(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월21일
(11) 등록번호 10-1175211
(24) 등록일자 2012년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/14 (2006.01) *B82B 3/00* (2006.01)
H01L 27/115 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0024568
(22) 출원일자 2011년03월18일
심사청구일자 2011년03월18일
(56) 선행기술조사문헌
논문1:ANGEWADTE CHEMIE
논문2:ANGEWADTE CHEMIE
논문3:MACROMOLECULES

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
조진한
서울특별시 서초구 잠원로 37-48, 신반포 4차 아파트 206동 1004호 (잠원동)
김영훈
서울특별시 도봉구 도봉로170길 40, 102동 803호 (도봉동, 래미안도봉아파트)
(74) 대리인
특허법인충현

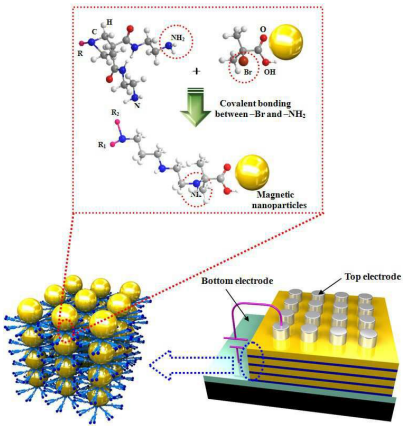
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 김인천

(54) 발명의 명칭 **초상자성 나노입자를 포함하는 나노복합체 다층박막 필름 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 초상자성 나노입자를 포함하는 나노복합체 다층박막 필름 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 무극성 용매 내에서 브롬기와 아미노기 간의 친핵성 치환 반응을 이용하여 제조함으로써 초상자성 나노입자의 자기적 성질을 유지하면서 흡착 밀도를 최대화시킬 수 있는 초상자성 나노입자를 포함하는 나노복합체 다층박막 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20100029106
부처명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원_도약연구(전략)
연구과제명	층상자기조립 기반 전위감응 나노복합체 제조 및 저항변환성 메모리소자 연구
주관기관	고려대학교 산학협력단
연구기간	2010.09.09 ~ 2011.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

석영 또는 실리콘 기판 및 상기 기판 위에 비공유 전자쌍을 갖는 기능기를 말단으로 포함하는 고분자 층과 할로겐기를 말단기로 갖는 화합물로 안정화된 초상자성 나노입자 층이 교대로 적층되어 있으며, 상기 고분자 층 및 초상자성 나노입자 층은 서로 인접한 층끼리 친핵성 치환반응에 의해 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 초상자성 나노복합체 다층박막 필름.

청구항 2

(A) 석영 또는 실리콘 기판, (B) 상기 기판 위에 존재하고 비공유 전자쌍을 갖는 기능기를 말단으로 포함하는 제1 고분자 층, (C) 상기 제1 고분자 층 위에 존재하고 할로겐기를 말단기로 갖는 화합물로 안정화된 제1 초상자성 나노입자 층을 포함하고, 상기 제1 고분자 층 및 상기 제1 초상자성 나노입자 층은 친핵성 치환반응에 의해 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 초상자성 나노복합체 다층박막 필름.

청구항 3

제2항에 있어서, (C) 제1 초상자성 나노입자 층 위에 추가로 (D) 비공유 전자쌍을 갖는 기능기를 말단으로 포함하는 제(n+1) 고분자 층 및 (E) 할로겐기를 말단기로 갖는 화합물로 안정화된 제(n+1) 초상자성 나노입자 층이 교대로 포함되고(상기 n은 1-100의 자연수), 상기 고분자 층과 인접한 초상자성 나노입자 층은 서로 친핵성 치환반응에 의해 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 초상자성 나노복합체 다층박막 필름.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 비공유 전자쌍을 포함하는 기능기는 아민기이고, 상기 할로겐기는 브롬기인 것을 특징으로 하는 초상자성 나노복합체 다층박막 필름.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 비공유 전자쌍을 갖는 기능기를 말단으로 포함하는 고분자는 아민 말단기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리아릴아민하이드로클로라이드이고; 상기 아민 말단기를 포함하는 덴드리머는 폴리아미도아민 덴드리머이며, 상기 할로겐기를 말단기로 갖는 화합물로 안정화된 초상자성 나노입자는 2-브로모-2-메틸프로피온산으로 안정화된 Fe_3O_4 나노입자인 것을 특징으로 하는 초상자성 나노복합체 다층박막 필름.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 2-브로모-2-메틸프로피온산으로 안정화된 Fe_3O_4 나노입자는 초상자성 Fe_3O_4 나노입자를 공침(coprecipitation)에 의해 형성한 후, 그 표면을 올레산으로 안정화하고 나서, 상기 올레산으로 안정화된 Fe_3O_4 나노입자에서 올레산을 2-브로모-2-메틸프로피온산으로 치환하여 제조되는 것을 특징으로 하는 초상자성 나노복합체 다층박막 필름.

청구항 7

(a) 할로겐기를 말단기로 갖는 화합물로 안정화된 초상자성 나노입자를 비극성 용매에 용해하여 초상자성 나노입자 분산액을 제조하는 단계,

(b) 비공유 전자쌍을 갖는 기능기를 말단으로 포함하는 고분자를 물 이외의 용매에 용해하여 고분자 비수용액을 얻는 단계,

(c) 석영 또는 실리콘 기판을 상기 고분자 비수용액에 담지하여 고분자가 코팅된 기판을 얻는 단계,

(d) 상기 고분자가 코팅된 기판을 상기 초상자성 나노입자 분산액에 담지하는 단계,

(e) 원하는 두께를 얻을 때까지 상기 (c) 단계 및 (d) 단계를 반복하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 초상자성 나노복합체 다층박막 필름의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 (c) 단계 전에 (b-1) 상기 기판을 RCA 용액 등으로 세정하는 단계를 추가로 포함하고, 상기 RCA 용액은 H_2O : NH_3 : H_2O_2 = 4-6 : 0.5-1.5: 1의 혼합물(v/v/v)인 것을 특징으로 하는 초상자성 나노복합체 다층박막 필름의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 사용되는 비극성 용매는 톨루엔이고, 상기 (b) 단계에서 사용되는 물 이외의 용매는 에탄올인 것을 특징으로 하는 초상자성 나노복합체 다층박막 필름의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 (a) 단계는 나노입자를 용매에 용해하고 BMPA를 첨가한 후, 23-32 ℃에서 1-3 일 동안 반응시키는 것에 특징이 있는 초상자성 나노복합체 다층박막 필름의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 초상자성 나노복합체 다층박막 필름을 포함하는 것을 특징으로 하는 저항변환성 메모리 소자.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 초상자성 나노입자를 포함하는 나노복합체 다층박막 필름 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 무극성 용매 내에서 브롬기와 아미노기 간의 친핵성 치환 반응을 이용하여 제조함으로써 초상자성 나노입자의 자기적 성질을 유지하면서 흡착 밀도를 최대화시킬 수 있는 초상자성 나노입자를 포함하는 나노복합체 다층박막 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 초상자성 나노입자와 고분자 재료의 나노복합체 형성은 데이터 저장 소자 및 바이오 메디컬 분야 등 다양한 분야에 적용될 수 있는 매우 중요한 기술 중의 하나이다.

[0003] 이러한 나노복합체 다층박막 필름을 제작하기 위해서는 다음과 같은 중요한 두 가지 요소를 만족시켜야만 한다. 첫째, 균일한 입자 크기와 높은 결정화도를 갖는 초상자성 나노입자가 합성될 수 있어야 한다. 유기 용매 내에서의 열 분해 방법에 의한 초상자성 나노입자의 합성은 기존의 물에서 만들어지는 합성법보다 재료의 합성 측면에서 더 좋은 방법이다.

[0004] 두 번째 요소는 고분자 매트리스 위에 초상자성 나노입자들이 얼마나 많은 양이 균일하게 흡착되느냐 하는 문제이다. 긴 탄화수소 사슬을 안정제로 하여 유기 용매에서 합성된 초상자성 나노입자는 소수성 고분자 매트리스를 이용함으로써 나노입자의 균일한 분산이 가능하다. 하지만 고분자 매트리스 내에서 초상자성 나노입자의 농도는 낮을 뿐만 아니라, 농도를 높이다 보면 기존 입자 크기의 수백 배 이상까지 입자들의 뭉쳐짐 현상이 발생하게 된다.

[0005] 물질들 간의 상호 인력을 이용한 레이어-바이-레이어(LbL; layer-by-layer) 조립법은 나노복합체 다층박막 필름을 제작하기 위해서 다양한 기능성을 갖게 할 수 있을 뿐만 아니라 나노 스케일에서의 두께 조절이 가능한 정확하고 간단한 공정법이다.

[0006] 이와 관련하여, Kotov 등은 음(-) 전하를 갖는 초상자성 나노입자를 합성하여 양(+) 전하의 고분자 전해질과 함께 물에서의 정전기적인 상호 인력을 통한 LbL 나노복합체 다층박막 필름을 제조하였고, 초상자성 나노입자 다층박막 필름의 자기적인 성질은 다층박막 형성의 구조적인 측면에 의존한다고 설명하였다. 그러나, 수용액 상에서 합성된 입자들은 유기 용매의 입자들에 비해 균일성, 결정화도 등의 측면에서 뒤떨어질 뿐만 아니라, 수용액 상에서의 입자들은 입자들 간의 정전기적 척력의 작용에 의해 약 30% 정도의 낮은 적층 밀도를 보인다. 그러므로 정전기적 인력의 LbL 자기 조립법을 이용한 나노복합체 다층박막 필름의 전기, 자기 및 광학적 특성은 약화될 수밖에 없다.

[0007] 현재 대부분의 비휘발성 저항 변환 메모리(NRSM; nonvolatile resistive switching memory) 소자는 TiO_2, NiO_2, ZnO 등 전이 금속 산화물의 진공 증착 또는 졸-젤 화학법에 의해 제작되고 있다. NRSM 소자는 MP3 플레이어, 디지털 카메라, 모바일 폰 등에 필수적인 요소로서 사용되고 있지만, 기존 수용액 상에서의 LbL 조립법을 이용한 NRSM 소자는 구동되는 나노입자의 낮은 적층 밀도 및 수분에 의한 누설 전류 등의 발생 등의 문제점 때문에 상당한 어려움에 직면하고 있다.

