

그래핀과 유기 단분자의 물리, 화학 결합을 통한 소자 응용 기술

1. 유기 반도체의 시작

불과 10년 전부터 유선 네트워크 망이 구축됨에 따라 개인이 사용하는 정보의 용량이 기하 급수적으로 증가하게 되었다. 시간이 지나 무선 네트워크 망이 급속도로 보급되고 넷북, 스마트폰이 대중화 됨에 따라 정보이용이 유선 네트워크 망에 국한되었던 것을 허물어 버렸다. 결과적으로 현재 개인이 이용하는 정보의 용량은 몇 십 기가바이트 (Gb) 수준으로 10년 전에 비해 10배 이상 증가 되었다. 이러한 속도로 기술 개발이 진행이 된다면 몇 년 안에 테라바이트 (Tb) 수준까지 증가할 것이라고 예상된다.

이러한 고용량의 정보를 저장, 처리 하기 위해 하드웨어의 핵심이라 할 수 있는 무기물 기반의 반도체 기술도 매우 빠르게 성장 해왔다. 메모리 반도체 (RAM, ROM, flash memory) 분야에는 황의 법칙을 기반으로 메모리 반도체의

소자이다. 유기 분자메모리 소자는 유기 화합물을 이용하여 on/off 상태를 나타내는 메모리 소자의 한 종류로, 무기 반도체, 금속 산화물을 이용한 메모리 소자를 대체하기 위해서 개발 되고 있다. 유기 화합물을 이용한 메모리 소자는 기존의 무기물을 이용한 소자 제작 공정 보다 매우 단순하고, 비용이 저렴하며, 용액공정이 가능하기 때문에 스핀 코팅, 잉크 프린팅 등을 이용하여 대형화에도 적합하다. 또한 유기 화합물의 유연성으로 휘어지는 소자 구현성이 매우 뛰어나며 경량으로 제작 가능 하기 때문에 휴대성을 증가할 수 있다. 그리고 유기 화합물은 나노미터 (nm) 보다 작은 수준의 크기로 이루어져 있기 때문에 무기물 기반의 반도체 보다 고집적이 가능하고, 열 발생 및 열 분산에 있어서 전혀 문제 없으며 터널링 효과가 나타나지 않으며 쉽게 합성이 가능하다는 장점이 있다.

유기 화합물을 이용하여 유기 분자메모리 소자 이외에도 매우 다양한 분야 적용이 가능한데 이미 상용화가 이루어져

특집 ■ Graphene and Carbon nanotube

그래핀과 유기 단분자의 물리, 화학 결합을 통한 소자 응용 기술

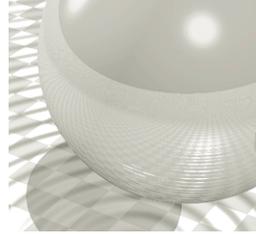
윤여흥, 이효영*

집적도가 2002년부터 매년 두 배씩 증가하였다. 하지만 위에 언급된 무기물 기반의 메모리 반도체들은 적층 하기에 매우 어려움이 많아 저장용량을 증가하는데 근본적인 한계가 있다. 그러한 이유로 2008년 128 기가바이트(Giga byte) NAND 플래시 메모리(NAND Flash memory)가 추가 상용화 되지 않음에 따라 황의 법칙은 깨지고 말았다. 이와 같이, 무기물 반도체의 물질이 갖는 한계와 현재 기술의 한계를 극복하기 위해서는 무기물 반도체를 대체 할 수 있는 대체 물질 연구가 시급하다고 할 수 있다.

이러한 무기물 기반의 메모리 반도체의 한계를 극복할 수 있도록 고안된 것이 유기 화합물을 이용한 유기 분자메모리

개인들이 사용하고 있는 OLED 디스플레이 소자, 광원 분야에서 각광을 받고 있다. 또한 아직 연구 개발 중에 있는 유기 태양전지 (OPV, OSC) 그리고 유기 전계효과 트랜지스터 (OFET) 등이 있다. 유기 분자메모리 소자는 소자의 특성에 따라 Flash memory (USB)와 같은 비 휘발성 메모리 (non-Volatile memory)와 RAM 과 같은 휘발성 메모리(Volatile memory)로 나뉜다. 비 휘발성 메모리 소자는 전원이 차단 되어도 데이터는 그대로 저장이 되는 반면에 휘발성 메모리 소자는 전원이 차단되면 그 즉시 데이터도 지워지는 특성을 갖고 있다. 유기 분자메모리 소자는 유기 화합물의 구조 제어를 통해 비 휘발성, 휘발성 메모리 소자를 구현 할 수 있

* 성균관대학교



고, 최근의 연구 경향은 비 휘발성 메모리 연구 개발에 집중되어 있다.

