

산소 분압의 변화에 따른 Cr-Doped SrZrO₃ 페로브스카이트 박막의 저항변화 특성

양민규**** · 박재완** · 이진국*†

*한국과학기술연구원 광전자재료센터, **위스콘신 메디슨대학교 재료공학과

Resistive Switching Behavior of Cr-Doped SrZrO₃ Perovskite Thin Films by Oxygen Pressure Change

Min Kyu Yang****, Jae-Wan Park** and Jeon-Kook Lee*†

*Optoelectronic Materials Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, University of Wisconsin-Madison, Madison, WI 53705, USA

(2010년 4월 22일 접수 : 2010년 5월 10일 최종수정 : 2010년 5월 10일 채택)

Abstract A non-volatile resistive random access memory (RRAM) device with a Cr-doped SrZrO₃/SrRuO₃ bottom electrode heterostructure was fabricated on SrTiO₃ substrates using pulsed laser deposition. During the deposition process, the substrate temperature was 650°C and the variable ambient oxygen pressure had a range of 50-250 mTorr. The sensitive dependences of the film structure on the processing oxygen pressure are important in controlling the bistable resistive switching of the Cr-doped SrZrO₃ film. Therefore, oxygen pressure plays a crucial role in determining electrical properties and film growth characteristics such as various microstructural defects and crystallization. Inside, the microstructure and crystallinity of the Cr-doped SrZrO₃ film by oxygen pressure were strong effects on the set, reset switching voltage of the Cr-doped SrZrO₃. The bistable switching is related to the defects and controls their number and structure. Therefore, the relation of defects generated and resistive switching behavior by oxygen pressure change will be discussed. We found that deposition conditions and ambient oxygen pressure highly affect the switching behavior. It is suggested that the interface between the top electrode and Cr-doped SrZrO₃ perovskite plays an important role in the resistive switching behavior. From I-V characteristics, a typical ON state resistance of 100-200 Ω and a typical OFF state resistance of 1-2 kΩ were observed. These transition metal-doped perovskite thin films can be used for memory device applications due to their high ON/OFF ratio, simple device structure, and non-volatility.

Key words resistive switching, SrZrO₃, non-volatility.

1. 서 론

ReRAM (resistance switching random access memory) 특성을 보이는 재료들은 몇 가지 종류로 분류될 수 있다. 첫 번째는 초거대 자기저항 물질(CMR) Pr_xCr_xMnO₃ (PCMO)¹⁾ 등의 물질을 전극 사이에 삽입하여 전기장에 의한 저항 변화를 이용하는 경우이다. 두 번째는 binary oxide계의 Nb₂O₅,²⁾ TiO₂,³⁾ NiO⁴⁾ 등과 같은 이성분계 산화물을 비화학양론 조성을 갖게 제조하여 저항 변화 물질로 이용할 수 있다. 세 번째는 chalcogenide⁵⁾ 물질로 PRAM처럼 높은 전류를 흘려 상변화를 시키지 않고 비정질 구조를 유지하면서 Ovonic switching의 문턱 전압

의 변화로 인한 저항 차이를 이용할 수 있다. 네 번째는 페로브스카이트 구조의 PbZr_{0.52}Ti_{0.48}O₃ (PZT),⁶⁾ SrTiO₃ (STO), SrZrO₃ (SZO),⁷⁾ 등의 물질에 크롬(Cr)이나 니오비움(Nb) 등을 도핑하여 저항 상태를 바꾸는 방법이다.