[0008] 따라서, 이러한 무극성 용매 내에서의 LbL 자기조립법을 이용하여 기존의 수용액 상에서 이루어지던 것보다 향상된 자기적 성질을 나타내는 LbL 자기조립법을 이용한 나노복합체 다층박막 필름의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 무극성 용매 내에서의 아민기와 브롬기 간의 친핵성 치환 반응을 상호 인력으로 하는 LbL 자기 조립법을 이용하여 나노입자들의 적층 밀도를 최대한으로 증가시킬 수 있는 나노복합체 다층박막 필름 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면에 따르면, 석영 또는 실리콘 기판 및 상기 기판 위에 비공유 전자쌍을 갖는 기능기를 말단으로 포함하는 고분자 층과 할로겐기를 말단기로 갖는 화합물로 안정화된 초상자성 나노입자(superparamagnetic nanoparticle, 이하 "SPMNP"이라고도 함) 층이 교대로 적층되어 있으며, 상기 고분자 층 및 초상자성 나노입자 층은 서로 인접한 층끼리 친핵성 치환반응에 의해 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 초상자성 나노복합체 다층박막 필름을 개시한다.

[0011] 일 구현예에 따르면, (A) 석영 또는 실리콘 기판, (B) 상기 기판 위에 존재하고 비공유 전자쌍을 갖는 기능기를 말단으로 포함하는 제1 고분자 층, (C) 상기 제1 고분자 층 위에 존재하고 할로겐기를 말단기로 갖는 화합물로 안정화된 제1 초상자성 나노입자 층을 포함하고, 상기 제1 고분자 층 및 상기 제1 초상자성 나노입자 층은 친핵성 치환반응에 의해 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 초상자성 나노복합체 다층박막 필름이 개시된다.

[0012] 다른 구현예에 따르면, 상기 (C) 제1 초상자성 나노입자 층 위에 추가로 (D) 비공유 전자쌍을 갖는 기능기를 말단으로 포함하는 제(n+1) 고분자 층 및 (E) 할로겐기를 말단기로 갖는 화합물로 안정화된 제(n+1) 초상자성 나노입자 층이 교대로 포함되고(상기 n은 1-100, 바람직하게는 3-50의 자연수), 상기 고분자 층과 인접한 초상자성 나노입자 층은 서로 친핵성 치환반응에 의해 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 초상자성 나노복합체 다층박막 필름이 개시된다.

[0013] 즉, 이러한 예에는 (A) 석영 또는 실리콘 기판, (B) 상기 기판 위에 존재하고 비공유 전자쌍을 갖는 기능기를 말단으로 포함하는 제1 고분자 층, (C) 상기 제1 고분자 층 위에 존재하고 할로겐기를 말단기로 갖는 화합물로 안정화된 제1 초상자성 나노입자 층, (D) 상기 제1 초상자성 나노입자 층 위에 존재하고 비공유 전자쌍을 갖는 기능기를 말단으로 포함하는 제2 고분자 층, (E) 상기 제2 고분자 층 위에 존재하고 할로겐기를 말단기로 갖는 화합물로 안정화된 제2 초상자성 나노입자 층을 포함하는 초상자성 나노복합체 다층박막 필름 등이 포함될 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 고분자는 방사상 모양을 가지며 표면에 비공유 전자쌍을 포함하는 기능기를 말단으로 포함하는 고분자로서, 고분자의 내부 혹은 최외각에 노출되는 대표적인 작용기로는 아민기, 카르복실기, 히드록실기, 티올기 등을 들 수 있으나 이에 한정되지 않으며, 비공유 전자쌍을 포함하는 다양한 소수성 및 친수성 작용기를 말단으로 포함하는 고분자를 사용할 수 있다. 다만, 상기 고분자 중, 아민 말단기를 포함하는 덴드리머 또는 폴리아릴아민하이드로클로라이드를 사용하는 것이 기판 위의 적층 양 및 균일성 측면에서 바람직하며, 상기 아민 말단기를 포함하는 덴드리머는 폴리아미도아민(이하 "PAMA"라고도 함) 덴드리머 등이 있다.

[0015] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 할로겐기를 말단기로 갖는 화합물에는 2-브로모-2-메틸프로피온산(이하 "BMPA"라고도 함)이 포함되나, 이에 한정되지 않는다. 다만, BMPA를 사용하는 것이 기판 위의 적층 양 및 균일성 측면에서 바람직하다.

[0016] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 할로겐기를 말단기로 갖는 화합물로 안정화된 초상자성 나노입자는 올레산으로

안정화된 초상자성 나노입자의 올레산 리간드를 할로겐기를 말단기로 갖는 화합물로 치환하는 방법으로 얻는 것이 바람직하며, 상기 올레산으로 안정화된 초상자성 나노입자는 초상자성 나노입자를 공침(coprecipitation)에 의해 형성한 후 그 표면을 올레산으로 안정화하는 것이 바람직하다. 특히, 이렇게 제조하는 경우 균일한 입자크기와 높은 결정화도를 달성할 수 있어 바람직하다.

[0017] 본 발명에서 사용되는 LbL 자기조립법은 다양한 성질을 갖는 나노기공을 함유한 초박막을 만드는 데에 사용될 수 있는 것으로, 두께와 조성과 기능기를 자유롭게 조절할 수 있고, 또한 기판의 종류와 크기를 다양하게 바꿀 수 있을 뿐만 아니라, 수소결합이나 정전기적 인력 그리고 공유결합 등 상보적인 반응을 통하여 LbL은 다양한 친수성 물질을 쉽게 다층 초박막에 함유시킬 수 있어 바람직하다.

[0018] 본 발명의 여러 구현예에 따라서 제조되는 레이어-바이-레이어(이하 "LbL") 나노복합체 다층박막 필름은 할로겐기를 말단으로 갖는 화합물에 의해 안정화된 나노입자가 많은 수의 비공유 전자쌍을 포함하는 말단기를 갖는 고분자와 친핵성 치환 반응을 하게 되며, 이를 기반으로 하여 평면 기판 위에서 다층으로 적층될 수 있다.

[0019] 구체적으로, 본 발명의 다른 측면에 따르면 레이어-바이-레이어 나노복합체 다층박막 필름의 제조방법이 개시되는데, 이러한 제조방법은 (a) 할로겐기를 말단기로 갖는 화합물로 안정화된 초상자성 나노입자를 비극성 용매에 용해하여 초상자성 나노입자 분산액을 제조하는 단계, (b) 비공유 전자쌍을 갖는 기능기를 말단으로 포함하는 고분자를 물 이외의 용매에 용해하여 고분자 비수용액을 얻는 단계, (c) 석영 또는 실리콘 기판을 상기 고분자 비수용액에 담지하여 고분자가 코팅된 기판을 얻는 단계, (d) 상기 고분자가 코팅된 기판을 상기 초상자성 나노입자 분산액에 담지하는 단계, (e) 원하는 두께를 얻을 때까지 상기 (c) 단계 및 (d) 단계를 반복하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 일 구현예에 있어서, 상기 (c) 단계 전에 (b-1) 상기 기판을 RCA 용액 등으로 세정하는 단계를 추가로 포함하는 것이 바람직하며, 이 경우에 기판 위에 적층 정도가 크게 증가할 수 있다. 상기 RCA 용액은 H_2O : NH_3 : H_2O_2 = 4-6 : 0.5-1.5: 1의 혼합물(v/v/v)인 것이 바람직하며, 상기 범위 내에서 기판 위의 적층 균일도가 크게 증가할 수 있는 등 본 발명이 목적하는 효과를 극대화할 수 있다는 측면에서 바람직하다.

[0021] 다른 구현예에 있어서, 상기 (a) 단계에서 상기 할로겐기를 말단기로 갖는 화합물로 안정화된 초상자성 나노입자를 제조함에 있어서, 올레산으로 안정화된 초상자성 나노입자를 사용하는 것이 본 발명이 목적하는 효과를 극대화할 수 있다는 측면에서 바람직하다.

[0022] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계에서 사용되는 비극성 용매에는 톨루엔 또는 헥산 등이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 다만, 톨루엔을 사용하는 것이 본 발명이 목적하는 효과를 극대화할 수 있다는 측면에서 바람직하다.

[0023] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계에서 사용되는 물 이외의 용매에는 에탄올 또는 메탄올 등이 포함되나 이에 한정되지 않는다. 다만, 에탄올을 사용하는 것이 본 발명이 목적하는 효과를 극대화할 수 있다는 측면에서 바람직하다.

[0024] 또한, 상기 (a) 단계는 나노입자를 용매에 용해하고 할로겐기를 말단기로 갖는 화합물, 바람직하게는 BMPA를 첨가한 후, 23-32 ℃에서 1-3 일 동안 반응시키는 것이 바람직한데, 이 경우 기판 상의 적층 정도 및 균일도를 극대화할 수 있다.

[0025] 상기 고분자는 0.5-2 mg?mL-1의 농도로 용매에 용해시키는 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나면 기판 상의 적층 정도 및 균일도가 저하될 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 상기 기판은 5-15 분 동안 고분자 비수용액에 담지하는 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나면 기판 상의 적층 정도 및 균일도가 저하될 수 있다. 또한, 상기 고분자 코팅된 기판은 나노입자 분산액에 10-30 분 동안 담그는 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나면 기판 상의 적층 정도 및 균일도가 저하될 수 있다.

[0026] 다른 구현예에 따르면, 올레산으로 안정화된 소수성의 초상자성 나노입자를 물에 분산가능한(water-dispersible) 친수성 안정화제(예: 옥타키스 안정화제)를 사용하여 유기용매에서 물 층으로 상전이(phase transfer)시켜 (예를 들어 옥타키스 안정화제로) 안정화된 초상자성 나노입자로 치환하고 나서, 고분자 박막 위에 적층시켜 사용할 수도 있다. (옥타키스) 안정화제로 안정화된 초상자성 나노입자와 고분자 간의 적층을 위해 pH >7 에서 LbL(레이어-바이-레이어) 자기조립법으로 다층박막을 형성할 수 있다.

