



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0060938
(43) 공개일자 2024년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H10N 70/00 (2024.01) H10B 63/00 (2023.01)
(52) CPC특허분류
H10N 70/24 (2023.02)
H10B 63/20 (2023.02)
(21) 출원번호 10-2022-0142027
(22) 출원일자 2022년10월31일
심사청구일자 2022년10월31일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
주식회사 아이에스티이
경기도 화성시 향남읍 토성로 306
(72) 발명자
이가원
대전광역시 유성구 배울2로 42 대덕테크노밸리 5
단지
고운산
대전광역시 유성구 대학로 141번길 11
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
안승태

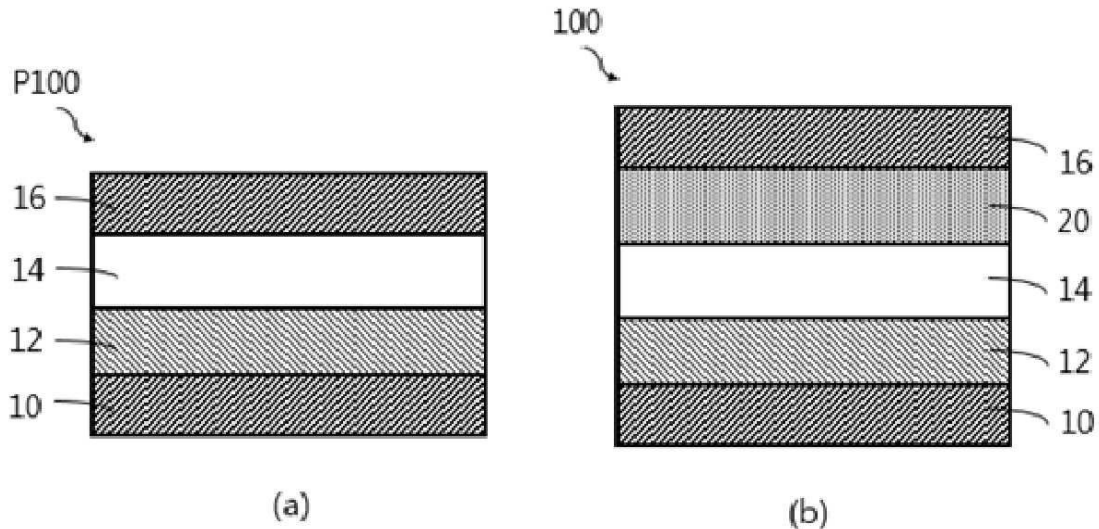
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 다공성 물질을 활용한 RRAM 소자

(57) 요약

세트(set) 동작에서 산소이온과 전극의 결합을 차단하지만 산소를 포집하여 상기 절연체층의 낮은 저항 상태를 유지하고, 리셋(reset) 동작에서 산소이온을 쉽게 공급하여 신뢰성을 확보하는 다공성 물질을 활용한 RRAM 소자를 제시한다. 그 소자는 일측에 제1 전극을 포함하는 기판과, 기판의 타측에 배치되는 절연체층과, 절연체층에 부착되고 다공성 물질로 이루어진 버퍼층 및 버퍼층 상에 부착되는 제2 전극을 포함하고, 버퍼층은 산소를 저장하는 산소저장소의 역할을 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H10N 70/826 (2023.02)

(72) 발명자

김근호

경기도 용인시 처인구 모현읍 일산리 문현로 326
신안인스빌 203-302

최동혁

경기도 수원시 팔달구 권광로 373 104동 1502호

송명호

대전광역시 유성구 은구비남로 56 908-803호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1425161786
과제번호	S3047283
부처명	중소벤처기업부
과제관리(전문)기관명	중소기업기술정보진흥원
연구사업명	중소기업기술혁신개발(R&D)
연구과제명	SiCN 박막 증착용 Dual Type 300mm PECVD System 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	주식회사 아이에스티이, 위탁연구기관 나노종합기술원
연구기간	2021.06.01 ~ 2025.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711163826
과제번호	2019-1357-04
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(유형 1-1)중견연구
연구과제명	Universal memory 지향의 플래시메모리소자 기반 6T NVSRAM 개발 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	충남대학교 전자공학과 반도체공학실험실
연구기간	2019.09.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

일측에 제1 전극을 포함하는 기관;

상기 기관의 타측에 배치되는 절연체층;

상기 절연체층에 부착되고, 다공성 물질로 이루어진 버퍼층; 및

상기 버퍼층 상에 부착되는 제2 전극을 포함하고,

상기 버퍼층은 산소를 저장하는 산소저장소의 역할을 하는 것을 특징으로 하는 다공성 물질을 활용한 RRAM 소자.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 절연체층은 NiO, TiO, HfO, ZrO, ZnO, WO₃, Al₂O₃, TaO, MoO 및 CuO로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나로 이루어진 것을 특징으로 하는 다공성 물질을 활용한 RRAM 소자.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 다공성 물질은 밀도가 낮을수록 산소투과에 저항이 낮아지는 것을 특징으로 하는 다공성 물질을 활용한 RRAM 소자.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다공성 물질은 SiCN층으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 다공성 물질을 활용한 RRAM 소자.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 SiCN층은 4MS PPR 8% 미만에서는 4MS PPR이 증가할수록 탄소의 농도는 증가하고, 4MS PPR 8% 이상에서는 4MS PPR이 증가하는 조건에서 산소에 노출되었을 때 산소의 농도가 증가하는 것을 특징으로 하는 다공성 물질을 활용한 RRAM 소자.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 SiCN층은 HAST 이후에, 4MS PPR 7.0% 이상에는 산소농도가 증가하는 것을 특징으로 하는 다공성 물질을 활용한 RRAM 소자.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 SiCN층은 HAST 이후에, 탄소의 증가로 산소 확산경로가 마련되는 것을 특징으로 하는 다공성 물질을 활용한 RRAM 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 RRAM 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 다공성 물질, 예컨대 실리콘탄소질화물(SiCN)을 활용하여 물성이 개선된 저항성 랜덤 액세스 메모리(RRAM, Resistive Random Access Memory) 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

저항성 랜덤 액세스 메모리(RRAM)는 ReRAM, memristor라고도 불리는 금속산화막의 저항변화를 이용하여 정보를 저장하는 메모리이다. 1960년대 말 저항변화현상에 대한 논문이 발표된 이후 2008년도부터 차세대 메모리로 각

광받으며 활발한 연구가 진행되고 있다(Chemical Society Review 2021, 50; 12702-12743). RRAM은 저전력, 빠른 동작속도, 높은 집적도, 단순한 구조와 CMOS 공정 호환성이라는 장점을 가지고 있어 현재 상용화 메모리인 DRAM과 SRAM을 대체할 수 있는 차세대 메모리로 기대되고 있다. RRAM은 금속/절연체/금속(Metal Insulator Metal, MIM)의 단순한 구조를 가지며, 절연체(insulator)인 절연체층은 인가되는 전압에 따라 산화와 환원을 반복하며 소자의 저항을 바꾼다. 정보를 기록하는 세트(set) 동작에서 환원과정을 통해 발생하는 산소이온이 +전압이 인가된 전극으로 이동하고, 정보를 지우는 리셋(reset) 과정에서 전극으로 이동했던 산소이온이 다시 이동하여 산화된다.

