

# 하이브리드 유기 저항 변화 메모리

DOI: 10.3938/PhIT.19.040

조병진·김태욱·이탁희

## Integrated Hybrid-Type Organic Resistive Memory

Byungjin CHO, Tae-Wook KIM and Takhee LEE

Organic resistive memories have been actively investigated as a promising alternative to conventional Si-based nonvolatile memory. However, most of research interests have only concentrated on developing new organic materials or optimizing device structures. But, the essential step for practical memory applications is accurately detecting resistance states of individual memory cells in cross-point array type integrated circuit. For this, we developed the hybrid-type one transistor-one resistor (1T-1R) and one diode-one resistor (1D-1R) devices consisting of inorganic switching components (p-MOSFET and Schottky diode) and organic memory components (bipolar and unipolar switching memory)

유기물 기반의 저항 변화형 메모리는 기존 반도체 기반의 비휘발성 메모리를 대체할 수 있는 유망한 차세대 메모리 소자로서 관련 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그렇지만 대부분의 연구 관심은 새로운 물질을 개발하거나 소자 구조를 최적화시키는 단계에만 집중되어 있다. 그러나 실제 이런 유기

메모리의 상용화를 위한 중요한 단계는 어레이 구조로 집적화된 메모리에서 개별적인 셀들의 읽기 과정을 정확하게 수행하는 것이다. 이를 위해 우리는 무기 스위칭 부품(모스 전계 효과 트랜지스터와 쇼트키 다이오드)과 유기 메모리 부품(바이폴러와 유니폴러 스위칭 메모리)으로 구성된 하이브리드 유형의 1T-1R과 1D-1R 소자들을 개발하였다.

## 서론

일반적으로 유기 재료는 가격이 매우 싸고 휘어지는 기판을 사용하는 대면적 프린팅 공정에 적용가능하기 때문에 미래 플렉서블 전자소자의 핵심(예를 들면, 유기 발광 다이오드, 유기 트랜지스터, 유기 태양전지) 재료로서 사용될 수 있다. 반면 정보 저장관련 전자제품에 필수적으로 내장되어 있는 플로팅 게이트 구조의 플래시 메모리는 제조 기술상의 어려움뿐만 아니라 소자 집적화의 한계를 드러내고 있으며 이런 제약들이 차세대 정보 저장매체의 개발을 앞당기고 있는 실정이다. 현재까지 개발된 여러 차세대 메모리 후보군들(예를 들면, FeRAM, MRAM, PRAM, ReRAM, PoRAM) 중에서도 유기 메모리(PoRAM)는 다른 유기 기반의 전자소자와 마찬가지로 상당히 유망한 차세대 메모리로서 관심을 받고 있다. 일반적으로 유기 메모리는 비휘발성 정보 유지 능력, 낮은 구동 전압, 빠른 스위칭, 3차원 적층 가능성과 같은 다양한 장점들을 가지고 있으며 이런 장점들은 미래 고성능 메모리소자로서 응용될 가능성을 더욱 증가시키고 있다.

그림 1에서 볼 수 있는 것처럼 유기 메모리는 소자구조, 유기 재료, 구동 메커니즘, 전기적 특성의 차이에 따라 커패시터(capacitor), 트랜지스터(transistor), 레지스터(resistor) 3가지 유형으로 구분될 수 있으며 특별히 이 글에서는 레지스터 유형 유기 메모리 소자에 집중하여 설명하고자 한다. 레지스터 유형의 유기 메모리는 유기 저항 변화형 메모리로 명명되어 왔으며 최초 Yang Yang(UCLA) 그룹의 보고 이후로 관련 연구들이 활발하게 진행되어 왔다.<sup>[3]</sup> 이런 유형의 메모리는 인가된 외부 전압의 크기에 의해 쌍안정(bistable) 저항상태(즉, 고저항 또는 저저항 상태)를 만들 수 있고 결국 저항값의 차이를 이용하여 “0”과 “1”을 구분하는 방식이다. 한편

