

Reading-Writing-Measuring Tool로서의 Atomic Force Microscopy의 최신 연구 동향

- Scanning Probe Microscopy(SPM) 개론 -

광운대학교 화학공학과 김영훈 교수

들어가며

21세기에 들어서 나노기술의 발달과 함께 나노소재의 개발과 나노표면의 해석이 중요해지고 있다. 이와 함께 대표적인 나노수준의 표면분석장비인 SPM을 활용한 연구가 증가하고 있다. SPM은 대기상에서 대상물질의 표면을 해석하여 단순히 3차원 이미지를 구현하는 것에 그치지 않고, 액상, 승온, 진공 등 다양한 분석조건에서도 활용 가능해지고 있다. 나노/바이오 센서의 관심 증가로 SPM을 이용한 국소영역 패턴에 관한 연구도 증가하고 있다. 또한 최근에는 SPM을 이용하여 기능성 유기막위에서 중금속 흡착에 따른 전도도 향상 등을 파악하는 전기분광학적 이용도 보고되고 있다. 이러한 SPM 관련 기술의 발달로 인해 SPM은 더 이상 단순한 표면분석장비가 아닌 microscopic-lithographic-electroscopic tool, 즉 reading-writing-measuring 장비로 기본적인 활용 범위를 넓혀가고 있다.

본 개인 IP 사업에서는 SPM의 기본 원리를 간략히 다룬 다음, 가장 널리 활용되고 있는 AFM의 reading, writing, measuring에 관한 최신 연구동향을 소개하고자 한다.

SPM의 필요성 및 역사

SPM은 스위스 취리히 IBM 연구소의 Binnig, Rohrer에 의해 1982년에 개발되었으며, 처음으로 개발된 SPM은 STM(Scanning Tunneling Microscope)로 전도성 물질의 표면분석에 이용되었다. 3년뒤에는 스탠포드 대학(現)의 Quate 교수가 합류하여 비전도성 물질도 분석 가능한 AFM(Atomic Force Microscope)을 개발하였다. 20년이 지난 지금에서 바라보면 SPM에 관한 활용 요구와 생산이 서로 잘 맞물리고, SPM의 유연한 적응력을 적극적으로 활용한 다양한 작동모드를 지닌 제품들이 개발되고 있다. 국내에도 10개 이상의 SPM, 특히 AFM 생산업체들이 있으며, 국외에도 Veeco, Burleigh, Seiko, RHK 등 전세계적으로 유통망을 갖춘 거대기업도 성업을 하고 있다. 국내의 경우, 국외에도 널리 알려진 PSIA는 그 시장성만 세계 5위권 안에 들어서고 있어 국내 기술력의 우수성을 입증하고 있다.

이렇게 개발된 SPM은 기존의 현미경으로는 원자 수준의 크기는 볼 수 없다는 통념을 깨뜨렸으며, ex-situ 분석뿐만 아니라 in-situ 분석까지 가능한 장비도 개발되고 있다. SPM의 수평 분해능은 0.1 nm로 기존 전자현미경보다 100배 이상 우수하며, 광학/전자현미경에서 측정이 곤란한 수직 분해능은 0.01 nm까지 가능하게 되었다. 광학, 전자, 원자현미경에 관한 각각의 개별적인 차이점은 Table 1과 같이 정리할 수 있다.

이처럼 SPM은 개개의 원자에 대한 수직, 수평 정보를 시료의 전처리 없이도 분석 가능하다는 점과 진공, 액상 조건에서도 분석 할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 또한 사용시에는 탐침의 교환정도의 저렴한 관리 경비가 소요되어 나노표면분석용으로 보편적인 장비가 되어가고 있다.

Table 1. Characteristics of common techniques for imaging surface morphology [1]

Microscopes	Optical Microscope	SEM	SPM
Operation	Ambient, Liquid Vacuum	Vacuum	Ambient, Liquid Vacuum
Lateral resolution	1 μm	5 nm	0.1 nm
Vertical resolution	N/A	N/A	0.01 nm
Magnification	1X~2 $\times 10^3$ X	10X~10 6 X	5 $\times 10^2$ X~10 8 X
Sample preparation	Little	Coating, Drying	None

