

## Eicosanoic Acid Langmuir-Blodgett(LB) 박막을 이용한 분자 다이오드의 전기적 특성

구자룡<sup>†</sup> · 이호식<sup>\*</sup> · 권혁주<sup>\*\*</sup> · 손병청<sup>\*\*</sup>

<sup>†</sup>홍익대학교 전기정보제어공학과,  
<sup>\*</sup>홍익대학교 유기 소재 및 정보 소자 연구센터,  
<sup>\*\*</sup>홍익대학교 화학공학과  
(2003년 3월 5일 접수 ; 2003년 5월 20일 채택)

### Electrical Properties of Molecular Diode Using Eicosanoic Acid Langmuir-Blodgett(LB) Monolayer Film

Ja-Ryong Koo<sup>†</sup> · Ho-Sik Lee<sup>\*</sup> · Hyuck-Joo Kwon<sup>\*\*</sup> ·  
Byoung-Chung Sohn<sup>\*\*</sup>

*Department of Electrical Information and Control Engineering, Hongik University, 72-1,  
Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea*

*\*Center for Organic Materials & Information Devices(COMID), Hongik University, 72-1,  
Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea*

*\*\*Department of Chemical Engineering, Hongik University, 72-1, Sangsu-dong, Mapo-gu,  
Seoul 121-791, Korea*

<sup>†</sup>*e-mail : ga1310401@mail.hongik.ac.kr*

*(Received March 5, 2003 ; Accepted May 20, 2003)*

**Abstract** : Electron transfer through an Langmuir-Blodgett(LB) monolayer film sandwiched between metal electrodes. We used an eicosanoic acid material and the material was very famous as a thin film insulating material. Eicosanoic acid monolayer was deposited by Langmuir-Blodgett(LB) technique and a subphase was a CdCl<sub>2</sub> solution as a 2×10<sup>-4</sup> mol/L. Also we used a bottom electrode as an Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and a top electrode as a Al and Ti/Al. Here, the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the bottom electrode was deposited by thermal evaporation method. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer was acted on a tunneling barrier and insulating layer in tunnel diode. It was found that the proper transfer surface pressure for film deposition was 25 mN/m and the limiting area per molecule was about 24 Å<sup>2</sup>/molecule. When the positive and negative bias applied to the molecular device, the behavior shows that a tunnel switching characteristics. This result were analyzed regarding various mechanisms.

*Keywords* : Langmuir-Blodgett(LB) film, Eicosanoic Acid,  
Switching characteristics.

### 1. 서론

최근에 분자 전자 소자로 사용되기에 적합한 많은 분자들이 많은 주목을 받고 있다[1,2]. 분자 수준 스위치의 개발에 기초로 한 현재의 많은 시도들은 논리회로와 메모리 소자 등에 응용될 수 있다. 전자 정보 저장의 이론적인 개념은 캐패시터에 전하를 보유하는 것과 같기 때문에 분자 메모리로서 가장 적합한 시도는 분자 수준에서 전하를 저장하는 것이다. 1970년대에 Aviram과 Rather 등은[3] 단분자 다이오드나 혹은 정류기 등의 이론적 개념을 제안하였다. 이러한 분자 다이오드는 D-A 구조를 갖는 비대칭 유기 분자에 기초를 두고있으며, 여기서 D(Donor)는 전자 주개이고, A(Acceptor)는 전자 받개이다. 단분자는 두 개의 금속 전극 M1과 M2 사이에 sandwich 형태로 구성되어 있으며, 양(+전극(M1)에 positive 바이어스가 인가되고, 전자는 음(-)전극(M2)에서 양전극(M1)을 따라서 M2→A→D→M1의 경로로 이동된다. 첫 번째 단계로는 M2에서 LB 단분자로 전자가 전이되며, 그 다음 단계로 LB 단분자에서 M1 전극으로 전이되고, 분자를 여기 상태로 이끈다. 그런 후에 전자의 이동은 전자받개의 LUMO에서 전자주개의 HOMO로의 이동을 일으킨다. 역방향으로 bias가 인가되면, 전자는 전자주개에서 전자받개의 방향으로 전이가 일어난다[3]. 이와 같은 이론적 배경을 바탕으로, 유기 박막 연구는 최근에 분자 광전자 소자, 의료용 기기, 기타 여러 기기들에서 사용되고, 이러한 메모리 재료들의 잠재적, 기술적인 응용이 많은 관심을 끌고 있다[4-6].

