



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0151244
(43) 공개일자 2023년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H10N 70/00 (2023.01)

(52) CPC특허분류

H10N 70/826 (2023.02)

H10N 70/011 (2023.02)

(21) 출원번호 10-2022-0050672

(22) 출원일자 2022년04월25일

심사청구일자 2022년04월25일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

윤태식

서울특별시 강남구 도곡로43길 20, 202동 801호
(역삼동, 래미안 그레이튼)

사후 드위팩 프라사드

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

김종선, 이형석

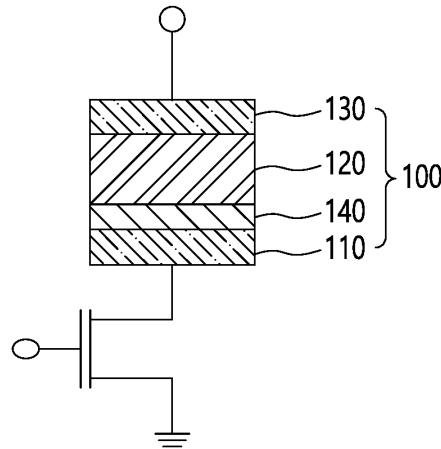
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 문턱 스위칭 선택소자 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 문턱 스위칭 선택소자 및 그의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자는 제1전극, 상기 제1전극 상에 형성되고 금속 산화물을 포함하는 금속 산화물층, 상기 금속 산화물층 상에 형성되는 제2전극 및 상기 금속 산화물층 및 상기 제1전극 사이에 형성되는 금속이온 확산 방지층을 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H10N 70/841 (2023.02)

H10N 70/883 (2023.02)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711155486
과제번호	2021M3F3A2A01037844
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	차세대지능형반도체기술개발(R&D)
연구과제명	저항 변화성 소재 및 구조의 정밀 제어를 통한 고성능 고신뢰성 2단자 시냅스 소자
및 어레이 개발	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.04.09 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

제1전극;

상기 제1전극 상에 형성되고 금속 산화물을 포함하는 금속 산화물층;

상기 금속 산화물층 상에 형성되는 제2전극 및;

상기 금속 산화물층 및 상기 제1전극 사이에 형성되는 금속이온 확산 방지층을 포함하는 것을 특징으로 하는 문턱 스위칭 선택소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1전극 및 상기 제2전극은 각각 독립적으로 금속, 전도성 고분자, 탄소물질 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 문턱 스위칭 선택소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물층은 Ce, Sc, Y, La, Gd, Tb 및 이들의 조합들로 이루어진 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 문턱 스위칭 선택소자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속이온 확산 방지층을 구성하는 물질은 비정질 이산화규소(SiO_2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 문턱 스위칭 선택소자.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속이온 확산 방지층의 두께는 5nm 내지 20nm인 것을 특징으로 하는 문턱 스위칭 선택소자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속이온 확산 방지층은 상기 제1전극에서 발생된 이온의 이동을 저감시켜 상기 금속 산화물층 내에서 상기 제2전극을 향해 형성되는 전도성 필라멘트의 과성장을 억제시키고,

상기 전도성 필라멘트의 과성장이 억제됨에 따라 스위칭 구동에 의한 열화를 저감하여 내구성이 향상되는 것을 특징으로 하는 문턱 스위칭 선택소자.

청구항 7

기관상에 제1전극을 형성하는 단계;

상기 제1전극 상에 금속 산화물을 포함하는 금속 산화물층을 형성하는 단계;

상기 금속 산화물층 및 상기 제1전극 사이에 금속이온 확산 방지층을 형성하는 단계; 및

상기 금속 산화물층 상에 제2전극을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 문턱 스위칭 선택소자의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제1전극 및 상기 제2전극은 각각 독립적으로 금속, 전도성 고분자, 탄소물질 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 문턱 스위칭 선택소자의 제조 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 금속 산화물층은 Ce, Sc, Y, La, Gd, Tb 및 이들의 조합들로 이루어진 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 문턱 스위칭 선택소자의 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 금속이온 확산 방지층을 구성하는 물질은 비정질 이산화규소(SiO_2)를 포함하는 것을 특징으로 하는 문턱 스위칭 선택소자의 제조 방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 금속이온 확산 방지층의 두께는 5nm 내지 20nm인 것을 특징으로 하는 문턱 스위칭 선택소자의 제조 방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 금속 산화물층을 형성하는 단계 이후,

상기 금속 산화물층을 300℃ 내지 500℃에서 30분 내지 90분동안 열처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 문턱 스위칭 선택소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 문턱 스위칭 선택소자 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 산화물 및 칼코지나이드 박막 내부에서 금속 필라멘트의 휘발적 형성 및 파괴 원리를 통해 동작하는 확산 멤리스터(diffusive memristor) 기반 문턱 스위칭 장치는 크로스바 메모리 아키텍처에서의 선택소자로서의 활용이 주목되는 장치 중 하나이다. 그러나, 확산 멤리스터의 고체 전해질에서 금속 이온의 제어되지 않은 확산으로 인해 스위칭 장치의 신뢰성과 균일성이 열화되는 현상으로 인해 선택소자로 활용되는데 한계가 있는 상황이다.

[0003] 크로스바 메모리 아키텍처는 $4F^2$ 셀 크기(F는 최소 기능 크기)의 고밀도 저장 용량을 확보할 수 있는 장점이 있으나, 이러한 크로스바 메모리 어레이에서 인접한 선택되지 않은 셀을 통한 의도치 않은 누설전류는 해당 분야에서 고질적인 문제점으로 남아있다. 이에 따라 누설전류 및 과도한 전력소비 문제를 해결하기 위해서는 인접한 셀 간의 간섭을 방지하는 것이 필수적이다.

[0004] 누설전류를 차단하기 위한 방안으로 문턱 스위칭 선택소자가 주로 사용되나 스위칭 선택소자의 구동 횟수가 증가할수록 원하지 않는 비휘발성 전도성 필라멘트가 형성되는 또다른 문제점이 존재한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10- 2314918 호 (2021년10월14일 등록)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 양극성 멤리스터 크로스바 어레이에 통합할 수 있고, 높은 신뢰성과 안정성을 발휘할 수 있는 문턱 스위칭 선택소자 및 그의 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0007] 다른 측면에서 본 발명은 이산화규소 기반의 금속 확산 방지층(diffusion barrier)을 도입하여 스위칭 장치의 균일성 및 내구성을 확보할 수 있는 문턱 스위칭 선택소자 및 그의 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자는 제1전극, 상기 제1전극 상에 형성되고 금속 산화물을 포함하는 금속 산화물층, 상기 금속 산화물층 상에 형성되는 제2전극 및 상기 금속 산화물층 및 상기 제1전극 사이에 형성되는 금속이온 확산 방지층을 포함할 수 있다.

[0009] 또한, 상기 제1전극 및 상기 제2전극은 각각 독립적으로 금속, 전도성 고분자, 탄소물질 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 물질을 포함할 수 있다.

[0010] 또한, 상기 금속 산화물층은 Ce, Sc, Y, La, Gd, Tb 및 이들의 조합들로 이루어진 금속을 포함할 수 있다.

[0011] 또한, 상기 금속이온 확산 방지층을 구성하는 물질은 비정질 이산화규소(SiO_2)를 포함할 수 있다.

[0012] 또한, 상기 금속이온 확산 방지층의 두께는 5nm 내지 20nm일 수 있다.

[0013] 또한, 상기 금속이온 확산 방지층은 상기 제1전극에서 발생된 이온의 이동을 저감시켜 상기 금속 산화물층 내에서 상기 제2전극을 향해 형성되는 전도성 필라멘트의 과성장을 억제시키고, 상기 전도성 필라멘트의 과성장이 억제됨에 따라 스위칭 구동에 의한 열화를 저감하여 내구성이 향상될 수 있다.

