

SPM을 이용한 박막의 모폴로지, 표면전위와 광투과이미지 관찰

Observation of Morphology, Surface potential and Optical Transmission Images in the Thin Film Using SPM

신 훈규, 권 영수
Hoon-Kyu Shin, Young-Soo Kwon

동아대학교 전기공학과
Dept. of Electrical Eng., Dong-A University

Abstract

The scanning Maxwell-stress microscopy (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. The Scanning near-field optical / atomic force microscopy (SNOAM) is a new tool for surface imaging which was introduced as one application of the atomic force microscope (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. 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

Key Words(중요용어) : Scanning Maxwell-stress microscope(주사형맥스웰응력현미경), Scanning near-field optical/atomic force microscope(주사형근시야원자간력현미경), Surface potential (표면전위), Optical Transmission Image(광투과 이미지)

1. 서 론

종래의 대표적 현미경 관찰 기술로는 광학현미경과 전자현미경이 있다. 광학현미경은 파장의 회절 한계 때문에 해상도가 광 파장의 1/2 정도로 제한되어지며, 전자현미경은 나노미터 정도의 분해능을 얻을 수 있지만, 세포 등의 생물 시료를 수중에서 계속 유지하면서 관찰하는 것은 극히 곤란하다. 최근 통칭 주사형 탐침 현미경(Scanning Probe Microscopy : SPM)이라고 불리는 주사형 터널 현미경(Scanning Tunneling Microscopy : STM)과 원자간력 현미경(Atomic Force Microscopy : AFM)이 개발되어 급속히 보급되고 있다¹⁻³⁾.

이 STM과 AFM의 기본 원리는 끝이 뾰족한 탐침을 시료 표면에서 일정한 거리를 유지하면서 주사하여 그 궤적으로부터 표면 형상에 대한 정보를 얻는 것이다. 이 때 거리제어에는 시료와 탐침 사이에 작용하는 터널 전류와 반데르발스 힘을 이

용하고 있다. 이 STM과 AFM을 이용함으로써 원자 레벨의 분해능을 공기중이나 수중에서 얻을 수 있게 되었다^{4,5)}.

주사형 탐침 현미경에는 탐침과 시료간의 거리를 유지하는 방법과 측정 원리에 따라 몇 가지 형태가 제안되고 있으나, 본 연구에서는 전기력현미경(Electric force microscope, EFM)의 새로운 형태인 주사형 맥스웰 응력 현미경(Scanning Maxwell stress microscopy, SMM)⁶⁾과 광파장의 회절 한계를 초월한 광학상이 얻어질 수 있는 주사형근시야 원자간력현미경(Scanning near-field optical / atomic force microscopy, SNOAM)⁷⁾을 이용한 연구 결과를 보고한다. 이들 분석 시스템에서 얻어지는 정보로, SMM에서는 표면형상 및 표면전위 이미지, SNOAM에서는 표면형상과 광투과 이미지가 있다. 실제적인 표면구조 분석이 이들 시스템의 이미지 관찰에서 이루어졌다.

2. 원리 및 측정방법

2.1 SPM의 원리

미소 전압이 가해지고 있는 상당히 근접한 금속 간에 비접촉 전류가 흐르는 현상을 터널 효과(tunneling effect)라고 한다. 이 현상을 이용하여 금속 탐침을 도전성 시료 표면에서 10 Å 이내의 간격으로 접근시켜 터널 전류를 측정하는 현미경을 주사형 터널 현미경이라고 한다. 즉, 끝 부분이 굉장히 뾰족한 침봉을 시료 표면에 접근하여 가면서 주사하면, 그 때 터널 효과에 의해 시료 표면의 요철에 따른 전류 변화가 일어나게 된다. 여기서 탐침을 주사하면서 이 터널 전류를 검출하면, 3차원의 표면상을 얻을 수 있다.

STM과 AFM이 개발된 이래, SPM이라고 하는 전혀 새로운 체계의 현미경이 급속히 보급되고 있다. 이는 종래의 전자파나 전자선 등을 이용하여 관찰하는 것에 비하여 SPM에서는 원자 사이에 존재하는 척력과 인력, 자기력 등, 시료와 탐침간에 작용하는 여러 가지 물리적인 상호작용을 이용하여 관측한다고 하는 획기적인 방법을 확립했기 때문이다.

