



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월31일
(11) 등록번호 10-2345845
(24) 등록일자 2021년12월28일

(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
(65) 공개번호 10-2020-0074901
(43) 공개일자 2020년06월25일
(30) 우선권주장
1020180163032 2018년12월17일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
JP2012523711 A*
KR1020180021732 A*
KR1020110033907 A
KR1020130107887 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
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 6 항

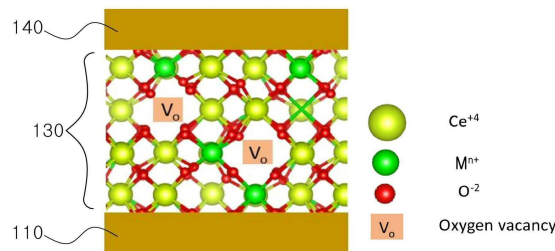
심사관 : 임창연

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

(57) 요약

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.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류
 H01L 45/1253 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711075675
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 나노·소재기술개발
 연구과제명 M3D 집적 초절전 아키텍처 구현을 위한 저온공정 및 원자스위치 소자 개발
 기여율 25/100
 과제수행기관명 성균관대학교(자연과학캠퍼스)
 연구기간 2018.05.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711074155
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 전자정보디바이스산업원천기술개발(정보화)
 연구과제명 공정 조건에 따른 박막 stress 변화에 대한 이론적 해석 및 simulation model 개발
 기여율 50/100
 과제수행기관명 세종대학교산학협력단
 연구기간 2018.04.01 ~ 2018.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345278925
 부처명 교육부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 개인기초연구(교육부)(R&D)
 연구과제명 초절전 원자 스위치 소자용 산소공공 방지막을 가진 이중층 고체 전해질 및 열역학
 적 동작 기구 연구
 기여율 25/100
 과제수행기관명 세종대학교산학협력단
 연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

제 1 전극;

상기 제1 전극 상에 위치하고, Zn²⁺가 도핑되어 산소공공 필라멘트를 구비하는 세륨 산화물층인 활성층; 및
상기 활성층 상에 위치하는 제 2 전극을 포함하는 저항 변화 메모리 소자.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 Zn²⁺은 2 내지 25 at.%로 도핑된 저항 변화 메모리 소자.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 Zn²⁺은 5 내지 10 at.%로 도핑된 저항 변화 메모리 소자.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 활성층 내의 산소공공의 농도는 0.5 내지 $3.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 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

기술분야

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

배경기술

[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 어레이(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 Zn²⁺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 × 10¹⁶ cm⁻³일 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 7a는 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 3에 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 2를 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+} , Tl^{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 ($1.8 < x \leq 2$) 일 예로서, CeO_2 일 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 결합 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 $3.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$,

구체적으로, 약 0.7 내지 $3.25 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 일 예로서, 약 1 내지 $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 혹은 약 1.2 내지 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 일 수 있다.

- [0022] 활성층(130) 내 산소공공(V_0)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(V_{set}) 미만의 양의 바이어스 전압(V_p , $0 \leq V_p < V_{SET}$)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_0)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_0) 농도를 가지므로, 결합 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(V_{set}) 이상의 양의 바이어스 전압($V_{SET} \leq V_p$)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($0 \leq V_p \leq V_{SET}$)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}) 초과 음의 바이어스 전압($V_{RESET} < V_n \leq 0$)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(V_n)을 인가하는 경우($V_n \leq V_{RESET}$), 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(V_n)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_0) 농도를 가지므로, 소자 동작을 위해 종래 수행되던 결합 혹은 산소공공의 형성을 위한 일렉트로 포밍(electro forming) 과정이 생략될 수 있다.