비 휘발성 유기 메모리 소자는 일정 전압 하에서 저항이 큰 상태에서 작은 상태 또는 작은 상태에서 큰 상태로 짧은 시간에 반응 (쓰기, writing)이 일어나야 하고, 반응 후에는 전원이 차단된 상태에서도 그 상태가 유지 되어야 한다. 저항이 큰 상태를 꺼진 상태라 하고 “0”, 작은 상태를 켜진 상태 “1”이라고 한다. 이러한 상태들을 적절한 조건을 통해서 조절 (쓰기, Writing, 지우기, Erasing)을 할 수 있어야 하고 비 휘발성 유기 메모리 소자의 안정성이 보장 되기 위해서는 쓰기-읽기-지우기-읽기 (WRER)이 지속적으로 이루어져야 하고 각 단계에서 안정적인 전기적 특성이 나타나야 한다. 이와같이 비 휘발성 메모리 소자로 이용되기 위해서는 noise 방지와 원활한 검출을 위해서 큰 값의 on/off비율이 요구되고 고속으로의 읽고 쓰고 지우고 다시 읽기 (WRER)가 가능해야 한다. 이 밖에도 공기 중에 안정해야 하고 낮은 소비전력이 요구 된다.

비 휘발성 유기 메모리 소자를 구현하는 방식으로는 물질의 밴드갭 (band gap)을 조절 하여 전위차를 이용한 전하 이동 착물 (charge transfer complex), 유기 화합물과 금속 나노입자의(Metal-nanoparticle) 전하 trapping 이용하는 방법이 있고 유기 화합물이나 유기-금속 화합물 (Organic-Metal compound)의 구조적 변형이나 전기화학 반응인 산화-환원 반응을 이용하여 디지털 신호인 “0” 꺼진 상태 (Off), “1” 켜진 상태 (On)를 만들어 낸다.

하지만 유기 분자메모리 소자 제작 공정 중에 공기 중의 산소에 의해 유기 화합물이 쉽게 산화 될 수 있으며 상부 전극 증착 시나 측정 시 가해지 지속적인 열이나 전압에 의해 쉽게 손상되기도 한다. 이러한 결과로 인해 일반적으로 유기 분자 메모리 소자 수득률이 상당히 떨어지는 편이며 안정하지 못한 결과를 나타낸다. 이러한 단점을 극복 및 개선 하기 위하여 많은 유기 전자 소자를 연구하는 많은 연구진들은 그래핀을 대용 물질로 간주하기 시작하였다.

2. 그래핀의 시작: 그 특성과 합성 방법 및 응용 분야

그래핀은 2004년 맨체스터 대학의 가임 그룹에서 그래파이트를 스킨치 테잎으로 그래파이트 한 장을 낚장으로 분리

한 것을 시작으로 지금까지 6000건이 넘는 논문과 셀 수 없을 만큼의 특허가 발표되고 국가적으로 연구 개발을 지원하고 있는 등, 많은 관심을 받고 있는 탄소로 이루어진 신소재이다.

그래핀은 탄소가 sp² 결합의 육각형 벌집 모양으로 평면상 태 (2-dimensional structure)를 이루고 있으며, 탄소간의 강한 공유 결합으로 기계적 강도가 매우 뛰어난 동시에 탄소 원자당 미 결합 전자들을 갖고 있어 이것의 전자 이동도는 구리보다 100배 큰 10⁸ A/cm² 를 가능하게 한다. 이외에도 열 전도도와 같은 특성들이 기존에 알려진 여느 금속 물질과 비교 하였을 때 크게 나타나고 그 응용 가능성 또한 매우 광범위하여 거의 모든 연구에 적용이 가능하다고 할 수 있다. 그래핀은 그 자체가 투명하고 공기 중, 높은 온도에서도 안정성을 띄면서 기계적인 힘에도 그것의 전도도를 유지하고 있기 때문에 휘어지는 전극이나 투명 전극에 많이 사용 되고 유기 메모리 소자를 포함한 유기 전자 소자에도 적용되어 사용되고 있다. 따라서 기존의 탄소 나노튜브 (CNT) 보다 생산적인 측면에 매우 큰 이점을 지니고 있고, 비록 탄소로 이루어져 화학적 성질이 매우 비슷하지만 탄소 나노 튜브 보다 균일한 금속성을 지니고 있어 산업적 응용 가능성이 매우 크다고 할 수 있다.

그래핀을 합성하는 방법으로는 크게 네 가지로 분류 할 수 있다. 기계적 박리법 (Mechanical exfoliation), 화학 증착법 (Chemical Vapor Deposition), 강산과 환원제를 사용하는 화학적 박리법 (Chemical exfoliation) 그리고 실리콘 카바이드 (SiC) 표면에 그래핀을 직접 성장 시는 방법 등이 그것이다. 최근 들어서는 화학 증착법, 산화-환원 반응으로 (Redox reaction) 그래파이트를 박리한 환원 그래핀이 (reduced Graphene Oxide) 대면적, 대량 생산에 유리하기 때문에 주로 사용 되고 있다. 화학 증착법은 1000도가 넘는 고온에서 탄소를 잘 흡착하는 전이금속을 촉매로 사용하여 그래핀을 합성하는 방법이다. 먼저 촉매로 사용되어지는 니켈이나 구리를 기판 위에 증착하고 약 1000도의 고온에서 메탄, 수소의 혼합가스와 반응시켜 탄소가 촉매 층에 흡착 되도록 한다. 이후에 냉각을 통해 흡착되어 있던 탄소가 표면에서 결정화 되면서 그래핀을 형성 하게 된다. 이렇게 합성된 그래핀은 촉매층의 식각 (etching)을 통해 실리콘 표면이나 다른 표면에 옮겨 사용할 수 있게 된다. 실제로 화학 증착법을 통해 합성된 그래핀은 모두 공유 결합으로 이루어져 있기 때문에 전기적 성질 뿐만 아니라 기계적 특성이 매우 뛰어나 12% 정도의 변형에도 전기특성이 거의 변하기 않는 휘어지는 전

그래핀과 유기 단분자의 물리, 화학 결합을 통한 소자 응용 기술

극이나 투명 전극으로 사용하기에 부족함이 없다.