[0003] 이러한 소수의 산소이온 이동으로 발생하는 부분적 산화, 환원 과정에서 전극으로 이동한 산소이온이 전부 환원되는 것은 아니다. 일부 산소이온은 전극과 결합하여 다시 환원되지 않는다. 산소이온이 전극과 결합을 유지하는 것은 RRAM이 세트(set) 동작 이후 낮은 저항상태를 유지에 도움이 되어 메모리의 리텐션(retention) 특성을 향상시키기도 한다. 그러나, 이러한 사건은 확률에 의해 발생하여 소자의 반복되는 동작에서 환원되는 산소이온의 양이 달라 각 세트/리셋(set/reset) 반복동작에서 동일한 저항상태를 갖기 어렵다. 이는 메모리의 신뢰성에 큰 문제를 야기한다. 이에 따라, 상기 세트 동작에서는 산소이온과 전극의 결합을 차단하지만 산소를 포집하여 상기 절연체층의 낮은 저항 상태를 유지하고, 상기 리셋 동작에서는 산소이온을 쉽게 공급하는 방법이 필요하다.

[0004] RRAM은 산소이온의 이동에 의해 생성된 산소 결손을 통해 전도성 필라멘트를 형성한다. RRAM의 동작에서 산소이온은 +전극으로 이동하고 금속전극과 고정 결합을 만들어 다시 빈자리와 결합할 수 없어 신뢰성 문제가 발생한다. 이러한 문제점에 대해서는, Li, Haitong, et al. IEEE Transactions on Electron Devices 64.12(2017) 4928, 및 H.-S. P. Wong, H. Y. Lee, S. Yu, Y.-S. Chen, Y. Wu, P.-S. Chen, B. Lee, F. T. Chen, M.-J. Tsai, Proc. IEEE 100(2012) 1951 등에 상세하게 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 세트(set) 동작에서 산소이온과 전극의 결합을 차단하지만 산소를 포집하여 상기 절연체층의 낮은 저항 상태를 유지하고, 리셋(reset) 동작에서 산소이온을 쉽게 공급하며 신뢰성이 확보되는 다공성 물질을 활용한 RRAM 소자를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 과제를 해결하기 위한 다공성 물질을 활용한 RRAM 소자는 일측에 제1 전극을 포함하는 기판과, 상기 기판의 타측에 배치되는 절연체층과, 상기 절연체층에 부착되고, 다공성 물질로 이루어진 버퍼층 및 상기 버퍼층 상에 부착되는 제2 전극을 포함한다. 이때, 상기 버퍼층은 산소를 저장하는 산소저장소의 역할을 한다.

[0007] 본 발명의 소자에 있어서, 상기 절연체층은 NiO, TiO, HfO, ZrO, ZnO, WO₃, Al₂O₃, TaO, MoO 및 CuO로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나로 이루어질 수 있다. 상기 다공성 물질은 밀도가 낮을수록 산소투과에 저항이 낮아진다.

[0008] 본 발명의 바람직한 소자에 있어서, 상기 다공성 물질은 SiCN층으로 이루어질 수 있다. 상기 SiCN층은 4MS PPR 8% 미만에서는 4MS PPR이 증가할수록 탄소의 농도는 증가하고, 4MS PPR 8% 이상에서는 4MS PPR이 증가하는 조건에서 산소에 노출되었을 때 탄소의 농도가 증가한다. 상기 SiCN층은 HAST 이후에, 4MS PPR 7.0% 이상에는 산소 농도는 증가한다. 상기 SiCN층은 HAST 이후에, 탄소의 증가로 산소 확산경로가 마련된다.

발명의 효과

[0009] 본 발명의 다공성 물질을 활용한 RRAM 소자에 의하면, 세트(set) 동작에서는 산소이온과 전극의 결합을 차단하지만 산소를 포집하여 절연체층의 낮은 저항 상태를 유지하고, 리셋(reset) 동작에서는 산소이온을 쉽게 공급한다. 또한, RRAM의 동작에서 산소이온의 이동에 대한 신뢰성이 확보된다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명 및 종래의 RRAM 소자의 층구조를 개략적으로 설명하기 위한 단면도들이다.

도 2는 본 발명에 적용되는 SiCN층의 4MS 분압비에 따른 X선 광전자분광법(XPS) 분석결과를 보여주는 그래프이

다.

도 3은 도 2의 XPS 결과를 바탕으로 SiCN층의 1/4 지점(약 20nm 깊이)에서의 성분 조성비를 4MS PPR에 따라 비교한 그래프이다.

도 4는 도 3의 4MS PPR 8% 이상에서의 산소농도를 보여주는 그래프이다.

도 5는 4MS PPR 5.2%의 양측에 배치된 4MS PPR 9.7%층으로 이루어진 3층 구조에서의 산소농도를 나타내는 그래프이다.

도 6은 본 발명에 적용되는 SiCN층의 4MS 분압비에 따른 밀도를 X선 반사율(XRR) 분석결과로 보여주는 그래프이다.

도 7은 본 발명에 적용되는 SiCN층의 Si 결합(Si2p)의 변화를 통하여, 결합에너지를 확인하기 위한 XPS 분석결과를 나타내는 그래프이다.

도 8은 본 발명에 의한 4MS PPR에 따른 결합의 변화를 확인하기 위한 FT-IR 및 AFM 분석결과를 보여주는 그래프이다.

도 9는 본 발명에 적용되는 SiCN층의 산소 침투의 영향을 살펴보기 위하여 HAST 평가를 통한 XPS 분석결과를 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명에 적용되는 SiCN층의 깊이 약 20nm에서의 4MS PPR에 따른 농도를 보여주는 그래프이다,

도 11은 본 발명에 적용되는 SiCN층의 4MS PPR 5.2% 및 4MS PPR 8.5%에서의 HAST 전후의 XPS 분석결과에서 실리콘 Si 2p의 결합에너지 변화를 보여주는 그래프이다.

도 12는 본 발명에 적용되는 SiCN층의 산소 증가로 인해 결합의 변화를 확인하기 위하여, HAST 전후의 4MS PPR에 따라 FT-IR 분석결과를 나타내는 그래프이다.

도 13은 도 12의 SiCN층의 HAST 평가 전후의 4MS PPR에 따른 밀도에 대한 XRR 분석결과를 보여주는 그래프이다.

도 14는 본 발명에 적용되는 SiCN층의 탄소농도 및 다공성 관계를 확인하기 위한 AFM 측정결과를 나타내는 도면이다.

도 15는 SiCN층을 산소저장소로 사용하는 본 발명에 의한 RRAM 및 사용하지 않는 종래의 RRAM의 전류(I)-전압(V) 측정결과를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011]

이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다. 다음에서 설명되는 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이다. 도면에서는 설명의 편의를 위하여 과장되게 표현하였다. 한편, 도면들에 있어서, 막(층, 패턴) 및 영역들의 두께는 명확성을 기하기 위하여 과장될 수 있다. 또한, 막(층, 패턴)이 다른 막(층, 패턴)의 상, 상부, 하부, 일면에 있다고 언급되는 경우에, 그것은 다른 막(층, 패턴)에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 다른 막(층, 패턴)이 개재될 수도 있다.

[0012]

본 발명의 실시예는 다공성 물질을 산소저장소로 활용함으로써, 세트(set) 동작에서는 산소이온과 전극의 결합을 차단하지만 산소를 포집하여 절연체층의 낮은 저항 상태를 유지하고, 리셋(reset) 동작에서는 산소이온을 쉽게 공급하며, 신뢰성이 확보되는 RRAM 소자를 제시한다. 본 발명의 실시예의 RRAM은 절연체층에 충분히 높은 전압을 가하면 전류가 흐르는 통로가 생성되어 저항이 낮아지는 현상을 이용한다. 일단 통로가 생성되면, 적당한 전압을 가하여 상기 통로를 쉽게 없애거나 다시 생성할 수 있다.

