

SPM(Scanning Probe Microscopy) 기술을 이용한 고분자 재료 분석

유경희 · 신현정

1. 서론

최근 반도체 산업 시장에서 기술이 점차 발달함에 따라 수요가 크게 늘면서 실리콘을 기반으로 한 무기 반도체를 이용한 기술은 점차 한계에 다다르고 있고, 따라서 무기반도체를 대체할 새로운 반도체가 필요했던 시점에서 새롭게 등장한 것이 바로 유기물 반도체이다. 유기물은 가볍고, 휘어질 수 있으며, 저온공정 및 저가격 양산화 등 특징이 있어 학문적으로나 산업적으로 커다란 merit가 있는 재료이다. 벨(Bell) 연구소의 과학자들은 유기물 반도체가 특정분야, 예를 들자면, 스마트카드, 휴대용 디스플레이, 신원확인용 꼬리표 및 organic solar cell과 같은 분야에서 활용될 것이라고 내다 보고 있다. 이는 유기물질의 생산단가가 기존의 무기반도체 재료를 이용한 단가보다 훨씬 저렴할 것이라는 판단 때문이다.

21세기에 들어와서 10^{-9} m 수준의 정밀도를 요구하는 극 미세 과학기술인 나노 과학기술(nanotechnology)은 과학 기술 전 분야, 즉, 물리, 화학, 재료, 전자 그리고 기계 등을 주도할 핵심 기술 분야로써 주목 받고 있다. 이러한 나노과학기술 중 원자현미경을 이용한 나노 측정분야는 미세 단위에서의 물질 표면의 다양한 성질, 즉 표면의 형상 및 전기적, 자기적, 광학적 그리고 기계적 성질 등을 관찰하기 위하여 개발되었고 발전되어 왔다. 다른 재료의 분석에서와 마찬가지로 고분자 재료에서도 다양한 기계적, 전기적 특성 분석을 위한 scanning probe microscopy (SPM)의 국부적 영역 분석이 매우 중요하게 대두되었다.

SPM은 원자나 분자 크기의 극미세 나노 세계에서 일어나는 물질의 구조와 성질을 알고, 이를 제어하고 조작하기 위해 개발되고 발전되어 왔다. 최근에는 산업 발달에 따른 전기 전자 소자들의 기능 복합화와 초소형화에 따른 정보 소재의 특성 평가 기술이 무엇보다도 고분해능의 전기 특성 분석과 아울러 재료의 미세 구조와의 관계를 밝히는데 중요한 기술로 자리잡아가고 있다. 이는 이러한 소자들의 성능 향상 및 신뢰성 확보를 위해 필수적인 기술이다. 주사 원자력 현미경(scanning force microscopy, SFM) 응용 연구는 미세한 탐침과 재료 표면 간의 여러 가지 물리량, 예를 들면 원자간력(Van der Waals force), 자기력(magnetic force), 정전기력(electrostatic

force), 그리고 마찰력(friction force) 등을 고분해능으로 표면 형상과 동시에 형상화할 수 있는 기술까지 폭 넓게 수행되고 있으며, 전세계적으로 많은 연구자들과 기술자들의 관심에 대상이 되고 있다. 이러한 여러 시도들 가운데 SFM 응용 기술은 탐침과 재료 표면 사이의 전기적인 물리량, 특히 정전기력, 표면의 전하량, 표면 접촉 전위, 정전용량, 그리고 미세 누설 전류량 등을 검출하여 고분해능으로 정보 재료의 국부적인 전기적 특성 및 전하 이동 현상을 평가하는 기술이다. 최근 분해능 개선을 통한 전하 농도 및 Fermi level의 표면 pinning에 관련한 다양한 연구가 진행되어 반도체 표면의 국부적인 전기적 특성 이해를 돕고 있으며, 미세 전류를 형상화하는 연구를 통해서도 기존의 반도체 재료의 전기적 특성 평가뿐 아니라 향후 개발



유경희

2005 국민대학교 신소재공학부(공학사)
2006~ 국민대학교 신소재공학과 석사과정
현재



신현정

1991 연세대학교 요업공학과(공학사)
1994 Case Western Reserve University
재료공학과(석사)
1996 Case Western Reserve University
재료공학과(박사)
1996~ Max-planck Institute fur Metallfor-
1997 schung, Alexander von Humboldt
Research Fellow
1997~ Samsung Advanced Institute and
2001 Technology, Storage Lab., Member
of Research Staff
2001~ Samsung Advanced Institute and
2002 Technology, Storage Lab., Project
Manager
2002~ 국민대학교 신소재공학부 부교수
현재

