



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년07월19일  
 (11) 등록번호 10-1754678  
 (24) 등록일자 2017년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H01L 45/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
 H01L 45/04 (2013.01)  
 H01L 45/145 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0127158

(22) 출원일자 2015년09월08일  
 심사청구일자 2015년09월08일

(65) 공개번호 10-2017-0029950

(43) 공개일자 2017년03월16일

(56) 선행기술조사문헌

Q. Shi et al., 'Electrical bistable properties of hybrid device based on SiO<sub>2</sub> modified-ZnO nanoparticles embedded in poly-4-vinyl-phenol', Physics Letters A, October 2 2014, 3544~3548 ('14.10.2)\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

명지대학교 산학협력단

경기도 용인시 처인구 명지로 116 (남동, 명지대학교)

(72) 발명자

이현호

서울특별시 강남구 선릉로 221, 203동 901호 (도곡동, 도곡렉슬아파트)

정지희

경기도 용인시 처인구 명지로 116번길 9-62, 405호 (남동, 힐하우스)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 윤석채

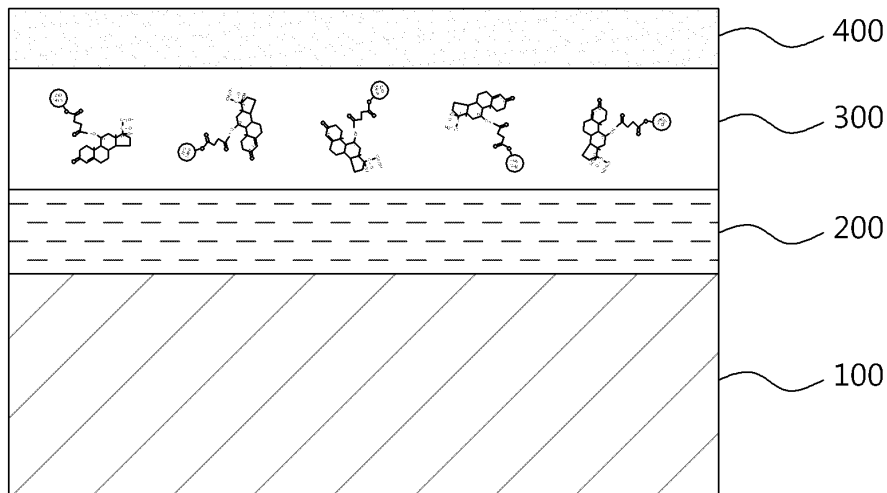
(54) 발명의 명칭 코티솔 결합 나노입자를 포함하는 저항변화 복합재료 및 이를 사용한 기억소자

**(57) 요약**

본 발명은 새로운 종류의 저항변화 복합재료에 관한 것으로, 코티솔이 화학적으로 결합된 전이금속 산화물 나노입자가 절연성 매트릭스에 분산된 것을 특징으로 한다.

또한 본 발명에 의한 기억소자는, 하부전극; 상기 하부전극 위에 형성되며, 코티솔이 결합된 전이금속 산화물 나노입자가 분산된 절연성 매트릭스를 포함하는 층; 및 상기 절연성 매트릭스 층 위에 형성된 상부전극을 포함한다. (뒷면에 계속)

**대표도** - 도1



노입자가 절연성 매트릭스에 분산된 복합재료로 구성된 활성층; 및 상기 활성층 위에 형성된 상부전극을 포함하여 구성된다.

본 발명은, 전이금속산화물에 코티솔을 결합한 뒤에 매트릭스에 분산시킴으로써, 아날로그 특성을 가지되 전압이 증가할수록 히스테리시스가 비례하여 감소하는 특유의 거동을 나타내는 새로운 저항변화 복합재료를 제공할 수 있는 효과가 있다.

또한 이러한 복합재료를 사용한 본 발명의 기억소자는 저항변화형 특성 및/또는 비휘발성 특성을 나타내는 기억소자를 제공할 수 있는 효과가 있다.