### 저자약력

조병진은 2009년에 광주과학기술원 이탁희 교수 연구실에서 유기 메모리 관련 연구로 석사학위를 취득하였다. 현재는 동일한 연구실에서 박사과정을 수행하고 있다. (bjcho@gist.ac.kr)

김태욱 박사는 2009년에 광주과학기술원 이탁희 교수 연구실에서 박사학위를 취득한 후 현재는 University of Washington에서 박사후 연구원으로 재직 중이며 유기전자소자 분야에서 연구를 수행하고 있다. (twkim77@u.washington.edu)

이탁희 교수는 서울대학교 물리학과에서 학사, 석사과정을 마치고, 2000년에 미국 퍼듀대학교에서 물리학 박사학위를 받았다. 2004년부터 현재는 광주과학기술원 신소재공학부에서 부교수로 있으며, 분자전자소자, 유기메모리소자, 반도체나노와이어 등 나노전자소자 분야에 연구를 하고 있다. 2007년부터 중견연구자 도약연구(국가지정연구실, NRL)를 수행하고 있다. (tlee@gist.ac.kr)

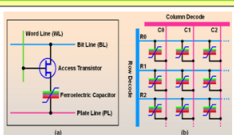
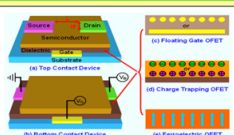
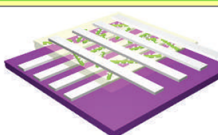
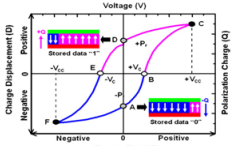
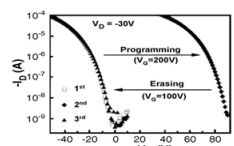
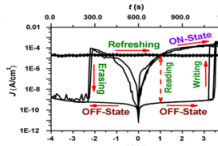
Type	Capacitor-type	Transistor-type	Resistor-type
Device structure			
Organic materials	Ferroelectric polymer: (a) PVDF or P(VDF-TrFE) (b) Odd nylons (c) Cynopolymers	(a) Semiconductor materials: $\pi$ -Conjugated polymer (b) Gate insulators. Inorganic insulators, discrete metal nanoparticles, polymer dielectrics, ferroelectric polymers	(a) Insulating polymers (b) Semiconducting polymers (c) Conductive materials (d) Composite materials
Mechanism	Permanent electric polarization that can be repeatedly switched between two stable states	Charge storage or polarization in OFET leading to a shift of threshold voltage or hysteresis	Electrical bistability induced by (a) a change in carrier concentration (b) a change in charge mobility (c) a change in both
Electrical characteristic			

Fig. 1. Classification of organic memory device: capacitor-type, transistor-type, and resistor-type.<sup>[1,2]</sup>

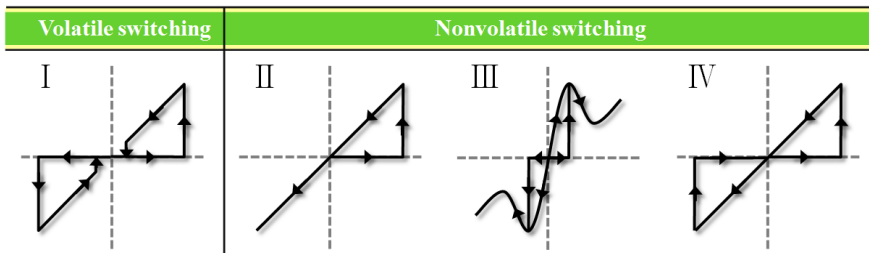


Fig. 2. I-V curves of volatile switching(I) and nonvolatile switching(II: WORM[write-once-read-many]-type, III: unipolar-type, and IV: bipolar-type).