현대 산업은 최근 고집적화에 노력을 집중하고 있으며, 또한 이를 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

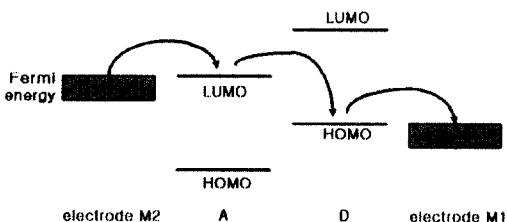


Fig. 1. Schematic of energy level diagram.

이의 한가지 방법이 유기 분자 소자의 개발이며, 따라서 유기 분자를 이용한 분자 소자 제작 방법의 하나로서 분자 제어와 두께 제어가 간단하고 또한 분자 배향 등의 조절이 용이한 Langmuir-Blodgett(LB) 법이 있다. LB법이란 수면 상에 적당한 표면압을 가하여 단분자층(L막)을 형성하여 고체 기판 위에 단분자막을 한 층씩 누적하는 방법이다[7].

본 연구에서는 분자 단위의 정보 저장 시스템으로서 산화환원이 활성화되는 유기 단분자층의 가능성을 조사하였다. 분자 소자 메모리 재료로는 eicosanoic acid 분자를 사용하였다. eicosanoic acid 분자는 양이온과 음이온이 전기화학적으로 형성될 수 있으며, 화학적인 안정성이 매우 큰 양이온을 선택하여 실험을 하였다. Eicosanoic acid 박막은 LB법을 사용하였으며, 전류-전압(I-V) 특성을 측정하여 결과를 얻었다.

### 2. 실험

#### 2.1. 성막분자

본 실험에 사용한 성막 분자는 eicosanoic acid이며, LB 박막을 제작하기 위하여 클로르포름(CHCl<sub>3</sub>)에 녹여서 10<sup>-3</sup> mol/L의 농도로 만들었다.

Fig. 2는 본 연구에서 사용한 시료의 분자 구조를 나타내었다.

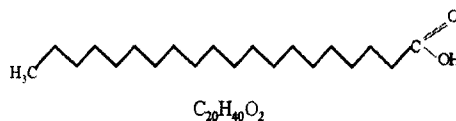


Fig. 2. Molecular structure of an eicosanoic acid.

#### 2.2. 실험 장비

Eicosanoic acid LB 박막을 제작하기 위한 누적 장비로는 Kuhn type의 NIMA 611을 사용하여 Z-type 1층의 막을 제작하였다. 이 때의 기판으로는 유리 기판(slide glass)(26×75×1 mm)를 친수 처리하여 약 180℃의 고온 상태에

서 건조하고, 이에 하부 전극으로 Al을 진공 증착하였다. 또한 기판에 대하여 수직방향으로의 LB막의 전류-전압( $I-V$ ) 특성은 Keithley 238 electrometer를 사용하여 측정하였다[7]. 전압은 -3V에서 3V까지 전압 간격은 50mV로, 50ms의 지연 시간을 두고 인가하였다. 전기적 특성 측정을 위한 상부, 하부 전극은  $10^{-6}$  torr의 진공도에서 열증착을 하였다. 이때 상부, 하부 전극의 두께는 각각 500Å이었다. Fig. 3은 본 연구에서 사용한 소자구조이다.

2.3. 터널 다이오드

MIM(metal-insulator-metal) 터널 다이오드 [8]는 박막 소자에 있어서, 전자가 첫 번째 금속 전극에서 절연체 박막으로 통과하는 것을 말하며, 이러한 현상은 두 번째 금속에 의해서 제어된다.

