(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0074901
(43) 공개일자 2020년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 45/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 45/145 (2013.01)
H01L 45/122 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0168803
(22) 출원일자 2019년12월17일
심사청구일자 2019년12월17일
(30) 우선권주장
1020180163032 2018년12월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
김덕기
서울특별시 노원구 노원로 62 효성화운트빌 309동 703호
타라르 샤니아 레만
서울특별시 광진구 광나루로17길 14-4, 301호 (군자동)
김홍균
서울특별시 동대문구 무학로26길 30 신동아아파트 4동 1704호
(74) 대리인
특허법인이상

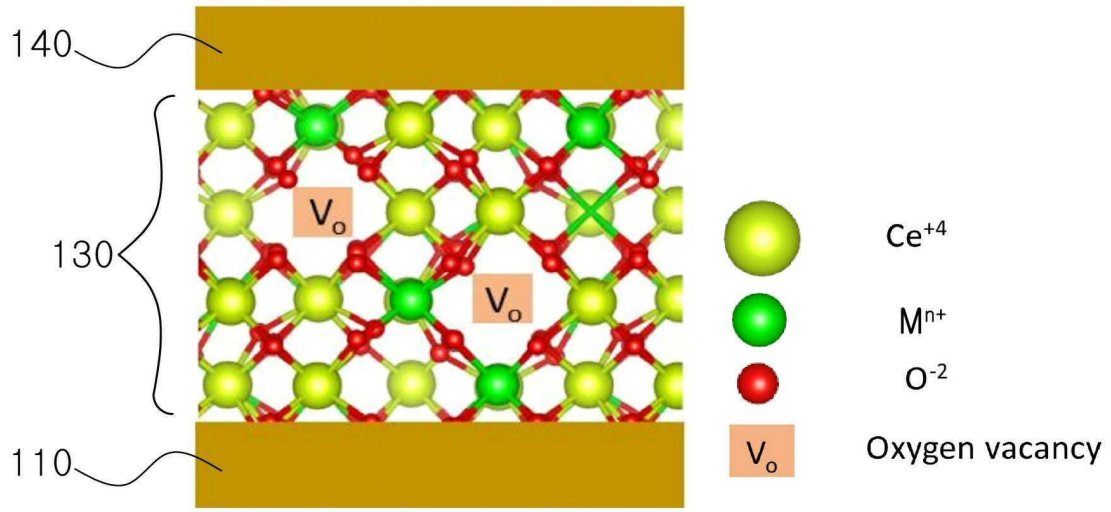
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **세륨 산화물막을 활성층으로 포함하는 저항 변화 메모리 소자**

(57) 요 약

저항 변화 메모리 소자를 제공한다. 상기 저항 변화 메모리 소자는 제 1 전극, 상기 제1 전극 상에 위치하고, 2가 금속 이온, 3가 금속 이온, 또는 이들의 조합이 도핑된 세륨 산화물층인 활성층, 및 상기 활성층 상에 위치하는 제 2 전극을 포함한다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01L 45/1253 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711075675
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 2018.05.01 ~ 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 50/100
주관기관 세종대학교산학협력단
연구기간 2018.04.01 ~ 2018.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345278925
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(교육부)(R&D)
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

명 세 서

청구범위

청구항 1

제 1 전극;

상기 제1 전극 상에 위치하고, 2가 금속 이온, 3가 금속 이온, 또는 이들의 조합이 도핑된 세륨 산화물층인 활성층; 및

상기 활성층 상에 위치하는 제 2 전극을 포함하는 저항 변화 메모리 소자.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 2가 금속 이온은 Zn^{2+}인 저항 변화 메모리 소자.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 금속 이온은 약 2 내지 25 at.%로 도핑된 저항 변화 메모리 소자.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 금속 이온은 5 내지 10 at.% 로 도핑된 저항 변화 메모리 소자.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 활성층 내의 산소공공의 농도는 약 0.5 내지 3.5 × 10^{16} cm^{-3}인 저항 변화 메모리 소자.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 제1 전극과 상기 제2 전극은 전기화학적으로 비활성인 전도성막인 저항 변화 메모리 소자.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

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

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[0002] 현재 비휘발성 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 비휘발성

메모리 소자들이 연구되고 있다. 상기 차세대 비휘발성 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] 이러한 차세대 비휘발성 메모리 소자들 중 상기 저항 변화 메모리 소자는 플래시 메모리 대비 프로그램 동작이 빠르고 비교적 낮은 전압에서 동작이 가능하며, 3차원 크로스 바 에러이(3D cross-bar array)가 가능하여 매우 높은 집적도를 가질 수 있음이 장점으로 평가되고 있다.

[0004] 그러나, 이러한 장점에도 불구하고, 소자 집적도 증가에 따른 소비전력 증가를 억제하기 위해, 저항 변화 메모리 소자의 동작 전압의 추가 감소가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 소비전력이 감소된 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 소자를 제공한다. 상기 저항 변화 메모리 소자는 제 1 전극, 상기 제1 전극 상에 위치하고, 2가 금속 이온, 3가 금속 이온, 또는 이들의 조합이 도핑된 세륨 산화물층인 활성층, 및 상기 활성층 상에 위치하는 제 2 전극을 포함한다.

[0008] 상기 2가 금속 이온은 Zn^{2+}일 수 있다. 상기 금속 이온은 약 2 내지 25 at.%로 도핑될 수 있다. 상기 금속 이온은 5 내지 10 at.% 로 도핑될 수 있다. 상기 활성층 내의 산소공공의 농도는 약 0.5 내지 3.5 × 10^{16} cm^{-3}일 수 있다.

[0009] 상기 제1 전극과 상기 제2 전극은 전기화학적으로 비활성인 전도성막일 수 있다. 상기 제1 전극과 상기 제2 전극은 서로에 관계없이 Pt, Ru, Au, TiN, TaN, 또는 ITO (Indium Tin Oxide)일 수 있다.

발명의 효과

[0010] 상술한 바와 같이 본 발명 실시예에 따른 저항 변화 메모리 소자는 활성층 내에 산소공공을 풍부하게 포함하여 일렉트로 포밍 단계가 필요하지 않고 셋 전압이 낮아 소비전력이 낮을 수 있다.

[0011] 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

[0012] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 저항 변화 메모리 소자를 나타낸 단면도이다.

도 2는 도 1의 저항 변화 메모리 소자를 다시 나타내되 활성층을 보다 구체적으로 나타낸 도면이다.

도 3a, 도 3b, 도 3c, 및 도 3d는 도 1의 저항 변화 메모리 소자의 전류-전압 특성을 설명하기 위한 단면도들이다.

도 4는 도 1의 저항 변화 메모리 소자의 전류-전압 그래프이다.

도 5는 소자 제조예 1에 따라 제조된 소자의 단면을 개략적으로 나타낸 단면도이다.