SPM의 기본적인 원리

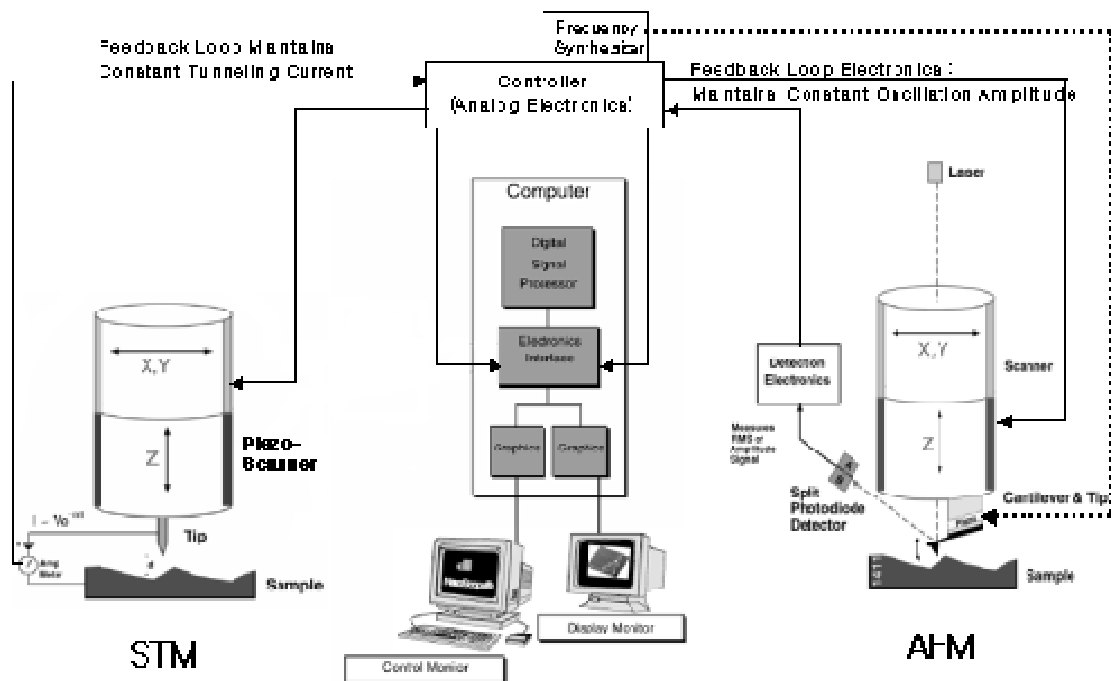


Fig. 1. Schematics of STM and AFM configuration [2].

SPM은 빠른 탐침과 시료 사이의 국소적인 작용력을 이용하여 물리, 전기, 화학적 정보를 수집할 수 있는 기계장비이다. STM은 최초로 개발된 SPM으로서 Å수준의 분해능을 지니며 전도성 시료 분석에 이용된다. 시료와 탐침과의 거리가 매우 가까울 때 전자의 투과

(electron tunneling) 현상을 이용하여 시료표면에 주사되는 전기적 정보를 형상화시키는 기능을 한다. 그러나 전류가 통과해야 하는 제한점 때문에 비전도성 물질의 분석에는 용이하지 않다는 단점이 있다. 이에 AFM이라는 비전도성 물질까지 기상, 액상, 진공 등 다양한 조건에서 시료 분석이 가능한 기계장비가 개발되었다. AFM은 캔틸레버 끝에 달려있는 뾰족한 탐침과 시료사이에 작용하는 반데르발스 인력 및 척력으로 인한 캔틸레버의 휨정도를 레이저 광의 굴절을 이용하여 표면이미지를 해석한다. AFM에 관한 자세한 원리는 다음 장좌에서 설명하고자 한다.

SPM의 종류

AFM, STM 등을 통칭하는 SPM은 그 적용범위에 따라서 추가적인 장비를 부착하여 새로운 기능을 추가할 수 있는 유연성을 지니고 있다. 이러한 예로는 표면의 마찰력을 측정할 수 있는 LFM(Lateral Force Microscope), 시료의 정전기력을 이용하여 표면전위나 전하 등 시료의 전기적 특성을 파악하는 EFM(Electrostatic Force Microscope) 등이 있다. LFM의 경우는 탐침과의 마찰력 차이를 이용하여 생성된 이미지를 통해 표면의 물성치까지 예상할 수 있다. MFM(Magnetic Force Microscope)는 자기력을 측정하며, SCM(scanning Capacitance Microscope)는 탐침과 시료사이에 생성되는 capacitance를 분석할 수 있다. 이외에도 열분포를 측정하는 SThM(Scanning Thermal Microscope), 아르곤 이온 레이저(488 nm)를 이용하여 액상에서 미생물 시료를 분석하는 데 사용하는 NSOM(Near-field Scanning Optical Microscope) 등이 있다. 이들의 계보를 접촉식과 비접촉식으로 나누면, 접촉식 분석법은 SCM, LFM, SThM 등이 있고, EFM, MFM, NSOM 등은 비접촉식 분석에 해당한다.

