

LB법으로 제작한 유기박막의 전자이동특성에 관한 연구

송진원*, 김영근**, 이경섭***
 *동신대학교 대학원 전기전자공학과
 **광주보건대학 방사선과
 ***동신대학교 전기전자정보통신공학부

A Study on the Electronic Properties of Organic Thin Films that Manufacture by LB Method

Jin-Won Song*, Young-Keun Kim**, Kyung-Sup Lee***
 *Dept. of Electrical & Electronic Eng., Dongshin Univ.
 **Gwangju Health College
 ***Dongshin University

Abstract - When did Metal (Au, Al) electrode differently, it is spread already that it is by energy level of electrode difference of electrical conductivity.

This paper, experiment manufactures device of Metal/Organic Films/Metal structure using PBDG and I-V properties by electrode analyzed comparison. Also, measure energy level by electrode by properties electrochemistry and studied about electron transfer of organic thin film in LUMO level relation with HOMO level.

1. 서 론

최근 산업기술 급속하게 발전함에 따라서 새로운 기능성 박막재료들이 요구되고 있으며, 특히 전기전자 산업은 반도체 소자를 중심으로 고집적화, 극미세화, 박막화를 목표로 연구개발이 진행되어지고 있다. 이러한 초박막 유기분자소자의 연구방법중 수면위에서의 Langmuir-Brodgett(LB)법은 방향성이 우수한 분자막을 형성할 수 있는 기술로서 분자 레벨의 유기 초박막에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.^{[1]-[5]}

MIM (Metal-Insulater-Metal) 디바이스는 Metal(Au, Al, Cr, etc.)전극을 달리하였을 때 전극의 에너지 준위에 의해 전기전도도의 차이가 있음은 이미 널리 알려져 있으며, 소자의 특성을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.^[6]

따라서, 본 연구에서는 수면위에서 Poly-γ Benzyl D-Glutamate의 압력자력에 의한 표면압을 검출하여 분자의 제막조건을 결정하였고, Au/LB Film/Al, Au/LB Film/Au의 MIM 디바이스를 제작하여 그 전기적 특성을 검출하여 I-V특성을 파악하였다. 또한 UV spectrophoto-meter를 이용하여 PBDG의 흡수를 측정하고 photon energy에 의해 광학에너지 밴드갭을 구하였다.

2. 실 험

2.1 실험

그림 1은 본 연구에 사용된 PBDG(Poly-γ-Benzyl D-Glutamate)의 분자구조이다. PBDG는 분자의 질량이 높은 고분자 물질이며 고체재료이고 안정성이 우수하다고 알려져 있다. PBDG는 생체막내의 지방질의 소수기와 Carboxyl(COOH)기를 갖는 친수기 물질로 구성된 양친매성 물질이다. Chloroform을 용매로 사용하여 0.1 mmol/l의 농도로 조성하였으며 20℃, pH 6.0의 순수한 물에 전개시켜 측정하였다.

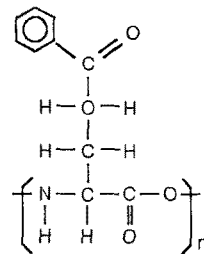


그림 1. PBDG의 분자구조
 Fig. 1. Molecule structure of PBDG

2.2 측정

MIM(Metal-Insulater-Metal) 디바이스는 진공증착으로 금속전극을 증착한후 LB법을 이용하여 다층구조의 박막을 제막하고 상부전극을 진공증착하여 제작하였다. 사용된 기판은 slide glass(13×38×1mm)로서 하부전극으로 Cr과 Au를 2.1×10⁻⁵torr에서 진공증착하였다. LB박막은 Y- type으로 1, 3, 5, 7층을 제막하였으며, 상부전극으로는 2.3×10⁻⁵torr에서 Al과 Au를 각각 증착하였다.

제작된 MIM 구조의 디바이스는 알루미늄 실드박스에 장착하였고 Keithley 2400 미소전류계를 사용하여 -0 ~ +2 [V]범위에서 0.2 [V]씩 승압시켜가며 측정하였다.

흡수스펙트럼은 UV-VIS-NIR spectrophotometer (Hitaci U-3000)를 사용하였으며 300~450 nm범위에서 측정하였다.