저장된 정보의 휘발성 유무는 실제 메모리의 응용 범위를 한정하는 매우 중요한 메모리 파라미터이며 그림 2에서 보는 바와 같이 저항 변화메모리에서는 인가 전압이 제거된 후에도 저저항 상태의 지속 여부에 따라 휘발성(I) 또는 비휘발성(II, III, IV) 메모리로 각각 구분될 수 있다.

실질적으로 대부분의 유기 메모리는 비휘발성 정보 유지 능력을 가지고 있으며 이런 특성은 상용화 가치 측면에서 매우 유리한 특징이라고 할 수 있겠다. 또한, 구조적인 측면에서 상하부 전극이 서로 교차되고 유기 재료가 메모리 저장 층으로서 중간에 삽입된 교차점 배열 형태(cross-point array type)로서 쉽게 집적화할 수 있는 장점을 가지고 있다.(그림 1의 resistor type의 device structure 참조)

하지만 기존의 유기 저항 변화형 메모리들은 오직 새로운 재료의 개발이나 소자 구조 최적화 같은 초기 연구단계에 머물러 있으며 실제 교차점 배열 형태로 집적화된 소자의 완벽한 작동은 매트릭스(matrix) 내에서 셀간 신호 간섭 현상 없이 임의 셀의 정보 상태를 정확하게 읽는 과정을 필요로 한

다. 일반적으로 교차점 배열 형태로 집적화된 전자소자는 저저항을 가진 이웃 셀들을 통한 누설전류나 과도 전류로 인해 필연적으로 신호 간섭 현상이 발생하며 이런 현상은 크로스 토크(cross-talk)라고 불리운다. 실질적으로 임의로 선택된 특정 셀의 읽기 과정을 방해하여 정보 판독 오류를 일으키므로 실제 메모리 소자의 상용화 측면에서 반드시 제거되어야 한다. 이런 문제를 해결하고자 2007년 ITRS 로드맵은 다이오드나 트랜지스터 같은 반도체 스위칭 소자와 결합된 형태의 하이브리드 유기 메모리 구조를 제안하였다.<sup>[4-6]</sup> 따라서 우리는 이 글에서 one transistor-one resistor (1T-1R)과 one diode-one resistor (1D-1R)로 알려진 하이브리드 소자들의 구동원리와 전기적 특성에 대해서 자세하게 기술하고자 한다.

## 본 론

### 1. 1T-1R 하이브리드 소자

현재까지는 유기물 기반의 트랜지스터는 공정상의 한계점과 낮은 소자 성능으로 인해 유기 메모리와 결합시 기술, 성능 측면에서의 심각한 문제점들을 야기시킬 수 있다. 이런 이유로 실리콘 기반의 모스 전계효과 트랜지스터(p-MOSFET)와 결합된 형태의 하이브리드 유기 메모리 구조가 한 가지 대안이 될 수 있다.

그림 3(a)는 이런 1T-1R 하이브리드 소자의 모식도와 광학 사진이고, 그림 3(b)는 1비트 셀(one-bit cell)을 구성하고 있

#### REFERENCES

- [1] Q.-D. Ling, D.-J. Liaw, C. Zhu, D. S.-H. Chan, E.-T. Kang and K.-G. Neoh, Prog. Polym. Sci. **33**, 917 (2008).
- [2] R. J. Tseng, C. Tsai, L. Ma, J. Ouyang, C. S. Ozkan and Y. Yang, Nat. Nano. **1**, 72 (2006).
- [3] L. P. Ma, J. Liu and Y. Yang, Appl. Phys. Lett. **80**, 2997 (2002).
- [4] International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS, <http://www.itrs.net/Links/2007ITRS/Home2007.htm>.
- [5] T.-W. Kim, H. Choi, S.-H. Oh, G. Wang, D.-Y. Kim, H. Hwang and T. Lee, Adv. Mat. **21**, 2497 (2009).
- [6] B. Cho, T.-W. Kim, S. Song, Y. Ji, M. Jo, H. Hwang, G.-Y. Jung and T. Lee, Adv. Mat. **22**, 1228 (2010).