나아가 본 발명의 비휘발성 기억소자를 메모리스터로서 포함하는 뇌신경모사 소자를 구성할 수 있는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

**H01L 45/146** (2013.01)  
**H01L 45/147** (2013.01)  
**H01L 45/1608** (2013.01)

**김요한**

경기도 부천시 원미구 계남로 57 (상동)

(72) 발명자

**권다혜**

경기도 부천시 원미구 상동로 186, 2128동 404호  
 (상동, 다정한마을)

**정현상**

경기도 수원시 팔달구 화양로67번길 10 (화서동,  
 수원화서역 동문굿모닝힐아파트) 102동 2304호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014M3C1A3053035  
 부처명 미래창조과학부  
 연구관리전문기관 한국연구재단  
 연구사업명 미래유망융합기술 파이오니어사업  
 연구과제명 전기생리학적 신호와 스트레스 호르몬 레벨과의 상관관계 in vitro 연구  
 기여율 1/1  
 주관기관 성균관대학교  
 연구기간 2014.09.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0030228  
 부처명 미래창조과학부  
 연구관리전문기관 한국연구재단  
 연구사업명 차세대 나노원천 기술개발사업  
 연구과제명 초차원 메모리스터 기반 기억/연산 통합형 나노신경 소자 및시스템  
 기여율 1/1  
 주관기관 명지대학교  
 연구기간 2014.09.01 ~ 2018.02.28

공지예외적용 : 있음

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

코티솔이 화학적으로 결합된 전이금속 산화물 나노입자가 절연성 매트릭스에 분산되어, 전압이 커질수록 히스테리시스가 비례하여 감소하는 특성을 나타내는 것을 특징으로 하는 저항변화 복합재료.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 전이금속 산화물이 ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 NiO 중에서 선택된 하나 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 저항변화 복합재료.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 매트릭스가 PVP, PMMA, PS 및 PVK 중에서 선택된 하나 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 저항변화 복합재료.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 코티솔이 화학적으로 결합된 전이금속 산화물 나노입자가 상기 전이금속 산화물 나노입자의 표면에 형성된 카복실기를 통해서 코티솔과 결합된 것을 특징으로 하는 저항변화 복합재료.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 저항변화 복합재료가 저항 변화 스위칭 소자의 특성 중에서 아날로그 타입의 저항 변화 특성을 나타내는 것을 특징으로 하는 저항변화 복합재료.

#### 청구항 6

삭제

#### 청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 코티솔이 화학적으로 결합된 전이금속 산화물 나노입자의 비율이 0.15~20중량% 범위인 것을 특징으로 하는 저항변화 복합재료.

#### 청구항 8

하부전극;

상기 하부전극 위에 형성되며, 코티솔이 화학적으로 결합된 전이금속 산화물 나노입자가 절연성 매트릭스에 분산된 복합재료로 구성된 활성층; 및

상기 활성층 위에 형성된 상부전극을 포함하며,

상기 활성층이 전압이 커질수록 히스테리시스가 비례하여 감소하는 특성을 나타내는 것을 특징으로 하는 기억소자.

#### 청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 전이금속 산화물이 ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 NiO 중에서 선택된 하나 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 기억소자.

#### 청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 매트릭스가 PVP, PMMA, PS 및 PVK 중에서 선택된 하나 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 기억소자.

#### 청구항 11

청구항 8에 있어서,

상기 코티솔이 화학적으로 결합된 전이금속 산화물 나노입자가 상기 전이금속 산화물 나노입자의 표면에 형성된 카복실기를 통해서 코티솔과 결합된 것을 특징으로 하는 기억소자.

#### 청구항 12

청구항 8에 있어서,

상기 활성층이 저항변화층으로 기능하여 상기 기억소자가 저항변화형 기억소자인 것을 특징으로 하는 기억소자.

#### 청구항 13

청구항 8에 있어서,

상기 기억소자가 비휘발성 기억소자인 것을 특징으로 하는 기억소자.