이와 같이 탐침이나 캔틸레버와 시료 표면간에 작용하는 여러 가지 물리적 상호 작용을 검출하여 표면 정보를 얻는 SPM의 기본 원리는 그림 1과 같이 캔틸레버(cantilever)라 불리는 작은 지레를 이용하여 표면의 형상을 관찰한다. 작은 지레 변화에 따른 정보를 측정하는 방식에는 물리적인 상호작용을 측정하는 방식과 지레 뒷면에서의 반사각의 변위를 측정하는 방식이 있다.

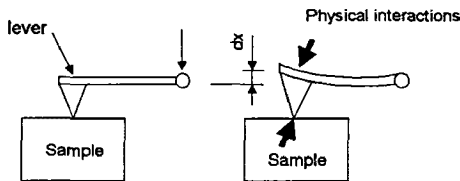


그림 1. SPM의 기본원리 모식도

2.2 SMM의 측정 원리

그림 2와 같이 SMM 검출은 비접촉모드라는 것은 AFM과 거의 같다. 전기력(Electric force)은 작은 캔틸레버에서 반사되는 힘의 변형을 통해서 주사형 tip에서 검출되고, 시료표면 위에 작용하는 힘의 2차원적인 분배로부터 검출된다⁶⁾.

SMM은 알려진 전기력현미경(Electric force microscopies, EFMs)과 비교되는 유일한 특징은 표

면형상의 측정되는 값이 tip과 시료사이의 조절이 고정된 것과 같은 방법으로 가능하다는 것이다. 또한, 결과적으로 tip의 위치는 topography(형상)와 시료의 유전상수가 이미지 분해능의 증가로 나타난다. 그러므로, 일반적으로 topography는 SMM의 표면이 동일하지 않으므로 기하학적인 모양이 관찰된다. 그러나 topography는 혼합과 중간적인 유전상수이다. 그리고, 시료가 전기적인 도전성일 때 SMM은 보다 정확한 topography가 주어진다. 따라서, 커패시턴스는 $1/d$ 의 크기이다. 여기서 d 는 tip과 시료의 유전상수 계산값 사이의 거리이다. SMM에서 topography 측정에 대한 tip-시료 상호 반응은 $1/d^2$ 의 대체적인 비례로 간략하게 계산할 수 있다.

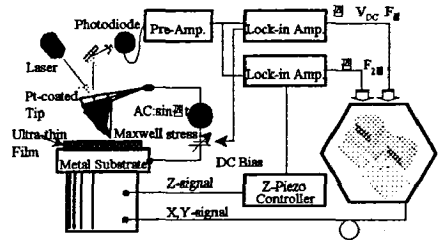


그림 2. SMM의 측정 장치 구성 모식도

2.3 SNOAM의 측정 원리

기본적인 SNOAM의 탐침의 측정 원리와 장치 구성을 각각 그림 3에 나타내었다. SNOAM에서의 캔틸레버는 광파이버 탐침을 꺾어 굽힘으로써 AFM 모드에서 동작이 가능하게 설계되었다.

주사형 근시야 현미경은 종래의 광학현미경의 분해능이 광파장의 1/2 정도밖에 얻을 수 없었는데 비해 광파장의 1/20 정도의 분해능이 얻어질 것으로 기대되어져 미소영역의 광학특성의 평가나 고분해능의 광학상을 얻는데 있어서 가장 적절하다고 생각된다⁷⁾.

SNOAM의 동적 모드는 그림 3에서와 같이 캔틸레버형으로 가공한 광파이버 탐침을 bimorph 위에 세트하여 시료면에 대하여 종방향으로 진동시킴으로써 다이내믹 모드 AFM의 원리에 의해, 시료와 탐침간의 거리를 제어할 수 있도록 되어 있다. 여기에는 원리적으로 non-contact AFM과 cycling contact AFM의 2개의 모드가 있다.

그림 3의 구성을 보면 광파이버 탐침의 끝 부분에서 시료 표면에 빛을 비추어 시료 기관을 투과한 광강도를 검출하도록 되어 있다. 시료를 압전스캐너(piezoelectric scanner)에 의해 XYZ 방향으로 이동함으로써, AFM상과 광학상의 동시 관찰이 가능하다. 그림 3에서 기본적인 AFM 제어 부분은 시판되

고 있는 AFM 장치를 사용하여 AFM의 기능을 그대로 이용하고 있다. 얻어진 형상 정보는 AFM 장치의 화상 처리 기능에 의한 2차원 FFT나 각종 필터에 의한 처리가 가능하고 3차원적 표시도 가능하다.

