

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

### - Writing tool로서의 AFM (2) -

광운대학교 화학공학과 김영훈 교수

#### 들어가며

이번 강좌는 writing tool로서의 AFM 활용 중에 anodic oxidation에 관해 집중 조명하고자 한다. 양극산화법은 주로 실리콘 웨이퍼를 이용하여 표면의 산화를 유도한 양극패턴에 주로 활용된다. 또한 표면을 개질한 기질의 특정 영역을 변형시키거나 제거하여 새로운 화학물질 또는 바이오품질의 표면 고정화를 위한 템플레이트로서 활용하는데 본 기술이 이용되고 있다.

#### 양극산화의 원리

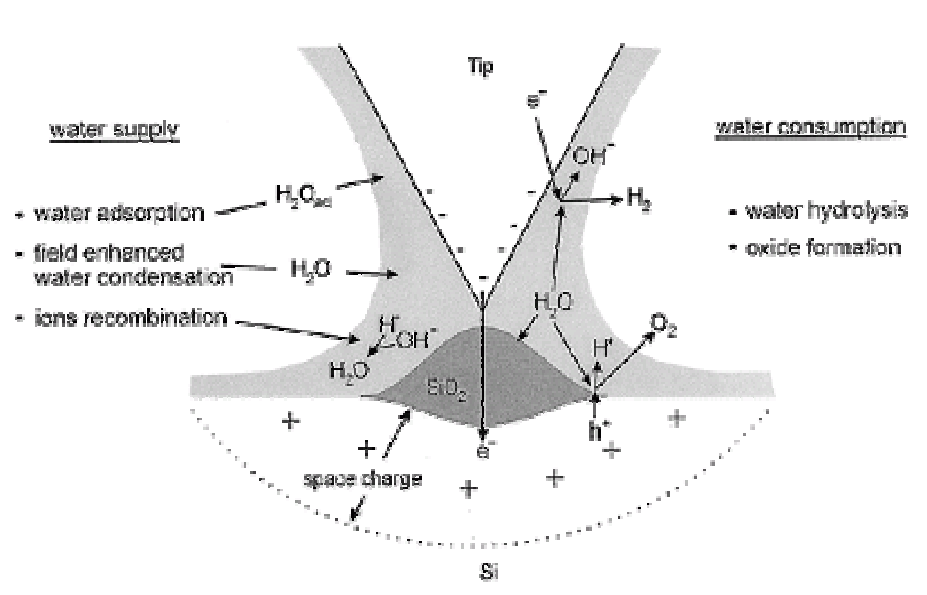
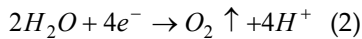
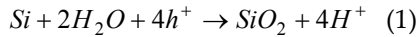


Fig. 1. Schematic representation of specific features of AFM tip-induced local oxidation of silicon [1].

양극산화법은 Fig. 1과 같이 탐침과 시편 사이에 전압을 인가하여 산화되어 성장하는 SiO<sub>2</sub>의 양극 패턴을 유도하는 과정이다. 우선 가장 기본적인 조건은 전자가 탐침으로부터 투과

되어 시편에 도달하기 위한 중간 매개체인 수분이 필요하게 된다. 즉 일정정도의 상대습도가 유지되는 과정에서 시편과 탐침사이의 모세관력에 의해 응축되는 수분을 이용하게 된다. 양극산화반응을 위해서는 수분이 절대적인 요수인 것으로 간주되어 왔다. p-Si에서는 다음과 같은 반응들이 발생한다.

Reaction at the Si surface:



Reaction at the tip:  $4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 \uparrow + 4OH^- \quad (3)$

Reaction in water:  $4H^+ + 4OH^- \rightarrow 2H_2O \quad (4)$

Direct electron tunnelling:  $e^-(tip) \rightarrow e^-(Si) \quad (5)$

Macroscale의 양극산화 반응의 경우 Si 표면에서 발생하는 수소는 국지적인 pH 변화를 야기시키게 된다. 이를 억제하기 위해서는 버퍼 전해질 용액을 사용해야 한다. 그러나 nanoscale의 양극산화반응은 AFM tip (cathode)과 silicon (anode)의 거리가 매우 짧기 때문에, 반응 (1-3)에서 발생한 H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> 이온은 반응(4)에 의하여 재결합하게 된다. 따라서 pH 변화 요인을 무시할 수 있다. 또한 반응 초기에서는 반응(5)와 같은 직접적인 이온의 흐름인 electron tunneling 현상이 발생하여 과전류가 흐르게 된다. 이상의 각 반응을 통하여 물로부터 실리콘의 conduction band로 e-가 이동하거나, 실리콘의 h+가 insulating oxide를 통한 물 분자에게로 이동하게 된다. 상대습도가 높아지면 실리콘 표면에 응축되는 물의 meniscus가 커지게 된다. 이로 인하여 tunneling 되는 전자가 넓게 퍼지는 현상이 발생한다. 성장하는 SiO<sub>2</sub>는 횡축으로 보다 넓게 성장하게 된다.

