



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월11일  
(11) 등록번호 10-2177458  
(24) 등록일자 2020년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01L 45/00 (2006.01) A61K 47/64 (2017.01)  
(52) CPC특허분류  
H01L 45/1266 (2013.01)  
A61K 47/6445 (2017.08)  
(21) 출원번호 10-2018-0171469  
(22) 출원일자 2018년12월28일  
심사청구일자 2018년12월28일  
(65) 공개번호 10-2020-0081690  
(43) 공개일자 2020년07월08일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020130006990 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
연세대학교 산학협력단  
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)  
(72) 발명자  
김현재  
서울특별시 마포구 마포대로 195, 402동 1101호 (아현동, 마포 래미안 푸르지오)  
김원기  
경기도 고양시 일산동구 성현로 335(문봉동) (뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 8 항

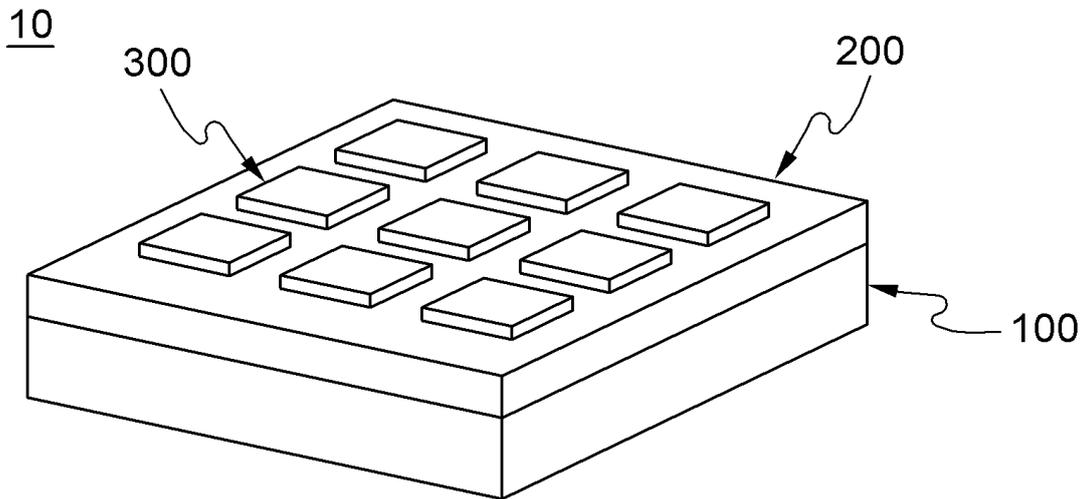
심사관 : 송상용

(54) 발명의 명칭 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자 및 그 제조방법

(57) 요약

헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자 및 그 제조방법이 개시된다. 본 발명은 하부전극, 하부전극 상부에 박막으로 증착된 헤모글로빈으로 구성된 박막층 및 박막층 상부에 증착한 상부전극을 포함하고, 박막층을 구성하는 헤모글로빈에 포함된 철(Fe)이 산소의 이동과 농도에 따라 산소(O)와 결합되거나 해리되면서 스위칭 동작을 수행함으로써, 인체친화적이며 저온에서도 제조가 가능하고 유연 상태나 스트레처블 상태에서 안정성을 확보할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01L 45/14* (2013.01)

*H01L 45/16* (2013.01)

(72) 발명자

**박성표**

서울특별시 서대문구 연희로8길 28-15, 205호 (연희동)

**김형태**

서울특별시 양천구 목동동로 100, 1315동 302호 (신정동, 목동신시가지아파트13단지)

**최동현**

서울특별시 마포구 신촌로12다길 20, 711호 (노고산동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018071521
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발사업
연구과제명	[Ezbaro] (총괄/1세부)굴곡표면상 3차원 구조 EHD 인쇄기술 개발 (1단계)(1/3)
기여율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2018.08.01 ~ 2019.01.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자에 있어서,

하부전극;

상기 하부전극 상부에 산소의 이동과 농도에 따라 상기 산소(O)와 결합되거나 해리되면서 스위칭 동작을 수행하는 철(Fe)을 포함하는 상기 헤모글로빈이 증착되어 형성된 박막층; 및

상기 박막층 상부에 형성된 상부전극;을 포함하며,

상기 박막층은,

상기 하부전극 상부에 상기 헤모글로빈이 저농도로 증착되어 형성된 제1 박막층;

상기 제1 박막층 상부에 상기 헤모글로빈이 상기 제1 박막층을 구성하는 헤모글로빈의 농도보다 고농도로 증착되어 형성된 제2 박막층; 및

상기 제2 박막층 상부에 상기 헤모글로빈이 상기 제2 박막층을 구성하는 헤모글로빈의 농도보다 저농도로 증착되어 형성된 제3 박막층;을 포함하고,

상기 상부전극은 상기 제3 박막층 상부에 형성된 것을 특징으로 하는 저항 스위칭 소자.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 내지 제3 박막층은 상기 상부전극에 전압이 인가될 때 상기 상부전극과 상기 하부전극을 전기적으로 연결하는 전도 경로(conducting path)인 필라멘트(filament)가 형성되도록 포밍되고,

상기 상부 전극에 상기 필라멘트가 형성된 상기 제1 내지 제3 박막층의 상태를 저저항 상태(Low resistance state, LRS)에서 고저항 상태(High resistance state, HRS)로 스위칭하는 리셋 과정을 발생시키는 리셋 전압이 인가될 때, 상기 리셋 과정 중 상기 형성된 필라멘트의 일부가 끊어지는 현상인 립처(rupture)가 상기 제2 박막층에서만 발생하는 것을 특징으로 하는 저항 스위칭 소자.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 필라멘트는 상기 산소(O)가 비어있는 제1 필라멘트 및 상기 산소(O)가 포함된 제2 필라멘트를 포함하고,

상기 제3 박막층에는 상기 제2 필라멘트가 형성되고,

상기 제2 박막층에는 상기 제3 박막층에 형성된 제2 필라멘트가 연장되어 형성되며, 상기 연장되어 형성된 제2 필라멘트에 포함된 산소(O)가 상기 제2 박막층을 구성하는 상기 고농도의 헤모글로빈과 결합하여 상기 제1 필라멘트도 함께 형성되어 상기 형성된 제1 필라멘트 및 상기 제2 필라멘트가 상기 제2 박막층에서 연결되고,

상기 제1 박막층에는 상기 제2 박막층에서 형성된 제1 필라멘트가 연장되어 형성되며,

상기 리셋 과정에서 상기 제1 필라멘트와 상기 제2 필라멘트가 끊어지는 현상인 상기 립처가 상기 제2 박막층에서만 발생하는 것을 특징으로 하는 저항 스위칭 소자.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 헤모글로빈은 한 분자에 상기 산소(O) 4개를 결합할 수 있고,

상기 저항 스위칭 소자의 동작은 상기 상부전극에 전압이 인가되면 상기 인가되는 전압에 따라 논리 '0', 논리 '1', 논리 '2' 및 논리 '3'에 해당하는 4차 로직(quaternary logic)으로 전압을 출력하도록 동작하는 것을 특징으로 하는 저항 스위칭 소자.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 하부전극 상부에 증착시키는 상기 헤모글로빈의 용액의 농도는 기 설정된 기준치 이상인 것을 특징으로 하는 저항 스위칭 소자.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 하부전극 및 상기 상부전극 각각은 금, 은, 구리, 철, 아연, 알루미늄, 실리콘, 티탄, 티탄 나이트라이드, 티탄 알루미늄 나이트라이드, 탄탈, 탄탈 나이트라이드, 몰리브덴, 텅스텐, 텅스텐 나이트라이드, 이리듐, 백금, 납, 루테튬, 지르코늄, 로듐, 니켈, 코발트, 크롬, 주석, 아연, 인듐-주석-산화막 또는 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 저항 스위칭 소자.

### 청구항 8

헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 제조방법에 있어서,

하부전극 상부에 산소의 이동과 농도에 따라 상기 산소(O)와 결합되거나 해리되면서 스위칭 동작을 수행하는 철(Fe)을 포함하는 상기 헤모글로빈을 저농도로 증착시켜 제1 박막층을 형성하는 단계;

상기 제1 박막층 상부에 상기 헤모글로빈을 상기 제1 박막층을 구성하는 상기 저농도의 헤모글로빈의 농도보다 높은 농도인 고농도로 증착시켜 제2 박막층을 형성하는 단계;

상기 제2 박막층 상부에 상기 헤모글로빈을 상기 제2 박막층을 구성하는 상기 고농도의 헤모글로빈 농도보다 낮은 농도로 증착시켜 제3 박막층을 형성하는 단계; 및

상기 제3 박막층 상부에 상부전극을 형성하는 단계;를 포함하는 저항 스위칭 소자 제조방법.

### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1 내지 제3 박막층은 상기 상부전극에 전압이 인가될 때 상기 산소(O)의 전도 경로(conducting path)인 필라멘트(filament)가 형성되도록 포밍되고,

상기 상부 전극에 상기 필라멘트가 형성된 상기 제1 내지 제3 박막층의 상태를 저저항 상태(Low resistance state, LRS)에서 고저항 상태(High resistance state, HRS)로 스위칭하는 리셋 과정을 발생시키는 리셋 전압이 인가될 때, 상기 리셋 과정 중 상기 형성된 필라멘트의 일부가 끊어지는 현상인 립처(rupture)가 상기 제2 박막층에서만 발생하는 것을 특징으로 하는 저항 스위칭 소자 제조방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 산소 원자와 결합 또는 해리하는 철 원자를 포함하는 헤모글로빈을 기반으로 형성된 저항 스위칭 소자 및 그 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 이 부분에 기술된 내용은 단순히 본 실시 예에 대한 배경 정보를 제공할 뿐 종래기술을 구성하는 것은 아니다.

