

## As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 기반 Resistive Random Access Memory의 채널 직선화를 통한 신뢰성 향상

남기현<sup>1</sup>, 김충혁<sup>2,a</sup>

<sup>1</sup> 광운대학교 전자재료공학과

<sup>2</sup> 광운대학교 인제니움학부

### Improving the Reliability by Straight Channel of As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-based Resistive Random Access Memory

Ki-Hyun Nam<sup>1</sup> and Chung-Hyeok Kim<sup>2,a</sup>

<sup>1</sup> Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 01897, Korea

<sup>2</sup> Ingenium college of Liberal Arts, Kwangwoon University, Seoul 01897, Korea

(Received March 22, 2016; Revised May 10, 2016; Accepted May 18, 2016)

**Abstract:** Resistive random access memory (ReRAM) of metallic conduction channel mechanism is based on the electrochemical control of metal in solid electrolyte thin film. Amorphous chalcogenide materials have the solid electrolyte characteristic and optical reactivity at the same time. The optical reactivity has been used to improve the memory switching characteristics of the amorphous As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-based ReRAM. This study focuses on the formation of holographic lattices patterns in the amorphous As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin film for straight conductive channel. The optical parameters of amorphous As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin film which is a refractive index and extinction coefficient was taken by n&k thin film analyzer. He-Cd laser (wavelength: 325 nm) was selected based on these basic optical parameters. The straighten conduction channel was formed by holographic lithography method using He-Cd laser. Ag<sup>+</sup> ions that photo-diffused periodically by holographic lithography method will be the role of straight channel patterns. The fabricated ReRAM operated more less voltage and indicated better reliability.

**Keywords:** ReRAM, Holographic patterns, Straight channel

#### 1. 서 론

차세대 비휘발성 메모리로 활발한 연구가 진행 되고 있는 저항성 메모리 (resistive random access memory, ReRAM)은 매우 간단한 구조인 금속-절연층

-금속 (metal-insulator-metal, M-I-M) 형태를 가지고 있으며, 빠른 스위칭 속도, 낮은 동작전압 등 뛰어난 장점을 가지고 있다. 주로 HfO<sub>2</sub>, NiO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 high-k 산화물을 기반으로 많은 연구가 발표되고 있으며, 이 외에도 SrZrO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> 등의 강유전 재료와 Pr-Ca-Mn-O와 같은 자기저항 재료와 같은 다양한 물질군에서도 ReRAM으로 적용하기 위한 연구가 진행 되고 있다 [1-4]. 특히, 주기율표 6족 원소 중 S, Se, Te의 칼코겐 원소들의 화합물인 칼코게나이드 매질은 전기적 저항성이 매우 크지만, 다양한 전기적 응용 가능성을 가진다. 대표적으로 비정질 상태의 고저항

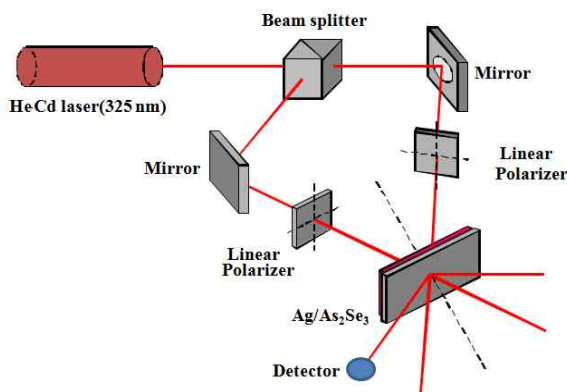
a. Corresponding author; [hyeokkim@kw.ac.kr](mailto:hyeokkim@kw.ac.kr)

과 결정질 상태의 저저항 특성을 이용해 메모리를 구현하는 상변화 메모리 (phase-change RAM, PRAM)에 적용 되고 있으며, 광학적 반응성이 뛰어나 광기록 매질, 광센서, 홀로그램 매질 등 많은 광학 소재로도 사용되고 있다 [5,6].