최근에는 라만분광기와 AFM을 결합하여 3차원 이미지뿐만 아니라 물성 성분까지 분석하는 기술이 개발되고 있다[3]. 또한 미국 NSF에서는 “Interactive Nano-Visualization in Science and Engineering Education”이라는 프로그램을 통하여 원격 분석기술까지 내 놓고 있다.

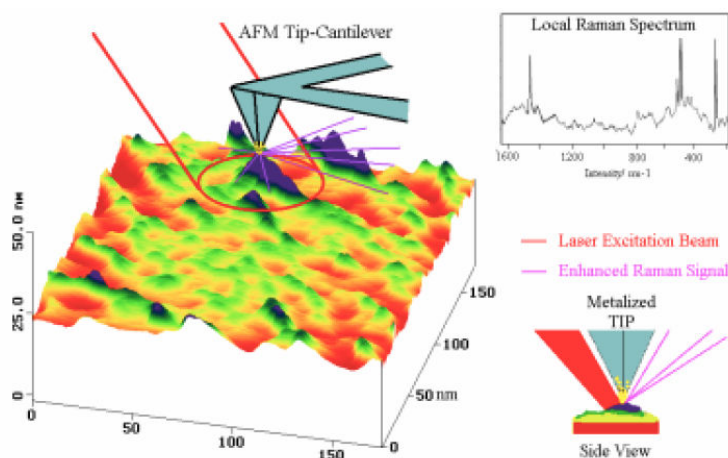


Fig. 2. Scheme of the combined Raman-AFM [3].

SPM 문제점 개선을 위한 SPM 개발 동향

이상과 같이 범용적으로 사용 가능한 SPM도 몇가지 문제점을 지니고 있으며, 이를 해결하고자 다양한 연구가 이루어지고 있다. 대표적인 문제점은 (1) 이미지를 얻는 속도가 느리다는 것과 (2) piezoelectric-tube의 물리적 문제(비선형성과 이력 현상)로 인한 오차 발생 문제이다. 또한 장비 외적인 문제로는 (3) 탐침의 형상에 따라 이미지 왜곡이 발생한다는 점이다.

(1) 느린 이미징 속도

1 Hz의 속도로 256 픽셀의 영상을 얻기 위해서는 4분 정도가 소요된다. 일반적인 piezo-tube는 z-축으로는 1 kHz의 공명진동수를 보이지만, xy-축으로는 200-300 Hz를 보인다. SPM은 3차원의 이미지를 구현하기 때문에, piezo-tube의 응답신호는 xy-축의 공명진동수에 한정된다. 따라서 z-축 스캐너의 응답시간이 xy-축 스캐너의 응답속도에 제한을 받는다. 이러한 문제로 인하여 일반적인 SPM의 경우, 수 Hz이하의 라인스캔 속도를 갖게 되며, 스캔 주파수가 커지면 이미지의 분해능이 감소하게 된다.

이러한 문제를 해결하기 위하여, 최근에는 z-축이 분리된 스캐너를 사용하여 z-축 응답속도를 향상시키는 방식을 취하고 있다[4]. 또는 여러 개의 캔틸레버를 동시에 설치하여 대면적을 영역별로 나눠 개별 탐침이 분할영역 이미지를 얻는 방식을 취하기도 한다[5]. 후자의 경우는 초당 한장의 이미지를 얻을 정도로 빠른 스캔 속도를 보인다.

(2) Piezo-tube의 비선형성

일반적으로 piezo-tube의 휨정도가 정해져 있고 휘는 정도가 3방향으로 직교하지는 않는다. 이러한 기본 특성 때문에 대면적의 이미지를 분석 할 경우, xyz-tube 스캐너의 한계에 이르게 된다. 이러한 문제로 인하여 이미지의 양끝단으로 갈수록 z축 변이가 심하게 발생하게 되며, xy-평면과 z-축 사이의 이동이 동시에 고려되어야 하는 문제가 생긴다. 이를 통하여 piezo-tube의 비선형성, 이력현상을 야기시킨다.