Characterization of Polymeric Materials by SPM (Scanning Probe Microscopy)

국민대학교 신소재공학부 (Kyunghee Ryu and Hyunjeong Shin, School of Advanced Materials Engineering, Center for Materials and Processes of Self-Assembly, and National Research Lab. For Nanotubular Structures of Oxide, Kookmin University, 861-1 Jeongneung-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-702, Korea) e-mail: hjshin@kookmin.ac.kr

될 비휘발성 메모리 소자의 나노미터의 물리적 거동 이해에도 커다란 도움을 주고 있다. 이러한 SFM 기술의 변형된 기술개발에 의한 특성평가 기술이 Kelvin probe force microscopy (KPFM), scanning nonlinear dielectric microscopy (SNDM), 그리고 conducting-atomic force microscopy (C-AFM) 등으로 불리고 있으며 많은 연구가 진행 중이다.

따라서, 이 글에서는 다양한 SPM기술의 간단한 원리를 소개하고 실제 고분자 분석에 적용되고 있는 예를 알아보려고 한다.

2. SPM 기술을 이용한 고분자 분석

2.1 STM

1981년 Gerd Binnig와 Heinrich Rohrer에 의해 탐침과 전도체 시료 표면에서의 양자역학적 tunneling 현상을 이용하여 탐침이 시료 위를 주사하면서 얻어진 tunneling current를 이용하여 시료의 형상을 측정하는 scanning tunneling microscopy (STM)가¹ 원자 현미경 계열 중 가장 먼저 개발되었다. STM은 원자크기의 분해능을 가진다는 장점이 있으나, 전기적으로 부도체는 관찰할 수 없다는 단점을 갖는다. 따라서 STM을 이용한 고분자 재료의 분석에 있어서 시료 표면의 직접적인 형상화는 전도성 고분자에 제한되며, 전도성을 띄지 않는 재료의 경우, 필요에 따라서 금속 등을 얇게 코팅하여 측정하기도 한다. STM을 이용한 고분자 재료의 분석은 주로 molecule의 long range ordering, chain electronics, polymer와 substrate와의 interaction 등 electronic structure characterization을 위해 많이 사용되어 왔다. organic semiconductor에 사용될 organic thin layer의 전기적, 광학적 성질이 그것의 orientation과 long-range ordering에 의해 크게 좌우되므로 정확히 관측할 필요가 있다. organic thin layer의 growth mechanism과 2-dimensional ordering 경향을 STM을 이용하여 고 분해능으로 관찰한 연구 논문이 발표되었다.² 이외에도 Carroll 등은³ low-current STM을 이용하여 비전도성 고분자인 isotactic polypropylene (iPP)의 독특하고 주기적인 chain 구조를 관찰하였고, Nilson 등은⁴ metal-free phthalocyanine (H₂P_c)을 highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) 위에 증착한 후에 670 K로 sample을 annealing하고 molecule의 densely packed structure를 관찰함은 물론 sub-monolayer, monolayer, 추가적으로 흡착된 molecule과 함께한 monolayer 구조에서 각각의 차이를 보임으로써 single molecule orientation의 imaging이 가능함을 보였다. Merz 등은⁵ Au 기판 위에 자기 조립된 1-hexadecanethiolc층에 흡착되어 있는 monolayer porphyrin dendrimer를 다양한 온도에서 관측하였다. 또한 STM을 이용, high electric field를 국부적인 영역에 가해줌으로써 매우 미세한 영역에만 polymerization이 일어나 국부적으로 전도성을 띄게 되는 3-phenyl-1-ureidonitrile (PUN)이라는 organic monolayer material을 storage media로 채택함으로써, 국부적인 영역에서의 electronic conductance의 변화를 이용한 차세대 정보 저장기기 응용으로도 연구가 진행 중이다.⁶

2.2 AFM

STM을 이용하여 시료 표면을 형상화하기 위해서는 tunneling current가 필요하므로 전기적으로 부도체인 물질을 관측하기 어려웠

는데 이를 해결하여 비전도성 시료 또한 고분해능으로 분석하기 위해 고안된 장비가 atomic force microscopy (AFM)이다. AFM은 radius가 수~수십 nm size를 갖는 탐침 끝의 원자들과 시료 표면의 원자들 사이에 작용하는 인력과 척력에 근간하는 기술로써 시료가 전도성을 띄는지의 여부와 상관없이 시료 표면의 형상화가 가능하다(그림 1). 특히, AFM은 전기 전도성의 여부와 관계없이 시료 표면의 형상화가 가능하므로 macromolecule과 고분자의 분석도구로써 학술적으로나 과학기술 전 분야에서 널리 사용하고 있다. Kumaki 등은⁷ AFM을 이용하여 개개의 polymer chain을 관측하는데 성공하였다. 이들은 PS (polystyrene)-*b*(block)-PMMA (poly methyl methacrylate)라는 diblock copolymer의 개개의 chain을 관찰하고, 또한 습도가 달라짐에 따라 변화되는 형상을 관측하였다. 또한 Peng 등은⁸ organic thin film내에 cylindrical micro-domain의 크기를 PMMA의 molecular weight나 concentration을 조절하거나, 짧은 chain의 PS-*b*-PMMA diblock copolymer를 제조하는 것으로 조절할 수 있다는 결과를 AFM을 통해 관찰하였다.

