



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0061405
(43) 공개일자 2010년06월07일

(51) Int. Cl.

B82B 3/00 (2006.01) H01H 1/021 (2006.01)

H01L 27/02 (2006.01) B82B 1/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0116250

(22) 출원일자 2009년11월27일

심사청구일자 2009년11월27일

(30) 우선권주장

1020080118696 2008년11월27일 대한민국(KR)

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울 서대문구 신촌동 134 연세대학교

이화여자대학교 산학협력단

서울 서대문구 대현동 11-1 이화여자대학교내

(72) 발명자

천진우

서울특별시 양천구 목동 961 하이패리온 2차 20
1동 804호

김태희

서울특별시 성북구 길음동 21-197번지 102호

장정탁

서울특별시 마포구 신수동 93-147 금강원룸 A동
201호

(74) 대리인

양부현

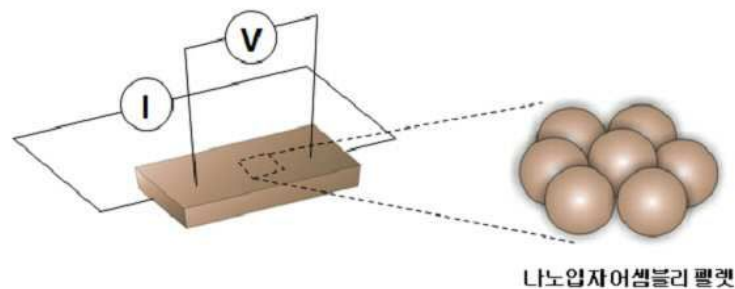
전체 청구항 수 : 총 34 항

(54) 나노입자 어셈블리 기반의 스위칭 소자 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 나노입자를 이용하여 제조되는 스위칭 소자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 보다 편리하고 경제적인 방법으로 1 mA 미만의 범위의 전류 값 및 상온(25° C) ± 250° C에서 가역적인 스위칭 효과를 나타내는 나노입자를 이용하여 스위칭 소자(예, 멤리스터(memristor))를 대량 생산할 수 있다. 나노입자 어셈블리에 기초한 멤리스터의 높은 가능성에 대한 예측은 크기, 조성, 차원, 표면적 및 화학포텐셜과 같은 이들의 나노스케일 특성을 조절함에 따른 나노입자의 전기적 효과 조절의 다능성에 의해 지지된다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

복수의 나노입자를 포함하는 나노입자 어셈블리를 포함하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 스위칭 소자는 전류, 전압 또는 자기장에 의한 유도 스위칭 효과를 나타내는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 스위칭 소자는 상온 (25℃) ± 250℃의 작동 온도에서 가역적인 스위칭 효과를 나타내는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 스위칭 소자는 1 mA 미만의 범위의 전류 값에서 가역적인 스위칭 효과를 나타내는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 스위칭 소자는 R_{OFF}/R_{ON} [R_{OFF} 는 오프 (OFF) 상태의 저항이고, R_{ON} 은 온 (ON) 상태의 저항임]이 1 초과인 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 나노 입자 어셈블리는 나노 입자간의 간격이 10 nm 이하인 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 나노입자는 칼코겐 계열의 화합물, 니코겐 계열의 화합물, 탄소족 계열의 화합물, 붕소족 계열의 화합물, 금속, 합금 또는 이들의 다성분 혼성체를 포함하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 칼코겐 계열의 화합물은 $M_x^a A_z$, $M_x^a M_y^b A_z$ (M^a = 13족 원소, 14족 원소, 전이 금속 원소, 란탄족 원소, 및 악티늄족 원소로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 원소; M^b = 1족 원소, 2족 원소, 13족 ~ 15족 원소, 17족 원소, 전이 금속 원소, 란탄족 원소 및 악티늄족 원소로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 원소; A = O, S, Se, Te 및 Po로 구성된 군에서 선택되는 원소; $0 < x \leq 16$; $0 \leq y \leq 16$; $0 < z \leq 8$) 또는 이들의 다성분 혼성체인 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 니코겐 계열의 화합물은 $M^c_x A_z$, $M^c_x M^d_y A_z$ (M^c = 13족 원소, 14족 원소, 전이 금속 원소, 란탄족 원소, 및 악티늄족 원소로 구성된 그룹에서 선택되는 1종 이상의 원소; M^d = 1족 원소, 2족 원소, 13족 ~ 14족 원소, 16족 ~ 17족 원소, 전이 금속 원소, 란탄족 원소, 및 악티늄족 원소로 구성된 그룹에서 선택되는 1종 이상의 원소; A = N, P, As, Sb 및 Bi로 구성된 그룹에서 선택되는 원소; $0 < x \leq 24$; $0 \leq y \leq 24$; $0 < z \leq 8$) 또는 이들의 다성분 혼성체인 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 탄소족 계열의 화합물은 $M^e_x A_z$, $M^e_x M^f_y A_z$ (M^e = 13족 원소, 14족 원소, 전이 금속 원소, 란탄족 원소, 및 악티늄족 원소로 구성된 그룹에서 선택되는 1종 이상의 원소; M^f = 1족 원소, 2족 원소, 13족 원소, 15족 ~ 17족 원소, 전이 금속 원소, 란탄족 원소, 및 악티늄족 원소로 구성된 그룹에서 선택되는 1종 이상의 원소; A = C, Si, Ge, Sn 및 Pb로 구성된 그룹에서 선택되는 원소; $0 < x \leq 32$; $0 \leq y \leq 32$; $0 < z \leq 8$) 또는 이들의 다성분 혼성체인 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 붕소족 계열의 화합물은 $M^g_x A_z$, $M^g_x M^h_y A_z$ (M^g = 13족 원소, 14족 원소, 전이 금속 원소, 란탄족 원소, 및 악티늄족 원소로 구성된 그룹에서 선택되는 1종 이상의 원소; M^h = 1족 원소, 2족 원소, 14족 ~ 17족 원소, 전이 금속 원소, 란탄족 원소 및 악티늄족 원소로 구성된 그룹에서 선택되는 1종 이상의 원소; A = B, Al, Ga, In 및 Tl로 구성된 그룹에서 선택되는 원소; $0 < x \leq 40$; $0 \leq y \leq 40$; $0 < z \leq 8$) 또는 이들의 다성분 혼성체인 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속, 란탄족 금속, 악티늄족 금속, 또는 이들의 다성분 혼성체인 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 13

제 7 항에 있어서,

상기 합금은 $M^e_x M^f_y$, $M^e_x M^f_y M^g_z$ (M^e = 전이 금속 원소, 란탄족, 및 악티늄족 원소에서 선택되는 1종 이상의 원소, M^f 및 M^g = 1족 금속 원소, 2족 금속 원소, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 17족 원소, 전이 금속 원소, 란탄족 원소, 및 악티늄족 원소로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소; $0 < x \leq 20$; $0 < y \leq 20$; $0 \leq z \leq 20$), 또는 이들의 다성분 혼성체인 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 14

제 7 항에 있어서,

상기 다성분 혼성체는 1종 이상의 칼코겐 계열의 화합물 또는 니코겐 계열의 화합물을 1종 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 나노 입자는 1 또는 2 이상의 산화수를 가지는 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함하는 화합물로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 나노 입자는 $M_x^a O_z$, $M_x^a M_y^b O_z$ (M^a = 전이 금속 원소, 란탄족 원소 및 악티늄족 원소로 구성된 그룹에서 선택되는 1종 이상의 원소; M^b = 1족 원소, 2족 원소, 13족~15족 원소, 17족 원소, 전이 금속 원소, 란탄족 금속 원소 및 악티늄족 금속 원소로 구성된 그룹에서 선택되는 1종 이상의 원소; $0 < x \leq 16$; $0 \leq y \leq 16$; $0 < z \leq 8$) 또는 이들의 다성분 혼성체인 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

상기 나노입자는 $M_x Fe_y O_z$ (M = Zn, Mn, Fe, Co 또는 Ni를 포함하는 전이 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 원소; $0 < x \leq 8$; $0 < y \leq 8$; $0 < z \leq 8$), $Zn_w M_x Fe_y O_z$ (M = Zn, Mn, Fe, Co 또는 Ni를 포함하는 전이 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 원소; $0 < w \leq 8$; $0 < x \leq 8$; $0 < y \leq 8$; $0 < z \leq 8$), 또는 이들의 다성분 혼성체를 포함하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 나노입자는 (i) 구형, 코어-셸 및 다중-코어 셸 구조로 이루어진 균으로부터 선택되는 0차원 구조; (ii) 막대, 바코드, 코어-셸 동축 막대 및 다중-코어 셸 동축 막대 구조로 이루어진 균으로부터 선택되는 1차원 구조; (iii) 판상, 레이어 및 다중-성분 판상 구조로 이루어진 균으로부터 선택되는 2차원 구조; 또는 (iv) 가지 (branched) 구조, 텐드라이트 구조, 아령 구조 및 다중막대 (multi-pod) 구조로 이루어진 균으로부터 선택되는 3차원 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 나노 입자는 2 내지 500 nm의 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 나노 입자는 표면에 부착된 유기 물질을 제거하기 위해서 표면 처리되어 있는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

상기 스위칭 소자는 멤리스터 (memristor)인 것을 특징으로 하는 스위칭 소자.

청구항 22

나노입자 어셈블리를 포함하는 스위칭 소자의 제조 방법으로서,

(a) 나노 입자를 합성하는 단계

(b) 상기 나노 입자를 이용하여 나노 입자 어셈블리를 형성하는 단계

(c) 상기 나노입자 어셈블리에 전류, 전압 또는 자기장을 가할 수 있는 수단을 접속시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자의 제조 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 단계 (a)는 기상(gas phase)에서 또는 수용액, 유기용액, 또는 다용액계 를 포함하는 액상(liquid phase)에서 나노 입자를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자의 제조 방법.

청구항 24

제 22 항에 있어서,

상기 단계 (a)는 금속 선구 물질을 계면활성제 또는 계면활성제 함유 용매에 첨가하여 혼합 용액을 제조 한 후, 상기 혼합 용액을 50 ~ 600 °C로 가열하여 상기 금속 선구물질을 열분해시켜 금속 나노입자를 형성시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자의 제조 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 선구물질은 1종 이상의 금속 원소 (M = 전이 금속, 란탄족 원소 악티늄족 원소, 13족 원소, 14족 원소)를 포함하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자의 제조 방법.

청구항 26

제 24 항에 있어서,

상기 계면활성제는 유기산, 유기 아민, 알칸 티올, 포스폰산, 트리옥틸 포스핀 옥사이드이거나 트리부틸 포스핀, 알킬 설페이트, 알킬 포스페이트 또는 테트라알킬 암모늄 할라이드인 것을 특징으로 하는 스위칭 소자의 제조 방법.

청구항 27

제 24 항에 있어서,

상기 용매는 에테르계 화합물, 탄화수소류, 유기 산, 유기 아민 또는 알칸 티올인 것을 특징으로 하는 스위칭 소자의 제조 방법.

청구항 28

제 24 항에 있어서,

상기 선구물질 또는 계면 활성제의 농도, 용매의 양, 반응 온도, 반응 시간 을 조절하여 나노입자의 크기를 조절하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자의 제조 방법.

청구항 29

제 24 항에 있어서,

상기 방법은 스위칭 소자의 스위칭 효과를 증가시키기 위해 표면에 부착된 유기 물질을 제거하는 나노입자를 표면 처리하는 단계 (a')를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자의 제조 방법.

청구항 30

제 29 항에 있어서,

상기 처리는 알칼리 용액의 존재 하에서 실시되는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자의 제조 방법.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

상기 알칼리 용액은 알킬암모늄, 알킬암모늄 하이드록사이드, 알킬암모늄 할라이드, 알킬포스핀, 알킬포스핀 하이드록사이드 및 알킬포스핀 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 알칼리 화합물 [여기서, 알킬은 C_nH_{2n+1} ($0 < n \leq 5$)]를 포함하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자의 제조 방법.

청구항 32

제 29 항에 있어서,

상기 처리는 초음파 처리에 의해 실시되는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자의 제조 방법.

청구항 33

제 22 항에 있어서,

상기 나노 입자 어셈블리의 형성은 압착, LB (Langmuir Blodgett), LBL (layer by layer), 프린트, 자가 조립 (self-assembly) 또는 용액 증발법 (solution evaporation)에 의해 실시되는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자의 제조 방법.

