

KBSI-HVEM을 이용한 비휘발성 유기 메모리 소자에 삽입된 나노구조 물질의 구조 이해 연구

Understanding of nano-structured materials embedded into non-volatile
polymer random access memory device using KBSI-HVEM

채교석¹, 김재석¹, 이곤섭¹, 정명화², 박재근¹

¹ 한양대학교 나노 SOI 공정연구소 폴리머팀

² 한국기초과학지원연구원 미래융합연구실 양자물성팀

1. 서론

Polymer Random Access Memory(PoRAM)은 상부 전극과 하부 전극이 교차하는 영역에 단분자, 저분자, 고분자 bistable 전도성 유기 소재가 존재하는 1 Resistance(1R) 구조로서 상하전극에 전압 변화를 가했을 때 동일 전압에서 I_{on} (저 저항 상태)/ I_{off} (고 저항상태) 전류변화가 100배 이상 발생하는 bistable 전기적 소자특성을 메모리 소자로서 응용한 비휘발성 메모리 소자이다. 참고로 PoRAM 소자는 고분자 소재 뿐 만 아니라 모든 유기소재를 적용한 소자를 통틀어 말한다. ITRS 2004[1]를 참고하면 PoRAM은 단순한 1R 구조로서 제조 공정이 단순하고 기존 C-MOSFET 공정과 정합이 간단하여 다른 차세대 비휘발성 메모리 소자인 PRAM, NFGM, ReRAM에 비해 initial feature size가 45 nm 정도로 가장집적도가 높고 write/erase time이 10 ns 이하 정도로 빠른 동작속도를 나타내고 있다. 또한, 낮은 공정비용과 유동성 있는 기판에 적용할 수 있어 차세대 메모리 소자로서 활발히 연구 되고 있다. 그러나 PoRAM 소자는 bistable 저항 물질인 단, 저, 고분자 소재가 수분(H₂O)에 반응에 민감하여 retention-time이 1년 이하인 문제점을 가지고 있다.

PoRAM의 국, 내외 연구개발 현황은 비휘발성 메모리 소자인 PoRAM 개발 연구는 최근 3~4년 사이에 연구개발이 시작된 분야로서 전 세계적으로 가능성을 시험하는 개념정립의 단계이며, 학계인 UCLA를 비롯하여 INTEL, Infineon, IBM 및 AMD 등의 반도체 기업에서 보고가 활발히 되고 있다.[2~4] 지금까지 보고 된 연구발표 내용을 토대로 정리해 보면 bistable 전도성 유기소재의 종류에 따라 단분자, 저분자 및 고분자 PoRAM 소자의 3가지 유형으로 분류할 수 있다.

PoRAM의 3가지 유형의 비휘발성 메모리 소자는 기본적으로 전도성 유기층/중간 금속층(나노 결정입자)/전도성 유기 층의 3중 구조를 가지고 있으며 이 소자에서 유기층 내에 나노 결정입자의 전하 저장과 유기물이 전도성 전이 현상이 가장 중요한 요소들

이다. 그러나 전도성 전이를 개선하려는 끊임없는 노력에도 불구하고, 전도성 전이의 메커니즘이 정확하게 규명되지 않았으며 전도성 전이 특성의 조절과 이를 이용한 소자의 개발에 많은 어려움이 발생하고 있다. 지금까지의 연구 결과들을 살펴보면, 나노 결정입자의 미세 구조 뿐만 아니라 내부나 계면에 존재할 수 있는 구조적 변화가 어떤 형태로든 전도성 전이 특성에 기여하리라고 짐작되고 있으나, 구체적인 역할은 밝혀지지 않고 있다. 정확한 분석을 위해 본 실험에서 나노 결정입자의 물리적인 미세구조 분석을 위하여 focused-ion beam(FIB) 장비를 이용하여 FIB-TEM 시료를 제작했으며 한국기초과학 연구원의 FE-TEM(200kV)와 KBSI-HVEM (1.25MV)을 통하여 유기물 질과 나노 결정입자의 전도성 전이 현상의 원인 및 메커니즘 규명에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

