



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월24일

(11) 등록번호 10-2195263

(24) 등록일자 2020년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 45/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01L 45/1253 (2013.01)

C08L 1/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0098689

(22) 출원일자 2019년08월13일

심사청구일자 2019년08월13일

(56) 선행기술조사문헌

KR101563027 B1*

KR1020130022819 A*

KR1020150108580 A*

JP2003195527 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김현재

서울특별시 마포구 마포대로 195, 402동 1101호(아현동, 마포 래미안 푸르지오)

이진혁

서울특별시 서대문구 서소문로 37, 1405호(합동, 충정로대우디오빌)

박성표

경기도 이천시 대산로288번길 89, 105동 510호 A실(SK 행복1마을)

(74) 대리인

특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 17 항

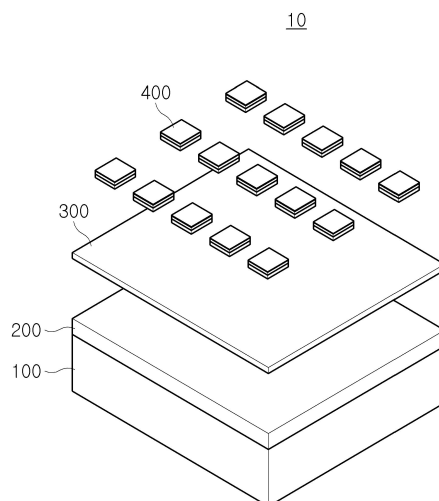
심사관 : 임창연

(54) 발명의 명칭 신채 부착형 전자소자 및 이의 방수형 비휘발성 메모리 구조

(57) 요약

본 발명에 따르면, 니트로셀룰로오스(nitrocellulose) 물질을 사용하여 간단한 공정과정, 유연성을 충족시키며, 외부 환경에도 안정성이 높은 신채 부착형 전자소자 및 이의 방수형 비휘발성 메모리 구조가 개시된다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C09D 101/18 (2013.01)

H01L 45/145 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017R1A2B3008719

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 지능형 디스플레이를 위한 산화물 기반 CMOS image-sensor on panel (CIP) 기술 개

발(3/3)

기 여 율 1/1

과제수행기관명 연세대학교 산학협력단

연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

베이스 기관;

상기 베이스 기관의 상부에 또는 적어도 일부는 내측에 형성되는 바텀 전극;

상기 바텀 전극의 상부에 미리 정해진 간격에 따라 이격되어 위치하는 탑 전극; 및

상기 바텀 전극과 상기 탑 전극 간에 인가되는 전압에 따라 저항이 스위칭되는 특성을 가지며, 셀룰로오스 중합체의 말단에 위치하는 하이드록시기의 적어도 일부가 질소 계열의 성분으로 치환된 방수성이 있는 셀룰로오스 계열의 소수성 물질을 포함하는 박막층;을 포함하는 방수형 비휘발성 메모리 구조.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 계열의 소수성 물질은, 니트로셀룰로오스를 포함하는 것을 특징으로 하는 방수형 비휘발성 메모리 구조.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 베이스 기관은, 유연성 기관인 것을 특징으로 하는 방수형 비휘발성 메모리 구조.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 바텀 전극은, Al, Au, Cu, Pt, Ag, W, Ni, Zn, Ti, Zr, Hf, Cd, Pd, ITO, FTO, Al-도핑된 ZnO, Ga-도핑된 ZnO, In과 Ga-도핑된 ZnO, F-도핑된 ZnO, Al-도핑된 ZnO/Ag/Al-도핑된 ZnO, Ga-도핑된 ZnO/Ag/Ga-도핑된 ZnO, In-도핑된 ZnO/Ag/In-도핑된 ZnO, In과 Ga-도핑된 ZnO/Ag/In, 및 Ga-도핑된 ZnO로 구성된 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 방수형 비휘발성 메모리 구조.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탑 전극은, Al, Au, Cu, Pt, Ag, W, Ni, Zn, Ti, Zr, Hf, Cd 및 Pd로 구성된 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 합금인 것을 특징으로 하는 방수형 비휘발성 메모리 구조.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 니트로셀룰로오스는 질소함유량에 따른 질화도가 작은 것을 특징으로 하는 방수형 비휘발성 메모리 구조.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 박막층은, 상기 니트로셀룰로오스를 에탄올에 희석시켜 제조되는 용액을 상기 베이스 기관의 상부에 코팅하여 형성되는 것을 특징으로 하는 방수형 비휘발성 메모리 구조.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 니트로셀룰로오스와 상기 에탄올의 비율은 N 대 1(여기서, N은 $4 \leq N \leq 6$)인 것을 특징으로 하는 방수형 비휘발성 메모리 구조.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 박막층은, 상기 니트로셀룰로오스를 상기 에탄올에 희석시켜 제조되는 용액이 코팅된 후, 90 내지 110℃의 온도에서 5 내지 10분의 열처리를 이용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 방수형 비휘발성 메모리 구조.

청구항 11

제3항에 있어서,

상기 박막층의 두께는, 140 내지 150 나노미터인 것을 특징으로 하는 방수형 비휘발성 메모리 구조.

청구항 12

적어도 일부가 접착성 재질로 이루어지며 피부에 부착되는 피부 접촉부;

상기 피부 접촉부와 연결되는 베이스 기관;

상기 베이스 기관의 상부에 또는 적어도 일부는 내측에 형성되는 바텀 전극;

상기 바텀 전극의 상부에 미리 정해진 간격에 따라 이격되어 위치하는 탑 전극; 및

상기 바텀 전극과 상기 탑 전극 간에 인가되는 전압에 따라 저항이 스위칭되는 특성을 가지며, 셀룰로오스 중합체의 말단에 위치하는 하이드록시기의 적어도 일부가 질소 계열의 성분으로 치환된 방수성이 있는 셀룰로오스 계열의 소수성 물질을 포함하는 박막층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 신체 부착형 전자소자.

청구항 13

삭제

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 셀룰로오스 계열의 소수성 물질은, 니트로셀룰로오스를 포함하는 것을 특징으로 하는 신체 부착형 전자소자.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 베이스 기관은, 유연성 기관인 것을 특징으로 하는 신체 부착형 전자소자.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 니트로셀룰로오스는 질소함유량에 따른 질화도가 작은 것을 특징으로 하는 신체 부착형 전자소자.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 박막층은, 상기 니트로셀룰로오스를 에탄올에 희석시켜 제조되는 용액을 상기 베이스 기관의 상부에 코팅하여 형성되며,

상기 니트로셀룰로오스와 상기 에탄올의 비율은 N 대 1(여기서, N은 $4 \leq N \leq 6$)인 것을 특징으로 하는 신체 부착

형 전자소자.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 박막층은, 상기 니트로셀룰로오스를 상기 에탄올에 회석시켜 제조되는 용액이 코팅된 후, 90 내지 110℃의 온도에서 5 내지 10분의 열처리를 이용하여 형성되는 것을 특징으로 하는 신체 부착형 전자소자.

청구항 19

제12항에 있어서,

상기 박막층의 두께는, 140 내지 150 나노미터인 것을 특징으로 하는 신체 부착형 전자소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비휘발성 메모리에 관한 것으로, 특히 신체 부착이 가능한 전자소자 및 이의 방수형 비휘발성 메모리 구조에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다양한 비휘발성 메모리 중에서도 저항 메모리(Resistive RAM: RRAM 또는 ReRAM)는 고속 스위칭, 저전력 소비, 낮은 제조 비용 등을 갖고 있다는 장점이 있다.

[0003] 기존 메모리 장치에서는 실리콘(Si)과 같은 무기 재료들이 사용되고 있으나 부러지기 쉬운 특성으로 인하여 신체 부착형 장치의 소재로는 적합하지 않다. 특히, 실리콘 반도체 공정은 도핑, 박막 증착 등에서 고온이 요구되는데, 이는 플렉시블 디바이스 구현을 위해 사용되어야 하는 유연기판에 적용이 힘들다는 한계가 있다.