- [0003] 최근 각광받고 있는 비휘발성 메모리인 플래시(FLASH) 소자의 경우 스케일링(Scaling)의 어려움이 있어서, 차세대 테라비트급 비휘발성 메모리를 개발하기 위해서는 새로운 반도체 소자용 특성 물질에 기반을 둔 메모리 소자의 개발이 시급한 실정이다. 이러한 측면에서, 저항 스위칭 소자(ReRAM)는 간단한 공정과 우수한 온/오프(On/Off) 특성으로 인해서 가장 유망한 차세대 비휘발성 메모리 소자로 부상하는 실정이다.
- [0004] 저항 스위칭 소자는 금속 산화물을 이용하여 금속/금속 산화물/금속(MIM)의 구조로서, 적당한 전기적 신호를 금속 산화물에 인가하면 금속 산화물의 저항이 큰 상태(High Resistance State, HRS 또는 OFF state)에서 저항이 작은 상태(Low Resistance State, LRS 또는 ON state), 또는 그 반대의 상태로 바뀌게 되어 메모리 소자로서의 특성이 나타나게 된다. 이에 따라 저항 스위칭 소자는 두 가지의 상이한 저항 상태 중 어느 하나로 스위칭되며, 외부 전원이 공급되지 않더라도 다음 스위칭이 일어나기 전에는 하나의 상태가 계속 유지될 수 있고, 저항 상태의 스위칭 반복에 의해 데이터를 기록하고 기록된 데이터를 삭제할 수 있다.
- [0005] 하지만, 종래의 산화물(oxide) 기반의 ReRAM은 금속 산화물 내부에 어떤 구조적인 변화가 야기되어 본래의 금속 산화물과 저항 상태가 다른 전도성이 큰 통로(path)인 전도성 필라멘트(conducting filament)가 박막 내에서 무분별하게 생기기 때문에 저항 스위칭시 필라멘트의 생성 위치를 정확히 파악할 수 없는 문제점이 있으며, 이로 인해 저항 스위칭 메모리 동작 시 전기적 특성이 균일하지 않아 신뢰성 및 균일도가 하락하는 문제점이 있다.
- [0006] 또한, 유기물을 이용한 소자(PoRAM)의 경우 유연성(flexibility)이 상당히 높아 유연 상태나 스트레처블 상태에서 소자의 안정성이 상당히 우수하지만, 이러한 합성 유기물은 복잡한 화학적인 처리와 공정이 필요하며 다수의 부산물들이 환경오염을 유발하는 등의 문제점이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0007] 본 발명은 적혈구 내 산소 원자와 결합하는 철(Fe) 원자를 포함하는 헴 단백질이 염기성단백질인 4개의 폴리드 펩티드 사슬로 구성된 글로빈과 결합하여 총 4개의 헴 단백질을 포함하는 헤모글로빈 박막층을 기반으로 전계에 따라 산소의 이동과 농도를 조절하여 산소(O) 원자와 철(Fe) 원자가 결합 또는 해리되면서 스위칭 동작을 수행하도록 형성된 스위칭 소자 및 그 제조 방법을 제공함에 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0008] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반 스위칭 소자는 하부전극; 상기 하부전극 상부에 산소의 이동과 농도에 따라 상기 산소(O)와 결합되거나 해리되면서 스위칭 동작을 수행하는 철(Fe)을 포함하는 상기 헤모글로빈이 증착되어 형성된 박막층; 및 상기 박막층 상부에 형성된 상부전극;을 포함할 수 있다.
- [0009] 바람직하게, 상기 박막층은 상기 하부전극 상부에 상기 헤모글로빈이 저농도로 증착되어 형성된 제1 박막층; 상기 제1 박막층 상부에 상기 헤모글로빈이 상기 제1 박막층을 구성하는 헤모글로빈의 농도보다 고농도로 증착되어 형성된 제2 박막층; 및 상기 제2 박막층 상부에 상기 헤모글로빈이 상기 제2 박막층을 구성하는 헤모글로빈의 농도보다 저농도로 증착되어 형성된 제3 박막층;을 포함하고, 상기 상부전극은 상기 제3 박막층 상부에 형성될 수 있다.
- [0010] 바람직하게, 상기 제1 내지 제3 박막층은 상기 상부전극에 전압이 인가될 때 상기 상부전극과 상기 하부전극을 전기적으로 연결하는 전도 경로(conducting path)인 필라멘트(filament)가 형성되도록 포밍되고, 상기 상부 전극에 상기 필라멘트가 형성된 상기 제1 내지 제3 박막층의 상태를 저저항 상태(Low resistance state, LRS)에서 고저항 상태(High resistance state, HRS)로 스위칭하는 리셋 과정을 발생시키는 리셋 전압이 인가될 때, 상기 리셋 과정 중 상기 형성된 필라멘트의 일부가 끊어지는 현상인 립처(rupture)가 상기 제2 박막층에서만 발생할 수 있다.
- [0011] 바람직하게, 상기 필라멘트는 상기 산소(O)가 비어있는 제1 필라멘트 및 상기 산소(O)가 포함된 제2 필라멘트를 포함하고, 상기 제3 박막층에는 상기 제2 필라멘트가 형성되고, 상기 제2 박막층에는 상기 제3 박막층에 형성된 제2 필라멘트가 연장되어 형성되며, 상기 연장되어 형성된 제2 필라멘트에 포함된 산소(O)가 상기 제2 박막층을 구성하는 상기 고농도의 헤모글로빈과 결합하여 상기 제1 필라멘트도 함께 형성되어 상기 형성된 제1 필라멘트 및 상기 제2 필라멘트가 상기 제2 박막층에서 연결되고, 상기 제1 박막층에는 상기 제2 박막층에서 형성된 제1 필라멘트가 연장되어 형성되며, 상기 리셋 과정에서 상기 제1 필라멘트와 상기 제2 필라멘트가 끊어지는 현상인

상기 립처가 상기 제2 박막층에서만 발생할 수 있다.

- [0012] 바람직하게, 상기 헤모글로빈은 한 분자에 상기 산소(O) 4개를 결합할 수 있고, 상기 저항 스위칭 소자의 동작은 상기 상부전극에 전압이 인가되면 상기 인가되는 전압에 따라 논리 '0', 논리 '1', 논리 '2' 및 논리 '3'에 해당하는 4차 로직(quaternary logic)으로 전압을 출력하도록 동작할 수 있다.
- [0013] 바람직하게, 상기 하부전극 상부에 증착시키는 상기 헤모글로빈의 용액의 농도는 기 설정된 기준치 이상일 수 있다.
- [0014] 바람직하게, 상기 하부전극 및 상기 상부전극 각각은 금, 은, 구리, 철, 아연, 알루미늄, 실리콘, 티탄, 티탄 나이트라이드, 티탄 알루미늄 나이트라이드, 탄탈, 탄탈 나이트라이드, 몰리브덴, 텅스텐, 텅스텐 나이트라이드, 이리듐, 백금, 납, 루테튬, 지르코늄, 로듐, 니켈, 코발트, 크롬, 주석, 아연, 인듐-주석-산화막 또는 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택될 수 있다.
- [0015] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자 제조방법은 하부전극 상부에 산소의 이동과 농도에 따라 상기 산소(O)와 결합되거나 해리되면서 스위칭 동작을 수행하는 철(Fe)을 포함하는 상기 헤모글로빈을 저농도로 증착시켜 제1 박막층을 형성하는 단계; 상기 제1 박막층 상부에 상기 헤모글로빈을 상기 제1 박막층을 구성하는 상기 저농도의 헤모글로빈의 농도보다 높은 농도인 고농도로 증착시켜 제2 박막층을 형성하는 단계; 상기 제2 박막층 상부에 상기 헤모글로빈을 상기 제2 박막층을 구성하는 상기 고농도의 헤모글로빈 농도보다 낮은 농도로 증착시켜 제3 박막층을 형성하는 단계; 및 상기 제3 박막층 상부에 상부전극을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0016] 바람직하게, 상기 제1 내지 제3 박막층은 상기 상부전극에 전압이 인가될 때 상기 상부전극과 상기 하부전극을 전기적으로 연결하는 전도 경로(conducting path)인 필라멘트(filament)가 형성되도록 포밍되고, 상기 상부 전극에 상기 필라멘트가 형성된 상기 제1 내지 제3 박막층의 상태를 저저항 상태(Low resistance state, LRS)에서 고저항 상태(High resistance state, HRS)로 스위칭하는 리셋 과정을 발생시키는 리셋 전압이 인가될 때, 상기 리셋 과정 중 상기 형성된 필라멘트의 일부가 끊어지는 현상인 립처(rupture)가 상기 제2 박막층에서만 발생할 수 있다.

**발명의 효과**

- [0017] 이상과 같은 본 발명의 실시 예에 따르면 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 동작 특성이 고성능에 해당하기 때문에 전기적 특성이 균일하며, 이에 따라 균일도 및 신뢰성을 향상시킬 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 실시 예에 따르면 저온에서도 제작이 가능하며, 유연 상태나 스트레처블 상태에서도 전자소자의 안정성을 확보할 수 있는 장점이 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 실시 예에 따르면 척추 동물의 적혈구 속에 다량으로 들어 있는 색소단백질이면서 인체친화적 특성을 가지고 있는 헤모글로빈을 저항 스위칭 메모리의 스위칭 재료로 활용함으로써 차세대 인체 부착 및 인체 삽입형 전자소자로서 사용될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

**도면의 간단한 설명**

- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 구조를 나타내는 도면이다.  
 도 2a 및 도 2b는 헤모글로빈 및 본 발명의 일 실시 예에 따른 저항 스위칭 소자의 스위칭 동작원리를 설명하기 위한 도면을 나타낸 것이다.  
 도 3은 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 구조를 도시한 도면이다.  
 도 4는 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 리셋 과정을 설명하기 위한 도면을 나타낸 것이다.  
 도 5은 본 발명의 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자를 제조하는 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.  
 도 6은 본 발명의 일 실시 예에 따른 하부전극에 헤모글로빈 박막을 증착하기 위한 코팅 방법을 설명하기 위한

도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시 예에 따른 하부전극에 헤모글로빈 박막을 증착하기 위해 열처리하는 방법을 설명하기 위한 도면이다.

도 8은 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자를 제조하는 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 9a 및 도 9b는 본 발명의 일 실시 예에 따라 딥 코팅(dip coating) 및 단순 열처리 방법에 따라 제조된 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 동작 특성을 나타낸 도면이다.

도 10a 및 도 10b는 본 발명의 일 실시 예에 따라 스핀 코팅(spin coating) 및 단순 열처리 방법에 따라 제조된 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 동작 특성을 설명하는 도면이다.

도 11a 및 도 11b는 본 발명의 일 실시 예에 따라 딥 코팅(dip coating) 및 자기장 열처리 방법에 따라 제조된 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 동작 특성을 설명하는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시 예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시 예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시 예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[0023] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[0024] 본 명세서에서 "제1", "제2" 등의 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하기 위한 것으로, 이들 용어들에 의해 권리범위가 한정되어서는 아니 된다. 예를 들어, 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0025] 본 명세서에서 각 단계들에 있어 식별부호(예를 들어, a, b, c 등)는 설명의 편의를 위하여 사용되는 것으로 식별부호는 각 단계들의 순서를 설명하는 것이 아니며, 각 단계들은 문맥상 명백하게 특정 순서를 기재하지 않는 이상 명기된 순서와 다르게 일어날 수 있다. 즉, 각 단계들은 명기된 순서와 동일하게 일어날 수도 있고 실질적으로 동시에 수행될 수도 있으며 반대의 순서대로 수행될 수도 있다.

[0026] 본 명세서에서, "가진다", "가질 수 있다", "포함한다" 또는 "포함할 수 있다" 등의 표현은 해당 특징(예: 수치, 기능, 동작, 또는 부품 등의 구성요소)의 존재를 가리키며, 추가적인 특징의 존재를 배제하지 않는다.

[0027] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 구조를 나타내는 도면이다.

[0028] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자(10)는 하부전극(100)에 해당하는 기판(100), 기판(100) 상부에 헤모글로빈이 증착된 박막층(200) 및 박막층(200) 상부에 미리 설정된 패턴에 따라 형성된 상부전극(300)을 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시 예에 따른 하부전극(100)은 실리콘(Si)을 포함할 수 있고, 상부전극(300)은 알루미늄(Al) 전극을 포함할 수 있다. 단, 상술한 예시는 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니며, 하부전극(100) 및 상부전극(300)은 금, 은, 구리, 철, 아연, 알루미늄, 실리콘, 티탄, 티탄 나이트라이드, 티탄 알루미늄 나이트라이드, 탄탈, 탄탈 나이트라이드, 몰리브덴, 텅스텐, 텅스텐 나이트라이드, 이리듐, 백금, 납, 루테튬, 지르코늄, 로듐, 니켈, 코발트, 크롬, 주석, 아연, 인듐-주석-산화막 또는 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택될 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시 예에 따른 박막층(200)은 하부전극(100) 상부에 산소(O)와 결합되거나 해리되는 철(Fe)을 포함하는 헤모글로빈이 증착되면서 하부전극(100) 상부에 형성될 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시 예에 따른 저항 스위칭 소자(10)가 헤모글로빈으로 구성된 하부전극(100)과 상부전극(300)

사이에 박막층(200)이 형성되어 위치하는 경우의 셋(SET)/리셋(RESET) 스위칭 동작원리에 대하여 도 2a 및 도 2b를 함께 참조하여 설명하도록 한다.