[0027] 본 발명에 따른 저항변환성 메모리 소자는 상기 초상자성 나노복합체 다층박막 필름을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따른 초상자성 나노입자를 포함하는 나노복합체 다층박막 필름 및 이의 제조방법에 따르면, 상기와 같이 무극성 용매를 사용할 수 있으므로 LbL 자기조립법에 사용되는 용매의 범위가 넓어지게 되고, 무극성 용매 내에서의 친핵성 치환 반응을 기반으로 하는 LbL 자기조립법을 이용하여 Fe_3O_4 초상자성 나노입자와 폴리(아미도아민) 덴드리머 간의 나노복합체 제작에 적용시킬 수 있다. 이러한 무극성 용매 내에서의 다층박막 필름은 기존의 수용액 상에서 이루어지던 것보다 매우 향상된 자기적 성질을 나타낼 수 있으며, 특히 이 나노복합체 다층박막 필름은 열처리 등의 부가적인 공정 없이도 약 10^3의 전류 ON/OFF 비율과 1.5 V 이하의 구동전압, 나노 세컨드 수준의 빠른 스위칭 스피드, 그리고 공기 중에서의 뛰어난 안정성 등 뛰어난 비휘발성 저항 변환 메모리(NRSM) 특성을 나타낼 수 있고, 또한 본 발명에 따른 초상자성 나노입자를 포함하는 나노복합체 다층박막 필름 및 이의 제조방법은 무극성 용매 내에서의 용액 공정은 간단하면서 매우 경제적으로 소자를 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 PAMA/BMPA-SPM_{NP} 멀티층(multilayer) 필름의 LbL 성장 개요도이다.

도 2는 PAMA/BMPA-SPM_{NP} 멀티층의 (a) UV-vis 스펙트라, (b) QCM 데이타 및 (c) 횡단면(cross-sectional) SEM 이미지를 나타낸 도이고, (a)의 삽입된 그림은 이중층수의 함수로서 250 nm에서 측정된 흡광도를 나타낸 그래프이다.

도 3의 (a)는 $(PAMA/BMPA\text{-}SPM_{NP})_{n=5,\ 10\ 및\ 15}$ 멀티층 필름의 마그네틱 커브를 나타낸 그래프이고, (b)는 멀티층 내에 흡광된 BMPA-SPM_{NP}의 중량에 의해 나뉘어진 멀티층 필름의 마그네틱 커브를 나타낸 그래프이고, (c) 는 150 Oe를 사용하여 측정된 제로-필드 쿨링(ZFC) 및 필드 쿨링(FC)의 온도 의존도를 나타낸 그래프이다.

도 4는 n이 1 내지 5인 이중층수가 증가함으로써 PAMA/7 nm-sized $(BMPA\text{-}SPM_{NP})_n$ 멀티층 소자의 I-V 커브를 나타낸 그래프이고, (b) 는 0.1 V의 리딩 전압(reading voltage)에서 $(PAMA/BMPA\text{-}SPM_{NP})_5$ 멀티층 소자의 리텐션 타임을 나타낸 그래프이고, (c) 100 ns의 스위칭 스피드에서 측정된 5이중층 소자의 싸이클링 테스트를 나타낸 그래프이고, (d)는 음성 전압 스윕['(1)'→'(2)'] 동안에 로그-로그 스케일상에서 5 이중층 소자의 I-V 커브에 대한 리니어 피팅(linear fitting)을 나타낸 그래프이다.

도 5는 약 12 nm의 직경을 갖는 BMPA-SPM_{NP}의 고분해능 투과전자현미경(HR-TEM) 사진이다. 이들 입자들의 안정성은 톨루엔 용매에서 올레산에서 BMPA로 교환되었다.

도 6은 Si 웨이퍼 기판 상에 증착된 BMPA-SPM_{NP}, PAMA 덴드리머, $(PAMA/BMPA\text{-}SPM_{NP})_{10}$ 멀티층의 FT-IR 스펙트라의 그래프이다.

도 7은 TEM grid로 코팅된 PAMA 상에 흡착된 12 nm 크기의 BMPA-Fe_3O_4 단일층의 HR-TEM 이미지로서, 부분적으로 응고된 나노입자 및 멀티층이 다소 어느 정도 관찰되기는 하나, 흡착된 BMPA-Fe_3O_4 층은 대부분의 지역에서 평균적으로 단일층이었다.

도 8은 (a) 흡착 시간의 함수로서 QCM 전극 상에 증착된 BMPA-SPM_{NP}의 주기(frequency) 및 중량(mass) 변화를 나타낸 그래프이고, (b)는 흡착시간의 함수로서 PAMA-코팅된 Si 웨이퍼 기판에 증착된 BMPA-SPM_{NP}층의 SEM 이미지이다.

도 9는 낮은 마그네틱 필드에서 측정된 $(PAMA/BMPA\text{-}SPM_{NP})_{n=5,\ 10\ 및\ 15}$ 멀티층의 정상 자화곡선(magnetism curve)을 나타낸 그래프이다.

도 10은 낮은 온도 5K에서 측정된 $(PAMA/BMPA\text{-}SPM_{NP})_{n=10\ 및\ 15}$ 멀티층의 자화(magnetism) 곡선을 나타낸 그래프로서, 상기 멀티층으로부터 측정된 포화(coercivity; Hc) 및 잔류자기(remanences; Mr)는 각각 n=10일 때, Hc=96.80 Oe 및 Mr=2.15 emu?m^{-2} 및 n=15일 때, Hc=104.01 Oe 및 Mr=3.54 emu?m^{-2}이다.

도 11의 (a)는 약 7 nm의 직경을 갖는 BMPA-SPM_{NP}의 HR-TEM 이미지이고, (b)는 150 Oe를 사용하여 측정된

(PAMA/7 nm-sized BMPA-SPM_{NP})$_{n=1,\ 5}$ 멀티층의 ZFC(zero-field cooing) 및 FC(field cooling) 마그네틱화(magnetization)의 온도 의존성을 나타낸 그래프이다.

블록킹 온도(blocking temperature)가 이중층수에 관계없다는 것을 증명하기 위하여, 임의 단위(arbitrary unit)로 마그네틱화값을 사용하였다.

도 12는 (PAMA/7 nm-sized BMPA-SPM_{NP})$_{n=5}$ 멀티층 필름의 횡단면 SEM 이미지이다. 횡단면 SEM이미지로부터 측정된 멀티층 두께는 n=3일 때, 21 nm 이고, n=5일 때, 52 nm이다.

도 13은 다른 펄스폭(pulse width)에 대한 (PAMA/BMPA-SPM_{NP})$_5$멀티층 소자의 주기(cycling) 테스트를 한 그래프이다; (a) 300 ns, (b) 500 ns 및 (c) 1μs이다. 상기 경우에서, 7 nm-sized BMPA-SPM_{NP}는 초상자성 멀티층의 제조를 위해 사용되었다.

도 14는 1년후에 측정된 (PAMA/7 nm-sized BMPA-SPM_{NP})$_5$ 멀티층의 I-V 커브를 나타낸 그래프이다. 상기 경우에서, 멀티층 소자의 ON 및 OFF 전류 상태에서 현저한 변화는 관찰되지 않았다.

도 15는 (PAMA/7 nm-sized BMPA-SPM_{NP})$_5$ 멀티층의 위 표면상에서 측정된 수접촉각을 나타낸 도이다. 상기 경우에서, 수접촉각은 약 103 ° 로 측정되었다.

도 16의 (a)는 올레산 SPM_{NP}에서 옥타키스(octakis) SPM_{NP}로의 안정화변화를 나타낸 도로서, 심지어 7일 후에, 약 85%의 올레산-SPM_{NP}가 옥타키스-SPM_{NP}로 변화되고, (b)는 (PAMA/BMPA-SPM_{NP})$_{10}$ 및 (PAMA/옥타키스-SPM_{NP})$_{10}$ 멀티층의 자화 커브이며, (c) 약 7 nm의 직경을 갖는 옥타키스- 및 BMPA-SPM_{NP}로부터 제조된 (PAMA/BMPA-SPM_{NP})$_{10}$ 멀티층 소자의 I-V커브이다. 상기 SPM_{NP}의 안정화는 올레산 BMPA에서 옥타키스 BMPA로 변화하였다.

도 17은 1에서 5로의 이중층수가 증가함에 따라 (PAMA/7 nm-sized BMPA-SPM_{NP})$_n$ 멀티층 소자의 I-V 커브를 나타낸 그래프이다. 상기 경우에서, 약 5 ㎛의 직경을 갖는 텅스텐 팁은 탑 전극으로서 사용되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0031] **실시예**

[0032] BMPA-안정화된 Fe_3O_4 초상자성 나노입자(BMPA-SPM_{NPs})의 제조

[0033] 12±0.9 nm와 7±0.5 nm 크기의 올레산으로 안정화된 Fe_3O_4 나노입자는 유기용매 내에서 합성하였다[J. Park, K. An, Y. Hwang, J.-E. Park, H.-J. Noh, J.-Y. Kim, J.-H. Park, N.-M. Hwang, T. Hyeon, *Nat. Mater.* 2004, *3*, 891]. 이어서, 톨루엔에 분산되어 있는 SPM_{NP} (40 mL) 안에 BMPA (1.336 g, 8 mmol)를 첨가한 후 상온에서 48 시간 동안 교반함으로써 BMPA 안정제로의 치환을 수행하였다.

[0034] 한편, 옥타키스로 안정화된 SPM_{NPs}는 올레산-Fe_3O_4 나노입자를 올레산에서 물로 상이전(phase transfer)함으로써 제조하였다. 이 경우, 톨루엔 (7.5 mL)에 올레산-SPM_{NP} (100 mg)을 용해하였고, pH 9의 물(7.5 mL) 내에 과량의 옥타키스(750 mg)를 용해하였다.

