

# AFM을 이용한 고분자 연구

인 교 진

## 1. 서 론

AFM(atomic force microscope)은 1986년 Binnig, Qiate 그리고 Gerber에 의해 발명되었다.<sup>1,2</sup> AFM이 보급된 이후 짧은 기간임에도 불구하고 현재 AFM은 물질의 표면연구에 있어 획기적인 도구로서 광범위하게 사용이 되고 있다. AFM을 통하여 물질표면의 구조에 대한 입체적인 정보뿐만 아니라, Angstrom 단위까지의 표면의 원자배치를 아주 간단한 방법으로 파악할 수가 있다.

AFM은 시료의 표면을 처리하지 않고 자연 상태 그대로 관찰이 가능한 장점이 있다. 특히 AFM은 수용액상의 고체물질의 표면도 관찰이 가능하므로, 종래의 방법으로 분석하기가 어려웠던 각종 생물학적 시료와 같은 유연한 시료의 표면분석에 특히 유용하게 응용이 되고 있다.

AFM을 비롯한 SPM(scanning probe microscopy)의 원리, 그리고 이들 기기를 이용한 초기의 고분자연구에 대하여는 이미 1992년도 본 학회지의 3권에 발표한 바가 있으므로 그를 참고하기 바란다.<sup>3</sup> 본 기기분석 강좌에서는, 이미 발표한 내용에 이어, AFM 또는 STM을 이용한 고분자 연구의 최근 동향에 대하여 소개하고자 한다.

### 1.1 AFM의 원리

AFM 또는 STM(scanning tunneling microscope) 등은 tip이라고 부르는 작고 날카로운 침을 물질표면에 2차원적으로 주사(scanning)하며 각 표면위치에서의 정보를 전달받아, 3차원적인 표면 정보를 얻는다.<sup>4</sup> AFM, STM 등과 같이 tip을 scanning하며 분석하여 표면정보를 얻는 기기를 통칭하여 SPM이라고 부르기도 한다. AFM은 물질 각 표면의 높이에 대한 정보를, STM은 각 표면에서의 tunneling current를 측정한다. 이와 같이

얻어진 각 표면의 3차원적인 디지털 정보는 개인용 컴퓨터에 입력되어 처리된다. 한 표면의 정보는 대개 1M bite 이하로 개인용 컴퓨터로도 충분히 처리할 수가 있다. 컴퓨터를 이용하여 3차원적인 구조에 대한 입력된 정보를 모니터에 화상으로 나타낼 뿐만 아니라, 각종 프로그램을 이용하여 정보의 분석을 할 수가 있다. 다음과 같이 컴퓨터에서 일반적으로 행하는 데이터의 처리의 예가 있다. (1) 화상을 filtering함으로 잡신호(noise)를 제거하여 보다 선명한 화상을 얻기도 한다. (2) 시료 표면의 높이에 대한 정보를 처리를 함으로 높낮이 분포에 대한 통계적인 정보를 파악할 수 있다. (3) 화상을 Fourier 전환하여 회절패턴을 얻을 수가 있다. 이를 통하여 표면의 규칙적인 구조와, 그 분포, 배향성, 그리고 결정 구조 등을 확인할 수가 있다.

그런데 SPM의 데이터에는 filtering과 같은 데이터 처리과정, 그리고 관찰하는 과정에서 시료의 실제구조와 다른 인위적인 구조를 보여주는 artifact가 포함될 수 있으므로 주의할 해야 한다. Tip의 형태, 시료기반, 또는 이 물질 등이 artifact로 작용하는 경우도 있다.



인교진

1980 한양대학교 공업화학과(학사)  
 1982 한양대학교 공업화학과(석사)  
 1990 일본 Kyoto Univ.(공학박사)  
 1982~ KIST 고분자부(연구원)  
 1986  
 1990~ 미국 Univ. of California  
 1993 (Post-Doc.)  
 1993~ 단국대학교 고분자공학과  
 1995 (전임강사)  
 1995~ 강원대학교 화학공학과  
 현재 (조교수)

### Study of Polymeric Materials Using AFM

강원대학교 화학공학과(Kyo Jin Ihn, Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea)

## 2. 표면구조의 분석

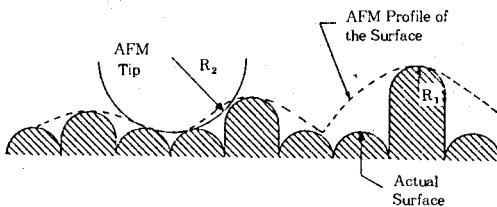
### 2.1 Tip 모양과 표면 거칠기의 분석

표면의 거칠기(roughness)는 닳는 속도, 표면의 광산란, 접착 등에 영향을 준다. 표면의 거칠기를 측정하는 일반적인 기기는 surface profilometer이다. 이것은 tip이 물질표면을 스캔하는 동안 수직인 방향으로 움직이는 정도를 측정한다. 사용하는 tip 말단의 반경은  $1\ \mu\text{m}$ 보다 크며, 1차원적인 선상의 높이에 대한 정보를 제공한다. AFM은 tip 말단의 반경이  $400\ \text{\AA}$  이하로 매우 작으며, 3차원적인 정보를 얻을 수가 있다. AFM의 화상과 tip과의 관계에 대한 연구는 다수 있다.<sup>5-7</sup> AFM에 의한 거칠기의 측정시 tip의 모양에 따른 체계적인 연구가 Westra와 Thomson에 의해 보고되었다.<sup>8</sup> 그들은 tip 말단의 반경과 표면 거칠기의 여러 함수들과의 관계를 측정하고 계산하여 분석하였다. Tip 말단의 크기의 변화에 의해 수직거칠기보다 수평의 거칠기에 보다 큰 영향받음을 확인하였다. AFM에서 tip의 형태와 시료표면 구조와의 관계를 나타내는 예를 **그림 1**에 나타내었다.<sup>8</sup> AFM의 궤적은 실제 표면의 구조를 나타내고 있지는 않지만, 대개의 표면 모양을 따르고 있다. 표면구조와 AFM 데이터의 변형은 표면에 대한 tip의 상대적인 날카로운 정도, 그리고 표면의 모양에 달려 있다.<sup>8</sup>

Tip의 모양에 의한 AFM에 의해 얻어진 표면형태에 대한 데이터의 변형은 일찍이 1990년에 Patil 등에 의해 보고되었다.<sup>9</sup> 그들은 피라미드 형태의 질화규소( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) tip을 사용하여, 라멜라 평면에 수직인 라멜라의 측면이 기울어지게 나타나는 현상을 보고하였다.

