

# Metal/Organic Films/Metal에서 계면특성에 관한 연구

## A Study on the Interface Properties of Metal/Organic Films/Metal

송진원\*, 조수영\*, 최영일\*\*, 이경섭\*\*\*

(Jin-Won Song, Su-Young Cho, Young-Il Choi, Kyung-Sup Lee)

### Abstract

We give pressure stimulation into organic thin films and then manufacture a device under the accumulation condition that the state surface pressure is 10[mN/m]. In processing of a device manufacture, we can see the process is good from the change of a surface pressure for organic thin films and transfer ratio of area per molecule.

The structure of manufactured device is Au/Poly- $\gamma$  Benzyl D-Glutamate/Al; the number of accumulated layers is 1, 3, 5 and 7. Also, we then examined of the MIM device by means of I-V. The I-V characteristic of the device is measured from 0 to +2[V]. We determined electrochemical measurement by using cyclic voltammetry with a three-electrode system. LB film accumulated by monolayer on an ITO. In the cyclicvoltammetry, An Ag/AgCl reference electrode, a platinum wire counter electrode and LB film-coated ITO working electrode measured in LiBF<sub>4</sub> solution, stable up to 0.9V vs. Ag/AgCl.

**Key Words** : MIM device, LB Film, Cyclicvoltammetry

### 1. 서 론

최근 산업기술은 전기전자 관련 기술과 정보처리 기술 등 모든 분야에서 급속하게 발달하고 있다. 특히 전기전자 산업은 반도체 소자를 중심으로 고집적화, 극미세화, 박막화를 목표로 연구개발이 진행되어지고 있다. 또한 분자 설계에 따라 무한의 구조를 얻을수 있는 유기재료를 이용한 초박막 기능성 소자의 연구가 활발히 이루어 지고 있는데, 유기재료를 이용한 유기박막은 분자 레벨에서의 구조제어와 전자상태의 제어가 용이하다. 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.<sup>[1]-[5]</sup>

본 연구에서는 수면위에서 Poly- $\gamma$  Benzyl D-Glutamate의 압력자력에 의한 표면압을 검출하여 분자의 제막조건을 결정하였고, Au/LB Film/Al 구조의 MIM소자를 제작하여 Metal전극과 유기박막 계면에서 전자의 이동에 의한 전기적 특성을 검출하기 위해 I-V특성을 파악하였다. 또한 순환전류법에 의해 전기화학적 특성을 측정하였으며, UV spectrophoto-meter를 이용하여 PBDG의 흡수율을 측정하여 광학에너지 밴드갭을 구하였다.

### 2. 실험

#### 2.1 실험

그림 1은 본 연구에 사용된 PBDG(Poly- $\gamma$

\* 동신대학교 대학원 전기전자공학과  
(나주시 대호동 252,  
Fax: 061-330-2909  
E-mail : ilpisong@korea.com

\*\* 조선이공대학 전자정보과

\*\*\* 동신대학교 전기전자정보통신공학부

-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°C, pH 6.0의 순수한 물에 전개시켜 측정하였다.

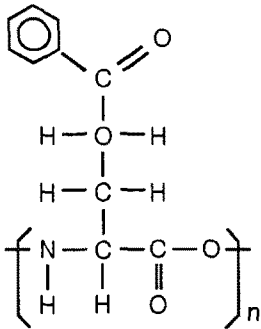


그림 1. PBDG의 분자구조

Fig. 1. Molecule structure of PBDG

## 2.2 측정

그림 2는 본 실험에서 사용한 MIM(Metal-Insulator-Metal)구조이다. 사용된 기판은 slide glass(13×38×1mm)로서 하부전극으로 Cr과 Au를  $2.1 \times 10^{-5}$  torr에서 진공증착하였다. LB막막은 Y-type으로 1, 3, 5, 7층을 제작하였으며, 상부전극으로는  $2.3 \times 10^{-5}$  torr에서 Al을 각각 증착하였다.

