

다중 모드 SPM을 이용한 덴드리머의 모폴로지 특성에 대한 연구

정경한, 신훈규, 김정균*, 권영수

동아대학교 전기공학과, 동아대학교 화학과*

Study on Morphological Properties of Dendrimer Using Multi-Mode SPM

Kyung-Han Jung, Hoon-Kyu Shin, Chungkyun Kim*, and Young-Soo Kwon

Department of Electrical Engineering, Dong-A University, Department of Chemistry, Dong-A University*

Abstract

There has been increasing interest in the applications of synthesized molecules of nanometer scale in recent years due to their potential utilization in various fields such as biology, optoelectronics and molecular electronics.

In this study, the terpyridine-platinum (II) complex on the periphery of the dendritic carbosilane has been prepared from the reaction of Pt(COD)Cl₂ and the 4'-functionalized-(2,2':6',2''-terpyridine) on dendrimers. The self-assembly process was carried out to obtain individually dispersed dendrimer on Au (111) substrate. It was found that STM was unsuitable to obtain a obvious image of dendrimers. Tapping-mode atomic force microscopy(AFM) has been used to investigate the shape and size of dendrimers individually dispersed on Au (111)substrate. As a result, the imaged single dendrimer show that dendrimer is dome shaped and its size can be measured by tapping-mode AFM.

Key Words : Self-assembly, Dendrimer, Tapping-mode AFM

1. 서 론

1983년, Binnig과 Rohrer의 scanning tunneling microscopy(STM)의 개발 이후로 원자 및 분자 범위의 나노 스케일 해석에 관한 연구가 본격적으로 진행되어왔다[1]. 그 후로 STM은 atomic force microscopy (AFM) 등으로 응용되어 졌고 측정 대상의 성질과 사용 목적에 따라 contact mode AFM, non contact mode AFM, magnetic force microscopy(MFM), electrical force microscopy (EFM)등 여러 가지 측정 모드가 개발 되어졌다. 이러한 원자 현미경의 개발 및 발전은 자연스럽게 분자전자소자를 포함하는 나노 과학의 발전을 이끌게 되었다[2,3].

1974년 Aviram과 Ratner가 제안한 유기 분자 하나가 마치 반도체의 p-n 접합처럼 정류특성을 보이는 다이오드로 사용될 수 있음을 보임으로 해

서 분자단위의 물질의 개발을 가져오게 되었다[4].

인위적으로 합성된 기능성 분자 중에서 덴드리머는 고분자와는 달리 정확한 분자량과 크기를 분자 단위에서 컨트롤이 가능하고 단위분자에 포함된 외곽 기능기의 성질을 바꿀 수 있다는 장점 때문에 최근에 많이 연구되고 있는 물질이다[5].

특히 성장점에 귀소 원자가 있고 성장기로서 탄소, 산소 그리고 질소가 포함되는 카보실란 덴드리머는 성장과정에 포함된 가지의 숫자를 쉽게 디자인할 수 있고 합성된 덴드리머가 유연성을 가지고 유기용매에 대한 용해성이 탁월하여 박막을 이용한 전기-광학적 특성이 요구되는 분야에 응용이 가능하다. 이러한 장점 때문에 덴드리머에 대한 연구는 가장 활발한 연구 분야중 하나라 할 수 있다 [6].

