



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월26일
(11) 등록번호 10-1244571
(24) 등록일자 2013년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) C08F 2/00 (2006.01)
C08F 4/26 (2006.01) B82Y 10/00 (2011.01)
(21) 출원번호 10-2006-0017155
(22) 출원일자 2006년02월22일
심사청구일자 2011년01월28일
(65) 공개번호 10-2007-0084855
(43) 공개일자 2007년08월27일
(56) 선행기술조사문헌
JP06025658 A
KR1020040021889 A
CHEM.REV., 1999

(73) 특허권자
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
최대림
경기도 성남시 분당구 서현로 170, 풍림아이원
D-613 (서현동)
이광희
경기도 수원시 영통구 영통로90번길 4-27, 벽산아
파트 115동 1802호 (망포동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김학제, 문혜정

전체 청구항 수 : 총 14 항

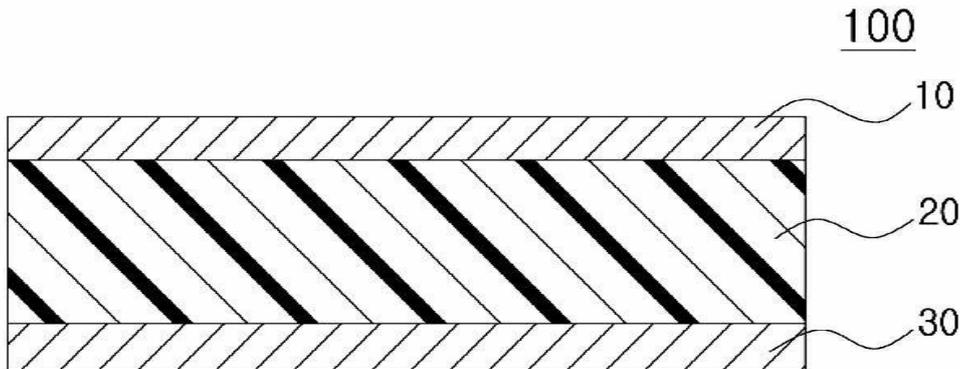
심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 **신규한 페로센 함유 고분자 및 이를 이용한 유기 메모리소자**

(57) 요약

본 발명은 전도성 공액 고분자의 백본에 페로센이 컨쥬게이션된 신규한 페로센 함유 고분자 및 그를 포함하는 유기 메모리 소자에 관한 것이다. 본 발명의 신규한 페로센 함유 고분자를 이용하여 제조되는 유기 메모리 소자는 스위칭 시간이 짧으며, 동작전압이 낮고, 제조 비용이 저렴하며 신뢰성이 우수한 이점을 가지므로 고집적 대용량 메모리 소자로 구현이 가능하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이상균

경기도 성남시 분당구 내정로165번길 35, 한양아파트 518동 1005호 (수내동, 양지마을)

주원계

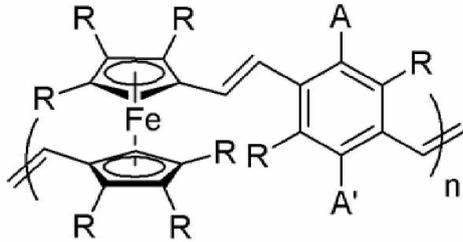
경기도 화성시 병점중앙로 230-10, 태안엘지자이 아파트 105동 1403호 (진안동)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 페로센 함유 고분자.

[화학식 1]

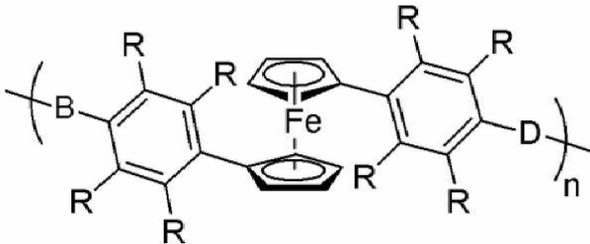


상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

A 및 A'는 수소 원자, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬 또는 OR'이고, 여기서 R'는 C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이며,

n은 1 내지 1000이다.

[화학식 2]



상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

B는 수소원자, C₁₋₂₀ 알킬기 또는 C₅₋₂₀의 치환 또는 비치환 방향족기, O, S 또는 N의 이종원자를 포함하는 C₅₋₂₀의 치환 또는 비치환 헤테로방향족기로서, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 C₁₋₁₂의 알킬기, 비닐기, 알콕시기, 에스테르기, 카르복실기, 티올기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고,

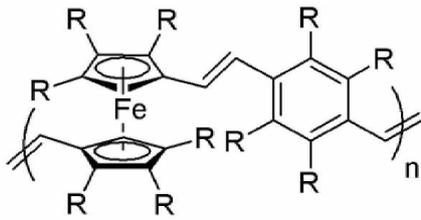
D는 C₅₋₃₀의 치환 또는 비치환 방향족기 또는 O, S 또는 N의 이종원자를 포함하는 C₅₋₃₀의 치환 또는 비치환 헤테로방향족기이고, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 C₁₋₁₂의 알킬기, 비닐기, 알콕시기, 에스테르기, 카르복실기, 티올기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고,

n은 1 내지 1000이다.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 화학식 1의 페로센 함유 고분자가 하기 화학식 3 또는 화학식 4에 의해 표시되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 페로센 함유 고분자.

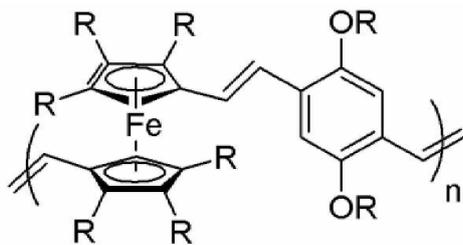
[화학식 3]



상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

n은 1 내지 1000 이다.

[화학식 4]



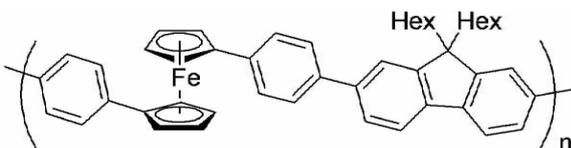
상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

n은 1 내지 1000이다.

청구항 3

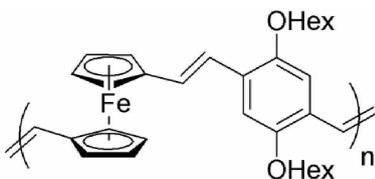
제 1항에 있어서, 상기 페로센 함유 고분자가 하기 화학식 5 내지 화학식 7 중 어느 하나에 의해 표시되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 페로센-함유 고분자.

[화학식 5]



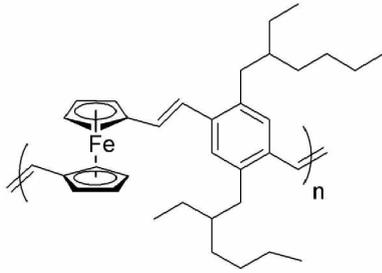
상기 식에서, Hex는 헥실기이고, n은 1 내지 1000이다.

[화학식 6]



상기 식에서, Hex는 헥실기이고, n은 1 내지 1000이다.

[화학식 7]

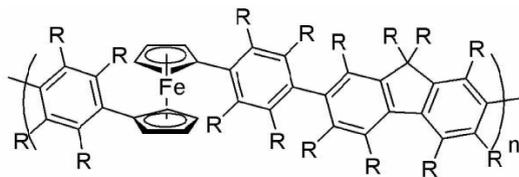


상기 식에서, n은 1 내지 1000이다.

청구항 4

제 1항에 있어서, 상기 화학식 2의 페로센 함유 고분자가 하기 화학식 8 내지 화학식 11 중 어느 하나에 의해 표시되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 페로센 함유 고분자.

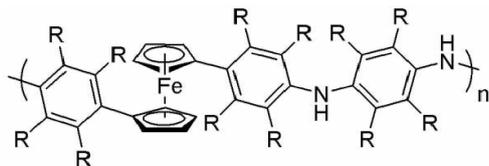
[화학식 8]



상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

n은 1 내지 1000 이다.

