

Amino-style 유도체를 이용한 분자 전자 소자의 전류-전압 특성에 관한 연구

김소영, 구자룡*, 김영관**

홍익대학교 분자전자공학과, 홍익대학교 전기정보제어공학과*, 홍익대학교 화학공학과**

Current-Voltage Characteristics of Molecular Electronic Devices Using a Amino-Style Derivatives

So-Young Kim, Ja-Ryong Koo*, and Young Kwan Kim**

Dept. Molecular Electronic Eng., Hongik Univ.,

Dept. Electrical, Information & Control Eng., Hongik Univ.*,

Dept. Chemical Eng., Hongik Univ.**

Abstract

Organic molecules have many properties that make them attractive for electronic applications. We have been examining the progress of memory cell by using molecular-scale switch to give an example of the application using both nanoscale components and Si-technology. In this study, molecular electronic devices were fabricated with amino style derivatives as redox-active component to compare to the devices using Zn-Porphyrin derivatives. This molecule is amphiphilic to allow monolayer formation by the Langmuir-Blodgett (LB) method, and then this LB monolayer is inserted between two metal electrodes. According to current-voltage (I-V) characteristics, it was found that the devices show remarkable hysteresis behavior and can be used as memory devices at ambient conditions, when aluminum oxide layer was existed on bottom electrode. Diode-like characteristics were measured only, when Pt layer was existed as bottom electrode. It was also found that this metal layer interacts with the organic molecules and acts as a protecting layer, when thin Ti layer was inserted between the organic molecular layer and the top Al electrode. These electrical properties of the devices may be applicable to active components for the memory and/or logic gates in the future.

Key Words : amino-style molecule, Langmuir-Blodgett(LB) Films, diode-like characteristics

1. 서론

최근 수 십년간, 유기 분자 전자 소자에 대해 물리학적 측면에서, 즉 주로 유기EL (OLED), 유기 박막 트랜지스터(OTFT)와 분자 메모리 분야에서 많은 진보가 있었다. [1-3] 어떤 특정한 유기 분자 소자에서는 인가하는 전압의 sweep 방향에 따라 높은 전도상태(on-state)와 낮은 전도상태(off-state)를 보여 주고, 이러한 두 상태가 나타나는 것과 스위칭 특성은 많은 메커니즘을 통해서

설명할 수가 있다. 단분자막이 삽입된 MIM 구조에서 관찰되는 높은 전도 상태는 트랩(trap)의 용어를 사용하여 설명이 가능하며, 이것은 고전계 하에서 필라멘터리 효과(filamentary effect)와 높은 캐리어 이동도를 생성할 수 있다. [4-8] 또한, 단분자막을 이용한 소자의 전류-전압 특성 곡선을 통해서 히스테리시스(hysteresis) 특성도 나오며, 이러한 것의 원인은 유기 단분자막/금속 계면에서 공간 전하 영역의 발생으로 설명할 수 있다. [9] 이러한 히스테리시스 특성과 스위칭 특성은 정보

저장 소자로 응용이 될 수 있을 것이다. Langmuir-Blodgett (LB)법은 분자 크기로 단분자막의 분자적 배향과 배열을 좋게 할 수 있는 방법으로서 이러한 우수한 특성 때문에 본 연구자들은 Zn-porphyrin LB 분자 전자 소자를 이용하여 기존에 실험을 하였으며, [10] 본 연구에서는 정보 저장 소자로 사용 가능한 스위칭 특성 및 메모리 특성을 가진 물질로서 아미노계 유도체를 이용하여 LB막을 제작하고, 소자의 전류-전압(I-V) 특성을 측정하였다.

2. 실험

2.1 분자구조 및 LB막의 표면압-면적 등온선, 막 누적

본 연구에서는 아미노계 유도체중 ASBC-18 ($C_{35}H_{53}N_2S$, 분자량=660.78), ASDC-18 ($C_{39}H_{51}N_3O$, 분자량=577.84), ASA-15 ($C_{34}H_{46}N_2O_2$, 분자량=514.74) 분자를 이용하였고, 그림 1은 본 연구에서 사용된 시료 구조를 보여준다. LB막의 표면압-면적(π -A) 등온선 실험과 단분자막 누적은 Kuhn type인 NIMA 611D 장비를 이용하여 실험하였다. 이 때 2차 증류수($18.3M\Omega \cdot cm$)를 subphase로, 클로로포름을 용매로 하여 0.5mM의 농도의 아미노계 용액을 제작하였다. 상온에서 $25cm^2/min$ 의 barrier 속도와 10mm/min의 dipping 속도로 LB막 실험을 하였다. LB막을 누적하기 위해서 기판은 친수처리를 하였다.