[0004] 이에 따라, 저항 메모리(RRAM)를 신체 부착형 장치에 적용시킬 수 있도록 초경량화와 유연성을 만족하는 메모리 구조가 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 신체 부착형 전자소자 및 이의 방수형 비휘발성 메모리 구조로 니트로셀룰로오스(nitrocellulose) 물질을 사용하여 간단한 공정과정, 유연성을 충족시키며, 외부 환경에도 안정성이 높은 저항 메모리(RRAM)를 제작하는데 그 목적이 있다.

[0006] 또한, 유연성을 충족시키며, 외부 환경에도 안정성이 높은 저항 메모리(RRAM)를 이용하여 신체 부착이 가능한 장치를 구현하는데 또 다른 목적이 있다.

[0007] 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론할 수 있는 범위 내에서 추가적으로 고려될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리 구조는, 베이스 기판, 상기 베이스 기판의 상부에 또는 적어도 일부는 내측에 형성되는 바텀 전극, 상기 바텀 전극의 상부에 미리 정해진 간격에 따라 이격되어 위치하는 탑 전극 및 상기 바텀 전극과 상기 탑 전극 간에 인가되는 전압에 따라 저항이 스위칭되는 특성을 가지며, 방수성이 있는 셀룰로오스 계열의 소수성 물질을 포함하는 박막층을 포함한다.

[0009] 여기서, 상기 셀룰로오스 계열의 소수성 물질은, 셀룰로오스 중합체를 포함하며, 상기 셀룰로오스 중합체의 말단에 위치하는 하이드록시기의 적어도 일부가 질소 계열의 성분으로 치환된 것이다.

[0010] 여기서, 상기 셀룰로오스 계열의 소수성 물질은, 니트로셀룰로오스를 포함한다.

[0011] 여기서, 상기 베이스 기판은, 유연성 기판이다.

- [0012] 여기서, 상기 바텀 전극은, Al, Au, Cu, Pt, Ag, W, Ni, Zn, Ti, Zr, Hf, Cd, Pd, IT0, FT0, Al-도핑된 ZnO, Ga-도핑된 ZnO, In과 Ga-도핑된 ZnO, F-도핑된 ZnO, Al-도핑된 ZnO/Ag/Al-도핑된 ZnO, Ga-도핑된 ZnO/Ag/Ga-도핑된 ZnO, In-도핑된 ZnO/Ag/In-도핑된 ZnO, In과 Ga-도핑된 ZnO/Ag/In, 및 Ga-도핑된 ZnO로 구성된 군에서 선택되는 어느 하나이다.
- [0013] 여기서, 상기 탑 전극은, Al, Au, Cu, Pt, Ag, W, Ni, Zn, Ti, Zr, Hf, Cd 및 Pd로 구성된 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 합금이다.
- [0014] 여기서, 상기 니트로셀룰로오스는 질소함유량에 따른 질화도가 작은 것이다.
- [0015] 여기서, 상기 박막층은, 상기 니트로셀룰로오스를 에탄올에 희석시켜 제조되는 용액을 상기 베이스 기판의 상부에 코팅하여 형성된다.
- [0016] 여기서, 상기 니트로셀룰로오스와 상기 에탄올의 비율은 N 대 1(여기서, N은 $4 \leq N \leq 6$)이다.
- [0017] 여기서, 상기 박막층은, 상기 니트로셀룰로오스를 상기 에탄올에 희석시켜 제조되는 용액이 코팅된 후, 90 내지 110℃의 온도에서 5 내지 10분의 열처리를 이용하여 형성된다.
- [0018] 여기서, 상기 박막층의 두께는, 140 내지 150 나노미터이다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 신체 부착형 전자소자는, 피부에 부착되는 피부 접촉부, 상기 피부 접촉부와 연결되는 베이스 기판, 상기 베이스 기판의 상부에 또는 적어도 일부는 내측에 형성되는 바텀 전극, 상기 바텀 전극의 상부에 미리 정해진 간격에 따라 이격되어 위치하는 탑 전극 및 상기 바텀 전극과 상기 탑 전극 간에 인가되는 전압에 따라 저항이 스위칭되는 특성을 가지며, 방수성이 있는 셀룰로오스 계열의 소수성 물질을 포함하는 박막층을 포함하며, 상기 피부 접촉부의 적어도 일부는 접착성 재질로 이루어진다.
- [0020] 여기서, 상기 셀룰로오스 계열의 소수성 물질은, 셀룰로오스 중합체를 포함하며, 상기 셀룰로오스 중합체의 말단에 위치하는 하이드록시기의 적어도 일부가 질소 계열의 성분으로 치환된 것이다.
- [0021] 여기서, 상기 셀룰로오스 계열의 소수성 물질은, 니트로셀룰로오스를 포함한다.
- [0022] 여기서, 상기 베이스 기판은, 유연성 기판이다.
- [0023] 여기서, 상기 니트로셀룰로오스는 질소함유량에 따른 질화도가 작은 것이다.
- [0024] 여기서, 상기 박막층은, 상기 니트로셀룰로오스를 에탄올에 희석시켜 제조되는 용액을 상기 베이스 기판의 상부에 코팅하여 형성되며, 상기 니트로셀룰로오스와 상기 에탄올의 비율은 N 대 1(여기서, N은 $4 \leq N \leq 6$)이다.
- [0025] 여기서, 상기 박막층은, 상기 니트로셀룰로오스를 상기 에탄올에 희석시켜 제조되는 용액이 코팅된 후, 90 내지 110℃의 온도에서 5 내지 10분의 열처리를 이용하여 형성된다.
- [0026] 여기서, 상기 박막층의 두께는, 140 내지 150 나노미터이다.

발명의 효과

- [0027] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명의 실시예들에 의하면, 니트로셀룰로오스(nitrocellulose) 물질을 사용하여 간단한 공정과정, 유연성을 충족시키며, 외부 환경에도 안정성이 높은 저항 메모리(RRAM)를 제작할 수 있다.
- [0028] 또한, 유연성을 충족시키며, 외부 환경에도 안정성이 높은 저항 메모리(RRAM)를 이용하여 신체 부착이 가능한 장치를 구현할 수 있다.
- [0029] 여기에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급된다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 신체 부착형 전자소자를 나타낸 것이다.
- 도 2 및 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리 구조를 설명하기 위한 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 니트로셀룰로오스의 화학 구조를 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리의 제조 방법을 설명하기 위한 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리의 제조 방법을 나타낸 흐름도이다.

