



등록특허 10-2225772



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월09일

(11) 등록번호 10-2225772

(24) 등록일자 2021년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 45/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 45/1608 (2013.01)

H01L 45/1253 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0129002

(22) 출원일자 2019년10월17일

심사청구일자 2019년10월17일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110024479 A*

KR1020110084275 A*

KR1020120065734 A*

KR1020190055053 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 원주산학협력단

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1

(72) 발명자

정찬문

강원도 원주시 판부면 시청로 264, 103동 801호(원주더샵아파트)

조수행

서울특별시 송파구 잠실로 88, 102동 2101호(잠실동, 레이크팰리스)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김보정, 김보민

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 임창연

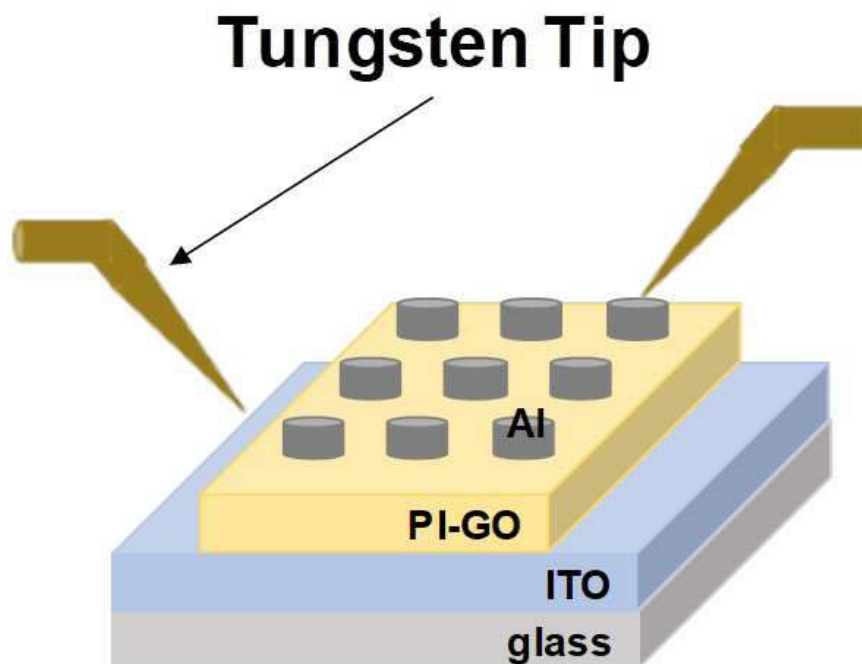
(54) 발명의 명칭 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기판의 상부면에 하부 전극층을 형성하는 하부 전극층 형성단계, 상기 하부전극층 형성단계를 통해 형성된 하부 전극층의 상부면에 저항 변화 물질층을 형성하는 저항 변화 물질층 형성단계, 상기

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



저항 변화 물질층 형성단계를 통해 형성된 저항 변화 물질층이 형성된 적층체를 어닐링하는 어닐링 단계 및 상기 어닐링 단계를 통해 어닐링 된 저항 변화 물질층의 상부면에 상부 전극층을 형성하는 상부 전극층 형성단계로 이루어지며, 상기 저항 변화 물질층은 2,6-다이아미노안트라센으로 표면 개질된 그래핀 옥사이드와 폴리이미드를 화학적으로 결합한 소재로 이루어진다.

상기의 제조방법은 안트라센이 함유된 폴리아믹산 겔을 용액화하여 저항 변화 물질층으로 적용하고, 상기 저항 변화 물질층을 어닐링하는 과정이 진행되어 우수한 온오프 전류 비율, 내구성 및 수율을 나타내는 저항 변화 메모리 소자를 제공하는 효과를 나타낸다.

(52) CPC특허분류

H01L 45/145 (2013.01)

H01L 45/149 (2013.01)

(72) 발명자

최주영

강원도 원주시 일산로 61-2 (원동)

이정준

서울특별시 도봉구 도봉로110다길 5, 103동 1301호(창동, 창동 한신아파트)

진승원

경기도 하남시 하남유니온로 70, 106동 1603호(신장동, 하남유니온시티에일린의뜰)

전지현

경기도 수원시 장안구 정자천로189번길 47, 418동 1702호(정자동, 연꽃마을 풍림아파트)

남경남

강원도 원주시 명륜초교길 17-1(개운동)

임재혁

경기도 여주시 점곡길 8, 202호(점봉동)

박형주

경기도 과천시 별양로 180, 811동 1105호(부림동, 주공아파트)

장준환

경기도 용인시 수지구 법조로 252, 4622동 1202호(상현동, 광고마을46단지 광고스타클래스)

김동민

강원도 삼척시 동해대로 4122-27, 404호(교동, 강부2차아파트)

이재건

서울특별시 동작구 매봉로 134, 7동 907호(본동, 신동아아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2017R1D1A3B03034709