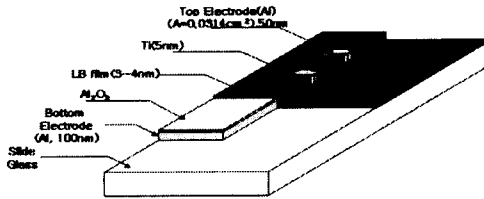


Fig. 3. Device structure.

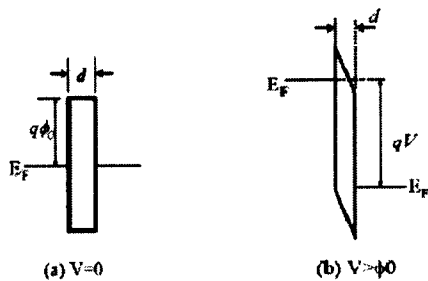


Fig. 4. Basic band diagram of the MIM diode.

Fig. 4는 MIM 다이오드 소자에서의 기본적인 밴드 구조를 나타낸 것으로, 그림 4(a)는 전계가 인가되기 전의 구조이고, 그림 4(b)는 전계가 인가된 후의 밴드의 상태를 보여주고 있다. 그때 터널 전류는 절연체를 통하여 다음과 같은

식에 의해 흐른다.[8]

$$J = \frac{4\pi qm^*}{h^3} \int \int T_t [F(E) - F(E + qV)] dE_{\perp} dE \tag{1}$$

여기서 J는 전류밀도, q는 전하량,  $m^*$ 는 전자의 유효질량, h는 planck 상수,  $T_t$ 는 터널링 확률, F는 fermi 분포함수, V는 인가전압이다.

만약에 온도가  $0K^{\circ}$  이라면, 위 식은 다음과 같이 간단히 할 수 있다.

$$J = J_0 \left[ \bar{\psi} \exp(-A\sqrt{\bar{\psi}}) - \frac{(\bar{\psi} + V)}{\exp(-A\sqrt{\bar{\psi} + V})} \right] \tag{2}$$

위 식을 다시 해석하면, 즉 전극 1에서 전극 2로의 전류 밀도 값과 전극 2에서 전극 1로의 전류밀도 값은 각각 다음과 같이 표현이 가능하다.

$$J_0 \equiv q^2 / [2\pi h (\Delta d)^2]$$

$$A \equiv 4\pi (\Delta d) \sqrt{2mq/h}$$

또한  $\phi$ 는 Fermi 준위 위의 평균 장벽의 높이이며, d는 절연체의 두께이다. 이 식을 이용하여 절연체의 두께(d)를 계산하면,  $10\text{\AA} \leq d \leq 50\text{\AA}$  정도의 값이 터널 다이오드로서 가장 적절한 절연체의 두께로 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면압-면적 등온선, 막 누적과 소자 특성

Fig. 5는 eicosanoic acid의 전형적인 표면압-면적( $\pi-A$ ) 등온선 특성이다. 분자당 극한면적은 약  $24\text{\AA}^2$  이었고, 비교적 높은 붕괴 표면압인 약 70 mN/m가 측정되었다. 본 연구에서는 25mN/m의 표면압을 적정 막누적표면압으로 정하고, LB막을 누적하였다. 전이비(transfer ratio)는 약 100%의 값이 유지되었다.

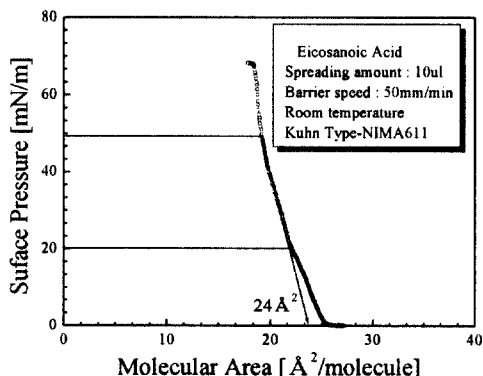


Fig. 5.  $\pi$ -A isotherm of the eicosanoic acid.

