

유기 정보저장 소자(Organic Memory Device)

㈜ 디피아이솔루션스 이종우

1. 유기 정보저장 소자의 종류

유기 정보저장 소자는 유기트랜지스터를 집적화한 3-터미널 소자와 두 개의 전극 사이에 전하 저장 물질을 도입한 2-터미널 소자로 크게 나뉘볼 수 있으며, 이중 2-터미널 소자는 다시 두 전극 사이에 유기-금속-유기 박막층을 구성한 삼중층 구조, 버퍼층과 유기물 박막층의 이중층 구조 그리고 단일층 구조로 나뉘볼 수 있다.[그림 1] 단일층 정보저장 소자는 다시 고분자 바인더에 금속 나노입자를 분산시킨 단일층을 도입한 경우와 전자 주게 및 받게 성질이 있는 유기 물질의 혼합 단일층을 도입한 경우로 나누어 볼 수 있다. 이중 전자 주게 및 받게 성질을 갖는 유기 물질을 혼합한 단일층을 두 개의 전극사이에 도입하는 경우는 모든 조성이 유기물로 구성될 수 있기 때문에 인쇄 또는 코팅 공정을 이용하여 대량으로 메모리를 생산하는 데 가장 적합한 방식이다. 따라서 본 자료에서는 유기 단일층 정보저장 소자의 기술 동향에 대해 정리하고자 한다.

유기 단일층 정보저장 소자는 현재 빠른 응답속도와 스위칭 특성을 나타내고 있으나 실용화하기 위해서는 정보 저장의 신뢰성 및 내구성이 확보되어야만 하며, 현재까지 개발되어 있는 대부분의 전자 주게 및 받게 물질들이 단분자 물질로 진공 증착 방식으로 제조되고 있어, 프린팅 공정에 적합한 소재의 개발이 절실하다.

이와 같이 유기 단일층 정보저장 소자의 스위칭 특성을 극대화하고 신뢰성을 확보하기 위해서는 전장이 가해졌을 때 생성된 전하를 신속하게 저장하고 저장된 전하가 쉽게 지워지지 않도록 시스템을 구성하여야 한다.

즉 유기 단일층 전하 저장 기술이란 용액 공정으로 제조가 가능한 유기물 및 전자 주게, 받게 물질을 개발하고 이들 조합의 전하 이동, 저장 능력을 극대화하는 기술로서, 유기 전극과의 조합을 통해 전 유기(All organic) 메모리를 구현하는 핵심 기술이다.

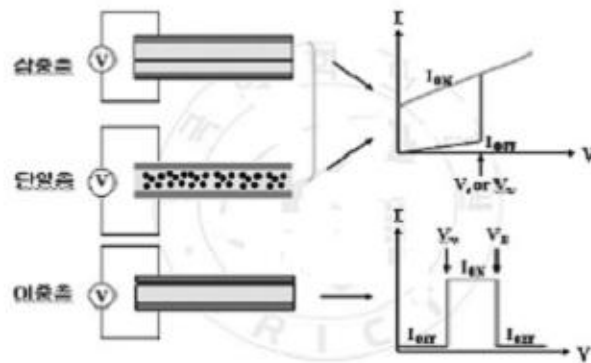


그림 1. 유기 정보저장 소자의 대표적인 유형

2. 유기 단일층 전하 저장 기술의 기술동향

2. 1. 세계기술동향

유기 메모리 소자의 개발 연구는 최근 3~4 년 사이에 연구개발이 시작된 분야로서 전 세계적으로 가능성을 시험하는 개념정립의 단계에 있으며, Intel, Infineon, IBM, AMD 등의 반도체 기업에서 연구 보고가 활발히 이루어지고 있다.

일반적인 전자 주계, 발계 시스템은 금속-유기 복합체에서 나타나는데, 대표적인 예가 Cu+TCNQ(7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane), Ag+TCNQ, Ag+TDCN(toluyene 2,4-dicarbamidonitrite)등이다. 이러한 시스템은 적당한 전기장 하에서 급격한 저항의 변화가 있으며, transition 전후의 저항차이가 10^5 이상이며, transition time 이 100ns 이하이고, 100°C 이하의 구동 온도에서 조성의 변화나 증발등이 수반되지 않는 안정한 시스템인 반면에 진공 증착방식으로 제조되어야 하는 단점을 가지고 있다.

