

## STM에 의한 Dipyridinium 분자의 전압-전류 특성 측정

이남석, 신훈규, 장정수\*, 권영수

동아대학교 전기공학과, 경일대학교 전기공학과\*

### Current-Voltage Properties measuring of Dipyridinium Molecule Using Scanning Tunneling Microscopy

Nam-Suk Lee, Hoon-Kyu Shin, Jeong-Soo Chang\*, and Young-Soo Kwon

Department of Electrical Eng, Dong-A University, Department of Electrical Eng, Kyung-il University\*

#### Abstract

본 연구에서는 dipyridinium dithioacetate 분자를 Au(111) 표면에 자기조립하여 STM 탐침-유기 단분자막-Au(111)기판의 수직구조로 STM 측정시스템을 이용하여, 전기적 특성을 관찰하였다. 먼저 Au(111)기판을 Piranha용액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=3:1)으로 Au 표면을 전처리 하였다. 전처리한 Au(111) 기판을 dipyridinium dithioacetate 1mmol/ml 농도로 자기조립 하였으며, 자기조립막의 표면 구조를 STM으로 관찰하였다. dipyridinium dithioacetate의 전기적 특성은 STM 탐침-유기단분자막-Au(111) 기판의 수직구조로 STS를 이용하여 조사하였다. 전압과 전류 측정에서 전압이 증가함에 따라 전류가 감소하는 부성 미분저항(NDR)의 특성이 관찰 되었다. NDR 수치가  $-545 [m\Omega/cm^2]$ 였고, PVCR은 1.64 : 1 이었다.

**Key Words** : Scanning Tunneling Microscopy(STM), Scanning Tunneling Spectroscopy(STS), negative differential resistance(NDR)

#### 1. 서 론

분자소자라는 개념은 유기분자들을 microelectronics 전자소자로 이용하는데 있다. 분자소자는 1974년 Aviram과 Ratner의 D(dlectron donor)-(barrier)-A(electron acceptor) 형식의 하나의 유기분자가 마치 반도체 전자 소자의 하나인 p-n junction처럼 다이오드(diode)로 사용될 수 있다는 제안에서 시작하였다[1].

분자 소자는 유기 분자의 크기에 기본하므로 미래의 고집적화 기술로 평가 받고 있다. 특히 분자 소자는 유기 분자의 오랜 기간 동안 축적된 화학적 합성 기술과 화학적인 결합 특성으로 저비용으

로도 원자 크기만큼이나 정확하게 소자의 배열이 가능하다. 분자 소자는 고집적화 뿐만 아니라 저비용, 고효율 기술로 갈수록 시설 설비 면에서 고비용화 추세인 현재 반도체 기술의 보완적인 기술 가능성으로 그 연구가 활발히 진행되고 있다.

한 개의 분자가 고립된 전자기능을 갖는 고체상태의 소자를 단분자 소자라고 한다. 따라서 분자를 하나 이용할 수가 있으면 제일 효율적이거나 이것은 아직도 어려운 상황이고 분자를 집적화하여 그 기능을 발휘시키는 방법이 연구되고 있다. 예일대학의 Reed 그룹에서는 소위 break junction 기술을 이용하여 self-assembly 방식으로 제작된 하나의

(혹은 몇 개의)유기분자 사이로 전류를 흐르게 할 수 있다는 것을 보여 주었다[2]. 또한 수직형 나노포어 소자 제작을 이용하여 자기조립된 다양한 유기분자 소자의 특성을 연구하였다. 특히 nitroamine redox center가 든 nitro-amine 유기분자에서 negative differential resistance(NDR)[3]으로 설명되는 스위치 현상을 측정하였다[4]. 동아대학교의 Kwon 그룹에서는 산화막에 에칭을 이용하여 나노 포어를 만들고, 여기에 유기분자를 자기조립하여 분자 소자를 만들어 소자로서 구현 하였다 [5].