청구항 34

제 33 항에 있어서,

상기 나노 입자 어셈블리의 형성은 나노 입자를 100 Pa 이상의 압력 하에서 압착하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자의 제조 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나노입자를 이용한 스위칭 소자 (switching device) 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 나노입자의 어셈블리 기반의 스위칭 소자 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 1940년대 진공관을 이용한 제 1세대 기억 소자 (device)가 최초로 소개되었다. 그리고, 1965년 인텔의 창시자인 고든 무어가 발표한 “무어의 법칙” 과 2002년 국제반도체학회로 학술회의에서 삼성전자 황창규 사장이 발표한 “황의 법칙” 의 예상대로 고집적화, 고속화, 고기능화를 가지는 소자 (device)들로 전자 산업은 매년 급속도의 발전을 이룩하고 있다. 여기에 최근에는 나노 기술까지 접목되면서 기존의 물질과는 차별성을 지닌 나노 물질들로 인해 앞으로의 전자 산업 발전에 또 다른 큰 영향을 줄 것으로 기대된다. 나노 물질의 경우 단순히 크기만 작아진 것이 아니라 그 작은 크기로 인해 벌크 (bulk) 물질과는 구분되는 새로운 물리적/화학적 성질을 가지고 있다. 이러한 새로운 성질을 가진 나노 물질은 기존 산업이 가지고 있는 한계점을 극복할 수 있을 것으로 기대되어 차세대 신소재로써 현재 많은 각광을 받고 있으며, 특히 전자 소재 분야에서는 나노 물질을 이용하여 새로운 개념의 소자를 개발하고자 많은 노력이 이루어지고 있다. 예를 들어, IBM의 Murray 연구팀은 DNA를 이용하여 코발트 나노 입자를 배열함으로써 single electron transistor를 구현하였다 (문헌[Black, C. T. 등, Size-dependent tunneling in self-assembled cobalt-nanocrystal superlattice. *Science*, **2005**, 290 p.1131] 참조). 또한 은 나노 입자에 전류를 흘려줄 때 은 이온 사이에 bridge를 형성함으로써 스위치 역할을 하는 conductive bridging random access memory(CBRAM)도 개발되었다 (문헌 [Muller, G. 등, Conductive bridging RAM (CBRAM): an emerging non-volatile memory technology scalable to sub 20 nm. *Electron Devices Meeting, IEDM Technical Digest. IEEE International*, **2005**, p.754] 참조). 특히, Nature에 소개된 나노 미터 두께의 박막으로 구현된 멤리스터 소재는 만능 기능의 토털 리콜 (total recall)이 가능하고, 전기가 나가도 화면이 그대로 있어서 휴대폰의 경우에 배터리 충전 없이 1개월을 버틸 수 있으며, 전기가 필요 없어 DRAM을 대체할 새로운 컴퓨터 메모리의 등장을 소개하면서 이른바 "무어의 법칙 (Moore' law)"의 무기한 연장 가능성을 보여주고 있다(문헌 [Williams, R. S. 등, Missing memristor found. *Nature*, **2008**, 453, p.80] 참조).

[0003] 일반적으로 알려진 전기 회로인 저항 (resistance), 인덕터 (inductor), 축전기(capacitance)와 더불어 제 4의 요소로 알려진 멤리스터 (memristor)는 기존의 트랜지스터가 가지는 한계를 극복하여 전자 산업 분야에 큰 혁신을 가져 올 것으로 기대되고 있다. 멤리스터 (memristor)는 메모리 (memory)와 레지스터 (resistor)의 합성어로서, 메모리 값을 기억하는 능력이 있는 것 (지나간 전류값을 모두 기억하는 능력이 있기 때문에 전류가 없더라도 정보를 기억하는 능력이 있는 것)을 의미한다(문헌 [Chua, L.O., Memristor-the missing circuit element.

IEEE Trans. Circuit Theory, **1971**, *18*, p.507] 참조). 그리고, 멤리스터는 교류에서만 작동되므로, 전압이 걸리면 시간에 따라 사인 곡선으로 변하는데, 이러한 전압의 양극성 변화로 인하여 약간의 전도성 상태인 오프(off) 상태와 강한 전도성 상태인 온(on) 상태 사이에서 양방향으로 스위칭될 수 있다. 멤리스터를 통해 흐르는 전류의 값(멤리스터의 저항값)은 이력 현상(hysteresis effect)을 가진다. 따라서, 멤리스터는 하나의 비선형적인 레지스터(nonlinear resistor)의 역할을 하게 되어, 멤리스터를 가로 질러 걸리는 전압의 시간 기록에 따라 저항이 비선형적으로 변하게 되는 것이다.

[0004] 미국 HP의 과학자들은 이러한 개념을 Nature지에 발표하였으며 미국 공개특허공보 제2008/0090337호와 제2008/0079029호 등에 개시했는데, 크로스 바(cross bar) 형태로 회로를 형성하고, 저온에서 작동하는 것을 특징으로 한다. 이들은 백금-산화티탄-백금 층으로 이루어진 나노셀 소자(nanocell device)를 만들어, 전압을 걸었을 때 생기는 전류-전압의 이력 현상적인 성질들이 산화티탄 층에 있는 산소 공간들이 앞과 뒤로 표류하는 것과 관계가 있음을 밝혀냈다. 또한, 어떤 특정 전압하에서 전자와 원자가 동시에 쌍을 이루어 이동될 때 나노규모 시스템에서 멤리지스텐스(memresistance)가 자연적으로 일어나고 있음을 모델로 보여 주었다.

[0005] 하지만, 이러한 박막 형태의 소자는 생산 공정이 복잡하고 생산 비용 역시 높아 경제성이 떨어지는 단점이 있다. 또한, 소자의 결정에 결함(defect)이 형성될 가능성이 높으며 이러한 결함들로 인해 제어가 불가능하여 동일한 특성을 가지는 소자의 구현이 어렵다. 반면에 나노 입자를 이용할 경우는 박막 형태에 비해서 입자의 크기, 조성, 표면적 및 화학적 포텐셜 등의 물리적/화학적 특징들을 손쉽게 조절할 수 있고, 박막에 비해서 제조 방법이 간단하며, 결함이 없는 단결정(single crystalline) 구조를 가지므로 현재 사용되고 있는 전자 소자 분야에 폭넓게 응용할 수 있는 장점을 가지고 있다. 이와 관련하여 나노 입자를 이용해 소자를 만들고자 한 노력은 다음과 같다.

[0006] 라이스 대학의 D. Natelson 교수의 연구팀에서는 산화철 나노 입자를 이용해서 제조한 소자에 전류를 통해서 유도된 스위치 현상을 관찰하였다(문헌 [Lee, S. 등 Electrically driven phase transition in magnetite nanostructures. *Nature Materials* **2008**, *7*, 130.] 참조). 이 연구팀에서는 나노 입자 주변의 리간드를 제거할 목적으로 진공하에서 나노 입자를 열처리한 후 스위칭 현상을 관찰하였다. 하지만, 스위칭 현상이 아주 낮은 온도(120 K이하)에서만 관찰되었으며 온도가 높아질수록 일반적인 터널링 현상만 나타났다.

[0007] 브라운 대학의 S. Sun 교수의 연구팀에서도 산화철을 이용하여 유사한 방법으로 소자를 제작하여 온도에 따른 저항의 변화를 관찰하였다(문헌 [Zeng, H. 등 Magnetotransport of magnetite nanoparticle arrays. *Physical Review B* **2006**, *73*, 020402] 참조). 하지만, 이 경우에는 스위칭 현상이 전혀 관찰되지 않았고 일반적인 터널링 현상만 나타났다.

[0008] 이처럼 나노 입자에 열처리를 가할 경우 불순물 등이 불균일하게 생성될 수 있다. 이러한 불순물들은 나노 입자의 전기적 성질에 영향을 끼칠 수 있으며 소자 응용시 동일한 물리적 성질을 획득하기 어렵게 한다. 이로 인해 앞서 언급한 두 연구에서는 유사한 열처리를 하였음에도 불구하고 다른 현상들이 관찰되었으며 주로 터널링 현상만이 관찰되었다.

[0009] 본 발명자들은 예의 연구한 끝에 기존 시스템의 문제점을 해결하여 나노입자를 어셈블리함으로써 가역적인 스위칭(reversible switching) 현상을 재현성 있게 나타내는 멤리스터를 비롯한 스위칭 소자를 창안해 내었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0010] 본 발명은 나노입자 어셈블리 기반의 스위칭 소자 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0011] 본 발명은 복수의 나노입자를 포함하는 나노입자 어셈블리를 포함하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자 및 이의 제조 방법을 제공한다.

[0012] 본 발명의 “스위칭 소자”는 외부에서 가해진 전류, 전압 또는 자기장에 의해 스위칭 효과를 나타내는 것을 특징으로 한다.

[0013] 스위칭 소자는 특정한 전류값 혹은 전압값에서 R_{ON} 와 R_{OFF} (R_{ON} : on 상태의 저항, R_{OFF} : off 상태의 저항)의 상태를 가지는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는, 본 발명의 스위칭 소자는 1 A 이하의 전류를 가해주었을 때 가역

적인 스위칭 현상을 보이는 것을 특징으로 하고, 보다 바람직하게는 1 mA 이하, 보다 더 바람직하게는 100 nA 이하 이다. 특히, 본 발명의 스위칭 소자는 1 A-100 nA의 전류를 가했을 때 가역적인 스위칭 현상을 보이는 것을 특징으로 한다.

[0014] 바람직한 구현 예에 따르면, 본 발명의 스위칭 소자는 R_{OFF}/R_{ON} 이 1 이상인 것을 특징으로 하며, 보다 바람직하게는 5 이상, 보다 더 바람직하게는 10 이상, 가장 바람직하게는 20 이상인 것을 특징으로 한다. 특히, 본 발명의 스위칭 소자는 R_{OFF}/R_{ON} 이 5-30인 것을 특징으로 한다. 후술할 추가적인 논의 사항에서 언급한 바와 같이, 시간-의존성 변화를 고려하였을 때, 본 발명의 스위칭 소자의 R_{OFF}/R_{ON} 값은 훨씬 더 의미가 있다.

[0015] 이러한 스위칭 현상은 다양한 온도 범위에서 나타나는 것을 특징으로 한다. 스위칭 현상이 나타나는 온도는 나노 입자의 크기 혹은 성분을 변경함으로써 조절할 수 있다. 스위칭 현상은 저온에서 상온 (25 °C) + 250 °C의 범위까지 나타나며 바람직하게는 상온 (25 °C) ± 250 °C에서 스위칭 현상이 일어나는 것을 특징으로 한다. 더욱 바람직하게는 상온 (25 °C) ± 100 °C에서 스위칭 현상이 일어나는 것을 특징으로 한다.

[0016] 상기 나노 입자 어셈블리는 나노 입자간의 밀집구조에 의해 이루어진다. 나노 입자간의 거리가 반드시 일정할 필요는 없으나 전류가 흐를 수 있을 만큼 가까운 거리로 배열되어야 한다. 나노 입자간의 거리가 평균 10 nm 이하인 것이 바람직하며 더욱 바람직하게는 평균 5 nm 이하이다. 가장 바람직하게는 나노 입자간의 거리가 평균 2 nm 이하이다.

[0017] 본 발명의 스위칭 소자에 있어서 사용될 수 있는 나노 입자의 다른 형태는 1) 칼코겐 화합물, 2) 니코겐 화합물, 3) 탄소족 화합물, 4) 붕소족 화합물, 5) 금속, 6) 합금, 또는 7) 이들의 다성분 혼성체를 포함하나 이에 제한된 것은 아니다.

[0018] 상기 칼코겐 계열의 화합물은 바람직하게는 $M^a_xA_z$, $M^a_xM^b_yA_z$ (M^a = 1족 원소, 2족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 전이 금속 원소, 란타늄 원소 및 악티늄족 원소로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 원소; M^b = 1족 원소, 2족 원소, 13족~15족 원소, 17족 원소, 전이 금속 원소, 란타늄 원소, 및 악티늄족 원소로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 원소; A = O, S, Se, Te 및 Po로 구성된 군에서 선택되는 원소; $0 < x \leq 16$, $0 \leq y \leq 16$, $0 < z \leq 8$), 또는 이들의 다성분 혼성체를 포함하나 이에 제한된 것은 아니다.

[0019] 더욱 바람직하게는 $M^a_xA_z$, $M^a_xM^b_yA_z$ (M^a = 전이 금속 원소, 란타늄 원소 및 악티늄족 원소로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 원소; M^b = 1족 원소, 2족 원소, 13족~15족 원소, 17족 원소, 전이 금속 원소, 란타늄 원소, 및 악티늄족 원소로 구성된 그룹에서 선택되는 1종 이상의 원소; $0 < x \leq 16$, $0 \leq y \leq 16$, $0 < z \leq 8$), 또는 이들의 다성분 혼성체를 포함하나 이에 제한된 것은 아니다.

[0020] 상기 니코겐 계열의 화합물은 바람직하게는 $M^c_xA_z$, $M^c_xM^d_yA_z$ (M^c = 1족 원소, 2족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 전이 금속 원소, 란타늄 원소, 및 악티늄족 원소로 구성된 그룹에서 선택되는 1종 이상의 원소; M^d = 1족 원소, 2족 원소, 13족~14족 원소, 16족~17족 원소, 전이 금속 원소, 란타늄 원소, 및 악티늄족 원소로 구성된 그룹에서 선택되는 1종 이상의 원소; A = N, P, As, Sb 및 Bi로 구성된 그룹에서 선택되는 원소; $0 < x \leq 24$, $0 \leq y \leq 24$, $0 < z \leq 8$), 또는 이들의 다성분 혼성체를 포함하나 이에 제한된 것은 아니다.

[0021] 더욱 바람직하게는 $M^c_xA_z$, $M^c_xM^d_yA_z$ (M^c = 전이 금속 원소, 란타늄 원소 및 악티늄족 원소로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 원소; M^d = 1족 원소, 2족 원소, 13족~14족 원소, 16족~17족 원소, 전이 금속 원소, 란타늄 원소, 및 악티늄족 원소로 구성된 그룹에서 선택되는 1종 이상의 원소; A = N, P, As, Sb 및 Bi로 구성된 그룹에서 선택되는 원소; $0 < x \leq 24$, $0 \leq y \leq 24$, $0 < z \leq 8$), 또는 이들의 다성분 혼성체인 것이 보다 더 바람직하다.