도 6a, 도 6b, 및 도 6c는 소자 제조예들 1 내지 3 및 소자 비교예에 따른 소자 제조방법 중 활성층에 대한 고해상도 X-선 광전자 분광(XPS) 스펙트럼들로서, 로서, 결합에너지 범위를 달리한다.

도 7a은 소자 제조예들 1 내지 3 및 소자 비교예에 따른 소자 제조과정 중 얻어진 활성층에 대한 라만 스펙트럼을 보여준다.

도 7b는 도 7a의 라만 스펙트럼에서 F_{2g} 모드의 FWHM (full width at half maximum)의 변화를 Zn 도핑 농도에

따라 나타내는 그래프이다.

도 8은 소자 제조예들 1 내지 3에 따른 소자 제조과정 중 얻어진 활성층 내의 산소 공공 농도를 나타내는 그래프이다.

도 9a, 도 9b, 도 9c, 및 도 9d는 소자 비교예 및 소자 제조예들 1 내지 3 에 대한 I-V 특성 그래프들을 각각 나타낸다.

도 10은 Zn 도핑 농도에 따른 도 9a, 도 9b, 도 9c, 및 도 9d에서 얻어진 V_{SET} 그리고 R_{off} / R_{on} 비율을 나타내는 그래프이다.

도 11a, 도 11b, 및 도 11c는 소자 비교예 및 소자 제조예들 1 내지 2에 따른 소자의 저저항상태(LRS)와 고저항상태(HRS)에서 저항유지특성을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 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.

[0014]

[0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 저항 변화 메모리 소자를 나타낸 단면도이다. 도 2는 도 1의 저항 변화 메모리 소자를 다시 나타내되 활성층을 보다 구체적으로 나타낸 도면이다. 이 소자는 저항 변화 메모리 어레이 중 단위 셀일 수 있다.

[0016] 도 1 및 도 2을 참조하면, 기판(미도시) 상에 제1 전극(110)을 형성할 수 있다. 제1 전극(110)은 전기화학적으로 비활성인 전도성 막으로, Pt, Ru, Au, TiN, TaN, 또는 ITO (Indium Tin Oxide)일 수 있다. 이 때, 전기화학적으로 비활성이라는 것은 전극을 구성하는 금속이 이온화되어 후술하는 활성층 내로 확산되거나 혹은 활성층 내의 산소이온에 의해 산화되지 않음을 의미할 수 있다.

[0017] 상기 제1 전극(110) 상에 2가 금속 이온, 3가 금속 이온(M^{n+}, n은 2 또는 3), 또는 이들의 조합이 도핑된 세륨 산화물층인 활성층(130)을 형성할 수 있다. 이 활성층(130)을 형성하는 것은 스퍼터링 등의 물리적 기상증착, 화학적 기상증착, 원자층 증착, 또는 용액법을 사용하여 수행할 수 있다. 일 예로서, 상기 활성층(130)은 세륨 산화물 타겟과 금속(II 또는 III) 산화물 타겟을 사용한 스퍼터링법을 사용하여 형성할 수 있다. 상기 활성층(130)은 십 내지 백 나노미터 일 예로서, 수십 나노미터 구체적으로, 20 내지 90 nm의 두께를 가질 수 있다.

[0018] 상기 2가 금속 이온은 Zn^{2+}, Mg^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+} 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 3가 금속 이온은 Sc^{3+}, Sb^{3+}, In^{3+}, Lu^{3+}, TI^{3+}, Yb^{3+}, Tm^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+}, Y^{3+}, Dy^{3+}, Gd^{3+}, Eu^{3+}, Sm^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+} 또는 이들의 조합일 수 있다. 한편, 상기 세륨 산화물은 CeO_x ($1.8<x\leq2$) 일 예로서, CeO_2일 수 있다. 상기 금속 이온(M^{n+})이 도핑된 세륨 산화물층은 형석형(fluorite type) 결정구조를 갖는 결정질막일 수 있다.

[0019] 상기 금속 이온(M^{n+})이 도핑된 세륨 산화물층인 활성층(130)에서 금속 이온(M^{n+})이 세륨 산화물의 Ce^{4+}를 치환하는 경우, 세륨 산화물 격자 내부에 산소공공(V_O)이 형성될 수 있다. 이러한 산소공공(V_O)의 증가는 활성층(130)의 전도도 증가에 기여할 수 있다. 다만, 2가의 금속 이온은 3가의 금속 이온 대비 더 많은 산소공공(V_O)을 형성할 수 있다.

[0020] 활성층(130) 내에 상기 금속 이온 구체적으로, 2가 금속 이온(M^{2+})은 도핑 전 Ce 원자수를 100으로 했을 때 약 2 내지 25 at.%로 도핑될 수 있다. 활성층(130) 내에 2가 금속 이온(M^{2+})은 일 예로, 3 내지 20 at.%, 4 내지 15 at.% 구체적으로는 5 내지 10 at.%로 함유될 수 있다. 이 범위 내에서는 산소공공(V_O)이 도펀트와의 결함 클러스터를 형성하기 보다는 격리된 산소공공으로 존재하는 비율을 높여, 소자의 저항성 스위칭 특성을 향상시킬 수 있다.

[0021] 활성층(130) 내에 산소공공(V_O) 구체적으로 격리된 산소공공의 농도는 약 0.5 내지 3.5 × 10^{16} cm^{-3}, 구체적으로, 약 0.7 내지 3.25 × 10^{16} cm^{-3}, 일 예로서, 약 1 내지 3 × 10^{16} cm^{-3}, 혹은 약 1.2 내지 2 × 10^{16} cm^{-3}일 수 있다.

[0022] 활성층(130) 내 산소공공(V_O)이 형성됨에 따라, Ce^{4+}는 Ce^{3+}로 추가환원될 수 있는데, 상기 활성층(130) 내 Ce^{3+}는 약 15 내지 30 at.%, 약 17 내지 28 at.%, 혹은 약 20 내지 25 at.% 일 수 있다.

[0023] 또한, 상기 활성층(130)에 대한 라만 스펙트럼에서 Ce(양이온)-O(음이온) 사이의 결합 강도에 크게 의존하는 F_{2g} 모드의 FWHM (full width at half maximum)는 약 12 내지 25 cm^{-1}, 약 13 내지 24 cm^{-1}, 약 13.5 내지 22 cm^{-1}, 구체적으로는 약 14 내지 20 cm^{-1} 일 수 있다.

[0024] 상기 활성층(130) 상에 제2 전극(140)을 형성할 수 있다. 제2 전극(140)은 제1 전극(110)과 마찬가지로 전기화학적으로 비활성인 전도성 막인 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.

[0025] 도 3a, 도 3b, 도 3c, 및 도 3d는 도 1의 저항 변화 메모리 소자의 전류-전압 특성을 설명하기 위한 단면도들이다. 도 4는 도 1의 저항 변화 메모리 소자의 전류-전압 그래프이다.

