

분자 전자 소자 (Molecular Electronics) 연구 경향



• 이탁희 •

Yale 대학
전자공학과 연구원

1. 서 론

현재의 microelectronics 산업은 잘 알려진 Moore의 법칙(그림 1)과 같이 일정 공간에 얼마나 많은 소자를 집어넣을 수 있는가 하는 고집적화 기술로 평가되고 있으며 계속적인 발전을 거듭하고 있다 [1]. 하지만 이러한 집적화 증가 추세는 10-15여년 후에는 그 한계에 다다를 것으로 예측되고 있다. 그 이유로는 전자 소자가 소형화되어 나노미터 수준까지 도달하면 양자화 효과에 의한 터널링 현상으로 인해서 전자 소자가 지녀야 할 기본 성향을 잃어버리는 원리적인 차원에서의 한계, 그 외에도 나노미터 수준에서의 전자 소자의 특성을 결정하도록 전기적 특성을 제어해야 하는 기술적인 한계 등이 있다 [2]. 뿐만 아니라, CMOS(complementary metal-oxide semiconductor)를 바탕으로 한 반도체 기술 역사에 의하면, 지난 30여년간 고집적화가 될수록 반도체 소자 제작에 필요한 설비 시설 비용 또한 급격히 증가해 오고 있다(이것을 Moore의 제 2 법칙이라고 부른다. 그림 2). 현재의 고집적화 추세가 미래에도 꾸준히 계속될 경우 2010년이 되면, 소자 제작을 위한 시설 비용이 US 달러로 \$50 billion(50조원)이나 소요될 것으로 예상되고 있다.

현재 사용되고 있는 lithography에 근거한 반도체 고집적화 기술의 한계를 예측하면서, 이를 극복할 수 있는 해결책으로 분자 전자 소자(molecular electronics), 양자 컴퓨터(quantum computer), 전자 스펀 소자 등의 새로운 기술들이 제안되었다. 그림 3은 이러한 몇 가지의 대체 기술들과 실리콘 CMOS를 바탕으로 한 기술과의 집적도, 비용, 및 전산 처리 속도 측면에서 그 성능을 예측 비교한 ITRS(International Technology Roadmap for Semiconductors) 도표이다 [3]. 이 도표에 의하면, 분자 전자 소자의 경우는 고집

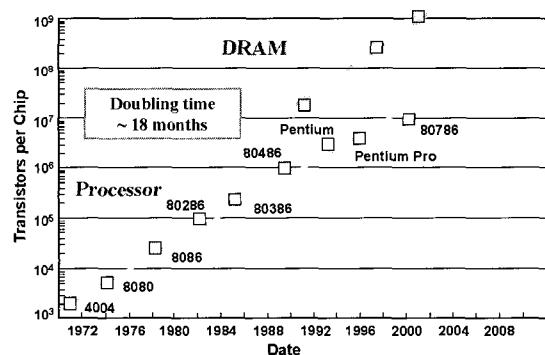


그림 1. Moore의 법칙: 반도체 전자 소자의 집적도 발달 경향.

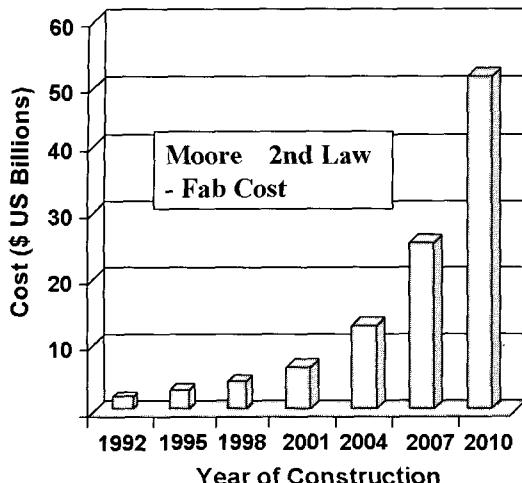


그림 2. Moore의 제 2 법칙:반도체 설비 비용 증가 경향.