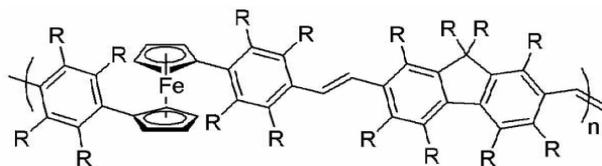
[화학식 9]



상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

n은 1 내지 1000 이다.

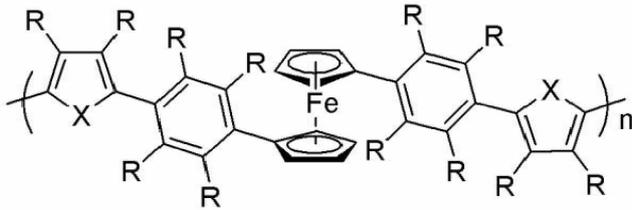
[화학식 10]



상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

n은 1 내지 1000 이다.

[화학식 11]



상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

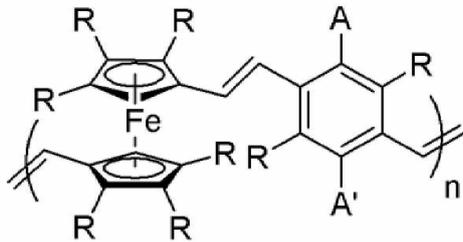
X는 O, S 또는 N이며,

n은 1 내지 1000 이다.

청구항 5

하기 화학식 1 또는 화학식 2의 페로센 함유 고분자를 포함하는 유기 메모리 소자.

[화학식 1]

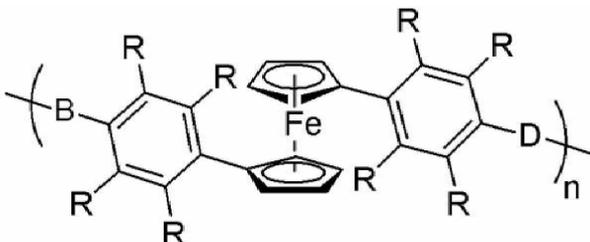


상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

A 및 A'는 수소 원자, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬 또는 OR'이고, 여기서 R'는 C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이며,

n은 1 내지 1000이다.

[화학식 2]



상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

B는 수소원자, C₁₋₂₀ 알킬기 또는 C₅₋₂₀의 치환 또는 비치환 방향족기, O, S 또는 N의 이종원자를 포함하는 C₅₋₂₀의 치환 또는 비치환 헤테로방향족기로서, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 C₁₋₁₂의 알킬기, 비닐기, 알콕시기, 에스테르기, 카르복실기, 티올기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고,

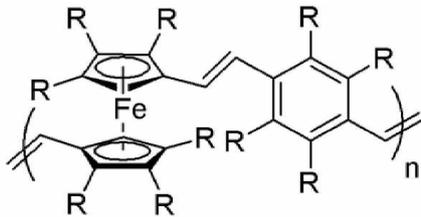
D는 C₅₋₃₀의 치환 또는 비치환 방향족기 또는 O, S 또는 N의 이종원자를 포함하는 C₅₋₃₀의 치환 또는 비치환 헤테로 방향족기이고, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 C₁₋₁₂의 알킬기, 비닐기, 알콕시기, 에스테르기, 카르복실기, 티올기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고,

n은 1 내지 1000이다.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 화학식 1의 페로센 함유 고분자가 하기 화학식 3 또는 화학식 4 에 의해 표시되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 유기 메모리 소자.

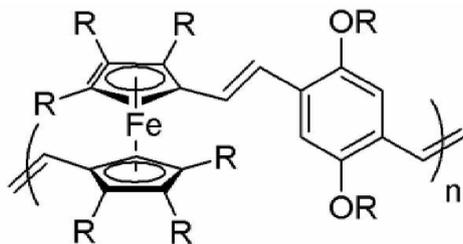
[화학식 3]



상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

n은 1 내지 1000 이다.

[화학식 4]



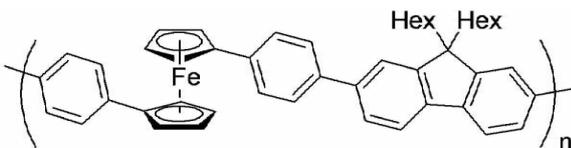
상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

n은 1 내지 1000이다.

청구항 7

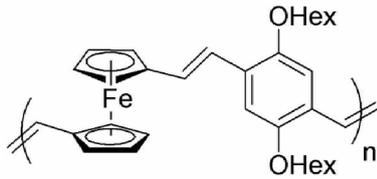
제 5항에 있어서, 상기 페로센 함유 고분자가 하기 화학식 5 내지 화학식 7 중 어느 하나에 의해 표시되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 유기 메모리 소자.

[화학식 5]



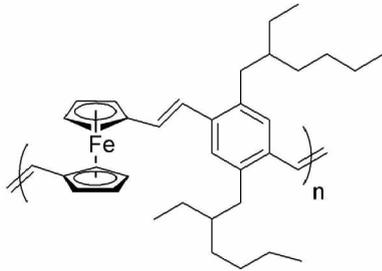
상기 식에서, Hex는 헥실기이고, n은 1 내지 1000이다.

[화학식 6]



상기 식에서, Hex는 헥실기이고, n은 1 내지 1000이다.

[화학식 7]

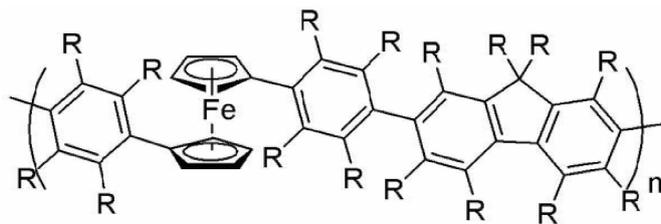


상기 식에서, n은 1 내지 1000이다.

청구항 8

제 5항에 있어서, 상기 화학식 2의 페로센 함유 고분자가 하기 화학식 8 내지 화학식 11 중 어느 하나에 의해 표시되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 유기 메모리 소자.

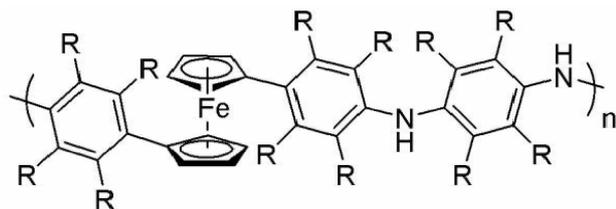
[화학식 8]



상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

n은 1 내지 1000 이다.

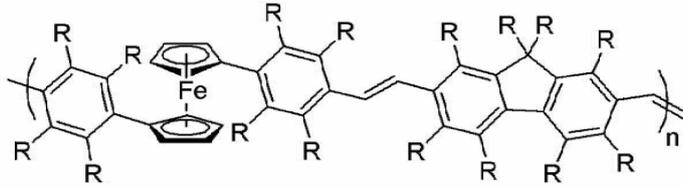
[화학식 9]



상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

n은 1 내지 1000 이다.

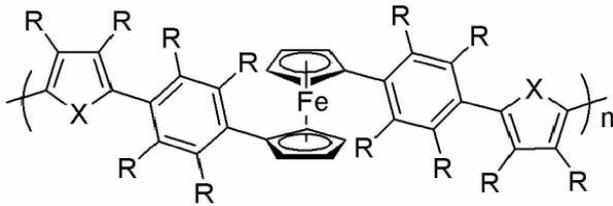
[화학식 10]



상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

n은 1 내지 1000 이다.

[화학식 11]



상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

X는 O, S 또는 N이며,

n은 1 내지 1000 이다.