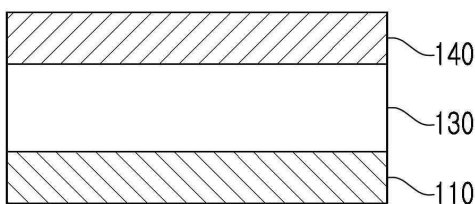
- [0033] 또한, 풍부한 산소공공 농도는 양단 전극들 사이에 산소공공 필라멘트가 형성되는 V_{SET} 을 낮추는 등 동작 전압 범위를 감소시킬 수 있어 소비전력을 감소시킬 수 있다. 또한, 읽기 전압(V_{READ})에서 고저항 상태와 저저항 상태가 명확히 구분되고, 나아가 R_{off} / R_{on} 가 10^3 이상 구체적으로 10^3 내지 10^6 , 일 예로서 10^4 내지 10^5 의 값을 나타내는 등 우수한 R_{off} / R_{on} 값을 가질 수 있다.
- [0034] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 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 nm의 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 nm의 두께로 형성하였다. 얻어진 결과물을 아르곤 환경의 500 °C에서 20분 동안 어닐링하였다. 어닐링된 Zn 도핑된 CeO_2 층 상에 전자빔 증발법 및 웨도우 마스크를 사용하여 70 nm의 두께를 갖고 $75 \times 75 \mu m^2$ 의 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_2 에 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_2 층들은 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_2 층 혹은 $14ZnCeO_2$, 그리고 소자 제조예 3의 제조과정 중 얻어진 활성층은 24% Zn 도핑된 CeO_2 층 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 Ce³⁺ 상태에 해당되고 882 eV, 898 eV 및 916.35 eV는 Ce⁴⁺ 상태에 해당한다. Ce⁴⁺ 및 Ce³⁺의 공존은 각 샘플에서 볼 수 있다. 각 샘플에서 Ce³⁺ 종의 상대 농도는 Ce³⁺ 피크의 적분 면적의 합을 Ce⁴⁺ 및 Ce³⁺의 모든 피크들의 총 면적으로 나누어 계산할 수 있다. 그 결과, Ce³⁺ 이온의 계산된 농도는 도핑되지 않은 CeO₂ (소자 비교예), 6ZnCeO₂ (소자 제조예 1), 14ZnCeO₂ (소자 제조예 2) 및 24ZnCeO₂ (소자 제조예 3)에서 각각 14%, 21%, 26% 및 22%였다.
- [0048] 이와 같이, Zn 도핑 농도가 0에서 14%까지 증가함에 따라 Ce³⁺ 농도가 증가하는 것으로 나타났다(소자 비교예, 소자 제조예들 1 및 2). CeO₂에서 Ce³⁺ 이온의 존재는 산소 공공 형성과 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 구체적으로, Zn 도펀트로 인해 치환되는 것이 Ce⁴⁺인 경우, CeO₂ 격자 내부에 산소 공공이 형성되고, 산소 공공의 형성은 2개의 이웃하는 Ce 이온을 Ce⁴⁺에서 Ce³⁺로 환원시킨다.
- [0049] 다만, 그러나, Zn 도핑 농도가 24%로 증가된 24ZnCeO₂ (소자 제조예 3) 샘플에서 Ce³⁺ 함량의 감소가 관찰되었는데, 이는 Zn 도핑 농도가 약 24%에 이르면 분리된 산소 공공의 포화가 있음을 나타낼 수 있다. 이는 Zn 도핑 레벨이 낮으면 Ce⁴⁺와 산소 공공(V_o)의 연관성이 강해져 Ce³⁺의 농도가 증가하고, Zn 도핑이 증가함에 따라 도펀트와 산소 공공(V_o) 사이의 연관성이 강해져 (Zn,V_o)^x 결합 클러스터가 형성되었고 이에 따라 Ce⁴⁺에서 Ce³⁺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) CeO₂의 주 라만 활성 모드(F_{2g})는 약 462 cm⁻¹에서 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 3에 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 CeO₂)에 따른 소자는 약 5.2V에서 일렉트로 포밍(EF) 즉, 일정량의 결합 즉, 산소공공 형성 공정을 수행한 후, 스위칭 사이클이 신뢰성 있게 반복되는 전형적인 저항성 스위칭 거동을 보였다.