도 7 내지 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리의 효과를 설명하기 위한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명에 관련된 신체 부착형 전자소자 및 이의 방수형 비휘발성 메모리 구조에 대하여 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 설명하는 실시예에 한정되는 것이 아니다. 그리고, 본 발명을 명확하게 설명하기 위하여 설명과 관계없는 부분은 생략되며, 도면의 동일한 참조부호는 동일한 부재임을 나타낸다.
- [0032] 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 있거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [0033] 이하의 설명에서 사용되는 구성요소에 대한 접미사 “모듈” 및 “부”는 명세서 작성의 용이함만이 고려되어 부여되거나 혼용되는 것으로서, 그 자체로 서로 구별되는 의미 또는 역할을 갖는 것은 아니다.
- [0034] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성요소들은 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0035] 본 발명은 신체 부착형 전자소자 및 이의 방수형 비휘발성 메모리 구조에 관한 것이다.
- [0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 신체 부착형 전자소자를 나타낸 것이다.
- [0037] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 신체 부착형 전자소자(1)는 방수형 비휘발성 메모리(10)와 피부 접촉부(20)를 포함한다.
- [0038] 신체 부착형 전자소자(1)는 신체에 부착하여 생체 신호를 감지하며, 측정된 데이터를 수집 및 저장하는 장치이다.
- [0039] 웨어러블 디바이스는 신체에 부착하여 다양한 기능을 할 수 있는 모든 것을 지칭하며 일부 컴퓨팅 기능을 수행할 수 있는 어플리케이션을 포함하고 있는 것을 지칭한다. 현재 시점의 웨어러블 디바이스는 휴대형(Portable)인데, 이것은 스마트폰과 같이 휴대하는 형태의 제품으로 구글 글래스, 스마트워치, 팔찌 형태의 디바이스를 의미한다.
- [0040] 최근 웨어러블 디바이스는 신체 움직임이나 일상 생활에 불편함이 없도록 신체 부착형(Skin-attachable type)으로 발전함에 따라 사용자의 건강상태를 확인하고 관리하기 위해 생체 신호를 감지하는 것뿐만 아니라 측정된 데이터를 수집 및 저장하는 것이 필요하다.
- [0041] 따라서, 비휘발성 메모리는 이러한 맞춤형 헬스케어 디바이스의 구성요소 중 핵심 요소이다.
- [0042] 방수형 비휘발성 메모리(10)는 플렉시블 디바이스 구현을 위해 유연 기판에 적용되며, 외부 환경에도 안정성을 가진 비휘발성 메모리이다.
- [0043] 비휘발성 메모리는 전원을 끊어도 지워지지 않는 메모리이다. 메모리반도체에 기억했던 데이터는 일반적으로 전원을 끊으면 지워져 버리는데 반해, 특수한 구조(NMOS 등)로 할 경우 전원을 끊더라도 지워지지 않는 메모리가 가능해진다.
- [0044] 다양한 비휘발성 메모리 중에서도 저항 메모리(RRAM)는 고속 스위칭, 저전력 소비, 낮은 제조 비용 등을 갖고 있다는 장점이 있는 차세대 비휘발성 메모리 소자이다.
- [0045] 저항 메모리(RRAM)를 신체 부착형(Skin-attachable type) 장치에 적용시키기 위해서는 초경량화와 깨지지 않도록(unbreakable) 구현하는 것이 필요하다.
- [0046] 기존 메모리 장치에서는 실리콘(Si)과 같은 무기 재료들이 사용되고 있으나 부러지기 쉬운 특성으로 인하여 신체 부착형 장치의 소재로는 적합하지 않다. 특히, 실리콘 반도체 공정은 도핑, 박막 증착 등에서 고온이 요구되는데, 이는 플렉시블 디바이스 구현을 위해 사용되어야 하는 유연기판에 적용이 힘들다는 한계가 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 신체 부착형 전자소자(1)의 방수형 비휘발성 메모리(10)는 유연성, 간단한 공정 과정 등의 장점이 있는 유기 재료(organic material)를 저항 메모리(RRAM)의 스위칭 레이어(switching layer)로

적용한다.

- [0048] 구체적으로, 신체 부착형(Skin-attachable type)에 적용시키기 위해 니트로셀룰로오스(nitrocellulose) 물질을 스위칭 레이어(switching layer)로 사용하여 간단한 공정과정, 유연성 등을 충족시키며, 외부 환경요인에 강하도록 구현한다.
- [0049] 이에 따라, 일상에서 존재하는 수분에 강하도록 설계하며, 특히, 인체를 구성하고 있는 체액 및 피부에서 분비되는 땀은 수분뿐만이 아니라 칼륨, 나트륨과 같은 다양한 이온들을 함유하고 있어 열화를 가속시키므로 수분, 땀과 같이 외부 환경 요인으로 인한 메모리 동작의 열화를 방지할 수 있다.
- [0050] 피부 접촉부(20)의 적어도 일부는 접착성 재질로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0051] 방수형 비휘발성 메모리(10)의 베이스 기관(100)의 적어도 일부가 피부 접촉부(20)와 연결된다.
- [0052] 피부 접촉부(20)는 두께를 가진 형상, 예를 들면 도넛 형상 또는 사각형상을 가질 수 있고, 이러한 형상은 예시적인 것으로서 이에 한정되는 것이 아니다.
- [0053] 피부 접촉부(20)가 신체에 닿는 면에는 탈착 가능한 커버가 부착되어 커버를 떼어내고 난 부분이 피부에 직접 닿는 부분에 해당한다.
- [0054] 피부 접촉부(20)의 재질은 바람직하게는 실리콘이나 폴리올레핀 겔과 같이 탄성이 있으며 접착성이 있는 것일 수 있으나 이는 예시적인 것으로서 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 피부 접촉부와 베이스 기관이 연결되는 부분은, 수분통과를 방지하는 재질인 것이 바람직하다.
- [0056] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 신체 부착형 전자소자(1)는 신체에 부착하여 생체 신호를 감지하며, 측정된 데이터를 외부로 전송하는 통신부를 더 포함할 수 있으며, 통신부를 통해 외부 기관에 신체 부착형 전자소자를 사용하는 사용자의 신체 정보를 전송하게 된다.
- [0057] 또한, 별도의 단말기 또는 웨어러블 디바이스에 측정된 데이터를 전송하여 사용자의 상태를 상시 모니터링 할 수 있다.
- [0058] 도 2 및 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리 구조를 설명하기 위한 것이다.
- [0059] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리 구조를 나타낸 것이고, 도 3은 종래의 비휘발성 기억 소자의 구조를 나타낸 것이다.
- [0060] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리(10)는 베이스 기관(100), 바텀 전극(200), 박막층(300), 탑 전극(400)을 포함한다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리(10)는 방수형 비휘발성 메모리(10)는 플렉시블 디바이스 구현을 위해 유연 기관에 적용되며, 외부 환경에도 안정성을 가진 비휘발성 메모리이다.
- [0062] 베이스 기관(100)은 방수형 비휘발성 메모리의 지지체가 되며, 유연성 기관인 것이 바람직하다. 유연한 성질의 소재는 PET(polyethylene terephthalate), PS(polystyrene), PI(polyimide), PVC(polyvinyl chloride) 또는 PE(polyethylene) 등 일 수 있다.
- [0063] 바텀 전극(200)은 베이스 기관의 상부에 또는 적어도 일부는 내측에 형성된다. 구체적으로, 베이스 기관의 상부에 적층 구조로 형성될 수도 있고, 베이스 기관 자체에 형성된 것일 수도 있다.
- [0064] 바텀 전극(200)과 탑 전극(400)은 전압이 인가되어 정공 또는 전자가 주입되는 전극으로서, 인가되는 전압의 방향에 따라 전자와 정공이 주입되는 전극이 달라질 수 있다. 바텀 전극(200)과 탑 전극(400)은 전도성 있는 성질의 소재로 구성된다.
- [0065] 바텀 전극(200)을 구성하는 소재는 금속 또는 금속산화물일 수 있으며, 구체적으로 바텀 전극(200)은, Al, Au, Cu, Pt, Ag, W, Ni, Zn, Ti, Zr, Hf, Cd, Pd, ITO, FTO, Al-도핑된 ZnO, Ga-도핑된 ZnO, In과 Ga-도핑된 ZnO, F-도핑된 ZnO, Al-도핑된 ZnO/Ag/Al-도핑된 ZnO, Ga-도핑된 ZnO/Ag/Ga-도핑된 ZnO, In-도핑된 ZnO/Ag/In-도핑된 ZnO, In과 Ga-도핑된 ZnO/Ag/In, 및 Ga-도핑된 ZnO로 구성된 군에서 선택되는 어느 하나로 형성된다.
- [0066] 박막층(300)은 상기 바텀 전극 상부에 형성되고, 바텀 전극과 탑 전극 간에 인가되는 전압에 따라 저항이 스위칭되는 특성을 가지며, 방수성이 있는 셀룰로오스 계열의 소수성 물질을 포함한다. 여기서, 방수성이 있는 셀룰로오스 계열의 소수성 물질은 유기 재료에 속한다.