[0022] 상기 탄소족 계열의 화합물은 바람직하게는 $M^e_xA_z$, $M^e_xM^f_yA_z$ (M^e = 1족 원소, 2족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 전이 금속 원소, 란타늄 원소, 및 악티늄족 원소로 구성된 그룹에서 선택되는 1종 이상의 원소; M^f = 1족 원소, 2족 원소, 13족 원소, 15족~17족 원소, 전이 금속 원소, 란타늄 원소, 및 악티늄족 원소로 구성된 그룹에서 선택되는 1종 이상의 원소; A = C, Si, Ge, Sn 및 Pb로 구성된 그룹에서 선택되는 원소; $0 < x \leq 32$, $0 \leq y \leq 32$, $0 < z \leq$

8), 또는 이들의 다성분 혼성체를 포함하나 이에 제한된 것은 아니다.

[0023] 상기 붕소족 계열의 화합물은 바람직하게는 $M_x^g A_z$, $M_x^g M_y^h A_z$ ($M^g = 1$ 족 원소, 2족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 전이 금속 원소, 란타늄족 원소, 및 악티늄족 원소로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소, $M^h = 1$ 족 원소, 2족 원소, 14족~17족 원소, 전이 금속 원소, 란타늄족 원소, 및 악티늄족 원소로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소, $A = B, Al, Ga, In$, 및 Tl 으로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소; $0 < x \leq 40$, $0 \leq y \leq 40$, $0 < z \leq 8$), 또는 이들의 다성분 혼성체를 포함하나 이에 제한된 것은 아니다.

[0024] 상기 금속은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속, 란타늄족 금속, 악티늄족 금속, 또는 이들의 다성분 혼성체를 포함하며 바람직하게는 전이 금속, 란타늄족 금속, 악티늄족 금속, 또는 이들의 다성분 혼성체를 포함하나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 더욱 바람직하게는, 전이 금속 원소 ($Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu$, 및 Ru), 란타늄족 원소 ($Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$, 및 Lu), 악티늄족 원소 ($Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Dm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr$) 또는 이들의 다성분 혼성 구조체를 포함하나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 상기 합금은 $M_x^i M_y^j$, $M_x^i M_y^j M_z^k$ ($M^i =$ 전이 금속 원소, 란타늄족, 및 악티늄족 원소에서 선택되는 1종 이상의 원소, M^j 및 $M^k = 1$ 족 원소, 2족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 17족 원소, 전이 금속 원소, 란타늄족 원소, 및 악티늄족 원소로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소; $0 < x \leq 20$, $0 < y \leq 20$, $0 \leq z \leq 20$), 또는 이들의 다성분 혼성체를 포함하나 이에 제한된 것은 아니다.

[0027] 더욱 바람직하게는 $M_x^i M_y^j$, $M_x^i M_y^j M_z^k$ (M^i 은 전이 금속 원소 ($Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Zr, Te, W, Pd, Ag, Pt$, 및 Au), 란타늄족 원소 ($Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$, 및 Lu), 악티늄족 원소 ($Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Dm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr$)로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소, M^j 및 $M^k = 1$ 족 금속 원소, 2족 금속 원소, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 17족 원소, 전이 금속 원소, 란타늄족, 및 악티늄족 원소로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소; $0 < x \leq 20$, $0 < y \leq 20$, $0 \leq z \leq 20$), 또는 이들의 다성분 혼성체를 포함하나 이에 제한된 것은 아니다.

[0028] 스위칭 소자용 나노 입자는 더욱 바람직하게는 $M_x^a O_z$, $M_x^a M_y^b O_z$ (M^a 및 $M^b =$ 전이 금속 원소, 란타늄족 및 악티늄족 원소로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상의 원소; $0 < x \leq 16$, $0 \leq y \leq 16$, $0 < z \leq 8$) 및 이들의 다성분 혼성체이며 가장 바람직하게는 $M_x Fe_y O_z$ ($M = Zn, Mn, Fe, Co$ 또는 Ni 를 포함하는 전이 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 원소; $0 < x \leq 8$, $0 < y \leq 8$, $0 < z \leq 8$), $Zn_w M_x Fe_y O_z$ ($M = Mn, Fe, Co$ 또는 Ni 를 포함하는 전이 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 원소; $0 < w \leq 8$, $0 < x \leq 8$, $0 < y \leq 8$, $0 < z \leq 8$), $Zn_w M_x Fe_y O_z$ ($M = Mn, Fe, Co$ 또는 Ni 를 포함하는 전이 금속으로부터 선택되는 1종 이상의 원소; $0 < w \leq 8$, $0 < x \leq 8$, $0 < y \leq 8$, $0 < z \leq 8$), 또는 이들의 다성분 혼성체를 포함하나 이에 제한된 것은 아니다.

[0029] 상기 다성분 혼성체는 전술한 칼코겐 계열의 화합물, 니코겐 계열의 화합물, 탄소족 계열의 화합물, 붕소족 계열의 화합물, 금속, 또는 합금으로 구성된 군으로부터 선택되는 2종 이상의 성분으로 구성되거나, 전술한 칼코겐 계열의 화합물, 니코겐 계열의 화합물, 탄소족 계열의 화합물, 붕소족 계열의 화합물, 금속, 또는 합금으로 구성된 군으로부터 1 종 이상 선택되고 또 이를 제외한 다른 성분으로 구성된 군으로부터 선택되는 최소 1 종의 성분을 동시에 포함하는 나노입자로서, 이들의 형태는 코어-셸 (core-shell), 코어-다중 셸, 헤테로다이어머 (heterodimer), 트라이머 (trimer), 멀티머 (multimer), 바코드, 또는 공축형 막대 (co-axial rod)일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게 다성분 혼성체는 칼코겐 계열의 화합물 또는 니코겐 계열의 화합물을 1종 이상 포함하는 것을 특징으로 하나, 이에 제한된 것은 아니다.

[0030] 나노 입자는 바람직하게는 1 또는 2 이상의 산화수를 가지는 1종 또는 2종 이상의 금속 원소를 포함하는 금속 화합물로 구성되어 있다.

[0031] 사용되는 나노 입자는 크기가 그 무기물 나노 코어의 직경이 1 - 1000 nm 범위에 있으며 바람직하게는 2 - 500 nm 범위인 입자, 보다 더 바람직하게는 5 - 50 nm 범위인 입자를 뜻한다.

[0032] 스위칭 소자용 나노 입자는 다양한 형태를 가질 수 있다. 바람직하게는 상기 나노 입자는 (i) 구형, 코어-셸

및 다중-코어 셀 구조로 이루어진 군으로부터 선택되는 0차원 구조이거나; (ii) 막대, 바코드, 코어-셀 동축 막대 및 다중-코어 셀 동축 막대 구조로 이루어진 군으로부터 선택되는 1차원 구조이거나; (iii) 판상, 레이어 및 다중-성분 판상 구조로 이루어진 군으로부터 선택되는 2차원 구조이거나; (iv) 가지(branched) 구조, 덴드라이트 구조, 아령 구조 및 다중막대 (multi-pod) 구조로 이루어진 군으로부터 선택되는 3차원 구조를 가진다.

[0033] 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 나노입자는 표면에 부착된 유기 물질을 제거하기 위해서 표면 처리된다.

[0034] 본 발명의 스위칭 소자는 다양한 용도에 적용될 수 있으며, 그 예로는 DRAM (Dynamic Random Access Memory), EEPROM (Electrically Erasable Programmable Read-only Memory), SRAM (Static Random Access Memory), PRAM (Phase change Random Access Memory), RRAM (Resistance Random Access Memory), MRAM (Magnetoresistive Random Access Memory), FRAM(Ferroelectric Random Access Memory), CBRAM (Conductive Bridging Random Access Memory), 메모리스터 (memristor), 스핀트로닉스 (spintronics) 소자 등을 들 수 있다. 특히, 본 발명의 스위칭 소자는 메모리스터 (memristor)인 것이 바람직하다.

[0035] 한편, 본 발명은 나노입자 어셈블리를 포함하는 스위칭 소자를 제조하는 방법으로서, (a) 나노 입자를 합성하는 단계; (b) 상기 나노 입자를 이용하여 나노 입자 어셈블리를 형성하는 단계; 및 (c) 상기 나노입자 어셈블리에 전류, 전압 또는 자기장을 가할 수 있는 수단을 접속시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 스위칭 소자의 제조 방법을 제공한다.

[0036] 단계 (a)에서 나노 입자를 합성하는 방법은 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 기상(gas phase), 또는 액상(liquid phase) [예컨대, 수용액, 유기용액, 또는 다용액계 등]에서 나노 입자를 합성할 수 있다.

[0037] 나노 입자는 유기 용매상에서 합성되는 것이 바람직하며 한 예로는 금속 선구물질을 계면활성제 또는 계면활성제 함유 용매에 첨가하여 혼합 용액을 제조한 후, 상기 혼합 용액을 50 ~ 600 °C 로 가열하여 상기 금속 선구물질을 열분해시켜 나노입자를 형성시킬 수 있다.

[0038] 상기 금속 선구 물질은 당업계에서 사용되는 모든 금속 선구물질을 포함하나 바람직하게는 0이 아닌 산화수를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0039] 상기 선구 물질은 1종 이상의 금속 원소 (M = 전이 금속 원소, 란탄족 원소, 악티늄족 원소, 13족 원소 또는 14족 원소)를 포함하는 화합물로서 바람직하게는 금속 니트레이트 계열의 화합물, 금속 셀레이트 계열의 화합물, 금속 플루오르아세토아세테이트 계열의 화합물, 금속 아세틸아세토네이트, 금속 할라이드 (MX_a , M = 전이 금속 원소, 란탄족 원소, 악티늄족 원소, 13족 원소, 또는 14족 원소로 구성된 군으로부터 1종 이상의 원소; X = F, Cl, Br, I; $0 < a \leq 5$) 계열의 화합물, 금속 퍼클로로레이트 계열의 화합물, 금속 설페이트 계열의 화합물, 금속 카르복실레이트, 금속 스티레이트 계열의 화합물, 유기 금속 계열의 화합물, 또는 이들의 다성분 혼성체를 포함하나 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0040] 상기 유기 금속 계열의 화합물은 M_xL_y (M = 전이 금속 원소, 란탄족 원소, 악티늄족 원소, 13족 원소 및 14족 원소로 구성된 군으로부터 선택되는 1종 이상의 원소; L = 금속과 배위 결합을 이룰 수 있는 1종 이상의 리간드; $0 < x \leq 10$, $0 < y \leq 120$), 또는 이들의 다성분 혼성체를 포함하나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 본 발명의 스위칭 소자의 제조 방법에 있어서, 단계 (a)의 혼합 용액 중의 계면활성제는 유기산, 유기 아민, 알칸 티올, 포스폰산, 알킬 포스핀 옥사이드이거나 트리부틸 포스핀, 알킬 설페이트, 알킬 포스페이트, 또는 테트라알킬 암모늄 할라이드로 구성된 군에서 선택될 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 더욱 바람직하게 계면활성제는 올레산, 라우르산, 스테아르산, 미리스트산, 헥사데카노산, 올레일 아민, 라우릴 아민, 디옥틸 아민, 트리옥틸 아민, 헥사데실 아민, 도데칸 티올, 헥사데칸 티올 또는 헵타데칸 티올, 테트라데실 포스폰산, 옥타데실 포스폰산, 트라이 옥틸 포스핀 옥사이드 등을 포함하는 군에서 1종 이상 선택할 수 있으나 이들에 제한되는 것은 아니다.

[0042] 본 발명의 스위칭 소자의 제조 방법에 있어서, 단계 (a)의 혼합 용액 중의 용매는 에테르계 화합물, 탄화수소류, 유기산, 유기 아민, 알칸 티올, 포스폰산, 알킬 포스핀 옥사이드, 트리부틸 포스핀, 알킬 설페이트, 알킬 포스페이트, 또는 테트라알킬 암모늄 할라이드로 구성된 군에서 1종 이상 선택될 수 있으나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 더욱 바람직하게는 옥틸 에테르, 벤질 에테르, 페닐 에테르, 헥사 데칸, 헵타 데칸, 옥타 데칸, 올레산, 라우르산, 스테아르산, 미리스트산, 헥사데카노산, 올레일 아민, 디옥틸 아민, 트리 옥틸 아민, 헥사데실 아민, 도데칸 티올, 헥사데칸 티올, 헵타데칸 티올 등을 포함하는 군에서 1종 이상 선택될 수 있으나 이들에 제한되는 것은 아니다.

