

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

- Atomic Force Microscopy(AFM) 소개 및 작동 원리 -

광운대학교 화학공학과 김영훈 교수

들어가며

AFM은 Gerd Binnig에 의해 개발된 이래, 진공, 기상, 액상 등 다양한 매질에서 고체, 고분자, 생체 물질 등 다양한 시료의 분석에 사용되고 있다. 최근 활용되는 영역을 살펴보면, 캔틸레버에 열을 가하여 SAM으로 형성시킨 유기박막의 온도변화에 따른 열적 변형을 살펴보는 nanometer-scale thermomechanochemical reponse[1]에 대한 연구도 이루어지고 있다. 이러한 기술은 polymer의 열적스트레스나 열에 의한 가교가 발생하는 특정 온도조건 파악 및 상전이 온도 등 다양한 분야에 활용 가능하다. 또한 유기발광다이오드를 구성하는 유기물의 전기적 성질 파악을 위해 Kelvin Probe Force Microscopy에 관한 관심과 연구도 증가하고 있다[2]. 이에 대해서는 다음 강좌에서 설명하고자 한다. 탄소나노튜브의 Young's modulus 측정[3]에도 AFM이 활용될 정도로, AFM은 여러 분석 조건에 대해서 유연하게 대응할 수 있어서 다양한 활용분야를 지니고 있다.

본 강좌에서는 AFM의 기본적인 작동원리를 살펴보고, AFM의 reading-writing-measuring tool로서의 활용은 다음 강좌에서부터 다루고자 한다.

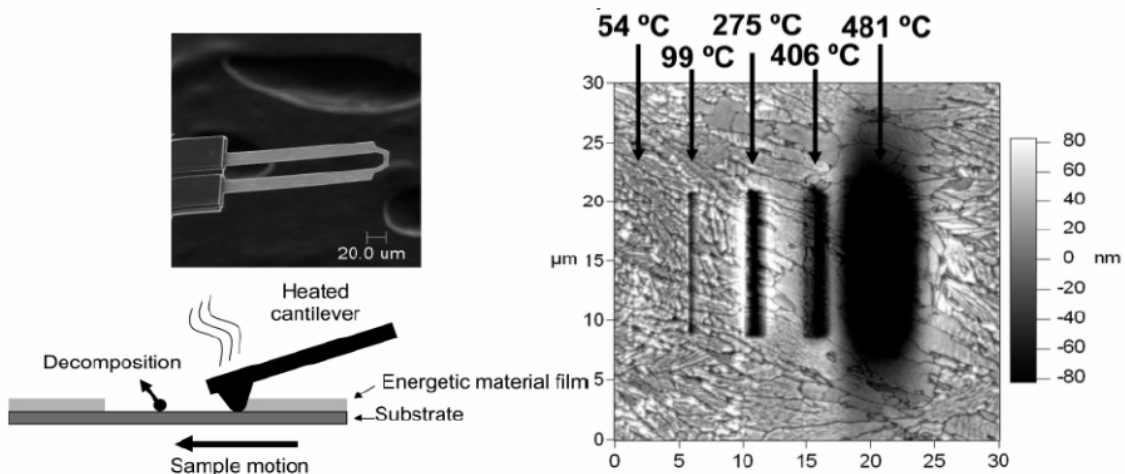


Fig. 1. Left: method of nanoscale thermal decomposition with one of the heated probe tips. Right: the decomposed pentaerythritol tetranitrate film with applied temperature [1].

