

STM을 이용한 자기조립된 니트로기와 메톡시기 유기분자의 전압-전류 특성 연구

김승언, 박상현*, 박재철**, 신훈규, 권영수

동아대학교 전기공학과, *동아대학교 항만물류시스템공학과, **영진전문대학 인터넷전자정보계열

A Study on the Current-Voltage Characteristics of Self-Assembled Nitro-group and Methoxy-group Organic Molecules by Using STM

Seung-Un Kim, Sang-Hyun Park*, Jae-Chul Park**, Hoon-Kyu Shin and Young-Soo Kwon
Dept. of Electrical Eng., Dong-A Univ., *Dept. of Port and Logistics Systems, Dong-A Univ.,
**Division of Internet & Electronic Info-Communication, Yeungjin College

Abstract - In this study, we fabricated the organic thin film by self-assembly method by using nitro-group and methoxy-group organic molecule. Also, we selected the organic single molecule in organic thin film and measured current-voltage characteristics by using scanning tunneling microscopy. The Organic molecules that use in an experiment is 4,4'-(diethynylphenyl)-2'-nitro-1-benzenethiol and 4-[2,5-dimethoxy-4-ph enylethynylphenyl]ethynylphenylethanethiol. 4,4'-(dimet hynylphenyl)-2'-nitro-1-benzenethiol is applied widely in molecular electronic device and 4-[2,5-dime thoxy-4-phenylethynylphenyl]ethynylphenylethanethiol composed in Korea Research Institute of Chemical Technology.

To be confirmed the formation of the self-assembled monolayers, we observed the real time frequency shift of the QCM and investigated surface of the self-assembled monolayers the using STM. With this, we measured current to the organic single molecule in condition of the air state. As a result, we confirmed in constant voltage that properties of negative differential resistance. Using properties of negative differential resistance to get from this study, application is expected to be molecular switching device, memory device and logic device.

능한 분자전자소자에 대해 다양한 방면에서 상당한 진척이 있었으며 이 분야가 상당한 가능성을 가지고 있다는 것을 보여주었다. 전기적인 기능을 가진 분자 요소들은 최소화의 가능성에, 대한 궁극적인 한계를 제시할 뿐 아니라 비선형 소자 그리고 메모리 소자와 더불어 획기적인 구조에 대한 새로운 방법론에 대한 전망을 제시하고 있다[2].

본 연구에서는 부정미분저항(Negative Differential Resistance, NDR) 현상이나 스위칭 특성 및 논리소자로 응용 가능한 분자전자소자에 관한 연구를 하고자 한다. 본 연구에 사용된 시료는 현재 활발한 연구가 진행 중인 4,4'-(diethynylphenyl)-2'-nitro-1-benzenethiol(이하, nitro-benzene)[3] 과 한국화학연구소에서 합성한 전도 특성을 나타낼 것으로 기대되는 4-[2,5-dimethoxy-4-(p henylethynyl)phenyl]ethynylphenylethanethiol (이하, met hoxy-benzene) 이라는 두 유기분자를 사용하였다. 유기 분자를 초박막화 하기 위하여 자기조립법(self-assembly)을 사용하였으며, 고감도 질량 감지 특성을 가진 수정진동자의 표면에 자기조립 시킴으로서 박막화 과정을 수정진동자의 공진주파수 변화를 통해 실시간으로 관찰하였다. 또한, 물질의 표면을 원자나 분자 단위까지 측정할 수 있는 주사형 터널링 현미경(scanning tunneling microscopy, STM)을 이용하여 자기조립 유기 박막의 표면 이미지를 관찰하였다. 유기분자의 전압-전류 특성을 조사하기 위해 STM tip을 이용하여 전극을 형성하여 유기분자에 흐르는 전류를 측정하였다.