- [0032] 도 2a 및 도 2b는 헤모글로빈 및 본 발명의 일 실시 예에 따른 저항 스위칭 소자의 스위칭 동작원리를 설명하기 위한 도면을 나타낸 것이다.
- [0033] 구체적으로 도 2a는 헤모글로빈을 설명하기 위한 도면으로, 도 2a를 참조하면 일반적으로 헤모글로빈(Hemoglobin, Hb)(30)은 적혈구(20) 안에서 산소(O)(40)를 운반하는 물질을 나타낸다.
- [0034] 상술한 헤모글로빈(30)은 적혈구(20) 내 포르피린(porphyrin) 고리 4개가 모여 중앙에 철(31) 한 분자가 결합되어 있는 형태인 색소를 가지는 헴(heme) 단백질을 포함한다.
- [0035] 상술한 헴 단백질은 미토콘드리아에서 한 분자의 글리신(glycine)과 한 분자의 삭시닐 CoA(succinyl CoA)가 5-아미노레볼린산염산염(5-aminolevulinic acid) 합성효소에 의해 결합되어 생성될 수 있다.
- [0036] 상술한 헴 단백질과 적혈구(20) 내 존재하는 염기성단백질에 해당하는 글로빈(globin)과 결합하여 헤모글로빈(30)을 형성한다. 상술한 글로빈은  $\alpha$ 와  $\alpha$ ,  $\beta$ 와  $\beta$ , 두 쌍의 폴리펩티드 사슬로 구성된다. 따라서, 헤모글로빈(30) 한 분자는 총 4개의 폴리펩티드 사슬로 구성되며, 하나의 헤모글로빈(30) 분자는 총 4개의 헴 단백질이 포함하는 복합체를 나타낸다. 구체적으로, 헤모글로빈(Hb)(30)은 약 64,500 Da 분자량의 헴(heme) 단백질을 나타낸다.
- [0037] 상술한 각각의 헴 단백질 내에는 1개의 철(Fe) 원자(31)가 있으며, 철(Fe) 원자(31)는 산소(O) 원자(40)와 결합되거나 해리될 수 있다. 구체적으로, 상술한 각각의 헴 단백질은 2가 철이온( $Fe^{2+}$ )(31)을 포함하고 있으며, 산소(O)(40)는 2가 철이온( $Fe^{2+}$ )(31)에 결합되며 운반될 수 있다. 따라서, 헤모글로빈 한 분자에는 4개의 헴 단백질을 포함하므로, 헤모글로빈 한 분자에는 산소 4분자가 결합할 수 있다. 종래의 산소 공공도 내 산소 결합에 따라 바이너리 로직(binary logic)({논리 '0', 논리 '1'})만이 가능한 산화물 기반의 ReRAM과 달리 본 발명의 일 실시 예에 따른 상술한 헤모글로빈의 박막층을 포함하는 저항 스위칭 소자는 총 4개의 헴 구조를 사용할 수 있으며, 헴에 따라 위치 에너지(potential energy)가 다르므로, 도 2b를 참조하면 헤모글로빈에 포함된 철(Fe)과 산소(O)가 결합함에 따라 총 4개의 전기적 신호를 얻을 수 있다.
- [0038] 따라서, 본 발명의 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반의 저항 스위칭 소자는 인가하는 입력 전압을 조절하여 출력 전압을 4차 로직(ternary logic)으로 구현할 수 있다.
- [0039] 즉, 헤모글로빈 한 분자에 산소 4개가 결합할 수 있음에 따라 본 발명의 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반의 저항 스위칭 소자는 입력 전압을 조절하여 논리 '0', 논리 '1', 논리 '2' 및 논리 '3'에 해당하는 4차 로직(ternary logic)으로 전압을 출력할 수 있다.
- [0040] 다시 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따른 하부전극(100)에 해당하는 기관(100) 상부에 박막층(200)을 형성하도록 기관(100) 상부에 헤모글로빈을 증착시키기 위해 요구되는 헤모글로빈 용액의 농도는 기 설정된 기준치 이상의 농도일 수 있다. 상술한 기 설정된 기준치는 바람직하게 1%일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 본 발명의 일 실시 예에 따른 저항 스위칭 소자(10)의 구조는 수직(vertical) 구조일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니며, 저항 스위칭 소자(10)의 구조는 크로스바 어레이(cross-bar array) 구조일 수도 있다.
- [0042] 본 발명의 일 실시 예에 따른 저항 스위칭 소자(10)에 포함된 금속 나노 파티클을 적층 구조로 형성함으로써, 헤모글로빈 기반의 저항 스위칭 소자(10)에서의 동작 전압을 저감시킬 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시 예에 따른 금속 나노 파티클은 은(silver, Ag) 또는 니켈(nickel, Ni)일 수 있다. 단, 상술한 금속 나노 파티클의 예시는 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니며, 은, 니켈 외에도 금속형태의 나노 파티클을 포함할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반의 저항 스위칭 소자(10)는 높은 저저항 상태(Low resistance state, LRS)와 고저항 상태(High resistance state, HRS)의 저항비, 긴 시간 동안 LRS와 HRS의 유지율(retention) 특성, 높은 인듀어런스(endurance) 특성 및 우수한 셋/리셋 스위칭 분포 특성을 나타낼 수 있다. 상술한 헤모글로빈 기반의 저항 스위칭 소자(10)의 동작 특성이 고성능인 것에 대해서는 도 9a 내지 도 11b에서 후술하도록 한다.
- [0045] 도 3은 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 구조를 도시한 도면이다.

- [0046] 도 3을 참조하면, 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 저항 스위칭 소자(11)는 하부전극(100)에 해당하는 기관(100), 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)을 포함하는 박막층 및 상부전극(300)을 포함할 수 있다.
- [0047] 구체적으로, 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 저항 스위칭 소자(11)는 하부전극(100) 상부에 저농도로 헤모글로빈이 증착된 제1 박막층(201), 제1 박막층(201) 상부에 제1 박막층(201)을 구성하는 헤모글로빈의 농도보다 높은 농도인 고농도로 헤모글로빈이 증착된 제2 박막층(202), 제2 박막층(202) 상부에 제2 박막층(202)을 구성하는 헤모글로빈의 농도보다 낮은 농도인 저농도로 헤모글로빈이 증착된 제3 박막층(203) 및 제3 박막층(203) 상부에 미리 설정된 패턴에 따라 형성된 상부전극(300)을 포함할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 실시 예에 따른 하부전극(100)은 p 도핑된 실리콘(Si) 기관일 수 있고, 상부전극(300)은 알루미늄(Al) 기관일 수 있으나, 상술한 예시는 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니며, 하부전극(100) 및 상부전극(300)은 금, 은, 구리, 철, 아연, 티탄, 티탄 나이트라이드, 티탄 알루미늄 나이트라이드, 탄탈, 탄탈 나이트라이드, 몰리브덴, 텅스텐, 텅스텐 나이트라이드, 이리듐, 백금, 납, 루테튬, 지르코늄, 로튬, 니켈, 코발트, 크롬, 주석, 아연, 인듐-주석-산화막 또는 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택될 수 있다.
- [0049] 상술한 제1 박막층(201)을 구성하는 헤모글로빈의 농도와 제3 박막층(203)을 구성하는 헤모글로빈의 농도는 같거나 다를 수 있지만, 제1 박막층(201) 및 제3 박막층(203)을 각각 구성하는 헤모글로빈의 농도는 제2 박막층(202)을 구성하는 헤모글로빈의 농도보다는 상대적으로 낮은 농도인 저농도에 해당한다.
- [0050] 즉, 본 발명의 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기관 저항 스위칭 소자(11)를 제조하는 경우 헤모글로빈의 농도를 조절하여 가운데 층에는 농도가 높은 헤모글로빈이 증착된 제2 박막층(202)을 형성할 수 있으며, 헤모글로빈의 농도가 고농도인 제2 박막층(202)의 상부 및 하부 층에는 각각 농도가 상대적으로 낮은 헤모글로빈으로 구성된 제1 및 제3 박막층(201, 203)을 형성할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 실시 예에 따른 하부전극(100)을 기준으로 상부전극(300)에 전압을 인가함으로써 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203) 내에 상부전극(300)과 하부전극(100)을 전기적으로 연결하는 전하의 이동 경로에 해당하는 전도 경로(conducting path)인 필라멘트(filament)가 형성되도록 포밍(forming)될 수 있다.
- [0052] 상술한 전도성 경로인 필라멘트는 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203) 내에 형성되어 상부전극(300)에서 하부전극(100)으로의 전도성 경로가 생성될 수 있다.
- [0053] 상술한 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)은 갓 형성된(as-dep.) 상태에서는 고저항 상태(HRS)이므로 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)에 전압을 인가하여도 전류가 거의 흐르지 않고 저항 변화도 나타나지 않는다. 따라서, 전압을 인가하여 저항 변화 특성을 나타내기 위해서는 우선 저항 변화가 가능한 상태를 만들어 주어야 할 필요성이 있다. 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)에 전압을 인가하여 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)의 저항이 변화 가능한 상태로 만들어 주는 것을 포밍(forming)이라고 한다. 즉, 상술한 포밍(forming)은 전도 경로가 되는 필라멘트를 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203) 내에 형성하는 과정을 나타내며, 포밍 과정이 완료되면 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)은 셋 상태(LRS)에 있게 된다.
- [0054] 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)을 셋(set) 상태에서 리셋(reset) 상태로 스위칭시키는 리셋 과정(reset process)은 필라멘트 중 일부가 끊어짐으로써 발생하고, 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)을 리셋 상태에서 셋 상태로 스위칭시키는 셋 과정(set process)은 상술한 끊어진 필라멘트가 연결됨(recovery)으로써 발생할 수 있다.
- [0055] 구체적으로, 셋 과정은 초기 고저항 상태(HRS)의 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)에 일정 전압을 인가하는 경우, 고저항 상태(HRS)에서 저저항 상태(LRS)로 스위칭이 일어나는 현상을 나타내며, 이때 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)에 특정 임계 전압 이상의 전압이 인가되면 국소적으로 전도성 경로인 필라멘트가 생성되어, 생성된 필라멘트를 통해 전류가 흐를 수 있다.
- [0056] 리셋 과정은 전도성 경로인 필라멘트가 생성된 이후 또 다른 일정 전압을 인가하는 경우 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)이 다시 고저항 상태(HRS)로 바뀌게 되는 상태를 나타내며, 리셋 전압이 인가되고 임계 전류가 흐르면 필라멘트는 소멸된다.
- [0057] 이때 본 발명의 일 실시 예에 따라 헤모글로빈의 농도를 달리하여 형성한 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)을 적층형 구조로 형성하는 경우, 상부전극(300)과 하부전극(100)을 전기적으로 연결하는 전하의 이동 경로가 되는 필라멘트(filament)의 일부가 리셋 스위칭 과정에서 끊어지는 현상을 나타내는 립쳐(rupture)가 가운데에 위치

한 헤모글로빈의 농도가 고농도인 제2 박막층(202)에 형성되도록 립처의 위치를 제2 박막층(202)에 한정시킬 수 있다.

