



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년05월16일
(11) 등록번호 10-1034333
(24) 등록일자 2011년05월03일

(51) Int. Cl.

H01L 21/20 (2006.01) H01L 21/324 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(21) 출원번호 10-2009-0013423

(22) 출원일자 2009년02월18일

심사청구일자 2009년02월18일

(65) 공개번호 10-2010-0094136

(43) 공개일자 2010년08월26일

(56) 선행기술조사문헌

조진한, 김인표, "Resistive Switching Memory Devices...", 한국고분자학회 2008년도 추계 총회 및 학술대회, 2008. 10.

조진한, "Layer-by-Layer 자기조립다층박막의 정량적 분석 연구", 고분자 과학과 기술, 2008. 2.

(73) 특허권자

국민대학교산학협력단

서울특별시 성북구 정릉동 861-1 국민대학교내

(72) 발명자

김인표

서울특별시 은평구 대조동 231번지 삼성타운 101동 1005호

조진한

서울특별시 서초구 반포2동 한신1차(신반포)아파트 14동 108호

이찬우

경기도 수원시 권선구 권선동 유원보성아파트 614동 405호

(74) 대리인

김강욱

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 정성중

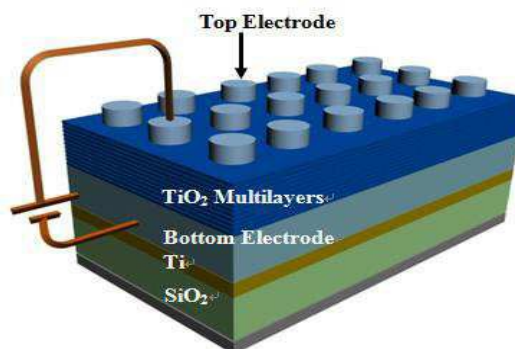
(54) 스위칭 소자 제조방법 및 이에 의하여 제조된 스위칭 소자

(57) 요약

스위칭 소자 제조방법 및 이에 의하여 제조된 스위칭 소자가 제공된다.

본 발명에 따른 스위칭 소자 제조방법은 부 전극 상에 양이온 고분자 박막 및 음이온인 티타늄 전구체 박막을 반복적으로 적층하여, 다층 박막을 제조하는 단계; 상기 다층박막을 열처리하여, 상기 다층박막의 티타늄 전구체 박막을 티타늄 산화물 박막으로 전환시키는 단계; 및 상기 다층 박막 상에 상부 전극을 적층하는 단계를 포함하며, 본 발명에 따른 스위칭 소자 제조방법은 금속 입자를 소자 내에 자유로이 삽입함으로써 유니폴라, 바이폴라 특성의 스위칭 소자를 자유로이 선택, 제조할 수 있다. 즉, 본 발명은 LbL 자기조립법에 의하여 제조된 다층 박막을 이용하여 전이금속 산화막 기반의 가변저항 메모리 소자를 구현하며, 특히 제조공정과 소자 특성 관점에서, 본 발명에 따른 스위칭 소자는 용액 공정으로 형성하는 유기물 소자와 진공 증착에 의한 무기물 재료 기반의 소자가 갖는 장점을 모두 갖는다. 또한 본 발명에 따른 스위칭 소자의 제조방법은 대면적 스위칭 소자의 제조를 가능하게 하며, 조절 가능한 전기적 성질을 가지면서 용액 공정으로 제조가 가능한 무기재료 기반의 가변저항 스위칭 메모리 소자를 제작하는 새로운 방법을 제공할 수 있다. 더 나아가, 상기 방법에 의하여 제조된 스위칭 소자는 7개월 이상 동안 전기적 안정성을 가지므로, 매우 안정되고, 신뢰성 있는 스위칭 소자로서 사용될 수 있다.

대표도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10030559

부처명 지식경제부

연구관리전문기관

연구사업명 반도체기반 기술개발사업

연구과제명 차세대 고성능 유기나노소재 및 프린팅 공정기술 개발

기여율

주관기관 서울대학교

연구기간 2008년 1월 1일 - 2008년 12월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

하부 전극 상에 고분자 박막 및 티타늄 전구체 박막을 반복적으로 적층하여, 다층 박막을 제조하는 단계;

상기 다층박막을 열처리하여, 상기 다층박막의 티타늄 전구체 박막을 티타늄 산화물 박막으로 전환시키는 단계; 및

상기 다층 박막 상에 상부 전극을 적층하는 단계를 포함하며, 여기에서 상기 다층박막의 열처리는 무산소 조건인 질소 분위기하에서 수행되는 열처리 단계와, 상기 질소 분위기 하에서 수행된 열처리 단계 후 산소 분위기 하에서 수행되는 열처리 단계로 이루어진 것을 특징으로 하는 스위칭 소자 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 다층박막은 LbL 자기조립법에 의하여 적층되는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 고분자는 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(PAH)이고, 상기 티타늄 전구체는 티타늄(IV) 비스(암모늄 락테이트)디하이드록사이드(TALH)인 것을 특징으로 하는 스위칭 소자 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 다층박막은 금속 나노입자를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 금속 나노입자의 삽입량에 따라 상기 스위칭 소자의 바이폴라 특성을 조절하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자 제조방법.

청구항 7

제 1항 내지 제 3항, 제 5항 또는 제 6항 중 어느 한 항에 따른 스위칭 소자 제조방법에 의하여 제조된 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 스위칭 소자는 상, 하부 전극 및 상기 전극 사이에 게재되는 다층박막을 포함하며, 상기 다층박막은 티타늄 산화물 박막 및 고분자 박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 티타늄 산화물 박막은 티타늄(IV) 비스(암모늄 락테이트)디하이드록사이드(TALH)를 열처리함으로써 제조된 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 다층박막은 금속나노입자를 더 포함하며, 상기 스위칭 소자는 상기 다층박막의 층수가 증가할수록 스위칭 소자의 ON/OFF 비율이 증가하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 스위칭 소자 제조방법 및 이에 의하여 제조된 스위칭 소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 종래 기술에 비하여 경제적이고 효과적인 방식의 스위칭 소자 제조를 가능하게 하며, 더 나아가, 금속 입자를 소자 내에 자유로이 삽입함으로써 유니폴라, 바이폴라 특성의 스위칭 소자를 자유로이 선택, 제조할 수 있는 스위칭 소자 제조방법 및 이에 의하여 제조된 스위칭 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 가변저항 스위칭 메모리 소자는 10^3 이상의 높은 on-off 비, 낮은 구동 전압 그리고 빠른 스위칭 스피드와 같은 우수한 메모리 성능 때문에 많은 관심을 받고 있다. 이와 같은 스위칭 메모리 소자로서 진공 증착 공정을 통하여 증착되는 TiO_2 , $SrTiO_x$ 또는 NiO 같은 전이금속 산화막이 가변저항 메모리 소자의 재료로서 광범위하게 사용되었다. 상기 가변저항 스위칭 메모리 소자의 스위칭 거동은 재료 구조와 전기적인 측정장치에 따라, 가해진 전압의 극성에 의존하는 바이폴라 스위칭 거동(즉, 전자와 정공, 두 개의 캐리어가 사용되는 형태) 또는 전압의 극성에 의존적이지 않는 유니폴라 스위칭(하나의 캐리어만이 사용되는 형태) 거동이 있다.

[0003] 이와 같은 스위칭 소자에 있어서, 전이금속 산화막을 제조하는 진공 증착 공정은 비록 무기 재료의 우수한 열적 안정성 그리고 대기 중에서의 내구성을 가지고 있지만, 간단한 제조 공정으로 저가에 대면적으로 소자를 형성하는 것이 상당히 어렵다는 문제가 있다. 이는 진공 공정이 갖는 근본적인 한계와 일맥 상통하는 것으로, 대면적화는 결국 큰 용량의 진공 챔버를 요구하므로, 비경제적이다. 또한, 종래 공정은 차세대 가변저항 메모리 소자가 요구하는 다양한 전기적 활성 물질의 특성을 충족시키는데에는 한계가 있다.

[0004] 따라서, 이에 대한 대안으로 용액 상태의 고분자를 차세대 비휘발성 메모리 소자의 활성층으로 형성하는 공정이 대두되었는데, 용액 상태에 고분자 물질을 사용하는 경우 스핀 코팅과 같은 비교적 단순한 공정에 의하여 전이금속막을 간단히 기판상에 형성할 수 있기 때문이다. 하지만, 이러한 메모리 소자 제조공정 또한 고질적인 문제가 있는데, 첫째로, 유기 매트릭스 사이에 다양한 금속성분의 삽입을 조절함으로써 전기적 특성을 조절하는 것이 사실상 어렵기 때문에, 다양한 소자 특성을 달성하는 데 있어서는 실용적이지 않다.

[0005] 예를 들어, 알칸티올(alkanethiol)로 안정화된 금속 나노입자는 폴리스티렌(PS)과 같은 다양한 폴리머 물질에서 분산되기 어려운데, 이는 상기 물질 간의 열역학적으로 불안정한 결합에 기인한다. 만약 폴리머 물질에 알칸티올과 같은 나노입자를 분산시키는 경우 상기 나노입자는 폴리머 매트릭스 안에서 응집되기 때문이다. 현재 많은 금속 나노입자를 가지고 있는 유기 비휘발성 메모리 소자가 발표되었지만, 이러한 분산 현상은 심각하게 고려되지 않았다는 문제가 있다.

[0006] 또한 유기 재료는 무기 재료와 견줄만한 높은 메모리 성능과 환경에 대한 안정성이 필요한데, 바람직한 재료는 차세대 비휘발성 메모리 소자의 실현을 위한 요구사항을 고려하여, 가변저항 메모리 소자는 유기와 무기 재료의 주요장점을 가지고 있을 뿐만 아니라, 우수한 메모리 특성도 보여야 하지만, 현재까지 상기 문제를 해결하기 위한 기술이 제안되거나, 개시되지 않은 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 다양한 전기적 특성의 가스위칭 소자를 효과적이고, 경제적인 방식으로 제조할 수 있는 스위칭 소자 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 유니폴라/바이폴라 특성을 자유로이 구현할 수 있는 스위칭 소자를 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

[0009] 상기 첫 번째 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하부 전극 상에 고분자 박막 및 티타늄 전구체 박막을 반복적으로 적층하여, 다층 박막을 제조하는 단계; 을 반복적으로 적층하여, 다층 박막을 제조하는 단계; 상기 다층박막을 열처리하여, 상기 다층박막의 티타늄 전구체 박막을 티타늄 산화물 박막으로 전환시키는 단계; 및 상기 다층 박막 상에 상부 전극을 적층하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자 제조방법을 제공하며, 상기 다층박막은 LbL 자기조립법에 의하여 적층된다. 본 발명의 일 실시예에서 상기 고분자는 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(PAH)이고, 상기 티타늄 전구체는 티타늄(IV) 비스(암모늄 락테이트)디하이드록사이드(TALH)이다. 또한, 상기 다층박막은 금속 나노입자를 더 포함하며, 상기 금속 나노입자의 삽입량에 따라 상기 스위칭 소자의 바이폴라 특성을 조절할 수 있으며, 상기 열처리 단계는 무산소 조건하에서 수행되는 단계를 포함한다.