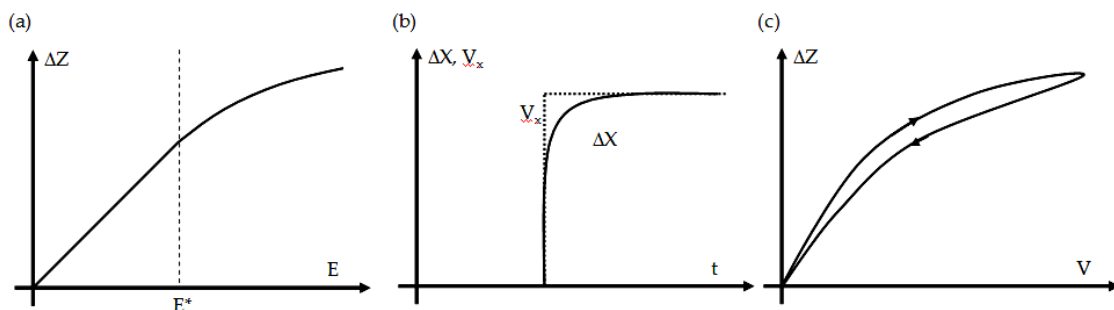


Fig. 3. Drawbacks of piezoelectrical ceramic tube. (a) nonlinearity, (b) creep, and (c) hysteresis.

이를 해결하기 위해서 z-스캐너를 xy-스캐너와 분리하는 방식을 채택한 예가 있다. Fig. 4와 같이 축이 일체형인 xyz-tube는 대면적 이미지를 해석할 때 양끝단에서 최대 80 nm의 z-축 왜곡을 보이지만, z-스캐너를 분리한 경우에는 대면적에서도 왜곡없는 균일한 이미지를 얻을 수 있다[4].

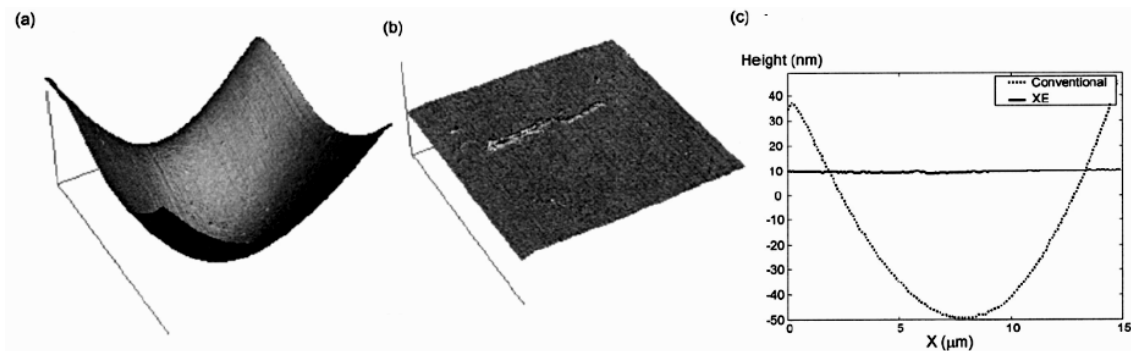


Fig. 4. Typical background curvature of a conventional AFM system with (a) xyz-tube scanner, and (b) separated z-scanner [4].

(3) 탐침의 왜곡

SPM 이미지의 가장 크게 영향을 주는 외부 요인이 바로 탐침의 질적 요건이다. SPM에 사용하는 탐침은 그 용도에 따라 전도성, 비전도성 탐침 등으로 구분되며 Si, Si₃N₄로 제조한다. Si는 Si₃N₄ 탐침보다 첨예하게 만들 수 있지만, 유연하지 못하다는 단점이 있어서 접촉식 모드에 주로 사용한다. 최근에는 Quate 교수팀에서 두가지의 장점을 겸비한 하이브리드 형태의 탐침을 제조하여 보고한 바 있다[6].