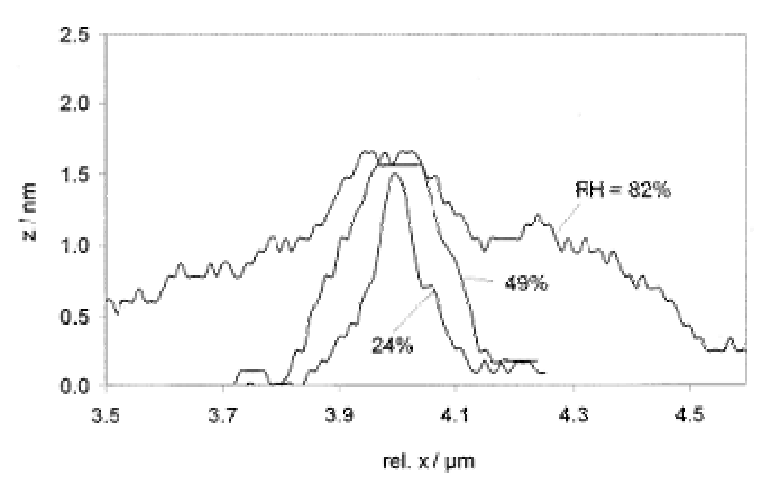


Fig.2. Cross-sections of oxide dots formed by AFM tip-induced oxidation [1].

문헌에서도 보고된 바와 같이 상대습도가 높을수록 횡축 resolution이 감소하게 되어 선폭 조절에 악영향을 주게 된다. 상대습도가 낮을수록 resolution이 개선되지만 동일한 외부전압을 가하고 있기 때문에 Z-축의 높이는 변화하지 않는 결과를 낳게 된다. 상대습도가 굉장히 낮은 3%에서도 양극산화반응이 발생하는 것은, 낮은 상대습도일수록 supersaturation이 되기 위해서는 가해주는 전압이 높아지지만, supersaturation은 induced water condensation를 유도하기 때문이다.

### 양극산화의 응용 (Maoz & Sagiv group)

기존의 유기물 적층 wafer를 이용한 양극산화의 경우, 표면의 유기물을 스캔 속도 향상과 같은 역할로서 사용하여 SiO<sub>2</sub>의 성장과 함께 파괴되는 현상을 보였다. Maoz의 연구에서는 유기물의 말단 부분만을 산화시키거나 선택적으로 환원시켜 다양한 패턴을 구현하였다. 또는 변형된 말단 부분에 또다른 유기물을 적층시키는 연구를 수행하였다[2-10].

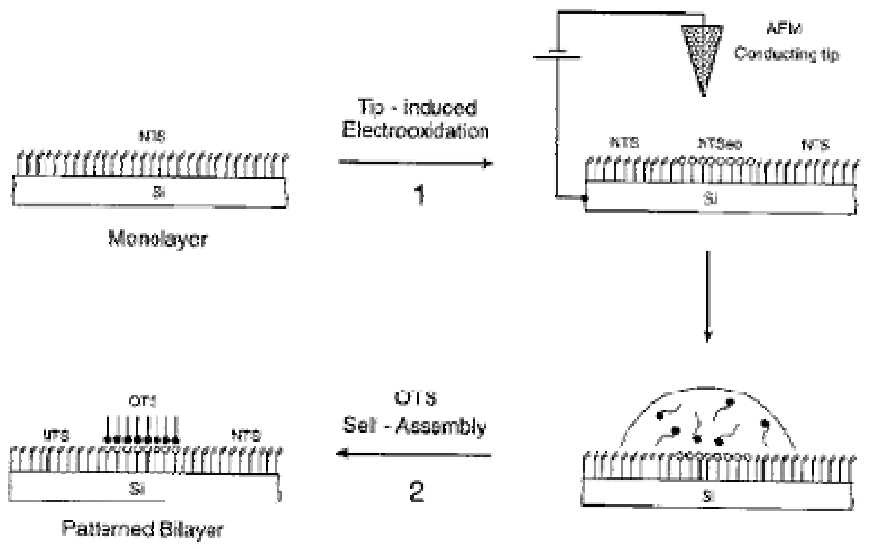


Fig. 3. Two-step nanoelectrochemical patterning.

Fig. 3은 NTS(18-nonadecyltrichlorosilane, CH<sub>2</sub>=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>-SiCl<sub>3</sub>)를 Si(100)에 적층시켜 낮은 전압으로 일부 표면만을 산화시키는 과정이다. 말단의 vinyl group은 electrooxidized NTS가 되어 또다른 적층을 할 수 있게 만든다. 여기에 OTS(n-octadecyltrichlorosilane, CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>-SiCl<sub>3</sub>)를 적층할 수 있다. Fig. 4는 앞서 제시한 방법을 거시적인 개념으로 확장한 것으로, KMnO<sub>4</sub>와 같은 산화제를 사용하여 NTS의 말단을 산화시켜 COOH로 변형시키는

과정을 보인다. 산화하기전의 표면은 hydrophobic하여 friction force가 강하게 나타나는데 반해, 산화되어 COOH로 변형된 말단기는 hydrophilic하여 friction force가 약하게 나타난다. 이는 말단기의 변형을 관찰하는 중요한 방법으로 이용될 수 있다.

