원자간력 현미경을 이용한 고분자 표면에의 응용

김 용 주 · 김 상 헌

1. 서 론

고분자를 이용한 박막은 과학적인 측면이나 상업적 응용에 있어서 매우 중요하다. 상업적 응용의 중요성을 예로 들면, 코팅, 유전 층(dielectric layer), lithography를 위한 resist layer, electronic packing, 표면 lubricating 등을 들 수 있다.[1] 그리고 이러한 기능성 재료의 개발은 점점 더 얇고 균일한 막을 요구하고 있다. 일반적으로, 금속이나 반도체 표면에서와 같이 2가지 이상의 성분을 함유한 고분자 표면(block copolymer와 polymer blend 등)의 구조와 조성은 내부(bulk)의 구조와 조성과 다른 경우가 많다고 알려져 있다. 이와 같이 내부와 다른 조성과 구조를 가진 고분자 표면은 표면에서 일어나는 화학반응을 지배하고 표면의 물리적 특성인 습윤성, 접착성과 마찰성 등에 영향을 미친다. 이러한 고분자 표면의 물리·화학적 특성은 기능성 재료의 요구되는 기능에 중요한 역할을 하고 있기 때문에 고분자 표면과 계면의 연구가 점점 더 중요한 위치를 차지하고 있다.[2]

표면과 계면의 구조와 특성 평가를 위한 많은 표면분석법이 개발되어 응용되고 있지만 특히 고분자 표면과 계면의 특성 분석을 위한 분석법으로 많이 이용되는 분석법은 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, x-선 광전자 분광법),[3] infrared spectroscopy(IR, 적외선 흡수분광법), electron-energy loss spectroscopy(EELS),[4] secondary ion mass spectroscopy(SIMS, 2차 이온 질량 분석법),[5] temperature programmed desorption(TPD),[6] small-angle X-ray scattering(SAXS), transmission electron microscopy(TEM, 투과 전자 현미경), scanning electron microscopy(SEM) 등을 들 수 있다. 이러한 분석법은 표면과 표면 주위에 존재하는 원소들의 화학적 조성, 화학적 이동, 작용기, depth profile, 표면과 계면의 구조에 대한 정보를 제공하거나 표면보다는 표면 내부의 구조연구에 적합한 분석법이다. 이들 분석법으로 얻을 수 있는 정보를 **표 1**에 나타내었다. 그러나 이들 분석법은 표면

김용주
1985 부산대학교 화학교육과(학사)
1987 부산대학교 화학과(석사)
1988~1995 University of Hawaii, 화학과(박사)
1991~1995 Lawrence Berkeley National Laboratory(방문 연구원)
1995~1998 Pacific Northwest National Laboratory(Post-doc)
1998~현재 대전산업대학교 공업화학과 교수

김상헌
1981 고려대학교 화학과(학사)
1984 서울대학교 화학과(석사)
1989 한화그룹 종합연구소
1993 Polytechnic University, 화학과(박사)
1994 한화그룹 종합연구소 책임연구원
1994~현재 대전산업대학교 공업화학과 교수

Atomic Force Microscopy and Its Applications to Polymer Surfaces

대전산업대학교 공업화학과(Yong Joo Kim and Sang Hern Kim, Department of Chemical Technology, Taejon National University of Technology, Taejon 300-717, Korea)

표 1. 표면 분석법의 비교

분석법	정 보
XPS	표면과 표면 주위의 조성, 산화상태 및 화학적 이동(chemical shift)
SIMS	표면의 조성과 depth profile
EELS	표면에 존재하는 작용기
IR	표면에 존재하는 작용기
TPD	표면의 조성과 결합 에너지
SEM	표면의 형태
TEM	표면과 계면의 구조
SAXS	표면 내부의 구조