화학적 박리법은 그래파이트 덩어리를 강산 (sulfuric acid, potassium permanganate) 등으로 그래파이트를 한 장 한 장 산화시켜 분리를 한 후에 환원제를 사용하여 산소를 제거하는 방식을 말한다. 지금까지 사용된 환원제로는 소듐보로하이드라이드 (NaBH₄), 히드라진 (Hydrazine) 그리고 요오드 산 (HI) 등이 있다. 최근에는 비타민이나 직접 고온 열처리하여 환원하는 방법도 많이 사용 된다. 산화 그래핀에서 환원 그래핀을 합성하는 과정은 매우 간단하기 때문에 차후에 상용화 가능성이 다른 그래핀 합성 방법보다 매우 크다고 할 수 있다. 또한 화학적 박리법을 통한 그래핀은 계면활성제나 질소 도핑 등을 통해 물이나 유기 용매에 분산이 잘 이루어지기 때문에 전자 소자나 전극 제조시 많은 공정상의 편의가 뒤따르며 산화 그래핀 합성시 형성된 산소 기능기 (Oxygen functional groups)를 통해 다른 기능이 있는 유기 물질들을 공유 결합을 이용하여 다른 여러 응용 분야에 적용할 수 있는 다 기능이 내재 되어 있다. 예를 들면 메모리 특성이 있는 유기물을 결합한다거나, 고분자나 DNA 등을 결합시켜 그 물성을 바꿔 용도에 맞게 사용 할 수 있다. 그리고 환원 정도에 따라 반도체 특성을 갖거나 금속성의 특성을 갖고 질소나 인, 붕소의 도핑으로 특성을 변환 할 수 있기 때문에 무기 반도체를 대체 할 수 있는 물질로 예상되고 있다. 또한 환원 그래핀은 높은 비표면적을 갖기 때문에 기존의 활성탄을 주로 사용하던 에너지 저장, 촉매, 이차 전지 배터리 등을 대체 할 수 있으리라 예상이 되고 차츰차츰 현실화 되어가고 있다.

3. 그래핀을 이용한 개선된 비 휘발성 유기 메모리 소자

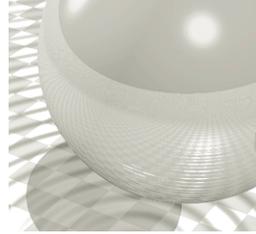
본 고에서는 기능성 분자 메모리 창의 연구단의 환원 그래핀을 이용한 최근 연구 개발 실적 내용을 바탕으로 유기 화합물과 환원 그래핀을 이용한 반도체 특성의 변환과 비 휘발성 메모리 반도체에 대해 기술 하였다. 본 연구단에서는 유기-금속 화합물의 산화-환원 반응 (Redox reaction), 그래핀과 공유결합을 이루고 있는 유기 화합물과 금 나노입자 (AuNPs)의 전하 trapping (charge trapping) 그리고 환원 그래핀과 메모리 특성을 갖는 유기 화합물의 공유 결합을 통해 메모리 특성이 나타나는 것을 확인 하였다. 또한 환원 그

래핀을 차단 전극막으로 사용하여 유기 화합물의 특성을 아주 정확하게 측정함으로 기존의 차단 전극막으로 사용된 전도성 고분자를 대체 할 수 있었다.

3. 1. PEDOT:PSS 를 대체하는 그래핀

먼저 본 연구단에서는 2009년 2010년에 유기-금속 화합물, 유기 라디칼 화합물을 이용해 비 휘발성 메모리 소자 특성을 보고 한 바 있다. 모두 유기 화합물이나 유기 화합물에 결합되어 있는 금속의 산화-환원 반응을 통해 메모리 특성이 나타남을 알 수 있었다. 하지만 기존의 소자 제작 공정에는 E-beam 이나 열처리를 통한 상부 전극 증착 등의 유기 화합물에는 최적화되지 않은 공정이 포함되어 있어 소자 제작 재현성 이라든지 측정 중에 쉽게 유기물이 산화되거나 분해되어 버리는 경우가 비일비재 했다. 이러한 문제점을 극복하기 위해서 최근에는 일반적으로 전도성 고분자인 PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylene-dioxythophene):poly(4-styrenesulphonic acid))를 유기 활 물질과 상부 전극으로 사용되는 메탈 틸 사이에 차단막 (Blocking Layer)로 사용한다. 하지만 PEDOT:PSS 역시 유기 화합물이므로 외부의 전압이나 열에 100% 안정한 효과를 보여주지 못하고 또한 그것 자체가 가지는 메모리 특성으로 인해 활 물질로 사용되어지는 유기 화합물만의 메모리 특성을 나타내기에 많은 어려움이 따랐다. 따라서 본 연구단에서는 이러한 재현성 문제와 유기 화합물만의 특성을 정확하게 알기 위해서 차단막으로 사용되는 PEDOT:PSS 대신 환원 그래핀을 차단막으로 적용하여 연구를 하였다.

