



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월02일
(11) 등록번호 10-1793163
(24) 등록일자 2017년10월27일

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

(52) CPC특허분류
H01L 45/1608 (2013.01)
H01L 45/12 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0133015
(22) 출원일자 2015년09월21일
심사청구일자 2015년09월21일
(65) 공개번호 10-2017-0034569
(43) 공개일자 2017년03월29일

(56) 선행기술조사문헌
KR1020100094152 A*
KR1020140004939 A*
*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)

윤성훈

경기도 용인시 수지구 현암로125번길 11,718-2003 (죽전동, 새터마을죽전힐스테이트아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다울

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 윤석재

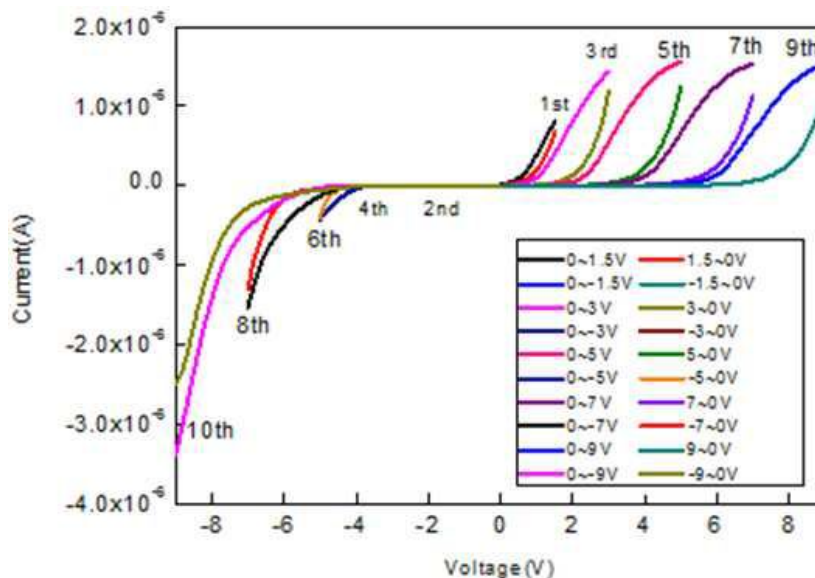
(54) 발명의 명칭 메조기공성 저항변화 복합체 제조용 조성물, 이를 이용한 메조기공성 저항변화 복합체와 저항변화 소자의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 저항변화 복합체 제조용 조성물은, 용매; 자기조립 특성으로 구조를 형성하는 양친매성 폴리머; 상기 양친매성 폴리머와 함께 소프트 주형을 형성하는 레졸; 복합체의 기공을 형성하는 실리카를 형성하기 위한 실리카 전구체; 및 복합체에 티타니아를 형성하기 위한 티타니아 전구체를 포함한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



본 발명에 의한 저항변화 복합체를 제조하는 방법은, 상기한 저항변화 복합체 제조용 조성물을 준비하는 단계; 및 상기 조성물을 300~400℃ 범위에서 소성하여 중합함으로써, 메조기공성의 나노복합체를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

본 발명은, 메조기공이 규칙적으로 배열된 복합체 박막을 통해서 재현성과 신뢰성이 향상된 새로운 저항변화 재료를 제공할 수 있는 효과가 있다.

또한, 비진공적 제조방법으로 메조기공이 규칙적으로 배열된 저항변화 복합체를 형성함으로써, 낮은 비용으로 재현성과 신뢰성이 향상된 저항변화 소자를 제조할 수 있는 뛰어난 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

H01L 45/14 (2013.01)

H01L 45/145 (2013.01)

(72) 발명자

정현상

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

김다운

경기도 안산시 상록구 해양1로 11,603-2002 (사동, 안산고잔6차푸르지오)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014M3C1A3053035

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 미래유망융합기술 파이오니어사업

연구과제명 전기생리학적 신호와 스트레스 호르몬 레벨과의 상관관계 invitro 연구

기 여 율 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 처차원 멤리스터 기반 기억/연산 통합형 나노신경 소자 및시스템