의 공간 분해능(lateral resolution)이 nm (10^{-9} m) 보다 크기 때문에 점점 더 얇고 균일한 박막에서 요구되는 nm 크기의 미세구조의 분석에 적합하지 않다. 본 총설에서는 표면을 nm 정도의 분해능으로 구조와 표면특성을 분석하는 원자간력 현미경(atomic force microscopy, AFM)의 원리와 고분자 표면의 응용에 관하여 지금까지 발표된 논문 중에서 표면의 morphology 뿐만 아니라 조성에 관한 정보를 얻을 수 있는 내용을 중심으로 간단히 기술하고자 한다. 아래의 AFM의 원리 설명에서 명백해지겠지만, AFM은 위에서 기술된 여러 표면 분석법이 요구하는 초고진공(ultra-high vacuum, UHV)이 필요없이 대기 중에서 이용이 가능한 장점이 있고, 특히 대기 중에서 안정성이 없는 생체 고분자의 경우 액체 상에서도 이용이 가능한 장점이 있어 생체 고분자의 연구에도 그 응용이 증대되고 있다. 그러나, 모든 표면 분석법이 각각의 장·단점을 가지고 있어 서로 보완되는 정보를 제공하고 있듯이, AFM은 위에서 열거된 다른 표면 분석법에 비하여 원소 특이성이 적거나 없기 때문에 AFM을 원소 특이성이 있는 XPS, IR, EELS, SIMS, TPD 등과 같은 표면 분석법과 함께 이용하면 더 많은 표면에 대한 정보를 얻을 수 있을 것이다. 본 총설은 AFM의 원리, 여러 작동 방법(scanning mode) 및 원리, 여러 작동 방법에서 얻을 수 있는 정보 등을 기술하고, AFM을 이용한 고분자 표면의 구조와 물리적 특성의 연구에 관하여 발표된 연구 결과 3가지를 요약하여 그 응용의 예를 고찰해 보고자 한다. 수많은 발표 논문들 중 저자의 판단으로 가장 많이 응용되고 있고, 시판되는 저렴한 AFM의 구매로 쉽게 응용 가능한 예를 고찰해 보고자 한다.

2. AFM의 원리

AFM은 주사형 터널 현미경(scanning tunneling microscopy, STM)이[8] 전도성 시료의 연구에만 이용되는 단점을 극복하기 위하여 개발되어 전도성 시료뿐만 아니라 비전도성 시료인 유기 고분자 재료와 액체상 생체 고분자의 표면 연구에 이용되고 있다. AFM은 날카로운 침계(tip)－주로 지름이 100 Å로 적다－와 시료 표면간에 작용하는 힘을 측정하여 시료 표면의 형태 뿐만 아니라 표면의 물리적 특성(습윤성, 접착성, 마찰성, 탄성 등)에 대한 정보를 제공한다. 보통 100～200 μm 길이의 cantilever 끝에 위치하고 있는 침계가 표면 위를 주사할 경우 침계와 시료 표면간에 작용하는 힘은 cantilever를 시료 표면과 수직 또는 수평 방향으로 구부려지게 하며 cantilever의 변위량을 측정하여 표면의 구조와 특성에 대한 정보를 제공한다. 따라서, 침계와 전도성 시료 표면간의 터널 전류(nA 영역)를 측정하여 표면의 미세구조를 관찰하는 STM과는 달리 AFM은 침계와 시료 표면간에 작용하는 힘을 측정하므로 전도성, 반도체, 비전도성 시료 모두에 이용될 수 있다. AFM cantilever의 변위에 영향을 주는 힘은 여러 가지가 기여하고 있지만 가장 중요한 것은 원자간 힘인 van der Waals 힘이다. 가까이 위치한 두 원자간 힘과 원자간 거리의 함수는 Lennard-Jones potential로 표현되어진다. 실제 AFM의 작동에서는 침계의 적은 구와 표면의 평면간에 작용하는 힘의 경우이지만 이는 **그림 1**에 나타난 바와 같이 가까이 위치한 두 원자간의 힘과 매우 유사한 특성을 나타낸다.[9]

그림 1은 침계의 적은 구와 표면 평면간에 작용하는 힘을 구와 표면간의 거리의 함수로 도시한 그림이다. 원자간 거리와 원자간력의 관계를 살펴보면, 원자간 거리가 큰 그림의 오른쪽에서 원자간 거리가 적어지는 쪽으로 이동함에 따라 처음에 원자는 서로 약한 인력이 형성된다. 이러한 인력은 원자간 거리가 줄어들어 원자들의 전자 구름이 정전기적으로 반발을 일으키는 거리까지 증가한다. 원자간 거리가 더욱더 감소함에 따라 정전기적인 반발이 인력을 감소시켜 원자간 거리가 화학 결합의 거리인 약 2 Å에 이르면 원자간 힘은 0이 된다. 전체 van der Waals 힘이 반발력이 되는 거리부터 원자들은 접촉하게 된다. 그러므로, **그림 1**은 침계와 시료 표면의 거리에 따라 접촉과 비접촉 영역으로 나누어진다. 접촉 영역에서

