

단일 벽 탄소 나노 튜브를 이용한 스위칭 레이어 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_x$ 기반의 멤리스터 Memristors based on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_x$ for Switching Layer Using Single-Walled Carbon Nanotubes

장 동준*, 권 민 우*★

DongJun Jang*, Min-Woo Kwon*★

Abstract

Recently, neuromorphic systems of spiking neural networks (SNNs) that imitate the human brain have attracted attention. Neuromorphic technology has the advantage of high speed and low power consumption in cognitive applications and processing. Resistive random-access memory (RRAM) for SNNs are the most efficient structure for parallel calculation and perform the gradual switching operation of spike-timing-dependent plasticity (STDP). RRAM as synaptic device operation has low-power processing and expresses various memory states. However, the integration of RRAM device causes high switching voltage and current, resulting in high power consumption. To reduce the operation voltage of the RRAM, it is important to develop new materials of the switching layer and metal electrode. This study suggested a optimized new structure that is the Metal/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_x/\text{SWCNTs}/\text{N}+\text{silicon}$ (MOCS) with single-walled carbon nanotubes (SWCNTs), which have excellent electrical and mechanical properties in order to lower the switching voltage. Therefore, we show an improvement in the gradual switching behavior and low-power I/V curve of SWCNTs-based memristors.

요 약

최근 인간의 뇌를 모방한 스파이킹 뉴럴 네트워크(SNNs)의 뉴로모픽(Neuromorphic) 시스템이 주목을 받고 있다. 뉴로모픽 기술은 인지 응용과 처리 과정에서 속도가 빠르고 전력 소모가 적다는 장점이 있다. SNNs 기반의 저항성 랜덤 액세스 메모리(RRAM)은 병렬 연산을 위한 가장 효율적인 구조이며 스파이크 타이밍 종속 가소성(STDP)의 점진적인 스위칭 동작을 수행한다. 시냅스 소자 동작으로서의 RRAM은 저 전력 프로세싱과 다양한 메모리 상태를 표현한다. 하지만, RRAM 소자의 통합은 높은 스위칭 전압 및 전류를 유발하여 높은 전력 소비를 초래한다. RRAM의 동작 전압을 낮추기 위해서는 스위칭 레이어와 금속 전극의 신소재 개발하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 스위칭 전압을 낮추기 위해 전기적, 기계적 특성이 우수한 단일 벽 탄소나노튜브(SWCNTs)를 갖는 (Metal/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_x/\text{SWCNTs}/\text{N}+\text{silicon}$, MOCS)라는 최적화된 새로운 구조를 제안하였다. 따라서 SWCNTs 기반 멤리스터의 점진적인 스위칭 동작 및 저 전력 I/V 곡선의 향상을 보여준다.

Key words : Neuromorphic system, Resistive random-access memory, Spike-timing-dependent plasticity, Single-walled carbon nanotubes

* Dept. of Electronics Engineering, Gangneung-Wonju National University, Gangneung, 25457, South Korea.

★ Corresponding author

E-mail : mwkwon@gwnu.ac.kr, Tel : +82-33-640-2381

※ Acknowledgment

This research was supported by "Regional Innovation Strategy (RIS)" through the National Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Education (MOE)(2022RIS-005) and was supported by 2022 Academic Research Support Program in Gangneung-Wonju National University, and This work was supported by the National Research Foundation of Korea(NRF) grant funded by the Korea government(MSIT) (2021R1G1A1093786)

Manuscript received Oct. 31, 2022; revised Nov. 21, 2022; accepted Dec. 19, 2022.

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.