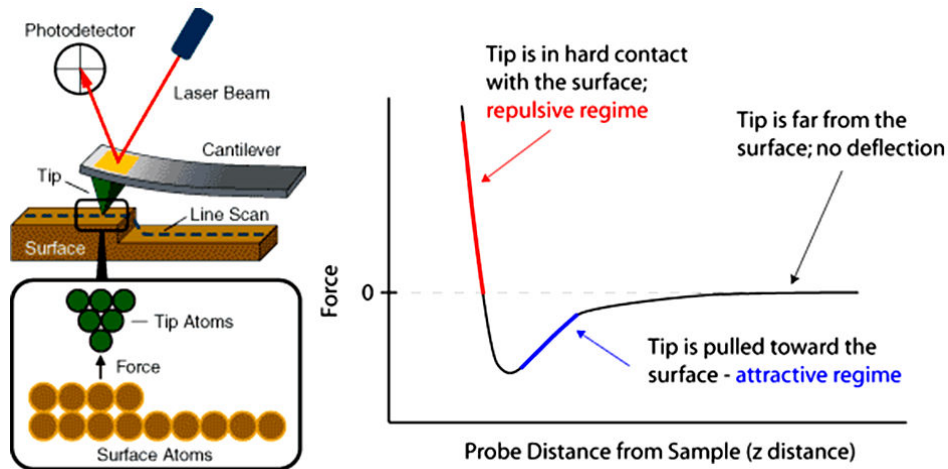


Fig. 2. Scheme of AFM operation and force-distance curve.

작용력

터널 전류를 측정하는 STM은 절연체에 대해서는 표면 분석을 할 수 없다. 이에 반해 AFM은 레코드판의 핀처럼 표면의 높낮이의 변화에 따른 캔틸레버의 영점으로부터 벗어나는 z축 높이 변화를 통해 직접적으로 표면 분석이 가능하다. 탐침의 끝을 시료 표면에 접근 시키면서 탐침에 작용하는 여러가지 작용력은 Fig. 2와 같이 다양한 척력과 인력이 나타난다. 이 힘에 의해 캔틸레버가 휘게 되고 이 힘이 일정하게 유지되도록 feedback 회로를 설치하여 작용력에 따른 높이변화를 측정하게 된다.

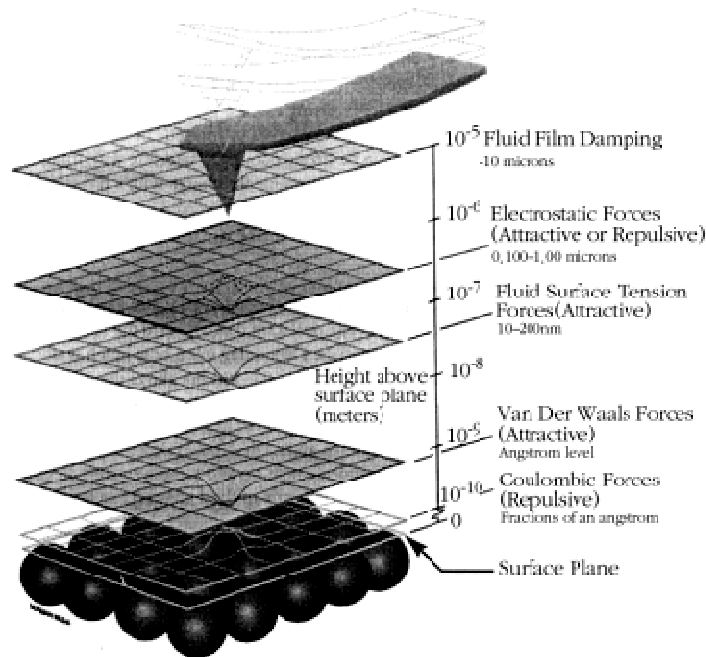


Fig. 3. Various forces activated between tip and surface [4].

캔틸레버의 휨 정도는 레이저 빔을 이용한 광다이오드 법이 가장 널리 쓰인다. 그외에는 interferometry, capacitance, piezoresistance, piezoelectricity, electron tunneling 방법이 있다.

팁이 표면에 접근하는 동안, (1) fluid film damping (~10 μm), (2) electrostatic force (0.1~1 μm), (3) fluid surface tension (10~200 nm), (4) van der Waals force (Å), (5) Coulombic force (0.1 Å) 등을 느끼게 된다. (1)은 tapping mode에서 감지되는 힘이며, (2)는 EFM으로 electrostatic force 측정시에 나타나는 인력과 척력에 해당한다. (3)과 (4)는 인력에 해당하며 각각 tapping과 non-contact mode시에 작용한다. (5)는 척력으로서 contact mode시에 작용한다.