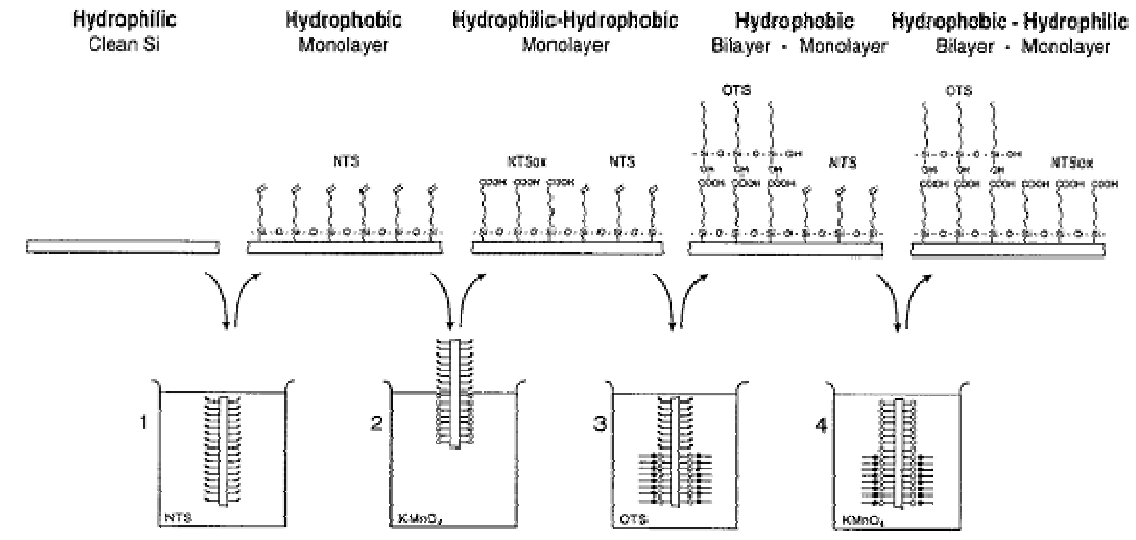


Fig. 4. Dipping procedure to produce a chemically patterned organic surface.

Nanopatterning을 통하여 구현한 다양한 패턴은 그 선폭을 수십 나노미터까지 낮출 수 있는 장점이 있는 반면, 재연성과 input/output을 위한 전극을 만드는 일이 쉽지 않다. Fig. 5는 도선을 연결하기 위한 self-assembled electrode를 만드는 과정으로, 우선 OTS의 말단을 Fig. A에서 제시한 방법으로 선택적으로 말단기만 산화시킨 다음, NTS를 적층시킨다. H<sub>2</sub>S 분위기에서 254 nm의 빛을 쬐이면 말단은 disulphide(-S-S-)와 thiol(SH)으로 변하게 된다. 여기에 Cd<sup>2+</sup>과 H<sub>2</sub>S를 함께 반응시키면 CdS가 anchoring 된다. 이온화경향의 크기에 따라서 HAuCl<sub>4</sub>를 뿌려주면 Au<sup>3+</sup>는 Au<sup>0</sup>로 환원되며, S<sub>2</sub>-는 S<sup>0</sup>로 산화된다. 즉 다음과 같은 반응을 거치게 된다.



밀리미터 크기의 은 전극을 만들기 위하여 Fig. 6의 왼쪽과 같은 방법을 제안하기도 하였다. Ga으로 차폐시킨 상태에서 185 nm 빛을 쬐이면 표면의 유기물이 모두 제거된다. 다시 NTS를 부착시키고 H<sub>2</sub>S와 NaBH<sub>4</sub>를 254 nm 빛 아래에서 반응시켜 말단을 SH로 변형시킨다. 여기에 은 이온을 제공한 다음, 환원제인 NaBH<sub>4</sub>와 Ag enhancer를 이용하여 필름형태의 Ag electrode를 만든다. 나노크기의 전극은 Fig. 6의 오른쪽과 같이 COOH로 변형된 말단에 은이온을 고정화 시킨 다음 N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>를 이용하여 환원시켜 은입자로 만든다.