Cyclicvoltammetry 측정은 3전극법으로 ITO 유리 기판 위에 LB법으로 누적한 PBDG를 작동전극, 백금을 상대전극, Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하였다. 전해질은 Acetonitrile/0.2M LiBF₄를 사용하였고, 5mV/s의 주사속도로 0 ~ +1.4V vs. Ag/AgCl의 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 LB막 누적을 위한 제막 조건을 검출하기 위한 분자의 점유면적당 표면압의 변이 결과로서, PBDG를 균일하게 전개하여 안정화 시킨 후 barrier속도를 30mm/min으로 압축하였다.

분자의 점유면적을 31Å²~9Å²부근까지 압축하였으며, π-A곡선에서 고체막을 형성하는 범위는 약 5~13 [mN/m]으로 10[mN/m]를 제막조건으로 결정하여 제막하였다.

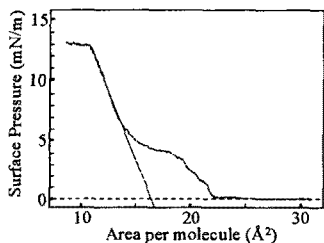


그림 2. 배리어 압축시 결과
Fig.2. Result of barrier compress

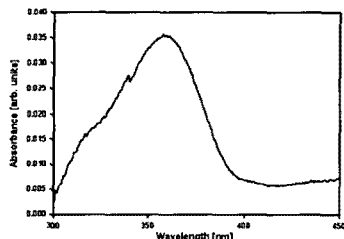


그림 3. PBDG박막의 흡수 스펙트럼
Fig.3. Absorption spectrum of PBDG thin film.

그림 3은 Poly-γ Benzyl D-Glutamate 박막의 흡수스펙트럼을 측정한 결과이다. 350nm에서 흡수스펙트럼의 피크를 볼 수 있었으며, 흡수스펙트럼에 의해 구한 photon energy를 그림 4에 나타내었다. 흡수스펙트럼에서 피크에 해당하는 에너지는 3.45eV이다. 그리고 $(ahv)^2 - hv$ 관계로 구한 광학에너지 밴드갭은 3.2eV임을 알 수 있다.

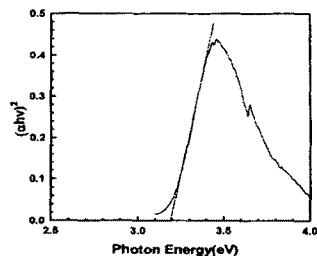


그림 4. PBDG박막의 Photon energy
Fig.4. Photon energy of PBDG

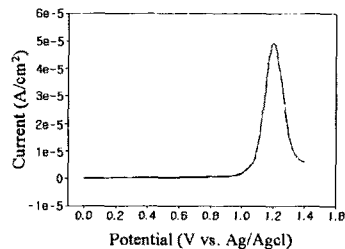


그림5. Poly-γ Benzyl D-Glutamate LB막의 cyclicvoltammogram
Fig.5. Cyclicvoltammogram of Poly-γ Benzyl D-Glutamate LB thin film

Poly-γ Benzyl D-Glutamate LB박막의 전기 화학적 특성은 Cyclicvoltammetry를 통하여 알아보았다. 그림 6은 Poly-γ Benzyl D-Glutamate LB박막의 cyclic voltammogram이다. 약 0.9V vs.Ag/AgCl부근에서 미소전류의 증가 현상을 보인후에 산화전류가 급격히 증가하는 전압은 1.0V vs. Ag/AgCl이고, 1.2V vs. Ag/AgCl부근에서 피크를 볼수 있었으며 전류의 피크는 50×10^{-6} [A/cm²]로 나타났다.

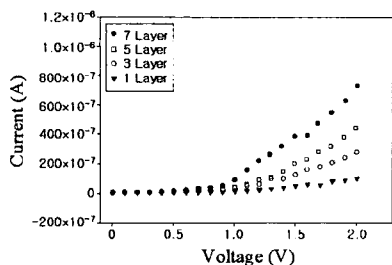
Cyclicvoltammogram을 통해 측정한 전기화학적 전압은 진공준위로 식 (1)에 의해 환산 가능하다.⁽⁷⁾

$$I_p = (E_{ox} + 4.4)eV \quad (1)$$

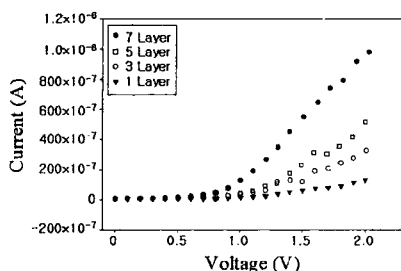
위 식에서 I_p 는 이온화에너지, E_{ox} 는 Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하여 측정한 산화전류가 흐르기 시작할 지점의 전압이다.