원자간 힘을 이용하여 시료의 표면을 형상화하는 원자현미경은 실제 측정에서 다양한 측정방식을 이용한다. 탐침과 시편 사이의 작용하는 힘의 종류, 즉, 인력 혹은 척력에 따라 contact mode, tapping mode, noncontact mode등으로 나누어진다. Contact mode의 경우, 탐침을 시료 표면에 근접시켜 발생하는 척력으로 캔틸레버가 휘어지게 되고 이 휘어짐을 측정하기 위하여 캔틸레버 뒷면에서 반사된 레이저 광선의 각도를 position sensitive photo diode (PSPD)를 사용하여 측정하게 된다. 이러한 캔틸레버의 휘어짐을 구동기에 feedback하여 일정하게 휘도록 유지시킴으로써 시료 표면의 굴곡을 형상화할 수 있게 된다. 이때 사용되는 캔틸레버의 탄성계수가 중요한데, 시료가 일반적인 고체인 경우에는 수 N/m 이하의 캔틸레버를 사용하게 된다. 하지만 고체 이외의 시료들, 즉 생체 시료나 혹은 polymer 재료인 경우에는 통상 단결정 실리콘 재료로 가공되어 제작되는 캔틸레버의 탄성계수가 이러한 재료 표면에 손상을 줄 만큼 크기 때문에 noncontact mode를 이용한 표면 형상화 방법을 고려하여 보아야 한다. 시료의 표면에 가해지는 손상을 최소화 하여 부드러운 시료의 형상화가 용이하

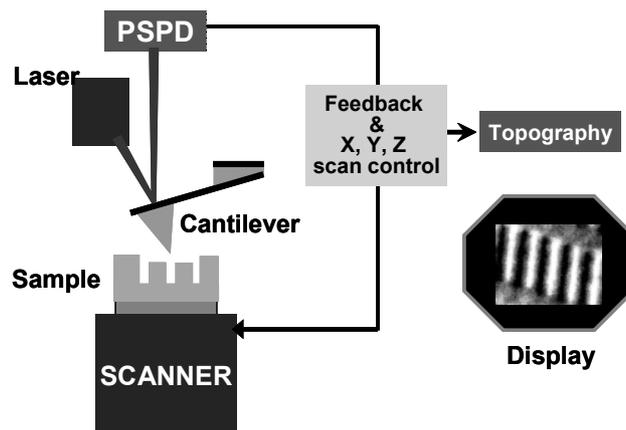


그림 1. AFM 동작 원리. 탐침과 시료 표면 사이의 상호작용력에 의하여 인력 혹은 척력을 받게 되면 캔틸레버의 변위가 생겨나고 이 변위를 position sensitive photo diode (PSPD)를 사용하여 측정하게 된다. 이때 feedback 전압을 xy 평면에 표시하게 되면 시료 표면의 형상을 얻을 수 있다.

도록 하고, 캔틸레버의 수명 또한 연장할 수 있도록 고안된 noncontact mode는 탐침을 시료 표면에서 수 나지 수십 nm 떨어뜨려 시편의 표면을 이미지화 하는 방법이다. 이때 탐침과 시료 표면 사이에 추가 되는 힘은 Van der Waals force로 인력에 해당하고 이 힘의 크기는 0.1~0.01 nN 정도로 매우 작고 실제 탐침과 시료 표면 사이가 떨어진 상태로 표면을 형상화 해야 함으로 캔틸레버를 고유 진동수 부근에서 기계적으로 공진시킴으로써 이미지화할 수 있다. 탐침과 시료 표면 사이의 거리가 변화되어 이에 의한 인력의 크기가 변화되면 캔틸레버의 고유 진동수의 진폭(amplitude)이 변화하게 되고, 그 변화를 변조기술을 이용하여 측정하게 된다. 따라서 고유 진동수 진폭의 변화는 곧 시편 표면의 굴곡 변화임으로 표면을 고분해능으로 형상화 할 수 있는 것이다.

