

유기 메모리 소자

임태훈 · 박재은 · 표승문

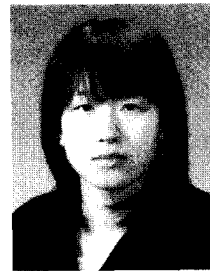
1. 서론

최첨단 정보화 사회로 진입함에 따라 대면적화와 유연화가 디스플레이의 필수 조건으로 대두되었고 이러한 요구에 대응하기 위하여 지난 십 수년간 유기물을 이용한 최첨단 제품들에 관한 연구가 진행되어 오고 있다. 대표적인 예로는 유기 발광 다이오드(organic light-emitting diodes, OLEDs), 유기 박막 트랜지스터(organic thin-film transistors, OTFTs)와 유기 태양전지(organic solar cell) 등이 있다.¹⁻³ 특히, OLEDs의 경우는 이미 상용화 단계에 진입하였고 OTFTs와 유기 태양전지의 경우 초기 연구 단계와 비교해 보면 실로 엄청난 발전이 있었다. 이러한 유기물 기반 소자들은 유기 박막의 형성이 필수적이다. 유기 박막은 진공증착법, 스퍼코팅 및 프린팅법과 같은 다양한 기술로 제조될 수 있는 단분자 또는 고분자로 이루어진 약 20~1,000 nm 정도의 두께를 가지는 얇은 기능성 막으로 정의되며 첨단 전자산업의 핵심소재로 부각되고 있다. 유기반도체, 유기절연체, 유기전도체 등의 박막이 여기에 속하며 최근 들어 이들의 전자 소자로의 응용에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있으며 그 응용 분야가 점점 넓어지고 있다.

OLEDs와 같은 유기 전자 소자가 상용화 단계에 이를 정도의 급속한 발전이 있었음에도 불구하고 유기물을 이용한 메모리 소자에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 최근 들어, 과학자들이 유기 메모리 소자에 적용 가능한 전기적으로 쌍안정성을 갖는 물질을 발견함에 따라 새로운 연구 분야로 각광받고 있다. 고성능의 OTFTs의 연구가 1990년대 초반에 시작되어 2000년도 초부터는 전 세계적으로 활발히 이루어지고 있다. 트랜지스터와 더불어 전자산업의 핵심소자 중

하나이고 전 세계 반도체 시장에서 20% 이상을 차지하는 메탈-옥사이드-반도체(metal-oxide-semiconductor)로 대표되는 비휘발성 메모리 소자는 오래 전부터 실생활에 적용되어 전자 산업의 혁명을 가져왔다. 앞으로도 전자 산업에 있어서 핵심적인 역할을 할 것으로 기대된다. 또한, 향후 미래 사회는 고성능의 유연성과 이동성을 함께 가진 전자 소자에 대한 요구가 끊임없이 이어질 것이고, 이에 부응하기 위하여 기존의 metal-oxide-semiconductor 기반 비휘발성 무기 메모리 소자를 탈피하여 유연성이 뛰어난 유기물 기반 비휘발성 메모리 소자의 개발이 시급하다.

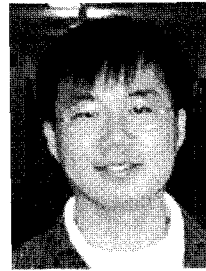
Dynamic random access memory(DRAM)과 flash memory가 메모리 소자의 대표적인 경우인데 무기 단결정 반도체를 이용하여 제조되고 있음에서 알 수 있듯이, 상대적으로 제조과정이 복잡하고 단가가 비싸다. 또 단결정들은 무정형의 기관에 성장시키기가 어렵기 때문에 한 장의 웨이퍼 위에 복수의 저장층을 가진 메모리 소자를 만들기 쉽지가 않다. 저장 밀도(memory density)를 높이기 위해서는 크기(feature size)를 줄이는 방법 외에는 별다른 대안이 없다. 하지만



박재은
2008 건국대학교 화학과(학사)
2008~ 건국대학교 화학과(석사과정)
현재



임태훈
2008 건국대학교 화학과(학사)
2008~ 건국대학교 화학과(석사과정)
현재



표승문
2006 부산대학교 고분자공학과(학사)
1998 포항공과대학교 화학과(석사)
2003 University of California, Los Angeles (UCLA), Materials Science (Ph.D)
2003~ 한국화학연구원, 고분자나노소재연구팀
2006~ 선임연구원
2006~ 건국대학교 화학과 조교수
현재

Organic Memory Devices

건국대학교 화학과 (Taehoon Lim, Jae-eun Park, and Seungmoon Pyo, Department of Chemistry, Konkuk University, 1 Hwayang-dong, Gwangjin-Gu, Seoul 143-701, Korea) e-mail: pyosm@konkuk.ac.kr

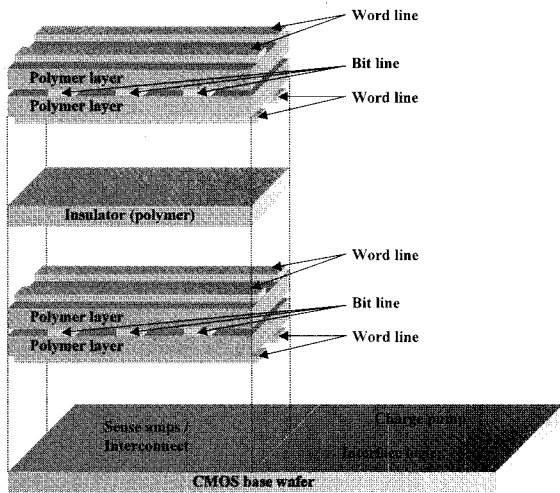


그림 1. 유기 박막을 이용한 적층 구조의 유기 메모리 소자(Intel).