부처명 교육부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 이공학개인지초연구지원사업

연구과제명 폴리이미드 기반 무색투명 · 유연 저항 변화형 메모리 소자 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교 원주산학협력단

연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

기판의 상부면에 하부 전극층을 형성하는 하부 전극층 형성단계;

상기 하부전극층 형성단계를 통해 형성된 하부 전극층의 상부면에 저항 변화 물질층을 형성하는 저항 변화 물질층 형성단계;

상기 저항 변화 물질층 형성단계를 통해 형성된 저항 변화 물질층이 형성된 적층체를 어닐링하는 어닐링 단계; 및

상기 어닐링 단계를 통해 어닐링 된 저항 변화 물질층의 상부면에 상부 전극층을 형성하는 상부 전극층 형성단계;로 이루어지며,

상기 저항 변화 물질층은 2,6-다이아미노안트라센으로 표면 개질된 그래핀 옥사이드와 폴리이미드를 화학적으로 결합한 소재로 이루어지고,

상기 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재는 2,6-다이아미노안트라센으로 표면 개질된 그래핀 옥사이드에 2,6-다이아미노안트라센과 다이안하이드라이드를 혼합하여 폴리아믹산 겔을 형성하고, 상기 폴리아믹산 겔에 마이크로파를 조사하여 용액화한 후에 화학적 이미드화를 통해 제조되고,

상기 마이크로파는 플라즈마를 형성하지 않는 것인, 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 하부 전극층과 상기 상부 전극층은 금속 계열, 산화물 계열 및 그래핀으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 금속 계열은 백금, 구리, 니켈, 티탄, 하프늄, 지르코늄, 아연, 텅스텐, 코발트, 바나듐, 알루미늄, 이리듐, 금 및 루테튬으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 산화물 계열은 이리듐 산화물, 루테튬 산화물, 티타늄 산화물, 탄탈륨 질화물 및 인듐 주석 산화물로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 마이크로파는 80 내지 800W의 출력범위로 1분 내지 24시간 동안 조사되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 2,6-다이아미노안트라센으로 표면 개질된 그래핀 옥사이드는 그래핀 옥사이드와 용제를 혼합한 후에 초음파를 조사하여 분산액을 제조하고, 상기 분산액에 2,6-다이아미노안트라센을 혼합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 저항 변화 물질층은 20 내지 150nm의 두께로 형성되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 어닐링 단계는 300 내지 450℃의 온도에서 5 내지 60분 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 폴리이미드는 2,6-다이아미노안트라센 단량체와 다이안하이드라이드 단량체를 용매에 투입하고 교반하여 제조되며,

전방향족 및 부분지방족으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나의 폴리이미드로 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 저항 변화 물질층 형성단계와 상기 어닐링 단계 사이에는 상기 저항 변화 물질층 형성단계를 통해 형성된 저항 변화 물질층에 함유된 용매를 제거하기 위한 건조 단계가 더 진행되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 건조 단계는 50 내지 100℃의 온도에서 1 내지 30시간 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법.

청구항 13

청구항 1 내지 4, 및 6 내지 12 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 안트라센이 함유된 폴리아믹산 겔을 용액화하여 저항 변화 물질층으로 적용하고, 상기 저항 변화 물질층을 어닐링하는 과정이 진행되어 우수한 온오프 전류 비율, 내구성 및 수율을 나타내는 저항 변화 메모리 소자의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 현재, 실리콘 기반의 반도체 메모리 기술은 물리적 한계에 부딪히고 있는데, 이를 극복하기 위한 다양한 차세대 비휘발성 메모리 소자들이 연구되고 있으며, 향후에는 폴리머 기반의 메모리들이 웨어러블한 특성들을 지니고 있기 때문에, 많은 관심을 갖게 되고 이런 소자들이 필요할 것으로 예상된다.

[0004] 비휘발성 메모리로서 저항변화 메모리(Resistance Random Access Memory, RRAM)는 스위칭 동작 전압의 극성에 따라서, '쓰기와 지우기 명령의 전압의 극성이 같은 단 방향 스위칭'과 '쓰기와 지우기 명령의 전압의 극성이 다른 두 방향 스위칭'으로 구분된다.

[0005] 그러나, RRAM은 지우기 명령 동안에 의한 줄 히팅(Joule heating)에 의한 열에 의하여 필라멘트가 임의의 지점에서 끊어지거나 형성이 되어서 불균일한 스위칭 동작을 일으켜 메모리에 오류를 일으키는 문제점이 존재하는 실정이다.

[0006] 따라서, 메모리 소자의 열적 안정성을 높이며, 메모리 동작의 정확도를 향상시킬 수 있는 방법에 대한 연구가 요구되는 실정이다.