ReRAM 특성의 물질 중에 Cr 도핑 SZO는 20 × 10⁶ 정도의 ON/OFF ratio, 10³ 이상의 switching 횟수, 1.1 V의 입력 펄스 크기, 2 ms의 입력 펄스폭을 가진다.⁸⁾ 그러나 Cr 도핑 SZO에 대한 연구는 초기 상태이므로 박막의 저항변화 특성 연구와 더불어 비휘발성 메모리의 적합성에 대한 연구가 필요하다. 따라서 본 연구의 목적은 비휘발성 메모리 소자에 적용을 위해 PLD (Pulse Laser deposition) 증착 장비를 이용하여 Cr 도핑 SZO 박막을 제조하여 산소분압의 변화에 따른 디바이스 특성을 분석하였고, 또한 상업화를 위한 Resistance Switching의 재현성을 확인하며 ReRAM에의 적합성을 평가하는데 있다.

†Corresponding author

E-Mail : jkleemc@kist.re.kr (J. -K. Lee)

2. 실험 방법

2.1 MIM 구조의 박막제작

본 연구에서는 RRAM 특성을 연구하기 위해서 MIM (metal-insulator-metal) 구조박막을 제작하였다. MIM 구조는 Fig. 1에 개략도로 나타내었다. 증착하기 위해서 KrF 펄스 레이저 시스템을 이용하였으며 타겟은 각각 3N의 Cr(0.2at%)doped SZO (insulator)와 SRO (bottom electrode)를 PRAXAIR사(USA)에서 주문 제작하여 사용하였다. 일반적으로 epitaxy growing 을 위하여 SZO와 mismatch 가 적은 SrTiO₃(100) 단결정 기판을 사용하여 특성을 분석하였다. 우수한 표면 조질을 위하여 기판의 전처리는 다음과 같이 실행하였다. 우선 - 아세톤 - 메탄올 - 에탄올에서 각각 10 분씩 초음파세척기를 통하여 유기 세척을 하였다. 세척이 끝난 기판은 시편 준비실을 통하여 증착 챔버로 장입되었다. 증착 가스는 O₂ 를 사용하였다. 1 × 10⁻⁶ torr 이하의 base pressure로 유지한 후 O₂ 가스를 유입하였으며, 유량은 MFC로 조절하였다. 증착 압력은 Baratron guage와 throttle valve controller 를 사용하여 조절하였으며 증착하는 동안 uniform한 박막을 형성하기 위해 stepping moter 을 이용하여 Target holder을 회전시켰다. 먼저 기판위에 하부 메탈로 금속 산화물 SRO 박막을 증착하였다. SRO가 하부전극의 역할을 하려면 전도성이 중요하다. 그 조건을 만족하기 위한 실험 조건은 KrF excimer laser (Lambda phisik-compex-102) 펄스 레이저 시스템을 이용하여 radiation energy density 2 J/cm² 와 5 Hz 의 retention time 으로 증착하였다. 증착 압력과 온도는 각각 250 mTorr 과 600°C로 증착하였으며 그 때 200 nm 의 두께의 비저항 428 μΩ·cm 의 전도성 하부 전극을 얻을 수 있었다. SRO/substrate 위에 RRAM 특성을 가지는 Cr-doped SZO 박막을 증착하기 위해 여러 가지 산소 분압 50~250 mTorr 으로 변화시켰으며 in-situ annealing 을 통한 미세구조와 결정성에 따른 RRAM 특성을 분석하였다. 마지막으로 상부 전극으로는 Pt를 사용하였으며 150~300 μm² dia 의 size의 pad를 증착하기 위해 메탈 마스크를 사용하였고 증착 방법으로는 전형적인 DC sputtering 방법을 사용하였다.

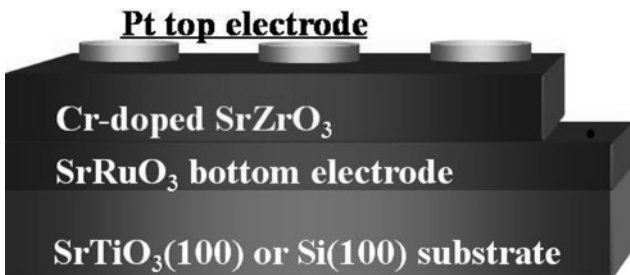


Fig. 1. Schematic diagram of MIM structure.