- [0058] 상술한 셋(SET) 과정은 리셋(reset) 상태에서 셋(set) 상태로 스위칭시키는 과정을 나타내며, 리셋(RESET) 과정은 셋(set) 상태에서 리셋(reset) 상태로 스위칭시키는 과정을 나타낸다.
- [0059] 상술한 셋/리셋 과정은 2 가지의 형태가 있다.
- [0060] 하부전극(100)을 기준으로 상부전극(300)에 음(-)의 리셋 전압을 인가하여 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)을 셋 상태에서 리셋 상태로 전환시키는 리셋 스위칭 과정과 하부전극(100)을 기준으로 상부전극(300)에 음(-)의 셋 전압을 인가하여 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)을 리셋 상태에서 셋 상태로 전환시키는 셋 스위칭 과정을 순차적으로 수행하는 스위칭이 하나의 형태이다. 즉, 음(-)의 리셋 전압과 음(-)의 셋 전압을 인가함으로써, 리셋 스위칭 과정과 셋 스위칭 과정을 순차적으로 수행하는 과정으로, 네거티브 스위칭(negative switching)이라고 나타낼 수 있다.
- [0061] 또 다른 형태의 스위칭은, 하부전극(100)을 기준으로 상부전극(300)에 양(+)의 리셋 전압을 인가하여 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)을 셋 상태에서 리셋 상태로 전환시키는 리셋 스위칭 과정과 하부전극(100)을 기준으로 상부전극(300)에 양(+)의 셋 전압을 인가하여 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)을 리셋 상태에서 셋 상태로 전환시키는 셋 스위칭 과정을 순차적으로 수행하는 스위칭이다. 즉, 양(+)의 리셋 전압과 양(+)의 셋 전압을 인가함으로써, 리셋 스위칭 과정과 셋 스위칭 과정을 순차적으로 수행하는 과정으로, 포지티브 스위칭(positive switching)이라고 나타낼 수 있다.
- [0062] 상술한 리셋 과정에서 필라멘트의 일부가 끊어지는 현상인 립처(rupture)가 발생하는 위치에 대해서는 도 4를 함께 참조하여 설명하도록 한다.
- [0063] 도 4는 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 리셋 과정을 설명하기 위한 도면을 나타낸 것이다.
- [0064] 도 4(a)는 종래의 산화물 기반의 ReRAM에서 나타나는 리셋 과정을 설명하기 위한 도면으로 도 4(a)를 참조하면, 종래 산화물(oxide) 기반의 ReRAM은 리셋 과정에서 필라멘트(510)의 일부가 끊어지는 현상인 립처(rupture)(520)가 하부전극(100) 상부와 상부전극(300) 하부에 증착된 산화물 박막(400) 내에서 무분별하게 생기므로, 리셋 과정에서 립처가 발생하는 위치를 정확히 파악할 수 없고, 이에 따라 리셋 과정에서 립처가 발생하였다가 셋 과정에서 립처가 발생한 지점에서 필라멘트가 다시 연결되는 위치를 정확히 파악할 수 없는 문제점이 있었다. 상술한 문제점으로 인해 종래의 산화물 기반의 저항 스위칭 동작 시 전기적 특성이 균일하지 못하며, 신뢰성 또한 하락하는 문제점이 있었다.
- [0065] 도 4(b)는 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자에 관한 것으로, 도 4(b)를 참조하면 상부전극(300)과 하부전극(100)사이에는 헤모글로빈으로 각각 구성된 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)이 형성되어 있으면, 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203) 중에서 제1 박막층(201)과 제3 박막층(203)을 구성하는 헤모글로빈의 농도는 모두 제2 박막층(202)을 구성하는 헤모글로빈의 농도보다 상대적으로 낮다.
- [0066] 셋 과정에서, 제1 박막층(201)에서는 산소 원자(40)가 비어있는 제1 필라멘트(530)가 형성되며, 제3 박막층(203)에서는 산소 원자(40)의 전도 경로로써 산소 원자(40)가 포함된 제2 필라멘트(510)가 형성될 수 있다. 제2 박막층(202)에서는 상술한 제1 필라멘트(530)와 제2 필라멘트(510)가 모두 형성되며, 제1 필라멘트(530)와 제2 필라멘트(510)는 연결될 수 있다.
- [0067] 구체적으로, 제3 박막층(203)에는 제2 필라멘트(510)가 형성되고, 제2 박막층(202)에는 제3 박막층(203)에 형성된 제2 필라멘트(510)가 연장되어 형성되며, 연장되어 형성된 제2 필라멘트(510)에 포함된 산소(O) 원자(40)가 제2 박막층(202)을 구성하는 고농도의 헤모글로빈과 결합하여 제1 필라멘트(530)도 함께 형성되어, 형성된 제1 필라멘트(530) 및 제2 필라멘트(510)가 제2 박막층(202)에서 연결되고, 제1 박막층(201)에는 제2 박막층(202)에서 형성된 제1 필라멘트(530)가 연장되어 형성될 수 있다.
- [0068] 따라서, 셋 과정에서 상술한 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)에 제1 및 제2 필라멘트(530, 510)이 형성됨으로써 하부전극(100)과 상부전극(300)이 전기적으로 연결되는 전도성 경로로 연결될 수 있다.
- [0069] 또한, 셋 과정에서는 형성된 제1 필라멘트(530)와 연결된 제2 필라멘트(510)의 일부가 끊어지는 현상인 립처(rupture)(520)가 나타나지 않으므로 전하가 전도 경로를 이동할 수 있으므로 하부전극(100)과 상부전극(300)이

전기적으로 연결될 수 있다.

- [0070] 리셋 과정에서는 제2 박막층(202)에서 상술한 산소 원자(40)가 포함된 제2 필라멘트(510)가 산소 원자(40)가 비어있는 제1 필라멘트(530)와 끊어지는 현상을 나타내는 립처(rupture)(520)가 발생할 수 있다. 상술한 제2 박막층(202)에 포함된 제1 필라멘트와(530)와 제2 필라멘트(510)가 연결된 지점에서 립처가 발생하여 리셋 상태로 스위칭 될 수 있다.
- [0071] 구체적으로, 산소(O) 원자(40)와 결합 또는 해리하는 철(Fe) 원자가 헤모글로빈 한 분자당 4개가 존재하여 헤모글로빈 한 분자당 4개의 산소(O)(40)와 결합하는 특징과 제1 및 제3 박막층(201, 203)에 비해 제2 박막층(202)에서 헤모글로빈 농도가 상대적으로 높은 특징에 의해, 상대적으로 헤모글로빈의 농도가 높은 제2 박막층(202)에서 산소(O) 원자(40)와 헤모글로빈에 포함된 철(Fe) 원자의 결합력이 제1 및 제3 박막층(201, 203)에 비해 강하여 제2 필라멘트(510)에 포함된 산소(O) 원자(40)가 제2 박막층(202)에 포함된 헤모글로빈에 포함된 철 원자와 결합하게 되면서 산소(O) 원자(40)가 비어있는 제1 필라멘트(530)가 제2 박막층(202)에서만 형성되어 제2 박막층(202)에서만 제1 필라멘트(530)와 제2 필라멘트(510)가 형성되어 연결되기 때문에, 이러한 상황에서 상부전극(300)에 리셋 전압이 인가되면 립처(520)가 발생하는 위치는 제1 필라멘트(530)와 제2 필라멘트(510)가 연결된 부분으로 이러한 부분은 제2 박막층(202)에서만 형성되므로 립처(520)는 1 박막층(201) 및 제3 박막층(203)이 아닌 제2 박막층(202)에서만 나타난다.
- [0072] 따라서, 본 발명의 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자는 종래와 달리 제2 필라멘트(510)가 끊어지는 현상을 나타내는 립처(rupture)(520)가 발생하는 위치를 조절할 수 있다.
- [0073] 따라서 본 발명의 일 실시 예에 따른 상부전극(300)과 하부전극(100) 사이에 상대적으로 헤모글로빈의 농도가 다른 제1 내지 제3 박막층(201 내지 203)이 적층으로 형성된 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자는 상술한 립처(rupture)(520)가 제2 박막층(202)에만 발생하도록 립처(520) 위치를 조절함으로써 전기적 특성이 균일하도록 안정적으로 스위칭 동작을 수행할 수 있으며, 균일도를 향상시킬 수 있고, 또한 이에 따라 신뢰성도 향상시킬 수 있다.
- [0074] 도 5은 본 발명의 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자를 제조하는 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- [0075] 하부전극 상부에 헤모글로빈 박막을 증착한다(S510).
- [0076] 본 발명의 일 실시 예에 따른 하부전극은 실리콘, 알루미늄, 금, 은, 구리, 철, 아연, 티탄, 티탄 나이트라이드, 티탄 알루미늄 나이트라이드, 탄탈, 탄탈 나이트라이드, 몰리브덴, 텅스텐, 텅스텐 나이트라이드, 이리듐, 백금, 납, 루테튬, 지르코늄, 로듐, 니켈, 코발트, 크롬, 주석, 아연, 인듐-주석-산화막 또는 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택될 수 있다.
- [0077] 본 발명의 일 실시 예에 따라 상술한 하부전극 상부에 헤모글로빈 박막을 증착하는 방법으로는 먼저 하부전극 상부에 헤모글로빈의 농도가 조절된 용액을 코팅하고, 헤모글로빈을 포함하는 용액이 코팅된 하부전극을 열처리 하여 하부전극 상부에 헤모글로빈 박막을 증착할 수 있다.
- [0078] 상술한 헤모글로빈 박막을 증착하는 구체적인 방법은 후술하는 도 6 및 도 7에서 설명하도록 한다.
- [0079] 하부전극 상부에 증착된 헤모글로빈 박막층 상부에 상부전극을 형성한다(S520).
- [0080] 본 발명의 일 실시 예에 따른 상부전극은 실리콘, 알루미늄, 금, 은, 구리, 철, 아연, 티탄, 티탄 나이트라이드, 티탄 알루미늄 나이트라이드, 탄탈, 탄탈 나이트라이드, 몰리브덴, 텅스텐, 텅스텐 나이트라이드, 이리듐, 백금, 납, 루테튬, 지르코늄, 로듐, 니켈, 코발트, 크롬, 주석, 아연, 인듐-주석-산화막 또는 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택될 수 있다.
- [0081] 상술한 방법에 의해 하부전극, 헤모글로빈 박막층 및 상부전극을 포함하는 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자는 헤모글로빈에 포함된 철(Fe)과 산소(O)의 결합에 따라 총 4개의 전기적 신호를 얻을 수 있으므로, 4차 로직(quaternary logic)({0, 1, 2, 3})으로 구현될 수 있다.
- [0082] 따라서, 본 발명의 일 실시 예에 따르면 사람 인체에 무해하며 생체 분해가 가능한 바이오 재료인 단백질을 활용하여 고성능의 저항 스위칭 소자를 제조할 수 있다.
- [0083] 도 6은 본 발명의 일 실시 예에 따른 하부전극에 헤모글로빈 박막을 증착하기 위한 코팅 방법을 설명하기 위한 도면이다.