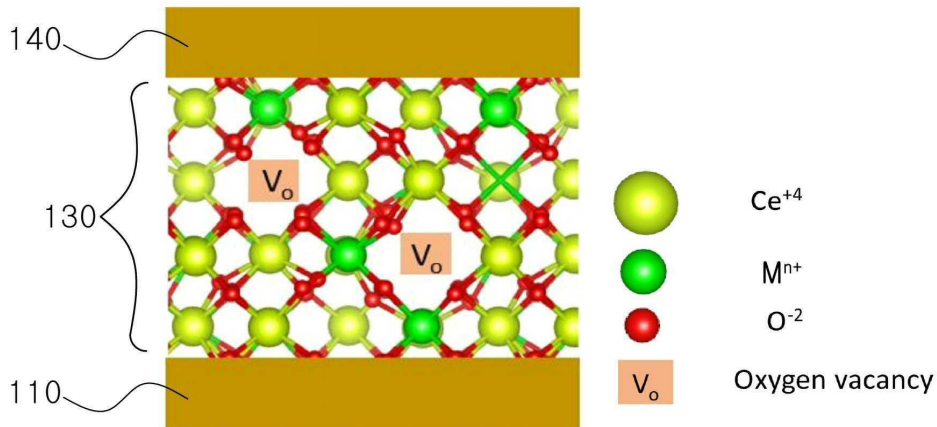
- [0056] 그러나, 소자 제조예들 1 내지 3 (6ZnCeO₂, 14ZnCeO₂, 및 24ZnCeO₂)에 따른 소자는 일렉트로 포밍 단계 없이 저항성 스위칭 거동을 나타내었다. 이는 소자 제조예들 1 내지 3 (6ZnCeO₂, 14ZnCeO₂, 및 24ZnCeO₂)에서 얻어진 소자들의 활성층들이 이미 충분한 산소공공을 함유하기 때문으로 해석되었다.
- [0057] 또한, 활성층 내의 Zn 도핑 농도가 증가함에 따라 R_{off} / R_{on} 비율과 V_{SET} 이 모두 감소하는데, 이는 활성층 내 산소 이온 이동성(mobility) 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 ZnCeO₂), V_{SET} 측정이 되지 않는 등 저항성 스위칭이 감소되었는데 이는 산소 공공이 (Zn, V_O)^x 결합 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 CeO₂ (소자 비교예) 및 6ZnCeO₂ (소자 제조예 1)에서는 10⁴ 초 후에도 R_{off} / R_{on} 비가 현저한 저하없이 10⁵로 유지되었다. 그러나, 14ZnCeO₂ (소자 제조예 1)에서는 R_{off} / R_{on} 비가 10⁴로 감소함을 알 수 있다. 이는 도핑 농도 증가에 따른 산소 이온 전도도 증가에 따라 R_{off}가 감소함에 따른 것으로 추정되었다.
- [0061] 위 제조예들에서 CeO₂로 기재된 부분은 CeO_x (1.8<x≤2)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