[0013]

이하에서는, 다공성 물질을 활용한 RRAM의 층구조를 구체적으로 알아보고, 사례로 제시된 절연체인 ZnO 및 다공성 물질인 SiCN층이 적용된 RRAM를 통하여 물성 개선과정을 자세하게 파악하기로 한다. 그후, SiCN층의 물성을 근거로 RRAM에서 버퍼층의 역할을 상세하게 설명하기로 한다. RRAM이 고밀도 집적화 및 양산되기 위해서는 가변성이 고정되어야 하지만, ZnO 기반 RRAM의 가변성은 아직 확보되지 않았다. RRAM은 산소이온의 이동에 의해 생성된 산소 결손을 통해 전도성 필라멘트를 형성하는 것으로 알려져 있다. RRAM의 동작에서 산소 이온은 애노드 전극으로 이동하고 금속전극과 고정 결합을 만들어 다시 빈자리와 결합할 수 없어 신뢰성 문제가 발생한다.

- [0014] <RRAM 층구조>
- [0015] 도 1은 본 발명의 실시예 및 종래의 RRAM 소자(100, P100)의 층구조를 개략적으로 설명하기 위한 단면도들이다. 다만, 엄밀한 의미의 도면을 표현한 것이 아니며, 설명의 편의를 위하여 도면에 나타나지 않은 구성요소가 있을 수 있다.
- [0016] 도 1에 의하면, 본 발명의 RRAM의 층구조(100)는 하부전극(10), 기판(12), 절연체층(14), 버퍼층(20) 및 상부전극(16)이 순차적으로 적층되어 이루어진다. 이때, 버퍼층(20)은 다공성 물질로 이루어진다. 이에 반해, 종래의 층구조(P100)는 다공성 물질로 이루어진 버퍼층(20)이 없이 하부전극(10), 기판(12), 절연체층(14) 및 상부전극(16)이 순차적으로 적층되어 이루어진다. 하부 및 상부전극(10, 16)은 통상적으로 CVD, PVD 또는 ALD(atomic layer deposition) 등과 같은 증착공정으로 형성되며, 다른 층과의 적합성을 고려하여 증착공정이 선택될 수 있다. 하부 및 상부전극(10, 16)은 통상적으로 등각(conformal)이며, 40nm~60nm 사이의 두께를 갖는다. 하부 및 상부전극(10, 16)은 예컨대, Pt, AlCu, TiN, Au, Ti, Ta, TaN, W, WN 및 Cu로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상으로 이루어진다. 하부 및 상부전극(10, 16)은 위치를 고려하지 않는다면, 제1 및 제2 전극(10, 16)이라고 할 수 있다.
- [0017] 기판(12)은 절연체층(14)을 지지하고 하부전극(10)의 전류를 전달하며, 공지된 물질이 모두 적용될 수 있고, N+ 실리콘이 바람직하다. 절연체층(14)은 기판(12) 상에 형성되고, 절연체층(14)의 두께는 5nm~7nm 사이에서 설정될 수 있다. 절연체층(14)은 금속산화물, 예컨대 NiO, TiO, HfO, ZrO, ZnO, WO₃, Al₂O₃, TaO, MoO 및 CuO로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나로 이루어진다. 절연체층(14)의 유전상수는 4.0보다 큰 것이 좋다. 예를 들어, 절연체층(14)은 10¹⁴ Ωcm의 오더(order)로 저항성을 갖는 HfO를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 절연체층(14)은 100kΩ~10MΩ 사이에서 변화하는 고저항 상태, 및 1kΩ~100kΩ 사이에서 변화하는 저저항 상태를 가질 수 있다.
- [0018] 절연체층(14)은 RRAM(100)에서 저항의 역할을 하는 층이다. 구체적으로, 하부 및 상부전극(10, 16)에 충분히 높은 전압을 가하면, 절연체층(14)에는 전류가 흐르는 통로가 생성되어 저항이 낮아진다. 일단 통로가 생성되면, 적당한 전압을 가하여 절연체층(14)에서 통로를 쉽게 없애거나 다시 생성될 수 있다. 절연체층(14)의 두께는 5nm~7nm 사이에서 설정될 수 있으며, 수nm 또는 1nm보다도 작아서 실질적으로 수직이 되는 측벽을 포함한다. 버퍼층(20)은 산소저장소로 활용되는 다공성 물질로 이루어지며, 이에 대해서는 추후에 상세하게 설명하기로 한다.
- [0019] 여기서는 다공성 물질로 SiCN, 절연체로 ZnO인 RRAM을 사례로 들어 설명하기로 한다. 이를 위해, SiCN층이 산소 저장소로 활용된 ZnO 기반 RRAM에 대하여 자세하게 알아보고, SiCN층에 의하여 RRAM의 물성이 개선되는 효과를 상세하게 설명하기로 한다. 물론, 본 발명의 범주 내에서 상기 다공성 물질 및 상기 절연체는 다양하게 변형될 수 있다. 설명의 편의를 위하여, 버퍼층(20)과 SiCN층, 및 절연체층(14)과 ZnO층은 동일한 참조부호를 적용하기로 한다.
- [0020] <SiCN층(20) 물성>
- [0021] 실리콘탄소질화물(SiCN)층은 Cu 배선 기술에서 확산장벽으로 사용되는 실리콘질화물(SiN)의 대안 중 하나로 제시되었다. 확산장벽의 배리어 특성은, 확산장벽이 구리나 산소와 같은 원자에 노출되었을 때, 원자의 투과율이 낮아 소자의 신뢰성이 떨어질 수 있다. 상기 SiCN은 SiN에 비해 탄소를 포함함으로써, SiN보다 낮은 유전상수에 의해 RC 지연이 해결될 수 있다. 또한, SiCN은 물리적, 화학적으로 안정적인 물질로써, 탄소의 함유량이 높아질수록 밀도가 감소하여 내부의 빈공간이 증가한다. 한편, 확산장벽의 다공성은 SiCN에서의 가스의 투과 특성에 영향을 준다. 특히, 산소는 반도체 소자의 전기적 특성에 영향을 미치는 원자 중 하나이다. 산소확산(또는 산소 농도)에 의한 SiCN층의 특성을 평가하기 위해 HAST(Highly Accelerated Temperature and Humidity Stress Test) 평가를 수행한다. 상기 HAST는 산소가 포함된 환경에서 수명단축을 평가하여 RRAM의 신뢰성을 확인한다.
- [0022] 이하, 본 발명의 RRAM(100)의 물성을 상세하게 설명하기 위해, 다음과 같은 실시예를 제시한다. 하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 특별히 한정되는 것은 아니다. 구체적으로, SiCN층(20)이 적용한 RRAM의 제조방법은 먼저, N+ 실리콘 기판(12) 위에 ALD 공정으로 40nm ZnO층(14)을 증착하고, PECVD 공정으로 5nm SiCN층(20)을 증착하였다. 그후, 스퍼터링에 의해 상부 및 하부전극(10, 16)으로서 100nm의 Ti를 증착하였다.
- [0023] 이와 별개로, 4MS(Tetramethylsilane) PPR(partial pressure ratio) 공정조건에 따른 SiCN층(20)의 특성을 본

석하기 위하여, PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) 장비(모델: vauler II)를 사용하여 N+ 실리콘 기판(12)에 SiCN층(20)을 성장시켰다. 4MS, NH₃, He, N₂의 4가지 가스를 사용하였고, 공정온도 350℃, 압력 4.2 Torr 및 플라즈마 전력은 650 Watt이었다. 실험에서 4MS PPR은 3%에서 12%까지 다양했다. 공정조건은 표 1에 요약되어 있다.