2.2 재료 분석

증착 후 결정성 관찰하기 위하여 분말 X-선 회절 분석 (XRD, Model D8 ADVANCE/BRUKER)을 행하였다. 이때 XRD 분석은 Cu Kα선으로 2θ가 20°~60° 사이에서 측정하였으며, 정확한 격자 상수 계산을 위하여 표준 시료로 Si 분말을 균일하게 혼합한 후 측정하였으며, 격자 상수를 최소 자승법(least square method) 을 이용하여 계산하였다. 두께와 미세구조를 관찰하기 위해 environment scanning electron microscope (ESEM)을 사용하였다. 또 표면의 거칠기와 박막의 grain 구조 및 결정립을 관찰하기 위해 atomic force microscope (AFM, XE-150, PSIA Co.)을 사용하였다.

2.3 전기적 분석

ReRAM 특성은 metal-insulator-metal (MIM) capacitor 구조로 박막 제작 후 측정하였다. 박막의 resistive switching 특성은 Keithley 237 source measure unit (SMU) equipment와 keithley 4200 parameter analyzer 을 이용하였으며 이때의 recording은 voltage control mode을 사용하였다. 특히 SMU equipment 는 I-V 특성을 측정하는 가장

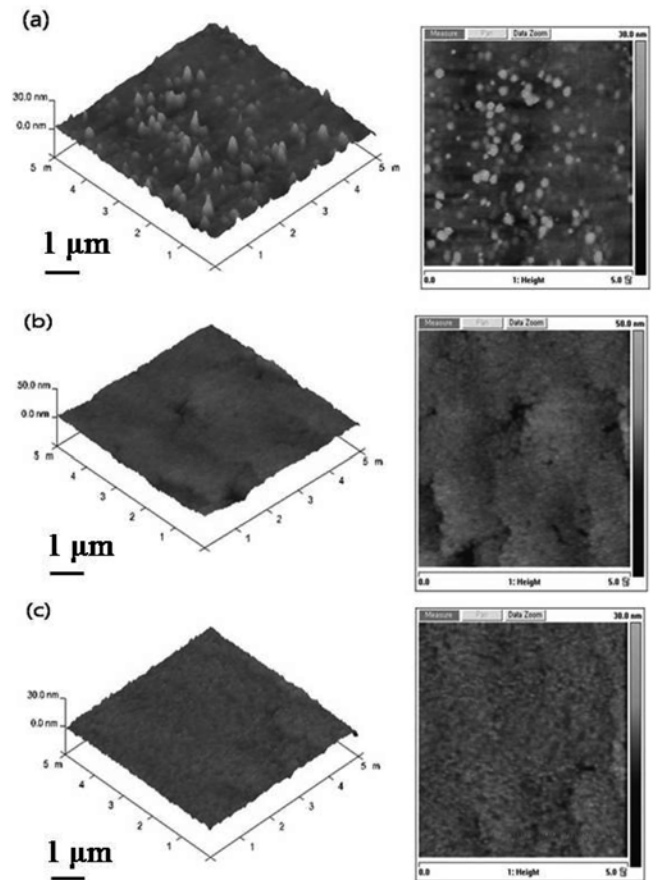


Fig. 2. Surface roughness of SZO thin films various oxygen pressures: (a) 250, (b) 100 and (c) 50(mTorr).