기 여 율 1/1

주관기관 명지대학교

연구기간 2014.09.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

저항변화 복합체를 제조하는 방법으로서,

저항변화 복합체 제조용 조성물을 준비하는 단계; 및

상기 조성물을 300~400℃ 범위에서 가열함으로써, 메조기공성의 탄소-티타니아-실리카 복합체를 형성하는 단계를 포함하여 구성되고,

상기 저항변화 복합체 제조용 조성물은, 용매, 자기조립 특성으로 구조를 형성하는 양친매성 폴리머, 상기 양친매성 폴리머와 함께 소프트 주형을 형성하는 레졸, 양친매성 폴리머와의 상호 관계에 의해서 복합체에 메조기공을 유도하는 실리카를 형성하기 위한 실리카 전구체 및 복합체에 티타니아를 형성하기 위한 티타니아 전구체를 포함하는 것을 특징으로 하는 메조기공성 저항변화 복합체의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 티타니아 전구체가 티타늄-구연산염 복합체(Ti-citrate complex), $TiCl_4$ (Titanium tetrachloride), $Ti(OEt)_4$ (Titanium tetraethoxide) 및 TBT(Tetrabutyl titanate) 중에서 선택된 하나인 것을 특징으로 하는 메조기공성 저항변화 복합체의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 티타니아 전구체가 상기 용매 100 중량부에 대하여 20~80중량부 범위인 것을 특징으로 하는 메조기공성 저항변화 복합체의 제조방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 용매가 물, 알코올 및 물과 알코올의 혼합용액 중에 하나인 것을 특징으로 하는 메조기공성 저항변화 복합체의 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 양친매성 폴리머가 불소 고분자 또는 블록 공중합체인 것을 특징으로 하는 메조기공성 저항변화 복합체의 제조방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 양친매성 폴리머가 상기 용매 100 중량부에 대하여 1~30중량부 범위인 것을 특징으로 하는 메조기공성 저항변화 복합체의 제조방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 레졸이 페놀과 포름알데하이드의 중합에 의해서 제조된 것을 특징으로 하는 메조기공성 저항변화 복합체의 제조방법.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 레졸이 용매 100중량부에 대하여 1~50중량부 범위인 것을 특징으로 하는 메조기공성 저항변화 복합체의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 실리카 전구체가 TEOS(tetraethyl orthosilicate) 또는 규산나트륨(sodium silicate)인 것을 특징으로 하는 메조기공성 저항변화 복합체의 제조방법.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 실리카 전구체가 용매 100중량부에 대하여 5~100중량부 범위인 것을 특징으로 하는 메조기공성 저항변화 복합체의 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 조성물이 pH 조절을 위한 염산을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 메조기공성 저항변화 복합체의 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 염산이 용매 100 중량부에 대하여 1~20중량부 범위인 것을 특징으로 하는 메조기공성 저항변화 복합체의 제조방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

청구항 1의 방법으로 제조되어, 메조 기공이 규칙적으로 정렬된 구조인 탄소-티타니아-실리카 복합체인 것을 특징으로 하는 메조기공성 저항변화 복합체.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 복합체에 형성된 기공의 크기가 5nm 이상인 것을 특징으로 하는 메조기공성 저항변화 복합체.

청구항 16

청구항 14에 있어서,

상기 복합체에 형성된 기공의 크기가 10~20nm 범위인 것을 특징으로 하는 메조기공성 저항변화 복합체.

청구항 17

하부전극을 형성하는 단계;

상기 하부전극 표면에 저항변화층을 형성하는 단계; 및

상기 저항변화층 표면에 상부전극을 형성하는 단계로 구성되며,

상기 저항변화층을 형성하는 단계가, 청구항 1의 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 저항변화 소자의 제조 방법.

청구항 18

청구항 17의 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 저항변화 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전압에 따라 저항이 변화하는 물질을 제조하기 위한 조성물과 이를 이용한 저항변화 복합체에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 재현성과 신뢰성이 향상된 저항변화 복합체에 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 선폭 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 설명

되고 있다.

[0005] 결국, 저항 변화는 강한 전기장이나 전류에 의해 유전체(dielectric)의 저항이 두 가지 상태로 변하는 것을 이용한 것이며, TiO₂는 저항 변화 특성을 보이는 유전체로서 유망한 물질로서 이에 대하여 다양한 연구가 진행되었으나, 저항변화층의 형성 과정에서 비용이 많이 드는 증착 공정을 적용하였다.