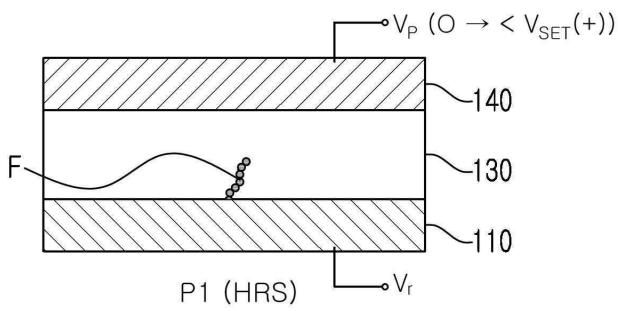
도면1



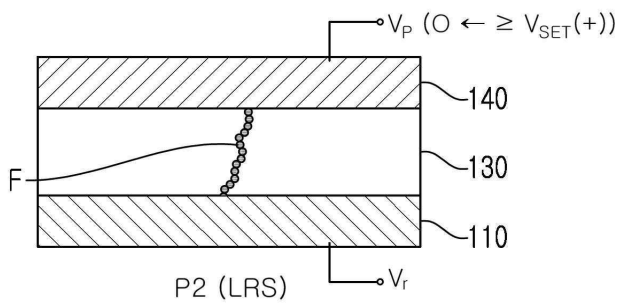
도면2



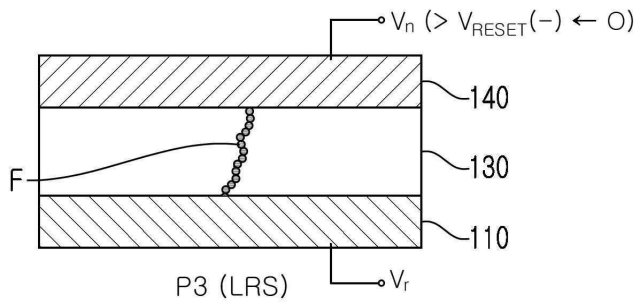
도면3a



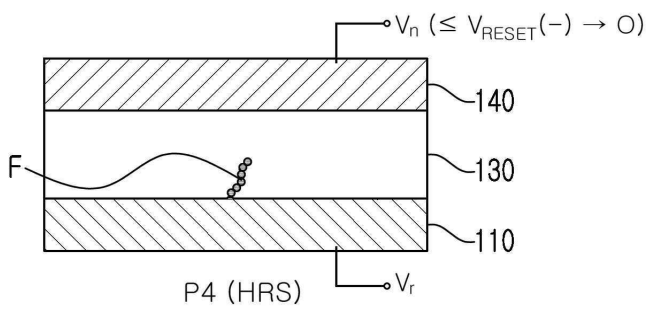
도면3b



