

## 산소공공을 이용한 $V_2O_5$ 저항성 메모리의 전기적인 동작특성 해석

오테레사\*

### Electrical Characteristics Analysis of Resistive Memory using Oxygen Vacancy in $V_2O_5$ Thin Film

Teresa Oh\*

Department of Semiconductor Engineering, Cheongju University, Cheongju 28503, Korea

#### 요 약

본 연구는 산화물반도체의 저항을 이용한 메모리소자를 만들기 위해서  $V_2O_5$  를 산소가스를 이용하여 증착하고 열처리를 하였다. 산소의 유량이 많을수록 산소공공의 형성을 위하여 높은 열처리온도가 필요하였으며, 산소공공은 쇼키접합을 형성하면서 전기적인 특성이 저항성 메모리소자에 적합한 구조로 만들어지고 있었다.  $V_2O_5$  박막은 열에 의한 이온화 반응에 의하여 산소공공이 형성되었으며, 전압 혹은 전류제어 가능한 저항성 메모리 소자를 위하여 쇼키접합이 +전압과 -전압에서 균형있게 이루어지는 것이 요구되며, 쇼키접합은 150도 혹은 200도에서 열처리가 이루어진 경우 쇼키접합이 잘 형성되는 것을 확인할 수 있었다.  $V_2O_5$  음이온인 산소공공은 역방향전압 혹은 순방향전압인지에 따라서 저항이 변하면서 쓰기/지우기 상태로 전기적인 동작이 이루어졌으며 저항성메모리로서 구동을 하는 것을 확인하였다.

#### ABSTRACT

To observe the characteristics to be a resistive memory of  $V_2O_5$  deposited by oxygen various gas flows and annealed, the hysteresis curves of  $V_2O_5$  were analyzed. The good resistive memory was obtained from the electrical characteristics of  $V_2O_5$  films with the Schottky contact as a result of electron-hole pair, and the oxygen vacancy generated from the annealing process contributes the high quality of Schottky contact and the formation of resistive memories. The balanced Schottky contacts owing to the oxygen vacancy effect as the result of an ionic reaction were formed at the  $V_2O_5$  film annealed at 150 °C and 200 °C and the balanced Schottky contact with negative to positive voltages enhanced the electrical operation with write/erase states according to the forward or reverse bias voltages for the resistive memory behavior due to the oxygen vacancy.

**키워드** : 히스테리시스, 저항성 메모리, 산소공공, 쇼키접합

**Key word** : Hysteresis, Resistive memory, Oxygen vacancy, Schottky contact

Received 20 June 2017, Revised 19 July 2017, Accepted 12 August 2017

\* Corresponding Author Teresa Oh (E-mail : teresa@cju.ac.kr, Tel : +82-43-229-8445 )

Department of Semiconductor Engineering, Cheongju University, Cheongju 28503, Korea

Open Access <https://doi.org/10.6109/jkiice.2017.21.10.1827>

print ISSN: 2234-4772 online ISSN: 2288-4165

©This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.  
Copyright © The Korea Institute of Information and Communication Engineering.