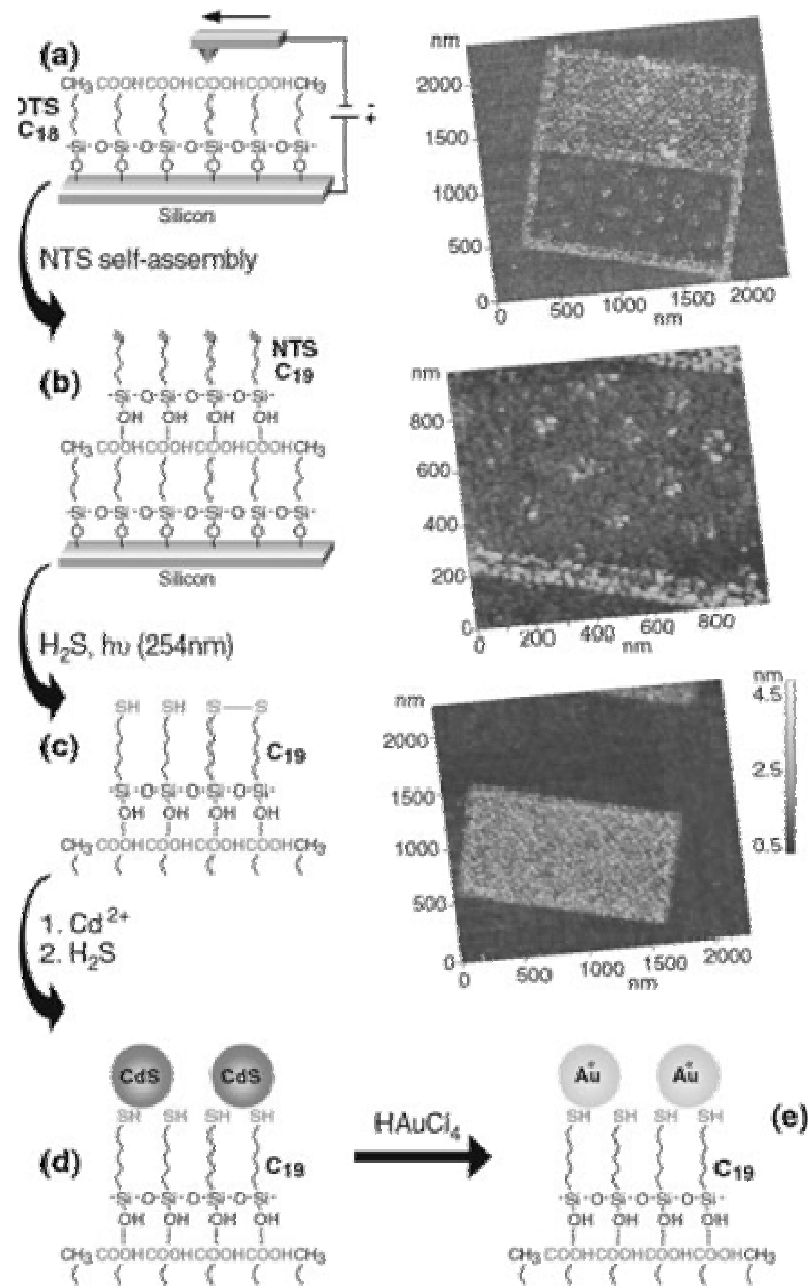


Fig. 5. Hierarchical self-assembly of gold nanoparticles.

은입자의 환원에는 화학적 환원제인  $NaBH_4$ 를 이용하는 방법이 보편적이거나 대면적의 환원에 주로 사용된다. 나노크기의 국소 면적, 또는 라인형태의 silver electrode를 만들기 위해서는 AFM의 전도성 팁에 reductive bias, 즉 팁에는 (+)를 시료에는 (-) 전압을 걸어주어 환원을 유도한다.

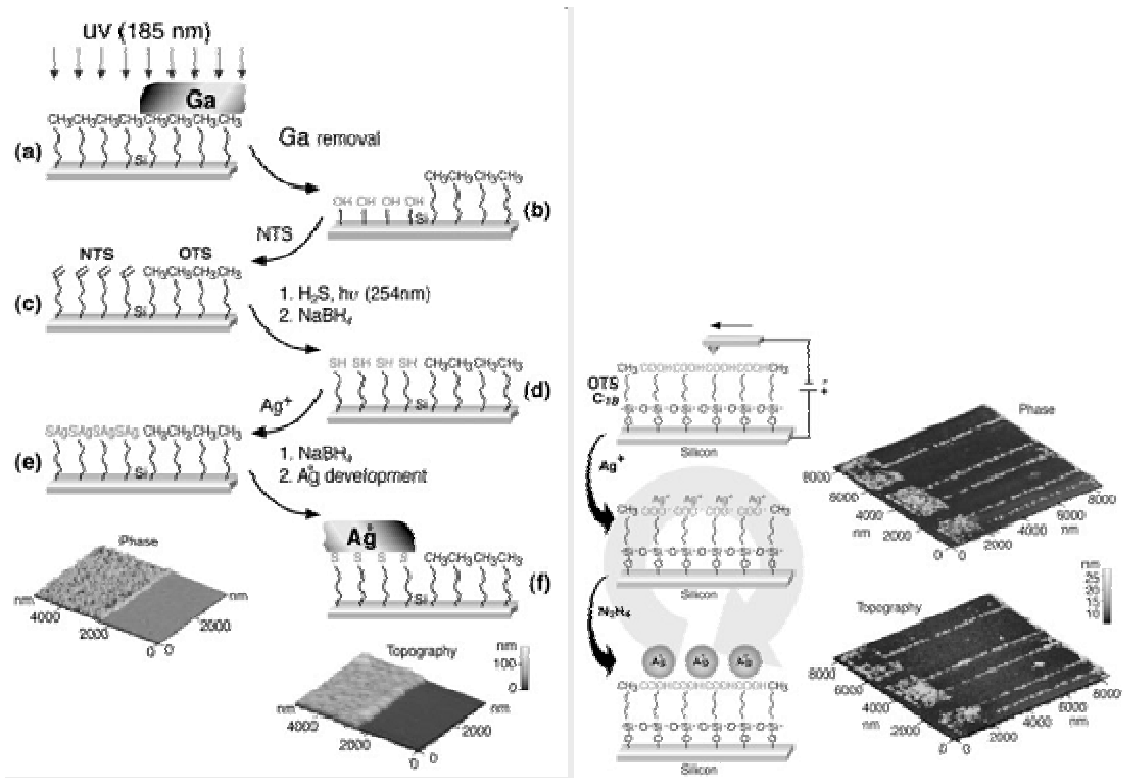


Fig. 6. Silver contact electrode of (left) millimeter size, and (right) nanometer size.