본 연구에서는 ReRAM에서 저항성 변화를 보일 절연층에 비정질 상태의  $As_2Se_3$ 를 이용하였으며, 상부 전극과 하부전극 사이에 형성될 전도성 채널의 직선화를 유도하여 저전력 특성과 안정성 및 신뢰성을 향상시키는 연구를 진행하였다. 비정질  $As_2Se_3$ 는 안정적인 고저항 상태를 유지할 수 있어 ReRAM의 절연층으로 적합하며, 동시에 우수한 광학적 반응성을 가지는 소재로서 홀로그래픽 리소그래피라는 광학적 방법으로  $As_2Se_3$ 박막 내부에 패턴을 형성시켜 전도성 채널의 직선화를 유도시킴으로써 ReRAM 소자의 특성을 개선시키는 연구를 진행하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 소자 제작



**Fig. 1.** Schematic views of holographic lithography setup for the diffusion of  $Ag^+$  ions and formation of diffraction patterns.

$SiO_2$ 가 300 nm 성장된 Si 기판 위에 하부전극으로 사용 될 Pt를 이빔 증착장비를 이용하여 100 nm 증착하였다. Pt 하부전극 위에 용융냉각 방식으로 제조된 증착용  $As_2Se_3$  타겟을 열 증착장비로 100 nm 증착하고, Ag를 30 nm 증착하였다. Ag 층의 광확산에 의한 패턴 형성 과정을 거친 이후에  $100 \times 100 \mu m^2$  크기로 Ag와 Ni을 각각 50 nm와 100 nm 증착하여 소자 제

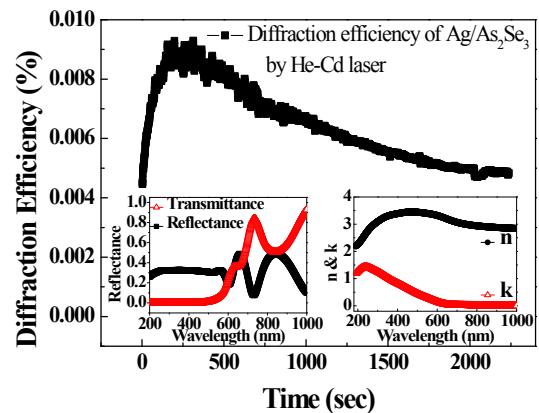
작을 완료하였다.

Ag 층의 광확산은 325 nm의 파장을 가지는 He-Cd 레이저를 이용한 홀로그래픽 리소그래피 방법을 240초 동안 적용하여  $Ag^+$  이온을  $As_2Se_3$  층 내부로 확산시킴과 동시에 보강/상쇄 간섭의 효과를 주어 일정한 패턴 간격으로  $Ag^+$  이온의 주기적 확산을 유도하였다.

그림 1은 홀로그래픽 리소그래피 방법의 모식도이다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2는 He-Cd 레이저로 홀로그래픽 리소그래피 방법을 적용한  $Ag/As_2Se_3$  2중층 박막의 회절효율을 나타낸 그래프이다.



**Fig. 2.** Diffraction efficiency of  $Ag/As_2Se_3$  double layers by the holographic lithography method using He-Cd laser.

회절효율은 첫 번째 회절되어 나타난 빔의 세기를 측정하여 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$\eta = \frac{I_{1st-order}}{I_{input}} \times 100\% \quad (1)$$

삽입된 그래프는  $As_2Se_3$  박막의 투과율과 반사율 그리고  $n$ (굴절계수)와  $k$ (흡수계수) 값을 각각 왼쪽과 오른쪽에 삽입하여 나타내었다.  $As_2Se_3$  박막은 325 nm에서 투과율과 반사율이 동시에 낮은 수준을 유지하고 있으며, 이것은 오른쪽 삽입 그래프에서  $k$ 의 수치를 통해 파장이 300 nm 근처에서  $As_2Se_3$  박막으로 광흡수가 잘 되며, 이때 240초 부근에서 패턴이 가장 선명

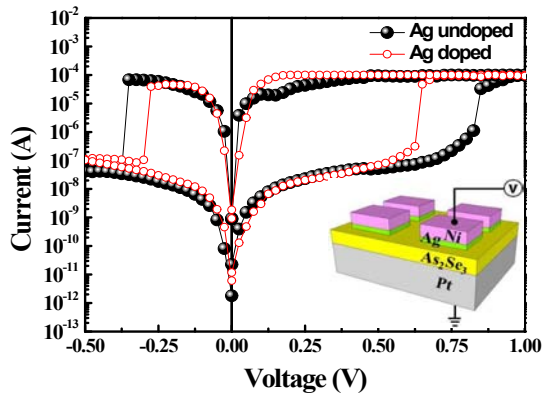


Fig. 3. Current-voltage graphs of  $As_2Se_3$  based ReRAM with Ag doped by holographic lithography using He-Cd laser.