[0006] 또한, TiO₂는 재현성과 신뢰성 부분에서 부족함을 나타내며, 이를 해결하기 위하여 바나듐 등을 도핑하는 시도도 진행되고 있으나, 이 역시도 고비용이 소용되는 증착공정을 적용하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2012-0107304

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) "상부 전극에 따른 TiO₂ 박막의 저항스위칭 특성 변화 조사", 심재혁, 2015.02.

(비특허문헌 0002) "저항변화 메모리 적용을 위한 바나듐 도핑에 따른 TiO₂ 절연막의 전기적 특성 평가", 구소영, 2009.08.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서 다공성 구조에 의해 재현성과 신뢰성이 향상된 저항변화 복합체를 제조하기 위한 조성물 및 이를 사용하여 제조된 메조기공성 저항변화 복합체를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 저항변화 복합체 제조용 조성물은, 용매; 자기조립 특성으로 구조를 형성하는 양친매성 폴리머; 상기 양친매성 폴리머와 함께 소프트 주형을 형성하는 레졸; 복합체의 기공을 형성하는 실리카를 형성하기 위한 실리카 전구체; 및 복합체에 티타니아를 형성하기 위한 티타니아 전구체를 포함한다.

[0011] 이러한 조성물을 소정의 온도에서 소성하여 중합시키면, 레졸과 양친매성 폴리머에 의해서 규칙적인 구조가 형성되면서 실리카에 의해서 5nm 이상의 거대한 메조기공(mezoporous)이 형성된 구조에 TiO₂가 분포하는 나노 복합체를 얻을 수 있으며, 본 발명의 발명자들은 이러한 나노 복합체를 저항변화 재료로서 처음 적용하였다.

[0012] 티타니아 전구체는 티타늄-구연산염 복합체(Ti-citrate complex), TiCl₄(Titanium tetrachloride), Ti(OEt)₄(Titanium tetraethoxide) 및 TBT(Tetrabutyl titanate) 중에서 선택된 하나인 것이 바람직하며, 티타니아 전구체가 상기 용매 100 중량부에 대하여 20~80중량부 범위로 포함되는 경우에 재현성과 신뢰성이 향상된 저항변화 복합체를 제조할 수 있다.

[0013] 용매는 물, 알코올 및 물과 알코올의 혼합용액 중에 하나인 것이 바람직하다.

[0014] 양친매성 폴리머는 불소 고분자 또는 블록 공중합체인 것이 바람직하며, 용매 100 중량부에 대하여 1~30중량부 범위로 포함되는 것이 좋다.

[0015] 레졸은 페놀과 포름알데하이드의 중합에 의해서 제조된 것이 바람직하며, 용매 100중량부에 대하여 1~50중량부 범위로 포함된 것이 좋다.