Feature size를 줄이기 위해서는 연구개발에 엄청난 투자가 요구된다. 이러한 한계를 극복하는 대안으로써 UCLA(J. Heath group)과⁴ Yale(M. Reed)에서⁵ 분자 단위의 메모리 소자를 제안하였다. 분자 단위 메모리 소자는 저장 밀도를 크게 향상시킬 수 있는 획기적인 방법이지만 현실화가 되기 위해서는 소자 제작과정에서 극복해야 하는 여러 가지 문제점들이 있고, 소자의 안정성 또한 확보되어야 한다. 반면에 유기물 기반 메모리 소자는 기존의 무기물 기반 메모리 소자가 가지고 있었던 여러가지 문제들을 해결할 수 있는 잠재력을 가지고 있다. 특히, 유기물은 낮은 온도에서 스핀코팅, 스크린프린팅, 잉크젯프린팅 등과 같은 방법으로 쉽게 박막을 형성할 수 있어서 복수의 유기 박막층을 유리, 플라스틱, 금속 호일과 같은 여러 가지 기판에 형성할 수 있어 저장 밀도를 무한정 높일 수 있다는 장점을 가지고 있다(그림 1). 이러한 이유로 최근 들어 유기 메모리 소자에 대한 관심이 증대되고 있다. 향후 유연성과 이동성을 가진 전자 소자의 핵심에 위치할 것으로 예상되는 비휘발성 유기 메모리에 관한 연구는 최근 들어 미국의 UCLA, IBM, Intel 등과 같은 몇몇 그룹에서 연구가 진행되고 있지만 아직 초기 연구 단계에 머물러 있고 국내외를 통틀어도 체계적인 연구가 진행되고 있지 못하다고 해도 과언이 아니다. 비휘발성 유기 메모리 소자의 성능은 유기 메모리 소자의 안정성과 제작 수율 등과 같은 해결되어야 하는 중요한 몇몇 문제점들을 내포하고 있지만 최적의 조건에서 제작된다면 FRAM, Flash, DRAM 등과 같은 기존의 메모리의 성능에 대응할 정도로 발전할 수 있을 것으로 기대된다. 본 총설에서는 유기물 기반 메모리 소자의 국내외 연구 동향을 살펴보고자 한다.

2. 본론

2.1 유기 메모리 소자의 이해

본 총설에서는 유기 메모리 소자의 정립되어지지 않은 복잡한 작동기구를 설명하기 보다는 유기 메모리 소자의 제작에 사용되는 몇 가지 유기물들과 소자 제작 방법 및 특성에 대하여 알기 쉽게 풀어나가고자 한다. 유기 메모리 소자는 대부분의 경우 두 개의 전극 사이에 유기물이 박막 형태(Metal-Organic-Metal, MOM 구조)로 삽입되어 있는 구조로 되어 있다. 유기물은 탄소, 수소, 산소 등으로 이루어진

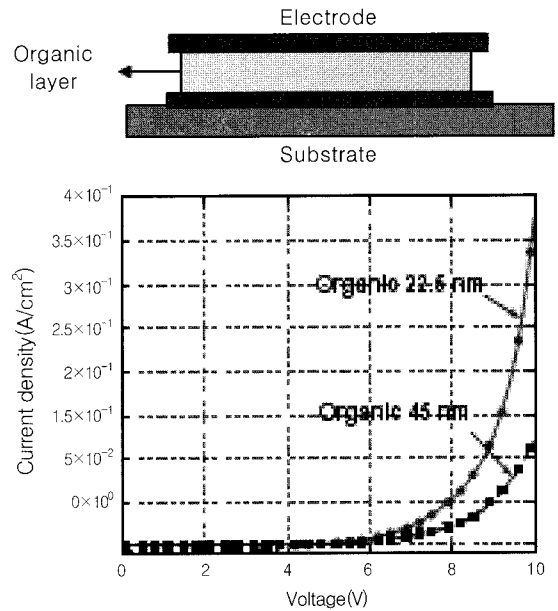


그림 2. MOM 구조의 소자와 전압-전류 곡선, 전류는 가해진 전압에 대하여 비선형적으로 증가함을 보인다.

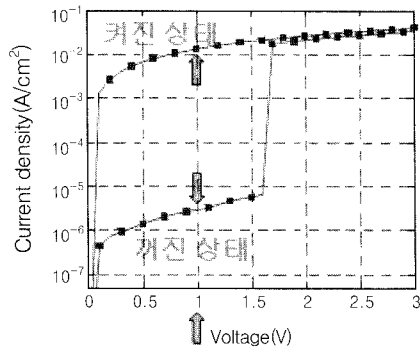
물질(π -전자의 공백이 없는 한)로서 대개는 전기를 잘 통하지 않는 반도체에 가까운 물질로 알려져 있다. 이러한 물질을 이용하여 MOM 구조를 제작하여 전기적 특성을 조사해 보면 그림 2와 같이 가해진 전압에 따라 전류가 비선형적으로 증가하는 특성을 보이게 된다.

비휘발성 유기 메모리 소자가 되기 위해서는 일정 크기의 전압 하에서 저항이 큰 상태에서 작은 상태(또는 그 반대로)로 짧은 시간 동안에 전이가 일어나야 하고(쓰기, Writing) 전이가 일어난 후에는 전원을 차단하더라도 그 상태가 계속 유지되어야 한다. 이때 저항이 큰 상태를 '꺼진' 상태(off state) 또는 '0' 상태라고 하고, 저항이 작은 상태를 '켜진' 상태(on state) 또는 '1' 상태라고 한다. 또한 '켜진' 상태는 적절한 방법을 통하여 다시 '꺼진' 상태로 되돌릴 수 있어야 한다(지우기, Erasing). 또한, 안정성 있는 메모리 소자로 사용되어지기 위해서는 쓰기-읽기-지우기-읽기(Write-Read-Erase-Read, WRER) 사이클의 반복수가 상당히 ($>10^6$ cycle) 커야 하고, 각 단계에서 안정한 전기적 특성을 보여야 한다.

유기 메모리 소자의 전압-전류 특성 곡선은 그림 3에 잘 나타나 있다.

그림 3에서 보여진 소자의 특성 곡선의 경우에 대하여 설명을 하면, '꺼진' 상태에 있던 소자에 전압을 서서히 가해주기 시작하면 전압에 따라 전류가 그림 1에서 보여진 특성곡선과 같이 점점 증가하다가 약 1.6 V(문턱 전압)에서 '켜진' 상태로 전이가 일어나고 문턱 전압 이후에는 계속 '켜진' 상태를 유지함을 보여 준다. 다시 전압을 가해 주었을 경우 소자는 계속 '켜진' 상태로 남아 있음도 함께 보여준다. 그림 2에서 보여진 특성 곡선(한 전압 값에 대하여 하나의 전류 값만을 가짐)과는 달리 그림 3의 전압-전류 특성 곡선에서는 1 V에서 '켜진' 상태와 '꺼진' 상태가 둘 다 안정하게 존재함을 알 수 있고 [이것을 쌍안정성(bistability)이라 함.] 이로부터 정보저장이 가능함을 알 수 있다. 그림 3의 오른쪽은 정보를 저장하고(문턱 전압 이상, 4 V) 읽는(1 V) 방식에 대한 한 모델을 보여 주고 있다.

