

흑연 표면에 형성된 dipyrromethene-trimer 분자의 저차원 나노구조의 주사 터널링 현미경 연구

손승배¹, 이수진¹, 한재량^{1*}, 신지영², D. Dolphin²

¹전북대학교 화학과, 전주 561-756

²브리티쉬 콜롬비아대 화학과, 2329 West Mall Vancouver BC Canada V6T 1Z4

(2008년 8월 15일 받음, 2008년 9월 22일 수정, 2008년 9월 23일 확정)

Dipyrromethene 유도체 분자 중 하나인 삼각형 모양의 Co-DPM 거대분자 (Co-DPM-trimer, Fig. 1)를 이용하여 흑연 표면에서 다양한 저차원 분자 나노구조를 형성할 수 있었으며, 이를 주사 터널링 현미경(scanning tunneling microscope)으로 관찰하였다. Co-DPM-trimer 분자를 CH₂Cl₂ 용매에 녹여 흑연 표면에 뿌리면, 용매가 증발되며 그 동안 표면에 분자 나노구조가 형성된다. 본 연구에서는 다양한 두께의 긴 1차원 분자선과 2차원 구조인 육각형 패턴을 관찰하였다. 1차원 분자선과 2차원 육각형 패턴의 높낮이 및 구조를 분석한 결과, 1차원 분자선의 경우 흑연 표면에 'edge-on' 정렬로 연속된 π-π stacking 상호작용에 의해서, 그리고 육각형 패턴 구조는 'face-on' 정렬을 통해서 형성된 것으로 보인다.

주제어 : 주사 터널링 현미경, Dipyrromethene, 흑연, 거대분자

I. 서 론

거대분자의 자기 조립 및 정렬 방법을 제어하여 새로운 나노구조를 생성하는 것은 나노기술 개발에서 중요한 연구 분야 중의 하나이다. 3차원으로 나노구조를 조립하고 정렬하는 연구에서는 다양한 종류의 분자 간 인력을 이용하여 여러가지 나노구조를 만들 수 있었다. 이와는 별도로 거대분자의 고체 표면 흡착을 이용하면 분자-분자, 분자-표면 사이의 상호작용을 제어하여 더 다양한 나노구조를 생성할 수 있다. 따라서 현재 많은 단결정 고체 표면에서 자기 조립 및 정렬 방법이 연구되며 이에 주사 탐침 현미경이 유용하게 사용되고 있다 [1]. 특히 전이 금속을 포함한 거대분자의 자기조립 정렬 연구에서는 포르피린 유도체를 포함한 다양한 거대분자를 합성하여 연구하고 있다 [2-11]. 이때 고체 표면에서 금속-포르피린의 정렬구조에 영향을 미치는 것은 금속-리간드 배위 결합 [12], 수소 결합 [13], 그리고 π-π stacking 상호작용 [14] 등이 있다. 특히 자기 조립 정렬을 통해서 만들어진 2차원 포르피린 분자막 구조는 가스센서 [15], 유기발광 다이오드 [16], 분자선 [17], 광전지 [18], 유기 디스플레이 [19], 박막 트랜지스터 [20] 등의 응용 개발에 유용한 것으로 알려졌다.

금속-포르피린 분자를 이용한 2차원 나노구조 형성은 대부분 2차원 육각형 구조로 알려져 있으며 [21, 22], 좀 더 다양한 나노구조 형성을 위해 분자에 여러 기능성 그룹을 붙여 다른 형태의 나노구조를 만들려는 시도가 이루어지고 있다. 본 연구에서는 최근에 합성된 dipyrromethene (DPM) 유도체인 Co-DPM-trimer 분자를 흑연 표면에 적용하여 나노구조 합성에 응용하였다. DPM 분자는 포르피린 분자의 반쪽에 해당하며 포르피린에 비해 상대적으로 반응성이 있어 다양한 구조의 거대분자로 합성될 수 있는 분자로 알려져 있다. 따라서 새로운 저차원 나노구조 형성에 유용한 후보로 사용할 수 있으며, 본 연구에서는 이를 흑연 표면에 적용하여 나노구조 형성을 시도하였다.