이러한 연구의 주 목적은 단분자막을 기본으로 하는 전자 소자 제작에 있어서 제작과정에서 발생하는 분자의 화학적, 전기적 특성 저하 및 수득률이나 재현성을 개선하고자 하는 것이 주 목적이었다. 단분자막 전자 기술은 전자 소자의 소형화 구현이라는 목적 하에 신뢰할만한 분자전자 소자를 만들기 위해 노력해왔다. 그러나 앞서 이야기 한 바와 같이 분자의 기능성을 소실하지 않고 소자를 제작하기 위하여 제작과정에서 발생하는 분자층의 보호가 절실했다. 소자의 구조를 살펴보면, 분자층이 두 전극 사이에 위하도록 하여 유기 화합물 (전기 화학적 활성인 메모리 소자, 전도성 분자 와이어, 그리고 분자 저항소자)의 전기적 특성이 전극 경계면에서 소실 되지 않도록 하는 것이 중요하다. 그러나 분자층이 수 나노미터 (2-3 나노미터)로 얇아서 전극을 형성하는 과정에서



발생하는 금속 입자들에 의한 분자층의 파괴로 인하여 소자의 수득률이 10% 미만으로 매우 낮았다. 그리하여 본 연구에서는 PEDOT:PSS 를 대신하는 전극과 분자층 사이, 특히 분자층 위에 형성하는 상부 전극과의 경계면에 뛰어난 전도성층을 형성할 수 있으며, 분자층을 보호할 수 있는 수 나노층의 환원 그래핀을 차단막으로 도입하였다. 그 결과 환원 그래핀이 10 나노미터 수준의 얇고 전도성이 뛰어난 전도성 유기막을 형성할 수 있었고 단순 저항체로서의 분자층 뿐만 아니라 분자 메모리 기능성 분자층에 이르기까지 분자의 기능성에 전혀 손실이 없고 거의 100%에 가까운 소자 수득률을 보장할 수 있었다. (그림 1)

3. 2. 유기 화합물을 이용, 금 나노입자 와 그래핀의 화학적 결합

금속 나노 입자를 이용한 메모리 소자는, 유기 화합물 사이에 전자를 받을 수 있는 금속 나노입자를 전자받개로 사용하여 그래핀이나 유기 화합물에 섞여 있는 금속 나노입자의 전하 trapping 현상을 이용해 메모리 특성이 나타난다. 금속 나노입자를 포함하는 유기 메모리 소자는 높은 on/off 비율을 나타내며 안정한 구동성과 높은 수준의 속도를 보이고 있다. 대표적으로 사용되는 금속 나노 입자로는 금 나노 입자가 있고 이외에도 양자점 (Quantum dot), 금속 산화물 (metal oxide) 등이 있다. 최근에 몇몇 연구진에 의해 유기 화합물 사이에 금 나노 입자를 섞어서 메모리 특성이 보고 되었다. 하지만 유기 화합물 층에 물리적으로 섞인 메모리 소자의 특성은 금 나노입자의 무제한적인 전자 이동도 때문에 안정하지 못하다는 단점을 갖고 있어 메모리 소자의 수명이 짧은 단점이 있었다. 또한 금 나노입자와 유기 화합물 층에서 모두 충전 효과 (charging effect)가 나타나 정확하게 메모리 소자의 메커니즘 규명이 되지 않고 있다. 하지만 최근에 반도체의 특성을 갖는 환원 그래핀 표면에 금 나노 입자가 화학적으로 고정화시켜 나노미터 사이즈의 수평 구조 메모리 소자를 제작을 하였고 이전의 결과보다 메모리 소자로서의 메커니즘 규명이 보다 명확하게 제시되었다. 하지만 금 나노입자나 그래핀은 화학적으로 반응성

이 매우 떨어지므로 그래핀 표면 위에 금 나노입자의 균일한 코팅이 어렵다는 단점이 있었다. 따라서 본 연구단에서는 그래핀과 금 나노입자 사이를 화학적인 결합을 통해 균일한 적층 구조를 제작하기 위해 유기 단분자를 연결체 (linker)로 사용하였다. 이러한 유기 단분자는 그래핀과 화학 결합을 통해