그런데, 이와 같이 시료의 표면에 닿는 tip의 크기가 원자단위에서 보면 매우 커다란데, 어떻게 표면의 원자위치까지 파악할 수 있는가 하는 의문점이 있다. 이에 대한 명확한 해석은 아직 되어 있지 않으나, 대개 tip 말단에 원자단위의 돌출부분이 존재하며 이것이 시료표면과 닿아 원자단위까지 해상력을 제공한다고 알려져 있다.

Tip에 관한 많은 연구로 성능이 우수한 tip이 개발되어 있다. 날카로운 tip의 제조에 대한 잘 요약된 총설이



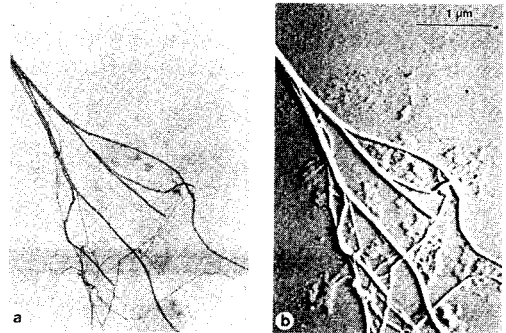
**그림 1.** A simulation of an AFM tip scanning over the surface of a columnar thin film.<sup>8</sup> The AFM profile does not represent the real surface, but mimics the expected surface of a columnar thin film.

Melmed에 의해 보고되었다.<sup>10</sup>

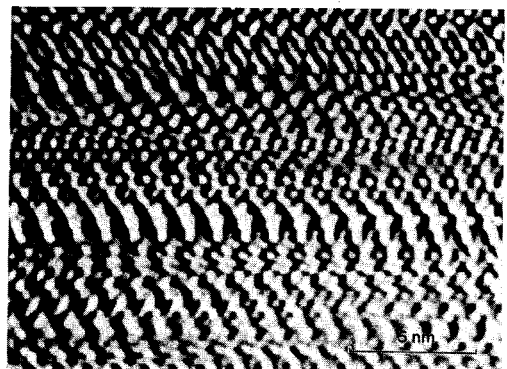
### 2.2 고분자시료의 형태관찰

AFM의 장점은 시료표면의 분자배향 등 고분해능의 표면정보를 쉽게 얻을 수 있다는 것이다. AFM을 이용한 연구결과의 보고는 다수 있으며, 예를 들면, i-PP,<sup>11,12</sup> PE,<sup>13-17</sup> 기타 고분자,<sup>18-21</sup> 파라핀계 시료<sup>22-26</sup> 등이 있다. 이들의 공통된 결론은 표면구조를 살펴보는 데는 종래의 TEM보다도 간단하게 높은 해상도의 화상을 얻을 수 있다는 것이다.

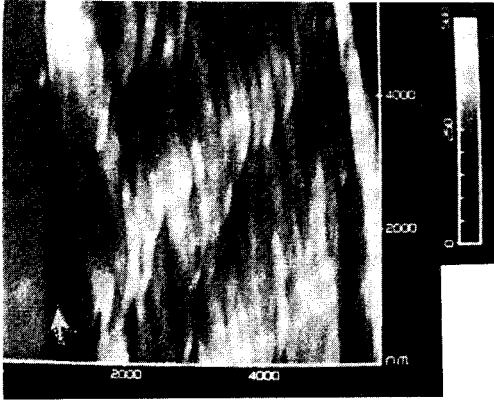
Hanley 등이 발표한 *Valonia ventricosa* 셀룰로오스 microfibril의 TEM 사진과 AFM 사진을 **그림 2**에 나타내었다.<sup>27</sup> 두 개의 사진의 비교로부터 같은 부분의 사진임을 알 수가 있다. AFM상은 TEM에서 잘 보이지 않는 자세한 부분까지 보여주고 있다. 그런데 AFM상에서의 microfibril의 두께가 TEM에서보다 훨씬 두꺼운 것처럼 보인다. 이것은 tip의 모양과 시료의 입체적인 형태에 의한 영향임을 알 수 있다. Microfibril의 AFM 고분해능 사진을 **그림 3**에 나타내었다.<sup>27</sup> Microfibril 축방향으로



**그림 2.** (a) TEM micrograph and (b) AFM micrograph of *Valonia ventricosa* cellulose microfibrils on carbon-coated copper grids.<sup>27</sup>



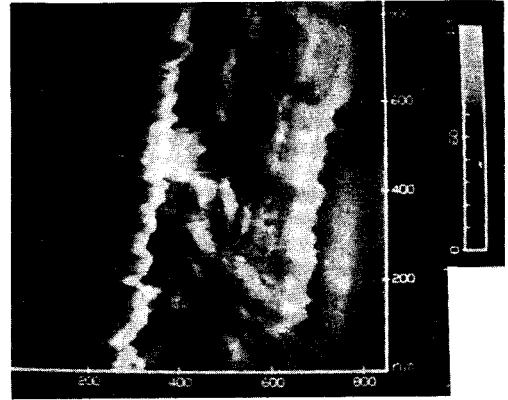
**그림 3.** Two-dimensional fast Fourier transform AFM micrograph of the surface of *Valonia ventricosa* cellulose microfibril on mica.<sup>27</sup> The fiber axis, hence the cellulose chain direction, is horizontal.



**그림 4.** AFM image of a longitudinal section of a Kevlar 49 fiber.<sup>28</sup> The fibrillar structure of the fiber can be clearly observed. The more densely packed skin and the rippling, interlocking core fibrils are clearly distinguished. The arrow points along the fiber axis.