본 연구에서는 나노포어 혹은 나노 갭을 이용하지 않고, STM[6]이라는 장비를 직접 이용하여 수직구조 형태의 STM 측정 시스템을 이용하였다. 분자배열이 가능한 Self-Assembly를 이용하여 유기 단분자막을[7-9] 형성하고, 그 위에 STM 탐침을 고정함으로써 탐침, 유기분자, Au(111) 기판의 수직구조를 만들 수 있었다. 뿐만아니라 STS[9]을 이용하여 유기분자의 전기적 특성을 측정하였으며, 자기조립된 유기 단분자막의 표면 구조도 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 유기분자

본 연구에서 사용한 시료는 한국화학연구소에서 합성한 유기 분자로, Au(111) 표면에 자기조립이 가능한 thioacetyl 작용기를 가지고 있어 쉽게 자기조립 유기 단분자막을 형성할 수 있다. thioacetyl 작용기는 염기 존재 하에 용액 중에서 thioacetyl 작용기로 변환시킨 뒤 Au(111) 기판을 넣어두고 자기 조립 유기 단분자막을 제작하였다.

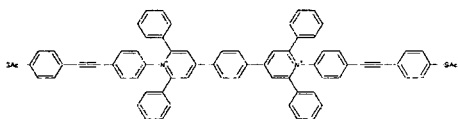


그림 1. dipyrindinium dithioacetate의 화학적 구조.

그림1은 실험에 사용한 시료로 4- {4[4-(4- {1-[4-(4-acetylsulfanyl-phenylethynyl)-phenyl]-2,6-diphenyl-pyridinium-4-yl }-phenyl)-2,6-diphenyl-

pyridinium-1-yl]-phenylethynyl)-phenylthioacetate(이하 dipyrindinium dithioacetate)의 화학적 구조를 보여주고 있다.

### 2.2 유기 단분자막 제작 및 측정 시스템

Piranha Solution 용액( $H_2SO_4:H_2O_2=3:1$ )을 이용하여 Au(111) 기판을 전처리 하였다. 유기 단분자막이 자기조립 될때 처음으로 흡착되는 단분자의 주위로 연쇄적으로 만들어지기 때문에 표면을 Flatten하게 하는 것이 중요하다.

세척된 Au(111) 기판은 dipyrindinium dithioacetate 1mmol/ml 농도가 되게 THF용액을 용해시킨 다음, 진공펌프(15~25mmHg)로 용존 산소를 제거하여, 질소가스 분위기 하에서 반응용기 안에 보관하였다. 최종적으로  $NH_4OH$ 를 THF용액에 용해된 dipyrindinium dithioacetate 1mg당  $5\mu$ 정도 첨가하여 24시간 반응시켜 자기조립된 유기 단분자막을 형성하였다[10].

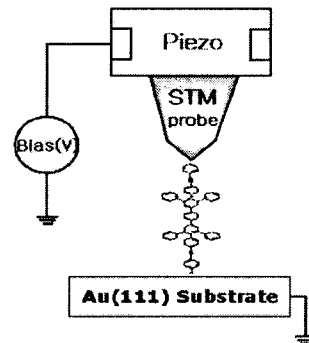


그림 2. STM 측정 시스템의 모식도.

유기 단분자막이 형성된 후 앨립소메터를 이용하여 막의 두께를 측정함으로써 단분자막 형성을 확인 할 수 있었으며, Au(111) 표면의 한 지점을 STM 탐침으로 고정하여 탐침, 유기분자, Au(111) 기판의 수직구조 STM 측정 시스템을 이용 하였다. 그림 2는 STM 측정 시스템 모식도 이다.

### 2.3 STM분석

유기 단분자막이 형성된 Au(111) 기판을 상온에서 약 24시간 정도 건조한 후 STM 분석에 사용하였다. 자기조립된 유기 단분자막이 형성된 Au(111)