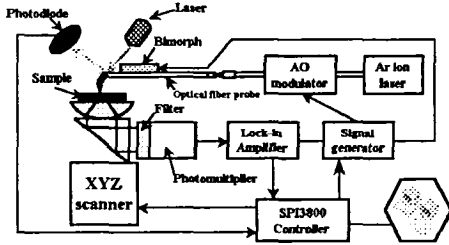


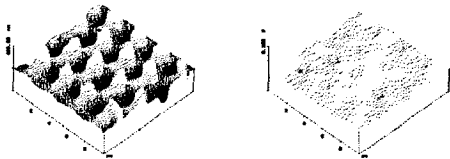
그림 3. SNOAM의 측정 장치 구성 모식도

3. 결과 및 검토

3.1 SMM에 의한 특성

표면 형상의 검출은 SPM 기능에 반드시 필요한 부분이며, 특히 비접촉형의 전기력현미경(EFM)에서는 그 이상의 의미 있는 관찰은 사실상 불가능하다. 그림 4에 SMM에 의한 대기 중에서의 표면구조 관찰 결과를 나타내었다. 시료는 실리콘웨이퍼 위에 반도체 리소그라피 제작 공정에 의해 직사각형의 패턴으로 가공된 것이다. 패턴화된 박막의 미세구조는 SMM의 분해능 확인에 이용하였다.

그림 4(a)와 같이 이미 알고 있는 구조의 시료를 관찰하는 것은 표면분석 장치의 분해능을 검증하는 데 필요하다. 특히, 분해능과 해상도는 시료에서 검출된 화상 정보가 실제의 구조와 어느 정도 대응하는가가 문제이다. 따라서, 패턴 형태의 급속의 표면상을 얻는 것은 탐침과 시료간의 안정성, 검출 능력 등을 확인하는 좋은 방법이다.



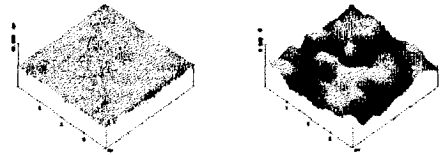
(a) topography (b) surface potential image

그림 4. SMM에 의한 형상 및 표면전위 이미지

그림 4의 박막 표면전위 이미지에서 표면전위는 형상에서 얻어진 이미지와 동일하지는 않았으나, 표면형상에서 직사각형 형태로 성장한 동일위치에

서 표면전위 변화가 관찰되었다. 그러나 사각형구조와 유사한 형태적인 모양의 표면전위 이미지는 관찰되지 않았으며, 표면전위는 시료전체에서 같은 형태를 가진 것이 확인되었다. 이러한 표면전위의 변화는 동일물질용 사용된 경우에는 구조 형성이 반드시 전기적 이미지 형성에 영향을 주지 않으며, 박막 내부의 물리적인 상태를 반영한 것으로 판단되었다. 그러나, 표면전위가 감소한 부분 이외의 전위는 감소한 부분에 비해서 안정한 전위분포를 나타내고 있었다.

그림 5는 색소박막의 topography로서 LB법에 의해 형성된 박막은 균일한 표면구조를 형성하는 것이 이미지로서 확인되었다. SPM을 이용한 LB막은 이미 많은 연구가 이루어져 왔고, 현재에도 진행되고 있다. 이러한 LB막의 연구의 대부분의 결과는 표면의 배열·배향 등의 구조적인 형성에 많은 관심이 집중되어 왔다. 따라서, SPM을 이용한 이미지 관찰은 이러한 궁극점에 대한 문제를 그림 5(a)와 같이 관찰함으로써 표면구조를 인식하는 데 큰 역할을 하였다.



(a) topography (b) surface potential image

그림 5. SMM에 의한 형상 및 표면전위 이미지

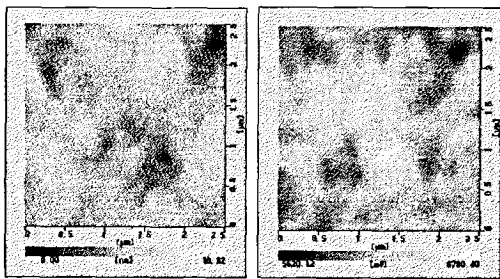
그러나 LB막이 형성하는 구조적인 특징이외에도 아직까지 박막 내부의 특성이 구조적인 형성과 어떤 상관관계가 있는 지에 대한 문제는 해결되지 않고 있다. 이러한 막의 내부적인 정보를 얻는 데 SMM의 표면전위 이미지는 박막의 내부의 전기적인 정보를 얻는 데 큰 역할을 하고 있다. 그림 5(b)는 LB막이 형성하는 얇고 균일한 구조적인 특징과는 다른 형태의 전기적 정보이미지를 보여준다. 특히, 이 표면전위 이미지는 LB막이 가지고 막 내부의 전기적인 상태를 반영하여 이미지에 영향을 주는 정보의 하나라고 생각된다. 여기서는 표면전위만을 보여주고 있지만 이 이미지는 LB막이 가지는 물리·화학적 상태를 반영한 정보의 하나라고 생각된다. 따라서, SMM은 단순히 표면의 모폴로지 관찰에 국한하지 않고 이들이 가지고 있는 물리·화학적 정보를 이미지로서 검출가능하며, 전기적인 정보를 이미지로 얻었기 때문에 이와 유사한 방법으로 다른 이미지도 얻을 수 있음을 확인하였다.

