

# UHV STM을 이용한 유기 초박막의 전기적 특성 연구

김승언, 신흠규, 권영수

동아대학교 전기공학과

## Electrical Characteristics of Self-Assembled Organic Thin Films Using Ultra-High Vacuum Scanning Tunneling Microscopy

Seung-Un Kim, Hoon-Kyu Shin and Young-Soo Kwon

Department of Electrical Engineering, Dong-A University

### Abstract

Currently, molecular devices are reported utilizing active self-assembled monolayers containing the nitro group as the active component, which has active redox centers[1]. We confirm the electrical properties of 4,4-di(ethynylphenyl)-2'-nitro-1-benzenethiolate. To deposit the SAM layer onto gold electrode, we transfer the prefabricated Au(111) substrates into a 1mM self-assembly molecules in THF solution. Au(111) substrates were prepared by ion beam sputtering method of gold onto the silicon wafer. As a result, we measured current-voltage curve using ultra high vacuum scanning tunneling microscopy (UHV STM), I-V curve also clearly shows several current peaks between the negative bias region (-0.3958V) and the positive bias region (0.4658V), respectively.

**Key Words :** self-assembled monolayers, NDR, UHV STM

### 1. 서 론

자기 조립된 전자 소자로서 기능을 하는 단일 분자를 사용하기 위한 능력은 반도체 산업에 있어 전자 회로 요소를 최소화하기 위해 지속적으로 이끌어 진 것과 함께 수년간 전 세계적으로 연구자들의 주 과제였다. Microelectronics industry는 물리학의 법칙과 생산비용에 의해 요구로 최소화시키려는 추세는 현재 한계에 다다랐다. 전기적으로 기능을 하는 분자 요소들은 최소화하려는 궁극적인 한계 뿐 아니라 비선형 소자와 메모리 소자와 같은 획기적인 구조에 대한 새로운 방법을 모색할 수 있도록 제공한다.

분자 전자공학은 일반적인 고체 반도체 전자공학과는 개념적으로 다르다. 일반적인 무기 전자 소재에는 존재하지 않는 유연성을 가진 새로운 차원을 이끌어 내는 합성 방법에 의해 이루어진 물리

적 전기적 특성을 가진 유기 분자의 화학 공학이다. 반도체 소자는 갖가지 복잡한 lithography 공정과 substrate를 pattern 하기 위한 식각 기술을 포함하는 "top-down" 접근으로부터 만들어진다. 이러한 방법은 앞으로의 size decrease에 있어 계속적인 도전을 받아왔다. 특히 nanometer scale에 있어 일반적인 lithography를 통해 제작된 반도체 구조의 전기적 특성을 조절하기에 어려움이 증가한다. 이와 대조적으로 분자는 원자, 분자 또는 단일 소자로부터 작은 구조를 형성하는 "bottom-up" 방식으로 합성된다. 이론적으로는 특별한 기능을 가진 원자나 분자를 선택하여 매우 정확한 위치 조정을 이루어낸다. 예로, 인위적인 lithography와 식각 상태를 이용한 microfabrication에서의 oxidation step 보다 훨씬 더 정밀하게 oxygen 원자를 분자에 선택적으로 붙일 수 있다. 화학적 합성은 똑같은 균일성을 가지고서 현저하게 낮은 비

용으로 microlithography와 같은 batch(일괄적 인)-process와 비교해서 많은 양의 nanometer 분자들을 만들 수 있게 해준다. 하나의 chip 위에 개개의 구성 요소를 만드는 대신에 분자 회로를 assembling하여 원하는 전기적 구성요소와 자기 조립과 같은 표면 접착 기술을 사용하여 전기 회로 내에 접착/상호 연결하여 제작된 구조를 가진 분자를 합성할 수 있다. 자기 조립은 원자, 분자나 그들 스스로 자발적으로 일정 pattern내에 배열이 되고, 외부 간섭 없이 상대적으로 복잡한 system을 가진 분자 group에서의 일어난 현상이다.

본 연구에서는 진공도가  $10^{-10}$ [Torr]정도인 고진공 상태에서 자기조립된 단분자막의 전기적 특성과 표면이미지를 UHV STM을 이용하여 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 분자의 합성과정

본 논문에서 사용된 redox center를 포함하는 분자는 4,4'-Di(ethynylphenyl)-2'-nitro-1-benzene-thiolate이다. 그림 1은 실험에 사용된 시료의 합성 과정을 보여준다. 그림 1의 1을 생성하기 위해 Pd/Cu 촉매작용[2]을 이용하여 순차적으로 trimethylsilylacetylene 과 phenylacetylene을 2,5-Dibromonitrobenzene에 결합시켜준다. 마지막 과정으로 terminal alkyne과 4-thioacetylodbenzene을 결합시켜줌으로써 4,4'-Di(ethynylphenyl)-2'-nitro-1-thioacetylbenzene이 완성된다.