본 연구에서는 EL 소자로 응용이 가능한 Tpy-Pt-py의 기능기를 가지는 덴드리머 분자를

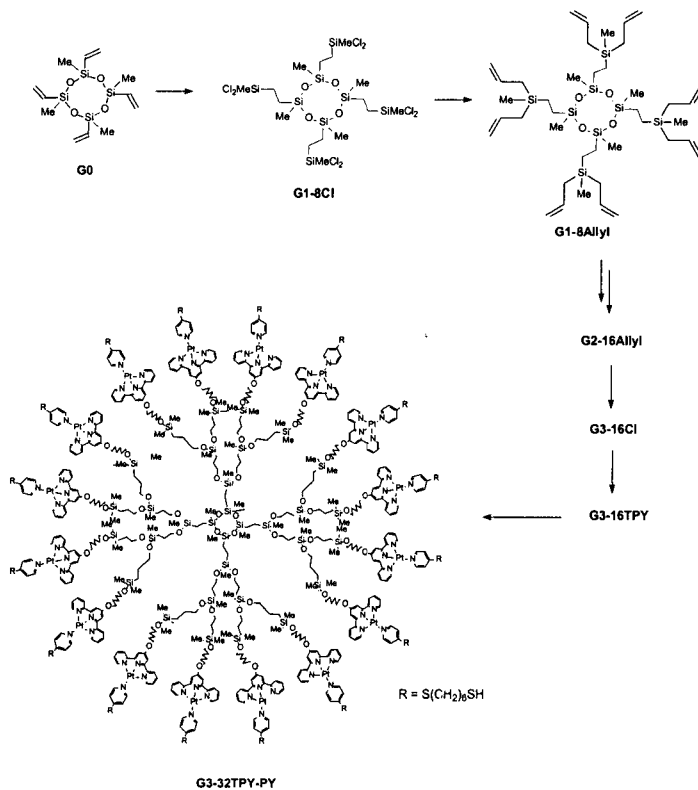


그림 1. G3-16[Tpy-Pt-py]의 합성 모식도

합성하였고 분자가 Au기판에 흡착될 수 있도록 기능기 말단에 Thiol 기를 부착하였다.

덴드리머는 분자자체가 유연성을 가지기 때문에 분자의 모양이 시뮬레이션 되었거나 용액 중에 있을 때는 구형이지만 딱딱한 고체 기판 위에 있을 때의 모양이 다르게 나타난다. 따라서 기판상의 실제적인 모양은 소자 제작에 있어서 중요한 사항중 하나이다.

덴드리머의 농도를 조절함으로써 개개로 흐트러진 분자를 Au (111) 기판에 자기조립 (self-assembly)하였다. 이렇게 만들어진 분자의 표면 모폴로지를 STM 과 Tapping mode AFM 으로 관찰하였다.

2. 실험

2.1 덴드리머

16개의 terpyridine-Pt-pyridine complex를 포함하는 제3세대 덴드리머 (G3-16[Tpy-Pt-Py])의

합성은 중앙에 핵분자 (core molecule)로 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotrisiloxane, (CH₂=CH)MeSiO₄를 사용하여 hydrosilation과 allyl alcohol에 의한 alcoholysis 과정을 반복하여 표면에 16개의 Si-Cl 기능기를 가지는 제 3세대 화합물(G3-16Cl)를 합성하고 1,6-dihydroxyhexane dial과 4'-chloro-2,2,6,2-terpyridine을 알칼리 용액 속에서 합성한 4'-(6-hydroxyhexa-oxa)-2,2,6,2-terpyridine과 TMEDA에서 반응시킨 다음 PtCl₂ COD를 첨가시켜 terpyridine-PtCl₂ complex를 형성시켜 tiol화된 pyridine을 첨가시켜 G3-16[Tpy-Pt-Py]를 합성하였다. 시료합성 시 모든 과정은 건조한 질소 분위기 하에서 진행되었다. 이상과 같은 G3-16 [Tpy-Pt-Py]덴드리머의 합성 과정이 그림 1에 나타나 있다.

2.2 시료의 준비와 측정

G3-16 [Tpy-Pt-Py]덴드리머는 dimethyl sulfoxide ((CH₃)₂SO)을 용매로 하여 10 μmol/ml의 농도로 자기 조립되었다. 이미지 측정은 STM과 Tapping-mode AFM (Nanoscope IIIa, Digital Instruments, Santa Barbara, CA)을 사용하였다.

이 모드에서 10 μm 스캐너 (scanner)가 사용되었다. 스캔 속도는 1 Hz를 유지하였으며, 이미지는 512×512의 데이터 점을 갖도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

SPM으로 물질의 적합한 이미지를 얻기 위해서는 물질이 가지는 고유한 특성에 따라 적합한 스캐닝 모드를 선택해 주어야 한다. 우리의 연구에 의하면 본 연구에 사용된 덴드리머에 대해서 STM은 적합하지 않은 것으로 나타났다.

