

주사터널링현미경을 이용한 유기자기조립체 구조분석 및 응용

Structural Analysis and Applications of Organic Self-Assemblies
Using Scanning Tunneling Microscope

김윤정^{1,2} · 안석훈² | Yoon-jeong Kim^{1,2} · Seokhoon Ahn²

¹Department of Chemistry, Hanyang University, 222 Whangsimni-ro,
Seongdong-gu, Seoul 04763, Korea

²Institutue of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and
Technology, 92 Chudong-ro, Bongdong-eup, Wanju-gun, Jeonbuk 55324, Korea
E-mail: ahn75@kist.re.kr

1. 서론

전자가 한 전극에서 터널링이라는 양자효과에 의해 다른 전극으로 이동하는 것을 이용하여 표면의 원자를 이미징하거나 물리적인 특성을 파악하는 연구를 원자수준에서 가능하게 해준 주사터널링현미경(scanning tunneling microscope(STM))이 IBM 과학자들에 의해서 1980년대에 개발되었다. 그 이후, 많은 과학자들의 노력 끝에 그래파이트와 같은 도체 물질 표면 위에 이차원적으로 잘 배열된 유기분자들의 이미지를 STM을 이용하여 얻을 수 있게 되었고, 이를 바탕으로, 지난 20여 년간 유기분자들이 자기조립을 하는 물리/화학적 현상을 속도론적 또는 열역학적으로 이해하려는 연구가 이루어졌다. 특히, 하이드로포빅한 용매를 사용해 유기물이 녹아있는 용액 안에서 STM을 측정하여 이차원 결정이 성장하는 과정을 초기 단계에서부터 실시간으로 볼 수 있게 됨으로써, 분자들의 결정과정을 이해하는데 큰 도움을 주었다. 이 글에서는 이렇게 발전되어온 이차원 결정 공학을 이용한 유기물 자기조립체의 구조 분석 방법과 자기조립과정의 화학적 특성연구, 또한 이를 이용한 응용연구에 대해 다루어 보았다. 이를 통해, 주사터널링현미경을 이용한 유기물 구조 분석에 대한 연구가 좀 더 활발히 이루어지길 기대해 본다.

2. 본론

2.1 주사터널링 현미경의 원리

주사터널링 현미경(STM)은 두개의 다른 전극이 수 나노미터 정도 떨어져 있을 때, 충분한 전압을 걸어주어 전자가 한 전극에서 다른 전극으로 양자 터널링 효과에 의해 이동하는 미세한 터널링 전류(I_t)를 측정함으로써, 표면의 원자 구조나 그 물리적 특성을 연구하는 장비로 1980년대에 IBM 과학자들에 의해 개발되었고, 그 공로

Author



김윤정

2014 조선대학교 과학교육학부 (학사)
2016 조선대학교 단소소재학과 (석사)
2016-현재 한양대학교 화학과 (박사과정)



안석훈

1998 한양대학교 화학과 (학사)
2000 한양대학교 화학과 (석사)
2000-2005 동화약품중앙연구소 선임연구원
University of Michigan 화학과
(박사)
2011-2012 Columbia University 화학과
(Post-Doc.)
2013-현재 한국과학기술연구원
복합소재기술연구소 선임연구원