[0007] 한편, 한국특허공개 제10-2018-0086903호에는 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 저항 변화 메모리 소자가 개시되어 있으나, 선행기술과 같이 폴리이미드 주사슬에 안트라센이 포함되게 되면, 폴리이미드의 전구체인 폴리아믹산을 합성 또는 보관 중 겔이 생성되어 폴리이미드 합성과정을 진행하기 어려운 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국특허공개 제10-2018-0086903호(2018.08.01)
(특허문헌 0002) 한국특허등록 제10-1651510호(2016.08.22)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 안트라센이 함유된 폴리아믹산 겔을 용액화하여 저항 변화 물질층으로 적용하고, 상기 저항 변화 물질층을 어닐링하는 과정이 진행되어 우수한 온오프 전류 비율, 내구성 및 수율을 나타내는 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 목적은 기관의 상부면에 하부 전극층을 형성하는 하부 전극층 형성단계, 상기 하부전극층 형성단계를 통해 형성된 하부 전극층의 상부면에 저항 변화 물질층을 형성하는 저항 변화 물질층 형성단계, 상기 저항 변화 물질층 형성단계를 통해 형성된 저항 변화 물질층이 형성된 적층체를 어닐링하는 어닐링 단계 및 상기 어닐링 단계를 통해 어닐링 된 저항 변화 물질층의 상부면에 상부 전극층을 형성하는 상부 전극층 형성단계로 이루어지며, 상기 저항 변화 물질층은 2,6-다이아미노안트라센으로 표면 개질된 그래핀 옥사이드와 폴리이미드를 화학적으로 결합한 소재로 이루어지는 것을 특징으로 하는 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법을 제공함에 의해 달성된다.
- [0013] 본 발명의 바람직한 특징에 따르면, 상기 하부 전극층과 상기 상부 전극층은 금속계열, 산화물 계열 및 그래핀으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지는 것으로 한다.
- [0014] 본 발명의 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 금속계열은 백금, 구리, 니켈, 티탄, 하프늄, 지르코늄, 아연, 텅스텐, 코발트, 바나듐, 알루미늄, 이리듐, 금 및 루테튬으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지는 것으로 한다.
- [0015] 본 발명의 더욱 바람직한 특징에 따르면, 상기 산화물 계열은 이리듐 산화물, 루테튬 산화물, 티타늄 산화물, 탄탈륨 질화물 및 인듐 주석 산화물로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지는 것으로 한다.
- [0016] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재는 2,6-다이아미노안트라센으로 표면 개질된 그래핀 옥사이드에 2,6-다이아미노안트라센과 다이안하이드라이드를 혼합하여 폴리아믹산 겔을 형성하고, 상기 폴리아믹산 겔에 마이크로파를 조사하여 용액화한 후에 화학적 이미드화를 통해 제조되는 것으로 한다.
- [0017] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 마이크로파는 80 내지 800W의 출력범위로 1분 내지 24시간 동안 조사되는 것으로 한다.
- [0018] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 2,6-다이아미노안트라센으로 표면 개질된 그래핀 옥사이드는 그래핀 옥사이드와 용제를 혼합한 후에 초음파를 조사하여 분산액을 제조하고, 상기 분산액에 2,6-다이아미노안트라센을 혼합하여 제조되는 것으로 한다.
- [0019] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 저항 변화 물질층은 20 내지 150nm의 두께로 형성되는 것으로 한다.
- [0020] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 어닐링 단계는 300 내지 450℃의 온도에서 5 내지 60분 동안 이루어지는 것으로 한다.
- [0021] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 폴리이미드는 2,6-다이아미노안트라센 단량체와 다이안하이드라이드 단량체를 용매에 투입하고 교반하여 제조되며, 전방향측 및 부분지방향측으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나의 폴리이미드로 이루어지는 것으로 한다.
- [0022] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 저항 변화 물질층 형성단계와 상기 어닐링 단계 사이에는 상기 저항 변화 물질층 형성단계를 통해 형성된 저항 변화 물질층에 함유된 용매를 제거하기 위한 건조 단계가 더 진행되는 것으로 한다.
- [0023] 본 발명의 더욱 더 바람직한 특징에 따르면, 상기 건조 단계는 50 내지 100℃의 온도에서 1 내지 30시간 동안 진행되는 것으로 한다.