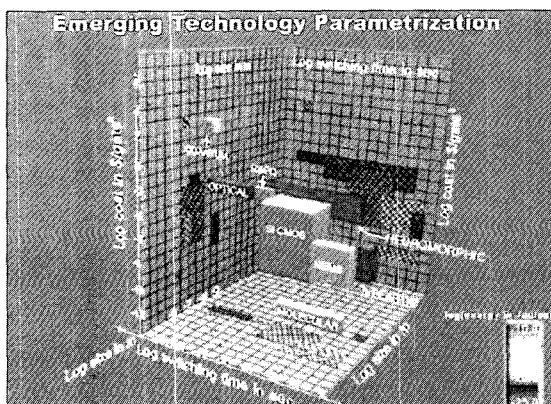


그림 3. 실리콘 CMOS 기술과 다른 고집적화 기술들과의 예측 비교도(International Technology Roadmap for Semiconductors, 2001 Edition)[3].

적, 저비용의 장점과 저속도의 단점을 가질 것이라고 예상되고 있다.

분자 전자 소자 연구의 기본 개념은 유기 분자들을 microelectronics 전자 소자로 이용하는 데 있으며, 지난 10여년간 이론적 발전과 실험적 검증을 통해서, 현재의 기술력으로는 비록 미래의 상업화에 대해서는 예측이 쉽지 않으나, 그 실현 가능성의 전망이 더해 가고 있으며 활발한 연구가 되어오고 있는 실정이다[4-6].

분자 전자 소자는 1974년 Aviram과 Ratner의 D(electron donor)-(barrier)-A(electron acceptor) 형식의 하나의 유기 분자가 마치 반도체 전자 소자의 하나인 p-n junction처럼 다이오드(diode)로 사용될 수 있다는 제안에서 시작하였다[7]. 하지만, 이러한 이론적 제안과는 달리, 현실적인 소자 제작 상의 어려움으로 실험적으로 구현하는 데는 상당한 기간이 소요되었다. 최근에서야, Langmuir-Blodgett 방식으로 제작된 유기 분자 layer에서 다이오드 현상이 가능하다는 것을 보여주었다[8]. 비슷한 시기에, Reed 그룹에서는 소위 break junction 기술을 이용하여 self-assembly 방식으로 제작된 하나의(혹은 몇 개의) 유기 분자 사이로 전류를 흐르게 할 수 있다는 것을 보여주었다 [9]. 그 이후로, 현재까지 유기 분자들로 전선, 다이오드, 스위치(switch)[10, 11], 메모리(memory)[12, 13] 등 다양한 전자 소자들을 실험적으로 구현되었다.

분자 전자 소자는 유기 분자의 크기에 기본하므로 미래의 고집적화 기술로 평가받고 있다. 특히 분자 전자 소자는 유기 분자의 오랜 기간 동안 축적된 화학적 합성 기술과 화학적인 결합 특성으로 저비용으로도 원자 크기만큼이나 정확하게 소자의 배열이 가능하다. 분자 전자 소자는 고직접화뿐만 아니라 저비용, 고효율 기술로 갈수록 시설 설비 면에서 고비용화 추세인 현재 반도체 기술의 보완적인(혹은 대체적인) 기술 가능성으로 그 연구가 활발히 진행되고 있으며, Science 학술지는 분자 전자 소자 분야를 “Breakthrough of the year 2001”로 지정하였다[14]. 하지만 현재의 분자 전자 소자 연구는 여전히 microlithography 기술에 의한 입출력 회로 배선에 의존하고 있으며, 유기 분자들로 채워질 나노미터 크기의 영역은 흔히 고비용, 저효율 기술인 e-beam lithography에 의존하고 있는 실정이다. 이 논문에서는 분자 전자 소자의 최근의 연구 경향과 상용화에 있어서의 문제점과 전망에 대해서 기술하고자 한다.

2. Molecular Self-Assembly

유기 분자 layer는 self-assembly 방식과 Langmuir-Blodgett 방식으로 흔히 제작된다[15]. 특히, self-

assembly 방식(그림 4)으로 제작되는 유기 분자들은 기체판(substrate) 표면에 정렬된 layer를 이루게 되는데, 이를 self-assembled monolayer(SAM)라고 부른다 [15, 16]. 가령, gold substrate를 alkanethiol 유기 분자들이 든 용액 속에 담근 후 몇 시간이 지나면, 그림 5에서 보여지는 scanning tunneling microscopy(STM) 사진에서처럼 $(\sqrt{3}/\sqrt{3})R30^\circ$ 구조의 정렬된 분자 layer를 이루게 된다[16]. 이 경우에, 유기 분자의 thiol 그룹과 gold 기체판 표면과의 화학적 결합 작용(chemisorption), 그리고 이웃 분자들과의 상호 작용(van der Waals 힘)으로 이와 같은 정렬된 구조를 이루게 된다. Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR) 등의 연구 결과로 alkanethiol 분자는 gold 기체판과 약 30° 각도로 경사진 구조를 이루게 된다고 보고가 되었다[17].