- [0067] 박막층(300)은 인가되는 전압에 따라 높은 전도도를 가지는 상태(high-conductance state, ON state)와 낮은 전도도를 가지는 상태(low-conductance state, OFF state)의 두 가지 전기적인 상태를 가진다는 특성을 이용하여 이진 정보를 저장한다.
- [0068] 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리(10)는 유연성, 간단한 공정 과정 등의 장점이 있는 유기 재료(organic material)를 저항 메모리(RRAM)의 스위칭 레이어(switching layer)로 적용한다.
- [0069] 구체적으로, 신체 부착형(Skin-attachable type)에 적용시키기 위해 니트로셀룰로오스(nitrocellulose) 물질을 스위칭 레이어(switching layer)로 사용하여 간단한 공정과정, 유연성 등을 충족시키며, 외부 환경요인에 강하도록 구현한다.
- [0070] 종래의 경우, 외부 환경요인에 강하도록 구현하기 위해 절연체를 사용하였으나, 본 발명의 일 실시예의 경우 스위칭 레이어(switching layer) 자체를 외부 환경요인에 강한 재질로 마련하여 별도의 절연체 없이도 절연 및 방수의 기능을 수행할 수 있다.
- [0071] 여기서, 유기 재료는 셀룰로오스계 수지를 포함하는 물질로 형성되며, 구체적으로, 셀룰로오스 계열의 소수성 물질은, 셀룰로오스 중합체를 포함하며, 상기 셀룰로오스 중합체의 말단에 위치하는 하이드록시기의 적어도 일부가 질소 계열의 성분으로 치환된 것으로, 니트로셀룰로오스(nitrocellulose)인 것이 바람직하다. 상기 니트로셀룰로오스(nitrocellulose)는 질소함유량에 따른 질화도가 작은 것이다.
- [0072] 박막층(300)은 수분 또는 피부에서 발산된 땀에 함유된 이온들에 의해 부식되지 않는 소수성 재질인 것이 바람직하다.
- [0073] 박막층(300)은, 니트로셀룰로오스(nitrocellulose)를 상기 에탄올에 희석시켜 제조되는 용액을 상기 베이스 기판의 상부에 코팅하여 형성되는 것이 바람직하며, 니트로셀룰로오스와 상기 에탄올의 비율은 N 대 1(여기서, N은 $4 \leq N \leq 6$)인 것이 바람직하다.
- [0074] 또한, 박막층은, 상기 니트로셀룰로오스를 상기 에탄올에 희석시켜 제조되는 용액이 코팅된 후, 90 내지 110℃의 온도에서 5 내지 10분의 열처리를 이용하여 형성된다.
- [0075] 박막층의 두께는, 140 내지 150 나노미터인 것이 바람직하다.
- [0076] 박막층의 두께가 140 나노미터 미만인 경우, 전도성이 높아지게 되어 전압을 견디지 못하며, 150 나노미터 초과인 경우, 전도를 막는 역할을 하여 절연되어 버리게 된다.
- [0077] 탑 전극(400)은 상기 박막층의 상부에 형성된다. 탑 전극(400)은 바텀 전극(200)과 같이 금속 또는 금속산화물로 구성될 수 있다.
- [0078] 탑 전극(400)은, Al, Au, Cu, Pt, Ag, W, Ni, Zn, Ti, Zr, Hf, Cd 및 Pd로 구성된 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 합금이다. 특히, Al/Au로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0079] 도 3은 종래의 비휘발성 기억 소자의 구조를 나타낸 것으로, 특히 고분자 기억 소자의 구조를 개략적으로 도시한 것이다.
- [0080] 도 3을 참조하면, 종래의 비휘발성 기억 소자(11)는 기판(110), 바텀 전극(210), 고분자층(310), 탑 전극(410)을 포함한다.
- [0081] 고분자 기억 소자는 고분자의 가변 정류 특성을 응용하여 정보를 저장하는 기억 소자이다.
- [0082] 도 3에 나타난 바와 같이, 비휘발성 고분자 기억 소자는 탑 전극과 바텀 전극이 직교 하는 영역에 고분자가 삽입된 단순한 샌드위치 구조로 구성된다. 이러한 비휘발성 고분자 기억 소자는 탑 전극 및 바텀 전극에 인가된 전압의 크기에 따라 전하의 전달 상태가 100배 이상 변하는 폴리머의 전기전도도 스위칭 현상을 이용하여 이진 정보를 저장한다.
- [0083] 즉, 전기적인 쌍안정성을 가지는 고분자가 인가되는 전압에 따라 높은 전도도를 가지는 상태(high-conductance state, ON state)와 낮은 전도도를 가지는 상태(low-conductance state, OFF state)의 두 가지 전기적인 상태를 가진다는 특성을 이용하여 이진 정보를 저장하는 것이다.
- [0084] 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리(10)는 고분자층(310) 또는 고분자층의 적어도 일부를 니트로셀룰로오스(nitrocellulose) 물질로 형성되는 박막층으로 구현한다.