1.07 그리고 0.53 nm의 주기가 확인되었는데, 이것은 각각 섬유축 주기와 포도당의 주기에 해당된다고 저자들은 해석하였다. 그리고 섬유축에 수직인 방향으로 부분적인 주기가 존재하며, 장거리 질서도가 낮은 것을 확인하였다. 또한 Hanley 등은 AFM화상이 tip의 scan속도에 크게 영향 받음을 알았다.<sup>27</sup>

Kevlar<sup>TM</sup> 섬유의 내부구조를 AFM으로 연구하여 고강력섬유의 구조와 물성의 관계에 대한 새로운 견해를 밝힌 논문이 Li 등에 의해 보고되었다.<sup>28</sup> Kevlar<sup>TM</sup>는 poly(p-phenylene terephthalamide) (PPTA)의 상품명이다. Li 등은 PPTA섬유를 예폭시 수지에 고정된 후, 섬유축에 평행한 방향 또는 45° 각도로 절단하여 AFM으로 관찰하였다. **그림 4**에 보인 바와 같이 절단한 섬유는 전형적인 skin-core 형태를 나타내며, 100 nm~1 μm 두께의 skin층이 측정되었다.<sup>28</sup> Core영역에서는 각각의 100-200 nm 직경의 fibril들이 존재하며, 이들이 서로 잘려져 있는 구조(interlocking)를 하고 있음을 확인하였다. 이러한 잘려져 있는 fibril들의 구조 그리고 강한 skin층의 존재가 PPTA의 강한 물성을 나타내게 하는 요인임을 알았다. 그리고 그들은 45° 각도로 절단하여 얻은 시료의 AFM상인 **그림 5**에서 200 nm~300 nm 범위의 길이의 밴드(band) 구조를 발견하였다. 사용한 시료의 중량평균분자량은 약 40,000이며, 평균 사슬길이는 약 210 nm에 해당한다. 저자들은 섬유의 core에 존재하는 단층과 같은 밴드의 말단이 분자결정의 말단영역에 해당하며, 이러한 구조가 기계적물성의 가장 큰 약점으로 작용할 것이라고 해석하였다.<sup>28</sup> Smith와 Termonia는<sup>29</sup> 동역학적인 계산 결과로부터 분자결정에 존재하는 분자 말단의 엉킴구조의 존재가 에너지적으로 안정할 것이며, 이것이 인장강도를 저하시키는 원인이 될 것이라고



**그림 5.** AFM image of a 45° section of a Kevlar 49 fiber.<sup>28</sup> Bands of segmented fibrils of approximately 200-300 nm in length and 20-30 nm in diameter are observed. The fibrils appear to be fractured at specified planes along the axis, resulting in the observed bands. The length of the bands may be related to the size of the molecular crystallites.

하였다. Li 등의 연구는 이러한 예측을 지지하는 결과를 AFM 관찰을 통하여 보여주었다고 할 수 있다.

한편 Singfield 등은 광학활성체를 포함하고 있는 R과 S형의 poly(epichlorohydrin) 구정의 형태를 AFM으로 관찰한 연구결과를 보고하였다.<sup>30</sup> 이들 시료로부터 banded 구정의 중심으로부터 진행되는 뚜렷한 링의 형태를 직접 관찰할 수 있었으며, 이들 구정이 고분자의 광학활성에 따라 좌측 또는 우측의 나선 형태를 하고 있음을 알았다. 그런데, R과 S형을 동등하게 혼합하여 제조한 구정은 나선형을 보이지 않았다. AFM의 연구결과를 기초로 하여 구정에 존재하는 라멜라의 배향에 대하여도 고찰하였다. 이러한 Singfield 등의 연구는 AFM의 표면구조 분석에 매우 유용하다는 사실을 보여주는 결과이며, 흥미 있는 연구결과라고 할 수 있다. 고분자 구정에 대하여는 대개 광학현미경 또는 TEM을 이용하여 연구가 실시되어 왔다. 구정의 구조 및 성장메카니즘에 대하여는 아직 밝혀지지 않은 부분이 많이 있는데, AFM 또한 유용하게 이용될 수 있는 가능성을 제시하였다.

### 3. STM을 이용한 고분자 연구

일반적으로 고분자는 전기전도성이 매우 낮기 때문에 STM으로는 표면구조의 관찰이 불가능하다. 이러한 고분자의 표면을 탄소 또는 백금을 코팅하여 전도성을 부여한 다음 STM으로 표면구조를 관찰한 보고를 종종 발견할 수 있다.<sup>31,32</sup> 그런데 전기전도성 고분자의 경우에는 표면에 전도성 물질을 코팅하지 않고 직접 STM으로 관찰할 수 있으며, 이를 이용한 연구보고가 다수 있다.<sup>33-40</sup>

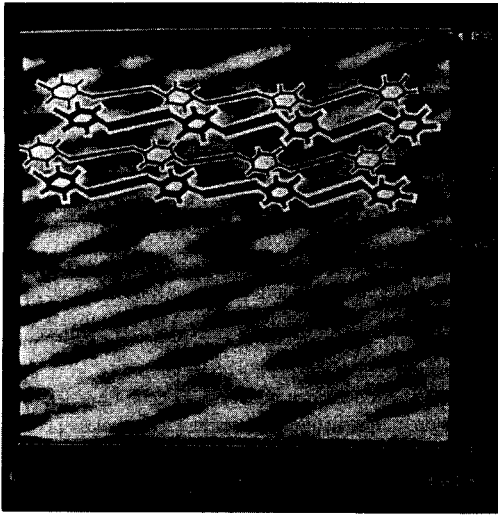


그림 6. STM image of perchlorate-doped polyaniline free-standing film.<sup>41</sup> The STM image was obtained with a tip bias of 75 mV and tunneling current of 1.20 nA.

전도성고분자의 여러 연구결과 중 최근에 주목을 받고 있는 폴리아닐린에 관한 STM 연구결과를 소개하겠다.<sup>41</sup> 폴리아닐린의 전기전도성의 화학조성 그리고 구조와의 관계를 규명하고자 하는 많은 연구가 있었으나, 별크시료는 무정형이고 대부분의 용매에 불용이기 때문에 많은 어려움을 겪어왔다. Bai 등은<sup>41</sup> perchlorate로 도핑한 폴리아닐린을 STM으로 관찰하여, molecular mechanics에 의한 에너지 계산으로 얻은 모델과 비교하였다. 그림 6에 perchlorate로 도핑한 폴리아닐린의 STM상을 나타내었다.<sup>41</sup> 사진에서 타원형의 밝은 부분은 폴리아닐린에 존재하는 벤젠고리이며, 사진에서와 같이 폴리아닐린은 이중층상구조를 나타냄을 알 수 있다. 에너지 계산에 의해 얻은 모델을 그림에 함께 나타내었다. 에너지 계산결과 벤젠고리사이의 거리가 1.07 nm이며 이는 AFM 사진에서도 잘 일치한다. 따라서 도핑에 의하여도 주쇄의 길이가 변하지 않음을 알았다. 또한 에너지 계산에 의한 분자사이의 거리는 0.38 nm이나, 실측한 거리는 약 0.6 nm이다. 이는 도핑한 폴리아닐린 분자는 perchlorate 이온이 폴리아닐린의 질소와 결합하고, 따라서 분자간격이 넓어진 것으로 저자들은 해석하였다.<sup>41</sup>