Alkanethiol($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{SH}$) 유기 분자는 가장 연구가 많이 된 유기 분자 중의 하나인데, 길이는 1-2나노미터 정도이며, 대략 8eV의 HOMO-LUMO energy gap(HOMO:highest occupied molecular orbital, LUMO:lowest unoccupied molecular orbital)을 가진 insulating 형식의 분자로 알려져 있다. 반면에, 소위 conjugated 형식의 분자들은 p orbital로 연결되어 있으며, electronic 구조가 delocalized 되어 있어서, alkyl 형식으로 연결된 분자들보다(가령, alkanethiol) 전도성이 뛰어

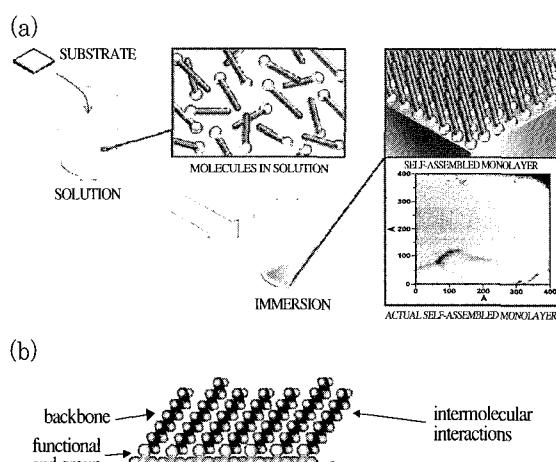


그림 4. (a) Self-assembled monolayer (SAM)가 형성되는 과정을 설명하는 그림
(b) 기체판 위에 형성된 SAM의 단면도.

나며 분자 전자 소자로 사용되기가 용이하다. 특히, 이러한 conjugated 형식의 분자 구조에 red-ox(reduction-oxidation) 그룹(group)을 첨가하거나, 다양한 그룹을 분자 끝부분에 화학적으로 합성 첨가함으로써, 유기 분자가 특정한 전기적 특성을 가지거나, 혹은 특정한 물질과만 화학적 반응 결합을 하도록 제어할 수 있다. 한 예로, Reed 실험실 그룹에서 polyphenylene 형식의 유기 분자에 다양한 그룹을 화학적으로 합성 첨가하여 스위칭 현상을 보여주었다[11].

비록 STM 연구 결과가 alkanethiol에 비해서, conjugated 형식의 유기 분자들에 대해서는 활발하게 보고되고 있지는 않으나, 그림 6에서와 같이 잘 정렬된 [4-(phenylethynyl)-phenylethynyl]-benzenethiol self-assembled monolayer가 형성되었음을 볼 수 있다[18]. 그리고, gold 기체판과 5 미만의 각도로 경사진 구조

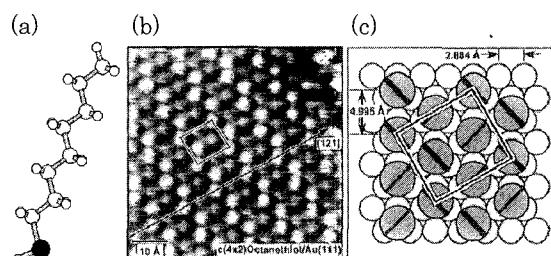


그림 5. Au(111) 표면에 형성된 octanethiol (a) self-assembled monolayer를 찍은 STM 사진 (b)과 설명도 (c). Reprinted from[16], G. E. Poirier, Chem. Rev. Vol. 97, p. 1117(1997).