하다고 판단되는 회절효율의 최댓값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이미 연구를 통해 홀로그래픽 리쓰그래피 방법이 박막 내부에 일정한 주기의 격자 구조를 형성시킨다는 사실은 많이 보고되었다 [7,8].  $Ag/As_2Se_3$  이중층 박막에서 보강간섭이 발생하는 부분은 강한 에너지를 받으므로  $Ag^+$  이온의 확산이 활발히 일어날 것이고 상쇄간섭이 발생하는 부분은 상대적으로 저조한 확산이 발생할 것이다. 주기성을 띠는 보강간섭과 상쇄간섭은  $As_2Se_3$  박막 내부에 주기적으로  $Ag^+$  이온을 분포시킬 것이며, 이러한 구조는 본 연구에서 적용시킬 ReRAM의 금속성 필라멘트 스위칭 동작에 있어서 불규칙하게 형성되는 금속성 필라멘트의 직선화를 유도할 수 있다.

그림 3은 홀로그래픽 리쓰그래피 방법에 의해  $Ag^+$  이온을  $As_2Se_3$  박막 내부로 확산시켜 패터닝 시킨 ReRAM 소자와 그렇지 않은 소자의 전류-전압 특성을 나타낸 그래프이다. 또한, 제작된 ReRAM 소자의 모식도를 그림 3의 내부에 삽입하였다. 상부전극에  $0V \rightarrow 1V \rightarrow 0V \rightarrow -0.5V \rightarrow 0V$ 의 전압을 연속적으로 인가하여 양의 전압 조건에서는 고저항 상태의  $As_2Se_3$  박막 내부에 상부전극 바로 밑에 존재하는 Ag 박막으로부터  $Ag^+$  이온을 확산시켜 하부전극의 전자와 결합을 유도하여 금속 채널을 형성시키고, 음의 전압 조건에서는 금속 채널로부터  $Ag^+$  이온을 Ag 박막층으로 되돌리는 금속성 채널 원리로 동작 되도록 하였다.

그래프는 ReRAM의 전압 sweep 측정 시 나타나는 전형적인 쌍극성 메모리 특성을 나타내고 있다.

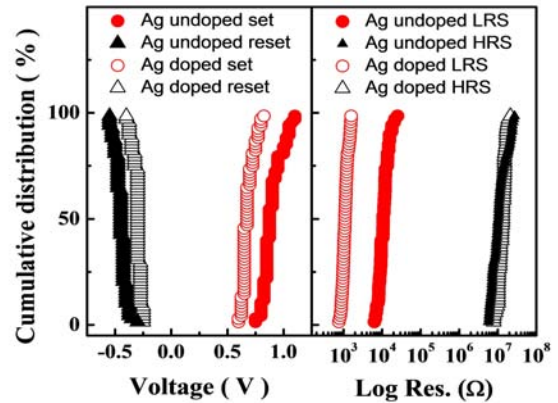


Fig. 4. Cumulative probability distribution of the operating set/reset voltage (left) and the resistance of the devices at LRS/HRS (right).

LRS와 HRS의 비가  $10^4$  정도로 매우 큰 메모리 윈도우를 가지고 있음을 확인할 수 있으며, 특히, Ag 패터닝 된 소자와 그렇지 않은 소자의 set 동작전압은 각각 0.65 V와 0.85 V이고, reset 동작전압은 각각 -0.325 V와 -0.375 V로 Ag 패터닝 된 소자의 set 동작 전압은 0.2 V, reset 동작 전압은 0.15 V 낮아진 것을 확인할 수 있다. 이것은  $As_2Se_3$  박막 내부에  $Ag^+$  이온이 확산될 때, 보강간섭이 발생하는 부분에는 더 많은  $Ag^+$  이온이 확산되고, 상쇄간섭이 발생하는 부분에는  $Ag^+$  이온이 상대적으로 덜 확산됨으로써 set 전압 인가 시에 형성되는 Ag 채널이  $Ag^+$  이온이 풍부한 패턴 영역에 발생되어 채널 형성에 필요한  $Ag^+$  이온의 원활한 공급과 직선화된 채널의 결과라 판단할 수 있다.