표 1

4MS PPR(%)	Temp. (℃)	Pressure (Torr)	Power (Watt)	Gas flow(sccm)			
				4MS	NH ₃	He	N ₂
5.2	350	4.2	650	200	1860	1550	250
6.4	350	4.2	650	250	1860	1550	250
6.9	350	4.2	650	270	1860	1550	250
7.6	350	4.2	650	300	1860	1550	250
8.0	350	4.2	650	320	1860	1550	250
8.5	350	4.2	650	340	1860	1550	250

X선 광전자분광법(XPS), 푸리에 변환 적외선분광법(FT-IR), X선 반사율(XRR) 및 원자간력 현미경(AFM)을 사용하여 SiCN층(20)의 구성 및 결합구조 및 표면형태를 조사했다. XPS의 여기 에너지는 Al Ka 라인이었고 XPS의 에너지 분해능은 0.5 eV FWHM(Full Width Half Maximum) 이하였다. 산소투과용 SiCN층(20)의 특성을 평가하기 위해, 고온고습 환경에 노출시켜 HAST 평가도 수행하였다. HAST 조건은 고습고압 시험장비(EHS-221MD)에서 130℃, 상대습도 85%, 122KPa, 96시간이었다. HAST 전후에 2,000eV 및 1mm * 1 mm 레이저 크기의 Ar mono-atomic sputtering에 의한 XPS(ThermoFisher Scientific) 깊이 프로파일 분석을 통해 탄소, 질소, 산소 및 실리콘의 농도를 관찰했다. FT-IR 분광법과 XRR을 사용하여 HAST 후 SiCN층(20)의 결합구조 변화를 조사했다. 그리고 원자간력현미경을 사용하여 SiCN층(20)의 표면형태를 조사했다.

도 2는 본 발명의 실시예에 적용되는 SiCN층(20)의 4MS 분압비에 따른 X선 광전자분광법(XPS) 분석결과를 보여주는 그래프이고, 도 3은 도 2의 XPS 결과를 바탕으로 SiCN층(20)의 1/4 지점(약 20nm 깊이)에서의 성분농도(at%)를 4MS PPR에 따라 비교한 그래프이다. 이때, SiCN층(20)의 탄소, 질소, 산소 및 실리콘의 분포는 XPS 분석에 의해 깊이 프로파일에서 관찰되었고, 탄소는 (C1s), 질소는 (N1s), 산소는 (O1s) 및 실리콘은 (Si2p)이었다.

도 2 및 도 3을 참조하면, SiCN층(20)의 깊이 방향에서의 각 성분의 농도는 일정한 것으로 나타났다. 다만, 4MS PPR은 SiCN층(20)의 조성 변화에서 중요한 공정요인 중 하나이다. 4MS PPR이 증가할수록 탄소의 농도는 증가하는 반면, 산소와 실리콘의 농도는 일정한 값을 유지하였다. 기판(12)과 SiCN층(20)과의 계면은 SiCN층(20)과 기판(12)보다 약 2% 정도 높은 산소농도를 가진다. 8% 미만에서는 4MS PPR의 증가에 비례하여 탄소는 증가하는 반면, 산소는 변동 없이 일정하게 낮은 수준을 나타냈다. 그러나 4MS PPR이 8% 이상이면 산소의 농도는 증가했다.

도 4는 도 3의 4MS PPR 8% 이상에서의 산소농도(at%)를 보여주는 그래프이고, 도 5는 4MS PPR 5.2%의 양측에 배치된 4MS PPR 9.7%층으로 이루어진 3층 구조에서의 산소농도(at%)를 나타내는 그래프이다.

도 4 및 도 5를 참조하면, 도 3에서 4MS PPR 8.5% 이상에서의 산소농도 증가의 경향을 확인하는 추가실험에서, SiCN층(20) 증착 후 4MS PPR의 8% 이상에서 산소농도가 증가하였다. 4MS PPR 8% 이상 산소농도가 증가하게 하는 산소공급원을 찾기 위해 3층 구조를 제작했다. 4MS PPR 9.7% SiCN층(20)과 4MS PPR 5.2% SiCN층(20)을 혼합하여 샌드위치 형태의 3층(4MS PPR 9.7%/4MS PPR 5.2%/4MS PPR 9.7%)을 형성하였다. 도 5에서 같이, 표면에 위치한 4MS PPR 9.7% SiCN층(20)이 내부에 위치한 4MS PPR 9.7% SiCN층(20)보다 산소농도가 높았다. 즉, 증착과정에서 SiCN층(20)에 대한 산소농도는 낮으나, 산소가 존재하는 환경에 노출되었을 때, SiCN층(20)에 산소가 침투하였음을 알 수 있었다. 4MS PPR이 높을 때, SiCN층(20)은 산소투과에 대한 저항이 낮은 구조를 가지며, 산소투과에 대한 저항이 낮을수록 배리어 특성이 나빠져서 RRAM(100)의 신뢰성이 저하될 수 있다.

XRR 분석 결과, 4MS PPR이 증가할수록 SiCN층(20)의 밀도는 도 6과 같이 감소하였다. 도 5에서 확인한 바와 같이, XRR 분석에서도 SiCN층(20)의 밀도가 낮을수록 산소투과에 대한 저항이 낮아져 다공성이 높은 SiCN층(20)을

확인할 수 있었다. SiCN층(20)의 밀도가 낮으면, 산소가 SiCN층(20) 내부로 이동하는 통로 역할을 할 수 있다.