1. 서 론

반도체 산업에 있어 전자회로 요소를 최소화하기 위한 지속적인 노력과 함께 단일 분자를 이용하려는 시도는 전 세계적으로 수년 동안 연구자들에 의해 진행 되어왔다. 현재의 반도체 기술로는 100[GB] 이상의 초고집적화 및 대용량화에 도달하는 것에는 기술적, 경제적 문제가 있는 것으로 예상되고 있다. 100[nm] 이하의 선폭에 도달하기 위해서는 현재 광학적 리소그래피 기술이 개선되어야 한다. 또한 100[nm] 이하의 선폭에서는 양자화 효과에 의해 고집적으로 압축되어 있는 소자들에서 방출되는 열의 영향으로 인해 주변 회로 사이의 전자 유출과 전자의 통계적 흔들림 등에 의하여 소자의 신뢰성을 잃는다는 것이 문제점으로 부각되고 있다. 보다 더 심각하게 고려되어야 할 문제는 이러한 기술적인 문제가 해결되더라도 초고집적도를 갖는 반도체 칩을 생산하는데 천문학적인 경비가 소요된다는 것이다[1]. 초기의 분자전자 소자에 대한 연구는 매우 미미하였으며 개념적으로 어떻게 고집적화를 갖는 소자를 제조할 것인지에 대한 구체적인 방안이 없이 다만 유기분자로 소자를 제작할 수 있다는 것에만 초점이 맞추어져 있었다. 그러나 최근 2-3년 동안 이루어진 연구 보고에 의하면 초고집적화가 가

2. 실 험

2.1 자기조립 유기분자막의 형성 및 확인

2.1.1 자기조립 유기분자막의 제작

기판(substrate)의 표면은 유기분자막의 흡착과정에 결정적인 영향을 준다. 특히 자기조립 유기분자막은 처음으로 흡착되는 유기분자의 주위에 연쇄적으로 만들어진 다. 실리콘 기판 위에 Au를 증착하고 평탄도의 향상을 위해 450[°]에서 8시간가량 열처리하였고, 그 후 piranha 용액으로 기판 표면을 세척하여 청결히 하였다.

합성된 분자를 0.5[ml/l]농도가 되게 THF 용액에 용해시킨 후, Au 기판을 담그고, 진공펌프로 용존산소를 제거한 다음 반응 용기를 질소가스로 채워둔다. 이 용액에 암모니아를 합성된 분자 1[mg]당 5[μ]정도 첨가하여 12시간 이상 반응시켜 자기조립 유기분자막을 형성하였다.

2.1.2 수정진동자를 이용한 분석

본 연구에서는 자기조립 진행 과정을 분석하기 위해 금 전극이 sputtering 된 9[MHz]의 공진주파수를 가지는

AT-cut 수정진동자(5mm-diameter, Seiko EG&G, Japan)를 사용하여, 유기분자가 수정진동자의 금 표면에 흡착할 때의 공진주파수의 변화를 관찰하였다.

Nitro-benzene과 methoxy-benzene이 금 전극 표면 위에 자기조립 되는 과정을 공진주파수의 변화를 통해 실시간으로 분석하여 수정진동자의 표면에 흡착되는 양을 계산하였다.

실험 결과, 측정된 공진주파수의 변화는 nitro-benzene이 약 2100[Hz], methoxy-benzene은 약 175[Hz]의 감소를 보였으며, 공진주파수의 변화로부터 Sauerbrey' equation[4]을 이용해 흡착된 유기분자의 흡착량을 구하면 2210[ng], 184[ng]이었다. Methoxy-benzene에 비해 nitro-benzene의 흡착량이 약 12배가량 많은 것은 nitro-benzene이 분자구조상 methoxy-benzene 보다 간단한 구조를 가지고 있기 때문인 것으로 생각된다.

2.1.3 STM을 이용한 분석

자기조립 유기분자막의 형성 확인을 위해 STM을 이용하여 bare상태의 Au 기판과 nitro-benzene, methoxy-benzene이 자기조립 되어있는 Au 기판의 표면 이미지를 각각 관찰하여 비교하였다. 실험에 사용된 측정 장비는 미국 Digital Instrument 社의 STM (Multi-mode NANOSCOPE II) 이며, 이 장비를 이용하여 터널링 전류의 변화 값으로 자기조립 유기분자막의 이미지를 관찰하였다.

