

STM을 이용한 Dipyridinium 유기 단분자막의 모폴로지 관찰 및 전기적 특성 연구

論 文
54C-2-2

Study on the Mophology Observation and Electrical Properties of Dipyridinium Organic Monolayer Using STM

李南錫* · 辛熏珪** · 權寧守†
(Nam-Suk Lee · Hoon-Kyu Shin · Young-Soo Kwon)

Abstract - In this work, the attempt has been made to investigate the morphology of self-assembled dipyridinium dithioacetate on Au(111) substrate by Scanning Tunneling Microscopy(STM). Also, we measured electrical properties(I-V) using Scanning Tunneling Spectroscopy(STS). Sample used in this experiment is dipyridinium dithioacetate, which contains thiol functional group, this structure that can be self-assembled easily to Au(111) substrate. The self-assembly procedure was used for two different concentrations, 0.5 mM/ml and 1 mM/ml. Dilute density of sample by 0.5 mM/ml, 1 mM/ml and observed dipyridinium dithioacetate's image by STM after self-assembled on Au(111) substrate. The structure of STM tip-SAMs-Au(111) substrate has been used measurement for electrical properties(I-V) using STS. The current-voltage(I-V) measurement result, observed negative differential resistance(NDR) properties.

Key Words : Scanning Tunneling Microscopy(STM), Self-Assembly(SA), Negative Differential Resistance(NDR)

1. 서 론

정보화 사회에 있어서 전자소자의 고집적도, 고기능성, 다기능성에 대한 요구는 날로 증대되고 있다. 이러한 요구에 부합하여 나노테크놀로지(nanotechnology) 분야의 관심이 집중되면서 분자전자소자에 대한 연구가 활발하다. 분자전자소자는 나노미터의 크기를 갖는 기능성 유기분자를 단위 전자소자로 이용하고자 하는 것이다. 첨단 기능성 소재들의 연구대상으로 기존에 사용되어 온 무기물, 생물소재, 기능성 고분자 등 그 종류가 매우 다양하다. 이러한 분자전자소자의 응용을 위해 분자의 구조 및 물리적 특성 등을 제어하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 분자전자소자의 실현을 위해서는 분자 한 개 혹은 분자 단위(order)의 두께를 가진 초박막 또는 분자 집합체를 배향, 배열 제어하고 형성하는 것이 중요한 과제이다. 유기분자에 대한 박막화를 위해서는 여러 가지 방법이 있으나, 자기조립법(self-assembly)이 많은 연구자들에 의해 이용되고 있다[2].

자기조립된 단분자막(self-assembled monolayers-SAMs)은 주어진 기질의 표면에 자발적으로 입혀진 규칙적으로 잘 정렬된 유기 분자막이다. 종래의 연구는 분자를 연구하면서도 무기물을 중심으로 금속에 대한 연구가 많은 부분을 차지하였다. 하지만 유기물을 이용한 응용, 즉 유기박막소자는

무기물이 가지고 있는 몇몇 분야에서의 전혀 다른 접근이 가능한 기술이기도 하다. 유기물을 이용하여 분자가 가지는 고유 특성을 측정하기 위해서는 분자제어 기술뿐만 아니라 측정기술도 분자레벨에서 이루어져야만 한다. 나노스케일 해석은 측정된 전기적 특성에 대하여 기존의 해석을 분자레벨로 한 단계 끌어올리는 계기가 될 것이며, 전기전도 메커니즘 해석 관점에서는 전자소자로 동작이 가능한 상태에서 전압-전류 특성을 측정하고 해석이 가능한 장점이 있다.

SAMs의 측정은 STM이 가능한 scanning probe microscopy(SPM) 시스템을 이용한다[3]. STM을 이용한 단분자 혹은 단분자막의 전기적 특성 측정방법은 공기중, 초고진공중 및 극저온에서 측정할 수 있다[4]. 또한 균일한 단분자막을 얻은 경우에는 STM 탐침을 이용하여 측정 대상을 이동시켜서 측정하는 방법과 STM 탐침으로 주사하면서 측정하는 방법을 이용할 수 있다.

