

## Microwave Irradiation 처리를 통한 Ag/HfO<sub>2</sub>/Pt ReRAM에서의 메모리 신뢰성 향상에 대한 연구

김장한<sup>1</sup>, 남기현<sup>1</sup>, 정홍배<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> 광운대학교 전자재료공학과

### Improved Uniformity of Resistive Switching Characteristics in Ag/HfO<sub>2</sub>/Pt ReRAM Device by Microwave Irradiation Treatment

Jang-han Kim<sup>1</sup>, Ki-hyun Nam<sup>1</sup>, and Hong-bay Chung<sup>1,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electrical Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701, Korea

(Received January 14, 2014; Accepted January 24, 2014)

**Abstract:** The bipolar resistive switching characteristics of resistive random access memory (ReRAM) based on HfO<sub>2</sub> thin films have been demonstrated by using Ag/HfO<sub>2</sub>/Pt structured ReRAM device. Microwave irradiation (MWI) treatment at low temperature was employed in device fabrication with HfO<sub>2</sub> thin films as a transition layer. Compared to the as-deposited Ag/HfO<sub>2</sub>/Pt device, highly improved uniformity characteristics of resistance values and operating voltages were obtained from the MWI treatment Ag/HfO<sub>2</sub>/Pt ReRAM device. In addition, a stable DC endurance (> 100 cycles) and a high data retention (> 10<sup>4</sup> sec) were achieved.

**Keywords:** ReRAM, Resistance switching, HfO<sub>2</sub>

### 1. 서 론

최근, 전도성 필라멘트 (conductive filament, CF)의 형성 및 소멸을 이용한 ReRAM (resistive switching random access memory)은 비휘발성, 간단한 구조, 낮은 소비전력, 높은 접적도 등의 특성으로 차세대 비휘발성 메모리로서 광범위하게 연구되고 있다 [1]. 일반적으로, CF 기반의 ReRAM 소자는 전기·화학적 반응성이 큰 금속 (Ag or Cu)과 불활성 금속

(Pt or W), 그리고 금속이온을 전도할 수 있는 고체 전해질 층으로 구성된 MIM 구조를 가진다. 이러한 소자들은 CBRAM (conductive bridging RAM), 또는 PMC (programmable metallization cell)로도 언급되고 있다 [2,3].

지금까지 보고된 고체 전해질의 재료로는 SiO<sub>2</sub> [4], GeO<sub>x</sub> [5], HfO<sub>2</sub> [6], ZrO<sub>2</sub> [7], Ag<sub>2</sub>S [8], GeS<sub>2</sub> [9], Ge<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> [10], TaO<sub>x</sub> [11], 등이 있다. 이 중, HfO<sub>2</sub>는 높은 유전율을 바탕으로 CMOS 기술에서의 SiO<sub>2</sub> 게이트 절연막을 대체할 것으로 기대되고 있을 뿐만 아니라, 기존 CMOS 공정과의 호환성 등의 이유로 많은 연구가 진행되고 있다 [12].

이러한 CF 기반의 ReRAM 소자는 인가하는 전압에 의해 HRS (high resistive state)와 LRS (low resistive state)의 두 가지 안정한 저항 상태를 가질

a. Corresponding author; hbchung@kw.ac.kr

수 있는데, 그것은 전계에 의해 상부 전극의 금속 원자 (Ag or Cu)가 금속 이온 ( $\text{Ag}^+$  or  $\text{Cu}^+$ )으로 산화되어 하부 전극 방향으로 확산되고, 확산된 금속이온은 하부 전극에서 다시 환원되어 고체 전해질 박막 내부에 CF를 형성하거나, 또는 그 반대의 경우로 소멸되기 때문이다 [1].

그러나 고체 전해질 박막의 균일하지 못한 결함 (dislocation, grain boundary, ions, vacancy 등)에 의해 각 resistive switching cycles마다 다른 CF 경로를 형성하고, 이에 따라 스위칭 파라미터의 넓은 산포를 초래하게 된다 [9]. 이러한 문제를 해결하기 위해 제안된 방법으로서는 transition layer의 결정구조의 최적화 [13] 또는 조성비의 변화 [14], 불순물 도핑 [15] 등이 제안되었다.