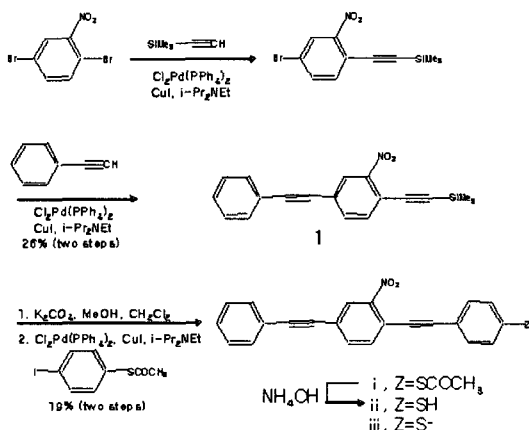


그림 1. 니트로-벤젠의 합성과정

### 2.2 소자의 구성

그림 2는 소자 제작의 구조도를 나타내고 있다. 기판의 표면은 유기초박막의 흡착과정에 있어서 절대적인 영향을 미친다. 본 연구에서, 전기적 특성을 조사하기 위해 사용된 기판은  $\text{SiO}_2$  처리된 Silicon wafer를 사용하였으며, Ion Beam Sputtering(IBS) 기법을 이용하여 Au를 증착하여 Au(111)구조를 가지는 하부기판을 제작하였다.

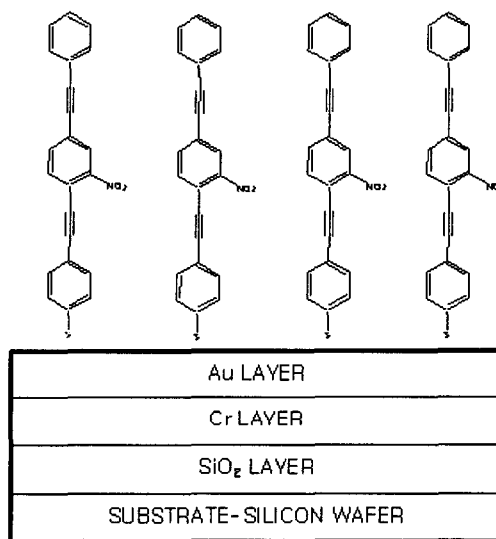


그림 2. 소자 제작의 구조도

실험에 사용된 기판은 Si/ $\text{SiO}_2$ /Cr/Au/SAMs의 구조를 가지고 있으며, piranha 용액( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ; 3:1)으로 청결히 세척하였다.

### 2.3 자기조립박막의 제작

준비된 소자에 4,4'-Di(ethynylphenyl)-2'-nitro-1-benzene-thiolate (iii)를 자기조립하기 위해 solution 용액에 담근다. 이 분자(iii)는 1.0mM의 4,4'-Di(ethynylphenyl)-2'-nitro-1-(thioacetyl)benzene (i)으로부터 합성이 시작된다. Thioacetyl group은 THF용액 내에서 4,4'-Di(ethynylphenyl)-2'-nitro-1-benzenethiol (ii)을 생성하기 위해 THF 용액에서 ammonium Hydroxide (concentrated aqueous 14.8M  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 5 $\mu\text{l}$  per milligram of i)에 의해 선택적으로 가수분해시킨다. 이 과정을 거쳐 형성된 thiolate(iii)는

Au 기판에 Ar gas 분위기에서 48시간 동안 노출시킨다. 이와 같은 조건 하에 UHV STM spectroscopy(STS) mode를 사용하여 자기조립된 단분자막의 전기적 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 3은 자기조립된 단분자막의 전류-전압 특성곡선을 나타낸다.