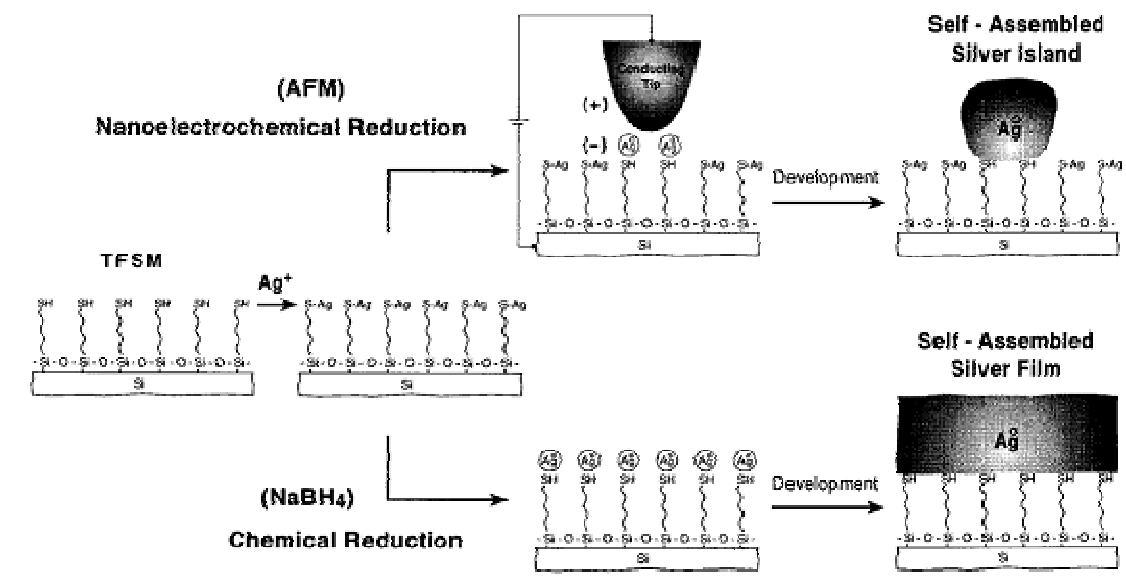
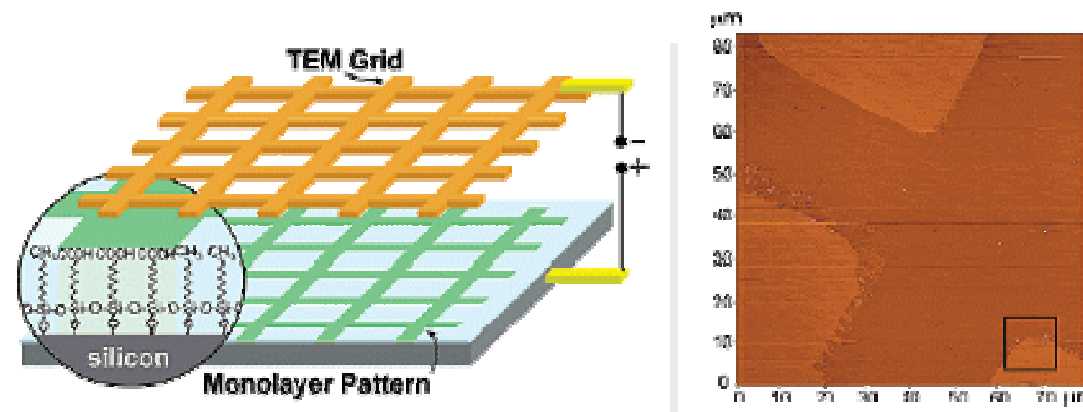


Fig. 7. Site-defined self-assembly of silver metal.

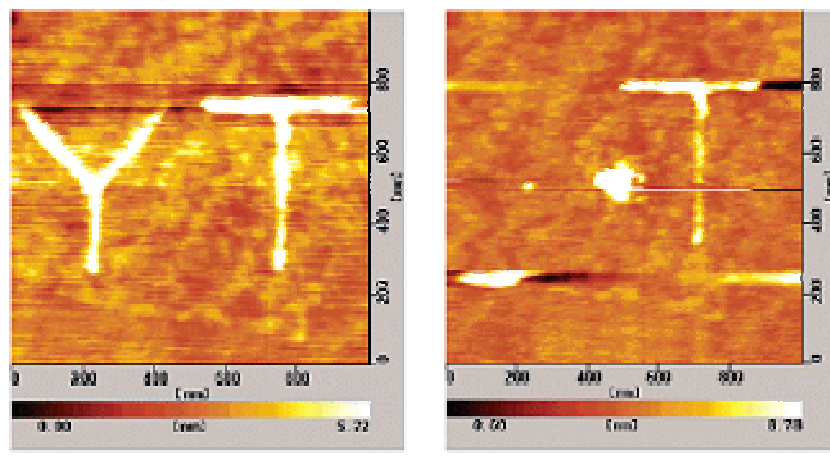
## 양극산화의 응용

Nanolithography to the micrometer dimension range [11]