- [0025] 또한, 본 발명의 목적은 상기의 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법을 통해 제조되는 저항 변화 메모리 소자를 제공함에 의해서도 달성될 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따른 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법은 안트라센이 함유된 폴리아믹산 겔을 용액화하여 저항 변화 물질층으로 적용하고, 상기 저항 변화 물질층을 어닐링하는 과정이 진행되어 우수한 온오프 전류 비율, 내구성 및 수율을 나타내는 저항 변화 메모리 소자를 제공하는 탁월한 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 물성테스트 방법을 나타낸 개략도이다.
- (PI-GO는 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 저항변화물질층)
- 도 2는 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 물성테스트 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조과정을 나타낸 개략도이다.
- (PI-GO는 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 저항변화물질층)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하에는, 본 발명의 바람직한 실시예와 각 성분의 물성을 상세하게 설명하되, 이는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 발명을 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세하게 설명하기 위한 것이지, 이로 인해 본 발명의 기술적인 사상 및 범주가 한정되는 것을 의미하지는 않는다.
- [0032] 본 발명에 따른 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법은 기판의 상부면에 하부 전극층을 형성하는 하부 전극층 형성단계, 상기 하부전극층 형성단계를 통해 형성된 하부 전극층의 상부면에 저항변화물질층을 형성하는 저항 변화 물질층 형성단계, 상기 저항 변화 물질층 형성단계를 통해 형성된 저항 변화 물질층이 형성된 적층체를 어닐링(annealing)하는 어닐링 단계 및 상기 어닐링 단계를 통해 어닐링 된 저항 변화 물질층의 상부면에 상부 전극층을 형성하는 상부 전극층 형성단계로 이루어지며, 상기 저항 변화 물질층은 2,6-다이아미노안트라센으로 표면 개질된 그래핀 옥사이드와 폴리이미드를 화학적으로 결합한 소재로 이루어진다.
- [0034] 상기 하부 전극층 형성단계는 기판의 상부면에 하부 전극층을 형성하는 단계로, 유리로 이루어진 기판의 상부면에 금속 계열, 산화물 계열 및 그래핀으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지는 하부 전극층을 20 내지 200nm의 두께로 증착하여 이루어진다.
- [0035] 이때, 상기 금속 계열은 백금, 구리, 니켈, 티탄, 하프늄, 지르코늄, 아연, 텅스텐, 코발트, 바나듐, 알루미늄, 이리듐, 금 및 루테튬으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지는 것이 바람직하며, 상기 산화물 계열은 이리듐 산화물, 루테튬 산화물, 티타늄 산화물, 탄탈륨 질화물 및 인듐 주석 산화물로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0036] 상기 하부 전극층 형성단계를 통해 하부 전극층이 형성된 기판은 세정 과정을 진행하는 것이 바람직한데, 상기 세정 과정은 하부 전극층이 형성된 기판을 각 3분씩 Acetone, Isopropyl alcohol(IPA), Deionized water(DI water)에 침지하고 초음파를 가하는 과정으로 이루어지며, 각 세정 과정 사이에는 질소가스 블로잉 과정을 진행하는 것이 바람직하다.
- [0037] 또한, 상기의 세정과정 이후에는 하부 전극층이 형성된 기판을 120℃의 온도에서 90초 동안 UV-Ozone 처리하는 것이 바람직하다.
- [0039] 상기 저항 변화 물질층 형성단계는 상기 하부전극층 형성단계를 통해 형성된 하부 전극층의 상부면에 저항 변화 물질층을 형성하는 단계로, 상기 하부전극층 형성단계를 통해 형성된 하부 전극층의 상부면에 고분자 테이프(polymer tape)를 이용하여 마스킹한 후에 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 스핀코팅하여 20 내지 150nm의 두께의 저항 변화 물질층을 형성하는 과정으로 이루어진다.
- [0040] 상기 스핀코팅은 500 내지 4000rpm의 속도로 10 내지 180초 동안 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0041] 또한, 상기 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재는 2,6-다이아미노안트라센으로 표면 개질된 그래핀 옥사이드에 2,6-다이아미노안트라센과 다이안하이드라이드를 혼합하여 폴리이미드산을 형성하고, 상기 폴리이미드산 겔에 마이크로파를 조사하여 용액화한 후에 화학적 이미드화를 통해 제조되는 폴리이미드 용액이 사용된다.
- [0042] 이때, 상기 폴리이미드는 2,6-다이아미노안트라센 단량체와 다이안하이드라이드 단량체를 용매에 투입하고 교반하여 제조되며, 전방향족과 부분지방족으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나의 폴리이미드로 이루어진다.