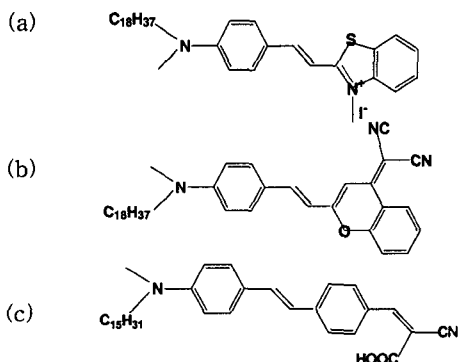


그림 1. 아미노계 유도체의 분자구조.
a) ASBC-18, b)ASDC-18, c)ASA-15.

2.2 분자전자소자 제작 및 전기적 특성 측정

전기적 특성을 측정하기 위해서 슬라이드 글라스와 실리콘 웨이퍼 위에 Al 하부전극, Ti, Al 상부

전극을 열 증착법으로 $10^{-6}Torr$ 의 압력에서 증착하였으며, Pt 하부전극은 DC sputtering법을 이용하여 증착하였다. 이 때, 상, 하부 전극의 두께는 각각 30nm, protecting층인 Ti는 5nm로 하였다. 분자 전자 소자의 전류-전압(I-V) 특성은 Keithley 236 electrometer를 사용하여 측정하였다. 전압의 인가 범위는 50mV/50ms의 rate로 -0.5V에서 0.5V까지, 0.5V에서 -0.5V까지를 1 cycle로 형성하며, 그 때의 전류를 측정하였다. 전압의 sweep 범위는 -0.5V에서 -4V까지, 0.5V에서 4V까지 점차적으로 증가시키면서 반복적으로 측정을 하였다. 그림 2는 본연구에서 사용된 소자 구조를 보여준다.

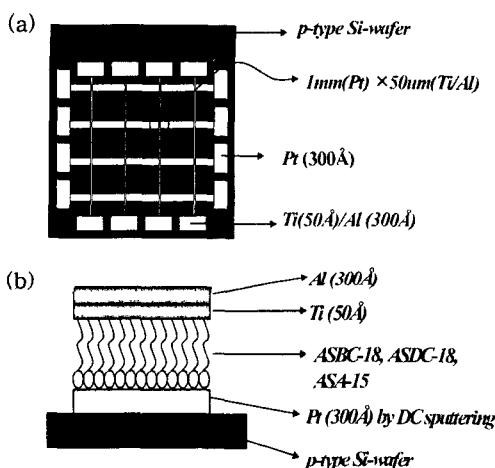


그림 2. 소자 구조. a)평면도, b)측면도.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면압-면적 등온선, 막 누적과 소자 특성

그림 3은 아미노계 유도체 Langmuir막의 전형적인 표면압-면적(π -A)등온선 특성이다. 한 분자당 극한 면적은 55\AA^2 , 37\AA^2 , 32\AA^2 이었고, 비교적 낮은 붕괴(collapse) 표면압인 47mN/m, 27mN/m, 45mN/m가 측정되었다. 본 연구에서는 각각 25 mN/m, 15mN/m, 35mN/m를 적정 막누적 표면압으로 정하고, LB막을 Z-type으로 누적하였다. 전이비(transfer ratio)는 1.0 ± 0.1 의 값이 유지되었다.

3.2 전류-전압(I-V) 특성

Al을 하부전극으로 사용한 경우, LB 단분자막을 누적하는 동안에 Al 자연산화막이 생성된다. 그림 4는 ASBC-18 LB 단분자막의 전기적 특성이다. -0.5V에서 전압을 50mV씩 증가 시키면서 0.5V까

지 측정하고, 다시 반대의 전압으로 감소 시키면서 1 cycle의 전류값을 측정하였고, 점차 전압의 범위를 증가 시키면서 측정해 본 결과 $-0.5V \sim 0.5V$ 의 범위에서 $-2V \sim 2V$ 의 전압 범위까지는 히스테리시스 특성이 나타나지 않고, diode 특성이 조금 보였으나, 전압의 범위가 2.5V 이상인 경우에는 뚜렷한 스위칭 온(on) 되는 특성과 히스테리시스 특성이 나타났고, 반복적으로 측정을 해도 변하지 않고 같은 수치를 유지하여, 메모리로서 사용하기에 알맞은 특성을 보여준다. 이러한 특성은 아미노계 유도체가 금속 전극 사이에서 처음에는 절연체적으로 존재하다가, 어느 전압 이상에서 단분자막에 충전된 전하들이 흐르는 것을 보여준다.