[0010] 상기 두 번째 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 상기 스위칭 소자 제조방법에 의하여 제조된 스위칭 소자를 제공하며, 상기 스위칭 소자는 상, 하부 전극 및 상기 전극 사이에 게재되며, 티타늄 산화물 박막 및 고분자 박막을 포함하는 다층박막을 포함하는 스위칭 소자를 제공한다. 본 발명의 일 실시예에서 상기 티타늄 산화물 박막은 티타늄(IV) 비스(암모늄 락테이트)디하이드록사이드(TALH)을 열처리함으로써 제조된 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 일 실시예에서 상기 다층박막은 금속나노입자를 더 포함하며, 상기 스위칭 소자는 상기 다층박막의 층수가 증가할수록 스위칭 소자의 ON/OFF 비율이 증가한다.

효 과

[0012] 본 발명에 따른 스위칭 소자 제조방법은 종래 기술에 비하여 경제적이고 효과적인 방식의 스위칭 소자 제조를 가능하게 하며, 더 나아가, 금속 입자를 소자 내에 자유로이 삽입함으로써 유니폴라, 바이폴라 특성의 스위칭 소자를 자유로이 선택, 제조할 수 있다. 즉, 본 발명은 LbL 자기조립법에 의하여 제조된 다층 박막을 이용하여 전이금속 산화막 기반의 가변저항 메모리 소자를 구현하며, 특히 제조공정과 소자 특성 관점에서, 본 발명에 따른 스위칭 소자는 용액 공정으로 형성하는 유기물 소자와 진공 증착에 의한 무기물 재료 기반의 소자가 갖는 장점을 모두 갖는다. 또한 본 발명에 따른 스위칭 소자의 제조방법은 대면적 스위칭 소자의 제조를 가능하게 하며, 조절 가능한 전기적 성질을 가지면서 용액 공정으로 제조가 가능한 무기재료 기반의 가변저항 스위칭 메모리 소자를 제작하는 새로운 방법을 제공할 수 있다. 더 나아가, 상기 방법에 의하여 제조된 스위칭 소자는 7 개월 이상 동안 전기적 안정성을 가지므로, 매우 안정되고, 신뢰성 있는 스위칭 소자로서 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 도면 및 실험예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 하지만, 하기 도면 및 실험예는 모두 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 이에 본 발명이 제한되거나 한정되지 않는다. 또한 본 명세서에서 가변저항 메모리 소자는 스위칭 소자와 동일한 의미로 해석되며, 이는 본 발명의 범위에 속한다. 또한 본 발명의 아래 첨자의 숫자는 다층의 층수를 의미하며, Pt_{NP}는 백금 나노입자를 의미한다.

[0014] 본 발명은 상술한 바와 같이 티타늄 산화물 및 고분자 박막으로 이루어진 다층박막을 가변저항 메모리 소자, 즉, 스위칭 소자의 새로운 구성요소로 제공한다. 즉, 본 발명은 LbL(Layer by Layer)으로 분리워지는 다층박막을 이용하여, 매우 효과적이고 우수한 특성의 스위칭 소자를 제조하는데, 본 발명은 특히 layer-by-layer(LbL) 자기 조립 방법을 사용하여 상기 다층박막을 제조하는 경우, 조절 가능한 전기적 특성을 갖는 유기/무기 조성의 박막을 쉽게 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 기판의 크기와 모양에 상관없이 박막 두께, 조성, 그리고 표면 기능을 조절할 수 있는 점에 착안한 것이다. 여기에서 LbL 자기조립 다층박막은 박막 상호 간의 인력(정전기적 인력, 수소결합, 공유결합)을 통하여 다층박막을 제조하는 방법이며, 본 발명에서 상기 LbL 자기 조립 방법에 의하여 제조된 다층박막은 가변저항 메모리 소자(스위칭 소자)의 전기적 특성을 손쉽게 조절할 수 있는 효과를 발생시키며, 이하 실험예에서 보다 상세히 설명된다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에서는 열처리 공정에 따라 조절 가능한 나노구조, 낮은 소비 전력과 적절한 가변저항 특성을 갖는 TiO₂ 다층박막을 제조하기 위하여 백금 전극(하부 전극) 상에 LbL 기술을 이용한 티타늄 전구체 및폴

리아릴아민하이드로클로라이드(poly(allylamine hydrochloride, PAH)의 다층박막을 용액담지법에 의하여 적층하게 된다. 이러한 용액 기반 기술에 의하여 본 발명은 대면적의 스위칭 메모리 소자를 간단히 제조할 수 있게 한다. 또한 본 발명은 TiO_2 나노조성 사이에 손쉽게 금속 나노입자의 삽입하여 스위칭 소자 거동 특성을 유니폴라에서 바이폴라 스위칭 현상으로 변환시키며, 본 발명에 따른 스위칭 소자 제조방법은 더 많은 나노입자를 삽입함에 따라 바이폴라 특성을 더욱 증가시킬 수 있으며, 심지어는 금속 특성까지 유도할 수 있다.

[0016] 이하 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0017] 실시예 1

[0018] 실시예 1-1

[0019] 재료

[0020] 본 발명에서는 티타늄 전구체로서 음전하 특성을 갖는 티타늄(IV) 비스(암모늄 락테이트)디하이드록사이드(TALH)(Titanium(IV) bis (ammonium lactate)dihydroxide (TALH))와 양전하 특성을 갖는 고분자인 폴리(알릴아민 하이드로클로라이드)(poly(allylamine hydrochloride) (PAH)($M_w=70000$))를 사용하였다 (도 1 참조). 음전하의 백금 나노입자(Pt_{NP})는 싸이트레이트 환원법을 이용하여 합성하였는데, 이를 간략히 설명하면, 먼저 1.79mM의 $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 250mL을 상온에서 완전히 녹을 때까지 계속 교반하였다. 이후 68mM 나트륨 시트레이트(sodium citrate) 20mL와 70mM NaBH_4 1mL를 연속적으로 첨가하면 용액의 색은 어두운 노란색에서 어두운 갈색으로 변한다. 투과전자현미경(TEM)으로 관찰한 결과 합성된 백금 나노입자의 직경은 약 5.8 ± 1 nm이다. 이들 나노입자들은 pH 3.5인 수용액에서 분산시킨다.

[0021] 실시예 1-2

[0022] Layer-by-Layer(LbL) 자기조립 방법(self-assembly method)을 이용한 TiO_2 박막 형성

[0023] 본 실험예에서는 LbL 자기조립 방법 중 하나인 용액 담지법에 의하여 다층박막을 적층하였다. 본 실험예에서 사용한 PAH는 1mg/mL이고, TALH는 50mg/mL이다. 실리콘(Si) 위에 백금 코팅된 기판에 UV 조사를 수행하며, 상기 기판이 음전하 표면을 갖도록 한다. 음전하로 표면 개질된 기판을 처음에는 양전하인 PAH 용액(0.5M NaCl)에 10분 동안 담지하고, DI(DeIonized) 물에 담지하여 2번 세척한 뒤, 상기 PAH 박막 상에 음전하인 TALH 박막을 적층시켰는데, 이는 상술한 담지, 세척과정을 통하여 이루어진다. 이러한 과정을 반복하여 복수 층의 $(\text{PAH}/\text{TALH})_n$ 다층박막을 제조하였다. 또한 음전하의 백금 나노입자의 선택적 삽입은 $(\text{PAH}/\text{TALH})_{n=1,3,6,9,12}/\text{PAH}$ 코팅된 기판 위에 60분 동안 담지시킴으로써 흡착시켰다.

[0024] 상기 공정을 원하는 두께까지 흡착되도록 반복하였는데, 이후 형성된 다층박막을 무산소 조건인 질소 분위기 하에서 450℃로 2시간 동안 열처리를 한 후, 다시 추가적으로 같은 온도 조건에서 산소 분위기로 4.5시간 열처리한다. 상기 열처리 공정을 통하여 특히 티타늄 전구체인 TALH는 티타늄 산화물(TiO_2)로 전이되는데, 특히, 본 발명은 상기 열처리 과정, 특히 무산소 조건인 질소 분위기 하의 열처리로써 얻어진 티타늄 산화물은 적절한 수준의 불순물(impurity)을 가지게 되므로, 상기 티타늄 산화물층이 저항 변화 거동의 활성층으로 효과적이라는 점에 기초한 것으로, 이하 실험예를 통하여 보다 상세히 설명된다.

[0025] 실시예 2

[0026] 실험 방법

[0027] 수정진동저울(Quartz Crystal Microgravimetry(QCM)) 측정

[0028] 상기 LbL 공정의 각 흡착공정 후 흡착된 물질의 질량을 조사하기 위해 QCM 장치(QCM200, SRS)를 사용하였다. 사용한 QCM 전극의 공진 진동수는 5MHz이다. PAH와 백금 나노입자의 흡착 질량 (Δm)은 QCM 진동수 (ΔF)의 변화를 Sauerbrey 식을 이용하여 계산할 수 있다. [Sauerbrey equation, $\Delta F(\text{Hz}) = -56.6 \times \Delta m_A$ (Δm_A 는 quartz 단위 면적당 질량변화($\mu\text{g}/\text{cm}^2$))을 이용한다.