#### 청구항 14

청구항 8에 있어서,

상기 활성층에 포함된 코티솔이 화학적으로 결합된 전이금속 산화물 나노입자의 비율이 0.15~20중량% 범위인 것을 특징으로 하는 기억소자.

#### 청구항 15

청구항 14에 있어서,  
상기 활성층의 두께가 200nm 이상인 것을 특징으로 하는 기억소자.

**청구항 16**

하부 전극을 형성하는 단계;

상기 하부 전극 표면에 활성층을 형성하는 단계; 및

상기 활성층 표면에 상부 전극을 형성하는 단계로 구성되며,

상기 활성층을 형성하는 단계가,

전이금속 산화물 나노입자의 표면에 하이드록시기(-OH)를 생성한 뒤에 무수숙신산 또는 글루트알데히드를 사용하여 상기 전이금속 산화물 나노입자의 표면에 카복실기를 형성한 뒤에, 카복실기에 코티솔을 부착함으로써, 전이금속 산화물 나노입자에 코티솔을 화학적으로 결합하는 단계;

상기 코티솔이 결합된 전이금속 산화물 나노입자와 절연성 매트릭스 물질을 용매에 용해시키는 단계;

상기 코티솔이 결합된 전이금속 산화물 나노입자와 매트릭스 물질이 용해된 용액을 상기 하부 전극 표면에 도포하는 단계; 및

상기 용매를 증발시키는 단계를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 기억소자의 제조방법.

**청구항 17**

삭제

**청구항 18**

삭제

**청구항 19**

청구항 16에 있어서,

상기 전이금속 산화물 나노입자의 표면에 형성된 카복실기에 코티솔을 부착하는 공정이 EDC/NHS 처리를 통해 수행되는 것을 특징으로 하는 기억소자의 제조방법.

**청구항 20**

청구항 16에 있어서,

상기 전이금속 산화물이 ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 NiO 중에서 선택된 하나 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 기억소자의 제조방법.

**청구항 21**

청구항 16에 있어서,

상기 매트릭스 물질이 PVP, PMMA, PS 및 PVK 중에서 선택된 하나 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 기억소자의 제조방법.

**청구항 22**

멤리스터(memristor) 소자를 포함하여 구성된 뇌신경모사 소자(neuromorphic device)로서, 청구항 13의 비휘발성 기억소자를 멤리스터 소자로서 사용한 것을 특징으로 하는 뇌신경모사 소자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 전압에 따라 저항이 변화하는 물질과 이를 이용한 기억소자에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 새로운 구성의 저항변화 복합재료와 이를 사용한 저항변화형 기억소자에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 현재 전자산업계에서 메모리 디바이스로 가장 많이 쓰이는 것으로 DRAM과 플래시 메모리가 있다. 그 중 플래시 메모리는 DRAM과의 공정유사성, 단순한 구조를 통한 비교적 쉬운 미세 선평 구현 및 비휘발성 메모리라는 특징으로 저장매체로서 널리 사용되고 있다. 하지만 sub-30 nm 이후 공정 난이도 증가 및 전기적 특성 열화, 그리고 태생적 한계인 높은 동작 전압으로 인한 전력 소모, 느린 동작 속도라는 문제점이 있다.

[0003] 이러한 문제점을 해결한 새로운 메모리 소자로서 비휘발성, 저전력, 고집적, 빠른 동작 속도가 가능한 저항변화형 램(ReRAM)이 현재 활발하게 연구되고 있다. ReRAM은 바이어스 스위프(bias sweep)에 따라 저항이 변화하는 물질의 특성을 이용하여 on/off를 read/write하는 메모리로서, 저항 변화 거동(resistance switching behavior)에 따라 유니폴라 스위칭(unipolar switching)과 바이폴라 스위칭(bipolar switching)으로 나뉜다.