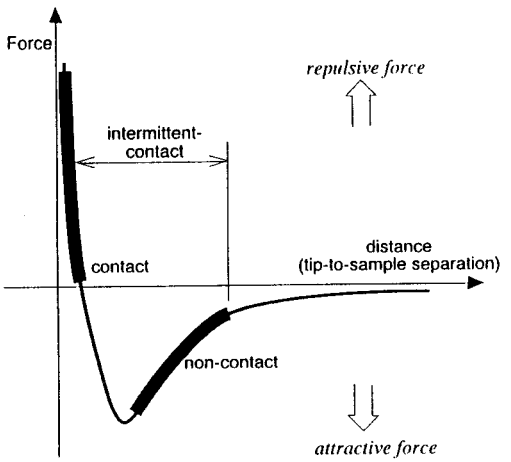


그림 1. Interatomic force vs. distant curve.

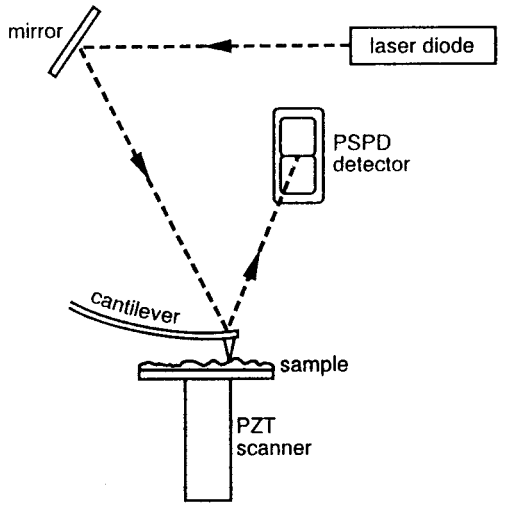


그림 2. The laser beam-bounce detection scheme.

는 침계와 시료 표면간의 거리가 수 Å보다 적으며 침계와 시료간의 원자간력은 반발력이다. 비접촉 영역은 침계가 시료 표면으로부터 수십 또는 수백 Å의 위치에 있으며 침계와 시료간의 원자간력은 long-range van der Waals 인력이다. 접촉과 비접촉 모두를 이용하여 AFM을 작동할 수 있으며 이들 작동의 원리와 제공하는 정보 및 다른 여러 작동방법과 이들이 제공하는 정보를 아래에 요약하고자 한다.

2.1 접촉 AFM(Contact-AFM)

접촉 AFM(또는 반발 AFM)은 침계가 시료와 물리적 접촉을 한 상태에서 침계가 시료 위를 움직일 때(또는 시료가 침계 아래에서 움직일 때) 시료의 표면구조(topography) 변화를 수용하기 위하여 cantilever가 반발력에 의하여 구부러지게 되며 이 cantilever의 변위량을 측정하는 방법이다. 시료가 대기 중에서 측정될 때 종종 대기에 존재하는 물에 의하여 침계와 시료간에 생성된 인력인 모세관력을[10] 고려해 주어야 하나 측정원리를 간단명료하게 설명하기 위하여 capillary force가 없는 UHV에서의 경우만 고려하기로 한다. **그림 1**에서 나타난 바와 같이 접촉 영역에서 van der Waals 곡선의 기울기는 매우 크므로 원자를 밀어서 원자간 거리를 더욱더 줄이려고 하는 상대적으로 큰 힘과 균형을 이룰 수 있음에 유의하여야 할 필요가 있다. 이는 실제 AFM의 작동에서 cantilever로 침계를 시료 원자에 더욱더 가까이 되도록 밀어주면 침계 원자와 시료 원자간의 거리가 줄어들기보다는 cantilever가 구부러짐을 의미하며 더 구부러지기 어려운 딱딱한 cantilever를 이용하여 같은 실험을 하면 원자간 거리가 줄어들지 않고 시료표면의 변형이 야기됨을 의미한다.