Tapping mode는 noncontact mode와 비슷하게 작동하는 방법으로 진동하는 캔틸레버의 탐침이 시료 표면에 아주 짧은 시간 동안 접촉하여 표면을 이미지화하는 방법이다. Noncontact mode의 경우, 시료 표면 위에 얇은 유체 막이 존재할 경우 이를 그대로 형상화 하거나, 모세관 현상에 의한 탐침의 흡착 등에 의해 제어가 어려울 수 있으므로 tapping mode는 이러한 단점을 극복할 수 있는 방법이다.

2.3 SPM을 이용한 기계적 특성분석 방법

Contact mode AFM 측정 시에, 좌우로 scan 하면서 얻어지는 캔틸레버의 위아래 방향 변위는 시료 표면의 형상을 얻기 위한 신호로써 사용된다. 이렇게 캔틸레버가 시료 표면을 주사 시에 발생하는 캔틸레버의 휘어짐은 표면의 높낮이에 따라 발생하는 상하 방향의 신호와 더불어 탐침과 시료 표면 사이 수평 마찰력에 의해 좌우 방향의 변위도 발생하게 되는데 PSPD에서 캔틸레버의 비틀림 신호를 2-dimensional 공간에 표시하게 되면 동일 시료 표면 내에 다른 표면 마찰계수를 갖는 물질을 구분하여 이미지화할 수 있게 된다. 이렇듯 캔틸레버의 torsion에 의한 lateral force를 기록하는 SPM 방법을 lateral force microscopy(LFM)⁹ 이라고 한다. 시료를 구성하는 물질의 분포 및 상대적인 마찰력의 차이, 혹은 동일 시료 내 surface treatment에 의해 마찰력이 달라진 지역을 구별해야 하는 등의 분석이 필요할때 이 mode를 사용하여 관측할 수 있다. 1991년 Maivald에 의해 제안된 force modulation mode(FMM)¹⁰ 또한 재료의 기계적 성질, 특히 물질간의 상대적인 surface elasticity를 측정하는 mode이다. 탐침을 시료 표면에 접촉시킨 후에 캔틸레버에 가해지는 힘에 변조를 주어 일정한 진폭으로 진동하게 하여 시료 표면 위를 좌우로 주사하였을 때, 시료 표면에서의 elasticity에 의하여 변화되는 진폭을 측정할 수 있다.

또한 고분자 재료의 분석에 많이 쓰이는 SPM 응용법 중에 하나가 phase imaging이라고 불리는 방법이다. phase imaging은 tapping 혹은 noncontact mode의 확장된 mode로 캔틸레버를 일정 주파수로 진동시키면 시료의 물리적, 기계적 특성에 따라 캔틸레버의 진동 주파수에 변화가 생기게 되는데 이러한 진동 주파수 신호의 위상 차이를 mapping 함으로써 단순히 topographical mapping이 아닌 또 다른 시료의 물리적, 기계적 정보를 추가로 얻을 수 있다. 또한 phase imaging은 tapping 혹은 noncontact mode로 surface에 직접적으로 contact된 상태가 아니므로 LFM이나 FMM에 비해 시료 표면에 손상을 주지 않고 재료의 물리적, 기계적 물성을 평가할 수 있다는 장점을 갖는다. phase imaging을 통해 고분자 재료를 분석할 수 있는 예를 몇 가지 들어보면 다음과 같다. diblock 혹은 그 이

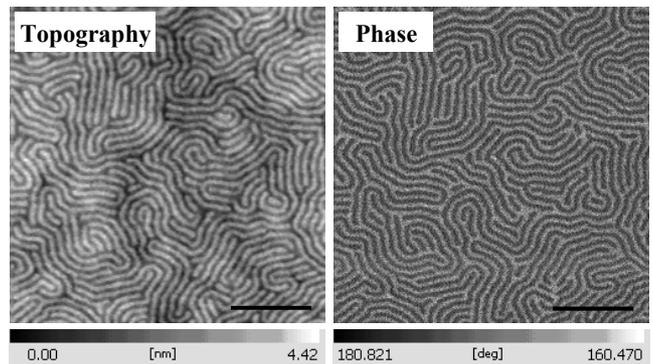


그림 2. PS-*b*-PMMA diblock copolymer 표면 형상과 phase image (scale bar: 0.5 μm). (sample 제작 및 제공: KAIST 신소재공학과 Soft Nanomaterials Lab. (김상욱 교수님 연구실)).

상인 triblock copolymer에서의 물성이 다른 각각의 영역을 명확하게 분리할 수 있다. phase imaging은 재료 표면의 viscoelasticity 혹은 modulus의 상대적인 차이에 의한 신호를 반영하기 때문이다.