- [0043] 본 발명의 스위칭 소자의 제조 방법에 있어서 상기 금속 선구물질의 농도와 계면활성제의 농도, 용매의 양, 반응 온도, 반응 시간을 조절하여, 나노입자의 크기를 조절하는 것이 가능하다. 상기 계면활성제와 상기 용매는 각각 상기 금속 선구물질의 1배 내지 100배의 양으로 혼합 용액에 포함되는 것이 바람직하다.
- [0044] 상기 단계 (a)에 있어서, 바람직하게는 산화제 또는 환원제의 추가 없이도 50 ~ 600 °C에서의 열분해에 의해 생성되는 나노입자는 그 종류에 따라 다양한 분야에 적용될 수 있다. 예컨대, 산화철 나노입자는 자기공명 영상 조영제, 데이터 저장 등의 분야에 적용될 수 있고, 티탄 산화물 나노입자는 광촉매 및 센서 분야에 적용될 수 있으며, 텅스텐 산화물 나노입자는 광촉매 및 탈황제 분야에 적용될 수 있고, 망간 산화물 나노입자는 고용량 세라믹 콘덴서 전극재료, 화학반응 촉매 및 연자석 재료 분야에 적용될 수 있다.
- [0045] 단계 (a)에서 생성된 나노입자는 추가적으로 표면 처리를 하여 그 스위칭 효과를 높일 수 있다. 표면 처리는 스위칭 현상을 증가시키기 위해 표면에 존재하는 계면 활성제를 제거하거나 또는 추가적인 코팅을 하는 등의 다양한 물리적/화학적 방법을 포함한다.
- [0046] 그 중 바람직한 한 예는 알칼리 용액을 처리함으로써 그 표면의 계면활성제를 제거하는 것이다. 상기 표면 처리에 사용되는 알칼리 용액은 알킬암모늄, 알킬암모늄 하이드록사이드, 알킬암모늄 할라이드, 알킬포스핀, 알킬포스핀 하이드록사이드 및 알킬포스핀 할라이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 알칼리 화합물 [여기서, 알킬은 C_nH_{2n+1} ($0 < n \leq 5$)]을 포함하나, 이들에 한정되는 것은 아니다. 알칼리 용액은 바람직하게는 알킬암모늄 또는 알킬암모늄 하이드록사이드를 포함하고, 보다 더 바람직하게는 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 또는 테트라에틸암모늄 하이드록사이드를 포함하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 알칼리 화합물은 극성 용매에 용해하여 사용할 수 있는데 극성 용매의 바람직한 예로는 알코올류, 디메틸 설펡사이드 (dimethyl sulfoxide), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), 물 등이 포함되며, 가장 바람직한 극성 용매는 알코올류를 포함하나 이에 제한되는 것은 아니다. 알칼리 화합물은 극성 용매에 0.001 M ~ 10 M의 농도로 해리되어 사용될 수 있으며 더욱 바람직하게는 0.1 M ~ 5 M의 농도로 해리되어 사용된다.
- [0048] 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 방법은 스위칭 소자의 스위칭 효과를 증가시키기 위해 표면에 부착된 유기 물질을 제거하기 위해서 나노 입자를 표면 처리하는 단계 (a')를 추가적으로 포함한다. 보다 바람직하게는, 상기 처리는 알칼리 용액의 존재 하에서 실시된다. 가장 바람직하게는 상기 처리는 초음파 처리에 의해 실시된다.
- [0049] 단계 (b)에서는, 단계 (a)에서 제조된 나노입자를 LB (Langmuir Blodgett), LBL (layer by layer), 압착, 프린트, 자가 조립(self-assembly), 용액 증발법 (solution evaporation)등을 통해서 어셈블리 (assembly)시킨다. 바람직하게는, 상기 단계 (b)는 단계 (a)에서 제조된 나노입자를 나노입자의 구조가 변형되지 않을 정도의 압력을 가함으로써 어셈블리 (예컨대, 펠렛화)시킨다. 나노입자는 100 Pa 이상의 압력, 바람직하게는 140 ~ 180 Pa의 압력하에서 압착하는 단계를 포함하고, 압착 (예컨대, 펠렛화)을 통해 나노입자 어셈블리를 형성할 수 있다. 압착하는 시간은 정해져 있지 않으나 펠렛이 안정적으로 형성될 수 있는 시간이면 충분하다. 바람직하게는 1분 이상 더욱 바람직하게는 5분 이상 압착하는 것이 바람직하다.
- [0050] 단계 (c)에서, 나노입자 어셈블리에 전류, 전압 또는 자기장을 가할 수 있는 수단을 상기 나노입자 어셈블리에 접속시킨다. 본 발명에서는 전류, 전압 또는 자기장을 가할 수 있는 수단을 이용하면 충분하고, 반드시 전극을 접속시킬 필요는 없다. 예컨대, 전류 및/또는 전압을 가할 수 있는 수단은 당업계에 공지된 다양한 전원공급장치를 포함한다. 예컨대, 자기장을 가할 수 있는 수단은 당업계에 공지된 다양한 전자기 장치를 포함한다.
- [0051] 요컨대, 본 발명의 스위칭 소자의 제조 방법은 나노입자 어셈블리 (예컨대, 펠렛화)를 통해서 나노입자 표면의 전기적 상태에 영향을 주지 않고 나노입자 간의 접촉 면적을 증가시킴으로써 전기가 흐를 수 있는 수많은 통로를 만들어 주는 것을 특징으로 한다. 이로써, 본 발명의 방법에 따라 제조된 스위칭 소자는 현저히 우수한 스위칭 효과 (특히, 가역적인 스위칭 효과)를 나타낸다.

효 과

- [0052] 본 발명에 따르면, 지금까지는 주로 저온에서만 작동이 가능한 스위칭 소자와는 다르게 상온 ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$) $\pm$ 250 °C의 작동 온도 및 mA 미만의 전류 값에서 가역적인 거대 스위칭 (reversible switching) 효과를 나타내는 멤리스터를 비롯한 스위칭 소자를 나노입자를 이용하여 간단한 방법으로 그리고, 경제적으로 대량 생산할 수 있으며, 그로 인해 전기가 거의 필요 없고, 컴퓨터 부팅이 필요 없으며, 영원히 지워지지 않는 메모리 구현을 달성할 수

있는 새로운 스위칭 소자의 구현을 달성할 수 있다. 또한 다른 구조를 가지는 나노 입자를 이용한 시스템에서도 동일한 스위칭 현상이 관찰되며, 그 크기와 조성에 따라서 스위칭 현상이 조절되는 것으로 보아서 앞으로 전자 소자 응용에 폭넓은 가능성을 보여줄 것으로 기대된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0053]

하기 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐이므로, 본 발명의 범주가 하기 실시예에 국한되는 것으로 해석되어서는 안된다. 따라서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 첨부된 특허 청구 범위에 기재된 사항으로부터 도출되는 기술적 사상의 범위 내에서 하기 실시예의 다양한 변형, 수정 및 응용이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0054]

● 실시예 1: 크기가 다른 스위칭 소자용 MFe_2O_4 ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) 나노입자의 제조

[0055]

실시예 1의 나노물질 MFe_2O_4 ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$)은 본 발명자들이 출원한 대한민국 특허 제10-0604975호와 PCT/KR2004/003088에 기재된 방법에 따라 합성하였다. 나노 물질의 선구물질인 MCl_2 ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) (Aldrich, USA)와 $Fe(acac)_3$ (iron tris-2,4-pentadionate) (Aldrich, USA)을 올레산 (Aldrich, USA) 및 올레일아민 (Aldrich, USA)이 캡핑 분자로서 각 4 mmol이 담긴 트리옥틸아민 (Aldrich, USA) 용매에 모두 첨가하였다. 그리고, 아르곤 (Argon) 하에서 200 °C에서 반응시키고 다시 300 °C에서 반응시켰다. 이러한 방법으로 합성된 나노 물질은 과량의 에탄올로 침전시키고 다시 침전된 나노 물질을 톨루엔으로 재분산시켜 MFe_2O_4 ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) 나노 물질 콜로이드 용액을 얻었다. 분리된 MFe_2O_4 ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) 나노 물질은 전부 균일한 7 nm 크기의 구형 형태를 가지고 있다.

[0056]

나노 물질의 크기의 경우는 반응에 첨가하는 올레산과 올레일아민의 농도를 변화시키면 손쉽게 7 nm 부터 15 nm 까지 크기를 조절할 수 있으며, 실시예 1과 동일한 합성 방법으로 수행하였다. 합성된 MFe_2O_4 ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) 나노 물질의 특성은 투과 전자 현미경 (Transmission Electron Microscopy), 고해상도 (high-resolution) 투과 전자 현미경 그리고 X선 회절 (X-ray Diffraction) 분석법을 이용해서 분석하였다. 합성된 나노 물질의 투과 전자 현미경 사진 및 X선 회절분석 결과는 각각 도 3 및 도 4에 나타나 있으며, 합성된 MFe_2O_4 ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) 나노입자들은 매우 균일 (편차 < 5 %)하며 높은 결정성을 가지고 있는 것을 알 수 있다.

[0057]

● 실시예 2: 아연이 첨가된 스위칭 소자용 $Zn_xM_{1-x}Fe_2O_4$ ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) 나노 입자의 제조

[0058]

실시예 2의 아연이 첨가된 $Zn_xM_{1-x}Fe_2O_4$ ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$) 나노 물질은 본 발명자들이 출원한 대한민국 특허 제10-0604975호, PCT/ KR2004/003088, 대한민국 특허출원 2006-0018921호에 기재된 방법을 기초로 합성하였다. 나노 물질의 선구 물질인 $ZnCl_2$ (Aldrich, USA), MCl_2 ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$)와 $Fe(acac)_3$ 을 올레산 및 올레일아민이 캡핑 분자로서 각 20 mmol이 담긴 트리옥틸아민 용매에 모두 첨가하였다. 이어서, 아르곤 하에서 200 °C 에서 반응시키고 다시 300 °C 에서 반응시켰다. 이러한 방법으로 합성된 나노 물질을 과량의 에탄올로 침전시키고 분리된 나노 물질을 다시 톨루엔으로 재분산시켜 콜로이드 용액을 얻었다. 분리된 나노 물질은 15 nm 크기의 $Zn_{0.4}M_{0.6}Fe_2O_4$ ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$) 형태의 물질이다. 초기 반응물인 MCl_2 ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$) 물질들의 상대적인 몰수를 변화시키면서 조성 역시 손쉽게 변화시킬 수 있었다. 합성된 나노 물질은 균일한 크기의 구형 형태를 가지고 있으며, 나노 입자의 특성은 투과 전자 현미경으로 분석하였고, 도 5에 나타나 있다.

[0059] ● **실시예 3: 스위칭 소자용 헤테로 구조의 나노입자의 제조 (코어-셸 구조)**

[0060] 실시예 3의 금속산화물 나노 물질을 포함하는 헤테로 구조의 나노 물질은 전체 15 nm의 코어-셸 크기를 갖는 페라이트 나노 물질로써, 본 발명자들에 의해 출원된 대한민국 특허 제10-0604975호 및 PCT KR2004/003088에 기재된 방법을 기초로 합성되었다.

[0061] 먼저 코어 물질은 실시예 1에서 제시한 방법으로 합성되며, 이러한 방법으로 합성된 7 nm의 나노 물질을 이용하여 다음과 같은 실험방법을 통해서 15 nm 크기의 헤테로 구조 코어-셸 나노 물질을 합성할 수 있다. 7 nm 크기를 가지는 코어 나노 물질을 선구물질인 MCl_2 ($M = Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$)와 $Fe(acac)_3$ 그리고 올레산 및 올레일 아민이 캡핑 분자로서 각 4 mmol이 담긴 트리옥틸아민 용매에 첨가한 후 동일한 방법으로 아르곤 하에서 200 °C에서 반응시키고 다시 300 °C에서 반응 시켰다. 이러한 종자-매개 성장 기법 (seed-mediated growth method)을 이용해서 합성된 나노 물질은 15 nm의 코어-셸 크기를 갖는다. 분리과정은 코어 나노 물질을 합성할 때와 동일한 방법으로 진행하였다.

[0062] 코어-셸 타입 헤테로 구조 나노 물질은 사용하는 금속 선구물질의 조성에 따라 다양하게 변화할 수 있다. 예를 들어, 15 nm $CoFe_2O_4@Fe_3O_4$, $CoFe_2O_4@MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4@NiFe_2O_4$, $MnFe_2O_4@CoFe_2O_4$, $MnFe_2O_4@Fe_3O_4$, $Fe_3O_4@NiFe_2O_4$, $MnFe_2O_4@Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4$, $MnFe_2O_4@Zn_{0.4}Fe_{2.6}O_4$, $Zn_{0.4}Mn_{0.6}Fe_2O_4@CoFe_2O_4$, $Zn_{0.4}Fe_{2.6}O_4@Fe_3O_4$, $Fe_3O_4@Zn_{0.4}Fe_{2.6}O_4$ 등을 효과적으로 합성할 수 있었다. 합성된 나노 물질은 균일한 크기 (편차 < 10 %)의 구형의 형태를 가지고 있으며, 이들의 투과 전자 현미경 사진은 도 6에 나타나 있다.

[0063] ● **실시예 4: 스위칭 소자용 금속 산화물 나노 입자의 제조**

[0064] 실시예 4의 금속산화물 나노물질은 본 발명자들이 출원한 대한민국 특허 제10-0604975호와 PCT/KR2004/003088에 기재된 방법에 따라 합성하였다. 0.5 mmole 티탄 테트라클로라이드 (Aldrich, USA)를 0.28 g 올레산, 1.7 g 올레일 아민과 혼합한 후 290 °C에서 2분 동안 열분해 반응시켜 티탄 산화물 (TiO_2) 나노입자를 제조하였다. 0.1 mmole 텅스텐 테트라클로라이드 (Aldrich, USA)를 1.63 g 올레산, 0.54 g 올레일 아민과 혼합한 후 350 °C에서 1 시간 동안 열분해 반응시켜 텅스텐 산화물 ($W_{18}O_{49}$) 나노입자를 제조하였다. 0.1 mmole 망간 클로라이드를 0.15 g 올레산, 1.94 g 올레일 아민과 혼합한 후 350 °C에서 1 시간 동안 열분해 반응시켜 망간 산화물 (Mn_3O_4) 나노입자를 제조하였다. 전부터 분리과정은 실시예 1과 동일하게 했으며, 이렇게 분리된 티탄 산화물 (TiO_2), 텅스텐 산화물 ($W_{18}O_{49}$), 망간 산화물 (Mn_3O_4) 나노입자를 투과 전자 현미경으로 관찰한 결과는 도 7에 나타내었다.