II. 실험 결과 및 토의

Co-DPM-trimer (C₉₆H₆₉Co₃N₁₅, Fig. 1) 분자는 세 개의 Co(II)-DPM 단위가 결합하여 합성된다 [22]. Co-DPM-trimer를 용매 dichloromethane (DCM, CH₂Cl₂)에 녹여 10 μM 농도의 용액을 제조하였다. 이 용액을 단결정 흑연 (MikroMasch, grade ZYA) 표면에 한 방울 떨어뜨리고,

* [전자우편] jrahn@chonbuk.ac.kr

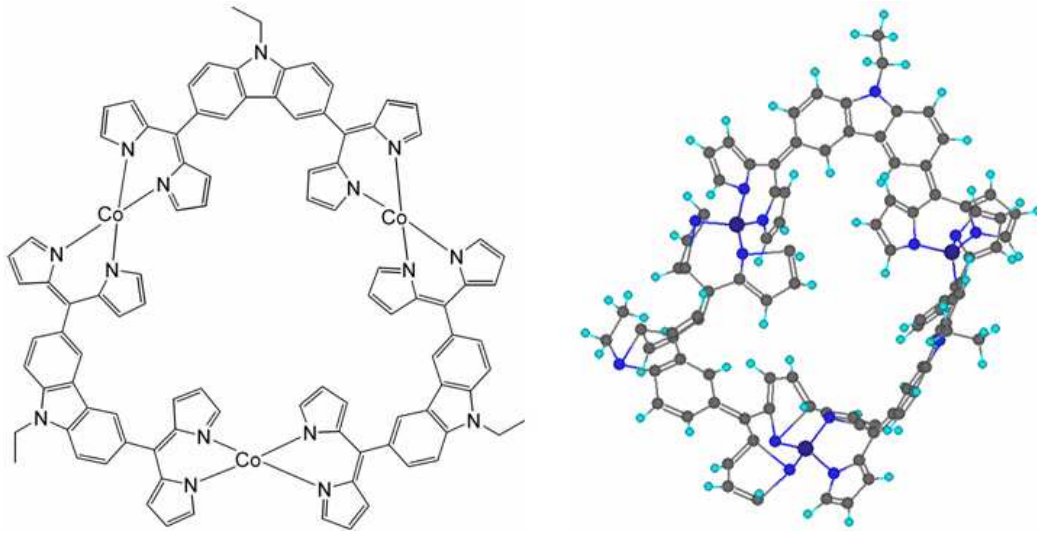


Fig. 1. The molecular structure of Co-DPM trimer (left) and its ball and stick model (right)

실온에서 수 시간 건조시켜 표면에서 DCM 용매를 공기중으로 증발시킨 후, 흑연 표면에 형성된 분자 나노구조를 STM을 이용하여 관찰하였다. 탐침은 직경 0.25 mm의 Pt/Ir 와이어 (80:20)를 잘라 사용하였다. 본 논문에서 제시되는 모든 STM 결과는 Solver P-47 (NT-MDT, Russia)와 easyScan STM (Nanosurf, Switzerland)을 이용하여 관측하였다 [23, 24]. STM 이미지에 대한 온도 드리프트 영향을 줄이기 위해 모든 STM 이미지들을 평균 평면 제거 방법 (mean plane subtraction)으로 처리하였다.

Fig. 2는 Co-DPM-trimer에 의해 형성된 다양한 1차원 분자구조의 STM 이미지들이다. Fig. 2(a)는 크고 작은 두 개의 돌출 부분으로 구성된 쌍이 한 줄로 이어진 것처럼 보이며 Fig. 2(b)는 두 줄이 나란하게 이어져 있는 것처럼 보

인다. Fig. 2(c)는 촘촘하게 집합된 분자들이 이어진 것으로 보인다. 이 경우는 고분해능 이미지를 보면 (Fig. 2에 없음) 한개의 단위가 네 개의 돌출 부분으로 구성되어 있어 네 줄의 분자선처럼 보인다. 돌출부분 내의 고 분해능 이미지는 현재 얻을 수 없었다. 돌출부분의 크기는 대략 직경 4 nm 이내로 나타났다. 돌출 부분의 STM 이미지에서 종종 나타나는 다중 탐침 효과를 없애기 위해 흑연 스텝에서 다중 탐침 여부를 확인하였다.

