



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0119545
(43) 공개일자 2019년10월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 21/02 (2006.01) H01L 21/324 (2017.01)
(52) CPC특허분류
H01L 21/02172 (2013.01)
H01L 21/324 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0043229
(22) 출원일자 2019년04월12일
심사청구일자 2019년04월12일
(30) 우선권주장
1020180042600 2018년04월12일 대한민국(KR)

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
김덕기
서울특별시 노원구 노원로 62 효성화운트빌 309동 703호
(74) 대리인
특허법인이상

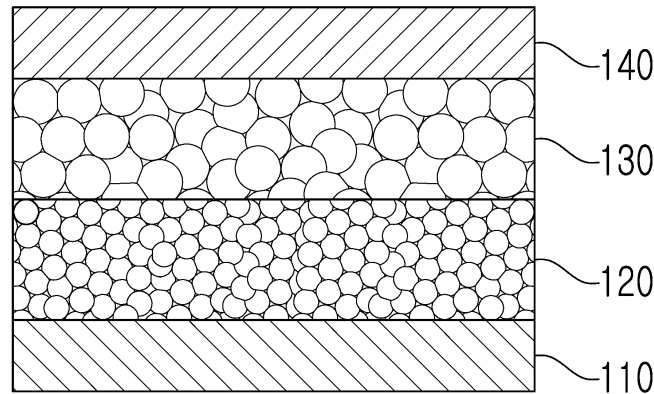
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 양방향 정류 특성이 부여된 저항 변화 메모리 소자 및 이의 제조방법

(57) 요약

저항 변화 메모리 소자 및 이의 제조방법이 제공된다. 저항 변화 메모리 소자는 제 1 전극을 포함한다. 상기 제 1 전극 상에 다수의 결정입자들을 구비하고, 바이폴라 다이오드 스위칭을 보여주는 제1 구리 산화물막이 위치한다. 상기 제1 구리 산화물막 상에 다수의 결정입자들을 구비하고, 결정입자 경계 내에 구리 필라멘트의 형성 또는 파괴에 의해 바이폴라 저항성 스위칭을 보여주는 제2 구리 산화물막이 위치한다. 상기 제2 구리 산화물막 상에 제 2 전극이 위치한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 2924/10672 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711057655
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 나노·소재기술개발
연구과제명 M3D 집적 초절전 아키텍처 구현을 위한 저온공정 및 원자스위치 소자 개발
기 여 율 25/100
주관기관 성균관대학교(자연과학캠퍼스)
연구기간 2017.07.01 ~ 2018.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711046519
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 한-인도과학기술협력확충사업
연구과제명 유기태양전지 효율 및 신뢰성 향상을 위한 전극 연구
기 여 율 25/100
주관기관 세종대학교산학협력단
연구기간 2017.05.01 ~ 2018.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345262298
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(교육부)
연구과제명 초절전 원자 스위치 소자용 산소공공 방지막을 가진 이중층 고체 전해질 및 열역학적 동작
기구 연구
기 여 율 25/100
주관기관 세종대학교산학협력단
연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711074155
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 전자정보디바이스산업원천기술개발(정보화)
연구과제명 공정 조건에 따른 박막 stress 변화에 대한 이론적 해석 및 simulation model 개발
기 여 율 25/100
주관기관 세종대학교산학협력단
연구기간 2018.04.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

제 1 전극;

상기 제1 전극 상에 다수의 결정입자들을 구비하고, 바이폴라 다이오드 스위칭을 보여주는 제1 구리 산화물막;

상기 제1 구리 산화물막 상에 다수의 결정입자들을 구비하고, 결정입자 경계 내에 구리 필라멘트의 형성 또는 파괴에 의해 바이폴라 저항성 스위칭을 보여주는 제2 구리 산화물막; 및

상기 제2 구리 산화물막 상에 제 2 전극을 포함하는 저항 변화 메모리 소자.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 구리 산화물막은 Cu_{1+x}O ($0 \leq x \leq 0.2$)의 조성을 나타내는 저항 변화 메모리 소자.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제1 구리 산화물막은 XRD 분석시, 2θ 가 30 내지 40의 범위 내에 (110), $(\overline{1}11)$, 및 (111) 피크들을 나타내는 저항 변화 메모리 소자.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 제1 구리 산화물막은 XRD 분석시, 2θ 가 48 내지 50의 범위 내에서 $(\overline{2}02)$ 피크를 더 나타내는 저항 변화 메모리 소자.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 제1 구리 산화물막은 단일 이온화된 산소공공(V_0^+)을 이중 이온화된 산소공공(V_0^{++}) 대비 더 많은 양으로 함유하는 저항 변화 메모리 소자.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 제2 구리 산화물막은 이중 이온화된 산소공공(V_0^{++})을 단일 이온화된 산소공공(V_0^+) 대비 더 많은 양으로 함유하는 저항 변화 메모리 소자.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 제2 구리 산화물막은 상기 제1 구리 산화물막 대비 구리 양이온의 함량이 많은 저항 변화 메모리 소자.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 제2 구리 산화물막은 XRD 분석시, 2θ 가 30 근처에서 (110) 피크를 나타내는 저항 변화 메모리 소자.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 제2 구리 산화물막은 2θ 가 35 내지 40의 범위 내에서 (111)피크와 2θ 가 40 내지 45의 범위 내에서 (102)피크를 나타내는 저항 변화 메모리 소자.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 제2 구리 산화물막은 Cu_{2+x}O ($0 \leq x \leq 0.2$)의 조성을 갖는 저항 변화 메모리 소자.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 제2 구리 산화물막은 평균 결정입자의 크기가 상기 제1 구리 산화물막에 비해 큰 저항 변화 메모리 소자.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 제2 구리 산화물막은 상기 제1 구리 산화물막에 비해 면저항이 더 높은 저항 변화 메모리 소자.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 제1 전극과 상기 제2 전극은 상기 구리 산화물막들과 반응성이 없는 전도성 막인 저항 변화 메모리 소자.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

상기 제1 전극과 상기 제2 전극은 서로에 관계없이 Pt, Ru, Au, TiN, TaN, 또는 ITO (Indium Tin Oxide)인 저항 변화 메모리 소자.

청구항 15

제1 전극을 제공하는 단계;

제1 전극 상에 다수의 결정입자들을 구비하고, 바이폴라 다이오드 스위칭을 보여주는 제1 구리 산화물막을 형성하는 단계;

상기 제1 구리 산화물막 상에 다수의 결정입자들을 구비하고, 결정입자 경계 내에 구리 필라멘트의 형성 또는 파괴에 의해 바이폴라 저항성 스위칭을 보여주는 제2 구리 산화물막을 형성하는 단계; 및

상기 제2 구리 산화물막 상에 제 2 전극을 형성하는 단계를 포함하는 저항 변화 메모리 소자 제조방법.

청구항 16

청구항 14에 있어서,

상기 제1 구리 산화물막과 상기 제2 구리 산화물막 중 적어도 어느 하나는 구리 산화물 입자 분산액을 코팅한 후 이를 열처리 하여 형성하는 저항 변화 메모리 소자 제조방법.

청구항 17

청구항 16에 있어서,

상기 제1 구리 산화물막을 구리 산화물 입자 분산액을 코팅한 후 이를 열처리하여 형성하고,

상기 열처리하는 비활성 기체 대비 산소가 많은 분위기에서 수행하는 저항 변화 메모리 소자 제조방법.

청구항 18

청구항 16에 있어서,

상기 제2 구리 산화물막을 구리 산화물 입자 분산액을 코팅한 후 이를 열처리하여 형성하고,

상기 열처리하는 산소 대비 비활성 기체가 많은 분위기에서 수행하는 저항 변화 메모리 소자 제조방법.

청구항 19

제 1 전극;

상기 제1 전극 상에 다수의 결정입자들을 구비하고, 단일 이온화된 산소공공(V_0^+)을 이중 이온화된 산소공공(V_0^{++}) 대비 더 많은 양으로 함유하는 제1 구리 산화물막;

상기 제1 구리 산화물막 상에 다수의 결정입자들을 구비하고, 이중 이온화된 산소공공(V_0^{++})을 단일 이온화된 산소공공(V_0^+) 대비 더 많은 양으로 함유하는 제2 구리 산화물막; 및

상기 제2 구리 산화물막 상에 제 2 전극을 포함하는 저항 변화 메모리 소자.

청구항 20

청구항 19에 있어서,

상기 제1 구리 산화물막은 $Cu_{1+x}O$ ($0 \leq x \leq 0.2$)의 조성을 갖고,

상기 제2 구리 산화물막은 $Cu_{2+x}O$ ($0 \leq x \leq 0.2$)의 조성을 갖는 저항 변화 메모리 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 반도체 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 저항 변화 메모리 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 저항 변화 메모리로 상용화된 플래시 메모리의 경우, 전하저장층 내에 전하를 저장 또는 제거함에 따른 문턱 전압의 변화를 사용한다. 상기 전하저장층은 폴리 실리콘막인 부유 게이트 또는 실리콘 질화막인 전하 트랩층일 수 있다. 최근, 상기 플래시 메모리 소자에 비해 소비전력이 낮고 집적도가 높은 새로운 차세대 저항 변화 메모리 소자들이 연구되고 있다. 상기 차세대 저항 변화 메모리 소자들의 예로는 상변화형 메모리 소자(phase change RAM; PRAM), 자기 메모리 소자(magnetic RAM; MRAM) 및 저항 변화 메모리 소자(resistance change RAM; ReRAM)가 있다.

[0003] 상기 저항 변화 메모리 소자를 어레이로서 구현하기 위해서는, 메모리 특성을 나타내는 저항 변화 소자와 더불어 이 저항 변화 소자에 전기적으로 연결된 선택 소자를 구비하는 것이 일반적이다. 상기 선택 소자는 트랜지스터 또는 다이오드일 수 있다. 그러나, 트랜지스터는 펀치 스루(punch through)와 같은 단채널 효과(short channel effect)로 인해 소자 사이즈 감소에 한계가 있다. 또한, 다이오드는 한 방향으로만 전류를 흐르게 하므로, 저항 변화 소자와 같이 양 극성에서 저항 변화 특성을 나타내는 바이폴라 소자에는 적절하지 않은 단점이 있다.

[0004] 또한, 이러한 선택 소자를 형성하기 위해서는 추가적으로 많은 공정들이 진행되어야 한다. 예를 들어, 트랜지스터의 경우, 게이트 전극의 형성, 소오스/드레인 영역들의 형성, 및 소오스/드레인 전극들을 형성하여야 한다. 또한, 다이오드의 경우, n형 반도체와 p형 반도체를 형성하여야 하고 또한 상기 저항변화 소자에 전기적으로 연