[0026] 도 3a 및 도 4를 참조하면, 제1 전극(110)에 기준전압 예를 들어, 그라운드 전압(V_r)을 인가한 상태에서, 제2 전극(140)에 0V 이상 셋 전압(Vset) 미만의 양의 바이어스 전압(Vp, $0 \le Vp < V_{SET}$)을 인가한다(P1). 이 때, 2가 또는 3가 금속 이온(M^{n+})이 도핑된 세륨 산화물층인 활성층(130) 내의 산소 이온이 제2 전극(140) 방향으로 이동함에 따라, 산소공공(V_O)은 제1 전극(110) 상에 축적되어 산소공공 필라멘트(F)를 형성할 수 있다. 그러나, 산소공공 필라멘트(F)가 제2 전극(140)에 닿을 정도로 축적되지는 못하여 소자는 고저항 상태(high resistance state, HRS)에 있을 수 있다. 이 때, 2가 또는 3가 금속 이온(M^{n+})이 도핑된 세륨 산화물층인 활성층(130)은 2가 또는 3가 금속 이온(M^{n+})의 도핑 특히 2가 금속의 도핑에 의해 비교적 풍부한 산소공공(V_O) 농도를 가지므로, 결함 혹은 산소공공의 형성을 위한 일렉트로 포밍(electro forming) 과정이 생략될 수 있다.

[0027] 도 3b 및 도 4를 참조하면, 상기 제2 전극(140)에 셋 전압(Vset) 이상의 양의 바이어스 전압($V_{SET} \le Vp$)을 인가하는 경우, 상기 산소공공 필라멘트(F)가 제2 전극(140)에 닿을 수 있을 정도로 축적될 수 있다. 그 결과, 제1 전극(110)과 제2 전극(140) 사이에서 전자가 상기 산소공공 필라멘트(F)를 따라 흐를 수 있어 소자는 저저항 상태(low resistance state, LRS)로 변할 수 있다.

[0028] 이 후, 상기 제2 전극(140)에 셋 전압(V_{SET}) 이하 0V 이상의 양의 바이어스 전압($0 \le Vp \le V_{SET}$)을 인가하는 경우에, 소자는 저저항 상태(LRS)를 유지할 수 있다(P2).

[0029] 도 3c 및 도 4를 참조하면, 상기 제2 전극(140)에 0V 이하 리셋 전압(V_{RESET}) 초과의 음의 바이어스 전압($V_{RESET} < Vn \le 0$)을 인가하는 경우에도 소자는 저저항 상태(LRS)를 유지할 수 있다(P3).

[0030] 도 3d 및 도 4를 참조하면, 상기 제2 전극(140)에, 리셋 전압(V_{RESET}) 이하의 음의 바이어스 전압(Vn)을 인가하는 경우($Vn \le V_{RESET}$), 상기 제2 전극(140)에 인접한 산소 공공은 산소 이온에 의해 채워짐에 따라 산소공공 필라멘트(F)는 상기 제2 전극(140)으로부터 탈리될 수 있다. 그 결과, 제1 전극(110)과 제2 전극(140) 사이에서 전자가 이동할 수 있는 경로가 소멸되어 소자는 고저항 상태(high resistance state, HRS)로 변할 수 있다.

[0031] 이 후, 상기 제2 전극(140)에 리셋 전압(V_{RESET}) 이상 0V 이하의 음의 바이어스 전압(Vn)을 인가하는 경우에, 소자는 고저항 상태(HRS)를 유지할 수 있다(P4).

[0032] 이러한 저항 변화 메모리 소자에서 2가 또는 3가 금속 이온(M^{n+})이 도핑된 세륨 산화물층인 활성층(130)은 2가 또는 3가 금속 이온(M^{n+})의 도핑, 특히 2가 금속의 도핑에 의해 비교적 풍부한 산소공공(V_O) 농도를 가지므로, 소자 동작을 위해 종래 수행되던 결함 혹은 산소공공의 형성을 위한 일렉트로 포밍(electro forming) 과정이 생

략될 수 있다.

[0033] 또한, 풍부한 산소공공 농도는 양단 전극들 사이에 산소공공 필라멘트가 형성되는 V_{SET}을 낮추는 등 동작 전압 범위를 감소시킬 수 있어 소비전력을 감소시킬 수 있다. 또한, 읽기 전압(V_{READ})에서 고저항 상태와 저저항 상태가 명확히 구분되고, 나아가 R_{off} / R_{on} 가 10^3 이상 구체적으로 10^3 내지 10^6, 일 예로서 10^4 내지 10^5의 값을 나타내는 등 우수한 R_{off} / R_{on} 값을 가질 수 있다.

[0034] 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.

[0035] <소자 제조예 1>

[0036] 실리콘 산화막이 형성된 실리콘 기판의 상기 실리콘 산화막 상에 5nm의 Ti층을 형성하였다. 이후, 상기 Ti층 상에 하부 전극으로 70 ㎚의 Au층을 전자빔 증발법을 사용하여 증착하였다. CeO_2 타겟 및 ZnO 타겟 (미국 SCM (Superconductor Materials) 사)이 설치된 RF 스퍼터링 장비의 챔버 내에, Au층이 형성된 기판을 넣고, 챔버를 2×10^{-6} Torr의 압력 수준으로 배기시켰다. 이 후, 14 sccm 및 2 sccm의 유량을 갖는 Ar 및 O_2 가스를 챔버 내에 도입하고 챔버 내의 압력을 22 mTorr로 유지한 상태에서, CeO_2 타겟에 150W의 RF 전력을 인가하고 ZnO 타겟에 35W의 RF 전력을 인가하여 Au층 상에 활성층으로 Zn 도핑된 CeO_2 층을 50 ㎚의 두께로 형성하였다. 얻어진 결과물을 아르곤 환경의 500 ℃에서 20분 동안 어닐링하였다. 어닐링된 Zn 도핑된 CeO_2 층 상에 전자빔 증발법 및 쉐도우 마스크를 사용하여 70 ㎚의 두께를 갖고 75 x 75 μm^2의 면적을 갖는 Au 패턴들을 형성하였다.

[0037] 도 5는 소자 제조예 1에 따라 제조된 소자의 단면을 개략적으로 나타낸 단면도이다.

[0038] <소자 제조예 2>

[0039] 활성층인 Zn 도핑된 CeO_2 층을 형성함에 있어, ZnO 타겟에 45W의 RF 전력을 인가한 것을 제외하고는 소자 제조예 1과 실질적으로 동일한 방법을 사용하여 소자를 제조하였다.

[0040] <소자 제조예 3>

[0041] 활성층인 Zn 도핑된 CeO_2 층을 형성함에 있어, ZnO 타겟에 55W의 RF 전력을 인가한 것을 제외하고는 소자 제조예 1과 실질적으로 동일한 방법을 사용하여 소자를 제조하였다.

[0042] <소자 비교예>

[0043] RF 스퍼터링 장비 내에 ZnO 타겟을 설치하지 않고 CeO_2 타겟만 설치한 상태에서 스퍼터링을 진행하여 활성층으로 Zn 도핑되지 않은 CeO_2 층을 형성한 것을 제외하고는 소자 제조예 1과 실질적으로 동일한 방법을 사용하여 소자를 제조하였다.