본 연구에서는 dipyridinium dithioacetate를 분자소자로써의 응용 가능성을 알아보기 위해서 분자배열이 가능한 self-assembly를 이용하여 자기조립된 유기 단분자막을 형성하였다. 또한 STM 탐침을 이용하여 STM tip-유기 단분자막-Au(111) 기판의 수직 junction 구조를 만들었다. 이를 통해 STM 모드에서 표면 모폴로지를 관찰하였으며, 형성된 단분자막의 전기적 특성을 STS로 주사하면서 전압-전류(I-V)의 특성을 측정하였다[5].

2. 실험방법

2.1 유기 단분자막 제작

본 연구에서 사용한 시료 4- {4-[4-(1-[4-(4-acetylsulfanyl-phenylethynyl)-phenyl]-2,6-diphenyl-pyridinium-4

† 교신저자, 正會員 : 東亞大學 電氣工學科 教授 · 工博
E-mail : yskwon@dau.ac.kr

* 正會員 : 東亞大學 電氣工學科 博士課程

** 正會員 : 東亞大學 電氣工學科 研究教授 · 工博

接受日字 : 2004年 12月 10日

最終完了 : 2005年 1月 10日

-yl)-pheyanyl)-2,6-diphenyl-pyridinium-1-yl
]-phenylethynyl)-phenylthioacetate(이하dipyridinium
dithioacetate)는 한국 화학연구원에서 합성한 유기분자이며,
그 화학적 구조를 그림 1에 나타내었다.

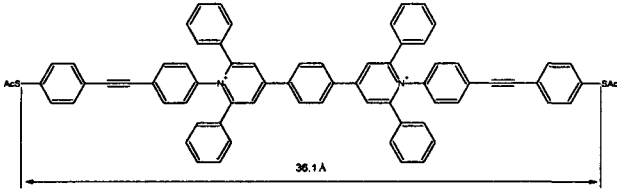


그림 1 dipyridinium dithioacetate의 화학적 구조
Fig. 1 Chemical structure of dipyridinium dithioacetate

먼저 piranha solution ($H_2SO_4 : H_2O_2 = 3 : 1$)을 이용
하여 Au(111) 기판을 전처리 하였다. Au(111) 기판의 표
면은 유기분자가 self-assembly 될때 처음으로 흡착되는
단분자의 주위에 연속적으로 만들어지기 때문에, 표면처리
과정이 중요하다. 세척된 Au(111) 기판은 dipyridinium
dithioacetate를 각각 0.5 mM/ml, 1 mM/ml 농도가 되도록
THF(Tetra hydro furan)용액을 용해시키고, 이 용액 속에
서 진공펌프(15~25 mmHg)로 용존 산소를 제거한 다음,
질소가스 분위기 하에서 보관하였다. 최종적으로 NH_4OH 를
THF용액에 용해된 dipyridinium dithioacetate 1 mg당 5 μ
정도 첨가하여 24시간 반응시켜 SAMs을 형성하였다[6]. 그
림 2에서는 사용한 유기 단분자막의 제조공정 순서도를 나
타내었다.

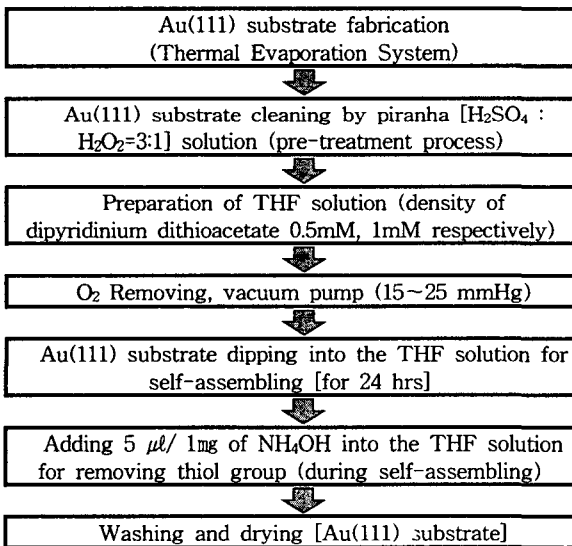


그림 2 유기 단분자막의 제조공정 순서도
Fig. 2 Schematic diagram of process for the Organic
monolayer

