

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

- Reading tool로서의 AFM (2) -

광운대학교 화학공학과 김영훈 교수

들어가며

이번 강좌에서는 액상 AFM을 사용하여 이미지를 분석할 때 주의해야 할 사항에 관하여 설명하고자 한다. 즉 다양한 용액내에서 시료 분석을 할 경우, 이미지의 왜곡이 발생할 수 있으며 이러한 문제점을 해결하고 신뢰도 높은 이미지를 얻기 위한 수학적 계산법에 관한 설명이다.

액상 AFM 이미지 왜곡

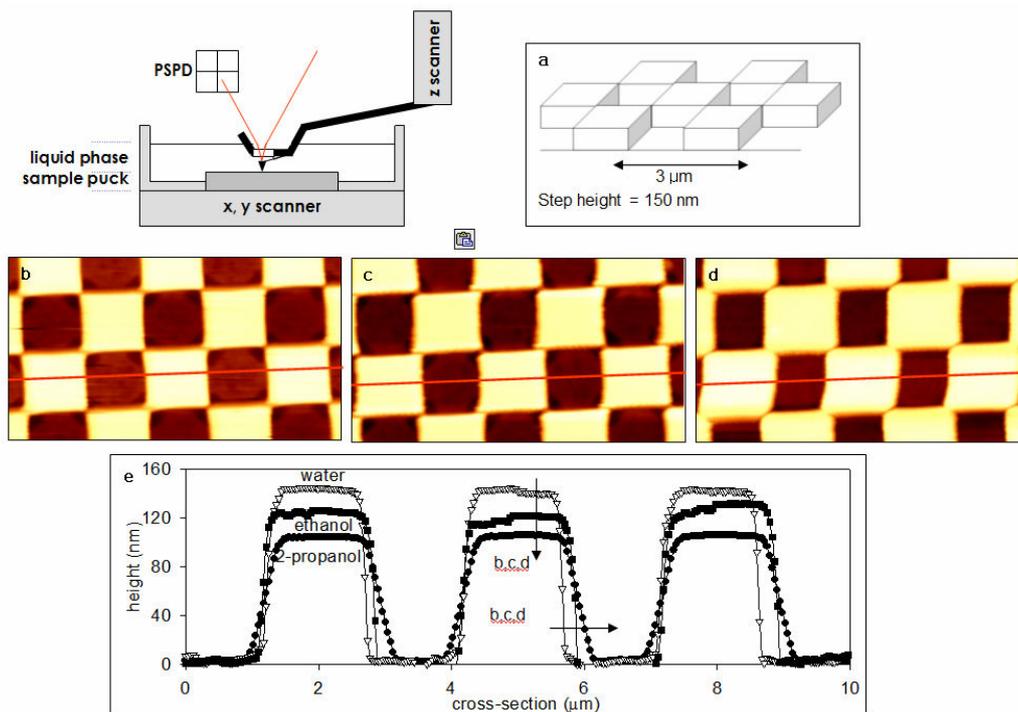


Fig. 1. Topographic images of a standard grating sample (a) with 3 μm pith in (b) water, (c) ethanol, (d) 2-propanol, and (e) cross section of images [1].

액상 AFM은 앞선 강좌에서처럼 생체 시료 및 고분자 시료를 다양한 액상조건에서 실시

간으로 이미지를 분석하는데 사용된다. 그러나 액체의 동점도는 캔틸레버의 움직임에 따른 외부 마찰력을 부여하게 된다. 이를 통해 실제 시료의 이미지와는 다른 형태를 보이는 이미지 왜곡현상이 발생하게 된다.

Fig. 1은 다양한 용액 내에서 표준시료를 분석한 사례이다. 물에서 표준시료를 분석하면 원래의 높이인 150 nm를 잘 나타내고 있지만, 에탄올, 2-프로판올에서의 결과는 이미지가 찌그러지는 현상이 발생하고 있다. 또한 cross-section 분석을 통해 확인 할 수 있듯이, 시료의 높이가 줄어들고, 폭은 넓어지는 현상이 발생한다. 이는 실제로 시료가 변형되는 것이 아니라, 탐침과 시료 사이에 물보다는 점성(동점도)이 높은 액체로 채워지기 때문에 생성된 squeeze-film에서 작용하는 힘으로 간주되고 있다. 즉, 탐침이 직접 표면에 닿기도 전에 이미지를 해석하게 되어서 실제 이미지와는 다른 가짜 이미지가 표현된다. 또 다른 이미지 왜곡은 이미지 burring, tilting 현상이 중복되어 나타나기도 한다. 이에 대한 이론적 해석은 최근 발행된 논문[1], [2]에서 확인할 수 있다.