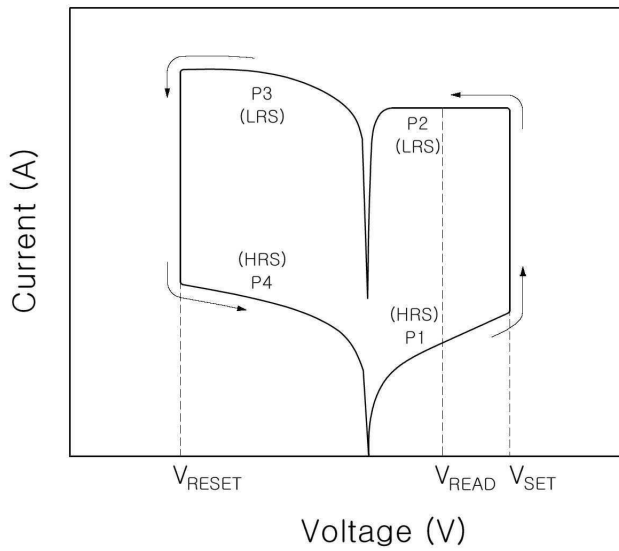
도면3c



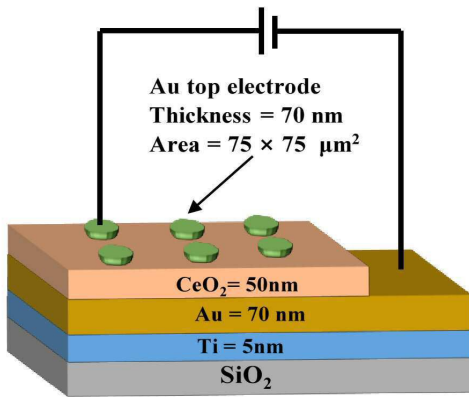
도면3d



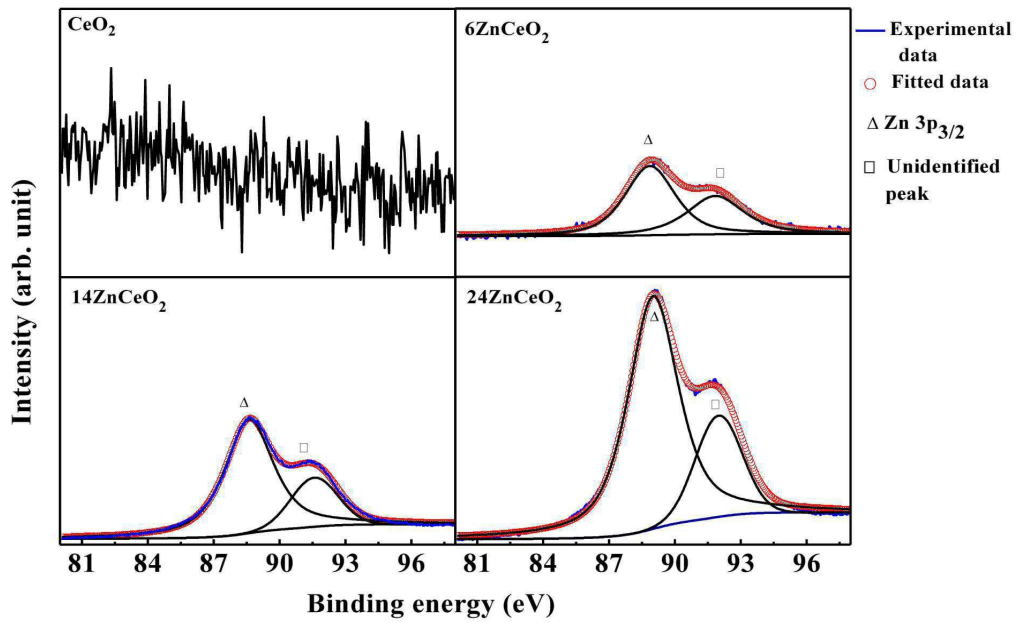
도면4



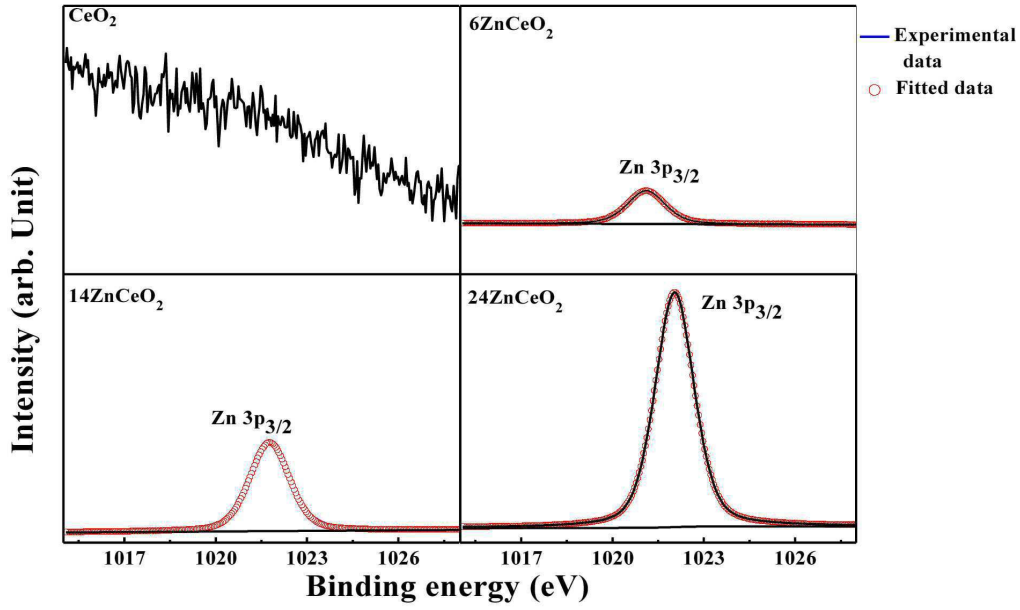