작동모드

작동모드는 앞서 설명한 시료와 탐침사이에 작용하는 다양한 힘을 이용하여 변형되는 캔틸레버의 휨을 파악하는 방식으로 구분하게 된다. 즉, Coulombic force를 사용하는 영역에서는 contact mode를 사용하며, van der Waals force를 사용하는 영역에서는 non-contact 또는 tapping mode가 사용된다. Coulombic force는 후크의 법칙으로부터 계산되며 시료의 성질에 따라서 스프링상수값이 다른 캔틸레버를 사용하게 된다. Contact mode는 0.1 nN의 힘까지 측정하며 고속으로 표면분석이 가능하고 표면 높낮이 변화가 심한 시료에 대해서도 분석이 용이하지만, 표면과 탐침의 마찰력으로 인한 이미지 왜곡이 발생하며 탐침과 시료사이에 모세관력에 의한 대기중 수분이 흡착되어 탐침의 수직력이 증가하게 된다. 모세관력의 최대값은, $F_{cap} = 4\pi r g \cos \theta$ 로 계산되며 100 nm 곡률을 지닌 탐침의 경우에 90 nN의 힘이 추가적으로 작용한다. 마찰력과 수직력의 작용으로 spatial resolution을 줄어 들고 SAM과 같은 연질의 유기물 박막 측정시 시료를 파괴하는 문제가 발생한다. 또한 Fig. 4과 같이 높이가 변하는 부분에서 실제보다 높은 이미지 값을 보이는 edge effect가 발생한다.

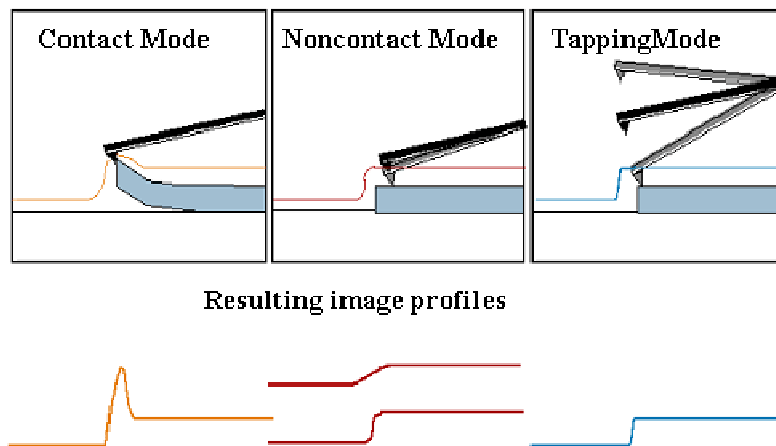


Fig. 4. Resulting image profiles for flexible sample with various modes [4].

Non-contact mode는 10 nm 이하의 진폭을 지닌 공진주파수 근처에서 캔틸레버를 진동시

키면서 시료 표면에 대하여 진동하는 팁의 높낮이 변화를 파악하고, 높이 변화에 따른 캔틸레버의 진폭과 주파수의 변화를 측정하여 3차원 영상을 구현한다. 그러나 non-contact mode는 시료와 탐침사이의 간격이 너무 멀어서 선명한 이미지를 얻기 어렵다.

Contact mode의 장점과 non-contact mode의 장점을 혼합하여 Digital Instrument 사에서는 Tapping mode™를 개발하였다. 보통 20~100 nm 진폭의 공진주파수를 이용하여 200 pN의 힘을 측정한다. Tapping mode는 1~5 nm의 수평 분해능을 보이며 박막 분석에도 유용하지만, contact-mode 보다는 스캔 속도가 느리다.

