

HOPG 기판 위에 누적된  
Dendritic Silsesquioxane (G3-9Ph) LB 박막의 모폴로지 분석

성기찬<sup>1</sup>, 이지윤<sup>1</sup>, 신대식<sup>2</sup>, 김정균<sup>2</sup>, 권영수<sup>1,\*</sup>  
<sup>1</sup>동아대학교 전기공학과, <sup>2</sup>동아대학교 화학과

Study on Morphology of Dendritic Silsesquioxane (G3-9Ph) LB Films Deposited on HOPG

Gi-Chan Sung<sup>1</sup>, Ji-Yoon Lee<sup>1</sup>, Dae-Sik Shin<sup>2</sup>, Chungkyun Kim<sup>2</sup>, Young-Soo Kwon<sup>1,\*</sup>  
<sup>1</sup>Dept. of Electrical Engineering, Dong-A University, <sup>2</sup>Dept. of Chemistry, Dong-A University

**Abstract** - The Langmuir-Blodgett (LB) method has been one of the most suitable techniques for fabricating organic thin films with well-controlled structures, compositions and thickness at the molecular level. We investigated the surface activity of dendrimer films at air-water interface by  $\pi$ -A isotherm. Also, we attempted to fabricate a G3-9Ph dendritic silsesquioxane LB films. And their surface morphologies were observed by atomic force microscopy (AFM).

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. 분자소자는 기능성 유기 분자를 단위 전자소자로 이용하는 것이다. 특히, 기능성 유기 분자나 전도성 고분자들은 구성분자들의 화학적 구조를 설계하고 합성함으로써 다양한 기능을 부여하거나 조절하는 것이 가능하다. 또한 사용목적에 따라 박막이나 분자 집합체 등으로 성형이 쉽고, 그 종류에 있어 매우 다양하며, 현재 반도체 기술의 보완적인 기술 가능성으로 그 연구가 활발히 진행되고 있다 [1]. 따라서 분자 하나를 이용할 수가 있으면 가장 효율적이나 이것은 아직도 어려운 사항이기 때문에 분자를 집적화하여 그 기능을 발휘시키는 방법이 연구되고 있다. 분자전자소자의 실현을 위해서는 분자 한 개 혹은 분자 단위의 두께를 가진 초박막 또는 분자 집합체를 배향, 배열하여 형성하는 것이 중요한 과제이다 [2]. 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 고유의 특성을 측정하기 위해서는 분자제어 기술뿐만 아니라 측정기술도 분자레벨에서 이루어져야만 한다.

덴드리머는 가지들이 만들어내는 가장 효과적인 공간구조를 하고 있으며, 말단에 많은 작용기를 갖고 있다. 또한 분자량 분포가 매우 좁고, 세대(generation)라고 표현되는 잘 조절된 층 구조를 하고 있으며, 사슬이 서로 엉켜있는 선형 고분자와는 달리 고유 점도가 낮고 용해 및 혼합도가 높은 특성을 갖고 있다 [3].

즉, 덴드리머는 소량 다분종화 되어 가는 첨단 화학 산업의 요구를 잘 수용할 수 있는 재료로서 연구실 단위에서도 산업적 용도의 생산과 공급이 가능한 기술이며, 첨단 정밀화학기술의 한가지로 다양한 용도와 응용성을 가진 화합물이라고 할 수 있다. 특히, 덴드리머는 정밀성을 가진 거대분자로서 고분자가 가질 수 없는 정밀성과 다기능성을 보유할 수 있어 차세대 기능성 재료물질로 기대되고 있다 [4].

본 연구에서는 덴드리머 물질로서 dendritic silsesquioxane (G3-9Ph)을 사용하였다. 본 연구에서 사용할 Langmuir-Blodgett(LB)법은 다양한 기능을 갖는 유기물 박막을 분자레벨에서 설계할 수 있으며 상온·상압의 조건에서 제작할 수 있으므로 분자소자의 구축 기술로서 사용되고 있다 [5]. LB막 제작을 위해서 표면압-면적( $\pi$ -A) 등온선을 이용하여 공기-물 계면에서의 상전이 현상을 조사하였으며, HOPG (highly oriented pyrolytic graphite)기판에 Y타입으로 누적하였다. G3-9Ph LB막의 모폴로지 관찰은 tapping mode AFM을 사용하였다.

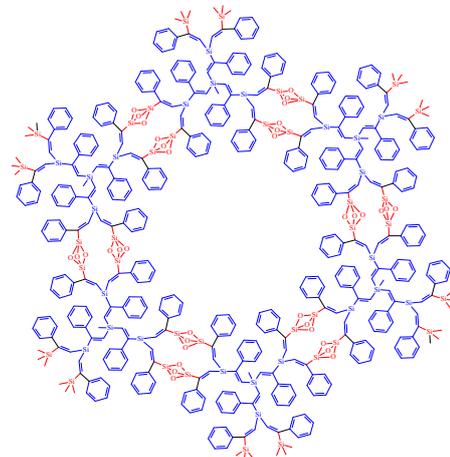
2. 실험

본 논문에서 응용되는 물질은 덴드리머(dendritic silsesquioxane)의 한 모델로서 그림 1에서 볼 수 있듯이 9개의 phenyl group으로 형성된 silsesquioxane형 고분자의 networking을 이용하는 연구에 해당된다.