- [0029] TiO₂ 나노조성의 다층박막의 표면 구조
- [0030] 실리콘 기판 위에 백금 나노입자가 삽입되지 않은 열처리 후의 (PAH/TiO₂)_n 다층박막의 표면구조와 거칠기를 탭핑(tapping)모드의 원자력 현미경(atomic force microscope(AFM))을 이용하여 측정한다.(SPA400, SEIKO)
- [0031] 결정구조 및 화학적 조성 분석
- [0032] LbL 자기조립된 TiO₂의 결정 구조는 상온에서 X-ray diffraction(XRD, Bruker D8 Discover, Germany)를 이용하여 조사한다. 파장이 1.54Å인 Cu K α 를 이용하여 15° ~ 60° 범위의 2 θ 내에서 측정한다. 또한 단면 투과전자 현미경(transmission electron microscopy (TEM, JEOL 3000kV))를 이용하여 TiO₂의 결정 구조와 나노조성의 다층박막의 내부 구조를 분석한다. Ti 이온의 결합 상태와 잔여 탄소 원소의 존재는 X-레이 광전자 현미경(photoelectron microscopy (XPS, Sigma Probe))를 통하여 확인한다.
- [0033] 가변저항 메모리 소자의 제작
- [0034] 본 발명에 제조된 모든 소자는 Si 위에 100nm 두께의 SiO₂가 있는 기판을 이용한다. 하부전극으로 사용되는 백금(Pt)를 DC 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)을 이용, 증착하기 전에, Pt와 SiO₂/Si와의 접촉성을 고려하여 Ti를 DC 마그네트론 스퍼터링으로 20nm 두께로 증착한다. 백금 코팅된 Si 기판 위에 (PAH/TALH)_n 다층박막을 상술한 방법에 따라 적층하고, 상기 다층 박막을 열처리하여 TiO₂ 나노조성의 다층박막으로 전환한다. 열처리 후, 섀도우 마스크(shadow mask)를 이용하여 100 μ m의 직경을 갖는 상부전극(Ag)을 형성하여 소자를 완성한다. LbL 자기 조립된 TiO₂를 이용하여 형성된 자기조립된 소자의 저항 스위칭 거동을 관찰하기 위하여 전류-전압(I-V) 곡선을 Semiconductor Parameter Analyzer (SPA, Agilent 4155C) 장비를 이용하여 대기 중에서 측정한다. 가해주는 전압의 간격에 따른 높고 낮은 전류상태는 SPA(HP 4155A)와 pulse generator(Agilent 81104A)를 이용한다. 또한 나노미터 크기의 국부적인 전기적 특성을 분석하기 위하여 current sensing atomic force microscopy(CS-AFM, e-sweep, SEIKO)을 사용하여 전도성 팁을 이용하여 컨택 모드로 측정한다.
- [0035] 실험예 1
- [0036] LbL 박막 구조 관찰
- [0037] 석영 기판 위에 양이온인 PAH와 음이온인 TALH(도 1 참조)를 정전기적 인력을 이용하여 LbL 자기 조립하여 박막을 성장시키고, 이를 흡광계(UV-vis spectroscopy)를 이용하여 관찰하였다.
- [0038] 도 2는 (a) (PAH/TALH)_n 다층박막의 적층 수(n)를 증가함에 따른 흡광도. (a)에 삽입된 그림은 층수를 증가함에 따라 241nm에서 측정된 TALH의 흡광도, (b)PAH/TALH 다층박막을 1부터 30까지 증가시키면서 측정된 주파수와 질량 변화, (c)열처리 온도에 따른 TALH의 열중량(TGA) 분석, (d) (PAH/TALH)_n 다층박막의 열처리 전후의 전체 두께변화를 나타내는 그래프이다.
- [0039] TALH에 의해 생기는 흡광 피크(241nm)의 균일한 성장은 PAH/TALH 다층박막이 성장하면서 층당 흡착되는 TALH의 양이 일정함을 알려준다(도 2(a)). 도 2의 (a) 안에 삽입된 그래프는 PAH/TALH를 주기적으로 증가시켰을 때, 241nm에서 측정된 흡광도가 선형적으로 증가함을 나타낸다.
- [0040] 또한, 수정 진동 저울(Quartz Crystal microgravimetry(QCM)) 측정을 통하여 다층박막에서의 PAH와 TALH의 흡착된 양을 정량적으로 분석하였는데, 도 2의 (b)는 층수를 증가함에 따라 PAH와 TALH의 흡착된 질량 변화(Δm)와 주파수 변화(Δf)를 나타내는데, 여기서 흡착된 질량 변화는 Sauerbrey 식을 이용하여 주파수 변화로부터 계산된다. 상기 결과로부터 PAH와 TALH의 LbL 자기 조립 다층박막은 규칙적인 다층박막 특성을 가지며, 이때 고대

로 흡착되는 PAH와 TALH는 8 ± 2 Hz, 41 ± 4 Hz의 주파수 변화가 있고, 이는 141 ng/m^2 , 724 ng/m^2 의 질량 변화를 나타내었다. 상기 실시예는 상술한 바와 같이 용액 담지법을 통하여 다층박막을 형성하였으나, 또 다른 LbL 자기 조립 공정의 회전 코팅법을 이용하는 경우, 질서정연한 유기/유기 또는 유기/무기 다층 구조를 쉽고 빠르게 제조할 수 있다.

[0041] 또한 PAH/TALH 다층박막을 450°C 에서 열처리한 경우, TiO_2 다층박막은 TALH 층당 45%의 질량 손실이 있고, 이 과정을 통하여 상기 TALH 박막은 열 분해된 유기 물질을 보유한 TiO_2 조성의 다층박막으로 쉽게 변환된다 (도 2(c)). 이때 PAH의 열적 분해 온도는 약 240°C 이다. 그리고, TiO_2 다층박막의 전체 두께는 열처리 전의 두께의 약 53%로 줄어들었다 (도 2(d)). 이러한 현상들은 TALH의 TGA 분석을 통하여 450°C 에서 열처리한 LbL 박막 안에 열적 분해된 유기물로부터 약 20% 정도의 잔여 탄소를 가지고 있음을 보여준다. 따라서, TiO_2 조성의 박막이 저항 변화 거동을 보이는 활성층으로 구동할 수 있음을 가리킨다.

[0042] 실험예 2

[0043] TiO_2 박막 분석

[0044] 다층박막의 열처리 후, LbL-조립 TiO_2 박막의 결정구조를 조사하기 위하여 X-ray 회절(XRD)과 단면 HR-TEM을 이용한다.

[0045] 도 3은 (a) TALH로 형성된 TiO_2 분말(A), 원자층 증착공정(atomic layer deposition(ALD))로 증착한 TiO_2 (B), 본 발명의 LbL 자기 조립하여 형성된 TiO_2 나노조성의 다층박막(C)의 X-ray diffraction(XRD) 패턴을 나타내며, (b) LbL 자기 조립된 TiO_2 나노조성의 XPS 스펙트럼이다.

[0046] 도 3을 참조하면, TALH를 열처리하여 형성된 TiO_2 분말과 원자층 증착 공정(ALD)으로 성장시킨 TiO_2 박막의 X-ray diffraction(XRD) 패턴에서는 (101) 피크가 (004) 피크에 비하여 상대적으로 강하게 관찰되는데, 이는 일반적인 아나타제 결정에서 나오는 결과이다. 반면에 본 발명의 LbL-자기조립 TiO_2 박막에서는 강한 (004) 피크와 상대적으로 낮은 (101) 피크 그리고 루타일 결정의 (210) 피크가 관찰된다. 이러한 결과는 LbL-자기조립 TiO_2 박막의 구조가, 인접한 PAH 사이에서의 TALH의 제한된 결정 성장과 관련된다는 것을 의미한다. HR-TEM의 격자 이미지는 LbL-자기조립 TiO_2 박막의 (004) 면의 형성을 확인하기 위하여 측정하였다. 아나타제 (004)의 격자 면간 거리가 $2.378\text{\AA}$ 또한 LbL-자기조립 TiO_2 화학적 조성 분석을 위하여 X-레이 광전자 현미경(photoelectron microscopy (XPS))을 사용하였다(도 3(b) 참조). 본 발명은 무산소 조건 하의 열 처리 단계를 통하여 열 분해되는 과정은 부분적인 전자 농도의 증가에 의해 산소 부족 상태를 야기하며, 이러한 산소 부족 상태는 Ti^{3+} 이온의 존재에 의한 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 피크의 더 낮은 결합 에너지로의 이동 현상으로 확인된다. 본 발명자는 LbL-자기조립 TiO_2 박막 안의 산소 공공의 발생을 산출하기 위해서 $\text{Ti}(2p)$ 스펙트럼을 연구하였는데, 여기에서 측정된 스펙트럼은 Ti^{4+} (459.2eV)와 Ti^{3+} (457.8eV)의 2개의 스핀-궤도 요소(spin-orbit component)로 분해될 수 있으며, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 의 비는 약 0.22이다. 즉, 본 발명의 LbL-자기조립 TiO_2 박막이 가진 잔여 탄소와 같은 재료상의 결합(불순물)과 형성되는 산소 공공이 가변저항 메모리 소자의 전기적 특성에 중요한 영향을 미치는 것을 고려할 때, 본 발명에 따라 열처리된 LbL-자기조립 TiO_2 박막은 가변저항 메모리 소자에 있어서, 효과적인 활성층으로 구동할 수 있다는 것을 의미하며, 또한 LbL-자기조립 TiO_2 나노조성은 재료기반의 결합을 가진 단일층의 TiO_2 로 여겨질 수 있다.

[0047] 실험예 3

[0048] 유니폴라 스위칭 제조 및 분석

[0049] 본 실험예에서는 실시예 1-2에서 설명한 방법에 따라 LbL-자기조립 TiO_2 나노조성의 가변저항 메모리 소자를 제

조하였는데, 이때 백금 나노입자는 다층박막 내에 삽입하지 않았다.

[0050] 도 4는 TiO_2 나노조성의 다층박막(PAH/TiO_2)_n을 기반으로 하는 스위칭소자의 모식도이다.

[0051] 도 4를 참조하면, 우선, 하부전극으로 사용되는 백금(Pt)을 DC 마그네트론 스퍼터링 공정으로 증착하는데, 상기 증착 공정 전에, Pt와 SiO_2/Si 와의 접착성을 고려하여 20nm 두께의 Ti를 DC 마그네트론 스퍼터링 공정으로 증착한다. 백금 코팅된 Si 기판 위에 (PAH/TALH)_n 다층박막을 형성하고, 이 박막을 열처리하여 TiO_2 나노조성의 다층박막으로 전환한 뒤, 이 위에 상부전극을 형성한다. 상기 공정을 통하여 소자는 TiO_2 나노조성의 전류 수분이 존재할 가능성이 전혀 없다.

[0052] 상기 스위칭 소자의 전기적인 특성을 대기 중에서 1 μS width의 전압을 인가하여 측정하여, 분석하였다. 즉, 양의 방향 전기장은 상부전극에 양의 전압을 인가하였을 때, 그리고 음의 방향 전기장은 상부전극에 음의 전압을 인가할 때로 정의한다.

[0053] 도 5는 (TiO_2 나노조성)_n 다층박막의 적층 수(n)가 30인 TiO_2 나노조성 박막(약 40nm두께)의 양의 방향의 전기장에서 나타나는 유니폴라 스위칭 거동의 전류-전압(I-V) 곡선이다.