기판의 구조는 Si/SiO<sub>2</sub>/Cr/Au(111)/SAMs film의 구조를 가지고 있다. STM 분석은 DI Instrument Multimode IV을 사용하여 상온에서 진행되었으며, Pt/Ir(CA93117)탐침을 사용하였다. 600mV로 시료가 positive bias되고 투과전류가 200pA인 영역에서 일정전류모드(constant current mode)로 탐색(scanning)이 이루어졌다. 탐침의 정상상태를 파악하기 위해 시료표면을 탐색하기 이전에 패턴화 된 DI sample(1 μm×1 μm) 표면을 먼저 탐색하여 패턴크기를 확인함으로써 팁의 정상상태를 확인하였다. 정상적인 탐침을 사용하여 유기 단분자막의 이미지를 얻고 임의로 정의된 시료표면의 몇몇 위치에서 전압-전류(i-v)특성을 파악하였다. 전압-전류(i-v) 측정치의 신뢰성을 높이기 위해 같은 시료에 대한 전압-전류(i-v) 특성을 Atomic Force Microscopy MultiMode and BioScope (DI) STM을 이용하여 다시 확인 하였다. 하나의 시료에 대해 서로 다른 3개의 탐침을 사용하고 각 탐침에 대해 30개 이상의 위치에서 독립적으로 전압-전류(i-v)를 측정하여 특성 값의 신뢰도를 높였다. 전압-전류(i-v)특성 분석은 팁에 대해 시료를 -2V에서 +2V로 상태로 변화시키면서 나타나는 투과되는 전류를 모니터링 함으로써 이루어 졌다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 STM 이미지

그림 3의 (a)는 시료인 dipyridinium dithioacetate를 자기조립하여 형성된 유기 단분자막의 두께를 엘립소메터를 이용하여 측정된 측정치이다. 측정된 결과 32.19Å의 막이 형성된 것을 확인 할 수 있었다. 그림 3의 (b)는 bare 상태의 Au(111) 기판의 표면을 관찰한 STM 이미지 이다. bare 상태의 Au(111) 표면을 관찰함으로써 Self-Assembly된 유기분자의 표면 모폴로지의 변화를 확인할 수 있다. 그림 3의 (c)-(d)는 Au(111) 표면에 dipyridinium dithioacetate를 1mmol/ml 농도로 Self-assembly하여 STM으로 모폴로지를 관찰한 이미지이며, 일부분을 확대한 모폴로지가 그림 3의 (d)이다. 그림 3의(b),(c),(d) STM이미지를 통해 Self-Assembled Monolayers(SAMs)가 형성된것을 알 수 있다. Self-Assembly 하기 전의 Au(111) 표면은 매우 평탄 한 것을 알 수 있다. 반면 1mmol/ml 농도로 Self-Assembly한 Au(111) 기판의 표면에는 미세

한 particle이 보이는 것을 확인 할 수 있다. 이는 엘립소메터를 통해 확인한 것과 같이 Au(111) 표면에 dipyridinium dithioacetate가 자기조립하여 유기 단분자막이 형성된 것을 의미 한다[11].

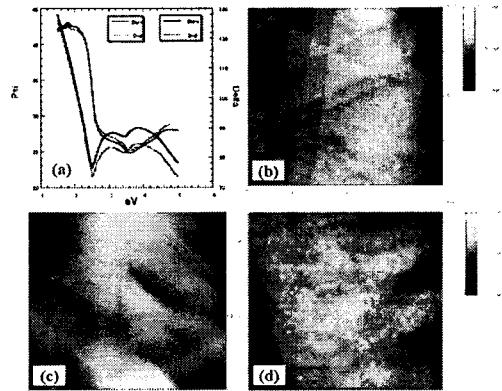


그림 3. 엘립소메터로 측정된 자기조립된 유기 단분자막 두께(a) bare상태의 Au(111) 표면 STM 이미지(b) dipyridinium dithioacetate의 STM 이미지(d)

#### 3.2 전압-전류 특성

STS를 이용하여 dipyridinium dithioacetate의 전압-전류(i-v)특성을 살펴본 결과는 그림 4와 같다. scan size 400 nm×400 nm로 STM 이미지가 얻어지면 이를 화면에 고정한 후, 하나의 도메인을 선택하여 20 nm까지 확대하며 측정하였다. scan size 20 nm에서 STM 탐침의 위치를 고정하여 탐침, 유기분자, Au(111) 기판의 수직구조로 전압-전류(i-v)의 특성을 조사하였다. 이는 STM기법이 지니는 특성으로 각 지점에서 point spectroscopy가 가능하다.