결하기 위한 전극을 형성하여야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 추가의 선택소자를 구비하지 않고도 선택 소자 특성을 포함하는 저항 변화 메모리 소자를 제공함에 있다.
- [0006] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 실시예는 저항 변화 메모리 소자는 제 1 전극을 포함한다. 상기 제1 전극 상에 다수의 결정입자들을 구비하고, 바이폴라 다이오드 스위칭을 보여주는 제1 구리 산화물막이 위치한다. 상기 제1 구리 산화물막 상에 다수의 결정입자들을 구비하고, 결정입자 경계 내에 구리 필라멘트의 형성 또는 파괴에 의해 바이폴라 저항성 스위칭을 보여주는 제2 구리 산화물막이 위치한다. 상기 제2 구리 산화물막 상에 제 2 전극이 위치한다.
- [0008] 상기 제1 구리 산화물막은 Cu_{1+x}O ($0 \leq x \leq 0.2$)의 조성을 나타낼 수 있다. 상기 제1 구리 산화물막은 XRD 분석시, 2θ 가 30 내지 40의 범위 내에 (110), $(\bar{1}11)$, 및 (111) 피크들을 나타낼 수 있다. 상기 제1 구리 산화물막은 XRD 분석시, 2θ 가 48 내지 50의 범위 내에서 (202) 피크를 더 나타낼 수 있다. 상기 제1 구리 산화물막은 단일 이온화된 산소공공(V_0^+)을 이중 이온화된 산소공공(V_0^{++}) 대비 더 많은 양으로 함유할 수 있다.
- [0009] 상기 제2 구리 산화물막은 이중 이온화된 산소공공(V_0^{++})을 단일 이온화된 산소공공(V_0^+) 대비 더 많은 양으로 함유할 수 있다. 상기 제2 구리 산화물막은 상기 제1 구리 산화물막 대비 구리 양이온의 함량이 많을 수 있다. 상기 제2 구리 산화물막은 XRD 분석시, 2θ 가 30 근처에서 (110) 피크를 나타낼 수 있다. 상기 제2 구리 산화물막은 2θ 가 35 내지 40의 범위 내에서 (111)피크와 2θ 가 40 내지 45의 범위 내에서 (102)피크를 나타낼 수 있다. 상기 제2 구리 산화물막은 Cu_{2+x}O ($0 \leq x \leq 0.2$)의 조성을 가질 수 있다. 상기 제2 구리 산화물막은 평균 결정입자의 크기가 상기 제1 구리 산화물막에 비해 클 수 있다. 상기 제2 구리 산화물막은 상기 제1 구리 산화물막에 비해 면저항이 더 높을 수 있다.
- [0010] 상기 제1 전극과 상기 제2 전극은 상기 구리 산화물막들과 반응성이 없는 전도성 막일 수 있다. 상기 제1 전극과 상기 제2 전극은 서로에 관계없이 Pt, Ru, Au, TiN, TaN, 또는 ITO (Indium Tin Oxide)일 수 있다.
- [0011] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 실시예는 저항 변화 메모리 소자 제조방법을 제공한다. 먼저, 제1 전극을 제공한다. 제1 전극 상에 다수의 결정입자들을 구비하고, 바이폴라 다이오드 스위칭을 보여주는 제1 구리 산화물막을 형성한다. 상기 제1 구리 산화물막 상에 다수의 결정입자들을 구비하고, 결정입자 경계 내에 구리 필라멘트의 형성 또는 파괴에 의해 바이폴라 저항성 스위칭을 보여주는 제2 구리 산화물막을 형성한다. 상기 제2 구리 산화물막 상에 제 2 전극을 형성한다.
- [0012] 상기 제1 구리 산화물막과 상기 제2 구리 산화물막 중 적어도 어느 하나는 구리 산화물 입자 분산액을 코팅한 후 이를 열처리 하여 형성할 수 있다. 상기 제1 구리 산화물막을 구리 산화물 입자 분산액을 코팅한 후 이를 열처리하여 형성하고, 상기 열처리는 비활성 기체 대비 산소가 많은 분위기에서 수행할 수 있다. 상기 제2 구리 산화물막을 구리 산화물 입자 분산액을 코팅한 후 이를 열처리하여 형성하고, 상기 열처리는 산소 대비 비활성 기체가 많은 분위기에서 수행할 수 있다.
- [0013] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 실시예는 저항 변화 메모리 소자의 다른 예를 제공한다. 상기 저항 변화 메모리 소자는 제1 전극을 포함한다. 상기 제1 전극 상에 다수의 결정입자들을 구비하고, 단일 이온화된 산소공공(V_0^+)을 이중 이온화된 산소공공(V_0^{++}) 대비 더 많은 양으로 함유하는 제1 구리 산화물막이 위치한다. 상기 제1 구리 산화물막 상에 다수의 결정입자들을 구비하고, 이중 이온화된 산소공공(V_0^{++})을 단일 이

온화된 산소공공(V_o^+) 대비 더 많은 양으로 함유하는 제2 구리 산화물막이 위치한다. 상기 제2 구리 산화물막 상에 제 2 전극이 위치한다.

발명의 효과

- [0014] 상술한 바와 같이 본 발명 실시예에 따른 저항 변화 메모리 소자는 추가적인 다이오드 혹은 트랜지스터 등의 선택 소자가 연결되지 않더라도, 마치 선택소자가 연결된 것처럼 동작할 수 있다. 따라서, 이러한 저항변화 메모리 소자를 크로스 포인트 어레이로 형성하더라도, 셀간 간섭없이 프로그래밍된 데이터를 읽어낼 수 있다.
- [0015] 또한, 저비용 용액법을 사용하여 형성된 Cu_xO 박막의 저항 스위칭 제어는 어닐링 분위기의 조절을 통한 고유점 결합의 고의적 조작에 기초하여 수행될 수 있고 전기 화학적으로 활성인 Cu 상부 전극이 없는 경우에도 Cu interstitial을 사용하여 금속 Cu 필라멘트를 생성할 수 있다.
- [0016] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 저항 변화 메모리 소자를 나타낸 단면도이다. 이 소자는 저항 변화 메모리 어레이 중 단위 셀일 수 있다.
- 도 2a 내지 도 2g는 본 발명의 일 실시예에 따른 저항 변화 메모리 단위 셀의 전류-전압 특성을 설명하기 위한 단면도들이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 저항 변화 메모리 단위 셀의 전류-전압 그래프이다.
- 도 4는 제조예 1 내지 6에 따른 제조과정 중 얻어진 Cu_xO 박막에 대한 XRD 스펙트럼(a)과 라만 스펙트럼(b)을 나타낸다.
- 도 5는 제조예들 1 내지 6에 따른 제조과정 중 얻어진 Cu_xO 박막들의 결정립 크기와 표면 거칠기를 나타낸 그래프(a)와 면저항을 나타낸 그래프(b)이다.
- 도 6은 제조예들 1 내지 3, 5, 및 6에 따른 제조과정 중 얻어진 Cu_xO 박막들의 PL(photoluminescence) 그래프(a)와 산소 공공들에 관련된 피크의 강도를 나타낸 히스토그램(b)을 나타낸다.
- 도 7은 제조예들 2 내지 6에 따른 Au/ Cu_xO /ITO 소자들의 IV 특성을 나타낸다.
- 도 8은 (a) 열 저항 계수 계산을 위한 온도 함수로서 제조예 3에 따른 소자의 저저항 상태(LRS)의 온도에 따른 저항을 나타낸 그래프와 (b) 제조예 2 및 제조예3의 V_{SET}/V_{RESET} 의 변화를 나타내는 그래프이다.
- 도 9는 제조예 2 (20 % 0-20M)에 따른 Cu_xO 의 AFM 이미지와 이를 적용한 소자 단면도(a)와 제조예 3 (20 % 0-40M)에 따른 Cu_xO 의 AFM 이미지와 이를 적용한 소자 단면도(b)를 나타낸다.
- 도 10은 제조예 3에 따른 소자 (20% 0-40M)의 (a) 실온 및 85 °C에서 LRS 및 HRS 유지 특성을 나타낸 그래프와 (b) LRS와 HRS 사이의 변환을 반복하는 사이클 수에 따른 LRS와 HRS에서의 저항을 나타내는 그래프를 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 층이 다른 층 또는 기판 "상"에 있다고 언급되어지는 경우에 그것은 다른 층 또는 기판 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 층이 개재될 수도 있다.
- [0019]
- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 저항 변화 메모리 소자를 나타낸 단면도이다. 이 소자는 저항 변화 메모리 어레이 중 단위 셀일 수 있다.
- [0021] 도 1을 참조하면, 기판(미도시) 상에 제1 전극(110)을 형성할 수 있다. 제1 전극(110)은 후술하는 구리 산화물

막과 반응성이 없는 전도성 막으로, Pt, Ru, Au, TiN, TaN, 또는 ITO (Indium Tin Oxide)일 수 있다. 이 때, 반응성이 없다는 것은 전극을 구성하는 금속이 구리 산화물막 내로 확산되거나 혹은 구리 산화물막 내의 산소에 의해 전극이 산화되지 않음을 의미할 수 있다.

[0022] 상기 제1 전극(110) 상에 제1 구리 산화물막(120)을 형성할 수 있다. 상기 제1 구리 산화물막(120)은 Cu_{1+x}O ($0 \leq x \leq 0.2$ 구체적으로 $0 \leq x \leq 0.1$ 더 구체적으로 $0 \leq x \leq 0.05$)의 조성, 일 예로서 CuO 의 조성을 가질 수 있다. 상기 제1 구리 산화물막(120)은 다수의 결정입자들을 구비하는 다결정질막으로, 상기 결정입자들 사이의 계면들에 다수의 결정결합 예를 들어, 침입형 구리(Cu interstitial, Cu_i) 및 산소공공을 가질 수 있다. 상기 제1 구리 산화물막(120)은 XRD 분석시, 2θ 가 30 내지 40의 범위 내에 (110), $(\bar{1}\bar{1}1)$, 및 (111) 세가지 피크들을 나타낼 을 참고할 때, CuO 단사정계 상 (monoclinic phase)일 수 있다. 상기 제1 구리 산화물막(120)은 XRD 분석시, 2θ 가 48 내지 50의 범위 내에서 $(\bar{2}02)$ 피크 또한 나타낼 수 있다. 상기 산소공공 중에서 단일 이온화된 산소공공(V_0^+)이 이중 이온화된 산소공공(V_0^{++}) 대비 더 많은 양으로 함유될 수 있다. 이에 더하여, 상기 구리 산화물막 (120)은 약 3 내지 8nm, 구체적으로 약 5 내지 7nm의 평균 결정입자 크기를 가질 수 있고, 약 10^6 내지 10^7 Ω/sq 의 면저항을 나타낼 수 있다.

[0023] 이러한 제1 구리 산화물막(120)은 저항 전환을 유도하기에 충분하지 않은 침입형 구리 양이온을 함유하기는 하지만, 이의 양단에 바이어스 전압이 가해질 때 상대적으로 음의 전압이 가해지는 음극 방향으로서는 침입형 구리 양이온이 이동하고 상대적으로 양의 전압이 가해지는 양극 방향으로서는 구리 격자점이 남아, 충분한 침입형 구리 양이온이 이동하게 되는 특정 전압 즉, 문턱전압 이상의 바이어스 전압하에서는 양극 근처에 p형층이 음극 근처에 n형층이 형성될 수 있다. 양극 근처에 p형층이 음극 근처에 n형 층이 형성된 경우, 양단의 전극 사이에 개재된 제1 구리 산화물막(120)에는 순방향 바이어스가 가해진 것과 같이 턴-온될 수 있다. 이는 바이어스 전압의 방향에 관계없이 동일하게 일어날 수 있어, 양단의 전극 사이에 개재된 제1 구리 산화물막(120)은 양극성 다이오드 스위칭(bipolar diode switching) 혹은 양방향 정류 특성(bidirectional rectification)을 나타낼 수 있다. 이러한 점에서, 제1 구리 산화물막(120)은 금속-절연체 전이를 나타낼 수 있는 막으로 간주될 수도 있다.

[0024] 상기 제1 구리 산화물막(120)을 형성하는 방법은 스퍼터링 등의 물리적 기상증착, 원자층 증착법 등의 화학적 기상증착, 또는 용액법을 사용하여 형성할 수 있다. 일 예로, 용액법의 경우 구리 산화물 입자 분산액을 상기 제1 전극(110) 상에 코팅한 후, 이를 건조 및 열처리하여 상기 제1 구리 산화물막(120)을 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 구리 산화물 입자는 졸-겔 법을 사용하여 얻어진 것으로서, 대략적으로 CuO 의 조성을 가질 수 있다. 상기 분산액 내의 분산매는 극성 비양자성 용매, 일 예로서 케톤계 용매일 수 있다. 또한, 상기 분산액 내에 바인더를 더 추가할 수도 있다. 상기 바인더는 실리케이트일 수 있다. 상기 열처리는 비활성 기체 대비 산소가 많은 분위기 일 예로서, 80 내지 100% 산소와 나머지의 비활성 기체를 포함하는 분위기에서 10 내지 30 분 일 예로서, 15 내지 25분 동안 수행할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 열처리 온도는 250 내지 350°C, 예를 들어, 280 내지 320°C일 수 있다.

[0025] 제1 구리 산화물막(120)은 약 10 nm 내지 500 nm의 두께를 가질 수 있다.