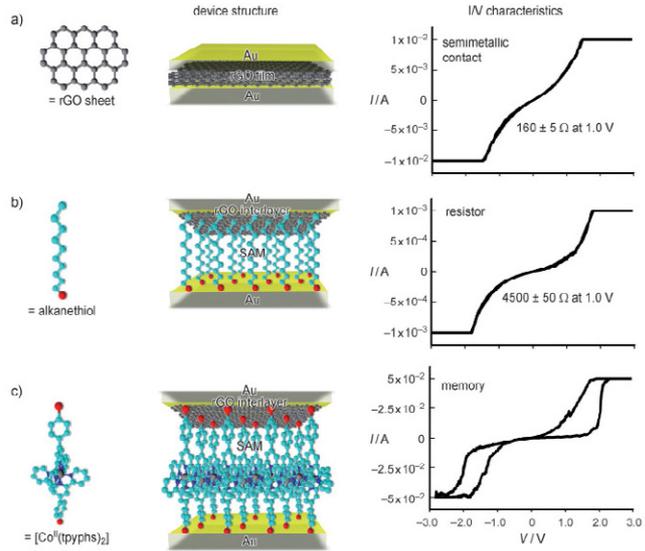


그림 1 환원 그래핀/단분자막으로 구성된 유기전극, 저항, 혹은 메모리 등 다양한 유기전자 소자에 적용 가능하다. a) 유기 단분자막이 없는 환원 그래핀 소자와 그 전기적인 특성, b) 메모리 특성을 갖고 있지 않은 유기 단분자막을 이용한 비교 실험, 전기적인 특성이 그림 (a) 와 동일, c) 메모리 특성을 갖는 유기 단분자막과 환원 그래핀으로 이루어진 메모리 소자, 확실한 메모리 특성이 나타난다. 그리고 유기-금속 화합물의 알킬 체인 길이 별로 저항성 특성이 매우 정확하게 나타남을 입증하였다. 길이가 길면 길수록 저항성이 증가하였다. 특히 30일 후에도 그 특성이 그대로 나타나 분자 메모리소자로서 매우 안정한 특성을 보임을 나타낼 수 있었다. 또한 기존의 소자제작 방법으로는 유기-금속 화합물이 가지는 고유의 한계 전압 측정이 거의 불가능하였는데, 환원 그래핀을 차단막으로 이용시 유기-금속 화합물이 갖는 고유의 한계 전압 (Threshold voltage)을 측정하는데 성공 하였다. (그림 2)

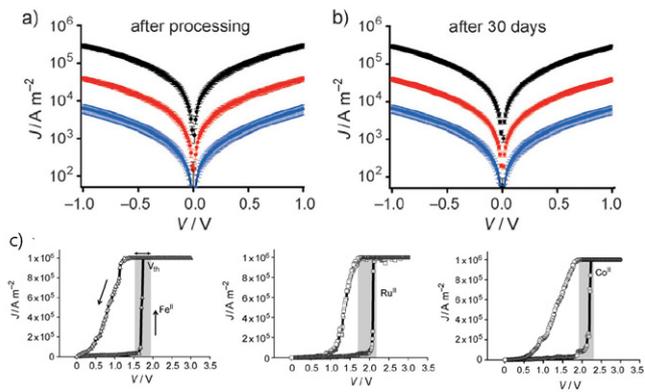


그림 2. 유기 단분자막의 가지는 고유한 전기적 특성. a) Alkyl chain 길이에 따라 유기 화합물의 전도도가 다르게 나타난다. b) 30일 후에도 소자의 안정성이 보장됨을 알 수 있다. c) 환원 그래핀을 차단막으로 이용, 각 물질이 가지는 고유의 한계 전압 (Threshold voltage)을 측정하였다.

그래핀과 유기 단분자의 물리, 화학 결합을 통한 소자 응용 기술

수직 구조를 이루고 있고 말단에는 금 나노입자와 티올 그룹(SH (thiol group))과 강한 결합으로 이루어져 있다.

이러한 환원 그래핀을 이용한 메모리 소자는 기존의 고분자나 유기 화합물로만 이루어진 메모리 소자 보다 여러 가지 장점을 나타내는데 첫 번째로 환원 그래핀 채널은 고성능 반도체 역할을 하며 정공(Hole) 및 전자(Electron)의 이동도가 매우 빠른 특성을 갖고 있다. 또한 금 나노 입자의 전자 충전(charging)-방전(discharging)을 감지하거나 변환 할 수 있고 메모리 소자로서의 활 물질로 이용된다. 둘째로 기존의 고분자, 유기 화합물 메모리 소자와는 달리 환원 그래핀에 유기 단분자 연결체 도입을 통하여 금 나노 입자가 그래핀 표면 위에 균일하게 고정된 구조를 만들 수 있다. 마지막으로 산화 그래핀은 물에 잘 녹는 성질을 갖고 있기 때문에 용액 공정이 가능하여 소자의 두 전극 사이에 쉽게 얇은 막을 균일하게 형성 할 수 있다. 본 연구단에서는 금 나노 입자와 유기 화합물 (4-Mercaptobenzenediazonium tetrafluoroborate (MBDT)), 그리고 환원 그래핀을 이용해 비휘발성 메모리 소자 구현을 위해 수직 구조 (vertical structures) 와 수평 구조 (horizontal structures) 타입의 두 가지 메모리 소자 제작을 하였다. (그림 3)

수평구조의 그림 3a, 3b, 3c 소자의 경우에는 환원 그래핀이 한 장, 두 장 경우 semiconducting 특성을 나타내는 것을 고려하여 스핀-캐스팅 방법 (spin-casting method)를 이용하여 두 전극 사이에 환원 그래핀 한 장, 또는 두 장씩 겹쳐 연결시킨 채널로 사용하였다. 단 분자 막으로 표면에 증착된 환원 그래핀 표면 위에 유기 단분자 (MBDT)의 화학 결합을 통해서 공유 결합 (pi-conjugation)이 된 구조를 이루었고 금 나노 입자를 표면에 단 분자 막 수준으로 코팅을 하였다. 수직 구조의 경우에는 수평 구조의 소자와는 달리 단계적으로 물질 합성을 하지 않고 플라스크에서 두 단계에 걸쳐 반응을 완료 하고 금속/부도체/금속 (MIM device)타입 (그림 3d)의 소자 제작을 하였다. 이렇게 합성된 물질의 각각의 공유 결합은 XPS (X-ray Photoelectron spectroscopy)를 통해 확인 할 수 있었다 (그림 4).