[0065] ● **실시예 5: 스위칭 소자용 나노 입자의 표면 처리 과정**

[0066] 실시예 1, 2, 3, 4의 의해서 합성된 스위칭 소자용 나노 입자들은 다음과 같은 방법을 통해서 나노입자의 표면을 처리한다. 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(tetramethylammonium hydroxide = TMAOH)가 녹아있는 1.0 M의 부탄올 (butanol) 용액 속에 합성된 스위칭 소자용 나노입자를 넣은 후 초음파처리(sonication)하여 표면 처리한 후, 헥산 (hexane), 아세톤 (acetone) 그리고 에탄올(ethanol)과 같은 무극성 용매를 차례로 이용하여 세척하였다. 효과적인 표면 처리를 위해서 이 같은 과정을 여러 번 반복하였다. 이러한 방법으로 표면 처리된 나노입자는 적외선 (Infrared radiation = IR,) 분광법을 통해서 나노 입자의 표면 처리 유무를 확인할 수 있었다. 표면 처리 전에는 나노 입자 주변을 둘러싸고 있는 계면활성제의 긴 알킨체인에 의한 $-CH_2-$ 스트레칭 피크가 2900 cm^{-1} 에서 강하게 관찰되며 또한 $-C=O$ 스트레칭 피크가 $1700\text{ cm}^{-1} \sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나게 된다 (도 8의 붉은 색 피크). 하지만, 표면 처리 후에는 나노 입자 주변을 둘러싸고 있었던 $-CH_2-$, $-C=O$ 스트레칭 피크들의 세기가 줄어든 것을 관찰 할 수 있다 (도 8의 검은 색 피크). 이 같은 결과를 통해서 나노 입자의 표면 처리가 되었음을 예상할 수 있다.

[0067] 표면 처리된 나노 입자의 적외선 분광 데이터는 도 8에 나타나 있다.

[0068] ● 실시예 6: 스위칭 소자용 나노입자를 냉압착하여 펠렛화하고 전류 유도 스위칭 (current induced switching = CIS) 효과를 측정하는 과정 및 데이터 분석

[0069] 실시예 1, 2, 3, 4, 5에 의해서 표면 처리된 스위칭 소자용 나노 입자는 다음과 같은 방법을 통해서 나노입자 어셈블리를 형성한다. 구체적으로, 170 Pa의 압력하에서 150 분 동안 냉압착하여 펠렛화함으로써, 스위칭 소자용 나노입자 어셈블리를 형성시켰다. 그리고, 나노입자 어셈블리의 전류 유도 스위칭 효과를 다음과 같은 과정을 통해서 측정하였다. 2 mm x 8 mm 크기의 금형에 넣고 압력을 가해서 직육면체로 만든 후 펠렛을 조심스레 분리한다. 이렇게 만든 펠렛을 이용하여 4-probe 측정 장비를 통해 전기적 특성을 측정, 검증할 수 있다. 전기적 특성은 인듐 (indium)과 금 (gold) 와이어를 이용하여 4 point contact을 내어 전류를 흘려주고 전압을 측정하는 방식으로 진행한다. 측정하기 전 펠렛화된 나노 입자 어셈블리의 주사 전자 현미경 (Secondary Electron Microscopy) 이미지와 펠렛화된 사진은 도 9에 나타나 있다.

[0070] ● 실시예 7: 표면 처리되지 않은 나노 입자의 전류 유도 스위칭 효과를 관찰한 결과

[0071] 실시예 6을 이용하여 표면 처리 되지 않은 Fe_3O_4 나노 입자 어셈블리의 전류 유도 스위칭 효과를 다양한 온도에서 측정하였다. 전 온도 영역에서 스위칭 현상을 관찰할 수 없었고, 금속 물질에서 나타나는 단순한 터널링 현상만을 볼 수 있었다. 도 10은 전 온도 영역에서 관찰한 결과 중 상온에서 측정한 결과로 15 nm, 12 nm Fe_3O_4 나노 입자 어셈블리의 전류 유도 스위칭 현상이 일어나지 않음을 보여주고 있다.

[0072] ● 실시예 8: 표면 처리된 다양한 스위칭 소자용 나노 입자를 이용하여 전류 유도 스위칭 효과를 관찰한 결과

[0073] 실시예 5를 이용하여 표면 처리된 7 nm Fe_3O_4 나노 입자 어셈블리의 전류 유도 스위칭 효과를 실시예 6을 통해서 측정하였다. 도 12를 보면 7 nm Fe_3O_4 의 경우 상온에서 거대 저항 ($R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ 20, R_{OFF} $4 \times 10^8 \Omega$, R_{ON} $2 \times 10^7 \Omega$) 스위칭 현상이 관찰되었고, 그때의 전류값 (I)은 $16 \times 10^{-9} \text{ A}$ 였다. 스위칭 현상이 일어난 후 다시 전류가 최대값에서(I_{max}) 감소하게 되면 (도 11의 숫자 3번) 터널링 현상만이 관측된다. 그리고 4, 5번 단계에서는 다시 동일한 스위칭 현상이 관측된다. 그리고 낮은 저항 (R_{ON})에서 높은 저항 (R_{OFF}) 상태로 일어나는 스위칭 현상은 가역적으로 관측되고 있으며, 특히 상온에서 나노 입자 어셈블리를 이용하여 거대 저항 스위칭 현상을 관측한 예는 지금까지 이것이 처음이다.

[0074] 더군다나 이 같은 새로운 스위칭 현상은 나노 입자 사이즈에 따라서 다르게 나타난다. 도 12의 경우 12 nm Fe_3O_4 나노 입자 어셈블리의 전류 유도 스위칭 현상을 보여주고 있다. 12 nm의 경우 7 nm Fe_3O_4 나노 입자와 다르게 상온에서 스위칭 현상이 관측되지 않고 단순한 터널링 현상만 관찰되고 있다. 하지만, 측정 온도를 상온에서 저온으로 (210 K 정도) 낮춰주면 7 nm Fe_3O_4 물질과 동일한 스위칭 현상을 보여준다. 그리고, 9 nm, 15 nm Fe_3O_4 나노 입자 어셈블리의 경우도 비슷한 스위칭 효과를 보여주고 있으며 (도 13), 9 nm Fe_3O_4 나노 입자 어셈블리의 경우 상온에서, 15 nm Fe_3O_4 나노 입자 어셈블리의 경우 200 K에서 각각 스위칭 효과를 보여주었다. 결론적으로, 사이즈가 다른 Fe_3O_4 나노 입자를 이용해서 만들어진 어셈블리들의 온도에 따른 저항값을 측정해 본 결과 Fe_3O_4 나노 입자 사이즈가 작을수록 나노 입자 어셈블리의 저항값이 증가되는 것을 관측할 수 있었다 (도 14). 이 같은 이유는 나노 입자 사이즈가 작아질수록 나노 입자의 표면적 비가 증가하는 “나노-사이즈 효과” 때문으로 생각된다 (7 nm Fe_3O_4 나노 입자의 경우 저항 값이 너무 커서 측정이 불가능하다). 다시 말해서, 나노 입자 어셈블리를 구성하는 나노 입자의 크기를 조절하게 되면 스위칭 현상이 일어나는 온도와 크기를 조절 할 수 있게 되는 것이다.

[0075] ● 실시예 9: 다른 조성을 가지는 MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$)와 헤테로 구조 (코어-셸)의 나노입자 어셈블리를 이용하여 전류 유도 스위칭 효과를 관찰한 결과

[0076] 실시예 5를 이용하여 표면 처리된 다른 조성을 가지는 MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) 나노 입자 어셈블리의 전류

유도 스위칭 효과를 실시예 6을 통해서 측정하였다. 그 결과 12 nm MnFe_2O_4 , 7 nm CoFe_2O_4 , 그리고 7 nm NiFe_2O_4 나노 입자 어셈블리의 경우 각각 220 K, 265 K, 그리고 270 K에서 스위칭 효과를 나타내고 있다(도 15). 그리고 헤테로 구조를 가지는 12 nm $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4$, 12 nm $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{MnFe}_2\text{O}_4$, 그리고 12 nm $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 코어-셸 구조 나노 입자 어셈블리의 경우 각각 240 K, 235 K, 그리고 175 K에서 스위칭 효과를 보여주고 있다(도 16). 이 같은 결과를 통해서 알 수 있는 것은 Fe_3O_4 나노 입자 어셈블리에서만 스위칭 현상이 관찰되는 것이 아니라 다른 조성이나 헤테로 구조를 가진 나노 입자 시스템에도 동일한 스위칭 현상이 일어날 수 있음을 보여주는 것으로 나노 입자 어셈블리를 구성하는 나노 입자의 성분을 조절하게 되면 스위칭 현상이 일어나는 온도와 크기를 손쉽게 조절할 수 있음을 보여주는 결과이다.

● 실시예 10: 외부 자기장하에서의 표면 처리된 스위칭 소자용 나노 입자를 이용하여 전류 유도 스위칭 효과를 관찰한 결과

외부 자기장 (7 kG)하에서 실시예 5를 이용하여 표면 처리된 7 nm Fe_3O_4 나노 입자 어셈블리의 전류 유도 스위칭 효과를 실시예 6을 통해서 측정하였고, 이것을 외부 자기장이 없는 곳에서 측정한 결과와 비교해보았다. 도 17를 보면 알 수 있듯이 외부 자기장이 있는 곳에서 측정한 경우 형성되는 저항의 크기가 작은 부분에서는 외부 자기장이 없는 곳에서 측정한 경우와 동일하게 나타나지만, 저항이 큰 전도 곡선 부분에서는 외부 자기장의 영향이 확연하게 드러나는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 외부 자기장이 존재할 경우는 저항이 다소 감소하였음을 그래프의 기울기가 작아진 것을 통해서 알 수 있었다. 즉, 나노 입자 어셈블리에 외부 자기장의 크기나 방향을 조절할 경우 일어나는 저항의 크기뿐 만 아니라, 스위칭 현상이 일어나는 부분 역시 손쉽게 조절될 수 있음을 알 수 있다.

추가적인 논의

나노입자 어셈블리에 대해서 관측된 V-I 히스테리시스에 대한 설득력있는 설명은 맬리스터에 대한 확장 모델에 기초를 둔다. 상기 모델에서, 나노입자 어셈블리는 Fe_3O_4 의 1-차원 반복 나노입자 어레이로 단순히 나타내어지는데, 이는 이동 계면(moving boundary)에 의해 분리된 전하 캐리어 영역을 도핑하였거나 도핑하지 않은 것이다. 이러한 시스템은 전도 및 절연부의 거의 무한한 교차 반복을 가지기 때문에, 시간-의존성 전기용량 $C(t)$ 뿐만 아니라 시간-의존성 저항이 본 모델에서 고려된다. 본 시스템의 다른 특징은 나노입자 격자(lattice)에 다른 이동성을 가지는 두 개의 전하 캐리어, 즉 Fe^{3+} and Fe^{2+} 이온으로 이루어져 있다는 것이다. 이는 각 캐리어의 다른 분포를 나타내고 그리하여 나노입자 경계면에 대한 부가적인 시간-의존성 전기 용량 $\Delta C(t)$ 를 나타내게 된다. 한편, 문헌 [Strukov, D. B., Snider, G. S., Stewart, D. R., Williams, R. S. *Nature* **2008**, *453*, 80.2]에서 제시된 초기 맬리스터 모델은 절연체(insulator)에 드리프팅(drifting)된 전하 캐리어의 단일 타입으로 구성되어 있고, 시간 의존성 저항만을 고려하는 것이 요구된다.