청구항 9

제 5항에 있어서, 상기 유기 메모리 소자가

제 1 전극;

페로센 함유 고분자를 포함하는 유기 활성층; 및

제 2 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 메모리 소자.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 제 1 전극 또는 제 2 전극이 금속, 금속 합금, 금속 질화물, 금속산화물, 금속황화물, 유기 도전체, 나노구조체 및 크리스탈로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 하나의 재료로 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 메모리 소자.

청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 제 1 전극 또는 제 2 전극이 금, 은, 백금, 구리, 코발트, 니켈, 주석, 티타늄, 텅스텐, 알루미늄, 및 인듐틴옥사이드(ITO)로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 하나의 재료로 형성되는 것을 특징으로 하는 유기 메모리 소자.

청구항 12

제 9항에 있어서, 상기 메모리 소자가 제 1 전극 아래 또는 제 2 전극 위에 배리어 층(barrier layer)을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 메모리 소자.

청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 배리어층이 SiO_x, AlO_x, NbO_x, TiO_x, CrO_x, VO_x, TaO_x, CuO_x, MgO_x, WO_x 및 AlNO_x로 구성되는 군으로부터 선택되는 무기 재료 또는 Alq₃, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌 및 PET로 구성되는 군

으로부터 선택되는 유기 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 메모리 소자.

청구항 14

제 13항에 있어서, 상기 배리어층이 SiO₂, Al₂O₃, Cu₂O, TiO₂, 및 V₂O₃로 구성되는 군으로부터 선택되는 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 유기 메모리 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- [0008] 본 발명은 신규한 페로센 함유 고분자 및 이를 이용한 유기 메모리 소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 전도성 공액 고분자의 백본에 페로센이 컨쥬게이션된 신규한 페로센 함유 고분자 및 그를 포함하는 유기 메모리 소자에 관한 것이다.
- [0009] 최근 정보통신 산업의 눈부신 발전으로 인하여 각종 메모리 소자에 대한 수요가 급증하고 있다. 특히 휴대용 단말기, 각종 스마트카드, 전자 화폐, 디지털 카메라, 개인휴대단말기, 디지털 오디오 플레이어, 멀티미디어 플레이어 등과 같은 휴대용 컴퓨터 또는 전자장치의 이용이 확대되면서 비휘발성 메모리 소자에 대한 수요도 급증하고 있다.
- [0010] 메모리 소자는 일반적으로 소자에 전압을 인가할 경우 고저항 상태와 저저항 상태 사이에서 스위칭될 수 있는 쌍안정성 요소 (bistable element)를 포함한다. 저항변화형 메모리 소자(resistive memory devices)는 전압에 따라 저항이 달라지고, 저항의 변화에 대응하여 데이터를 저장하는 메모리이다.
- [0011] 칼코겐 물질 (chalcogenide materials), 반도체, 다양한 종류의 산화물 및 질화물들이 저항 메모리 특성을 갖는 것으로 알려져 있고, 심지어 유기 재료 (organic materials)도 저항 메모리 특성 (resistive memory properties)을 갖는 것으로 확인되었다. 이러한 저항변화형 메모리 소자 가운데 유기 메모리 소자는 상하부 전극 사이에 유기물질을 이용하여 메모리층을 형성하고 여기에 전압을 가하여 저항값의 쌍안정성 (bistability)을 이용하여 메모리 특성을 구현하는 것이다. 이러한 유기 메모리 소자는 기존의 플래시 메모리의 장점인 비휘발성은 유지하면서 단점으로 꼽히던 공정성, 제조비용, 집적도 문제를 극복할 수 있어 차세대 메모리로 큰 기대를 모으고 있다.
- [0012] 유기 메모리 소자의 유기활성층의 재료로는 여러 가지 재료들이 연구되고 있는데, 일례로 미국특허 공개 제 2004-227136호는 상하부 전극 사이에 선택적 전도성 매체(selectively conductive media)를 포함하고, 이러한 전도성 매체가 컨쥬게이션된 유기 재료(conjugated organic material)로 이루어진 유기층과 패시브층(passive layer)으로 구성되는 유기 메모리 소자를 개시하고 있다.
- [0013] 한편, 미국특허 제 6,944,047호는 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 이들 전극에 분자 결합(molecular linkage)에 의해 연결된 제 1 및 제 2 전하 저장 분자(charge storage molecule)를 포함하는 분자 메모리 셀을 개시하고 있다.
- [0014] 한편, 미국특허 제 5,416,170호는 이차전지 등의 전극 재료로 이용되는 페로센 유도체의 염, 폴리피롤 또는 그의 유도체를 포함하는 전도성 고분자 복합체를 개시하고 있다.
- [0015] 이와 같이 페로센 및 그의 유도체들은 특유의 전기적, 광학적, 및 자기적 특성을 갖기 때문에 활발하게 연구되고 있다. 그러나 그동안 페로센에 대한 연구는 연료 첨가제, 중합반응의 촉매로서의 용도에 대해서 주로 연구되어 왔으며, 아직까지 유기 메모리 소자의 활성층 소재로서의 용도에 대해서 연구된 바 없다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

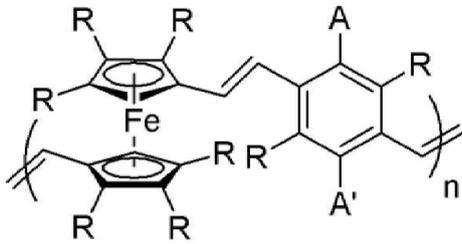
- [0016] 본 발명은 상술한 종래 기술의 문제점을 극복하기 위한 것으로, 본 발명의 하나의 목적은 유기 메모리 소자의 유기 활성층 재료로 사용시 우수한 특성을 제공할 수 있는 신규한 페로센 함유 고분자를 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 다른 목적은 스위칭 시간이 짧으며, 동작전압이 낮고, 제조 비용이 저렴하며 신뢰성이 우수한 본 발명의 신규한 페로센 함유 고분자를 포함하는 고집적 대용량 유기 메모리 소자를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

[0018] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 하나의 양상은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 페로센 함유 고분자에 관계한다.

[0019] [화학식 1]



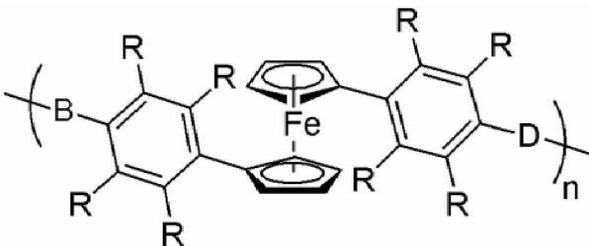
[0020]

[0021] 상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

[0022] A 및 A'는 수소 원자, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬, 또는 OR'이고, 여기서 R'는 C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이며,

[0023] n은 1 내지 1000이다.

[0024] [화학식 2]



[0025]

[0026] 상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

[0027] B는 수소원자, C₁₋₂₀ 알킬기 또는 C₅₋₂₀의 치환 또는 비치환 방향족기, O, S 또는 N의 이종원자를 포함하는 C₅₋₂₀의 치환 또는 비치환 헤테로방향족기로서, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 C₁₋₁₂의 알킬기, 비닐기, 알콕시기, 에스테르기, 카르복실기, 티올기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고,

[0028] D는 C₅₋₃₀의 치환 또는 비치환 방향족기 또는 O, S 또는 N의 이종원자를 포함하는 C₅₋₃₀의 치환 또는 비치환 헤테로 방향족기이고, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 C₁₋₁₂의 알킬기, 비닐기, 알콕시기, 에스테르기, 카르복실기, 티올기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고,

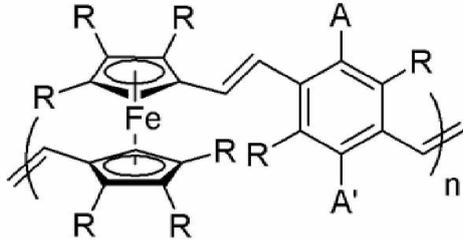
[0029] n은 1 내지 1000이다.