[0035] 톨루엔 내의 BMPA-SPM_{NPs} 농도와 에탄올 내의 PAMA의 농도는 1 mg?mL^{-1}로 맞추었다. 석영 또는 실리콘 기판을 RCA 용액(H_2O: NH_3: H_2O_2: 5: 1: 1 v/v/v)으로 세척하였다. 기판은 우선 PAMA 에탄올 용액에 10 분 동안 담지하고, 에탄올로 2회 세척한 후, 질소 기체를 서서히 흘려 건조하였다. PAMA-코팅된 기판은 톨루엔에 분산되어 있는 BMPA-SPM_{NP}에 20 분 동안 담지하고, 톨루엔으로 세척하고, 질소 기체를 서서히 흘려 건조시켰다. 이러한 공정은 원하는 적층 수가 될 때까지 반복적으로 수행하였다.

[0036] NRSM 소자의 제작

[0037] 모든 샘플 (2 cm × 2 cm)은 약 100 nm SiO_2 박막을 갖는 실리콘 기판 위에서 준비하였다. Ti 층을 기판 위에 20 nm 두께로 증착한 후 하부 전극 (Pt)을 DC-마그네트론 스퍼터링 장비를 이용하여 증착하였다. 실시예에서 제조된 PAMA/BMPA-SPM_{NP} 다층박막은 Pt 전극이 증착된 Si 기판에서 제작하였고, 어떠한 열처리 공정 없이 100 ㎛의 직경을 갖는 상부 전극 (Ag)을 형성하였다. 또한 Ag 대신 Pt와 텅스텐 (W)을 상부 전극으로 사용하였다. LbL 다층박막 소자의 NRSM 특성 조사를 위하여, 전류-전압 (I-V) 커브는 반도체 파라미터 분석기(semiconductor parametric analyzer)(SPA, Agilent 4155B)를 이용하여 측정하였다. 리텐션(retention)과 스위칭 스피드에 따른 소자의 안정성 테스트는 반도체 파라미터 분석기 (HP 4155A)와 펄스 제너레이터(a pulse generator)(Agilent 81104A)를 이용하여 측정하였다.

[0038] FTIR 스펙트라 및 UV-비스 스펙트로미터 분석

[0039] FTIR 스펙트라는 FTIR-200 스펙트로미터 (JASCO Corporation)를 이용하여 측정하였다. FTIR 측정을 위해 BMPA-SPM_{NPs}, PAMA 덴드리머 그리고 (PAMA/BMPA-SPM_{NP})$_{10}$ 다층박막은 실리콘 기판 위에 스핀코팅을 이용하여 적층하였다. 또한 UV-비스 스펙트라는 자외-가시선 분광광도계(Perkin Elmer Lambda 35 UV-비스 스펙트로미터) 장비를 이용하여 측정하였다.

[0040] 질량분석

[0041] QCM 측정장비(QCM200, SRS)는 각 층당 흡착되는 물질의 질량을 정량적으로 분석하기 위해 이용하였다. QCM 전극의 공명 주파수는 5MHz 이다. PAMA, BMPA-SPM_{NP} 그리고 octakis-SPM_{NP}의 흡착량은 Sauerbrey 공식을 이용하여 계산할 수 있다[$\triangle F(Hz) = -56.6 \times \triangle m_A$, ($\triangle m_A$: 단위면적당 QCM 전극 위에 흡착된 물질의 질량 변화)].

[0042] 자성측정

[0043] 자성측정은 SQUID 자기계(magnetometer)(MPMS5)를 이용하여 측정하였다. 그리고 SPM_{NP} 다층박막 필름의 표면 거칠기 확인을 위해서 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM; XL30FEG, Philips)를 이용하였다.

[0044] 분광 분석

[0045] 박막의 상호적 인력인 친핵성 치환 반응을 확인하기 위해서 적외선 분광광도계(Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) 기기를 이용하였고, 도 1 및 도 6을 참고로 하면, BMPA-SPM_{NP}와 PAMA 덴드리머가 친핵성 치환반응으로 결합된 것을 알 수 있다.

[0046] 또한 BMPA 안정화된 나노입자와 PAMA 덴드리머 간의 LbL 적층은 UV-비스 스펙트라 기기를 이용하여 확인하였다. 도 2(a)를 살펴보면, 250 nm에서의 흡광도는 적층 수 증가에 따라 선형적으로 증가함을 알 수 있고, 이것은 적층 수 증가와 함께 BMPA 안정화된 나노입자의 흡착이 균일함을 나타낸다.

[0047] 또한, 도 2(b)를 참고로 하면, 다층박막 필름에 흡착된 BMPA 안정화된 나노입자와 PAMA 덴드리머는 수정 결정 미량 천칭(quartz crystal microgravimetry; QCM)을 이용하여 정량적인 데이터 분석도 가능하였다. 또한, 무극성 용매에서의 친핵성 치환 반응을 이용하여 형성된 BMPA 나노입자 층은 단일 층에서 매우 높은 박막밀도로 적층되었음을 알 수 있다.

[0048] 적층확인

[0049] 도 2(c)를 참고로 하면, 초상자성 나노복합체 다층박막 필름은 주사전자현미경을 이용하여 적층 수가 5, 10, 15일 때 45 nm, 77 nm, 110 nm의 두께임을 확인하였다. 또한 도 8(a)를 참고로 하면, 적층 시간의 변화에 따라 덴드리머가 코팅된 기판 위에 흡착되는 초상자성 나노입자의 흡착량과 표면 거칠기를 조사함으로써 전형적인 LbL 자기조립의 흡착 등온선 거동을 확인할 수 있었다. 초상자성 나노입자의 균일한 흡착은 흡착시간 30분 후에 200 nm length scale에서 확인되었다 (도 8b). 또한 흡착 시간이 약 50분 이상이었을 때, 200 x 200 nm^2 면적에서 초상자성 나노입자의 흡착밀도 변화가 약 10% 미만이었다. 이러한 결과는 친핵성 치환 반응을 하지 않는 나노입자들의 흡착을 효과적으로 배제시키고 있음을 알 수 있다.

[0050] LbL 적층 측정

[0051] Octakis로 안정화된 초상자성 나노 입자와 덴드리머 간의 적층은 pH >7 에서 LbL 자기조립법으로 다층박막을 형성하였고, QCM으로 측정한 결과 단위면적 당 약 1,767 ng의 나노입자가 흡착되었다($\triangle F$ ~ 100 Hz, 단위면적당

흡착입자 개수 ~ 3.78 x $10^{11?c}$ m^{-2}). 결과적으로 도 16b를 참고로 하면, 친수성 나노입자를 이용한 나노복합체 다층박막 필름(실시예)의 자성 측정은 소수성 나노복합체 다층박막 필름(octakis-안정화된 초상자성 나노 입자)과 비교하여 낮은 흡착량 때문에 낮은 자성값을 갖는다. 또한 친수성 나노복합체 다층박막 필름은 필름 내의 잔여 수분을 제거하기 위해 열처리를 했음에도 불구하고(120 ℃, 2 시간) 약 10 정도의 ON/OFF 비를 나타내었다(도 14). 비록 친수성 나노입자의 전하밀도를 pH 조절을 통해 줄임으로써 입자의 흡착량을 증가시킬 수 있다 할지라도 자성 나노입자는 pH 7 미만에서 뭉쳐짐 현상이 강하게 나타나기 때문에 불가능하였다.

[0052] 초상자성 나노복합체 다층박막 필름의 자성 측정

[0053] 초상자성 나노복합체 다층박막 필름(실시예)의 자성 측정은 초전도 양자 간섭 장치(superconducting quantum interference device magnetometry; SQUID) 장비를 이용하여 측정하였다.

[0054] 상온에서 측정된 초상자성 나노복합체 다층박막 필름의 자화 커브는 포화 보좌력, 잔류자기가 없는 전형적인 초상자성 거동을 보였다. 이것은 또한 낮은 자성 필드 내에서 작은 간격으로 측정하여 초상자성임을 보다 정확하게 확인할 수 있었다(도 9). 초상자성 나노입자(실시예)는 액체 헬륨 온도(T = 5 K)에서 열적으로 활성화되는 자성의 플립 현상이 없어지면서 전형적인 강자성에서 나오는 자화 커브를 보였다(도 10). 초상자성 나노복합체(실시예)의 포화 자화값은 적층 수 증가에 따라 흡착된 나노입자의 증가와 함께 선형적으로 증가하였다(도 3a). 적층 수에 따른 초상자성 나노복합체 다층박막 필름에 대해 흡착된 나노입자 질량 당 자화값을 조사하였다. 그 결과 각각의 필름은 모두 약 90 emu?g^{-1}의 유사한 포화 자화값을 나타내었고, 이것은 초상자성 나노복합체 다층박막 필름의 자기적 커플링 현상이 수직이 아닌 수평 방향에 대한 입자들 간의 short-range 전자 교환과 long-range 정자기적 상호작용에 강하게 의존하고 있음을 나타낸다(도 3b).

[0055] 덴드리머와 BMPA 안정제를 포함한 스페이서는 근접한 나노입자들 간의 상호작용을 차단하기 위해서 충분한 공간이다. 게다가 나노입자 질량 당의 포화 자화값은 기존에 보고된 철 산화물을 기반으로 하는 다층박막 필름보다 상당히 높다. The magnetic anisotropy constant (K)는 초상자성 나노입자의 자화 방향을 변화시키기 위해 요구되는 에너지에 대한 상수이다[$K = 25k_B?T_B?V^{-1}$ (k_B : 볼쯔만 상수, T_B : blocking temperature, V : 초상자성 나노입자의 부피)].

[0056] 도 3c를 참고로 하면, 자성 필드 150 Oe를 가하면서 300 K 부터 5 K 까지 온도를 변화시킴에 따른 초상자성 나노복합체 다층박막 필름의 온도 의존성을 관찰한 데이터이다. Blocking temperature (T_B)는 Zero-field-cooling (ZFC)과 field-cooling (FC) 자화 곡선이 달라지기 시작하는 지점의 온도를 일컫는다. 초상자성 나노입자 와 나노복합체 다층박막 필름은 모두 T_B가 약 120 K에서 일치함을 확인할 수 있었고, 초상자성 나노입자는 3D로 적층이 되었음에도 불구하고 고유의 자기적 성질을 유지할 수 있음을 나타낸다. Fe_3O_4 초상자성 나노입자는 3D로 흡착 될 경우 입자들의 자기 모멘트 간의 강한 상호작용 때문에 주로 보다 높은 온도로 이동될 수 있다고 보고되어 있다. 예를 들면 절연체의 고분자 도움 없이 나노입자 다층박막 형성을 위한 Langmuir-Blodgett 방법의 경우이다. 하지만, LbL을 이용한 우리의 초상자성 나노복합체 다층박막 필름은 본래 나노입자의 자기적 성질을 유지할 우 있다. 그 이유는 삽입된 덴드리머와 BMPA 안정제는 자성 나노입자간의 dipolar 상호작용을 효과적으로 막을 수 있기 때문이다.