[0004] 각 변화 거동에 대한 명확한 메커니즘은 밝혀지지 않았으나 대체적으로 유니폴라 스위칭은 절연 파괴(dielectric breakdown)로 인해 생겨난 산화막 내의 전도 경로(conducting path)의 생성과 소멸로 이루어진다고 알려져 있으며, 바이폴라 스위칭의 경우엔 산화막 내의 산소 공공(oxygen vacancy)의 거동으로 인한 쇼트키 배리어 높이(schottky barrier height) 변화, 또는 산소 결핍 상(oxygen deficient phase) 형성으로 주로 설명되고 있다.

[0005] 나아가 저항변화형 기억소자는 비휘발성 기억소자 및 멤리스터(memristor)로서의 사용 가능성도 주목받고 있다. 멤리스터는 메모리(memory)와 레지스터(resistor)의 합성어로 이전의 상태를 모두 기억하는 기억 소자를 말한다. 멤리스터는 전원공급이 끊어졌을 때도 직전에 통과한 전류의 방향과 양을 기억하기 때문에 다시 전원이 공급되면 기존의 상태가 그대로 복원되는 특징이 있다.

[0006] 멤리스터는 레지스터, 커패시터 및 인덕터와 함께 전기 회로의 기본 구성요소의 하나로서 인정되고 있으며, 멤리스터는 일반적으로 레지스터가 담당하는 다양한 역할을 수행하는 점에서는 레지스터와 유사하지만, 레지스터와는 다르게 인가된 전압의 방향과 크기에 따라 저항을 변경할 수 있으며, 전압이 차단되더라도 그 전의 저항을 기억하는 능력이 있다. 따라서, 멤리스터는 이를 이용하여 테라비트(terabit) 메모리, 신경망 회로 구성에 의한 결합 인정 소자 등 새로운 논리회로 구성을 가능하게 하는 신개념 소자이며, 나노 기술을 기반으로 하는 차세대 메모리 관련 분야에 속한다.

[0007] 하지만 종래의 멤리스터들은 활성층이 여러 층으로 구성되고 형성 공정도 진공 증착 방법을 적용해야하는 단점이 있었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2012-0107304
- (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 10-2015-0014577
- (특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 10-2015-0094387

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서 새로운 종류의 저항변화 복합재료 및 이를 적용한 다양한 소자를 제공하는데 그 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 저항변화 복합재료는, 코티솔이 화학적으로 결합된 전이금속 산화물 나노입자가 절연성 매트릭스에 분산된 것을 특징으로 한다.

[0011] 본 발명은 종래에 저항 변화 물질로서의 활용이 연구되던 전이금속 산화물에 신경전달물질인 코티솔을 결합한 뒤에 매트릭스에 분산시킨 새로운 저항 변화 복합재료를 제공한다.

[0012] 이때, 전이금속 산화물은 ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 NiO 중에서 선택된 하나 이상의 물질이고, 매트릭스는 PVP, PMMA, PS 및 PVK 중에서 선택된 하나 이상의 물질인 것이 바람직하다.

[0013] 그리고 코티솔이 화학적으로 결합된 전이금속 산화물 나노입자는 전이금속 산화물 나노입자의 표면에 형성된 카복실기를 통해서 코티솔과 결합된 구조인 것이 좋다.

[0014] 이와 같이 구성된 본 발명의 저항변화 복합재료는 저항 변화 스위칭 소자의 특성 중에서 인가된 전압에 따라서 저항이 증가하는 아날로그 타입의 특성을 나타낸다. 또한, 전압이 커질수록 히스테리시스가 비례하여 감소하는 특유의 특성을 나타낸다.

[0015] 이때, 이러한 특성을 얻기 위해서는 복합재료에 포함된 코티솔이 화학적으로 결합된 전이금속 산화물 나노입자의 비율이 0.15~0.20중량% 범위인 것이 바람직하다.

[0016] 본 발명에 의한 기억소자는, 하부전극; 상기 하부전극 위에 형성되며, 코티솔이 결합된 전이금속 산화물 나노입자가 절연성 매트릭스에 분산된 복합재료로 구성된 활성층; 및 상기 활성층 위에 형성된 상부전극을 포함하여 구성된다.