1. 서론

폰 노이만 아키텍처(Von Neumann architecture)의 한계를 극복하기 위해 새로운 컴퓨팅 기술에 대해 많은 연구가 진행이 되어 왔다. 폰 노이만 시스템은 연산 기능의 효율이 낮으며, 높은 전력 소비와 발열을 초래한다. 그 이유는 Core processing unit(CPU)에서 메모리로 데이터 및 명령어가 전송될 때, Random access memory (RAM)에서 각 셀의 연산 속도를 따라가지 못해 병목 현상(Bottleneck)이 발생한다. 따라서 현재의 컴퓨팅 기술이 가지는 속도와 효율성 측면에서 한계에 다다르고 있다. 최근에 컴퓨팅 기능을 개선하고 향상하기 위해 대량의 데이터를 연산하고 동시에 메모리 기능을 가지는 인공지능(AI) 컴퓨팅 기술인 뉴로모픽 아키텍처(Neuromorphic architecture)의 모습이 드러나고 있다. 인간의 뇌를 모방한 뉴런-시냅스 메커니즘을 기초로 하는 뉴로모픽 학습 시스템에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 따라서 빠른 컴퓨팅 속도, 높은 집적도 및 비휘발성 보존을 특징을 가지는 차세대 메모리로서 RRAM 소자가 주목받고 있다[1]. 예로부터 차세대 메모리 소자로 구현된 뉴로모픽 컴퓨팅 기술에는 인공 신경망(Artificial Neural Network, ANN)의 일종인 스파이킹 신경망(Spiking Neural Networks, SNNs)을 적극적으로 연구해오고 있다. 인간의 뇌는 약 1,000억 개의 뉴런과 100조 개의 시냅스로 이루어져 있다. 이들은 병렬적으로 연결되어 있으며 고도의 학습 및 기억을 약 20W의 에너지만으로 이뤄진다.

시냅스의 화학적, 전기적 반응을 통해 시냅스 전 뉴런과 시냅스 후 뉴런 사이의 스파이크 신호 전달 방식으로

하나의 트랜지스터와 하나의 레지스터의 결합인 1T/1R 구조의 새로운 시냅스 RRAM 소자를 제시한다. 이러한 메커니즘을 스파이크 타이밍 의존 가소성(STDP)라고 한다. STDP 생체 메커니즘으로 인해 뉴런의 스파이크 전/후 타이밍에 따라 시냅스 무게를 변화시킨다. 이에 따라서 시냅스 소자는 흥분과 억제를 동반하여 단기적 및 장기적 기억 소자로 나뉜다. STDP 기반의 멤리스터는 저항 의존적으로 모델링이 되어 다양한 메모리 상태 표현이 가능하다.

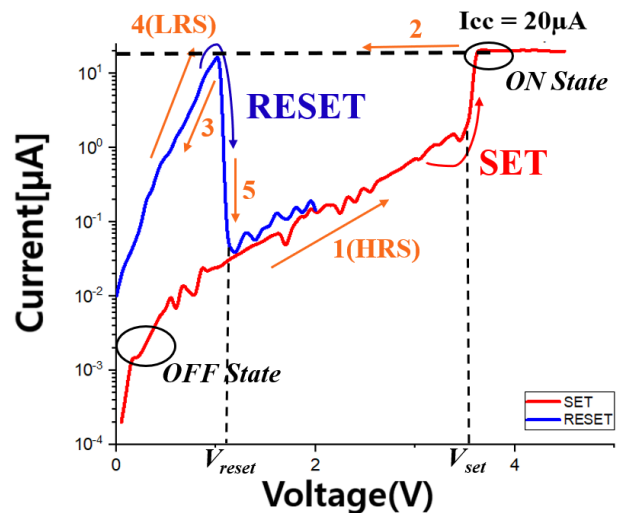


Fig. 2. Electrical characterization of the SWCNTs-based unipolar switching memory device.