그림 2에서 사용한 sample은 PS-*b*-PMMA diblock copolymer로써¹¹ 그림은 표면형상과 phase image를 보여주고 있다. 이로써 channel 간의 명확하게 worm과 비슷한 모습으로 분리된 phase의 separation pattern을 확인할 수 있었다. 또한 phase imaging은 복합 재료에서의 각각의 성분들을 구별,¹² adhesion과 viscoelasticity에 따른 vibration의 mapping, 표면에 흡착된 오염물의 존재와 분석 등의 분석이 가능하다.

또한 SPM을 이용하여 topography나 다른 기계적 특성을 평가하기 위한 측정 시에 고려되어야 할 사항 중에 중요한 것으로 탐침과 시료 표면 사이의 다양한 작용력의 간섭을 이해하는 것이다. 이를 위하여 널리 쓰이는 방법이 탐침과 시료간의 거리를 변화시키면서 이에 반응하는 캔틸레버의 변위를 관찰하는 force-distance curve 측정이다.¹³

이 측정을 통하여 탐침과 시료 표면간의 작용력을 결정할 수 있으며 다른 작용력의 간섭, 즉, long-range force(electrostatic force 또는 magnetic force)나 capillary force의 유무를 확인할 수 있다. 그림 3에서 상온 대기 중에서 측정한 force-distance curve를 보여주고 있다. 여기에서 우리는 탐침이 시료 표면에 접근하는 곡선과 contact된 이후 탐침이 시료 표면에서 멀어지는 곡선을 관찰할 수 있는데 후자의 곡선을 통하여 탐침과 시료 표면 사이의 접착력에 의한 정보를 얻을 수 있고, 시료 표면에 흡착된 water 등의 얇은 유체 막의 존재 유무와 그에 따른 capillary force의 기여도를 확인할 수 있다.

2.4 SPM을 이용한 전기적 특성분석 방법

최근에는 산업 발달에 따른 전기 전자 소자들의 기능 복합화와 초소형화에 따른 정보 소재의 특성 평가 기술이 무엇보다도 고분해능의 전기 특성 분석과 아울러 재료의 미세 구조와의 관계를 밝히는데 중요한 기술로 자리잡아가고 있다. 이는 이러한 소자들의 성능 향상 및 신뢰성 확보를 위해 필수적인 기술이다. 주사 현미경을 이용한 시료 표면의 전기적 특성 평가를 위한 응용 기술은 탐침과 재료 표면 사이의 전기적인 물리량, 특히 정전기력, 표면의 전하량, 표면 접촉 전위, 정전용량, 그리고 미세 누설 전류량 등을 검출하여 고분해능으로 정보 재료의 국부적인 전기적 특성 및 전하 이동 현상을 평가하기 위하여 고안되고 발전되어 왔다. 미세한 탐침과 측정하고자 하는 재료 표면에 직류 혹은 교류의 전압을 인가하고, 이에 따른 정전기력을 비

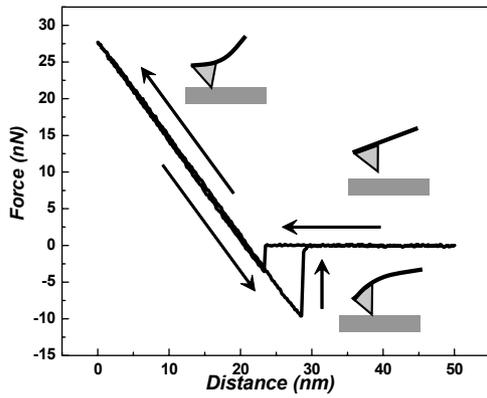


그림 3. Force-distance curve.

접촉 상태에서 감지하거나, 인위적으로 교류의 신호를 변조하여 탐침과 표면사이의 미세한 전기력을 측정하는 방법으로 재료 표면의 전기적 성질을 알아 낼 수 있다. 또한 미세 탐침을 재료 표면에 접촉 시켜 관심 있는 재료를 통해서 흐르는 전류, 특히 누설 전류를 표면의 형상과 함께 동시에 얻을 수 있는 기술이다. 이러한 SFM 기술의 변형된 기술개발에 의한 특성 평가 기술에는 Kelvin probe force microscopy (KPFM), scanning nonlinear dielectric microscopy (SNDM), conducting-atomic force microscopy (C-AFM) 등이 있다.