- [0043] 또한, 상기 2,6-다이아미노안트라센으로 표면 개질된 그래핀 옥사이드는 그래핀 옥사이드와 용제를 혼합한 후에 초음파를 조사하여 분산액을 제조하고, 상기 분산액에 2,6-다이아미노안트라센을 혼합하여 제조되는 것이 바람직하다.
- [0044] 또한, 상기 마이크로파는 80 내지 800W의 출력범위로 1분 내지 24시간 동안 조사되는데 상기와 같은 출력범위를 나타내는 마이크로파를 상기의 시간 동안 조사하게 되면 상기 2,6-다이아미노안트라센이 함유된 폴리아믹산 겔을 용액화 할 수 있다.
- [0046] 상기 어닐링 단계는 상기 저항 변화 물질층 형성단계를 통해 형성된 저항 변화 물질층이 형성된 적층체를 어닐링하는 단계로, 상기 저항 변화 물질층 형성단계를 통해 형성된 저항 변화 물질층이 형성된 적층체를 노(furnace)에 투입하고, 상기 저항 변화 물질층을 구성하는 성분의 유리전이 온도 이상으로 가열하는 과정으로 이루어지는데, 본 발명에서는 2,6-다이아미노안트라센이 함유된 폴리아믹산 겔의 유리전이 온도를 감안하여 300 내지 450℃의 온도에서 5 내지 60분 동안 어닐링하는 과정으로 이루어진다.
- [0047] 상기의 온도와 시간 동안 저항 변화 물질층을 어닐링하게 되면 저항 변화 메모리 소자의 온오프 전류 비율, 내구성 및 수율이 향상된다.
- [0049] 상기 상부 전극층 형성단계는 상기 어닐링 단계를 통해 어닐링 된 저항 변화 물질층의 상부면에 상부 전극층을 형성하는 단계로, 상기 어닐링 단계를 통해 어닐링 된 저항 변화 물질층의 상부면에 금속 섀도우 마스크를 적층하고, Thermal evaporator를 이용하여 상부 전극층 형성하는 과정으로 이루어진다.
- [0050] 상기 상부 전극층은 원통형을 나타내도록 형성하는 것이 바람직하며, 원통형을 갖는 상부 적극층을 형성하기 위해 지름 10 내지 1000 μ m의 원통홀이 형성된 금속 섀도우 마스크를 저항 변화 물질층의 상부면에 적층한 후에 상부 전극층을 증착하는 것이 바람직하며, 상부 전극층을 증착하는 과정은 10^{-7} Torr의 압력에서 진행되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0051] 이때, 상기 상부 전극층은 금속 계열, 산화물 계열 및 그래핀으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지는데, 상기 금속 계열은 백금, 구리, 니켈, 티탄, 하프늄, 지르코늄, 아연, 텅스텐, 코발트, 바나듐, 알루미늄, 이리듐, 금 및 루테튬으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지는 것이 바람직하며, 상기 산화물 계열은 이리듐 산화물, 루테튬 산화물, 티타늄 산화물, 탄탈륨 질화물 및 인듐 주석 산화물로 이루어진 그룹에서 선택된 하나로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0053] 또한, 상기 저항 변화 물질층 형성단계와 상기 어닐링 단계 사이에는 상기 저항 변화 물질층 형성단계를 통해 형성된 저항 변화 물질층에 함유된 용매를 제거하기 위한 건조 단계가 더 진행될 수 있는데, 상기 건조 단계는 50 내지 100℃의 온도에서 1 내지 30시간 동안 진행되는 것이 바람직하며, 상기의 온도와 시간 동안 건조의 과정을 거치면, 저항 변화 물질층에 함유된 용매성분이 제거된다.
- [0055] 이하에서는, 본 발명에 따른 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조방법 및 그 제조방법을 통해 제조된 저항 변화 메모리 소자의 물성을 실시예를 들어 설명하기로 한다.
- [0057] <제조예 1> 2,6-다이아미노안트라센으로 표면 개질된 그래핀 옥사이드의 제조
- [0058] 50mL 비이커에, 그래핀 옥사이드와 다이메틸아세트아마이드(DMAc) 20mL를 넣고, 이 혼합물에 초음파 장치 팁을 투입하여 초음파를 1시간 동안 조사하여 분산액을 제조하고, 제조된 분산액을 질소 가스로 치환한 100mL 2구 둥근바닥 플라스크에 투입하고 2,6-다이아미노안트라센 0.0854g을 넣은 후 60℃에서 24시간 동안 반응시켜 2,6-다이아미노안트라센으로 표면 개질된 그래핀 옥사이드 분산액을 제조하였다.
- [0060] <제조예 2> 2,6-다이아미노안트라센으로 표면 개질된 그래핀 옥사이드와 폴리이미드를 화학적으로 결합한 소재의 제조
- [0061] 상기 제조예 1을 통해 제조된 2,6-다이아미노안트라센으로 표면 개질된 그래핀 옥사이드 분산액에 DMAc를 투입하고, 4,4'-(-헥사플루오르아이소프로필렌)다이프탈릭안하이드라이드 4.44g과 2,6-다이아미노안트라센 2.08g을 투입한 후에 상온에서 교반하여 폴리아믹산 겔이 제조하고, 제조된 폴리아믹산 겔에 400W의 마이크로파를 12시간 동안 조사하여 폴리아믹산 겔을 폴리아믹산 용액으로 전환하고, 전환된 폴리아믹산 용액에 무수 아세트산 2.04g과 피리딘 1.58g을 투입하고 160℃의 온도에서 6시간 동안 환류하여 2,6-다이아미노안트라센으로 표면 개질된 그래핀 옥사이드와 폴리이미드를 화학적으로 결합한 소재를 제조하였다.