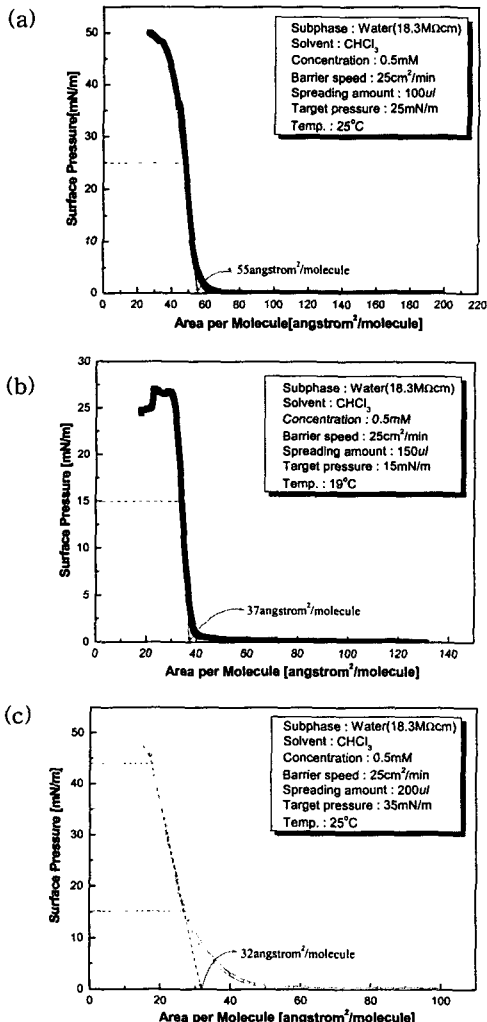


그림 3. 아미노계 유도체 Langmuir막의 표면압-면적 등온선. a) ASBC-18, b)ASDC-18, c)ASA-15.

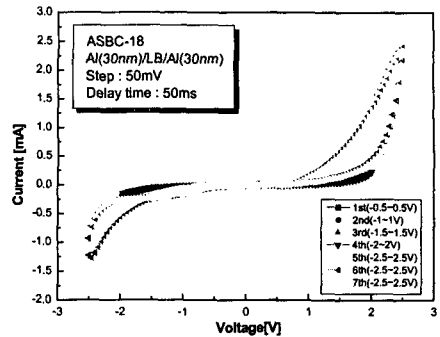


그림 4. Al/ASBC-18 LB 단분자막/Al 구조의 전류-전압(I-V) 특성 곡선.

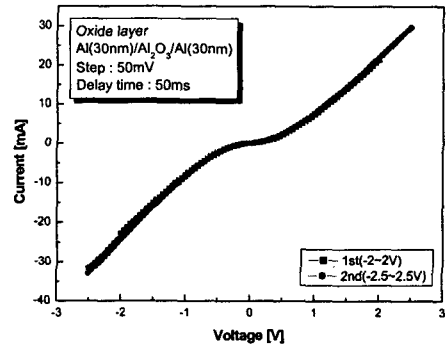


그림 5. Al oxide layer의 전류-전압(I-V) 특성곡선.

그림 5는 control 실험에 대한 결과로서, 그림 4와 같은 소자에서 아미노계 LB 단분자막을 누적하지 않은 부분의 전류-전압 특성을 보여준다. 그림 4와 비교해보면, 전압이 증가를 해도 히스테리시스 특성이 전혀 나오지 않으며, 거의 선형적으로 전류가 증가를 하여 스위칭 특성도 나타나지 않음을 확인할 수 있고, 그림 4의 특성이 Al 산화막의 영향이라기 보다는 아미노계 단분자막의 고유한 특성을 확인하였다. 그림 6은 Al/ASA-15 LB 단분자막/Al 구조의 전류-전압 특성 곡선을 보여준다. 그림 4와 같이 ASA-15 LB 단분자막의 고유한 특성으로 생각되어지는 히스테리시스 특성이 나타났으며, 총 6번의 cycle 동안 동일한 전압 범위에서 전류값을 측정해 본 결과 cycle 수가 증가할수록 전류값이 점차적으로 감소함을 알 수 있었다. 유기 단분자막이 지속적인 전압에 의해 열화가 됨에 의해 이러한 특성이 나오는 것으로 생각되어진다. 소자의 재현성을 높이기 위해서는 좀더 오래도록 같은 수치의 값을 갖는 안정한 특성을 얻어야 할

것이다.