- [0084] 도 6(a)를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따른 기관(100) 상부에 헤모글로빈 박막을 증착하는 방법으로 스핀 코팅(spin coating) 방법을 사용할 수 있다.
- [0085] 상술한 스핀 코팅은 박막을 제작할 물질의 용액(31)을 기관(100) 위에 떨어뜨리고 고속으로 회전시켜 얇게 퍼지게 하는 코팅 방법을 나타내며, 구체적으로 박막을 제작할 물질의 용액(31)을 회전되는 기관(100) 위에 분사한 후 건조와 열처리 과정을 거쳐 박막을 형성하는 방법을 나타낸다.
- [0086] 구체적으로, 상술한 용액(31)은 헴 단백질(heme protein)과  $\alpha$  &  $\beta$  사슬(alpha & beta chains)로 이루어진 기 설정된 기준치 이상의 농도의 헤모글로빈과 탈이온수(DI water)의 용매로 제작될 수 있다. 상술한 기 설정된 기준치는 바람직하게 1%일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0087] 상술한 방법에 의해 제작된 용액(31)은 하부전극(100)에 해당하는 기관(100) 상부에 3000 rpm, 30 초 동안 스핀 코팅 방식을 이용하여 박막으로 증착될 수 있다.
- [0088] 상술한 하부전극은 p+-Si 전극일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0089] 단, 기관(100) 상부에 상술한 스핀 코팅을 이용하여 헤모글로빈 박막을 증착하는 방법은 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니며, 상술한 스핀 코팅 대신 딥 코팅(dip coating) 방법을 이용하여 기관(100) 상부에 헤모글로빈 박막을 증착할 수 있다.
- [0090] 도 6(b)를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따른 기관(100) 상부에 헤모글로빈 박막을 증착하는 방법으로 딥 코팅 방법을 사용할 수 있다.
- [0091] 상술한 딥 코팅은 하부전극(100)에 해당하는 기관(100)을 헤모글로빈을 포함하는 도료(31)안에 침지하여 끌어올리고 그 여분인 도료(31)가 흐르지 않게 한 후에 건조하는 코팅 방법을 나타낸다. 구체적으로, 딥 코팅 방법은 하부전극(100)에 해당하는 기관(100)을 코팅 용액(31) 또는 슬러리에 담그어 재료 표면에 전구체(precursor)층을 형성한 후 전구체 층이 표면에 형성된 기관(100)을 적당한 온도로 소성하여 도막을 얻는 방법을 나타낸다.
- [0092] 본 발명의 일 실시 예에 따른 헤모글로빈으로 구성된 박막층을 기관(100) 상부에 증착하는 방법으로 상술한 스핀 코팅 또는 딥 코팅 이외에 잉크젯 인쇄법(inkjet printing), 플렉서블한 소재를 사용하여 롤(roll)을 통과시키며 인쇄를 수행하는 롤투롤(Roll to Roll, R2R) 공정에 해당하는 그라비어 인쇄법(gravure printing) 등 다양한 용액 공정 기반 방식을 이용하여 증착할 수 있다.
- [0093] 상술한 방법에 의해 기관(100) 상부에 헤모글로빈이 증착되어 형성된 박막층에 포함된 유기 오염과 파티클(particle) 등을 제거하기 위해 아세톤, 메탄올 및 탈이온수(DI water) 순으로 각각 10분씩 상술한 헤모글로빈이 증착된 기관(100)을 초음파를 이용하여 세척할 수 있으며, 초음파 세척 이후 질소 기체를 이용하여 헤모글로빈이 증착된 기관(100)에 남아있는 수분을 제거할 수 있다.
- [0094] 상술한 방법에 의해 헤모글로빈이 증착된 기관(100)에 남아있는 수분을 제거한 이후 본 발명의 일 실시 예에 따른 소수성에 해당하는 기관(100)의 특성을 친수성으로 만들도록 자외선(ultra violet, UV) 처리를 20분 동안 실시할 수 있다. 상술한 헤모글로빈을 기관(100) 상부에 증착한 이후 35℃의 온도에서 1 시간 동안 열처리를 할 수 있으며, 2시간 내 다양한 시간의 열처리 단계를 포함할 수 있다.
- [0095] 상술한 열처리 방법에 대하여 도 7을 함께 참조하여 설명하도록 한다.
- [0096] 도 7은 본 발명의 일 실시 예에 따른 하부전극에 헤모글로빈 박막을 증착하기 위해 열처리하는 방법을 설명하기 위한 도면이다.
- [0097] 도 7(a)를 참조하면, 전열판(hot plate)(30)을 이용하여 본 발명의 일 실시 예에 따라 하부전극(100)에 해당하는 기관(100) 상부에 코팅된 헤모글로빈(200)을 열처리할 수 있다.
- [0098] 도 7(b)를 참조하면, 도 7(a)와 달리 전열판과 자기력을 동시에 이용하여 본 발명의 일 실시 예에 따라 하부전극(100)에 해당하는 기관(100) 상부에 코팅된 헤모글로빈(200)을 열처리할 수 있다.
- [0099] 본 발명의 일 실시 예에 따른 기관(100) 상부에 코팅된 헤모글로빈은 철 성분을 포함하고 있으므로 자기력을 이용하는 경우 자기장의 방향 및 세기에 따라 자동적으로 정렬 및 패터닝될 수 있다.
- [0100] 단, 상술한 열처리 방법에 대한 예시는 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0101] 상술한 방법에 의한 최종 열처리가 끝난 이후 증착기(evaporator)를 이용하여 하부전극(100)에 해당하는 기판(100) 상부에 헤모글로빈(200)이 증착되어 형성된 박막층에 상부전극을 미리 설정된 패턴에 따라 증착할 수 있다.
- [0102] 바람직하게, 상술한 상부전극의 두께는 200nm일 수 있으나, 상술한 예시는 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0103] 도 8은 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자를 제조하는 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- [0104] 도 8을 참조하면, 하부전극 상부에 저농도의 헤모글로빈 제1 박막층을 형성한다(S810).
- [0105] 본 발명의 일 실시 예에 따른 하부전극은 실리콘, 알루미늄, 금, 은, 구리, 철, 아연, 티탄, 티탄 나이트라이드, 티탄 알루미늄 나이트라이드, 탄탈, 탄탈 나이트라이드, 몰리브덴, 텅스텐, 텅스텐 나이트라이드, 이리듐, 백금, 납, 루테튬, 지르코늄, 로듐, 니켈, 코발트, 크롬, 주석, 아연, 인듐-주석-산화막 또는 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택될 수 있다.
- [0106] 본 발명의 일 실시 예에 따라 제1 박막층을 형성하는 방법으로 도 6 및 도 7에서 전술한 바와 같이 먼저 하부전극 상부에 헤모글로빈의 농도가 조절된 용액을 코팅하고, 헤모글로빈을 포함하는 용액이 코팅된 하부전극을 열처리하여 하부전극 상부에 헤모글로빈 박막을 증착할 수 있다.
- [0107] 구체적으로, 상술한 코팅 방법으로 스핀 코팅 또는 딥 코팅 방법이 이용될 수 있으며, 상술한 코팅 방법으로 스핀 코팅 또는 딥 코팅 이외에 잉크젯 인쇄법(inkjet printing), 그라비아 인쇄법(gravure printing) 등 다양한 용액 공정 기반 방식이 이용될 수 있다.
- [0108] 또한, 상술한 열처리 방법으로 전열판만을 이용하여 하부전극 상부에 코팅된 헤모글로빈을 열처리하거나 또는 전열판과 자기력을 동시에 이용하여 하부전극 상부에 코팅된 헤모글로빈을 열처리할 수 있다.
- [0109] 헤모글로빈은 철 성분을 포함하고 있으므로 본 발명의 일 실시 예에 따라 자기장 열처리 방법을 이용하여 저항 스위칭 소자를 제조하는 경우 자기장의 방향 및 세기에 따라 자동적으로 정렬 및 패터닝될 수 있다.
- [0110] 단, 상술한 예시는 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0111] 제1 박막층 상부에 고농도의 헤모글로빈 제2 박막층을 형성한다(S820).
- [0112] 구체적으로, 본 발명의 일 실시 예에 따른 제2 박막층을 형성하는 과정은 상술한 방법에 의해 헤모글로빈 용액이 증착되어 형성된 제1 박막층을 구성하는 헤모글로빈의 농도보다 더 높은 농도인 고농도의 헤모글로빈 용액을 제1 박막층 상부에 증착시켜 제2 박막층을 형성할 수 있다.
- [0113] 제2 박막층 상부에 저농도의 헤모글로빈 제3 박막층을 형성한다(S830).
- [0114] 구체적으로, 본 발명의 일 실시 예에 따른 제3 박막층을 형성하는 과정은 상술한 방법에 의해 헤모글로빈 용액이 증착되어 형성된 제2 박막층을 구성하는 헤모글로빈의 농도보다 더 낮은 농도인 저농도의 헤모글로빈 용액을 제2 박막층 상부에 증착시켜 제3 박막층을 형성할 수 있다.
- [0115] 상술한 제3 박막층을 구성하는 헤모글로빈의 농도와 상술한 제1 박막층을 구성하는 헤모글로빈의 농도는 서로 다를 수 있다. 단, 상술한 예시는 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니고, 제3 박막층을 구성하는 헤모글로빈의 농도와 상술한 제1 박막층을 구성하는 헤모글로빈의 농도는 동일할 수도 있다.
- [0116] 단, 제1 박막층 및 제3 박막층을 구성하는 헤모글로빈의 농도는 모두 제2 박막층을 구성하는 헤모글로빈의 농도보다 상대적으로 낮은 농도인 저농도에 해당한다.
- [0117] 제3 박막층 상부에 상부전극을 형성한다(S840).
- [0118] 구체적으로, 본 발명의 일 실시 예에 따른 헤모글로빈으로 구성된 제3 박막층 상부에 미리 설정된 패턴 및 두께에 따른 상부전극을 형성할 수 있다.
- [0119] 본 발명의 일 실시 예에 따른 상부전극은 실리콘, 알루미늄, 금, 은, 구리, 철, 아연, 티탄, 티탄 나이트라이드, 티탄 알루미늄 나이트라이드, 탄탈, 탄탈 나이트라이드, 몰리브덴, 텅스텐, 텅스텐 나이트라이드, 이리듐, 백금, 납, 루테튬, 지르코늄, 로듐, 니켈, 코발트, 크롬, 주석, 아연, 인듐-주석-산화막

또는 이들의 합금으로 구성된 군에서 선택될 수 있다.

