

자기조립법을 이용한 유기박막의 소자 제작과 부정저항특성 연구

손정호*, 신훈규*, 권영수*
*동아대학교 전기공학과

Fabrication of Organic Thin Film by Using Self-Assembly and Negative Difference Resistance Research

Jung-Ho Son*, Hoon-Kyu Shin*, Young-Soo Kwon*
*Dept. of Electrical. Eng. Dong-A University

Abstract - In this paper, we discuss the electrical properties of self-assembled (2'-amino-4,4'-di(ethynylphenyl)-5'-nitro-1-(thioacetyl)benzene), which has been well known as a conducting molecule having possible application to molecular level NDR device.

The phenomenon of negative differential resistance (NDR) is characterized by decreasing current than a junction at increasing voltage. also fabrication MIM-type molecular electronic device and the Molecular Level Using Scanning Tunneling Microscopy.

1. 서 론

분자 전자공학은 개별 분자들이 트랜지스터, 다이오드, 컨덕터(conductor) 등을 비롯해 오늘날 마이크로 회로의 핵심 구성 요소의 기능들과 동일하거나 유사한 기능을 실행할 수 있다고 약속하며 새로 등장한 분야이다. 그동안 큰 희망만 주고 별다른 가시적 성과가 없었던 것이 지난 몇 년 사이에 몇 가지 주목할 만한 기술적 발전을 이루어냈다. 이런 발전은 초소형(ultrasmall), 초고밀도(ultradense) 전자 컴퓨터 논리라는 미래 세대를 위한 구성 단위를 분자 전자공학 기술이 언젠가는 제공해줄 수 있을 것이라는 기대감을 불러 일으켰다. 일련의 주목할 만한 사실은 화학자와 물리학자, 공학자들은 개별 분자들이 전류를 전도하고, 스위칭하며, 정보를 저장할 수 있다는 사실을 보여주었다.[1]

이러한 관점에서 본 연구는 반도체에서 나타나는 negative differential resistance (NDR) 특성이 분자에서는 resonant tunneling diode (RTD)라고 설명하며, 이는 에노드와 케소드 사이에는 나노미터 크기의 양자우물(quantum well)를 포함하는 이중 터널 장벽(double tunnel barrier)이 있는 구조를 가지는데 이 경우 quantum well은 5-10nm의 아주 좁은 폭을 가지므로 양자역학적으로 하나의 공명 에너지 준위(resonant energy level)를 갖는다. RTD는 에노드의 전자에너지 밴드가 quantum well의 resonant energy level과 같을 시에 전자가 에너지 장벽을 통과하여 흐른다.[2]

본 연구에서는 상온에서 self-assembly 단분자 막의 소자 제작과 전기적 특성(NDR특성)을 조사하고, STM을 이용하여 단분자의 전기적 특성을 조사하였다. 특히 STM을 이용하여 Monolayer SA 단분자막을 이루고 있는 지 표면 이미지를 조사하고자 한다.

2. 시료 및 실험방법

본 연구에서 합성된 분자 (2'-amino-4,4'-di(ethynylphenyl)-5'-nitro-1-(thioacetyl)benzene)는 금 전극 표면에 쉽게 자기조립 가능한 thioacetyl 또는 metyl sulfide 작용기를 가지고 있어 쉽게 자기조립 단분자

막을 형성 할 수 있다. thioacetyl 작용기는 염기 존재 하에서 용액 중에 thioacetyl 작용기로 변환시킨 후 금 전극을 용액 셀 속에 담구고 자기조립 박막을 제조 하였다. 합성된 분자를 1mM 농도가 되게 THF에 용해시킨 후 piranha용액으로 금 표면을 깨끗하게 처리 한다. 금 전극을 용액 셀 속에 넣고 vacuum pump로 (15 ~ 25 mmHg) 용존 산소를 제거한다. 이 과정이 끝난 다음 반응 용기를 질소가스로 채워준다. 이 용액에 NH₄OH를 합성된 분자 1mg 당 5μl정도 첨가하여 12 시간 이상 반응시켜 자기조립 박막을 형성하였다.

