

STM을 이용한 Au(111)기판에 자기조립화된 유기초박막의 모폴로지관찰 및 전기적특성 측정

이남석, 신훈규, 장정수, 권영수
 동아대학교 전기공학과 & CIIPMS, *경일대학교 전기공학과

Morphology Observation and Electrical Properties measuring of Self-Assembled Organic Monolayers on Au(111) Substrate Using Scanning Tunneling Microscopy

Nam-Suk lee, Hoon-Kyu Shin, Jeong-Soo Chang, Young-Soo Kwon

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

Abstract - We attempt to investigate morphology of self-assembled dipyrindinium dithioacetate on Au(111) substrate by Scanning Tunneling Microscopy (STM). Also, we measured electrical properties using Scanning Tunneling Spectroscopy (STS). Sample that use this experiment acquires thiol function beside quantity by dipyrindinium dithioacetate, is structure that can be self-assembled easily to Au(111) substrate. The same self-assembly procedure was used for two different concentrations, 0.5mmol/ml and 1mmol/ml. Dilute density of sample by 0.5mmol/ml, 1mmol/ml and observed dipyrindinium dithioacetate's image by STM after self-assembled on Au(111) substrate. The structure of Tip/SAMs/Au(111) has been used measurement for electrical properties(i-v) using STM. The current-voltage measurement result, observed negative differential resistance(NDR) properties.

1. 서 론

자기조립화된 단분자막(self-assembled monolayers, SAMs)[1,2]은 주어진 기질의 표면에 자발적으로 입혀진 규칙적으로 잘 정렬된 유기초박막이다. 종래의 연구는 분자를 연구하면서도 무기물을 중심으로 금속에 대한 연구가 많은 부분을 차지하였다. 하지만 유기물을 이용한 응용, 즉 유기초박막소자는 무기물이 가지고 있는 몇몇 분야에서의 전혀 다른 접근이 가능한 기술이기도 하다.

자기조립화된 유기초박막의 측정은 STM이 가능한 SPM(scanning probe microscopy)[3] 시스템을 이용한다. STM[4]을 이용한 단분자 혹은 초박막의 전기적 특성 측정 방법은 몇가지 방법이 있다. 일반적으로 단분자의 위치제어를 STM탐침(tip 혹은 probe)을 사용하여 이동시켜서 사용하는 방법이 정확하지만, 이것은 균일한 유기초박막을 얻는 것이 어려운 경우는 단분자 제어에 어려움이 있는 것이 단점이다. 유기물을 이용하여 분자 제어 기술을 통한 분자집합체(유기초박막) 형성, 분자 개를 제어하여 소자화 및 전기적 특성 측정 등 이러한 분자레벨의 제어 기술을 통하여 분자가 가지는 고유 특성을 측정하기 위해서는 측정기술도 분자레벨에 가까운 접근이 요구된다. 분자를 제어하고 분자레벨에서 전기적 특성을 측정하며, 전기적인 소자로서의 구성 이후에도 전기적 특성 측정은 나노 스케일의 물성 해석을 하는데 무엇보다도 중요하다.

본 연구는 분자배열이 가능한 Self-Assembly를 이용하여 Self-Assembled Organic Monolayers으로 형성하기 위한 형성조건과 유기초박막의 표면형상을 Scanning

Tunneling Microscopy (STM)을 이용하여 이미지를 분석하였다. 또한 형성된 유기초박막의 전기적 특성을 STS[5]으로 주사하면서 전압-전류(i-v)의 특성을 측정하는 방법을 이용하였다.

2. 본 론

2.1 유기초박막 제작

본 연구에서 사용한 시료 4- {4-[4-(1-[4-(4-acetyl sulfanyl)-phenylethynyl)-phenyl]-2,6-diphenyl-pyridinium-4-yl]-phenyl}-2,6-diphenyl-pyridinium-1-yl]-phenylethynyl)-phenyl thioacetate(이하 dipyrindinium dithioacetate)는 한국 화학연구원에서 합성한 유기분자이며, 그 화학적 구조를 그림 1에 나타내었다.

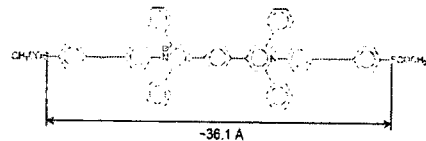


그림 1. dipyrindinium dithioacetate의 화학적 구조.