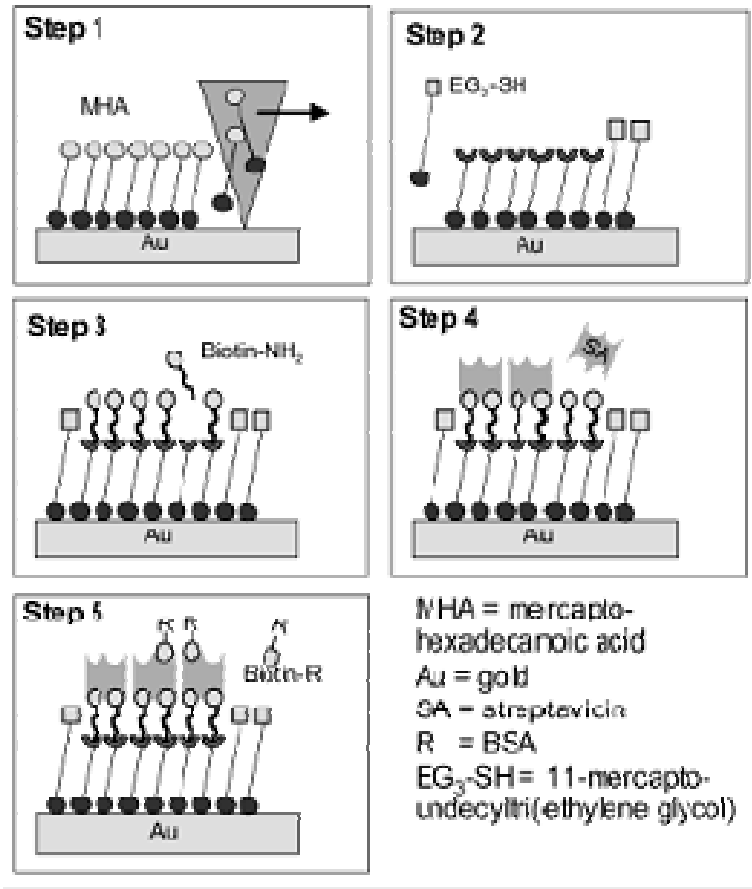
OTS/Si substrate에 TEM grid를 정치시킨 뒤, 양극산화 반응을 유도하였다. Si wafer의 hydrophobic surface는 양극산화에 의하여 polar, hydrophilic surface로 변하게 된다. 이 과정에서는 기존의 양극산화에서 가해지는 전류값인 pA가 아닌 150-300  $\mu$ A가 측정되었다. 이러한 새로운 방법을 이용하여 나노크기의 패턴화에서 밀리미터 크기의 패턴화까지 자유롭게 구현할 수 있을 것으로 간주된다.

Nanopatterning of oxygen molecules on TiO<sub>2</sub> surface [12]



n-type TiO<sub>2</sub>(110)을 -5.0 V로 스캔하였을 경우, TiO<sub>2</sub> 표면에 선택적으로 산소분자가 흡착되어 스캔 영역의 산소분자 패턴화가 가능하다. 스캔에 의하여 흡착된 산소분자는 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>로서 표면을 negative charge를 띄게 만들며 이는 UV하에서 쉽게 제거된다. 상기 그림의 오른쪽이 UV irradiation을 통해 "Y" 문자를 제거한 이미지이다. 본 논문의 의의는 양극산화 과정에서 산소분자의 흡착가능성을 보인 결과이다.

Molecular recognition-mediated fabrication [13]