- [0016] 실리카 전구체는 TEOS(tetraethyl orthosilicate) 또는 규산나트륨(sodium silicate)인 것이 바람직하며, 용매 100중량부에 대하여 5~100중량부 범위로 포함된 것이 좋다.
- [0017] 저항변화 복합체 제조용 조성물이 pH 조절을 위한 염산을 더 포함할 수 있으며, 염산은 용매 100 중량부에 대하여 1~20중량부 범위로 포함된 것이 좋다.
- [0018] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 저항변화 복합체를 제조하는 방법은, 상기한 저항변화 복합체 제조용 조성물을 준비하는 단계; 및 상기 조성물을 300~400℃ 범위에서 가열함으로써, 메조기공성의 나노복합체를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 메조기공성 저항변화 복합체는, 상기한 조성물을 사용하여 상기한 제조방법으로 제조되어, 기공이 규칙적으로 정렬된 구조인 것을 특징으로 한다.
- [0020] 이때, 기공의 크기가 5nm 이상인 메조기공인 것이 좋고, 바람직하게는 10~20nm 범위인 것이 좋다.
- [0021] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 저항변화 소자의 제조방법은, 하부전극을 형성하는 단계; 상기 하부전극 표면에 저항변화층을 형성하는 단계; 및 상기 저항변화층 표면에 상부전극을 형성하는 단계로 구성되며, 상기 저항변화층을 형성하는 단계가, 청구항 1 내지 청구항 12 중 하나의 조성물을 상기 하부전극 표면에 코팅하는 단계; 및 상기 조성물이 코팅된 기판을 300~400℃ 범위로 가열하여 증합함으로써, 탄소-티타니아-실리카 복합체를 형성하는 단계를 포함하여 구성된다.
- [0022] 또한, 본 발명에 의한 저항변화 소자는 상기한 방법으로 제조된 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0023] 상술한 바와 같이 구성된 본 발명은, 메조기공이 규칙적으로 배열된 복합체 박막을 통해서 재현성과 신뢰성이 향상된 새로운 저항변화 재료를 제공할 수 있는 효과가 있다.
- [0024] 또한, 비진공적 제조방법으로 메조기공이 규칙적으로 배열된 저항변화 복합체를 형성함으로써, 낮은 비용으로 재현성과 신뢰성이 향상된 저항변화 소자를 제조할 수 있는 뛰어난 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 저항변화 소자의 구조를 나타낸 모식도이다.
 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 저항변화 소자에 대하여 저항 특성을 측정된 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 본 발명은, 새로운 종류의 저항변화 물질을 제조하기 위한 조성물과 이를 사용하여 저항변화 복합체를 제조하는 방법 및 그 저항변화 복합체에 대한 것이다.
- [0027] 본 발명의 저항변화 복합체 제조용 조성물은, 용매, 양친매성 폴리머, 레졸, 실리카 전구체 및 티타니아 전구체를 포함하여 구성된다.
- [0028] 이러한 구성은 메조 기공성 탄소를 제조하는 하나의 방법인 소프트 주형법(soft templating)을 수행하기 위한 구성에 티타니아 전구체를 추가하여, 티타니아가 포함된 메조 기공성 복합체를 제조할 수 있는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 소프트 주형법은 탄소전구체와 주형으로 작용하는 계면활성제인 양친매성 폴리머를 혼합한 뒤에 용매를 증발시키면 폴리머와 탄소전구체가 자이로이드(gyroid)라는 정렬되고 상호 연결된 구조로 자체 조립되는 특성을 이용한 것으로서 실리카의 특성을 결합하여 5nm 이상의 메조기공성 탄소를 제조하는 기술이다.
- [0030] 용매는 물이나 알코올 또는 이들을 혼합한 것이 가능하며, 탄소수 1~6의 저급 알코올을 사용할 수 있다.