이러한 비휘발성 메모리 소자는 소자의 구조를 수정하거나 삽입되는 유기물질을 선택적으로 사용함으로써 구현될 수 있으며 다음 세가



켜진 상태 : High conductive, Low impedance state
 꺼진 상태 : Low conductive, High impedance state

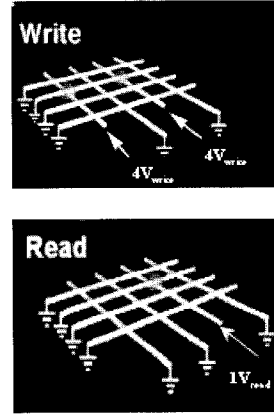


그림 3. 유기 메모리 소자의 특성 곡선과 쓰기와 읽기 모델.

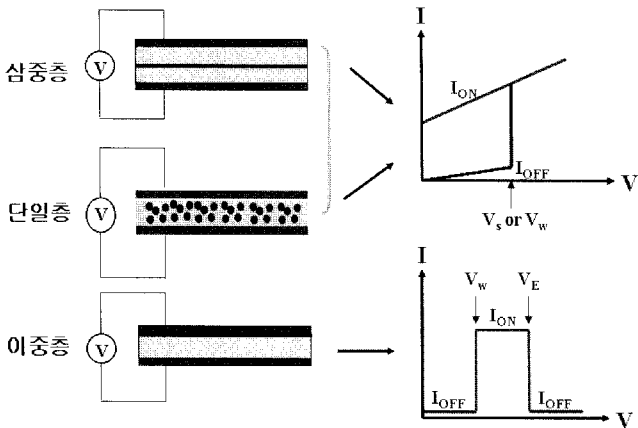


그림 4. 유기 메모리 소자의 대표적인 세 가지 유형과 그 특성 곡선의 개략도.

지 유형으로 크게 분류할 수 있다. 두 개의 전극 사이에 (1) 삼중층(유기물/금속 박막/유기물), (2) 이중층(buffer층/유기물층)과 (3) 전자 주개와 받개 성질이 있는 물질간의 블렌드나 고분자와 금속 나노입자를 분산시킨 유기물 단일층이 삽입되어 있는 경우이다. 세 가지 소자 유형에 대한 모식도와 각각에 대한 특성 곡선을 그림 4에 나타내었다.

2.2 유기 메모리 소자의 제작

유기물 기반 메모리 소자의 경우 유기물을 박막의 형태로 하나의 기판 위에 적층하여 저장 밀도를 증가시킬 수 있다는 장점 외에 무기물 기반 메모리 소자에 비해서 제작이 간편하고 비용이 적게 든다는 장점을 들 수 있다. 유기 메모리 소자의 제작 과정은 다음과 같다. 먼저 깨끗이 세정된 기판 위에 하부 전극으로 사용될 금속을 여러 가지 증착 방법을 통하여 패턴을 만들고 그 위에 유기물(단분자 또는 고분자)을 스프인코팅, 잉크젯 프린팅, 열진공 증착 등을 이용하여 박막을 형성한다. 그 다음 상부 전극을 하부 전극과 직각을 이루도록 패턴을 만들면 샌드위치형 메모리 소자가 완성된다.

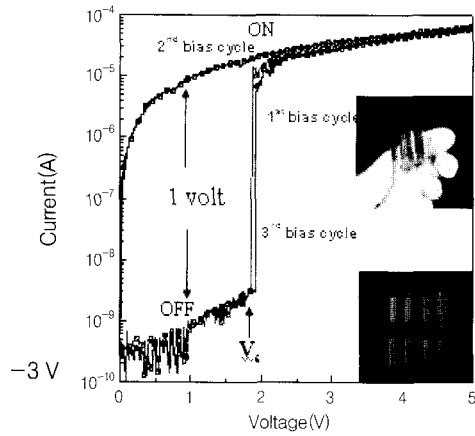
2.3 유기 메모리 소자의 연구 동향

유기 메모리 소자에 관한 연구는 아직 상업화와는 거리가 있어 실제 응용이 가능한 소자는 아직 개발되어있지 않아 최근에 발표된 연구 논문들을 위주로 연구 동향을 살펴 보고자 한다.

2.3.1 국외 연구 동향

연구 역사적 관점에서 보면 금속산화물(metal oxides), 무정형 chalcogenide glass alloys,⁶⁻⁸ Ge-Ge-Tl계와⁹ ZnSe-Ge를 이용

한 스위칭 및 메모리 소자에 관한 연구는 무기박막에 관한 연구가 시작된 1960년대부터 이루어져 무기박막을 이용한 메모리에 관한 연구는 비교적 잘 정립되어 있고 또한 그들의 전기적 특성에 대한 작동기구에 대한 모델도 잘 제시되어 있다.^{10,11} 그 대표적인 예는 Ovshinsky 등에¹² 의해 보고된 'Ovonic switching device'이다. 활성층으로 chalcogenide glasses를 사용하였으며 이는 물질의 상전이에 의한 저항 변화에 기인한 것으로 알려져 있다. 이와 같이 무기 박막을 이용한 메모리 소자에 관한 연구 또한 지난 수십년 동안 계속되어 왔다. 이러한 긴 연구 역사와 그 중요성에도 불구하고 값이 싸고 상대적으로 제조공정이 단순한 비휘발성 유기 메모리 소자에 관한 연구는 소외되어 왔다. 비휘발성 유기 메모리 소자에 대한 상대적인 관심이 다른 유기 전자 소자에 비해 덜 했음에도 불구하고, 유기 메모리 소자에 관한 연구는 꾸준히 진행되어 왔으며 초기연구에 사용된 유기물질들은 poly(methyl methacrylate) (PMMA),¹³ polystyrene(PS),¹⁴ polyimide(PI),¹⁵ amorphous carbon,¹⁶ metal-TCNQ 착물과¹⁷ 전자 주개와 받개를 물리적으로 섞은 블렌드 등이¹⁸ 있으며 이들 박막을 두 개의 전극에 끼워 비휘발성 유기 메모리 소자를 제작하였다. 유기물 박막을 단순히 두 개의 전극 사이에 끼워 제작된 유기 메모리 소자의 경우는 대부분 문턱 전압(쓰기 전압)이 매우 높았으며(약 50 V 이상) 대부분은 박막 내 filament가 형성되어 활성층의 전도도에 변화를 초래한 것으로 보고되어 졌으며 이는 전도도가 높은 상태인 "켜진" 상태에서 다시 전도도가 낮은 "꺼진" 상태로의 환원(지우기)을 어렵게 만들었다. 소자 작동기구에 관한 연구가 체계적이고 심도있게 이루어 지지 못하여 재현이 가능한 메모리 소자의 제작에도 한계점을 드러내어 이러한 유기 메모리 소자에 대한 연구는 일회성에 거치는 경향을 보여 왔다. 그러나, 최근 들어 유기물을 이용한 발광 다이오드, 박막트랜지스터, 태양전지와 같은 유기소자의 연구가 활발하게 이루어지고 있고 이와 더불어 비휘발성 유기 메모리 소자에 관한 관심이 다시 부각되고 있다. 유기 비휘발성 메모리 소자에 관한 연구를 가장 활발하게 수행하고 있는 그룹은 미국의 UCLA, IBM, MIT, Intel, Infineon, AMD 그룹으로 특히 UCLA와 IBM그룹은 2002년에 AIDCN이라는 유기물 박막의 중간에 알루미늄 나노 클러스터를 분산시킴으로써 쓰기 문턱전압이 약 2~3 V 이고 I_{ON}/I_{OFF} 의 값이 약 10^4 이상이고 스위칭 속도도 수십 ns정도인 비휘발성 유기 메모리 소자를 발표함으로써 다시 이 분야의 연구를 촉발시키게 되었다.¹⁹