[0017] 이때, 전이금속 산화물은 ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 NiO 중에서 선택된 하나 이상의 물질이고, 매트릭스는 PVP, PMMA, PS 및 PVK 중에서 선택된 하나 이상의 물질인 것이 바람직하다.

[0018] 그리고 코티솔이 화학적으로 결합된 전이금속 산화물 나노입자는 전이금속 산화물 나노입자의 표면에 형성된 카복실기를 통해서 코티솔과 결합된 구조인 것이 좋다.

[0019] 이러한 기억소자는 활성층이 저항변화층으로 기능하는 저항변화형 기억소자일 수 있고, 특히 활성층이 저항변화 요소인 게이트절연층으로 기능하는 비휘발성 기억소자일 수 있다.

[0020] 이러한 특성을 위해서는 활성층에 포함된 코티솔이 화학적으로 결합된 전이금속 산화물 나노입자의 비율이 0.15~0.20중량% 범위인 것이 바람직하다. 또한, 활성층의 두께가 200nm 이상인 것이 좋으며, 이는 활성층의 두께가 200nm 미만인 경우에는 활성층이 디지털 타입으로 동작할 수 있기 때문이다.

[0021] 이러한 저항 변화형 기억소자의 제조방법은, 기판을 준비하는 단계; 상기 기판 표면에 하부 전극을 형성하는 단계; 상기 하부 전극 표면에 저항변화층을 형성하는 단계; 및 상기 저항변화층 표면에 상부 전극을 형성하는 단계로 구성되며, 상기 저항변화층을 형성하는 단계가, 전이금속 산화물 나노입자에 코티솔을 화학적으로 결합하는 단계; 상기 코티솔이 결합된 전이금속 산화물 나노입자와 절연성 매트릭스 물질을 용매에 용해시키는 단계; 상기 코티솔이 결합된 전이금속 산화물 나노입자와 매트릭스 물질이 용해된 용액을 상기 하부 전극 표면에 도포하는 단계; 및 상기 용매를 증발시키는 단계를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 한다.

[0022] 이때, 전이금속 산화물 나노입자에 코티솔을 화학적으로 결합하는 단계가 전이금속 산화물 나노입자의 표면에 카복실기를 형성하고, 카복실기에 코티솔을 부착하여 수행되는 것이 바람직하다. 전이금속 산화물 나노입자의 표면에 카복실기를 형성하는 공정은 전이금속 산화물 나노입자의 표면에 하이드록시기(-OH)를 생성한 뒤에 무수 숙신산 또는 글루트알데히드를 사용하여 수행될 수 있다. 또한, 전이금속 산화물 나노입자의 표면에 형성된 카복실기에 코티솔을 부착하는 공정은 EDC/NHS 처리를 통해 수행되는 것이 바람직하다.

[0023] 그리고 전이금속 산화물은 ZnO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 NiO 중에서 선택된 하나 이상의 물질이고, 매트릭스는 PVP, PMMA, PS 및 PVK 중에서 선택된 하나 이상의 물질인 것이 바람직하다.

[0024] 본 발명의 다른 형태에 의한 뇌신경모사 소자는, 멤리스터(memristor) 소자를 포함하여 구성된 뇌신경모사 소자

(neuromorphic device)로서, 상기한 비휘발성 기억소자를 메모리스터 소자로서 사용한 것을 특징으로 한다.

[0025] 뇌신경모사 소자의 나머지 구성요소에 대해서는 본 실시예의 비휘발성 기억소자를 사용하는 것을 제외한 다른 기술들을 제한 없이 적용할 수 있으므로 구체적인 설명은 생략한다.

**발명의 효과**

[0026] 상술한 바와 같이 구성된 본 발명은, 전이금속산화물에 코티솔을 결합한 뒤에 매트릭스에 분산시킴으로써, 아날로그 특성을 가지되 전압이 증가할수록 히스테리시스가 비례하여 감소하는 특유의 거동을 나타내는 새로운 저항변화 복합재료를 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0027] 이러한 복합재료를 사용한 본 발명의 기억소자는 저항변화형 특성 및/또는 비휘발성 특성을 나타내는 기억소자를 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0028] 나아가 본 발명의 비휘발성 기억소자를 메모리스터로서 포함하는 뇌신경모사 소자를 구성할 수 있는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0029] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 기억소자의 구조를 나타낸 모식도이다.