## I. 서 론

최근에 산화물반도체의 쓰임이 다양해지면서 메모리소자에 적용하려는 연구가 많아지고 있다[1,2]. 반도체소자의 크기가 작아지는 것은 물론 비휘발성 (non-volatile)의 특성을 가지면서 빠르고 용량이 큰 메모리 SRAM (static random access memory)에 대한 연구가 이루어지고 있다. 이러한 특성을 갖는 메모리를 ReRAM (resistive random access memory)이 있는데 산화물을 사용하여 저항을 변화시켜가면서 스위칭이 일어나게 하는 메모리소자이다. 특히나 ReRAM은 DRAM이나 NAND Flash를 대체할 수 있을 것이라는 기대감이 되어지는 메모리소자이기도 하다. 빠른 읽기/쓰기가 가능하고 전압이 끊어져도 정보가 유지되는 비휘발성 특성과 저전압에서 동작한다는 특징은 매우 매력적인 것으로 대량 고집적화에도 충분히 보장할 수 있는 것으로 보고되고 있다[3,4]. 비정질 IGZO는 ZnO 기반의 산화물반도체로서 산소공공에 의한 전도성이 우수하고 투명하고 휘어질 수 있는 특징으로 인하여 차세대 반도체 소자로 주목받고 있는 물질이다. 산화물반도체로는 결정성의 특성이 우수한 AZO, GZO, ZTO, SnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등이 있으며, 비정질이면서도 우수한 전도성물질을 가진 IGZO물질이 있다. 대부분의 산화물반도체는 n형반도체 특징을 나타내는 반면에 SnO<sub>2</sub>는 p형반도체 특징을 갖는다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 온도에 대한 반응이 민감하여 스마트 윈도우에 쓰인다. 전도성이 우수한 산화물 반도체를 메모리에 적용할 수 있는데, 특히 IGZO를 이용한 멀티 레벨 저장력을 가진 저항성 메모리장치 (RRAM resistive random access memory)는 네 개의 다른 저항 상태가 전압펄스 또는 규정 전류(compliance current)에 의해 얻어지며, 프로그램/지우기 내구성(endurance)과 리텐션 (retention-저장한 정보를 얼마나 오래도록 유지할 수 있는지를 시간으로 측정)의 우수한 특성은 멀티레벨 비휘발성 메모리 기술의 응용에 이용될 수 있을 것으로 기대되고 있다. 기존 플래시 메모리의 스케일링이 한계에 다다르고 있다. 그러나 금속 산화막에 기초한 저항성 메모리장치는 간단한 구조, 고집적 가능성, 저전력 소비, 빠른 스위칭 등의 장점이 있어 차세대 비휘발성 메모리에 유망한 소자 형태 중 하나이다. 무결정 IGZO에 기초한 RRAM소자들은 매우 우수한 저항 스위칭 특성을 보이고, TFT와 집적할 수 있어,

매우 유망한 전자 재료로 간주된다. 메모리소자의 구성은 +와 - 전극판 사이에 유체체를 갖는 단순한 MIM (metal-semiconductor-metal) 구조이며, 전기적인 특성이 오믹접합이거나 쇼키접합을 이루고 있다. 산화물반도체물질의 접합특성은 산소공공의 이온화효과에 영향을 받으며, 산소공공이 전하로 활용되어 전도성에 영향을 주므로 산소공공이 많이 발생하는 공정조건에 의해서 메모리소자에서 필라멘트효과를 유도하게 된다[5-8].

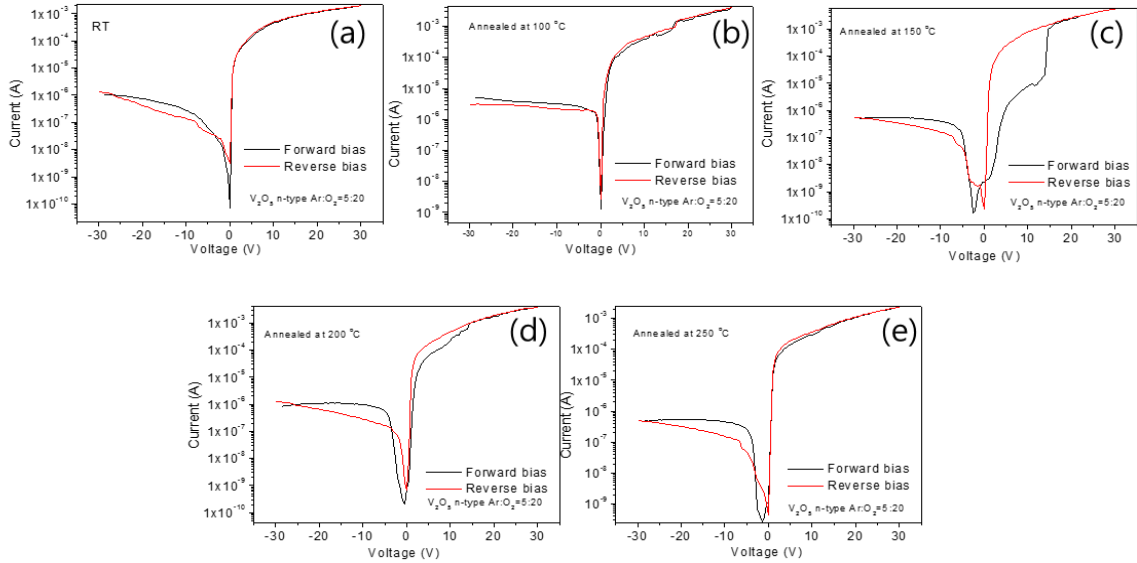
본 연구에서 산화물반도체의 산소공공의 형성과 저항성 메모리에 대하여 조사하기 위해서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 증착하고 산소공공을 형성하기 위해서 열처리를 하였다. 히스테리시스효과를 연구하여 계면특성에 따른 전도메카니즘을 연구하고 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 사용한 저항성 메모리소자의 제작 방법에 대하여 살펴보았다.