[0044] 도 6a, 도 6b, 및 도 6c는 소자 제조예들 1 내지 3 및 소자 비교예에 따른 소자 제조방법 중 활성층에 대한 고해상도 X-선 광전자 분광(XPS) 스펙트럼들로서, 로서, 결합에너지 범위를 달리한다. XPS 그래프는 Thermo Fisher Scientific (K-alpha X-ray source를 구비함)를 사용하여 얻었다.

[0045] 도 6a 및 도 6b를 참조하면, Zn의 특징적인 피크는 89eV (도 4a)와 1022eV (도 4b)에서 관찰된다. 이로부터, 소자 제조예들 1 내지 3의 제조과정 중 형성된 활성층은 CeO_2에 Zn이 도핑되었음을 확인할 수 있다. 각 샘플에서 Zn^{2+}의 농도는 89eV 및 1022eV 피크의 곡선 아래 면적을 합산하고, Ce^{3+}, Ce^{4+}, Zn^{2+} 및 O^{2-}의 모든 특징적인 피크들의 곡선 아래 면적의 합으로 나눠서 추정할 수 있다.

[0046] 그 결과, 소자 제조예들 1 내지 3에서 얻어진 ZnO 타겟에 35W, 45W, 및 55W의 RF 전력을 인가하여 얻어진 Zn 도핑된 CeO_2층들은 층 내 Ce^{3+}, Ce^{4+}, 및 Zn^{2+} 합계 원자수 대비 Zn^{2+}가 6 atomic %, 14 atomic %, 및 24 atomic %로 각각 함유된 것으로 추정되었다. 따라서, 소자 제조예 1의 제조과정 중 얻어진 활성층은 6% Zn 도핑된 CeO_2 층 혹은 6ZnCeO_2, 소자 제조예 2의 제조과정 중 얻어진 활성층은 14% Zn 도핑된 CeO_2층 혹은 14ZnCeO_2, 그리고

소자 제조예 3의 제조과정 중 얻어진 활성층은 24% Zn 도핑된 CeO_2층 혹은 $24ZnCeO_2$로 표시할 수 있다.

[0047] 도 6c를 참조하면, Ce 3d 스펙트럼은 8 개의 피크들로 디콘볼루션되고, 여기서 885 eV 및 903.5 eV는 Ce^{3+} 상태에 해당되고 882 eV, 898 eV 및 916.35 eV는 Ce^{4+}상태에 해당한다. Ce^{4+} 및 Ce^{3+}의 공존은 각 샘플에서 볼 수 있다. 각 샘플에서 Ce^{3+}종의 상대 농도는 Ce^{3+} 피크의 적분 면적의 합을 Ce^{4+} 및 Ce^{3+}의 모든 피크들의 총 면적으로 나누어 계산할 수 있다. 그 결과, Ce^{3+}이온의 계산된 농도는 도핑되지 않은 CeO_2 (소자 비교예), $6ZnCeO_2$ (소자 제조예 1), $14ZnCeO_2$ (소자 제조예 2) 및 $24ZnCeO_2$ (소자 제조예 3)에서 각각 14%, 21%, 26% 및 22%였다.

[0048] 이와 같이, Zn 도핑 농도가 0에서 14%까지 증가함에 따라 Ce^{3+} 농도가 증가하는 것으로 나타났다(소자 비교예, 소자 제조예들 1 및 2). CeO_2에서 Ce^{3+} 이온의 존재는 산소 공공 형성과 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 구체적으로, Zn 도펀트로 인해 치환되는 것이 Ce^{4+}인 경우, CeO_2 격자 내부에 산소 공공이 형성되고, 산소 공공의 형성은 2개의 이웃하는 Ce 이온을 Ce^{4+}에서 Ce^{3+}로 환원시킨다.

[0049] 다만, 그러나, Zn 도핑 농도가 24%로 증가된 $24ZnCeO_2$ (소자 제조예 3) 샘플에서 Ce^{3+} 함량의 감소가 관찰되었는데, 이는 Zn 도핑 농도가 약 24%에 이르면 분리된 산소 공공의 포화가 있음을 나타낼 수 있다. 이는 Zn 도핑 레벨이 낮으면 Ce^{4+}와 산소 공공(V_o)의 연관성이 강해져 Ce^{3+}의 농도가 증가하고, Zn 도핑이 증가함에 따라 도펀트와 산소 공공(V_o) 사이의 연관성이 강해져 $(Zn,V_o)^X$ 결함 클러스터가 형성되었고 이에 따라 Ce^{4+}에서 Ce^{3+}로의 환원을 감소시키기 때문으로 추정되었다.

[0050] 도 7a은 소자 제조예들 1 내지 3 및 소자 비교예에 따른 소자 제조과정 중 얻어진 활성층에 대한 라만 스펙트럼을 보여준다. 도 7b는 도 7a의 라만 스펙트럼에서 F_{2g} 모드의 FWHM (full width at half maximum)의 변화를 Zn 도핑 농도에 따라 나타내는 그래프이다.

[0051] 도 7a 및 도 7b를 참조하면, Ce-O 스트레칭 진동으로 인한 형석형(fluorite type) CeO_2의 주 라만 활성 모드(F_{2g})는 약 462 cm^{-1}에서 나타나는데, F_{2g} 모드는 주변의 산소 이온 대칭 호흡 모드 (symmetrical breathing mode)에 할당된 것으로, Ce (양이온)-O (음이온) 사이의 결합 강도에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다. 이를 바탕으로 볼 때, Zn 도핑 농도 증가는 F_{2g} 모드 FWHM의 증가 및 F_{2g} 모드 피크의 주파수의 편이를 유도하고, 이는 도펀트에 의해 유도된 구조적 장애와 관련이 있는 것으로 추정되었다.

[0052] 도 8은 소자 제조예들 1 내지 3에 따른 소자 제조과정 중 얻어진 활성층 내의 산소 공공 농도를 나타내는 그래프이다. 격리된 산소 공공 농도는 임피던스 분광법에 의해 추출된 화학적 커패시턴스 (C_{chem})를 이용하여 얻을 수 있다 (참조문헌: Chen, D., Bishop, S. R. & Tuller, H. L. Non-stoichiometry in Oxide Thin Films: A Chemical Capacitance Study of the Praseodymium-Cerium Oxide System. *Advanced Functional Materials* **23**, 2168-2174 (2013)).

[0053] 도 8을 참조하면, Zn 도핑 농도 증가에 따라 격리된 산소 공공(V_o) 는 증가함을 알 수 있다. 다만, Zn 도핑 농도가 24%에 이르면 격리된 산소 공공(V_o) 농도는 거의 포화되는 것을 알 수 있다. 이는 고농도로 도핑된 활성층에서는, V_o와 도펀트 간의 연관성이 강해지고, 산소 공공(V_o)은 $(Zn,V_o)^X$ 클러스터에 갇히게 됨에 따라 격리된 산소 공공(V_o)이 크게 증가하지 않는 것으로 해석될 수 있다.

