

## SPM을 이용한 유기박막의 전기·광학 이미지 관찰

유 승엽, 이 승준, 진 철남, 신 훈규, 권 영수  
동아대학교 전기공학과

## Observation of Electrical and Optical Images of Organic Thin Films Using SPM

Seung-Yeop Yoo, Seung-Jun Lee, Chel-Nam Jin, Hoon-Kyu Shin, Young-Soo Kwon  
Dept. of Electrical Eng., Dong-A University

**Abstract** - SMM is a dynamic noncontact electric force microscopy that allows simultaneous access to the electrical properties of molecular system such as surface potential, surface charge, dielectric constant and conductivity along with the topography. SNOAM is a new tool for surface imaging which was introduced as one application of AFM. Operated with non-contact forces between the optical fiber and sample as well as equipped with the piezoscanners, the instrument reports on surface topology without damaging or modifying the surface for measuring of optical characteristic in the films. Here we report our recent results of its application to nanoscopic study of domain structures and electrical functionality in organic thin films by SMM. Furthermore, we have illustrated the SNOAM image in obtaining the merocyanine dye films as well as the optical image.

## 1. 서 론

최근, 표면평가 및 분석장치의 하나인 주사형탐침현미경(scanning probe microscope, SPM)의 개발 및 발전으로 인하여 박막의 원자·분자 레벨(level)에서의 연구가 급속한 진전을 가져오고 있다[1]. 지금까지의 박막연구는 기능을 이용하기보다는 물리·화학적 이론의 해석에 치우친 경향이 있었으나, SPM의 개발로 실제적인 박막의 구조와 표면특성 등을 직접적으로 관찰이 가능함으로써 기초·응용 분야뿐만 아니라 공학 전반에 미친 파급효과가 상당히 크다고 할 수 있다[2].

SPM은 시료 표면을 나노미터 스케일(nanometer scale)의 3차원 관찰이 가능하며 고분해능이기 때문에 마이크로스코픽(microscopic) 해석을 위해 활발하게 이용되고 있다. 주사형터널현미경(scanning tunnel microscope, STM)[3], 원자간력현미경(atomic force microscope, AFM)[4] 그리고, 근접장광을 이용한 주사형근접장광학현미경(scanning near-field optical microscope, SNOM)[5]도 개발되었다. SPM은 상당히 높은 분해능(1nm이하)을 가지면서도 측정환경을 선택하지 않고 진공중, 대기중, 가스중 및 용액 중에서의 측정이 가능한 특징을 가지고 있다[6].

관련기술의 발전으로 최근에는 나노일렉트로닉스(nano electronics)로의 SPM응용에 높은 관심이 기대되고 있다. 공기중에서 표면전위 및 광학적인 정보 등의 표면 전기·광학 물성의 관측은 재료·디바이스의 미세 구조와 물성·기능에 관한 정보를 제공함으로써 연구개발 분야에 있어서 그 중요성이 크며 응용범위는 아주 넓다고 할 수 있다.

본 논문에서는 전기력현미경(Electric force

microscope, EFM)의 새로운 형태인 주사형 맥스웰응력현미경(Scanning Maxwell-stress microscope, SMM)[7]과 광학적인 반응의 관찰이 가능한 주사형근시야원자간력현미경(Scanning near-field optical / atomic force microscope, SNOAM)[8]을 이용하여 SMM에서는 표면형상 및 표면전위 이미지, SNOAM에서는 표면형상과 광투과 이미지를 관찰하였다.

## 2. 실험

SMM을 이용한 측정에서 탐침을 시료에 접근시키는 기본적인 구성은 비접촉 AFM과 동일하며, 도전성 탐침과 기관사이에 교류전압을 인가시켜 그 결과 발생하는 탐침의 진동을 검출한다. 특히, SMM에서 관측되는 유전율 등의 물성량은 인가되는 전압의 주파수에 의한 것이다.