Forward bias for writing, reverse bias (-3 V) for erasing and small bias for reading

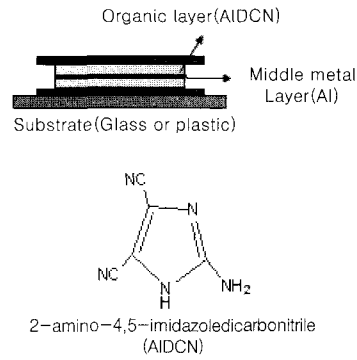


그림 5. AIDCN을 이용한 삼중층 메모리 소자.

보고에 따르면 ‘꺼진’ 상태에서 ‘켜진’ 상태로의 전이가 수십 나초 정도로 매우 빠르고 공기 중에서 수개월 정도 동안 안정한 특성을 보였고 10^6 번 이상의 WRER 사이클 후에도 소자가 잘 작동함을 보였다. ‘켜진’ 상태는 쓰기과정에 사용된 전압과 반대 극성의 전압(약 -3 V)을 가해 줌으로써 다시 ‘꺼진’ 상태로 되돌릴 수 있었다. 그림 5에 Al 나노 클러스터를 포함한 AIDCN을 이용하여 제작된 유기 메모리 소자의 전류-전압 곡선과 소자의 구조를 나타내었다. 유기물층의 중간에 위치해 있는 얇은 금속 박막은 크기가 10 nm 이하의 입자로 이루어진 나노 클러스터(nanocluster)이며 각 나노입자의 외부는 금속 산화막으로 이루어져 있어 나노입자와 유기물의 계면에서 전하가 저장되고 외부의 산화막은 소자에 전원이 제거되었을 경우에 전하들의 재결합을 막아 소자의 ‘켜진’ 상태를 그대로 유지하게 해 주는 역할을 한다. 또한, 중간에 얇은 금속은 산화막(native oxide)이 생성될 수 있는 금속이어야만 한다는 것도 밝히고 있다. 그러나 소자의 제작과정에서 산소와 수분의 역할에 의한 알루미늄의 산화가 일어나 산화막이 알루미늄을 반드시 감싸고 있어야 한다는 비교적 까다로운 제작공정 때문에 소자 제작 환경에 따라 소자의 성능에 엄청난 영향을 미치는 것으로 판명되어 그 보완이 요구되어 왔다. 그 이후 UCLA 그룹과 IBM 그룹도 위의 유기 메모리 소자의 작동기구에 대해 발표함으로써 다시 활기를 띠기 시작했다.²⁰⁻²² 이를 시작으로 삼중층을 가진 유기 메모리 소자에 관한 연구가 관심을 얻게 되었고 그 후 IBM 그룹(J. C. Scott)에서 연구를 활발히 하고 있다.^{22,23} 그림 6에 AIDCN 대신 Alq_3 를 활성층으로 사용한 유기 메모리 소자의 특성을 나타내었다. 문턱 전압 이상으로 전압을 가해 주면 negative differential resistance(NDR)이 관찰됨을 보고하였다. 작동 메커니즘은 금속-부도체-금속 구조의 소자의 작동기구 설명에 도입되었던 Simmons and Verderber(SV)이론을 이용하여 설명하였다.²² 앞에서 언급한 메모리 소자의 경우 엄밀히 말하면 유기물 중간에 들어가는 금속층으로 인하여 완전히 유기물로 제작된 유기 메모리 소자라고 말할 수 없다. 그리고 제작 과정에서 여러 가지 조건에 따라 소자 특성이 변하고 안정성이 떨어진다는 단점이 있다. 소자 제작의 단순화와 소자 특성의 안정성을 높이기 위하여 위에서 언급한 삼중층을 단일층으로 대체하는 연구가 많이 진행되었다. 보통 단일층은 고분자에

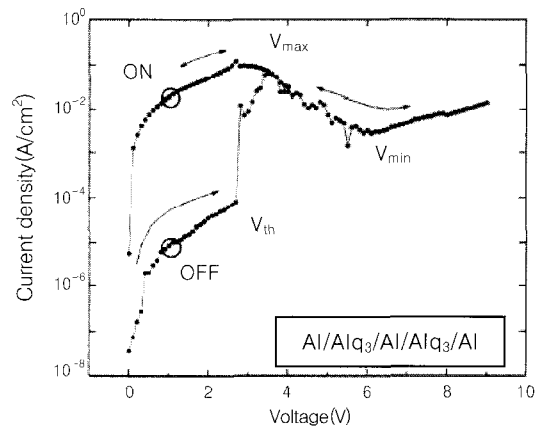


그림 6. Alq_3 를 이용한 유기 메모리 소자.

금속 나노입자를 분산시키거나 전자 주개 성질을 가진 유기물과 전자 받게 성질을 가진 유기물을 블렌딩하여 만들어진다. 대표적인 연구결과는 Au 나노입자를 고분자에 분산시킨 활성층을 이용한 비교적 안정성이 확보된 비휘발성 유기 메모리 소자이다(그림 7). 고분자에 표면이 1-dodecanthiol(DT)에 의해 변형된 Au 나노입자와 8-hydroxyquinoline(8-HQ)를 고분자에 분산시켜 스펀코팅을 통하여 박막을 형성하고 두 개의 전극 사이에 삽입하여 만든 형태이다.²⁴