그림 2에서는 사용한 유기초박막의 제조공정을 나타내었다. dipyrindinium dithioacetate를 Piranha Solution 용액(H₂SO₄/H₂O₂, 3:1)을 이용하여 전처리 한 Au(111) 기판에 Self-Assembly하였다. Au(111) 기판의 표면은 유기초박막의 흡착과정에 결정적인 영향을 주기 때문에, 표면처리를 정결히 하는 것이 중요하며, 유기초박막이 자기조립 될때 처음으로 흡착되는 단분자의 주위로 연속적으로 만들어지게 된다.

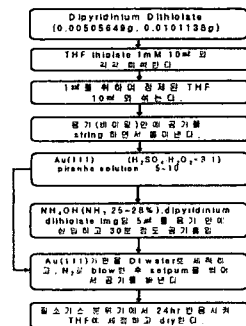


그림 2. 유기초박막의 제조공정.

세척된 Au(111) 기판은 dipyrnidinium dithioacetate 0.5mmol/ml, 1mmol/ml 농도가 되게 THF용액을 용해시킨 다음 이 용액 속에 담긴 후, 진공펌프(15-25mmHg)로 용존 산소를 제거한 다음 반응용기를 질소가스 분위기에서 보관하였다. 최종적으로 Ni(OH)를 THF용액에 용해된 dipyrnidinium dithioacetate 1mg당 5 μ 정도 첨가하여 24시간 반응시켜 자기조립화된 유기초박막을 형성하였다[6].

2.2 STM 분석

유기초박막이 형성된 Au(111) 기판을 상온에서 약 24시간 정도 건조한 후 STM 분석에 사용하였다. 자기조립화된 유기초박막이 형성된 Au(111) 기판의 구조는 Si/SiO₂/Cr/Au(111)/SAMs film의 구조를 가지고 있다. STM 분석은 DI Instrument Multimode IV을 사용하여 상온에서 진행되었으며, Pt/Ir(CA93117)탐침을 사용하였다. 600mV로 시료에 positive bias되고 투과전류가 200pA인 영역에서 일정전류모드(constant current mode)로 탐색(scanning)이 이루어졌다. 탐색의 정상상태를 파악하기 위해 시료표면을 탐색하기 이전에 패턴화된 DI sample(1 μ m \times 1 μ m) 표면을 먼저 탐색하여 패턴크기를 확인함으로써 팁의 정상상태를 확인하였다. 정상적인 탐침을 사용하여 유기초박막의 이미지를 얻고 임의의 정의된 시료표면의 몇몇 위치에서 전압-전류(i-v)특성을 파악하였다. 전압-전류(i-v) 특성치의 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-전류를 측정하여 특성값의 신뢰도를 높였다. 전압-전류(i-v)특성 분석은 팁에 대해 시료를 -2V에서 +2V로 상태로 변화시키면서 나타나는 투과되는 전류를 모니터링 함으로써 이루어 졌다.

3. 결 과

3.1 STM 이미지

그림 3의 (a)는 시료인 dipyrnidinium dithioacetate Self-Assembly 하기 이전의 Au(111) 기판 표면을 STM으로 관찰한 이미지를 보여주고 있다. 그림 3의 (b)는 그림 3 (a)의 일부분을 확대한 이미지이다. bare 상태의 Au(111) 기판의 표면을 관찰하는 것은 매우 중요하다. 차후에 Self-Assembly된 모폴로지의 변화를 확인하는데 비교 자료가 된다. 그림 3의 (c)는 Au(111) 기판에 dipyrnidinium dithioacetate를 0.5mmol/ml 농도로 Self-assembly하여 STM으로 모폴로지를 관찰한 이미지이며, 일부분을 확대한 모폴로지가 그림 3의 (d)이다. 그림 3의 (e)는 1mmol/ml 농도로 Self-Assembly한 Au(111) 기판의 표면을 관찰한 이미지이며, (f)는 그림 3 (e)의 한 부분을 확대한 표면 이미지이다. 그림 3의 (b),(d),(f) STM 이미지를 통해 육안으로 SAMs가 형성된 것을 알 수 있다. Self-Assembly 하기 전의 Au(111) 기판의 분자크기는 매우 평탄한 것을 알 수 있다. 반면 0.5mmol/ml, 1mmol/ml 농도로 Self-Assembly한 Au(111) 기판의 표면에는 조그마한 particle이 보이는 것을 확인 할 수 있다. 그림 1에서 본 연구에 사용한 시료의 분자크기는 36.1 \AA (3.61nm)임을 밝혔다. 그림 3의 (d)와(f)에서 particle의 크기가 약 3.6nm임을 확인 할 수 있었다. 이는 Au(111)기판에 dipyrnidinium dithioacetate가 자기조립하여 유기초박막을 형성한 것을 말해준다.[7]