- [0031] 양친매성 폴리머는 계면활성제로서 기능하며 탄소전구체인 레졸과 함께 정련된 구조로 자기 조립되는 물질로서 블록 공중합체가 대표적이며, 보다 구체적으로는 불소 고분자(fluoric polymer), 테트라알킬 암모늄계 및 에틸렌 옥사이드-프로필렌 옥사이드-에틸렌 옥사이드 블록 공중합체 중에서 선택된 1 종 이상을 사용할 수 있다. 양친매성 폴리머는 용매 100중량부에 대하여 1~30중량부를 포함하는 것이 바람직하다. 양친매성 폴리머의 양이 부족한 경우에는 자기조립에 의하여 구조를 형성하려는 힘이 약하여 메조기공을 형성하지 못한다. 반면에 양친매성 폴리머의 양이 너무 많은 경우에는 저항변화 복합체에 다량이 잔류하여 성능이 저해하는 문제가 있다.
- [0032] 레졸은 페놀과 포름알데하이드의 중합에 의해서 제조되는 것으로서, 소프트 주형법에서 탄소전구체로서 기능하며, 양친매성 폴리머와 함께 소프트 주형을 형성하는 공정이 용이하게 진행되는 장점이 있다. 레졸은 용매 100중량부에 대하여 1~50중량부의 범위로 포함되는 것이 좋다.
- [0033] 실리카 전구체는 소프트 주형법에서 양친매성 폴리머와의 상호 관계에 의해서 기공의 크기를 키워 메조기공을 형성하도록 한다. 실리카 전구체로는 TEOS(테트라에틸 오르토실리케이트, tetraethyl orthosilicate)나 규산나트륨(sodium silicate) 등을 사용할 수 있다. 실리카 전구체는 용매 100중량부에 대하여, 5~100 중량부를 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 범위보다 적은 경우에는 기공의 크기가 작아지는 단점이 있고, 범위보다 많은 경우에는 자기조립에 의한 구조형성이 안 되는 문제가 있다.
- [0034] 티타니아 전구체는 복합체 내에 TiO₂를 형성하기 위한 전구체 물질로서, 티타늄-구연산염 복합체(Ti-citrate complex), TiCl₄(Titanium tetrachloride), Ti(OEt)₄(Titanium tetraethoxide), TBT(Tetrabutyl titanate) 등을 사용할 수 있다. 티타니아 전구체는 용매 100중량부에 대하여, 20~80중량부 포함되는 것이 바람직하다.
- [0035] 또한, 본 발명의 저항변화 복합체 제조용 조성물은 염산을 더 포함하는 것이 좋으며, 염산은 용매 100 중량부에 대하여 1 ~ 20 중량부 포함하는 것이 바람직하다. 만약 염산이 1 중량부 미만이면 pH가 반응에 적합한 정도로 충분히 낮아지지 않는 문제가 발생할 수 있고, 20 중량부를 초과하면 pH가 너무 낮아져 반응이 일어나지 않을 수 있다. 이때, 염산은 0.1 ~ 1 M인 것이 바람직한데, 0.1M 미만이면 산도가 너무 낮아 계면활성제와 실리카 및 탄소 전구체와의 결합력이 약해질 수 있고, 1 M을 초과하면 산도가 너무 높아 다른 구조로 전이하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0036] 나아가, 추가적으로 기공크기를 향상시키기 위한 기공 조절 물질을 더 포함할 수 있으며, 기공 조절 물질로는 트리알킬벤젠 또는 암모늄 할로게나이드를 사용하는 것이 바람직한데, 그 일례로 TMB(트리메틸벤젠, trimethyl benzene), 불소화 암모늄(NH₄F, ammonium fluoride), 테트라알킬암모늄 플로라이드 등이 있다. 이때, 기공 조절 물질은 용매 100 중량부에 대하여 1 ~ 40 중량부 범위로 포함되어야 적절한 기공 크기 조절 효과를 얻을 수 있다.
- [0037] 본 발명의 저항변화 복합체 제조 방법은, 상기한 조성의 저항변화 복합체 제조용 조성물을 준비하는 단계 및 조성물을 200~600℃ 범위에서 가열하는 단계를 포함하여 구성된다.
- [0038] 상기한 과정으로 제조된 본 발명의 저항변화 복합체는 소프트 주형법에 의해서 메조기공이 반복적으로 정련된 나노복합체를 형성한다. 이때 메조기공의 크기는 5nm 이상이며, 바람직하게는 10~20nm의 크기를 가진다.
- [0039] 종래의 소프트 주형법에서는 리튬2차전지의 전극 등으로 사용하기 위하여, 메조기공을 포함하는 탄소체를 만들었기 때문에, 상대적으로 저온(약 300~400℃)에서 계면활성제를 증발시키는 소성 공정과 상대적으로 고온(700℃ 이상)에서 수행되는 탄화 공정을 나누어 수행하는 것이 일반적이었으나, 본 발명은 완전한 탄소화를 필요로 하는 것이 아니므로, 200~600℃의 온도 범위에서 가열함으로써, 대부분의 계면활성제가 제거되는 동시에 혼합된 원료물질들이 결합을 하여 규칙적인 구조를 형성하면서 고체상태가 된다. 결국, 본 발명의 가열과정은 계면활성제의 제거와 중합(polymerization) 또는 중축합(polycondensation)이 진행되어 탄소-실리카-티타니아 복합체 상태까지를 한 번의 공정으로 수행하는 것이며, 완전한 탄소체 상태를 필요로 하지 않기 때문에 탄화공정을 수행하지 않은 상태의 나노복합체가 저항 복합체로서 사용된다. 이때, 가열에 의해 규칙적인 구조를 형성하는 과정에서 메조기공을 포함하는 탄소-실리카-티타니아 복합체 구조가 되며, 종래에 탄소체를 얻기 위하여 실리카를 제거하였던 공정을 수행할 필요가 없다.
- [0040] 나아가 본 발명의 저항변화형 기억 소자는 하부전극과 상부전극 및 이들 사이에 위치하는 저항변화층으로 구성

되며, 저항변화층을 형성하는 과정이 상기한 조성의 저항변화 복합체 제조용 조성물을 하부전극 표면에 스핀 코팅한 뒤에 300~400℃ 범위에서 소성하여 중합하는 방법으로 수행된다.