[0026] 상기 제1 구리 산화물막(120) 상에 제2 구리 산화물막(130)을 형성할 수 있다. 상기 제2 구리 산화물막(130)은 적어도 일부에서, Cu_{2+x}O ($0 \leq x \leq 0.2$ 구체적으로 $0 \leq x \leq 0.1$ 더 구체적으로 $0 \leq x \leq 0.05$)의 조성, 일 예로서 Cu_2O 의 조성을 가질 수 있다. 상기 제2 구리 산화물막(130) 또한 다수의 결정입자들을 구비하는 다결정질막으로, 상기 결정입자들 사이의 계면들에 다수의 결정결합 예를 들어, 침입형 구리(Cu interstitial, Cu_i) 및 산소공공을 가질 수 있다. 상기 제2 구리 산화물막(130)은 XRD 분석시, 2θ 가 30 근처에서 (110) 피크를 나타낼 수 있다. 나아가, 상기 제2 구리 산화물막(130)은 2θ 가 35 내지 40의 범위 내에서 (111)피크와 2θ 가 40 내지 45의 범위 내에서 (102)피크를 나타낼 수 있다. 이는 상기 제2 구리 산화물막(130)이 Cu_2O 큐빅 상(cubic phase)을 가질 수 있음을 의미할 수 있다. 상기 제2 구리 산화물막(130)은 상기 산소공공 중에서 이중 이온화된 산소공공(V_0^{++})을 단일 이온화된 산소공공(V_0^+) 대비 더 많은 양으로 함유할 수 있다. 이중 이온화된 산소공공(V_0^{++})은 침입형 구리 양이온의 함량과 비례할 수 있으므로, 상기 제2 구리 산화물막(130)은 단일 이온화된 산소공공(V_0^+)

⁺)을 이중 이온화된 산소공공(V_0^{++}) 대비 더 많은 양으로 함유하는 상기 제1 구리 산화물막(120) 대비 침입형 구리 양이온의 함량이 많을 수 있다. 이에 더하여, 일 예에서, 상기 제2 구리 산화물막 (130)은 약 10 내지 20nm, 구체적으로 약 12 내지 17nm의 평균 결정입자 크기를 가질 수 있고, 약 10^7 내지 10^9 Ω/sq 의 면저항을 나타낼 수 있다. 이와 같이, 상기 제2 구리 산화물막 (130)은 상기 제1 구리 산화물막(120) 대비 산소에 대한 구리의 함량이 높고, 메인 결정상이 다르고, 평균 결정입자의 크기가 상기 제1 구리 산화물막(120)에 비해 크고, 면저항 또한 더 높을 수 있다.

[0027] 이러한 제2 구리 산화물막(130)은 바이폴라 저항성 스위칭을 나타내고, 이는 도 2a 내지 도 2g를 참고하여 후술된다.

[0028] 상기 제2 구리 산화물막(130)을 형성하는 방법은 스퍼터링 등의 물리적 기상증착, 원자층 증착법 등의 화학적 기상증착, 또는 용액법을 사용하여 형성할 수 있다. 일 예로, 용액법의 경우 구리 산화물 입자 분산액을 상기 제1 구리 산화물막(120) 상에 코팅한 후, 이를 건조 및 열처리하여 상기 제2 구리 산화물막(130)을 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 구리 산화물 입자는 졸-겔 법을 사용하여 얻어진 것으로서, 대략적으로 CuO의 조성을 가질 수 있다. 상기 분산액 내의 분산매는 극성 비양자성 용매, 일 예로서 케톤계 용매일 수 있다. 또한, 상기 분산액 내에 바인더를 더 추가할 수도 있다. 상기 바인더는 실리케이트일 수 있다. 상기 열처리는 산소 대비 비활성 기체가 많은 분위기 일 예로서, 10 내지 30% 산소와 나머지의 비활성 기체를 포함하는 분위기에서 10 내지 50분 일 예로서, 15분 내지 45분, 구체적으로는 35 내지 45분 동안 수행할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 열처리 온도는 250 내지 350℃, 예를 들어, 280 내지 320℃일 수 있다. 그러나, 이에 한정되지 않고 다른 별도의 기판 상에 상술한 바와 같이 용액법 및 열처리를 사용하여 구리 산화물막을 형성한 후, 형성된 구리 산화물막을 상기 제1 구리 산화물막(120) 상으로 전사할 수도 있다.

[0029] 제2 구리 산화물막(130)은 약 10 nm 내지 500 nm의 두께를 가질 수 있다.

[0030] 상기 제2 구리 산화물막(130) 상에 제2 전극(140)을 형성할 수 있다. 제2 전극(140)은 상기 구리 산화물막과 반응성이 없는 전도성 막으로, Pt, Ru, Au, TiN, TaN, 또는 ITO (Indium Tin Oxide)일 수 있다. 제1 전극 (110)과 제2 전극(140)은 서로 같거나 다른 물질막들일 수 있다.

[0031] 위에서 기판(미도시) 상에 제1 전극(110), 제1 구리 산화물막(120), 제2 구리 산화물막(130), 및 제2 전극(140)을 형성하는 순서로 설명하였으나, 이에 한정되지 않고 기판(미도시) 상에 제2 전극(140), 제2 구리 산화물막 (130), 제1 구리 산화물막(120), 및 제1 전극(110)의 순서로 형성하는 것도 가능하다.

[0032] 또한, 제1 구리 산화물막(120)과 제2 구리 산화물막(130) 사이에 구리 산화물막과 반응성이 없는 전도성 막으로, Pt, Ru, Au, TiN, TaN, 또는 ITO (Indium Tin Oxide) 등의 중간 전극(미도시)을 형성할 수도 있다.

[0034] 도 2a 내지 도 2g는 본 발명의 일 실시예에 따른 저항 변화 메모리 단위 셀의 전류-전압 특성을 설명하기 위한 단면도들이다. 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 저항 변화 메모리 단위 셀의 전류-전압 그래프이다.

[0035] 도 2a 및 도 3을 참조하면, 제1 전극(110)에 기준전압 예를 들어, 그라운드 전압(V_0)을 인가한 상태에서, 제2 전극(140)에 0V에서 제1 문턱 전압($V_{th(-)}$) 미만의 절대값을 가지는 $V_1(-)$ 까지의 음의 바이어스 전압(V_n)을 인가한다(P1). 이 때, 음의 바이어스 전압이 인가되는 제2 전극(140)에 접하는 제2 구리 산화물막(130)의 결정입계 내에 주로 위치한 구리 이온은 제2 전극(140) 방향으로 이동하여 제2 전극(140) 상에서 환원되어 금속 구리로 침전되면서, 제2 전극(140) 표면으로부터 제2 구리 산화물막(130) 내의 결정입계를 따라 성장된 구리 필라멘트(F)를 형성할 수 있다. 그러나, 상기 구리 필라멘트(F)는 제1 구리 산화물막(120)에 접촉할 수 있을 정도로 성장하지는 못한다. 그 결과, 상기 제2 구리 산화물막(130)은 고저항 상태(HRS)를 유지한다. 한편, 제1 구리 산화물막(120)에서는 음의 전압이 가해지는 제2 전극(140) 방향으로 구리 양이온이 이동하기는 하지만, pn 접합을 형성할 수 있을 정도로 충분한 구리 양이온 이동을 유도할 수 있는 유효한 음의 전계가 인가되지 못하여, 오프(off) 상태를 유지한다(P1 상태: HRS/OFF).

[0036] 도 2b 및 도 3을 참조하면, 상기 제2 전극(140)에 $V_1(-)$ 에서 제1 문턱 전압($V_{th(-)}$)을 거쳐 후술하는 셋 전압(V_{set}) 미만의 절대값을 가지는 $V_2(-)$ 까지의 음의 바이어스 전압(V_n)을 인가한다(P2). 상기 제2 전극(140)에 제1 문턱 전압($V_{th(-)}$)이 인가될 때, 상기 제1 구리 산화물막(120)은 저항이 크게 감소하여 온(on) 상태로 변화된다. 구체적으로, 상기 제2 전극(140)에 인가되는 제1 문턱 전압($V_{th(-)}$)은, 제1 구리 산화물막(120) 내에서

음의 전압이 가해지는 제2 전극(140) 방향으로는 구리 양이온(Cu_i^+)이 이동하여 형성한 p형 영역(122)과 상대적으로 양의 전압이 가해지는 제1 전극(110) 방향으로는 구리 격자점(Cu_L)이 남아 형성한 n형 영역(121)이 pn 접합을 형성할 수 있을 정도로 충분한 전계를 제1 구리 산화물막(120)에 인가할 수 있고, 그 결과 제1 구리 산화물막(120)의 pn 접합에는 순방향 바이어스가 인가됨에 따라 오프(off) 상태에서 온 상태로 턴온될 수 있다. 한편, 제2 구리 산화물막(130) 내에는 구리 필라멘트(F)가 도 2a에서 설명한 상태(P1) 대비 더 성장하기는 하지만 제1 구리 산화물막(120)에 접촉할 수 있을 정도로 성장하지는 못한다. 그 결과, 상기 제2 구리 산화물막(130)은 고저항 상태(HRS)를 유지한다. (P2 상태: HRS/ON).

[0037] 도 2c 및 도 3을 참조하면, 상기 제2 전극(140)에 $V_2(-)$ 에서 셋 전압(V_{set})을 거쳐 가해지는 전압의 절대값을 줄이되 제1 문턱 전압($V_{\text{th}}(-)$) 초과와 절대값을 가지는 $V_3(-)$ 까지의 음의 바이어스 전압(V_n)을 인가한다(P3). 셋 전압(V_{set})에 이르면, 상기 제2 구리 산화물막(130) 내에는 계속적으로 축적된 구리 필라멘트(F)가 상기 제1 구리 산화물막(120)에 접촉하게 되고, 이에 따라 상기 제2 구리 산화물막(130)은 저저항 상태(LRS)로 스위칭된다. 그 후에도 이러한 저저항 상태(LRS)가 유지된다. 한편, 제1 구리 산화물막(120)은 온(on) 상태를 유지한다. 그 결과, 소자는 턴온될 수 있다(P3 상태: LRS/ON).

[0038] 도 2d 및 도 3을 참조하면, 상기 제2 전극(140)에 $V_3(-)$ 에서 제1 문턱 전압($V_{\text{th}}(-)$)을 다시 거쳐 0V까지, 그리고 0V를 지나 제2 문턱 전압($V_{\text{th}}(+)$) 미만의 값을 갖는 $V_4(+)$ 까지의 바이어스 전압($V_{n,p}$)을 인가한다(P4). 상기 제1 구리 산화물막(120)은 제1 문턱 전압($V_{\text{th}}(-)$)보다 절대값이 작은 전압이 인가될 때, 형성된 pn 접합이 해제되어 저항이 크게 증가하여 오프(off) 상태로 변화된다. 한편, 상기 제2 구리 산화물막(130) 내에는 상기 구리 필라멘트(F)가 상기 제1 구리 산화물막(120)에 접촉한 저저항 상태(LRS)가 유지된다(P4 상태: LRS/OFF).

[0039] 도 2e 및 도 3을 참조하면, 상기 제2 전극(140)에 $V_4(+)$ 에서 제2 문턱 전압($V_{\text{th}}(+)$)을 지나 리셋 전압(V_{reset}) 미만의 값을 갖는 $V_5(+)$ 까지의 양의 바이어스 전압(V_p)을 인가한다(P5). 상기 제2 전극(140)에 제2 문턱 전압($V_{\text{th}}(+)$)이 인가될 때, 상기 제1 구리 산화물막(120) 내에서 상대적으로 음의 전압이 가해지는 제1 전극(110) 방향으로는 구리 양이온(Cu_i^+)이 이동하여 형성한 p형 영역(122)과 상대적으로 양의 전압이 가해지는 제2 전극(140) 방향으로는 구리 격자점(Cu_L)이 남아 형성한 n형 영역(121)이 pn 접합을 형성하고, 여기에 순방향의 바이어스가 걸리므로 저항이 크게 감소하여 상기 제1 구리 산화물막(120)은 온(on) 상태로 변화된다. 한편, 양의 바이어스 전압이 인가되는 제2 전극(140)에 접하는 제2 구리 산화물막(130) 내에 형성된 구리 필라멘트(F)에 유효한 양의 전계가 인가되지 못하여 상기 제2 전극(140)으로부터 떨어지지 않고 유지될 수 있다. 그 결과, 상기 제2 구리 산화물막(130)은 저저항 상태(LRS)를 유지한다(P5 상태: LRS/ON).