또한 roughness의 변화를 통해서도 막이 형성된 것을 알 수 있었다. RMS(root mean square)roughness가 Au(111) 표면에서는 1.224nm 였으나, 0.5mmol/ml인 경

우 1.066nm로 줄어 들었으며, 1mmol/ml인 경우에는 1.202nm로 변하였다. roughness의 변화량이 존재한 다는 것은 Au(111) 기판 표면에 막이 형성된 것을 간접적으로 증명해 주는 것이다. SAMs이 형성됨에 따라 Au(111) 기판의 roughness가 변화되고, 그 변화량을 통해 유기초박막의 생성을 알 수 있다.

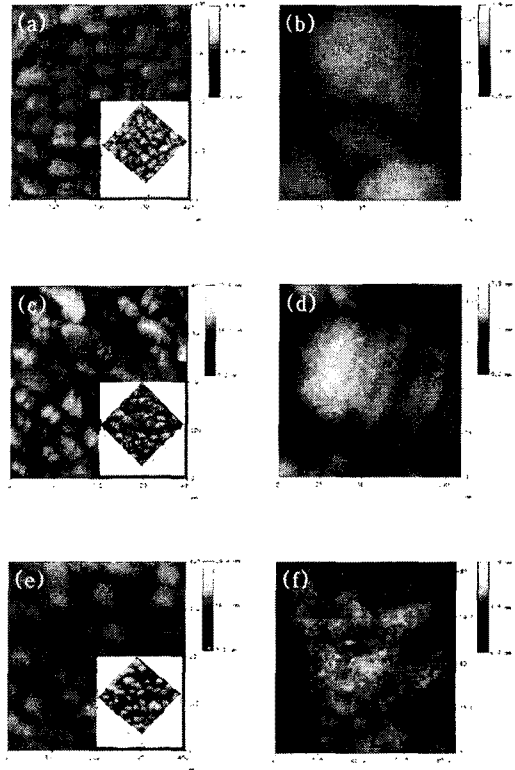


그림 3. 유기초박막 STM 이미지
(a)Self-Assembly 이전의 Au(111)표면이미지
(b)Au(111) 표면을 확대한 이미지
(c)0.5mmol/ml SAMs 표면이미지
(d)0.5mmol/ml SAMs 표면을 확대한 이미지
(e)1mmol/ml SAMs 표면이미지
(f)1mmol/ml SAMs 표면을 확대한 이미지

3.2 전압-전류 특성

그림 3의 (d)와(f)에서 전압-전류(i-v)특성을 살펴본 결과는 그림 4와 같다. scan size 400nm \times 400nm로 STM 이미지가 얻어지면 이를 화면에 고정한 후, 하나의 도메인을 선택하여 20nm까지 확대하며 측정하였다. scan size 20nm에서 자유로이 탐침의 위치를 변화시켜 전압-전류(i-v)의 특성을 파악하였다. 이는 STM기법이 지니는 특성으로 각 지점에서 point spectroscopy가 가능한 것을 의미한다. 그림 4의 (b)와 (c)에서는 그림 4의 (a)와 달리 특징적인 전압-전류(i-v)의 특성이 나타나며, 이는 dipyrnidinium dithioacetate가 Au(111) 기판 표면 위에 단분자층으로 증착되어 있음을 의미한다. 그림 4의 (b)와 (c)에서는 전압이 증가함에 따라 전류가 감소하는 영역이 나타나지만 그림 4의 (a)에서는 이런 증상이 나타나지 않는다. 그림 4의 (b)와 (c)에 표시된 것처럼 이

편 영역에서는 di/dv 값이 음의 값을 보이는 현상이 나타나는데 이를 부정미분저항(negative differential resistance)현상이라 부른다. 본 논문에서는 NDR영역에서 최대전류가 나타나는 전압을 NDR 전압이라고 정의하였다. 정의에 의해 dipyrindinium dithioacetate의 NDR 전압은 0.5mmol/ml 농도에서 1.15V , 1mmol/ml 농도에서는 0.5V 였다. 이러한 현상은 부(-)방향의 전압에 대해서도 나타났다.