- [0031] 도 7은 본 발명의 실시예에 적용되는 SiCN층(20)의 Si 결합(Si2p)의 변화를 통하여, 결합에너지를 확인하기 위한 XPS 분석결과를 나타내는 그래프이다.
- [0032] 도 7에 의하면, 4MS PPR 5.2%와 4MS PPR 8.5%를 비교하여 강도의 피크에서 결합에너지(binding energy)를 나타내었다. 구체적으로, 화합물 유형 및 결합 핸드북에 따르면 증착 후 Si-N(101.4~102.2 eV) 결합이 주로 발견되었으며 Si-C 결합 영역(99.8~100.9 eV)에서 발견되지 않았다. XPS를 위한 에너지, 산소 1s, 질소 1s, 탄소 1s의 결합에너지는 각각 532~533 eV, 397~398 eV, 283~284 eV에 분포하였다. 이때, 질소 1s의 결합에너지는 Si₃N₄와 질화물(nitride)에 해당하고, 탄소 1s의 결합에너지는 탄소와 탄화물(carbonate)의 결합에너지에 해당한다. 결과적으로, 7(a)에 나타난 바와 같이 실리콘 2p와 동일하였다. 깊이가 70nm 이상일 때는 실리콘 기판(12)에 산소, 질소, 탄소의 양이 적어서 실리콘 2p를 제외하고 산소 1s, 질소 1s, 탄소 1s의 피크가 없었다. 이에 따라, 산소, 질소, 탄소는 기판(12)에서의 침적이 미미하였으며, 70nm 이상에서는 의미가 없었다.
- [0033] 도 8은 본 발명의 실시예에 의한 4MS PPR에 따른 결합의 변화를 확인하기 위한 FT-IR 및 AFM 분석결과를 보여주는 그래프이다. 이때, (a)는 FT-IR의 분석결과이며, (b)는 AFM 분석결과이다.
- [0034] 도 8에 의하면, 8(a)와 같이, 4MS PPR이 증가함에 따라 840cm⁻¹(Si-N, C-H)는 감소하고 1100cm⁻¹(Si-O)는 증가하였다. Si-N 결합은 SiCN층(20)의 주요 결합이었고, 4MS PPR이 증가할수록 Si-N 결합은 감소하였다. 이는 도 2의 4MS PPR 증가에 따른 결과와 일치하였다. 8(b)에서 박막의 기공도를 간접적으로 연구하기 위해 AFM 분석을 수행하였다. 그 결과 4MS PPR이 증가할수록 거칠기가 증가하고 다공성으로 간주되어 도 6의 XRR 결과와 일치하였다.
- [0035] 도 9는 본 발명의 실시예에 적용되는 SiCN층(20)의 산소침투의 영향을 살펴보기 위하여 HAST 평가를 통한 XPS 분석결과를 나타내는 그래프이다. 이때, (a)는 탄소, (b)는 질소, (c)는 산소 및 (d)는 실리콘이다.
- [0036] 도 9에 의하면, 산소침투는 RRAM(100)의 신뢰성 문제를 일으킬 수 있으므로 HAST 평가를 통해 SiCN층(20)의 특성을 확인할 필요가 있다. HAST 평가 후, SiCN층(20)으로 산소의 침투가 일어났다. 구체적으로, 7.6% 이상의 4MS PPR에서 산소농도는 급격히 증가한다. 실질적으로, 상기 SiCN층은 4MS PPR 8% 미만에서는 4MS PPR이 증가할수록 탄소의 농도는 증가하고, 4MS PPR 8% 이상에서는 4MS PPR이 증가하는 조건에서 산소에 노출되었을 때 산소의 농도가 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 깊이에 따른 농도의 변화는 SiCN층(20)의 표면에서 내부로 기울어지는 경향을 보였다. 이때, 탄소와 실리콘은 소폭 감소했다. 이러한 HAST 이후의 변화는 탄소의 증가로 인한 산소 확산경로의 마련에 의한 현상에서 비롯된다.
- [0037] 도 10은 본 발명의 실시예에 적용되는 SiCN층(20)의 깊이 약 20nm에서의 4MS PPR에 따른 농도를 보여주는 그래프이다, 이때, (a)는 탄소, (b)는 질소, (c)는 산소 및 (d)는 실리콘이다.
- [0038] 도 10에 의하면, HAST 후 SiCN층(20)의 깊이 약 20nm에서의 농도 그래프에서 도시된 바와 같이, 4MS PPR이 7% 이하일 때 변화가 없거나 적었다. 그러나 4MS PPR이 7% 이상일 때, 산소농도는 크게 증가한다. 탄소농도는 산소에 비해 약간 감소하였다. SiCN층(20)의 탄소농도가 높을수록 SiCN층(20)이 산소투과에 취약한 것으로 나타났다.
- [0039] 도 11은 본 발명의 실시예에 적용되는 SiCN층(20)의 4MS PPR 5.2% 및 4MS PPR 8.5%에서의 HAST 전후의 XPS 분석결과에서 실리콘 Si 2p의 결합에너지 변화를 보여주는 그래프이다. 이때, (a)는 4MS PPR 5.2%이고, (b)는 4MS PPR 8.5%이다.
- [0040] 도 11에 의하면, 4MS PPR 8.5%일 때, Si-N(101.4~102.2 eV) 결합은 Si-N-O(> 102 eV) 결합으로 변경되었다. HAST에서, 증가된 산소는 S-N 결합에 영향을 주어 SiN_xO_y 또는 SiO₂를 변경되었다. 이 결과는 도 10과 같다.
- [0041] 도 12는 본 발명의 실시예에 적용되는 SiCN층(20)의 산소 증가로 인해 결합의 변화를 확인하기 위하여, HAST 전후의 4MS PPR에 따라 FT-IR 분석결과를 나타내는 그래프이고, 도 13은 SiCN층(20)의 HAST 평가 전후의 4MS PPR에 따른 밀도에 대한 XRR 분석결과를 보여주는 그래프이다.
- [0042] 도 12 및 도 13을 참조하면, 12(a)에서 4MS PPR이 증가함에 따라 840cm⁻¹(Si-N, C-H)는 감소하고 1100cm⁻¹(Si-O)는 증가하였다. 12(b)에서 HAST 후 Si-O(1100, 1020, 920)의 증가를 나타냈다. Si-N 결합이 산화됨에 따라 Si-N은 감소하고 Si-O 결합은 증가하여 SiN_xO_y 또는 SiO₂로 변화하여 도 10의 XPS 분석결과와 동일하였다. 4MS PPR이 7% 이상이면 도 12에서 HAST 평가 후 밀도가 증가하였다. 탄소농도가 높을 때, HAST 평가 후 밀도 증

가는 높은 다공성을 통한 산소농도 증가로 인해 SiCN층(20) 내부로 산소가 이동하는 통로 역할을 한다. 이 통로를 통해 산소가 공기나 HAST와 같은 외부 산소에 존재하는 환경에 노출된 박막으로 이동할 수 있다. 즉, XPS와 XRR 결과를 바탕으로 4MS PPR의 증가에 따른 탄소농도의 증가는 SiCN층(20)을 다공성으로 만든다.

[0043] 도 14는 본 발명의 실시예에 적용되는 SiCN층(20)의 탄소농도 및 다공성 관계를 확인하기 위한 AFM 측정결과를 나타내는 도면이다. 이때, (a)는 HAST 전후를 나타내는 그래프이고, (b)는 증착에 따른 4MS PPR의 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 면적에서의 2차원 이미지이며, (c)는 HAST 평가 후의 4MS PPR 8.5%의 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 면적에서의 2차원 이미지이다.

[0044] 도 14에 의하면, 14(a)는 4MS PPR의 증가에 따라 거칠기가 증가하였고, 4MS PPR의 7% 이상에서 거칠기가 포화되었다. 14(b)와 14(c)를 비교하면, HAST 평가 후 거칠기의 증가는 국부적인 불균일성에 기인한다.

[0045] <SiCN층(20) 물성을 근거로 한 RRAM>

[0046] 도 1을 참조하면, ZnO층(14)을 이용한 종래의 RRAM(P100)에서는 ZnO층(14)에서 전도성 필라멘트 형성에 관여하는 산소이온이 세트/리셋(set/reset) 동작을 할 때, 상부전극(16)과 결합하여 내구성이 저하된다. 이러한 열화를 방지하기 위해, ZnO층(14)이 상부전극(16)과 결합하지 않도록 산소이온을 차단하는 SiCN층(4MS PPR 5%)이 처음 제안되었으며, 상부전극(16)과 ZnO층(14) 사이의 산소(O)의 임시저장소 역할을 하였다.

[0047] 도 15는 SiCN층(20)을 산소저장소로 사용하는 본 발명의 실시예에 의한 RRAM(100) 및 사용하지 않는 종래의 RRAM(P100)의 전류(I)-전압(V) 측정결과를 보여주는 그래프이다. 이때, 절연체층인 ZnO층(14)을 40nm만 증착한 종래의 RRAM(P100)과 ZnO층(14) 상부에 SiCN층(20)을 5nm 증착한 RRAM(100)의 전기적 특성을 보여준다. 여기서, SiCN층(20)은 공정에서 표준적 증착하는 4MS 5% 분압에서 증착했다.

[0048] 도 15에 의하면, ZnO층(14)만 존재하는 종래 RRAM(P100)를 실행하기 위해 -5V에서 산소저장소 형성공정이 있었다. 하지만, SiCN층(20)/ZnO층(14)을 가진 본 발명에 의한 RRAM(100)는 형성이 자유로워 보이므로 형성공정이 없었다. 도시된 바와 같이, SiCN층(20)의 적용으로 RRAM(100)의 내구성이 약 5배 향상되고 물성이 더욱 안정되었다. ZnO층(14)만 존재하는 종래의 RRAM(P100)은 동작가능한 사이클(cycle) 수가 10회 미만인 것에 비해, SiCN층(20)을 추가로 증착한 본 발명의 RRAM(100)은 50회 이상 동작하였다. 또한, 본 발명의 RRAM(100)은 동작전압이 3~5V에서 약 1.2V 내외로 감소하였다. 결국 다공성 물질인 SiCN을 증착하여, 본 발명의 RRAM(100)은 종래의 RRAM(P100)보다 내구성 향상시키고 동작전압까지 낮출 수 있었다.