#### 4. 이성분계 고분자의 구조분석

##### 4.1 화학적 성질의 차이를 이용한 상분리구조의 관찰

AFM을 이용하여 고분자 시료의 표면의 돌출된 형태(topography)뿐만 아니라, 이성분계 시료의 화학적성질의 차이에 따라 tip과 시료와의 상호작용이 다른 점을 이

용하여 표면구조를 분석한 연구보고가 있다.<sup>42-47</sup> Krausch 등은 PMMA와 PS의 얇은 필름에서 두 물질의 화학적 성질의 차이에 의한 friction과 stiffness의 차이가 있음을 발견하였으며, 이러한 성질을 이용하여 AFM의 상분리 화상을 얻을 수가 있었다.<sup>42</sup> 또한 두 고분자의 용액으로부터 제조한 필름은 용매가 증발할 때 spinodal decomposition합이 알려져 있는데, Krausch 등은 위에 언급한 두 고분자의 성질의 차를 이용하여 domain 구조를 확인하였다.<sup>42</sup>

Park 등은 친수-소수성을 동시에 갖고 있는 고분자의 표면구조를 AFM과 X-ray photoelectron spectroscopy를 이용하여 분석하였다.<sup>44</sup> 저자들은 물 또는 n-헥산 등으로 처리하면 표면이 친수 또는 소수성 물질로 변하는 것을 알았고, 또한 표면의 거칠도(roughness)도 변화함을 확인하였다.

Ferroelectric 무기 결정성물질이며, domain 구조를 가지는 시료를 AFM을 이용하여 연구한 사례가 Gruberman 등에 의해 보고되었다.<sup>46</sup> 저자들은 전도성의 cantilever를 이용하여 tip과 기반의 전극사이에 전압을 변화시켰다. 이와 같이 시료에 전압을 가함으로써 ferroelectric 결정의 극성을 바꾸는 것이 가능하였다. 아울러 ferroelectric domain의 핵형성, 성장 그리고 상호작용 등을 연구하였다.

##### 4.2 Elastomer-coagulant 블렌드의 구조

고분자와 저분자량 물질이 섞여 있는 시료의 구조를 확인하는 것은 용이하지가 않다. 광학현미경은 분해능이 낮아서 미세구조가 구분되지 않으며, SEM의 경우에는 진공상태에서 관찰하므로 저분자량 물질이 휘발하여 관찰하기가 곤란하다. Dikland 등은 에틸렌-플로필렌 공중합체(EPM) 그리고 과산화 가교반응하기 위하여 첨가되는 저분자량 물질인 triethyleneglycoldimethacrylate이 이루는 미세구조를 AFM을 이용하여 관찰한 연구결과를 보고하였다.<sup>45</sup>

##### 4.3 블록공중합체의 분석

AFM은 tip을 주사(scan)하는 동안 시표표면이 tip에 미치는 작은 힘을 측정한다. 접촉상태(contact mode)에서 관찰하는 경우가 많이 있는데, 이 경우에 고무탄성체와 같은 연약한 시료는 변형을 일으키기 쉽다. 이러한 현상을 방지하기 위하여, tip을 지지하고 있는 cantilever를 진동시켜 시표표면을 매우 가볍게 그리고 짧은 시간동안 접촉하는 기술 즉 tapping mode를 이용하기도 한다. 이때 진폭과 진동수의 변화를 측정함으로써 시료의 표면구조를 확인할 수 있다. 그림 7에 van den Berg 등에 의하여 보고된 styrene-butadiene-styrene(7.2-34-7.2 몰비) 공중합체의 tapping mode에서 관찰한 AFM 사진을 나타내었다.<sup>43</sup> 사진에서 어두운 부분이 스티렌의 영역이다. 사진에서 열처리에 의해 라멜라의 구조가 변화함

## 5. LB 막의 연구

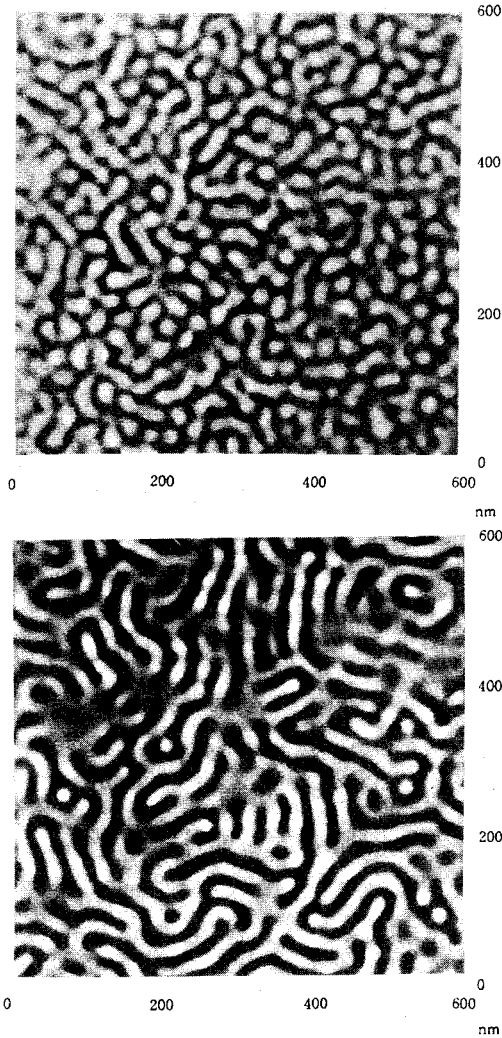


그림 7. AFM image of the surface morphology of triblock copolymer before annealing (a) and after annealing for 2 weeks (b).<sup>43</sup> The dark structures represent the styrenic component. Annealing leads to a better developed domain structure.

을 확인할 수 있다. 또한 표면의 높이도 변화하였는데, 이것은 유리전이온도 이상에서 고무상 영역이 확장되어 밖으로 튀어나온 것으로 생각할 수 있다.<sup>43</sup> 저자들은 이외에도 공중합체의 종류와 그 비율에 따라 미세 구조가 변화함을 확인하였다.

Tri-블록공중합체의 구조를 파악하는 것은 기계적 물성을 해석하는데 매우 중요하게 사용된다. 블록공중합체의 구조를 확인하는데 주로 사용되는 방법은, 시료를 RuO<sub>4</sub> 또는 OsO<sub>4</sub>로 염색한 다음 초박막절편 (ultramicrotomy) 필름을 제조한 후 TEM으로 관찰하는 방법이다. 그런데 본 저자들의 연구처럼 AFM을 이용하면 매우 간단한 방법으로 미세상분리 구조를 확인할 수 있음을 알 수 있다.