그림 4는 각 소자에 대한 set/reset 동작 시의 전압 분포와 LRS/HRS에서의 저항 수치를 나타낸 그래프이다. Ag 패터닝 된 소자의 평균 set 전압과 reset 전압, 그리고 이들 분포의 표준편차(standard deviation, STD)는 각각  $V_{set\_avg} = 0.68V$  (STD= 0.53)와  $V_{reset\_avg} = -0.30V$  (STD = 0.36)이다. 패터닝 되지 않은 소자의 평균 set 전압과 reset 전압, 그리고 이들 분포의 표준편차(STD)는 각각  $V_{set\_avg} = 0.89V$  (STD= 0.84)와  $V_{reset\_avg} = -0.445V$  (STD= 0.49)이다. 패터닝 된 소자가 set/reset 동작전압이 더 낮아 저전력 동작에 유리하며, 표준편차 또한 더 적은 수치를 나타내고 있어 상대적으로 안정적인 동작 전압의 분포를 나타냄을 확인할 수 있다.

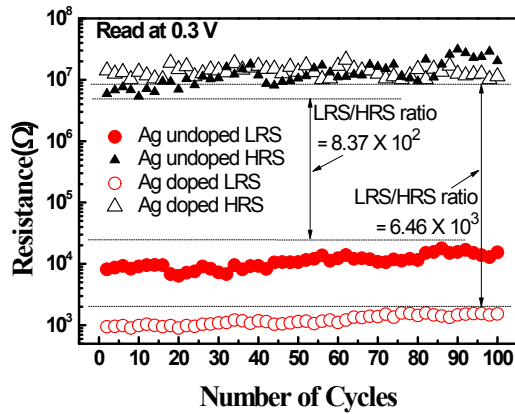


Fig. 5. Endurance characteristics of Ag doped or Ag undoped  $\text{As}_2\text{Se}_3$  based ReRAM.

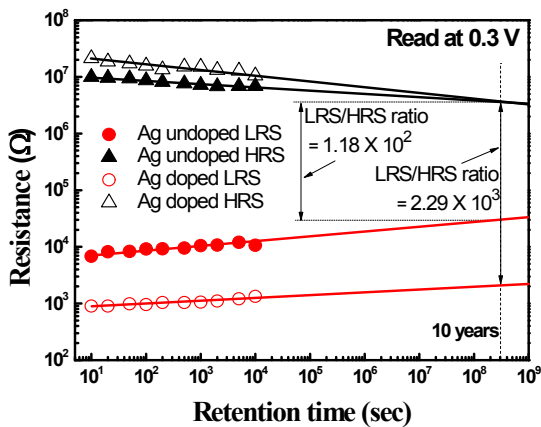


Fig. 6. Retention characteristics of Ag doped or Ag undoped  $\text{As}_2\text{Se}_3$  based ReRAM.

그림 4의 오른쪽 그래프는 LRS/HRS에서의 저항 수치 분포를 나타낸 것이다. 두 소자에서 저항의 on/off 비는 각각 패터닝 된 소자가  $10^4$ 배, 그렇지 않은 소자가  $10^3$ 배 정도로 두 소자 모두 우수한 메모리 윈도우 특성을 보이고 있다. 그림 4로부터 홀로그래픽 리쓰그래피 방법에 의한 국소 부분의 주기적인  $\text{Ag}^+$  이온의 분포는 보다 쉬운 Ag 금속 채널의 형성을 도울 뿐만 아니라 불규칙하게 형성되는 금속채널의 직선화를 유도하여 동작전압을 낮춤과 동시에 보다 균일한 동작 특성을 유발하여 소자의 안정성을 향상시킨다는 것을 유추할 수 있다.