교류의 적용에 대응하여 상기 모델 나노입자 시스템에 대한 w 의 시간-의존성 변화 및 전압의 연관된 변화는 다음의 수학적 처리를 이용하여 시뮬레이션될 수 있다. 본 모델에서, 시간-의존성 상태 가변성 w 는 입계(grain boundary) 영역의 전 길이인 0 및 L 사이에 경계 지어진, 상기 도핑된 영역의 길이이다. 전압 강하 $v(t)$ 는 다음 수학적 1로 주어진다:

$$v(t) = R(w, t)i(t) + \frac{q(t)}{C(w, t)} \quad (1)$$

여기에서 i 는 전류 그리고 q 는 전하이다. $R(w, t)$ 및 $C(w, t)$ 은 각각 저항 및 전기 용량이고, 이들은 다음 수학적 2-4의 관계식으로 주어진다:

$$R(w, t) = R_{ON} \frac{w(t)}{L} + R_{OFF} \left(1 - \frac{w(t)}{L} \right) \quad (2)$$

$$C(w,t) = (C_{ON} - \Delta C(t)) \frac{L}{L - w(t)} \quad (3)$$

$$w(t) = \frac{\mu}{L} \left(R_{ON} q(t) + \frac{\int q(t) dt}{C_{ON} - \Delta C(t)} \right) \quad (4)$$

여기에서 R_{on} (R_{OFF})은 도핑된(도핑되지 않은) 영역의 저항이고, C_{ON} 는 $w = 0$ 에서의 전기 용량이며, μ 는 평균 캐리어 이동성이고, 그리고 $\Delta C(t)$ 는 두 개의 캐리어의 다른 이동성에 의해 야기된 추가적인 전기 용량이고 도핑되지 않은 영역 주위의 불균형 전하 축적 Δq ($= + + 2 3 Fe Fe Q Q$)에 비례한다. Δq 는 물질 및 기하 의존적인, 무차원 비례 계수 χ 를 가지는 총 전하 q 에 비례하는 것으로 가정된다. 전류 방향이 바뀌기 때문에, Δq 의 상은 π 에 의해 이동되는데 이는 전하 축적의 신호가 전류 방향에도 또한 의존적이기 때문이다. 상기 수학적 1-4에 기초하여, 전압 강하는 다음 수학적 5를 이용하여 주어질 수 있다.

$$v(t) = \left[R_{ON} \frac{w(t)}{L} + R_{OFF} \left(1 - \frac{w(t)}{L} \right) \right] i(t) + \frac{L - w(t)}{(C_{ON} - \Delta C(t))L} q(t) \quad (5)$$

도 18a 및 18b는 교류를 적용한 경우, 수학적 5를 이용하여 시뮬레이션의해 얻어진, w 의 시간-의존성 변화 및 전압의 연관 변화를 보여준다. V-I 히스테리시스 모델링 및 실험적 관측(도 11)사이의 일관성은 명확히 보여진다. 상기 모델은 이러한 특이한 히스테리시스가 w 의 급격한 변화로부터 유래하였음을 보여준다(도 18a 및 18b). $i(t) = 0$ 및 $w(t) = L$ 인 경우, 나노입자 어셈블리는 저 저항 상태에 있다. 전류가 점점 더 커지기 때문에, 임계값에 도달할 때 까지 더 많은 변화가 축적된다. 이러한 지점에서, 전하 축적을 릴렉스하기 위해서 경계는 $w = 0$ 으로 급격히 뒤로 이동하고 그 다음 저항은 높아진다. 바이어스 극에서 실험적으로 관측된 히스테리시스의 키타리티가 시계 반대 방향이고(도 18c), 단지 시계-의존성 저항 변화를 가지는 이전에 연구된 멤리스터에서 키타리티는 상기 바이어스 극성에 의존한다는 것이 보고될 것이다. 두 개의 시스템사이의 히스테리시스의 키타리티에서의 차이점은 상기 수학적 5에서 전기용량 부분이 적절히 고려될 때에만 설명되어 질 수 있다.

상술한 나노입자 시스템은 초기 나노입자 표면을 제조하는데 요구되는 균일도(monodispersity)의 크기 및 온화한 조건의 관점에서 특이하다. 리간드 제거를 고온 열적 처리 과정을 이용하여 실시한 자철광 나노입자에 대한 종래 연구에서, 본 발명자들의 관측 결과와 달리, 터널링 거동만이 보여지거나 저항성 스위칭이 120 K이하의 매우 저온에서만 나타남을 발견하였다. 후자의 경우에, 버웨이 전이(verwey transition)의 상황에서 스위칭은 벌크 효과로서 설명되나, 이는 히스테리시스가 T_V 보다 훨씬 더 높은 온도(예, RT)에서 관측되기 때문에 본 발명의 경우는 아니다.

나노입자 어셈블리에 기초한 멤리스터의 개발에 대한 상술한 접근은 혁신적이다. 저항성 스위칭 효과에서 관측된 멤리스터 효과는 저항 및 전기용량으로 이루어진 모델을 이용함으로써 잘 설명된다.

나노입자 어셈블리의 스위칭 효과에 관한 상술한 관측결과는 다양한 전기 소자의 새로운 응용을 고안하는데 프레임워크로 제공된다. 크기, 조성, 차원, 표면적, 및 화학포텐셜과 같은 이들의 나노스케일 특성을 조절함으로써 나노입자의 전기적 효과를 조절하여 나노입자 어셈블리에 기초한 멤리스터의 높은 가능성에 대한 예측은 다능성에 의해 지지된다. 나노입자는 멤리스터 효과를 확인하고 새로운 소자를 제조하는데 중요한 물질로 제공될 것임이 명확하다.

도면의 간단한 설명

도 1은 나노 입자 어셈블리의 전류 유도 스위칭 현상을 관찰하기 위한 four probe 측정 장비의 개략적인 모습.

도 2는 본 발명의 스위칭 소자의 제조를 위한 공정도.

도 3은 열분해법을 이용해서 합성된 크기와 조성이 다른 스위칭 소자용 나노 입자의 투과 전자 현미경 이미지들. a-d) 7 nm, 9 nm, 12 nm, 15 nm $MnFe_2O_4$ 나노 입자, e-h) 7 nm, 9 nm, 12 nm, 15 nm Fe_3O_4 나노 입자, i-l)

7 nm, 9 nm, 12 nm, 15 nm CoFe_2O_4 나노 입자, m-p) 7 nm, 9 nm, 12 nm, 15 nm NiFe_2O_4 나노입자의 투과 전자 현미경 이미지들.

[0096] 도 4 는 Fe_3O_4 나노 입자의 투과 전자 현미경 이미지와 X선 회절 분석 결과. a) 12 nm인 Fe_3O_4 나노입자의 고해상도 투과 전자 현미경 이미지와 b) X-선 회절 분석 결과. 고해상도 투과 전자 현미경 이미지로부터 Fe_3O_4 나노입자가 단결정 (single crystallinity)이라는 사실을 알 수 있다. 그리고 X-선 회절 분석법을 통해서 Fe_3O_4 나노 입자 (검은색)는 벌크 Fe_3O_4 물질(붉은색)과 일치하는 X-선 패턴을 보여 주고 있다.

[0097] 도 5 는 합성된 스위칭 소자용 나노 입자 중에서 아연을 첨가하여 합성한 $\text{Zn}_x\text{M}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) 나노 입자의 투과 전자 현미경 이미지들. a) 망간 페라이트 물질에 아연을 첨가해서 만든 $\text{Zn}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.8$)나노 입자, b) 산화철 물질에 아연을 첨가해서 만든 $\text{Zn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.8$)나노 입자, c) 코발트 페라이트 물질에 아연을 30% 첨가해서 만든 $\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 나노 입자, d) 니켈 페라이트 물질에 아연을 30% 첨가해서 만든 $\text{Zn}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 나노 입자의 투과 전자 현미경 이미지들.

[0098] 도 6 은 합성된 스위칭 소자용 나노 입자 중에서 헤테로 구조(코어-셸)를 가진 나노 입자의 투과 전자 현미경 이미지들. a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$, b) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{NiFe}_2\text{O}_4$, c) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnFe}_2\text{O}_4$, d) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, e) $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$, f) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, g) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$, h) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiFe}_2\text{O}_4$, i) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4$, j) $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$, k) $\text{Zn}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_2\text{O}_4@\text{CoFe}_2\text{O}_4$, l) $\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4@\text{Fe}_3\text{O}_4$, m) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_{2.6}\text{O}_4$ 나노 입자의 투과전자 현미경 이미지들.

[0099] 도 7 은 합성된 스위칭 소자용 나노 입자 중에서 일차원 구조를 가진 나노 입자의 투과 전자 현미경 이미지들. a) TiO_2 , b) $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$, c) Mn_3O_4 나노 입자의 투과 전자 현미경 이미지들.

[0100] 도 8 은 본 발명의 스위칭 소자에 사용되는 나노 입자의 주변의 표면 처리 유무를 나타내는 적외선 분광법 데이터. 테트라메틸암모늄 하이드록사이드 용액을 처리한 후 (붉은색 = 표면 처리 전, 검은색 = 표면 처리 후) 계면 활성제를 구성하는 킨 알킬체인에서 나타나는 $-\text{CH}_2-$ stretching (2900cm^{-1})과 $-\text{C}=\text{O}$ stretching ($1700\text{cm}^{-1} \sim 1500\text{cm}^{-1}$) 모드를 나타내는 피크들의 세기가 상대적으로 약해진 것으로 보아서 나노 입자 주변의 표면 처리가 효과적으로 되었음을 알 수 있음.

[0101] 도 9 는 압착에 의해 형성된 7 nm 크기의 Fe_3O_4 나노입자 어셈블리 펠렛의 주사전자현미경 이미지 (a) 및 사진 (b).

[0102] 도 10 은 표면 처리를 하지 않은 Fe_3O_4 나노입자 어셈블리의 전류 유도 스위칭(CIS) 현상 분석 결과. 표면 처리 되지 않은 15 nm 또는 12 nm 크기의 Fe_3O_4 나노입자를 포함하는 나노입자 어셈블리는 전류 유도 히스테릭(스위칭) 효과를 보이지 않음.

[0103] 도 11 은 본 발명의 스위칭 소자에 사용되는 크기가 7 nm인 Fe_3O_4 나노입자 어셈블리가 RT(295 K)에서 측정된 V-I 특성(CIS 효과). ($R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}}$ 20)을 가지는 저 (R_{ON})에서 고 (R_{OFF}) 저항 까지의 전이는 양의 전류($0\text{A} \rightarrow +20 \times 10^{-9}\text{A}$), No. 1-2, 6, 그리고 음의 전류($+20 \times 10^{-9}\text{A} \rightarrow -20 \times 10^{-9}\text{A}$), No. 3-5 으로 dc 전류-바이어스 스위핑을 적용함으로써 발생함.

[0104] 도 12 는 본 발명의 스위칭 소자에 사용되는 크기가 12 nm인 Fe_3O_4 나노입자 어셈블리에 대해 측정된 V-I 특성(CIS 효과). D=12 nm의 나노입자 어셈블리 펠렛의 전류 유도 히스테릭 효과는 보다 저온에서만 나타났다. 210 K에서, D=12 nm 어셈블리의 스위칭 전이는 $\pm 7 \times 10^{-9}\text{A}$ 의 전류에서 나타났다. 한편, RT(295 K)에서 상기 물질은 전형적인 터널링 컨덕턴스 효과를 보여줌.

[0105] 도 13 은 본 발명의 스위칭 소자에 사용되는 크기가 각각 9 nm 및 15 nm인 Fe_3O_4 나노입자 어셈블리의 V-I 특성

(CIS 효과)을 보여줌. 9nm Fe₃O₄ 나노입자를 가지는 나노입자 어셈블리는 상온에서의 스위칭 효과 그리고 200 K에서 15 nm Fe₃O₄ 나노입자를 가지는 나노입자 어셈블리를 나타냄.

[0106] 도 14 는 D = 15, 12, 및 9 nm의 Fe₃O₄ 나노입자 어셈블리의 온도-의존성 저항을 나타냄. T가 감소함에 따라 ρ 는 증가하였고 $\log \rho$ 는 대략 $1/\sqrt{T}$ 에 비례하였다. 상기 결과에 따라, $\rho > 50 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 인 음영 영역에서 저항 스위칭이 나타났다. 측정 한계 때문에(Keithley 2182 nanovoltmeter), D= 7 nm Fe₃O₄ 나노입자 어셈블리의 저항을 얻을 수 없었음. 보다 작은 입자의 증가된 저항은 증가된 표면 대 부피의 비와 연관된 “나노-사이즈” 효과에 의해 일어난 것임.

[0107] 도 15 는 12 nm인 MnFe₂O₄, 7 nm CoFe₂O₄, 및 7 nm NiFe₂O₄ 나노입자 어셈블리에 대한 V-I 특성(CIS 효과)을 나타냄. 12 nm인 MnFe₂O₄, 7 nm CoFe₂O₄, 및 7 nm NiFe₂O₄를 포함하는 나노입자 어셈블리는 각각 220 K, 265 K 및 270 K에서 전류 유도 스위칭 효과를 보여줌.

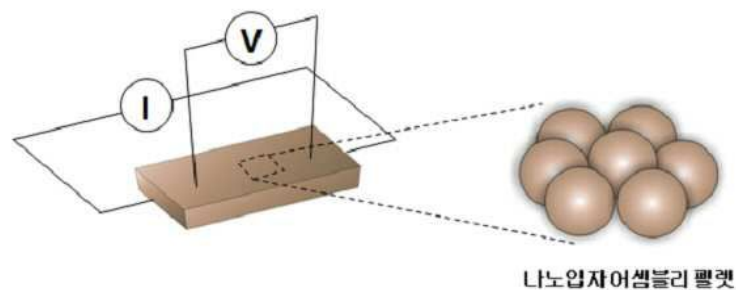
[0108] 도 16 은 본 발명에 사용된 스위칭 소자용 나노 입자 중에서 헤테로 (코어-셸) 구조를 가진 나노 입자 어셈블리의 V-I 특성(CIS 효과)을 나타냄. 헤테로(코어-셸) 구조를 가지는 12 nm CoFe₂O₄@Fe₃O₄, 12 nm CoFe₂O₄@MnFe₂O₄ 및 12 nm CoFe₂O₄@NiFe₂O₄를 각각 240 K, 235 K 및 175 K에서 전류 유도 스위칭 효과를 보여주기 위해서 분석함.