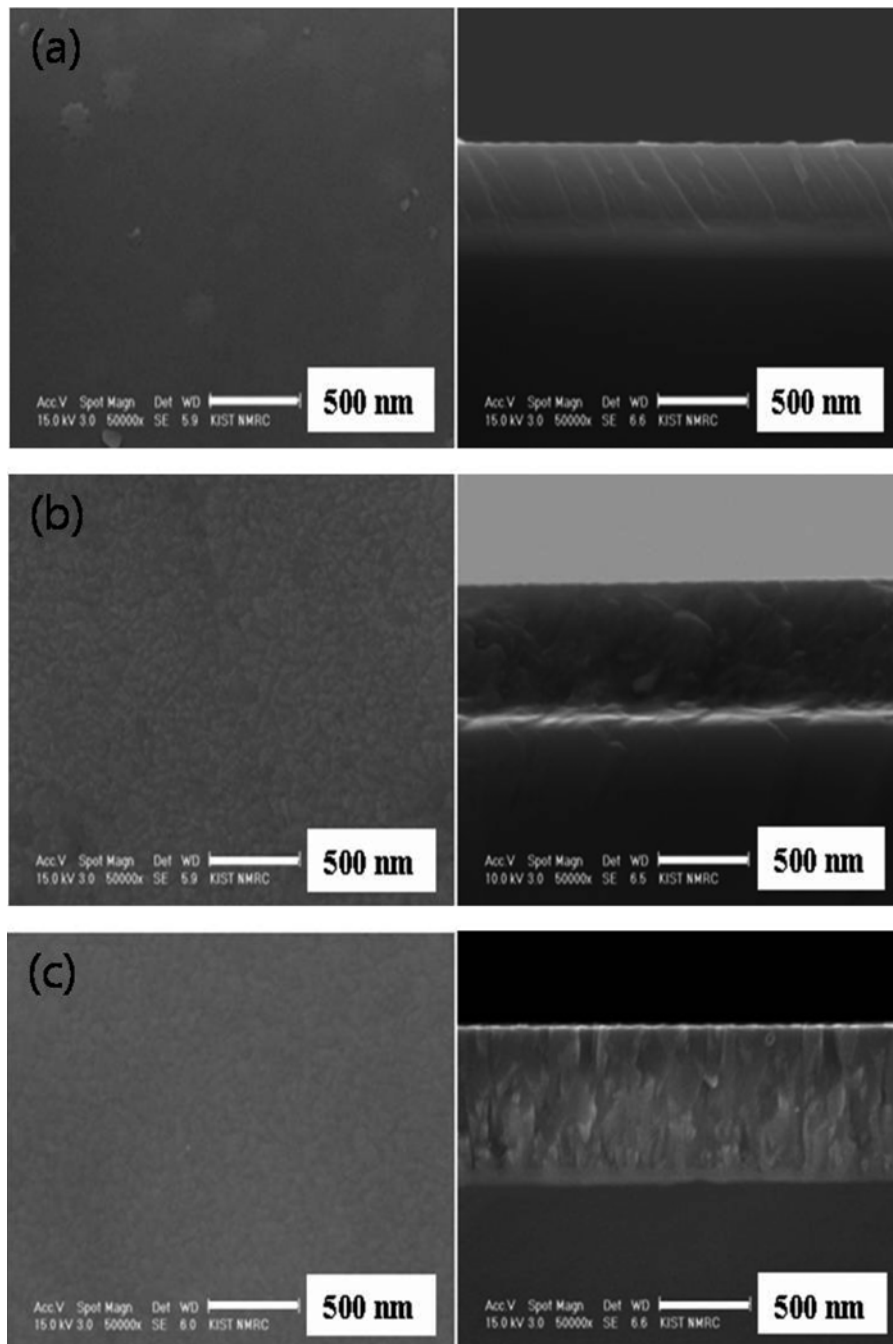


Fig. 3. Surface Morphologies and Cross-section of SZO thin films various oxygen pressures: (a) 250, (b) 100 and (c) 50(mTorr).

보편적인 장비로써 RRAM의 switching 특성에 대한 전기적 분석에 가장 기본적인 측정 방법이다.