2.2 STM 측정

유기 단분자막이 형성된 Au(111) 기판을 desiccator에서
약 24시간 정도 건조한 후, 표면 모폴로지 관찰과 STS분석

에 사용하였다. 유기 단분자막이 형성된 Au(111) 기판은
Si/SiO₂/Cr/Au(111)/SAMs film의 구조를 가지고 있다.
STM 측정은 Multimode IV(DI)을 사용하여 상온에서 진행
되었으며, Pt/Ir탐침을 사용하였다. 600 mV로 시료가
positive bias되고 투과전류가 200 pA인 영역에서 일정전류
모드(constant current mode)로 탐색(scanning)이 이루어졌
다. 탐색의 정상상태를 파악하기 위해 시료표면을 탐색하기
이전에 highly oriented pyrolytic graphite(HOPG) 표면을
관찰하였다. HOPG를 선택한 이유는 이 시료가 고진공 상태
에서 뿐만아니라 공기 중에서도 원자 수준의 분해능으로 표
면을 관찰하는 것이 가능하기 때문이다. 10 nm×10 nm scan
size로 표면을 먼저 탐색하여 잘 배열되어 있는 흑연 단결정
표면을 확인함으로써 탐색의 정상상태를 확인하였다. 정상
적인 탐색을 사용하여 유기 단분자막의 이미지를 얻고 임의
로 정의된 시료표면의 몇몇 위치에서 전압-전류(I-V)특성을
조사하였다. 전압-전류(I-V) 측정값의 신뢰성을 높이기 위
해 같은 시료에 대한 전압-전류(I-V) 특성을 Atomic Force
Microscopy IIIa(DI)를 이용하여 다시 확인 하였다. 하나의
시료에 대해 서로 다른 3개의 탐색을 사용하고 각 탐색에
대해 30개 이상의 위치에서 독립적으로 전압-전류(I-V)를
측정하여 특성 값의 신뢰도를 높였다. 전압-전류(I-V)특성
분석은 탐색과 시료에 -2 V에서 +2 V로 변화시키면서 나타
나는 투과 전류를 모니터링 함으로써 이루어 졌다.

3. 실험결과

3.1 STM 이미지

그림 3의 (a)는 시료인 dipyridinium dithioacetate를 self-
assembly 하기 이전의 Au(111) 기판 표면을 STM으로 관
찰한 이미지 이다. 가로 세로 크기가 100 nm 이며, 평면과
3차원(3D)으로 탐색(scanning)하였다. self-assembly 후에
유기분자의 거동과 표면 구조를 확인하기 위해서는 bare 상
태에서 Au(111) 기판의 표면을 관찰하는 것은 매우 중요하
다. 그림 3의 (a)는 grain boundary를 확인할 수 있는
Au(111) 기판의 표면이미지 이다. 그림 3의 (b)는 Au(111)
기판에 dipyridinium dithioacetate를 0.5 mM/ml 농도로
self-assembly하여 STM tip -유기 단분자막-Au(111) 기판
의 수직 junction 구조로 모폴로지를 관찰한 이미지 이다.
그림 3의 (c)는 1mM/ml농도로 dipyridinium dithioacetate를
self-assembly한 후에 Au(111) 기판의 표면을 관찰한 이미
지이다. 이와 같이 그림 3의 (a),(b),(c) STM 이미지를 통해
서 표면 모폴로지의 변화를 확인할 수 있다. 이는 Au(111)
표면에 SAMs가 형성된것을 말해준다. 즉 self-assembly 하
기 전의 Au(111) 기판의 표면과 0.5 mM/ml, 1 mM/ml 농
도로 self-assembly한 Au(111) 기판의 표면을 비교해보면
0.5 mM/ml, 1 mM/ml 농도로 self-assembly한 Au(111) 기
판의 표면에는 작은 particle이 보이는 것을 확인할 수 있다.
이는 Au(111)기판에 dipyridinium dithioacetate가 self-asse
mbly하여 유기 단분자막을 형성한 것을 말해준다[6].