KPFM은¹⁴ 금속으로 코팅된 Si 탐침을 이용하여 시료 표면과의 그것의 국부적인 일함수 차이에 의한 surface potential을 나노 미터 크기 영역에서 영상화할 수 있는 장치로써 시료 표면의 전기적인 특성, 즉 일함수(work function)와 표면 전하(surface charge)를 측정할 수 있도록 고안되었다. 따라서 KPFM기술을 이용하면 여러 가지 정보 관련 표면의 이러한 전기적 특성을 고 분해능으로 평가할 수 있다.^{15,16}

서로 다른 두 개 재료의 contact potential difference (CPD)는 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$\Delta V = \frac{\Phi_{tip} - \Phi_{sample}}{q}$$

두 개의 재료를 전기적으로 연결시키면 일함수가 작은 쪽에서 높은 쪽으로 전자가 흐르게 되고 이 과정은 서로 다른 재료의 Fermi level이 일치 하게 될 때까지 전압 차이가 발생한다. 이렇게 Fermi level이 일치되면서 생기는 두 재료간, 즉 탐침과 시료 표면의 voltage 차이가 바로 CPD이다. 만약 탐침과 시료 표면을 평행한 capacitor라고 가정하면 둘 간에는 정전기력 에너지($U=1/2CV^2$)가 발생한다. 그러므로 정전기력은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$F = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} \Delta V^2$$

측정하려는 힘이 미세함으로 변조기술을 활용하기 위하여 tip과 sample 사이의 dc와 ac voltage ($V_{app} = V_{dc} + V_{ac} \sin \omega t$)를 탐침과 시료 사이에 인가한다. 가해진 전압에 따라 두 재료 사이의 전체 정전기력은 다음과 같이 표현된다.

$$F = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (V_{app} - \Delta \Phi)^2$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} [(V_{dc} - \Delta \Phi)^2 + \frac{1}{2} V_{ac}^2] - \frac{\partial C}{\partial z} (V_{dc} - \Delta \Phi) V_{ac} \sin(\omega t) + \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{ac}^2 \cos(2\omega t) = F_0 + F_1 \sin(\omega t) + F_2 \cos(2\omega t)$$

여기서 F_1 component는 탐침과 시료 사이의 surface contact potential에 의존하는 성분이므로 lock-in technique을 이용하여 F_1 성분을 분리하고 탐침과 시료 표면 사이의 electrostatic force를 최소화 시키는 dc voltage의 feedback loop modulation을 통하여 시료 표면의 surface potential을 국부적으로 영상화할 수 있게 된다.

KPFM을 이용한 surface potential의 영상화는 소자에 쓰이는 다양한 시료 표면의 electronic state에 관한 정보를 국부적으로 알 수 있게 한다. KPFM은 noncontact mode로 작동하는 기술로써, molecule organic material이나 polymer 재료에 기반을 둔 device의 전기적인 거동과 표면형상을 동시에 얻을 수 있다. Organic thin film이나 organic molecule의 사용은 flexible display, chemical sensor, large-area solar cell 등의 다양한 electronic device로의 응용에서, 공정이 비교적 간단하고, 값싸게 제조할 수 있다는 장점을 지니므로 학문적으로의 연구 가치뿐 아니라 산업적으로 상당히 각광 받는 분야라고 할 수 있다. Friend 등은^{17,18} KPFM을 이용하여 poly(3-hexylthiophene) (P3HT) 라는 organic thin film을 사용한 field effect transistors의 channel 영역에서의 potential을 고분해능으로 mapping하였다. Ginger 등은¹⁹ Time-resolved electrostatic force microscopy를 이용하여 poly-(9,9'-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) (F8BT)/poly-(9,9'-dioctylfluorene-co-bis-N,N'- (4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylenediamine (PFB) blend 구조의 유기물 태양전지에서의 국부적인 open-circuit voltage와 photo-induced charging rate에 관해 연구하였다.

KPFM과 더불어 시료 표면의 전기적 특성을 재는 유용한 장치로 scanning capacitance microscopy (SCM)를 들 수 있다. 1984년 Matey와 Blanc에 의해 개발된 SCM의²⁰ 측정 방식은 일반적인 metal-oxide-semiconductor (MOS) 구조를 기반으로 하여 반도체 특성을 분석하기 위한 커패시턴스-전압(C-V) 측정을 SPM에 적용, 확장한 것이다. SCM은 나노 미터 단위의 반도체 소자의 표면이나 단면의 도펀트 profile을 영상화할 수 있는 방법으로써 비파괴적이면서 수 nm의 분해능으로 관찰할 수 있는 특성 분석법이다. SNDM은²¹ 재료의 capacitance 변화를 측정, 분석할 수 있는 SCM의 응용 기술로써 제안되고 발전된 도구로써 최근 다양한 전자 재료의 특성을 분석하기 위하여 사용되고 있다.