3. 결과 및 고찰

박막 성장에 산소분압¹¹⁾은 박막의 구조적, 전기적 특성 및 화학 양론적 조성비에 크게 영향을 미치는 중요한 요소 중 하나이다. Fig. 2는 증착 온도 650°C에서 산소 분압의 변화(250-50 mTorr)에 따른 Cr-doped SrZrO₃ 박막

의 표면을 보여주고 있다. 증착 온도 650°C에서 증착된 SZO 박막의 RMS (Root Mean Square)가 산소 분압 250 mTorr에서는 2.21 nm 였으며, 50 mTorr에서는 1.21 nm로 감소하였다. 산소 분압이 증가 할수록 surface roughness가 증가하는 이유는 Rasmi R. Das⁹⁾에 의하면 ablated species의 scattering이 증가하여 surface roughness를 증가시킨다고 보고하였으며, scattering의 증가가 surface roughness에 미치는 영향은 다음과 같이 설명되어진다. 즉 산소 분압의 증가로 target으로부터 나온 입자들이 기관

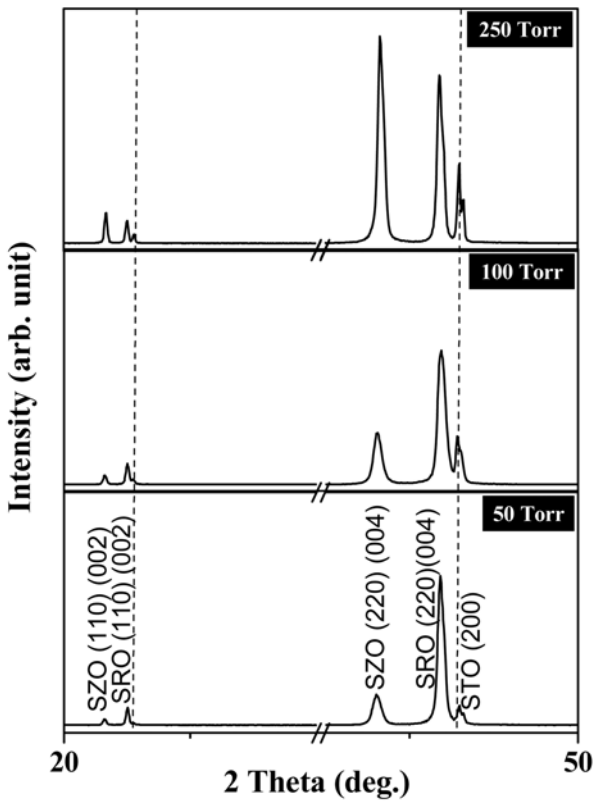


Fig. 4. XRD patterns of the SZO:Cr thin films in various oxygen pressure on SRO/STO (100) substrate.

으로 이동할 때 mean free path가 짧아지게 되고 충돌로 인한 입자들이 기판에 도달하기 전에 핵형성 또는 성장을 하게 되어 다양한 크기의 입자들이 기판에 도달하여 성장하게 되어 박막의 surface roughness가 커지게 된다.¹⁰⁾ 본 실험에서도 산소 분압의 증가로 surface roughness가 증가됨을 확인 할수 있었다. 그리고 산소 분압이 증가 할수록 grain 크기는 약간 증가 하고 있음을 볼 수 있었으며, grain 분포는 균일하게 형성되어 있음을 볼 수 있었다. 따라서 Cr-doped SZO 박막 증착에 있어서 grain 성장 또는 surface roughness에 영향을 주는 인자는 산소 분압에 의한 영향이 큰 것으로 보인다. Fig. 3은 산소 분압에 따른 SZO:Cr 박막의 표면 morphology와 cross-section을 SEM 으로 나타내었다. SZO:Cr 박막의 증착률은 50 mTorr가 10 nm/min로 가장 빠르게 증착되었으며 100 mTorr 과 250 mTorr은 각각 8 nm/min 와 7 nm/min으로 증착되었다. 압력이 증가하면 증착 속도는 감소하는 것을 볼 수 있다. 압력이 증가하면 oxygen 이온의 ion bombardment양은 증가하나 scattering 양 또한 증가하여 기판에 도달하는 particle의 수는 감소하므로 증착 속도가 감소하는 것으로 판단된다. 이런 scattering양의 증가는 각 원소의 D_{th} 를 변화시켜서 증착된 박막의 표면 미세조직 및 조성들이 변화한다. SEM 결과에서 볼 수 있듯