[0041] 이하에서는 저항변화 소자(resistive switching device)를 제조하는 본 발명의 실시예를 통해서 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0042] 실시예

[0043] 저항변화 복합체 제조용 조성물의 제조

[0044] 소프트 주형을 구성하는 레졸을 제조하였으며, 레졸은 페놀과 포름알데히드를 중합시켜서 제조하였다.

[0045] 용융된 페놀 0.61g 을 20wt% NaOH 수용액 0.13g 에 혼합하여 10분 동안 교반하고, 포르말린(37wt% 포름알데히드) 1.05g 을 50℃ 이하의 온도에서 적하하였다.

[0046] 70~75℃의 온도에서 1시간동안 교반한 뒤에 실온까지 냉각하고, 0.1M의 HCl 용액을 사용하여 pH를 7.0으로 조정하였다.

[0047] 진공 증발 공정으로 물을 증발시키고, 충분한 양의 THF(tetrahydrofuran, 테트라하이드로퓨란)을 첨가한 뒤에 NaCl 제거를 위한 여과공정을 수행하였다.

[0048] 여과공정 이후에 THF를 제거하여 최종 산물인 분자량이 500미만인 레졸을 수득하였으며, 이를 20wt%의 에탄올 용액에 용해하여 사용하였다.

[0049] TiO₂의 전구체로서 작용하는 티타늄-구연산염 복합체(Ti-citrate complex)를 제조하였다.

[0050] 0.1몰의 Ti(OPr)₄ (Ardrich)를 75ml의 에탄올에 용해시키고, 0.1몰의 구연산(Citrate acid)(Ardrich)을 100ml에 용해하였다. 구연산 용액을 Ti(OEt)₄ 용액에 적하한 뒤에 교반하였다.

[0051] 혼합 용액을 폐쇄 플라스크에서 40℃에서 2시간 동안 교반한 뒤에, 용액의 총 부피가 200ml가 되도록 에탄올을 추가하였다. 최종적으로 0.5M의 티타늄-구연산 복합체를 얻었다.

[0052] 블록공중합체인 F127 1.6g 과 0.1M의 염산 1g 을 에탄올과 물을 4:1의 비율로 혼합한 혼합물 10g 에 첨가하였다. 맑은 용액이 될 때까지 혼합물을 실온에서 교반하였으며, 맑은 용액이 된 혼합물에 실리카의 전구체로서 작용하는 TEOS(Tetraethyle orthosilicate) 2.08g 과 앞서 제조한 레졸용액 5g을 첨가하였으며, 혼합 용액의 색이 오렌지색으로 변할 때에 앞서 제조한 0.5M의 티타늄-구연산염 복합체 4ml를 첨가하였다.

[0053] 이와 같은 과정으로 제조된 조성물은 일종의 전구체 용액으로서, 이후에 저항변화층을 형성하는 과정에서 공정 속도를 높이기 위하여 용매를 일부 증발시키는 증발공정을 수행할 수도 있다. 다만, 본 실시예는 전극 위에 조성물을 코팅하는 공정을 수행하게 되고, 이 과정에서 일부 용매가 증발하기 때문에 충분히 빠른 시간 안에 저항변화층을 형성할 수 있기 때문에 별도의 증발공정을 수행하지는 않았다.

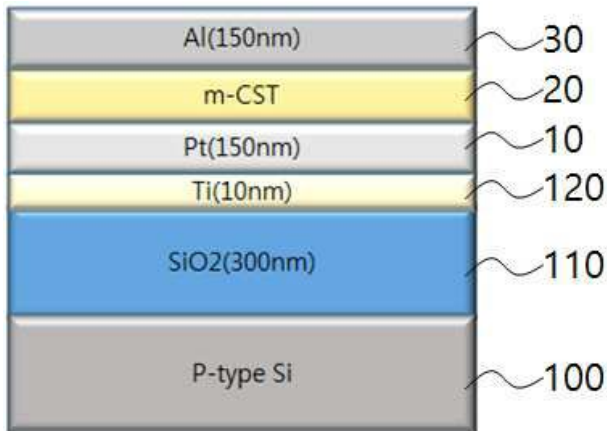
[0054] 저항변화 소자의 제조

[0055] 상기한 과정으로 제조된 조성물을 사용하여, 도 1에 도시된 본 발명의 실시예에 따른 저항변화 소자를 제조한다.

[0056] 먼저, 플래티늄(Pt)이 코팅된 하부기판을 준비한다.

도면

도면1



도면2