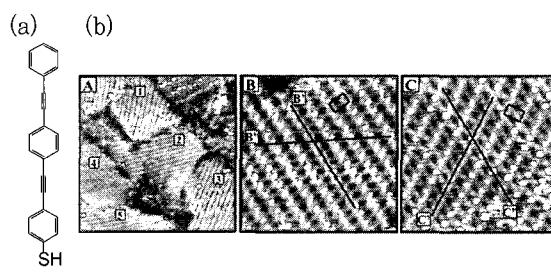


그림 6. (b) Au(111) 표면에 형성된 4-[4'-(phenylethynyl)-phenylethynyl]-benzenethiol (a) self-assembled monolayer를 찍은 STM 사진(A: 300 Å × 300 Å), (B와 C: 80 Å × 80 Å). Reprint from[18], G. Yang et al., J. Phys. Chem. B, Vol. 104, p. 9059(2000).

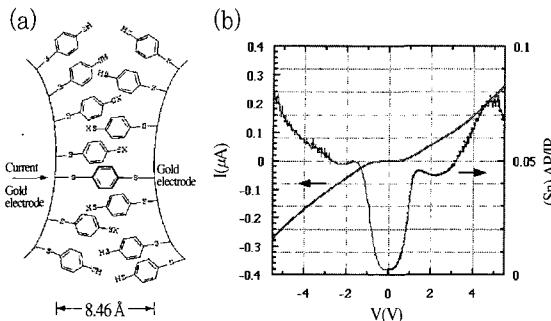


그림 7. (a) Break junction 기술의 설명도.
 (b) Benzene-1,4-dithiolate 유기 분자의 전류-전압 특성 결과.
 Reprinted from[9], M. A. Reed, et al., Science, Vol. 278, p. 252(1997).

를 이루게 된다고 보고가 되었다[18].

3. 분자 전자 소자의 전기적 특성 연구

현재의 분자 전자 소자 기술은 유기 분자들의 전기적 특성 연구에서부터 시작하고 있다. 전기적 특성 연구에서 가장 어려운 점은 소자 제작에 있다. 예를 들어 분자 전자 소자의 전기적 특성 연구는 주로 전압을 걸어 주었을 때 반응하는 전류 현상에 바탕을 두는데, 이러한 전기적 특성을 측정하기 위해서 1-2 나노미터 길이의 유기 분자의 양 끝에 금 속 전극(metal contact)을 만들어 주어야 한다. 현재 분자 소자 특성 연구에 적합한 소자 형식(testbed)의 개발에 많은 연구가 되고 있고, 다양한 소자 형식들이 소개가 되었다. 아래에서 현재까지 소개된 self-assembly 방식으로 제작된 몇 가지 분자 전자 소자 형식과 측정된 전기적 특성에 대해서 설명하고자 한다.

3.1 Mechanically controllable break junction

분자 전자 소자의 선구적인 연구 결과로 평가되는 실험으로, Reed 그룹에서 그림 7에서처럼 break junction 기술을 이용하여, 전도성을 띤 하나의(혹은 몇 개의) benzene-1,4-dithiolate 유기 분자 사이로 전류-전압 특성을 측정하여, Coulomb gap 혹은 전극의 Fermi level과 molecular orbital level과의 mismatch로

해석될 수 있는 0.7V 가량의 gap이 있음을 보여주었다[9]. 이 실험 연구 결과는 양자 화학적 이론 연구로 설명이 되었다[19]. 뿐만 아니라, 비슷한 기술로 여러 실험실에서 유사한 유기 분자들을 이용하여 전류-전압을 측정하였다[20, 21].

3.2 Scanning probe microscopy

Scanning tunneling microscopy(STM)는 분자 배열을 사진으로 찍을 수 있다는 특징으로 SAM 연구에 흔히 사용되었다. STM을 이용하여 Weiss 그룹에서 insulating의 alkanedithiol SAM에 삽입된 benzenedithiol 계