Fig. 3은 한 줄로 구성된 분자선이 두 줄로 갈라지고, 또 한 줄로 합쳐지는 것을 보여준다. 분자선 양쪽의 흑연 영역의 높이를 비교해보면, 흑연 스텝에서 분자선이 합쳐지거나 갈라진 것이 아니라 테라스에서 이런 현상이 나타난 것이다. 그리고 분자선의 꺾임 각도가 120도인 것으로 보아

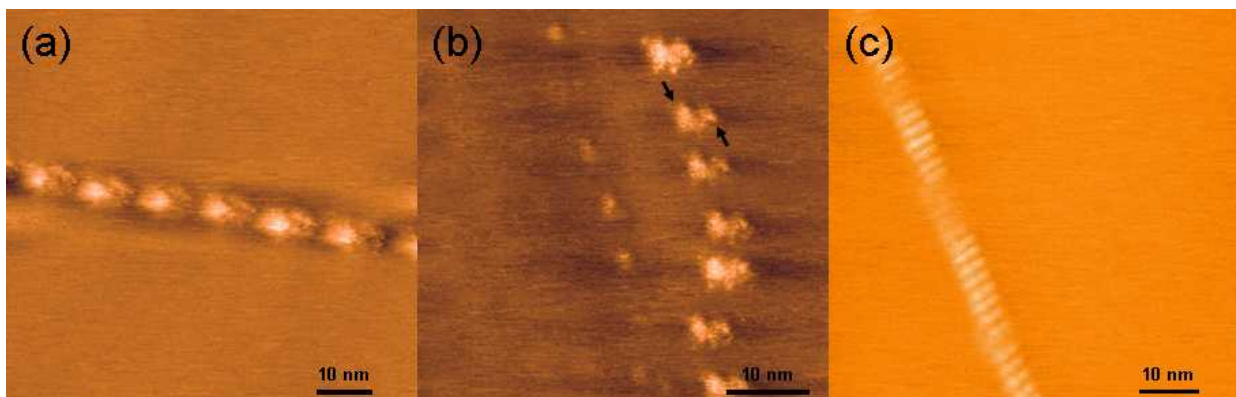


Fig. 2. The Co-DPM-trimer molecules tend to adsorb into a 1-dimensional wire-like structure along the stripe direction of graphite. (a) $75 \times 75 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = 200 \text{ mV}$, $i_{\text{set}} = 42 \text{ pA}$, (b) $50 \times 50 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = 200 \text{ mV}$, $i_{\text{set}} = 53 \text{ pA}$, (c) $70 \times 70 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = 110 \text{ mV}$, $i_{\text{set}} = 201 \text{ pA}$.