그림 2. SWCNTs 기반 단극 스위칭 메모리 소자의 전기적 특성

II. 본론

1. Resistive Switching Device(RRAM)

SNNs 기반 멤리스터의 기본적인 구조로는 금속/금속 산화물/금속(MOM) 혹은 금속/금속산화물/실리콘(MOS)으로 구분된다. 외부에 의해서 소자의 전계가 발생했을 때, 금속 산화물 내에서 저항 변화 현상을 보고 있다. RRAM의 메커니즘의 종류: valence change mechanism (VCM)와 electrochemical metallization mechanism (ECM)가 있다[2]. ECM은 금속 이온이 conductance filament(CF)를 형성하도록 유도하는 반면, VCM은 산소 이온과 oxygen vacancies(OVs)의 생성과 재결합하여 저항을 조절한다. 그림 1과 같이 흰색 원은 VCM의 초기 상태를 보여주며, 금속 산화물에 OV가 낮은 농도로 존재하고 CF가 끊어진 high resistance state(HRS)라고 한다. 그 후, 상부 전극에 포밍 전압이 인가되는 동안 금속 산화물에 OV가 증가하고 회색 원처럼 CF가 형성

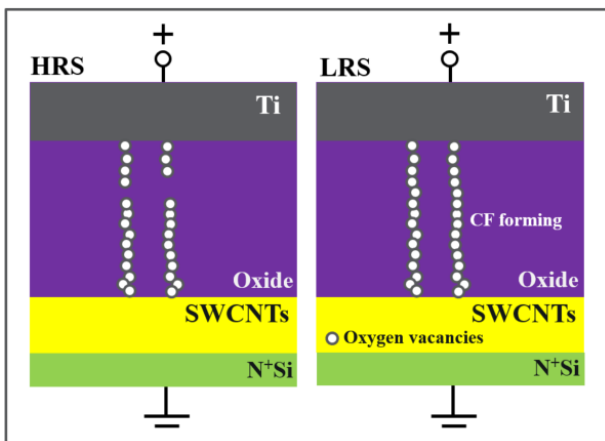


Fig. 1. Illustration of multi-level LRS/HRS process of SWCNTs-based RRAM.

그림 1. SWCNTs 기반 RRAM의 다단계 LRS/HRS 프로세스 과정

되어 전계가 발생하는 현상을 low resistance state(LRS)라고 한다. 이때 발생하는 것을 electroforming이라 하며, 전계와 온도가 함께 증가하여 OV를 한꺼번에 생성하고 급격한 저항 변화를 일으키며 일정 전압에 따라 전류가 흐르게 된다.

금속 산화물 기반 RRAM은 형성 후 SET 및 RESET 과정을 반복하여 저항을 제어할 수 있다. 인가되는 전압의 극성에 따라서 두 가지 유형으로 알려진 단극 스위칭과 양극 스위칭으로 나뉜다. 단극 스위칭 동작의 경우 SET 및 RESET 과정이 인가된 전압의 진폭에만 의존하며 극성에 의존하지 않음을 의미하고 양극 스위칭 동작은 스위칭 방향이 인가된 전압의 극성에 따라 달라지는 것을 의미한다. 그림 2는 단극 스위칭 메모리 소자의 전기적 특성과 전압 인가에 따른 SET 및 RESET 과정을 보여준다. 단극 스위칭은 전압 펄스를 인가하기 전에 메모리 셀에 통과시킬 수 있는 compliance current(CC) 값을 설정한 뒤, SET이 될 때까지의 전압인 V_{set} 을 인가하여 SET 상태에 도달하는 1~2 과정을 보여준다. 그리고 SET에서 RESET으로 가기 위해 V_{set} 전압보다 낮은 V_{reset} 전압을 인가하여 RESET 상태에 도달하는 3~5 과정을 나타낸다. 따라서 위에 프로세스로 RRAM은 상부 전극에 인가되는 전압의 조절을 통해 뉴럴 네트워크 모델의 시냅스 가중치 변화에 따라 결정되는 다중 이산 저항 상태인 HRS 및 LRS의 점진적인 학습을 보여준다. 또한, 단극 스위칭 메모리 소자는 한쪽 극성에서 SET 및 RESET 과정이 이루어지기 때문에 상대적으로 낮은 전력 소모와 설계가 용이한 장점을 가지고 있다.