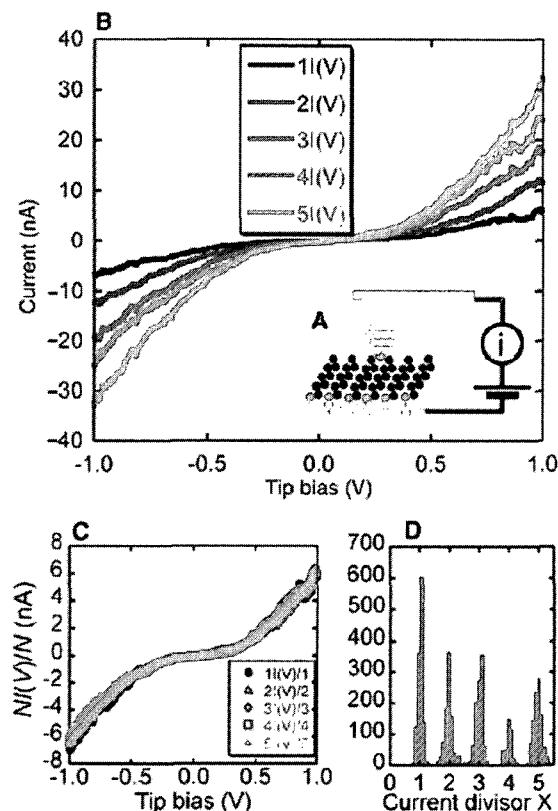


그림 8. 나노 입자/octanedithiol/Au 구조로 C-AFM 방법으로 측정한 전류-전압 결과.
 (A) 실험 설명도.
 (B) 대표적 다섯 개의 전류-전압 곡선.
 (C) (B)의 결과를 정수로 나누었음.
 (D) 나누는 약수의 histogram. Reprinted from [25], X. D. Cui et al., Science, Vol. 294, p. 571 (2001).

통의 conjugated 분자들이 alkanethiol 분자보다 전도성이 뛰어나다는 것을 보여주었다[22]. 그리고 비슷한 삽입 실험 방법으로, phenylene ethynylene 분자들이 스위칭 형상을 보임을 실험적으로 설명하였다[23]. 한편, Reifenberger 그룹에서 xylene-dithiol(HS-CH₂-C₆H₄-CH₂-SH) 유기 분자로 gold 나노 입자/xylene-dithiol SAM/Au 구조 형식을 제작하여 하나의 xylene-dithiol 유기 분자의 저항값을 $18 \pm 12\text{M}\Omega$ 으로 예측하였다[24]. 그리고, Lindsay 그룹에서는 비슷한 나노 입자/octanedithiol/Au 구조를 제작하여 conducting atomic force microscopy(C-AFM) 방법으로 전류-전압을 측정하였는데, 전류-전압 곡선이 기본 곡선의 정수배가 됨을 통해서, 하나의 octanedithiol 유기 분자의 저항값이 $900 \pm 60\text{M}\Omega$ 이 됨을 예측하였다(그림 8)[25].

3.3. Nanopore

그림 9(a)에서 설명된 소위 Nanopore라고 불리우는

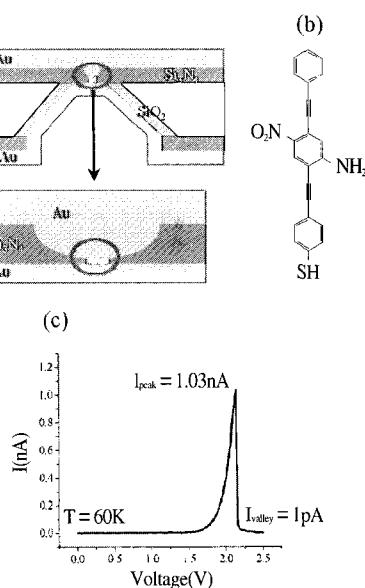


그림 9. (a) Nanopore 소자의 단면도 그림.
(b) 2-amino-4-ethynylphenyl-4-ethynylphenyl-5-nitro-1-benzenethiol 유기 분자
(c) NDR 특성을 보여주는 전류-전압 측정 결과. Reprinted from [11], J. Chen et al., Science, Vol. 286, p. 1550 (1999).

소자 형식을 이용하여 Reed 그룹에서는 다양한 분자 전자 소자의 특성을 연구하였다. 특히, nitroamine redox center가 든 2-amino-4-ethynylphenyl-4-ethynylphenyl-5-nitro-1-benzenethiol 유기 분자에서 negative differential resistance(NDR)으로 설명되는 스위칭 현상을 측정하였다[그림 9(b)][11]. 뿐만 아니라 비슷한 유기 분자들로 메모리 현상을 구현하였다[12].