[0109] 도 17 은 외부 자기장(7 kG)을 가하면서 Fe₃O₄ 나노입자 어셈블리에 대해 측정한 V-I 특성(CIS 효과)을 나타냄. 이는 외부 자기장의 세기 및 방향의 조절은 스위칭 효과가 일어나는 저항 및 전류를 조절할 수 있는 이러한 결과의 기초로서 평가될 수 있음.

[0110] 도 18은 시간-의존적 저항(R) 및 전기용량(C)을 가지는 멤리스트적(memristive)인 장치의 시뮬레이션을 보여준다. (a) 시간 함수로서의 $w(\text{doped region}) / L(\text{grain boundary})$. (b) 시간 함수로서의 전류(빨간색 선) 및 전압(파란색 선). 음영 부분은 1 및 4로 라벨링된 전하 포화가 달성될 때 상기 장치의 저 저항 상태(R_{ON})를 의미한다. 이러한 과정 중에 전류가 사인과 모양(sinusoidal manner)으로 다양한 동안에 전압은 거의 일정하게 유지된다. 한편, 다른 부분(3 및 6으로 라벨링됨)은 리프레시 전하 공정 중에 고 저항 상태(R_{OFF})와 관련 있다. (c) V-I 히스테리시스 는 수학식 5의 시뮬레이션으로부터 얻어짐. 1-6의 수는 도 18a, 18b, 및 18c와 상응한다. 인간된 전류는 $i_0 \sin(\omega_0 t)$ 이다. 모든 축은 $i_0 = 120 \times 10^{-9} \text{ A}$, $v_0 = 1 \text{ V}$, 및 $t_0 = 2 \pi / \omega_0 = 0.01 \text{ s}$ 의 단위로 표현된 전류, 전압, 및 시간에 대한 무차원이다. 다른 파라미터는 $R_{\text{ON}} = 10^7 \Omega$, $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}} = 20$, $L = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$, $\mu = 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, $\chi = 100$, 및 $C_{\text{ON}} = \epsilon_1 \epsilon_0 A / L \text{ CV}^{-1}$, $\epsilon_r = 50$, $A = 10^{-7} \text{ cm}^2$ 이고, 여기에서 ϵ_0 는 진공 유전율이다. c에서, 히스테리시스의 약간 비대칭적인 모양은 비-제로 초기 전하 축적(non-zero initial charge accumulation) $\Delta q_0 (= -0.1 i_0 / \omega_0)$ 에 의해 야기된다. 히스테리시스 루프는 q_0 가 0인 경우에 완전히 대칭이다.