도 2 내지 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 ZnO 나노입자와 코티솔을 화학적으로 결합하는 과정을 나타낸다.

도 5는 본 실시예의 기억소자에 대하여 측정된 I-V 곡선이다.

도 6은 비교예의 기억소자에 대하여 측정된 I-V 곡선이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0030] 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 실시예를 상세히 설명한다.

[0031] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 기억소자의 구조를 나타낸 모식도이다.

[0032] 본 실시예의 기억소자는 기판(100) 위에 하부전극(200)과 활성층(300) 및 상부전극(400)이 순차적으로 적층된 구조이며, 이들을 순차적으로 적층하여 제조된다.

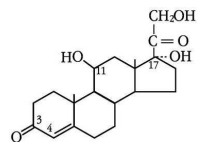
[0033] 이때, 활성층(300)은 전하를 저장하는 나노트랩으로서의 전이금속산화물 나노입자에 신경전달 물질인 코티솔을 결합한 물질을 절연성의 매트릭스에 분산시킨 저항변화 복합재료로 구성된다.

**실시예**

[0035] 먼저 다음의 방법으로, 활성층을 형성할 원료물질을 제조하였다.

[0036] 전하를 저장하는 나노트랩으로서 ZnO 나노입자를 선택하고, 이 ZnO 나노입자에 코티솔을 화학적으로 결합하였다.

[0037] ZnO 나노입자는 상용화된 것으로서 14nm 크기의 입자를 사용하였고, 코티솔은 다양한 스트레스에 반응하여 분비



되는 부신피질 호르몬( )이며, 본 실시예에서는 시판 중인 코티솔을 사용하였다.

[0038] ZnO 나노입자에 코티솔을 화학적으로 결합시키기 위하여, 먼저 도 2와 같이 ZnO 나노입자의 표면에 하이드록시기(-OH)를 생성시키기 위하여 ZnO 나노입자를 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>로 표면처리한다. 다음으로 도 3과 같이, 무수숙신산(succinic anhydride)과 반응시켜서 ZnO 나노입자의 표면에 카복실기(-COOH)를 생성시킨다. 이때, 카복실기 생성을 위해 글루트알데히드(glutaldehyde)를 사용할 수 있다.

[0039] 마지막으로 도 4와 같이, 카복실기가 부착된 ZnO 나노입자에 EDC/NHS 처리를 통해서 카복실기에 EDC(1-ethyl-3-(3dimethylaminopropyl)carbodi imide)를 임시적으로 부착했다가 이를 코티솔과 치환함으로써, 코티솔이 화학적으로 결합된 ZnO 나노입자를 합성하였다.

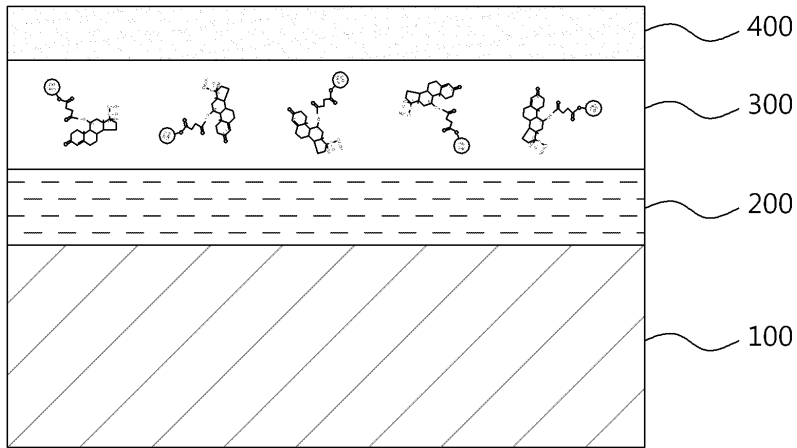
[0040] 이와 같은 과정으로 제조된 코티솔이 결합된 ZnO 나노입자를 PVP와 함께 용매인 THF(tetrahydrofuran)에 용해하였다. 이때 코티솔이 결합된 ZnO 나노입자와 PVP를 연결하기 위한 커플링제(1,6-Bis(trichlorosilyl)hexane)를