[0054] 도 9a, 도 9b, 도 9c, 및 도 9d는 소자 비교예 및 소자 제조예들 1 내지 3 에 대한 I-V 특성 그래프들을 각각 나타낸다. 도 10은 Zn 도핑 농도에 따른 도 9a, 도 9b, 도 9c, 및 도 9d에서 얻어진 V_{SET} 그리고 R_{off} / R_{on} 비율을 나타내는 그래프이다.

[0055] 도 9a, 도 9b, 도 9c, 도 9d, 및 도 10을 참조하면, 소자 비교예 (도핑되지 않은 CeO_2)에 따른 소자는 약 5.2V에서 일렉트로 포밍(EF) 즉, 일정량의 결함 즉, 산소공공 형성 공정을 수행한 후, 스위칭 사이클이 신뢰성 있게

반복되는 전형적인 저항성 스위칭 거동을 보였다.

[0056] 그러나, 소자 제조예들 1 내지 3 ($6ZnCeO_2$, $14ZnCeO_2$, 및 $24ZnCeO_2$)에 따른 소자는 일렉트로 포밍 단계 없이 저항성 스위칭 거동을 나타내었다. 이는 소자 제조예들 1 내지 3 ($6ZnCeO_2$, $14ZnCeO_2$, 및 $24ZnCeO_2$)에서 얻어진 소자들의 활성층들이 이미 충분한 산소공공을 함유하기 때문으로 해석되었다.

[0057] 또한, 활성층 내의 Zn 도핑 농도가 증가함에 따라 R_{off} / R_{on} 비율과 V_{SET} 이 모두 감소하는데, 이는 활성층 내 산소 이온 이동성(mobility) 증가에 따른 것으로 추정되었다. 산소 이온 이동성 증가는 또한 활성층 내의 산소공공의 농도에 영향을 받을 수 있다.

[0058] 다만, 활성층 내의 Zn 도핑 농도가 24%에 이르는 경우(소자 제조예 3, 24 $ZnCeO_2$), V_{SET} 측정이 되지 않는 등 저항성 스위칭이 감소되었는데 이는 산소 공공이 $(Zn,V_o)^X$ 결함 클러스터에 포획됨에 따라 산소 이온이 산소 공공 상에서 홉핑(hopping)하는 것이 어려워지고, 이에 따라 산소 이온의 이동성이 감소되기 때문으로 추정되었다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0059] 도 11a, 도 11b, 및 도 11c는 소자 비교예 및 소자 제조예들 1 내지 2에 따른 소자의 저저항상태(LRS)와 고저항상태(HRS)에서 저항유지특성을 보여준다. 이는 실온에서 소자에 +0.2V의 읽기 바이어스를 가한 상태에서 측정되었다.

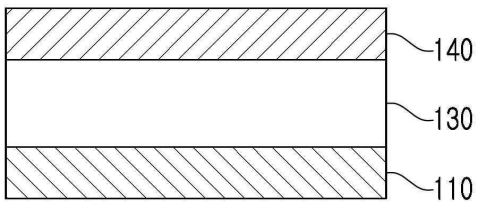
[0060] 도 11a, 도 11b, 및 도 11c를 참조하면, 도핑되지 않은 CeO_2 (소자 비교예) 및 $6ZnCeO_2$ (소자 제조예 1)에서는 10^4초 후에도 R_{off} / R_{on} 비가 현저한 저하없이 10^5로 유지되었다. 그러나, $14ZnCeO_2$ (소자 제조예 1)에서는 R_{off} / R_{on} 비가 10^4로 감소함을 알 수 있다. 이는 도핑 농도 증가에 따른 산소 이온 전도도 증가에 따라 R_{off}가 감소함에 따른 것으로 추정되었다.

[0061] 위 제조예들에서 CeO_2로 기재된 부분은 CeO_x ($1.8<x\leq2$)를 의미할 수 있다.

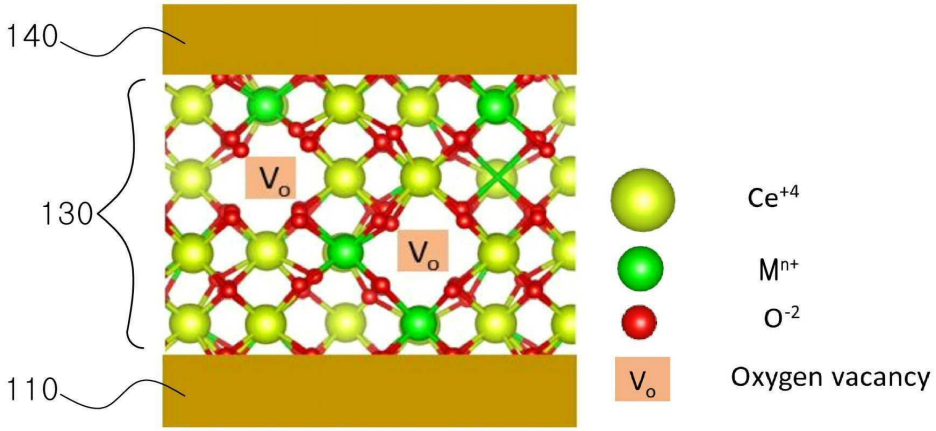
[0062] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