[0054] 도 5를 참조하면, 첫 번째 양의 전압이 가해지는 동안, 소자는 약 2.5V에서 급격한 전류의 증가가 나타난다. 이 경우, 전류 컴플라이언스를 1mA로 걸어주어 과전류에 의한 절연막 전체의 붕괴를 막아준다. 전류 컴플라이언스를 통한 초기 electroforming 공정 후에 높은 전류 상태('ON STATE')는 두 번째 전압(0~1V)이 인가되는 동안에 약 0.4V(RESET 전압, V_{RESET})에서 급격한 전류 감소와 함께 낮은 전류상태로 되돌아간다. 다시 양의 전압이 인가되면 낮은 전류 상태('OFF STATE')는 약 1.3V(SET 전압, V_{SET})에서 급격하게 전류가 증가된다. 이러한 공정이 연속적으로 반복될지라도 V_{RESET} 과 V_{SET} 의 산포(차이)는 불과 $\Delta 0.2\text{V}$ 이며, 이는 기존 소자가 약 1V의 산포가 있음을 고려하면 매우 좁은 편이다. 따라서, 이러한 결과는 본 발명에 따른 다층박막으로 구성된 스위칭 소자는 그 전기적 구동이 매우 안정하다는 것을 의미한다. 또한, 본 발명에 따른 가변저항 메모리 소자의 구동전압은 약 0.4V의 V_{RESET} 과 약 1.3V의 V_{SET} 이며, 이는 1V 이상의 높은 V_{RESET} 과 약 2V의 높은 V_{SET} 를 갖는 종래의 유니폴라 스위칭 소자의 전압 특성과 비교하여 볼 때 매우 낮은 편이다. 이는 기존의 소자에 비하여 본 발명에 따른 LbL-가기조립 가변저항 메모리(또는 스위칭 소자)가 낮은 전력 소모로 구동함을 보여준다.

[0055] 또한 ON, OFF 상태의 전기적인 안정성을 조사하기 위하여 n=30인 TiO_2 다층박막의 가변저항 메모리의 cycling test와 retention time 테스트를 하였으며, 상기 테스트의 경우 읽기 전압은 0.1V이다.

[0056] 도 6a 및 6b는 각각 cycling test와 retention time 테스트의 결과 그래프이다. 도 6a 및 6b를 참조하면, ON, OFF 상태가 반복 실험과 10^4s 의 측정기간 동안에 지속적으로 안정적인 상태를 유지하는 것을 알 수 있다.

[0057] 도 6c는 (PAH/TiO_2)_n 다층박막에서 n=10부터 40으로 증가시켰을 때 상이한 전압 간격(200 ns, 1 μs , 10 μs , 100 μs)에 따른 3.5V의 ON 상태와 1V의 OFF 상태의 I-V 곡선이다.

[0058] 도 6c를 참조하면 소자의 다른 전류 상태(ON, OFF 상태)를 가해주는 전압(3.5V의 V_{SET} , 1V의 V_{RESET})의 펄스 너비를 200ns ~ 100 μs 로 달리하면 전류 비(ON/OFF 비율)가 10^3 에서 10^6 으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 가역적인 스위칭 특성은 뛰어난 전기적 안정성을 구현하며 최소 7개월까지 유지되고 있다.

[0059] 도 6d는 (TiO_2 나노조성)_n 다층박막의 적층 수(n)를 10부터 40까지 증가시킴에 따른 I-V 곡선이며, 다층박막의 총 두께는 n이 10, 20, 30 그리고 40일 때, 14nm, 28nm, 40nm 그리고 52nm이다. 참고로 상기 다층박막은 1 nm 미만의 낮은 표면 거칠기를 갖고 있는데, 도 7은 (TiO_2 나노조성)_n 다층박막의 AFM 사진이다. 도 7을 참조하면, (a) n = 10, (b) 20, (c) 30 and (d) 40이고, 이 경우, 평균 (root-mean square) 표면 거칠기가 약 6, 5, 5 및 9 Å이다.

[0060] 도 6d를 참조하면, 상기 나노조성의 부분적인 절연 파괴를 일으키는 초기 electroforming 전압은 1.9V, 2.5V, 2.55V 그리고 3.15V이다. 비록 적층 수를 증가함에 따라 V_{RESET} 과 V_{SET} 이 증가함이 관찰되지만, 이런 구동 전압은 기존의 소자와 비교하여 여전히 낮다. 반면에 높은 전류 상태와 낮은 전류 상태의 사이의 전류 비율(ON/OFF 비율)은 적층 수를 10에서 40으로 증가시킴에 따라 10^2 에서 10^5 으로 크게 증가한다. 이러한 현상을 이해

할 수 있는 메커니즘으로는 국부적인 필라멘트와 같은 전도성 통로의 양과 관련되고, 나노구조 층의 두께가 증가함은 ON/OFF 비율의 향상과 밀접한 관계가 있다고 판단된다. 구체적으로, 상대적으로 높은 electroforming 전압에서는 상대적으로 높은 전류 상태가 되고, V_{SET} 은 TiO_2 나노조성 사이에 상대적으로 더 많은 양의 전도성 경로를 야기시킨다. 이후에, 상대적으로 두꺼운 박막 사이의 증가된 필라멘트의 붕괴를 위해서는 더 높은 V_{RESET} 또한 필요하고, 더 낮은 전류상태는 증가된 ON/OFF 비율을 형성한다. 또한 $V_{RESET} \times I_{RESET}$ 에 해당하는 값은 RESET 공정을 위한 전력에 부합하며, 이때 전력은 정해진 두께의 스위칭 층에서 필라멘트의 붕괴에 필요한 에너지이다. Current sensing atomic force microscopy(CS-AFM)을 이용하여, $(TiO_2 \text{ 나노조성})_n$ 다층박막을 나노미터 스케일에서 반복적인 스위칭 거동을 조사하였다.

[0061] 도 8은 (a) $(TiO_2 \text{ 나노조성})_{20}$ 에서 초기 electroforming 전압을 증가시키기에 따른 CS-AFM 이미지, (b) TiO_2 나노조성 다층박막의 electroforming (A), V_{RESET} (B) 그리고 V_{SET} (C) 공정 후, CS-AFM 이미지이다.

[0062] 도 8을 참조하면, 국부적인 전도성 경로가 2V에서 10V까지 초기 electroforming 전압을 증가시키면서 랜덤하게 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 특히 10V 이상의 전압이 인가되는 경우, 절연막 전체의 붕괴가 발생하여 박막의 가역적인 스위칭 특성을 잃는다 (도 8(a) 참조). 이러한 전기적인 특성을 기반으로, 나노미터 스케일에서의 적절한 electroforming 전압과 같이 V_{RESET} 와 V_{SET} 를 조정한다. 도 8(b)을 참조하면, electroforming, RESET 그리고 SET공정 후, 국부적으로 형성된 전도성 경로의 형성 및 붕괴를 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 상부와 하부 전극 사이에 전류 밀도가 균일하지 않지만 국부적인 전도성 경로의 변화가 스위칭 거동 동안 ON과 OFF의 영향이 있음을 보여준다.

[0063] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 LbL-자기조립 TiO_2 다층박막을 이용한 스위칭 소자는 기존의 진공장비에서 제조되는 스위칭 소자와 비교하여 볼 때, 산소 공공과 같은 결함을 상대적으로 많이 가지고 있다. 이러한 현상은 $450^\circ C$ 의 초기 무산소 조건(즉, 질소 분위기) 하에서 2시간 동안 진행되는 열처리 단계가 상기 산소 부족층 형성에 중요한 역할을 하기 때문이다. 상기 XPS 스펙트럼을 통하여 설명한 바와 같이, LbL-자기조립 TiO_2 박막의 $Ti\ 2p_{3/2}$ 의 결합 에너지는 457.8eV 수준으로, 산소가 부족하지 않은 TiO_2 박막의 결합 에너지인 459.2eV와 비교하여 볼 때 낮은 수준이다. 즉, $Ti\ 2p_{3/2}$ 피크의 산소 공공에 의하여 형성되는 Ti^{3+} 이온은 상기 낮은 결합 에너지(binding energy)를 유도하게 되며, 더 나아가 상기 TiO_2 박막 내의 산소 공공은 절연 산화막을 전기적으로 전도성 반도체로 전환시키는 역할을 수행하며, n-타입 도펀트로서 작용한다. 또한 외부로부터 가해지는 전기장에 의하여 TiO_2 전도대 안에 전자가 주입되며, 그 결과 불안정한 Ti^{3+} 이온이 환원된다. 따라서, LbL-자기조립 TiO_2 박막 내의 Ti^{3+} 은 구동 전압 등과 같은 스위칭 소자의 전기적 거동에 있어, 매우 중요한 역할을 하게 된다. 또한, 본 발명의 LbL 자기조립 방법을 이용한 가변저항 메모리는 진공 증착 방법에 의한 일반적인 TiO_2 기반의 가변저항 메모리의 전기적 특성과 상당히 동일하다. 이러한 관점에서 볼 때, LbL-자기조립 TiO_2 박막을 포함하는 가변저항 메모리 소자에서 관찰된 유니폴라 스위칭 거동은 줄-열 가열에 의한 퓨즈-안티퓨즈 타입의 전도성 필라멘트 모델로 설명할 수 있다. 즉, 인가된 전압에 의한 LbL-자기조립 TiO_2 박막 사이의 가역적인 전도성 필라멘트의 형성(high current)와 붕괴(low current)는 전압에 의한 부분적인 절연 파괴와 상대적으로 높은 전압에서의 열적 파괴에 의해 야기된다.

[0064] 실험예4

[0065] 바이폴라 스위칭 소자 제조 및 분석

[0066] 본 실험예에서는 실시예 1-2와 같이 금속 나노입자로서 백금 나노입자를 LbL 다층박막에 삽입시킨 구조의 바이폴라 스위칭 소자를 제조하였다. 상기 백금 나노입자는 싸이트레이트에 의하여 안정화되며, 싸이트레이트로 안정화된 상기 백금 나노입자는 TEM으로 확인한 결과 약 6nm 크기를 가지고 있다 (도 9 참조). 상기 백금 나노입자가 삽입된 다층박막 소자의 전체 두께는 열처리 후에 약 40nm로 같도록 조절하였으며, TiO_2 박막 사이의 백금 나노입자의 양을 증가시키면서 구조가 다른 3개의 소자를 형성하였다. 도 10은 본 실험예에서 백금 나노입자 층

의 삽입 층수와 주기가 상이한 3가지 종류의 TiO_2 다층박막 소자의 모식도로서, A: $(\text{TiO}_2 \text{ 나노조성})_{30}$ B: $[(\text{TiO}_2 \text{ 나노조성})_{12}/(\text{Pt}_{\text{NP}})_1]_2/(\text{TiO}_2 \text{ 나노조성})_4$, C: $[(\text{TiO}_2 \text{ 나노조성})_3/(\text{Pt}_{\text{NP}})_1]_7/(\text{TiO}_2 \text{ 나노조성})_2$ 을 나타낸다. 전형적인 바이폴라 스위칭 측정을 위하여, 유니폴라 스위칭과 같은 조건인 1mA의 전류 컴플라이언스를 통하여 약 2.5V에서 electroforming 공정 후, -2V에서 +2V로 다시 -2V로 전압을 인가하였다. Electroforming 공정 후 형성된 높은 전류 상태는 가해지는 전압의 극성이 반대로 되는 약 1.5V에서 급격하게 낮은 전류상태로 바뀌게 되는데, 이는 도 11에서 나타내었다.