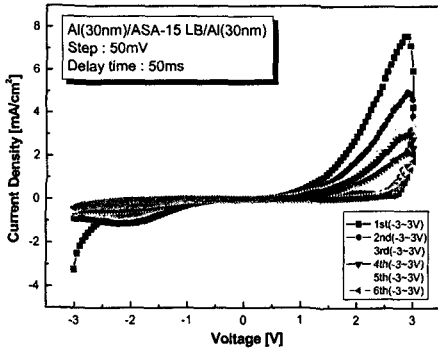


그림 6. Al/ASA-15 LB 단분자막/Al 구조의 전류-전압(I-V) 특성 곡선.

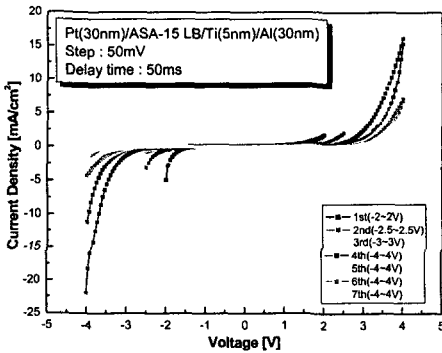


그림 7. Pt/ASA-15 LB 단분자막/Ti/Al 구조의 전류-전압(I-V) 특성 곡선.

그림 7은 Pt/ASA-15 LB 단분자막/Ti/Al 구조에서의 전류-전압 특성 곡선이다. 산화막에 대한 영향을 보기 위해서 산화막이 생성되지 않는 Pt를 하부 전극으로 형성 하여 전압을 증가시키며 측정해 본 결과, 히스테리시스특성은 거의 보여지지 않으나, 비선형적인 diode 특성이 나타남을 알수 있었다. 또한 Ti층을 유기 단분자막과 상부 금속 전극 사이에 사용을 하지 않았을 경우에는 모든 소자가 상부 전극의 증착시 금속 원자의 확산(diffusion)에 의해서 short되었으나, 얇은 Ti층의 삽입으로 Al 원자의 확산을 막아주어 소자의 수율이 상승함을 확인하였다.

4. 결론

asymmetric한 터널링 장벽을 갖는 금속/아미노계 유도체 LB 단분자막/금속 구조의 소자를 제작

하여, 이 소자의 전류-전압(I-V) 특성을 측정하였다. 재현성 있는 히스테리시스특성과 스위칭 특성을 갖는 분자 전자 소자를 제작하였다. 이러한 특성은 가까운 미래에 논리게이트와 메모리에 적용될수 있을 것이다. 그러나, 소자 성능의 향상과 더 높은 수율, 정확한 메카니즘은 앞으로 풀어야 할 과제이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 지원사업(R01-2002-000-00026-0)에 의해 지원되었음에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] C. W. Tang, and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 913.
- [2] H. Klauk, D. J. Gundlach, J. A. Nichols, and T. N. Jackson, IEEE Trans. Electron Dev., 46 (1998) 295.
- [3] Y. Chen, G. Y. Jung, D. A. A. Ohlberg, X. Li, D. R. Stewart, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, J. F. Stoddart, and R. S. Williams, Nanotechnology, 14 (2003) 462.
- [4] Z. J. Donhauser, B. A. Mantooh, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapleton, D. W. Price Jr., A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, and P. S. Weiss, Science, 292 (2001) 2303.
- [5] J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, and J. M. Tour, Science, 286 (1999) 1550.
- [6] J. M. Seminario, A. G. Zacarias, and A. P. Derosa, J. Chem. Phys., 116 (2002) 1671.
- [7] H. S. Majumdar, A. Bolognesi and A. J. Pal, Thin Solid Films, 446 (2004) 296.
- [8] R. M. Metzger, J. W. Baldwin, W. J. Shumate, I. R. Peterson, P. Mani, G. J. Mankey, T. Morris, G. Szulczewski, S. Bosi, M. Prato, A. Comito, and Y. Rubin, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 1021.
- [9] D. R. Stewart, D. A. A. Ohlberg, P. A. Back, Y. Chen, R. S. Williams, J. O. Jeppesen, K. A. Nielsen, and J. F. Stoddart, Nano Letters, 4 (2004) 133.
- [10] J. R. Koo, H. S. Lee, Y. Ha, Y. H. Choi, and Y. K. Kim, Thin Solid Films, 438-439 (2003) 123.