로 개발에 참여한 과학자들은 1986년 노벨 물리학상을 수상했다(그림 1). STM이 개발된 이후 도체 표면에 국한되는 STM의 단점을 해결하고자 개발된 것이 현재 많이 쓰이고 있는 atomic force microscope(AFM)이다. 이 경우에는 원자 간의 힘을 이용하여 도체 표면 뿐만 아니라 다양한 표면에 대한 연구를 수행할 수 있는 장점이 있으나, 팁 끝의 원자 모양에 의해 해상도가 결정되므로 표면의 원자를 이미지화하기에는 어려운 단점이 있다. 하지만, STM의 경우에는 원자보다 훨씬 작은 전자를 이용하여 스캔을 하기 때문에 원자의 배열 또는 물리적 특성을 볼 수 있는 높은 해상도를 가질 수 있다. 터널링 전류는 두 전극 사이의 거리(d)에 기하급수적으로 반비례하고 원자의 종류에 따라 다른 터널링 전류가 생긴다. 그림 1a에서와 같이, 표면 위에 뛰어나온 원자나 흡착된 다른 원자는 표면 위의 원자들과 터널링 전류가 다르게 흐르기 때문에 STM의 이미지에서는 이러한 원자들이 더 밝게 보인다. 따라서, STM을 통해서 표면위의 원자 배열 또는 흡착된 이종의 원자에 대한 정보를 얻을 수 있다. STM 운용 장비로는 고진공에서 작동하는 UHV-STM과 공기 또는 용액 안에서 작동하는 Air-STM으로 나눌 수 있다(그림 1b, c). UHV-STM은 고진공 상태로 상온 또는 극저온에서 측정하기 때문에 전자의 밀도와 같은 물리적 특성을 원자수준에서 연구를 할 수 있는 장점이 있으나, 용액 안에서는 측정이 불가능하고 상대적으로 측정이 용이하지 않은 것이 단점이다. Air-STM은 외부의 진동을 차단하기 위해서 줄에 매달려 있고, 측정은 상온과 상압의 환경에서 이루어진다. 공기 중에서 측정되기 때문에 산소나 물 분자들에 의한 간섭으로 전자 밀

도와 같은 정밀 측정은 어려우나, 이미지의 해상도는 원자 수준으로 얻을 수 있다. 또 다른 장점으로는, 무극성인 용매 안에서도 작동이 가능하여 용액 안에서 유기물질들이 표면에 자기조립 하는 것을 초기 단계에서부터 볼 수 있기 때문에, 속도론적으로 빠르게 형성되는 상이 열역학적으로 안정한 상으로 전이되는 것을 실시간으로 이미징할 수 있다.

2.2 STM을 이용한 유기물 자기조립체의 구조 및 화학적 특성 분석

이러한 STM을 이용하여 전극 표면 위에 흡착된 유기물질의 구조를 분석하고 이를 응용하는 연구를 할 수 있다. 전극위에 흡착된 유기물의 구조를 볼 수 있는 이유는 STM 팁과 전극사이에 존재하는 유기물의 원자나 기능기들에 의해 터널링 전류가 미세하게 달라지기 때문이다(그림 2a). 원자의 종류와 기능기의 종류에 따라 터널링 전류가 달라지기 때문에 이미지에서 다른 밝기로 나타난다. 터널링 전류의 방향은 걸어주는 전압을 조절함으로써 정해지게 되고, 그림 2b,c에서 보여주는 것과 같이 터널링의 방향을 조절하게 되면 전극 사이에 있는 유기분자의 HOMO나 LUMO를 거쳐 전자가 이동하게 된다.¹ 예를들면, 그림 3에서와 같이, cobalt phthalocyanine (CoPc) 유기물 반도체 물질이 그래핀 표면위에 자기조립한 것을 STM의 전압을 조절하여 이미지를 하게 되면, CoPc의 HOMO 또는 LUMO에 해당하는 orbital의 모양으로 이미지가 나타나게 된다. 마이너스 전압을 주었을 때는 CoPc의 HOMO의 이미지로 얻어지게 되며 플러스 전압을 가하였을 때는 LUMO의 이미지를 얻게 되는 것을 알 수 있다.²

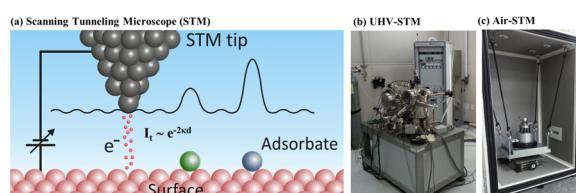


그림 1. (a) Principle of scanning tunneling microscope(STM), (b) ultra-high vacuum STM (UHV-STM), and (c) STM operating under ambient conditions(Air-STM).

