

## Au (111)기판에 자기조립된 덴드리머 분자의 형태와 전기적 특성에 관한 연구

정경한, 신훈규, 김정균\*, 권영수  
동아대학교 전기공학과, 동아대학교 화학과\*

### Electrical and Morphology Properties of Self-Assembled Dendrimer on Au (111) Substrate

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

To investigate the characteristics of the single dendrimer molecule, we attempt to measure morphology and electrical properties of the self-assembled dendrimer on Au (111)substrate with SPM(scanning probe microscopy). The same self-assembly procedure was used for two different concentrations, 10  $\mu\text{mol/ml}$  and 100  $\mu\text{mol/ml}$ .

The case of lower concentration, we can measure the diameter and the height of the single molecule with the tapping mode AFM image. The imaged single molecules were dome shaped and the average diameter and height were 15.6 nm, 1.2 nm respectively. From these sizes, we can calculate the volume of the single molecule. The volume of the single molecule was estimated about 116  $\text{nm}^3$ .

However, that of higher concentration, it is difficult to obtain obvious image of the single molecule. To add to, I-V characteristics were investigated using STM, on which the phenomenon of negative differential resistance (NDR)was observed between 0.14 V and 0. 24 V reproductively.

**Key Words** : 덴드리머, Tapping mode AFM, STS, 부성미분저항

#### 1. 서 론

최근에 임의로 합성된 분자가 가지는 전기적, 광학적인 고유한 특성을 이용하려는 시도가 널리 이루어지고 있다[1,2]. 이러한 분자 중에서 덴드리머 (dendrimer)는 고분자 (polymer)-초분자 (supramolecule)다음의 거대분자 이어지는 물질화학의 한 축을 이루고 있다[3]. 덴드리머(dendrimer)는 기존의 고분자와는 달리 정확한 분자량과 단위 분자 속에 포함된 기능기의 숫자가 예측 가능하다는 장점 때문에 그 합성과 응용성에 관한 연구는 지난 20년 동안 나노기술의 한 분야로 발전되어 높은 정밀도를 요구하는 신소재 화합물로 부상되고 있다[4].

일반적으로 덴드리머는 3차원적으로는 구형 (globular structure)에 가까운 구조를 가지면서 중심부에서 외곽으로 갈수록 가지(branch)의 밀도가 증가하는 나뭇가지와 같은 구조를 나타내는 것으로 잘 알려져 있다[5].

본 연구에서 사용한 시료는 carbosilane덴드리머로서 16개의 terpyridine-platinum-pyridine을 덴드리머 표면에 가지고 있는 구조이다. 그리고 para 위치에  $\text{HS}(\text{CH}_2)_6\text{-S}$ -기를 가지도록 하여 Au (111)기판에 자기조립 (self-assembly)될 수 있도록 하였다.

시료는 dimethyl-sulfuric oxide 용액에 각각 10  $\mu\text{mol/ml}$  와 100  $\mu\text{mol/ml}$ 의 농도로 희석하였고 이 두 가지 경우에 대해서 Au (111)기판에 자기

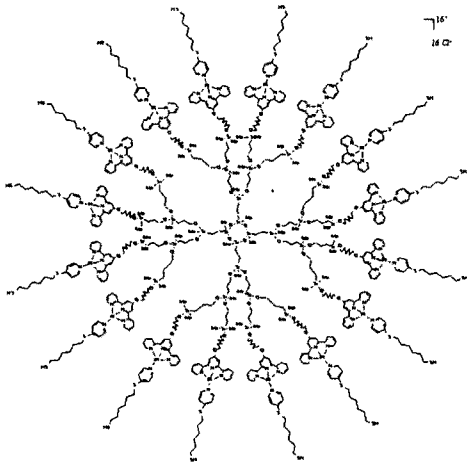


그림 1. G3-16[TPy-Pt-Py] 덴드리머의 분자 구조  
조립된 덴드리머의 이미지를 Tapping mode AFM  
으로 관찰 하였다.