[0014] 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자의 제조 방법은 기판상에 제1전극을 형성하는 단계, 상기 제1전극 상에 금속 산화물을 포함하는 금속 산화물층을 형성하는 단계, 상기 금속 산화물층 및 상기 제1전극 사이에 금속이온 확산 방지층을 형성하는 단계 및 상기 금속 산화물층 상에 제2전극을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0015] 또한, 상기 제1전극 및 상기 제2전극은 각각 독립적으로 금속, 전도성 고분자, 탄소물질 및 이들의 조합들로 이

루어진 군에서 선택된 물질을 포함할 수 있다.

[0016] 또한, 상기 금속 산화물층은 Ce, Sc, Y, La, Gd, Tb 및 이들의 조합들로 이루어진 금속을 포함할 수 있다.

[0017] 또한, 상기 금속이온 확산 방지층을 구성하는 물질은 비정질 이산화규소(SiO₂)를 포함할 수 있다.

[0018] 또한, 상기 금속이온 확산 방지층의 두께는 5nm 내지 20nm일 수 있다.

[0019] 또한, 상기 금속 산화물층을 형성하는 단계 이후, 상기 금속 산화물층을 300℃ 내지 500℃에서 30분 내지 90분 동안 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0020] 상기한 본 발명의 일 실시예에 따르면 양극성 메모리스터 크로스바 어레이에 통합할 수 있고, 높은 신뢰성과 안정성을 발휘할 수 있는 문턱 스위칭 선택소자 및 그의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0021] 또한, 이산화규소 기반의 금속 이온 확산 방지층을 도입하여 스위칭 장치의 균일성 및 내구성을 확보할 수 있는 문턱 스위칭 선택소자 및 그의 제조 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자의 구성을 도시한 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자의 스위칭 메커니즘을 도시한 도면이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자의 전류, 전압 특성 비교를 도시한 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자의 양방향 문턱 스위칭 동작의 특성을 도시한 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자의 스위칭 횟수에 따른 통계적 분석 결과를 도시한 도면이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자의 신뢰성 평가를 위한 펄스 작동 모드의 결과를 도시한 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자의 허용 전류 및 저항 작용에 따른 특성을 도시한 도면이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자의 제조 방법을 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시 예를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다.

[0024] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0025] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0026] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가진 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0027] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시 예를 보다 상세하게 설명하고자 한다. 본 발명을 설

명함에 있어 전체적인 이해를 용이하게 하기 위하여 도면상의 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용하고 동일한 구성요소에 대해서 중복된 설명은 생략한다.

- [0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자의 구성을 도시한 도면이다.
- [0029] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭(Threshold Switching Device: TS) 선택소자(100)는 제1전극(110), 금속 산화물층(120), 제2전극(130) 및 금속이온 확산 방지층(140)을 포함할 수 있다.
- [0030] 제1전극(110) 및 제2전극(130)은 각각 독립적으로 금속, 전도성 고분자, 탄소물질 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 물질을 포함할 수 있다. 예시적으로, 제1전극(110)은 활성 금속의 종류로 구비될 수 있으며, 제1전극(110)을 구성하는 물질은 백금(Pt)을 포함할 수 있다. 제2전극(130)은 금속 산화물층(120) 상에 형성될 수 있다. 예시적으로, 제2전극(130)을 구성하는 물질은 은(Ag)을 포함할 수 있다. 상기 제1전극(110) 및 제2전극(130)은 기판(미도시)상에 화학 기상 증착법, 원자층 증착법, 플라즈마 기상 증착 성장법 또는 스퍼터링법을 사용하여 형성될 수 있다.
- [0031] 제1전극(110) 상에는 절연막(미도시)이 형성될 수 있으며, 상기 절연막(미도시) 내에 제1전극(110)의 일부 영역들을 노출시키는 홀들을 형성할 수 있다. 절연막(미도시)은 실리콘 산화막, 실리콘 질화막 또는 실리콘 산화 질화막 등일 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.
- [0032] 2단자 저항변화 랜덤 액세스 메모리(RRAM)는 차세대 독립형 비휘발성 메모리 및 내장형 메모리의 후보로 부상하고 있다. 그러나 고밀도 저장용량을 확보하기 위한 어레이 구조에서 인접한 선택되지 않은 셀을 통한 의도치 않은 누설 전류의 문제점이 존재하며 이를 해결하기 위해 1선택소자, 1저항소자(1S1R)로 어레이를 구성한다. 이러한 구성에서 2단자 선택소자로서 예시적으로 문턱 스위칭(TS) 선택소자와 같은 2단자 선택소자가 활용된 바 있다. 문턱 스위칭 선택소자는 낮은 누설전류와 높은 동작전류 및 CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor) 기술과의 호환성으로 인해 활용성이 증가되고 있다.
- [0033] 상기 제2전극(130)을 형성하는 Ag(다른 활성 금속의 예로, Cu)와 같이 활성 금속 종류를 갖는 문턱 스위칭 장치는 전도성 필라멘트 형성 및 파괴 현상에서의 금속 이온의 고유한 시간적 확산적 역학을 강조하기 위해 확산 맴리스트라고도 한다. 확산 맴리스트의 전기저항은 활성 전극에 전기 바이어스가 인가될 때 Ag 또는 Cu 원자로 구성된 금속 필라멘트를 형성함으로써 크게 감소한다. 그러나 전기화학적 금속화(Electrochemical metallization, ECM) 저항변화 메모리 소자와 달리 이러한 선택소자는 적용된 전기장을 제거한 후 전도성 필라멘트의 자발적인 용해로 인해 다시 고저항 상태를 회복한다. 이처럼 문턱 스위칭 장치의 휘발성 속성은 메모리 어레이의 누설 전류를 억제하기 위해 메모리 셀에 직렬로 연결된 선택소자에 활용될 수 있다.
- [0034] 금속 산화물층(120)은 제1전극(110) 상에 형성될 수 있다. 또한, 금속 산화물층(120)은 Ce, Sc, Y, La, Gd, Tb 및 이들의 조합들로 이루어진 희토류 금속을 포함할 수 있다. 예시적으로, 금속 산화물층(120)을 구성하는 물질은 산화세륨(CeO_2)일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0035] 문턱 스위칭 선택소자(100)에 문턱 전압(V_{th})보다 큰 전압이 인가되면, 금속 산화물층(120) 내에 전도성 필라멘트가 형성됨으로써 저저항 상태가 구현될 수 있다. 즉 금속 산화물층(120)은 도전체의 특성을 가질 수 있다. 이는 선택소자를 통해 전류가 흐르는 온 상태(on-state)를 의미한다. 또한, 문턱 스위칭 선택소자(100)에 문턱 전압(V_{th})보다 작은 전압을 인가하면, 금속 산화물층(120)내에 전도성 필라멘트의 자발적 분해(spontaneous rupture)가 이루어져, 상기 금속 산화물층(120)은 높은 저항값을 가지는 부도체의 특성을 가질 수 있다. 이는 선택소자를 통해 전류가 흐르지 못하는 오프상태(off-state)를 의미한다. 금속 산화물층(120)을 형성하는 공정으로는 물리 기상 증착법, 화학 기상 증착법, 원자층 증착법 또는 전자빔 증발 증착법을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0036] 이처럼 금속 산화물층을 형성하는 저항성 스위칭 재료에 있어서, 본 발명에서 예시로 나타낸 희토류 산화물 중 산화세륨(CeO_2)은 유전 상수와 밴드갭이 크고, 금속 이온의 이동도가 우수하여 낮은 전압에서도 필라멘트의 형성이 용이한 재료이다. 본 발명에서는 산화세륨을 통한 금속 산화물층(120)의 균일성과 신뢰성을 확보할 수 있다. 또한, 문턱 스위칭 선택소자의 구동 중 필라멘트의 과성장을 방지하기 위해 필라멘트 형성 및 파괴를 제어하도록 금속이온 확산 방지층(140)을 적용하여 문턱 스위칭 선택소자의 균일성 및 신뢰성을 제고할 수 있다.
- [0037] 금속이온 확산 방지층(140)은 금속 산화물층(120) 및 상기 제1전극(110) 사이에 형성될 수 있다. 금속이온 확산 방지층(140)을 구성하는 물질은 비정질 이산화규소(SiO_2)를 포함할 수 있다. 또한, 금속이온 확산 방지층(140)

0)의 두께는 5nm 내지 20nm일 수 있다. 바람직하게는 금속이온 확산 방지층(140)은 10nm의 두께를 가질 수 있다. 상기 금속이온 확산 방지층(140)의 두께 범위(5nm~20nm)를 초과하는 경우, 금속이온의 확산을 방지하기에 너무 얇아 그 역할을 다 수행하지 못하고(5nm 미만) 또는 불필요하게 두꺼운 두께로 인해 그 효율성이 떨어질 수 있다.(20nm 초과) 금속이온 확산 방지층(140)은 제1전극(110)에서 발생된 이온의 이동을 저감시켜 전도성 필라멘트의 과성장을 억제시킬 수 있다. 또한, 금속이온 확산 방지층(140)에 의해 전도성 필라멘트의 과성장이 억제됨에 따라 스위칭 구동에 의한 열화를 저감하여 내구성이 향상될 수 있다.