한편, 최근에는 microwave annealing process를 IGZO 기반 산화물 반도체에 적용한 문헌이 발표되었다 [16]. MWI (microwave irradiation)을 이용한 열처리 방법은 낮은 공정 온도, 짧은 공정 시간 및 재료의 선택적 열처리에 장점이 있다. 이러한 장점에도 불구하고, MWI를 high-k dielectric ReRAM에 적용한 문헌은 아직 보고되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 이러한 MWI를  $\text{HfO}_2$  ReRAM 소자에 적용하여  $\text{Ag}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$  구조의 ReRAM 소자에서 MWI 처리를 통한 memory switching 특성 변화에 대해 평가하였다. MWI 처리를 하지 않은 소자에 비하여, 동작 전압 및 상태별 저항의 uniformity가 향상됨을 확인하였다. 또한, 100회 이상의 endurance test와 10<sup>4</sup> sec 이상의 retention test를 통하여, MWI 처리가 메모리 특성에 미치는 영향을 확인하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 제안한 ReRAM 소자를 제작하기 위하여 300 nm의  $\text{SiO}_2$  층이 성장된 p-type Si 기판을 RCA cleaning하여 표면의 오염을 제거한 후 e-beam evaporation system을 이용하여 각각 10/100 nm의 Ti와 Pt를 증착하였다. 그 후, RF sputter를 이용하여 75 W의 RF power와 20 sccm의 Ar 분압, 3 mtorr 압력에서 스퍼터링하여  $\text{HfO}_2$  40 nm를 증착하였다.  $\text{HfO}_2$  박막을 형성한 후 주파수 2.45 GHz, 1,000 W의 power로 10분간 MWI 처리하였고, 포토 리소그라피 공정을 이용하여  $250 \times 160 \mu\text{m}^2$  크기의 상부 전극

패턴을 형성하였다. 마지막으로, e-beam evaporator로 Ag 상부 전극 (top electrode, TE)을 증착한 후 lift-off 공정을 통해 MWI 처리된 MIM 구조의  $\text{Ag}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$ -ReRAM 소자 (D2)를 제작하였다. MWI 처리 유무에 따른 변화를 확인하기 위해 as-deposited  $\text{HfO}_2$  소자 (D1)를 같은 방법으로 제작하여 저항 변화의 특성 차이를 비교하였다. 각 소자의 I-V, endurance, data retention 등의 전기적 특성은 HP 4156B precision semiconductor parameter analyzer를 이용하여 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

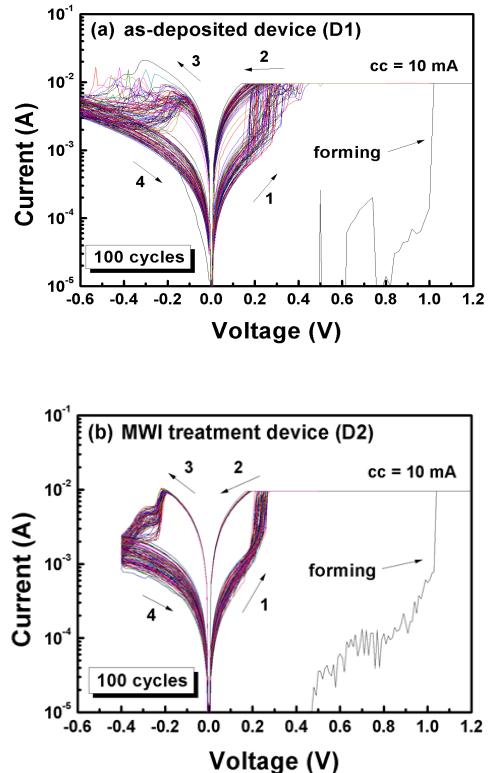
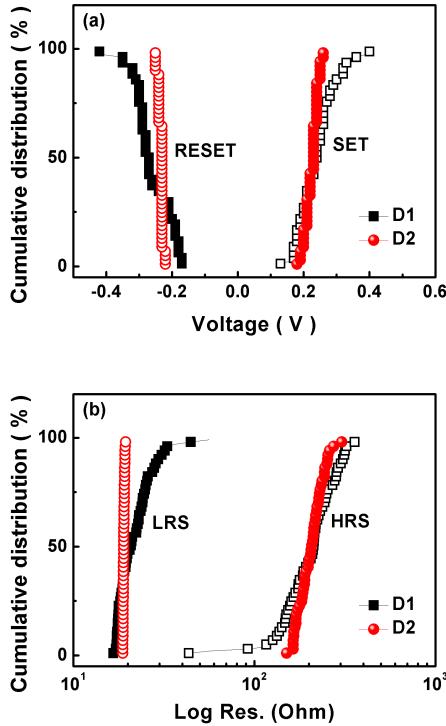