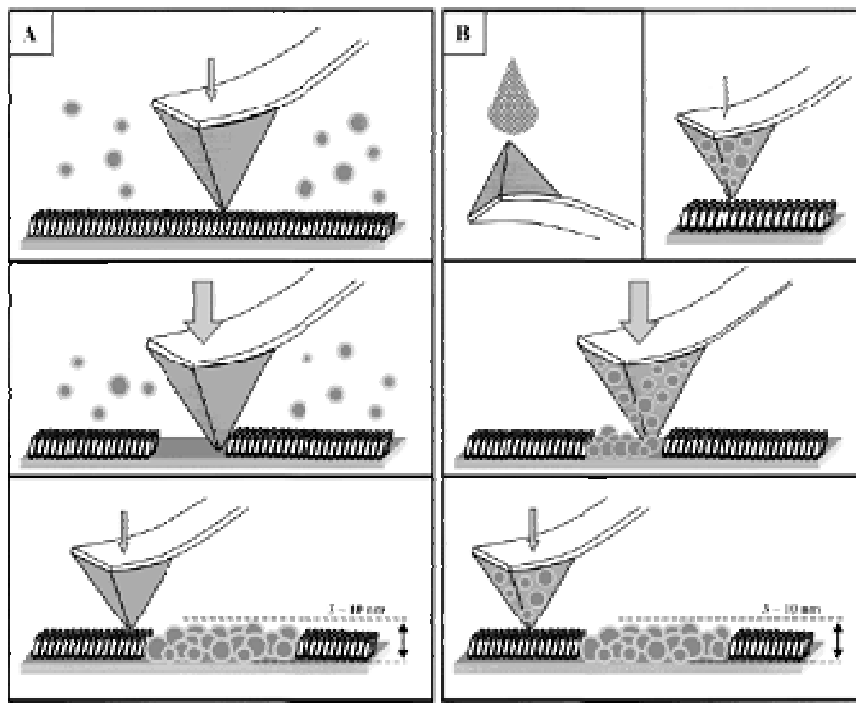


분자인식 방법과 soft lithography의 일종인 dip-pen lithography를 통하여 MHA의 monolayer를 제조한 뒤, streptavidin-biotin system을 구축하였다. 이는 molecular recognition의 원리를 이용하여 특정 패턴을 구성할 수 있는 방법으로, 본 논문에서는 단순히 패턴화의 일환으로 설명하고 있으나, 향후 AFM-LB-SAM을 이용한 분자인식 기능성막 제조와 같은 연구에 응용가능하리라고 본다.

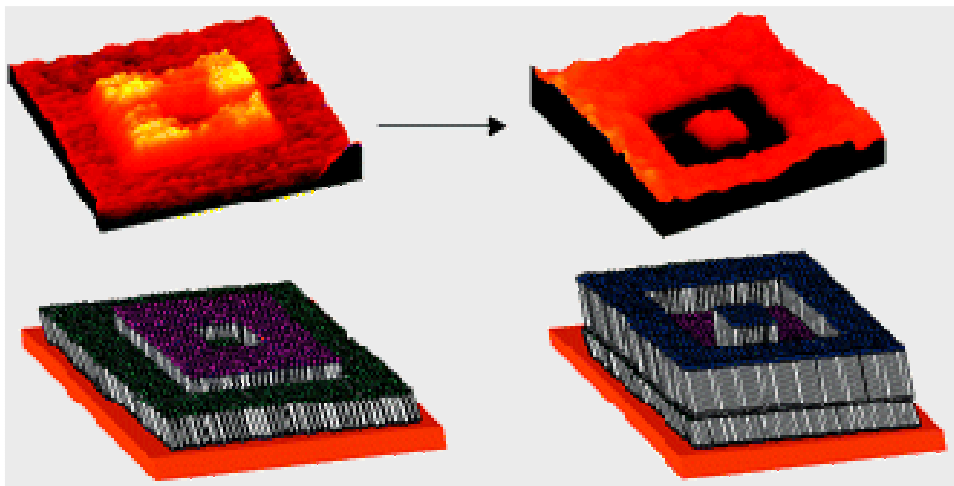
Positioning of nanoparticles on surfaces [14]

Au nanoparticle을 alkanethiol과 alkanedithiol로 표면 개질을 시킨 후, S-Au chemisorption을 유도하여 원하는 표면에 패터닝시키는 것이다. 방법 A는 high force에서 nanoparticle을 함유된 용액에서 AFM을 이용한 nanoshaving이며, 방법 B는 dip-pen lithography와 같이 팁에 nanoparticle이 함유된 용액을 묻혀서 low force에서 SAM matrix를 제거하는 것이다. 이와 같은 방법을 통하여 nanoparticle-based nanodevice 제조를 할 수 있다.