[0067] 도 11은 다층박막 안에 다른 수의 백금 나노입자 층이 있는 경우와 없는 경우의 I-V 곡선이다.

[0068] 도 11을 참조하면, 특히, $[(\text{TiO}_2 \text{ NC})_{12}(\text{Pt}_{\text{NP}})_1]_2(\text{TiO}_2 \text{ NC})_4$ (B) 소자는 양호하지 않은 메모리 특성을 보이는 $(\text{TiO}_2 \text{ NC})_{30}$ (A)소자와 비교하여 볼 때, 우수한 바이폴라 거동을 보인다. 또한 전압을 +2V로 시작하여 반대로 가하여 준 경우에서도 비슷한 바이폴라 거동을 보이는데, 이는 $[(\text{TiO}_2 \text{ NC})_{12}/(\text{Pt}_{\text{NP}})_2]_3/(\text{TiO}_2 \text{ NC})_4$ 소자의 바이폴라 스위칭 거동을 보이는 전류-전압(I-V) 곡선을 나타내는 도 12에서 알 수 있다.

[0069] 실제 소자의 적용 관점에서, $[(\text{TiO}_2 \text{ NC})_{12}(\text{Pt}_{\text{NP}})_1]_2(\text{TiO}_2 \text{ NC})_4$ 소자의 전기적인 안정성은 종래의 진공 증착된 소자의 안정성 수준이며, 이때 소자의 ON, OFF 상태를 $\pm 0.1\text{V}$ 읽었을 때, 10^4s 의 측정기간 동안에 대기 중에서 지속적으로 안정적인 상태를 유지한다. 이는 TiO_2 나노조성의 다층박막 안에 다른 수의 백금 나노입자 층이 있는 경우와 없는 경우의 I-V 곡선인 도 13을 통하여 알 수 있다.

[0070] 또한 소자의 다른 전류 상태(ON, OFF 상태)를 가해주는 전압(+4V의 V_{SET} , -1V의 V_{RESET})의 전압 간격을 100ns ~ 1ms로 달리하면 전류 비(ON/OFF 비율)가 약간 증가한다.(도 14 참조). 상기 백금 나노입자가 삽입된 소자의 안정적인 바이폴라 스위칭 거동은 특히 TiO_2 나노조성 사이의 백금 나노입자 양과 관련되는 경향이 있는데, 만약 과도한 양의 백금 나노입자가 다층박막에 삽입되면 소자는 전기적으로 불안해진다. 즉, $1.3 \times 10^{13}/\text{cm}^2$ 의 백금 나노입자를 가진 $[(\text{TiO}_2 \text{ NC})_3(\text{Pt}_{\text{NP}})_1]_7(\text{TiO}_2 \text{ NC})_2$ 소자의 경우 어떠한 저항 스위칭 거동 없이 금속특성을 보인다(도 15 참조).

[0071] Simmons-Verderber 모델에 따르면, 높은 전류와 낮은 전류 상태 사이의 메모리 효과는 트랩 공간에서의 전하 트랩과 전하 방출로 설명되는데, 본 발명에 따른 스위칭 소자 구조에서는 TiO_2 나노조성 박막 내에 삽입된 백금 나노입자가 명확한 전하 트랩 요소로 작동할 수 있고, 결과적으로 스위칭 메커니즘을 확실히 뒷받침한다. 즉, TiO_2 나노조성 내부에 전기장에 의해서 양의 전압이 인가되면 백금 나노입자에 전자가 주입되어 트랩이 되고, 상기 단계는 결국 낮은 전류상태를 형성하는 RESET 단계가 되며, 반대로 음의 전압이 인가되면 전자가 백금 나노입자에서 방출되어 높은 전류상태를 형성하는 SET 공정이 된다.

[0072] 특히, 백금 나노입자를 다층박막 내에 포함하고 있지 않은 스위칭 소자 또한 산소 결핍, 전위 그리고 결정립계와 같은 결함들이 전하 트랩 공간으로 작용할 수 있지만, 본 실시예에서는 TiO_2 다층박막 내에 백금 나노입자와 같은 금속 나노입자를 삽입함으로써 상대적으로 강한 트랩 공간을 제공하며, 이로써 보다 명확하고 확실한 바이폴라 스위칭 거동 특성을 구현하였다. 이러한 효과를 확인하기 위하여 Kelvin force microscopy(KFM)을 이용하여 시간에 따른 전하의 트랩과 방출을 real-space 이미지의 변화를 통하여 조사하였는데, KFM의 팁이 백금 나노입자를 덮고 있는 TiO_2 나노조성을 스캔하여 생기는 표면 포텐셜의 변화로부터 백금 나노입자 안에 전하가 트랩되었는지를 측정하였고, 이를 도 16에 나타내었다. 본 실험에서는 전하 트랩을 위하여 TiO_2 박막과 Pt_{NP} 가 삽입된 다층 박막($1.5 \times 1.5 \text{ nm}^2$ 면적)을 -8V, -4V로 스캔한 뒤, 전하 방출을 위하여 $500 \times 500 \text{ nm}^2$ 면적을 +8V, +4V로 스캔하여 0.1V로 읽었다.

[0073] 도 16은 시간에 따른 (a) TiO_2 나노조성 다층박막의 KFM 이미지, (b) Pt_{NP} 가 삽입된 나노조성 다층박막의 KFM 이미지, (c) TiO_2 나노조성 다층박막과 Pt_{NP} 가 삽입된 나노조성 다층박막 안의 전하 트랩과 전하 방출 상태 사이의 색 차이를 이용하여 측정된 전하 트랩 감소 변화 정도를 나타내는 그래프이다.

[0074] 도 16을 참조하면, 도 16의 밝은 부분은 전하가 트랩된 영역을 나타내고, 상대적으로 어두운 부분은 전하가 방출된 영역을 나타낸다. 비록 색 대조를 통하여 TiO_2 나노조성과 Pt_{NP} 삽입된 나노조성 박막 모두 전하 저장 공간을

가지고 있지만, 백금 나노입자의 존재에 따라 트랩되는 정도가 다르다는 것을 알 수 있다. 즉, TiO_2 나노조성 박막 안에 트랩된 전하의 경우 30분 후에 약 70%가 빠르게 감소한 반면 Pt_{NP} 삽입된 나노조성 박막 안에 트랩된 전하는 90분이 지난 후에도 약 50%정도만 감소한다. 이러한 결과는 TiO_2 나노조성 안에 삽입된 백금 나노입자가 강한 트랩 공간으로 사용됨을 증명한다.

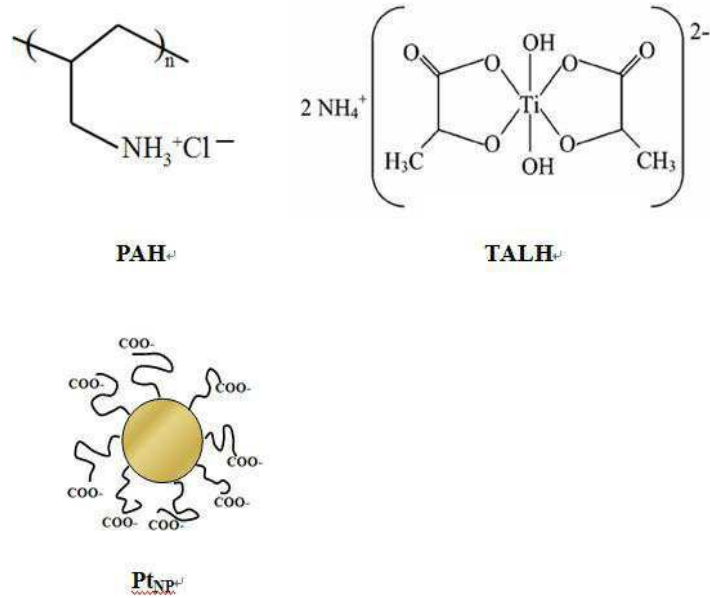
도면의 간단한 설명

- [0075] 도 1은 본 발명의 실시예에 사용된 물질을 설명하는 도면이다.
- [0076] 도 2는 (a) $(\text{PAH}/\text{TALH})_n$ 다층박막의 적층 수(n)를 증가함에 따른 흡광도, (a)에 삽입된 그림은 층수를 증가함에 따라 241nm에서 측정된 TALH의 흡광도, (b) PAH/TALH 다층박막을 1부터 30까지 증가시키면서 측정된 주파수와 질량 변화, (c) 열처리 온도에 따른 TALH의 열중량(TGA) 분석, (d) $(\text{PAH}/\text{TALH})_n$ 다층박막의 열처리 전후의 전체 두께변화를 나타내는 그래프이다.
- [0077] 도 3은 (a) TALH로 형성된 TiO_2 분말(A), 원자층 증착공정(atomic layer deposition(ALD))로 증착한 TiO_2 (B), 본 발명의 LbL 자기 조립하여 형성된 TiO_2 나노조성의 다층박막(C)의 X-ray diffraction(XRD) 패턴을 나타내며, (b) LbL 자기 조립된 TiO_2 나노조성의 XPS 스펙트럼이다.
- [0078] 도 4는 TiO_2 나노조성의 다층박막(PAH/TiO_2)_n을 기반으로 하는 스위칭소자의 모식도이다.
- [0079] 도 5는 다층박막의 적층 수(n)가 30인 다층 박막(약 40nm두께)의 양의 방향의 전기장에서 나타나는 유니폴라 스위칭 거동의 전류-전압(I-V) 곡선이다.
- [0080] 도 6a 및 6b는 각각 cycling test와 retention time 테스트의 결과 그래프이다.
- [0081] 도 6c는 $(\text{PAH}/\text{TiO}_2)_n$ 다층박막에서 n=10부터 40으로 증가시켰을 때 상이한 전압 간격(200 ns, 1 μs , 10 μs , 100 μs)에 따른 3.5V의 ON 상태와 1V의 OFF 상태의 I-V 곡선이다.
- [0082] 도 6d는 $(\text{TiO}_2 \text{ 나노조성})_n$ 다층박막의 적층 수(n)을 10부터 40까지 증가시킴에 따른 I-V 곡선이다.
- [0083] 도 7은 $(\text{TiO}_2 \text{ 나노조성})_n$ 다층박막의 AFM 사진이다.
- [0084] 도 8은 (a) $(\text{TiO}_2 \text{ 나노조성})_{20}$ 에서 초기 electroforming 전압을 증가시킴에 따른 CS-AFM 이미지, (b) TiO_2 나노조성 다층박막의 electroforming (A), V_{RESET} (B) 그리고 V_{SET} (C) 공정 후, CS-AFM 이미지이다.
- [0085] 도 9는 싸이트레이트로 안정화된 백금 나노입자의 TEM 이미지이다.
- [0086] 도 10은 본 실험예에서 백금 나노입자 층의 삽입 층수와 주기가 상이한 3가지 종류의 TiO_2 다층박막 소자의 모식도로써, A: $(\text{TiO}_2 \text{ 나노조성})_{30}$ B: $[(\text{TiO}_2 \text{ 나노조성})_{12}/(\text{Pt}_{\text{NP}})_1]_2/(\text{TiO}_2 \text{ 나노조성})_4$, C: $[(\text{TiO}_2 \text{ 나노조성})_3/(\text{Pt}_{\text{NP}})_1]_7/(\text{TiO}_2 \text{ 나노조성})_2$ 을 나타내는 모식도이다.
- [0087] 도 11은 다층박막 안에 다른 수의 백금 나노입자 층이 있는 경우와 없는 경우의 I-V 곡선이다.
- [0088] 도 12는 $[(\text{TiO}_2 \text{ NC})_{12}/(\text{Pt}_{\text{NP}})_2]_3/(\text{TiO}_2 \text{ NC})_4$ 소자의 바이폴라 스위칭 거동을 보이는 전류-전압(I-V) 곡선을 나타내는 I-V 곡선이다.
- [0089] 도 13은 TiO_2 나노조성의 다층박막 안에 다른 수의 백금 나노입자 층이 있는 경우와 없는 경우의 I-V 곡선이다.
- [0090] 도 14는 상이한 다른 전압 간격(100 ns, 1 μs , 10 μs 및 100 μs)에서의 +1V에서의 ON과 -1V에서의 OFF 전류 값을 나타내는 그래프이다.
- [0091] 도 15는 $[(\text{TiO}_2 \text{ NC})_1/(\text{Pt}_{\text{NP}})_1]_{15}/(\text{TiO}_2 \text{ NC})_1$ 그리고 $[(\text{TiO}_2 \text{ NC})_3/(\text{Pt}_{\text{NP}})_1]_7/(\text{TiO}_2 \text{ NC})_2$ 다층박막의 전류-전압 (I-V) 곡선이다.
- [0092] 도 16은 시간에 따른 (a) TiO_2 나노조성 다층박막의 KFM 이미지, (b) Pt_{NP} 가 삽입된 나노조성 다층박막의 KFM 이