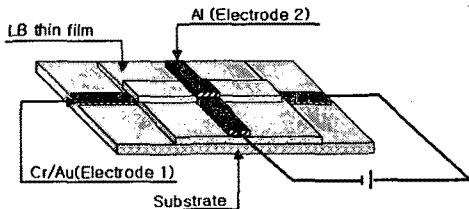


그림 2. MIM 구조

Fig. 2. Structure of MIM

제작된 MIM 구조의 디바이스는 알루미늄 실드 박스에 장착하였고 Keithley 2400 미소전류계를 사용하여 -0 ~ +2 [V]범위에서 0.2 [V]씩 승압시켜 가며 측정하였다.

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

Cyclicvoltammetry 측정은 3전극법으로 ITO 유리기판 위에 LB법으로 누적한 PBDG를 작동전극, 백금을 상대전극, Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하였다. 전해질은 Acetonitrile/0.2M LiBF<sub>4</sub>를 사용하였고, 5mV/s의 주사속도로 0 ~ +1.4V vs. Ag/AgCl의 범위에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 3은 LB막 누적을 위한 제막 조건을 검출하기 위한 분자의 점유면적당 표면압의 변이 결과로서, PBDG를 균일하게 전개하여 안정화 시킨 후 barrier속도를 30mm/min으로 압축하였다.

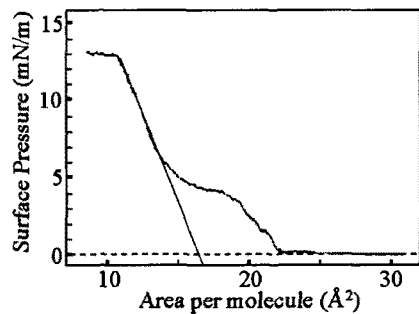


그림 3. 베리어 압축시 결과

Fig. 3. Result of barrier compress

분자의 점유면적을  $31 \text{ \AA}^2 \sim 9 \text{ \AA}^2$ 부근까지 압축하였으며,  $\pi$ -A곡선에서 고체막을 형성하는 범위는 약 5~13 [mN/m]으로 10[mN/m]를 제막조건으로 결정하여 제막하였다.

그림 4는 Y-type으로 7층을 제작하였을 때 시간에 따른 제막상태와 분자당 점유면적 및 표면압의 변화를 관측한 것이다. 제막조건인 10[mN/m]까지

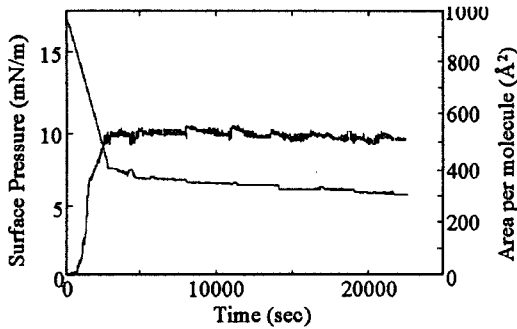


그림 4. 누적 전이비

Fig. 4. Deposition of transfer ratio

압축을 하였으며 표면압이 제막조건에 가까워 지면서 정밀하게 조절되어 가는 과정을 거쳐 dipper가 up, down stroke 동작을 하면서 기관으로 분자들이 전이되는 것을 보여주고 있다. 수면 위의 분자당 점유면적이 일정한 비율로 선형적인 감소 형태를 나타내는 것으로 보아 유기단분자막이 기관에 잘 전이되었음을 알 수 있었다.

그림 5는 Poly- $\gamma$  Benzyl D-Glutamate 박막의 흡수스펙트럼과 포논에너지를 나타낸 것이다. 350nm에서 흡수스펙트럼의 피크를 볼수있었으며,  $(ah\nu)^2/h\nu$  관계로 구한 광학에너지 밴드갭은 3.2eV임을 내부의 그래프를 통해 알 수 있다.

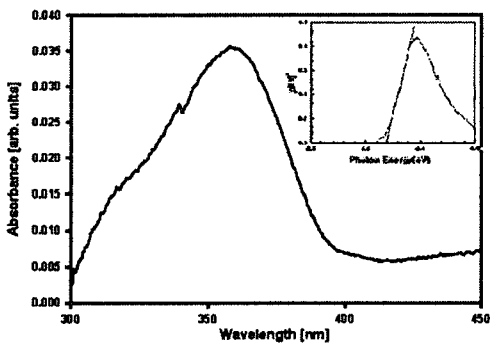


그림 5. PBDG박막의 흡수 스펙트럼과 포논에너지  
Fig. 5. Absorption spectrum of PBDG thin film.