한편 roughness의 변화를 통해서도 막이 형성된 것을 알
수 있었다. RMS(root mean square) roughness가 Au(111)
표면에서는 1.224 nm 였으나, 0.5 mM/ml인 경우 1.066 nm

로 줄어 들었으며, 1 mM/ml인 경우에는 1.202 nm로 변화하였다. roughness의 변화량이 존재한다는 것은 Au(111) 기판 표면에 막이 형성된 것을 간접적으로 증명해 주는 것이다. SAMs이 형성됨에 따라 Au(111) 기판의 roughness가 변화되고, 그 변화량을 통해 유기 단분자막의 생성을 알 수 있다.

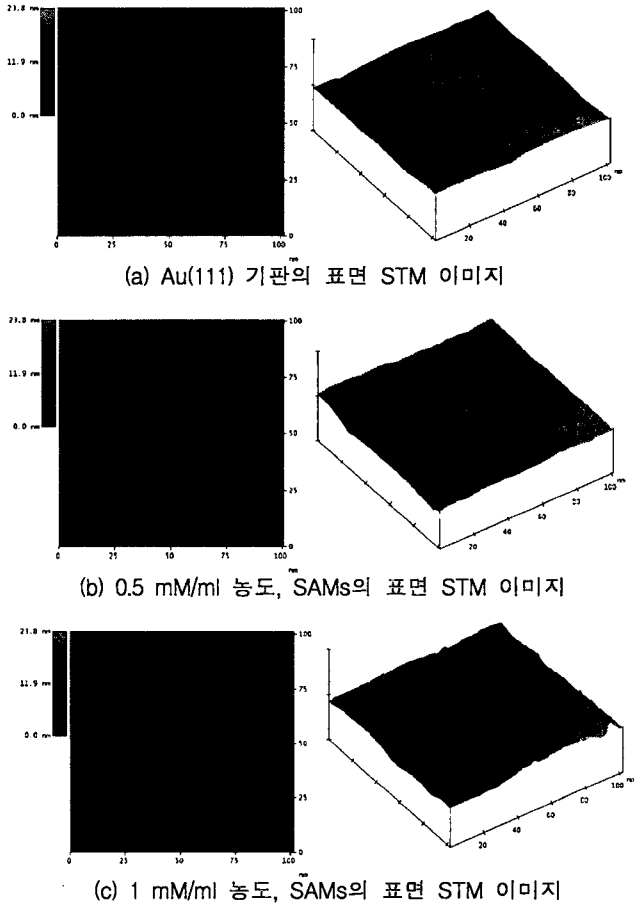


그림 3 Au(111) 기판과 SAMs의 STM 이미지
Fig. 3 STM images of self-assembled organic monolayer and Au(111) substrate