3.2 SNOAM에 의한 특성

SNOAM은 앞의 원리에서 설명한 바와 같이 광학적인 특성을 가진 물질의 광반응 특성을 조사하는 데 아주 적합한 장치의 하나이다. 색소박막은 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 특성이 확인 가능하다.

표면형상과 함께 측정되는 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 측정 장치의 검출부에서 빛을 많이 검출하기 때문에 흰색에 가까운 오렌지색으로 표시된다.

색소 LB막에서는 두께의 차이가 크지 않으므로 실질적으로 균일한 흡수와 투과가 발생할 것으로 예상되었다. 그러나, 실험결과 그림 6에서 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. 여기서 사용된 메로시아닌 색소는 막을 형성할 때 J-회합체를 형성하는 것으로 연구 보고되었다⁸⁾. 따라서, 이러한 현상도 J-회합체의 영향으로 생각되었다. J-회합체가 형성될 때 회합하는 분자의 수가 적은 경우와 많은 경우에 있어서 이런 현상은 뚜렷하게 나타나는 것으로 생각되었다.



(a) topography (b) optical transmission image
 그림 6. SNOAM에 의한 형상 및 광투과 이미지

4. 결 론

본 논문에서는 SMM 및 SNOAM의 원리 및 측정장치에 대해 간략하게 소개하고 이들 장치를 이용한 연구성과에 대하여 보고하였다. SPM이 제1세대라면 SMM 및 SNOAM은 보다 발전한 형태의 제2세대 주사형 탐침 현미경이라고 할 수 있을 것이다. 이들을 박막연구에 이용하면서 전기적으로 표면전위와 광학적으로 광투과반응 등의 새로운 사실들이 이미지로서 확인되었다.

SMM은 표면의 모폴로지뿐만 아니라 막의 내부적인 정보를 이미지화하여 제공하는 데 큰 역할을 하였으며, SNOAM은 광학적인 반응을 가진 물질의 광반응을 조사하는 데는 아주 우수한 분해능과 안정성이 있음을 확인하였다. 따라서, 표면전위 및 광투과 이미지는 박막이 가지는 구조적인 특징과 동시에 박막 내부의 상태도 확인할 수 있어 물성연구에 있어서 중요한 막의 상태, 내부적인(다이폴, 유전율 등) 영향 등을 확인하는 데 용이한 장치임을 확인하였다.

본 연구와 같이 SMM 및 SNOAM을 포함한 다기능 SPM의 연구 개발은 현재 가장 급속하게 진전되고 있는 표면 분석 기술 영역의 하나이다. 따라서, 향후 발전과 그 연구결과가 주목된다.

참 고 문 헌

1. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 57.
2. G. Binnig et al., Appl. Phys. Lett., Vol. 40, No. 2, pp. 178-180, 1982.
3. G. Binnig, C. F. Quate, Phys. Rev. Lett., Vol. 56, No. 9, pp. 930-933, 1982.
4. H. Fuchs, W. Schrepp, H. Rohrer, Surf. Sci. 181 (1987) 291. ; Marti, H.O. Ribi, B. Drake. T.R. Albrecht. C.F. Quate, P.K. Hansma, Science 239 (1988) 50.
5. H. J. Mamin, P. H. Guethner, D. Rugar, Phys. Rev. Lett., Vol. 65, No. 19, pp. 2418-2421, 1990.
6. H. Yokoyama, T. Inoue, Thin Solid Films, 242 (1994) 33.
7. H. Muramatsu et al, Ultramicroscopy, Vol. 57, pp. 141-146, 1995.
8. Michio Sugi, Sigeru Iizima, Thin Solid Films, 68 (1980) 199.