관찰을 위해서 탄성(스프링)정수 0.58N/m, 공진 주파수 약 30kHz인 시판되는 탐침(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>제)을 이용하였으며 탐침표면에 스퍼터링(sputtering)에 의해 백금 박막을 형성시켜 탐침이 도전성을 갖게 하였다. 교류전압은 주파수 5~10kHz, 진폭 1~4V<sub>pp</sub>로 발생하는 탐침의 진동진폭은 0.5~4nm, 또한 로크-인 앰프(lock-in amp.)의 적분시간은 10ms이고 주사비(scan rate)는 0.3Hz이하이다.

SNOAM은 벤트타입(bent type)의 광화이버 탐침(probe)을 이용해서 AFM제어와 같은 시료와 탐침 사이의 거리 제어 방식을 채용하고 있다. 이 중에서 캔틸레버형으로 가공한 광화이버 탐침을 바이모ρφ(bimorph) 위에 부착하여 일반적으로 시료면에 대하여 수직방향으로 진동시키면서 다이내믹 모드(dynamic mode) AFM의 원리로 시료-탐침 사이의 거리를 제어하고 있다. 스프링 상수가 낮은 탐침을 이용하는 경우에는 진동시키지 않고 접촉 모드(contact mode)로 측정을 하는 것도 가능하다. 이 장치에는 시료를 피에조스캐너(piezoscanner)에 의해서 XYZ방향으로 이동시켜, AFM 이미지(像, topography)와 동시에 광투과 이미지(optical transmission image)를 동시에 관찰하는 것이 가능하다.

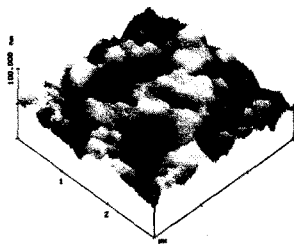
## 3. 결과 및 검토

## 3.1 스테아린산 LB막의 형상 및 표면전위

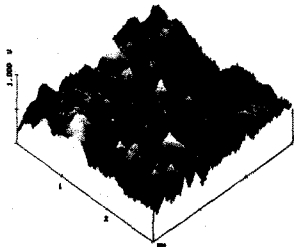
이미 LB법에 의해 만들어진 상분리된 지질 단분자막의 표면전위 이미지가 보고된 바 있다[9]. 초기의 SMM연구에서 마이크로 형광(micro fluorescence) 이미지에 대응하는 기초적인 LB 단분자막 위의 표면전위 윤곽을 보았지만, 이 박막의 세부적인 구조는 사용된 피라미드형 팁의 끝이 뾰족하지 않아서 분해할 수 없었다. 그러나 최근에는 마이크로 리소그래피(micro lithogra

-phy) 기술의 발전으로 인하여 분해능이 좋은 실리콘 팁이 개발되고 있으며, 이들을 이용하여 얻어진 형상 및 표면전위의 고분해 이미지를 얻는 것이 가능하다.

그림 1에 스테아린산(stearic acid) LB막을 제작하여 표면구조 및 표면전위를 관찰한 결과이다. 다층막의 형태로 누적된 상태로서 이들의 이미지를 통하여 누적막의 구조적인 상태를 확인하는 것이 가능하였다. 그리고, 표면전위의 분포도 상대적으로 비교되는 높낮이를 가지는 형태로 관찰되었다. 일반적으로 다층막의 형태에서 압축상과 팽창상이 동시에 공존하는 형태의 구조를 가지는 것이 특징이다. 그러나 스테아린산 LB막은 공존 형태의 도메인(domain)의 형성이 불명확하고 경계면의 구별이 뚜렷하지 않다. 표면전위 분포에서도 압축상과 팽창상이 구별되는 전위를 나타내고 있지 않다. 이런 특징은 이미 보고된(9)바 있는 지질 단분자막이 형성하는 압축상과 팽창상이 공존하는 형태의 도메인(domain)을 형성하지 않는 것이 확인되었다.