소자에 가해진 전압이 서서히 증가되어 문턱 전압인 약 3V에서 ‘꺼진’ 상태에서 ‘켜진’ 상태로 전이가 일어나고 그 ‘켜진’ 상태는 전원을 제거한 다음에도 그대로 유지됨을 보여준다. 마찬가지로 반대 극성의 전압을 걸어주면 ‘켜진’ 상태는 ‘꺼진’ 상태로 다시 복귀함을 보여주고 있다. 작동 기구는 가해주는 전압이 점점 증가하여 문턱 전압에 이르게 되면 8-HQ의 HOMO의 전자가 충분한 에너지를 얻게 되고 그 입자는 tunnelling mechanism에 의거하여 금 나노입자를 둘러싸고 있는 DT를 통과하여 금 나노입자로 전이가 일어나게 되고 8-HQ와 금 나노입자는 각각 양과 음의 전하를 띠게 되어 ‘꺼진’ 상태에서 ‘켜진’ 상태로의 전이가 일어나게 된다고 설명하고 있다. 또, 금 나노입자를 둘러싸고 있는 DT는 전기를 잘 통하지 않는 물질로 이는 일단 금 나노입자로 전이된 전하가 다시 재결합을 할 수 없도록 막아 주기 때문에 정보가 저장된다는 작동 기구도 아울러 제시했다. 하지만

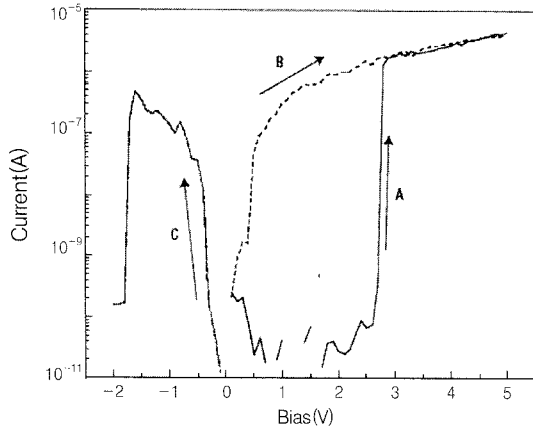


그림 7. 고분자와 Au 나노입자를 이용한 메모리 소자의 특성곡선.

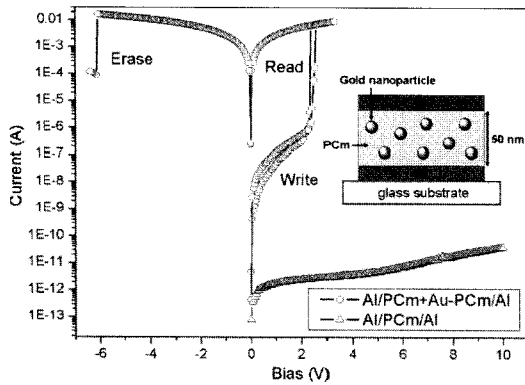
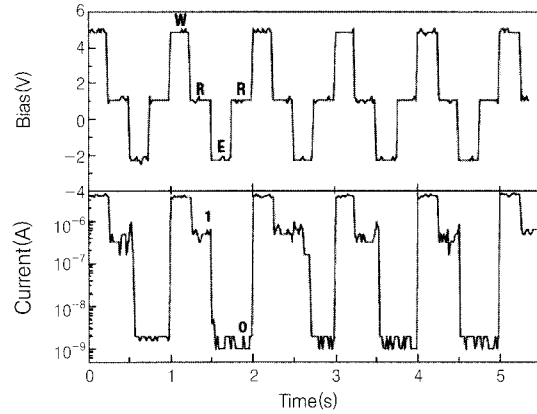
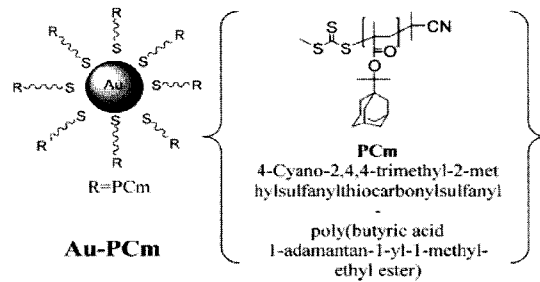


그림 8. 고분자와 유사한 개질제를 사용한 메모리 소자의 특성곡선과 구조.



이 경우 개질된 Au 나노입자의 고분자 내에서의 분산성이 좋지 않아 메모리 소자의 성능 균일도가 떨어지는 단점이 예상된다.

대만의 한 연구 그룹에서는 이런 단점을 보완하기 위하여 Au 나노입자를 개질할 때 분산시키는 고분자와 화학구조가 유사한 개질제를 사용함으로써 이러한 단점을 보완하려는 시도를 하였다(그림 8).²⁵

Au 나노입자 대신 은 나노입자를 poly(*N*-vinylcarbazole) (PVK) 에 분산하여 제작한 유기 메모리 소자도 보고되었다.²⁶ 그리고 전자 주개(tetrathiafulvalence, TTF)와 전자 받개([6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester, PCBM)를 PS에 분산시켜서 단일층을 만든 경우와 poly(vinyl phenol)이나 PS 등의 전도성이 굉장히 낮은 고분자에 C₆₀ 같은 유기물을 섞은 단일층을 이용하여 제작된 유기 메모리 소자도 보고되었다.^{27,28} 그림 9에 소자의 대략적인 구조와 소자의 특성곡선을 나타내었다.

위에서 언급한 대부분의 단일층 유기 메모리 소자의 작동은 위의 고분자/금속 나노입자 단일층의 경우와 마찬가지로 전하 전이와 저장에 의해서 작동되는 경우가 대부분이다. 위에서 언급한 유기 메모리 소자는 금속 나노입자나 전자 주개, 전자 받개를 고분자에 분산시켜 만든 활성층을 이용하여 메모리 소자를 제작하기 때문에 금속 나노입자와 전자 주개, 받개의 분산 정도에 따라 소자의 성능 균일도가 떨어지는 문제점을 안고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 전자 주개와 받개 역할의 관능기가 고분자 주사슬에 함께 있는 고분자 [9,9-bis(4-diphenylaminophenyl)-2,7-fluorene (PDPAF) covalently bridged DR1]를 두 개의 외부 전극 사이에 삽입함으로써

써 전자 주개와 받개의 분산에 관한 문제점을 해결하려는 시도가 있었다. PDPAF의 triphenylamine 기가 전자 주개의 역할을 하고 DR1의 cyano기와 nitro기가 전자 받개의 역할을 하여 전압을 가했을 때 전이가 일어나게 하고 다시 반대 전압을 걸었을 때 꺼진 상태로 되돌아 오게 된다. 전류-전압 특성 곡선을 보면 약 -1 V에서 '꺼진' 상태에서 '켜진' 상태로 전이가 일어나는 것을 볼 수 있고 반대 전압으로 약 3.5 V 가했을 때 다시 '꺼진' 상태로 돌아오는 것을 알 수 있다. 또 '켜진' 상태와 '꺼진' 상태가 각각 10,000초 이상 지속된다고 설명하고 있다(그림 10).²⁹

2.3.2 국내 연구 동향

국내에서는 삼성종합기술원, 삼성전자, 포항공대, 한양대 연구그룹이 가장 활발하게 연구를 진행하고 있다.