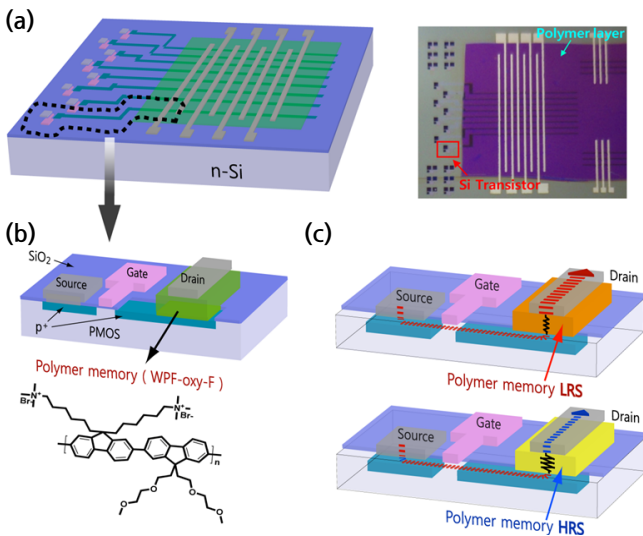


Fig. 3. (a) Schematic and optical image of 1T-1R devices. The region with the black dotted line indicates p-MOSFET (1T) and an organic memory (1R). (b) Schematic of a single 1T-1R device and chemical structure of WPF-oxy-F. (c) Schematics of basic operation in the 1T-1R device.<sup>[5]</sup>

는 1T-1R 소자의 구조와 유기 층에 사용된 폴리플루오렌 유도체(polyfluorene derivative)의 화학적 구조를 보여준다. 그림 3(c)는 서로 다른 저항 상태로 구성된 유기 메모리 저항에 따라서 최종적으로 1T-1R 소자의 전류 흐름이 어떻게 다른지를 도식적으로 표현한 것이다. 즉, 트랜지스터의 소스에서 드레인 전극으로 흐르는 전류는 게이트 전압의 크기뿐만 아니라 유기 메모리 소자의 저항 변화에 의해 상당한 영향을 받는다.

그림 4(a)와 4(b)는 모스 전계 효과 트랜지스터와 유기 메모리 소자 각각의 전류-전압(I-V) 특성을 나타내고 있다. 그림 4(a)에서 볼 수 있듯이 게이트 전극에 음극 전압을 인가해 주면 채널 영역에 양공으로 구성된 반전층이 형성되어 소스와 드레인 전극 간에 고전도상태가 유도되고 이는 전형적인 p-MOSFET의 출력 특성(transfer characteristics)이다. 그림 4(b)는 서로 다른 극성의 전압 조건하에서 구동되는 바이폴라 스위칭(그림 2의 IV 참조)의 특성을 나타내고 있으며 저항 변화의 메커니즘은 소위 SCLC(space-charge-limited current)와 filamentary model에 의해 설명될 수 있다.<sup>[7]</sup> 작동 과정을 순차적으로 설명하면, 대략 3 V 근처에서 고저항 상태에서 저저항 상태로 변경되는 쓰기 과정이 수행되며 -2 V 지점에는 다시 원래의 고저항 상태로 되돌아가는 지우기 과정이 나타나고 있다. 이런 유형의 메모리는 비휘발성인 동시에 가역적인 스위칭 특성을 보여준다. 반면 그림 4(c)는 트랜지스터와 직렬로 연결된 저저항 상태를 가진 유기 메모리의 전기적 특성을 보여준다. 오직 단일 트랜지스터 소자에서 측정