[0049] 이때, 전기 매개변수는 아래의 표 2에 요약되어 있다.

표 2

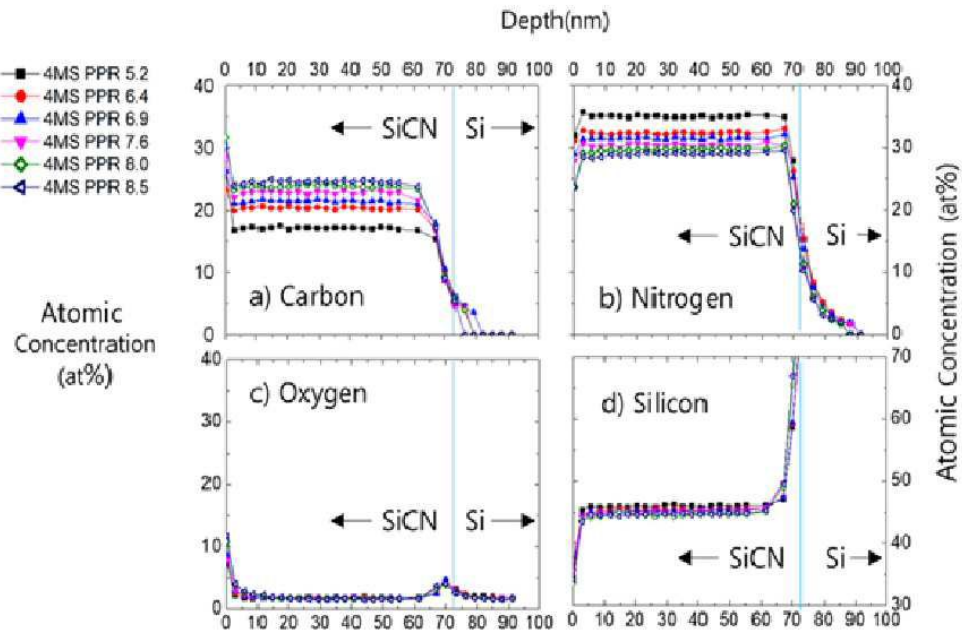
RRAM with	Set Voltage [V]	Reset Voltage [V]	On/Off ratio	Endurance [cycles]
ZnO Only	-5.26	3.37	127	< 10
ZnO with SiCN	-1.3	1.125	69	53

[0051] SiCN층(20)을 형성할 때, 증착공정에서 4MS 가스의 분압비는 주요 공정변수 중 하나로 SiCN층(20) 조성에 큰 영향을 미쳤다. 4MS PPR의 증가는 탄소농도의 증가와 함께 SiCN층(20)을 보다 다공성으로 만들었다. 이러한 다공성 구조로 인해 산소가 SiCN층(20)을 쉽게 투과할 수 있다. 4MS 가스의 분압비 8% 이상으로 SiCN층(20)을 형성하면, 산소 존재 분위기에 노출되었을 때, SiCN층(20)이 산소를 흡수하였다. SiCN층(20)에서의 탄소가 다공성 구조를 만드는 데 기여하고, SiCN층(20)의 대부분을 Si-N 결합이 차지하였다. SiCN층(20)으로 이동하는 산소는 Si-N 결합에 관여하여 SiN_xO_y 또는 SiO_z 를 형성하였다.

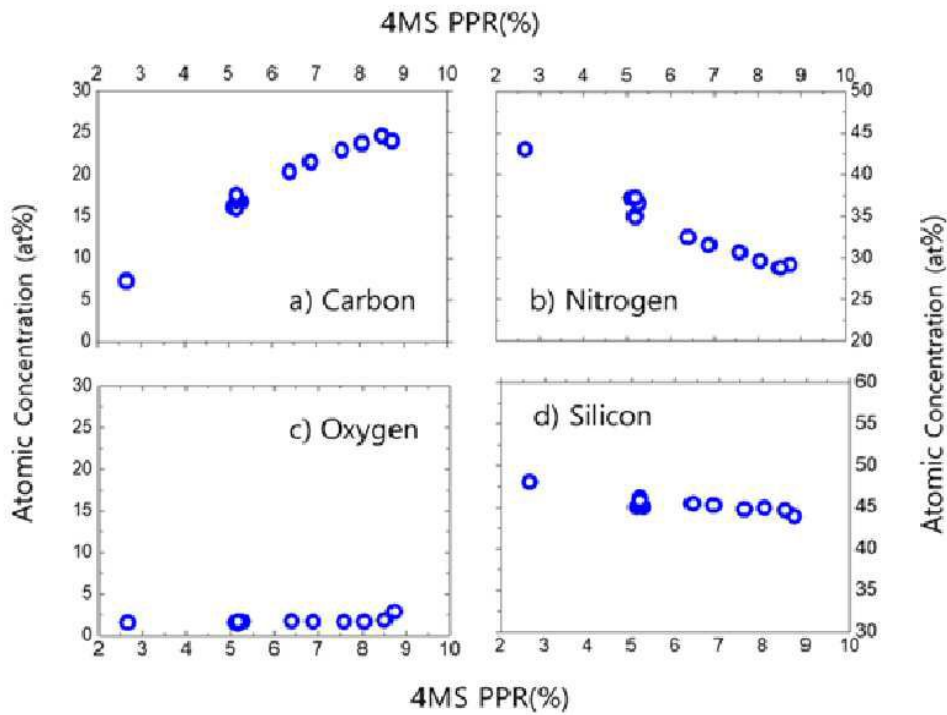
[0052] RRAM에 SiCN층(20)을 적용하는 방법으로, SiCN층(20)을 산소저장소로 하는 ZnO 기반한 RRAM(100)이 물성이 효과적으로 개선되었다. 구체적으로, ZnO층(14)와 상부전극(16) 사이에 SiCN층(20)을 사용함으로써 내구성이 향상되었다. 이는 산소흡수성을 갖는 SiCN층(20)을 적용함으로써 상부전극(16)과 산소의 반응에 의한 열화를 방지할 수 있다.

[0053] 본 발명의 실시예에 의한 RRAM(100)은 버퍼층(20)으로 다공성 물질(예, SiCN층)을 RRAM의 금속전극과 절연체층(예, ZnO층, 14) 사이에 적용한다. 버퍼층(20)은 세트(set) 동작에서 산소이온을 포집하여 RRAM의 낮은 저항상태를 유지하지만 전극의 산화를 막는다. 또한, 버퍼층(20)은 리셋(reset) 동작에서 충분한 산소이온을 공급하여 환원동작을 도와 산소이온의 무작위적 동작에 의해 발생하는 소자의 신뢰성 개선한다. 구체적으로, 상기 다공성 물질은 세트(set) 동작에서 산소이온과 화학적 결합을 하는 금속전극과는 달리 내부에 존재하는 빈 공간에 산소