- [0120] 따라서, 상술한 방법에 의해 하부전극 및 상부전극 사이에 농도가 서로 다른 3개의 헤모글로빈으로 구성된 제1 내지 제3 박막층이 형성될 수 있으며, 제1 내지 제3 박막층 중에서 가운데에 형성된 제2 박막층의 헤모글로빈의 농도가 제1 및 제3 박막층의 헤모글로빈의 농도보다 상대적으로 높은 고농도에 해당하며, 이에 따라 리셋 스위칭 과정에서 제1 박막층 및 제3 박막층이 아닌 제2 박막층에서만 산소 원자를 포함하는 필라멘트의 끊어짐 현상 (rupture)이 고정적으로 나타날 수 있다.
- [0121] 상술한 필라멘트의 끊어짐 현상(rupture)에 대해서는 도 4에서 전술하였으므로 자세한 설명은 생략하도록 한다.
- [0122] 도 9a 및 도 9b는 본 발명의 일 실시 예에 따라 딥 코팅(dip coating) 및 단순 열처리 방법에 따라 제조된 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 동작 특성을 나타낸 도면이다.
- [0123] 도 9a를 참조하면, 가로축이 전압[V]을 나타내고 세로축이 전류[ $\mu\text{A}$ ]를 나타내는 I-V 그래프에서 인가되는 전압이 약 2[V]보다 크면 전류 또한 증가하여 전압이 약 3[V]인 경우 전류는 60[ $\mu\text{A}$ ]로 증가할 수 있으며, 전압이 3[V]에서 더 큰 전압이 인가되어 약 3.1[V]의 전압에서는 전류가 약 60[ $\mu\text{A}$ ]에서 100[ $\mu\text{A}$ ]로 변환하여 포밍(forming)이 형성될 수 있고, 이때 상술한 약 3.1[V]의 전압은 포밍 전압(Forming voltage)인 것을 확인할 수 있다.
- [0124] 도 9b를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 딥 코팅(dip coating) 및 단순 열처리 방법에 따라 제조된 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자는 총 3번의 게이트 전압 스위프(sweep)까지 저항 스위칭 특성이 확보되는 것을 확인할 수 있다.
- [0125] 본 발명의 일 실시 예에 따라 딥 코팅(dip coating) 및 단순 열처리 방법에 따라 제조된 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 온/오프(on/off) 전류비는 약  $10^2$  정도를 나타내며, 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 스위칭 특성에 해당하는 셋(SET) 스위칭 과정의 평균 전압은 약 3.16[V]를 나타내고, 리셋(RESET) 스위칭 과정의 평균 전압은 약 -2.84[V]를 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0126] 도 10a 및 도 10b는 본 발명의 일 실시 예에 따라 스핀 코팅(spin coating) 및 단순 열처리 방법에 따라 제조된 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 동작 특성을 설명하는 도면이다.
- [0127] 도 10a를 참조하면, 가로축이 전압[V]을 나타내고 세로축이 전류[ $\mu\text{A}$ ]를 나타내는 I-V 그래프에서 인가되는 전압이 약 1.5[V]보다 크면 전류 또한 증가하여 인가되는 전압이 약 3[V]로 증가하는 경우 전류 또한 30[ $\mu\text{A}$ ]로 증가할 수 있으며, 전압이 약 3[V]에서 전류가 약 30[ $\mu\text{A}$ ]에서 10[ $\mu\text{A}$ ]로 변환하여 포밍(forming)이 형성될 수 있고, 이때 상술한 약 3[V]의 전압은 포밍 전압인 것을 확인할 수 있다.
- [0128] 도 10b를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 스핀 코팅(spin coating) 및 단순 열처리 방법에 따라 제조된 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자는 총 8번의 게이트 전압 스위프(sweep)까지 저항 스위칭 특성이 확보된 것을 확인할 수 있다.
- [0129] 본 발명의 일 실시 예에 따라 스핀 코팅(spin coating) 및 단순 열처리 방법에 따라 제조된 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 온/오프(on/off) 전류비는 약  $10^1$ 승 정도를 나타내며, 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 스위칭 특성에 해당하는 셋(SET) 스위칭 과정의 평균 전압은 약 3.08[V]를 나타내고, 리셋(RESET) 스위칭 과정의 평균 전압은 약 -2.56[V]를 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0130] 도 11a 및 도 11b는 본 발명의 일 실시 예에 따라 딥 코팅(dip coating) 및 자기장 열처리 방법에 따라 제조된 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 동작 특성을 설명하는 도면이다.
- [0131] 도 11a를 참조하면, 가로축이 전압[V]을 나타내고 세로축이 전류[ $\mu\text{A}$ ]를 나타내는 I-V 그래프에서 인가되는 전압이 약 3.5[V]에서 전류가 약 0[ $\mu\text{A}$ ]에서 30[ $\mu\text{A}$ ]로 변환하여 포밍(forming)이 형성될 수 있고, 이때 상술한 약 3.5[V]의 전압은 포밍 전압인 것을 확인할 수 있다.
- [0132] 도 11b를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 딥 코팅(dip coating) 및 자기장 열처리 방법에 따라 제조된 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자는 총 3번의 게이트 전압 스위프(sweep)까지 저항 스위칭 특성이 확보되는 것을 확인할 수 있다.
- [0133] 본 발명의 일 실시 예에 따라 딥 코팅(dip coating) 및 자기장 열처리 방법에 따라 제조된 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 온/오프(on/off) 전류비는 약  $10^3$ 승 정도를 나타내며, 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의

스위칭 특성에 해당하는 셋(SET) 스위칭 과정의 평균 전압은 약 3.38[V]를 나타내고, 리셋(RESET) 스위칭 과정의 평균 전압은 약 -2.89[V]를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0134] 따라서, 본 발명의 일 실시 예에 따른 헤모글로빈 기반 저항 스위칭 소자의 동작 특성이 고성능에 해당하며, 전기적 특성이 균일하며, 이에 따라 균일도 및 신뢰성이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0135] 또한, 본 발명의 일 실시 예에 따른 스위칭 소자는 저온에서도 제조가 가능하며, 유연 상태나 스트레처블 상태에서도 안정성을 확보할 수 있는 장점이 있다.

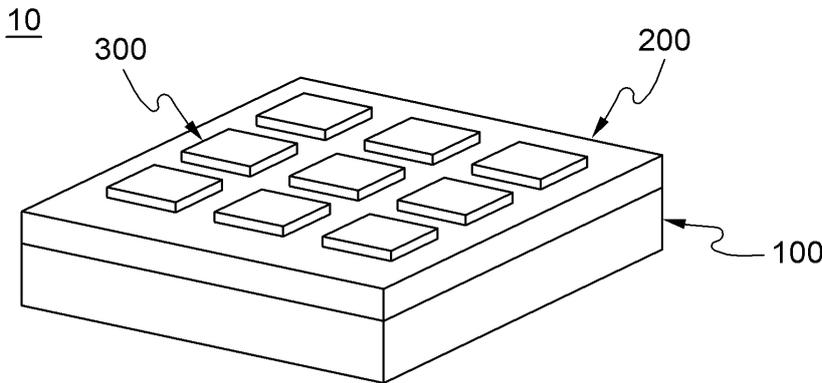
[0136] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정, 변경 및 치환이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시 예 및 첨부된 도면들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시 예 및 첨부된 도면에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구 범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

**부호의 설명**

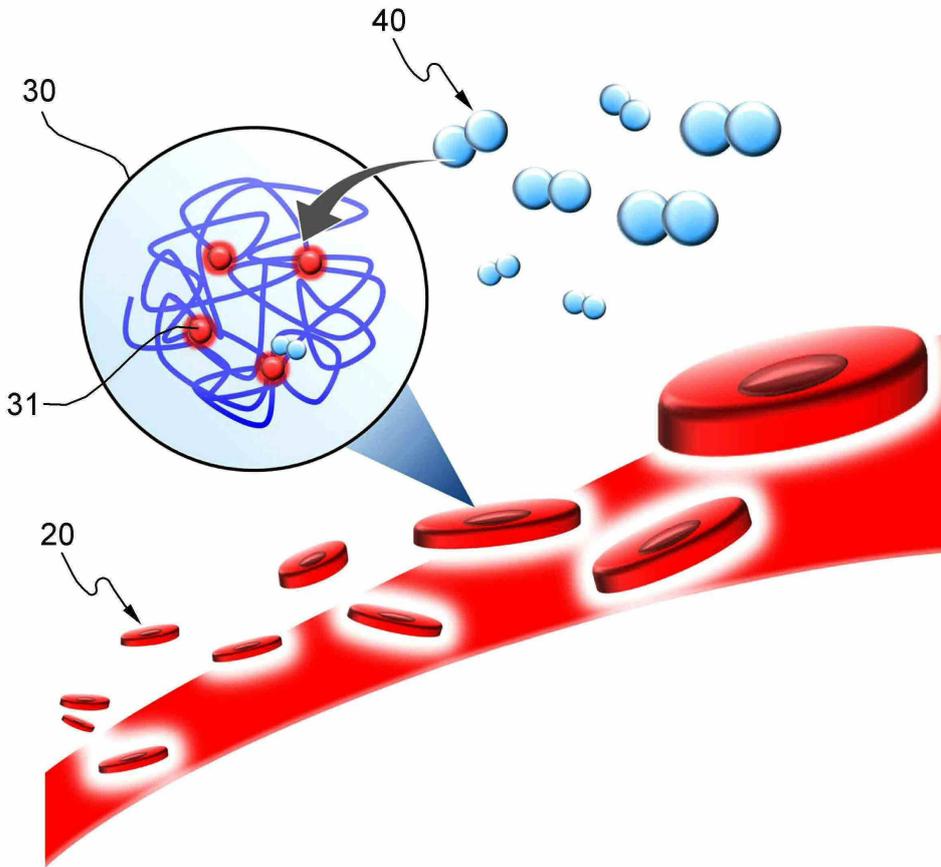
- [0137] 10: 저항 스위칭 소자                      30: 헤모글로빈
- 20: 적혈구                                40: 산소