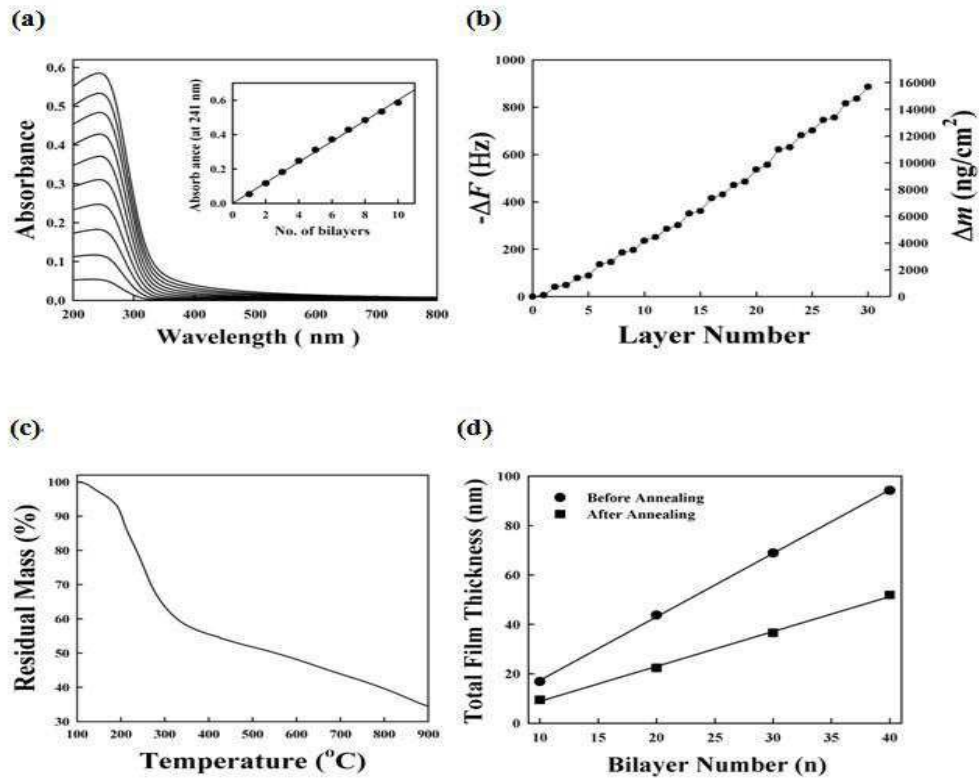
미지, (c) TiO_2 나노조성 다층박막과 Pt_{NP} 삽입된 나노조성 다층박막 안의 전하 트랩과 전하 방출 상태 사이의 색 차이를 이용하여 측정된 전하 트랩 감소 변화 정도를 나타내는 그래프이다.