대부분 시판되는 AFM은 **그림 2**에 도시된 바와 같이 cantilever에서 반사된 laser 살의 변위량을 position-sensitive photodiode(PSPD)를 이용하여 측정하며 Å보다 적은 cantilever의 수직 변위량도 측정 가능하다. 이는 표면 형태 분석법인 SEM과 비교하여 더 좋은 공간 분해능의 장점뿐만 아니라 표면 형태에 대한 높이 측정에서 아주 우수한 성능 특성이 있음을 의미한다. 일단 AFM이 cantilever의 변위를 감지하면 일정 높이 방법과 일정 힘 방법으로 작동하여 표면의 구조를 화상화할 수 있다. 일정 높이 방법은 scanner의 높이가 일정하게 고정되어 있으므로 cantilever의 변위량을 이용하여 표면의 구조를 화상화한다. 일정 힘 방법은 cantilever의 변위량을 feedback circuit의 입력으로 이용하여 scanner를 위 아래로 움직여 cantilever의 변위량을 일정(시료에 가해진 힘이 일정)하게 작동하는 방법으로 표면의 구조는 scanner의 수직방향의 운동으로부터 얻어진다. 일정 높이 방법과 비교하여, 일정 힘 측정법은 feedback circuit의 감응시간 때문에 주사 속도가 늦지만 침계와 시료간에 힘이 잘 조절되므로 일반적으로 더 널리 이용되고 있다.

2.2 비접촉 AFM(Non-contact AFM, NC-AFM)

NC-AFM은 cantilever가 시료의 표면 근처(침계-시료간 거리가 수십 또는 수백 Å인 인력 영역)에서 cantilever의 공명 진동수(주로 100~400 kHz)에서 수십 분의 몇 또는 수백 분의 몇 Å의 진폭으

로 진동하여 침계-시료간의 거리 차이에 따른 공명 진동수나 진폭의 변화를 측정하는 원리이다. **그림 1**에서 나타난 바와 같이 NC-AFM은 접촉 AFM과 비교하여 침계-시료간의 접촉이 거의 없고 접촉 AFM에 이용되는 힘(10^{-8}~10^{-7}N)에 비하여 매우 적은 힘(약 10^{-12}N)을 이용하므로 변형이나 파괴가 쉬운 시료의 연구에 더 적합하다.

NC-AFM에서 cantilever의 공명 주파수와 침계-시료간의 거리는 다음과 같은 관계로 설명된다. Cantilever의 공명 주파수는 cantilever의 spring constant의 제곱근에 비례하고 cantilever의 spring constant는 cantilever에 미치는 힘의 기울기에 따라 변한다. 그리고, **그림 1**의 힘-거리 곡선의 미분함수인 힘의 기울기는 침계-시료간의 거리에 따라 변한다. 따라서, cantilever의 공명 주파수의 변화는 침계-시료간의 거리(또는 표면구조)의 변화에 영향을 받는 힘의 기울기 변화의 척도가 된다. NC-AFM의 측정 방법은 feedback을 이용하여 cantilever의 공명 주파수와 진동 진폭을 일정(이는 평균 침계-시료간의 거리를 일정하게 유지함을 의미)하게 유지하도록 scanner를 위 아래로 움직이면서 측정하며 표면의 구조는 scanner의 수직방향의 운동으로부터 얻어진다.

위에서 언급된 바와 같이 NC-AFM은 접촉 AFM과 비교하여 시료의 변형이 쉬운 시료에 대하여 장점이 있다. 시료의 변형이 어려운 단단한 시료에 대하여는 접촉과 NC-AFM 모두 같은 표면구조를 나타낼 수 있다. 그러나 단단한 시료의 표면 일부분에 몇 monolayer의 물이 존재하는 경우 **그림 3**과 같이 다른 표면구조를 나타낼 경우도 있음에 유의하여야 한다. **그림 3**에서 나타낸 바와 같이 접촉 AFM의 경우 침계가 액상을 침투하여 액상 아래에 존재하는 표면을 나타내는 반면, NC-AFM은 액상층의 표면을 측정할 것이다.

2.3 Lateral Force Microscopy(LFM, 또는 Friction Force Microscopy)

LFM은 접촉 AFM 측정법으로 시료 표면과 침계간에 작용하는 마찰력에 의하여 cantilever의 수평방향의 뒤틀림이 야기되고 이러한 수평방향의 변위량을 측정하여 표면의 마찰력을 도시하는 AFM의 또 다른 측정법이다. LFM은 표면물질의 이질성에 기인되는 표면 마찰력에 대한 정보를 제공하며, 표면에 존재하는 edge의 특성을 더욱 잘 나타낼 수 있다. **그림 4**에서 나타낸 바와 같이 cantilever의 뒤