[0030] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 양상은 본 발명의 신규한 페로센 함유 고분자를 포함하는 유기 메모리 소자에 관계한다. 본 발명의 유기 메모리 소자는 제 1 전극과 제 2 전극 사이에 유기 활성층을 포함하고, 상기 유기 활성층이 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 신규한 페로센 함유 고분자를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0031] 이하에서 첨부 도면을 참고하여 본 발명에 관하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0032] 하나의 양상에서, 본 발명은 전도성 공액 고분자의 백본에 페로센이 컨쥬게이션된 신규한 페로센 함유 고분자에 관계한다. 본 발명의 신규한 페로센 함유 고분자는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 구조를 가진다.

[0033] [화학식 1]



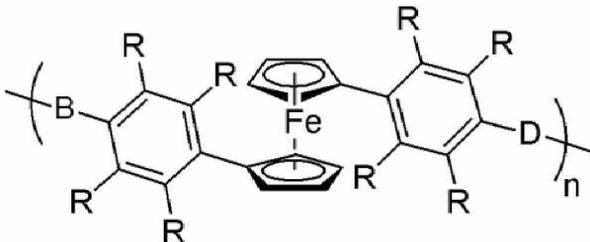
[0034]

[0035] 상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

[0036] A 및 A'는 수소 원자, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬 또는 OR'이고, 여기서 R'는 C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이며,

[0037] n은 1 내지 1000이다.

[0038] [화학식 2]



[0039]

[0040] 상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

[0041] B는 수소원자, C₁₋₂₀ 알킬기 또는 C₅₋₂₀의 치환 또는 비치환 방향족기, O, S 또는 N의 이종원자를 포함하는 C₅₋₂₀의 치환 또는 비치환 헤테로방향족기로서, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 C₁₋₁₂의 알킬기, 비닐기, 알콕시기, 에스테르기, 카르복실기, 티올기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고,

[0042] D는 C₅₋₃₀의 치환 또는 비치환 방향족기 또는 O, S 또는 N의 이종원자를 포함하는 C₅₋₃₀의 치환 또는 비치환 헤테로방향족기이고, 상기 방향족기 또는 헤테로방향족기에는 C₁₋₁₂의 알킬기, 비닐기, 알콕시기, 에스테르기, 카르복실기, 티올기 또는 아민기가 하나 이상 치환가능하고,

[0043] n은 1 내지 1000이다.

[0044] 본 발명에서 알킬기의 구체적인 예로는 직쇄형 또는 분지형으로서 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있다.

[0045] 상기 본 발명에서 사용되는 시클로알킬기는 탄소원자수 5 내지 30의 1가 모노시클릭 시스템을 의미한다. 상기 시클로알킬기 중 적어도 하나 이상의 수소 원자는 치환가능하다.

[0046] 상기 본 발명에서 사용되는 헤테로시클로알킬기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로원자를

포함하는 고리원자수 5 내지 30의 1가 모노시클릭 시스템을 의미한다. 상기 헤테로시클로알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 치환가능하다.

[0047] 상기 본 발명에서 사용되는 치환기인 아릴기는 하나 이상의 방향족 고리를 포함하는 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 아릴기의 구체적인 예로는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등과 같은 방향족기들을 들 수 있고, 상기 아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 치환가능하다.

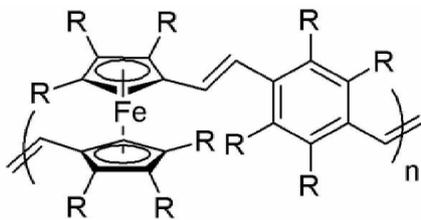
[0048] 본 발명에서 사용되는 치환기인 헤테로아릴기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하는 고리원자수 5 내지 30의 고리 방향족 시스템을 의미하며, 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합(fused)될 수 있다. 그리고 상기 헤테로아릴기 중 하나 이상의 수소 원자는 치환가능하다.

[0049] 본 발명에서 아릴알킬기는 상기 정의된 바와 같은 아릴기에서 수소원자 중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 라디칼로 치환된 것을 의미한다. 예를 들어 벤질, 페닐에틸 등이 있다. 상기 아릴알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 치환가능하다.

[0050] 본 발명에서 사용되는 헤테로아릴알킬기는 상기 정의된 바와 같은 헤테로아릴기에서 수소원자 중 일부가 저급알킬, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필 등과 같은 라디칼로 치환되고, N, O, P 또는 S 중에서 선택된 1, 2 또는 3개의 헤테로 원자를 포함하는 것을 의미한다. 상기 아릴알킬기의 예로는 벤질, 페닐에틸 등이 있다. 상기 헤테로아릴알킬기 중 하나 이상의 수소 원자는 치환가능하다.

[0051] 상기 화학식 1로 표시되는 본 발명의 페로센 함유 고분자의 바람직한 예는 하기 화학식 3 또는 화학식 4에 의해 표시되는 고분자이다.

[0052] [화학식 3]

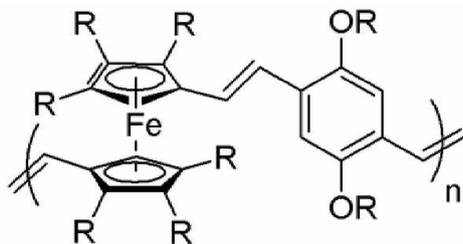


[0053]

[0054] 상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

[0055] n은 1 내지 1000 이다.

[0056] [화학식 4]



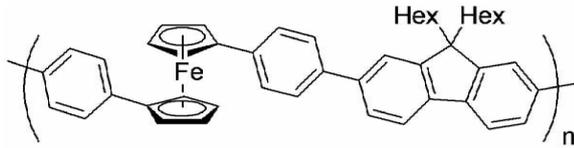
[0057]

[0058] 상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

[0059] n은 1 내지 1000이다.

[0060] 다른 한편으로, 본 발명의 페로센 함유 고분자는 하기 화학식 5 내지 화학식 7 중 어느 하나에 의해 표시되는 구조를 가질 수 있다.

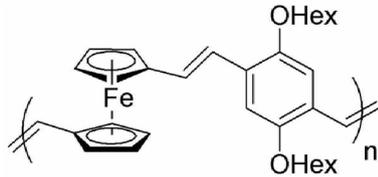
[0061] [화학식 5]



[0062]

[0063] 상기 식에서, Hex는 헥실기이고, n은 1 내지 1000이다.

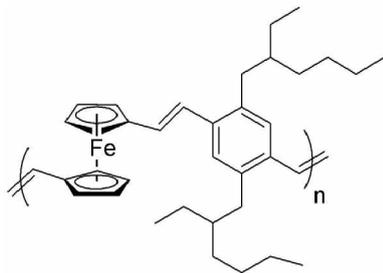
[0064] [화학식 6]



[0065]

[0066] 상기 식에서, Hex는 헥실기이고, n은 1 내지 1000이다.

[0067] [화학식 7]

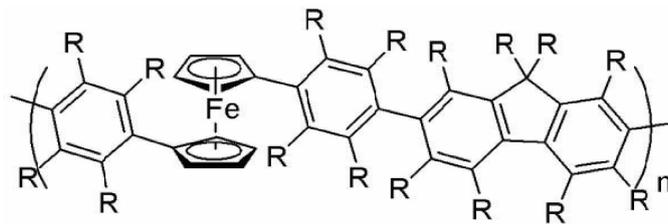


[0068]

[0069] 상기 식에서, n은 1 내지 1000이다.

[0070] 상기 화학식 2의 페로센 함유 고분자는 하기 화학식 8 내지 화학식 11 중 어느 하나에 의해 표시되는 구조를 가질 수 있다.

[0071] [화학식 8]

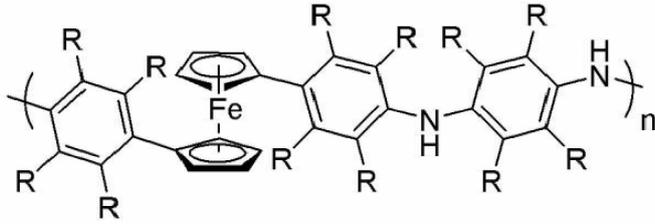


[0072]

[0073] 상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

[0074] n은 1 내지 1000 이다.