STM의 측정원리가 탐침과 시료 사이에 흐르는 터널링 전류를 이용하는 것으로 본 시료를 구성하는 덴드리머의 구성요소가 전류의 흐름을 방해한다는 것을 의미한다.

Fig. 2는 용매를 dimethyl surfuric oxide(DMSO)로 하여 덴드리머의 농도를 10 μmol/ml로 하여 Au (111) 기판 위에 self-assembly 시킨 후의 덴드리머의 STM 이미지이다. 즉, Fig. 1에서 보는 것과 같이 덴드리머에서 전류는 16개의 [Tpy-Pt-Py]기능기를 통해서 흐를 수 있다.

가지달린 Thiol 기능기와 분자 중앙의 덴드리머는 전류의 흐름을 방해하는 터널링 장벽으로서 역할을 하게 된다. STM tip이 덴드리머를 주사하고 있을 때 그 장벽 부분들은 STM tip과 장벽 사이의 터널링 전류가 없거나 미세하기 때문에 실제 높이 보다 더 낮게 나타날 수가 있다. 그러한 이유로 해서 분자들은 실제 크기 보다 작게 보였다. 그러한 결과가 Fig. 2에 나타나 있다. 이 그림에서 보면 덴드리머는 Au 기판 위에서 점으로 나타나 있다.

반면에 원자간의 상호작용을 이용하는 contact mode AFM인 경우에는 AFM 탐침이 시료 표면에 직접 닿아서 측정을 하기 때문에 덴드리머와 같이 부드러운 물질에는 물리적인 손상을 줄 수가 있다. 따라서 그러한 문제를 최소화하기 위해 우리

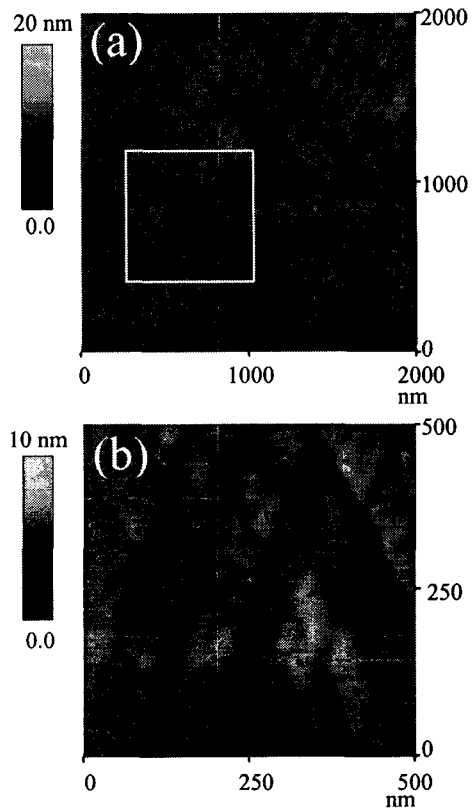


그림 2 Au (111) 기판위에 흡착된 덴드리머의 STM 이미지 (a) scan size : 2000 nm×2000 nm, (b) (a)의 사각형 부분을 확대한 이미지, scan size : 500 nm×500 nm.

는 Tapping-mode AFM를 선택하였다.

이 모드에서 캔틸레버는 시료표면 위에서 일정하게 진동하게 된다. 이 때 탐침의 간헐적인 시료 표면과의 접촉은 부드러운 물질에서 일어나기 쉬운 lateral force를 약하게 할 수 있고, 이따로 해서 분해능은 contact mode AFM과 같이 유지되면서 표면의 손상이나 기판 위에 있는 분자의 위치를 옮길 수 있는 문제를 줄일 수가 있다는 장점이 있다.