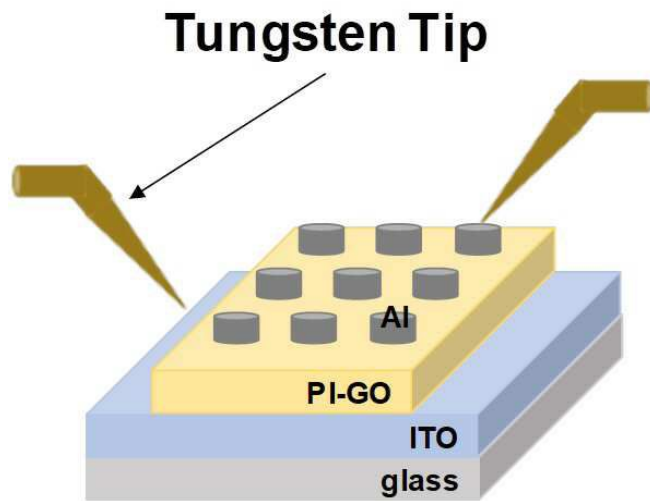
- [0063] <실시예 1> 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 제조
- [0064] 가로 2cm×세로 2cm 크기의 유리(glass)로 이루어진 기관의 상부면에 인듐 주석 산화물을 150nm의 두께로 증착하여 하부 전극층을 형성하고, 상기 하부 전극층의 상부면에 고분자 테이프를 이용하여 마스킹 한 상태에서 상기 제조에 2를 통해 제조된 2,6-다이아미노안트라센으로 표면 개질된 그래핀 옥사이드와 폴리이미드를 화학적으로 결합한 소재를 2000RPM의 조건에서 3분 동안 스핀코팅(Spin-coating)하여 80nm 두께의 저항 변화 물질층을 형성한 후에 60℃의 온도에서 24시간 동안 Pre-baking 처리하고, Pre-baking 처리된 저항 변화 물질층이 형성된 적층체를 노(furnace)에 투입하고 400℃에서 20분 동안 어닐링한 후에 어닐링된 저항 변화 물질층의 상부면에 원통홀의 지름이 200 μ m인 원형 웨도우 마스크를 적층한 후에 Thermal evaporator로 Aluminium을 10^{-7} Torr의 압력에서 증착하여 상부 전극층을 제조하는 과정으로 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자를 제조하였다.
- [0066] 상기 실시예 1을 통해 제조된 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 물성을 측정하여 아래 도 2에 나타내었다.
- [0067] 단, 폴리이미드와 그래핀 옥사이드 복합소재를 기반으로 한 고수율 저항 변화 메모리 소자의 물성은 아래 도 1에 나타난 것처럼, 전류-전압 측정을 위해 텅스텐 팁을 상부 전극층 및 하부 전극층에 접촉하였다. 상기 과정은 진공이 아닌 상온 대기압의 환경에서 진행하며, 텅스텐 팁은 전기적 특성을 측정하기 위한 장치인 소스미터(source meter)에 연결되어 있다. 테스트 전압을 0V 부터 2V, 2V 부터 0V, 0V 부터 -2V, -2V 부터 0V 순서로 인가하였다.
- [0068] 전압이 인가될 때 소자에 가해지는 부하를 최소화하기 위해 제한 전류를 설정하였고, 10^{-2} A로 설정하였다.
- [0069] 더욱 상세하게 설명하면, 측정되는 소자는 외부 진동으로부터 보호받을 수 있는 프로브 스테이션 시스템 내에서 전기 신호를 인가하며, 소스미터를 통해 전압에 따른 전류값을 측정한다. 소스미터를 통해 인가되는 전압은 측정되는 소자의 전기적 특성에 따라 임의로 설정할 수 있다. 직류 전압을 인가 할 수도 있고, 교류 전압을 인가 할 수도 있다. 두 방법 모두 테스트 전압 인가라 표기로 한다.
- [0070] 메모리 소자의 전류 거동을 확인하기 위해 테스트 전압을 인가한다. 0V 부터 임의의 값을 갖는 전압까지 선형적인 전압을 인가하고 저항 변화 층에 흐르는 전류 값이 변화하는지 확인한다. 만약 흐르는 전류 값이 크게 증가하는 구간이 존재한다면 저항 상태의 변화가 일어난 것이므로 메모리로서 기능을 수행할 수 있다. 처음으로 저항 상태의 변화가 일어난 것을 포밍(Forming)이라고 하며, 최초 포밍(Forming)과정 이후에 인가되는 전압에 따른 전류 양상에 따라 그 특징을 명명한다.
- [0071] 상부 전극 중에서 '0'의 데이터를 저장하는 유닛은 그대로 둔 채, '1'의 데이터를 저장하는 유닛에 대해서 전압을 인가하는 방식으로 데이터를 저장할 수 있다. '1'의 데이터를 저장하기 위하여 상부 전극과 하부 전극 간에 전압을 인가시키는 동작을 포밍(Forming)이라고 부른다.
- [0072] 이하에서, 포밍에 대해서 좀 더 구체적으로 설명한다. 상부 전극과 하부 전극 사이에 위치하는 저항 변화 물질층은 기본적으로 매우 높은 저항값을 가지는 물질이다. 하지만, 상부 전극과 하부 전극사이에 소정 전압값 이상의 전압이 인가되는 경우, 해당 물질 내부의 구조가 변경되어 저항값이 낮아지게 되는데, 이렇게 낮아진 저항값은 상기 인가된 전압이 제거되더라도 유지될 수 있다는 것이 특징이다. 즉, 비휘발성 메모리이다. 따라서, 저항값이 원래 저항값으로 유지되는 경우 데이터가 '0'이라고 판단하고, 저항값이 낮아진 상태일 경우 '1'이라고 판단할 수 있다. 이렇게 전압을 인가함으로써 저항값을 낮추는 과정(또는 전류의 통로를 형성시키는 과정)을 포밍이라고 한다.
- [0073] 상기 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 저항 변화 메모리 소자의 경우, 포밍 과정 이후, 저항 상태의 변화가 일어나지 않으므로 WORM(write-once read-many times) 특성을 갖는다.
- [0074] 또한, 테스트 전압은 0V 부터 2V, 2V 부터 0V, 0V 부터 -2V, -2V 부터 0V 순서로 인가하였다. 전압이 인가될 때 소자에 가해지는 부하를 최소화하기 위해 제한 전류를 10^{-2} A로 설정하였다.
- [0075] 높은 저항 상태(Off state)와 낮은 저항 상태(On state)를 구분하는 기준이 되는 읽기 전압(Read Voltage)을 0.2V로 설정하였다. 읽기 전압을 가해주었을 때 기준치 전류보다 높은 전류가 흐르면 저항이 낮은 상태이고, 기준치 전류보다 낮은 전류가 흐르면 저항이 높은 상태이므로 이를 통해 메모리 소자의 0과 1을 구분할 수 있다.
- [0076] 포밍 과정이 발생하고, 0과 1이 구분됨을 보이면 메모리가 동작 한다고 할 수 있다. 본 발명의 실시예 1을 통해