[0057] 9 nm 이하의 크기를 갖는 Fe_3O_4 초상자성 나노입자는 나노 사이즈 효과에 의해 약 50 MW?cm 이상의 높은 저항을 갖는다. 나노입자 펠렛에 대해 전압에 대한 전류값을 상온에서 측정했을 때, 전압의 극성에 의존하는 이극성 저항 변환 특성을 보였다. 도 4는 초상자성 나노복합체 다층박막 필름의 NRSM 특성을 나타내는 데이터이다. 사용된 BMPA 나노입자의 크기는 약 7 nm이고, 이것의 T_B 는 약 40 K 이다(도 11). 이극성 측정을 위해서, 100 mA의 제한된 컴플라이언스 전류와 함께 전압은 0 V 부터 -1.5 V 까지 스윕하였고, 그리고 다시 + 1.5 V 까지 스윕하였다. 도 4(a)에 나타낸 바와 같이, 초상자성 나노복합체 다층박막 필름에 인가된 전압의 극성이 변하게 될 때 [단계 (2)], OFF 단계인 낮은 전류 영역 [단계 (1)]은 -1.5 V 에서 급작스럽게 ON 단계인 높은 전류로 전환된다. 초상자성 나노입자의 적층 수가 증가함에 따라 주로 OFF 전류는 감소하게 된다. 왜냐하면 두께의 증가와 함께 나노복합체 다층박막 필름을 지나갈 수 있는 전기장은 감소할 수 있기 때문이다 (도 4a 및 도 12). 도 4b는 NRSM 소자가 10^5 초 그리고 200번 이상의 반복적인 측정까지 안정한 상태를 유지함을 보여주는 데이터이다. ON 전류에 대한 OFF 전류의 비는 약 10^3 이며, 이러한 소자는 100 ns 부터 1 μs 까지의 스위칭 스피드에서 문제없이 반복적으로 작동이 되었다 (도 4c 및 도 13). 가역적인 스위칭 특성과 큰 ON/OFF 비는 1년의 시간이

지나고서도 빠른 스위칭 스피드와 함께 뛰어난 전기적 특성을 유지하였다(도 14). 이러한 전기적 안정성은 열적으로 안정한 무기 나노입자로 이루어졌으며 또한 소수성을 갖는 다층박막 소자이기 때문에 가능한 것이다(도 15).

[0058] 초상자성 나노복합체 다층박막 필름의 전기적 거동을 이해하기 위하여 음전압으로 스윕된 영역의 전류-전압 그래프를 로그-로그 스케일로 변환해 보았다. 도 4d의 데이터를 통해 ON 영역에서의 I-V 관계는 SET 공정이 진행되는 동안 전자의 이동이 가능한 길이 형성되었음을 나타내는 기울기가 1.00 인 명백한 Ohmic 전도의 거동이 나타남을 확인할 수 있다. 하지만 OFF 영역에서의 전도 거동은 훨씬 복잡하게 설명된다. OFF 영역에 대해 변환된 그래프를 보면 space charge limited conduction (SCLC)와 유사한 전하이동의 거동을 보인다. SCLC 거동은 Ohmic 영역 ($I \propto V$), Child`s law 영역 ($I \propto V^2$), 그리고 급격한 전류의 증가 영역 등 총 세 가지의 다른 영역으로 나뉘어 질 수 있다. ON과 OFF 영역에서의 전도 거동이 다른 이유는 높은 전류가 흐를 수 있게 하는 전도 길이 소자 내에서 균일하게 분포되어 있는 것이 아니라 국부적으로 형성이 되고 있기 때문이라 할 수 있다.

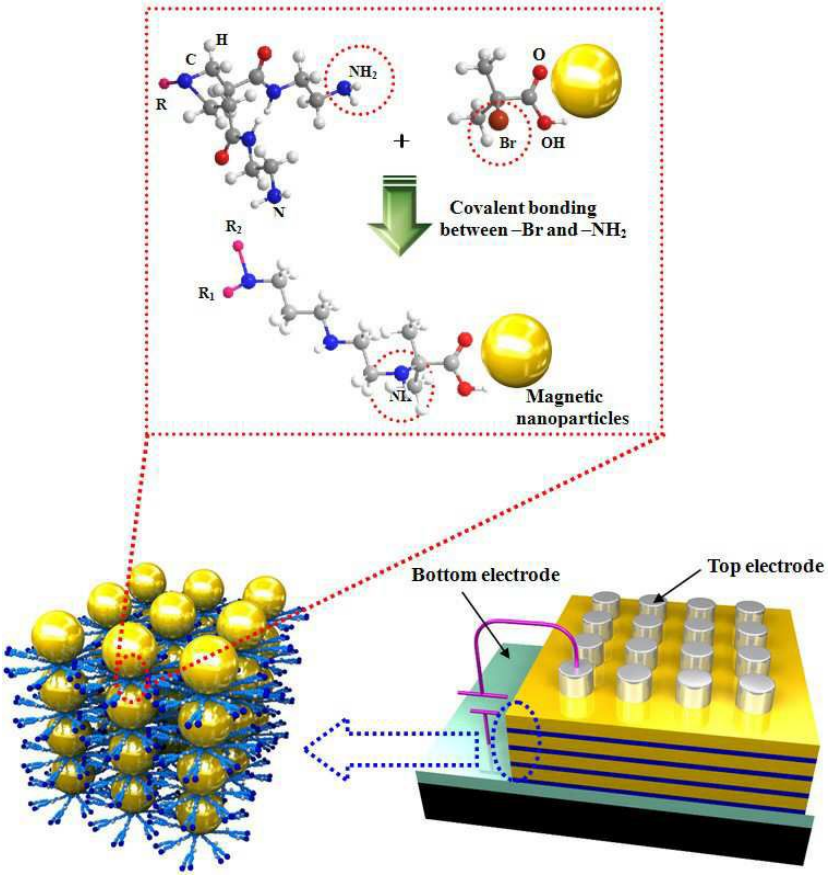
[0059] NRSM 소자

[0060] NRSM 소자에 대한 스위칭 메커니즘이 분명하게 밝혀져 있지 않지만, 우리의 시스템에 대해 가능한 메커니즘으로써 Memristor 모델을 제시할 수 있다. 상부 전극에 인가된 음전압은 초상자성 나노입자 격자 내에 있는 양전하 운반자 (Fe^{2+} and Fe^{3+})를 끌어당길 수 있다. 이 현상은 초상자성 나노입자 내에 음전하를 띄는 운반자 또는 1 nm 정도 되는 덴드리머 (또는 BMPA 안정제) 등의 유기물 층 등으로부터 양전하 운반자들이 터널링 현상에 의해 일어나게 된다. 즉 국부적으로 형성된 전도 길을 통해 전하가 이동할 수 있기 때문에 높은 전류 상태가 유지될 수 있다.

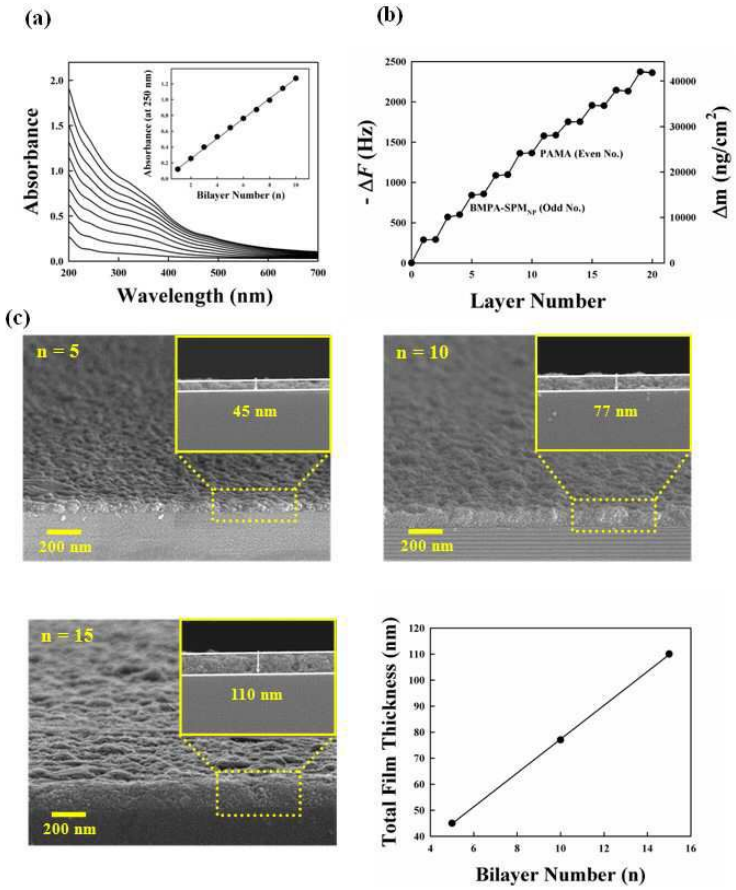
[0061] 이상과 같이, 초상자성 나노입자와 고분자 간의 나노복합체 다층박막 필름의 제조는 무극성 용매 내에서의 브롬과 아미노 그룹 간의 친핵성 치환 반응을 이용하여 제작하였다. 이러한 필름은 초상자성 나노입자의 자기적 성질을 유지하면서 흡착 밀도를 최대화시킬 수 있었다. 특히 초상자성 나노복합체 다층박막 필름은 10^3의 높은 ON/OFF 비율, 100 ns의 빠른 스위칭 스피드, 그리고 10^5 초 이상의 높은 안정성 등을 지니는 뛰어난 NRSM 특성을 보였다.