[0075] [화학식 9]

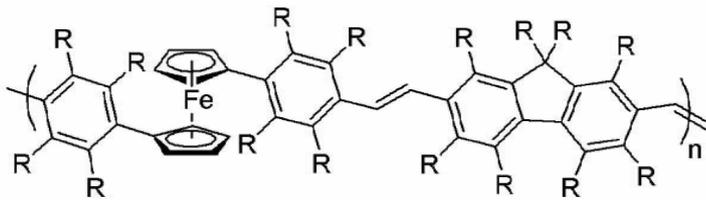


[0076]

[0077] 상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

[0078] n은 1 내지 1000 이다.

[0079] [화학식 10]

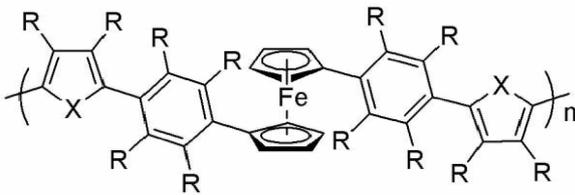


[0080]

[0081] 상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

[0082] n은 1 내지 1000 이다.

[0083] [화학식 11]



[0084]

[0085] 상기 식에서, R들은 동일 또는 상이하며, C₁₋₂₀ 알킬, C₃₋₂₀ 시클로알킬, C₅₋₃₀ 헤테로시클로알킬, C₂₋₂₀ 알케닐, C₆₋₂₀ 아릴, C₅₋₃₀ 헤테로아릴, C₇₋₂₀ 아릴알킬, 또는 C₇₋₃₀ 헤테로아릴알킬이고,

[0086] X는 O, S 또는 N이며,

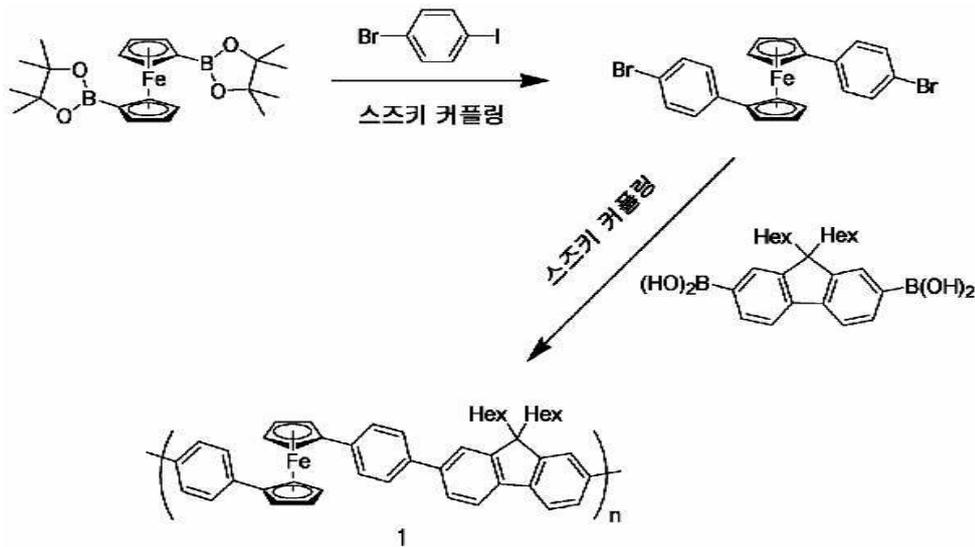
[0087] n은 1 내지 1000 이다.

[0088] 다음으로 본 발명의 신규한 페로센 함유 고분자의 합성 방법에 대해서 설명한다. 페로센을 고분자의 백본 (backbone)에 넣는 방법으로 여러 가지 반응들을 사용할 수가 있다. 이하에서 대표적인 상기 화학식 5 내지 7 의 고분자를 예로 들어 설명한다.

[0089] 1. 화학식 5의 페로센 함유 고분자의 합성 방법

[0090] 화학식 5의 페로센 함유 고분자는 하기 반응식 1의 반응스킴에 의해 합성될 수 있다. 먼저 모노머를 만들기 위해서 1,1'-페로센 디보로닉 एस드 피나콜 에스테르 (1,1'-ferrocene diboronic acid pinacol ester)와 1,4-이오도브로모벤젠(iodobromobenzene)을 Pd 촉매를 이용해서 스즈키 커플링을 하면 1,1'-비스(p-브로모페닐) 페로센이 수득된다. 이러한 모노머를 다른 모노머, 예컨대 9,9-디(2'-에틸헥실)플로오렌-2,7-디브로닉 एस드와 스즈키 축합시켜서 화학식 5의 페로센 함유 고분자(1)를 제조할 수 있다.

반응식 1



[0091]

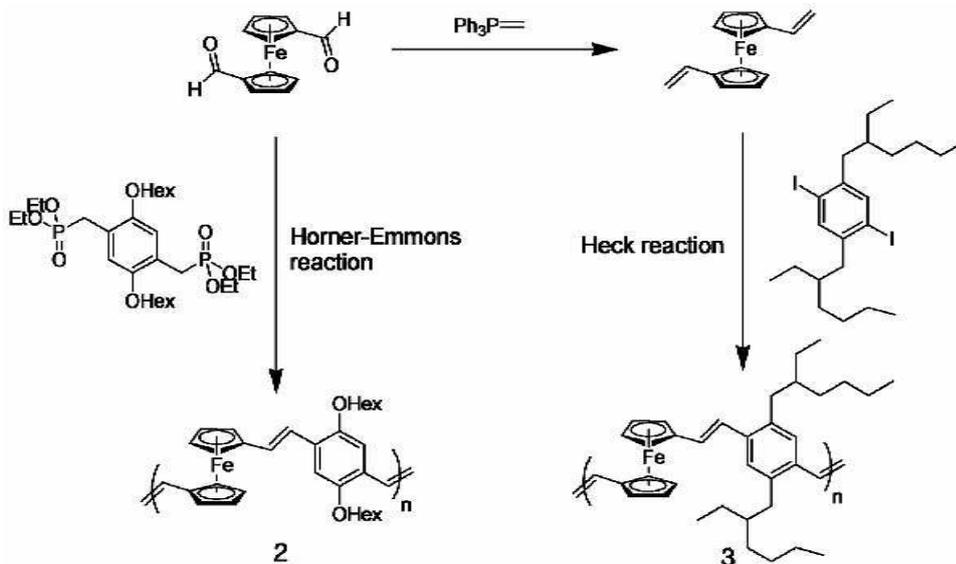
[0092]

[0093]

2. 화학식 6의 페로센 함유 고분자의 합성방법

화학식 6의 페로센 함유 고분자는 하기 반응식 2의 반응 스킴에 따라서 호너-에몬스(Horner-Emmons) 반응을 이용해서 제조할 수 있다. 이러한 반응은 알데하이드와 디에틸 포스포네이트를 염기 조건에서 커플링시키는 반응으로 C-C 이중 결합이 형성되는데, 이때 새로운 이중 결합의 기하학은 트랜스가 된다. 여기서 모노머는 고분자의 용해도를 향상시키는 헥실 쇠(hexyl chain)가 달려 있는 1,4-비스(디에틸(2,5-헥시옥실)벤질포스포네이트)를 사용하고, 여기에 염기인 포타슘-뷰톡사이드를 넣어주면 탈양자화(deprotonation)가 되면서 반응성 일라이드(reactive ylide)가 생성되고 여기에 1,1'-페로센 디카르복시알데하이드를 넣어주면 새로운 C-C 이중 결합이 생성되어 화학식 6(2)의 페로센 함유 고분자를 수득할 수 있다.