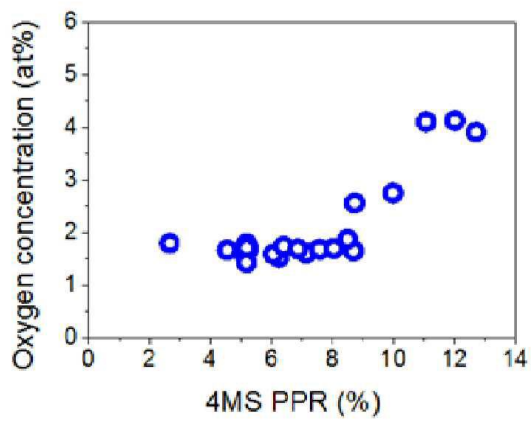
도면2



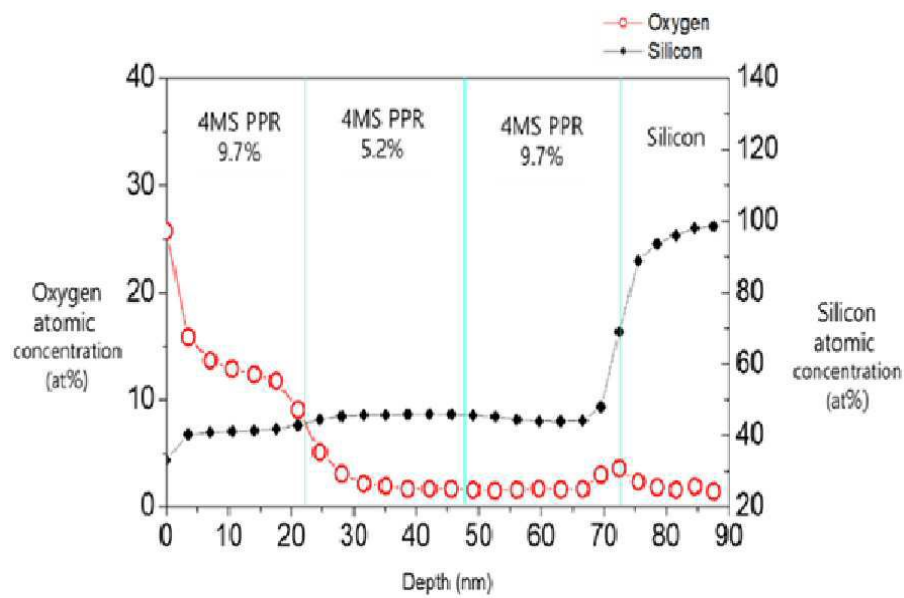
도면3



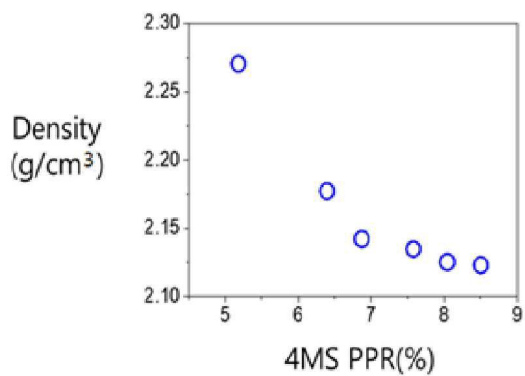
도면4



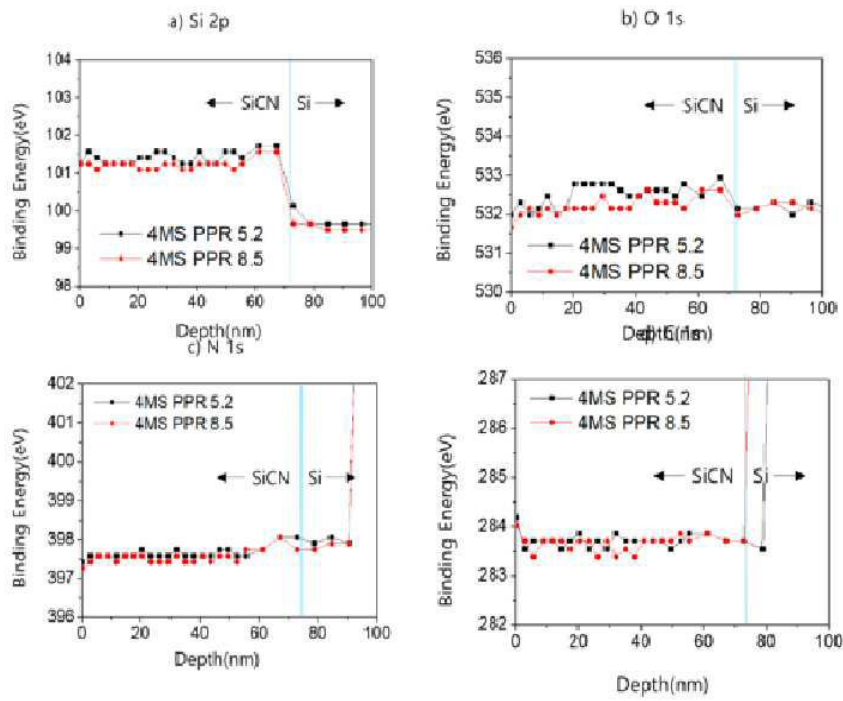
도면5



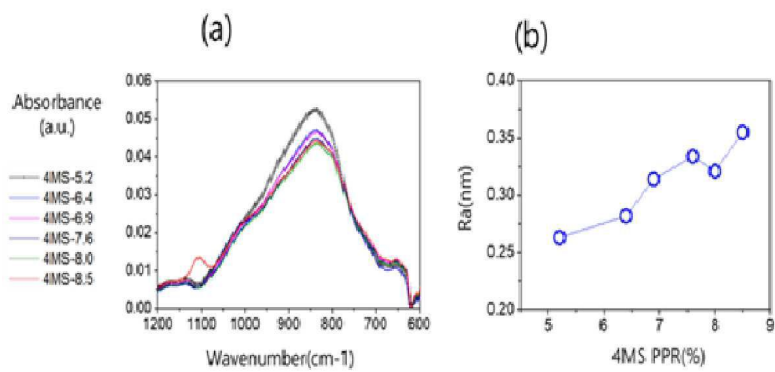
도면6



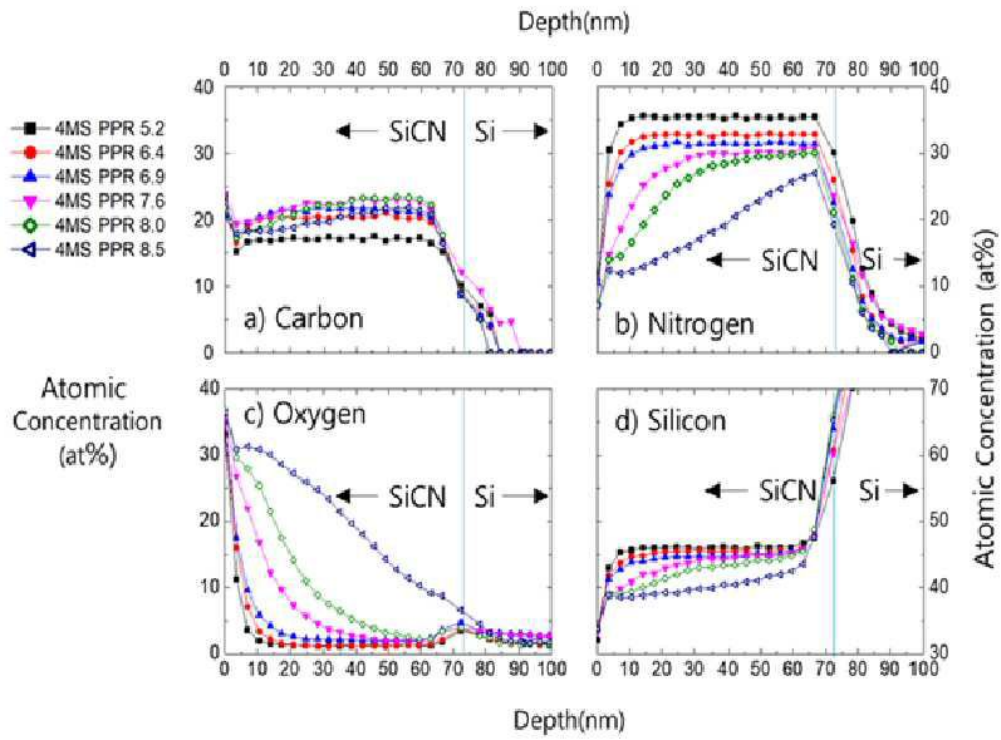