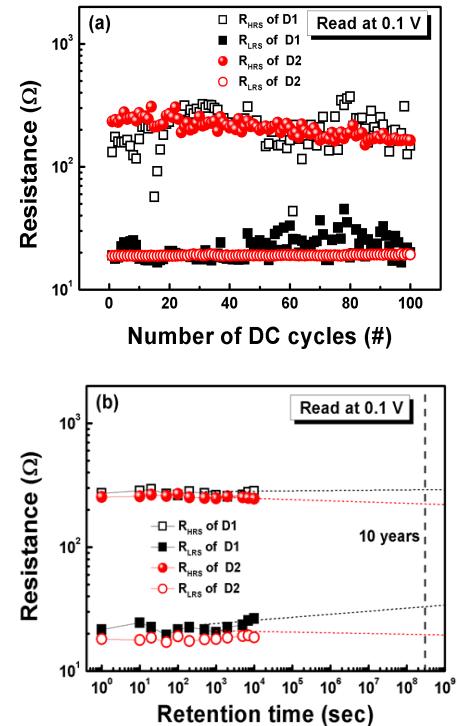
Fig. 1. Typical  $I$ - $V$  hysteresis loops under a current compliance of 10 mA for both devices. (a) as-deposited  $\text{Ag}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$  device, (b) MWI treated  $\text{Ag}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$  device.

그림 1(a)는 D1과 D2에서의 DC voltage sweep에 따른 current-voltage ( $I$ - $V$ ) 특성을 나타낸다. 10 mA의 current compliance에서 연속적인 100회의 DC



**Fig. 2.** The cumulative distribution of the operating voltage and resistance values of each state. (a) set/reset voltage distributions of D1 and D2, (b) resistance values of each state of D1 and D2.

switching cycle에 따른 bipolar resistive switching (BRS) 특성이 화살표 1-4에 표시되어 있다. 측정은 Pt BE를 접지시킨 후에 Ag TE에 voltage를 인가하는 방식을 이용하여 상온에서 실시하였다. 두 소자 모두 초기 HRS에서 soft break down을 통한 forming 과정 후에 메모리 동작을 보이는 것을 확인하였다. TE에 set voltage 이상의 positive bias가 인가되면, 소자를 통해 흐르는 전류는 급격히 증가하고 저항 상태는 HRS에서 LRS로 변화하였다 (arrow 1). 저항 변화를 확인한 뒤 역 방향으로 0 V까지 sweep 하여 set process를 완료하였다 (arrow 2). 이러한 저항 상태의 변화는 인가된 전계에 의해 Ag TE의 Ag 원자가 산화되어 생성된  $\text{Ag}^+$  이온 ( $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e^-$ )이 하부 전극 (bottom electrode, BE)으로 확산되고, 확산된  $\text{Ag}^+$  이온이 BE에서 환원 ( $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$ )되면서 BE와 TE 사이에 CF가 형성되었기 때문이다 [1]. 반대로 negative bias를 인가하면, 형성된 Ag filament에서



**Fig. 3.** The endurance and data retention characteristics for the D1 and D2. (a) the endurance performance under DC switching sweep mode, (b) the retention test under a 0.1 V continuous read voltage stress.

Ag 원자가 산화되어 CF가 소멸하고, HRS 상태로 되돌아가는 reset process가 일어난다 (arrow 3, 4).

그림 2(a)는 각 소자에서의 동작 전압의 분포를 나타낸다. D1과 D2의 평균 set voltage (standard deviation (SD))는 +0.24 (0.054) V, +0.22 (0.020) V, 평균 reset voltage (SD)는 -0.26 (0.057) V, -0.23 (0.008) V임을 확인하였다. 두 소자 모두 동작 전압은 비슷하였지만, D2 소자에서 더 작은 SD를 보이는 것을 확인하였다. D1과 D2의 상태별 저항 분포를 그림 2(b)에 나타내었다. D1의 평균 HRS (SD) 및 LRS (SD)는  $2.12 \times 10^2$  (65.22) Ω,  $2.87 \times 10^1$  (4.46) Ω, D2의 평균 HRS (SD) 및 LRS (SD)는  $2.09 \times 10^2$  (33.48) Ω,  $1.90 \times 10^1$  (0.17) Ω으로 D2에서 더욱 균일한 산포를 나타냄을 확인하였다. 동작 전압과 상태별 저항 분포를 통해, MWI 처리를 함으로써 Ag/HfO<sub>2</sub>/Pt 구조의 ReRAM 소자에서 스위칭 파라미터의 산포개선을 확인할 수 있었다.