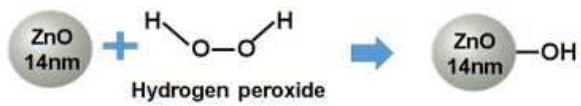


도면

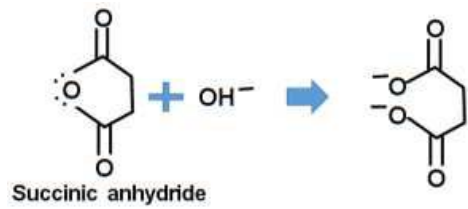
도면1



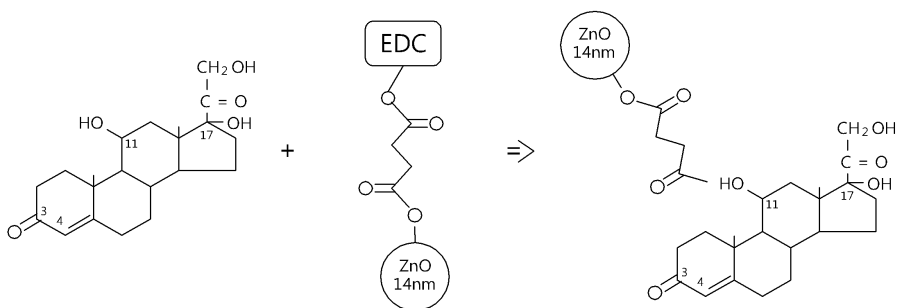
도면2



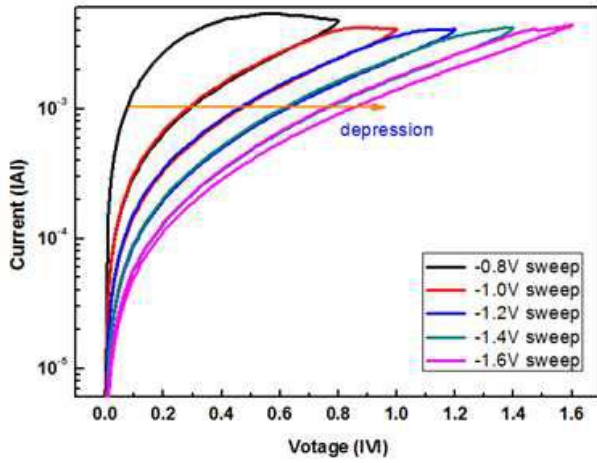
도면3



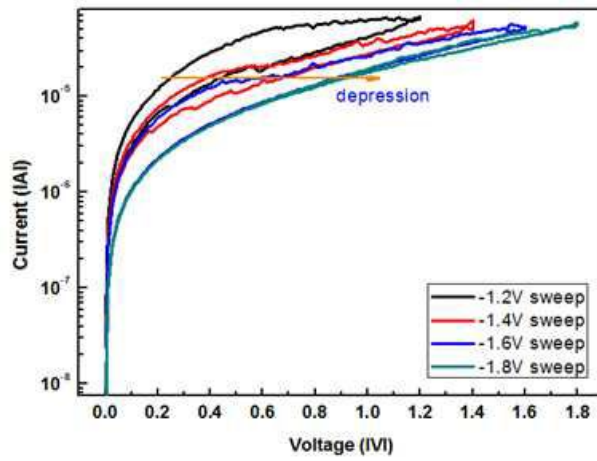
도면4



도면5



도면6



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 16

【변경전】

상기 전이금속 산화물 나노입자의 표면에 하이드록시기

【변경후】

전이금속 산화물 나노입자의 표면에 하이드록시기