LB법으로 매우 얇으며 2차원적으로 규칙적인 유기 분자 필름을 제조할 수 있다. 이들은 대개 물성이 약하기 때문에 LB 필름을 제조한 다음에 증합을 하는 경우가 많다. LB 필름은 분자적으로 규칙적인 구조를 갖고 있기 때문에 분자전자, 광전자, 비선형광학, 반도체, 화학 센서 등으로의 응용을 위한 개발연구가 진행되고 있다. 이러한 경우에 결함이 적은 필름을 제조하는 것이 매우 중요하며, 필름의 분석에는 전자현미경, 광학현미경, X-선 회절, SPM 등의 방법이 적용되었다. 다른 기기에 비해 SPM을 이용하면 nanometer 이하의 해상력을 쉽게 얻을 수가 있으므로, LB 막의 구조, 결함 등을 연구하는데 유리하다고 할 수 있다.<sup>48</sup>

AFM을 이용한 LB 필름의 연구결과는 다수 찾아볼 수가 있다.<sup>49-52</sup> 이 중에서 Vithana 등이 행한 증합가능한 diacetylene LB 필름에 대한 AFM 연구를 소개한다. 사용한 모노머는 12-8 diacetylene(10,12-pentacosadiynoic acid)이며, 자외선에 노광하여 증합하였다. 그림 8(a)와 (b)에 증합하기 전과 증합한 후에 얻은 LB 필름의 AFM 사진을 나타내었다.<sup>48</sup> 사진에서 15 nm 이상 연속적으로 이어지는 규칙적인 구조를 확인할 수 있다. AFM으로 측정된 모노머의 격자상수는  $a=0.51$  nm,  $b=0.88$  nm이다. 이들은 전자회절로부터 얻어진 20층의 LB 필름으로부터 얻은 격자상수  $a=0.486$  nm,  $b=0.740$  nm보다 약간 크다. 전자회절로부터 얻은 격자상수는 폴리에틸렌의  $a$ ,  $b$ 값과 매우 유사하다. 이는 diacetylene의 말단에 있는 메틸기의 영향에 의해 평면 zigzag chain 모노머가 기울어져 있기 때문에, 실제 diacetylene LB 필름의 분자표면은 PE와 같은 직사각형의 격자를 나타내지 않기 때문이다.<sup>48</sup>

이러한 현상은 저분자량 파라핀 결정에서 흔히 찾아볼 수 있다. 파라핀 분자의 배열상태는 폴리에틸렌과 같으므로 파라핀의 sub-cell은 PE와 같은 값을 나타내나, 파라핀의 분자는 분자표면에 대해 기울어져 있으므로 파라핀의  $a$ ,  $b$  격자상수 값은 폴리에틸렌보다 큰 값을 나타낸다.

증합한 후에는 LB 필름의 색이 핑크 빛으로 변하며, 층의 두께의 감소와 함께, 표면의 거칠기도 변한다.<sup>53</sup> 증합에 의해 격자상수도 변화며  $a=0.466$  nm,  $b=0.55$  nm,  $\theta=110^\circ$  값을 나타낸다. 0.54 nm 간격의 격자방향으로 필름에 수직한 방향(Z-방향)의 진폭의 변동이 크므로, 분자와 분자사이의 거리가 0.54 nm임을 알았다. 그리고 그림 7(b)에서 알 수 있듯이, 증합한 후에도 분자의 규칙성이 크게 저하되지 않았다.<sup>48</sup>

AFM은 쉽게 고분해능으로 관찰할 수가 있으므로, LB 필름에서 분자단위의 결함을 쉽게 발견할 수 있다.

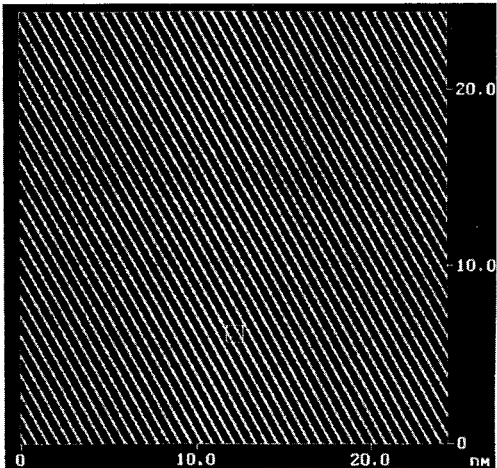
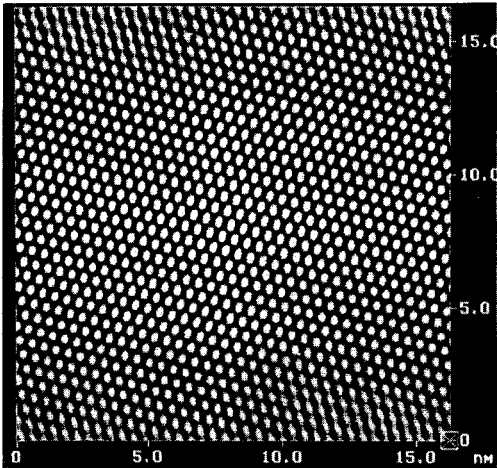


그림 8. Two-dimensional auto correlation obtained from molecularly resolved images of monomer films (a) and polymerized films (b). Ordering extended more than 15 nm in both lattice directions.<sup>48</sup>

가장 많이 눈에 띄는 것은 편층 형태의 결합구조로서,<sup>54</sup> 이것은 중합 전후에 모두 관찰된다. 저자 등은 고분해능 AFM 사진의 분석으로부터 grain boundary, edge dislocation, screw dislocation 등의 결합구조를 발견하였다. 또한 고분해능의 SPM 사진의 분석으로 표면의 분자의 배치가 결정격자로부터 어긋나는 결합의 구조를 나타내는 연구예를 다수 찾아볼 수 있다.<sup>48,55</sup>

## 6. Microlithography에의 응용

AFM 또는 STM과 같은 SPM은 tip과 기반(시료표면)이 매우 가까운 상태에서 조작하며, 고분해능의 표면 구조를 관찰할 수가 있다. SPM은 매우 근접된 상태에서 관찰하므로 원하지 않는 표면 또는 tip의 변형을 일으킬



그림 9. A pattern of stored charge in a nitride-oxide-silicon structure written with a scanning capacitance microscope.<sup>56</sup>