[0038] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자의 스위칭 메커니즘을 도시한 도면이고, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자의 전류, 전압 특성 비교를 도시한 도면이다.

[0039] 이산화규소에 기반한 금속이온 확산 방지층(140)에 의한 균일성 및 신뢰성의 증가 효과를 검증하기 위해 Ag/CeO₂/Pt 구조(도 2의 a, b)를 갖는 선택소자와 Ag/CeO₂/SiO₂/Pt 구조(도 2의 c, d)를 갖는 선택소자를 비교한다.

[0040] 도 3의 (a), (c), (e)와 (b), (d), (f)는 각각 100nA의 허용 전류에서 Ag/CeO₂/Pt 구조와 Ag/CeO₂/SiO₂/Pt 구조에 대해 연속 50회 사이클에 대한 전류-전압(I-V) 특성 곡선을 나타낸다. 도 3의 (a) 및 (b)를 참조하면, 초기 상태에서 두 구조 모두 0.2V의 읽기 전압에서는 10⁻¹²A의 오프 상태 전류로 높은 저항 상태를 나타낸다. Ag/CeO₂/Pt 구조에 0~1V의 양의 바이어스 전압을 인가할 때 전압이 문턱 전압(V_{th})을 초과함에 따라, 고저항 상태(HRS:High Resistance State)에서 저저항 상태(LRS:Low Resistance State)로 전환하기 위해 전류가 급격히 증가한다. 역동작에서 전압이 감소하면 전류는 홀딩 전압(V_{hold})에서 떨어지고 휘발성 문턱 스위칭 작용의 대표적인 특성인 HRS로 전환된다. 도 3의 (a)와 (b)에 도시된 화살표는 전환 방향을 나타낸다.

[0041] 도 3의 (c) 및 (d)는 Ag/CeO₂/Pt 구조 Ag/CeO₂/SiO₂/Pt 구조의 한계 및 홀딩 전압 분포를 나타낸다. 도 3의 (c) 및 (d)를 참조하면, Ag/CeO₂/SiO₂/Pt 구조에서 Ag/CeO₂/Pt 구조보다 높은 밀도의 전압 분포를 나타낸다.

[0042] 도 3의 (e) 및 (f)는 Ag/CeO₂/Pt 구조 Ag/CeO₂/SiO₂/Pt 구조의 스위칭 전압의 히스토그램 분포를 나타낸다.

[0043] 도 3의 (e)를 참조하면, Ag/CeO₂/Pt 구조에서 V_{th} 및 V_{hold}의 전압 범위는 0.32~0.46V와 0.08~0.34V 사이로 나타난 점으로 볼 때, 스위칭 이전에 미리 전도성 필라멘트를 형성하는 과정인 electroforming 과정이 요구되지 않을 수 있음을 의미한다.

[0044] Ag/CeO₂/Pt 구조와 같은 유형의 확산 메모리스트릭인 선택소자의 스위칭은 전압 구동 방식의 Ag 이온이 상부 전극(TE)에서 스위칭 층으로 이동하는 현상에 기인한다. 양의 바이어스에서 Ag는 Ag⁺ 이온(→+)으로 산화되어 전기장 방향을 따라 아래쪽 전극(BE)을 향해 이동하고, Ag 원자(++ →)로 다시 환원되어 임시 전도성 필라멘트(CF:Conductive Filament)를 형성한다. 전압을 다시 낮추게 되면 CF의 가장 취약한 위치에서 파열되고 저항 상태를 HRS로 전환하여 휘발성 스위칭 동작을 가능하게 한다. 필라멘트의 파열은 나노크기 필라멘트의 계면 에너지 또는 레일리 불안정성(Rayleigh instability)을 최소화하기 위한, 전도성 필라멘트로부터의 Ag 원자의 물리적 확산으로 인한 것일 수 있다.

[0045] 직류 바이어스 인가를 반복하면 Ag/CeO₂/Pt 구조의 스위칭 소자가 최대 200사이클까지 동작하다가, 그 이후 LRS에 잔류하는 오류가 발생한다. 전압 인가를 반복됨에 따라 Ag/CeO₂/Pt 구조의 CeO₂ 내부에 두꺼운 전도성 필라멘트(CF)가 형성되고 이로 인해 전술한 오류가 발생하게 된다. 이는 바이어스를 제거한 후에도 여전히 LRS에 잔류하게 되어 휘발성 스위칭 특성을 상실하게 된다.

[0046] Ag/CeO₂/SiO₂/Pt 구조에 대해 살펴보면, 기판상에 증착된 제1전극(110)(Pt) 상에 10 nm 두께의 SiO₂ 배리어 층 즉 금속이온 확산 방지층(140)을 증착한다. 이후 CeO₂ 타겟을 사용하는 Ar 환경에서 rf마그네트론 스퍼터링에 의해 40nm두께의 CeO₂ 층 즉, 금속 산화물층(120)을 증착한다. 이어서 CeO₂ 층을 300℃ 내지 500℃에서 30분 내지 90분동안 열처리할 수 있다. 예시적으로 상기 열처리는 500℃에서 60분동안 이루어질 수 있다. 이후 100 μm의 TE로서 70nm 두께의 Ag를 새도우 마스크를 사용하여 전자빔 증발 증착법으로 증착할 수 있다.

[0047] 이하에서는 앞선 과정을 통해 형성된 Ag/CeO₂/SiO₂/Pt 구조를 Ag/CeO₂/Pt 구조와 비교하여 그 효과를 설명한다.