이미지 왜곡 해결 방안

이미지 왜곡 현상을 이론적으로 분석하기 위해 Fig. 2와 같이 캔틸레버가 시료에 접근하는 경우와 시료를 분석하는 경우로 구분하여 모사해 볼 수 있다.

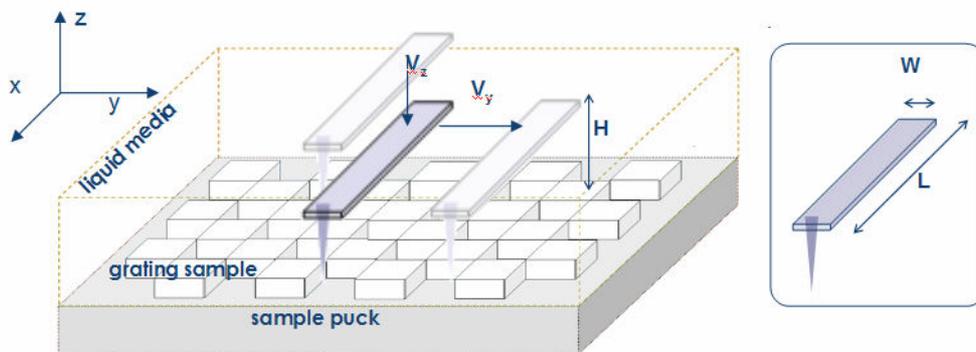


Fig. 2. Schematics of a cantilever moving during tip approach with V_z and scan with V_y [2].

시료에 z-축 방향으로 접근하는 경우, 즉 force-distance curve를 구현하는 과정에서 올 수 있는 현상을 모사한 것으로, 주로 캔틸레버에 의한 작용력으로 표현된다. 즉, squeeze-film force와 항력(drag force)의 합으로 전체작용력(F_{net_1})이 표현되며, 이는 Navier-Stokes 식으로 계산된다.

시료를 y-축 방향으로 스캔할 경우는 이보다 복잡한 계산과정이 필요하다. 즉, z-축 접근시에는 단순히 캔틸레버의 작용력만을 고려했다면, y-축 스캔시에는 탐침과 표면과의 마찰력까지 고려하게 된다. 캔틸레버와 유체의 작용력으로는 항력, squeeze-film force가 있으며, 탐침과 시료 표면의 작용력으로는 shear stress와 외부 인가 힘(loading force)가 작용한다. 이들의 합

을 통해 액상에서 시료를 스캔할 경우의 힘(F_{net_2})를 계산할 수 있다.

Fig. 3에서와 같이 접근 속도가 클수록 실제 작용하는 힘이 커지고 있으며, 동점도가 높은 용액에서 분석할수록 작용력이 커진다. 이를 해결할 수 있는 방법으로는, 물, 공기, 메탄올과 같이 동점도가 낮은 용액에서 시료를 분석하거나 대상 용액내에서 접근속도를 최대한 느리게 하면 이 문제를 해결 할 수 있다.