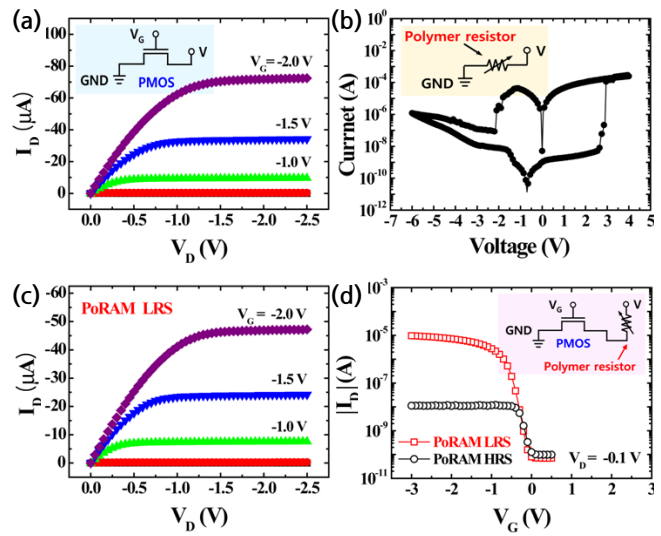


Fig. 4. (a)  $I_D$ - $V_D$  characteristics of the p-MOSFET device and its circuit diagram. (b) I-V characteristics of organic memory device and its circuit diagram. (c)  $I_D$ - $V_D$  characteristics of the 1T-1R device. (d)  $I_D$ - $V_D$  characteristics of the 1T-1R device controlled by the resistance state of organic memory device.<sup>[5]</sup>

된 I-V 곡선(그림 4(a) 참조)과 거의 유사함을 보여주고 있으며 저저항 상태의 유기 메모리는 트랜지스터의 구동에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. 하지만 트랜지스터 채널과 유기 메모리에서의 직렬 저항(series resistance) 때문에 포화전류는 약간 감소하는 경향을 보여주었다. 그러나 그림 4(d)에서 볼 수 있는 것처럼 유기 메모리 소자가 고저항 상태일 때에는 소스 전극으로부터 드레인 전극으로 유출되는 포화전류는 유기 메모리 저항에 의해 상당히 억제되어 약 10 nA까지 급격하게 감소함을 알 수 있었다. 결론적으로 1T-1R 하이브리드 소자의 전기적 특성은 1R(유기 메모리) 저항의 크기에 따라 상당히 변화하였다.

## 2. 1D-1R 하이브리드 소자

앞서 언급한 것처럼 매트릭스 내에서 발생하는 크로스 토크 현상을 없애기 위해서는 트랜지스터나 다이오드 같은 스위칭 소자와의 결합은 필수적이다. 하지만 1T-1R 소자에 비하여 다이오드를 포함하고 있는 1D-1R 구조는 더 좁은 면적을 차지하고 소자 제작 공정이 훨씬 단순하다는 측면 때문에 더 선호되는 경향이 있다. 이에 따라 최근에 유기 다이오드와 결합된 WORM 스위칭 소자와 바이폴라 스위칭 소자들의 전

## REFERENCES

- [7] T.-W. Kim, S.-H. Oh, H. Choi, G. Wang, H. Hwang, D.-Y. Kim and T. Lee, Appl. Phys. Lett. **92**, 253308 (2008).

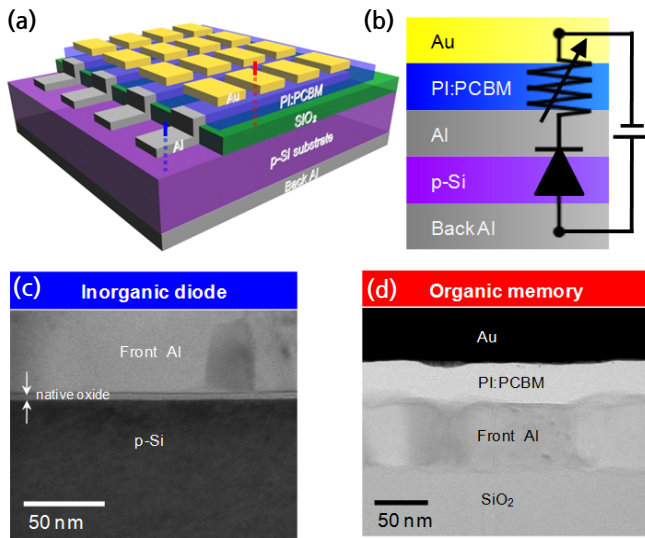


Fig. 5. (a) A schematic of 1D-1R hybrid-type memory devices. (b) A schematic of the layered structure and an electronic circuit diagram of the 1D-1R device. (c) A TEM image of an inorganic Schottky junction diode (across the blue line in (a)). (d) A TEM image of the organic memory (Al/PI:PCBM:Au) (across the red line in (a)).<sup>[6]</sup>