Fig. 1과 2는 금 기판 위에 자기조립된 nitro-benzene과 methoxy-benzene의 이미지를 관찰한 것이다.

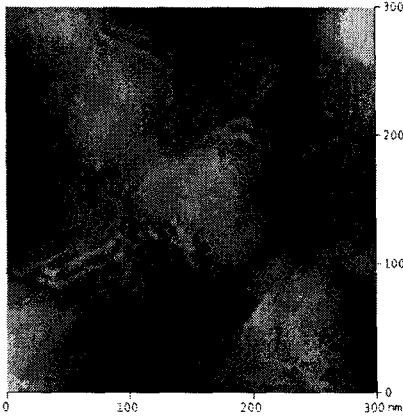


Fig. 1. STM images of SA nitro-benzene on Au substrate.

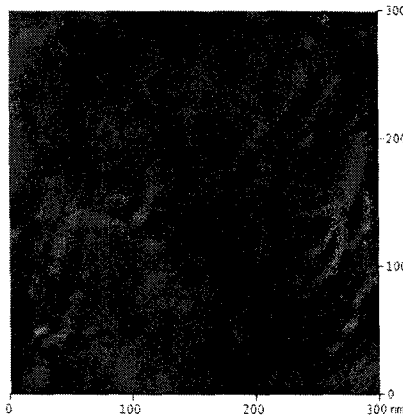


Fig. 2. STM images of SA methoxy-benzene on Au substrate.

먼저 nitro-benzene을 금 기판 위에 자기조립한 것을 보면[Fig. 1] 유기분자들이 금 기판의 표면 위에 고르게 흡착된 모습을 볼 수 있다. 그러나 methoxy-benzene의 경우[Fig. 2] 많은 양의 유기분자들이 금 기판에 흡착되어 있지 않고 부분적으로 흡착되어 있는 것을 STM으로 측정된 이미지에서 확인할 수 있다. 이것은 수정진동자의 공진주파수 변화를 이용하여 유기분자의 자기조립 과정을 확인한 실험에서와 일치하는 결과를 보여주고 있다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 연구에 사용된 두 종류의 유기분자는 thiol(SH)기의 개수에 의존하여 자기조립이 이루어지는 것이 아니라 분자의 구조에 의존하는 것으로 생각된다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 STM을 이용한 유기분자의 전압-전류 특성 측정

STM을 이용하여 자기조립된 유기분자막의 표면 이미지를 확인한 뒤 STM tip을 유기분자가 자기조립 되어있는 곳에 위치시킨 다음 STM tip에 bias 전압을 인가하여 유기분자에 흐르는 전류를 측정하였다. 본 연구에서는 STM이 비록 최대 인가할 수 있는 전압은 -10[V] ~ +10[V]이지만 소자의 절연파괴를 우려하여 실험에서 얻어진 최저 값인 -2[V] ~ +2[V]의 전압을 STM tip에 인가하여 실험하였다.

3.1.1 Nitro-benzene의 전압-전류 특성

Fig. 3은 금 기판에 자기조립 되어있는 nitro-benzene의 전압-전류 특성을 공기중에서 측정한 것이다. 그 결과, 전압이 증가할 때 전류가 감소하는 부정 미분저항 영역이 약 -0.2[V]와 +0.2[V]에서 관찰되었다. 식 (1)을 이용하여 저전계영역인 ohmic 영역에서 유기분자의 저항값(R)과 전기전도도(σ)를 계산하였다[5]. 계산 결과, 저항값(R)은 123.54[M Ω]이고 전기전도도(σ)는 0.840[S/cm]로 계산되었다. 그리고 부정 미분저항 구간에서 계산된 PVC(R)(Peak-to-Valley Current Ratio)은 음의 영역 1.2819 : 1, 양의 영역 1.3060 : 1 이었다.

$$\sigma = \frac{d}{R \cdot S} \quad (1)$$

여기서, R 은 저항값[Ω], d 는 유기분자의 길이[\AA], S 는 작용전극면적[cm^2]이다.