반응식 2



[0094]

[0095]

[0096]

3. 화학식 7의 페로센 함유 고분자의 합성방법

화학식 7의 페로센-함유 고분자는 Heck 반응(Heck reaction)에 의해 아릴 할라이드와 비닐기를 커플링시키는 방법으로 제조할 수 있다. 먼저 위에 사용한 1,1'-페로센 디카르복시알데하이드를 1,1'-디비닐 페로센을 만들어 주는데 이 때는 Wittig 반응(Wittig reaction)을 사용한다. 먼저 메틸 트리페닐포스포늄 아이오다이드(methyl triphenylphosphonium iodide)에 염기를 넣고 30분 후에 1,1'-페로센 디카르복시알데하이드를 넣어주면 1,1'-페로센 디카르복시알데하이드가 생성된다. 이어서 이러한 모노머와 1,4-비스(2-에틸헥실)-2,5-디이오

도벤젠을 섞고 Pd 촉매를 첨가해주면 Heck 축합(Heck polycondensation)이 일어나게 된다. 이러한 고분자 역시 긴 가지 달린 알킬 쇠(branched alkyl chain) 때문에 용해도가 향상된다.

[0097] 본 발명의 다른 양상은 이상에서 설명한 본 발명의 신규한 페로센 함유 고분자를 포함하는 유기 메모리 소자에 관계한다. 본 발명에 의한 유기 메모리 소자는 제 1 전극과 제 2 전극 사이의 유기 활성층이 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 신규한 페로센 함유 고분자를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0098] 도 1은 본 발명의 일실시예에 의한 유기 메모리 소자의 단면 개략도이다. 도 1을 참고하면, 본 발명에 의한 금속 필라멘트 메모리 소자는 제 1 전극(10)과 제 2 전극(30) 사이에 유기 활성층(20)이 샌드위치 되어 있다. 이러한 메모리 소자(100)에 전압을 인가하면 유기 활성층(20)의 저항값이 쌍안정성을 나타내어 메모리 특성을 실현한다.

[0099] 도 2는 본 발명의 유기 메모리 소자의 동작 메커니즘을 설명하기 위한 모식도이다. 본 발명의 페로센 함유 고분자는 다수의 산화 상태 (oxidation state)를 가지고, 이러한 산화 상태는 적당한 전압의 인가에 의해 세팅될 수 있다. 페로센에 연결된 공액 고분자 부분이 전자 흡수 특성(electron accepting nature)을 나타내므로, 본 발명의 페로센 함유 전도성 고분자는 몇 가지 레독스 전위(redox potential)를 갖게 된다. 이러한 산화 상태는 적당한 전압을 인가하여 하나 이상의 전자들을 제거함으로써 변화될 수 있다. 특정 전압의 인가에 의해 하나의 산화 상태로 세팅된 메모리 소자는 다른 전압을 인가할 때까지 그러한 산화 상태를 그대로 유지한다.

[0100] 페로센 함유 고분자에서 Fe^{2+} 상태에서는 고저항 저전도성 상태(high resistance, less conducting state)가 되고, 이와 반대로 산화된 Fe^{3+} 상태에서는 저저항 고전도성 (low resistance, more conducting state)가 된다. 본 발명의 메모리 소자의 두 전극 사이에 적당한 전압을 인가할 경우 유기 활성층이 고저항 상태 (high resistance)와 저저항 (low resistance) 상태 사이를 스위칭한다. 따라서 저저항 상태일 경우를 데이터 "1"이라 하고, 고저항 상태일 경우를 데이터 "0"이라 하면 데이터의 두 가지 로직 상태를 저장할 수 있다. 또한 이러한 상태는 전원을 끄더라도 유지되므로, 본 발명의 유기 메모리 소자는 비휘발성 특성을 보인다.

[0101] 본 발명에서 기판은 기존의 유기 또는 무기계 기판이 이용될 수 있고, 특히 플렉서블 기판(flexible substrate)이 이용될 수도 있다. 본 발명에서 상기 기판으로는 유리, 실리콘, 표면 개질 유리, 폴리프로필렌, 또는 활성화된 아크릴아미드 세라믹, 멤브레인, 젤, 에어로젤 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0102] 제 1 전극(10) 및 2 전극(30)은 금속, 금속 합금, 금속 질화물 (metal nitrides), 금속산화물, 금속황화물, 유기 도전체(organic conductor), 나노구조체(nanostructures), 크리스탈(crystals) 등으로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 전기전도성 재료로 형성될 수 있다. 구체적인 전극 재료는 금, 은, 백금, 구리, 코발트, 니켈, 주석, 티타늄, 텅스텐, 알루미늄(Al), 인듐틴옥사이드(ITO)를 포함하나, 반드시 이들로 제한되는 것은 아니다.

[0103] 전극 재료로 사용가능한 상기 전도성 폴리머의 구체적인 예로는 폴리디페닐아세틸렌, 폴리(t-부틸)디페닐아세틸렌, 폴리(트리플루오로메틸)디페닐아세틸렌, 폴리(비스트리플루오로메틸)아세틸렌, 폴리비스(t-부틸디페닐)아세틸렌, 폴리(트리메틸실릴) 디페닐아세틸렌, 폴리(카르바졸)디페닐아세틸렌, 폴리디아세틸렌, 폴리페닐아세틸렌, 폴리피리딘아세틸렌, 폴리메톡시페닐아세틸렌, 폴리메틸페닐아세틸렌, 폴리(t-부틸)페닐아세틸렌, 폴리니트로페닐아세틸렌, 폴리(트리플루오로메틸)페닐아세틸렌, 폴리(트리메틸실릴)페닐아세틸렌, 및 이들의 유도체와 같은 페닐폴리아세틸렌 폴리머 및 폴리티오펜을 포함한다.

[0104] 본 발명의 유기 메모리소자에서는 유기물이 제 1 전극 또는 제 2 전극을 손상시키는 것을 방지하기 위하여 제 1 전극 아래에 또는 제 2 전극 위에 배리어층 (barrier layer)을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 배리어층은 SiO_x , AlO_x , NbO_x , TiO_x , CrO_x , VO_x , TaO_x , CuO_x , MgO_x , WO_x 및 $AlNO_x$ 로 구성되는 군으로부터 선택되는 물질을 포함하고, 바람직하게는 SiO_2 , Al_2O_3 , Cu_2O , TiO_2 , 및 V_2O_3 로 구성되는 군으로부터 선택되는 물질을 포함한다. 본 발명에서 배리어층은 Alq3, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리스티렌, PET 등의 유기 재료로도 형성될 수 있다. 배리어층의 두께는 20 내지 300 Å 범위 내인 것이 바람직하다.

[0105] 도 3은 본 발명의 메모리 소자를 이용한 메모리 매트릭스의 일례를 도시한 개략사시도이다. 도 3에 도시된 바와 같이, 메모리 매트릭스는 유리 또는 실리콘 등의 적당한 기판 위에 형성된다. 이러한 구성에서는 제 1 전극 (10)과 제 2 전극(30)이 교차하는 지점에 형성되는 다수의 메모리 셀들이 쌍안정성 특성을 제공한다.