산화전류가 흐르기 시작하는 전압은 0.9V vs. Ag/AgCl로, 이것을 진공준위 기준으로 환산하면 Poly-γ Benzyl D-Glutamate의 이온화에너지는 5.3eV이다.

그림 5와 그림 6에서 Poly-γ Benzyl D-Glutamate의 HOMO준위는 5.3eV, 밴드갭은 3.2eV, LUMO준위는 2.1eV임을 알 수 있었다.



(a) Au/Poly- γ Benzyl D-Glutamate/Al



(b) Au/Poly- γ Benzyl D-Glutamate/Au

그림 6. MIM소자의 I-V특성

Fig.6. I-V properties of MIM device

그림 6 (a)는 Au/Poly- γ Benzyl D-Glutamate/Al, (b)는 Au/Poly- γ Benzyl D-Glutamate/Au 구조의 MIM 디바이스에 전압을 인가하여 검출된 I-V특성으로, Poly- γ Benzyl D-Glutamate를 Y-type으로 각각 1, 3, 5, 7층을 누적하였으며, 제작된 디바이스에 0~+2[V] 범위에서 0.1[V]씩 증압하면서 측정하였다.

인가전압에 따른 발생전류는 비교적 저전계영역에서는 일정하게 나타내다가 각각 0.9, 0.8[V]에서 급격히 증가하는 특성을 나타내었으며, 순환전류법에 의해 측정된 전기화학적 전압과 거의 일치함을 알 수 있었다. 또한, 상부전극으로 Au를 사용한 디바이스가 Al을 사용한 디바이스보다 발생전류가 높게 나타남을 확인할 수 있었다.

이는 Al의 일함수는 4.28eV이고 Au의 일함수는 5.10eV로서 전극을 Au를 사용하였을 경우 Poly- γ Benzyl D-Glutamate로의 전자의 이동이 더 원활함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Poly- γ Benzyl D-Glutamate를 LB 법에 의하여 각각 1, 3, 5, 7층으로 누적하여 금속전극과 LB막막 계면에서 전자의 이동에 의한 전기적 특성을 측정하였다.

LB막막의 제작조건은 수면위의 분자당 점유면적과 표면압의 변이 결과로서 결정하였다. π -A곡선에서 고체막을 형성하는 범위는 5~13[mN/m]로서 10[mN/m]을 제작조건으로 결정하였고, Y-type으로 누적하였을

때 누적전이비로 보아 유기분자막이 기판위에 비교적 잘 전이되었음을 알 수 있었다.

UV-Vis 흡수 스펙트럼을 통해 Poly- γ Benzyl D-Glutamate가 가지는 band gap은 3.2eV임을, Cyclic voltammetry를 통해서 이온화 에너지는 5.3eV임을 알 수 있었다.

(참 고 문 헌)

- [1] V. K. Srivastava, In physics of Thin Films, Built-up Molecular Films and Their Application, 314-315, 1984
- [2] Abraham Ulman, An Introduction to ultrathin organic films, 339-402, Academic Press, New York, 1991
- [3] G. Roberts, "Langmuir-Blodgett Films", Plenum, New York, 1990
- [4] Keiji Ohara and Masaaki Nakajima, "Displacement current generated during compression of fatty acid and phospholipid monolayers at the water-air interface", Thin Solid Films, 226, pp. 164-172, 1993
- [5] Mitsumasa Iwamoto, Yutaka Majima, and Haruhiko Naruse, "Generation of Maxwell displacement current from spread monolayers containing azobenzene", J. Appl. Phys., Vol. 72, No. 4, 15 August 1992
- [6] Haruo Kokubo, Yutaka Oyama, Yutaka Majima, Mitsumasa Iwamoto, "Interfacial electronic density of states in phthalocyanine derivative Langmuir-Blodgett films determined by surface potential measurement", J. Appl. Phys., Vol. 86, No. 7, 1999
- [7] J. L. Bredas et al., "Chain-Length Dependence of Electronic and Electrochemical Properties of Conjugated System : polyacetylene, Polythiophene and Polypyrrole", J. Am. Chem. Soc., Vol. 105 pp. 6555, 1983