그림 3(a, b)는 D1과 D2의 endurance와 retention 특성을 나타낸다. 그림 3(a)의 endurance test를 통해 DC 바이어스에 의한 스위칭 동작이 100 cycles 이상의 반복되는 과정에서도 소자의 열화가 보이지 않는 안정적인 스위칭 특성을 확인하였다. 한편,  $10^4$  sec 이상의 시간 동안에도 초기의 on/off 비를 유지하는 것을 그림 3(b)의 retention test를 통해 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 대표적인 high-k 재료 중 하나인  $\text{HfO}_2$ 를 고체 전해질로 이용한  $\text{Ag}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$  ReRAM 소자에서 MWI 처리를 통한 저항 변화의 동작 전압 및 저항 산포개선을 확인하였다. MWI 처리된  $\text{Ag}/\text{HfO}_2/\text{Pt}$  ReRAM 소자는 0.22 V, -0.23 V의 동작 전압을 가지는 안정적인 BRS 특성을 보였다. 또한, 제안된 소자는 전압 및 저항의 우수한 uniformity와 100 cycles 이상의 DC endurance 특성,  $10^4$  sec 이상의 retention 특성을 나타내었다. 이와 같이 낮은 공정 온도, 짧은 공정 시간의 장점을 가지는 MWI process를 ReRAM에 적용하여 ReRAM 동작의 문제점 중의 하나인 스위칭 파라미터의 산포개선을 확인하였고, 이는 차세대 비휘발성 메모리 소자 개발에 적용 가능한 공정 기술로 판단된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2011년도 광운대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 연구되었음.

#### REFERENCES

- [1] S. Peng, F. Zhuge, X. Chen, X. Zhu, and B. Hu, *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 072101 (2012).
- [2] M. Kund, G. Beitel, C. U. Pinnow, T. Röhr, J. Schumann, R. Symanczyk, K. D. Ufert, and G. Müller, *IEDM Tech. Dig.*, 773 (2005).
- [3] U. Russo, D. Kamalanathan, D. Ielmini, A. L. Lacaita, and M. N. Kozicki, *IEEE Trans. Electron Dev. Lett.*, **56**, 1040 (2009).
- [4] C. Schindler, S.C.P. Thermandam, R. Waser, and M. N. Kozicki, *IEEE Trans. Electron Dev. Lett.*, **54**, 2762 (2007).
- [5] S. Z. Rahaman, S. Maikap, W. S. Chen, H. Y. Lee, F. T. Chen, M. J. Kao, and M. J. Tsai, *Appl. Phys. Lett.*, **101**, 092100 (2012).
- [6] T. Nagata, M. Haemori, Y. Yamashita, H. Yoshikawa, Y. Iwashita, K. Kobayashi, and T. Chikyow, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 223517 (2011).
- [7] Q. Liu, S. Long, H. Lv, W. Wang, J. Niu, Z. Huo, J. Chen, and M. Liu, *ACS Nano.*, **4**, 6162 (2010).
- [8] K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama, and M. Aono, *Nature*, **433**, 47 (2005).
- [9] J. R. Jameson, N. Gilbert, F. Koushan, J. Saenz, J. Wang, S. Hollmer, and M. N. Kozicki, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 063506 (2011).
- [10] J. H. Kim, K. H. Nam, and H. B. Chung, *J. KIEEME*, **25**, 182 (2012).
- [11] S. Z. Rahaman, S. Maikap, T. C. Tien, H. Y. Lee, W. S. Chen, F. Chen, M. J. Kao, and M. J. Tsai, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 345 (2012).
- [12] Y. Wang, Q. Liu, S. Long, W. Wang, Q. Wang, M. Zhang, S. Zhang, Y. Li, Q. Zuo, J. Yang, and M. Liu, *Nanotechnology*, **21**, 045202 (2010).
- [13] C. Park, S. H. Jeon, S. C. Chae, S. Han, B. H. Park, S. Seo, and D. W. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 042102 (2008).
- [14] J. W. Park, K. Jung, M. H. Yang, and J. K. Lee, *J. Vac. Sci. Techno. B*, **24**, 220 (2006).
- [15] J. Yoon, H. Choi, D. Lee, J. B. Park, J. Lee, D. J. Seong, Y. Ju, M. Chang, S. Jung, and H. Hwang, *IEEE Trans. Electron Dev. Lett.*, **30**, 457 (2009).
- [16] P. T. Liu, L. W. Chu, L. F. Teng, Y. S. Fan, and C. S. Fuh, *ECS Transactions*, **50**, 257 (2012).