도면7



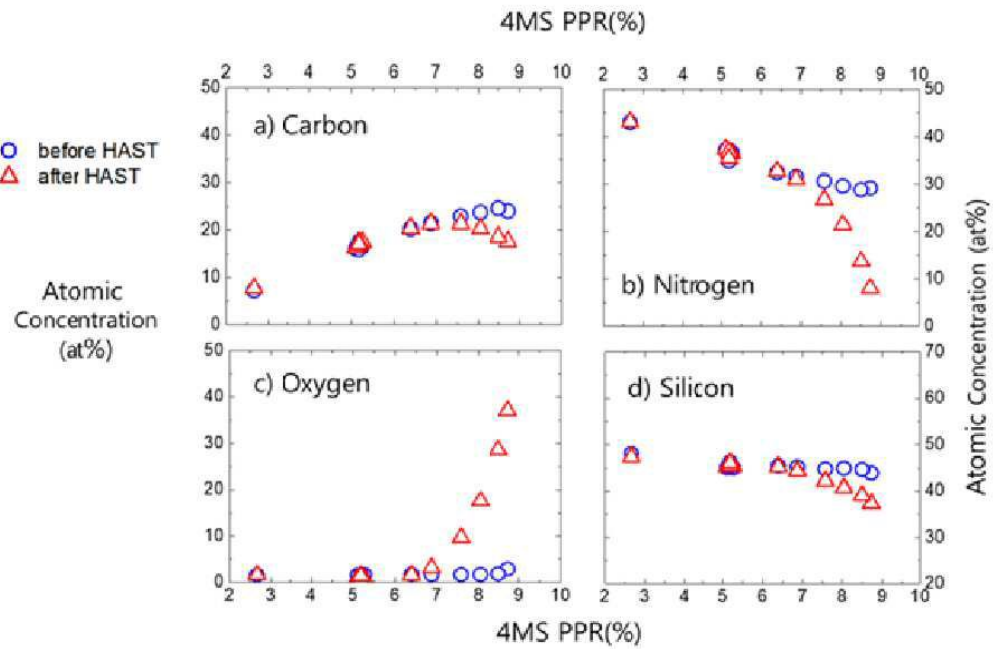
도면8



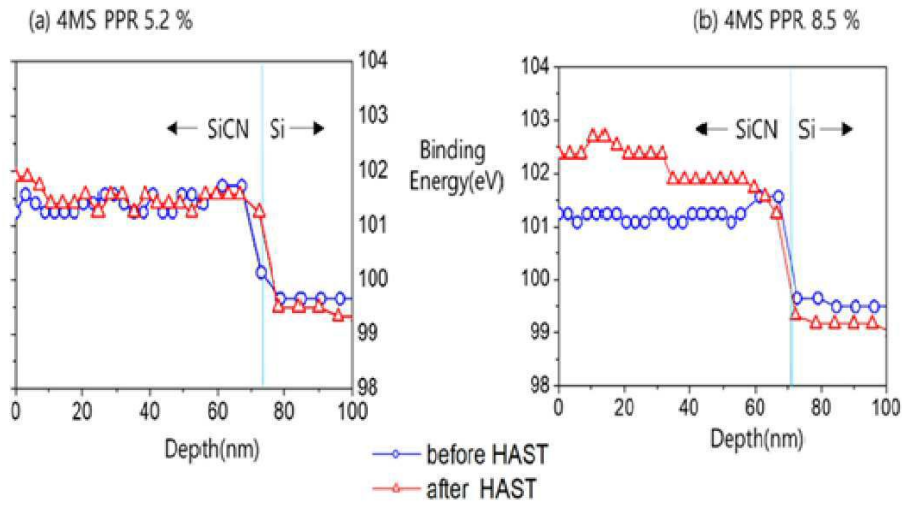
도면9



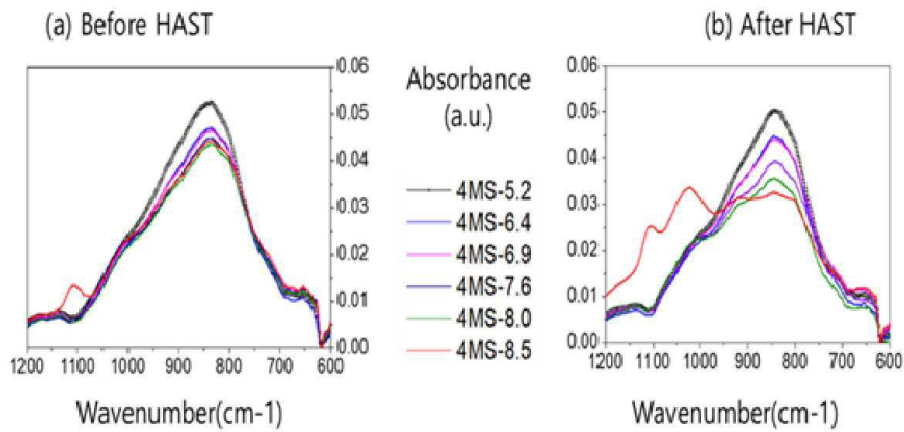
도면10



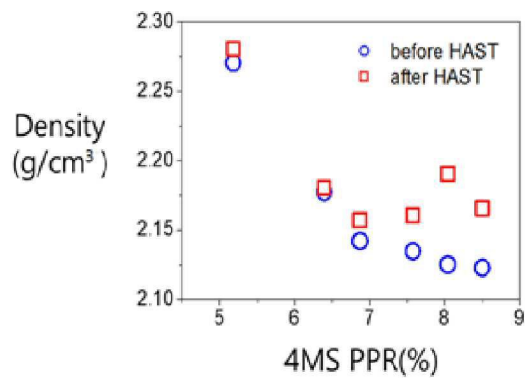
도면11



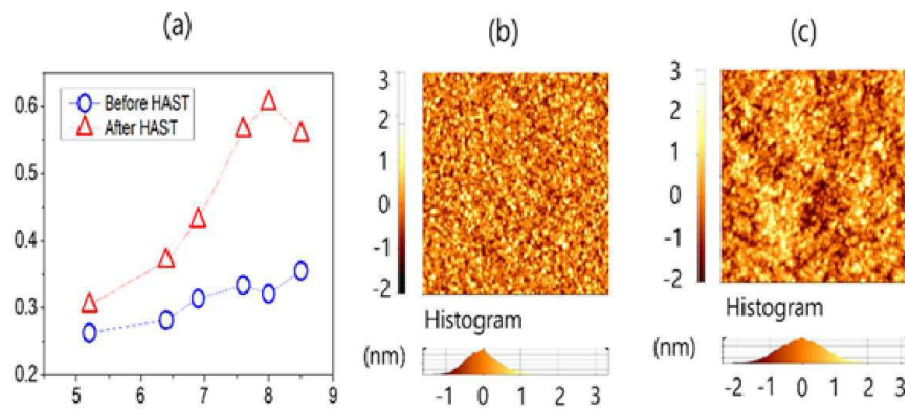
도면12



도면13



도면14



도면15