도면

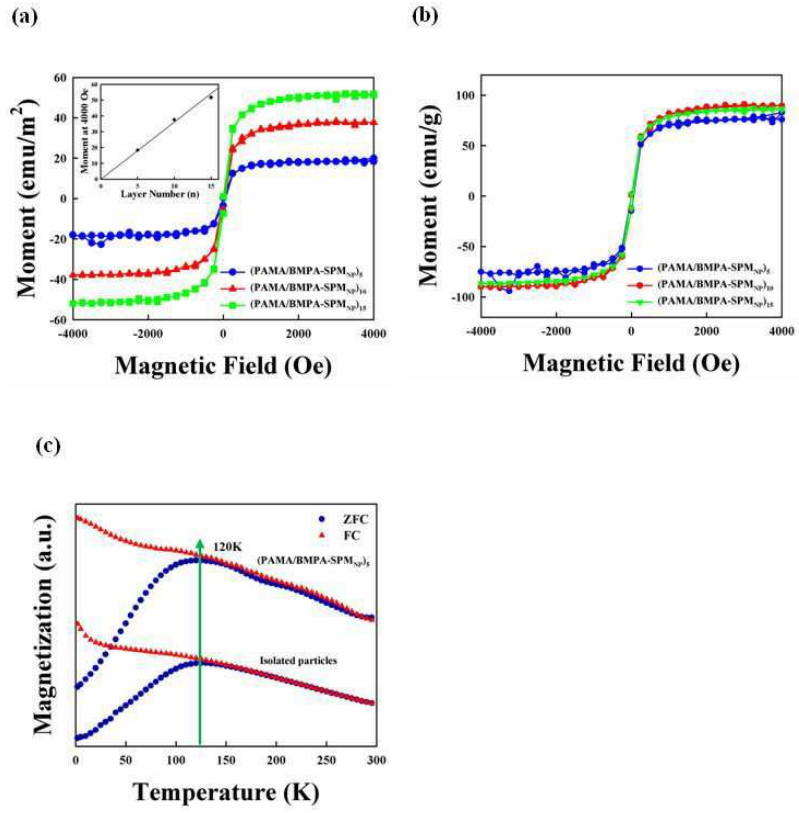
도면1


H
C
R
NH2
N
O
Br
OH
Covalent bonding
between –Br and –NH2
R2
R1
NH2
Magnetic
nanoparticles
Bottom electrode
Top electrode

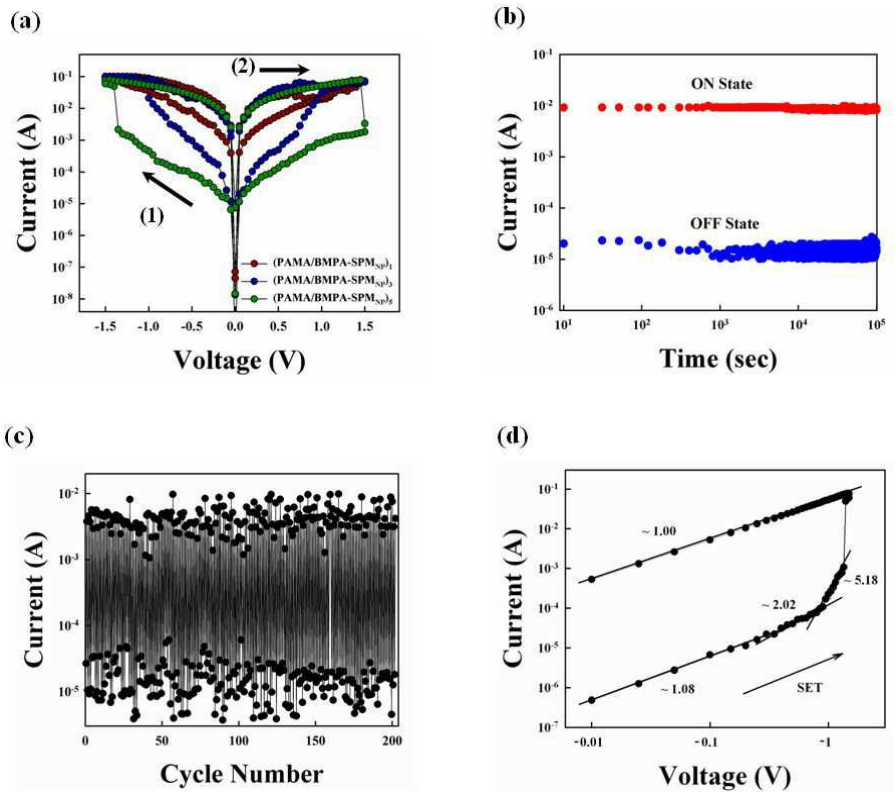
도면2


(a)
Absorbance
Wavelength (nm)
Absorbance (at 250 nm)
Bilayer Number (n)
(b)
- ΔF (Hz)
Δm (ng/cm²)
PAMA (Even No.)
BMPA-SPM$_{NP}$ (Odd No.)
Layer Number
(c)
n = 5
45 nm
200 nm
n = 10
77 nm
200 nm
n = 15
110 nm
200 nm
Total Film Thickness (nm)
Bilayer Number (n)

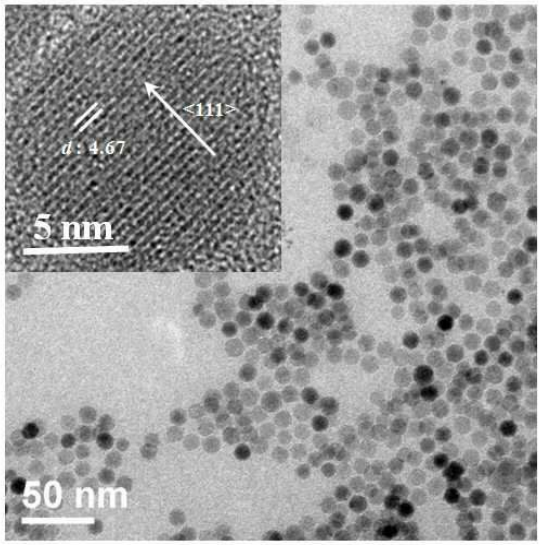
도면3


(a)
Moment (emu/m²)
Moment at 4000 Oe
Layer Number (n)
(PAMA/BMPA-SPM$_{NP}$)$_5$
(PAMA/BMPA-SPM$_{NP}$)$_{10}$
(PAMA/BMPA-SPM$_{NP}$)$_{15}$
Magnetic Field (Oe)
(b)
Moment (emu/g)
(PAMA/BMPA-SPM$_{NP}$)$_5$
(PAMA/BMPA-SPM$_{NP}$)$_{10}$
(PAMA/BMPA-SPM$_{NP}$)$_{15}$
Magnetic Field (Oe)
(c)
Magnetization (a.u.)
ZFC
FC
120K
(PAMA/BMPA-SPM$_{NP}$)$_5$
Isolated particles
Temperature (K)

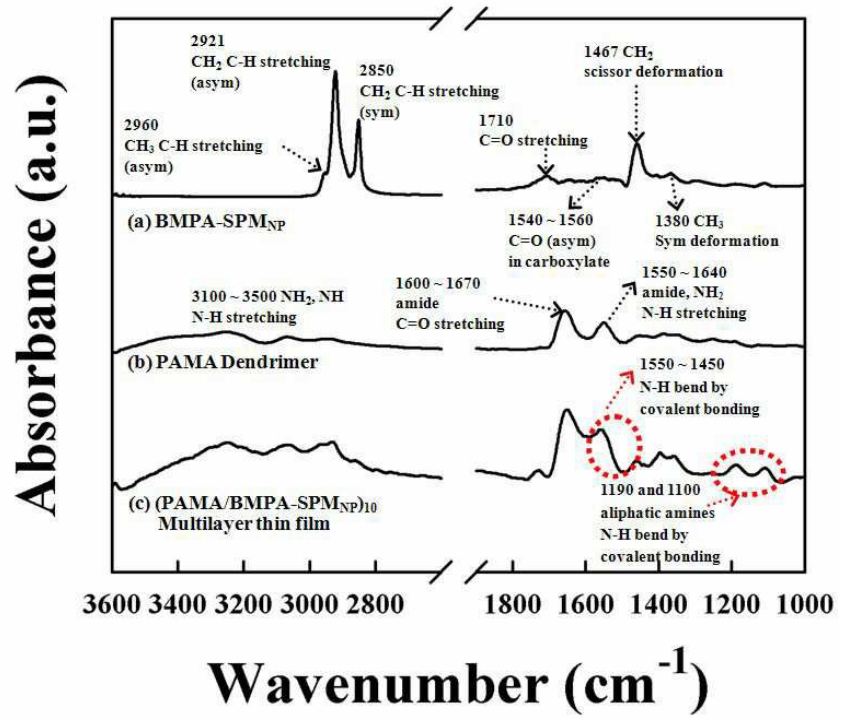
도면4


(a)
Current (A)
Voltage (V)
(2)
(1)
(PAMA/BMPA-SPM$_{NP}$)$_1$
(PAMA/BMPA-SPM$_{NP}$)$_3$
(PAMA/BMPA-SPM$_{NP}$)$_5$
(b)
Current (A)
Time (sec)
ON State
OFF State
(c)
Current (A)
Cycle Number
(d)
Current (A)
Voltage (V)
~ 1.00
~ 5.18
~ 2.02
~ 1.08
SET