3.2 전압-전류 특성

STM을 이용하여 가로 세로 100 nm×100 nm 크기로 주사(scanning)하여 모폴로지가 얻어지면, 이를 화면에 고정하였다. 그리고 하나의 도메인을 선택하여 20 nm까지 확대하며, STS로 전압-전류(I-V) 특성을 측정하였다. scan size 20 nm에서 자유로이 탐침의 위치를 변화시켜 전압-전류(I-V)의 특성을 측정하였다. 이는 STM기법이 지나는 특성으로 각 지점에서 point spectroscopy가 가능한 것을 의미한다. 그림 4의 (a)는 0.5 mM/ml 농도에서의 dipyrindinium dithioacetate의 전압-전류(I-V)특성이며, 그림 4의 (c)는 1 mM/ml 농도에서의 dipyrindinium dithioacetate의 전압-전류(I-V)특성을 측정한 것이다. 그림 4의 (a),(c)에서 특정 전압에서 전류가 감소하는 현상을 관찰할 수 있다. 또한 그림 4의 (b)와(d)에 표시된 것처럼 어떤 영역에서 dI/dV 값이 음의 값을 보이는 현상이 나타나는데, 이를 부정미분저항

(negative differential resistance-NDR)이라 부른다[7].

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

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

R_{NDR} : Negative differential resistance
 $PVCR$: Peak to valley current ratio
 V_V : Valley voltage
 V_P : Peak voltage
 I_V : Valley current
 I_P : Peak current

본 논문에서는 NDR 영역에서 최대전류가 나타나는 전압을 NDR 전압이라고 정의 하였다. 정의에 의해 0.5 mM/ml 농도 일때 dipyrindinium dithioacetate의 NDR 전압은 1.60 V 이었으며, 전기전도도는 5.698×10^{-9} S/cm 이었다. 또한 정의된 식(1),(2)로부터 R_{NDR} 수치가 -18 [$M\Omega/cm^2$]이었고, PVCR은 1.07:1 이었다[7]. 1 mM/ml 농도에서는 NDR 전압은 1.30 V 이었으며, 전기전도도는 1.835×10^{-9} S/cm 이었다. 뿐만 아니라 R_{NDR} 수치는 -545 [$M\Omega/cm^2$]이었고, PVCR은 1.64:1 이었다.

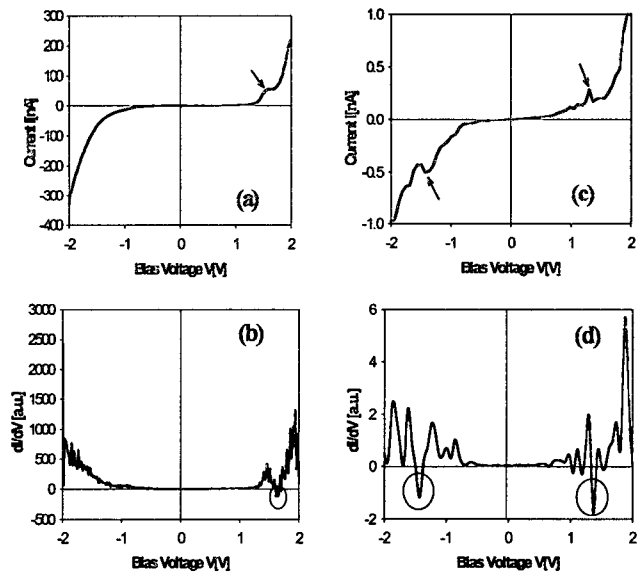


그림 4 유기 단분자막의 전압-전류(I-V)특성:(a)0.5 mM/ml SAMs의 I-V특성 (b)0.5 mM/ml SAMs의 dI/dV특성 (c)1 mM/ml SAMs의 I-V특성 (d)1mM/ml SAMs의 dI/dV특성
Fig. 4 Current-voltage(I-V) curve of SAMs:(a)I-V curve of SAMs for 0.5 mM/ml (b)dI/dV curve of SAMs for 0.5 mM/ml (c)I-V curve of SAMs for 1 mM/ml (d)dI/dV curve of SAMs for 1 mM/ml

이러한 NDR현상은 부(negative bias)방향의 전압에 대해서도 나타났으며, 1 mM/ml 농도에서만 확인할 수 있었다. 관측된 NDR 전압은 -1.42 V 이었으며, 전기전도도는

0.608×10^{-9} S/cm 이었다. R_{NDR} 값은 -1645 [$\text{M}\Omega/\text{cm}^2$]이었고, PVCr은 1.19:1 이었다.