Inset : Photon energy of PBDG

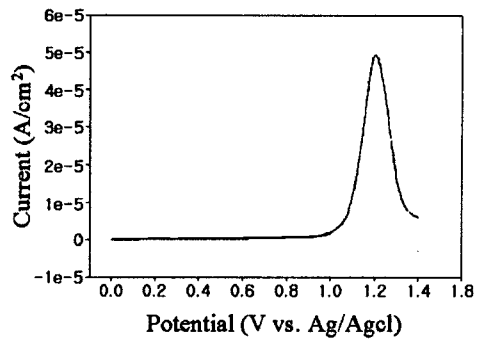


그림 6. Poly- $\gamma$  Benzyl D-Glutamate LB막의 cyclicvoltammogram

Fig. 6. Cyclicvoltammogram of Poly- $\gamma$  Benzyl D-Glutamate LB thin film

Poly- $\gamma$  Benzyl D-Glutamate LB박막의 전기 화학적 특성은 Cyclicvoltammetry을 통하여 알아보았다. 그림 6은 Poly- $\gamma$  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  $50 \times 10^{-6}$  [A/cm<sup>2</sup>]로 나타났다.

Cyclicvoltammogram을 통해 측정된 전기화학적 전압은 진공준위로 식 (1)에 의해 환산 가능하다.<sup>[6]</sup>

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

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

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

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

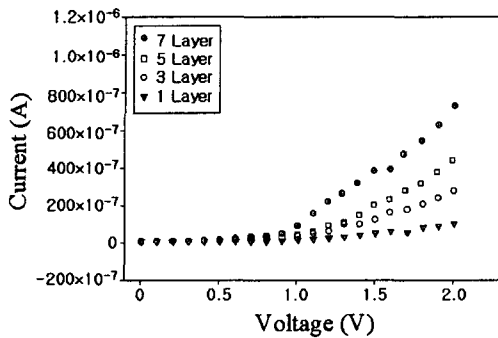


그림 6. MIM소자의 I-V특성

Fig. 6. I-V properties of MIM device

그림 6은 Au/Poly- $\gamma$  Benzyl D-Glutamate/Al 구조의 MIM 디바이스에 전압을 인가하여 검출된 I-V 특성으로, Poly- $\gamma$  Benzyl D-Glutamate를 Y-type으로 각각 1, 3, 5, 7층을 누적하였으며, 제작된 디바이스에 0~+2[V] 범위에서 0.1[V]씩 승압하면서 측정하였다.

인가전압에 따른 발생전류는 비교적 저전계영역에서는 일정하게 나타내다가 0.8[V]에서 급격히 증가하는 특성을 나타냈으며, 누적층수가 증가할수록 인가전압에 따른 발생전류가 적게 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한 LB박막과 Metal 전극간 계면에서 전자의 이동에 의한 턴온전압은 순환전류법에 의해 측정된 전기화학적 전압과 약간의 차이가 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 Poly- $\gamma$  Benzyl D-Glutamate를 LB법에 의하여 각각 1, 3, 5, 7층으로 누적하여 금속전극과 LB박막 계면에서 전자의 이동에 의한 전기적 특성을 측정하였다.

LB박막의 제작조건은 수면위의 분자당 점유면적과 표면압의 변이 결과로서 결정하였다.  $\pi$ -A곡선에서 고체막을 형성하는 범위는 5~13[mN/m]로서 10[mN/m]을 제작조건으로 결정하였고, Y-type으로 누적하였을 때 누적전이비로 보아 유기단분자막이 기판위에 비교적 잘 전이되었음을 알 수 있었다.

UV-Vis 흡수 스펙트럼을 통해 Poly- $\gamma$  Benzyl

D-Glutamate가 가지는 band gap은 3.2eV임을, Cyclic voltammetry를 통해서 이온화 에너지는 5.3eV임을 알 수 있었다.

I-V특성의 측정결과 LB박막과 Metal 전극간 계면에서 전자의 이동에 의한 턴온전압은 순환전류법에 의해 측정된 전압과 약간의 차이가 있었다.

#### 참고 문헌

- [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] 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