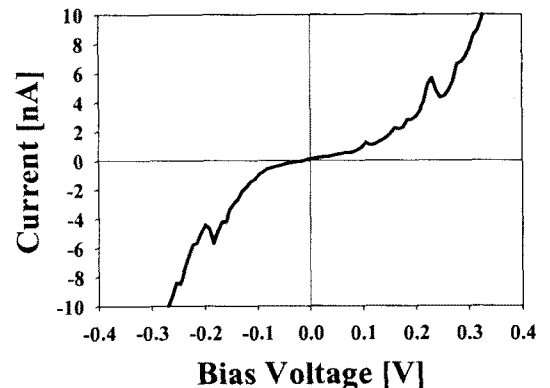


Fig. 3. Current-voltage characteristics of SA nitro-benzene on Au substrate.

3.1.2 Methoxy-benzene의 전압-전류 특성

Fig. 4는 methoxy-benzene의 전압-전류 특성 측정 실험에서는 -3[V] ~ +3[V]의 전압을 STM tip에 인가하였다. 그 결과 nitro-benzene의 실험과 마찬가지로 부성 미분저항 영역이 관찰되었다. 그 이유는 밝혀진 바 없으나, 유기분자의 고유한 특성으로 생각된다.

실험 결과, 음의 영역(-1[V])과 양의 영역(+1[V]) 모두에서 부성 미분저항이 관찰되었다. 이 결과를 바탕으로 계산한 저항 값은 169.85[MΩ], 전기전도도 0.715[S/cm], PVCr 음의 영역 1.41 : 1, 양의 영역 122.86 : 1 이었다.

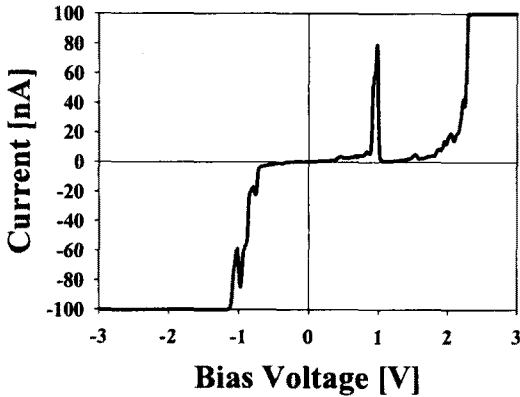


Fig. 4. Current-voltage characteristics of SA methoxy-benzene on Au substrate.

Table 1. The calculated NDR and PVCr values of organic molecules

	저항값[MΩ]	전기전도도(σ)[S/cm]	PVCr
Nitro-benzene	123.54	0.840	(-)
			(+)
Methoxy-benzene	169.85	0.715	(-)
			(+)

Table 1은 nitro-benzene과 methoxy-benzene의 저항값, 전기전도도, PVCr 값을 정리한 것이다.

유기물의 부성미분저항 현상에 대한 정확한 원인은 지금까지 알려진 바 없다. 그러나 Fig. 5와 같이 무기물의 부성미분저항 현상은 공명투과다이오드(Resonant Tunneling Diode, RTD)로 해석 가능하다[6, 7].

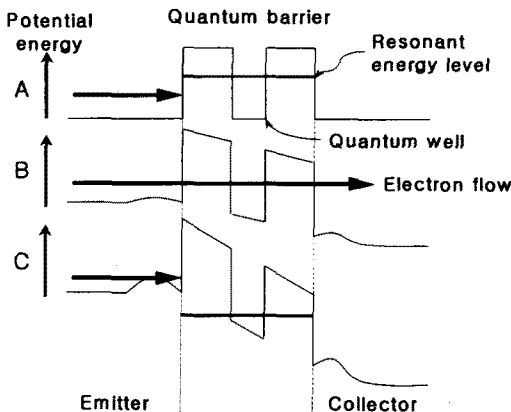


Fig. 5. NDR analysis using RTD.