- [0048] SiO_2 즉 금속이온 확산 방지층(140)이 추가적으로 삽입됨에 따라 전도성 필라멘트의 과성장 억제되어 문턱 스위칭 선택소자(100)의 안정성 및 내구성이 향상될 수 있다. 구체적으로 도 3의 (b)를 참조하면, $\text{Ag/CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Pt}$ 구조가 LRS로 전환하기 위해서는 $\text{Ag/CeO}_2/\text{Pt}$ 구조보다 높은 스위칭 전압이 요구되는 것을 확인할 수 있으며, 이는 스위칭 층의 두께가 증가됨에 기인한다.
- [0049] $\text{Ag/CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Pt}$ 구조는 $\text{Ag/CeO}_2/\text{Pt}$ 구조보다 높은 균일성과 안정성을 보인다. 도 3의 (b)를 참조하면 $\text{Ag/CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Pt}$ 구조의 50회 스위칭 사이클에 대한 V_{th} 및 V_{hold} 는 0.58~0.7V와 0.18~0.44V 사이로 나타난다. 그러나, 이 분포는 도 3의 (c)와 (d)에 도시된 바와 같이 $\text{Ag/CeO}_2/\text{Pt}$ 구조에 비해 분포의 크기가 좁다. 즉, SiO_2 확산 방지층을 사용하지 않은 $\text{Ag/CeO}_2/\text{Pt}$ 구조의 스위칭 장치에 대한 V_{th} 및 V_{hold} 값이 높은 산포를 나타내는 반면, $\text{Ag/CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Pt}$ 구조에 대한 값은 보다 균일하다는 것을 확인할 수 있다.
- [0050] 도 3의 (e) 및 (f)는 각 구조의 V_{th} 와 V_{hold} 의 평균값(μ)과 50회 스위칭 사이클에 대한 표준편차(σ)를 나타낸다. $\text{Ag/CeO}_2/\text{Pt}$ 구조의 V_{th} 와 V_{hold} 의 평균값(μ)과 표준편차(σ)는 0.35V, 0.25V 및 0.022V, 0.084V인 것으로 나타나나, $\text{Ag/CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Pt}$ 구조의 평균값(μ)과 표준편차(σ)는 0.63V, 0.35V 및 0.024V, 0.06V로 나타나 $\text{Ag/CeO}_2/\text{Pt}$ 구조보다 균일한 스위칭 매개변수를 나타낸다.
- [0051] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자의 양방향 문턱 스위칭 동작의 특성을 도시한 도면이다.
- [0052] 앞서 살펴본 바와 같이 Ag^+ 이온은 양의 바이어스가 인가되면 금속 산화물층(120)으로 이끌어져 하단 Pt 전극에서 전도성 채널을 형성한다. 그러나 극소량의 Ag 클러스터가 하단 계면 부근에 잔존할 가능성이 있으며, 이는 음의 바이어스 인가 과정에서도 필라멘트 형성을 위한 금속 이온 제공의 역할을 담당하게 된다.
- [0053] 도 4의 (b)를 참조하면, $\text{Ag/CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Pt}$ 구조는 비대칭 양방향 스위칭을 나타내고, $\text{Ag/CeO}_2/\text{Pt}$ 구조보다 높은 음의 전압이 요구됨을 확인할 수 있다. 이는 Ag^+ 이온의 이동을 저감시키는 금속이온 확산 방지층(140) 즉 SiO_2 층을 가짐으로써 Ag 이온 이동이 지연되고 이에 따라 보다 적은 양의 Ag 원자가 스위칭 층에 존재하게 된다.
- [0054] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자의 스위칭 횟수에 따른 통계적 분석 결과를 도시한 도면이다.
- [0055] I-V 스위칭 사이클, 즉 전압을 계속 증가시키면서 인가하면서 전류 측정을 반복하면 $\text{Ag/CeO}_2/\text{Pt}$ 구조는 200회 사이클의 낮은 내구성으로 인해 사이클 간 스위칭 전압의 변화가 나타나며 이후에는 장치가 LRS에 고정된다. 그러나, 일종의 배리어층이 존재하는 $\text{Ag/CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Pt}$ 구조는 도 5의 (a)에 도시된 바와 같이, 안정적인 스위칭 특성이 나타난다. 특히, 어레이 구조에서 선택된 셀과 선택되지 않는 셀에 각각 인가되는 읽기 전압인 V_{read} 와 $V_{read}/2$ 에서의 저항 비율이 $\text{Ag/CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Pt}$ 구조에서 보다 월등하게 나타난다. 이는 어레이 구조에서 선택소자로 안정적으로 활용될 수 있음을 의미한다. 도 5의(b)는 1000회 스위칭 사이클에서 추출한 V_{th} 및 V_{hold} 의 분포를 나타낸다. V_{th} 및 V_{hold} 의 사이클 간 분포에 대한 통계적 분석은 스위칭 변동의 이력을 제공하며, 1000회의 스위칭 사이클 동안 V_{th} 및 V_{hold} 값이 서로 군집된 범위 내에 유지되는 것을 확인할 수 있다.
- [0056] 도 5의(c)는 1000회의 사이클 동안 스위칭 전압 V_{th} 및 V_{hold} 의 해당 누적 확률을 나타낸다. V_{th} 의 평균값(μ)과 표준편차(σ)는 각각 0.53V 및 0.046V이며, 이는 $\sigma/\mu \sim 0.09$, 즉 평균값에서 ~9% 산포에 해당한다. 또한 V_{hold} 의 μ 와 σ 는 각각 0.21V와 0.069V로 $\sigma/\mu \sim 0.3$ 에 해당한다. V_{hold} 값이 V_{th} 값보다 상대적으로 더 산포가 있지만 두 값 모두 변화 폭이 크지 않은 점을 확인할 수 있다.
- [0057] 또한, 사이클 간 균일성 외에도 디바이스 간 균일성은 RRAM 크로스바 어레이에 적용하는 데 필수적인 요소이다. 도 5의(d)는 50회의 사이클 동안 스윙된, 10개의 무작위로 선택된 장치의 V_{th} 및 V_{hold} 값의 통계적 분포를 나타낸다. V_{th} 및 V_{hold} 의 σ/μ 값은 각각 0.07 및 0.21로, 산포가 작으며 스위칭 균일성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