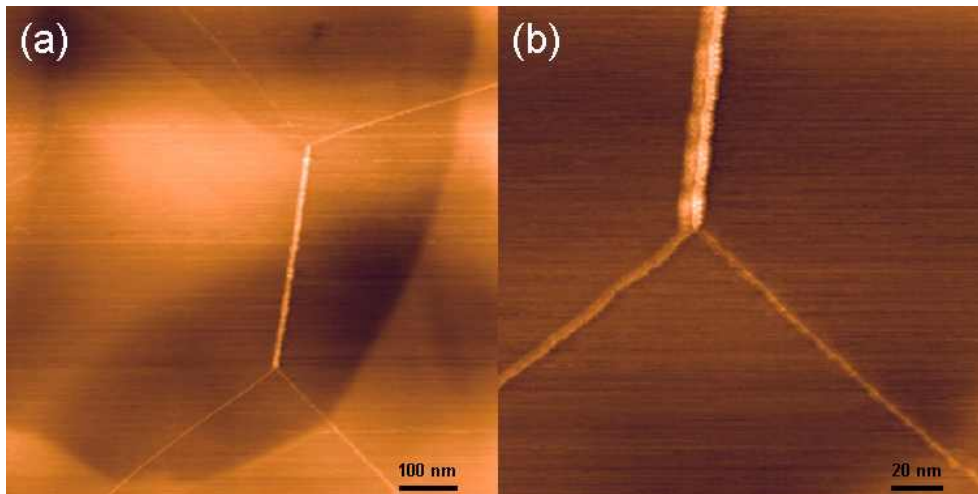


Fig. 3. The overlap of molecular wires and its splits into two pieces. (a) $850 \times 850 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = 200 \text{ mV}$, $i_{\text{set}} = 28 \text{ pA}$, (b) $190 \times 190 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = 200 \text{ mV}$, $i_{\text{set}} = 30 \text{ pA}$.

흑연의 육각형 구조와 연관 있는 것으로 보인다. 이 결과는 분자선 간의 상호작용뿐 아니라 분자선-흑연 표면 사이의 상호작용도 나노구조의 패턴 형성에 중요한 역할을 하는 것으로 보인다.

Fig. 4는 1차원 분자선 외에 형성되는 2차원 나노구조의 STM 이미지들이다. 2차원 구조는 흑연 구조와 마찬가지로 육각형 구조로 나타났으며 격자상수가 3.12 nm 로 흑연표면의 격자상수 (0.142 nm)에 비해 22 배가 크다. 이 2차원 나노구조에서 보이는 한 개의 돌출 부분은 Fig. 1 분자의 크기와 비교해 볼 때 분자 하나가 납작하게 표면에 흡착되

어서 형성된 경우('face-on')로 보인다. 따라서 개별분자 사이의 상호작용과 흑연과의 상호작용에 의해서 이와 같은 육각형 구조가 생성된 것으로 보인다. 여기서 눈여겨 볼 사실은 2차원 구조의 경계면에서는 항상 1차원 분자선 구조가 형성된다는 것이다. 즉 1차원 구조가 2차원 구조의 울타리 역할을 하는 것으로 보인다. 또한 2차원 분자구조 성장은 1차원 분자선에서 뿐 아니라 흑연 스텝에서도 멈추는 것으로 확인되었다. 본 결과는 1차원 분자선이 2차원 분자구조보다 우선적으로 생성되는 것으로 해석된다. 그러나 현재의 STM 결과로는 Fig. 4(a)와 같은 구조가 1차원 분자선

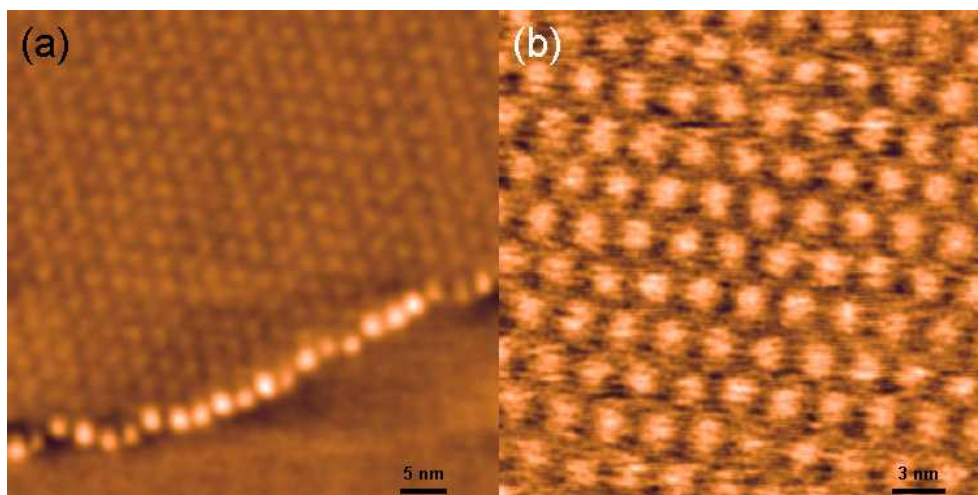


Fig. 4. The Co-DPM-trimer molecules tend to self-assemble into a 2-dimensional hexagonal patterns on graphite. (a) $53 \times 53 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = 200 \text{ mV}$, $i_{\text{set}} = 101 \text{ pA}$, (b) $28 \times 28 \text{ nm}^2$, $V_{\text{bias}} = 200 \text{ mV}$, $i_{\text{set}} = 30 \text{ pA}$.