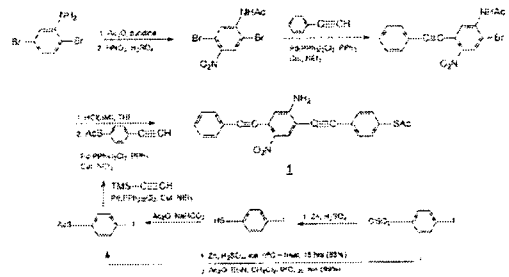


그림 1. 전도성 분자의 합성 및 분자 구조도
Fig.1. Composition and structure of c molecular

그림 1은 반응식 1에 보인 반응단계를 거쳐서(2'-amino-4,4'-di(ethynylphenyl)-5'-nitro-1-(thioacetyl)benzene) 시료를 합성하였다.

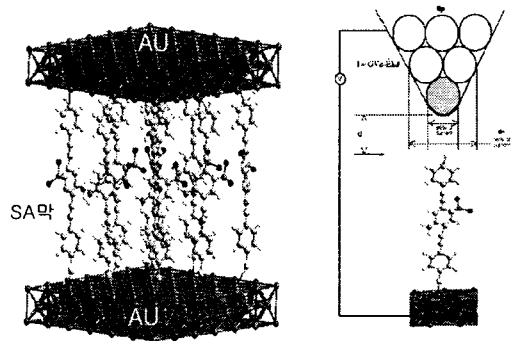


그림 2. MRTD 단분자 막의 모식도
Fig. 2. Schematic diagram of MRTD monola

전기적 특성을 조사하기 위해 사용한 기판(substrate)은 산화막이 올라간 실리콘웨이퍼 (Si) 를 사용하였고, 하부전극으로 Au를 4 × 10⁻⁶[Torr]의 진공에서 증착하

고, 2'-amino-4,4'-di(ethynylphenyl)-5'-nitro-1-(thioacetyl)benzene 분자의 왼쪽 끝에 thiol기가 있기 때문에 하부 Au전극에 self-assembly가 된다.

그림 3은 상부전극을 Ti 과 Au를 4×10^{-6} [Torr]에서 증착하였다. 본 연구에 사용된 소자의 구조는 Au/SA film/Ti/Au 구조이며, 전극 면적은 $0.1[\text{cm}^2]$ 이다. STM tip의 끝은 분자하나의 크기이고, 분자의 단면적은 약 0.05nm^2 로 보고된다.[2]

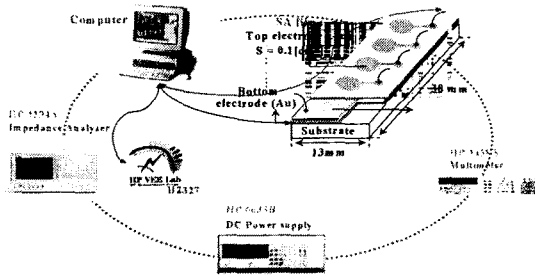


그림 3. 소자 모식도 및 측정회로.
Fig. 3. Schematic diagram of MIM device and measuring circuit

3. 실험결과 및 검토

그림 4는 금(Au)전극이 스퍼터링 된 9MHz의 AT-cut QCM을 이용하여 공진주파수를 측정하였다. Bain은 일반적으로 self-assembly 과정은 10-100분의 범위에서 이루어지고, 초기의 빠른 흡착과 수 시간 동안 지속되는 느린 흡착과정의 두 가지 과정으로 나누어진다고 설명하였다.[13] 그림 3에서 보는 바와 같이 공진주파수 변화가 A 시간동안 급격히 감소하고 B시간 동안 천천히 감소한다. 측정된 포화 공진주파수는 $86[\text{Hz}]$ 이다.