**도면**

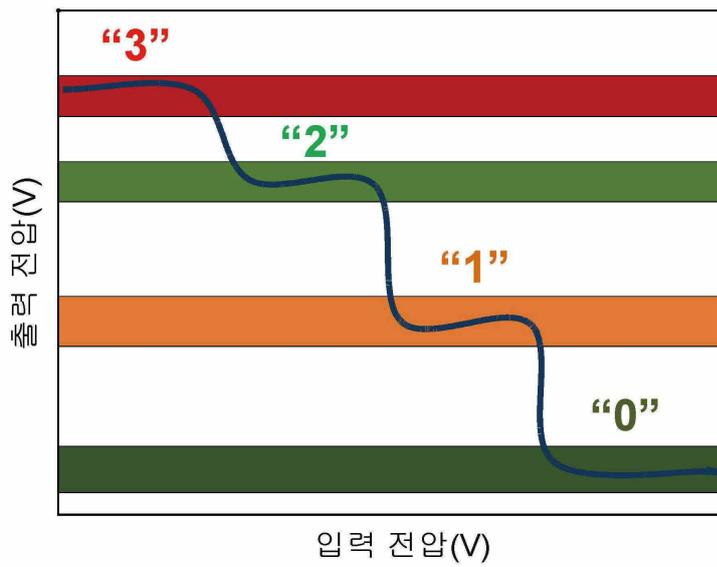
**도면1**



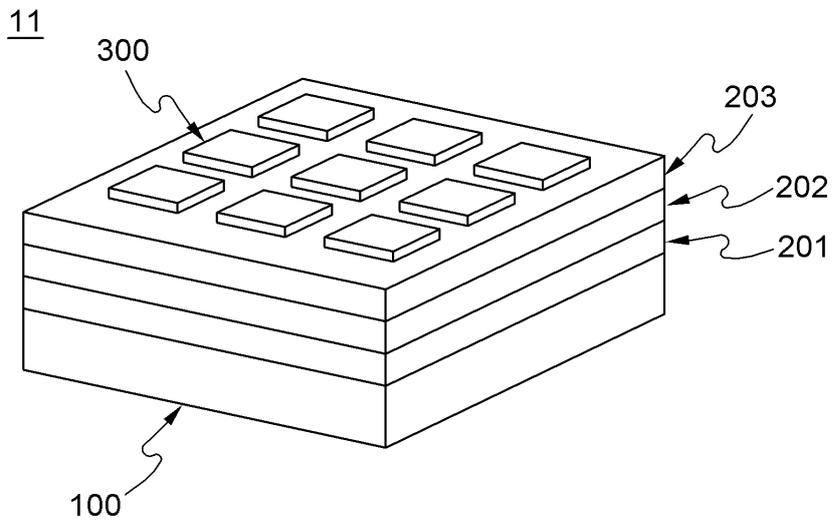
도면2a



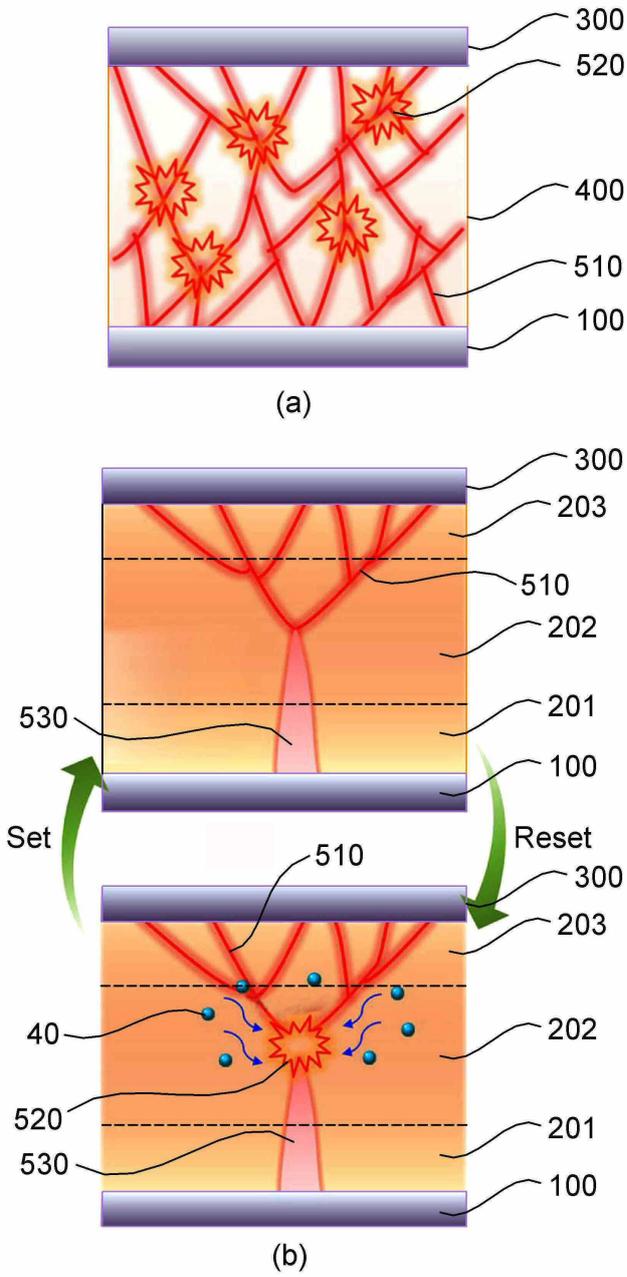
도면2b



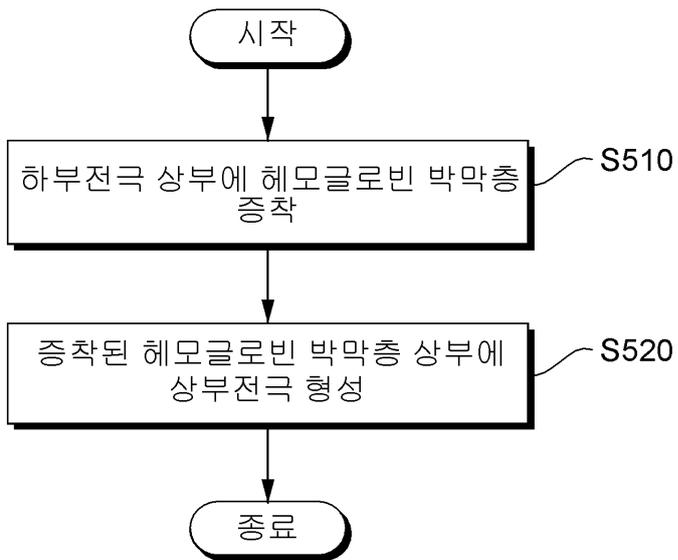
도면3



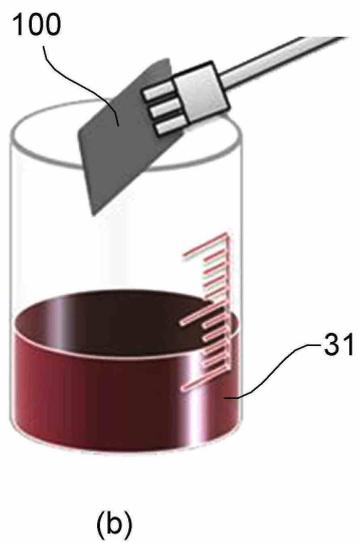
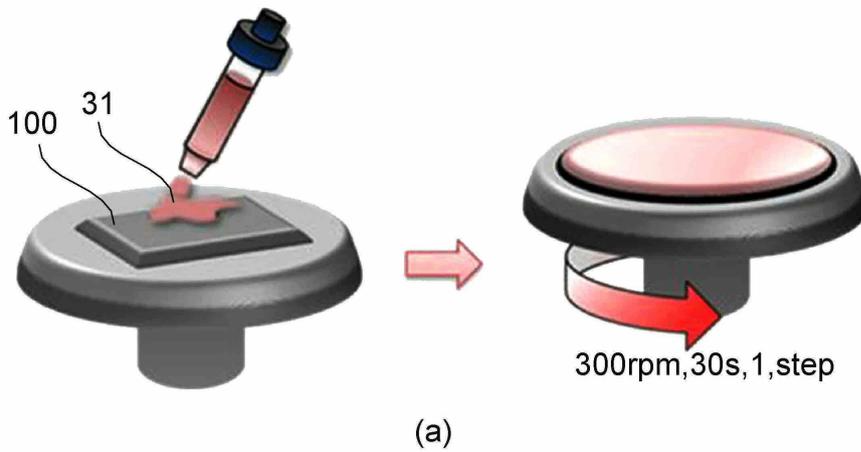
도면4



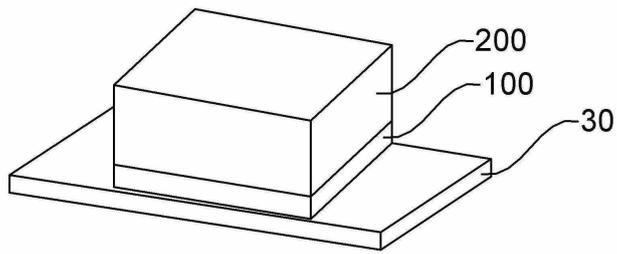
도면5



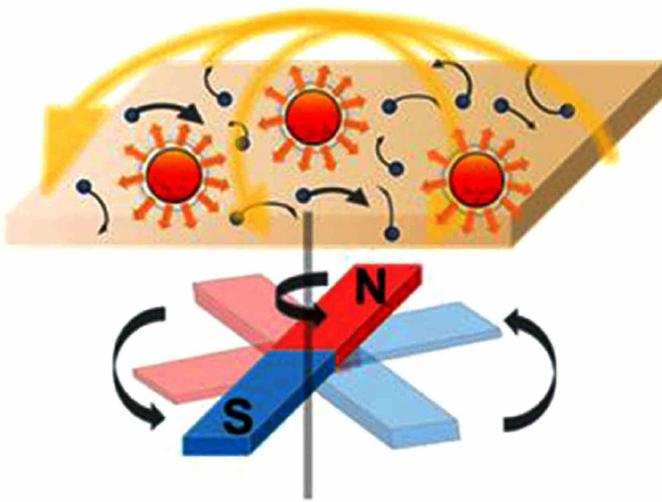
도면6



도면7

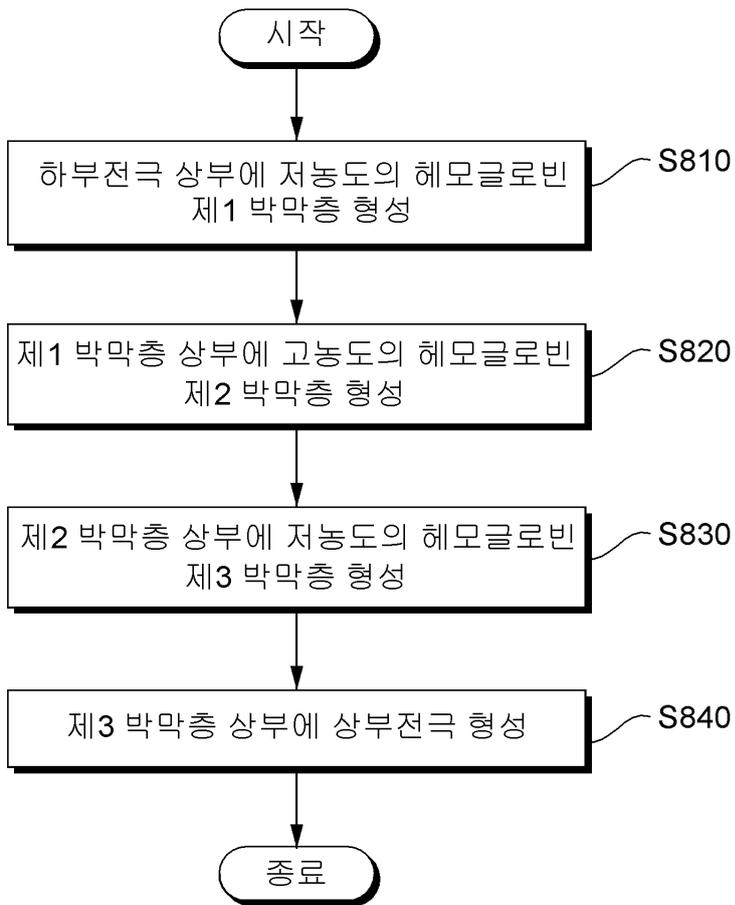


(a)