도면5



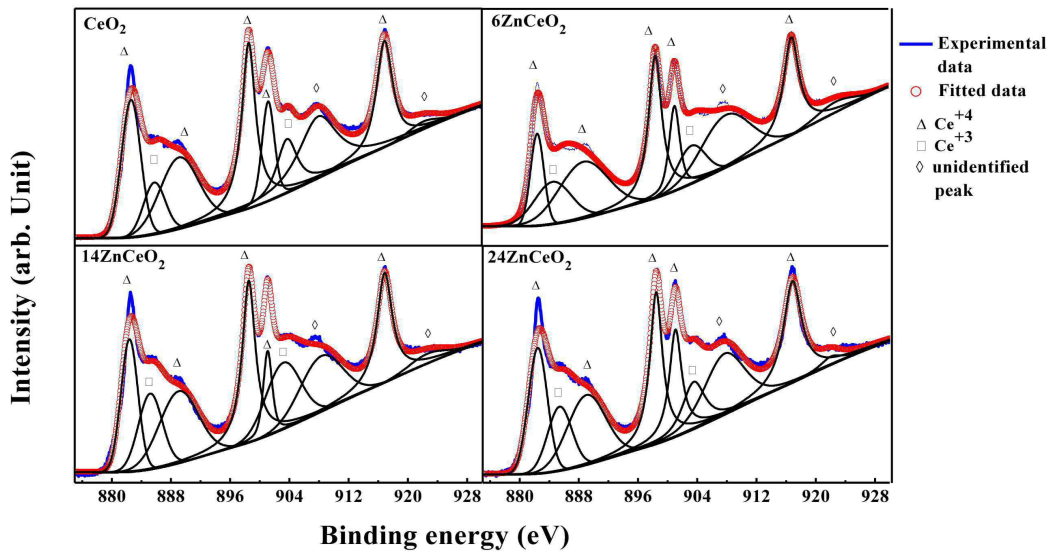
도면6a



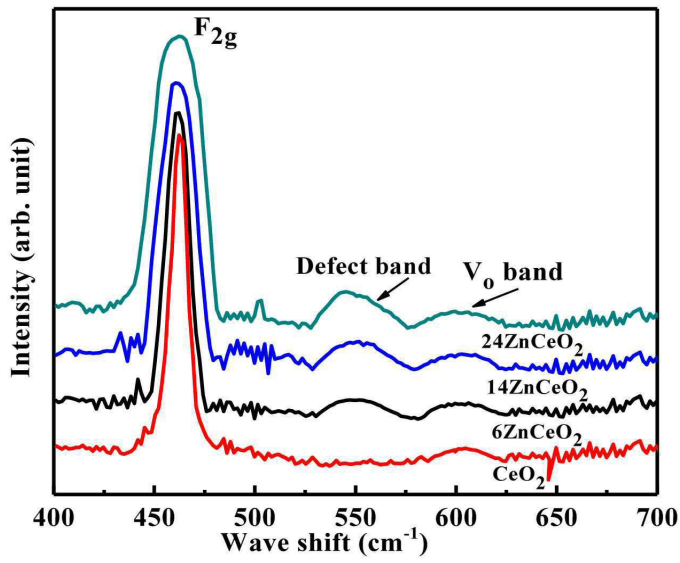
도면6b



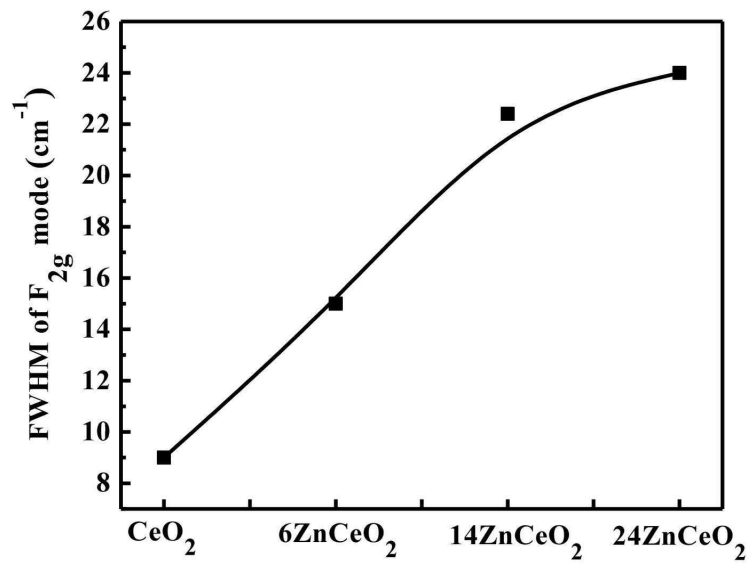
도면6c



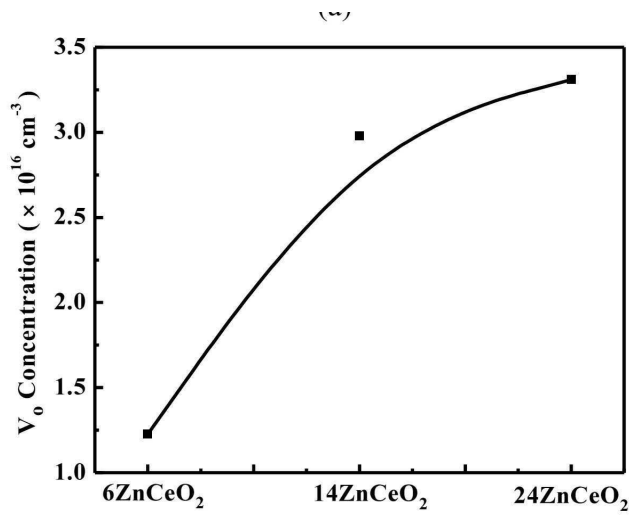