한양대의 연구팀에서는 UCLA에서 제안되고 IBM에서 연구가 계속되고 있는 유기 박막 속에 얇은 금속 박막을 넣은 삼중층(유기물/금속 박막/유기물)을 두 개의 외부전극 사이에 끼워 넣은 구조의 비휘발성 유기 메모리에 관한 연구를 진행하고 있으며 주로 유기 박막속의 금속 박막의 두께와 형태학이 소자에 미치는 영향에 관한 작동기구에 더 중점을 두고 연구를 진행하고 있다. 새로운 물질을 합성하여 주개-받개 계의 유기 박막을 이용한 새로운 소재에 바탕을 둔 비휘발성 유기 메모리 소자에 관한 연구 또한 진행하고 있다(그림 11).³⁰ 포항공대의 연구팀에서는 poly(*o*-anthranilic acid)과 poly(*o*-anthranilic acid-*co*-aniline) 박막을 이용한 고성능의 유기 메모리 소자를 보고하였다. 메모리 소자의 top과 bottom 전극은 금 또는

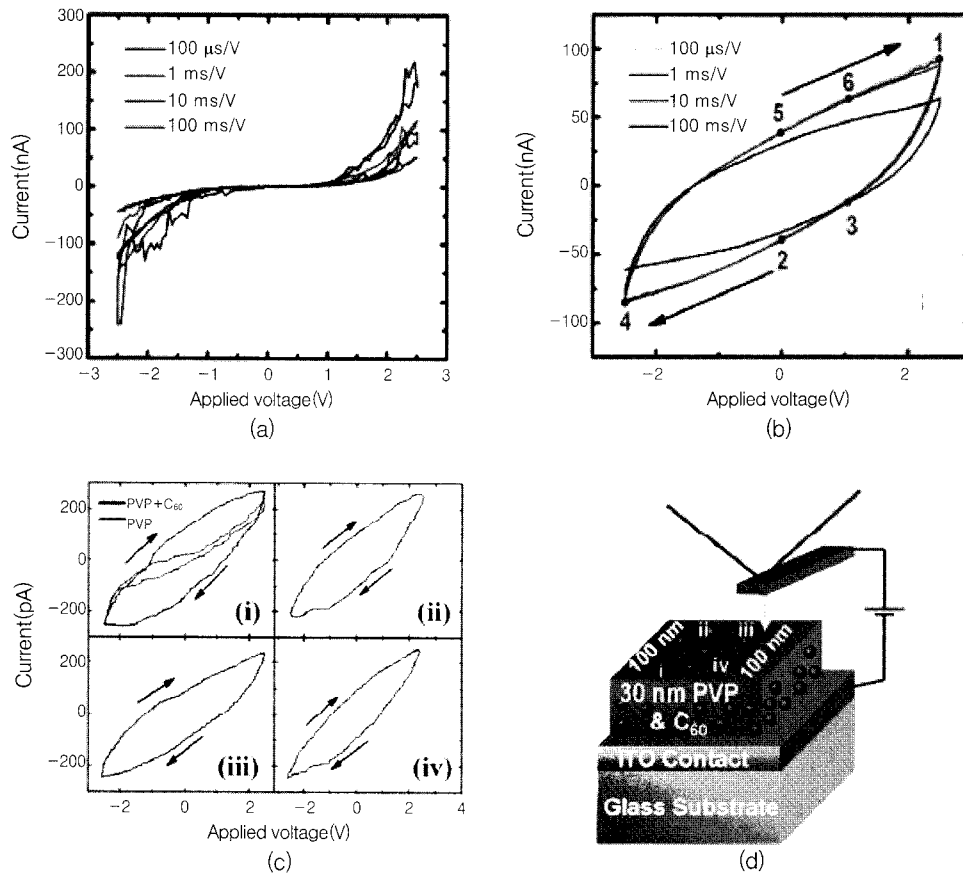


그림 9. C₆₀를 사용한 메모리 소자.

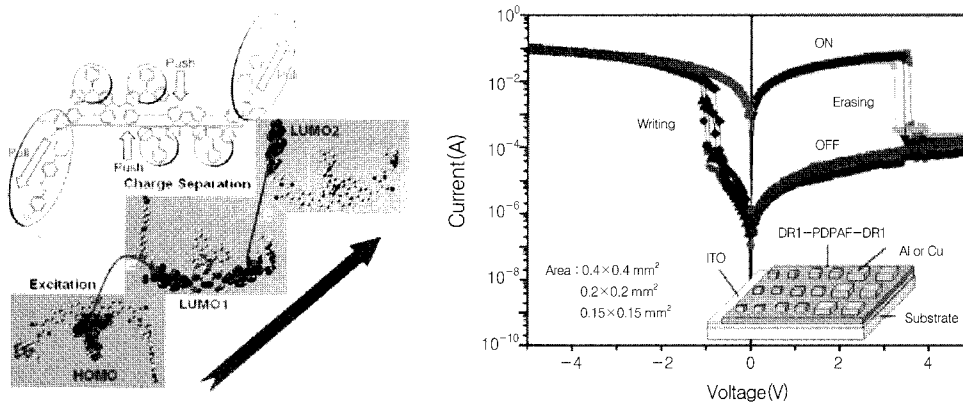


그림 10. PDDPAF를 이용한 메모리 소자.

알루미늄을 진공 증착하여 제작하였고 고분자 반도체는 스피코팅을 통하여 제작하였다. 실리콘 웨이퍼에 제작된 유기 메모리 소자를 그림 12에 나타내었다. 연구팀에 의하면 메모리 소자는 10^5 의 전류 점멸비와 지금까지 보고된 유기 메모리 소자보다 낮은 문턱 전압(2 V 이하)을 가진다고 보고하고 있고, 스위칭 시간은 80 ns 이하로 매우 빠르며 소자특성의 시간 안정성 또한 소자 제작 1년 후와 10^3 의 WRER cycle 후에도 심각한 성능 저하가 관측되지 않을 정도로 매우 우수하다고 보고하고 있다(그림 13). 연구팀은 메모리 소자의 작동 기구로 고분자 필름내의 filament formation을 제안하였고 이에 대한 간접적인 증거로 ITO 전극 위에 형성된 반도체 고분자 박막에 platinum