탐침 말단의 곡률이 클수록 작은 영역에서 이미지 해석시에 오차가 발생하게 되고, 접촉식이나 패터닝과 같은 용도로 사용할 경우 탐침의 마모가 쉽게 발생하여 이 또한 이미지 왜곡을 초래하게 된다. 전자의 경우, 일반적으로 피라미드 형태를 지닌 탐침의 경사각(60~70°)을 줄이는 방법을 사용하여 해결한다. 일반적으로 사용하는 접촉식 탐침(NSC36, Mikromasch)의 경우, 10-15 nm의 곡률을 지닌 탐침으로 Si의 전기화학적 에칭법을 이용하여 제조한다. 단 이 경우는 제조사의 경험에 의존하여 제조되기 때문에 업체마다 다른 특성을 지닌 탐침을 얻게 된다. 경사각을 줄일수록 10 nm 정도의 곡률이 최소 1 nm까지 줄일 수 있게 된다. 이를 위해서는 주로 전자빔증착(Electron Beam Deposition)이나 이온빔가공(Focus Ion Beam Machining)법을 이용하고, 또는 휘스커-실리콘 바늘(Whisker-like silicon needle)을 성장[7]시키거나 탄소나노튜브를 탐침 말단에 부착 또는 직접 성장시키는 방법[8]을 사용한다. EBD법으로 제조한 탐침은 5-7 nm의 곡률을 지니며, 탄소나노튜브가 부착된 경우는 1 nm 정도의 곡률을 보인다. 그러나 탄소나노튜브를 부착시킨 탐침 제조기술이 표준화 되지 않아서 상용화는 못하고 있다. 후자의 경우는 강도를 향상시키기 위하여 다이아몬드 코팅을 시

키기도 하지만, 일반 탐침의 2-3배로 고가이다. 표면과의 마찰이 필요한 표면 스크레칭을 통한 나노패턴 제조시에 사용할 수 있다. 이상의 방법을 통하여 탐침을 좀더 뾰족하게 만들어 이미지 분해능을 향상시킬 수 있으며 기계적 강도를 강하게 하여 마모된 탐침으로 인한 이미지 왜곡현상을 억제 할 수 있게 된다.

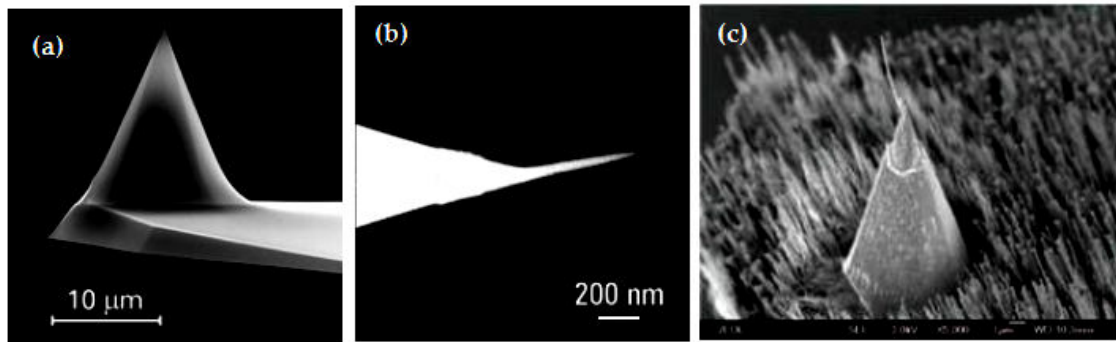


Fig. 5. Probe with (a) conventional silicon tip, (b) EBD grown tip, and (c) carbon nanotube.

나가며

이상과 같이 SPM은 그 활용 범위가 넓으며 옵션을 설치하여 다양한 영역에서 활용 가능하다는 장점을 이용하여, 나노표면분석의 대표적인 장비로서 자리 매김하고 있다. 다음 내용부터는 AFM과 관련된 최신 연구동향을 살피고, AFM의 새로운 활용방안을 도출하는데 도움이 되고자 한다.

참고문헌

- [1] Veeco homepage, <http://www.veeco.com>
- [2] Tescosco homepage, <http://www.tecsco.co.kr>
- [3] R. Krishnan et al., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **638**, F5.4.1 (2001).
- [4] J. Kwon et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **74**, 4378 (2003).
- [5] S. C. Mine et al., *Appl. Phys. Lett.*, **2**, 340 (1998).
- [6] R. J. Grow et al., *J. Microelectromechanical Systems*, **11**, 317 (2002).
- [7] E. I. Givargizov et al., *Ultramicroscopy*, **82**, 57 (2000).
- [8] E. Yenilmez et al., *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2225 (2002).