두 수평, 수직 구조를 갖는 메모리 소자는 금 나노 입자와 환원 그래핀의 사이에 유기 단분자 연결체로 인해 에너지 장벽 (energy-barrier)의 특성이

나타나 전하 이동이 지연됨에 따른 전류-전압의 특성은 뚜렷하게 직선이 아닌 자기이력현상(hysteresis)을 나타내며, 또한 큰 on/off 비율을 나타내는 것을 probe-station 측정을 통해 확인하였다 (그림 5). 또한 1000번이 넘는 안정적인 읽기-쓰기-지우기-읽기 (WRER)가 가능하고 700초 이상 유지되었다. (그림 6)

3. 3. 이온성 액체와 그래핀의 공유 결합을 통한 비휘발성 메모리 소자

또한 본 연구단은 부분적으로 환원된 산화 그래핀과 이온성 액체 (Ionic liquid)의 화학 결합 (covalently bond)를 형성, 물질이 갖는 비휘발성 메모리 특성을 보고 하였다. 일반

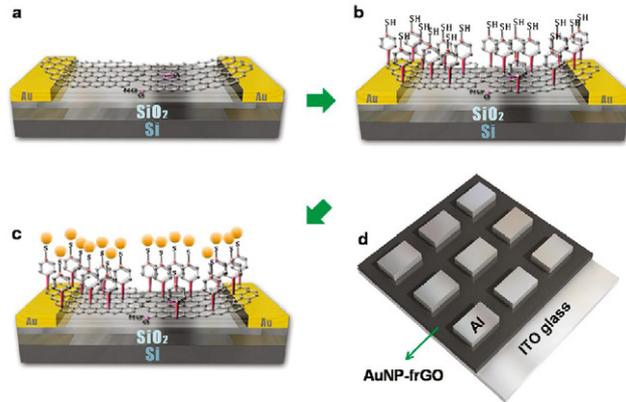


그림 3. 금 나노입자와 환원 그래핀을 이용한 메모리 소자 제작 공정 과정: a) 환원 그래핀을 SiO₂ 위의 금 전극 사이에 스핀 코팅을 사용하여 증착 하였다. b) 환원 그래핀에 연결체인 MBDT를 표면 반응을 통해 결합 하였다. c) 금 나노 입자를 균일하게 도포 하였다 d) 수직 구조의 메모리 소자. 상부전극으로 알루미늄, 하부전극으로 ITO를 사용하였다.

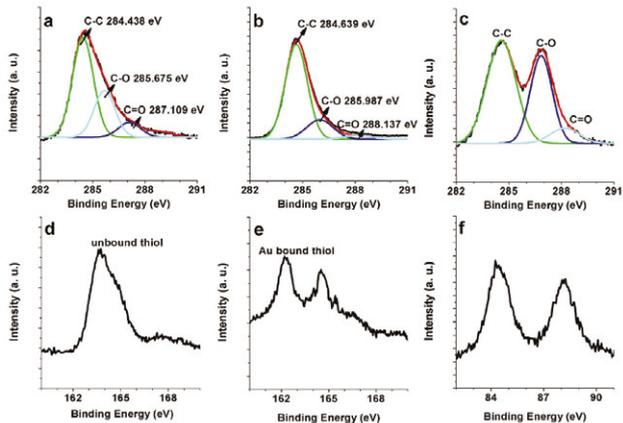


그림 4. 산화 그래핀 그리고 합성 과정의 환원 그래핀의 XPS를 통한 화학적 분석:(a-c) 환원 그래핀의 고배율 탄소 영역 (C1s region), (d-e) 황화수소 영역 (sulfur (S2p region)), (f) 금 나노입자의 영역 (Au4f region)

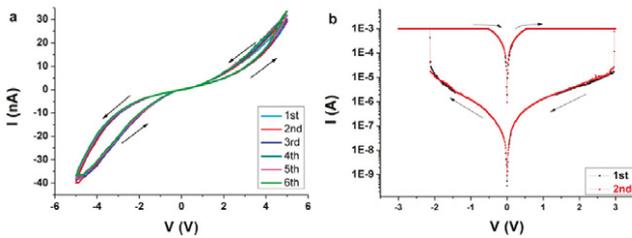
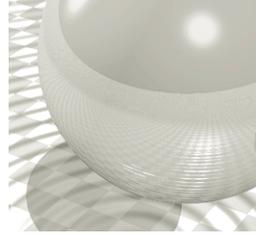


그림 5. (a) 수평구조 소자의 전압-전류 특성 (Au source-electrode/AuNP-frGO/Au drain-electrode), (b) log scale 에서의 수직구조 소자의 전압-전류 특성 (Au top-electrode/AuNP-frGOs 하이브리드 필름/ITO bottom-electrode). 두 종류의 소자에서 자기 이력현상이 나타난다.