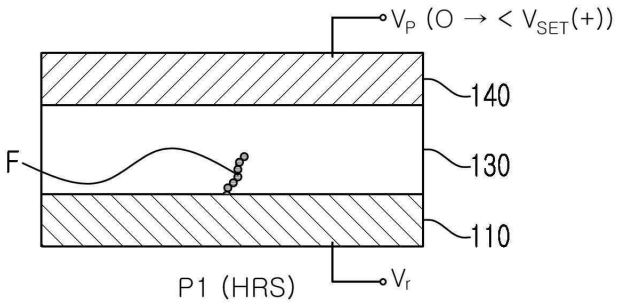
도면1



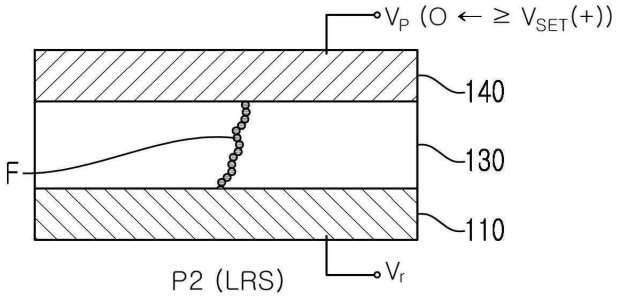
도면2



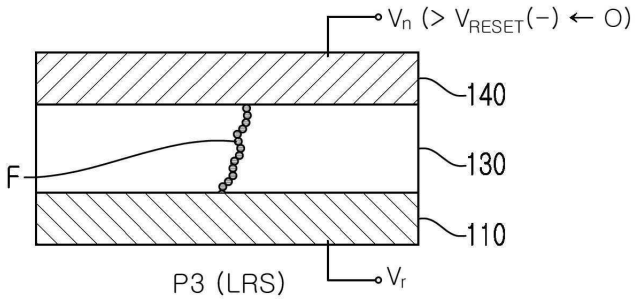
도면3a



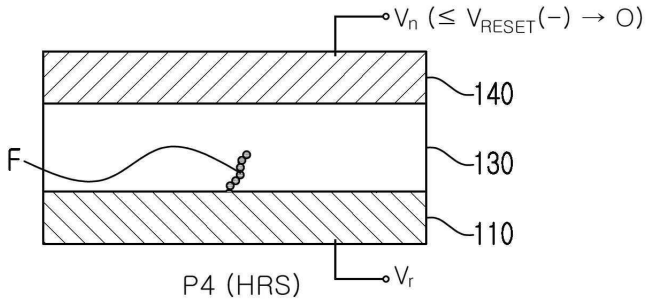
도면3b



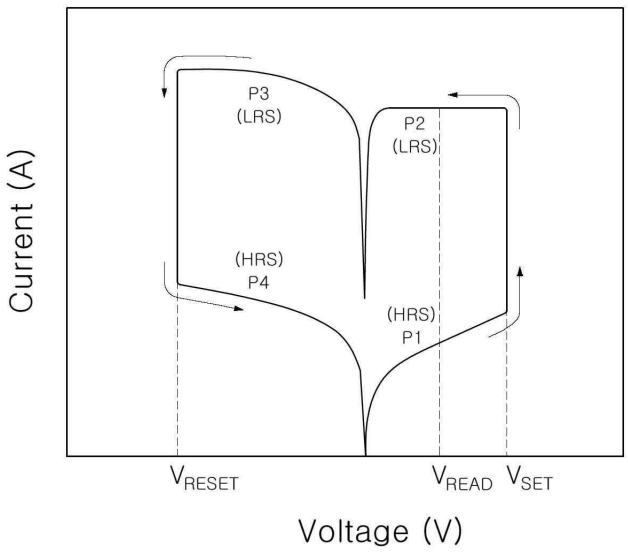
도면3c



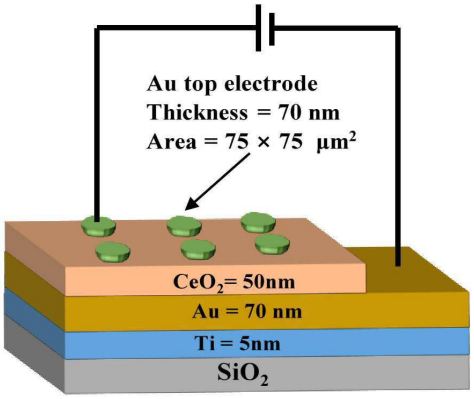
도면3d



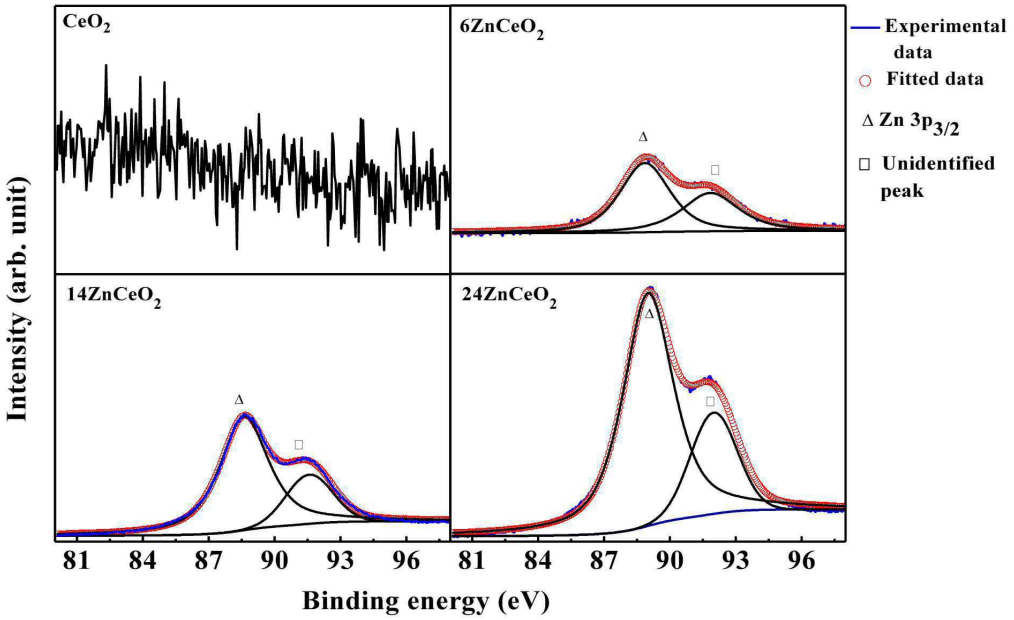
도면4



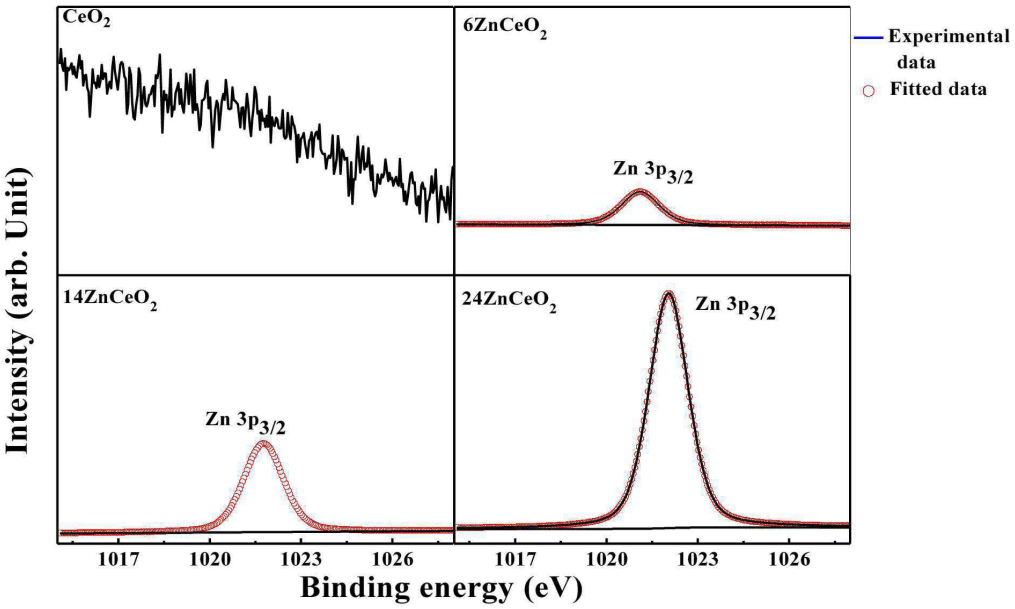
도면5


Au top electrode
Thickness = 70 nm
Area = 75 × 75 μm²
CeO2= 50nm
Au = 70 nm
Ti = 5nm
SiO2