(a) 표면형상



(b) 표면전위 이미지

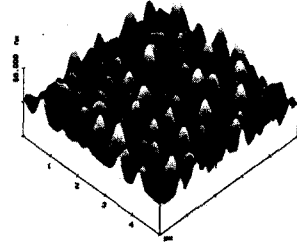
그림 1. SMM에 의한 박막의 형상 및 표면전위 이미지

### 3.2 고분자 스퍼터링막의 형상 및 표면전위

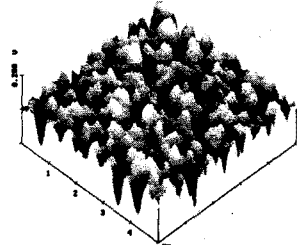
일반적으로 상분리된 구조는 표면형상의 특징이 뚜렷한 반면 물성해석이 다소 어려운 문제점을 가지고 있다. 특히, 같은 표면구조를 가지는 상분리 현상이 많아 비교분석이 어려운 것이 사실이다.

그림 2는 tiophene (b4)-polystyrene (ps) polymer blend(b4-ps;  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$  scan size)의 비접촉형상과 표면전위 이미지를 각각 보여준다. 그림 2(a)의 측정 결과,  $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$  직경의 원뿔 모양 부분은 conducting b4에 의해 형성된 부분으로 생각되며, 원뿔 모양을 둘러싼 부분은 ps로 생각된다. 그리고, 그림 2(b)의 표면전위 이미지에서 거의 상응하는 형태를 나타내고 있으며, 각각의 물질에 의해 형성된 모양이 두드러졌다. 다소 규칙적인 구조의 형성이 관측되었으나, 선

형적인 배열과 배향이라고 하기는 어렵다. 그러나, 이런 형태는 "Peak"와 "Vally" 사이의 특징이 아주 뚜렷하게 보였으며, 혼합되는 물질간의 특징을 이용한다면 선형적인 구조를 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 특히 상분리구조를 통하여 막 표면의 구조적인 형태와 표면전위와의 상관관계를 확인할 수 있었다.



(a) 표면형상



(b) 표면전위 이미지

그림 2. SMM에 의한 박막의 형상 및 표면전위 이미지

### 3.3 색소 LB막의 형상 및 광투과이미지

SNOAM은 광학적인 특성을 가진 물질의 광반응 특성을 조사하는 데 아주 적합한 장치의 하나이다. 색소 박막은 광학적인 반응을 가지는 광에 아주 민감한 물질이며, 고유의 흡수피크를 가지는 특징이 있다. 따라서, SNOAM이 가지는 광학적 특성을 조사하는 데 아주 유용하며, 색소가 가지는 광투과 반응을 조사함으로써 색소 LB막이 가지는 특징이 확인 가능하다.

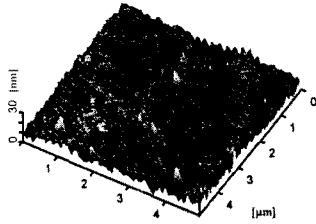
그림 3(a)에서 SNOAM을 이용한 형상은 당초 기대한 것보다는 균일한 막을 형성하지 않는 것으로 확인되었다. 여기서 실험된 색소 LB막은 다층막(10층) 형태로 관찰되었기 때문에 누적 층수가 증가함에 따른 막의 부분적인 표면구조 변화가 일어난 것으로 생각되며, 아라킨산을 혼합한 형태로 누적된 것이므로 아라킨산에 의한 구조적인 변화도 예상되었다.

광투과 이미지는 광을 흡수하고 투과시키는 정도에 따라 이미지를 형성하므로 막의 광학적인 반응특성을 확인하는 것이 가능하다. 일반적으로 광흡수는 형성된 막의 두꺼운 부분이 얇게 형성된 부분보다 상대적으로 흡수량이 커서 투과되는 빛의 양이 적은 검은색으로 표시된다. 그리고 투과량이 상대적으로 많은 부분은 측정장치의 검출부에서 빛을 많이 검출하기 때문에 흰색에 가까운 오렌지색으로 표시된다.