수도 있다. 반면에 SPM을 tip과 기반의 매우 강한 상호 작용 상태에서 잘 조절을 하면, 인위적인 nanometer 단위의 패턴을 만들 수 있다.<sup>56</sup> 초기에는 tip에 의해 굵은 흔적을 남기던가, 표면의 얇은 필름이 변형되는 것을 관찰한 정도에 그쳤으나,<sup>57,58</sup> 최근에는 적극적으로 tip의 운동을 제어함으로써 nanometer 단위의 패턴을 세밀 수가 있다.<sup>11,56,59,60</sup>

이러한 nanometer 단위의 패턴은 물리학의 새로운 분야를 개척하고 있으며,<sup>56</sup> 이외에도 금속표면가공,<sup>61</sup> 초고밀도 데이터저장,<sup>62</sup> microlithography<sup>59</sup> 등에 응용하려는 시도를 하고 있다. 그림 9에 nitride-oxide-silicon structure 표면에 새긴 데이터의 패턴을 나타내었다.<sup>56</sup> 현재에는 속도가 매우 느린 단점이 있는데, 이를 개선하면 유용한 기록방법에 이용될 수 있다.<sup>56</sup>

재래의 전자빔 lithography는 진공 상태를 유지하여야 하나, SPM 기술에서는 대기상태에서 할 수가 있다. 그런데 nanometer 단위까지 미세패턴을 새길 경우 표면오염이 문제가 되는 경우가 많이 있다.<sup>56</sup> 이러한 방법은 새로운 시도로서, 초미세 패턴을 제조할 수 있는 기술개발의 잠재성이다. 몇 가지 이에 대한 연구보고를 찾아볼 수가 있다.<sup>59,63-66</sup>

## 7. 기타 연구에의 응용

AFM은 시료표면을 직접관찰하기 때문에 표면에 대한 보다 직접적인 정보를 얻을 수가 있다. 예를 들면, 분자의 흡착,<sup>67,68</sup> 혈장단백질의 응고과정,<sup>69</sup> 오염된 세포에서 비루스의 활동,<sup>70</sup> 흡착된 고분자의 직접관찰,<sup>71</sup> 고분자의

분해과정,<sup>72</sup> 분자의 성장과정<sup>73</sup> 등이 있다.

### 7.1 고분자 분해과정의 *in situ* 연구

Shakesheff 등은 AFM을 이용하여 poly(sebacic anhydride) 분해과정을 *in situ* 관찰한 연구결과를 발표하였다.<sup>72</sup> 그림 10에 pH 12.5의 NaOH 수용액에서 분해하는 과정을 *in situ* 관찰한 AFM 사진을 나타내었다.<sup>72</sup> 시간이 경과함에 따라 시료표면의 굴곡이 더욱 심해져서 시료가 분해되었음을 확인할 수가 있다. 저자들은 분해용 알칼리 수용액의 농도에 따라 분해속도가 다름을 직접 확인하였다. 그리고 냉각속도에 따른 결정화도의 변화 등 시료의 제작조건에 따라서도 분해속도가 달라짐을 확인하였다. 저자들은 이러한 연구를 통하여 시간에 따른 고분자의 분해과정을 직접 자세히 살펴볼 수가 있으며, 시

료의 미세구조와 분해과정과의 관계를 살필 수 있는 가능성을 제시하였다.

### 7.2 흡착된 분자의 직접관찰

Zhang 등은 희박용액으로부터 폴리스티렌을 흑연기반 위에 흡착시킨 후에 STM으로 직접 관찰한 연구결과를 발표하였다.<sup>71</sup> 시료표면에 전도성물질을 코팅하지 않은 채 관찰하였다. 폴리스티렌 분자들은 3-50개가 덩어리어 흡착되었으며, 가장 작은 것은 한 개의 분자로 되어 있음을 알았다. 한 개의 분리된 분자는 펼쳐진 비대칭구조를 나타내었으며, 통계적으로 계산한 분자의 크기와도 잘 일치하였다. 단분자의 평균 반경은 분자량(M)의 증대에 따라  $M^{1.24}$ 의 비율로 증대되었으며, 이것 또한 이론적인 계산과도 잘 일치하는 결과이다. 그러나, 분자량이 증대되어도 두께는 거의 커지지 않음을 알았다.

### 7.3 자기디스크의 표면분석

Masai 등은 STM, AFM, MFM(magnetic force microscopy) 등의 SPM을 이용하여 flexible 자기디스크의 표면을 분석하였다.<sup>74</sup> 이들 분석기기를 이용하여 Co- $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 자성체 입자와 알루미늄 연마제 입자의 분포를 확인하였다. 위의 분석결과를 종합하면 자성체, 연마제 등이 존재하는 자기디스크 표면과 읽기-쓰기용 자성체 head-disk의 계면에서 일어나는 마찰과 닳는 과정을 살펴볼 때 매우 효과적임을 알았다.

## 8. 결 론

SPM은 최근에 발명되었음에도 불구하고 물질의 표면 연구에 널리 혁신적으로 이용되고 있다.<sup>3,4,56</sup> 아직도 기본적인 구조는 같으나, 새롭게 응용된 SPM이 개발되고 있다.<sup>75</sup> 그리고 다양한 시료의 관찰 방법도 개발되고 있다. 위에 언급한 내용 이외에도 표면의 높이측정,<sup>76</sup> 경도 측정,<sup>77</sup> 필름의 두께측정,<sup>47,78</sup> 거침도의 측정,<sup>79</sup> 등에 응용한 사례가 있다.

초기의 AFM을 이용한 연구는 주로 물질의 구조 및 형태파악에 집중되었다. 특히 고배율의 화상을 얻어서 결정성고분자의 표면의 분자배치를 확인하는 연구결과가 경쟁적으로 발표가 되었다. 이는 AFM이라는 새로운 연구기기를 이용하여 최초로 표면구조를 관찰하였다는 나름대로 의미가 있으며, 또한 AFM의 우수한 성능을 확인시켜 줌으로서 AFM 응용의 잠재력을 확인할 수 있었다. 최근에는 단순한 표면구조의 파악뿐만 아니라, 그 구조를 파악함으로써 물성을 새로운 관점에서 이해하는데 도움을 주었으며, 나아가 AFM에 기능성을 부여한 여러 연구 결과가 보고되고 있다.