Silsesquioxane은 매우 자유롭고 규칙적인 성질을 가지며 생성된 고분자의 규칙적인 구조는 일정한 크기의 hole을 가지게 되어 이곳에 유기용매에 용해되며 또 전기적 특성을 가지는 기능기 혹은 발광성기능기를 첨가시킬 수 있어 다기능성 화합물이라고 할 수 있다. 따라서 이 고분자는 고유하게 가지고 있던 부도체로서의 특성이 여러 다른 성능을 가지는 고분자 소재로 이용될 수 있다.

본 논문에서 subphase는 초순수를 사용하였고 G3-9Ph는 chloroform을 용매로 하여 0.05 mmol/l 의 농도로 30  $\mu$ l 를 전개하였다. 30분 후 barrier speed를 30 mm/s 로 하여  $\pi$ -A 등온선을 측정함으로써 상전이 현상을 관찰하였다. 또한, LB막의 제작시 표면압 6 mN/m 에서 누적을 시작하였다. HOPG 기판은 불순물을 제거하기 위해 5분 동안 sulphuric acid로 처리하였다. 누적조건은 vertical dipping method 방법으로 dip 속도를 up : 30, down : 10 으로 누적하였다. LB막의 누적이 Two compartment trough type 장치 (NIMA, Type 610, England)를 이용하여 Y-type으로 1층으로 누적하였다.

AFM(Digital Instruments, USA)은 프로브 탐침의 끝을 샘플 표면에 근접시켰을 때 끌어당기는 또는 밀어 내는 힘을 이용하여 측정하는 것이다. 샘플표면의 원자와 탐침 끝의 원자 사이에 작용하는 힘에 의해 캔틸레버의 휨이 발생하고 이 힘이 일정하게 유지되도록 하면서 샘플표면의 이미지를 얻을 수 있는 것이다. 이러한 AFM을 이용하여 LB막의 표면 이미지를 관찰하였고 분자의 배향·배열 특성 및 누적여부를 확인하였다.



<그림 1> G3-9Ph의 분자구조

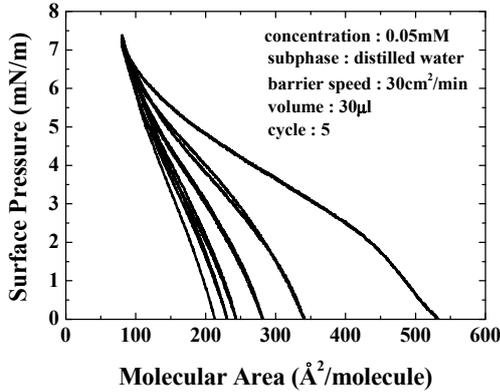
3. 결과 및 검토

새로운 개념의 소재 화합물로서 많은 관심을 받고 있는 덴드리머는 마치 나뭇가지가 성장하는 모양을 닮았다 하여 붙여진 이름으로 이 실험에서는 G3-9Ph를 수면 상에 전개하여 균일한 박막을 확인해 보았다. 수면 상에 양친매성 분자들이 분산되었을 때 표면 압력과 단일막의 한 분자가 점유하고 있는 면적간의 평형 관계를 나타내는 곡선을 표면압-면적 등온선 또는  $\pi$ -A 등온선이라 부른다.

그림 2는 누적 최적 압력을 구하기 위해 측정된  $\pi$ -A 등온선이다. 분자당 단위면적이 줄어들어 따라 표면압이 단계적으로 증가하고 있으며 이를 통하여 분자들이 양호하게 배향·배열됨을 알 수 있었다. 실험 결과

를 통해 barrier를 open 시켰을 때 표면압이 급격하게 떨어지지 않는 것을 확인하였다.

측정결과 공기-물 계면상에서의 G3-9Ph 덴드리머는 막의 붕괴없이 안정한 LB막을 형성하고 반복횟수가 증가할수록 분자당 점유면적이 줄어드는 것을 확인하였다. 이는 barrier를 open시켜도 덴드리머 분자간 결합이 끊어지지 않은 상태로 확산되었다가 압축을 반복할수록 결합이 강해지는 것으로 생각된다. 표면압은 많이 올라가지 않았지만 고체막 상태는 명확하게 나타난 것을 확인하였고 이 때의 극한 단면적은 약 250 Å<sup>2</sup>/mol 인 것을 확인하였다. 또한 누적 최적 압력인 고체막 상태의 표면압은 5~8 mN/m임을 확인하였다. 따라서 표면압이 6 mN/m 일 때 LB막을 누적하였다.



〈그림 2〉 G3-9Ph의 5cycle  $\pi$ -A 등온선.