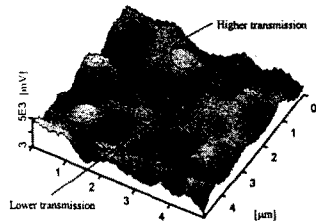
색소 LB막에서는 두께의 차이가 크지 않으므로 실질적으로 균일한 흡수와 투과가 발생할 것으로 예상되었

다. 그러나, 실험결과 그림 3(b)에서 보여주는 것과 같이 부분적으로 투과량이 많은 흰색이 나타나며, 그 이외의 부분은 상대적으로 흡수량이 많은 부분으로 나누어져 관찰되었다. 두께의 변화 없이 흡수량, 투과량이 균일막에서 나타나는 것은 흥미 있는 결과라고 생각된다. 이러한 현상도 색소막이 가지는 고유의 J-회합체의 영향으로 생각되었다. 따라서 J-회합체가 형성될 때 회합하는 분자의 수가 적은 경우와 많은 경우에 있어서 이런 현상은 뚜렷하게 나타나는 것으로 생각되었다.

또한, 투과시키는 광이 488nm의 단량체 밴드(monomer band)의 레이저 광이므로, 색소막이 형성하는 흡수파장과 유사한 상태이므로 색소막이 상대적으로 투과와 흡수현상이 뚜렷한 특징을 가지는 것으로 생각되었다.



(a) 표면형상



(b) 광투과 이미지

그림 3. SMM에 의한 박막의 형상 및 표면전위 이미지

### 3. 결 론

본 연구에서는 초박막의 다양한 SMM 이미지에 대해서 연구하였다. 즉, 유기박막의 이미지는 분자구조와 그들의 상분리현상 등 구조적인 영향으로 특징적인 마이크로스케일 정도로 아주 크고 불규칙한 형태의 구조를 나타내었다.

한편, 광학적인 반응을 가진 색소막의 광반응을 조사하는 데는 아주 우수한 분해능과 안정성을 가진 SNOAM을 이용하였다. 색소막에서 관찰된 투과량이

큰 차이를 보이는 것은 회합 상태가 가지는 회합 분자의 구성이 용액과 같은 3차원적인 움직임이 가능하거나 투과량이 많은 부분이 적은 부분에 비하여 용액상태에 가까운 막을 형성하는 것으로 생각되었다.

이상의 연구 결과에서 알 수 있듯이 다기능 SPM을 이용한 연구는 현재 가장 급속하게 진전되고 있는 표면 분석 기술 영역의 하나이며 향후 발전에 그 결과가 기대된다.

### 감사의 글

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설 연구소 과제 연구비에 의하여 연구되었음.

### [참 고 문 헌]

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy, Phys. Rev. Lett., Vol. 49 No. 1, pp.57~61, 5 July, 1982
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, Tunneling through a controllable vacuum gap, Phys. Appl. Phys. Lett., Vol. 40 No. 2, pp.178~180, 15 January, 1982
- [3] C. Julian Chen, Introduction to Scanning Tunneling Microscopy, Oxford University Press, New York, pp.10~43, 1993
- [4] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber, Atomic Force Microscope, Phys. Rev. Lett., Vol. 56 No. 9, pp.930~933, 3 March, 1986
- [5] L. McDonnell, M. Phelan and E.M. Cashell, Forces in Scanning Probe Methods, ed. by H.-J. Güntherodt, D. Anselmetti, and E. Meyer, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp.99~104, 1995.
- [6] Y. Martin, H.K. Wickramasinghe, Magnetic imaging by "force microscopy" with 1000Å resolution, Appl. Phys. Lett., Vol.50, No. 20, pp.1455~1457, 18 May, 1987
- [7] H. Yokoyama M.J. Jeffery and T. Inoue, Heterodyne Force-Detection for High Frequency Local Dielectric Spectroscopy by Scanning Maxwell stress Microscopy, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 32, pp. L1845~L1848, 15 December 1993.
- [8] H. Muramatsu et al, Ultramicroscopy, Vol. 57, pp. 141-146, 1995.
- [9] T. Inoue and H. Yokoyama, Surface potential imaging of phase-separated LB monolayers by Scanning Maxwell stress microscopy, Thin Solid Films, Vol. 243, pp. 399~402, 1994.
- [10] Michio Sugi, Sigeru Iizima, Anisotropic Photoconduction in Dye-Sensitized Langmuir Films, Thin Solid Films, Vol.68, p.199, 1980.