RTD는 밴드갭이 큰 물질 사이에 밴드갭이 작은 물질을 삽입한 이중장벽 구조로 구성되어 있으며, 터널링을 이용하여 고속 동작 특성을 갖는 소자를 말한다. 공명투과다이오드는 Esaki와 Tsu에 의해 처음 제안된 것으로, 밴드갭이 큰 질(AlGaAs, AlAs, AlSb 등) 사이에 밴드갭이 작은 물질(GaAs, InGaAs, InAs, GaSb 등)을 삽입한 이중 장벽(double barrier)구조로 구성되어 있으며 이중 장벽 사이에는 양자우물(quantum well)이 형성되며 공명 에너지 준위(resonant energy level)가 생기게 된다. 소자의 바이어스를 증가시킴에 따라 공명 에너지 준위에 존재하는 전자들이 증가하게 되면서 전류가 점점 증가하게 된다. 그러다가 일정 바이어스보다 더 크게 되면 공명 에너지 준위에 있는 전자의 수가 줄어들게 되어 전류가 줄어드는 부성미분저항 특성을 보이게 된다.

본 연구에 사용된 유기분자의 부성미분저항 현상은 switching device, high-frequency oscillator, multiplier, logic and A/D converter 등의 응용성을 가지고 있어서 산업 전반에 걸쳐 많은 영향을 줄 것이라 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 부성 미분저항(Negative Differential Resistance, NDR) 현상이나 스위칭 특성 및 논리 소자로 응용 가능성에 관하여 활발히 연구가 진행 중인 4,4'-(diethynylphenyl)-2'-nitro-1-benzenethiol 과 한국화학연구원에서 합성한 이와 비슷한 특성을 나타낼 것으로 기대되는 4-[2,5-dimethoxy-4-(phenylethynyl)phenyl]ethynylphenylethanthiol 이라는 두 유기분자를 사용하여 유기분자 사이에 흐르는 전류를 측정하였다. 먼저, 전극을 형성하기 위해 자기조립법을 이용하여 유기분자를 금 기판에 고정시켜 유기분자막을 제작하였다. 유기분자막의 형성은 수정진동자의 주파수 변화를 통한 실시간 확인과 STM을 이용하여 금 기판 표면을 관찰함으로써 박막의 형성을 확인하였다.

이상의 실험 결과에 의해 연구에 사용된 유기분자인 nitro-benzene과 methoxy-benzene은 특정한 조건하에서 부성미분저항 특성을 보여주었다.

본 연구에서는 유기분자의 기능성을 최대한 이용할 수 있도록 분자구조를 제어하여 유기분자막으로 박막화 하여 유기분자에 흐르는 전류를 측정하였다. 이러한 결과는 앞으로 비약적인 발전이 예상되고 있는 분자전자소자 분야에 응용될 것이라 기대되며 더욱더 많은 연구가 이루어질 것으로 생각되며, 이러한 분자의 구조 제어에 의한 분자 고유의 특성 분석은 장래 분자전자소자 개발에 앞서 반드시 필요한 연구라고 생각된다.

[참 고 문 헌]

- [1] M. Lundstrom, "Moore's Law Forever?", *Science*, **299**, 210, 2003.
- [2] 박수영, 김낙중, "분자전자재료", *Polymer Science and Technology*, **5**, 445, 1994.
- [3] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett and J. M. Tour, "Large On-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device", *Science*, **286**, 1550, 1999.
- [4] G. Sauerbery, *Z. Phys.*, **155**, 206, 1959.
- [5] 강도열, 권영수, 강훈, 최명규, 김재호, "LB초박막의 누적기술과 이방성 전기전도도", 대한전기학회 논문지, 제40권, 제1호, 82, 1991.
- [6] T. Akeyoshi, H. Matsuzaki et al, 11th IPRM, **405**, (2001).
- [7] J. C. Kevin, K. Maezawa et al, *tran. IEICE*, **E-79-c**, (1996)