

**Au기판에 자기조립화된 유기 단분자의 전압-전류 측정 연구**

김승언, 박상현\*, 박재철\*\*, 신훈규, 권영수

동아대학교 전기공학과, \*동아대학교 항만물류시스템공학과, \*\*영진전문대학 인터넷전자정보계열

**A Study on the Current-Voltage Measurement of Self-Assembled Organic molecular onto Au Electrode**

Seung-Un Kim, Sang-Hyun Park\*, Jae-Chul Park\*\*, Hoon-Kyu Shin and Young-Soo Kwon

Dept. of Electrical Eng., Dong-A University, \*Dept. of Port and Logistics Systems, Dong-A University,

\*\*Division of Internet & Electronic Info-Communication, Yeungjin College

**Abstract** - Device miniaturization and high integrated circuit design is of major interest for the development of electronic devices. Various studies have been conducted to develop new material and processing technique[1]. Negative Differential Resistance(NDR) is the defining behavior in several electronic components, including the Esaki diode and most notably, resonant tunneling diodes(RTD)[2]. We made a comparison of electrical properties between 4,4-Di(ethynylphenyl)-2'-nitro-1-(thioacetyl)benzene and 4-[2,5-dimethoxy-4-(phenylethynyl)phenyl]ethynylphenylethanethioate, which have been well known as a conducting molecule having possible application to molecular level NDR devices. As a result, we measured current-voltage curves using Scanning Tunneling microscopy(STM), I-V curves also showed several current peaks between negative and positive bias region.

**1. 서 론**

분자 전자라는 개념은 나노미터(nanometer)의 크기를 갖는 기능성 유기 분자를 단위 전자소자로 이용한다는 기본적인 개념에서 시작하였다. 분자 전자는 개별 분자들이 트랜지스터, 다이오드 등을 비롯한 오늘날 마이크로 회로의 핵심 구성 요소의 기능들과 동일하거나 유사한 기능을 실행할 수 있다고 약속하며 새로 등장한 분야이다. 이러한 분자 전자의 기능성은 기존 반도체 전자재료의 최신 연구 방향과 비교하면 쉽게 이해할 수 있다. 양자역학적인 관점에서 볼 때, 반도체 재료는 결정 내 모든 원소 물질들로부터의 파동 함수가 중첩에 의해 형성되는 에너지 준위가 전도대와 가전자대로 분리되고, 이들 간에 에너지 차에 해당하는 band gap에 의해 반도체 특성이 좌우된다. 반도체 재료를 이용하는 전자 소자의 고속화, 고집적화의 한계는 이러한 에너지대 구조에 기인하는 것으로서, 이의 한계를 극복하는 방법으로서 양자화의 수법이 동원되고 있다. 구체적으로, 반도체 재료의 공간적 차원성을 줄여 가는 나노 스케일의 반도체에 대한 최신 연구가 바로 그것이다. 다중 양자우물구조, 양자 센서, 양자점 구조의 돌파구라는 것이 이마 이론적, 실험적으로 잘 알려져 있으며, 이에 대한 많은 연구들이 계속 진행되고 있다. 이러한 관점에서 볼 때, 물질 이론의 최소 단위인 분자 하나하나가 양자 구조를 이루고 있는 것을 특징으로 하는 분자성 유기물질은 미래 고성능 전자소자로서 가장 큰 기능성을 갖는 분자 설계, 이의 공간적 규칙 배열, 그리고 분자의 배선 단계가 필요하다. 일련의 주목할 만한 연구 중에서 화학자와 물리학자, 공학자들은 개별 분자들이 전류를 전도하고 스위칭하며 정보를 저장할 수 있다는 사실을 보여주었다. 분자 전자 소자는 1974년 Aviram과 Ratner의 D(electron donor)-(barrier)-A(electron acceptor)형식의 하나인 유기 분자가 마치 반도체 전자 소자의 하나인 p-n