전기적인 bistability 는 전자 주계와 발계를 갖고 있는 유기시스템에서도 발견되어지는 데, Y.Yang 그룹에서는 PCBM(methanofullerene)과 TTF(tetrathiafulvalene)을 바인더 고분자에 분산시켜 전기장의 세기에 따라 전하 이동(charge transfer)을 조절함으로써 스위칭 특성을 구현하고 있다. 유기메모리에 적용될 수 있는 전자 주계와 발계 물질은 에너지 준위 관점에서 바닥상태에서는 전하 이동이 없어야 하며, Off 상태에서 불순물들에 의한 전하의 이동이 없어야 한다.¹⁾

이러한 물질들로는 펜타센, Alq_3 , NPB(N,N'-diphenyl-N,N'-bis(1-Naphthyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine), Poly[3-(methoxyhexyl)thiophene], N-vinylcarbazole 과 Eu complexed vinylbenzoate 등이 연구되어지고 있다.

인도의 A.J.Pal 그룹에서는 샌드위치 구조의 유기메모리의 단일층으로 Rose bengal 의 COO⁻와 PAH(poly(allylamine hydrochloride))의 amine 기간의 charge transfer complex 를 형성함으로써 스위칭 특성을 10⁵ 이상으로 향상시켰다. 이는 Off 상태에서의 누설 전류를 최소화함으로써 구현되었는데, Off 상태에서의 누설 전류는 유기물의 Benzene ring 의 conjugation 상태를 조절함으로써 조절 가능하였다.²⁾

전기장에 의해 전하가 충전 및 방전되는 상황을 가시화할 수 있도록 특정 파장의 빛을 발산하는 양자점을 이용하여 확인한 결과 단일층 유기메모리의 구동 메커니즘은 전기장에 의해 유도되어진 전자의 이동 및 트랩핑에 의한 전하 저장으로 해석되고 있으나³⁾, 이온 확산이나 분자의 conformation 변화에 따른 저항의 변화를 이용하는 구동 방식도 연구되고 있다.

이온 확산 방식은 Cu/버퍼층/유기층/Cu 의 구조를 가지고 있으며, 유기층의 Cu 이온의 농도를 전기장으로 조절함으로써 전기적인 Bistability 를 구현하고 있다.⁴⁾

2. 2. 국내기술동향

광주과학기술원 연구팀은 유기박막트랜지스터(OTFT)를 기반으로 하는 차세대 유기 메모리 소자 개발을 진행중에 있으며, 이는 지능형포장기술, 전파무선식별태그, 플라스틱 대형스크린 등과 같은 미래 전자산업 기술의 실현과 상용화에 핵심기반 기술이다.

현재 광주과학기술원 연구팀의 유기 트랜지스터 메모리 소자는 기존에 보고된 유기 트랜지스터 기반 메모리 소자에 비해 최대 백만 배 이상 빠른 성능을 발휘하는 등 탁월한 특성을 보여주고 있으나 구동 전압이나 안정성 측면 등 몇 가지 해결해야 할 문제점을 가지고 있다.

한양대 박재근 교수가 주관하고 있는 차세대 메모리 사업단의 경우, NFGM, ReRAM 과 함께 PoRAM 개발을 진행하고 있으나 기초 연구 단계로 프린팅 가능한 전유기 시스템에 대한 연구는 부족한 현실이며, 국내에서는 유기 단일층 구조의 정보저장 소자에 대한 연구는 거의 진행되고 있지 않은 상황이다.

3. 국내 기술수준 분석

유기 전자 소자 가운데 정보저장 분야는 OLED 나 OTFT 와 같은 디스플레이 분야에 비해 연구 인력이 부족하고 개발 역사도 짧은 상황이다. 정보저장 방식 가운데는 OTFT 를 이용한 정보저장 방식에 대한 연구가 상대적으로 많이 진행되고 있어, 광주 과학기술원 김동유 교수팀은 응답속도가 기존의 100 배가량 빠른 유기메모리 소자를 개발하는 등 높은 기술력을 보유하고 있다.

분자 메모리 소자 개발을 위한 선행기술로 분자 논리 소자 개발 사업이 한국화학연구원(KRICT), 한국전자통신연구원(ETRI), 한국표준과학연구원(KRISS)을 중심으로 2001년부터 시작되었으며, MIM 형의 단위소자의 특성 이해와 함께 단일 분자를 이용하여 스위칭 및 신호 증폭이 가능한 분자 트랜지스터의 동작원리 및 구현 방법을 연구하고 있다.

그러나 국내 고분자 및 유기 메모리 소자의 연구는 연구 개발 초기 단계에 있으나, 이분야는 세계적으로도 초기 개발 단계에서 관심이 증폭되고 있는 분야여서 정부차원에서 중장기적인 연구 투자 계획이 절실한 상황이다.