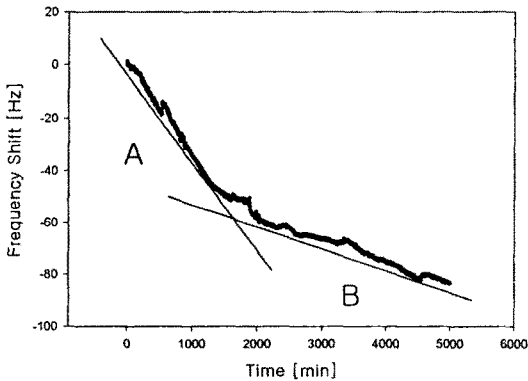


그림 4. Self-Assembly 과정 동안 공진 주파수.
Fig. 4. The time dependence frequency shift during self-assembly process of molecular.

그림 5는 (2'-amino-4,4'-di(ethynylphenyl)-5'-nitro-1-(thioacetyl)benzene) 단분자층으로 만든 소자의 상온(293K)에서의 전류-전압 특성이다.

전도성 분자는 오믹(ohmic)영역의 기울기를 나타내다가 약 1.7V에서 전류 값이 감소하는 것을 알 수 있다. 단분자층으로 만들어진 MIM소자는 NDR과 유사한 불규칙적인 특성을 나타내었다. 소자의 크기가 bulk하지만 NDR 특성은 약 1.7V에서 나타났다. 정류 메커니즘은 분

자내에 탄성이 없는 터널링에 의해서 금속 전극의 페르미 레벨(Fermi level)과 금속전극사이에 있는 분자의 HOMO level과 LUMO level에 공진 터널링(resonant tunneling)이 발생한다. 금속 전극의 페르미 준위와 분자 소자의 양자 우물 속에 형성된 에너지 준위가 일치하여 공진 투과가 발생한다. 또한, 분자전체가 π -전자의 결합으로 되어있어 전류가 잘 흐르는 구조로 이루어져 있으며 평면구조이다.[4-6]

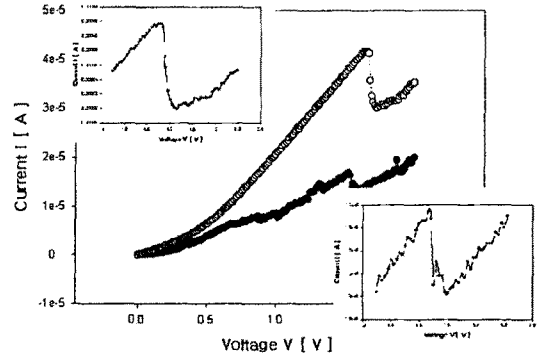


그림 5. MIM 소자를 이용한 전압-전류 특성.
Fig. 5. I-V characteristics of molecular device by SA film.

여기에 전자주개(nitro기)를 붙여 놓아서 전자주개(nitro기)는 전자를 내어놓는 작용을 하고 전자받개(amino기)는 전자를 받는 작용을 하므로 이 둘 사이에는 쌍극자(dipole)가 형성된다.[7-8]

쌍극자는 외부 전기장에 영향을 받아 전기장이 인가되면 회전을 하게되고, 따라서 분자가 뒤틀리게된다. 분자가 뒤틀리면 π -전자의 결합력이 약해지고 전도도가 감소하게 된다.