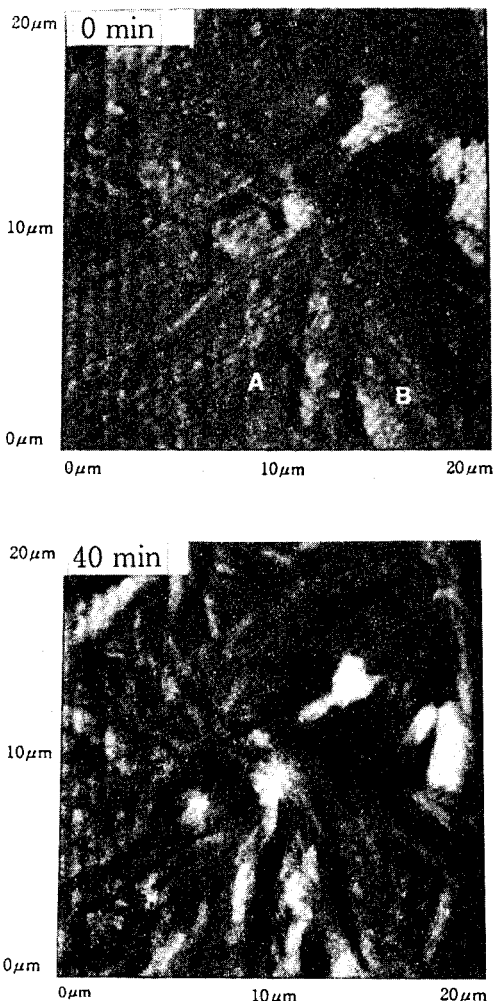


그림 10. *In situ* AFM images of the degradation of melt-crystallized poly(sebacic anhydride) in a pH 12.5 NaOH aqueous solution.<sup>72</sup>

## 참 고 문 헌

1. G. Binning and H. Roger, *Helv. Phys. Acta*, **55**, 726 (1982).
2. G. Binnig, C. F. Quateand, and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
3. K. J. Ihn and J. A. N. Zasadzinski, *Poly. Sci. Tech*, **3**, 116 (1992).
4. S. Chiang, "Scanning Tunneling Microscopy I", H.-J. Güntherodt and R. Wiesendanger Eds., Springer-Verlag, Berlin, pp181-205, 1993.
5. J. E. Griffith and D. A. Grigg, *J. Appl. Phys.*, **74**, R83 (1993).
6. K. L. Westra, A. W. Mitchell, and D. J. Thomson, *J. Appl. Phys.*, **74**, 3608 (1994).
7. K. L. Westra and D. J. Thomson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**, 3176 (1994).
8. K. L. Westra and D. J. Thomson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B13**, 344 (1995).
9. R. Patil, S.-J. Kim, E. Smith, D. H. Reneker, and A. L. Weisenborn, *Polym. Commun.*, **31**, 455 (1990).
10. A. F. Melmed, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**, 601 (1991).
11. D. Snětivy, J. E. Guillet, and G. J. Vancso, *Polymer*, **34**, 429 (1993).
12. B. Lotz, J. C. Wittmann, W. Stocker, S. N. Magonov, and H.-J. Cantow, *Polym. Bull.*, **26**, 209 (1991).
13. B. K. Annis, J. R. Reffner, and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci.*, **31**, 93 (1993).
14. S. N. Magonov, S. S. Seiko, R. A. C. Deblieck, and M. Möler, *Macromolecules*, **26**, 1380 (1993).
15. K. D. Jandt, M. Buhk, J. Petermann, L. M. Eng, and H. Fuchs, *Polym. Bull.*, **27**, 101 (1991).
16. S. N. Magonov, K. Qvarnström, V. Elings, and H.-J. Cantow, *Polym. Bull.*, **26**, 689 (1991).
17. K. D. Jandt, M. Buhk, M. J. Miles, and J. Petermann, *Polymer*, **35**, 3458 (1994).
18. S. N. Magonov, S. Kempf, M. Kimming, and H.-J. Cantow, *Polym. Bull.*, **26**, 715 (1991).
19. P. Dietz, P. K. Hansma, K. J. Ihn, F. Motamedi, and P. Smith, *J. Mat. Sci.*, **28**, 1372 (1993).
20. T. J. McMaster, H. J. Carr, M. J. Miles, P. Cairns, and V. J. Morris, *Macromolecules*, **24**, 1428 (1991).
21. M. J. Niles, I. Lee, and E. D. T. Atkins, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**, 1206 (1991).
22. Q. Wang, B. Annis, and B. Wunderlich, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **32**, 2653 (1994).
23. S. N. Mafonov, L. Qvarnstrom, V. Elings, and H.-J. Cantow, *Polym. Bull.*, **25**, 689 (1991).
24. W. Stocker, G. Bar, M. Kunz, M. Möller, and H.-J. Cantow, *Polym. Bull.*, **26**, 215 (1991).
25. S. N. Magonov, G. Bar, H.-J. Cantow, H.-D. Bauer, I. Müller, and M. Schwoerer, *Polym. Bull.*, **26**, 223 (1991).
26. R. Yang, X. R. Yang, D. F. Evans, W. A. Hendrickson, and J. Bauer, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3765 (1991).
27. S. J. Hanley, J. Giasson, J.-F. Revol, and D. G. Gray, *Polymer*, **33**, 4639 (1992).
28. S. F. Y. Li, A. J. McGhie, and S. L. Tang, *Polymer*, **34**, 1576 (1993).
29. P. Smith and Y. Termonia, *Polym. Commun.*, **30**, 66 (1989).
30. K. L. Singfield, J. M. Klass, and G. R. Brown, *Macromolecules*, **28**, 8006 (1995).
31. L. G. Sawyer, R. T. Chen, M. G. Jamieson, I. H. Musselman, and P. E. Russell, *J. Mat. Sci. Lett.*, **11**, 69 (1992).
32. R. Piner, R. Reifenberger, D. C. Martin, and E. L. Thomas, and R. P. Apkarian, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 399 (1990).
33. E. Lacaze, K. Uvdal, P. Bodö, J. Garbarz, W. R. Salaneck, M. Schott, *J. Polym. Sci., Polym Phys. Ed.*, **31**, 111 (1993).
34. R. Yang, D. F. Evans, L. Christensen, and W. A. Hendrickson, *J. Phys. Chem.*, **94**, 6117 (1990).
35. R. Yang, K. M. Dalsin, D. F. Evans, L. Christensen, and W. A. Hendrickson, *J. Phys. Chem.*, **93**, 511 (1989).
36. T. L. Porter, C. Y. Lee, B. L. Wheeler, and G. Caple, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**, 1452 (1991).
37. R. Yang, K. Naoi, D. F. Evans, and W. H. Smyrl, *Langmuir*, **7**, 556 (1991).
38. S. Kempf, H. W. Rotter, S. N. Mafonov, W. Gronski, and H.-J. Cantow, *Polym. Bull.*, **24**, 325 (1990).
39. J. L. Acosta, M. Rodriguez, A. Linares, and, J. R. Jurado, *Polym. Bull.*, **24**, 87 (1990).
40. S. Kempf and W. Gronski, *Polym. Bull.*, **23**, 403 (1990).
41. C. Bai, C. F. Zhu, P. C. Zhang and T. Yum, and F. S. Wang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**, 1927 (1994).
42. G. Krausch, M. Hipp, M. Böltau, O. Marti, and J. Mlynek, *Macromolecules*, **28**, 260 (1995).
43. R. van den Berg, H. de Groot, and M. A. van Dijk, *Polymer*, **35**, 5778 (1994).
44. D. Park, B. Keszler, V. Galiatsatos, and J. P. Kenedy, *Macromolecules*, **28**, 2595 (1995).
45. H. G. Dikland, S. S. Sheiko, L. van der Does, M. Möller, and A. Bantjes, *Polymer*, **34**, (1993).
46. A. Gruverman, O. Kolosov, J. Hatano, K. Takahashi, and H. Tokumoto, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B13**, 1095 (1995).
47. W. Saito, O. Mori, Y. Ikee, M. Kawaguchi, T. Imae, and T. Kato, *Macromolecules*, **28**, 7945 (1995).
48. H. Vithana, D. Johnson, R. Shih, and J. A. Mann, Jr., J. Lando, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B13**, 1415 (1995).
49. V. V. Tsukruk and D. H. Reneker, *Polymer*, **36**, 1791 (1995).
50. I. Fujiwara, C. Ishimoto, and J. Seto, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**, 1148 (1991).
51. R. Kuroda, E. Kishi, A. Yamano, K. Hatana, H. Matsuda, K. Eguchi, and T. Nakagiri, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**, 1180 (1991).
52. C. W. Yuan, C. L. Lu, L. Wang, N. Gu, and Y. Wei, *Polymer*, **33**, 3525 (1992).
53. H. Vithana, D. Johnson, R. Shih, and J. A. Mann, Jr., *Phys. Rev.*, **E 51**, 454 (1995).
54. H. G. Hansma, S. A. C. Gauld, P. K. Hansma, H. E. Gaub, M. L. Longo, and J. A. N. Zasadzinski, *Langmuir*, **7**, 1051 (1991).
55. T. Endo, H. Yamada, T. Sumomogi, T. Kino, N. Kusunoki, and S. Morita, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**, 1652 (1994).
56. R. Wiesendanger, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**, 515 (1994).