그림 5는 스위칭 endurance 특성을 나타낸 그래프이다. 100번의 스위칭 이후에도 LRS와 HRS 사이에 큰 저항비를 유지하고 있음을 확인할 수 있다. 특히, 패터닝 된 소자의 LRS/HRS 비는  $6.46 \times 10^3$ 배로 그렇지 않은 소자의  $8.37 \times 10^2$ 배에 비해 우수한 특성을 가짐을 확인할 수 있다. 또한, 패터닝 된 소자의 LRS 값이 10배 정도 낮은 이유는  $\text{Ag}^+$  이온이 풍부한 지역에 전도성 채널이 형성 되면서 채널의 두께가 두껍게 형성되어 전극 사이의 비저항이 상대적으로 더 낮아진 것으로 유추할 수 있다.

그림 6은 상온에서  $10^4$ 초까지 측정된 수치를 토대로 외삽법을 이용하여 10년 동안의 retention 특성을 나타낸 그래프이다. 두 소자 모두 10년 후에도 우수한 메모리 윈도우를 나타낸다고 유추할 수 있으며, endurance 특성에서도 나타났듯이 기본적으로 LRS 저항값이 낮은 수치를 보이는 패터닝 된 소자가  $2.29 \times 10^3$ 배의 LRS/HRS 비를 나타내고 있어 패터닝 되지 않은 소자의  $1.18 \times 10^2$ 배 보다 더 뛰어난 retention 특성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 전기적 저항성이 매우 큰 비정질 상태의  $\text{As}_2\text{Se}_3$  박막을 이용하여 ReRAM 소자를 제작하였다. 특히, 광학적 반응성이 뛰어난  $\text{As}_2\text{Se}_3$  박막에 홀로그래픽 리쓰그래피 방법에 의해  $\text{Ag}^+$  이온을 주기적 패턴이 형성되도록 확산시켜 전압 인가 시에  $\text{As}_2\text{Se}_3$  박막 내부에 형성되는 Ag 채널의 직선화를 유도하였다.

기본적으로 비정질  $\text{As}_2\text{Se}_3$  박막을 이용한 ReRAM은 낮은 동작전압과 큰 메모리 윈도우를 가지는 우수한 특성을 나타내지만, 금속성 채널의 직선화를 유도시킴으로써 평균적인 set 동작 전압은 0.21 V 감소하였으며, reset 동작 전압은 0.145 V 감소되어 저전력 동작을 가능케 하였고, set/reset 동작전압의 분포에 대한 균일성을 높여 ReRAM 스위칭 특성을 안정적으로 향상시킬 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2014년도 광운대학교 교내학술연구비 지원에 의해 연구되었음.

## REFERENCES

- [1] L. Chen, Y. Xu, Q. Q. Sun, P. Zhou, P. F. Wang, S. J. Ding, and D. W. Zhang, *IEEE Electron Device Lett.*, **31**, 1296 (2010).
- [2] J. Lee, E. M. Bourim, W. Lee, J. Park, M. Jo, S. Jung, J. Shin, and H. Hwang, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 172105 (2010). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3491803>]
- [3] Y. Watanabe, J. G. Bednorz, A. Bietsch, Ch. Gerber, D. Widmer, A. Beck, and S. J. Wind, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3738 (2001). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1377617>]
- [4] S. Q. Liu, N. J. Wu, and A. Ignatiev, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2749 (2000). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.126464>]
- [5] S. Lai, *IEDM Tech. Dig.* (Washington, USA, 2003)
- [6] E. Garcia-Garcia, A. Mendoza-Galvan, Y. Vorobiev, E. Morales-Sanchez, J. Gonzalez-Hernandez, G. Martinez, and B. S. Chao, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 1805 (1999). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1116/1.581894>]
- [7] J. I. Park, J. T. Lee, C. H. Yeo, Y. J. Lee, J. B. Kim, and H. B. Chung, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 5090 (2003). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.42.5090>]
- [8] J. B. Yeo, S. D. Yun, T. W. Kim, and H. Y. Lee, *J. Non-Crys. Solids*, **354**, 5343 (2008). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.09.028>]