의 울타리가 먼저 생기고 그 안에 2차원 구조가 형성되는 것을 확인할 수 없었다. 이렇게 생성된 분자선이 울타리를 만들 경우 그 울타리 안에서 잘 정렬된 2차원 육각형 패턴을 관찰할 수 있었다. 또 다른 경우로는 분자선과 흑연의 스텝이 결합하여 울타리를 만들고 그 안에서 잘 정렬된 2차원 육각형 패턴을 관찰할 수 있었다. 즉 2차원 육각형 패턴은 우선적으로 정렬될 수 없다는 것을 말한다.

각 나노구조의 세부구조는 1차원 분자선과 2차원 구조의 높낮이 비교를 통해 유추할 수 있다. 2차원 분자구조의 평균 돌출 높이는 0.03 nm 이내지만 1차원 분자에서는 돌출 높이가 0.3 nm 이상으로 10배 이상 높았다. 이는 분자가 표면에 납작하게 흡착되는 'face-on' 구조에서는 나타나기 어려운 것으로 보이며, 오히려 분자가 표면에 수직으로 세워져서 정렬되는 'edge-on' 구조로 형성된 것으로 유추할 수 있다. 'edge-on' 구조에서는 분자 간 상호작용이 π - π stacking 상호작용으로 주위의 분자와 연속적으로 π - π stacking 상호작용을 통해서 한 줄로 된 1차원 분자선이 형성되는 것이다. Fig. 2를 보면 다양한 형태의 1차원 분자선이 형성되는데 이는 π - π stacking 형성이 분자 간 1:1로 작용하는 것 외에 1:2 또는 1:3으로 작용 가능하고, 여러 각도가 가능하기 때문에 나타난 것으로 보인다. 또한, 1차원 분자선의 π - π 상호작용은 'face-on' 형태에서의 분자 간 상호작용보다 상대적으로 클 것이기 때문에 [25] 1차원 분자선 생성이 2차원 구조 생성에 우선하는 것과 잘 일치한다.

III. 요약

요약하면, DPM-trimer 분자를 휘발성이 강한 용매에 녹여 흑연 표면에 떨어뜨려 저차원 분자구조를 형성하였다. 1차원 분자선 구조는 'edge-on' 형태로 2차원 육각형 분자구조는 'face-on' 형태로 흡착되어 생성된 것으로 보인다. 또한 각 돌출 구조 내의 세부구조를 확인하기 위해서는 금속 위치를 알 수 있는 전자 분광 현미경 연구가 더 필요할 것이며, 형성 메커니즘을 알기 위해서는 용액의 농도 및 형성 시간 및 온도조절 연구가 필요할 것이다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. R11-2007-012-02001-0 과제와 No. R01-2007-000-20237-0).

참고문헌

- [1] J.-M. Lehn, *Science* **295**, 2400 (2002).
- [2] X. L. Guo, Z. C. Dong, A. S. Trifonov, K. Miki, K. Kimura, and S. Mashiko, *Appl. Phys. A* **81**, 367 (2005).
- [3] S. K. Dey, T. S. M. Abedin, L. N. Dawe, S. S. Tandon, J. L. Collins, L. K. Thompson, A. V. Postnikov, M. S. Alam, and P. Muller, *Inorg. Chem.* **46**, 7767 (2007).
- [4] M. Ruben, J.-M. Lehn, and P. Muller, *Chem. Soc. Rev.* **35**, 1056 (2006).
- [5] J. Yin, Q. Guo, and R. E. Palmer, *J. Phys. Chem. B* **107**, 209 (2003).
- [6] P. J. Thomas, N. Berovic, P. Laitenberger, R. E. Palmer, N. Bampos, and L. K. M. Sanders, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 229 (1998).
- [7] B. Hulsken, R. van Hameren, P. Thordarson, J. W. Gerritsen, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, M. J. Crossley, J. A. A. W. Elemans, and S. Speller, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 1953 (2006).
- [8] T. Ikeda, M. Asakawa, M. Goto, K. Miyake, T. Ishida, and T. Shimizu, *Langmuir* **20**, 5454 (2004).
- [9] X. Qiu, C. Wang, Q. Zeng, B. Xu, S. Yin, H. Wang, S. Xu, and C. Bai, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5550 (2000).
- [10] S. B. Lei, J. Wang, Y. H. Dong, C. Wang, L. J. Wan, and C. L. Bai, *Surf. Interface Anal.* **34**, 767 (2002).
- [11] Y. Zhou, B. Wang, M. Zhu, and J. G. Hou, *Chem. Phys. Lett.* **403**, 140 (2005).
- [12] N. Aratani, A. Osuka, Y. H. Kim, D. H. Jeong, and D. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 1458