이 코팅된 cantilever tip을 이용하여 측정된 CS-AFM 이미지를 제시하였다. 그림 14(a)의 topography 이미지는 전형적인 고분자 필름의 표면을 보여주고 있지만 그림 14(b)의 current-sensing 이미지는 고분자 표면에서 불균일적인 current 흐름이 관측됨을 보임으로써 filament formation이 연구팀의 메모리 소자의 작동에 관여한다는 사실을 밝혔다.³¹

산업계에서는 삼성종합기술원과 삼성전자가 차세대 핵심기술의 하나로 비휘발성 유기 메모리 소자를 꼽고 가장 활발하게 연구를 진행하고 있다. 용액공정이 가능한 고분자를 이용하여 제작된 비휘발성 메모리 소자에 관한 연구가 진행 중이다. 보고에 의하면 삼성중기

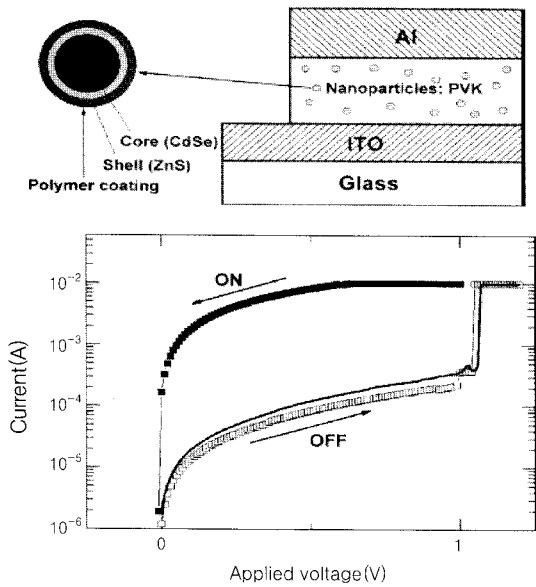


그림 11. CdSe/ZnS 의 양자점을 이용한 메모리 소자.

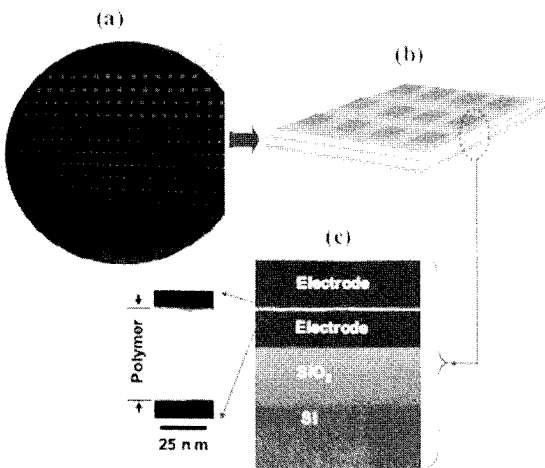


그림 12. 실리콘 웨이퍼에 제작된 메모리 소자.

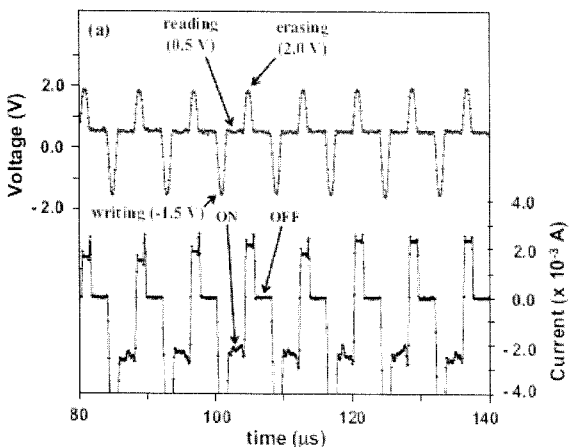


그림 13. WRER 사이클.

원은 다른 기능성기를 가진 여러가지 고분자를 합성하여 비휘발성 메모리 소자에 적합한 고분자의 기준을 마련하는 연구를 수행하고 있으며, 그 동작기구의 연구도 함께 수행하고 있다.³² 발표에 따르면 고

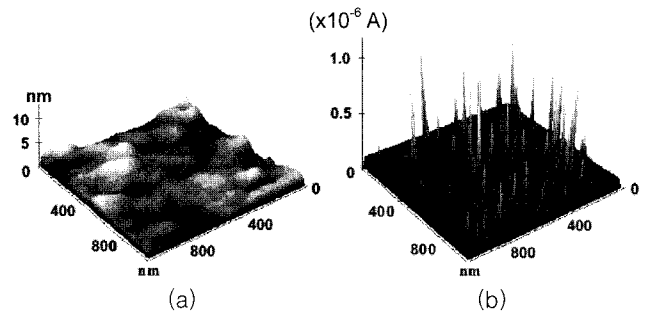


그림 14. AFM 이미지와 CS-AFM 이미지.

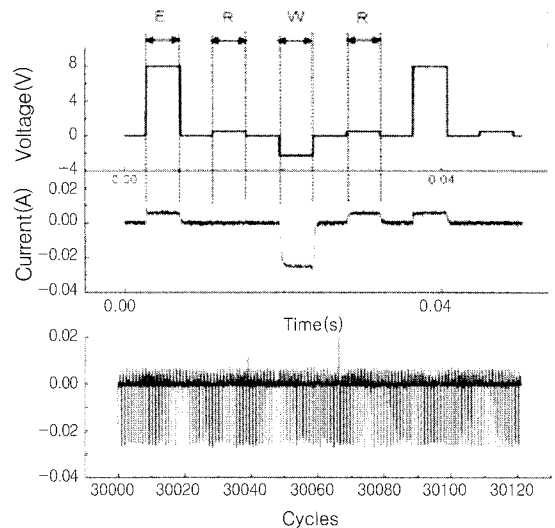
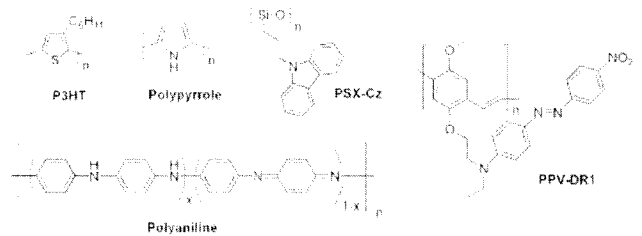


그림 15. 헤테로원자를 포함하는 메모리 소자의 분자 구조와 특성곡선.