- [0058] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자의 신뢰성 평가를 위한 펄스 작동 모드의 결과를 도시한 도면이다.
- [0059] 도 6의 (a)는 Ag/CeO₂/Pt 구조이고, 도 6의 (b)는 Ag/CeO₂/SiO₂/Pt 구조에 해당한다. Ag/CeO₂/Pt 구조의 경우 LRS 저항상태를 갖는 온 상태를 얻기 위해서 펄스 폭이 0.64ms인 0.6V의 LRS 펄스가 소자에 인가되었고, 그 다음 HRS 저항의 오프 상태를 측정하기 위해 폭이 0.64ms인 0.2V의 HRS 펄스가 인가되었다. 도 6의 (a)를 참조하면, Ag/CeO₂/Pt 구조는 500회 사이클 후에 저항상태가 LRS로 고정되는 오동작을 나타내었다. 통상적으로 ECM 장치의 필라멘트 형성 및 파열은 매우 무작위적이고, 이러한 점이 장치의 내구성 성능을 비롯한 균일성과 신뢰성을 저하시키는 요인으로 작용한다. 또한, Ag 원자는 반복 작업에 따라 금속 산화물층 (1 2 0) 으로 계속 유도될 수 있으므로, CF의 과성장온 저항상태가 LRS로 고정되어 더 이상 스위칭 특성을 나타내지 못하는 오동작을 초래할 수 있다.
- [0060] 반면, 도 6의 (b)를 참조하면, Ag/CeO₂/SiO₂/Pt 구조의 경우 폭 0.64ms, 진폭 1V와 폭 0.64ms, 진폭 0.2V를 갖는 LRS 및 HRS 펄스가 교대로 인가되었으며, 가시적인 열화 없이 10,000 회 사이클 이상의 안정적인 내구성을 보이고 있다. Ag/CeO₂/Pt 구조보다 향상된 내구성을 갖는 Ag/CeO₂/SiO₂/Pt 구조는 확산 방지층 적용을 통해 금속 이온의 양을 제한함으로써 필라멘트의 과성장을 억제하고 필라멘트가 제한적이고 국한된 위치에 형성되도록 하여 반복동작에서의 우수한 안정성을 나타낼 수 있도록 한다.
- [0061] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자의 허용 전류 및 저항 작용에 따른 특성을 도시한 도면이다.
- [0062] 도 7의 (a)는 허용 전류에 대한 스위칭 동작의 의존성을 나타낸다. 도 7의 (a)를 참조하면, Ag/CeO₂/SiO₂/Pt 구조는 허용 전류가 1nA에서 1μA로 증가하더라도 스위칭 동작을 나타낸 것을 확인할 수 있다. 도 7의 (b)는 0.1V의 읽기 전압에서 Ag/CeO₂/SiO₂/Pt 구조의 저항 상태를 나타낸다. 과전류로 인한 소자의 파괴를 방지하기 위하여 소자에 흐르는 전류를 제한하도록 설정하는 규정 허용 전류값이 50 μA를 초과하면 장치가 LRS로 전환된다. 이는 허용 전류의 강도에 따라 달라지는 크기를 갖는 더 두꺼운 필라멘트의 형성으로 이해될 수 있다.
- [0063] Ag/CeO₂/SiO₂/Pt 구조의 전류 전도 메커니즘을 이해하기 위해 HRS의 I-V 곡선을 로그-로그 형태로 나타낸 결과는 다음과 같다. 도 7의 (c)는 낮은 바이어스 영역에서는 옴 전도 특성(Ohmic conduction mode)을 나타내고, 도 7의 (d)는 높은 바이어스 영역에서의 쇼트키 전도 특성(Schottky conduction mode)을 나타낸다. 도 7의 (c) 및 (d)를 참조하면, 전하 캐리어의 열 여기로 인한 낮은 바이어스 영역에서 옴 전도 특성이 관찰된다. 적용된 바이어스가 증가함에 따라 쇼트키 전도 특성이 지배적인 전도 메커니즘이 되었으며 이는 $\ln I$ 대 $\sqrt{V}$ 의 선형 관계에서 확인할 수 있다. 양의 바이어스로 측정된 쇼트키 전도는 부분적으로 형성된 Ag CF 및 금속 산화물층 (1 2 0) 과 함께 하단 계면에 쇼트키 장벽이 존재하기 때문에 CF가 Ag 양이온이 환원되는 바닥 계면에서 성장한다는 것을 보여주는 결과이다.
- [0064] 타 ECM 유형 확산 맵리스터 기반 선택소자의 스위칭 작용과 유사한 측면을 갖는 Ag/CeO₂/SiO₂/Pt 구조의 스위칭 작용을 도 2를 참조하여 살펴본다. 도 2를 참조하면, Ag/CeO₂/SiO₂/Pt 구조의 스위칭 작용은 Ag CF의 일시적인 형성 및 파열을 기반으로 이해될 수 있다.
- [0065] 구체적으로, 충분한 바이어스 전압이 Ag/CeO₂/SiO₂/Pt 구조의 활성 전극에 가해지면, Ag 원자는 양극성 용해로 인해 Ag⁺ 이온으로 산화되고 전기장 방향을 따라 불활성 전극 쪽으로 이동한다. 이후 이러한 Ag⁺ 이온은 음전하화된 불활성 전극에서 Ag 원자로 다시 환원된다. Ag 원자가 불활성 전극에서 더 넓은 베이스와 함께 축적됨에 따라, CF는 활성 전극을 향해 성장하기 시작하고 도 2의 (a)에 도시된 바와 같이 성장하게 된다.
- [0066] 도 2의 (b)를 참조하면, 전기장이 회수된 이후 CF는 가장 얇은 부분에서 파열되고 Ag⁺ 이온은 줄 열과 레일레이 불안정성으로 인해 CeO₂ 매트릭스로 확산되어 필라멘트가 파열되고 이로 인하여 스위칭 소자가 오프 상태가 된다. 문턱 전압 및 사이클 간 전환의 큰 변화는, 많은 확률적 필라멘트가 무작위 필라멘트 형성을 초래하는 불활성 전극에서 성장한다는 것을 앞서 설명한 바와 같이 확인할 수 있다.
- [0067] 금속 산화물층 (1 2 0) 즉, CeO₂ 스위칭 층으로 유도되는 Ag 원자의 양은 반복되는 동작에 따라 계속 증가한다. 그 결과 스위칭 장치는 반복 동작 시 CF의 과성장으로 인해 LRS가 고착되어 스위칭 동작 특성을 상실하는

문제점을 야기시킬 뿐만 아니라, 휘발성 스위칭 장치에서 비휘발성 메모리 특성으로 전환되게 된다.

- [0068] 반면, $\text{Ag/CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Pt}$ 구조의 경우 금속이온 확산 방지층 (140) 이 금속 산화물층 (120) 과 제1전극 (110) 사이에 존재함으로써 분포가 좁은 스위칭 전압과 증가된 내구성을 확보할 수 있다. 금속이온 확산 방지층 (140) CeO_2 매트릭스에서 Ag 이온의 이동을 느리게 하여 CF의 과잉 성장을 방지할 수 있다. 또한, 금속이온 확산 방지층 (140) 의 비정질 구조는 Ag 양이온 이동도를 더욱 낮출 수 있으므로, 스위칭 층에 존재하는 Ag 원자의 총량이 감소될 수 있다.
- [0069] 결과적으로 TS 작용에 대한 CF의 크기는 도 2의 (c) 에 도시된 바와 같이 $\text{Ag/CeO}_2/\text{Pt}$ 구조보다 BE 근처에서 CF의 넓은 베이스 없이 더 작은 필라멘트를 나타낼 수 있다. 도 2의 (d) 를 참조하면, $\text{Ag/CeO}_2/\text{Pt}$ 구조에 바이어스 전압을 제거하면, 계면 에너지-유도 확산 메커니즘으로 인해 필라멘트의 가장 취약한 위치가 자연스럽게 파열될 수 있다. 또한, Ag 또는 Cu를 포함하는 산화물 물질에서 표면 확산은 주요 용해 과정으로서 작용하므로, 이에 따라 Ag 원자는 표면 에너지를 최소화하기 위해 표면을 따라 이동하고, 그리하여 금속 필라멘트의 안정성을 감소시킬 수 있다.
- [0070] 또한, 물질의 열전도율은 필라멘트의 파열 위치를 결정하는 요인으로 작용할 수 있다. 즉, SiO_2 의 열전도율은 CeO_2 보다 낮기 때문에, 발생한 열이 금속이온 확산 방지층 (140) 내부 또는 근처에 보다 많이 축적되고, 필라멘트가 끊어지는 것을 유발하여 스위칭 장치를 HRS로 변하게 하는 요인으로 작용할 수 있다. 금속이온 확산 방지층 (140) 에 남아 있는 일부 잔류 Ag 원자는 후속 사이클에서 필라멘트 형성을 유도하고, 그러면서 필라멘트의 위치를 국한시켜 안정적이고 균일한 문턱 스위칭 특성을 도출할 수 있다.
- [0071] 결과적으로, $\text{Ag/CeO}_2/\text{SiO}_2/\text{Pt}$ 구조를 갖는 문턱 스위칭 선택소자는 $\text{Ag/CeO}_2/\text{Pt}$ 구조에 비해 향상된 안정성과 내구성을 가지며, 양방향 스위칭 동작을 수반하는 스위칭 전압의 좁은 분포(즉 사이클간, 장치간 균일성)를 포함한 우수한 스위칭 장치의 특성을 나타낼 수 있다.
- [0072] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 문턱 스위칭 선택소자의 제조 방법을 도시한 도면이다.
- [0073] 도 8을 참조하면, 문턱 스위칭 선택소자의 제조 방법은 단계 S810에서 기판상에 제1전극 (110) 을 형성할 수 있다. 예시적으로, 제1전극(110)은 산화물 내에서 필라멘트를 형성할 금속 이온이 환원될 수 있는 금속의 종류로 구비될 수 있으며, 제1전극(110)을 구성하는 물질은 백금(Pt)을 포함할 수 있다. 제1전극(110) 상에는 절연막(미도시)이 형성될 수 있으며, 상기 절연막(미도시) 내에 제1전극(110)의 일부 영역들을 노출시키는 홀들을 형성할 수 있다. 절연막(미도시)은 실리콘 산화막, 실리콘 질화막 또는 실리콘 산화 질화막 등일 수 있으나 이에 한정되지는 않는다.
- [0074] 단계 S820에서 상기 제1전극 (110) 위에 금속이온 확산 방지층 (140) 을 형성할 수 있다. 예시적으로, 금속이온 확산 방지층(140)을 구성하는 물질은 비정질 이산화규소(SiO_2)를 포함할 수 있다. 예시적으로, 금속이온 확산 방지층 (140) 의 두께는 5nm 내지 20nm일 수 있다.
- [0075] 단계 S830에서 상기 확산 방지층 상에 희토류 금속 산화물을 포함하는 금속 산화물층 (120) 을 형성할 수 있다. 금속 산화물층(120)은 Ce, Sc, Y, La, Gd, Tb 및 이들의 조합들로 이루어진 희토류 금속을 포함할 수 있다. 예시적으로, 금속 산화물층(120)을 구성하는 물질은 산화세륨(CeO_2)일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 금속 산화물층 (120) 을 형성한 이후, 금속 산화물층 (120) 을 300℃ 내지 500℃에서 30분 내지 90분동안 열처리하는 과정이 이루어질 수 있다.
- [0076] 단계 S840에서 상기 금속 산화물층 (140) 상에 제2전극 (130) 을 형성할 수 있다. 제1전극 (110) 및 제2전극 (130) 은 각각 독립적으로 금속, 전도성 고분자, 탄소물질 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 물질을 포함할 수 있다. 예시적으로, 제2전극(130)을 구성하는 물질은 은(Ag)을 포함할 수 있다.
- [0077] 상술한 실시 예에 설명된 특징, 구조, 효과 등은 본 발명의 적어도 하나의 실시 예에 포함되며, 반드시 하나의 실시 예에 만 한정되는 것은 아니다. 나아가, 각 실시 예에서 예시된 특징, 구조, 효과 등은 실시예들이 속하는 분야의 통상의 지식을 가지는 자에 의하여 다른 실시예들에 대해서도 조합 또는 변형되어 실시 가능하다.
- [0078] 따라서 이러한 조합과 변형에 관계된 내용들은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다. 또한, 이상에서 실시 예들을 중심으로 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐 본 발명을 한정하는 것이 아니며, 본 발명이 속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 본 실시예의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 이상에 예시되