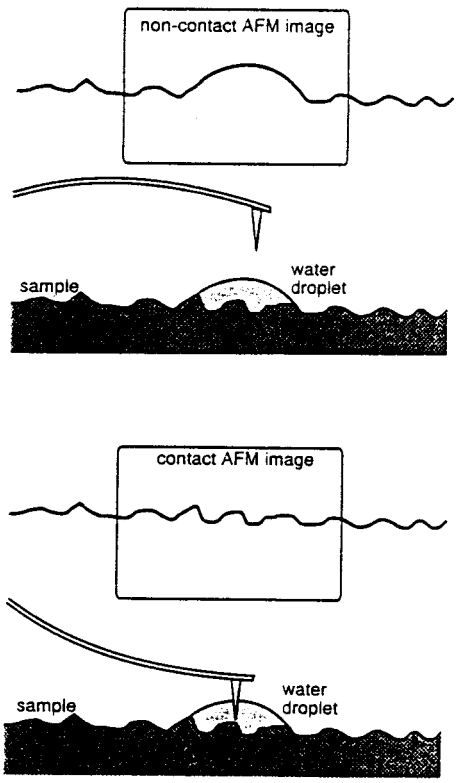


그림 3. Contact and non-contact AFM images of a surface with a droplet of water.

틀림은 표면 마찰력의 변화와 표면구조의 기울기 두 가지에 의존한다. 표면 마찰력 변화의 경우 침계는 평탄한 표면 중 화학적 조성이 다른 부분의 마찰력 변화에 의하여 더 강한 뒤틀림을 나타낼 수 있고,[11,12] 표면의 가파른 기울기를 가진 구조를 지날 때에도 침계가 뒤틀림을 나타낼 수 있다.[13,14] 이러한 복합적인 효과를 서로 분리하기 위해서는 LFM 그림은 접촉 AFM 그림과 동시에 측정되어야 한다. 특히, 침계가 정방향으로 움직일 때와 역방향으로 움직일 때 얻은 2개의 LFM 그림을 비교하여 표면의 가파른 기울기에 기인하는 영향을 보정해 주어야 한다.[15]

LFM은 AFM에서와 같은 PSPD를 이용하여 cantilever의 뒤틀림을 측정한다. 그러나, **그림 5**에서 나타난 바와 같이 AFM은 cantilever의 수직방향의 변위량을 측정하기 위하여 2개의 PSPD가 필요한 반면 LFM은 4개의 PSPD를 가지므로 수직방향과 수평방향의 변위량을 동시에 측정할 수 있게 제작되어 있으므로 대부분 시판되는 AFM은 접촉 AFM과 LFM 그림을 동시에 제공한다.

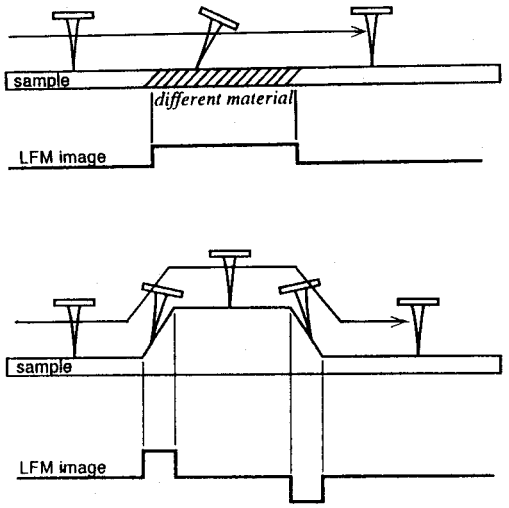


그림 4. Lateral deflection of the cantilever from the changes in surface friction (top) and from changes in slope (bottom).

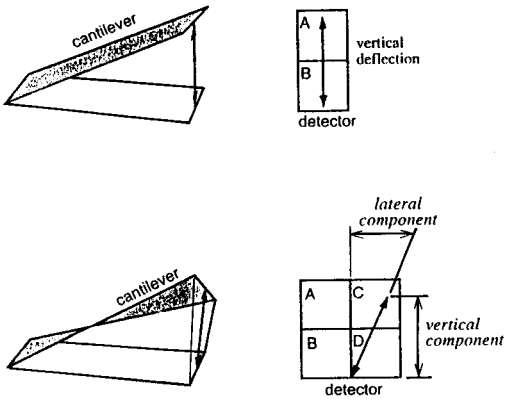


그림 5. The PSPD for AFM (top) and LFM (bottom).