4. 특허분석

4. 1. 출원연도별 특허동향

“유기 단일층 정보저장 및 유기 메모리”와 관련된 선행기술을 조사·분석하였다. 한국특허정보원(www.kipris.or.kr)의 국내 특허 및 실용신안 DB 와, 해외 특허인 미국등록, 유럽공개, 일본(PAJ)의 3 종 DB 를 검색 대상으로 하였다.

기술과 직관된 선행 특허에 관한 검색을 실시하고자, 검색식을 (organic and memory)로 검색한 결과 총 122 건이 검색되어졌다. 이 중 2000 년 이전에 출원된 특허 건수는 총 14 건이었으며, 2000 년대 이후 지속적으로 특허 출원 건수가 증가하는 것으로 나타났으며, 유기 메모리 기술은 기술 도입단계에 있는 것으로 판단된다.

특히 유기 단일층 정보저장 매체와 관련해서는 출원 건수가 이보다 더 적으며, 구현 방식도 다양한 것으로 나타나고 있어 아직 기술의 표준화가 이루어지지 않고 있음을 알 수 있다.

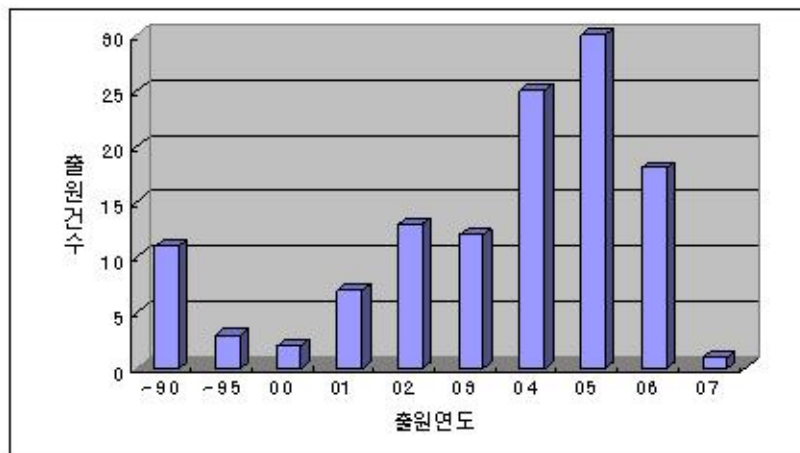
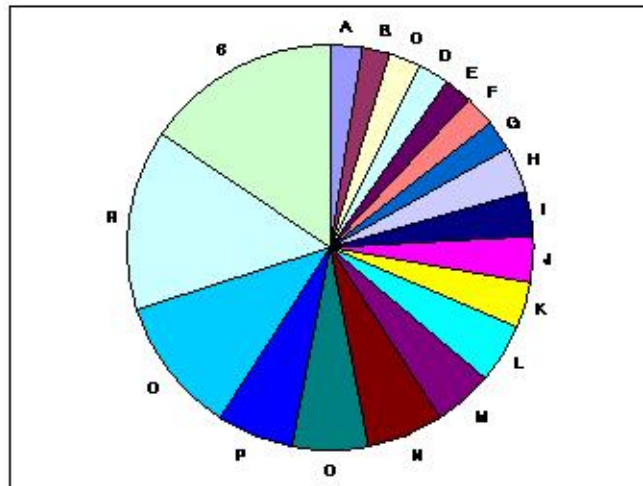


그림 2. 출원일자 기준 해외특허 건수 추이

4. 2. 주요출원인별 특허동향

122 건의 특허를 출원인별로 정리한 결과를 그림 2 에 나타내었다. Infineon, Advanced micro devices, Epson 등이 주요 특허 출원인이지만, 전체 특허에 대한 비중이 낮고, 다양한 출원인들이 난립하고 있는 것을 확인할 수 있다. 즉 특허 출원이 특정인에 국한되어 있지 않으며, 특허 건수도 출원인당 수 건으로 한정되어 있어 유기 메모리 분야가 아직은 본격적으로 연구 개발, 제품화되고 있지 않은 것으로 판단된다.



출원인	Yang	Xerox	STMicro-electronics	MATSU-SHITA	Hewlett-Packard	DAINIPPON PRINTING	AGFA	Univ. of California	Johns Hopkins Univ.	RICOH
구분	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
출원건수	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3
출원인	PIONEER	Endicott	Canon	SPAN-SION	SIEMENS	SAMSUNG	INFINEON	Advanced Micro Devices	EPSON	
구분	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	
출원건수	3	4	4	5	5	5	9	12	13	

그림 3. 출원인별 해외 특허 건수 추이

4. 3. 핵심특허의 특허평가

주요 특허에 대한 분석은 동향 분석을 위한 검색식과 같은 (organic and memory)를 사용하여 검색되어진 122 건을 대상으로 하였으며, 그 중에서 유기 단일층 전하 저장과 연관성이 높은 UCLA 의 특허 중 <표 1>의 1 건의 기술을 중심으로 분석하였다.