지 않은 여러 가지의 변형과 응용이 가능함을 알 수 있을 것이다. 예를 들어, 실시 예들에 구체적으로 나타난 각 구성 요소는 변형하여 실시할 수 있는 것이다. 그리고 이러한 변형과 응용에 관계된 차이점들은 첨부한 청구 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

[0079]

100: 문턱 스위칭 선택소자

110: 제1전극

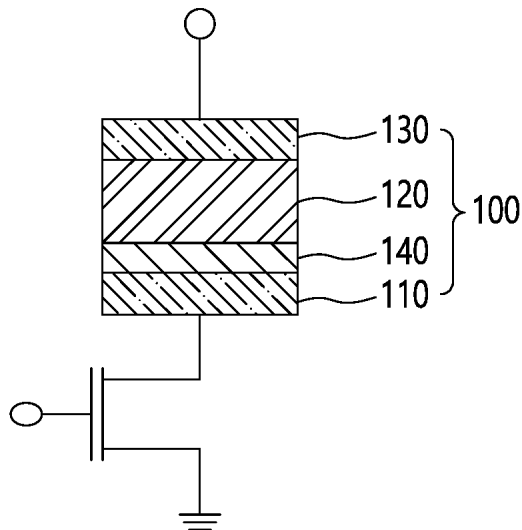
120: 금속 산화물층

130: 제2전극

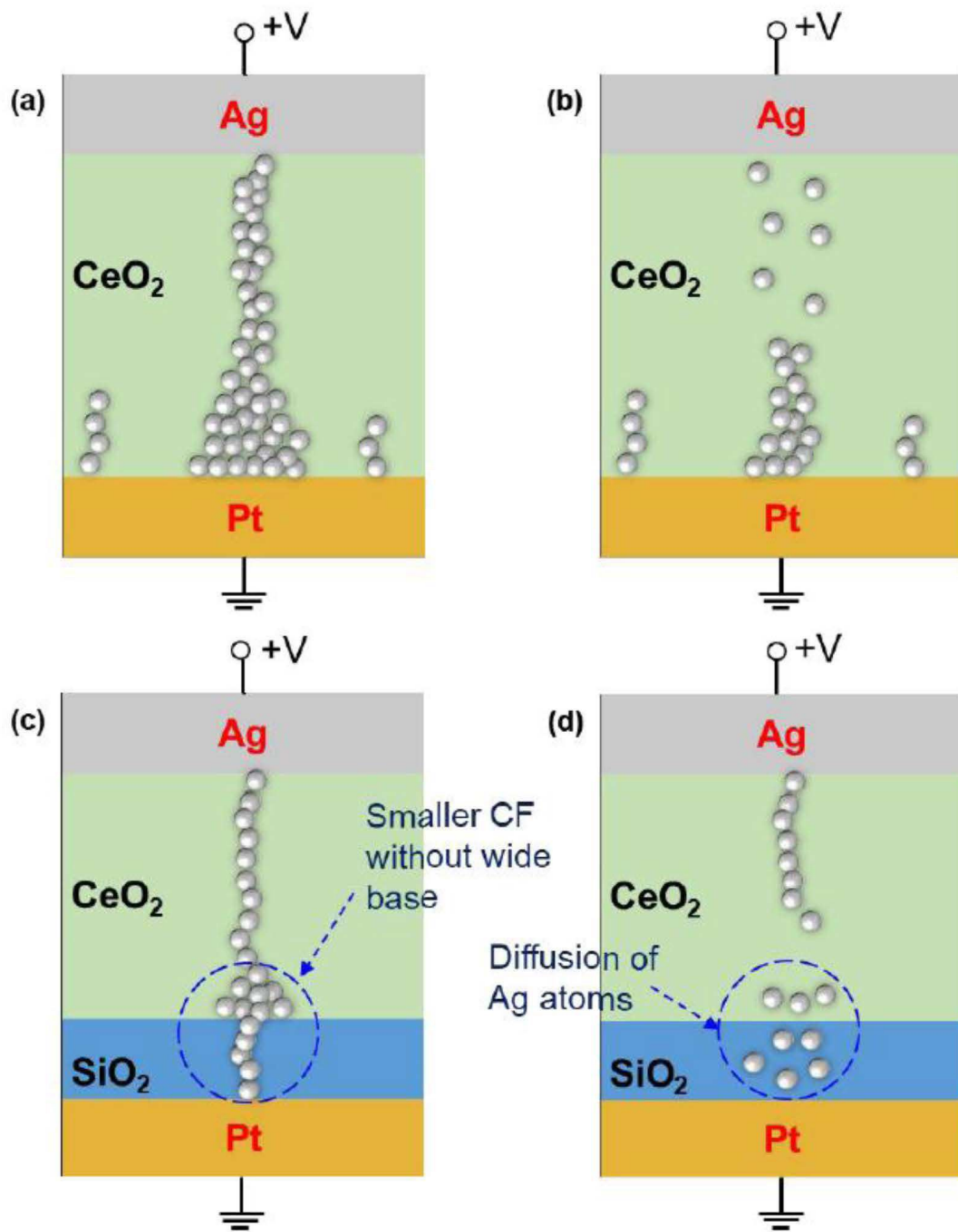
140: 금속이온 확산 방지층

도면

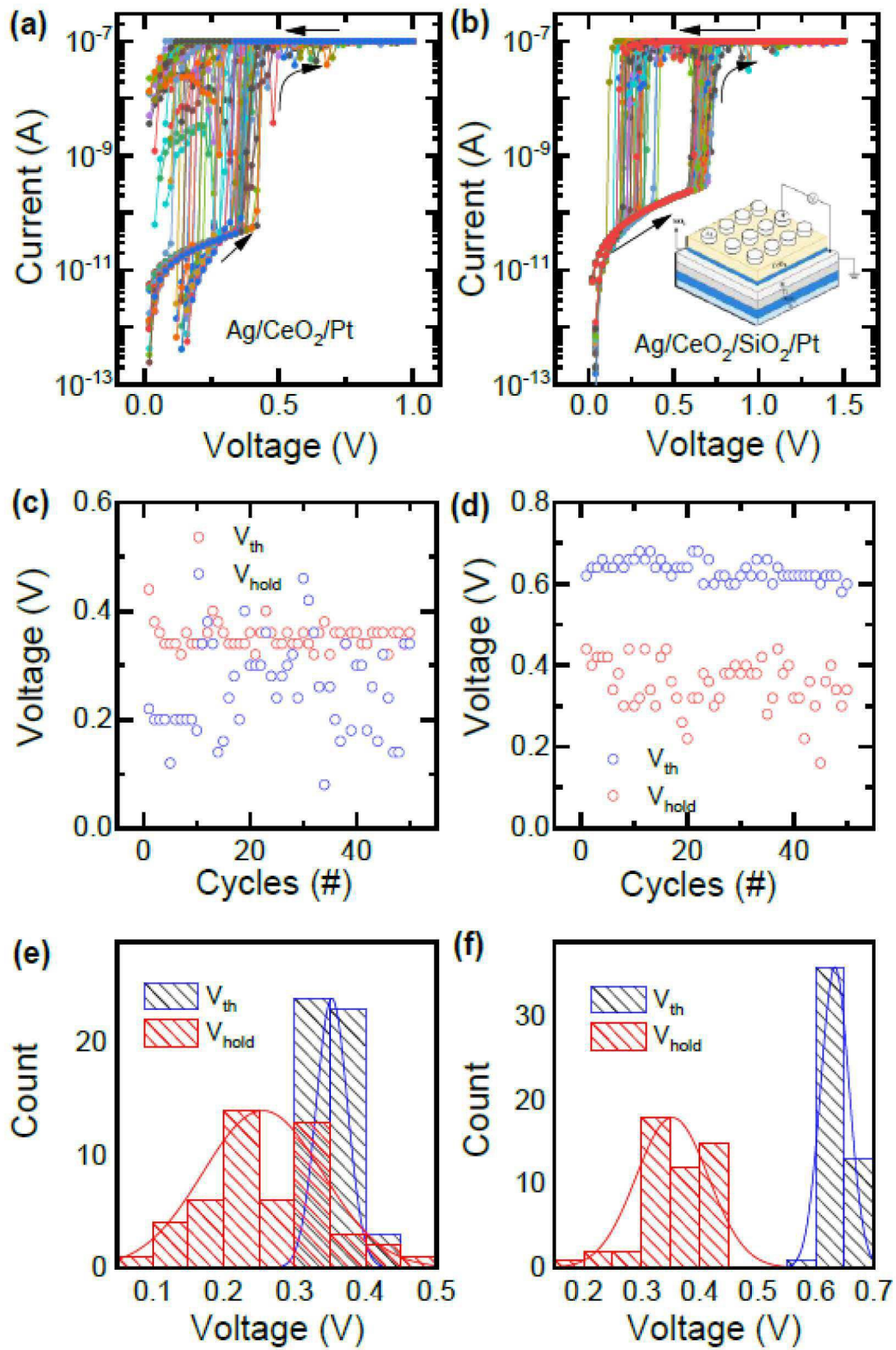
도면1