57. T. R. Alrecht, M. M. Dovek, C. A. Lang, G. Grütter, C. F. Quate, S. W. J. Kuan, C. W. Frank, and R. F. W. Pease, *J. Appl. Phys.*, **64**, 1178 (1988).
58. M. M. Dovek, T. R. Albrecht, S. W. J. Kuan, C. A. Lang, R. Emch, G. Grütter, C. W. Frank, R. F. W. Pease, and C. F. Quate, *J. Microsc.*, **152**, 229 (1988).
59. M. Fujihira and H. Takano, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**, 1860 (1994).
60. M. J. Lercel, G. F. Redinbo, F. D. Pardo, M. Rooks, R. C. Tiberio, P. Simpson, H. G. Craighed, C. W. Sheen, A. N. Parikh, and D. L. Allara, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**, 3663 (1994).
61. H. Gobel and P. von Blanckenhagen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B13**, 1247 (1995).
62. R. C. Barrett and C. F. Quate, *Ultramicroscopy*, **42/44**, 262 (1992).
63. R. Landauer, *Physica*, **A168**, 75 (1990).
64. Meyer, R. Overney, R. Lüthi, D. Brodbeck, L. Howald, J. Frommer, J. Güntherodt, O. Wolter, M. Fujihira, H. Takano, and Y. Gotoh, *Thin Solid Films*, **220**, 132 (1992).
65. H. Fuchs, L. F. Chi, L. M. Eng, and K. Graf, *Thin Solid Films*, **210-211**, 5 (1992).
66. L. F. Chi, L. M. Eng, K. Graf, and H. Fuchs, *Langmuir*, **8**, 2255 (1992).
67. A. L. Weisenhorn, J. E. MacDougall, S. A. C. Gould, S. D. Cox, W. S. Wise, J. Massie, P. Maivald, V. B. Elings, G. D. Stucky, and P. K. Hansma, *Science*, **247**, 1330 (1990).
68. D. C. Cullen, G. Mckerr, and E. M. Hughes, *Microsc. Anal.*, **37**, 31 (1993).
69. B. Drake, C. B. Prater, A. L. Weisenhorn, S. A. C. Gould, T. R. Albrecht, C. F. Quate, D. S. Cannel, D. S. Hansma, and P. K. Hansma, *Science*, **243**, 1586 (1989).
70. W. Häberle, F. Hörber, F. Ohnesorge, D. P. E. Smith, and G. Binnig, *Ultramicroscopy*, **42/44**, 1161 (1992).
71. L. S. Zhang, C. W. Manke, and K. Y. S. Ng, *Macromolecules*, **28**, 7386 (1995).
72. K. M. Shakesheff, M. C. Davies, A. Domb, D. E. Jackson, C. J. Roberts, S. J. B. Tendler, and P. M. Williams, *Macromolecules*, **28**, 1108 (1995).
73. A. Hammiche, R. P. Webb, and I. H. Wilson, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**, 1413 (1994).
74. J. Masai, T. Shibata-Seki, K. Seki, K. Mori, H. Yamauchi, K. Sasaki, R. Yoshiyama, and M. Yamamoto, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**, 1881 (1994).
75. M. Srinvasarao, R. S. Stein, T. P. Russell, and J. M. Guerra, *Polymer*, **35**, 1137 (1994).
76. J. T. Woodward, J. A. N. Zasadzinski, and P. K. Hansma, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B9**, 1231 (1991).
77. G. Barbato, S. Desogus, A. Germak, G. B. Picotto, and E. X. homo, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**, 1738 (1994).
78. C. W. Extrand, F. Heslot, and H. Toulhoat, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B11**, 112 (1993).
79. H.-C. Zhang, A. Sasaki, J. Fukaya, and H. Aoyama, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B12**, 1669 (1994).