3.4. Electromigration nanogap

Mechanically controllable break junction 구조와 비슷한 수평 구조로 그림 10의 삽입 그림에서 보여지는 바와 같이 electromigration 방법으로 nanogap 구조 형식의 제작이 가능하다[26, 27]. 특히 이 구조 형식은 gating 전극을 첨가할 수 있는 장점을 지니고 있어 최근에 연구 구조로 각광을 받고 있다. 예를 들어, McEuen/Ralph 그룹에서 $[\text{Co}(\text{tpy}-\text{(CH}_2)_5-\text{SH})_2]^{2+}$ 와 $[\text{Co}(\text{tpy-SH})_2]^{2+}$ 유기 분자의 전류-전압 특성을 측정하였는데, 상대적으로 긴 $[\text{Co}(\text{tpy}-\text{(CH}_2)_5-\text{SH})_2]^{2+}$ 유기 분자에서는 Coulomb blockade 현상을 보았고(그림 10), 짧은 $[\text{Co}(\text{tpy-SH})_2]^{2+}$ 유기 분자에서는 Kondo effect을 보았다. 비슷한 기술로 Park 그룹에서는 $[(\text{N}, \text{N}, \text{N}-\text{trimethyl-1,4,7-triazacyclononane})_2-\text{V}_2(\text{CN})_4(\text{m-C}_4\text{N}_4)]$ 유기 분자에서 Kondo effect를 보여 주었다[28].

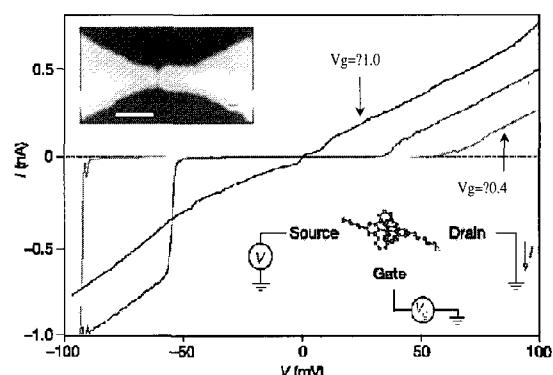


그림 10. Gate 전압 변화에 따른 $[\text{Co}(\text{tpy}-\text{(CH}_2)_5-\text{SH})_2]^{2+}$ 유기 분자에서 측정된 전류-전압 특성 결과. Gate 전압은 -0.4V 에서 -1.0V 까지, 간격은 0.15V . 위쪽 삽입 그림은 electromigration nanogap 구조의 AFM 사진(scale bar:100nm). 아래쪽 삽입 그림은 실험 설명도. Reprinted from[27], J. Park et al., Nature, Vol. 417, p. 722 (2002).

3.5. Cross-wire junction

Cross-wire 구조는 그림 11(a)에서와 같이 한 전선에 전류를 흘려 자기장을 걸어서 그 전선이 Lorentz 힘으로 움직여 두 전선이 유기 분자 layer를 사이에 두고 접촉되는 구조 형식이다[29, 30]. 이 방법으로 Kushmerick et al.은 dodecanedithiol(C12), oligo(phenylene ethynylene)dithiol(OPE), oligo(phenylene vinylene) dithiol(OPV) 등 다양한 유기 분자들의 전류-전압 특성을 조사하여, 분자 구조에 따른 전도성 변화를 연구하였다[그림 11(b)][29].

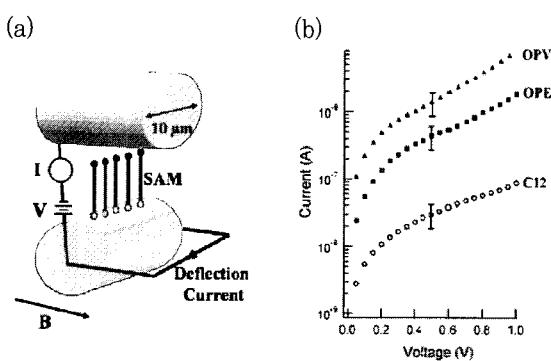


그림 11. (a) Cross-wire 구조 설명도.
(b) 세가지 유기 분자에서의 전류-전압 측정 결과. Reprinted from [29], J. Kushmerick et al., J. Am. Chem. Soc. Vol. 124, p. 10654(2002).