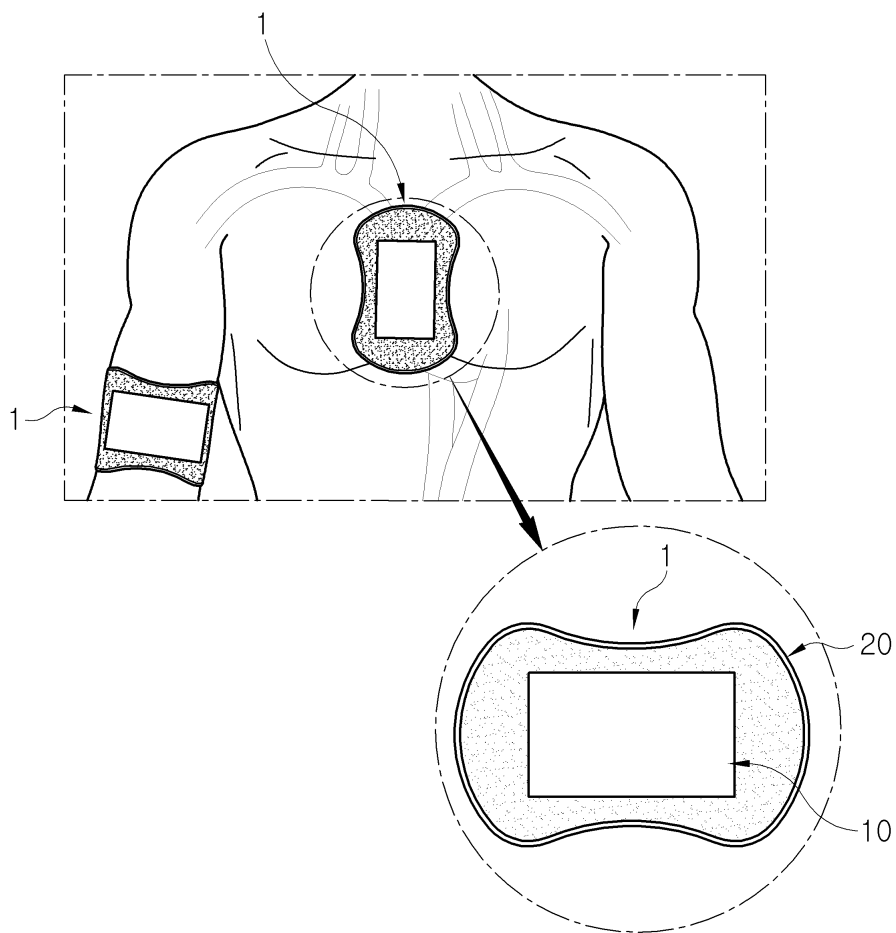
- [0085] 신체 부착형(Skin-attachable type) 소자에 적용시키기 위해 니트로셀룰로오스(nitrocellulose) 물질을 스위칭 레이어(switching layer)로 사용하여 간단한 공정과정, 유연성 등을 충족시키며, 외부 환경요인에 강하도록 구현할 수 있다.
- [0086] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 니트로셀룰로오스의 화학 구조를 나타낸 것이다.
- [0087] 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리(10)는 유연성, 간단한 공정 과정 등의 장점이 있는 유기 재료(organic material)를 저항 메모리(RRAM)의 스위칭 레이어(switching layer)로 적용한다.
- [0088] 구체적으로, 신체 부착형(Skin-attachable type)에 적용시키기 위해 니트로셀룰로오스(nitrocellulose) 물질을 스위칭 레이어(switching layer)로 사용하여 간단한 공정과정, 유연성 등을 충족시키며, 외부 환경요인에 강하도록 구현한다.
- [0089] 종래의 경우, 외부 환경요인에 강하도록 구현하기 위해 절연체를 사용하였으나, 본 발명의 일 실시예의 경우 스위칭 레이어(switching layer) 자체를 외부 환경요인에 강한 재료로 마련하여 별도의 절연체 없이도 절연 및 방수의 기능을 수행할 수 있다.
- [0090] 여기서, 유기 재료는, 셀룰로오스계 수지를 포함하는 물질로 형성되며 구체적으로, 니트로셀룰로오스(nitrocellulose)인 것이 바람직하다. 상기 니트로셀룰로오스(nitrocellulose)는 질소함유량에 따른 질화도가 작은 것이다.
- [0091] 또한, 셀룰로오스계 수지는 셀룰로오스 에스테르, 알킬셀룰로오스 또는 니트로셀룰로오스인 것일 수 있으며, 바람직하게는 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 프로피오네이트, 셀룰로오스 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프탈레이트 및 셀룰로오스 프탈레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 셀룰로오스 에스테르를 사용할 수도 있다.
- [0092] 도 4의 (a)는 셀룰로오스의 화학 구조를 나타낸 것이고, 도 4의 (b)는 니트로셀룰로오스의 화학 구조를 나타낸 것이다.
- [0093] 니트로셀룰로오스(nitrocellulose)는 셀룰로오스의 하이드록시기를 질산 에스테르로 변화시킨 화합물이며, 셀룰로오스에 진한 황산과 질산의 혼합액을 작용시켜 얻는다.
- [0094] 셀룰로오스 중합체의 말단에 위치하는 하이드록시기의 적어도 일부가 질소 계열의 성분으로 치환된다.
- [0095] 질소함유량에 의해 질화도의 차이에 따라 성질이 다르다. 질화도가 큰 것은 화약으로 쓰며, 작은 것은 필름이나 셀룰로이드의 원료로 쓴다. 신체에 부착하는 용도이기 때문에, 질화도가 큰 것은 위험하므로 본 발명에서는 질화도가 낮은 니트로셀룰로오스를 채택한다.
- [0096] 여기서, 질화도는 니트로셀룰로오스 중에 포함된 질소의 농도(%)이며, 약면약(콜로디온코튼, 약질화면)의 경우 질화도가 10.18 내지 12.76 이며, 강면약(강코튼, 강질화면)은 질화도가 12.76 이상이다.
- [0097] 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리(10)는 질화도가 작은 니트로셀룰로오스를 이용하여 박막층을 형성한다.
- [0098] 본 발명에서 사용되는 니트로셀룰로오스의 질화도 값은 10 내지 12%인 것이 바람직하다.
- [0099] 또한, 니트로셀룰로오스는 물에는 녹지 않고, 아세톤, 초산에틸, 초산아밀에 녹일 수 있다.
- [0100] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리의 제조 방법을 설명하기 위한 것이다.
- [0101] 도 5의 (a)에 나타난 바와 같이, 박막층은 니트로셀룰로오스를 상기 에탄올에 희석시켜 제조되는 용액을 상기 베이스 기판의 상부에 코팅하여 형성되며, 구체적으로 니트로셀룰로오스(nitrocellulose)를 상기 에탄올에 희석시켜 제조되는 용액(300a)을 베이스 기판(100)의 상부의 바텀 전극(200)에 코팅하여 형성되는 것이 바람직하다.
- [0102] 여기서, 니트로셀룰로오스와 상기 에탄올의 비율은 N 대 1(여기서, N은 $4 \leq N \leq 6$)인 것이 바람직하며, 특히 니트로셀룰로오스와 에탄올의 비율은 5 대 1인 것이 바람직하다.
- [0103] 또한, 코팅은 스핀코팅의 방법으로 수행되며, 스핀코팅의 회전수 및 시간은 코팅하고자 하는 용액의 농도, 점도 등의 화학적 성질에 따라 당업자에 의하여 적절히 선택될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서는 니트로셀룰로오스(nitrocellulose)를 상기 에탄올에 희석시켜 제조되는 용액(300a)을 3000rpm에서 30초 동안 스핀코팅하여 박막층을 형성하였다.

- [0104] 또한, 도 5의 (b)에 나타난 바와 같이, 상기 니트로셀룰로오스를 상기 에탄올에 희석시켜 제조되는 용액이 코팅된 후, 코팅된 층(300b)을 90 내지 110℃의 온도에서 5 내지 10분의 열처리를 이용하여 형성된다.
- [0105] 열처리는 박막층 내에 존재하는 용매를 제거하며, 박막층의 표면 거칠기를 균일하게 하기 위한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 핫 플레이트를 이용하여 90 내지 110℃의 온도에서 5 내지 10분의 열처리를 이용하여 형성되며, 특히 100℃의 온도에서 5분 동안의 열처리를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0106] 90℃ 미만의 열을 가하는 경우, 열처리가 제대로 수행되기 힘들며, 110℃ 초과와 열을 가하게 되면, 기관의 표면이 거칠어지게 되어 소자의 효율이 급격하게 떨어지는 문제가 발생한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 베이스 기관은 유연성 기관으로, 온도에 민감한 유연한 성질의 소재를 기관으로 이용하는 경우에는, 90 내지 110℃의 열을 가하여 열처리를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0107] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리의 제조 방법을 나타낸 흐름도이다.
- [0108] 도 6을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리의 제조 방법은 베이스 기관 상에 바텀 전극을 형성하는 단계(S100)에서 시작한다.
- [0109] 단계 S200에서, 베이스 기관의 상부에 니트로셀룰로오스 수용액을 코팅한다.
- [0110] 단계 S300에서, 90 내지 110℃의 온도에서 5 내지 10분의 열처리를 수행한다.
- [0111] 여기서, 단계 S200 내지 단계 S300은 박막층을 형성하는 단계이며, 니트로셀룰로오스(nitrocellulose)를 상기 에탄올에 희석시켜 제조되는 용액을 베이스 기관의 상부의 바텀 전극 상에 스핀코팅함으로써 수행될 수 있다. 여기서, 바텀 전극은 베이스 기관 자체에 형성된 것일 수도 있다.
- [0112] 이후, 10분 이내의 시간 동안 110℃ 이하의 열을 가하여 코팅된 용액을 건조시킴으로써 박막층을 형성한다.
- [0113] 단계 S400에서, 박막층의 상부에 탑 전극을 형성한다.
- [0114] 도 7 내지 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리의 효과를 설명하기 위한 것이다.
- [0115] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리의 동작특성을 전류-전압 측정 결과를 나타낸 것이다.
- [0116] 도 7에 나타난 바와 같이, 초기 상태에서는 10^{-7} A의 전류가 흐르며 이러한 낮은 전류가 흐르는 경우를 고저항 상태 즉, off 상태로 정의한다. off 상태에서 (-) 방향의 전압의 크기를 지속적으로 증가시키면, 2.5V 부근에서 전류의 크기는 10^{-3} A로 갑자기 증가하게 된다. 이와 같이 박막층의 전기전도도가 높아져 높은 전류가 흐르게 되는 경우를 저저항 상태, 즉 on 상태로 정의한다. on 상태로 전환된 소자는 -1.5V의 소거 전압을 인가할 때까지 높은 전기전도도 계속 유지하게 되고, -1.5V의 소거 전압을 인가하게 되면 소자는 on 상태에서 off 상태로 전환된다.
- [0117] 도 8의 (a)는 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리의 내구성 측정 결과를 나타낸 것이고, 도 8의 (b)는 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리의 데이터 유지능력 측정 결과를 나타낸 것이다.
- [0118] 우수한 메모리를 구현하기 위해서는 기록된 정보를 오래 보관하기 위한 데이터 유지능력(retention)과 반복적인 기록을 위해서 많은 스위칭에도 일정한 저항값을 유지하는 내구성(endurance)이 우수해야 한다.
- [0119] 도 8의 (a)를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리는 0.3V의 읽기전압에서 다수의 사이클을 수행하였을 때 많은 스위칭에도 일정한 저항값을 유지함을 확인할 수 있다.
- [0120] 또한, 도 8의 (b)를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리는 시간이 지남에도 데이터 유지능력(retention)이 하락하지 않고, 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있다.
- [0121] 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리의 방수 특징을 검증한 결과를 나타낸 것이다.
- [0122] 도 9에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리를 용액에 기 설정된 조건 하에 침전시킨 후, 이후의 전류-전압 측정결과를 확인한다.
- [0123] 도 9의 (a)는 침전하기 전의 방수형 비휘발성 메모리(10a)이며, 전류-전압 측정결과는 도 7에 나타난 결과와 같다.