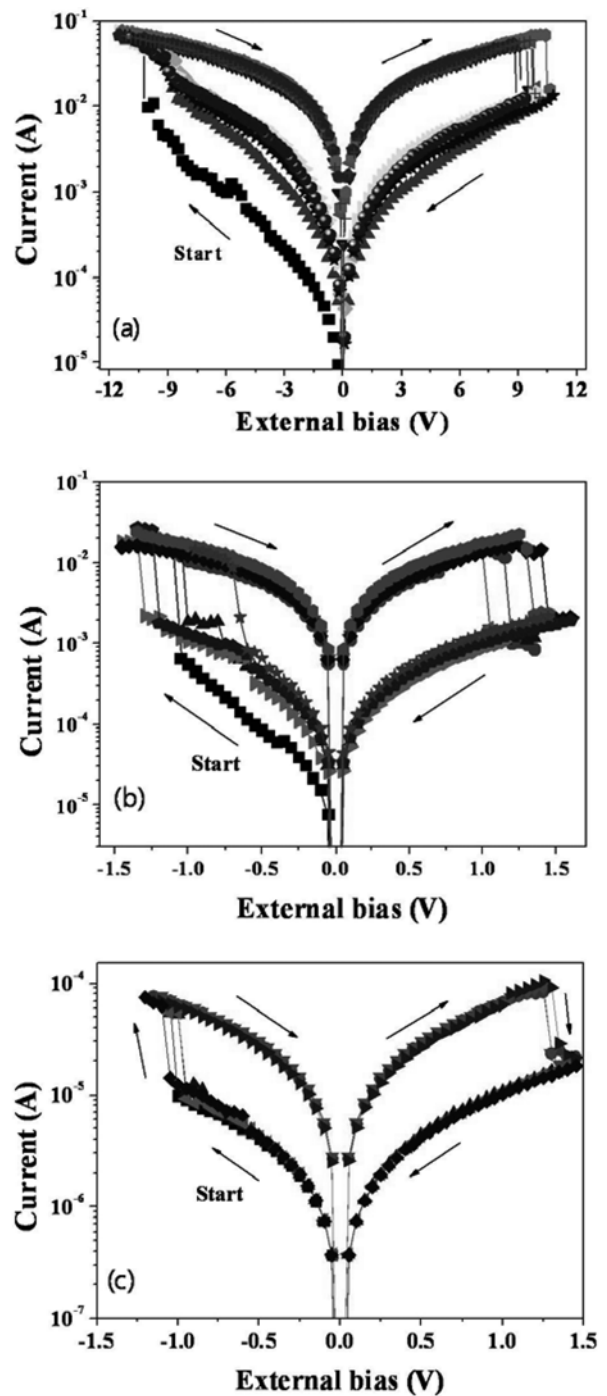


Fig. 5. I-V characteristic of various oxygen pressure: (a) 250, (b) 100 and (c) 50(mTorr).