비슷한 cross-wire 구조로, Heath 그룹에서는 Lang muir-Blodgett 방식으로 제작된 catenane 유기 분자들을 cross-bar 구조 사이에 삽입하여 스위칭 현상을 보여주었다[10]. 최근에는, Williams 그룹에서 집적화된 cross-bar 구조를 이용하여 rotaxane 유기 분자들로 기억 소자 회로를 구현하였다(그림 12)[13]. 그림 12(b)는 e-beam lithography와 nanoimprint 기술로 제작한 집적화된 cross-bar 회로의 사진들이며, $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 영역 안에 64bit의 성능의 기억 소자(6.4 Gbit/cm^2)들이 들어있다.

4. 분자 전자 소자 연구의 전망

분자 전자 소자 기술의 상용화를 위해서, 무엇보다

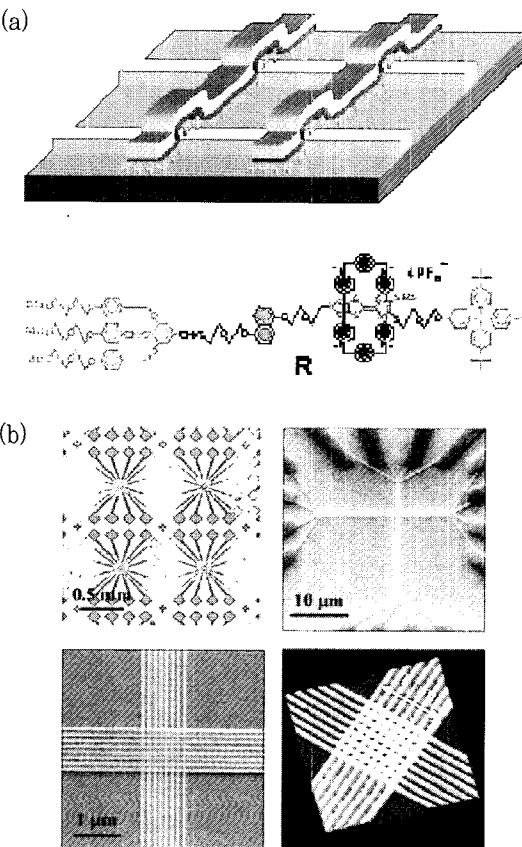


그림 12. (a) cross-bar 회로 구조 설명도. 아래쪽 그림은 rotaxane 유기 분자.
(b) 제작한 cross-bar 유기 분자 기억 소자 사진들. $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 안에 64 bit 성능의 기억 소자를 포함하고 있다. Reprinted from [13], Y. Chen et al., Nanotechnology, Vol. 14, p. 462 (2003).

도 응용 가치가 있는 나노 소자의 특정한 현상에 대한 충분한 이해가 선행되어야 할 것이다. 가령 현재 까지도 유기 분자가 어떠한 원인으로 스위칭 효과 혹은 기억 소자 효과를 나타내는지에 대해서 여러 그룹들간에 논쟁이 되고 있는 실정이다. 충분한 이해뿐만 아니라, 나노 소자의 현상에 대한 신뢰성(reliability) 및 반복성(repeatability), 산출율(yield) 또한 무시할 수 없는 중요한 사항이다. 흔히 분자 전자 소자의 획기적인 실험 결과들이 특정 실험실에서만 보고가 되어지고 다른 실험실에서는 반복 실험이 되어

지고 있지 않으며, 심지어는 같은 실험실 내에서 조차 반복이 어려운 실정이다. 이는 나노 소자를 이용한 전자 소자의 제작상의 어려움에 주로 기인하겠だ. 예를 들어 분자 전자 소자의 전기적 특성을 측정하기 위해서 흔히 1-2나노미터 길이의 유기 분자의 양끝에 금속 전극을 만들어 주어야 하는데, 대개의 경우는 두 개의 금속 전극이 서로 접촉하는 short circuit 문제가 발생하거나, 아니면 두 개의 금속 전극 사이의 간격이 유기 분자의 길이보다 길어서 생기는 open circuit 문제가 발생한다. 이는 산출율(yield)을 현저하게 저하시키는 요인으로 작용하고 있다[31, 32]. 이로 인하여 충분한 소자 제작 연구의 부족으로 분자 전자 소자 연구에 대하여 신뢰성(reliability)이 떨어지는 원인으로 작용하고 있다. 이전의 섹션에서 분자 소자 특성 연구에 적합한 다양한 소자 형식을 소개하였지만, 아직도 간편하고 신뢰할만한 방식이 제안되고 있지 않는 실정이다.