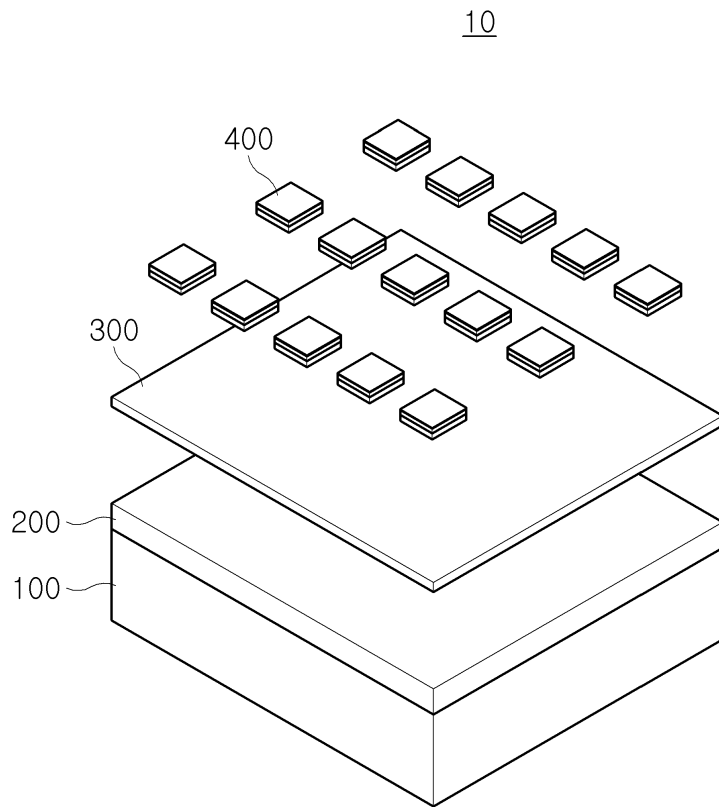
- [0124] 도 9의 (b)는 방수형 비휘발성 메모리를 용액에 침전한 상태(10b)를 나타낸 것이다.
- [0125] 여기서, 용액은 증류수(distilled water), 인산 완충 식염수(PBS, Phosphate buffer saline solution), 인공 땀(artificial perspiration)을 포함한다.
- [0126] 용액은 외부 환경을 모사한 것으로, 수분, 체내의 삼투압, 땀과 같은 조건을 구현하며, 방수형 비휘발성 메모리를 외부 환경을 모사한 용액에 24시간 침전시킨다. 이 때의 온도는 체내와 유사한 40℃ 인 것이 바람직하다.
- [0127] 도 9의 (c)는 침전 후의 방수형 비휘발성 메모리(10c)의 전류-전압 측정결과를 나타낸 것이다.
- [0128] 도 9의 (c)에 나타난 바와 같이, 침전 이후에도 전류-전압 측정 결과는 도 9의 (a)에 나타난 결과와 유사함을 확인할 수 있다.
- [0129] 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리(10)는 니트로셀룰로오스(nitrocellulose) 물질을 스위칭 레이어(switching layer)로 사용하여 간단한 공정과정, 유연성 등을 충족시키며, 외부 환경요인에 강하도록 구현한다. 도 9에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예의 경우 니트로셀룰로오스(nitrocellulose) 물질로 구현되는 스위칭 레이어(switching layer)를 이용하여 별도의 절연체 없이도 절연 및 방수의 기능을 수행할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0130] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리의 박막층의 거칠기를 측정한 결과이다.
- [0131] 도 10의 (a)는 초기 조건의 거칠기를 나타낸 것으로, 표면의 거칠기는 6.4nm로 측정된다.
- [0132] 도 10의 (b)는 증류수(distilled water)에 침전한 후의 거칠기를 나타낸 것으로, 표면의 거칠기는 7.0nm로 측정된다.
- [0133] 여기서, 온도는 40℃이며 침전 시간은 24시간이다.
- [0134] 도 10의 (c)는 인산 완충 식염수(PBS, Phosphate buffer saline solution)에 침전한 후의 거칠기를 나타낸 것으로, 표면의 거칠기는 6.9nm로 측정된다.
- [0135] 여기서, 온도는 40℃이며 침전 시간은 24시간이다.
- [0136] 도 10의 (d)는 땀(perspiration)에 침전한 후의 거칠기를 나타낸 것으로, 표면의 거칠기는 7.1nm로 측정된다.
- [0137] 여기서, 온도는 40℃이며 침전 시간은 24시간이다.
- [0138] 도 10의 (a) 내지 (d)에 나타난 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 방수형 비휘발성 메모리의 박막층은 니트로셀룰로오스 물질로 구현되어 수분이나 땀에 의해 부식되지 않고 안정성이 강하며, 신체 부착형 장치의 소재로 적합함을 확인할 수 있다.
- [0139] 이상의 설명은 본 발명의 일 실시예에 불과할 뿐, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 본질적 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 범위는 전술한 실시예에 한정되지 않고 특허 청구 범위에 기재된 내용과 동등한 범위 내에 있는 다양한 실시 형태가 포함되도록 해석되어야 할 것이다.