- (2000).
- [13] R. A. Haycock, C. A. Hunter, D. A. James, U. Michelsem, and L. R. Sutton, *Org. Lett.* **2**, 4235 (2000).
- [14] T. N. Milic, N. Chi, D. G. Yablon, G. W. Flynn, J. D. Batteas, and C. M. Drain, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2117 (2002).
- [15] T. Malinski, and Z. Taha, *Nature* **358**, 676 (1992).
- [16] Y. Harima, H. Okazaki, Y. Kunugi, K. Yamashita, H. Ishii, and K. Seki, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1059 (1996).
- [17] J. R. Reimers, T. X. Lu, M. J. Crossley, and N. S. Hush, *Nanotechnology* **7**, 424 (1996).
- [18] C. H. M. Maree, S. J. Roosendaal, T. J. Savenije, R. E. I. Schropp, T. J. Schaafsma, and F. H. P. M. Habraken, *J. Appl. Phys.* **80**, 3381 (1996).
- [19] J. Kido, M. Kimura, and K. Nagai, *Science* **267**, 1332 (1995).
- [20] Z. Bao, Z. A. Dodabalapur, and A. J. Lovinger, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4108 (1996).
- [21] J. A. A. W. Elemans, M. C. Lensen, J. W. Gerrisen, H. Van Kempen, S. Speller, R. J. M. Nolte, and A. E. Rowan, *Adv. Mater.* **15**, 2070 (2003).
- [22] Unpublished results.
- [23] 손승배, 이해성, 전일철, 한재량, *한국진공학회지* **15**, 81 (2006).
- [24] S. B. Son, H. Lee, I. C. Jeon, S. K. Park, and J. R. Hahn, *J. Nanosci. Nanotech.* **6**, 2494 (2006).
- [25] P. Samori, H. Engelkamp, P. de Witte, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, and J. P. Rabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 2348 (2001).

STM Study of Low Dimensional Nanostructures Formed by Adsorption of Dipyrromethane-trimer Molecules on Graphite Surface

S. B. Son¹, S. J. Lee¹, J. R. Hahn^{1*}, J. -Y. Shin², and D. Dolphin²

¹*Department of Chemistry, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea*

²*Department of Chemistry, University of British Columbia, 2329 West Mall Vancouver BC Canada V6T 1Z4*

(Received August 15, 2008, Revised September 22, 2008, Accepted September 23, 2008)

We have investigated the low-dimensional nanostructures produced by adsorption of triangular Co coplexed dipyrromethane (DPM-trimer, Fig. 1) on graphite surface by using scanning tunneling microscope. DPM-trimer deposition on the graphite surface leads to the formation of long 1-D molecular wires and 2-D hexagonal patterns. We analyzed the heights and structures of 1-D molecular wires and 2-D hexagonal patterns. The 1-D molecular wires were formed 'edge-on' alignments on graphite surface result of continuous π - π stacking interactions. The other case of 2-D hexagonal patterns were formed 'face-on' alignments on graphite surface.

Keywords : STM, Dipyrromethane, Graphite, Supramolecules

* [E-mail] jrhahn@chonbuk.ac.kr