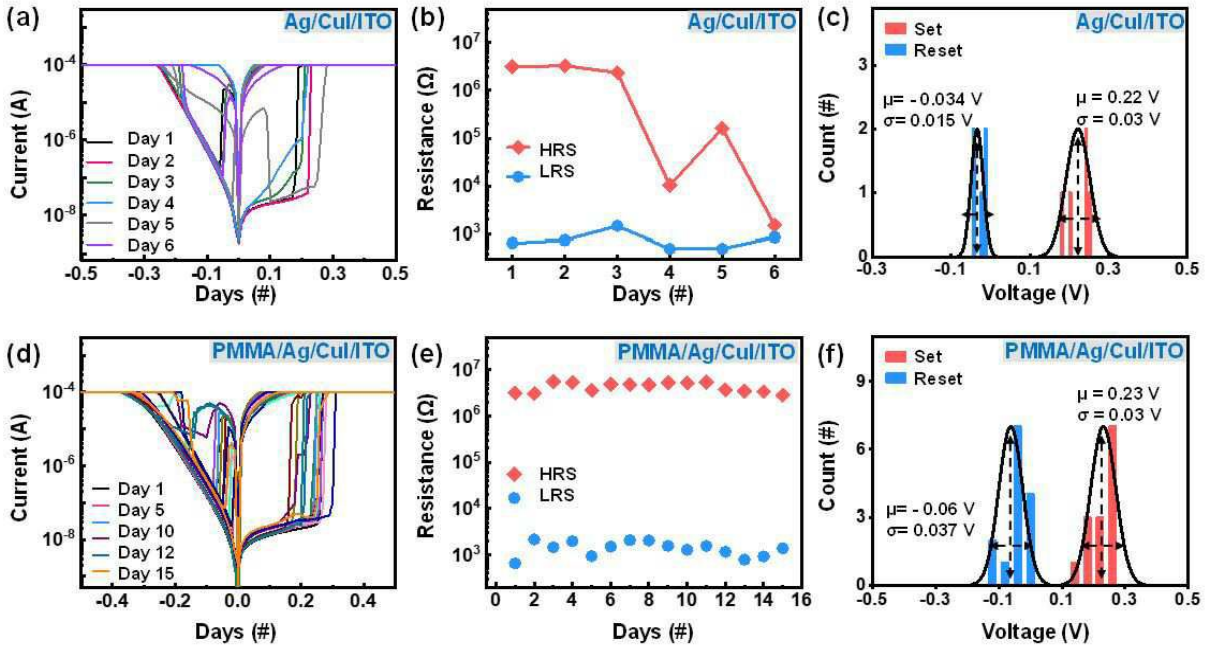
도면15


(a)
Ag
ITO
CuI
PET
(b)
(c)
Current (A)
Voltage (V)
1st
5th
10th
30th
50th
70th
100th
(d)
LRS
HRS
Resistance (Ω)
Cycle (#)
r =10.8 mm
r = 6.6 mm
r =4.5 mm

도면16


(a)
(b)
(c)
(d)

도면17


(a)
Ag/CuI/ITO
Current (A)
Day 1
Day 2
Day 3
Day 4
Day 5
Day 6
Days (#)
(b)
Ag/CuI/ITO
Resistance (Ω)
HRS
LRS
Days (#)
(c)
Ag/CuI/ITO
Set
Reset
μ= - 0.034 V
σ= 0.015 V
μ = 0.22 V
σ = 0.03 V
Count (#)
Voltage (V)
(d)
PMMA/Ag/CuI/ITO
Current (A)
Day 1
Day 5
Day 10
Day 12
Day 15
Days (#)
(e)
PMMA/Ag/CuI/ITO
Resistance (Ω)
HRS
LRS
Days (#)
(f)
PMMA/Ag/CuI/ITO
Set
Reset
μ = 0.23 V
σ = 0.03 V
μ= - 0.06 V
σ= 0.037 V
Count (#)
Voltage (V)