도면

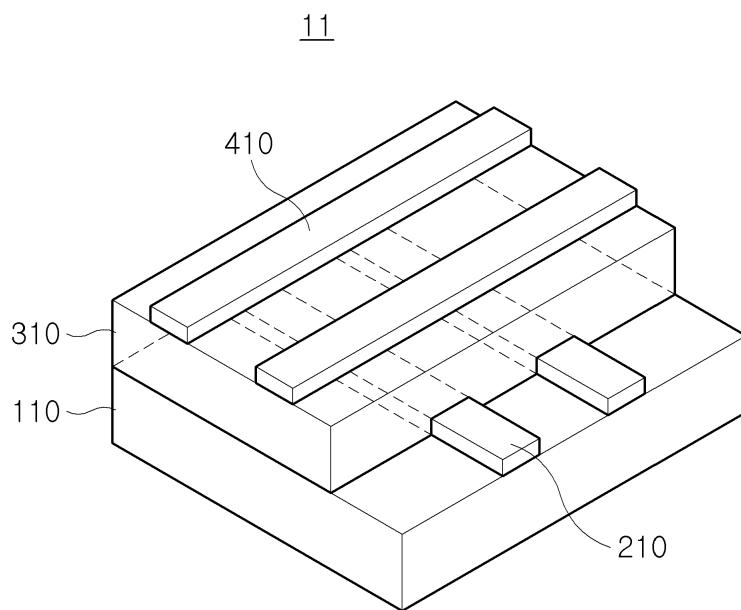
도면1



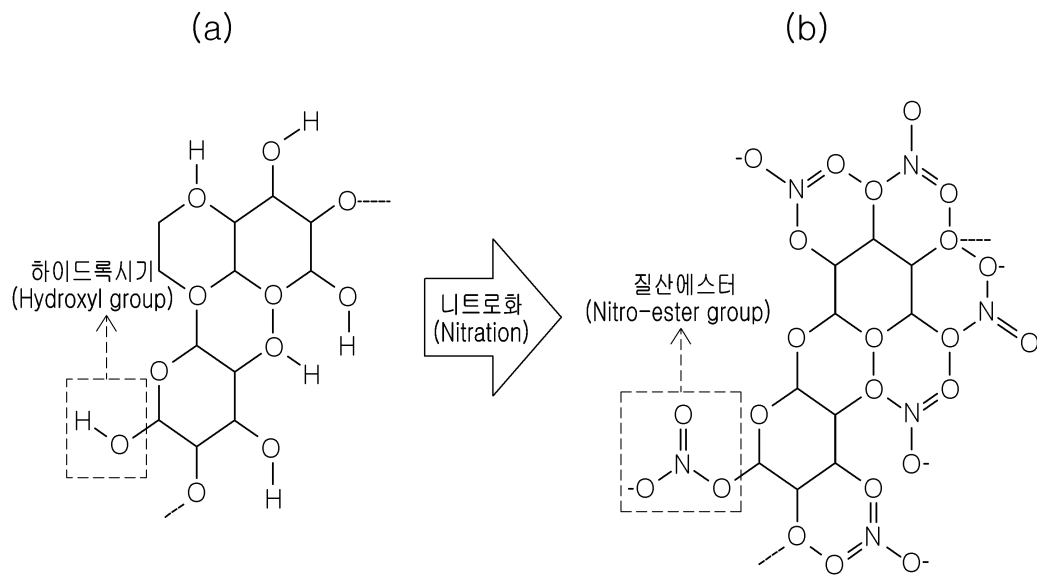
도면2



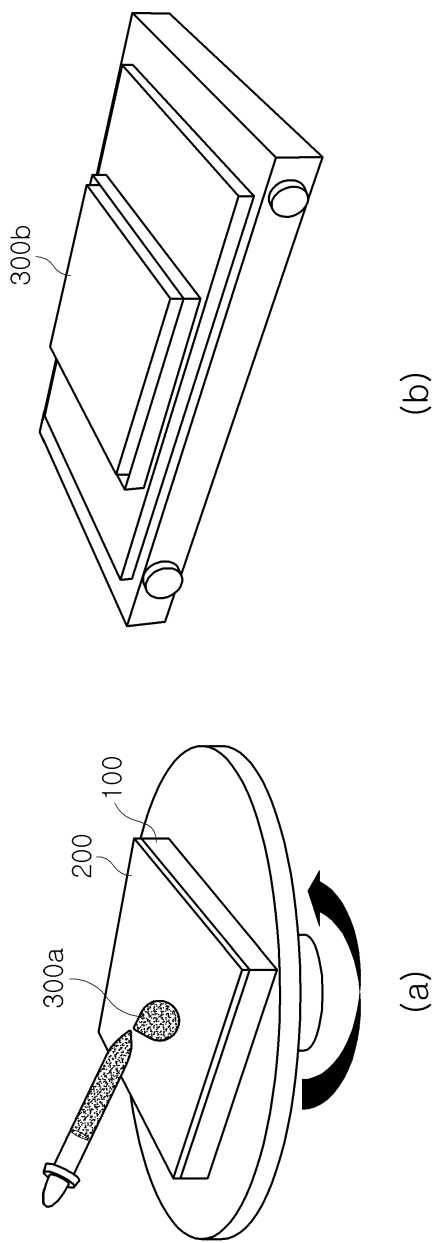
도면3



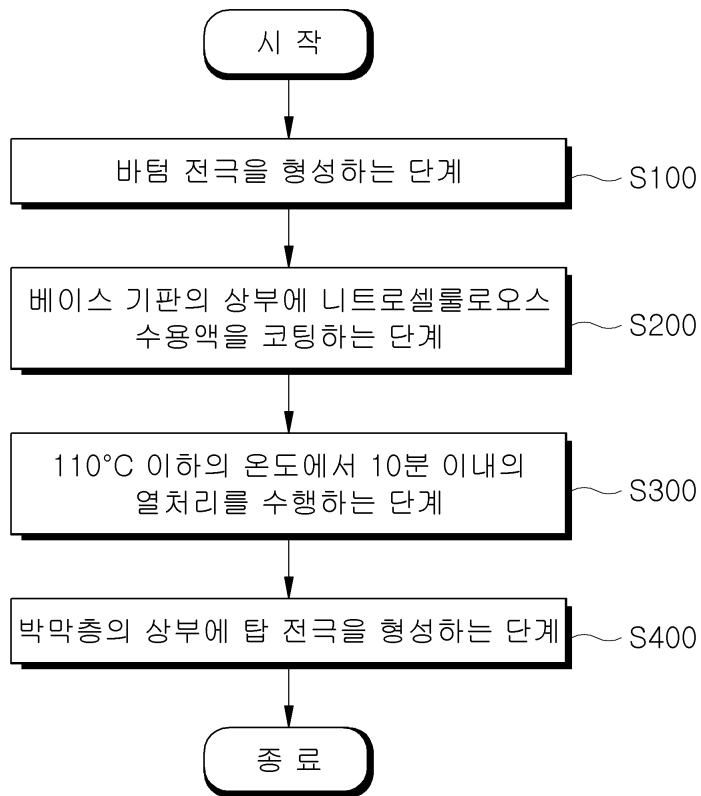
도면4



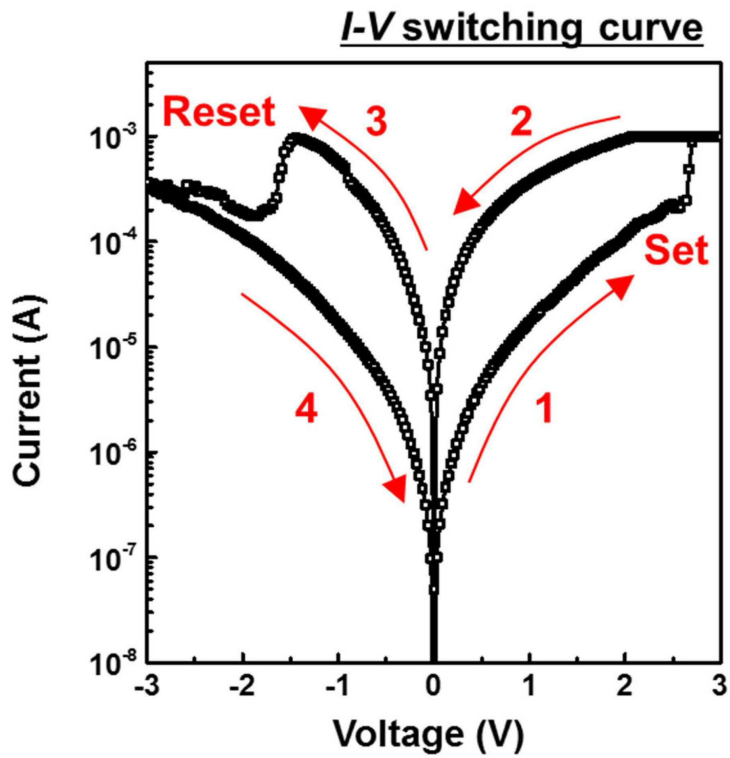
도면5



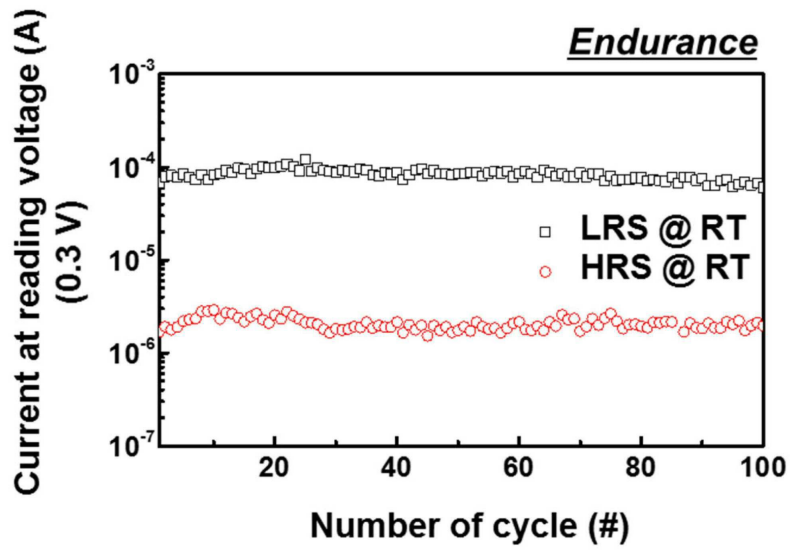
도면6