기적 특성 평가가 이루어져 왔다.<sup>[8,9]</sup> 하지만 이런 WORM 유형의 메모리 소자들은 일단 정보가 저장되면 전기적으로 저장된 정보를 지울 수 없는 치명적인 단점을 가지고 있다. 실제 기존의 플래시 메모리를 대신하여 쓰기와 지우기 과정을 가역적으로 실행할 수 있는 1D-1R 소자를 개발하기 위해서는 높은 전류 밀도와 정류비를 나타내는 다이오드와 유니폴라 스위칭(unipolar switching, 그림 2의 III 참조) 특성을 가지고 있는 유기 메모리가 서로 결합되어야 한다.

이를 위해 우리는 무기 쇼트키 다이오드와 유기 저항 변화형 메모리가 결합된 유기 하이브리드 유형의 1D-1R 소자를 개발하였다. 이런 하이브리드 소자는 집적화를 위한 교차점 배열 형태의 메모리 구조에 응용될 수 있으며 궁극적으로 크로스 토크 현상을 제거하여 정보 판독 오류를 최소화하는데 적용된다. 그림 5(a)는 최종 완성된 1D-1R 소자의 3차원 모식도를 나타내고 그림 5(b)에서 볼 수 있는 것처럼 실제 무기 쇼트키 다이오드는 오믹 접합층(고온 어닐링 과정이 추가된 Back Al), p형 실리콘 반도체 기판(p-Si), 쇼트키 접합층(Al)으로 구성되어 있으며 실제 쇼트키 접합은 p-Si와 Al의 일함수 차이에 의해 형성된다.<sup>[10]</sup> 이미 완성된 다이오드 위에 폴리이미드(polyimide)와 PCBM이라고 불리는 분자의 혼합 용액을 스핀코팅하여 메모리 저장층을 완성하고 다시 상부 전극을 증착하면 최종 1D-1R 소자가 완성된다. 그림 5(c)와 5(d)는 FIB 공정을 통해 만들어진 다이오드와 메모리 소자 각각의 파단면을 투과전자현미경(TEM)을 통해 본 그림이다.

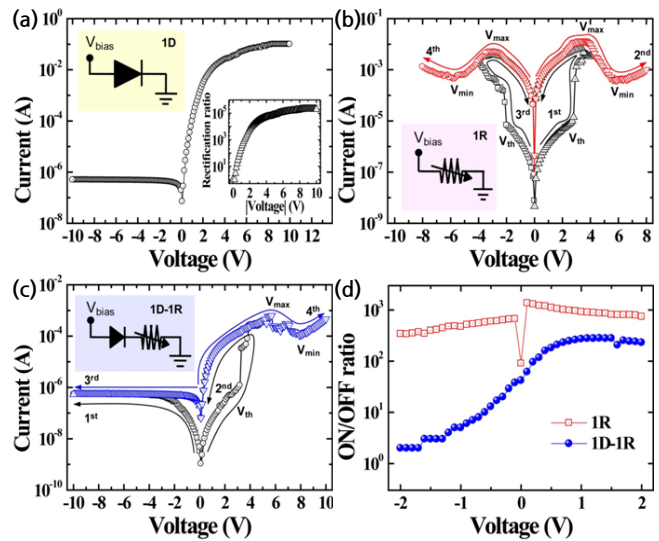


Fig. 6. (a) I-V characteristics and circuit diagram (left inset) of an inorganic Schottky diode. The right inset shows the rectification ratio as a function of voltage. (b) I-V characteristics of an organic resistive memory and its circuit diagram (inset).  $V_{th}$ ,  $V_{max}$ , and  $V_{min}$  indicate the threshold voltage, the voltage at the local current maximum point, and the voltage at the local current minimum point, respectively. (c) I-V characteristics and circuit diagram (inset) of a 1D-1R memory device. (d) Comparison of the ON/OFF ratios for 1R and 1D-1R devices as a function of the applied voltage.<sup>[6]</sup>