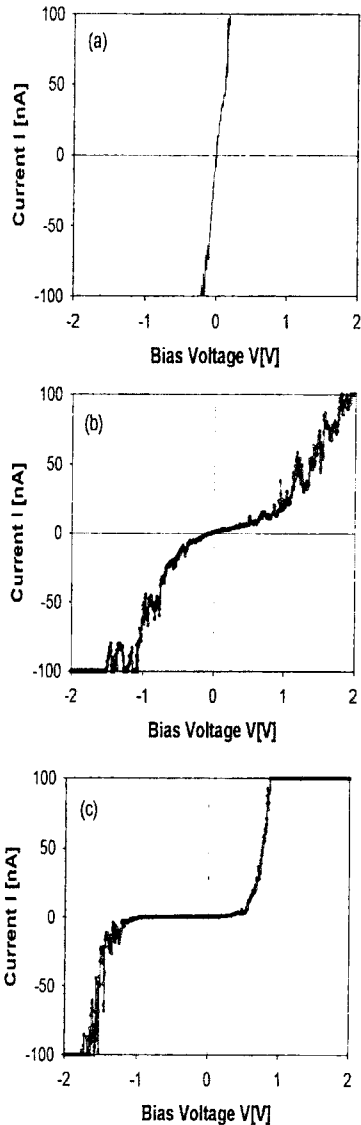


그림 4. 유기조막막의 전압-전류($i-v$) 특성
 (a)Au(111) 기판의 전압-전류($i-v$) 특성
 (b) 0.5mmol/ml SAMs 전압-전류($i-v$) 특성
 (c) 1mmol/ml SAMs 전압-전류($i-v$) 특성

4. 결 론

본 연구에서는 Au(111) 기판 위에 자기조립화된 유기조막을 STM으로 모폴로지를 관찰 하였다. SAMs의 모

폴로지 변화를 확인하기 위해서 Au(111)기판에 스크래치를 통해 위치 표시를 하였으며, 자기조립화된 유기조막막(SAMs)을 같은 위치에서 관찰함으로써, 모폴로지의 변화를 확인하였고, Au(111) 표면에 particle의 생성과 roughness의 변화로 SAMs의 형성을 확인할 수 있었다. 또한 STS로 측정한 그림 4에서는 자기조립화된 유기조막막의 전압-전류($i-v$) 측정에서 0.5mmol/ml 농도에서는 1.15V , 1mmol/ml 농도에서는 0.5V 에서 각각 전압이 증가함에 따라 전류가 감소하는 NDR현상을 관찰 할 수 있었다. 상온에서 전압-전류 특성을 조사하여 그 특성이 단분자의 특성인지는 정확히 확신할 수는 없으나 그 특성을 보면 NDR의 특성이 조사 되었다. 이러한 NDR 현상은 유기분자가 가지는 고유한 특성으로서 유기분자의 기능 제어에 의해, 분자소자의 스위칭(switching)과 논리(logic)가능성에서 중요한 응용성을 제공할 것으로 기대 된다.

감사의 글

본 연구는 정보통신부에서 추진하는 IMT-2000 연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

[참 고 문 헌]

- [1] A. Ulman, An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, Academic Press, Boston, 1991
- [2] A. Ulman, Chem. Rev., Vol. 96, p. 1533, 1996.
- [3] For comprehensive reference see "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy" by Dawn A. Bonnell, 1993, VCH Publishers, Inc. New York.
- [4] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49, (1982) 57.
- [5] R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth, Phys. Rev. Lett. 56, (1986) 1972.
- [6] Christopher B. Gorman, Richard L. Carroll and Ryan R. Fuierer, Langmuir 17, (2001) 6923-6930.
- [7] J. Phys. Chem. B 2000, 104, 8182-8191