Nanoscale의 electronic device로의 발전을 위해서 소자에 사용되는 재료의 국부적 영역에서의 전기적인 특성 평가는 소자의 성능 향상 및 신뢰성 확보에 필수적이다. STM이 전도성 있는 물질에서만 분석이 가능했다면 C-AFM은 전도체, 부도체 등 가리지 않고 분석이 가능하다. 부도체의 경우는 미세 탐침을 재료 표면에 접촉 시켜 관심 있는 재료(유전체)를 통해서 흐르는 전류, 특히 누설 전류를 표면의 형상과 함께 동시에 얻음으로써 막의 질을 평가할 수 있고,²² 또한 미세 전류를 영상화하는 연구를 통해 향후 개발될, 국부적인 전기 전도도의 변화가 스위칭 효과를 발현하는 것에 의해 정보 저장 가능한 비 휘발성 메모리 소자인 resistive random access memory (RRAM)에서의 나노미터의 물리적 거동 이해에도 커다란 도움을 줄

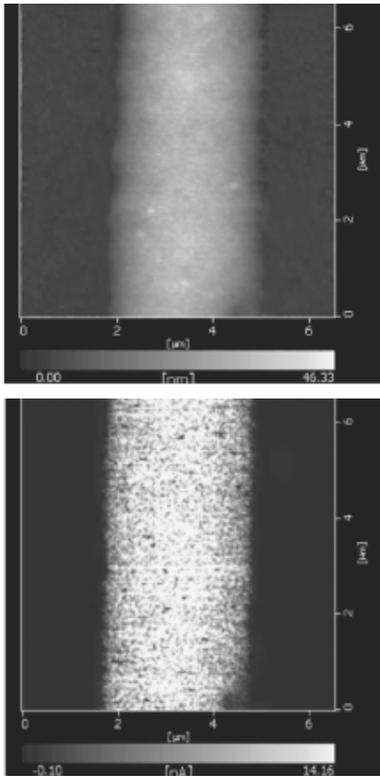


그림 4. line 형태로 기상증착된 PEDOT의 원자력 현미경으로 측정된 표면 형상화 current image.²⁶

것으로 기대되고 있다.²³

Lin 등은²⁴ C-AFM을 사용하여 electroluminescent polymer 재료에서의 nanoscale에서의 hole transport 거동을 확인하였으며, 이 결과를 통해 current 많이 흐른 영역은 강한 interchain interaction이 있는 지역이라는 것을 보고하였다. 또한 Ginger는²⁵ C-AFM을 이용하여 conjugated polymer를 사용한 donor/acceptor blend solar cell에서 20 nm의 고분해능으로 국부적인 영역의 photocurrent를 측정하였다.

그림 4는 line 형태로 기상증착된 전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)의 morphology와 in-plane 방향의 current image를 나타낸 것이다. Polyethyleneterephthalate (PET) 기판 위에 micro-contact printing을 이용하여 FeCl₃ pattern을 만들고, 기상증착법을 통해 FeCl₃ pattern이 노출된 부분에서만 선택적으로 PEDOT pattern이 성장되도록 하였다.²⁶ In-plane 방향의 current image는 3V의 voltage 조건에서 측정하였다. Current image를 통하여 PET 기판이 드러난 부분에서는 current flow가 보이지 않는 것에 반하여 Patterning된 전도성 고분자 영역에서 current가 많이 흐름을 확인하였다.

그림 5는 PET과 PEDOT의 current-voltage curve를 AFM을 이용하여 측정하였다. 국부적인 영역에서의 I-V 측정을 통해 PET 기판은 완벽하게 부도체인 점을 확인한 반면, PEDOT 영역에서는 ohmic behaviors를 보임을 확인하였다. 이러한 결과는 전도성 고분자가 electronic device로의 적용가능성을 보여주는 결과라 할 수 있다.