실제 쇼트키 접합층에는 자연 산화층이 중간에 존재했으며 유기 메모리를 구성하고 있는 각각의 유기 층들은 잘 분리되어 적층되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

그림 6(a)에서 볼 수 있듯이 유기 하이브리드 비휘발성 메모리 소자에 이용되는 스위칭 다이오드의 정류 특성은 I-V 곡선을 통해 확인할 수 있고  $\pm 2.3$  V 근처에서  $10^4$  정도로 상당히 큰 정류비를 보여주고 있으며 이는 PN 접합 다이오드나 유기 다이오드와 비교하여 상당히 우수한 결과이다. 역방향 누설 전류를 효과적으로 억제하는 동시에 순방향에서의 큰 저항비를 가지는 비휘발성 메모리 소자를 구현하기 위해서는 이런 고성능 다이오드는 필수적이다. 그림 6(b)는 전형적인 유니폴라 스위칭 특성을 보여주고 있으며 전압 방향에 상관없이 대칭적인 I-V 특성을 나타낸다. 첫 번째(1<sup>st</sup>) I-V 곡선에서 보이는 것과 같이 전류는 문턱전압( $V_{th}$ )에서 상당한

REFERENCES

[8] H.-T. Lin, Z. Pei, J.-R. Chen and Y.-J. Chan, IEEE Electron Device Lett. **30**, 18 (2009).  
 [9] E. Y. H. Teo, C. Zhang, S. L. Lim, E.-T. Kang, D. Chan and C. Zhu, IEEE Electron Device Lett. **30**, 487 (2009).  
 [10] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices* (John Wiley & Sons, New Jersey, 1981).

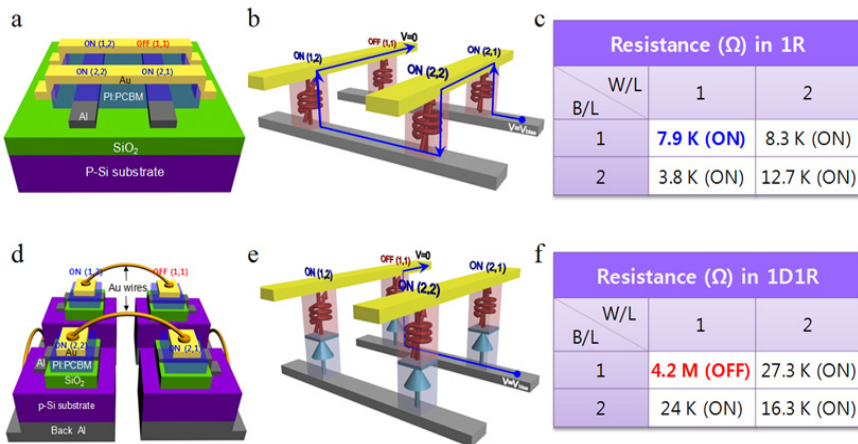


Fig. 7. (a-c) The reading process of the 1R array-type memory device. (a) Schematic of the 1R device. (b) Schematic illustrating current leakage path during reading of an OFF (1,1) cell (c) Resistance values at 1 V of each cell in the 1R device. The (1,1) cell was misread as an ON signal due to interference from neighboring cells during reading. (d-f) The reading process of the 1D-1R array-type memory device. (d) Schematic of the 1D-1R device, which is made of four 1D-1R unit cells that are connected by Au wires. (e) Schematic illustrating current flow during reading of an OFF (1,1) cell. (f) Resistance values at 1 V of each cell in the 1D-1R device. The (1,1) cell was accurately read as an OFF signal without the cross-talk problem.<sup>[6]</sup>