그리고 덴드리머 분자의 전기적 특성은 STM-tip을 이용한 tip/dendrimer/Au 접합 구조로 하여 전류-전압 (I-V)특성을 알아보았다.

## 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, (CH<sub>2</sub>=CH)MeSiO<sub>4</sub>)를 사용하여 hydrosilation과 allyl alcohol에 의한 alcoholysis 과정을 반복하여 표면에 16개의 Si-Cl기능기를 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-hydroxyhexaoxa)-2,2,6,2-terpyridine과 TMEDA에서 반응시킨 다음 PtCl<sub>2</sub> COD를 첨가시켜 terpyridine-PtCl<sub>2</sub> complex를 형성시켜 tiol화된 pyridine을 첨가시켜 G3-16[TPy-Pt-Py]를 합성하였다. 시료합성시 모든 과정은 건조한 질소 분위기 하에서 진행되었다.

이상과 같은 과정으로 합성된 G3-16 [TPy-Pt

-Py]덴드리머의 구조가 그림 1에 나타나 있다.

### 2.2 Tapping mode AFM

덴드리머 분자의 이미지를 얻기 위해 Tapping-mode AFM (Digital Instruments, Nanoscope IIIa)을 사용하였다. 이 모드에서 10 μm 스캐너 (scanner)가 사용되었다. 스캔 속도는 1 Hz를 유지하였으며, 이미지는 512×512의 데이터 점을 갖도록 하였다.

### 2.3 Scanning tunneling spectroscopy

전류-전압 특성을 알아보기 위해서 STS (scanning tunneling spectroscopy)모드를 이용하였다. Tip으로는 시판용 Pt: Ir tip을 사용하였다. 또한 tip과 시료 사이의 전압은 -1 V에서 1 V까지 인가하였고 본 논문에서 삽입된 전류-전압 그래프에서는 과전류 (over flow)가 흐른 범위는 포함시키지 않았다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2의 (a)와 (b)는 시료의 농도를 각각 10 μmol/ml 와 100 μmol/ml 로 희석하여 Au (111) 기판위에 자기 조립된 덴드리머 분자들을 보여주고 있다. 농도가 10 μmol/ml로 더 낮은 농도의 경우에서 개개의 분자가 기판위에 흡착되어 있는 것을 확인할 수 있었다(그림 2(a)).

분자는 돔 모양 (dome shape)의 타원형 구조를 가지고 일정한 크기를 가지면서 Au 기판위에 산재해 있었다.

화살표가 가리키는 입자의 경우 덴드리머 분자가 수개 또는 수십 개 모여서 분자그룹을 형성하고 있는 것으로 생각되는데 이는 덴드리머 분자의 극성 (polarity)의 영향으로 인접한 분자와의 인력에 의해 형성된 것이라고 생각한다. 측정된 입자의 크기로부터 분자의 수가 약 10~20 여개 인 것으로 계산되었다.

반면에 농도가 높은 경우에는 그림 2(b)와 같이 분자들은 개개의 분자로 있기 보다는 분자그룹을 형성하고 있는 것으로 나타났다.

즉, 시료의 농도가 낮은 경우 희석된 용액 내에 있는 덴드리머 분자의 단위체적당 개수가 시료의

농도가 더 높은 경우보다 적을 것이기 때문에 기판에 흡착되는 덴드리머의 개수 또한 농도가 높은 경우보다 더 적을 것이고 이에 따라 기판 위에 흡

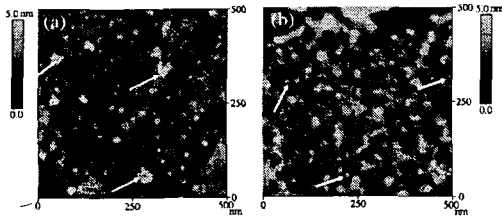


그림 2. 농도가 다른 두 가지 경우에 대해서 Au (111) 기판에 self-assembly된 G3-16[*Tpy-Pt-Py*]덴드리머의 Tapping mode AFM 이미지 : (a) 10  $\mu\text{mol/ml}$ , (b) 100  $\mu\text{mol/ml}$ .