[0040] 도 2f 및 도 3을 참조하면, 상기 제2 전극(140)에 $V_5(+)$ 에서 리셋 전압(V_{reset})을 지나 값이 줄어드는 방향으로 바이어스 전압을 인가하되, 제2 문턱 전압($V_{\text{th}}(+)$) 초과와 값을 갖는 $V_6(+)$ 까지의 양의 바이어스 전압(V_p)을 인가한다(P6). 상기 제2 전극(140)에 리셋 전압(V_{reset})이 인가될 때, 상기 제2 구리 산화물막(130) 내의 구리 필라멘트(F)가 양의 전압이 인가되는 상기 제2 전극(140)에 접하는 부분은 전자를 제2 전극(140)으로 전달하면서 구리 이온으로 완전히 산화되어 상기 제2 전극(140)으로부터 이탈된다. 이에 따라, 상기 제2 구리 산화물막(130)은 고저항 상태(HRS)로 스위칭되고, 그 후에도 이러한 고저항 상태(HRS)가 유지된다. 한편, 상기 제1 구리 산화물막(120) 내에는 pn 접합이 유지되어 온(on) 상태를 유지한다(P6 상태: HRS/ON).

[0041] 도 2g 및 도 3을 참조하면, 상기 제2 전극(140)에 $V_6(+)$ 에서 제2 문턱 전압($V_{\text{th}}(+)$)을 지나 0V까지의 양의 바이어스 전압(V_p)을 인가한다(P7). 상기 제2 전극(140)에 제2 문턱 전압($V_{\text{th}}(+)$) 미만의 전압이 인가될 때, 상기 제1 구리 산화물막(120) 내의 pn 접합은 제거되어 저항이 크게 증가하여 오프(off) 상태로 변화된다. 한편, 상기 제2 구리 산화물막(130) 내의 구리 필라멘트(F)의 산화가 계속된다. 그 결과, 따라서, 상기 제2 구리 산화물막(130)은 고저항 상태(HRS)를 유지한다(P7 상태: HRS/OFF).

[0043] 이와 같이, 상기 제1 구리 산화물막(120)이 오프 상태에서는 상기 제2 구리 산화물막(130)이 LRS 상태에 있더라도(P4 상태) 소자 전체에 흐르는 전류는 낮은 상태 즉, 오프 상태에 있을 수 있다. 또한, 상기 제1 구리 산화물막(120)이 온 상태에 있을 때만, 상기 제2 구리 산화물막(130)이 LRS 상태(P3, P5) 또는 HRS 상태(P2, P6)에 있는지에 따라 전체 소자의 온 또는 오프 상태가 조절될 수 있다. 이는 본 발명의 일 실시예 따른 저항변화 메

모리 소자는 추가적인 다이오드 혹은 트랜지스터 등의 선택 소자가 연결되지 않더라도, 마치 선택소자가 연결된 것처럼 동작할 수 있다. 따라서, 이러한 저항변화 메모리 소자를 크로스 포인트 어레이로 형성하더라도, 셀간 간섭없이 프로그래밍된 데이터를 읽어낼 수 있다.

[0044] 또한, 저비용 용액법을 사용하여 형성된 Cu_xO 박막의 저항 스위칭 제어는 어닐링 분위기의 조절을 통한 고유점 결함의 고의적 조작에 기초하여 수행될 수 있고, 전기 화학적으로 활성인 Cu 상부 전극이 없는 경우에도 Cu interstitial을 사용하여 금속 Cu 필라멘트를 생성할 수 있다.

[0045] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0047] <소자 제조예>

[0048] 실온에서 3-목 증류 플라스크 내의 200ml 이소프로필 알콜 용액에 0.01M 구리(II)이소프로폭시드 (Copper(II) isopropoxide, Alfa Aesar사)를 마그네틱 교반(500rpm으로 30 분간)을 사용하여 용해시켰다. 상기 플라스크 내에 질산 및 황산 (99.9 wt%, Alfa Aesar사) 3ml에 용해된 0.01M 아세트산을 첨가하고 2 시간동안 교반하여 산 가수 분해를 수행하였다. 80 °C에서 회전식 증발기를 사용하여 감압 농축하여 평균 직경 30 nm의 CuO 나노 입자 분말을 얻었다. 습식 분쇄 분산 공정을 이용하여 CuO 나노 입자를 메틸이소부틸케톤 용액에 분산시켰다. 바 인더로서 2 wt%의 실리카이트 (SSK330T01, Ranco)(sodium silicate in PMA (Proplene Glycol Monomethyl Ether Acetate))를 사용하여 CuO 분산액을 얻었다.

[0049] 유리 기판을 아세톤, 이소프로필알콜 및 탈이온수로 초음파기에서 20분 동안 세정하고, 이어서 질소 건을 사용하여 건조시켰다. 상기 유리 기판 상에 100nm 두께의 ITO를 스퍼터링을 사용하여 증착하였다. 상기 CuO 용액을 18mm 폴리테트라 플루오르에틸렌(PTFE) 주사기 필터로 여과한 다음 ITO 위에 3000 rpm으로 40 초 동안 스핀 코팅하였다. 스핀코팅된 박막을 100 °C의 핫 플레이트에 놓아 용매를 제거하였다. 이어서, 용매 제거된 박막을 300도로 가열된 튜브형 퍼니스(Thermo Scientific Lindberg/Blue M Tubular Furnace)에 넣고 어닐링하여 Cu_xO 박막을 얻었다.

[0050] 어닐링 과정에서 결함의 양을 조절하기 위해 Ar 및 O_2 환경의 조성을 변화시킴으로써 상이한 조건에서 샘플들을 어닐링하였다. 첫번째 샘플 (0% O_2 -20M, 제조예 1)은 100% Ar 분위기에서 20분 동안 어닐링되었다. 두 번째 (20% O_2 -20M, 제조예 2), 세 번째 (20% O_2 -40M, 제조예 3) 및 네 번째 (20% O_2 -60M, 제조예 4) 샘플은 각각 20분, 40분 및 60분 동안 80% Ar 및 20% O_2 분위기에서 어닐링되었다. 다섯 번째 샘플 (40% O_2 -20M, 제조예 5)은 60% Ar 및 40% O_2 분위기에서 20분 동안 어닐링되었다. 여섯 번째 샘플 (100% O_2 -20M, 제조예 6)을 100 % O_2 환경에서 20 분 동안 어닐링되었다.

[0051] 마지막으로, $30\mu m \times 30\mu m$ 의 웨도우 마스크를 사용하여 위의 모든 샘플들의 상부 전극으로 금을 스퍼터 증착하였다.

[0053] 위의 각 샘플에 대한 어닐링 조건을 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

		온도	분위기	어닐링 시간
제조예 1	0% O_2 -20M	300 °C	100% Ar	20분
제조예 2	20 % O_2 -20M	300 °C	80% Ar/ 20% O_2	20분
제조예 3	20 % O_2 -40M	300 °C	80% Ar/ 20% O_2	40분
제조예 4	20 % O_2 -60M	300 °C	80% Ar/ 20% O_2	60분
제조예 5	40 % O_2 -20M	300 °C	60% Ar/ 40% O_2	20분
제조예 6	100 % O_2 -20M	300 °C	100% O_2	20분

- [0056] 도 4는 제조예 1 내지 6에 따른 제조과정 중 얻어진 Cu_xO 박막에 대한 XRD 스펙트럼(a)과 라만 스펙트럼(b)을 나타낸다. XRD 스펙트럼은 40 kV, 40 mA (Θ -2 Θ 배열)에서 작동하고 $\text{CuK}\alpha$ (1.5406 Å) 방사선을 사용하는 Bruker D8 Discover X-선 회절계를 사용하여 측정하였다. 라만 스펙트럼은 실온에서 514 nm의 레이저 파장을 갖는 Renishaw 마이크로 분광계를 사용하여 측정하였다. 이 때, 스팟 크기는 약 1 μm 이었고, 가열 효과를 줄이기 위해 1.0mW에서 전력을 유지했다.
- [0057] 도 4(a)를 참조하면, 어닐링 분위기와 시간에 따라 CuO 단사정계 상 (monoclinic phase, JCPDS 번호 80-1916, $a = 4.692\text{Å}$, $b = 3.428\text{Å}$, $c = 5.137\text{Å}$ 및 $\beta = 99.546^\circ$), Cu_2O 큐빅 상 (cubic phase, JCPDS 번호 78-2076, $a = 4.267\text{Å}$) 및 Cu 큐빅 상 (JCPDS no. 85-1326, $a = 3.615\text{Å}$)이 관찰되었다. CuO 상은 0% 0-20M 샘플(제조예 1)에서 관찰되었고, 0% 0-20M 샘플(제조예 1)의 XRD 패턴들은 낮은 강도를 나타내는 것으로 보아 열화된 결정 구조를 갖는 것으로 추정되었다. 20% 0-20M 샘플(제조예 2)에서 Ar 분위기에서 20% 산소를 도입하면 CuO 피크의 강도가 약간 증가하여 결정 구조가 약간 개선되었음을 알 수 있고, Cu_2O 의 미세 피크가 또한 나타났다. 20% 0-40M 샘플(제조예 3)의 경우 어닐링 시간이 길어짐에 따라 CuO 피크가 없이 Cu_2O 피크만을 보여준다. 20% 0-60M 샘플(제조예 4)에서 어닐링 시간을 40 분에서 60 분까지 더 증가 시키면, Cu_2O 의 피크의 크기는 줄어들고 Cu 피크가 관찰되었다. 20% 0-20M 샘플(제조예 2), 40% 0-20M 샘플(제조예 5) 및 100% 0-20M 샘플(제조예 6)에서 20%, 40%, 100%로 산소 농도를 증가시키면, 지배적인 상은 CuO 이지만 (110), (111), (202) 피크의 강도 증가 및 반치전폭(full width at half maximum, FWHM)의 감소를 나타내어, 결정 구조의 개선과 결합(산소 공공 및 침입형 Cu)이 점차로 감소됨을 의미할 수 있다.
- [0058] 한편, 산소가 부족한 환경 예를 들어, 약 20%의 산소 분위기에서 CuO 를 어닐링하면 다음 반응식에서 나타낸 것과 같이 산소 탈착에 의한 CuO 에서 Cu_2O 로의 상 변화가 점차적으로 일어나고(제조예 2, 20% 0-20M/ 제조예 3, 20% 0-40M), 어닐링 조건에 따라 일 예로서 어닐링 시간을 더 길게 하면 Cu 로 변환될 수 있음을 보여준다(제조예 4, 20% 0-60M).
- [0059]
$$4\text{CuO} \rightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$$
- [0060] 도 4(b)를 참조하면, 어닐링 분위기와 시간에 따라 CuO 상에 상응하는 298, 345 및 632 cm^{-1} 의 피크들, Cu_2O 상에 상응하는 218 및 621 cm^{-1} 에서의 피크들이 나타났고, CuO 와 Cu_2O 의 화학적 및 구조적 중간체인 Cu_4O_3 에 기인하는 521 cm^{-1} 에서의 추가 피크가 나타났다. 20% 0-20M 샘플(제조예 2) 및 20% 0-40M 샘플(제조예 3)에서 어닐링 시간을 증가시키면, Cu 의 산화상태가 +2에서 0으로 순차적으로 변화되어, $\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_4\text{O}_3 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}$ 의 상변화를 거치는 것으로 보이는데, 이는 어닐링 과정에서 Cu_xO 막 내에서 산소원자가 지속적으로 제거될 수 있음을 나타내는 것으로 판단된다. 이 때, Cu_4O_3 및 Cu_2O 는 아산화물 상으로서 Cu_2O 는 안정한 상이고 Cu_4O_3 는 준안정상태이다. 특히, 20% 0-40M 샘플(제조예 3)과 같이 어닐링 시간이 40분으로 증가된 경우, Cu_2O 상으로의 화학적 조성의 변화를 보여주는 218 및 621 cm^{-1} 에서의 새로운 피크들이 나타남에 따라, 산소의 지속적인 제거에 의해 CuO 에서 Cu_2O 로 변화됨을 알 수 있다.
- [0061] 한편, 0% 0-20M 샘플(제조예 1), 20% 0-20M 샘플(제조예 2), 40% 0-20M 샘플(제조예 5), 및 100% 0-20M 샘플(제조예 6)에서와 같이 어닐링 분위기의 산소 함량이 증가될수록, CuO 에 해당하는 피크의 강도가 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 산소의 함량 증가에 따라 미세 결합이 감소되는 것을 의미할 수 있다. Cu_xO 의 라만 활성 모드는 산소의 이동만 포함하는 것으로서, 라만 피크의 강도 감소는 산소 비율 감소시 산소 결손 생성과 관련될 수 있다.
- [0063] 도 5는 제조예들 1 내지 6에 따른 제조과정 중 얻어진 Cu_xO 박막들의 결정립 크기와 표면 거칠기를 나타낸 그래

프(a)와 면저항을 나타낸 그래프(b)이다. 결정립 크기와 표면 거칠기는 VEECO Dimension 3100 AFM (atomic force microscopy)을 사용하되, $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 의 스캔 영역에 태핑(tapping) 모드를 사용하여 측정되었다. 면저항은 실온에서 애질런트 B1500 반도체 특성화 시스템을 사용하여 측정되었다.