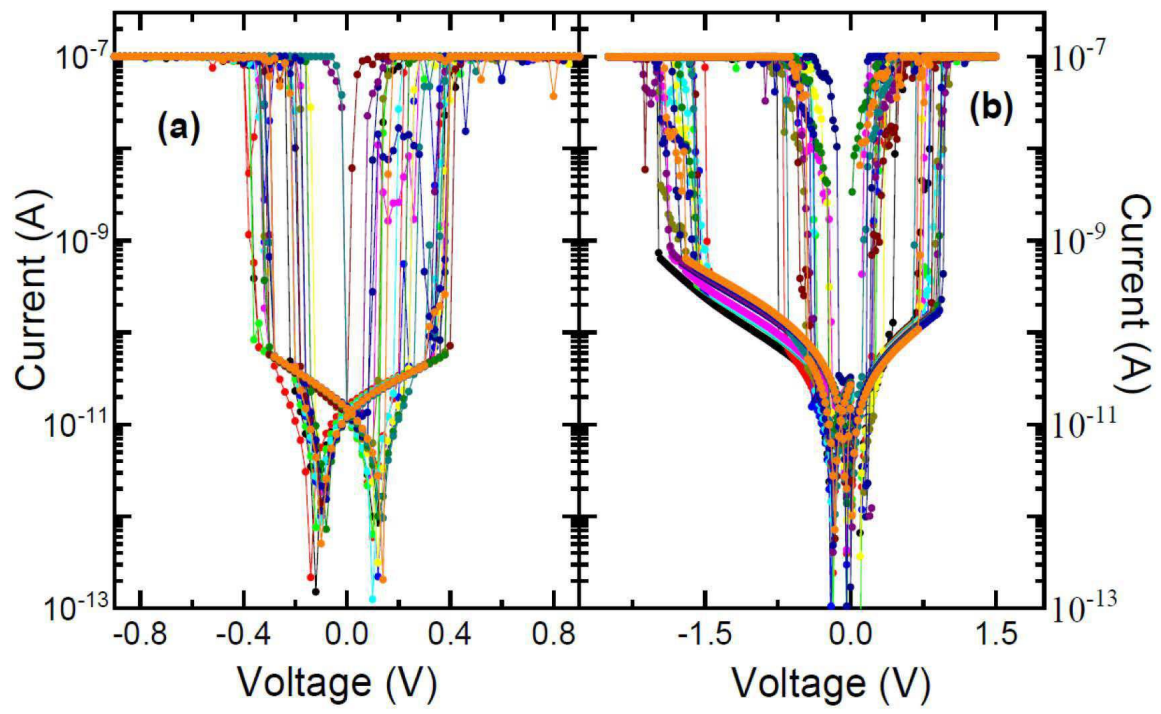
도면2



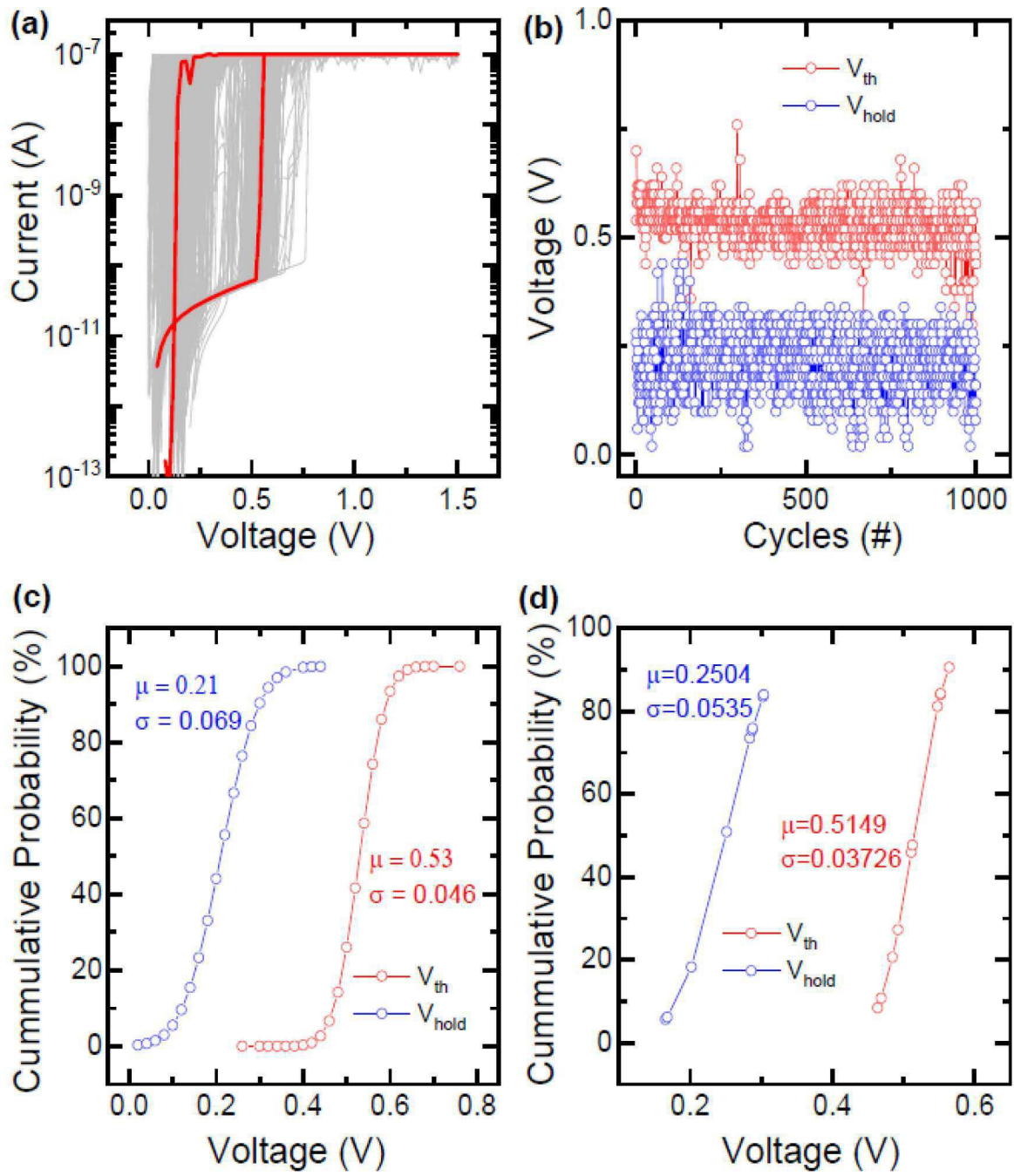
도면3



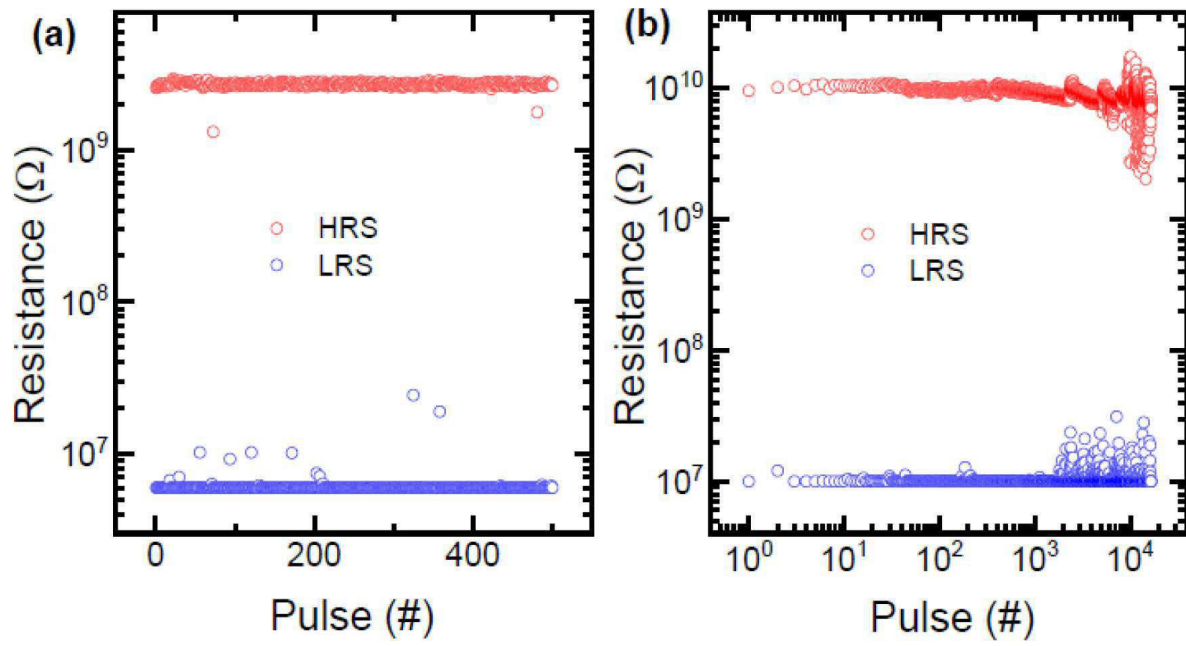
도면4



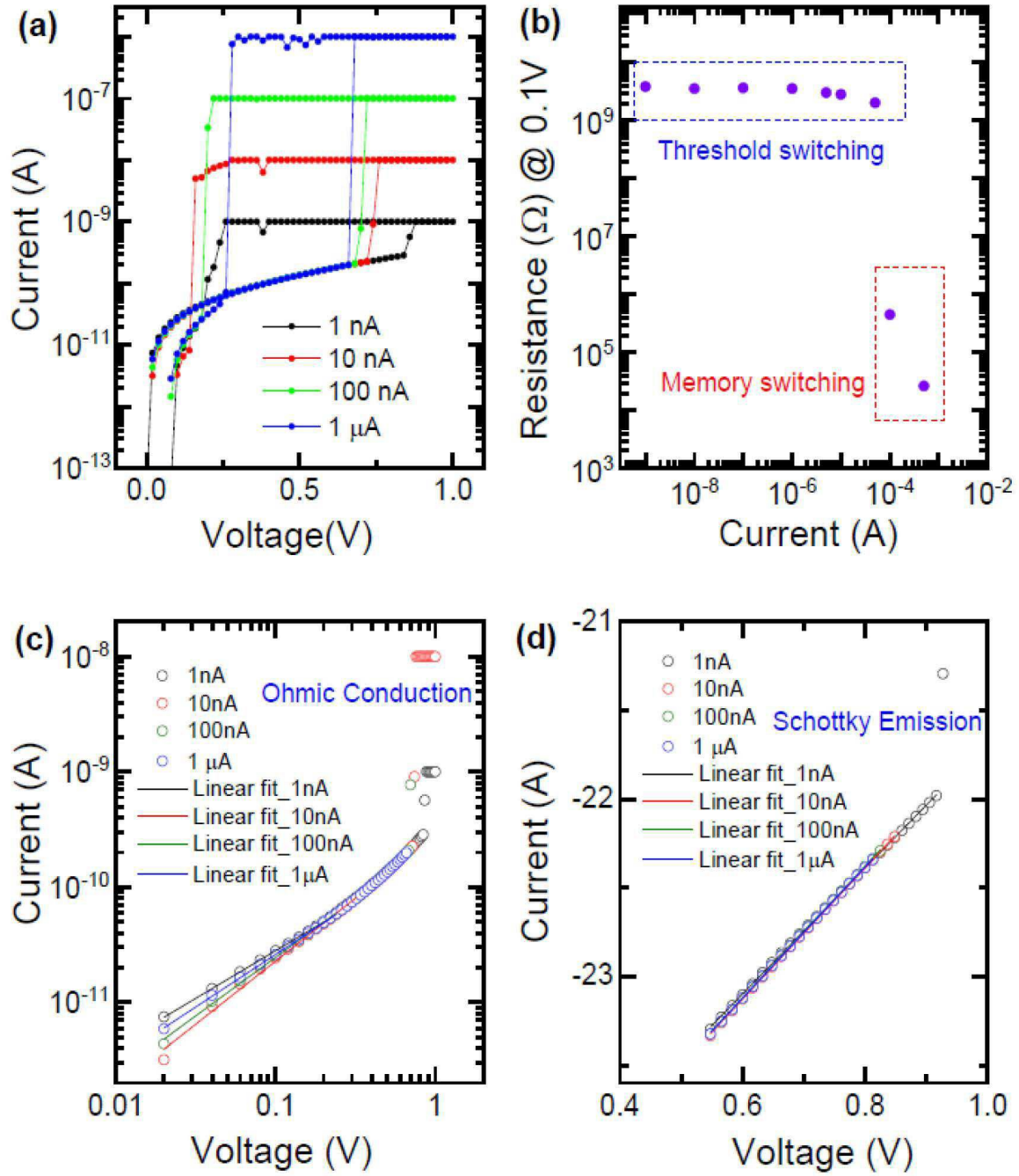
도면5



도면6



도면7



도면8