그림 4에서 전압이 증가함에 따라 전류가 감소하는 NDR 영역이 관찰되었다. 그림 4에 표시된 것처럼 어떤 영역에서는 di/dv 값이 음의 값을 보이는 현상이 나타나는데 이를 부정미분저항(negative differential resistance)현상이라 부른다.

$$|R_{NDR}| = \frac{V_V - V_P}{I_P - I_V} \quad (1)$$

$$PVCR = \frac{I_P}{I_V} \quad (2)$$

본 논문에서는 NDR 영역에서 최대 전류가 나타나는 전압을 NDR 전압이라고 정의 하였다. 정의에 의해 dipyridinium dithioacetate의 NDR 전압은 1.30V였다. 정의된 식(1),(2)로부터 NDR 수치가  $-545 \text{ [m}\Omega/\text{cm}^2\text{]}$ 였고, PVCR은 1.64 : 1 이었다. 이러한 현상은 부(-)방향의 전압에 대해서도 나타났다.

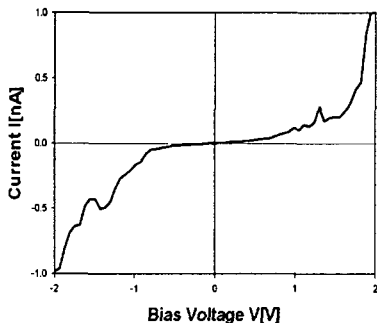


그림 4. dipyridinium dithioacetate 의 전압-전류(i-v) 특성

#### 4. 결 론

본 연구에서는 dipyridinium dithioacetate 분자를 Au(111) 표면에 자기조립하여 유기 단분자막을 형성하고, STM 탐침-유기단분자막-Au(111)기판의 수직구조 형태의 STM 측정 시스템을 이용하여 전기적 특성을 관찰하였다. 자기조립된 유기 단분자막의 형성은 엘립소메터와 STM 모폴로지를 통해 조사하였다. 자기조립된 유기 단분자막의 모폴로지의 변화를 확인하였고, Au(111) 표면에 particle의 생성과 변화로 SAMs의 형성을 확인할 수 있었다. 또한 STM을 이용한 수직 구조에서 STS로 측정된 자기조립된 유기 단분자막의 전압-전류(i-v) 측정에서 1.30V에서 전압이 증가함에 따라 전류가 감소하는 NDR현상을 관찰 하였으며, NDR 수치가  $-545 \text{ [m}\Omega/\text{cm}^2\text{]}$ 였고, PVCR은 1.64 : 1 이었다.

이러한 NDR 현상은 소자의 Bias를 증가시킴에 따라 공명 에너지 준위에 존재하는 전자들이 증가하게 되면서 전류가 점점 증가하게 되고, 일정

Bias보다 더 크게 되면 공명 에너지 준위에 있는 전자의 수가 줄어들게 되어 전류가 감소하여 생기는 특성으로 생각된다[12-13]. 이러한 NDR 특성은 유기분자의 기능 제어에 의해, 분자소자의 스위칭 (switching)과 논리(logic)가능성에서 중요한 응용성을 제공할 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

#### 참고 문헌

- [1] A. Aviram and M. A. Ratner, Chem. Phys. Lett., Vol. 29, p. 277, 1974.
- [2] M. A. Reed, et al., Science, Vol. 278, p. 252, 1997.
- [3] J. Chen, W. Wang, and M. A. Reed Appl. Phys. Lett., Vol. 77, No. 8, 21 August 2000.
- [4] J. Chen, et al., Science, Vol. 286, p. 1550, 1999.
- [5] C. G. Lee, Y. S. Kwon et al., Current Applied Physics 2, p. 39-45, 2002.
- [6] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49, 57, 1982.
- [7] A. Ulman, "An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly", Academic Press, Boston, 1991.
- [8] A. Ulman, Chem. Rev., Vol. 96, p. 1533, 1996.
- [9] R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth, Phys. Rev. Lett. 56, 1972, 1986.
- [10] Christopher B. Gorman, Richard L. Carroll and Ryan R. Fuierer, Langmuir 17, 6923-6930, 2001.
- [11] J. Phys. Chem. B , 104, 8182-8191, 2000.
- [12] T. Akeyoshi, H. Matsuzaki et al, 11th IPRM, 405, 2001.
- [13] J. C. Kevin, K. maezawa et al, trans. IEICE, vol E79-c No. 11, Nov, 1996.