junction처럼 다이오드로 사용될 수 있다는 제안에서 시작 하였다. 하지만, 이러한 이론적 제안과는 달리, 현실적인 소자 제작 상의 어려움으로 실험적으로 구현하는 데는 상당한 기간이 소요되었다. Reed 그룹에서는 소위 break junction 기술을 이용하여 자기조립(self-assembly)방식으로 제작된 하나의(혹은 몇 개의)유기 분자 사이로 전류를 흐르게 할 수 있다는 것을 보여 주었다[3]. 그 이후로, 현재까지 유기 분자들로 전선, 다이오드, 스위치, 메모리 등 다양한 전자 소자들을 실험적으로 구현하였다. 분자 전자 소자는 유기 분자의 크기에 기본 하므로 미래의 고집적화 기술로 평가받고 있다.

**2. 실 험**

**2.1 유기 분자**

본 연구에서 사용한 시료는 한국화학연구소에서 합성한 유기 분자로, 금 전극 표면에 자기조립이 가능한 thioacetyl 또는 methyl sulfide 작용기를 가지고 있어 쉽게 자기조립 유기박막을 형성할 수 있다. 또한 thioacetyl 작용기는 염기 존재 하에, 용액 중에서 thioacetyl 작용기로 변환시킨 두 금 전극을 넣어두고 난 후에 자기조립 유기 박막을 제작하였다. 본 연구에서의 분자 역학 계산 과정을 하이퍼켄(HYPERCHEM)을 이용하여 컴퓨터상에서 분자를 그리고 모델 생성 기능을 이용하여 분자의 3차원 구조를 얻을 수 있다.

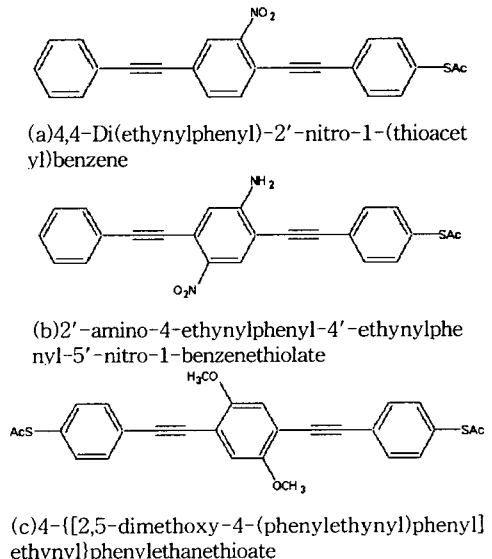


Fig. 1. Structure of Conducting molecular.

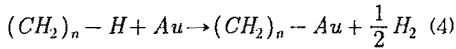
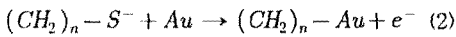
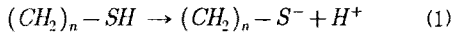
Fig. 1은 실험에 사용한 유기 분자이며 (a)는 니트로 기

능기를 가지는 분자이고 (b)는 아미노-니트로 기능을 가지는 분자이다. 그리고, (c)는 메톡시 기능을 가지는 분자이다.

### 2.2 소자의 구성 및 자기조립 박막의 제작

기판(substrate)의 표면은 유기박막의 흡착과정에 결정적인 영향을 준다. 유기 분자의 전기적 특성을 조사하기 위해 사용한 기판은 산화막이 올라간 실리콘 웨이퍼 ( $Si < 100 >$ )를 사용하였고, 하부 전극으로 Au를 Ion Beam Sputtering (IBS) 기법을 사용하여 증착하였다. 연구에 사용된 소자의 구성은 Si/SiO<sub>2</sub>/Cr/Au/SA film 구조이며, 실험 전 piranha 용액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ; 3:1)으로 약 10분간 철저히 세척하였다.

실온에서 충분히 세척한 Au 기판을 적당한 농도의 thiol이 들어있는 용액에 담그면, 수 분에서 수 십분 동안 분자간의 화학적 흡착이 일어나며, 이것을 화학식으로 나타내면 다음과 같다[4, 5].