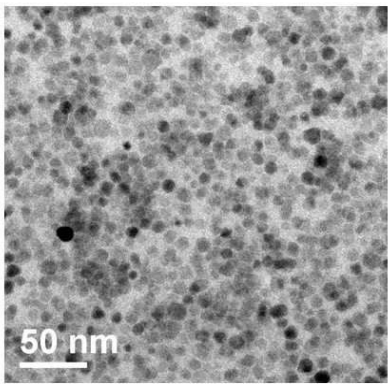
도면5

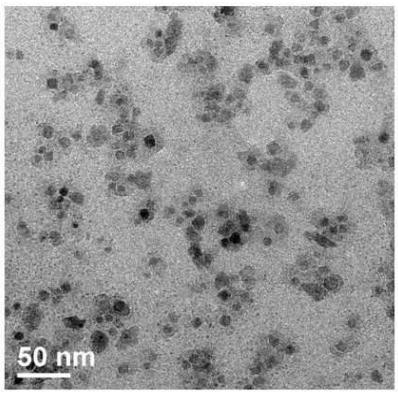

<111>
d : 4.67
5 nm
50 nm

도면6

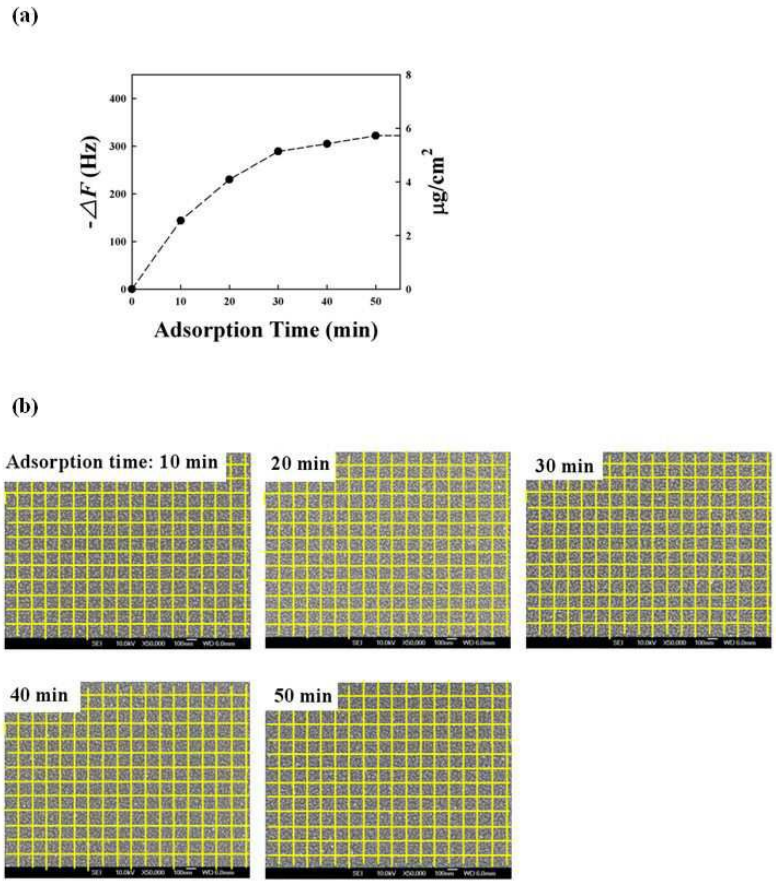

Absorbance (a.u.)
2921
CH2 C-H stretching
(asym)
2850
CH2 C-H stretching
(sym)
2960
CH3 C-H stretching
(asym)
1467 CH2
scissor deformation
1710
C=O stretching
(a) BMPA-SPMNP
1540 ~ 1560
C=O (asym)
in carboxylate
1380 CH3
Sym deformation
3100 ~ 3500 NH2, NH
N-H stretching
1600 ~ 1670
amide
C=O stretching
1550 ~ 1640
amide, NH2
N-H stretching
(b) PAMA Dendrimer
1550 ~ 1450
N-H bend by
covalent bonding
1190 and 1100
aliphatic amines
N-H bend by
covalent bonding
(c) (PAMA/BMPA-SPMNP)10
Multilayer thin film
3600 3400 3200 3000 2800
1800 1600 1400 1200 1000
Wavenumber (cm-1)

도면7

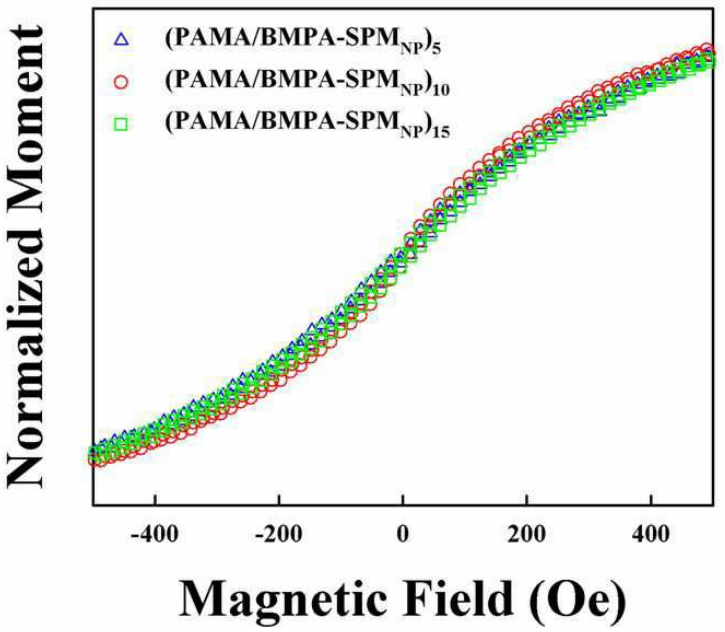

50 nm


50 nm

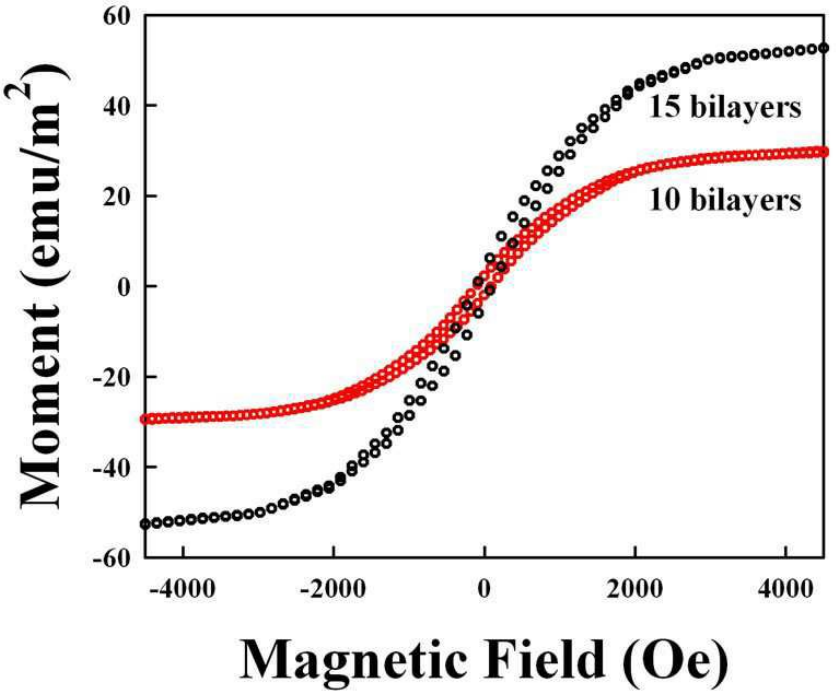
도면8


(a)
-ΔF (Hz)
μg/cm²
Adsorption Time (min)
(b)
Adsorption time: 10 min
20 min
30 min
40 min
50 min

도면9

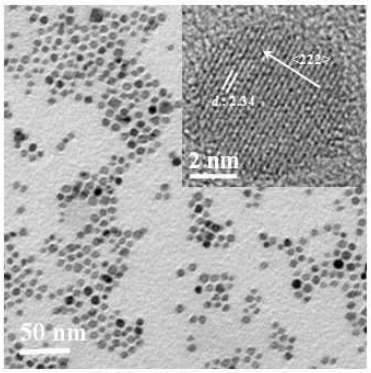

(PAMA/BMPA-SPM$_{NP}$)$_5$
(PAMA/BMPA-SPM$_{NP}$)$_{10}$
(PAMA/BMPA-SPM$_{NP}$)$_{15}$
Normalized Moment
-400
-200
0
200
400
Magnetic Field (Oe)

도면10

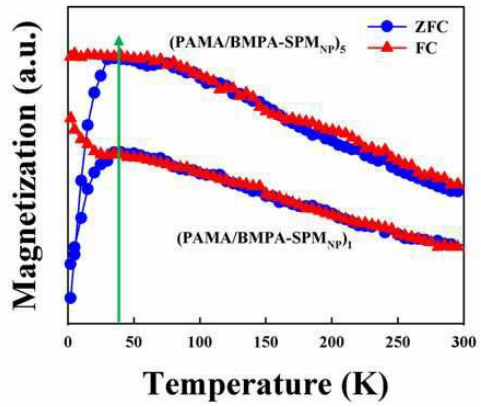

Moment (emu/m^2)
60
40
20
0
-20
-40
-60
-4000
-2000
0
2000
4000
15 bilayers
10 bilayers
Magnetic Field (Oe)

도면11

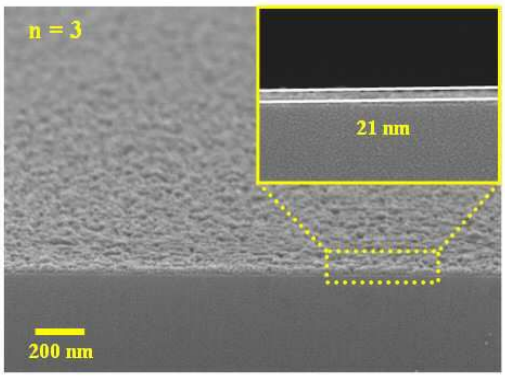
(a)

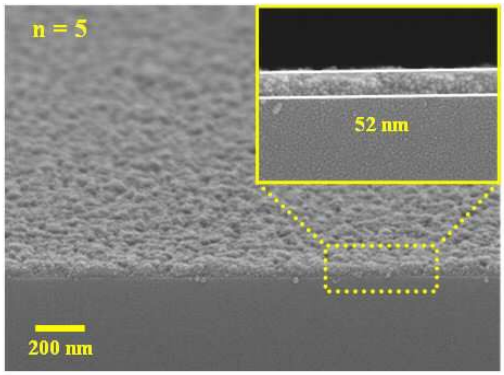

2 nm
50 nm

(b)