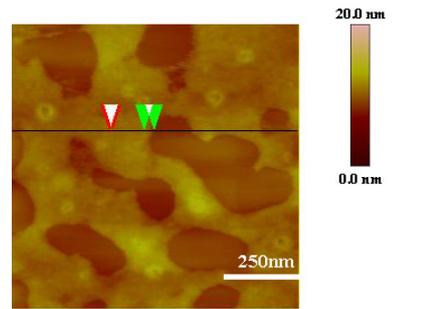
압축과 팽창을 5번 반복하여 분자간 결합을 강하게 한 후 HOPG 기판에 1층으로 누적시켜 AFM 이미지를 측정하였다. 그림 3은 (a) 1  $\mu$ m, (c) 500 nm의 scan size로 tapping mode AFM으로 촬영한 모폴로지이다. AFM 측정결과 (a)에서 hole 모양이 나타나는 것으로 분자들이 누적되어 있는 것을 확인할 수 있다. (b)와 (d)는 scan size 1  $\mu$ m, 500 nm일 때 Section analysis 분석 결과이다. 두 지점의 vertical distance를 측정하였다. Section analysis 분석 결과 HOPG 기판 위에 G3-9Ph가 2.1~2.5 nm의 두께로 누적되었고 누적된 분자의 표면 높이 차는 0.4 nm인 것을 확인하였다. 이 결과, 균일한 박막이 제작되었다는 것을 확인하였다 [6].

#### 4. 결 론

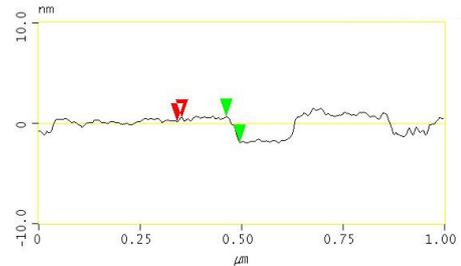
본 연구에서는 HOPG 기판 위에 LB법을 이용하여 G3-9Ph 덴드리머를 누적하였고 G3-9Ph의  $\pi$ -A 등온선을 측정하였다. 또한 G3-9Ph LB막의 모폴로지 분석을 하기 위하여 tapping mode AFM을 사용하여 누적상태를 직접적으로 확인해 보았다. 모폴로지의 scan size가 분자 배열이나 분자 모양을 확인할 수 있는 20 nm 이하까지 측정하지 못해서 분자 결합 형태는 정확하게 관찰할 수 없었다. 그러나 안정된 LB막의 측정이 가능하였다. 앞으로 G3-9Ph 덴드리머가 가지는 일정한 크기의 hole에 금속이온을 첨가하여 전기적 특성을 관찰한다면 향후 초미세회로, 광학스위치 메모리, 광전소자, 바이오소자 등의 연구를 위한 기초 자료로서 활용될 것으로 기대된다.

#### [참 고 문 헌]

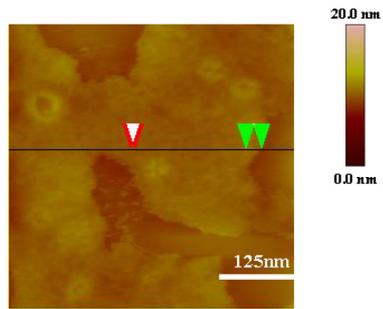
[1] Arie Aviram and Mark A. Ratner, "Molecular rectifiers", Chem. Phys. Lett., Vol.29, pp. 277-283, 1974  
 [2] 이남석, 권영수, "STM/STS에 의한 Au(111) 표면에 자기조립된 니트로분자의 전기적 특성", 대한전기학회 논문지, 제55권, 1호, p.20, 2006  
 [3] 박재철, 정상범, 권영수, "기능성 덴드리머 박막의 광학적 거동 및 전기적 특성", 대한전기학회 논문지, 52C권, 5호, p.201, 2003.



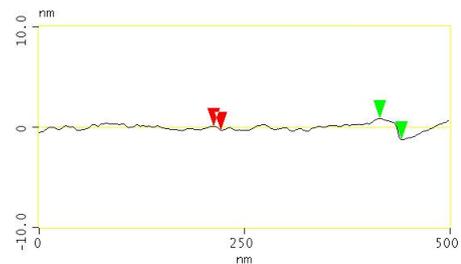
(a)



(b)



(c)



(d)

〈그림 3〉 HOPG에 누적시킨 G3-9Ph의 AFM 모폴로지 (a) LB 박막의 모폴로지 (Scan size : 1  $\mu$ m), (b) section analysis, (c) LB 박막의 모폴로지 (Scan size : 500 nm), (d) section analysis.

[4] S.-B. Jung, S.-Y. Yoo, C. Kim, Y.-S. Kwon, "Fabrication and Electrical Properties of Dendrimer Langmuir-Blodgett Films Based on Metal Complex", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.42, No.4B, p.2434, 2003.  
 [5] Y.-S. Kwon, "The Developing Trend Of Ultra-thin Films Technology and Sensor", T. KIEEME, Vol.6(4), p.290, 1993  
 [6] C.-H. Yang, W.-S. Choi, H.-K. Shin, Y.-S. Kwon, "Morphology Observation and J-Aggregation Characteristics of Merocyanine Dye with Arachidic Acid LB Films", Mol. Cryst. Liq. Cryst., In press.