도면7a



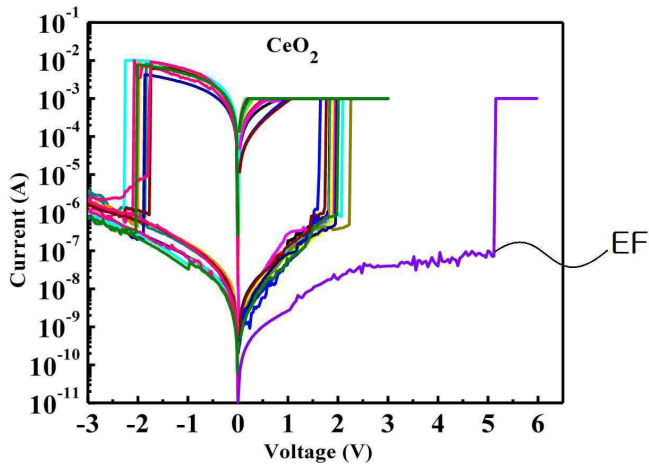
도면7b



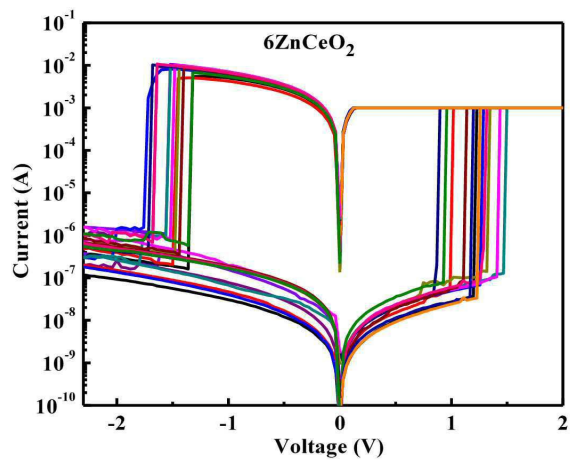
도면8



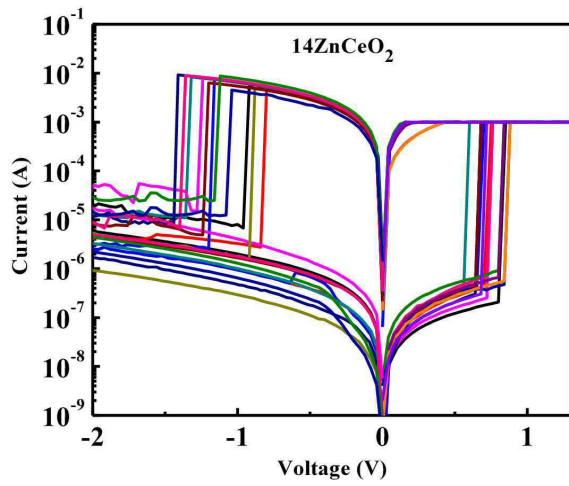
도면9a



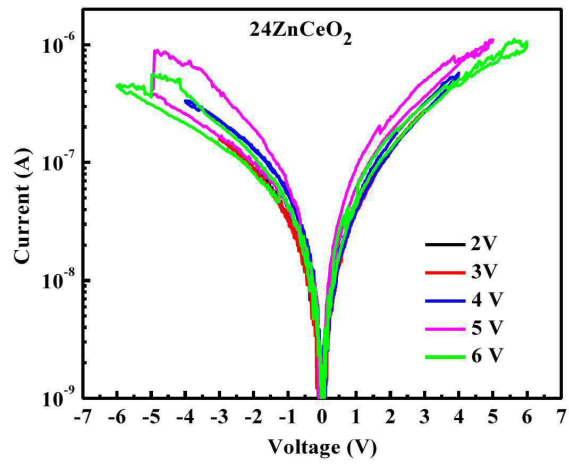