- [0106] 본 발명의 유기 메모리 소자는 컴퓨터, 휴대용 정보기기, 휴대폰, 의료 기기, 레이더, 위성 장비 등에 유용하게 사용될 수 있고, 특히 소형 및 경량화가 가능하므로 휴대폰, PDA, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라, 휴대용 멀티미디어 플레이어, DMB 단말기 등의 휴대용 정보기기에 사용시 휴대성을 향상시킬 수 있다.
- [0107] 본 발명의 유기 메모리 소자는 본 발명이 속하는 기술 분야에 알려진 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 본 발명의 신규한 페로센 함유 고분자를 이용하면 공정 및 재료 면에서 고가인 전자빔 증착 등의 과정을 거치지 않고 스핀 캐스팅과 같은 저가의 단순 공정에 의해 유기 활성층을 형성할 수 있다.
- [0108] 유기 메모리 소자의 제조시에는 제 2 전극(하부 전극)이 증착된 기판 위에 페로센 함유 고분자를 코팅하여 유기 활성층을 형성한다. 이때 사용가능한 코팅 방법은 특별히 제한되지 않는데, 일례로 스핀 캐스팅, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 정전기 코팅(electrostatic coating), 딥코팅, 블레이드 코팅, 롤코팅, 잉크젯 프린팅 등의 코팅방법을 사용할 수 있다. 유기 활성층의 두께는 바람직하게 약 50 내지 3000 Å이다.
- [0109] 상부 유기물층의 스핀 코팅시 사용가능한 용매로는 클로로포름, N-메틸피롤리돈, 아세톤, 사이클로펜탄온, 사이클로헥산온, 메틸에틸케톤, 에틸셀로솔브아세테이트, 부틸아세테이트, 에틸렌글리콜, 톨루엔, 크실렌, 테트라하이드로퓨란, 다이메틸포름아미드, 클로로벤젠, 1,2-디클로로에탄 및 아세토니트릴로 구성되는 군에서 선택되는 용매를 단독으로 사용하거나 2종 이상을 임의의 비율로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0110] 상기 제 1 전극 및 제 2 전극은 열증착과 같은 증착법, 스퍼터링, e-빔 증발(e-beam evaporation), 스핀코팅 등과 같은 종래의 방법에 의해 형성될 수 있다.
- [0111] 이하에서 실시예를 들어 본 발명에 관하여 더욱 상세하게 설명하나, 이들은 단지 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명의 보호범위를 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0112] **제조예 1**

[0113] 1,1'-비스(p-브로모페닐) 페로센 100 mg (0.2 mmol)과 9,9-디(2'-에틸헥실)플로렌-2,7-디보로닉 애시드 97 mg (0.2 mmol), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 2.3 mg (1 mol%)을 플라스크에 첨가하였다. 그리고 환류 컨덴서와 연결시킨 후 질소 분위기 하에서 용매인 톨루엔 1 ml과 염기인 테트라에틸암모늄 하이드록사이드(1.33 M) 1ml을 주사기로 주입하였다. 반응용액을 질소 기체로 탈기시킨 후 플라스크를 기름 중탕기로 환류시켰다. 4일간 반응시킨 후, 염화메틸렌 10ml로 희석하여 염화암모늄 포화수용액으로 중화시켰다. 모든 용액을 분별 깔대기에 부은 후 층 분리시켜서 유기 층(organic layer)만 분리해 내었다. 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거한 후, 유리 필터를 통과시켜 맑은 용액을 수득하였다. 그 결과로 수득한 고분자 용액을 감압 하에서 용매를 제거하였다. 고분자 고농도 용액을 과격히 돌아가는 메탄올에 천천히 떨어뜨려 침전을 잡아내서 오렌지색의 고체를 수득하였다. 이를 필터로 걸러내고 수차례 메탄올로 세정하여 고체 상태의 화학식 5의 페로센 함유 고분자(127 mg)를 수득하였다.

[0114] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 7.7 (2H, br), 7.6 (2H, s), 7.5 (6H, br), 7.4 (4H, br), 4.6 (4H, s), 4.3 (4H, s), 2.1 (4H, s). 0.9 (14H, br), 0.7 (14H, br) THF-SEC (relative to PS standards) M_n: 10,000 g/mol PDI: 1.95

[0115] **제조예 2**

[0116] 1,4-비스(디에틸(2,5-헥실옥시) 벤질포스포네이트) 293 mg (0.51 mmol)을 플라스크에 넣고 질소 분위기 하에서, 용매인 THF를 0.5ml 가하였다. 그리고 포타슘 t-부톡사이드의 THF 용액(1M) 1.3 ml를 0°C에서 천천히 가하였다. 약 30분 동안 교반시킨 후에 122 mg 의 1,1-페로센 디카르복시알데하이드가 용해되어 있는 1 ml 용액을 천천히 주입하였다. 12시간 반응시킨 후에 염화메틸렌 10ml로 희석한 후, 염화암모늄 포화수용액으로 중화시켰다. 모든 용액을 분별깔대기에 부은 후 층분리시켜서 유기층만 분리해 내었다. 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거한 후 유리 필터를 통과시켜 맑은 용액을 수득하였다. 그 결과로 수득한 고분자 용액을 감압 하에서 용매를 제거하였다. 고농도의 고분자 용액을 과격히 돌아가는 메탄올에 천천히 떨어뜨려 침전을 잡아내서 붉은색의 고체가 침전되었다. 침전물을 필터로 걸러 내어 수차례 메탄올로 세정하여 고체 상태의 화학식 6의

페로센 함유 고분자 (225 mg)를 수득하였다.

[0117] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) d 7.0 (2H, br), 6.8 (2H, br), 4.5 (4H, s), 4.3 (4H, s), 3.7 (4H, br), 1.8 (4H, br), 1.4 (12H, br), 0.9 (6H, br) THF-SEC (relative to PS standards) M_n : 2,200 g/mol PDI: 3.31

[0118] 제조예 3

[0119] 1,1-디비닐 페로센 92 mg (0.39 mmol), 1,4-비스(2-에틸헥실)-2,5-디오도벤젠 214 mg (0.39 mmol), 팔라듐 아세테이트 1.8 mg (2 mol%) 및 트리 (*o*-톨일)포스핀 6 mg (5 mol%)을 플라스크에 가하였다. 이어서 환류 컨테이너에 연결 시킨 후 질소 분위기 하에서, 용매인 1,4-디옥산 1.5 ml과 염기인 트리부틸 아민 230 μl (1 mmol)를 주사기로 주입하였다. 반응을 24시간 보낸 후, 염화메틸렌 10ml로 희석한 후 염화암모늄 포화수용액으로 중화시켰다. 모든 용액을 분별깔대기에 부은 후 층분리시켜서 유기층만 분리해 내었다. 무수 황산마그네슘으로 수분을 제거한 후 유리 필터를 통과시켜 맑은 용액을 수득하였다. 그 결과로 수득한 고분자 용액을 감압 하에서 용매를 제거하였다. 고분자 고농도 용액을 과격히 돌아가는 메탄올에 천천히 떨어뜨려 침전시켜 오렌지색 고체를 수득하였다. 이러한 오렌지색 고체를 필터로 여과하여 수차례 메탄올로 세정하여 고체 형태의 화학식 7의 페로센 함유 고분자 (194 mg)를 수득하였다.

[0120] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) d 7.3 (2H, br), 6.9 (2H, br), 6.7 (2H, br), 4.4 (4H, s), 4.3 (4H, s), 2.6 (4H, br), 1.6 (2H, br), 1.4 (16H, br), 0.9 (12H, br) THF-SEC (relative to PS standards) M_n : 6,300 g/mol PDI: 2.26)

[0121] 실시예 1

[0122] 0.3 mmx1 mm의 크기를 갖는 유리 기판에 하부전극으로 사용할 Al을 열증착법을 이용하여 80nm 두께로 증착하였다. 유기 활성층의 제조시에는 상기 합성에 1에서 수득된 페로센 함유 고분자를 (10)mg 정량하여 클로로포름 (CHCl_3) 1ml에 넣고 15분간 초음파처리하여 용해시켰다. 만들어진 용액을 0.2 μm 기공을 갖는 PTFE 재질의 시린지 필터를 통과시킨 후, 2000rpm, 20초의 조건으로 하부 기판 위에 스펀코팅하였다. 코팅된 기판을 핫 플레이트 위에서 65°C에서 10분간 베이킹하여 잔류 용매를 제거하였다. LiF를 6 nm 두께로 증착하여 배리어층을 형성하고, 이어서 상부 전극으로서 Cu를 열증발법에 의해 80 nm 정도 두께로 증착하여 본 발명에 의한 유기 메모리 소자를 제조하였다. 이 때 유기 활성층의 두께는 약 50-100 nm로 하되, 알파-스텝 프로파일로미터 (Alpha-Step profilometer)에 의해 측정하였다. 증착되는 전극의 두께는 석영 모니터(quartz crystal monitor)를 통하여 조절하였다.