제조되는 메모리 소자를 25개를 제조하여 그중 23개의 소자에서 메모리가 동작하는 것을 확인하였다. 이처럼 높은 수율을 보이는 경우 본 발명에서 사용한 저항변화층을 이용하여 메모리 소자 제작 시 높은 동작 안정성을 가지는 것을 확인할 수 있다.

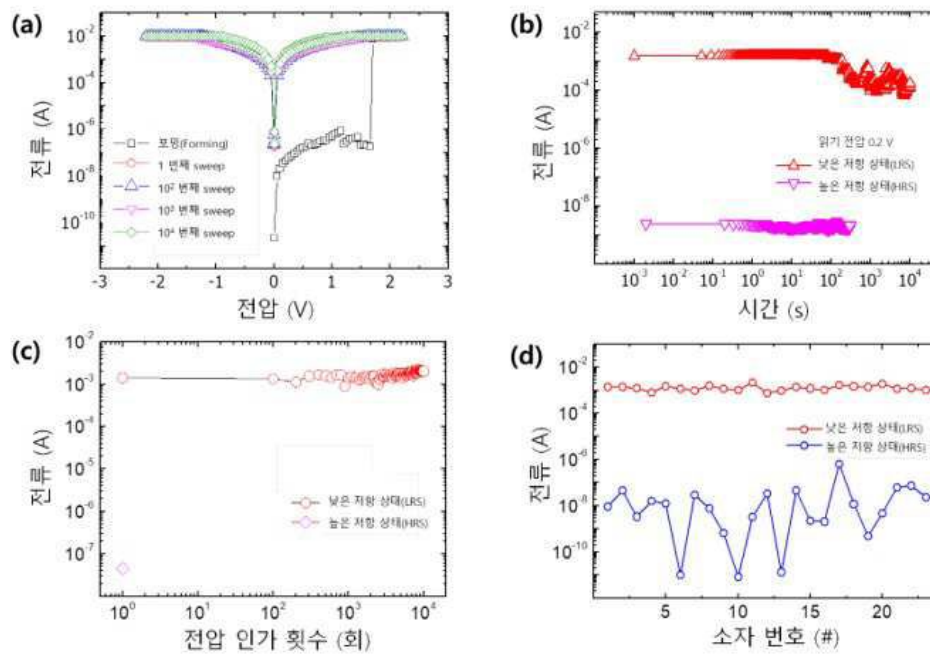
- [0077] 메모리를 읽는 횟수에 따른 내구성을 판단하기 위해, 테스트 전압(0V 부터 2V, 2V 부터 0V, 0V 부터 -2V, -2V 부터 0V 순서로 인가)를 반복하여 진행하는 것을 내구성 테스트(Endurance Test)라고 하며, 10^4 회의 내구성 테스트를 진행하였고, 그 동안 메모리 소자가 기능을 잃지 않고 동작하는 것을 확인하였다.
- [0078] 위 과정에서 0.2V의 전압 값에서의 전류 값 만을 따로 추출하여 내구성 횟수에 따른 값으로 표기하여 나타낼 수 있다. 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 소자에서는 높은 저항 상태가 한번 밖에 나타나지 않으므로, 위 과정에서는 단 한번의 낮은 전류 값을 기록하고, 이후 측정 데이터는 높은 전류 값을 나타낸다.
- [0079] 메모리 동작에서 높은 저항상태, 즉 낮은 전류가 흐르는 상태일 때 0.2V의 테스트 직류 전압을 임의의 시간동안 인가하여 그 시간동안 메모리가 동작할 때의 소자 기능저하를 판단할 수 있다. 10^{-3} 초부터 측정을 하였고 낮은 저항 상태는 10^4 초 까지, 높은 저항 상태는 10^2 초 까지 측정을 진행하였다. 낮은 저항 상태로 메모리 소자의 특성이 변하면 높은 저항 상태로 변하지 못하므로 높은 저항 상태에서의 소자의 기능 저하를 먼저 판단 후, 포밍 과정을 통해 낮은 저항 상태를 만들어 소자의 기능 변화를 측정하였다.
- [0081] 아래 도 2에 나타난 것처럼, a)그래프 상의 forming 과정(검은색)은 테스트 전압의 인가를 통해 저항 상태가 변하여 흐르는 전류 값이 크게 증가하는 과정이다. 테스트 전압의 범위는 임의로 설정할 수 있으며, 저항변화층 물질의 특성에 따라 SET과정이 일어나는 전압이 달라지게 된다. 이 특정 전압(SET voltage) 이상이 되었을 때 저항변화 층에서는 높은 저항상태에서 낮은 저항상태로의 전이가 일어나며, 이후 전압인가에 따라 저항상태가 변하는지 조사하게 된다. 