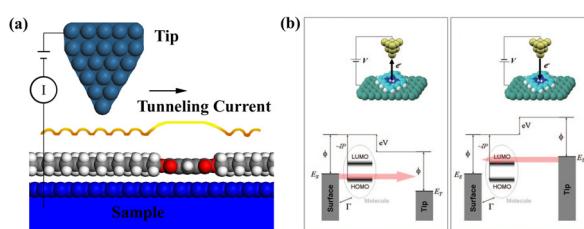


그림 2. (a) Tunneling current variations in molecules dependent on atoms and functional groups between STM tip and surface (b) electron tunneling pathway related with HOMO and LUMO of the molecule dependent on tunneling bias directions.¹

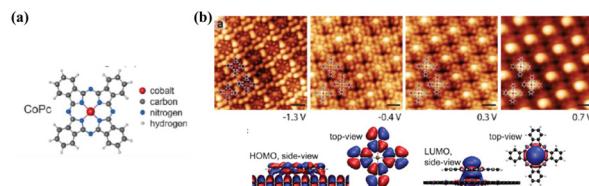


그림 3. (a) Chemical structure of cobalt phthalocyanine (CoPc), and (b) STM images of self-assembled CoPc on graphene dependent on tunneling bias showing HOMO and LUMO of CoPc.²

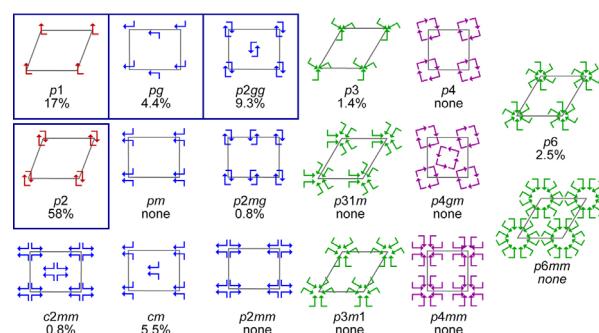


그림 4. Schematic representation of the 17 plane groups with frequencies in two-dimensional structural database(2DSD).³

이차원으로 주기성을 가지며 잘 배열된 유기물 자기조립체를 이차원 결정이라고 부른다. 이러한 이차원 결정은 17개의 plane group으로 구별될 수 있다(그림 4).³ 많은 경우 대칭구조로 dimer가 형성된 후 자기조립을 하기 때문에 p_2 의 plane group이 가장 많이 보고되고 있고, 대칭 요소가 존재하지 않는 p_1 이 그 뒤를 따르고 있다. 또한, $p4mm$, $p6mm$ 등 아직 유기물 이차원 결정에서는 발견되지 않은 plane group도 많이 있다. 이러한 plane group은 자기조립체의 대칭 요소들을 분석한 후 최종적으로 분류된다. 예를 들면, 그림 5에서 보여주듯이, 12-amide의 분자가 마름모 모양의 빈공간을 가지는 구조로 배열되는 것을 STM을 이용하여 확인할 수 있다. 이 구조에는 6축, 3축, 2축의 회전축들이 존재하고 거울상 또한 존재하는 것을 알 수 있다. 이러한 대칭 요소들을 충족시키는 plane group으로 $p6$ 가 있기 때문에, 이 자기조립체는 $p6$ plane group에 속하는 것으로 분류할 수 있다.⁴

앞에서 잠깐 언급한 바와 같이, 유기물이 녹아있는 용액 안에서 STM의 측정이 가능하며, 용액 안에서 자기조립된 유기물의 상 전이 등을 실시간으로 이미징 할 수 있는 장점이 있다. 그림 6a에서 보여주듯이, 유기물이 녹아있는 용액을 도체 표면에 소량 도포한 후, STM 팀을 용액 안으로 밀어 넣고 유기물 단분자층이 있는 곳까지 접근시켜 스캔을 하면, 자기조립된 구조를 원자 수준에서 얻을 수 있다. 예를 들면, 그림 6에 나와있는 18-amide를 phenyloctane이나 heptanoic acid에 녹여 농도를 조절하면, 6개의 다른 형태로 자기조립