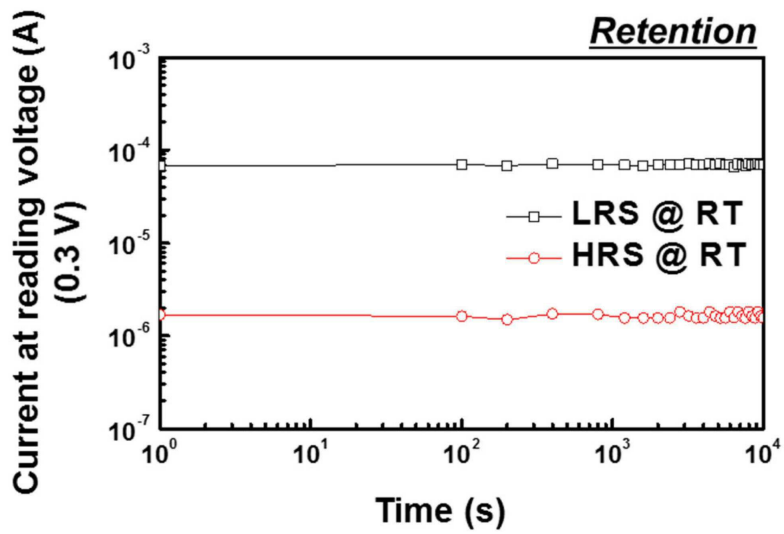
도면7



도면8

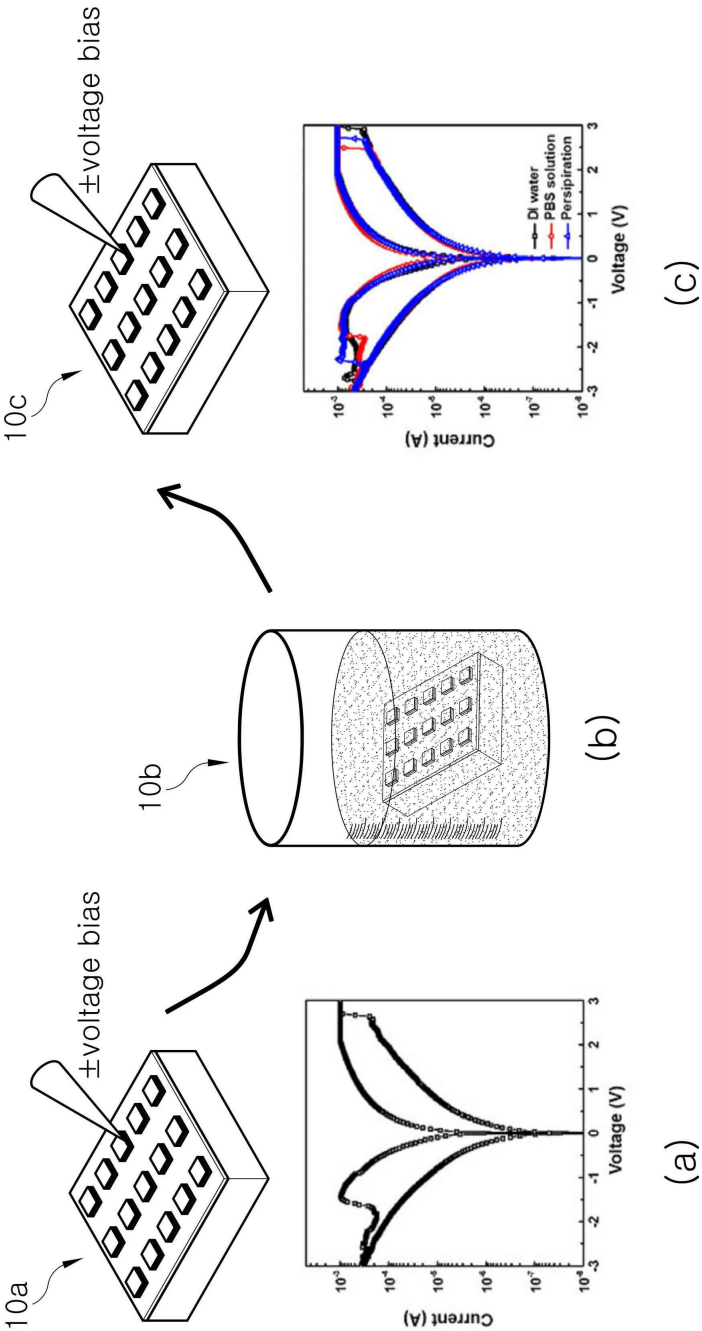


(a)

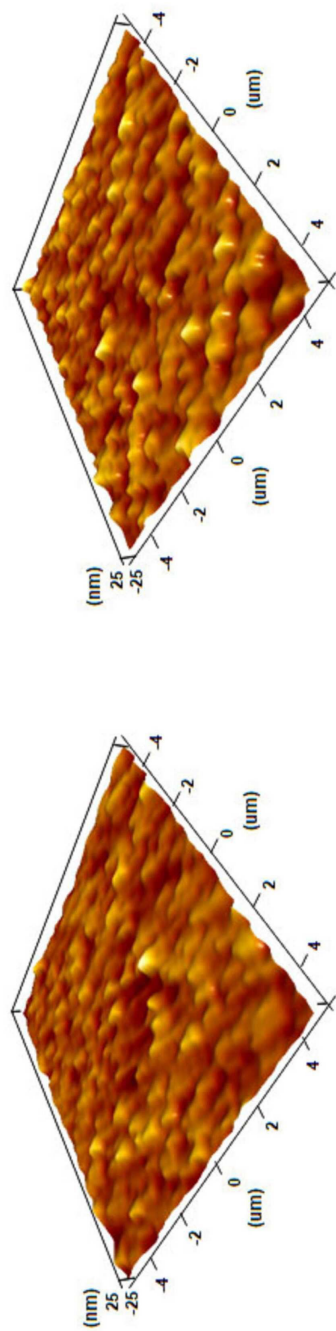


(b)

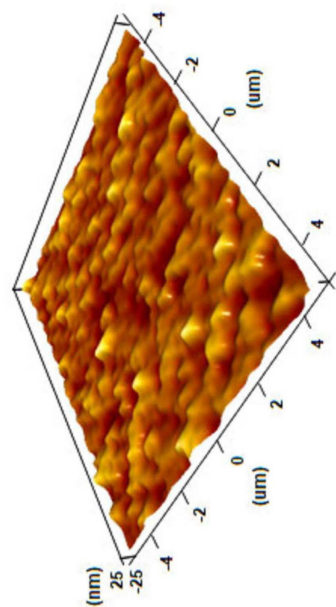
도면9



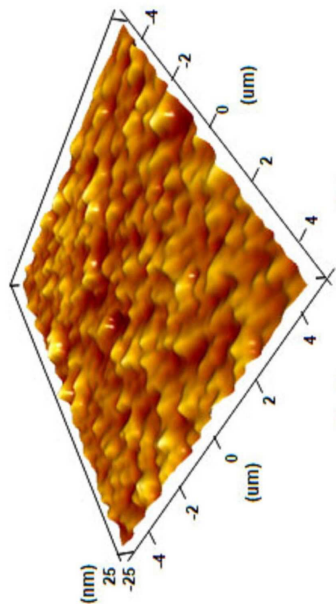
도면10



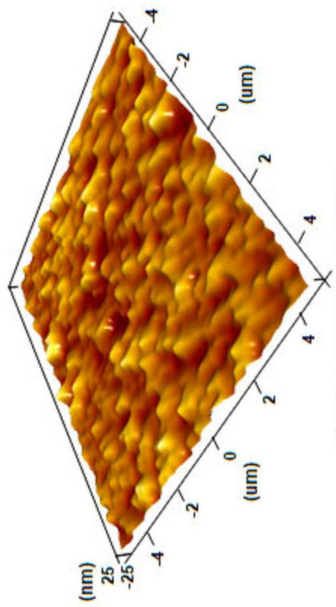
(a)



(b)



(c)



(d)