[0064] 도 5(a)를 참조하면, 0% 0-20M (제조예 1), 20% 0-20M (제조예 2), 20% 0-40M (제조예 3), 20% 0-60M (제조예 4), 40% 0-20M (제조예 5), 및 100 % 0-20M (제조예 6) 샘플들에서의 어닐링된 Cu_xO 박막의 평균 결정립 크기는 각각 5, 3.9, 16, 8, 4.9 및 6 nm이었다. 20% 0-20M (제조예 2) 및 20% 0-40M (제조예 3)에서는 어닐링 시간이 증가함에 따라 Cu_xO 박막의 입자 크기는 증가하였는데, 이러한 결정립 크기의 증가는 주로 어닐링 시간의 증가에 따른 고온에서의 표면 에너지의 증가에 기인하는 것으로 보여진다. 그러나 20% 0-60M (제조예 4)에서의 결정립 크기는 어닐링 시간이 길어짐에도 불구하고 오히려 작아지는데, 이는 도 2에서의 XRD 및 라만 분광법에 의해 살펴본 바와 같이 산소의 탈착 및 이에 따른 Cu_2O 에서 Cu로의 전환과 관련될 수 있다.

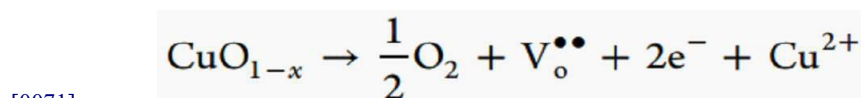
[0065] 0% 0-20M (제조예 1), 20% 0-20M (제조예 2), 20% 0-40M (제조예 3), 20% 0-60M (제조예 4), 40% 0-20M (제조예 5), 및 100 % 0-20M (제조예 6) 샘플들에서의 어닐링된 Cu_xO 박막의 제곱 평균 거칠기(RMS) 값은 각각 11, 10, 23, 15, 10 및 12 nm였다. 전체적으로, 어닐링된 필름의 표면은 불균일하게 분포되고 단단히 압축된 입자로 구성되었다.

[0066] 도 5(b)를 참조하면, 20% 0-40M 샘플(제조예 3)은 0% 0-20M (제조예 1)에 비해 10^3 이상의 비로 높은 시트 저항을 나타내었다. 그러나, 20% 0-60M 샘플(제조예 4)은 $50\ \Omega/\text{sq}$ 시트 저항을 나타내어, 20% 0-40M 샘플(제조예 3)보다 8 차수 더 낮은 값을 나타내었다. 한편, 40% 0-20M (제조예 5) 및 100% 0-20M (제조예 6)은 0% 0-20M (제조예 1) 및 20% 0-20M (제조예 2)과 유사한 시트 저항을 나타냈다. 이와 같은 어닐링 조건을 변화에 따른 시트 저항 변화는 그림 4(a)의 XRD 결과에 대응하는데, 구체적으로, 그림 4(a)의 XRD 결과에서 0% 0-20M (제조예 1)은 CuO 상을 나타내고, 20% 0-20M (제조예 2)는 CuO 상과 더불어 Cu_2O 상을 나타내고, 20% 0-40M (제조예 3)은 Cu_2O 상을 나타내며, 20% 0-60M (제조예 4)은 Cu 상을 나타내었는데, 이는 Cu_2O 의 면저항이 CuO 보다 높고 Cu의 면저항은 매우 낮은 것과 대응한다.

[0068] 도 6은 제조예들 1 내지 3, 5, 및 6에 따른 제조과정 중 얻어진 Cu_xO 박막들의 PL(photoluminescence) 그래프(a)와 산소 공공들에 관련된 피크의 강도를 나타낸 히스토그램(b)을 나타낸다. photoluminescence (PL) 스펙트럼은 He-Cd 레이저로 514 nm에서 여기하여 실온에서 수집되었다.

[0069] 도 6(a)를 참조하면, 574-581 및 685-713 nm에서의 넓은 방출 밴드는 CuO의 단일 이온화된 산소 공공(singly ionized Vo) 및 이중 이온화된 산소 공공(doubly ionized Vo)과 각각 관련된다. 또한, 771 및 842 nm에서의 방출 밴드는 각각 Cu_2O 에서 이중 이온화된 산소 공공 및 단일 이온화된 산소 공공과 각각 관련된다. 각각의 방출 면적의 하부 면적은 결함의 농도에 비례하는데, 산소 공공의 농도는 각 피크의 면적을 피팅한 후에 얻어진 모든 디콘볼루션된 피크의 면적의 합으로 나눴으로써 결정될 수 있다.

[0070] 도 6(b)를 참조하면, 0% 0-20M (제조예 1), 20% 0-20M (제조예 2), 및 100 % 0-20M (제조예 6) 샘플들에서 이중 이온화된 산소 공공 피크의 강도는 각각 80%, 68%, 및 45%로 점차로 감소하였고 단일 이온화된 산소 공공 피크의 강도는 각각 20%, 32%, 및 55%로 점차로 증가하였다. 이로부터 이중 이온화된 산소 공공은 다음과 같이 낮은 산소 압력 환경에서 어닐링에 의해 발생하는 것을 알 수 있다. 산소 공공의 발생은 침입형 구리 이온(interstitial Cu ion)의 생성을 또한 유도할 수 있다.



[0072] 여기서, $\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}$ 는 이중으로 양이온화된 산소 공공을 나타낸다.

[0073] 0% 0-20M (제조예 1), 20% 0-20M (제조예 2), 40% 0-20M (제조예 5), 및 100 % 0-20M (제조예 6)와 같이 어닐링 분위기에서의 산소 농도가 증가함에 따라, 이중으로 이온화된 산소 공공의 양은 감소하고 단일 이온화된 산소 공공의 양은 증가하였다. 그러나 산소 함량의 전체 농도는 어닐링 분위기에서의 산소 농도가 증가함에 따라

감소했다.

[0075] 도 7은 제조예들 2 내지 6에 따른 Au/Cu_xO/ITO 소자들의 IV 특성을 나타낸다. 구체적으로, (a) 20% 0-20M (제조예 2), (b) 20% 0-40M (제조예 3), (c) 20% 0-60M (제조예 4), (d) 40% 0-20M (제조예 5) 및 (e) 100 % 0-20M (제조예 6)이다. 이 IV 특성은 ITO 전극을 접지한 상태에서 Au 전극에 0에서 -1V, -1V에서 0V, 0에서 1V, 그리고 1V에서 0V까지 직류 전압을 스위핑하면서, 소자에 흐르는 전류를 측정함으로써 얻었다. 이 때, 100 μ A의 컴플라이언스를 적용하였다.

[0076] 도 7을 참조하면, 0에서 -1V까지 전압 스위핑 과정에서 20% 0-20M (제조예 2)(a)의 경우 -0.7V 에서 전류의 급격한 증가가 관찰되었는데, 이는 초기 고저항 상태(HRS)에서 저저항 상태 (LRS)로의 저항 변화 즉 "SET"과정에 해당하고, 상기 전류의 급격한 증가를 나타내는 인가 전압을 SET 전압 (V_{SET})이라고 명명할 수 있다. 그 후, 전압 바이어스가 0V에서 1V로 스위핑되고 0V로 돌아오는 과정에서 디바이스의 저항이 다시 커져 즉, "RESET"되어 소자는 고저항 상태(HRS)로 다시 변환되는데 이 때 저항이 다시 급격하게 증가하는 해당 전압을 RESET 전압 (V_{RESET})이라고 할 수 있다.

[0077] 20% 0-20M (제조예 2)의 소자는 on/off 비율이 10 정도이고, 20% 0-40M (제조예 3)의 소자는 on/off 비율이 10⁴ 정도로 크게 증가하였다. 이 때, 스위칭은 Cu_xO 고체 전해질에서 Cu 필라멘트의 형성에 기인하는 것으로 보여 지는데, 20% 0-40M (제조예 3)의 경우 Cu_xO가 저항이 비교적 큰 Cu₂O 상을 가지므로(도 5(b) 참조) Cu 필라멘트가 형성되지 않은 HRS 상태에서 흐르는 전류값이 크게 낮아짐에 따라 on/off 비율이 10⁴ 정도로 크게 증가했다고 볼 수 있다. 한편, 어닐링 시 산소 함량을 40 %까지 증가시킨 40% 0-20M (제조예 5)(d)의 경우, 침입형 Cu⁺와 같은 결함수의 감소로 인해 Cu 필라멘트가 형성되지 않은 HRS 상태에서 흐르는 전류값이 커져 저항 스위칭 정도가 저하되었다. 어닐링시 산소 함량이 100%로 증가한 100 % 0-20M (제조예 6)의 경우(e), 40% 0-20M (제조예 5)(d) 대비 CuO의 절연성이 높아지며 저항 전환이 아예 관찰되지 않는다.

[0079] 도 8은 (a) 열 저항 계수 계산을 위한 온도 함수로서 제조예 3에 따른 소자의 저저항 상태(LRS)의 온도에 따른 저항을 나타낸 그래프와 (b) 제조예 2 및 제조예3의 V_{SET}/V_{RESET} 의 변화를 나타내는 그래프이다.

[0080] 도 8a를 참조하면, 20% 0-40M 소자(제조예 3)의 LRS에서 온도의 증가에 따라 저항이 선형적으로 증가하여 필라멘트의 금속성을 나타낸다. 저항 대 온도의 기울기는 실선에서 33 Ω/K 이며, 이는 수식 $R = R_0 (1 + \alpha (T - T_0))$ (T_0 는 실온, R_0 는 실온에서의 저항, R 은 온도 T 에서의 저항)에서의 α 로 표시되는 저항 온도 계수 (TCR) $1.7 \times 10^{-3} K^{-1}$ 에 상응하는 값이다. 190 nm의 직경을 갖는 Cu 나노 와이어의 TCR은 이와 유사한 값인 $1.6 \times 10^{-3} K^{-1}$ 을 갖는 것으로 보고되었다. 20% 0-40M 소자(제조예 3)의 LRS에서 형성된 Cu 필라멘트의 직경은 다음과 같은 관계를 이용하여 171 nm로 추정되었다.

[0081]
$$D = \sqrt{\frac{4L\rho_{\text{filament}}}{\pi R_{\text{LRS}}}}$$

[0082] 여기서, L 은 Cu_xO 고체 전해질의 두께 (200 nm), ρ_{filament} 는 Cu 필라멘트의 저항률 (2.3 m Ω cm), R_{LRS} 는 실온에서의 LRS의 저항 (20 k Ω)이다.

[0083] 도 8b를 참조하면, 제조예 2 (20 % 0-20M)에 따른 소자의 SET 전압의 변화는 제조예 3 (20 % 0-40M)에 따른 소자의 SET 전압의 변화에 비해 큰 것을 알 수 있다. 이는 후술하는 결정 입계를 통한 이동을 사용하여 설명될 수 있다.

[0085] 도 9는 제조예 2 (20 % 0-20M)에 따른 Cu_xO의 AFM 이미지와 이를 적용한 소자 단면도(a)와 제조예 3 (20 % 0-

40M)에 따른 Cu_xO 의 AFM 이미지와 이를 적용한 소자 단면도(b)를 나타낸다. 상기 단면도에서 붉은색 원은 Cu 필라멘트 침전물을 나타낸다.