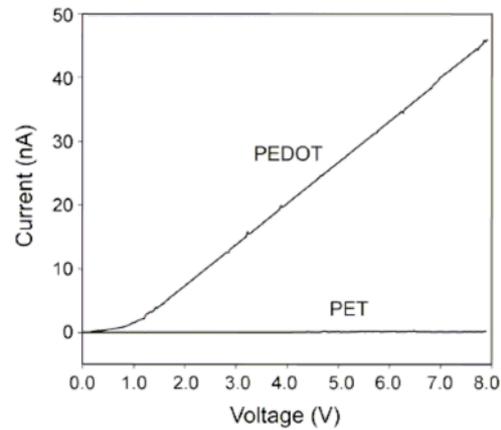


그림 5. PET과 PEDOT의 current-voltage curve.²⁶

3. 결론

원자현미경을 이용하여 고분자 재료 표면의 형상과 국부적인 영역에서의 기계적, 전기적 특성을 평가하는 기술에 대한 간단한 원리와 함께 응용의 예에 대해서 알아보았다. 원자현미경은 고분자 재료 연구를 포함하여 보다 넓은 과학 기술 영역에서 차세대 정밀 분석, 계측 장비로써 산업 발전에 필수적 요소로 자리매김할 것으로 보이며, 측정, 관찰 분야에만 머물지 않고, probe를 이용한 nanolithography, probe-based data storage system, 분자의 합성 등의 다양한 분야에서 활용될 것으로 기대된다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부/과학재단 국가지정연구실 (National Research Lab. 과제 번호 R0A-2007-000-20105-0) 사업 및 우수연구센터 (ERC, Center for Materials and Processes of Self-Assembly 과제 번호 R11-2005-048-00000-0) 사업의 일환으로 수행 되었습니다.

참고문헌

1. G. Binnig and H. Rohrer, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982).
2. B. Lu, H. J. Zhang, Y. S. Tao, H. Huang, H. Y. Li, S. N. Bao, P. He, and Q. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 061915_1 (2005).
3. D. L. Carroll, R. Czerw, D. Tekleab, and D. W. Smith, Jr., *Langmuir*, **16**, 3574 (2000).
4. K. Nilson, J. Åhlund, Barbara Brena, E. Göthelid, J. Schiessling, N. Mårtensson, and C. Puglia, *J. Chem. Phys.*, **127**, 114702_1 (2007).
5. L. Merz, J. Hitz, U. Hübler, P. Weyermann, F. Diederich, P. Murer, D. Seebach, I. Widmer, M. Stöhr, H.-J. Güntherodt, and B. A. Hermann, *Single molecules*, **3**, 259 (2002).
6. L. P. Ma, W. J. Yang, S. S. Xie, and S. J. Pang, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3303 (1998).
7. J. Kumaki, Y. Nishikawa, and T. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3321-2 (1996).
8. J. Peng, X. Gao, Y. Wei, H. Wang, B. Li, and Y. Han, *J. Chem. Phys.*, **122**, 114706_1 (2005).

9. G. Meyer and N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 2089 (1990).
10. P. Maivald, H J Butt, S A C Gould, C B Prater, B Drake, J A Gurley, V B Elings, and P K Hansma, *Nanotechnology*, **2**, 103 (1991).
11. B. H. Kim, C. M. Koo, D. O. Shin, S. J. Jeong, and S. O. Kim, *Macromolecular Symposia*, **249**, 303, (2007).
12. J. Planès, Y. Samson, and Y. Cheguettine, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1395 (1999).
13. S. Ono, M. Takeuchi, and T. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1086 (2001).
14. M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2921 (1991).
15. H. Shin, C. Kim, B. Lee, J. Kim, H. Park, D-K. Min, J. Jung, S. Hong, and S. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **24**, 2417 (2006).
16. C. Kim, B. Lee, H. J. Yang, H. M. Lee, J. G. Lee, and Shin, H. *J. Kor. Phys. Soc.*, **47**, S417 (2005).
17. L. Bürgi, H. Siringhaus, and R. H. Friend, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2913 (2002).
18. L. Bürgi, R. H. Friend, and H. Siringhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 1482 (2003).
19. D. C. Coffey and D. S. Ginger, *Nature Materials*, **5**, 735 (2006).
20. J. R. Matey and J. Blanc, *J. Appl. Phys.*, **57**, 1437 (1985).
21. Y. Cho, A. Kirihara, and T. Saeki, *Rev. Sci. Instrum.*, **67**, 2297 (1996).
22. K. Kyuno, K. Kita, and A. Toriumi, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 063510_1 (2005).
23. J.-B. Yun, S. Kim, S. Seo, M.-J. Lee, D.-C. Kim, S.-E. Ahn, Y. Park, J. Kim, and H. Shin, *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, **1**, 208 (2007).
24. H.-N. Lin, H.-L. Lin, S.-S. W, L.-S Yu, G.-Y. Perng, S.-A. Chen, and S.-H. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2572 (2005).
25. David C. Coffey, Obadiah G. Reid, Deanna B. Rodovsky, Glenn P. Bartholomew, and David S. Ginger, *Nano lett.*, **7**, 738 (2007).
26. B. H. Lee, Y.H. Cho, H. Shin, J. Kim, J. Lee, H. Lee, and M.M. Sung, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **27**, 1633 (2006).