체를 형성하게 되는데 이는 STM을 이용해 직접적으로 확인할 수 있다.⁵ 특히, IV상은 용액의 농도를 낮추어 II상이 V상으로 전이되기 전 중간구조의 형태로 관찰되었는데, 이런 상 전이의 경우 50초 간격으로 얻어지는 STM 이미지를 이용하면 초당 몇 개의 분자가 다른 상으로 전이되는지 알 수 있다(그림 7). 이는 상전이의 활성화에너지(E_a)와 관련되기 때문에, 어떤 다른 결정 조건에서 상전이의 속도가 바뀐다는 것은 활성화에너지가 바뀐다는 것을 의미하고, 이러한 활성에너지의 차이는 STM의 실시간 이미지를 활용하여 얻을 수 있다.⁶

2.3 이차원 유기물 자기조립체의 응용

이러한 이차원 유기물 자기조립체는 주로 그래핀의 구조를 가지는 그래파이트 표면 위에서 형성되었기 때문에, 그래핀의 발전 후 그래핀과 유기물의 복합구조를 활용한 응용분야에서 많이 활용되고 있다. 몇 가지 예를 들면, 그래핀 표면을 thiol 그룹을 함유한 유기물을 이용하여 개질하면, 황과 수은의 강한 상호작용을 이용하여 수은 센서로 이용할 수 있는데, 이 연구에서는 STM을 이용해 그래핀의 기능화를 최종적으로 확인하였다.⁷ 이렇게, 이차원 결정공학을 이용하면 그래핀의 고유 성질들을 유지하면서 그래핀에 다양한 기능기를 도입할 수 있게 된다. 또 다른 예로서, 그래핀 위에 유기반도체의 배열이 무질서한지 아닌지에 따라 유기물 반도체와 그래핀 간의 에너지 전달 방법에 변화가 생기는데, 이러한 유기분자의 배열을 확인함에 있어서도 STM을 이용한 분자

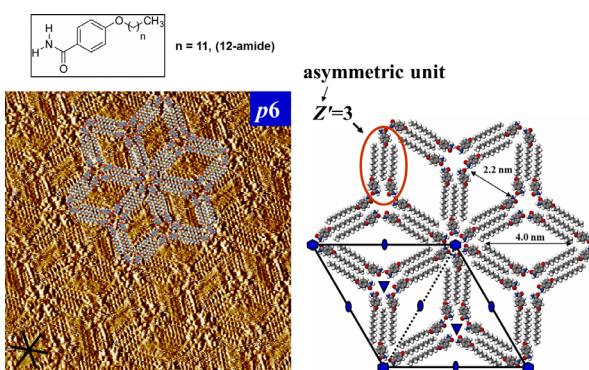


그림 5. STM image and computed model of self-assembled 12-amide on graphite in $p6$ plane group.⁴

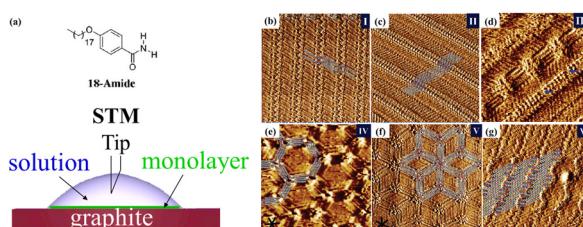


그림 6. (a) Schematics of STM set-up using organic solutions and chemical structure of 18-amide, (b-g) STM images of 6 different assemblies from 18-amide dependent on crystallization conditions.⁵

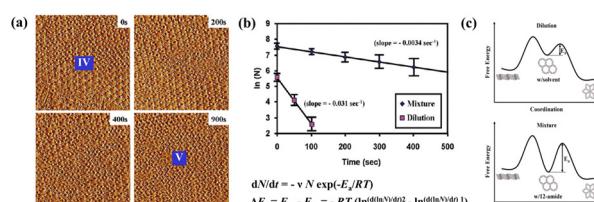


그림 7. (a) STM images showing the phase transformation from phase IV to phase V described in Figure 6, (b) Plots regarding the phase transformation where N is the number of molecules counted and activation energy (E_a) required for the phase transformation, and (c) reaction coordinate diagram of the phase transformation.⁶