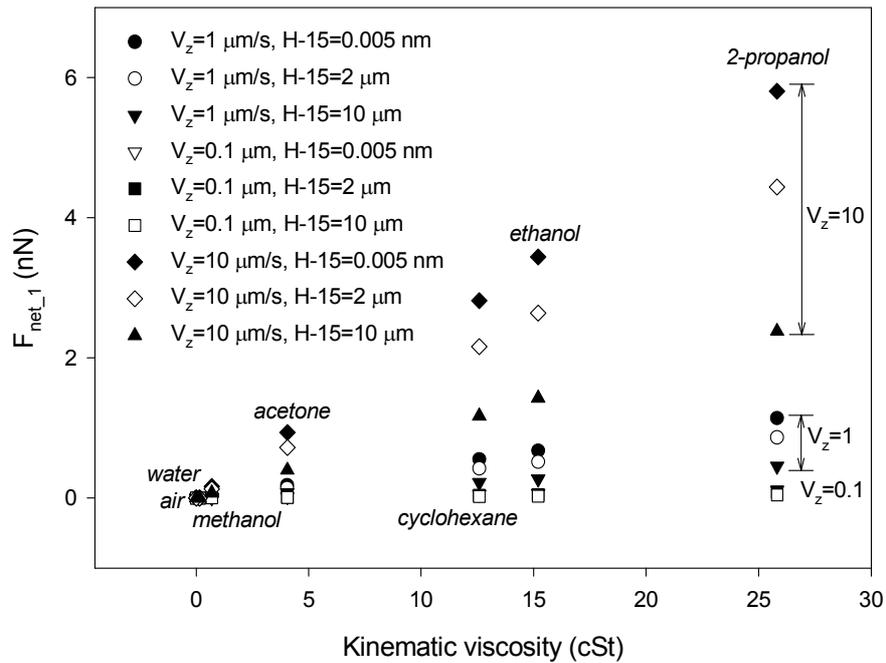


Fig. 3. Dependence on the net force tip-approaching kinematic viscosity [2].

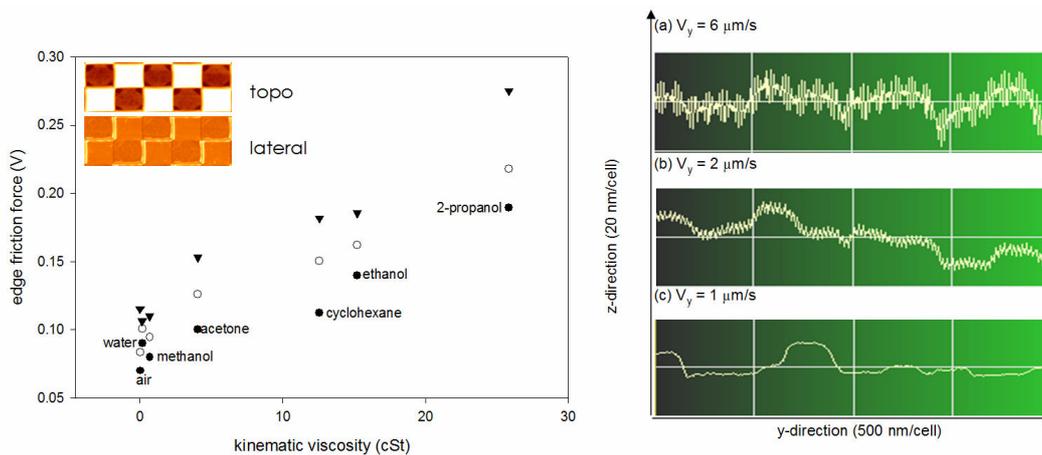


Fig. 4. Dependence of edge friction force on kinematic viscosity in various liquids with different scan rate [2].

Fig. 4는 시료를 접촉식으로 스캔할 경우, 표준시료의 마찰력 이미지를 통해 계산된 edge effect force를 측정할 결과이다. 그림에서 확인할 수 있듯이, 동점도가 큰 액체내에서 이미지를 분석하면, 말단의 마찰력이 크게 작용하고 있음을 알 수 있다. 여기서도 속도를 늦추면 마찰력이 줄어들음을 확인할 수 있다. 또한 single-line 스캔시에도 속도가 느릴 경우, 노이즈가 적은 라인-스캔 값을 얻을 수 있다.

그러나, 시료의 표면 분석시에는 정확한 이미지 결과도 중요하지만 빠른 분석도 중요하게 된다. 따라서 속도를 늦춰 분석을 하게 되면 그만큼 분석 시간과 비용이 많이 소요된다. 이를 해결하기 위하여 탐침과 표면의 마찰력이 캔틸레버와 유체와의 작용력과 방향이 서로 반대임을 상기해 볼 수 있다. 따라서 벡터 개념으로 보면 두가지 힘은 서로 상쇄될 수 있다. 따라서 속도가 영으로 접근해서 해가 나오는 경우(Fig. 3의 결과)와 특정 속도값에 도달했을 때 마찰력의 합이 상쇄되는 경우가 존재할 수 있다. 이러한 개념을 위해서는 transition parameter라는 거리에 따른 탐침에 작용하는 힘을 모사하는 모델을 도입하게 된다.