## II. 소자 제작

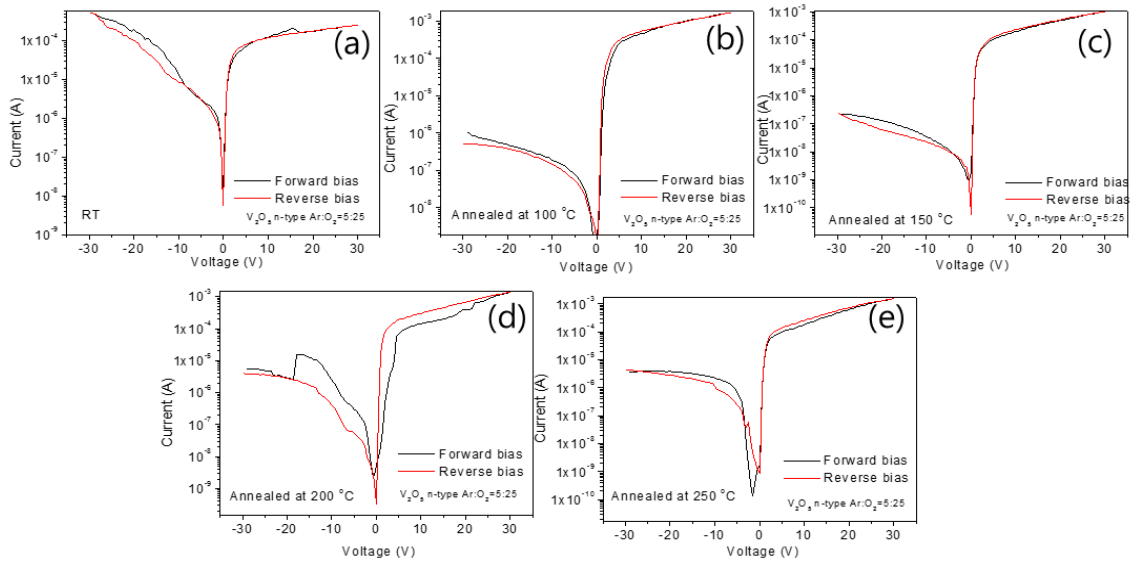
n-type Si기판은 증착하기전에 SC<sub>1</sub>, SC<sub>2</sub> 클리닝과정을 수행하였으며, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 증착하기 위해서 n-type Si기판 위에 rf 마크네트론 스퍼터링으로 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 타겟을 사용하고 반응가스로는 Ar은 5 sccm으로 고정시키고 산소의 유량은 20 sccm과 25 sccm으로 변화시키면서 70W 파워에서 10분간 증착하고 100도~250도까지 변화시키면서 열처리를 진공 중에서 실시하였다. 초기진공은 ~10<sup>-5</sup> Torr이며, 증착시에 진공도는 ~10<sup>-2</sup> Torr 이다. 증착한 박막은 산소공공 발생을 다르게 하기 위하여 다양한 온도에서 열처리를 하였다. 전기적인 특성을 관찰하기 위해서 MIM(Metal- V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> -Si wafer) 구조의 전극을 만들어 커패시터를 제작하였다. 전기적인 특성은 I-V 곡선으로 얻었으며, 미시영역에서의 접합특성을 조사하고 접합특성과 산소공공의 연관성 그리고 메모리특성에 대하여 연구하였다.

## III. 결과 및 고찰

그림 1은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 메모리특성을 알아보기 위해서 Ar:O<sub>2</sub>=5 sccm:20 sccm의 혼합가스를 이용하여 증착하고 열처리를 하여 히스테리시스특성을 조사하기 위



**Fig. 1** I-V characteristics of  $V_2O_5$  ReRAM with mixed gases of  $Ar:O_2=5$  sccm:20 sccm, (a) RT, (b) 100 oC, (c) 150 oC, (d) 200 oC, (e) 250 oC.



**Fig. 2** I-V characteristics of  $V_2O_5$  ReRAM with mixed gases of  $Ar:O_2=5$  sccm:25 sccm, (a) RT, (b) 100 oC, (c) 150 oC, (d) 200 oC, (e) 250 oC.

한 I-V 특성을 나타내고 있다. 일반적으로 산화물 반도체는 열처리에 의해서 나타나는 산소공공( $O^2$ )이 캐리어로서 전하의 역할을 하면서 반도체의 전도성에 기여하기 때문에 캐리어의 양이 많을수록 전도성이 높아지

게 된다.