이 SZO:Cr 박막의 uniformity 은 250 mTorr에서 50 mTorr로 갈수록 좋았으며 그 영향은 AFM 측정결과와 동일하게 산소 분압이 증가 할수록 ablated species의 scattering이 증가하여 박막의 uniformity 까지 영향을 준다고 사료된다. 또한 cross-section 결과 결정상 까지 바뀌었음을 관찰하였다. 250 mTorr에서 50 mTorr로 갈수록 그 결정상이 columnar로 바뀌고 있음을 관찰 하였다. Fig. 4

는 산소분압에 따른 SZO:Cr 박막의 결정성을 XRD로 분석한 결과이다. 250 mTorr, 100 mTorr, 50 mTorr 모두에서 SZO:Cr 박막이 impurity peak 없이 epitaxial 하게 성장하였으며 그 구조는 orthorhombic 이었다. 250 mTorr에서 SZO:Cr (*hh0/00l*) peak의 intensity 가 가장 크게 나왔으며 50 mTorr로 갈수록 그 peak가 줄어들음을 관찰할 수 있었다. 이는 빠른 증착과 oxygen 양의 결핍으로 인하여 약하게 결정화 된 것으로 판단된다. Fig. 5는 산소분압에 따른 I-V 특성을 나타내고 있다. 뛰어난 메모리 특성의 조건 중에 거동 전압과 Set current, Reset current 는 저 전력 소자 구현을 위한 중요한 이슈가 되고 있다. 본 실험에서는 산소분압의 변화에 따라 좋은 메모리 특성을 얻을 수 있었다. 산소분압이 50 mTorr 로 갈수록 switching voltage 가 ± 1 V에서 줄어들었으며 Reset current 또한 수 milli 암페어로 줄 일수 있었다.

4. 결 론

산소 분압의 변화로 Switching Voltage를 낮출 수 있었으며 수를 또한 높일 수 있었다. 이는 산소분압이 표면계질, 박막의 구조적변화뿐 아니라 박막내부에 형성되는 conduction path에 영향을 준다고 사료된다. 250 mTorr 의 산소분압에서는 switching 이 대략 ± 10 V에서 일어났으며 Reset current 은 0.1 A 정도로 나타났다. 하지만 산소 분압이 50 mTorr 로 갈수록 switching voltage 가 ± 1 V 에서 줄어들었으며 Reset current 또한 수 milli 암페어로 줄 일수 있었다. 또한 original state 와 Off state 가 거의 일치했으며 switching voltage 가 상대적으로 안정 되게 일어났다. 또한 메모리의 수를 또한 증가함을 알 수 있었다. 이런 결과로 볼 때 SZO:Cr 박막의 switching 은 산소 분압과 매우 큰 관련이 있다고 판단된다.

감사의 글

This research was supported by "The National Research Program for the 0.1 Terabit Non Volatile Memory Development" Sponsored by Korea Ministry of Commerce, Industry and Energy.

참 고 문 헌

1. S. Q. Liu, N. J. Wu, and A. Ignatov, Appl. Phys. Lett. **76**, 2749 (2000).
2. W. R. Hiatt and T. W. Hickmott, Appl. Phys. Lett. **6**, 106 (1965).
3. K. L. Chopra, J. Appl. Phys. **36**, 184 (1965).
4. J. F. Gibbons and W. E. Beadle, Solid-state Electron. **7**, 785 (1964).
5. W. W. Zhuang et al, 2002 IEDM Technical Digest.
6. W. S. Hong, N. C. Park and C. S. Oh, Kor. J. Mater. Res., **19**(6), 337 (2009) (in Korean).
7. Y. Watanabe, J. G. Bednorz, A. Bietsch, Ch. Gerber, D. Widmer, A. Beck, and S. J. Wind, Appl. Phys. Lett. **78**, 3738 (2001).
8. A. Beck, J. G. Bednorz, Ch. Gerber, C. Rossel, and D. Widmer, Appl. Phys. Lett. **77**, 139 (2000).
9. R. R. Das, R. J. Rodriguez, R. S. Katiyar, and S. B. Krupanidhi, Appl. Phys. Lett. **78**, 2925 (2001).
10. D. B. Chrisey and G. K. Hubler, Pulsed Laser Deposition of Thin Films, p.186, John Wiley & Sons, Inc, (1994).
11. J. Y. Park and S. S. Kim, Kor. J. Mater. Res., **17**(6), 303 (2007).