상기 그래프의 전기적 특성의 경우 WORM(Write-Once Read-Many times) 특성을 나타내며 SET 과정(높은 저항 상태→낮은 저항 상태)이 일어난 후 10^4 회의 sweep cycle 동안 저항 상태의 변화 없이 낮은 저항상태를 유지한다. 한 번의 Sweep cycle 동안 테스트 전압 인가는 0→2(I), 2→0(II), 0→-2(III), -2→0(IV) 순서로 인가한다. 높은 저항상태(off state)와 낮은 저항상태(on state)에서 0.2 V(read voltage)에서의 전류비율은 최대 10^8 까지 나타났다.
- [0082] b)0.2 V의 테스트 전압을 인가하며 Off state와 On state에서 시간에 따른 전류 값을 측정하였다. a)에서 측정 방법과 다른 점은 전압이 계속해서 변하는 것(sweeping)이 아닌 0.2V의 고정된 전압을 인가하여 시간에 따른 소자의 기능저하가 있는지를 판단하는데 있다. WORM 메모리 특성을 가진 소자의 경우 Forming이 이루어진 후 저항 상태가 변하지 않는 것이 중요하다. 각 state에서(on/off) 10^4 초 동안 유지하는 것을 확인하였으며 on/off 전류 비율은 $\sim 10^5$ 배 정도를 유지하였다.
- [0083] c) a)에서 진행한 10^4 회의 sweep에서 0.2V의 전압에서의 전류 값을 y축, 각 sweep에 해당하는 횟수를 x축으로 하여 나타난 그래프이다. 10^4 회의 테스트 전압(sweeping) 인가 이후 0.2 V에서의 전류 값을 추출하였다. 추출한 전류 값의 변화 추이를 통해 소자의 내구성을 확인할 수 있다. 전류 값 변화가 작다면 한번 켜진 메모리 소자가 꺼지지 않는다는 것이므로 신뢰성이 높은 소자라고 할 수 있다.
- [0084] d) 상기 실시예 1을 통해 제조된 저항 변화 메모리 소자 25개를 제조하여 테스트 하였는데, 25개의 cell중에서 23개의 cell에서의 0.2V의 Read Voltage에서의 전류 값을 나타난 그래프이다. On state의 경우에는 23개의 cell 모두 일정한 전류 값을 나타내고 있고, Off state의 경우에도 최대 $\sim 10^6$ A의 낮은 전류 흐름을 나타내고 있으므로 On/off state의 구분이 가능하다. 이 그래프를 통해 제조된 전체 소자에서 높은 작동비율을 확인할 수 있다. 이는 본 발명의 실시예 1을 통해 제조된 저항 변화 메모리 소자에 형성된 저항 변화 물질층이 높은 동작 안정성을 부여하기 때문인 것으로 판단된다.

도면

도면1



도면2



도면3