이 때, 흡착 분자의 알킬 사슬 간에 인력적 상호작용이 작용한 결과, 고도로 배향된 자기조립 유기 분자막이 형성된다. 규칙적인 원자 배열을 한 Au(111) 등의 단결정 기판을 이용하면, 자기조립 된 유기 분자막도 이차원의 규칙적 구조로 나타난다. 이 구조는 기판의 원자간 거리, 분자의 크기와 형태에 의존한다.

하부전극 단자는 하나의 전극으로 제작하고 합성된 분자를 0.5[mM/ml]농도가 되게 THF 용매에 용해시킨 후, 금 전극을 담그고 진공펌프로 용존 산소를 제거한 다음 반응 용기를 질소 가스로 채워두었다. 이 용액에 NiL<sub>2</sub>OH를 합성된 분자 1mg당 5μl정도 첨가하여 24시간 이상 반응시키면 자기조립 박막이 형성된다.

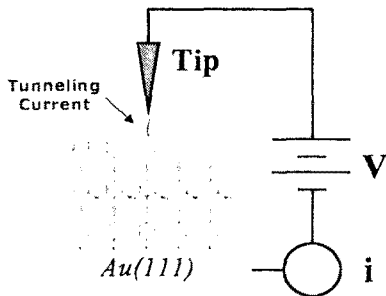


Fig. 2. Schematic of STM measuring system.

본 연구에서는 시료의 전기적 특성을 조사하기 위해 Fig. 2와 같은 STM 측정 시스템을 구성하고 자기조립 된 유기 분자막에 bias voltage를 인가하여 시료의 전기적 특성을 측정하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 3은 Au 기판에 자기조립 된 유기 분자막의 표면 이미지를 STM을 이용하여 관찰한 그림이다. (a)와 비교하여 (b), (c), (d)에서 자기조립 된 유기 분자의 배열들을 관찰할 수 있다. 이를 바탕으로 하여 STM tip을 일정한 위치에 고정시킨 뒤 tip에 bias voltage를 -2.5V에서 +2.5V까지 인가하여 전압-전류 특성을 조사하였다.

그 결과 전압이 증가할 때 전류가 감소하는 부성미분 저항 구간이 부분적으로 관찰되었다.

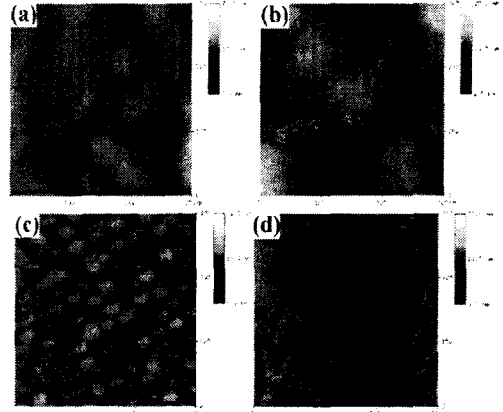


Fig. 3. STM images of SAMs film, (a)bare on Au, (b)nitro organic molecule, (c)amino-nitro organic molecule, (d)methoxy organic molecule.

Fig. 4와 Fig. 5는 각각 유기분자들의 전압-전류 특성 곡선을 나타내고 있으며, 식 (5), (6)에 의해 NDR 값과 peak-to-valley current ratio(PVCR) 값을 계산해 보았다.

$$|R_{NDR}| = \frac{V_V - V_P}{I_P - I_V} \quad (5)$$

$$PVCR = \frac{I_P}{I_V} \quad (6)$$

니트로 유기 분자의 부성미분저항 값을 계산한 결과, 음의 영역에서는  $< -2.9564[m\Omega/cm^2]$ , 양의 영역에서는  $< -3.1244[m\Omega/cm^2]$ 의 값을 얻어낼 수 있었다. 그리고 식(6)에 의해 PVCR 값을 계산한 결과, 음의 영역: 1.29:1, 양의 영역: 1.30:1의 값을 얻을 수 있었다.