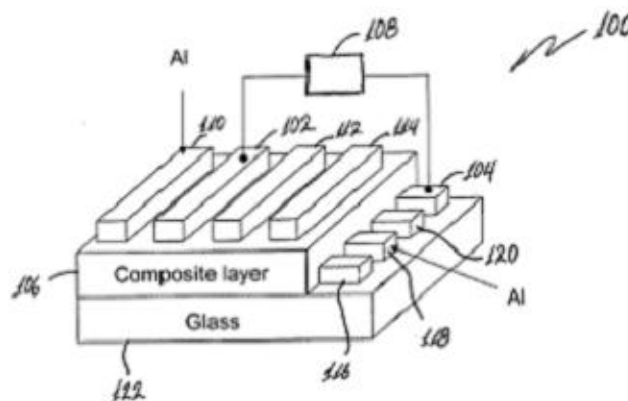
<표 1> 해외 주요 특허

국가	명칭	출원인	출원일	등록번호
미국	(1) Organic-complex thin film for nonvolatile memory applications	Yang, yang, UCLA	2004.10.28.	WO 2006/050052

(1) Organic-complex thin film for nonvolatile memory applications

본 건은 전자 주게 및 받게 물질로 PCBM 과 TTF 를 이용하는 Adv. Funct. Mater.(2006)의 논문 내용과 동일한 내용의 특허로 바인더 고분자인 폴리스티렌과 PCBM, TTF 를 1,2 dichlorobenzene 에 혼합한 후 두 개의 전극 사이에 단일층으로 도입하여 쌓안정성의 정보저장 소자를 구현하는 것과 관련되어 있다. 응답속도 및 On-off ratio 는 우수하나 retention time 이 짧은 단점이 있다.

요약 : 두 개의 전극사이에 전자 주게 및 받게 물질이 바인더 고분자와 함께 복합체 형태로 제조된 유기층을 용액 공정으로 구현하고 있음. 전극으로는 증착된 Al 을 사용하고 있으며, 전극층은 75nm, 유기층은 50nm 두께임. Write time 은 100ns 이며, retention time 은 약 일주일임.



5. 장애요인

유기메모리는 다층 설계가 가능하여 저장용량의 집적도를 높일 수 있을 것으로 기대되기도 하지만 기존의 Si 반도체 메모리의 발전 속도를 감안하면 실용성이 떨어지는 것으로 판단된다. 따라서 유기메모리가 적용될 수 있는 응용분야는 전자 소자를 경제적으로 대량생산하는 것을 목표로 하는 프린티드 RFID 나 플라스틱 기반의 System on display 등 제조 공정상의 이유로 기존의 Si 반도체를 적용하기 어려운 분야에서 시작될 것으로 기대된다.

그러나 현재 유기메모리는 증착공정을 이용하더라도 메모리로서의 물성들을 구현하고 목표 물성치를 상향 달성하기 어려운 개발 초기 상황이기 때문에 아직 응용분야에 적용하는 것을 목표로한 실질적인 연구는 부족한 상태이다.

프린팅 방식에 의한 유기메모리 소자를 구현하기 위해서는 플라스틱 기판위에 제조될 수 있도록 유기전극을 비롯한 각종 소재가 새롭게 개발되어야 하며, 인쇄 공정에 대한 개발도 병행되어야만 한다.

인쇄공정을 이용하여 유기메모리 소자를 구현할 경우, 기존의 Si 반도체 메모리와 경쟁을 하기 위해서는 집적도를 향상시키기 위해 선폭을 50nm 수준에서 조절 가능하여야 하는데, 현존 하는 인쇄 공정중에는 이러한 미세 선폭을 구현할 수 있는 방법이나 장비가 없다. 따라서 프린팅에 의한 유기메모리의 실현은 인쇄 가능한 소재뿐만 아니라 고해상도의 인쇄가 가능한 양산 공정 및 장비의 개발이 병행되어야 하며, 이의 개발이 늦어질 경우 기술적으로 제품의 개발이 지연될 수밖에 없다.

6. 참고 문헌

- 1) Y.Yang et.al.; Adv. Funct. Mater., 16, 1001 (2006)
- 2) A,Bandyopadhyay et.al.; Appl. Phys. Lett., 82, 1215 (2003)
- 3) N.G,Portney et.al.; Appl. Phys. Lett., 90, 214104 (2007)
- 4) L,Ma et.al.; Appl. Phys. Lett., 84, 4908 (2004)