[0086] 도 9를 참조하면, 어닐링을 통해 Cu_xO 구조 내에 침입형 Cu를 도입하였고, Au 전극에 음의 바이어스 전압을 가하면, 침입형 Cu가 Au 전극으로 끌어 당겨지고, 침입형 Cu 이온은 Au 전극 표면에서 환원되어 Cu 침전물을 형성하고, 이러한 Cu 침전물은 Au에서 ITO 방향으로, 바람직하게는 결정 입계를 따라 성장하는 필라멘트의 형태로 배열되어 소자는 LRS로 전환될 수 있다. 한편, Au 전극에 양의 바이어스를 가하면 Cu의 산화로 인해 Cu 필라멘트의 파열이 발생하여 HRS가 발생한다.

[0087] 제조예 2 (20 % 0-20M)에 따른 소자의 경우, Cu_xO 층은 XRD 및 라만 분광법에 의해 확인된 바와 같이, 어닐링 후에 여전히 CuO 상을 갖는다. 또한, Cu_xO 층은 상태적으로 작은 입자들로 이루어져 결정립 경계 수가 증가하여, 침입형 Cu의 생성원인이 되는 산소 이온이 쉽게 이동하게 됨에 따라 도 6b에서 나타낸 바와 같이 SET 전압이 크게 변할 수 있다.

[0088] 한편, 어닐링 시간을 40 분으로 증가시킨 제조예 3 (20 % 0-40M)에 따른 소자의 경우, 도 4의 XRD 및 라만 분광법에 의해 확인된 바와 같이 CuO가 Cu_2O 로 전환됨에 따라, Cu는 1가의 산화수를 갖고 2가의 산화수를 갖는 CuO와 같은 경우 대비 Cu로 환원되기가 더 쉬워졌다. 이와 같이, Cu_2O 의 높은 저항성과 Cu 필라멘트로의 전환이 용이하여 그림 8b와 같이 제조예 2 (20 % 0-20M)에 따른 소자와 비교하여 소자의 온/오프 비율이 증가하고 SET 전압이 낮아짐을 알 수 있다. 또한, 그림 6b와 같이 입자 경계 수가 감소하면, 양쪽 전극들 사이에 형성되는 필라멘트의 경로가 짧아져 SET 전압이 더 작아지는 원인이 될 수 있다.

[0090] 저항 상태와 on / off 비율의 변화는 그림 7e에서 볼 수 있듯이 20 % 0-40M (Cu_2O)와 40 % 0-20M (CuO)의 서로 다른 위상으로 인한 것으로 추정되었다. 산소 함량을 100%로 증가시키면, CuO는 40 % 0-20M에 비해보다 절연성이 높아졌으며 그림 7e에서와 같이 저항 전환이 관찰되지 않았다. 대신, 100% 0-20M 샘플(제조예 6)은 양극성 지수 특성(bipolar exponential characteristics)을 나타내었다. 이러한 지수적 IV 특성은 혼합 이온 전자 전도 이론에 따라 설명될 수 있다. 전기장을 가하면 저항 전환을 유도하기에 충분하지 않은 Cu 이온이 음극 방향으로 이동하고, 결과적으로 양극 쪽은 더 많은 Cu 격자점을 가지며, 음극 쪽은 더 많은 Cu (Cu interstitials) 이온을 갖는다. 따라서 한 쪽은 p-type처럼 동작하고 다른 쪽은 n-type처럼 동작하게 되어, 마치 PN 정선에 정 바이어스가 걸린 것처럼 되어 양극성 지수 특성을 갖게 된다.

[0092] 도 10은 제조예 3에 따른 소자 (20% 0-40M)의 (a) 실온 및 85 °C에서 LRS 및 HRS 유지 특성을 나타낸 그래프와 (b) LRS와 HRS 사이의 변환을 반복하는 사이클 수에 따른 LRS와 HRS에서의 저항을 나타내는 그래프를 보여준다. 이 때, LRS와 HRS는 +0.2V에서 측정되었다.

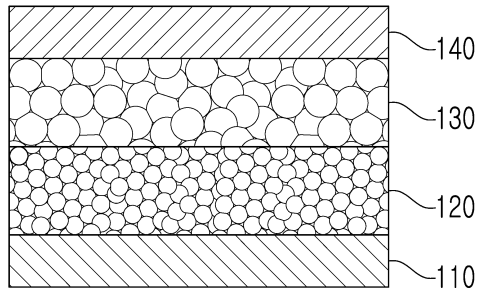
[0093] 도 10을 참조하면, 온(LRS) / 오프(HRS) 비는 10^4 초까지 10^4 로 유지되었고, 10^4 초 후에도 저항의 현저한 저하가 없었다(a). 또한, LRS와 HRS는 약 10^4 의 저항비 ($R_{\text{HRS}} / R_{\text{LRS}}$)를 약 200 사이클 동안 안정적으로 유지하였다.

[0095] 위에서 살펴본 바와 같이, 저비용 용액법으로 합성된 Cu_xO 박막에서 저항 스위칭 및 바이폴라 다이오드 동작이 입증되었다. 이들 막의 저항성 스위칭 특성은 침입형 Cu의 농도에 매우 민감하다는 것이 입증되었다. 이러한 Cu_xO 박막에서 결합 엔지니어링은 O_2 함유량을 조절하여 Ar과 O_2 환경의 혼합물 분위기에서 어닐링함으로써 수행되었다. 100% Ar 어닐링 환경은 많은 수의 결함을 유발하며, 이는 안정한 저항 스위칭 거동에 좋지 않다. 20% 산소를 첨가하면 저항성 전환 거동이 개선되었다. 동일한 어닐링 분위기에서 어닐링 시간이 증가함에 따라 CuO의 Cu_2O 로의 상전이가 관찰되었다. 이 전환으로 인해 소자의 온/오프 비율이 3 차수 이상 증가했다. 산소 함량을 추가로 증가시키면 결함 수의 감소로 인해 저항성 전환 거동이 저하되었다. 100% 산소의 경우 Cu_1 의 감소로 인해 저항성 전환 거동이 관찰되지 않았다. AFM에 의해 결정된 결정립계의 수는 여러 장치에서 SET 및 RESET 전압의 변화에 대한 원인으로 간주되었다.

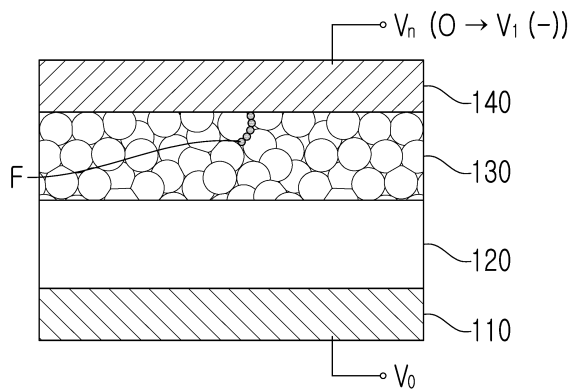
[0097] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