작동모드의 활용

이상의 다양한 작동모드를 이용하여 AFM의 그 활용범위를 넓혀가고 있다. Contact mode를 활용한 실리카 나노입자의 클러스터 크기에 따른 F-D curve 분석[5]을 통한 시료에 작용하는 인력/척력을 계산하는 연구도 진행되고 있다. F-D curve 분석은 고분자나 생체 시료의 탄성이나 결합력을 측정하는데도 사용된다. Biotin을 접착한 탐침을 Streptavidin이 고정된 나노패턴 영역에 접근시켜 F-D curve를 찍는 방식으로 두 생체시료간의 결합력을 측정하는 연구도 소개되고 있다[6]. 이러한 방식을 Force Spectroscopy라고 통칭하고 있다. 이 방법의 단점은 여러 작용기가 동시에 접촉하여 single molecule의 작용력 측정이 곤란하다는 문제가 있다. 금으로 코팅된 탐침 대신에 탐침 말단에 금나노입자를 고정시켜 탐침에 접착될 수 있는 결합점들을 최소화하는 연구도 보고되었다[7].

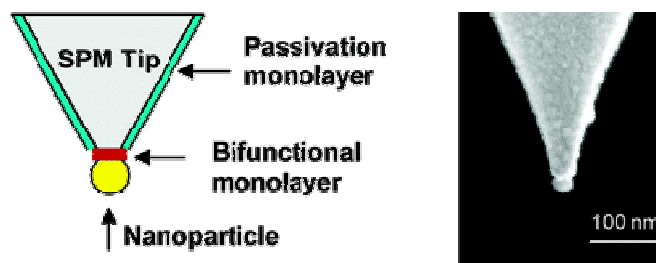


Fig. 5. AFM probe tip attached Au nanoparticle for single molecular force spectroscopy [7].

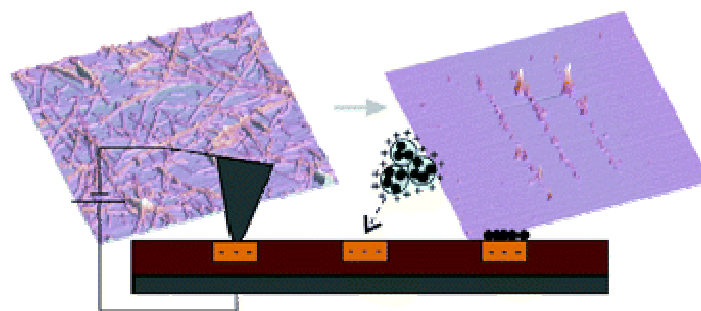


Fig. 6. Patterning amyloid peptide fibrils by AFM charge writing [8].

또한 접촉시에 탐침에 전류를 인가하여 특정 형태의 패턴을 형성하는 방법을 활용하여, amyloid-like peptide fibril[8]을 Fig. 6 과 같이 정렬시켜 생물체의 물리화학적 정보를 얻는데 사용하고 있다.

나가며

이상과 같이 AFM은 다양한 작동모드를 응용하여 단순히 표면을 해석하는 reading tool로서가 아닌, 특정영역에 대한 국소나노패터닝 기법으로 활용가능한 writing tool로서의 응용과 시료의 물리적 성질을 파악하는 measuring tool로서의 응용범위를 넓히고 있다. 다음 강좌에서는 이들 새로운 활용범위에 관한 최신 연구를 소개하고자 한다.

참고문헌

- [1] W. P. King et al., *Nano Lett.*, **6**, 2145 (2006).
- [2] V. Palermo et al., *Adv. Mater.*, **18**, 145 (2006).
- [3] Q. Xiong et al., *Nano Lett.*, **6**, 1904 (2006).
- [4] Tecscop homepage: <http://www.tecscop.co.kr>
- [5] J. Drelich et al., *Langmuir*, **22**, 8850 (2006).
- [6] I. Choi et al., *Biomaterials*, **7**, 4655 (2006).
- [7] I. U. Vakarelski et al., *Langmuir*, **2**, 2931 (2006).
- [8] P. Mesquida et al., *Langmuir*, in press (2006).