분자는 반드시 전기 전도성과 메탈이온과 강하게 coordinating하는 S와 N과 같은 헤테로원자를 포함하고 있어야 한다고 보고하고 있다(그림 15의 위). 그 중에서도 regiorandom poly-(3-hexylthiophene)으로 제작된 메모리 소자의 경우 WRER(write-read-erase-read) cycle이 30,000 이상으로 가장 좋은 성능을 보였다(그림 15의 아래). 이 논문은 지금까지는 임의의 유기물을 이용하여 제작된 소자의 메모리 특성을 단순 보고하는 차원을 넘어 많은 유기물을 체계적으로 검증하여 메모리에 응용 가능한 유기물에 대한 기준을 제시하였다는데 그 의미가 있다. 삼성전자 연구팀에서는 내열성과 내화학성이 뛰어난 폴리이미드와 PCBM을 이용한 활성층을 유기 메모리 소자에 적용한 연구 결과를 발표하였다.³³

3. 결론

유기 메모리 소자는 제작이 간단하고 기판 위에 유기층 적층이 용

이하여 저장 밀도를 쉽게 증가시킬 수 있는 장점이 있다. 작동 속도도 수십 나노 초 정도에 이를 정도로 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 소자의 안정성이 확보되지 않아 실제로 적용되기에는 더 많은 진전이 있어야 한다. 이러한 소자의 안정성이 확보되기 위해서는 소자 작동 기구에 대한 이해가 반드시 필요하지만, 아직은 그렇지 못한 실정이다. 유기소재와 소자 구조에 대한 집중적인 연구로 유기 메모리 소자의 안정성이 확보된다면 메모리 소자에 일대 혁신이 일어날 것으로 믿어 의심치 않는다. 아울러, 더욱 간편하고 값싼 유기 메모리 소자의 실현을 위해서 프린팅과 같은 새로운 공정개발도 반드시 필요하다. 유기 메모리 소자에 대한 더 깊은 이해가 필요하다면 본 충설을 작성하는데도 참고를 한 리뷰 논문을 참조하기 바란다.³⁴ (본 내용은 저자가 집필한 화학세계(2006년 11월)의 '유기/고분자 정보저장 소자'의 내용을 발췌 편집하고 최근 연구동향을 추가하여 작성하였습니다.)

참고문헌

- W. E. Howard, *Sci. Am.*, **290**, 76 (2004).
- (a) H. Sirringhaus, N. Tessler, and R. H. Friend, *Science*, **280**, 1741 (1998). (b) C. D. Mitropoulos and D. J. Mascaro, *IBM J. Res. Dev.*, **45**, 11 (2001).
- (a) G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, *Science*, **270**, 1789 (1995). (b) C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.*, **11**, 15 (2001).
- C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekes, R. S. Williams, and J. R. Heath, *Science*, **285**, 391 (1999).
- M. A. Reed, J. R. Chen, A. M. Rawlett, D. W. Price, and J. M. Tour, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3735 (2001).
- J. F. Dewald, A. D. Pearson, W. R. Northover, and Jr. Peck, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 243c (1962).
- Y. Watanabe, J. G. Bednorz, A. Bietsch, Ch. Gerber, D. Widmer, A. Beck, and S. J. Wind, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3738 (2001).
- C. Rossel, G. I. Meijer, D. Bremaud, and D. Widmer, *J. Appl. Phys.*, **90**, 2892 (2001).
- M. A. Affi, M. M. Abdel-Aziz, H. H. Labib, M. Fadel, and E. G. El-Metwally, *Vacuum*, **61**, 45 (2001).
- D. Adler, M. S. Shur, M. Silver, and S. R. Ovshinsky, *J. Appl. Phys.*, **51**, 103 (1980).
- A. Beck, J. G. Bednorz, Ch. Gerber, C. Rossel, and D. Widmer, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 139 (2000).
- S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.*, **21**, 1450 (1968).
- H. K. Henish and W. R. Smith, *Appl. Phys. Lett.*, **24**, 589 (1974).
- H. Carchano, R. Lacoste, and Y. Segui, *Appl. Phys. Lett.*, **19**, 414 (1971).
- Yu. G. Kriger and N. F. Yudanov, *et al.*, *J. Struc. Chem.*, **34**, 966 (1993).
- E. G. Gerstner and D. R. McKenzie, *J. Appl. Phys.*, **84**, 5647 (1998).
- R. S. Potember, T. O. Poehler, and D. O. Cowan, *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 407 (1979).
- H. J. Gao, K. Sohlberg, Z. Q. Xue, H. Y. Chen, S. M. Hou, L. P. Ma, X. W. Fang, S. J. Pang, and S. J. Pennycook, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 1780 (2000).
- L. P. Ma, J. Liu, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2997 (2002).
- L. Ma, S. Pyo, J. Ouyang, Q. Xu, and Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1419 (2003).
- J. Wu, L. Ma, and Y. Yang, *Phys. Rev. B*, **69**, 115321 (2004).
- L. D. Bozano, B. W. Kean, M. Beinhoff, K. R. Carter, P. M. Rice, and J. C. Scott, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 1933 (2005).
- L. D. Bozano, B. W. Kean, V. R. Deline, J. R. Salem, and J. C. Scott, *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 607 (2004).
- J. Ouyang, C. W. Chu, C. R. Szmanda, L. P. Ma, and Y. Yang, *Nat. Mater.*, **3**, 918 (2004).
- H.-T. Lin, Z. Pei, J.-R. Chen, G.-W. Hwang, J.-F. Fan, and Y.-J. Chan, *IEEE Electron Device Letters*, **28**, 951 (2007).
- T. Kondo, S. M. Lee, M. Malicki, B. Domercq, Seth R. Marder, and B. Kippelen, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1112 (2008).
- C. W. Chu, J. Ouyang, J. H. Tseng, and Y. Yang, *Adv. Mater.*, **17**, 1440 (2005).
- S. Paul, A. Kanwal, and M. Chhowalla, *Nanotechnology*, **17**, 145 (2006).
- Q.-D. Ling, E.-T. Kang, K.-G. Neoh, Y. Chen, X.-D. Zhuang, and D. S. H. Chan, *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 143302 (2008).
- F. Li, D.-I. Son, S.-M. Seo, H.-M. Cha, H.-J. Kim, B.-J. Kim, J. H. Jung, and T. W. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 122111 (2007).
- S. Baek, D. Lee, J. Kim, S.-H. Hong, O. Kim, and M. Ree, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2637 (2007).
- W.-J. Joo, T.-L. Choi, J. Lee, S. K. Lee, M.-S. Jung, N. Kim, and J. M. Kim, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23812 (2006).
- B. Cho, T. Yasue, H. Yonn, M. Lee, I. Yeo, U. Chung, J. Moon, and B. Ryu, *IEDM*, DOI:10.1109/IEDM.2006.346729, December (2006).
- Y. Yang, J. Ouyang, L. Ma, R. J. Tseng, and C. W. Chu, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 1001 (2006).