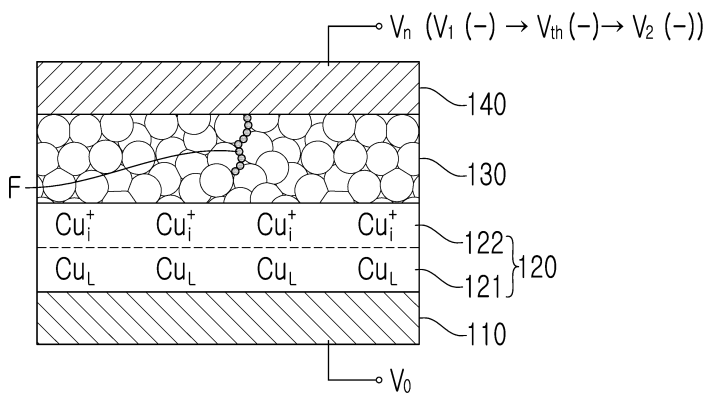
도면1



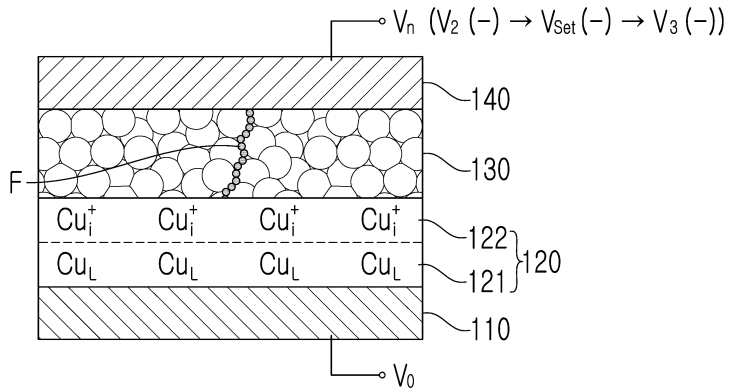
도면2a



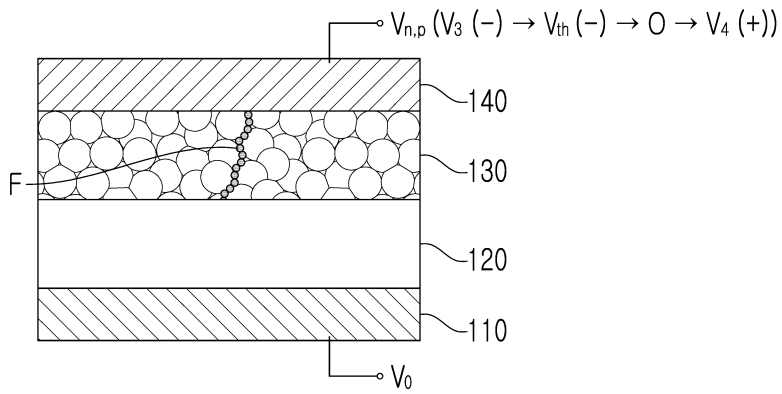
도면2b



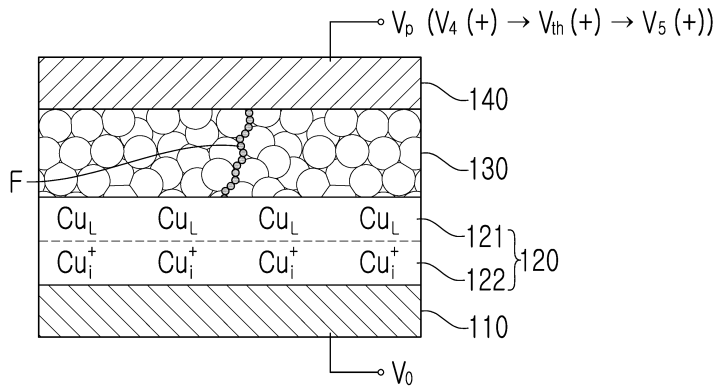
도면2c



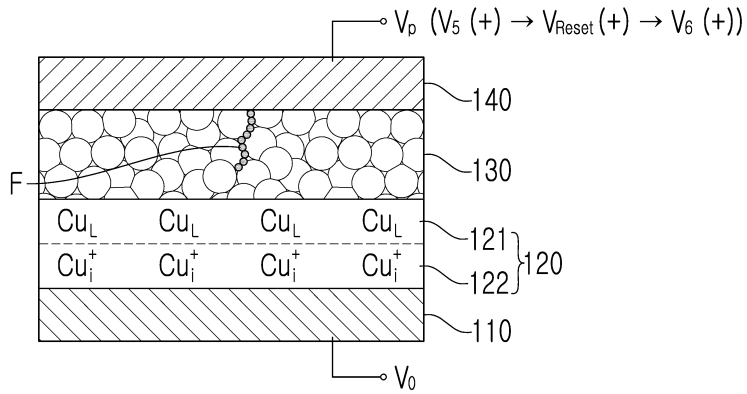
도면2d



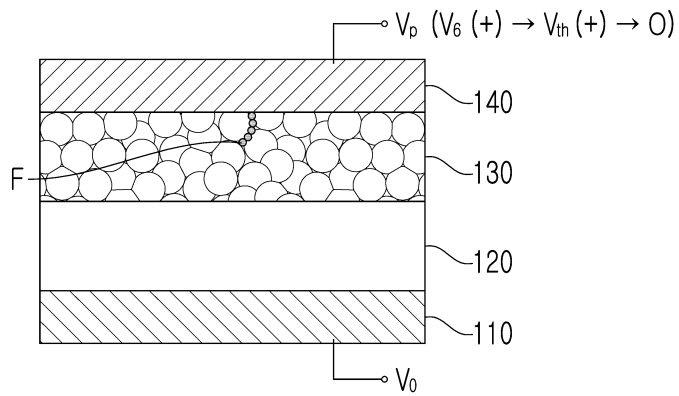
도면2e



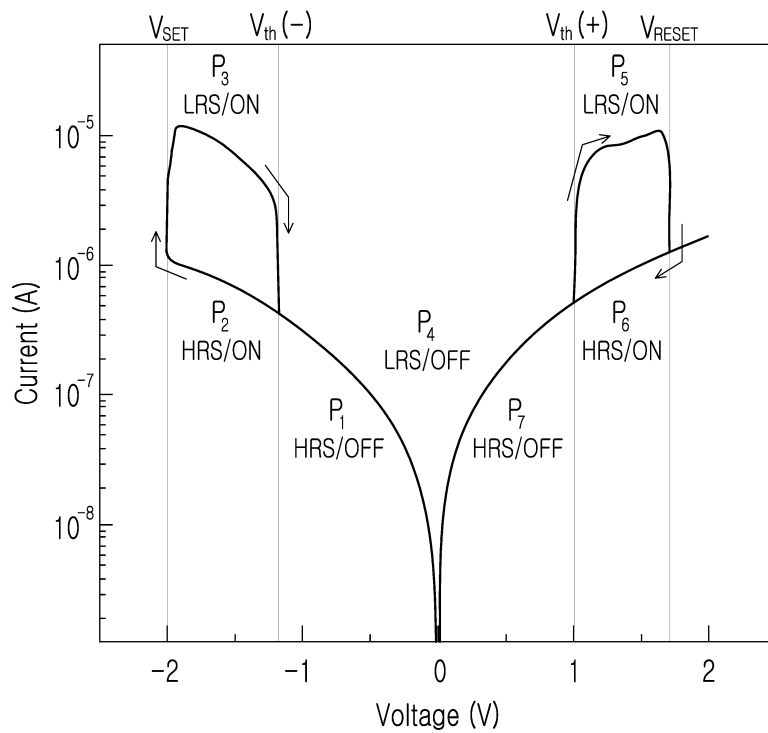
도면2f



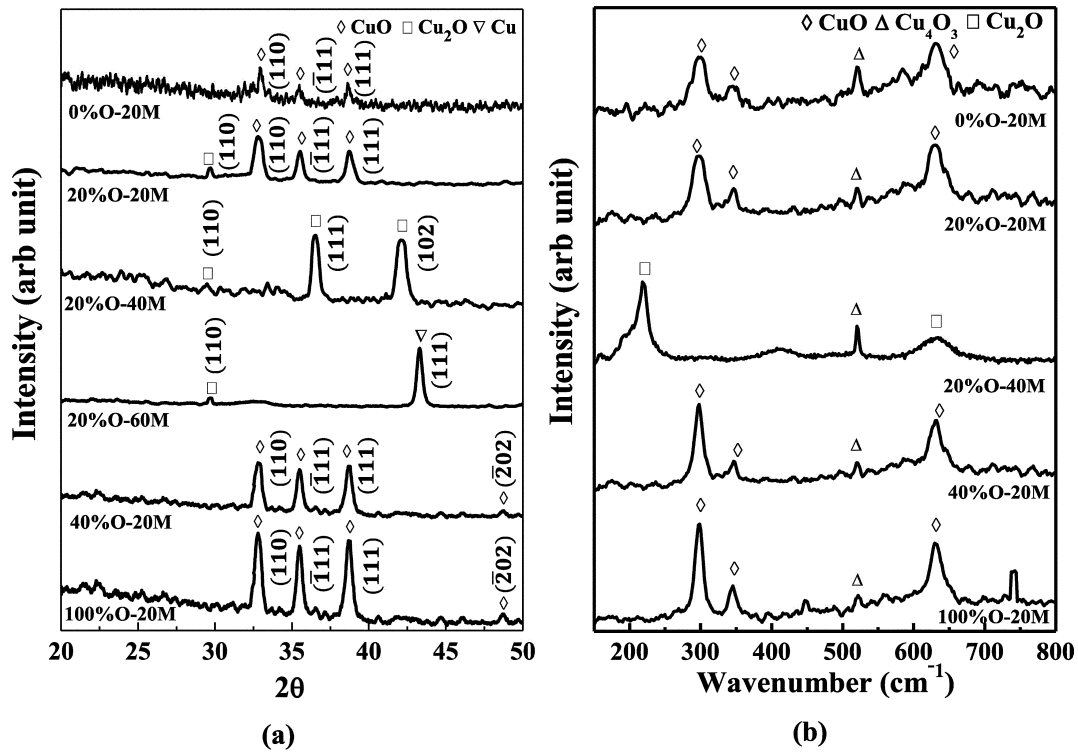
도면2g



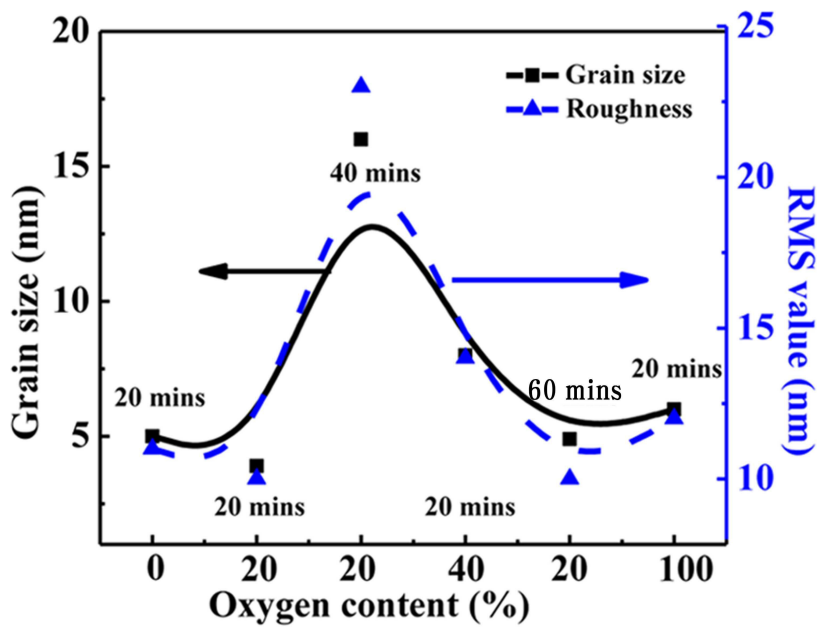
도면3



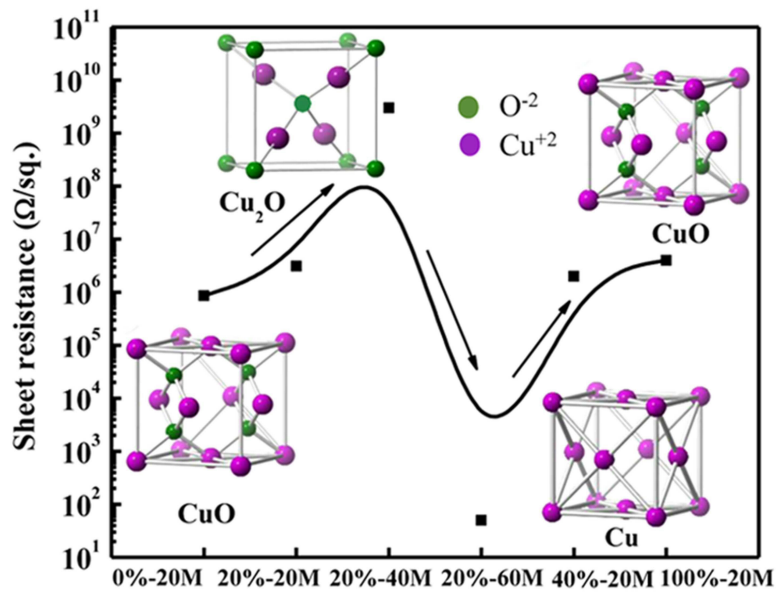
도면4



도면5

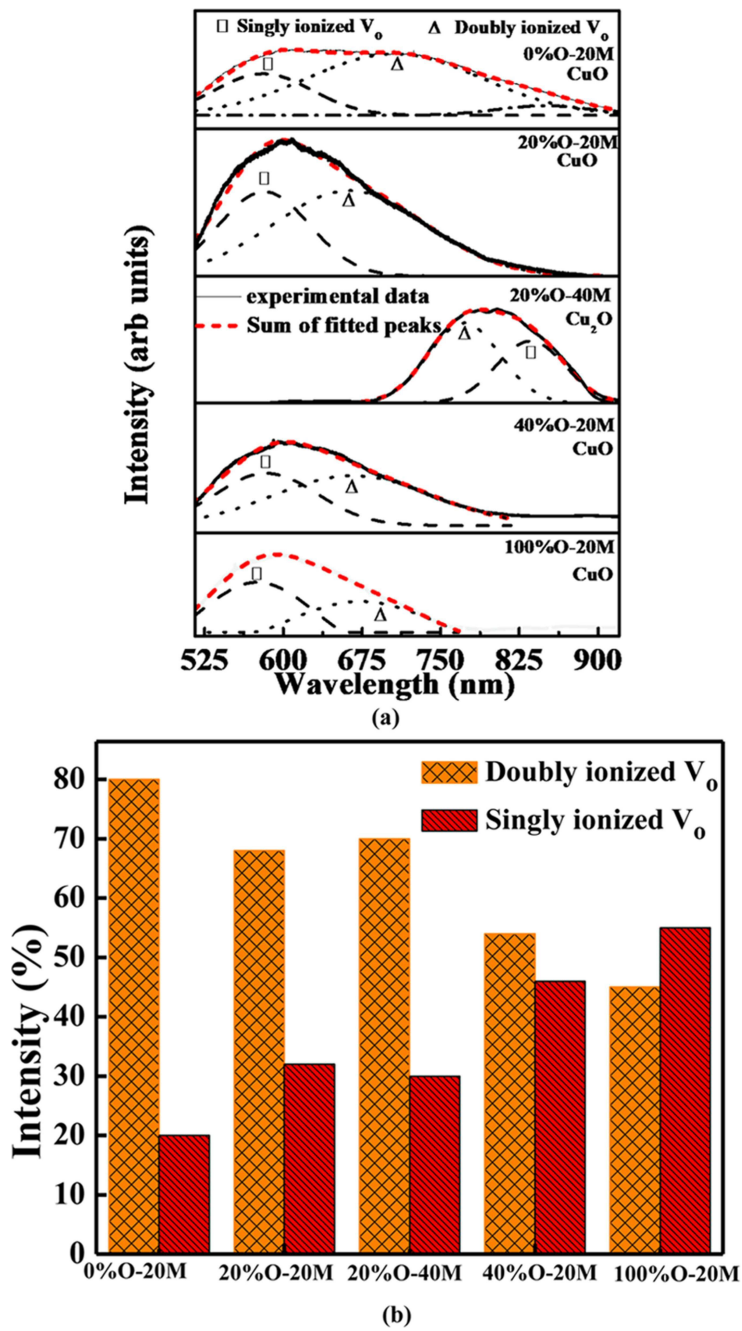


(a)