### 3.2. 전류-전압(I-V) 특성

Fig. 6은 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/eicosanoic acid LB 단분자막/Al 전극 구조에서 산화막의 두께가 10Å일 때의 소자에서 상온에서의 I-V 특성이다. 인가 전압은 -3V에서 3V까지 50mV의 간격이었으며, 측정 속도는 50ms의 이었고, 측정 방법은 연속적이었다[9]. 그림에서 보면, 순방향 전압 인가 시 거의 전류가 흐르지 않다가 약 +2.5 V 이후부터 전류의 흐름이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 그리고 역 방향의 전압을 인가 시 전류의 흐름이 급격히 역방향으로 감소하고, 약 -2.7 V 부근에서 다시 회복하는 특성을 보이고 있으나, 확실하게 회복되는 것을 볼 수가 없다. 즉 순방향, 역방향 바이어스에서 측정된 이 소자들은 전압이 변함에 따라 주목할만하게 비선형적인 특성을 보였다. 여기서 초기에 순방향일 때 양의 전압에서는 분자 스위치가 “closed” 상태를 갖고, 역방향일 때 음의 전압에서 “open” 상태를 갖는 구성 가능한 분자 스위치의 특성을 얻을 수 있었다. 이와 같은 특성을 스위치 특성 혹은 메모리 특성이라 하며, 또한 이러한 특성을 지닌 소자를 터널 다이오드 혹은 스위칭 소자라 부른다. 이때 산화막은 터널 장벽으로 작용을 하며, 이 산화막의 두께에 따라 터널 다이오드의 특성이 변화하기도 한다. 따라서 본 연구에서는 이 산화막의 두께를 변화해가면서 소자의 특성을 측정하였다.

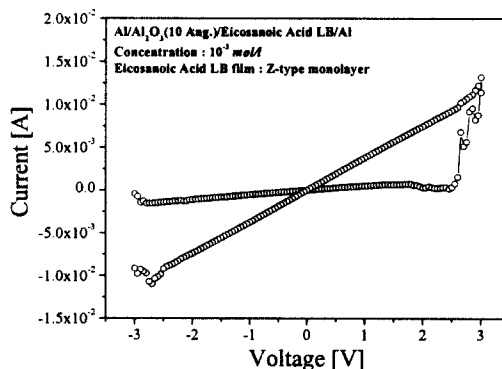


Fig. 6. I-V characteristics of the eicosanoic acid LB film.  
(Oxide thickness : 10Å)

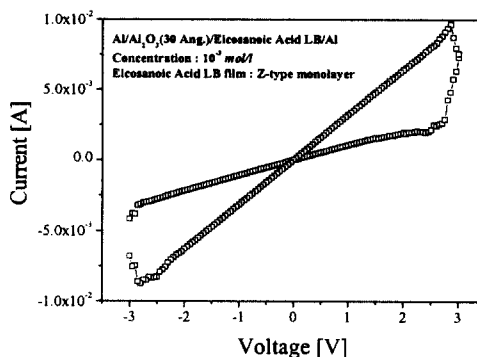


Fig. 7. I-V characteristics of the eicosanoic acid LB film.  
(Oxide thickness : 30Å)

Fig. 7은 산화막의 두께를 30Å로 하였을 때의 전기적 특성을 측정한 것이다. 산화막의 두께가 10Å일 때 보다 전류의 크기가 적으며, 터널링이 일어나는 전압이 약 2.75V 정도로 조금 늦어지는 것을 볼 수 있다. 그러나 약 -2.5 V 부근에서 소자가 초기 상태로 회복이 되는 것을 확실하게 볼 수가 있으며, 산화막이 10Å때보다 좀 더 일찍 환원되는 것을 알 수가 있다.