도면

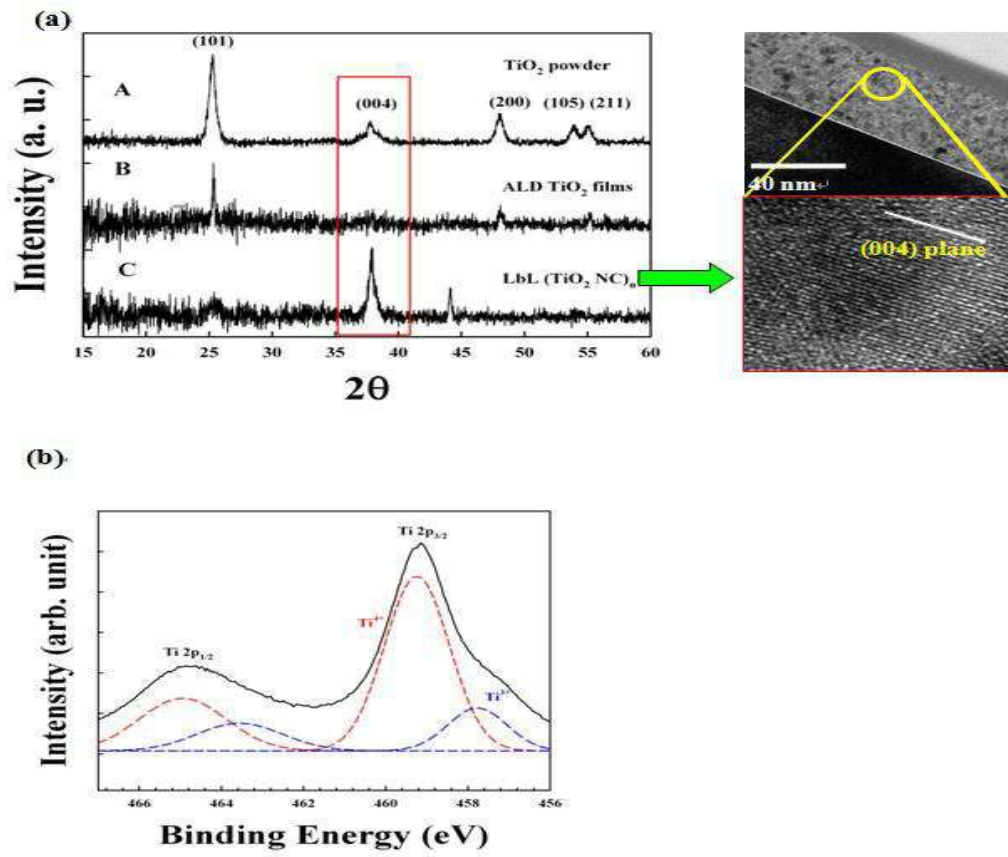
도면1



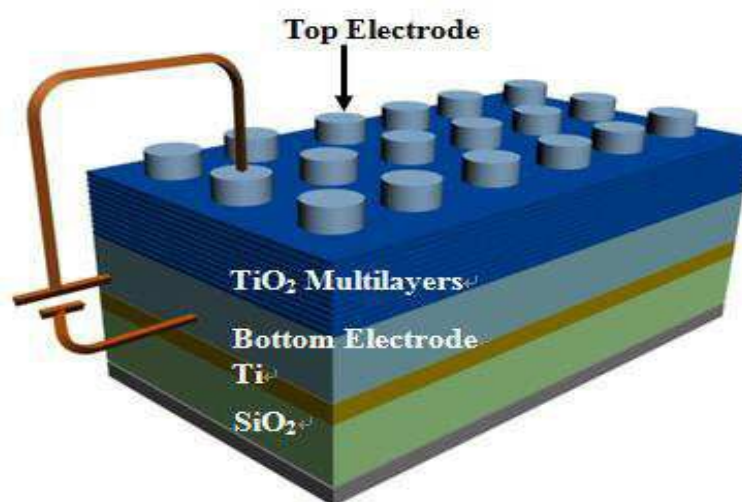
도면2



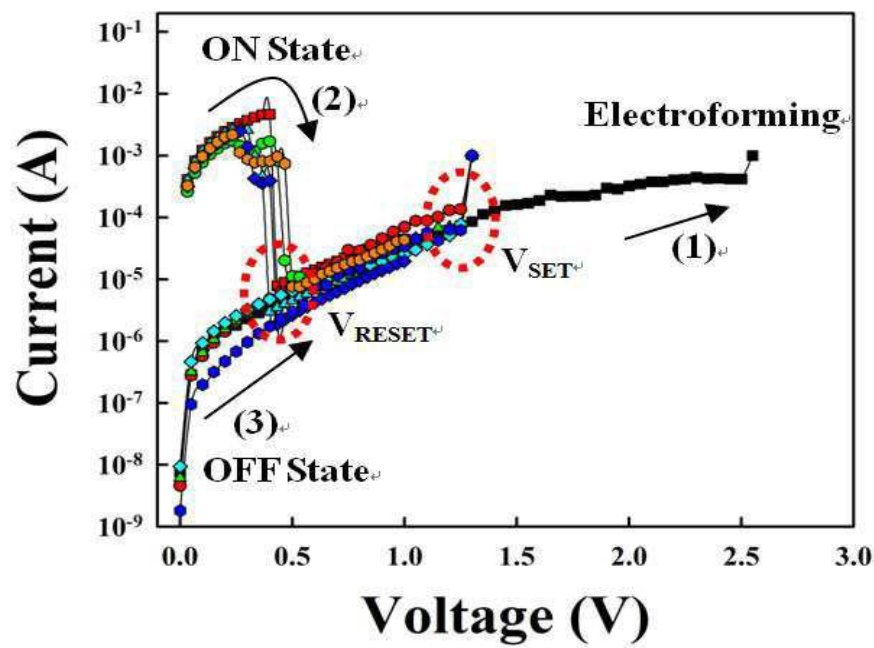
도면3



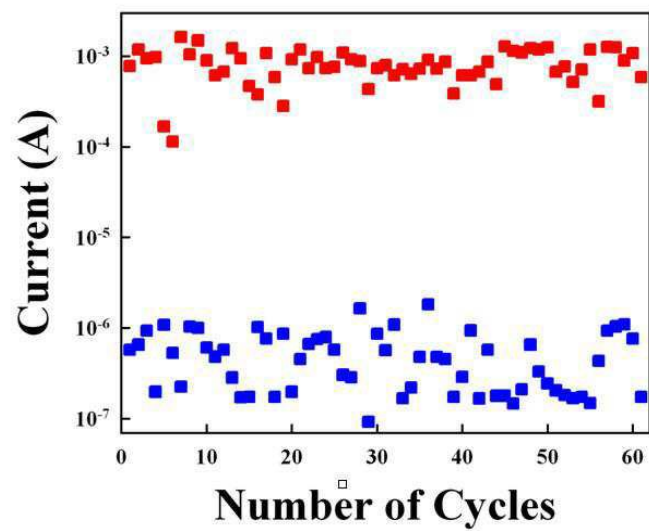
도면4



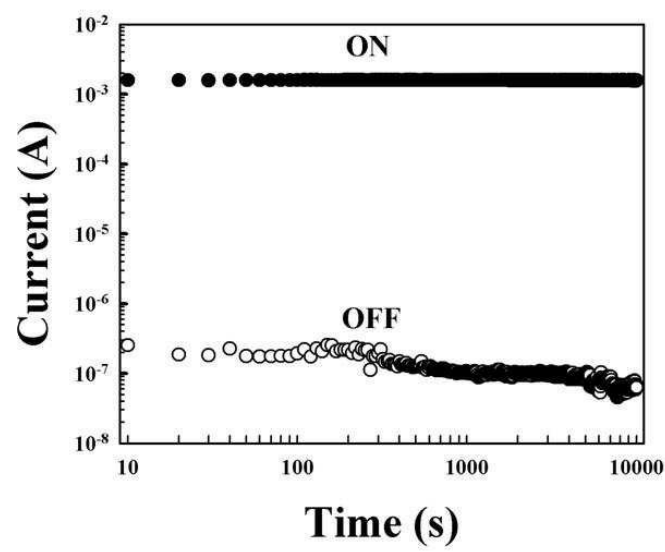
도면5



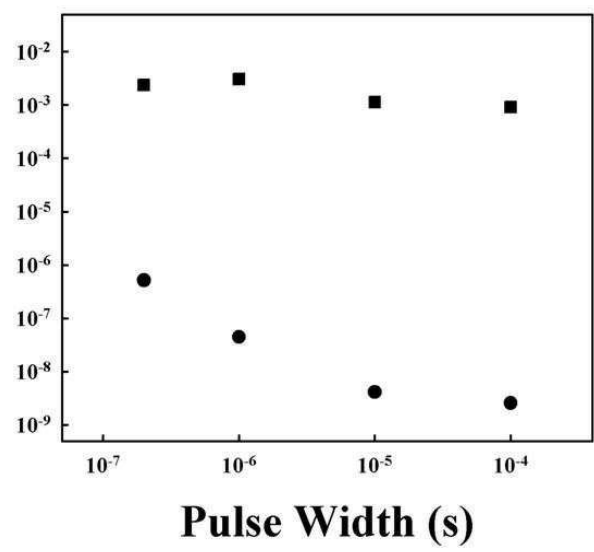
도면6a



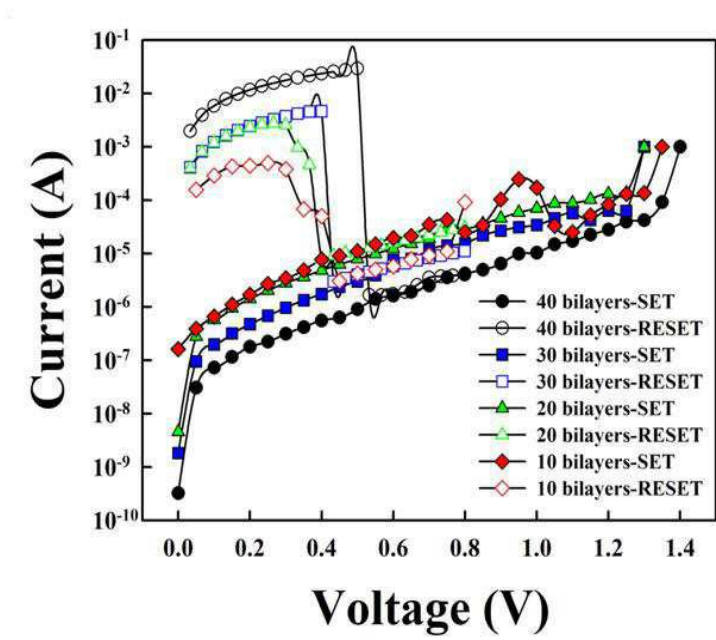
도면6b



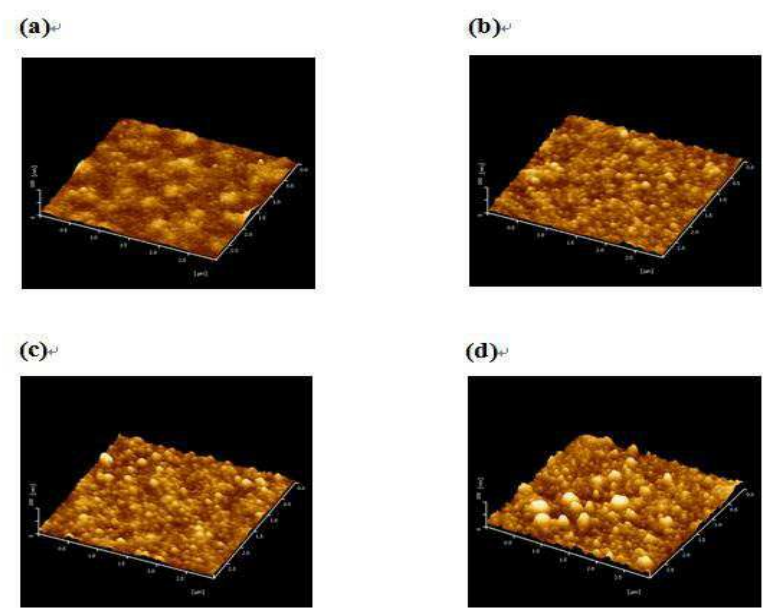
도면6c