산소공공은 산소가 빠져나간 빈자리에 생기는 산소 음이온이다. 따라서 이온화반응에 따라서 전하 캐리어의 양이 결정된다. 산화물 반도체에서 이온화 반응은

열처리온도에 따라 결정된다. 따라서 열처리 온도가 산소공공의 형성에 결정적인 역할을 하게 되는 것이다.

$V_2O_5$  박막공정에서 산소가스를 20 sccm을 사용한 경우 그림 1에서 보여주듯이 100도 이상에서 열처리를 하는 경우 I-V곡선에서 히스테리시스 특성이 나타나는 것을 알 수 있다. 이온화 반응이 100도 이상에서 일어나고 있고 산소공공이 형성되고 있다는 것을 의미하기도 한다. 그림 1(c)는 이러한 산소음이온인 산소공공의 형성은 150도에서 가장 많이 형성되었다는 것을 보여주고 있다. 스위칭특성은 양의 전압에서 우수하다.

그림 2는  $V_2O_5$ 를 증착하기 위해서 산소를 25 sccm을 사용한 경우이다. I-V곡선의 히스테리시스 특성이 200도 이상에서 나타나고 있다. 산소의 유량이 많아짐에 따라서 이온화하기 위한 반응온도도 높은 온도를 필요로 하고 있다는 것을 알 수 있다. 산소가 많을수록 음의 전압에서 스위칭 특성이 우수해지는 것은 음전하인 산소공공이 많아짐에 따라서 양의 방향으로 이동하는 캐리어들이 많아서 전도성이 좋아지며, 또한 음의 방향에서 스위칭 특성이 좋아진다는 것을 의미한다.

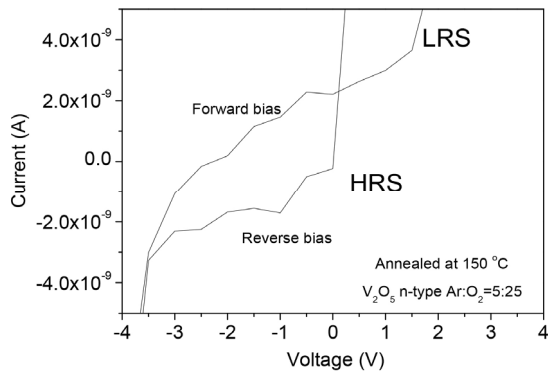


Fig. 3 Switching and hysteresis of I-V characteristics of  $V_2O_5$  memory of  $I_{DS}$ - $V_{DS}$  curve of  $IGZO/SiOC$  TFTs.

그림 3은  $V_2O_5$  메모리의 I-V 특성에 대한 히스테리시스곡선과 스위칭과정을 설명하고 있다. 메모리 소자의 측정에서는 +, -극 모두의 주기적인 전압 또는 전류에 의해 구동될 때, I-V 평면에서 볼 수 있는 히스테리시스곡선이 되며, 가해진 전류량과 전류 방향에 따라 저항 값의 스위칭 효과를 이용함으로써 전자가 이동할 수 있는 통로인 필라멘트의 생성과 소멸을 이용해 메모리의 write, erase 특성을 나타내는 비휘발성 메모리 소

자이다. 양전압을 인가하게 되면 활성층인  $V_2O_5$  층에서 필라멘트를 형성하여 전류가 흐르게 되며(write), 이때 낮은 저항 상태인 LSR 상태라고 표현한다. 그리고 음의 전압을 인가하여 필라멘트가 소멸하면 저항이 높아져 전류가 흐르지 않는 상태가 되며(erase), 이때를 HRS라고 한다.  $V_2O_5$  박막을 증착하여 -4V ~ +4V의 전압을 인가하여 전류의 히스테리시스를 보임으로써 저항기반의 비휘발성 메모리의 특성을 확인하였다. 처음 0~4 V에서는 HRS 상태를 보이다가 역방향바이어스에서 2.5V 근처에서 LSR상태로 변하며, 전류 수준이 높아진다. 이는 소자의 메모리 특성이 “write”로 변하게 되는 순간이다. 이후 소자의 상태는 음전압이 -4V까지 유지되면서 HRS 로 변하게 된다. 이는 소자의 메모리 특성이 “erase”로 변하게 되는 순간이다. 이러한 결과를 통해서 전류량과 방향이 따른 소자의 전류 히스테리시스와 write, erase가 가능함을 확인함으로써 저항 기반의 비휘발성 메모리 소자의 특성을 확인하였다.