기존의 TEM 시료 제작 방법(dimpling 또는 polishing)으로는 Ar⁺ sputtering에 의한 fine etching 방법에 의하여 시료를 제작하게 된다. 하지만 Ar⁺ ion-Beam은 빔의 전류가 20mA로 크므로 유기물 층에 심각한 손상을 가져올 수 있으며 제작 중 사용되는 chemical이 유기물 층을 녹이는 문제점을 가지고 있다. 그러므로 유기 소자의 경우 기존 TEM 제작 방법을 적용할 수 없었다. 본 실험에서 기존의 TEM 시료 제작 방법의 문제점을 해결하기 위해 focused-ion Beam (FIB) 장비를 이용하여 수십에서 수천 pA의 미세한 빔 전류를 이용하여 유기물 층의 손상을 최소화 하면서 시료를 제작하였다.

FIB-TEM 시료제작 방법은 다음과 같다. $12 \times 12 \mu\text{m}^2$ base box를 만들어 그것의 중심에서 $24 \mu\text{m}$ 떨어진 위치에 FIB-TEM 시료를 만든다. 첫 번째로 $10 \times 5 \mu\text{m}^2$ size, 50pA로 35sec동안 carbon 박막을 증착한다. 시료 위의 carbon 박막은 TEM 시료를 제작 시의 빔에 의한 손상으로 부터 시료를 보호하는 역할을 한다. 두 번째로 Carbon 박막을 증착한 부분($10 \times 5 \mu\text{m}^2$)에서 양쪽에서 Slicing cut을 5500pA로 2Min 22Sec동안 rough etching한다. 이 때 Slicing cut은 Beam의 위치를 조절하여 비탈지게 etching된다. 세 번째로 Fine cut을 1318pA로 1.5° Tilt해서 40Sec동안 fine Etching한다. Slicing cut의 rough한 면을 Fine하게 해준다. 네 번째로 Bottom cut을 200pA로 30° Tilt해서 2Min 30Sec동안 Etching하고, Extra Fine cut을 50pA로 1.5° Tilt해서 3Min 13Sec동안 Etching한다. 마지막으로 Side cut을 200pA로 10Sec동안 Etching 하여 제작된다. 위와 같은 방법으로 제작된 FIB-TEM 시료를 이용하여 KBSI-HVEM으로 유기 비휘발성 메모리 소자의 구조적인 분석을 하였다. 또한, 메모리소자의 전도성 전이 현상의 메커니즘을 규명과 유기소재 내에 삽입된 나노 결정입자에 대한 정밀한 구조를 분석을 위해 FFT(fast fourier transform)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 저분자 PoRAM (Al/AIDCN/Al nano-cystals surrounded by Al₂O₃/AIDCN/Al)

그림 1(a)에서 저분자 PoRAM은 동작 전압 약 3V이며 I_{on}/I_{off} 비율이 10^3 정도인 쌍안정성 I-V 특성을 가진다. 이 소자의 구조는 Al(상부전극)/AIDCN(전도성 저분자)/Al(중간금속층)/AIDCN(전도성 저분자)/Al(하부전극)의 stacking 구조로 이루어져 있다. 이 소자의 모든 공정은 in-situ multi-evaporation 방법의 의해 제작이 된다. 이러한 저분자 PoRAM의 쌍안정성 특성과 전도성 전이 메커니즘을 규명하기 나노결정입자를 XPS, AES, Fe-TEM(200kV)과 HVEM(1.25MV)을 통해 물리적, 화학적 분석을 하였다.

그림 2는 Al 중간 금속 층의 화학적 분석 결과이다. 그림 2(a)의 AES 분석결과를 통하여 중간 금속 층의 나노 결정 입자가 Al만이 아니라 O의 분포를 확인 할 수 있었고, 그림 2(b)에서 알 수 있듯이 XPS 분석결과를 통해서 Al과 O의 분포는 Al과 Al₂O₃로 구성되어 있음을 확인 할 수 있었다.