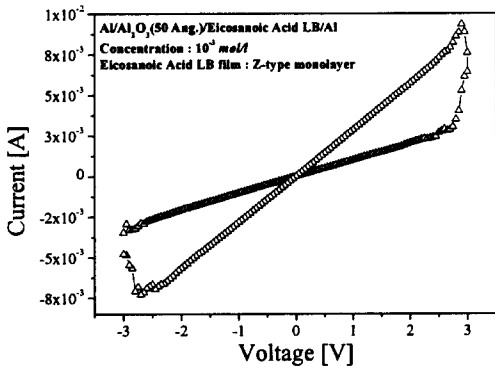


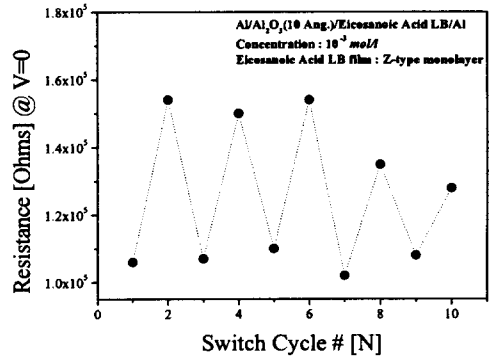
Fig. 8. I-V characteristics of the eicosanoic acid LB film.  
(Oxide thickness : 50 Å)

Fig. 8은 산화막의 두께를 50Å로 하였을 때의 전기적 특성을 측정한 것으로서, 흐르는 전류의 크기가 적으며, 터널링이 일어나는 전압이 약 2.8V 정도로 조금 더 늦어지는 것을 볼 수 있다. 또한 소자가 초기 상태로 회복이 되는 것을 확실하게 볼 수가 있다. 이러한 스위칭 특성은 산화막의 두께가 두꺼울수록 더 확실하게 볼 수 있다. 그러나 산화막의 두께를 50 Å보다 더 두껍게 하여 소자를 제작하고, 전기적 특성을 측정한 결과는 위의 스위칭 특성이 거의 나타나지 않는다. 그 이유는 아마도 산화막의 두께가 너무 두꺼워서, 터널 장벽으로 작용하지 못하고 단지 절연층으로만 작용하는 것으로 생각되어진다. 이는 위에서, S. M. Sze의 계산 결과와 거의 비슷한 값으로, 본 연구에서의 산화막이 터널 장벽으로 잘 작용하고 있는 것으로 생각되어진다[8].

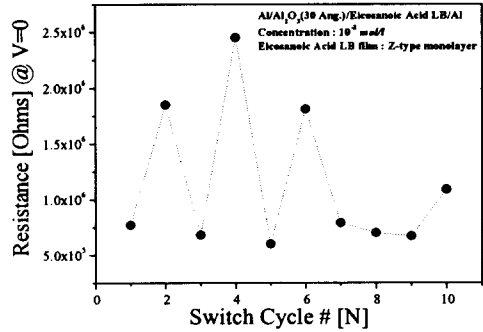
일반적으로, 다른 일함수(work function)를 갖는 금속 전극들의 사용은 분자 정류 특성을 나타내지 않을 수도 있다. 또한 금속/LB막/금속 접합을 해석하는데 더욱 복잡하게 만들기도 한다. 더 낮은 일함수를 갖는 전극 쪽에 양의 전압을 인가할 때 금속/절연체/금속 접합에서는 항상 더 많은 전류가 흐른다는 것은 잘 알려져 있는 사실이다.

Fig. 9는 본 연구에서 사용한 eicosanoic acid LB막 소자의 switch 사이클을 측정한 것이다. 측정 저항값의 변화는 거의 없으나, 산화막의 두께가 10, 30Å인 경우에는 8번째 싸이클부터 저항값이 급격히 작아지는 것을 볼 수 있다.

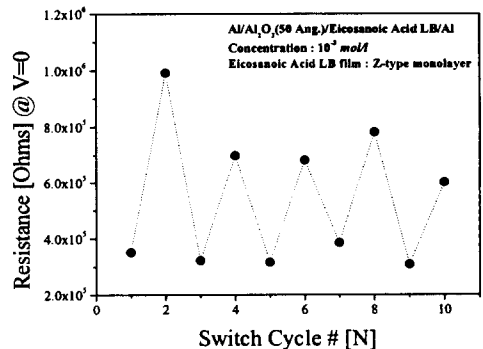
이는 산화막의 두께가 50Å인 것보다 상대적으로 얇아서 소자가 빨리 망가지는 것으로 생각된다. 즉 산화막은 터널 장벽으로 뿐만 아니라, 소자의 안정성에도 어느정도 기여하는 것을 알 수 있다.