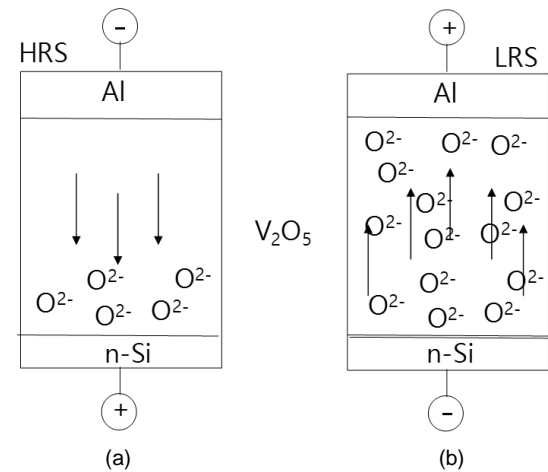


Fig. 4 Switching process of  $V_2O_5$  resistive memory, (a) high resistance state, (b) low resistance state.

그림 4(a)는 역방향바이어스를 걸어주면  $V_2O_5$  층의 산소공공이 트랩으로 작용하여 전도성 전자의 이동을 막음으로 필라멘트의 파열로 인해 HRS (high resistance state) 상태로 전환되는 것을 나타내고 있다. 순방향의 바이어스가 걸리면 그림 4(b)에서와 같이  $V_2O_5$  층의 산소공공이 필라멘트를 형성하여 LSR (low resistance state) 상태로 전환되는 것을 보여준다.

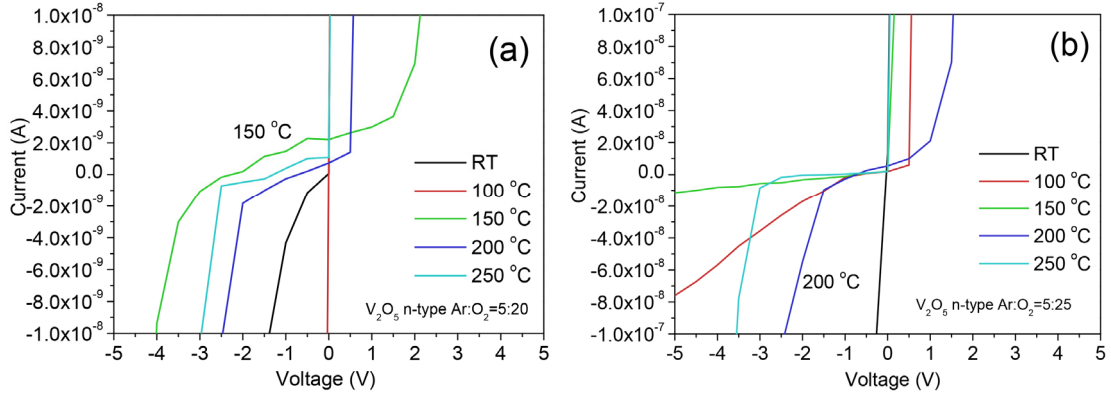


Fig. 5. Schottky contact as an electrical characteristics of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films treated by, (a) O<sub>2</sub>=20 sccm, (b) O<sub>2</sub>=25 sccm.

그림 5는 산소공공이 많이 형성되는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막의 전기적인 접촉특성을 나타낸다. 그림 5(a)는 20sccm의 산소를 이용하여 150도에서 열처리한 경우 산소공공이 많은 시료에서 쇼키접합이 잘 형성되고 있는 것을 보여준다. 나머지 시료들에서는 쇼키접합을 형성하는데 균형이 잡히지 않았으며, 한쪽으로 치우친 경향을 보여준다. 그림 5(b)에서 역시 산소 25 sccm에서 증착하고 200도에서 열처리를 한 시료를 제외하고는 전기적인 접합 특성이 균형 있는 쇼키접합을 이루고 있지 않다. 쇼키접합이 이루어지려면 전자홀 쌍의 이온화반응이 이루어지는 것이 필요하므로 산소공공의 형성과 쇼키접합은 매우 밀접한 관계에 있다.

그림 5의 결과로부터 우수한 특성의 쇼키접합이 이루어지는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막에서 히스테리시스특성도 잘 나타나는 것을 확인할 수 있다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막은 열처리 온도에 따라서 전기적인 상태가 많이 변하였으며, 열처리를 통하여 산소공공이 형성됨으로써 소자의 상태가 변화되고 있는 것을 확인하였다. 그리고 소자의 상태 변화에 따른 전류 히스테리시스를 통하여 스퍼터를 이용하여 증착된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막이 저항성 스위칭 메모리의 비휘발성 특성을 확인하였다.