착되는 덴드리머의 개수 또한 적을 것이다.

이러한 결과로부터 덴드리머 분자가 처음 Au (111) 기판에 흡착될 때는 개개의 분자가 산재해서 흡착되다가 분자의 밀도가 높아짐에 따라서 여러 개의 분자가 모여서 분자그룹을 형성하게 된다는 것을 알 수 있다.

그림 4는 시료의 농도가 10  $\mu\text{mol/ml}$ 인 경우로서 Au (111)기판위에 흡착되어 있는 개개의 분자들을 보여 주고 있다. 단면 분석도로부터 덴드리머 분자의 평균적인 지름과 높이는 각각 15.6 nm와

1.2 nm 임을 알 수 있었다.

그림에서 보이는 바와 같이 덴드리머 분자의 크기가 비슷하기는 하지만 일정하지 않는 것은 합성과정에서부터 분자의 크기가 일정하지 않았거나 덴드리머 분자의 구조가 구형이므로 분자의 표면 둘레에 있는 티올 기의 Au 기판의 표면에 흡착된 수에 따라서 분자의 크기가 다르게 나타날 수 있을 것이다. 또한 Au 기판의 표면의 지형적인 영향에 의해서도 흡착된 분자의 크기가 달라 질 수 있을 것으로 사료된다.

Li등에 의해 보고되어진 구형의 덴드리머 분자의 부피는 다음의 식에 따라 구해 질 수 있다[6].

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

여기서  $h$ 는 분자의 높이이고  $d$ 는 분자의 지름이다. 이와 같은 식으로 계산된 덴드리머 분자의 부피는 116  $\text{nm}^3$  이었다.

Au 기판에 self-assembly되어 있는 덴드리머 분자의 전기적 특성은 STS (scanning tunneling spectroscopy)를 이용하여 전류-전압 ( $I-V$ )을 측정함으로써 알아보았다. 측정은 STM 팁을 분자위에 고정시키고 팁과 시료사이의 바이어스를 -1 V에서 1 V까지 인가함으로써 이루어졌다.

그림 4의 (a)에서 정(+)-방향의 전압에 대한 전류의 값과 부(-)방향의 전압에 대한 전류의 값이 비슷한 대칭구조를 가진다는 것을 알 수 있다.

전압이 0.14 V에서 0.24 V사이에서 전압이 증

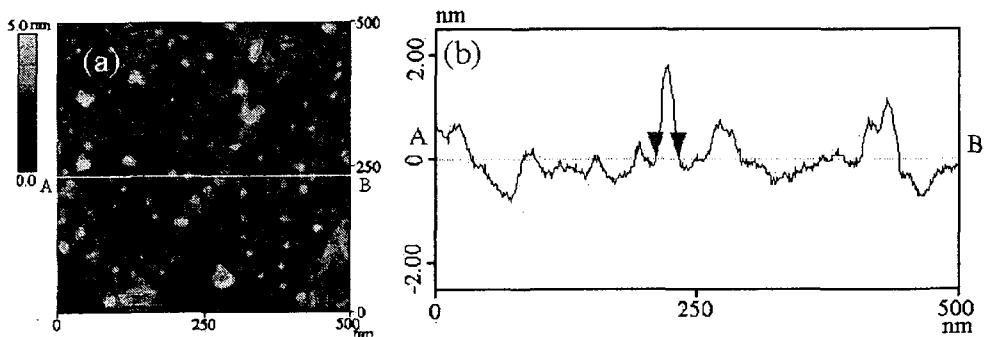


그림 3. (a) 시료의 농도가 10  $\mu\text{mol/ml}$ 인 경우에 Au (111)기판에 self-assembly된 G3-16[*Tpy-Pt-Py*] 덴드리머 분자의 Tapping mode AFM 이미지, (b) (a)에 그어진 직선AB 와 일치하는 단면분석도

가하면서 전류가 감소하는 부정미분저항 (negative differential resistance, NDR)현상이 반복적으로 관찰되었다. 이러한 NDR현상을 Gorman[7]등이 보고한 바에 따라서 이 시스템에 적용해 보면, Au 기판과 분자사이의 Thiol기와 분자와 텅사이의 Air gap이 double barrier junction 구조를 이루고, 최