4. 결 론

본 연구에서는 dipyrindinium dithioacetate 분자를 Au(111) 기판 위에 self-assembly하여 유기 단분자막을 형성하고, STM 측정 시스템을 이용하여 표면구조와 전기적 특성을 관찰하였다. SAMs의 모폴로지 변화와 Au(111) 표면에 particle의 생성, roughness의 변화로 SAMs의 형성을 확인할 수 있었다. 또한 STM을 이용한 STM tip-유기 단분자막-Au(111) 기판의 수직 junction으로 전압-전류(I-V) 측정결과 0.5 mM/ml 농도에서는 1.60 V, 1 mM/ml 농도에서는 1.30 V에서 각각 전압이 증가함에 따라 전류가 감소하는 NDR 현상을 관찰 할 수 있었다.

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[8]. 결론적으로, NDR 현상은 유기분자가 가지는 고유한 특성으로서 유기분자의 기능 제어에 의해, 분자소자의 스위칭(switching)과 논리(logic)가능성에서 중요한 응용성을 제공할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형 통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

[1] A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, Academic Press, Boston, 1991.

[2] Y. S. Shon, T. R. Lee, "A Steady-State Kinetic Model Can Be Used to Describe the Growth of Self-Assembled Monolayers(SAMs) on Gold", J. Phys. Chem. B., Vol. 104, pp. 8182-8191, 2000.

[3] For comprehensive reference see, Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy, Dawn A. Bonnill, VCH Publishers, Inc., New York, 1993.

[4] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, "Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy", Phys. Rev. Lett. Vol. 49, pp. 57-61, 1982.

[5] 유승엽, 정상범, 박재철, 권영수, "p-HP 고분자 LB초박막의 제작과 전기적 특성", 대한전기학회 논문지, 제 51C권, 7호, pp. 287-291, 2002.

[6] F. F. Fan, Y. Yao, L. Cai, L. Cheng, J. M. Tour and A. J. Bard, "Structure-Dependent Charge Transport and Storage in Self-Assembled Monolayers of Compounds of Interest in Molecular Electronics:

Effects of Tip Material, Headgroup, and Surface Concentration", J. Am. Chem. Soc., Vol. 126, pp. 4035-4042. 2004.

[7] J. Chen, W. Wang, and M. A. Reed, A. M. Rawlett, D. W. Price, and J. M. Tour, "Room-temperature negative differential resistance in nanoscale molecular junctions" Appl. Phys. Lett., Vol. 77, pp. 1224-1226, 2000.

[8] J. P. Sun, G. I. Haddad, P. Mazumder and J. N. Schulman, "Resonant Tunneling Diodes: Models and Properties", Proceedings of the IEEE, Vol. 86, pp. 641-661, 1998.

저 자 소 개



이 남 석 (李 南 錫)

1969년 8월 28일생. 1992년 군산대 전자공학과 졸업. 1995년 동 대학원 물리학과 졸업(석사). 현재 동아대 대학원 전기공학과 박사과정.

Tel : (051) 200-6949

Fax : (051) 200-7743

E-mail : hspirit@donga.ac.kr



신 훈 규 (辛 熏 珪)

1967년 11월 26일생. 1993년 동아대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학). 현재 동아대 지능형 통합항만관리연구센터 연구전담교수.

Tel : (051) 200-6553

Fax : (051) 200-7743

E-mail : shinhk@dau.ac.kr



권 영 수 (權 寧 守)

1950년 1월 17일생. 1973년 영남대 전기공학과 졸업. 1988년 일본 동경공대 대학원 전자물리공학과 졸업(공학). 현재 동아대 전기전자컴퓨터공학부 교수, 한국과학재단지정 지능형통합항만관리연구 센터 소장, (재)부산테크노파크 사업단장.

Tel : (051) 200-7738

Fax : (051) 200-7743

E-mail : yskwon@dau.ac.kr