타겟을 사용하고 아르곤과 산소 혼합가스를 이용하여 증착하기 위해 아르곤은 5 sccm을 고정하고 산소의 유량을 변화시켜가면서 증착하고 열처리 온도도 100도, 150도, 200도와 250도에서 변화하면서 제작하였다. 산화물반도체의 특성상 산소공공이 전도성에 미치는 효과가 크며, 산소공공이 많이 발생하는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막에서 메모리소자에 유리한 히스테리시스특성이 크게 나타났다. 전류-전압의 히스테리시스특성은 산소유량과 열처리 온도에 따라서 다르게 나타났으며, 저항성 메모리소자로 사용하기 위해 필요한 산소공공의 형성을 위해서 열처리를 150도 혹은 200도에서 처리하는 것이 필요하다는 것을 알 수 있었다. 산소공공은 열처리에 의해서 만들어지는 만큼 열처리온도가 상당히 중요한 것을 알 수 있으며, 저항 기반의 비휘발성 메모리특성을 얻을 수 있었던 박막은 산소가 20 sccm인 경우 150도 열처리된 박막과 산소가 25 sccm인 경우 200도에서 열처리한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막이었다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막에 존재하는 산소공공이 순방향 바이어스 때와 역방향 바이어스인 경우에서 필라멘트를 형성하는 작용이 분극특성에 따라 다르게 작용하기 때문에 히스테리시스특성이 나타나는 것을 확인하였다.

#### IV. 결론

스퍼터링을 이용한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 박막을 증착하여 열처리를 하여 저항성 메모리 특성에 대하여 조사하였다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

#### REFERENCES

[1] T. Oh, "Tunneling Condition at High Schottky Barrier and Ambipolar Transfer Characteristics in Zinc Oxide

- Semiconductor Thin Film Transistor,” *Materials Research Bulletin*, vol. 77, pp.1-7, May 2016.
- [2] R. I. Revilla, X. J. Li, Y. L. Yang, C. Wang, “Large electric field enhanced hardness effect in a SiO<sub>2</sub> film,” *Scientific Reports*, vol. 4, 4523, Mar. 2014.
- [3] J. C. K. Lam, M. Y. M. Huang, T. H. Ng, M. K. B. Dawood, F. Zhang, A. Du, H. Sun, Z. Shen, and Z. Mai, “Evidence of ultra-low-k dielectric material degradation and nanostructure alteration of the Cu/ultra-low-k interconnects in time-dependent dielectric breakdown failure,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, 022908, Jan. 2013.
- [4] T. Oh, “Tunneling Phenomenon of Amorphous Indium-Gallium-Zinc-Oxide Thin Film Transistors for Flexible Display,” *Electronic Materials Letters*, vol. 11, pp. 853-861, Sep. 2015.
- [5] J. H. Kim, J. B. Bang, J. H. Lee, and Y. S. Lee, “Fabrication of Nickel Oxide Film Microbolometer Using Amorphous Silicon Sacrificial Layer,” *Journal of Sensor Science and Technology*, vol. 24, no. 6, pp. 379-384, June 2015.
- [6] J. Robertson, R. M. Wallace, “High-K materials and metal gates for CMOS applications,” *Materials Science and Engineering R*, vol. 88, pp.1-41, Nov. 2015.
- [7] D. H. Lee, S. M. Park, D. K. Kim, Y. S. Lim, and M. S. Yi, “Effects of Ga Composition Ratio and Annealing Temperature on the Electrical Characteristics of Solution-processed IGZO Thin-film Transistors,” *Journal of Semiconductor Technology and Science*, vol. 14, no. 2, pp.163-168, Feb. 2014.
- [8] K. H. Lee, T. G. Kang, K. Y. Lee and J. T. Park, “Hot carrier induced device degradation in amorphous InGaZnO thin film transistors with source and drain electrode materials,” *Journal of the Korea Institute of Information and Communication Engineering*, vol. 21, no. 1, pp.82-89, Jan. 2017.



오데레사(Teresa Oh)

공학박사, 청주대학교 반도체공학과 교수

※관심분야 : 화합물반도체, 투명디스플레이, Low-k 신소재, 전류제어 트랜지스터, LED 조명등, 태양광에너지.