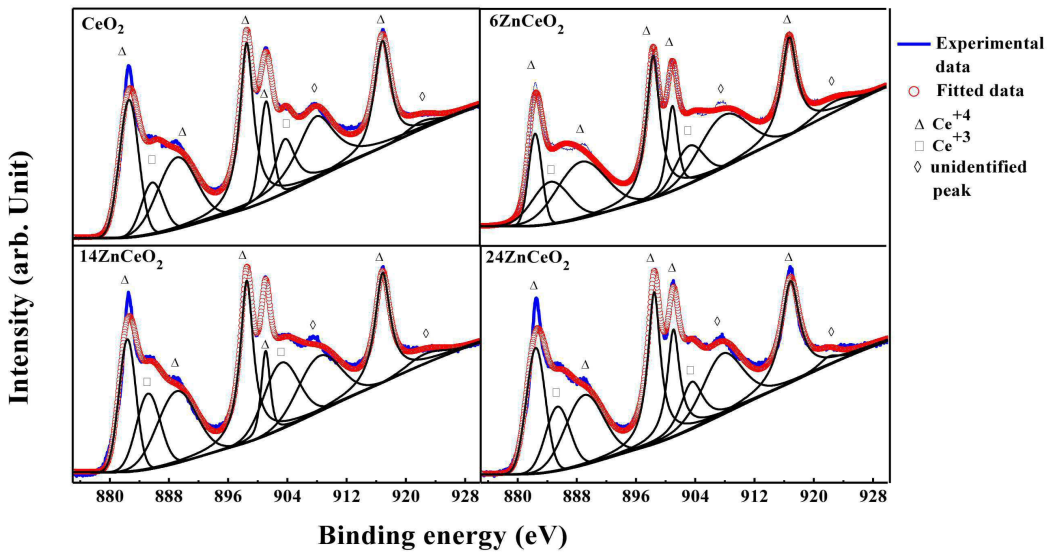
도면6a


CeO2
6ZnCeO2
14ZnCeO2
24ZnCeO2
Intensity (arb. unit)
Binding energy (eV)
81 84 87 90 93 96
Experimental data
Fitted data
Δ Zn 3p3/2
□ Unidentified peak

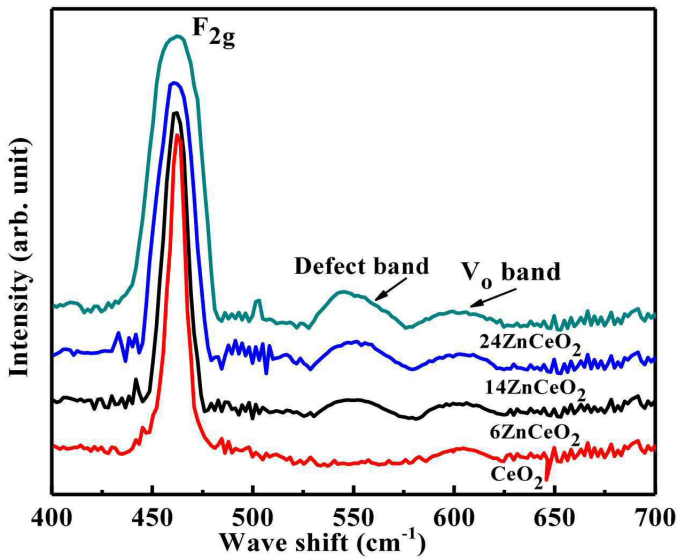
도면6b


CeO2
6ZnCeO2
14ZnCeO2
24ZnCeO2
Zn 3p3/2
Experimental data
Fitted data
Intensity (arb. Unit)
1017
1020
1023
1026
Binding energy (eV)

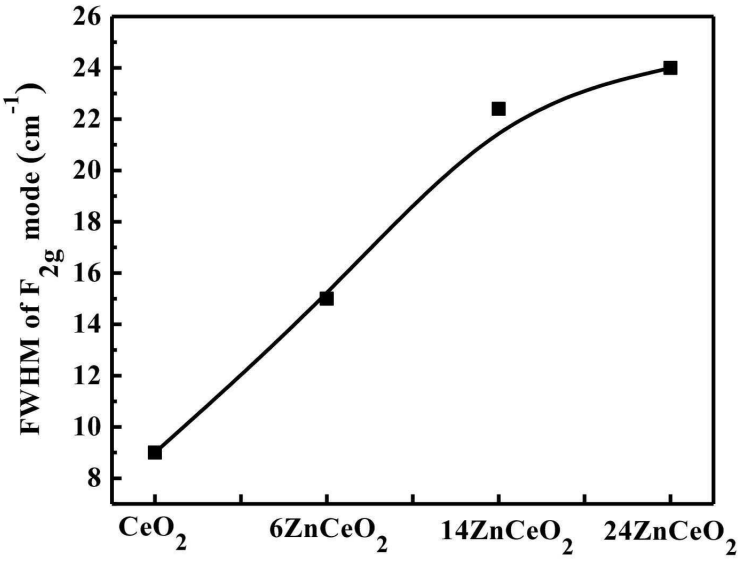
도면6c


CeO2
6ZnCeO2
14ZnCeO2
24ZnCeO2
Experimental data
Fitted data
Δ Ce+4
□ Ce+3
◊ unidentified peak
Intensity (arb. Unit)
880
888
896
904
912
920
928
Binding energy (eV)

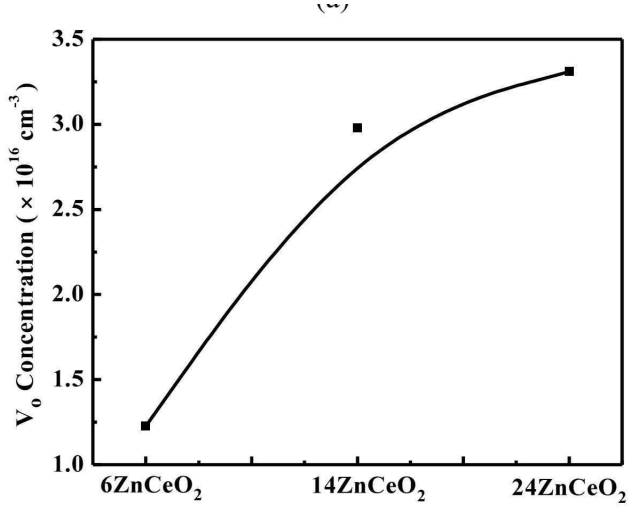
도면7a


F2g
Defect band
Vo band
24ZnCeO2
14ZnCeO2
6ZnCeO2
CeO2
Intensity (arb. unit)
400
450
500
550
600
650
700
Wave shift (cm-1)