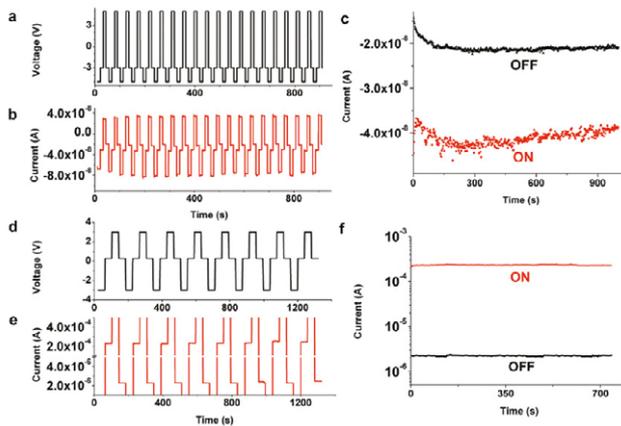


그림 6. 읽기-쓰기-지우기 특성과 (WRER) 머무름 시간 (Retention time) 측정. (a-c) 수평 구조 소자의 WRER과 머무름 시간의 측정, (d-f) 수직 구조 소자의 WRER과 머무름 시간의 측정

적인 예로, 폴리페닐아세틸렌 (polyphenylacetylene)과 같은 전도성 고분자와 염화소듐 (NaCl)의 복합체는 외부 전기장 영향으로 원자나 분자의 이동으로 인해 구조적인 전기적 특성이 불안정하게 (Peierls' effect) 되는데 이로 인해 전기 스위칭 현상이 나타난다. 하지만 염화소듐과 같은 이온성 물질을 전도성 고분자에 섞어서 사용하기에는 현실적으로 많은 어려움이 따른다. 예를 들면 이온성 물질의 농도 조절이 쉽지 않고 전도성 고분자막 외부로의 이온성 물질 손실이 심각하다. 이를 개선하기 위해 직접 이온성 액체를 사용하는데 이런 경우 소자 제작 과정 중에 전기적으로 쇼트가 쉽게 일어나고 소자 수득률이 매우 낮으며 측정 중에 매우 활동적인 금속 원자로 인해 대부분이 쉽게 손상을 입는 단점이 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해 이온성 액체와 부분적으로 환원 시킨 환원 그래핀을 이용한 하이브리드 재료를 이용하여 비휘발성 메모리 소자를 제작 하였다. 이 물질은 자체적으로

열에 매우 안정한 환원 그래핀을 사용하였기 때문에 소자 제작 공정 중 상부전극 증착 과정 중 나타나는 물질의 손상을 상당히 막아준다. 환원 그래핀에 아마이드 결합 (amide bond)된 고점도성과 이온성 전도도를 띠는 이온성 액체는 전기화학적으로 안정한 특성을 나타내며 비휘발성 메모리 소자에 적용하기에 좋은 조건을 갖추고 있다. 또한 환원 그래핀이 이온성 액체의 카운터 양이온 (cation) 을 고정하여 이온성 액체 손실을 막아주는 중요한 역할을 한다. 이렇게 환원 그래핀에 고정된 이온성 액체는 이온의 이동이나 전기적으로 유도된 저항 변환에 위해서 구조적인 불안정성을 나타내는데 이것이 이온성 액체의 비휘발성 메모리 특성의 근간이 된다. 이렇게 제작된 비 휘발성 메모리는 쉬운 합성법과 쉽게 물에 녹기 때문에 용액 공정이 가능하고 저 전력 소비라는 장점이 있다. 본 연구단에서는 산화 그래핀을 부분적으로 환원 하여 유기 용매 (N-methyl-2-pyrrolidone (NMP))에 균일하여 분산하고 이온성 액체 (1-(3-aminopropyl)-3-methylimidazolium bromide (IL-NH₂(Br))) 의 아민 그룹과 (amine group (NH₂)) 환원 그래핀의 카르복실산 (Carboxylic acid) 을 아마이드 커플링 반응을 통해 공유 결합을 형성 하였다. (그림 7) 아래 그림과 같이 공유 결합을 형성한 이온성 액체와 환원 그래핀은 유기 용매에 분산이 되는 것을 확인하였고 각각의 결합은 XPS 와 적외선 분광 분석기 (FT-IR)을 이용하여 확인 하였다.