(a) Oxide thickness : 10 Å



(b) Oxide thickness : 30 Å



(c) Oxide thickness : 50 Å

Fig. 9. Switch cycle of the MIM devices.

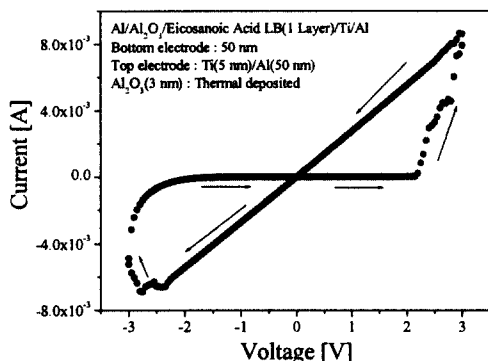


Fig. 10. I-V characteristics of the eicosanoic acid LB film(Top electrode : Ti(50 A)/Al).

그림 10은 상부 전극에 Ti를 사용한 경우를 나타낸 것이다. 일반적으로 Ti의 용도는 유기물과 금속간 계면의 접촉을 좋게하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 Ti는 진공 증착법으로 형성하였으며, 그 두께는 50Å으로 하였다. 그 결과 전압-전류(I-V) 특성 측정에서 상부 전극으로 Al만 사용한 소자보다 더 뚜렷하게 스위치 특성을 보이고 있다. 이는 역시 유기물과 금속 계면에서 Ohmic 접촉에 가까운 접합을 이루면서 확실한 터널 다이오드 현상을 보이는 것으로 생각된다. 그러나 Ti를 열증착하는 과정에서 eicosanoic acid LB막이 약간의 영향을 받아 반복이 여러 번 되지 않는 것이 앞으로의 연구 과제이다.

#### 4. 결 론

eicosanoic acid LB막을 이용하여 MIM 소자를 제작하고, 제작한 소자의 전기적 특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 막 누적을 위한 적정 막 누적 표면압은 eicosanoic acid Langmuir막의 표면압-면적 등온선 실험을 통하여 약 25mN/m임을 확인하였다.
2. 전류-전압 특성 실험을 통하여 분자의 스위치 특성과 메모리 특성을 확인하였다.

3. 산화막의 두께가 소자의 스위치 특성에 상당한 영향을 주는 것으로 확인이 되었으며, 산화막의 두께( $d$ )는  $10\text{Å} \leq d \leq 50\text{Å}$ 이 적당한 것으로 판단된다.
4. 상부 전극에 Ti를 도입한 경우 더 뚜렷한 스위치 특성을 얻을 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 2003학년도 홍익대학교 교내연구비에 의하여 지원되었음에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradsky, F. M. Raymo, J. F. Stoddsart, P. J. Kuekes, R. S. Williams, and J. R. Heath, *Science*, **285**, 391 (1999).
2. J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, and J. M. Tour, *Science*, **286**, 1550 (1999).
3. A. Aviram and M.A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277 (1974).
4. S. Miyama and H. S. Nalwa, Eds. In *Organic Electroluminescent Materials and Devices*, Gordon and Breach: Amsterdam (1997).
5. Y. Yang, *MRS Bull.*, **22**(6), 31 (1997).
6. S. C. M. Gandini, I. E. Borissevitch, J. R. Perusi, H. Imasato, and M. Tabak, *J. Lumin.*, **78**, 53 (1998).
7. 이호식, 이원재, 김태완, M. Iwamoto, 강도열, *전기전자재료학회논문지*, **11**, (8), 581 (1998).
8. S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd ed., Wiley-Interscience, 553 (1981).
9. J. R. Koo, D. S. Choi, Y. K. Kim, and J. S. Kim, *KIEE International Transactions on EA*, **11C**(3), 59 (2001).