$\mu\text{m}/\text{ml}$ 로 회석한 경우에 자기 조립된 덴드리머는 개개의 단분자가 기판에 흡착되어 있는 것을 확인할 수 있었으며 측정된 덴드리머 분자의 지름과 높이는 각각 15.6 nm와 1.2 nm 이었다. 이러한 크기를 가지고 계산된 덴드리머 분자의 부피는  $116 \text{ nm}^3$ 이었다. 또한 STS로 측정한 덴드리머 분자의 I-V 특성곡선에서 전압이 약 0.14 V에서 0.24 V사이에서 전압이 증가할 때 전류가 감소하는 NDR 현상을 반복적으로 관찰할 수 있었다.

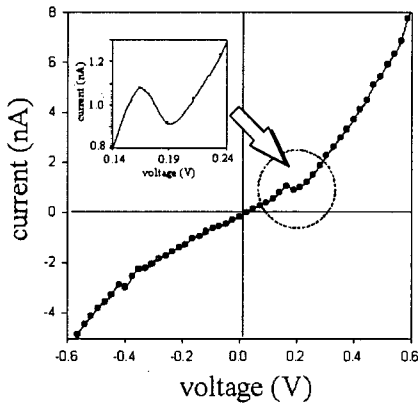


그림 4. G3-16[TPy-Pt-Py]덴드리머의 전류-전압 (I-V) 특성 곡선, 원안의 부분을 확대하여 왼쪽 위에 나타내었다.

초로 전압이 인가될 때 덴드리머 분자의 최외곽기에 포함되어 있는 terpyridine-platinum-pyridine과 tip사이에서 전압이 그 둘의 공명에 접근할 때 까지 전류가 증가하다가(0.14 V~0.16 V 구간) 공명을 벗어나면서 전류는 감소하게 되고(0.16 V~0.18 V 구간), 전압이 thermionic emission을 허용할 만큼 충분히 커지면 전류는 다시 증가하게 된다고 할 수 있다(0.18 V 구간 이상). 이러한 현상은 부(-) 방향의 전압에 대해서도 나타났다.

NDR 현상은 아직 완전히 이해가 되지 않아서 앞으로 더 많은 연구가 필요할 것이다. 그러나 낮은 전압에서 NDR 현상은 분자소자분야의 스위칭 (switching)과 논리 (logic)기능성에서 중요한 응용성을 제공할 것으로 기대된다.

#### 4. 결론

Tapping mode AFM 으로 Au(111)기판위에 자기 조립된 덴드리머의 이미지를 관찰한 결과 10

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 지정 동아대학교 지능형통합항만관리연구센터의 지원에 의한 것입니다.

#### 참고 문헌

- [1] 천진우, "나노 재료 형성기술과 응용", 전기전자재료학회지, 제14권, 9호, p. 13, 2001.
- [2] X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris, and S. M. Lindsay, "Reproducible measurement of single-molecule conductivity", Science. Vol. 294, p. 571, 2001.
- [3] 김정균, "유기규소 덴드리머", 고분자 과학과 기술, 제 13권, 5호, p. 623, 2002.
- [4] Z. Bo. L. Zhang, Z. Wang, X. Zhang, and J. Shen. "Investigation of self-assembled dendrimer complexes", Mater. Sci. Eng., C10, p. 165, 1999.
- [5] A. W. Bosman, H. M. Janssen, and E. W. Meijer, "About Dendrimers: Structure, physical properties, and applications", Chem. Rev., Vol. 99, No. 7, p. 1665, 1999.
- [6] J. Li, D. R. Swanson, D. Qin, H. M. Brothers, L. T. Piehler, 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.
- [7] C. B. Gorman, R. L. Carroll and R. R. Fuiere, "Negative differential resistance in patterned electroactive self-assembled monolayers" Langmuir, Vol. 17, No. 22, p. 6923, 2001.