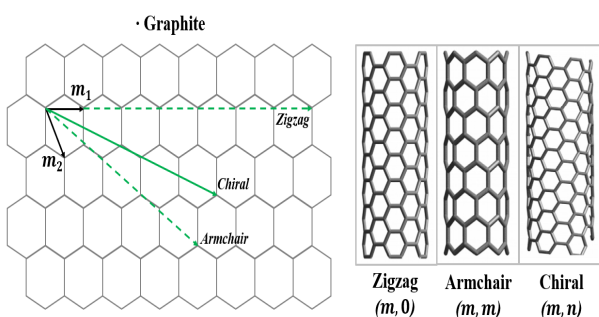


Fig. 3. SWCNTs with different properties depending on chirality.

그림 3. 키랄리티에 따라 다른 특성을 띄는 SWCNTs

2. 1D MATERIAL SWCNTs

현재 메모리 산업에서 소자의 집적화 및 미세화로 인해 생겨난 문제를 해결하고자 1차원, 2차원 등 나노스케일 기술의 발전이 진행되고 있다. 1차원 소재로서 carbon

nanotubes(CNTs)는 열적 안정성과 우수한 전기적 특성으로 주목받고 있다. CNTs의 물리적 장점으로는 높은 탄성 계수와 내구성을 띄며, 높은 전류 밀도($\approx 10^9 A/cm^2$)와 높은 열 전도도($\approx 3,000 W/mK$) 특성을 지닌다 [3]. CNTs는 그림 3과 같이 graphite 판을 굴린 튜브 형태를 이루고 있으며, 튜브 벽의 개수에 따라서 SWCNTs 또는 multi-walled carbon nanotubes(MWCNTs)로 분류한다. SWCNTs는 graphite 시트를 굴리는 각도, 구조에 따라 모양이 다르며, 방향성을 의미하는 chirality에 따라 물질의 특성인 금속성 혹은 반도체성을 구분할 수 있다. Chirality 방향 벡터 지수는(m_1, m_2)으로 설명이 가능하고 분자의 비틀림 상태를 의미한다. Zigzag 구조와 armchair 구조는 금속성 특성을 띄며, chiral 구조는 방향 벡터 지수에 따라서 금속성과 반도체성 둘 다 가지는 특성이 있다[4]. 두 가지 특성이 혼합된 SWCNTs를 하부 전극으로 합성하여 기존 RRAM 소자 대비 우수한 전기적 특성과 소자의 스케일 최적화에 따른 입증 필요하다.

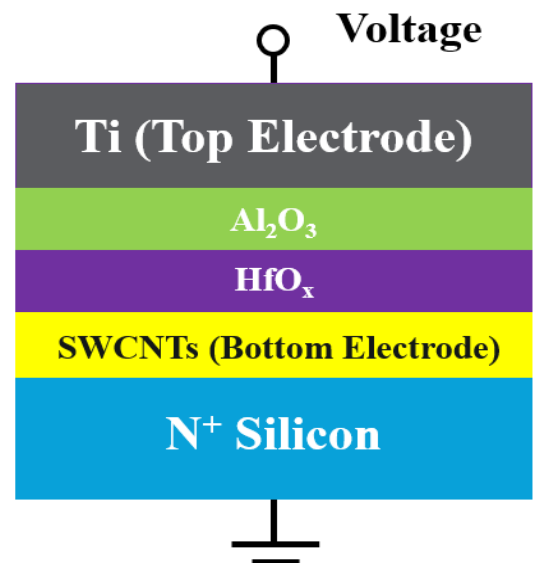


Fig. 4. Schematic drawing of the MOCS RRAM. 그림 4. MOCS RRAM의 개략도

본 연구는 그림 4와 같이 SWCNTs를 하부 전극으로 합성한 MOCS 구조의 시냅스 메모리 소자 제작을 목표로 한다[5]. SWCNTs는 반도체성 특성을 띄기 때문에 실리콘(1.1eV)와 유사한 band gap을 가지고 있어 SWCNTs- 금속 접촉점에서 쇼트키 장벽이 형성되어 정류 스위칭 I/V 곡선이 유도 된다[6]. SWCNTs는 금속인 구리와 유사한 전기적 특성 및 열적 안정성을 지니고 있어 전류는 전계 형성을 통해 잘 흐르는 금속성 특성을 지니고 있다.