Graphene FETs with Alkane Passivation Layer

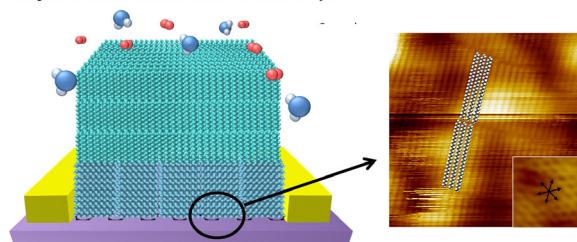


그림 8. Schematics of graphene field effect transistors passivated by alkane molecules and STM image of the alkane/graphene interface. The inset is STM image of graphene under alkane monolayer with symmetry axes, supporting the epitaxial growth of alkane.⁹

구조 분석이 필요하다.⁸ 또한, 그래핀의 표면에 알칸(alkane) 분자의 자기조립체를 이용하여 보호막을 형성하였을 경우 그래핀의 전하 불순물이 급격히 줄어들어 그래핀 트랜지스터의 전자이동도가 크게 증가하게 되는데, 이러한 현상을 이해하기 위해 STM을 이용하여 그래핀/유기물 계면에서의 구조를 얻었다. 이때, 분자의 배열구조 뿐만 아니라 그 밑에 있는 그래핀의 배열구조도 같이 얻을 수 있는데, 알칸 분자들의 배열 방향이 그래핀의 대칭 방향과 일치하는 것으로부터 알칸이 그래핀 위에 에피택시얼하게 성장(epitaxial growth)되었음을 확인할 수 있었다(그림 8).⁹ 이러한 유기물 자기조립체 연구는 그래핀 뿐만 아니라 MoS₂와 같은 다른 이차원 소재에도 적용될 수 있을 것이다.

3. 결론

최근 그래핀과 같은 이차원 소재와 유기물의 복합소재를 이용한 응용연구가 많이 이루어지고 있다. 이러한 복합소재 계면에서 유기물의 배열구조는 복합소재의 특성을 결정짓는 중요한 요소이나, 정확한 구조에 대한 정보를 얻는 것은 아주 어려운 일이다. 하지만, 주사터널링 현미경을 이용하면 계면에서 유기물의 구조를 분자수준으로 확인할 수 있게 된다. 그래핀과 같은 전기가 잘 통할 수 있는 소재에 한정되는 단점은 있으나, 유기물의 구조를 분자수준에서 직접적으로 분석 할 수 있는 큰 장점이 있는 분석 장비라 할 수 있다. 본 총설

을 통해 주사터널링 현미경을 이용한 더 많은 연구들이 이루 어지길 기대해 본다.

참고문헌

1. G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982).
2. P. Jarvinen, S. K. Hamalainen, K. Banerjee, P. Hakkinen, M. Ijas, A. Harju and P. Liljeroth, *Nano Lett.*, **13**, 3199 (2013).
3. K. E. Plass, A. L. Grzesiak, and A. J. Martzger, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 287 (2007).
4. S. Ahn, C. N. Morrison, and A. J. Martzger, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7946 (2009).
5. S. Ahn and A. J. Martzger, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11364 (2010).
6. S. Ahn and A. J. Martzger, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 3208 (2012).
7. T. Zhang, Z. Cheng, Y. Wang, Z. Li, C. Wang, Y. Li and Y. Fang, *Nano Lett.*, **10**, 4738 (2010).
8. B. Kim, D. C. Kim, M. Jang, J. Baek, D. Park, I. Kang, Y. C. Park, S. Ahn, Y. cho, J. Kim and S. Jeon, *Adv. Mater.*, **28**, 1657 (2016).
9. Y.-J. Yu, G. H. Lee, C. H. Lee, S. J. Kang, S. Lee, G. T. Rim, G. W. Flynn, J. Hone, P. Kim, C. Nuckolls, S. Ahn, *Adv. Mater.*, **29**, 1603925 (2017).