그림 3(a)와 (b)는 Fig. 2에 나타난 시료를 Tapping-mode AFM으로 관찰한 것이다. 이 그림에서 개개의 덴드리머 분자가 홀트려져 있는 것을 볼 수 있으며 덴드리머의 모양이 대부분 돔 형태인 것을 알 수 있다. 그러한 덴드리머의 지름이

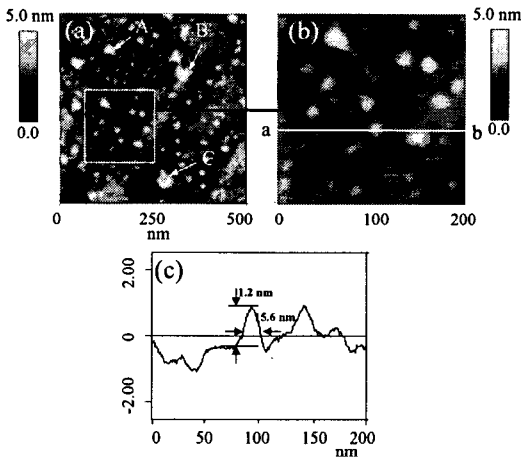


그림 3 Au (111) 기판위에 흡착된 덴드리머의 Tapping-mode AFM 이미지 (a) scan size : 500 nm×500 nm, (b) scan size 200 nm×200 nm, (c) (b)위의 선 ab 에 일치하는 단면도.

약 10 nm에서 20 nm 사이의 범위인 것으로 나타났는데, 이렇게 지름의 크기가 다른 것은 분자의 합성 시 일어날 수 있는 크기의 차이나 Au 기판의 지형적인 차이 또는 Au 기판과 분자최외곽둘레에 있는 Thiol 기의 결합개수의 차이에 의한 것으로 생각된다.

평균적인 분자의 지름과 높이는 각각 15.2 nm 와 1.2 nm 인 것으로 측정되었다. Li등이 제안한 기판상의 덴드리머 분자의 부피는 다음의 식에 따라 구해 질 수 있다[7].

$$V = \frac{1}{6} \pi h (h^2 + \frac{3}{4} d^2) \quad (1)$$

여기서 h 는 분자의 높이이고 d 는 분자의 지름이다. 이와 같은 식으로 계산된 덴드리머 분자의 부피는 116 nm^3 이었다. 또한 덴드리머는 용액 중에 있거나 혹은 이론적으로는 대칭적인 구조를 가지는 구형의 분자이지만 실제로 고체 기판 위에서는 지름에 비해 분자의 높이가 작은 것은 분자가 유연성을 가지고 있다는 것을 보여준다. 그리고 A, B, C로 표시되어 있는 입자들은 덴드리머 분자가 여러 개 모여서 이루어져 분자 집합체를 이루고 있는 것이다. 분자의 부피로 계산해서 볼 때 각각 1226 , 2281 그리고 1800 nm^3 으로 계산되었다. 결과로써, 각각의 입자를 구성하는 덴드리머의 수는 약 10.5, 19.6 그리고 15.5개 인 것으로 나타났다.

4. 결론

다중모드 SPM을 이용하여 Au (111) 기판위에 흡착된 3세대 덴드리머의 크기와 모양을 관찰하였다. STM은 그 측정원리상 덴드리머의 이미지를 관찰하는데 부적합한 것으로 나타났다. 반면에 Tapping-mode AFM으로는 덴드리머의 크기와 모양을 측정하는 것이 가능하였다. 측정된 단분자의 모양은 돔형태였으며 지름과 높이는 각각 15.6 nm 와 1.2 nm이었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- [1] M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith, M. Simmons and B. Raguse, "Nanotechnology-basic science and emerging technologies", Champion & Hall/CRC, p.36.
- [2] D. Bonnell, "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy", Wiley-VCH, p.205, 2001
- [3] 이택희, "분자전자소자 연구 경향", 전기전자재료 제16권 제6호, p.21, 2003.
- [4] Arieh Aviram and Mark A. Ratner, "Molecular rectifiers", Chem. Phys. Lett, 29, p. 277, 1974.
- [5] 김정균, "유기규소 덴드리머", 고분자과학과 기술 제13권5호, p.623, 2002.
- [6] F. Vögtle, S. Gestermann, R. Hesse, H. Schwierz and B. Windisch, "Functional dendrimers", Prog. Polym. Sci., 25, p.987, 2000.
- [7] J. Li, D. R. Swanson, D. Qin, H. M. Brothers, L. T. Pehler, D. Tomalia, and D. J. Meier, "Characterizations of core-shell tecto-(dendrimer) molecules by tapping mode atomic force microscopy", Langmuir, Vol. 15, No. 21, p. 7347, 1999.