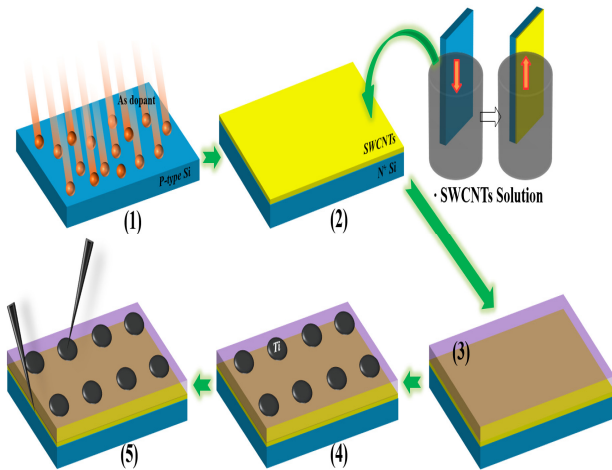


Fig. 5. The fabrication process of the MOCS RRAM.
그림 5. MOCS 구조 RRAM 제작 과정

III. 실험

1. RRAM 소자 제작 과정

그림 5는 MOCS 구조의 RRAM 소자 공정 과정을 보여 준다. ① 과정에서는 P-type 웨이퍼 위에 implant 전 웨이퍼에 데미지를 줄이기 위해서 wet oxidation(10nm, Furnace by Centrotherm)을 하였다. N⁺ implant를 해주기 위해서(As, 1e¹⁵, 10keV, VIIST A80HP by Varian) 과정을 거쳤다. 도핑 후, As의 도핑을 활성화를 촉진하기 위해서 RTP(RTA200H-SP1 by NYMTECH) 장비를 이용하여 1000C°에서 10초 동안 어닐링을 실시 하였다. 이어서, 계면활성제를 포함한 분말의 SWCNTs는 매우 묽기 때문에 1:5의 비율로 희석된 탈 이온수와 섞어서 사용하였다. 다음으로 SWCNTs의 반데르발스 힘으로 서로 엮힐 수 있기 때문에 초음파 장비로 풀어주었다. ② SWCNTs 용액을 coating box에 넣은 뒤, Dip-coating 기법을 통해 소자를 고정하여 상승 및 하강 사이클의 횟수를 4회 그리고 증착 조건으로 온도는 약 26°C, 습도는 약 35%로 설정하였다. 그 결과 실리콘 기판 위에 SWCNTs 솔루션을 통해 약 2nm 두께로 합성되었다[7]. 그리고 정확한 두께 조절과 뛰어난 균일성 증착으로 알려진 ALD(Nano-ALD2000 by IPS)에 의하여 ③ Al₂O₃/HfO_x 스위칭 레이어 층을 각각 1.5nm로 축적하였다. 마지막으로 ④ 원 모양의 상부 전극을 마스크 패터닝 후, DC Sputtering에 의해서 스위칭 레이어 위에 두께가 70~90 μm, 단면적의 넓이는 대략 126000 μm²로 Ti를 증착하였다.