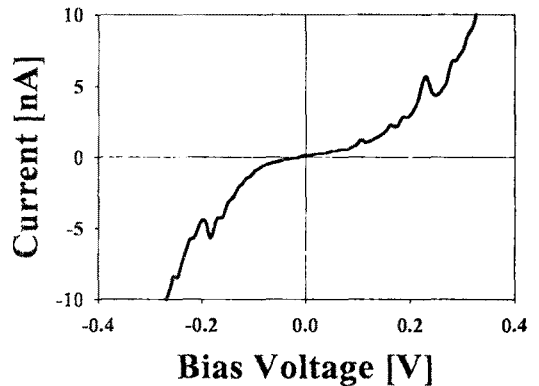


Fig. 4. I V characteristics of nitro organic molecule.

Fig. 5와 같이 니트로-아미노 유기 분자의 I-V 특성곡선을 조사한 결과, 약 0.5V 구간에서 비교적 큰 전류 피크를 관찰할 수 있었으며, 부성미분저항 값은 양의 구간에서  $< -17.285[m\Omega/cm^2]$ , PVCR은 15.74:1의 값을 계산할 수 있었다. 또한, 메톡시 유기 분자의 NDR 값을 식 (5)에 의해 계산한 결과, 음의 영역에서는  $< -2.9564[m\Omega/cm^2]$ , 양의 영역에서는  $< -3.1244[m\Omega/cm^2]$ 의 값을 얻

어낼 수 있었다. 그리고 식(6)에 의해 PVCr 값을 계산한 결과, 음의 영역; 1.29:1, 양의 영역; 1.30:1의 값을 각각 얻어낼 수 있었다.

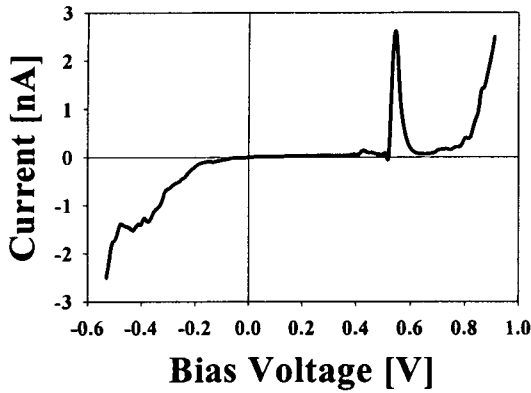


Fig. 5. I-V characteristics of amino-nitro organic molecule.

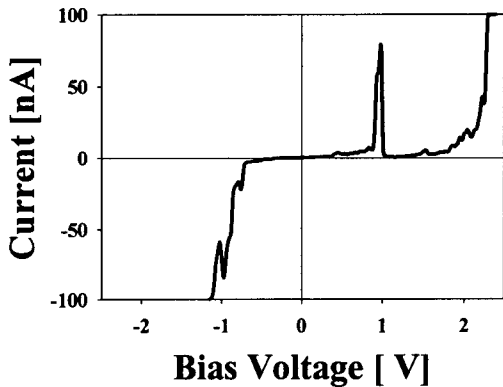


Fig. 6. I-V characteristics of methoxy organic molecule.

Fig. 7은 부성미분저항 특성을 나타낸 모식도이다. (a)는 외부 전압이 없는 경우로 평형상태이며, 상대편의 에너지 준위가 폐쇄되어 있으므로 전자의 이동은 없으며 전류는 0이 된다. 유기 분자의 HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)와 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)이 탐침과 전극의 페르미 레벨보다 위에 존재한다. 이 때 금전극에 정(+)의 bias가 인가되면, 분자의 에너지 상태가 금전극의 상태처럼 아래쪽으로 내려간다(b). 탐침과 분자 사이의 공명 상태에서 터널링에 의해 전류는 최고치( $V_{peak}$ )에 이른다(c). 이 때 공명상태는 탐침의 국소상태밀도(local density of state)와 분자의 에너지 상태가 겹치는 것을 의미한다. 그러나 공명이 끝나고 나면 외부 전계에 의해 포텐셜이 열전자 방출(thermionic emission)이 일어날 정도로 충분히 커질 때까지 전류는 감소한다(d). 그리고 (e)는 열전자 방출에 의한 전도 전류의 흐름이다. (f)는 부성미분저항 특성을 나타낸 I-V 특성 곡선으로  $V_{peak}$  to  $V_{valley}$  부분이 부성미분저항 영역이다.