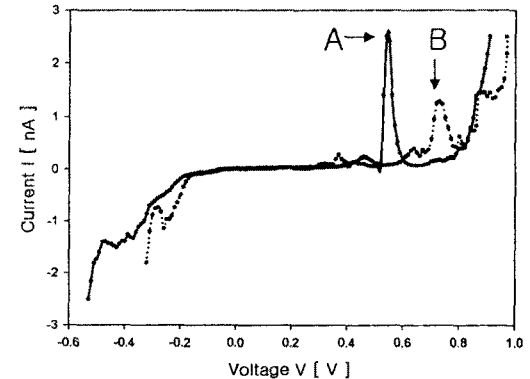


그림 6 STM을 이용한 단분자막의 전압-전류 특성.
Fig. 6. I-V characteristics of SA film by using

그림 6은 scanning tunneling microscope (STM)를 이용하여 상온(293K)에서 단분자막의 전압-전류 특성을 조사하였다. 처음 A는 약 +0.54V에서 NDR특성이 나타났다. 이때 전류밀도는 $50\text{A}/\text{m}^2$, NDR은 $<-108\mu\Omega\text{cm}^2$ 이다. 위치를 이동하여 측정한 전압-전류 값을 약 +0.73V에서 NDR특성이 나왔다. 처음 A보다 B는 Peak-to-Valley의 비율이 작다. 전류밀도는 $20\text{A}/\text{m}^2$, NDR은 $<-365\mu\Omega\text{cm}^2$ 이다.

그림 7은 scanning tunneling microscope (STM)를

이용한 단분자막의 표면 이미지 구조로 $300 \times 300[\text{nm}^2]$ 와 $100 \times 100[\text{nm}^2]$ 이다.

STM이미지를 보면 self-assembly (SA)가 Monolayer 되지 않고 부분적으로 aggregat가 일어나 Two peak current가 흐르는 것으로 확인된다.

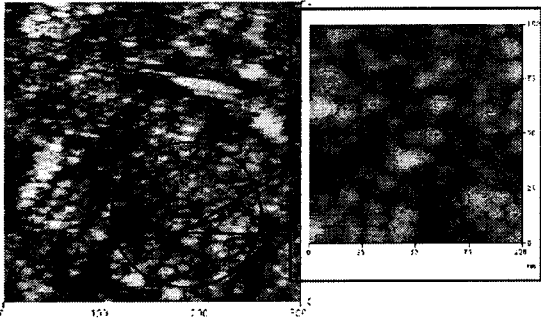


그림 7. STM을 이용한 SA 단분자막의 이미지
Fig. 7. Images characteristics of self-assembly using STM

4. 결 론

본 연구에서는 QCM을 이용하여 self-assembly 단분자막의 흡착과정을 공진주파수 변화로 분석할 수 있었다. 상온에서 소자를 제작하여 단분자막의 전압-전류 특성을 조사하였고, Scanning Tunneling Microscopy (STM)을 이용하여 얻은 단분자의 전기적 값을 분석하면 전류밀도는 $50\text{A}/\text{m}^2$, NDR은 $<-108\mu\Omega\text{cm}^2$ 과 $20\text{A}/\text{m}^2$, NDR은 $<-365\mu\Omega\text{cm}^2$ 이다. 또한 단분자 막의 구조적인 표면 이미지를 STM으로 관찰하여 균일막 형성을 확인할 수 있다.

5. 감사의 글

본 연구는 정보통신부에서 추진하는 IMT-2000 연구 개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

[참 고 문 헌]

- [1] 분자전자공학, 이광형, 2000. pp 4P-6P
- [2] Chang-Jin Lee. et al 2002. Current Applied Physics 2. 39-45
- [3] Kim W.S. et al, Thin Solid Film vol. 191, p 327, 1998.
- [4] 김성현, 도이미, 추혜용, 황도훈, 양용석, 이정익, 이효영, 정태형. 대한화학회지 2001, 41권, 4호, pp 64P-71P. 유기반도체 트랜지스터.
- [5] J. Chen, W.Wang, and A. Reed. A. M. Pawlett, D. W. Price, and J.M.TUR. 2000. American Institute of Physicss. pp 1224P.
- [6] D. B. JANES, TAKHEE LEE, JIALIU, BATISTUTA, NIEN-PO CHEN Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 29, No. 5, 2000. 568P-569P.
- [7] Fu-Ren F. Fan, Jiping Yang, Shawn M.Dirk, David W. Price. American Chemical Society. 2001, 123. pp 2454P-2455P.
- [8] Christopher B. Gorman, Richard L. Carroll, and Ryan R. Fuierer 2001, American Chemical Society. pp 6923P-6926P.