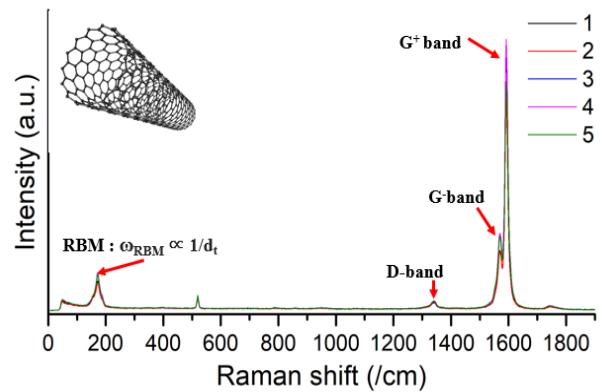


Fig. 6. Raman spectroscopy of the SWCNTs, showing a distribution from 1200~1700cm⁻¹(Five samples were measured).

그림 6. 1200~1700cm⁻¹의 분포를 보여주는 SWCNT의 라만 분광법(5개의 샘플 측정)

2. RRAM 소자 표면 분석

그림 6은 SWCNTs의 라만 분광법으로 RRAM 소자의 샘플을 측정하였다. CNTs-Dip-coating에 의해 증착된 SWCNTs의 스펙트럼은 G-peak은 1592cm⁻¹ 정도로 관찰되었다. 라만 스펙트럼의 boltzmann machine model에 따르면 SWCNTs는 직경과 주파수에 반비례하여 관찰되었다[8]. SWCNTs의 G 대역은 G⁺-peak과 G⁻peak의 두 가지 조건으로 나뉘었다. G-peak의 위치에 따라 (G⁺-peak > G⁻peak)의 조건을 만족하면 SWCNTs의 물질 특성으로 금속성보다 반도체성 특성을 보였다 [9],[10],[11]. 따라서 우리가 의도한 대로 혼합되었지만, 반도체성 SWCNTs의 G/D 비율은 양호했고 품질도 우수한 물질로 증명하였다[8].

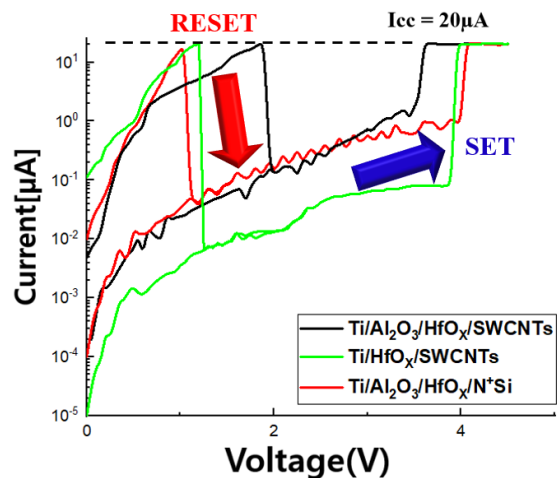


Fig. 7. Unipolar switching I/V curve of measured RRAM devices.

그림 7. 측정된 RRAM의 단극 스위칭 I/V 곡선

Table 1. SET&RESET voltage depending on Device stack.
 표 1. Device stack에 따라 SET&RESET 전압

	Device Stack	Set Voltage	Reset Voltage
[1]	Ti/Al ₂ O ₃ /HfO _x /SWCNTs	3.55V	1.05V
[2]	Ti/HfO _x /SWCNTs	3.9V	1.1V
[3]	Ti/Al ₂ O ₃ /HfO _x /N ⁺ Si	4.05V	1.2V