또한 합성된 물질의 비휘발성 메모리 현상을 측정하기 위해 금속전극-분자층-금속전극 (MIM) 타입의 수직 구조 소자 제작을 하였고 상부 전극으로는 80 나노미터의 두께를 갖는 금을 사용하였고 하부 전극으로는 인듐-틴-옥사이드 (ITO)를 사용하였다. 그리고 합성된 물질은 활 물질로 사용이 되었고 동일한 전압을 가해 주었을 때 비교적 높은 102 배에 이르는 on/off 비율을 나타내는 메모리 특성을 나타내었다. 외부 전기장 변화에 따른 메모리 소자의 메커니즘을 나타내는 구조와 WRER 스펙트럼을 아래 그림에 도식화 하였다. (그림 8)

그래핀과 유기 단분자의 물리, 화학 결합을 통한 소자 응용 기술

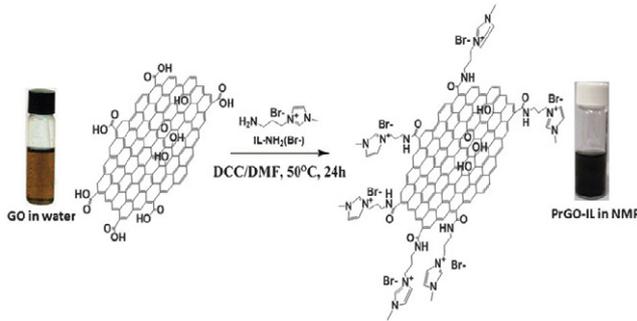


그림 7. 환원 그래핀과 이온성 액체의 아마이드 커플링 결합을 나타낸 그림과 유기 용매인에서의 분산도를 나타낸 사진.

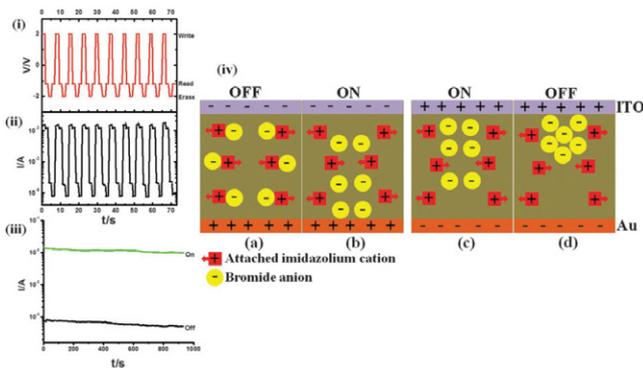


그림 8. 메모리 소자의 WRRER 특성과 머무름 시간 측정 및 각 단계별의 분자의 형태와 메모리 셀의 단계를 나타내는 그림.

4. 결론

환원 그래핀은 용액 공정으로 간단한 스핀코팅 방법으로 나노 두께 층을 갖는 안정한 막을 형성 할 수 있으며 금 전극과 유기 화합물 층과의 경계면에서 전기적 소실이 매우 적었다. 이들은 기존에 소개된 단분자막 유기 전자 소자에 적용 가능한 전도성 유기층 (전도성 고분자, 탄소나노튜브, 그래핀) 물질들이 갖는 단점인 저전도성, 제작과정에서의 오염 및 분자층의 소실 우려 등을 배제할 수 있었다. 뿐만 아니라 환원 그래핀을 도입한 유기 전자 소자는 분자의 기능성에 대한 뛰어난 분별력을 보여줌으로써 상업적으로도 다양한 기능성 유기 전자 소재에 광범위하게 적용 가능할 것으로 예상된다. 또한 기존에 보고된 무기물 기반의 실리콘 반도체는 화학적 변형이 어려운 반면에 환원 그래핀은 탄소와 산소 산소 기능기들로 이루어져 있기 때문에 매우 다양한 기능성 물질을 합성 할 수 있다는 장점이 있다. 예를 들면 강한 pi-pi interaction 을 통해 다양한 방향족 분자를 흡착

시키는 것이 가능하며 이에 따라 전도도의 세기나 형태의 제어 뿐만 아니라 반도체 특성을 변환 시키기도 한다. 그리고 불안정한 유기 화합물을 환원 그래핀에 결합하여 그 특성을 오래 유지하는 것도 가능하다.

본 고에서는 안타깝게도 지면 관계상 그래핀 관련 유기 전자 소자의 분야만 소개를 했지만 앞서 소개를 했듯이 그래핀이 갖는 뛰어난 물리적, 기계적, 화학적 특성으로 여러 분야에 적용이 가능하다는 것을 강조하고 싶다. 이러한 그래핀을 이용하여 향후 투명하며 휘어지는 디스플레이, 고효율의 유기 태양전지, 능동형 발광 다이오드, 슈퍼 커패시터, 이차 전지, 연료 전지 전자산업 기술부터 더 나아가 의학 부분까지 혁신적인 파급효과가 미칠 것으로 예상된다.

약 력

윤여홍



- 2012년 4월 성균관 대학교 에너지 과학과
-현재 석/박사 통합 과정
-현재 성균관대학교 기능성 분자 메모리 창의 연구단 연구원

이효영



- 2012년 4월 성균관 대학교 화학과 교수
-현재
- 2006년 3월 창의적 진흥사업 기능성 분자메모리
-현재 창의 연구단장
- 2000년 2월 한국전자통신연구원 책임연구원
-2009년
- 1999년 포항 공대 화학과 박사후 연구원
-2000년
- 1997년 노스캐롤라이나 주립 대학교
-1999년 화학과 박사후 연구원
- 1997년 2월 미국 미시시피 대학교 화학과 이학 박사
- 1991년 2월 경희 대학교 화학과 이학 석사