또 다른 문제점으로 표준화할 수 있는 유기 분자의 전기적 특성이 부족한 실정이다. 예를 들어, 유기 분자에서 예측되는 전류의 크기가 다양한 소자 형식에서 다른 값으로 측정되었다. 이는 junction 면적(그리고 분자 개수)에 대한 오차에서 기인하거나, junction 을 형성 시에 생기는 금속 전극의 영향으로 기인할 수 있다. 표준화 할 수 있는 유기 분자로는 가장 많은 연구가 되어 온 alkanethiol 분자를 들 수 있는데, 최근에 Whitesides 그룹[33], Frisbie 그룹[34], Reed 그룹[35] 등 여러 곳에서 연구가 되고 있다. 이러한 연구 결과들을 바탕으로 보면, alkanethiol 분자의 경우, 온도에 따른 그리고 분자의 길이에 따른 전류-전압의 특성 분석 결과로, 전류-전압 특성은 양자역학적 터널링 현상이 주된 현상이며, 그 외의 전기적 현상의 기본 특성들이(예를 들어, 터널링 전류에 대한 electrical barrier height, 터널링 전자의 effective mass, 터널링 현상의 decay coefficient (β) 값, 터널링 current density 등) 보고되고 있다. Alkanethiol에 대한 연구 결과는 유기 분자를 이용한 새로운 소자 형식의 검증 자료로 사용될 수 있으리라 기대된다.

그 외로 분자 전자 소자 분야에서 앞으로 더욱 연구가 되어야 할 부분으로 몇 가지 예를 들자면, (1) 금속 전극의 Fermi level과 유기 분자의 orbital과 위치

관계, 즉 energy band alignment 규명, (2) 전류-전압 특성에 영향을 끼치는 금속 전극과 유기 분자의 interface에 대한 연구, (3) 유용한 전자 소자 특성을 지닌 유기 분자들에 대한 철저한 이론적 그리고 실험적 검증 등을 들 수 있다.

특히 분자 전자 소자의 상용화를 위해서는 앞에서 제기한 문제점들의 극복뿐만 아니라, 분자 소자를 바탕으로 제안된 architecture[36, 37]들을 기본 삼아 개개의 유기 분자 소자들을 실제로 입출력 장치와 연계하여(interconnect/integration) 기억 연산 장치로 사용할 수 있도록 진행하여야 할 것이다.

5. 결 론

본 논문에서 최근까지 보고된 몇 가지 유기 분자 전자 소자의 구조와 그 전기적 특성에 대해서 간단히 살펴보았다. 분자 전자 소자는 학문적 연구 가치뿐만 아니라, 미래의 상업화에 대한 가능성을 지닌 분야이다. 하지만, 금속전극과 분자의 표면 상호 작용, energy band 구조 이해, 신뢰성/반복성/산출율 향상 등 아직도 풀어야 할 많은 과제들이 남아 있는 초기 단계에 불과 하며 계속적인 연구가 필요하다.

참고 문헌

- [1] <http://www.intel.com/research/silicon/mooreslaw.htm>
- [2] M. Lundstrom, Science, Vol. 299, p. 210, 2003.
- [3] International Technology Roadmap for Semiconductors, 2001 Ed, <http://public.itrs.net/>
- [4] M. A. Reed and J. M. Tour, Computing with molecules, Scientific American, p. 87, June 2000.
- [5] M. A. Reed and Takhee Lee, Eds., Molecular Nanoelectronics, American Scientific Publishers, 2003.
- [6] J. R. Heath and M. A. Ratner, Physics Today, p. 43, May 2003.
- [7] A. Aviram and M. A. Ratner, Chem. Phys. Lett., Vol. 29, p. 277, 1974.
- [8] R. M. Metzger, et al., J. Am. Chem. Soc., Vol. 119,

· 저 · 자 · 약 · 력 · · · · · · · ·

성명: 이탁희

학술

- 1992년 서울대 물리학과 학사
 - 1994년 서울대 대학원 물리학과 석사
 - 2000년 미국 Purdue 대학 물리학과 박사

四

- 2000년 - 현재
Yale 대학 전자공학과 연구원