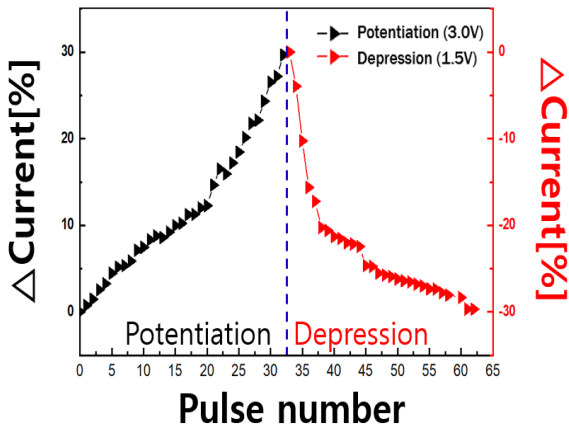


Fig. 8. Synaptic gradual SET&RESET modulation.
 그림 8. 시냅스의 점진적 SET&RESET 변조

3. 측정 및 결과

그림 7은 서로 다른 스위칭 산화물에 따라 RRAM 소자들의 I/V 스위칭 동작을 보여준다. SET&RESET process는 모두 양극성에서 관찰되었으며, 그림 5와 같이 ⑤ 제작된 RRAM 소자는 vacuum probe station과 semiconductor Parameter Analyzer(HP4156A)로 측정하였다. 소자를 통한 전류를 제한하기 위해서 CC는 20 μ A 값으로 설정하였다. 단극 스위칭 동작이 가능한 메모리는 하나의 극성 전압으로 SET 및 RESET process가 가능하여 설계가 용이하고 상대적으로 낮은 전력 소비를 한다[12]. 표 1은 소자의 구조에 따라 SET 및 RESET 전압 파라미터를 나열하였다. 본 연구에 제안된 MOCS 구조로써 구현 결과는 선행 연구인 2번과 3번 구조 대비 V_{set} 및 V_{reset} 의 값이 전체적으로 감소하였다. 그 이유는 선행 연구에서 2번 구조의 금속 산화물인 HfO_x 두께가 약 2배 정도 크고 SWCNTs 솔루션에 의해 SWCNTs의 합성 최적화가 문제로 보고 있다. 3번 구조의 경우 금속 산화물인 HfO_x은 실리콘기판과의 계면 특성과 열적 안정성에 문제점이 있으며, 하부 전극인 실리콘 대비 SWCNTs가 전기적 특성이 우수하다는 결과를 가져온다. 그리고 Al₂O₃는 유전율이 높지 않지만 band gap(\approx 8.8eV)이 크고 열적으로 안정적이며 비정질 구조를 이루기 때문에 leakage current가 적은 장점이 있다. 중요한 점은 혼

합 스위칭 레이어를 증착하였을 때, 각 스위칭 층의 장점을 이용하여 상대적으로 금속 산화물의 전체적인 특성이 향상되었고 시냅스 RRAM 소자의 저전압 동작을 수행하였다.

RRAM 소자의 전도도와 생물학적 시냅스의 가중치는 증가하는 것과 같으며, 이것은 생물학적 변화의 알고리즘과 반복적인 전압 펄스의 메커니즘을 기인하여 점진적인 전도 상태 변화를 보여 준다. 그림 8과 같이(0~3V) 및 (0~1.5V) 전압을 일정한 시간 간격에 따라 SWEEP를 반복하여 potentiation과 depression의 생체 모방 시냅스 연결 강도를 조절하여 다양한 기억 상태에서 시냅스 가중치를 표현될 수 있었다. 이에 따라서 기존 메모리 소자의 0과1이 아닌 STDP 방식 기반의 다양한 메모리 상태 표현이 가능하다는 것을 입증한다.

IV. 결론

최근 몇 년 동안 소자의 집적화를 요구함에 따라, 새로운 구조 및 나노 기반 물질의 연구와 STDP 기반 시냅스의 메커니즘을 기인한 RRAM 소자 연구가 활발하게 진행되어왔다. 전력 소비를 줄이고 시냅스 소자에서 높은 학습 능력을 보유하는 것이 중요하다. RRAM의 스위칭 전압을 낮추기 위해 하부 전극을 특성이 우수한 SWCNTs 솔루션을 통해 초미세 합성하였다. 빠른 CF 형성과 낮은 전압 동작을 위해 스위칭 층인 금속 산화물을 얇게 증착하였다. 따라서 SWCNTs 증착의 온도, 습도, 사이클 수에 의한 더 나은 솔루션이 필요하며 1차원 물질에 대한 분석이 필요하다. ALD 기술로 얇은 스위칭 레이어를 정확한 두께로 증착하였으며, 혼합 박막을 사용함에 따라 각 금속 산화물의 특성이 전체적으로 향상하였다. 이에 MOCS 구조 시냅스 소자의 유도된 I/V 곡선을 분석하였다. 성능 및 파라미터를 최적화하고 측정 결과 MOCS 구조의 RRAM이 낮은 V_{set} & V_{reset} 이 유도된 것으로 나타났다. 결과적으로, 연속적인 전압 펄스로 인해 단극 스위칭 동작 및 시냅스의 점진적인 SET&RESET process modulation 결과가 도출되었다.