도면9b



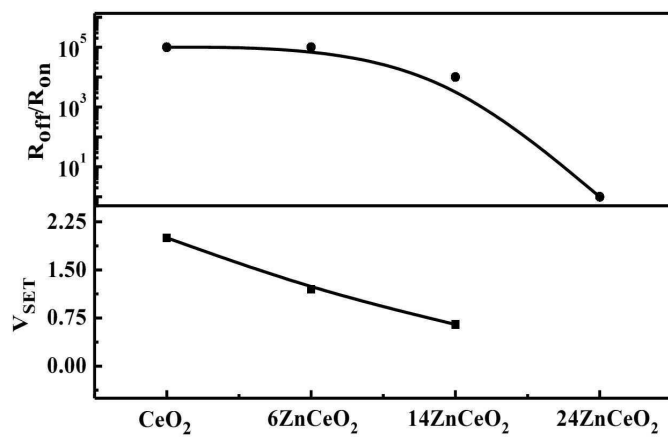
도면9c



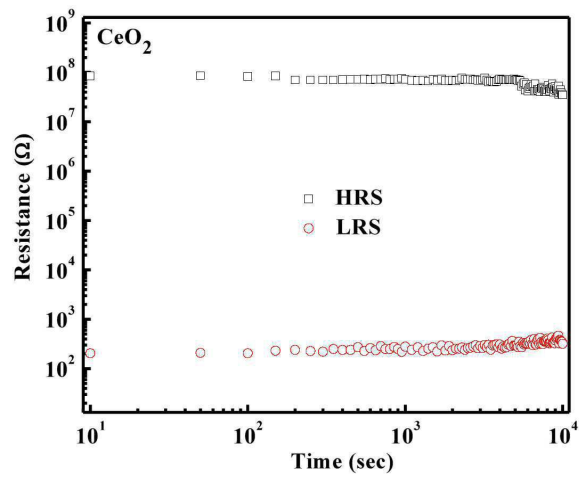
도면9d



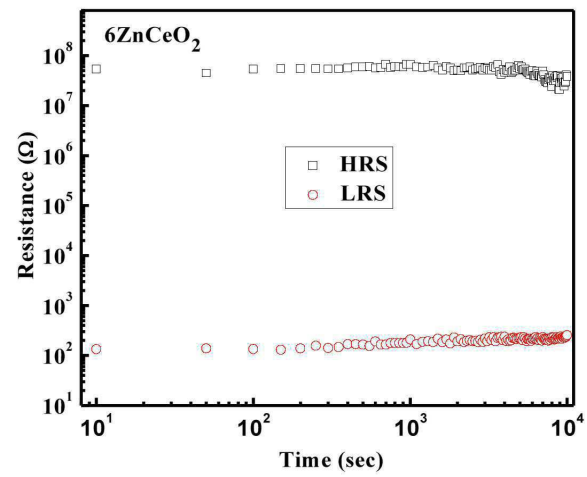
도면10



도면11a



도면11b



도면11c