또 다른 NDR 이론은 분자를 통한 전하이동 과정에서 two-step reduction에 의한 것이다[6]. 전압이 상승할 때, 분자는 one-electron reduction을 하게 되며, 다시 전압이 상승하면, 순차적으로 전류의 blocking 현상에 의해 second-electron reduction이 야기된다[7].

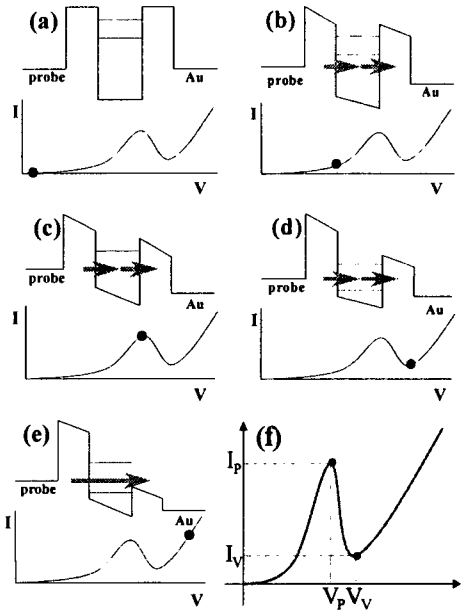


Fig. 7. Principle of tunneling current and NDR

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

	NDR[m $\Omega$ /cm $^2$ ]		PVCr	
	(-)	(+)	(-)	(+)
니트로 유기분자	< -2.9564	< -3.1244	1.29:1	1.30:1
아미노-니트로 유기 분자	< -17.285	< -0.396	1.41:1	96.43:1
메톡시 유기 분자	< -0.396	< 0.201		

Table 1은 니트로 유기 분자와 아미노-니트로 유기 분자의 NDR과 PVCr 값을 정리하여 보여주고 있다. NDR 현상을 보이는 두 유기 분자는 switching device, high-frequency oscillator, mixer, multiplier, logic and A/D converter 등의 응용성을 가지고 있어서 산업 전반에 걸쳐 많은 영향을 줄 것이라 기대된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 니트로 기능기를 갖는 유기 분자와 메톡시 기능기를 갖는 유기 분자를 이용하여 자기조립법으로 유기 분자막을 제작하였고 두 분자의 전압-전류 특성을 측정하여 NDR과 PVCr의 값을 계산하였다. 그리고 STM을 이용하여 자기조립된 유기 분자막의 표면 이미지도 또한 확인할 수 있었다.

본 연구에서 얻어진 부성미분저항 특성은 유기 분자가 가지는 고유한 특성으로 알려져 있으며, 유기 분자의 기능 제어에 의해, 장래 분자전자소자의 제작에 많은 도움이 될 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

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

#### [참 고 문 헌]

- [1] R. C. Haddon, A. A. Lamella, Porch. Natl. Acad. Sci., Vol. 82, p. 1874, 1985.
- [2] C. B. Gorman, R. L. Carroll and R. R. Fuierer,"

Negative Differential Resistance in patterned Electroactive Self-Assembled Monolayers", *Langmuir*, Vol. 17, p. 6923, 2001.

- [3] M. A. Reed, et al., "Conductance of a Molecular Junction", *Science*, Vol. 278, p. 252, 1997.
- [4] W. K. Paik, S. Eu, K. Lee and M. Kim, "Electrical Reactions in Adsorption of Organosulfur Molecules on Gold and Silver", *Langmuir*, Vol. 16, p. 10198, 2000.
- [5] A. Ulman, "An Introduction Organic Films", Academic Press, Boston, MA, 1991.
- [6] 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*, Vol. 286, p. 1550, 1999.
- [7] J. M. Seminario, A. G. Zacarias and J. M. Tour, "Theoretical Study of a Molecular Resonant Tunneling Diode", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 122, p. 3015, 2000.