References

[1] Yu, Shimeng, et al. "An electronic synapse device based on metal oxide resistive switching memory for neuromorphic computation," *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol.58, No.8,

pp.2729-2737, 2011.

DOI: 10.1109/TED.2011.2147791

[2] Valov, Ilia, and Tohru Tsuruoka. "Effects of moisture and redox reactions in VCM and ECM resistive switching memories," *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol.51, No.41, pp.413001, 2018. DOI: 10.1088/1361-6463/aad581

[3] Dai, Hongjie. "Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties," *Accounts of chemical research*, Vol.35, No.12 pp.1035-1044, 2002. DOI: 10.1021/ar0101640

[4] M. Filchakova and V. Saik, "Single-walled carbon nanotubes: structure, properties, applications, and health & safety," 2021.

[5] Yao, Jun, et al. "Two-terminal nonvolatile memories based on single-walled carbon nanotubes," *ACS nano*, Vol.3, No.12 pp.4122-4126, 2009.

DOI: 10.1021/nn901263e

[6] Bai, Yue, et al. "Stacked 3D RRAM array with graphene/CNT as edge electrodes," *Scientific reports*, Vol5, No.1 pp.1-9, 2015.

DOI: 10.1038/srep13785

[7] Kim, Young Lae, et al. "Voltage-switchable photocurrents in single-walled carbon nanotube-licon junctions for analog and digital optoelectronics," *Nature Photonics*, Vol.8, No.3 pp.239-243, 2014.

[8] Costa, S., et al. "Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy," *Materials Science-Poland* Vol.26, No.2 pp.433-441, 2008.

[9] Jorio, A., et al. "G-band Raman spectra of isolated single wall carbon nanotubes: diameter and chirality dependence," *Materials Research Society Symposium-Proceedings, Materials Research Society*, Vol.706. pp.187-19, 2002.

[10] Dresselhaus, M. S., et al. "Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes," *Carbon*, Vol.40, No.12, pp.2043-2061, 2002.

DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00066-0

[11] Pimenta, Marcos A., et al. "Diameter dependence of the Raman D-band in isolated single-wall carbon nanotubes," *Physical Review B*, Vol.64, No.4, pp.041401, 2001.

DOI: 10.1103/PhysRevB.64.041401

[12] Shen, Zongjie, et al. "Advances of RRAM devices: Resistive switching mechanisms, materials and bionic synaptic application." *Nanomaterials*, Vol.10, No.8, 1437, 2020.

DOI: 10.3390/nano10081437

BIOGRAPHY

DongJun Jang (Member)



2022 : BS degree in Dept. of Electronic Engineering, Gangneung-onju National University.

2022~ : MS degree in Dept. of Electronic Engineering, Gangneung-onju National University.

Min-Woo Kwon (Member)



2012 : BS degree in Dept. of Electrical Engineering, Seoul National University.

2016 : MS degree in Dept. of Electrical Engineering, Seoul National University.

2019 : PhD degree in Dept. of Electrical Engineering, Seoul National University.

2019~2021 : Research Engineer, Samsung Electronics Semiconductor lab.

2021~ : Professor, Dept. of Electronic Engineering, Gangneung-Wonju National University.