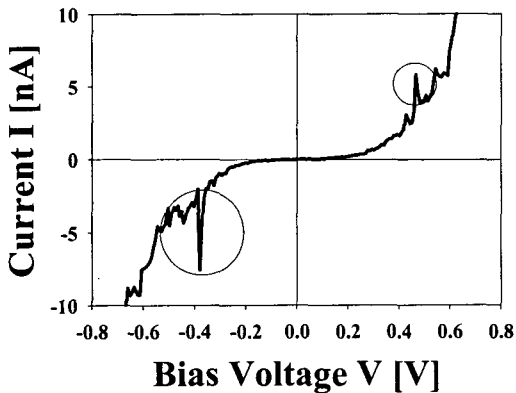


그림 3. 분자(iii)의 전류-전압 특성곡선

모든 STM data는 constant height mode(servo max: 18nm)에서 측정되었다. 그림 4는 UHV STM을 사용하여(scan size: 300×300[nm<sup>2</sup>]) 자기조립단분자막의 표면이미지를 관찰한 그림이다.

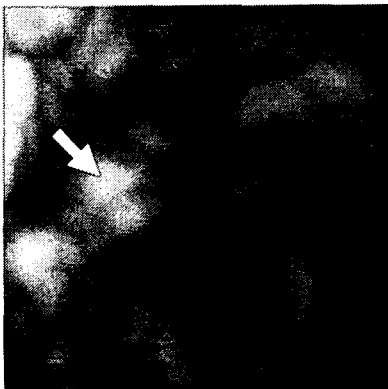


그림 4. UHV STM을 이용한 SA 단분자막의 이미지

그림 4의 화살표 위치에서 STM tip을 고정시킨 뒤 STS i(v)를 측정한 결과, 그림 3의 원 안에 나타나는 것과 같이 양의 영역(0.4658V)과 음의 영역(-0.3985V)에서 각각 전류 peak를 확인할 수 있었다. 이 결과를 바탕으로 식(1)에 의해 negative differential resistance(NDR)를 계산할 수 있었다. 그 결과, 양의 영역에서의 NDR은 <-7.9[mΩ/cm<sup>2</sup>], 음의 영역에서는 <-3.24[mΩ/cm<sup>2</sup>]의 값을 얻어낼 수 있었다.

$$|R_{NDR}| = \frac{V_v - V_p}{I_p - I_v} \quad (1)$$

그리고, 식 (2)에 의해 peak-to-valley current ratio(PVCR)를 계산할 수 있었다. 그 결과, 양의 영역에서의 PVCR값은 1.51:1, 음의 영역에서는 2.78:1로 음의 peak가 양의 peak보다 1.84배 가량 큰 것을 확인할 수 있었다.

$$PVCR = \frac{I_p}{I_v} \quad (2)$$

전류-전압 특성곡선은 그림 3과 같이 대칭적인 것을 알 수 있다.

NDR현상의 원인은 Gorman이 제시한 'double barrier junction'으로 설명 가능하다[3]. 즉, Au/진공층과 분자/probe는 double barrier junction을 형성한다. STM tip에서 발생한 터널전류는 두 개의 장벽을 통과하면서 전류가 감소하게 된다. 또 다른 이론은 분자를 통한 전하이동 과정에서의 two-step reduction에 의한 것이다[4]. 전압이 상승할 때, 분자는 one-electron reduction을 하게된다. 다시 전압이 상승하게 되면, 순차적으로 전류의 blocking현상에 의해 second-electron reduction이 야기된다[5].

### 4. 결론

본 연구에서는 self-assembly(SA)기법을 이용하여 초고진공 상태에서 4,4'-Di(ethynylphenyl)-2'-nitro-1-benzene-thiolate를 자기조립단분자막으로 형성하였다. 그리고 UHV STM STS mode에서 시료의 전기적 특성에 대해 조사하였다. 그 결과,

양의 영역과 음의 영역에서 NDR현상이 대칭적으로 발생하는 것을 확인할 수 있었고, 이미지를 통하여 단분자막의 구조적인 특징을 확인할 수 있었다. NDR현상은 분자전자소자의 발전에 기여할 것으로 생각된다.

### 감사의 글

본 연구는 정보통신부에서 추진하는 IMT-2000 연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

### 참고 문헌

- [1] J. Chen, W. Wang, M. A. Reed, A. M. Rawlett, D. W. Price and J. M. Tour, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, (2000), 1224.
- [2] J. M. Tour et al., *J. Am. Chem. Soc.* **117**, (1995) 9529.
- [3] Christopher B. Gorman, Richard L. carroll and Ryan R.Fuierer, *Langmuir* 2001, **17**, 6923-6930.
- [4] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, and J. M. Tour, *Science* **286**, (1999) 1550.
- [5] J. M. Seminario, A. G. Zacarias, and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, (2000) 3015.