[0123] 실험예 : 메모리 소자의 스위칭 특성 시험

[0124] 실시예 1에서 수득된 메모리 소자의 전기특성 평가는 Keithley 2400 Source meter를 이용하여 평가하였다. 수득된 메모리 소자에 전압을 인가하여 전류의 변화로서 스위칭 특성을 평가하여 그 결과를 도 4에 도시하였고, 인가 전압에 따른 저항의 변화를 측정하여 도 5에 도시하였다. 이때, 인가 전압을 5 mV/s의 스위프 스피드(sweep speed)로 +1/-1V부터 +5/-5V까지 스위프하였다.

[0125] 도 4를 참고하면, 두 가지 방향으로 스위핑하는 경우에 두 가지 전도성 상태(two conducting state)를 나타내었다. 양의 전압을 가하여 스위핑한 경우에 메모리 소자는 고저항 상태(OFF State)가 되었고, 음의 바이어스 전압을 인가하면 저저항 상태(On state)로 스위칭되었다. 도 4를 통해서 확인되는 바와 같이, 본 발명의 신규한 페로센 함유 고분자를 포함하는 유기 메모리 소자는 전압에 따라서 고저항 상태와 저저항 상태가 스위칭되었다. 두 가지 저항이 다른 상태는 전압이나 전류를 인가하지 않아도 각각의 상태를 장시간 유지할 수 있고, 매우 낮은 전압을 인가하여 흐르는 전류를 검출하면 이러한 저항 상태를 판독할 수 있으므로 본 발명의 소자는 메모리 소자로 이용할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0126] 이상에서 바람직한 실시예를 예로 들어 설명하였으나, 본 발명은 본 발명의 보호범위를 벗어나지 않는 범위 내

에서 다양하게 변형 실시될 수 있으므로, 이러한 다양한 변형에도 본 발명의 보호 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

발명의 효과

- [0127] 본 발명의 신규한 페로센 함유 고분자는 다중 산화 상태(multiple oxidation state)를 가지므로 유기 메모리 소자의 유기 활성층 재료로 이용시 메모리 소자의 쌍안정 특성을 제공할 수 있다.
- [0128] 본 발명의 유기 메모리 소자는 무기 메모리 소자에 비해 소형화가 가능하고, 스위칭 시간이 짧으며, 동작전압이 낮고, 제조 비용이 저렴하며 신뢰성이 우수한 이점을 가지므로, 경량의 고집적 대용량 메모리 소자로 구현이 가능하다.
- [0129] 또한 본 발명의 유기 메모리 소자는 스핀 캐스팅과 같은 저가의 단순 공정에 의해서 제조가능하고, 저온 처리(low temperature processing)가 가능하여 플렉서블 메모리 소자로도 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

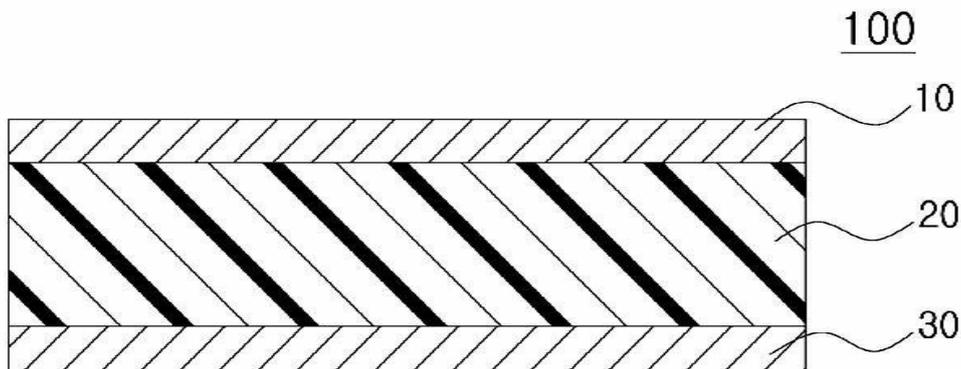
- [0001] 도 1은 본 발명의 일실시예에 의한 유기 메모리 소자의 단면 개략도이다.
- [0002] 도 2는 본 발명의 신규한 페로센 함유 고분자가 쌍안정성을 시현하는 메커니즘을 설명하는 모식도이다.
- [0003] 도 3은 본 발명의 일실시예에 의한 메모리 매트릭스의 개략사시도이다.
- [0004] 도 4는 실시예에서 제조된 본 발명의 유기 메모리 소자의 전류-전압 특성 그래프이다.
- [0005] 도 5는 실시예에서 제조된 본 발명의 유기 메모리 소자의 저항-전압 특성 그래프이다.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

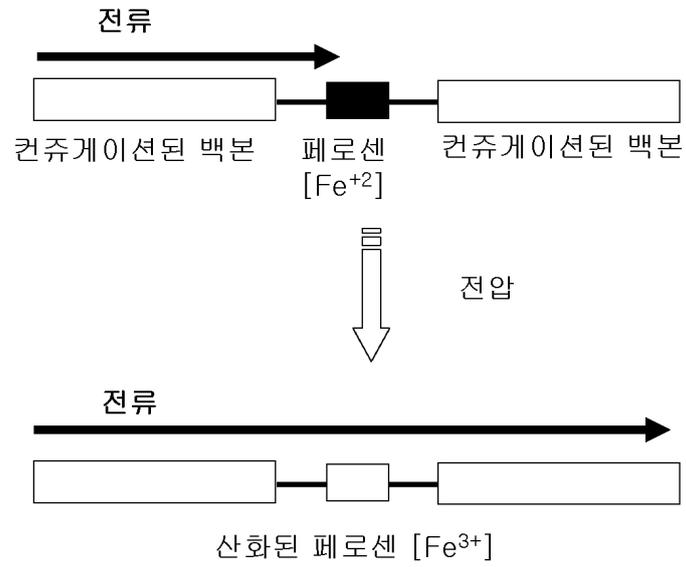
- [0007] 10: 제 1 전극 20: 유기 활성층 30: 제 2 전극

도면

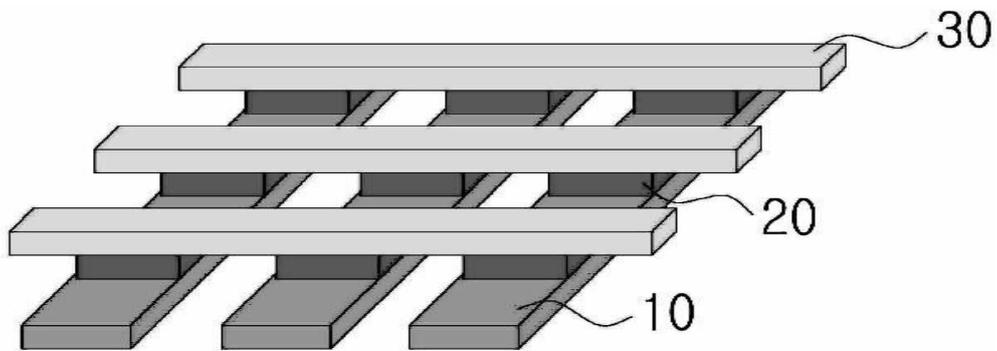
도면1



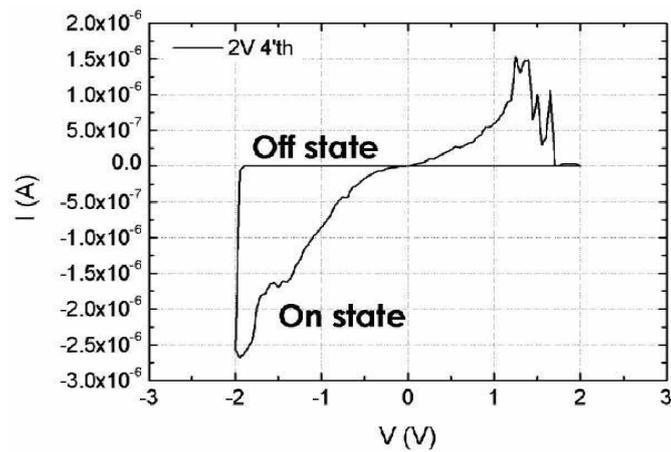
도면2



도면3



도면4



도면5