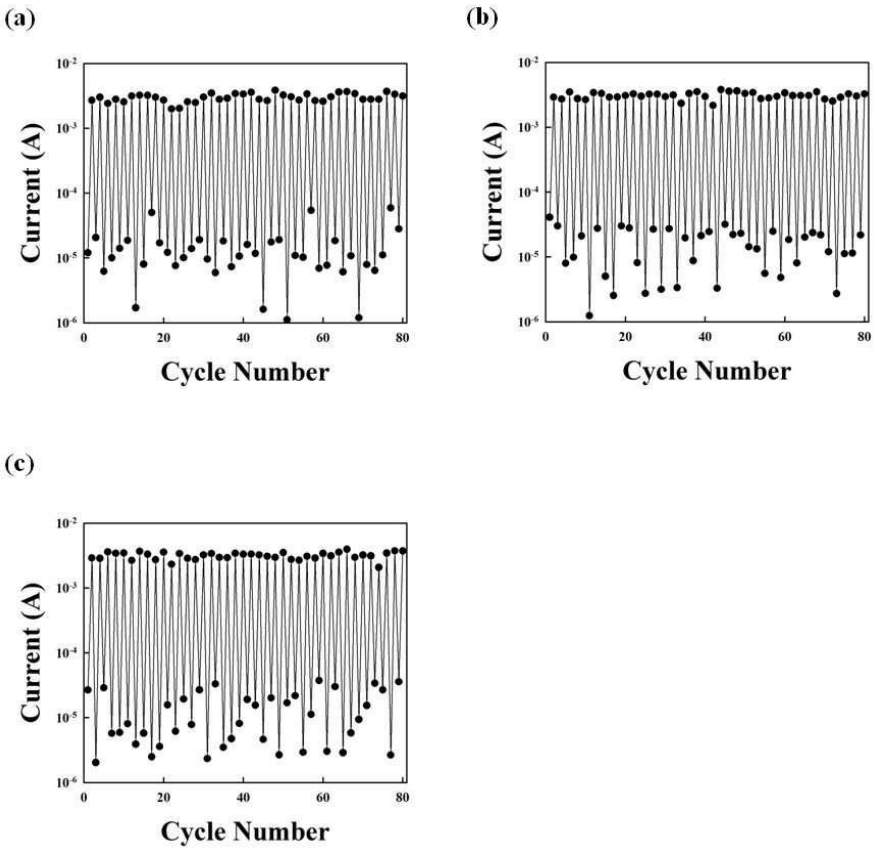

Magnetization (a.u.)
(PAMA/BMPA-SPM$_{NP}$)$_5$
ZFC
FC
(PAMA/BMPA-SPM$_{NP}$)$_1$
0
50
100
150
200
250
300
Temperature (K)

도면12

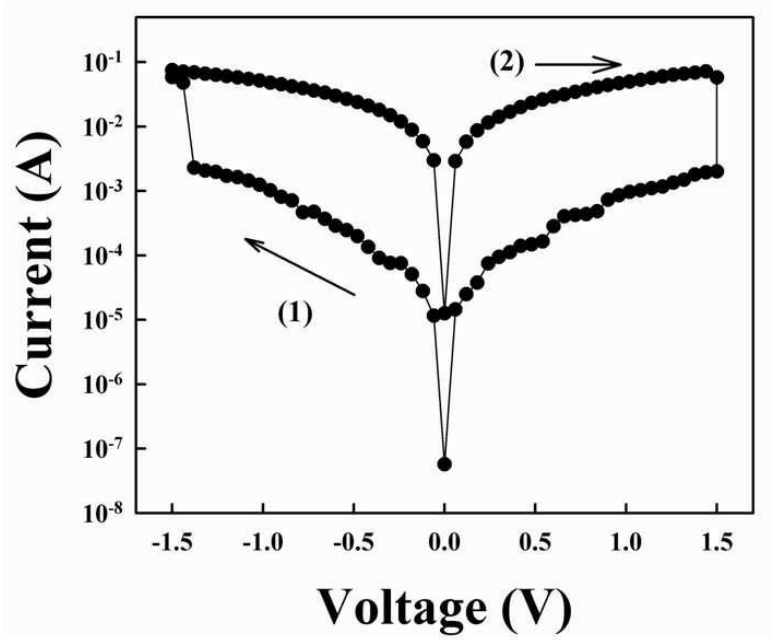




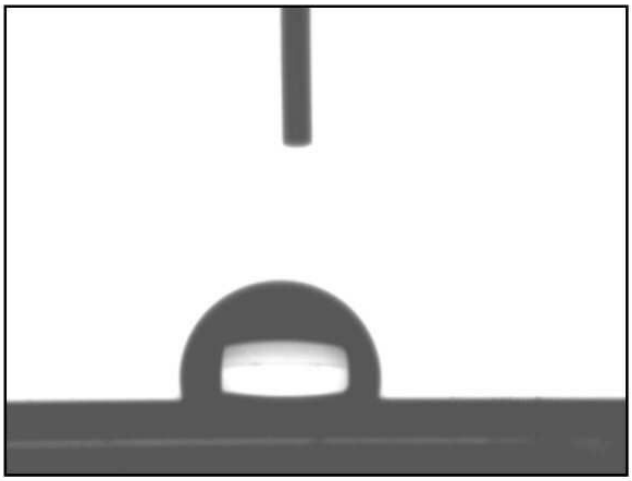
도면13



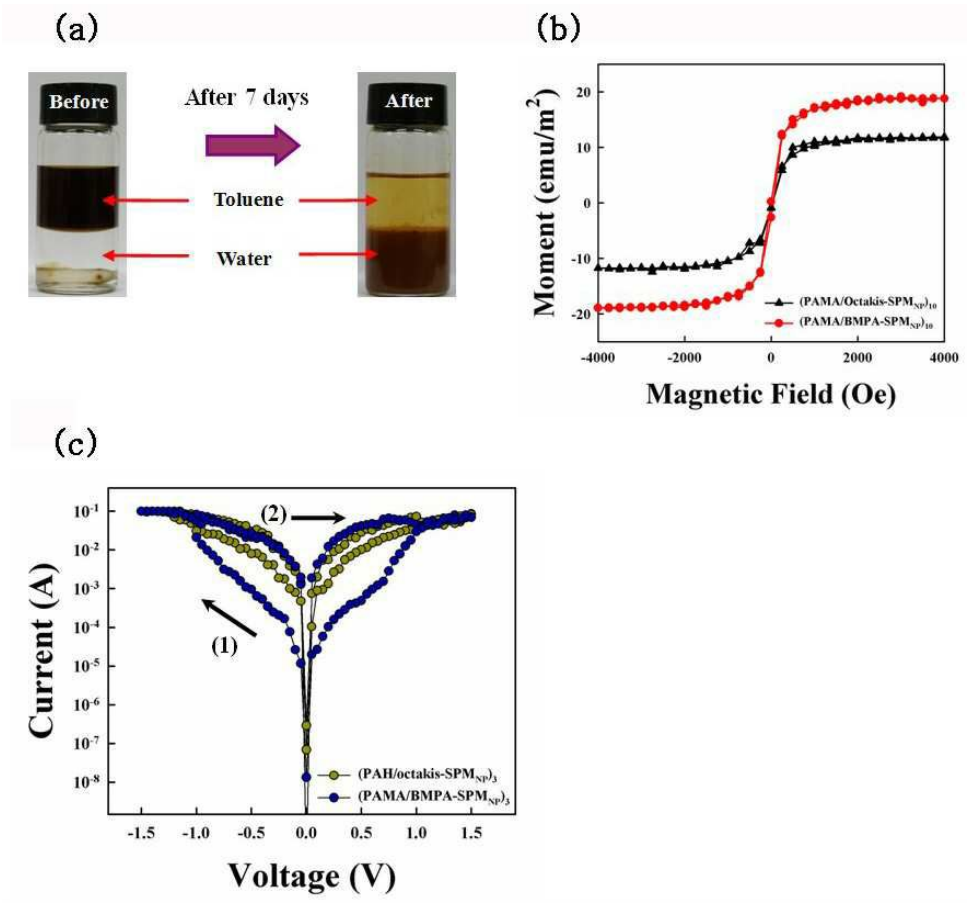
도면14



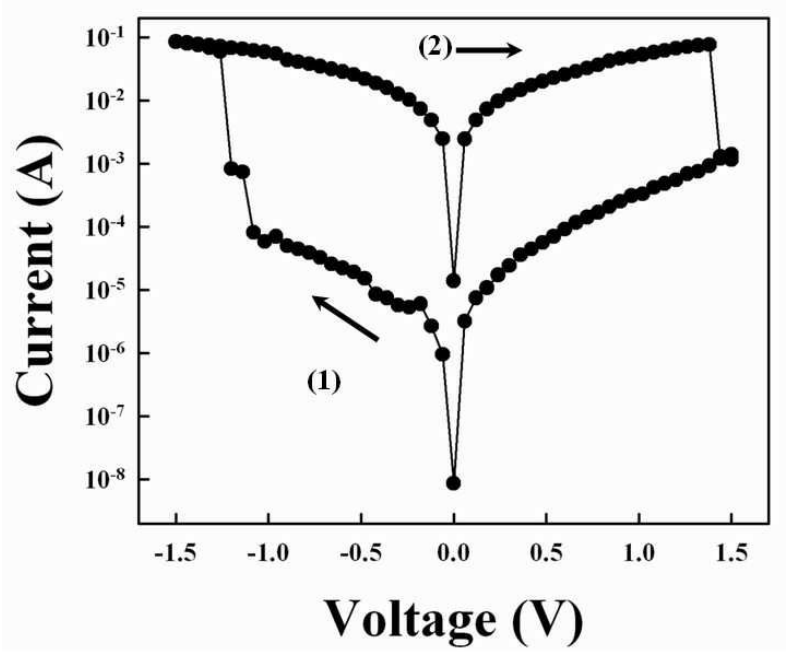
도면15



도면16


(a)
Before
After 7 days
After
Toluene
Water
(b)
Moment (emu/m^2)
Magnetic Field (Oe)
(PAMA/Octakis-SPM$_{NP}$)$_{10}$
(PAMA/BMPA-SPM$_{NP}$)$_{10}$
(c)
Current (A)
Voltage (V)
(1)
(2)
(PAH/octakis-SPM$_{NP}$)$_3$
(PAMA/BMPA-SPM$_{NP}$)$_3$

도면17


Current (A)
10-1
10-2
10-3
10-4
10-5
10-6
10-7
10-8
(2)
(1)
-1.5
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
Voltage (V)