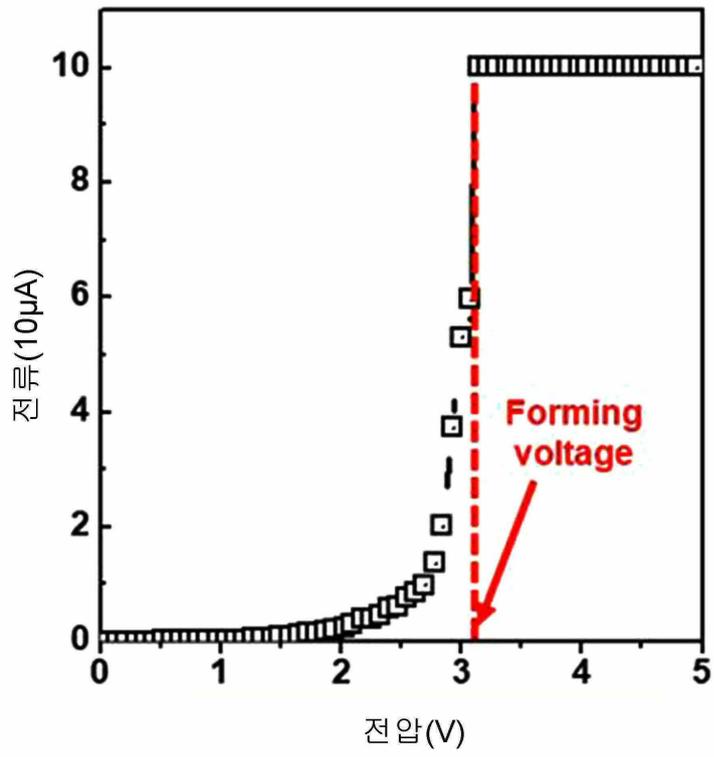


(b)

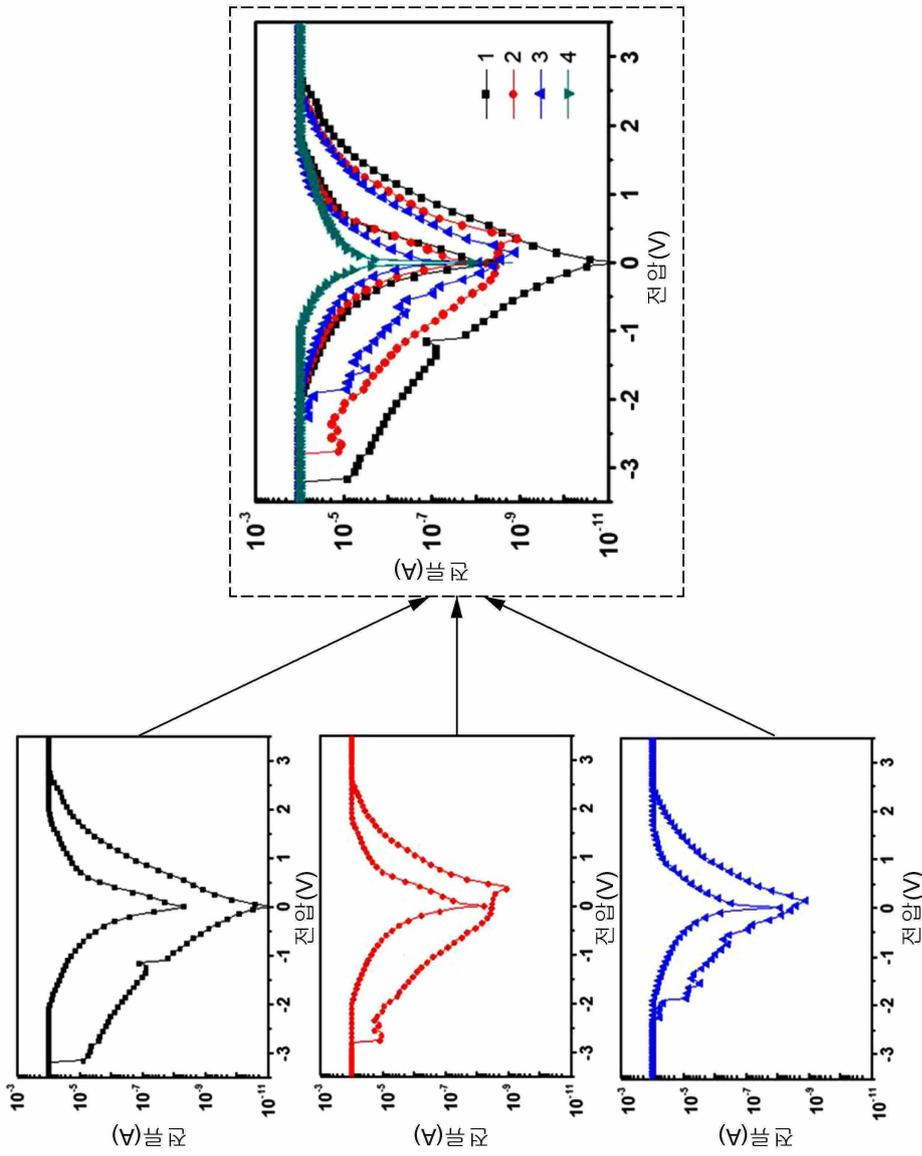
도면8



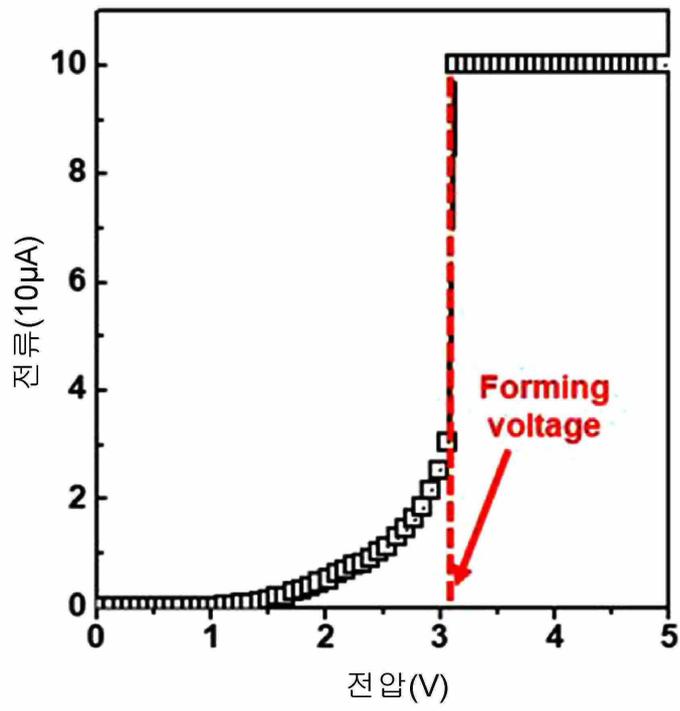
도면9a



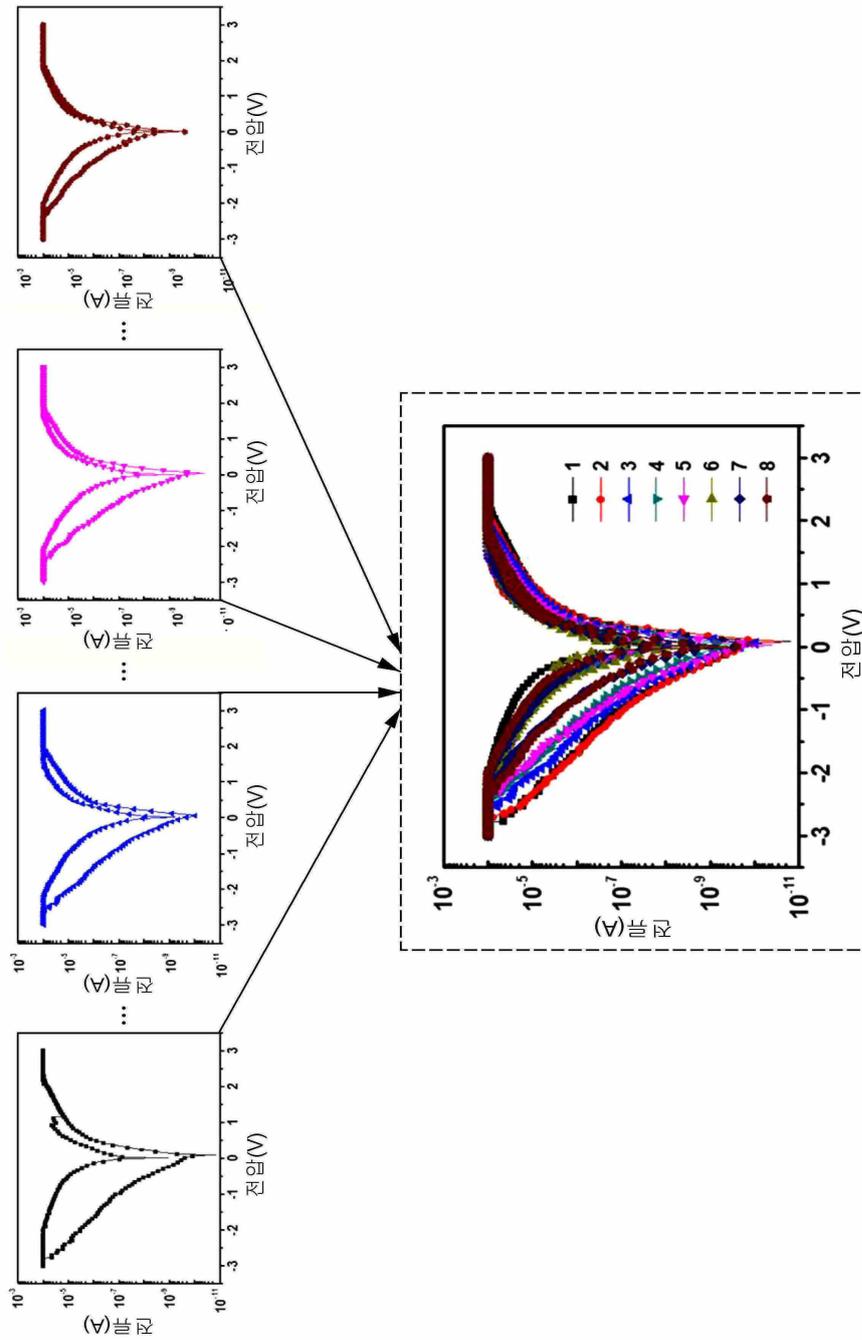
도면9b



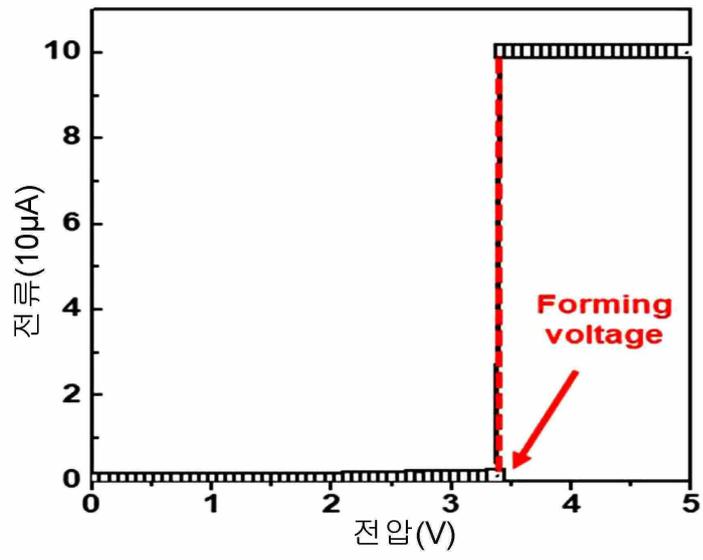
도면10a



도면10b



도면11a



도면11b