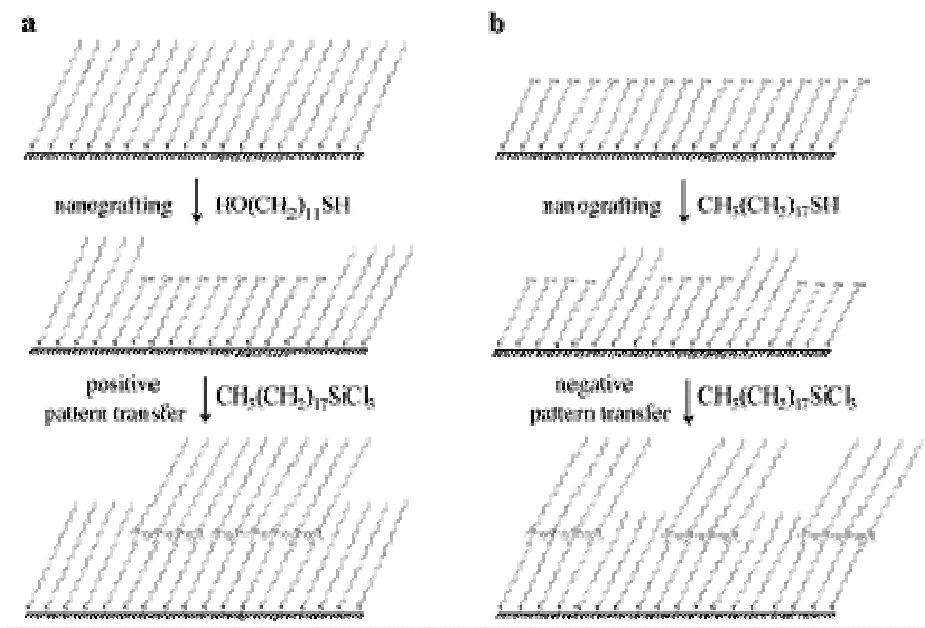




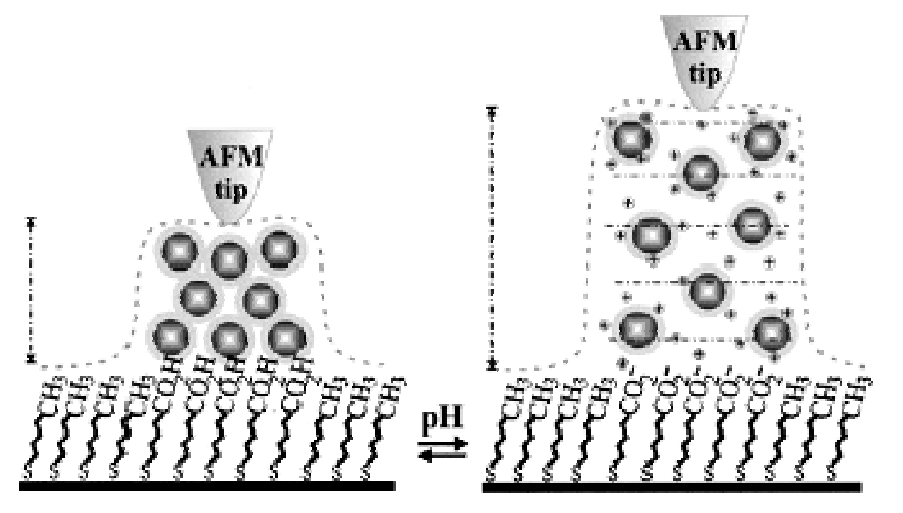
Nanografting: positive and negative pattern [15]



MUD ( $\text{HO}(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ )와 ODT ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$ )의 SAM substrate를 이용하여 각각 양각, 음각 패턴화를 이루었다. ODT나 MUD가 포함된 용액내에서 AFM tip을 이용하여 nanoshaving을 실시한 다음, 원하는 유기물의 grafting을 유도한다. 방법 a는 ODT/SAM-MUD-OTS 과정을 통한 positive pattern이며, 방법 b는 MUD.SAM-ODT-OTS 과정을 통한 negative pattern의 구현이다.



Application: pH sensing with AFM [16]



Alkanthiol이 deposition된 SAM/Au substrate를 UV 조사하여 Au nanoparticle과 결합할 수 있는 COOH 말단기를 지니게 한다. 여기에 Au nanoparticle을 고정시키면, COOH 말단 기능기의 pH에 따른 hydrogen bonding의 변화로 pH sensing이 가능하다. 실제로 pH 2에서는 10.8 nm이었던 Au nanoparticle cluster의 높이가, pH 7에서는 20.1 nm, pH 11에서는 24.4 nm를 나타내었다.

## 나가며

이상과 같이 AFM의 또 다른 활용분야인 writing tool로서의 기능을 살펴보았다. 현재 SPL 기술은 어느정도 완성된 기술이지만, 대면적 패턴이 불가능하다는 문제점이 있어서 상용화는 힘들다고 본다. 그러나 나노수준의 국소영역에서의 특성 분석 및 표면 개질이 가능하기 때문에 미세전자소자나 센서의 구축에 반드시 필요한 기술 영역으로 간주되고 있다.

## 참고문헌

- [1] H. Bloëß et al., *Electrochimica Acta*, 47, 335 (2001).
- [2] S. Hoepfener et al., *Adv. Mater.* 2002, 14(15), 1036.
- [3] S. Liu et al., *Nano Letters* 2002, 2(10), 1055.
- [4] S. Hoepfener, et al., *Nano Letters* 2003, 3(6), 761.
- [5] R. Maoz and J. Sagiv, *Adv. Mater.* 1998, 10(8), 580.
- [6] R. Maoz et al., *Supramolecular Science* 1995, 2, 9.
- [7] R. Maoz et al., *Adv. Mater.* 2000, 12(6), 424.
- [8] R. Maoz et al., *Adv. Mater.* 1999, 1(1), 55.
- [9] R. Maoz et al., *Adv. Mater.* 2000, 12(10), 725.
- [10] R. Maoz et al., *Nature* 1996, 384(14), 150.
- [11] *Nano Letters*, 3(6), 761-767, 2003; *Adv. Mater.*, 12(6), 424-429, 2000.
- [12] *Nano Letters*, 2(9), 925-927, 2002.
- [13] *Nano Letters*, 2(11), 1203-1207, 2002.
- [14] *Nano Letters*, 3(3), 389-395, 2003.
- [15] *Nano Letters*, 2(9), 937-940, 2002.
- [16] *Nano Letters*, 1(10), 575-579, 2001.