그림 3(a), (b)는 FE-TEM을 통하여 저분자 PoRAM 소자를 cross-section 이미지로 분석한 결과 중간 금속 층의 나노 결정 입자들은 불규칙한 모양이며 크기는 10-15nm 정도이고 불규칙한 분포를 가짐을 알 수 있었다. 더 정확한 구조적인 분석을 위하여 HVEM을 통해 나노 결정입자를 분석한 결과 그림 3(c), (d)에서 보듯이 중간 금속 층의 나노 결정입자들은 결정질인 Al 나노 결정 입자 비결정질인 Al₂O₃에 의해 잘 분리되어 있음을 알 수 있었다. 또한 FFT와 JCPDS card에 의해 분석한 결과 전도성 전이 현상에 큰 영향을 주는 Al 나노결정입자는 유기물과 반응하지 않은 순수한 Al의 f.c.c 구조를 가짐을 알 수 있었다. 본 실험에서 HVEM 분석을 통해 저분자 PoRAM 소자의 Al 나노 결정 입자의 전도성 전이 현상과 유기물과 전극 금속 층의 계면과의 관계를 정확하게 분석 할 수 있었다.

2) 고분자 PoRAM

그림 4와 같이 고분자 PoRAM은 동작 유기전압이 3V이며 I_{on}/I_{off} 비율이 10^3 인 쌍안정성 I-V 특성을 가진다. 이 소자의 구조는 Al(상부전극)/PVK(전도성 고분자)/Au nano-crystals(중간금속층)/PVK(전도성 고분자)/Al(하부전극)의 구조이다. 공정과정에는 저분자 PoRAM과는 달리 PVK층의 박막형성을 위해 spin coating공정과 금속층의 thermal-evaporation 방법이 사용되었다. 그리고 Au 나노 결정입자의 형성을 위하여 curing이라는 특수한 열처리가 이용되어 제작되었다. 본 연구에서 고분자 PoRAM의 쌍안정성 특성과 전도성 전이 메커니즘을 규명하기 위해 FE-TEM과 HVEM을 이용하여 나노결정입자들의 미세구조와 금속과 고분자간의 계면특성을 분석하였다.

우선 그림 5(a)에서 볼 수 있듯이 Au 나노 결정입자의 크기는 6~7nm 이며 PVK내에 균일한 밀도를 가지고 분포하는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 그림 5(b)의 EDS

line-profile 결과를 보면 Au는 산화되지 않은 순수한 Au 나노 결정입자임을 알 수 있었다. 그림 6은 Au 나노결정 입자의 정확한 구조적 분석을 위하여 HVEM을 이용한 결과이다. 그림에서 보듯이 Au 나노 결정입자는 전도성 고분자 층 내에 분리된 형태로 잘 형성되어 FFT 분석 결과 PVK층과 반응하여 변형이 일어나지 않은 순수한 Au 나노 결정입자임을 구조적으로 확인 할 수 있었다. 본 실험에서 HVEM 분석을 통해 고분자 PoRAM 소자의 Au 나노 결정 입자의 전도성 전이 현상에 대해 이해 할 수 있었으며 PVK층과 Au 나노 결정 입자의 계면에 대해 확인 할 수 있었다.

References

- [1] International Technology Roadmap of Semiconductor Device 2004.
- [2] L. P. Ma, J. Liu and Y. Yang, Appl. Phys. Lett. 80 : 2997, 2002.
- [3] L. Ma, S. Pyo, J. Ouyang, Q. Xu and Y. Yang, Appl. Phys. Lett. 82 : 1419, 2003.
- [4] L. D. Bozano, B. W. Kean, V. R. Deline, J. R. Salem and J. C. Scott Appl. Phys. Lett. 84 : 607, 2004.