증가를 보이면서 정보 쓰기 과정이 수행되고 두 번째( $2^{nd}$ ) 전압인가 조건에서는 저저항 상태를 계속 유지하다가 최대전류점( $V_{max}$ ), 음성미분저항(Negative Differential Resistance), 최소전류점( $V_{min}$ )을 순차적으로 지난 후 저저항 상태로 다시 회복되는 지우기 과정이 수행된다. 이런 스위칭 특성은 Simmons and Verderber 그리고 Bozano *et al.*에 의해 제안되었던 전하 포획 메커니즘과 매우 관련 있는 것으로 알려져 있다.<sup>[11-13]</sup> 그림 6(c)는 최종 1D-1R 하이브리드 소자의 I-V 특성을 나타내고 있다. 순방향에서는 고저항과 저저항이 명확히 구분되는 반면에 역방향에서는 정류 효과로 인해 상당히 감소된 전류값을 보여주었다. 이런 현상은 그림 6(d)에서 볼 수 있는 것처럼 1R과 1D-1R 소자의 전압에 따른 저항비(고저항/저저항) 곡선을 비교함으로써 다시 한번 확인되었다.

그림 7은 1R(그림 7a,b,c)과 1D-1R(그림 7d,e,f) 매트릭스 소자들의 정보 판독 과정을 비교 평가한 것이다. 1R 소자의 경우에는 고저항 상태의 셀을 읽는 과정 중에 근접 셀들이 저저항 상태로 구성되어 있으면 이런 셀들을 통해서 누설전류가 흐르게 되며 원래의 저항상태를 정확하게 판별할 수 없게 만든다. 반면에 1R과 동일한 정보 저장 상태로 구성된

1D-1R 소자의 경우에는 근접 셀들이 저저항 상태임에도 불구하고 선택된 고저항 상태의 셀을 정확하게 판독하는 것이 가능하다. 이것은 기존 1R 소자에서 발생하는 누설전류가 본 연구에서 도입된 무기 쇼트키 다이오드의 정류 특성에 의해서 크게 억제되었기 때문에 가능하였다.

결론

지난 몇 년간 유기 메모리는 기존 실리콘 기반의 메모리를 대체할 수 있는 미래 전자소자의 핵심 정보 저장매체로서 각광을 받아 왔으며 이에 부응하여 관련 연구들이 활발히 진행되어 왔다. 그럼에도 불구하고 이런 유기 저항 변화형 메모리 관련 기술들은 새로운 유기 재료의 개발이나 소자 구조 최적화 같은

선행 연구단계에만 머물러 왔고, 실제적으로 매트릭스 형태로 집적화될 소자 내에서 발생하는 크로스 토크 문제로 인해 상용화에 근본적인 문제점을 가지고 있었다. 이러한 문제의 해결책으로, 이 글에서는 다이오드나 트랜지스터 같은 반도체 스위칭 소자와 결합된 하이브리드 형태의 유기 메모리 소자의 제작과 메모리 소자의 구동 원리 및 전기적 특성에 대해서 상세히 기술하였다. 이런 형태의 메모리 소자들은 읽기 능력이 향상된 고집적 메모리 소자를 가능하게 하며 궁극적으로 차세대 유기 메모리 관련 기술의 발전에 상당한 공헌을 할 수 있을 것으로 기대해 본다.

REFERENCES

[11] J. G. Simmons and R. R. Verderber, Proc. R. Soc. London, Ser. A **301**, 77 (1967).  
 [12] L. D. Bozano, B. W. Kean, M. Beinhoff, K. R. Carter, P. M. Rice and J. C. Scott, Adv. Funct. Mat. **15**, 1933 (2005).  
 [13] L. D. Bozano, B. W. Kean, V. R. Deline, J. R. Salem and J. C. Scott, Appl. Phys. Lett. **84**, 607 (2004).