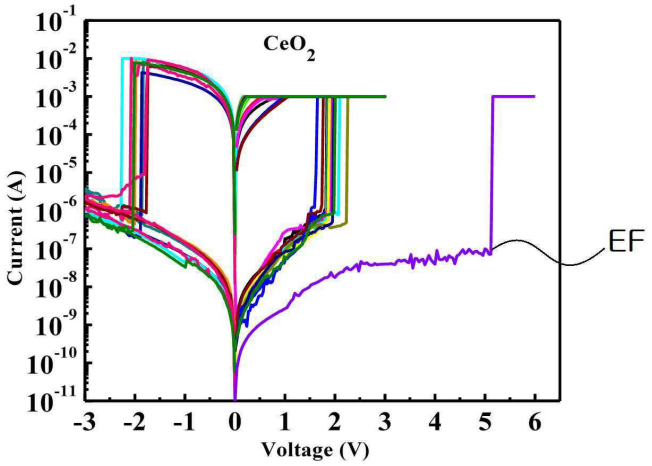
도면7b


FWHM of F2g mode (cm-1)
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
CeO2
6ZnCeO2
14ZnCeO2
24ZnCeO2

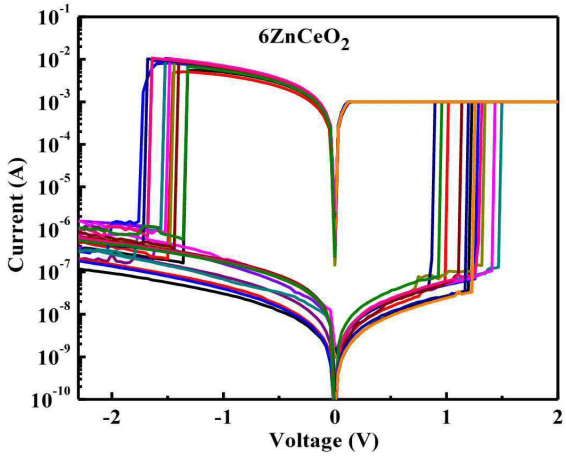
도면8



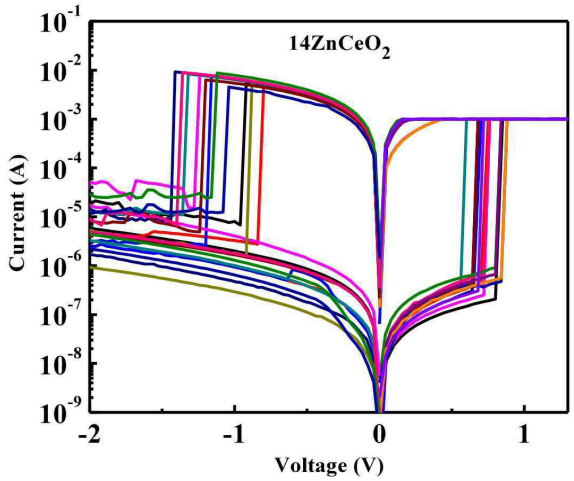
도면9a



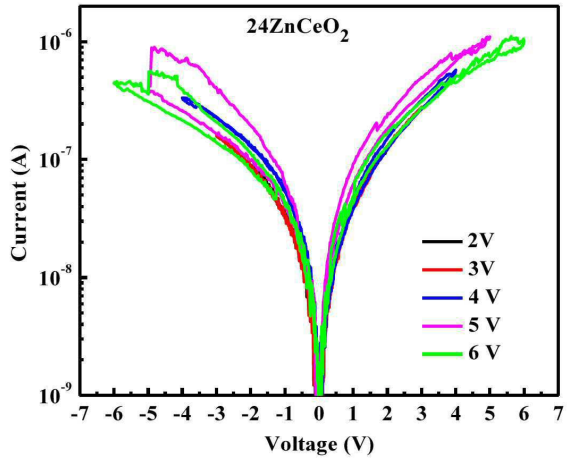
도면9b



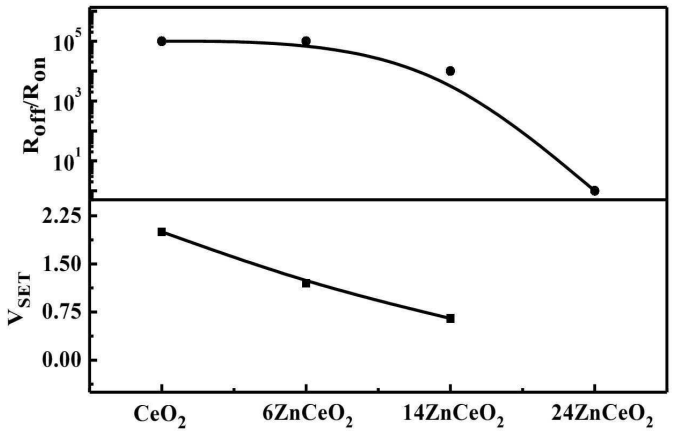
도면9c



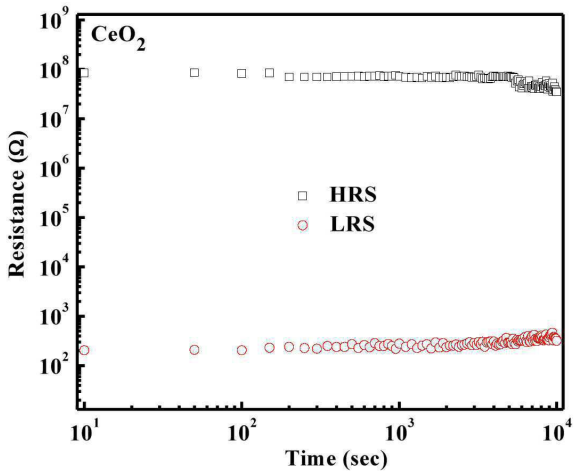
도면9d



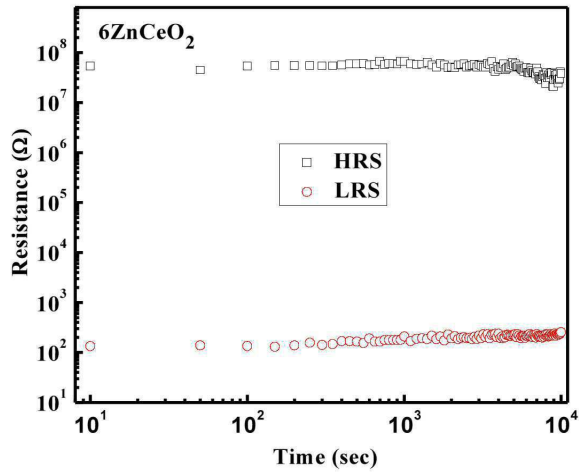
도면10



도면11a



도면11b



도면11c