도면

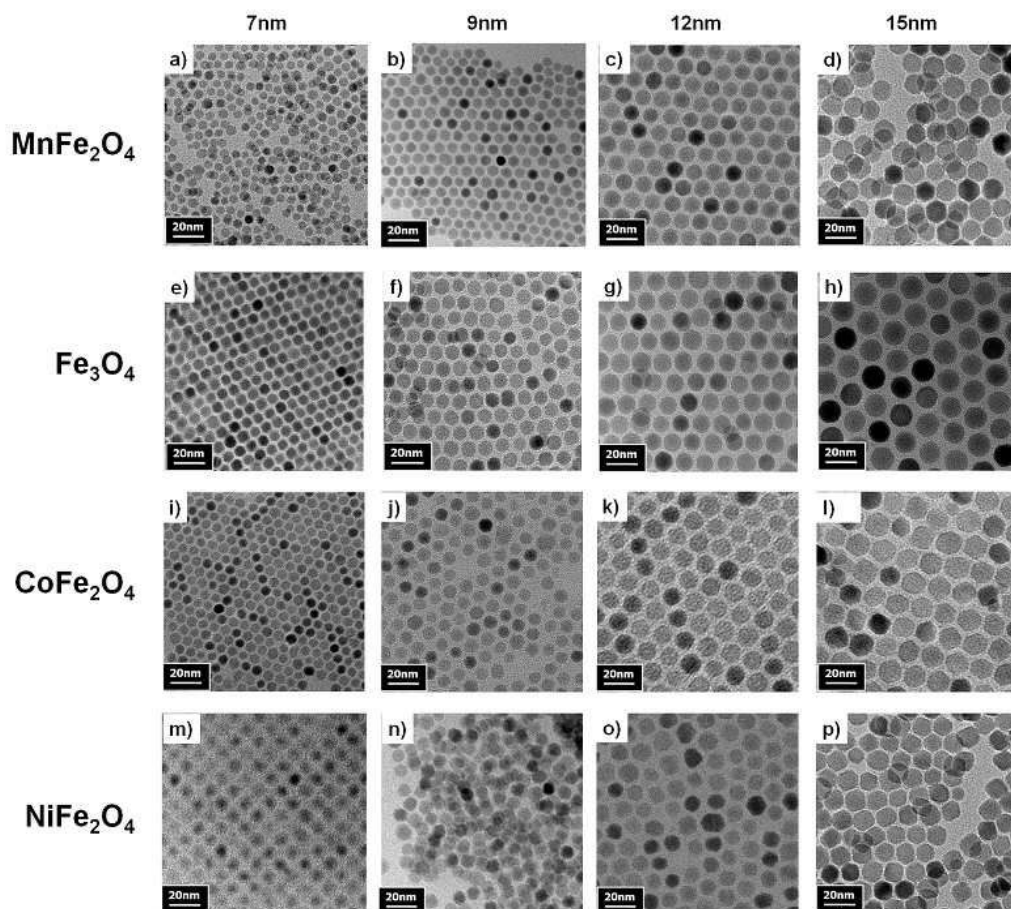
도면1



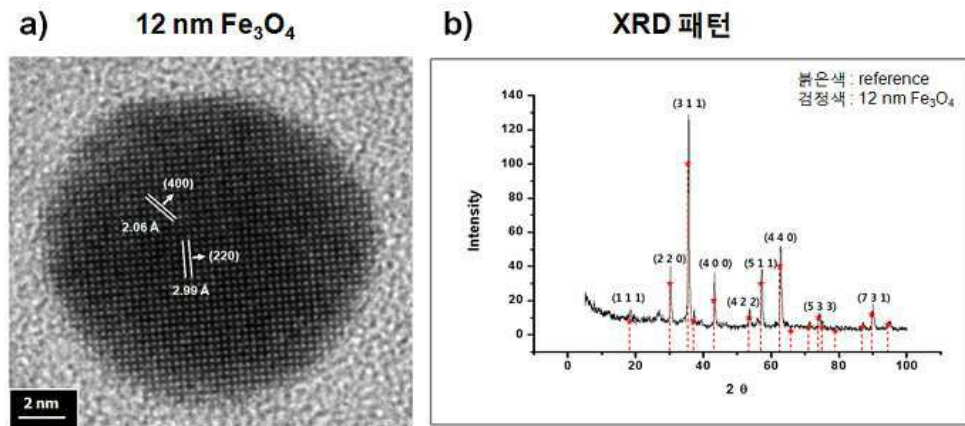
도면2



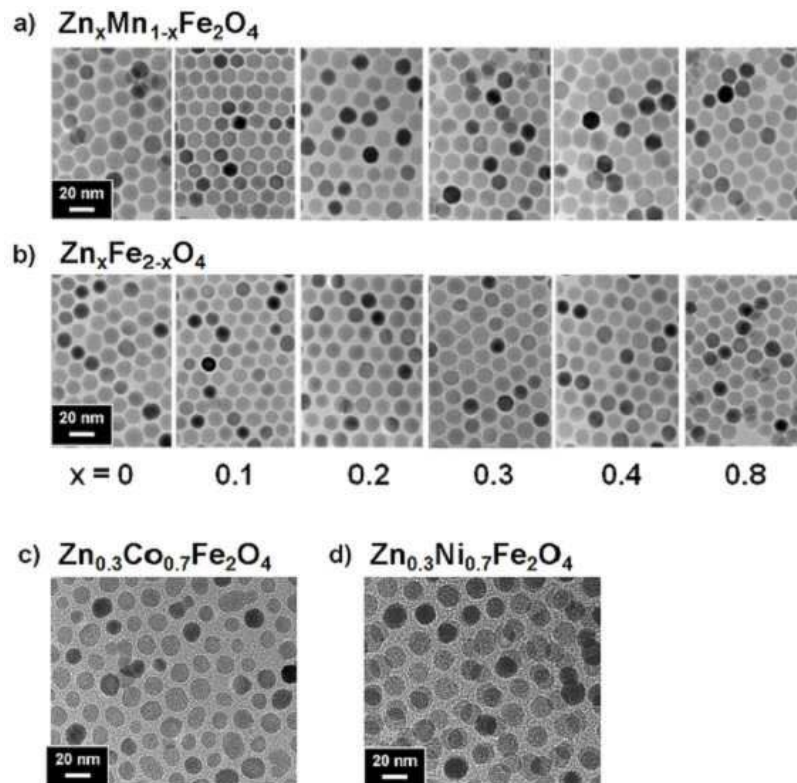
도면3



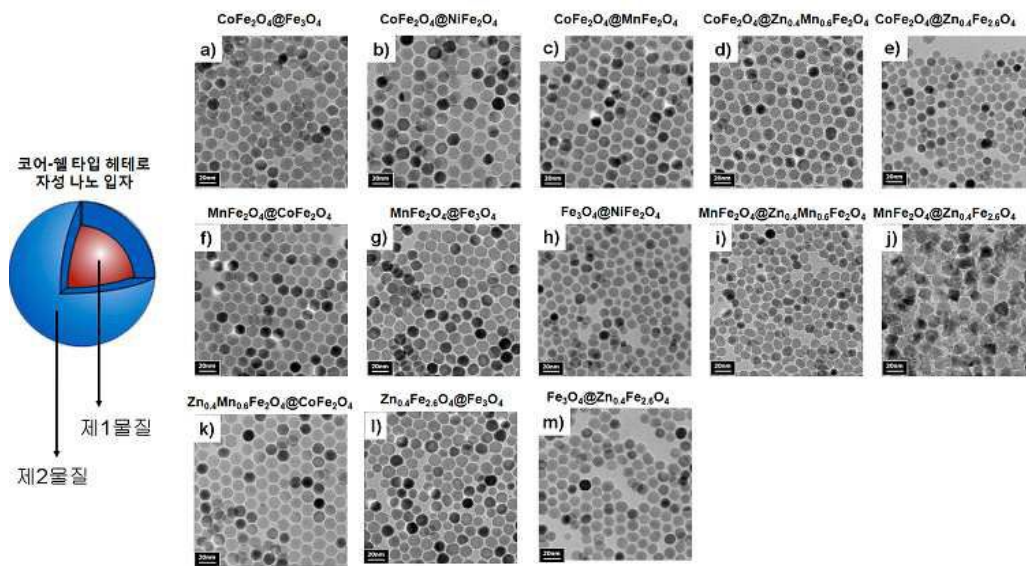
도면4



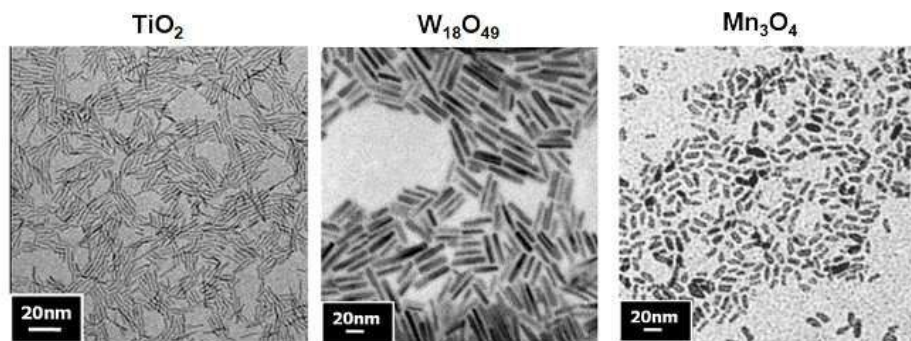
도면5



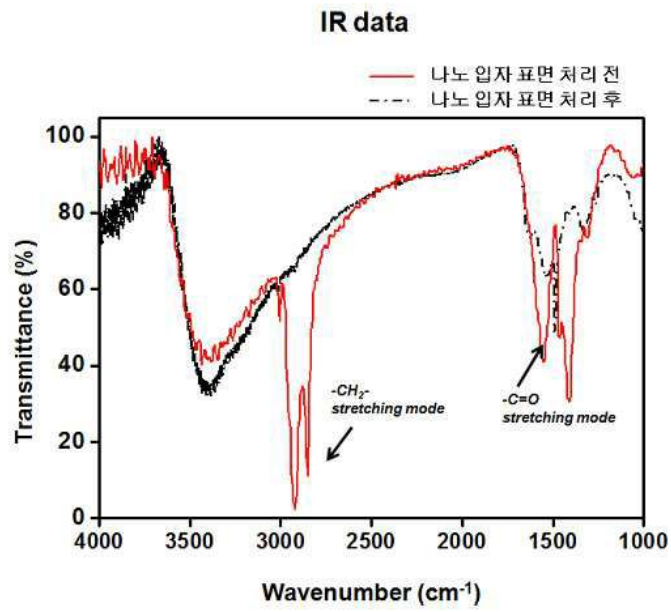
도면6



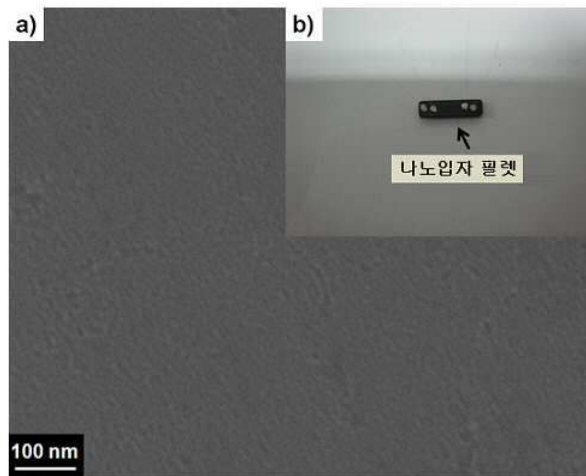
도면7



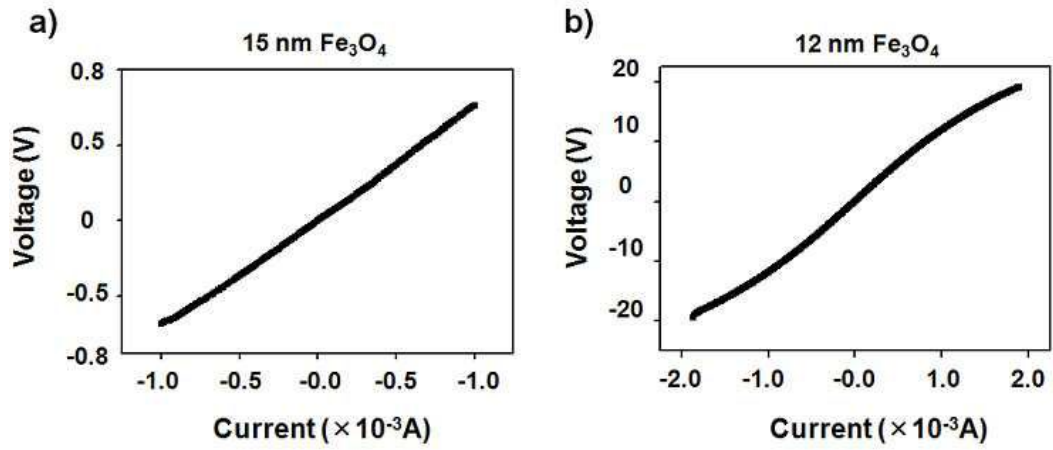
도면8



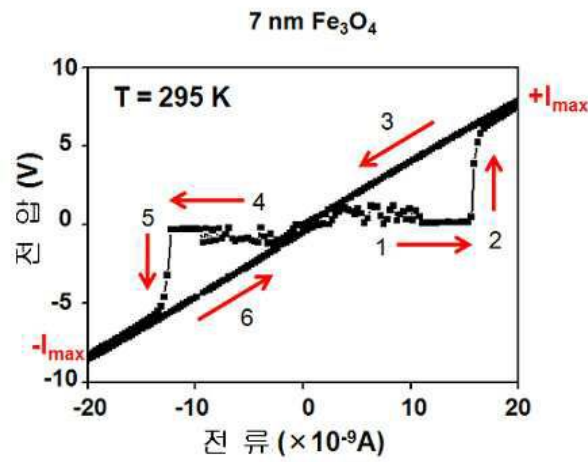
도면9



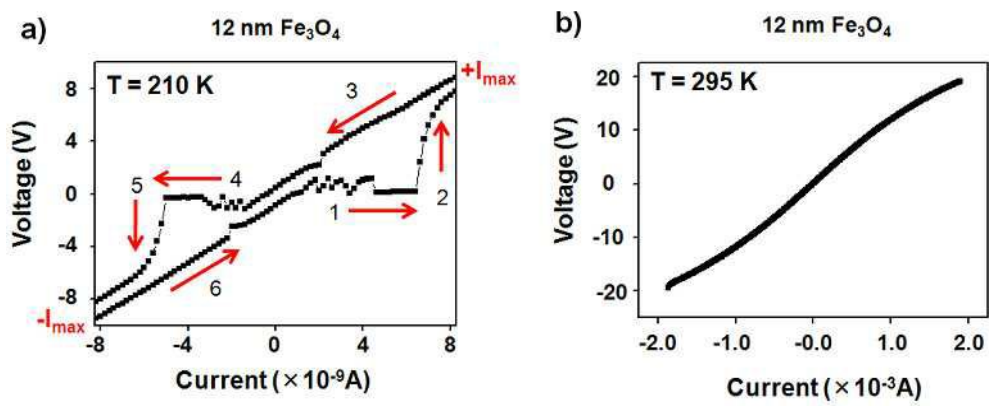
도면10



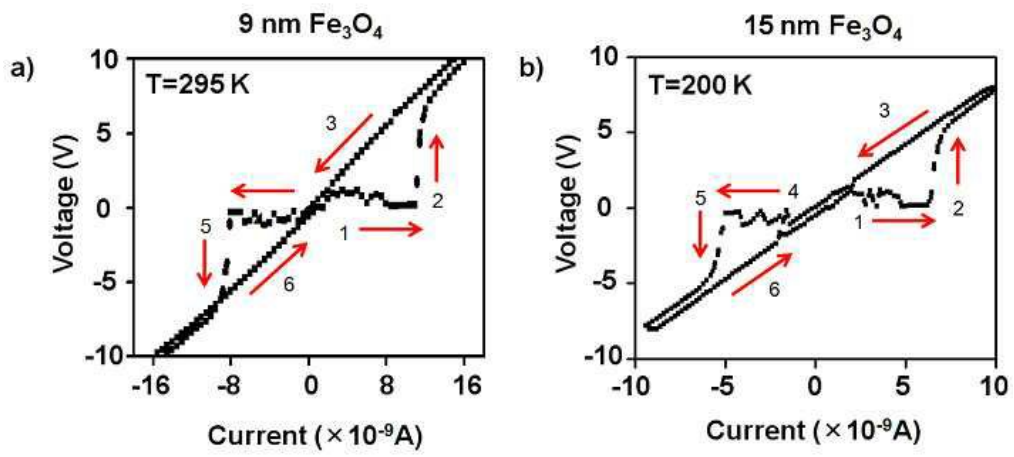
도면11



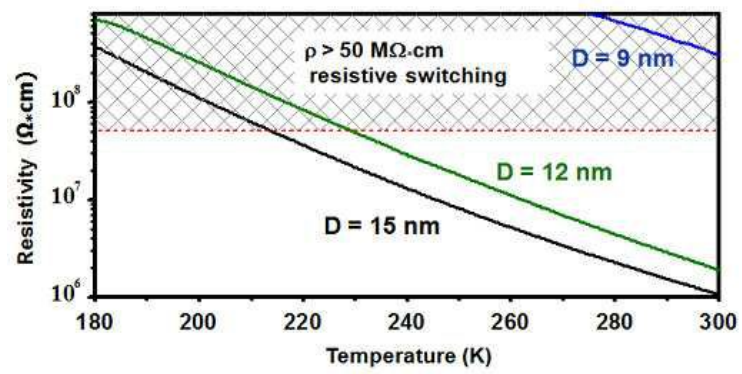
도면12



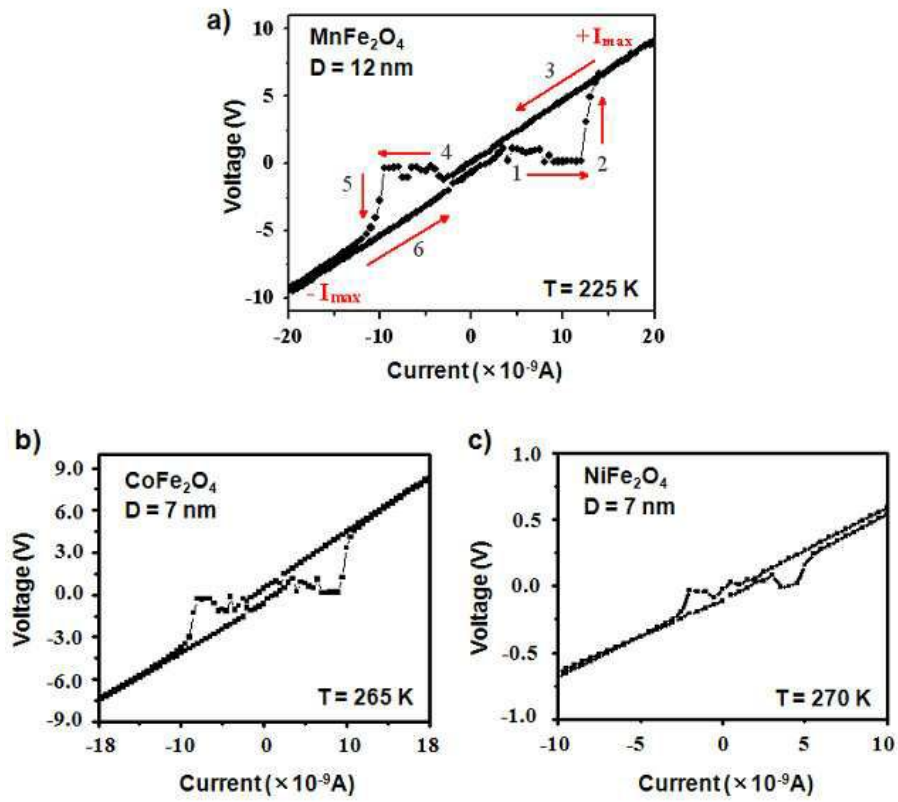
도면13



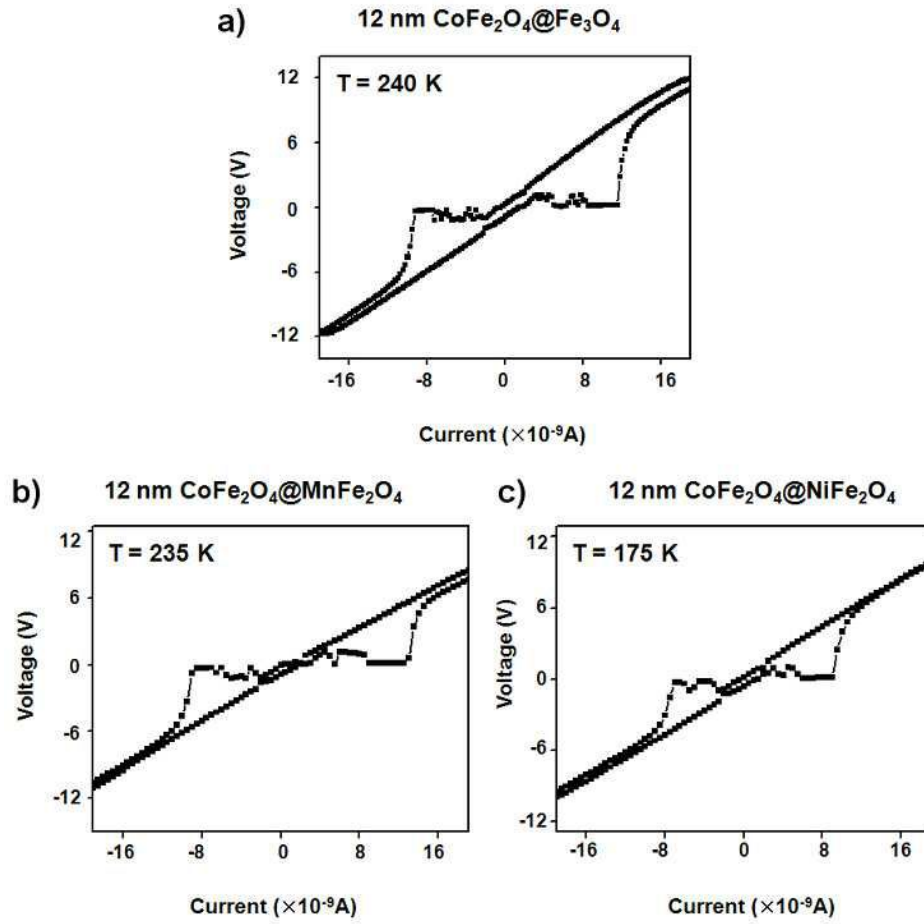
도면14



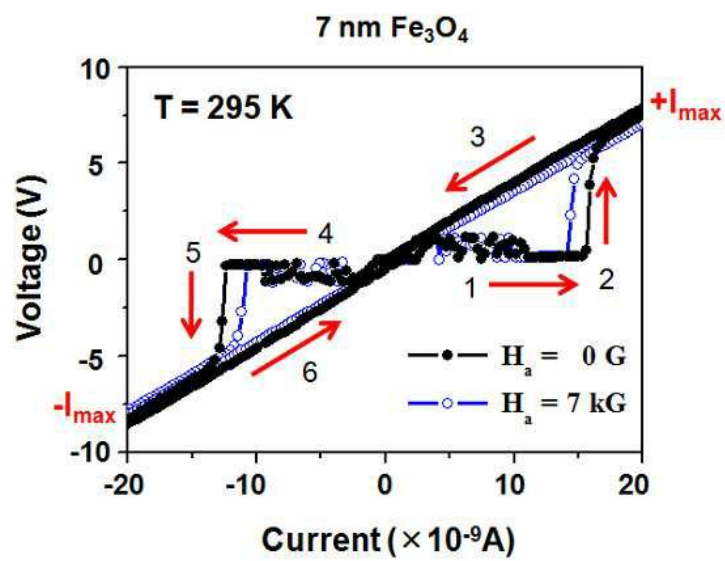
도면15



도면16



도면17



도면18