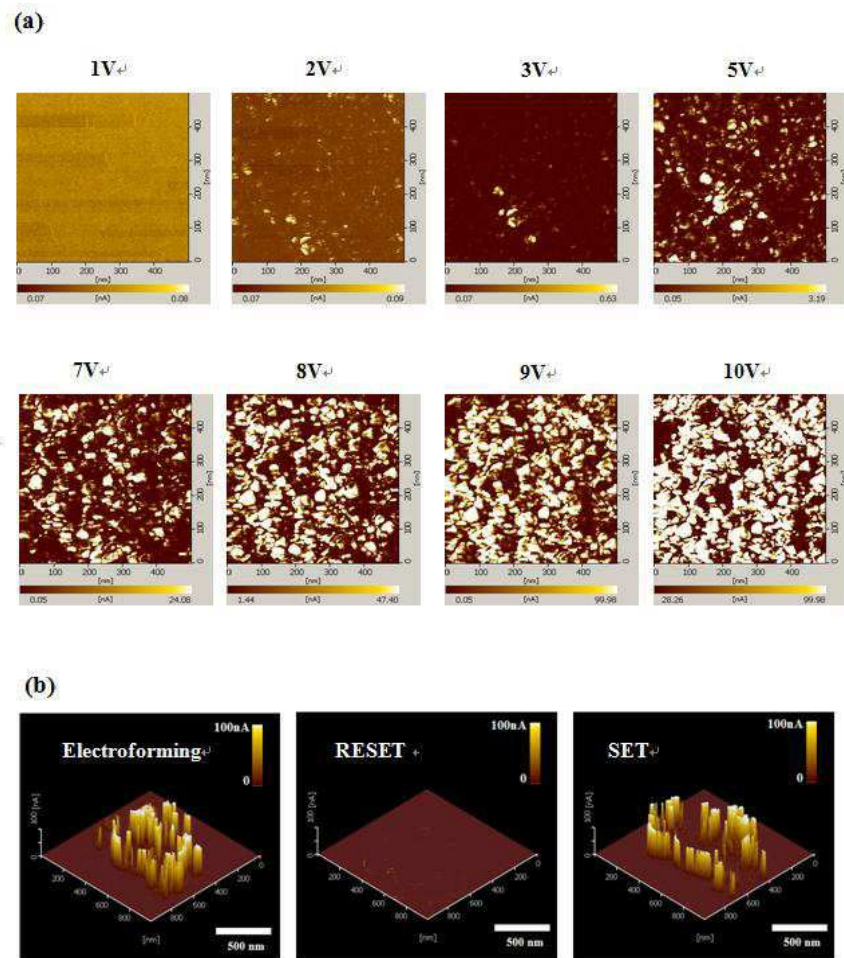
도면6d



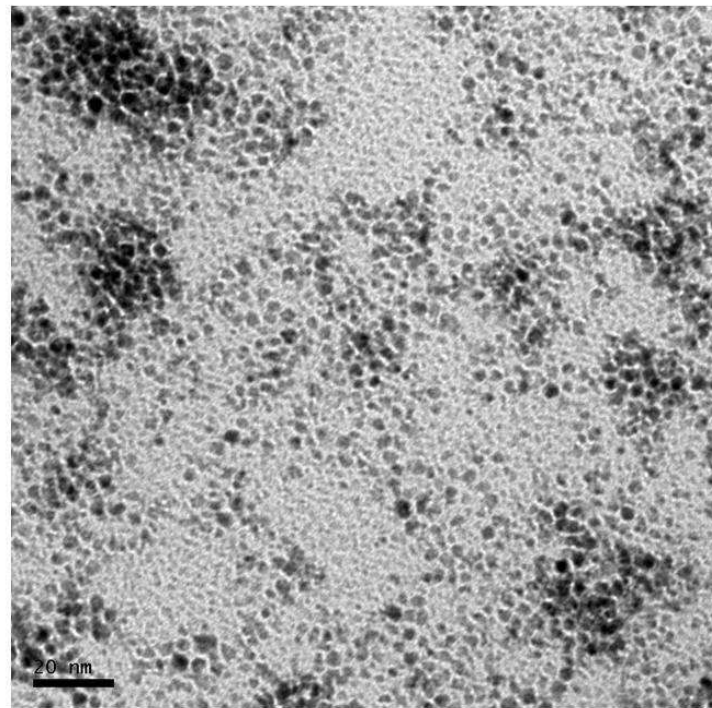
도면7



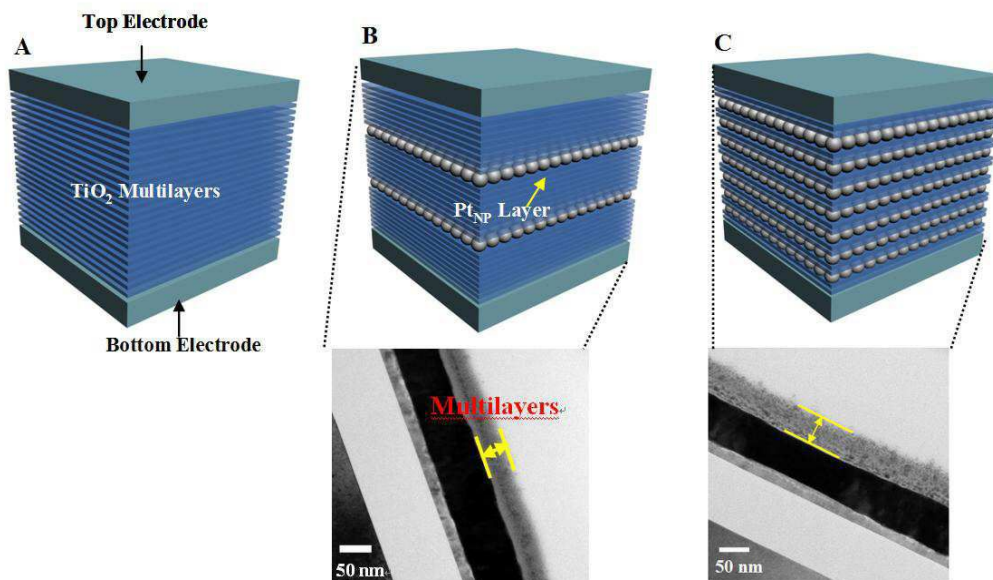
도면8



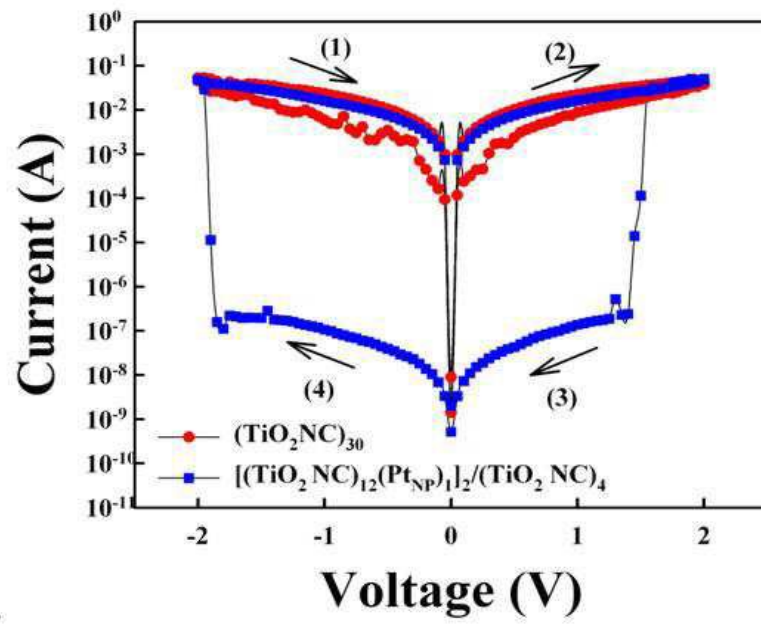
도면9



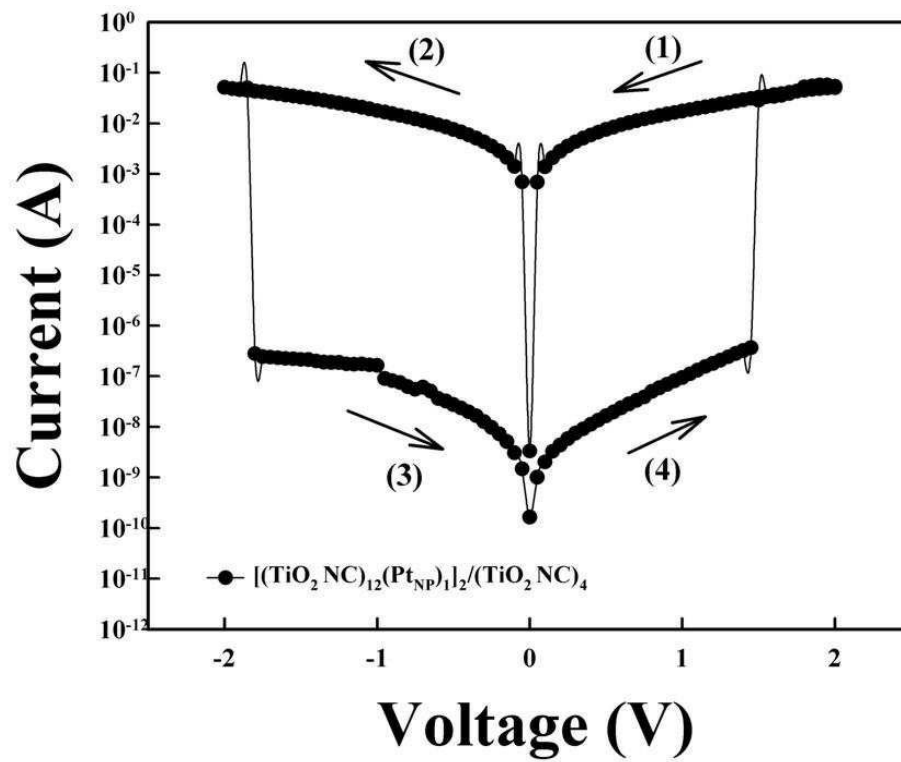
도면10



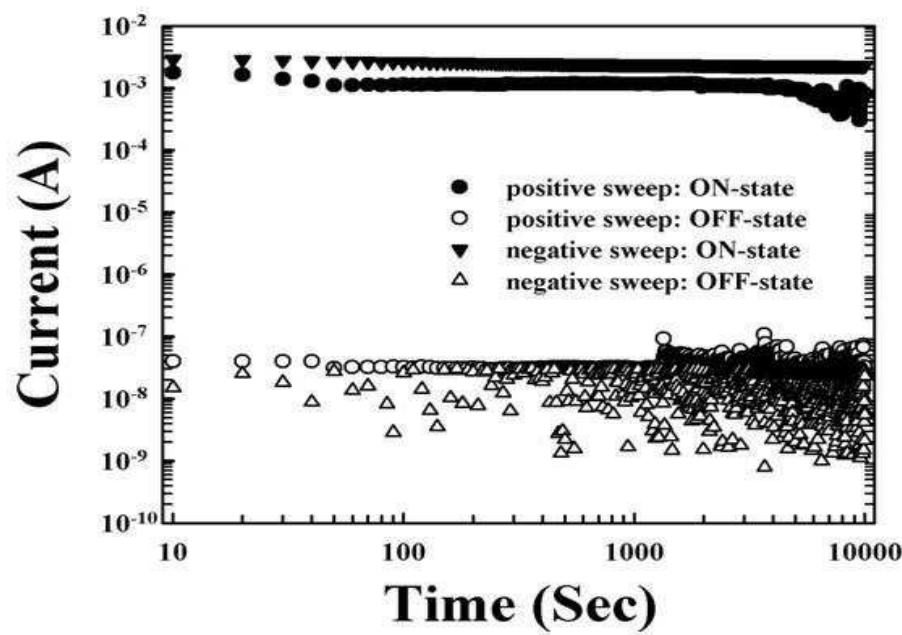
도면11



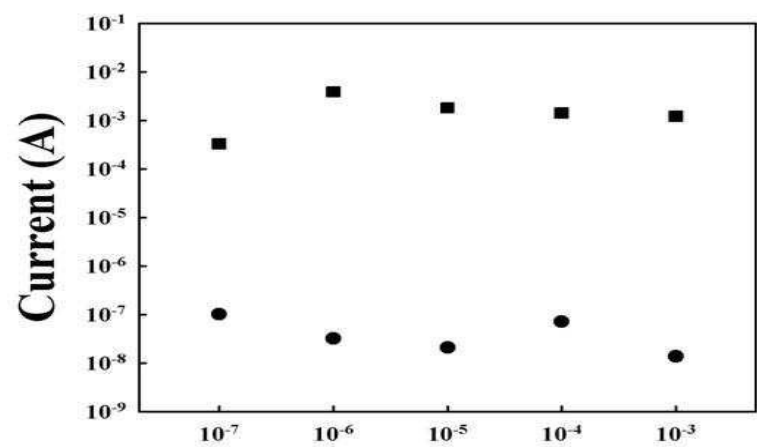
도면12



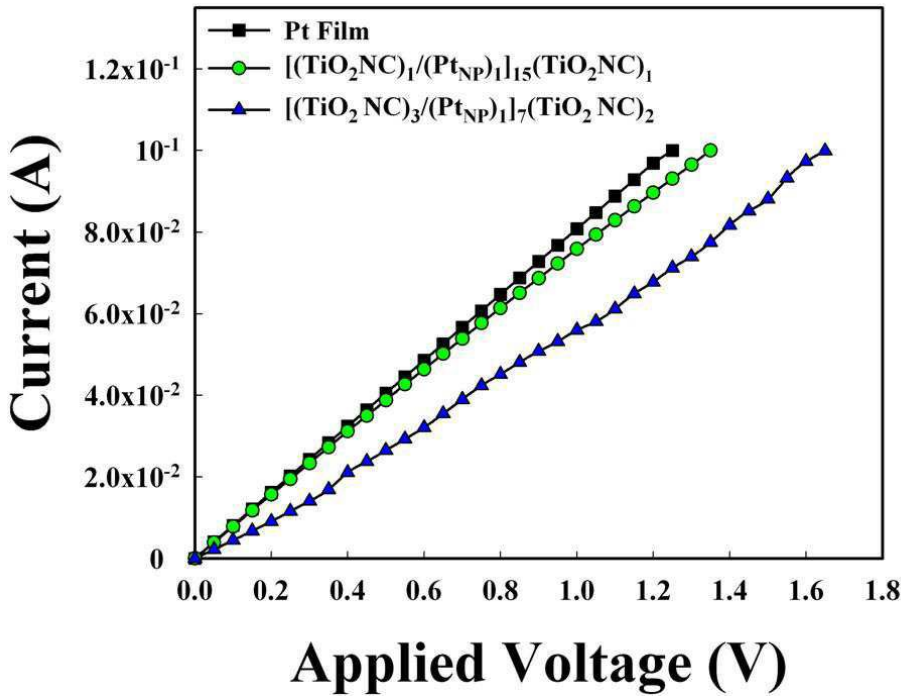
도면13



도면14



도면15



도면16