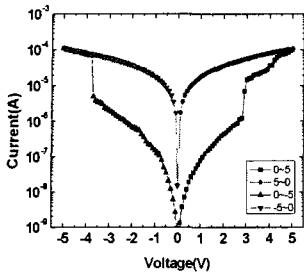


그림 1. 저분자 PoRAM의 I-V 특성

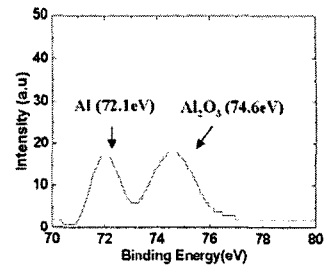
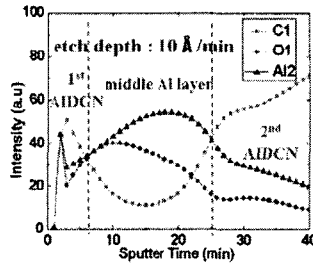
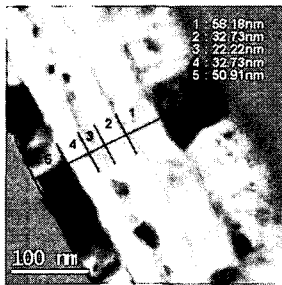
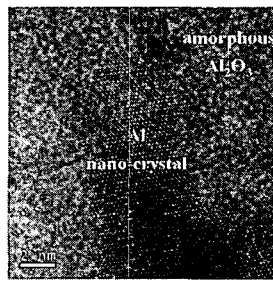


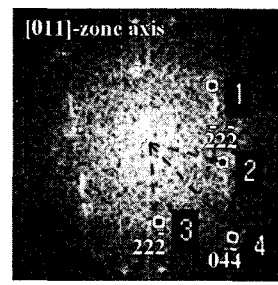
그림 2. 저분자 PoRAM의 화학적 분석 (a) AES (b) XPS



(a)



(b)



(c)

그림 3. 저분자 PoRAM의 물리적 분석 (a) FE-TEM 이미지 (b) HVEM 이미지 (c) FFT 이미지

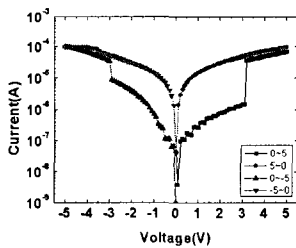
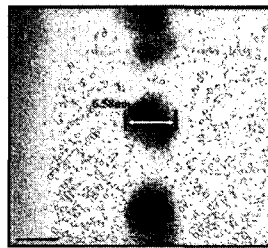
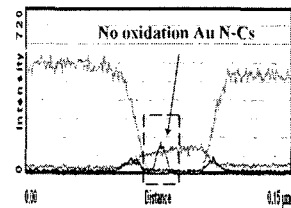


그림 4. 고분자 PoRAM의 I-V 특성 그림



(a)



(b)

그림 5. Au 나노 입자의 화학적 분석 (a) 나노결정입자 FE-TEM 이미지 (b) EDS Line profile

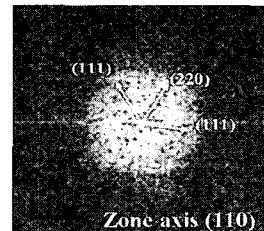
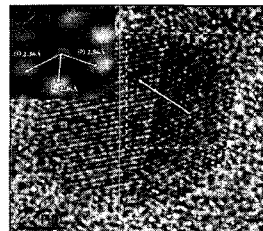
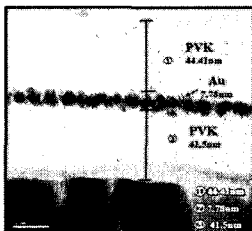


그림 6. 고분자 PoRAM의 물리적 분석 (a) device cross-sectional TEM 이미지 (b) Au 나노결정입자 HVEM 이미지 (c) FFT