Fig. 5는 실제 작용력에 대한 3가지 모사 모델을 소개하고 있다. Hertz 모델은 인력의 영향을 무시한 단순 모델이며, JKR은 근거리 인력만을 고려하고, DMT는 원거리 작용력을 고려하여 모사한 모델이다. JKR은 부드러운 시료에 작용하며, DMT는 딱딱한 시료에 작용한다. 또한 transition parameter는 0과 1사이의 값으로 DMT는 0, JKR은 1에 해당한다. 따라서 두 값의 사이 값을 추정하여 변이 매개변수의 값을 변화시킬 수 있다. 이는 접촉 면적에 비례하게 되며, 또한 속도와 동점도에 의존하게 된다. 계산된 식은 문헌[2]에 나타난 바와 같이 랑뮤어 커브 형태로 최소 0에서 최대 1에 도달하는 식으로 표현할 수 있다.

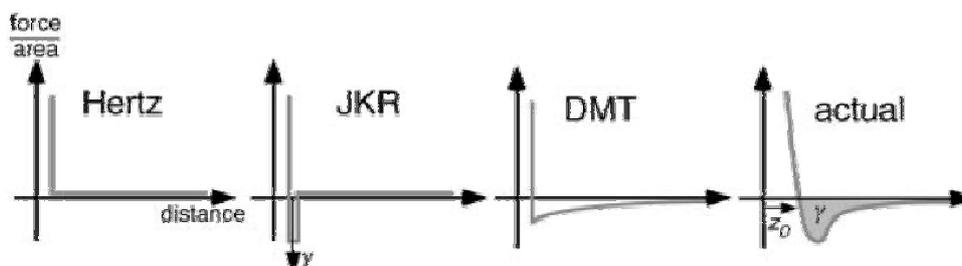


Fig. 5. Interaction forces for the Hertz, JKR, and DMT models, compared to a realistic interaction [4].

이러한 벡터 개념을 도입하여 계산한 스캔시에 작용하는 작용력은 Fig. 6과 같이 두개의 해가 존재하게 된다. 이로서 스캔 속도를 아주 느리게 하거나, 특정조건에서 특정속도에 이르게 하면 액상에서도 이미지 왜곡 없이 본래의 이미지를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다. 이러한 시도는 액상 시료 분석시에 오는 문제점을 해결하고자 하는 노력의 일환이었다. 동점도의 영향은 특정속도의 안정범위를 결정하는데, 동점도가 큰 액상에서는 속도의 안정범위가 적은 반면에 물과 메탄올의 경우는 거의 공기와 유사한 힘의 범위를 보이고 있다.