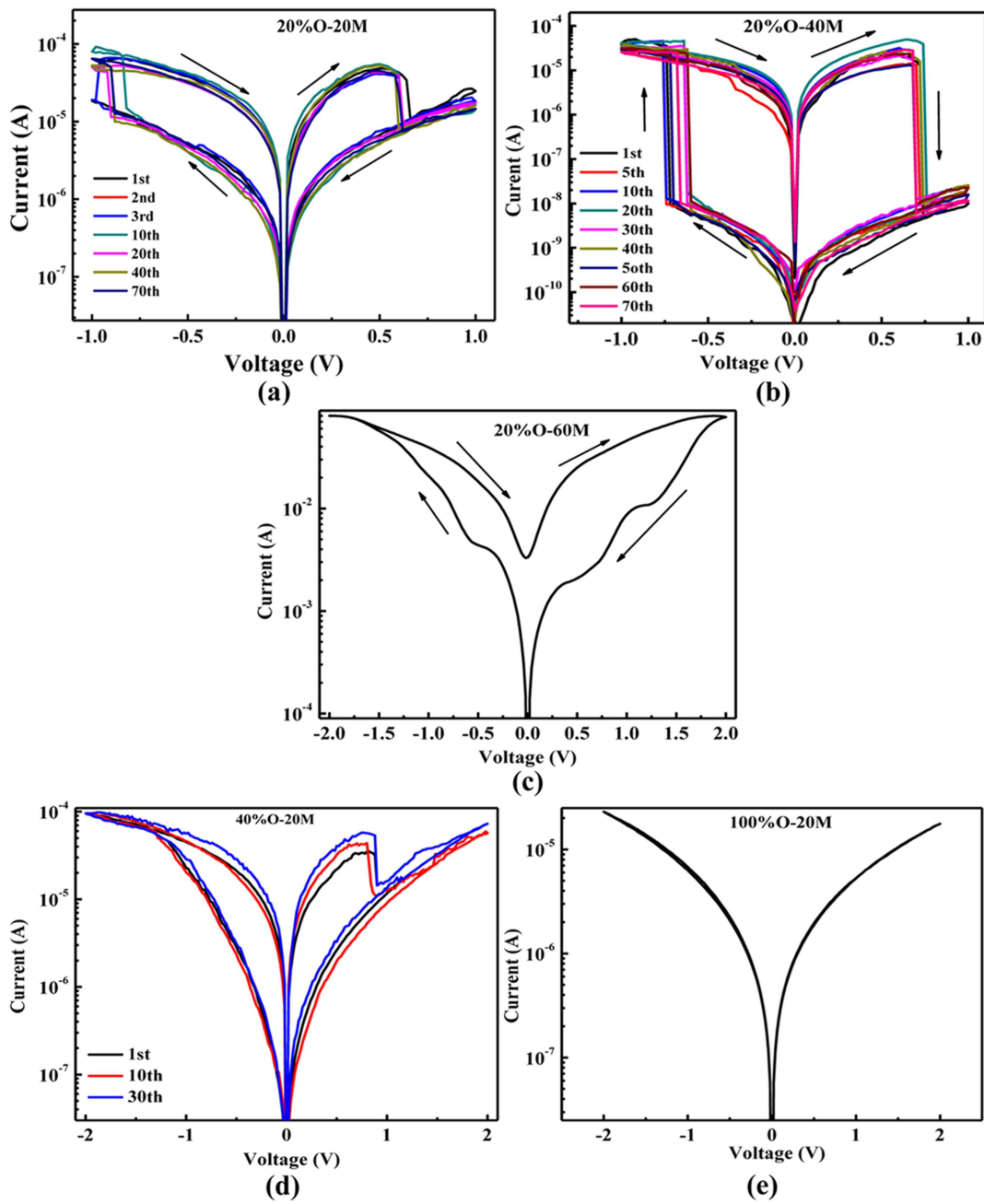


(b)

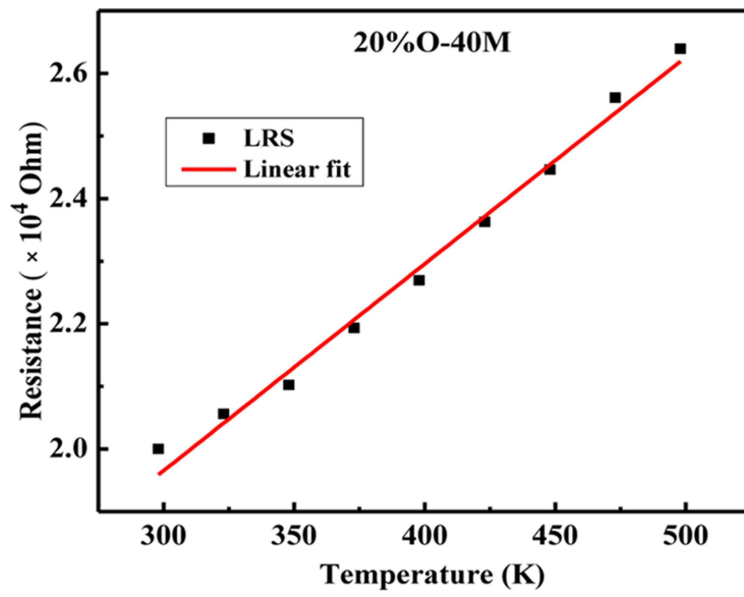
도면6



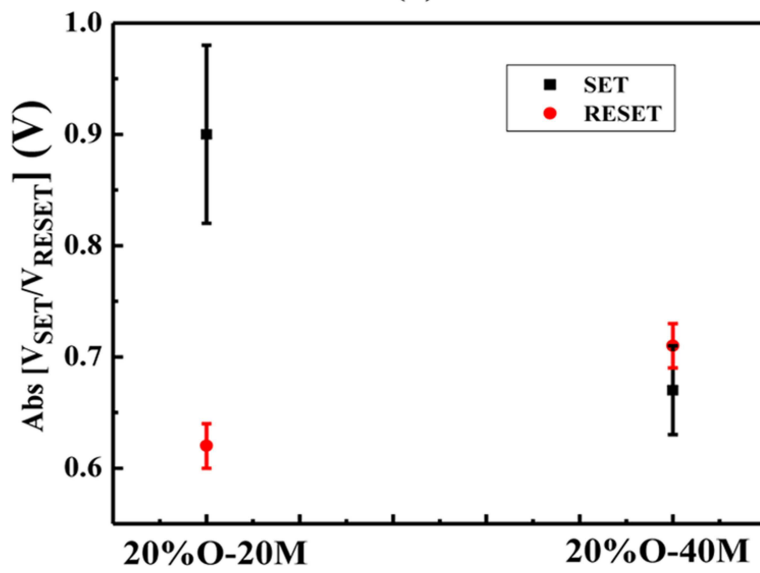
도면7



도면8

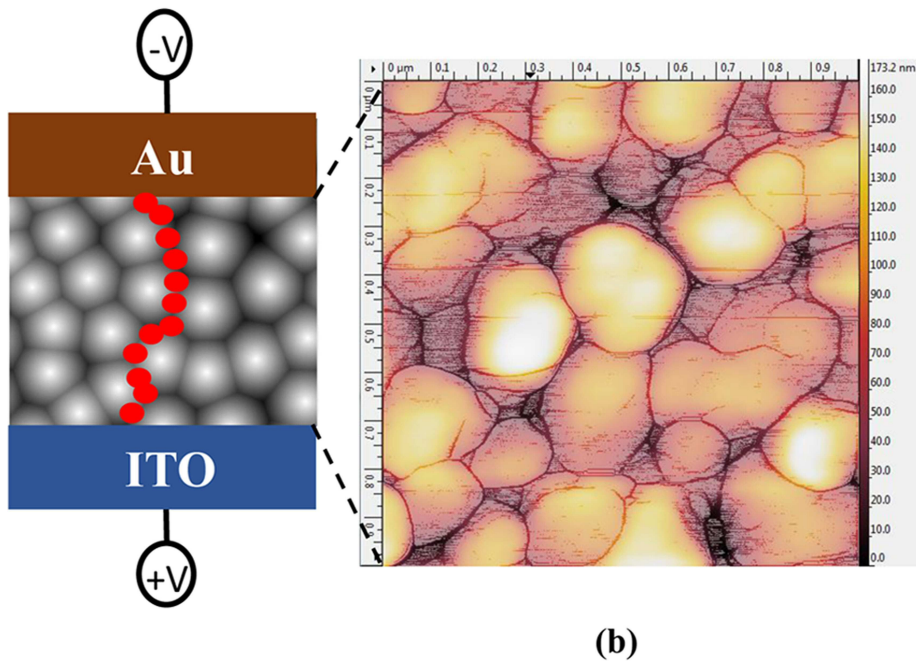
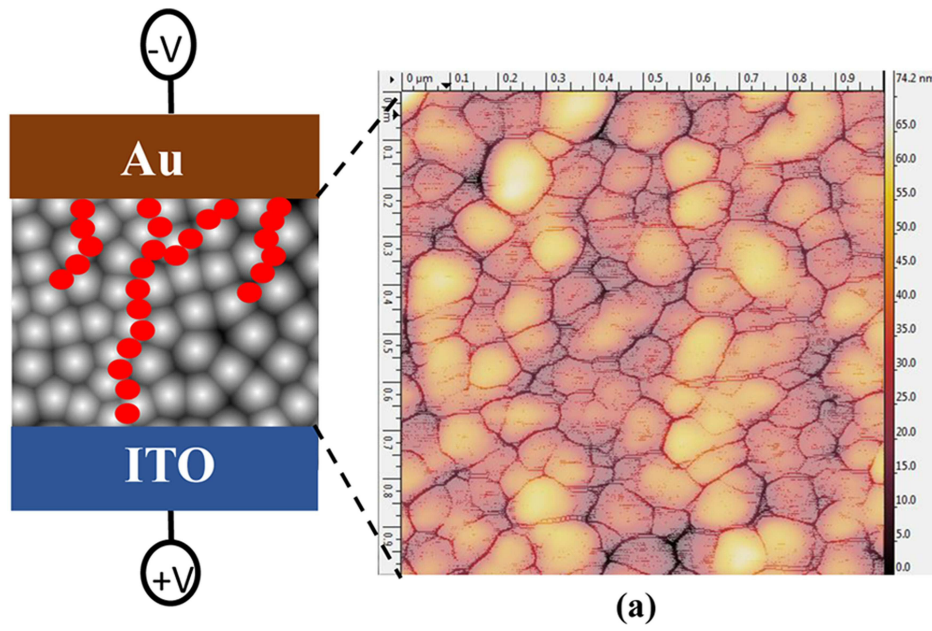


(a)

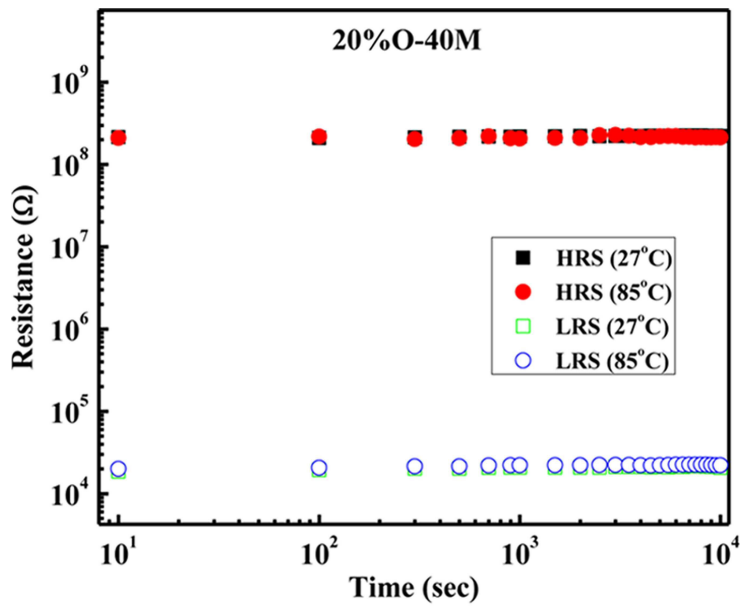


(b)

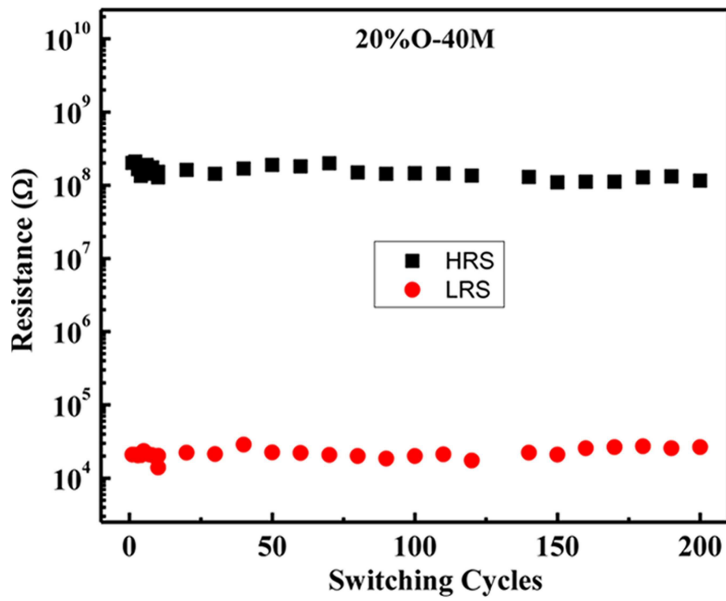
도면9



도면10



(a)



(b)