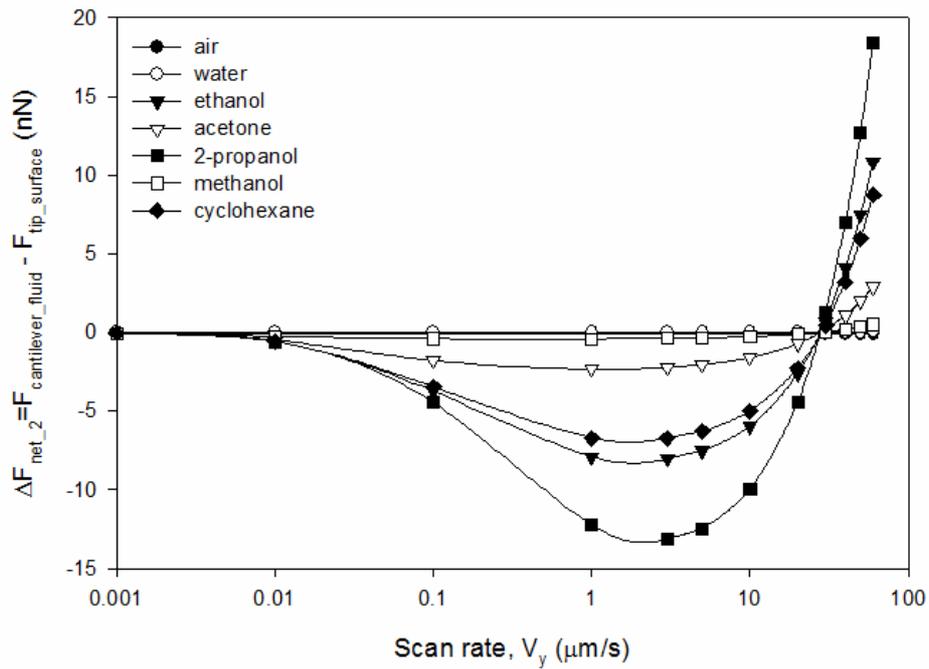


Fig. 6. Difference in the net force for scanning with V_y in different fluids [2].

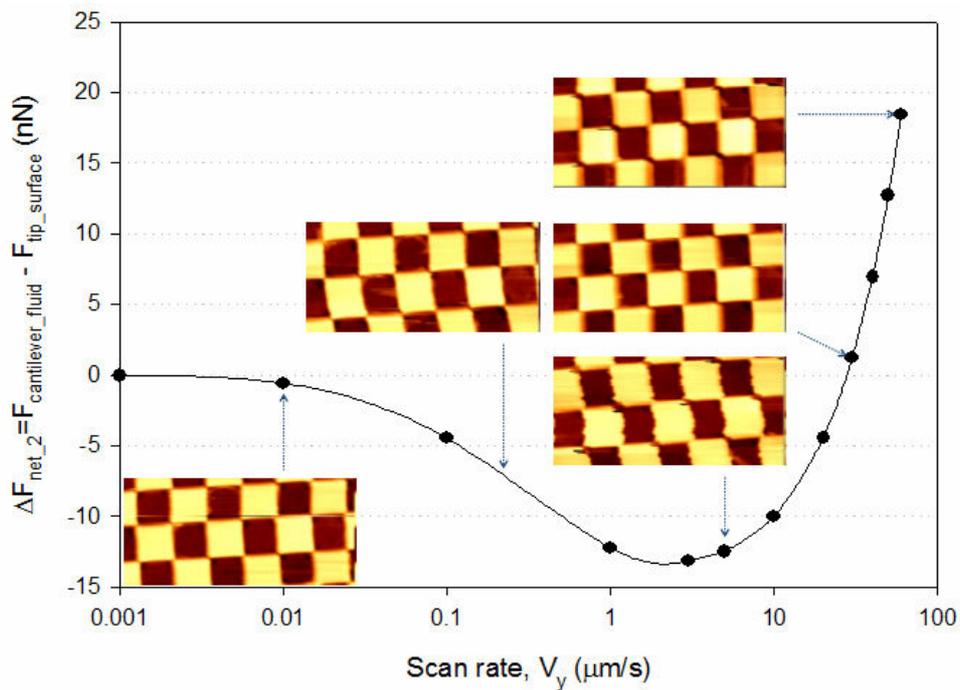


Fig. 7. Calculated difference in the net force for scanning and a scanned image of standard grating sample in 2-propanol [2].

실제로 2-프로판올에서 표준시료에 대한 검증 결과를 살펴보면, 속도를 느리게 했을 때와

특정 속도에 이르게 했을 때 이미지 왜곡이 사라짐을 확인할 수 있다. 또한 너무 빠른 속도에서는 표준시료의 burring이 발생하게 된다.

나가며

이와 같이 reading tool로서의 AFM의 활용분야중에 최근 활발히 연구가 진행되고 있는 액상/승온 개방형 AFM과 액상조건에서 이미지 분석시에 이미지 왜곡을 최소화 하기 위한 이론적 연구결과에 대한 최신 논문을 살펴보았다. 다음 강좌에서는 writing tool로서의 AFM 활용인 AFM lithography에 관하여 논의하고자 한다.

참고문헌

- [1] Y. Kim et al., Appl. Phys. Lett., 88, 173121 (2006).
- [2] Y. Kim et al., J. Phys. Chem. B, 110, 20526 (2006).
- [3] C. R. Hurley and G. J. Leggett, Langmuir, 22, 4179 (2006).
- [4] R. W. Carpick et al., J. Colloid Interf. Sci., 211, 395 (1999).