2.4 Force Modulation Microscopy(FMM)

FMM은 AFM 침계가 시료와 접촉하여 주사되고 feedback은 cantilever의 수직 변위량이 일정하게 유지(일정 힘 측정법을 이용한 AFM)되도록 한다. 이와 동시에 **그림 6**에서와 같이, 침계(또는 시료)에 주기적인 진동신호를 가하여 준다. 그러면, 시료의 탄성 성질의 차이에 기인되어 cantilever에 가해진 진동신호의 진폭에 변화가 나타나며 이는 시료의 탄성에 대한 정보를 제공한다. 일반적으로 시료의 단단한 부분보다 부드러운 부분에서 진폭이 낮게 나타난다. FMM은 LFM과 마찬가지로 시료의 미세구조에 대한 기계적 물성의 정보를 얻기 위해서는 접

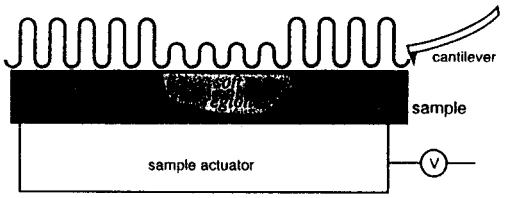


그림 6. The amplitude of cantilever oscillation varies according to the mechanical properties of the sample surface.

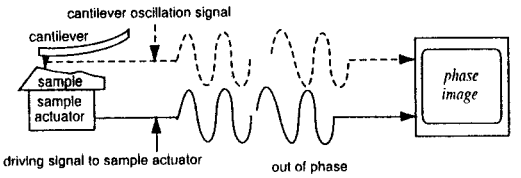


그림 7. The phase lag varies in response to the mechanical properties of the sample surface.

촉 AFM을 이용한 표면 형태 그림과 FMM 그림을 동시에 측정하여 비교분석 하여야 한다.

2.5 Phase Detection Microscopy(PDM, 또는 Phase Imaging Microscopy)

그림 7은 PDM의 측정원리를 보여준다. PDM은 FMM과 마찬가지로 cantilever가 일정한 주기로 진동하고 있으나 FMM과의 차이점은 NC-AFM 영역에서 cantilever가 진동을 하도록 하며 cantilever에 부여된 상와 cantilever의 출력 상간의 차이를 측정한다. 이러한 두 진동 상의 변화는 표면의 조성이 다를 때 나타나며 일반적으로 시료의 조성이 접착성이 더 강할(또는, 더 강한 친수성) 때 두 상의 변화가 심하게 나타난다. PDM 그림은 NC-AFM 그림과 동시에 측정되어야 표면의 형태에 대한 정보와 표면 미세구조의 기계적인 특성에 대한 정보를 얻을 수 있다.

이상으로 접촉과 비접촉 AFM으로부터 고분자 시료 표면의 형태에 대한 정보를 얻을 수 있고 이들 측정법과 동시에 LFM, FMM, PDM 그림을 측정하면 시료에 대한 기계적(또는 물리적) 정보를 얻을 수 있음을 고찰해 보았다. 이들 측정법 외에 AFM의 또 다른 측정법인 magnetic force microscopy, electrostatic force microscopy, thermal scanning microscopy[16] 등이 보고되어 있으나 이들은 고분자 표면의 특성분석에 널리 이용되지 않거나 시판되는 기본적인 AFM 구매시 기능이 포함되어 있지 않아 언급하지 않았다.

3. AFM의 고분자 표면 특성분석에의 응용

AFM의 여러 작동법을 이용하여 기판에 코팅된 고분자 표면과 생체 고분자 표면의 형태 분석과 표면에 형성된 미세구조의 물리적 특성 측정으로 미세구조의 조성을 밝히는 3가지의 발표된 논문을 예를 들어 AFM의 응용을 간단히 고찰해보고자 한다.

Walheim[17] 등이 보고한 immiscible polystyrene/poly(methyl methacrylate) (PS/PMMA) 블렌드의 spin 코팅된 박막 표면의 연구내용 중 일부를 살펴보면 고분자 표면의 특성연구에서 AFM의 장점을 잘 알 수 있다. **그림 8**은 toluene 용액으로부터 SiO_2 기판위에 spin 코팅된 PS/PMMA 시료의 접촉 AFM 그림과 FMM 그림이다. **그림 8a**는 AFM 형태 그림이며 **그림 8b**는 AFM 그림과 동시에 측정된 FMM 그림이다. 표면의 형태 그림은 더 낮은 표면으로부터 약 30 nm 높이를 갖는 island를 형성하고 있음을 나타내는 반면, 시료의 탄성율을 측정하는 FMM 그림은 island의 조성이 주위의 조성과 다르다는 것을 알려준다. 탄성율이 다른 표면 미세구조의 조성을 알아보기 위하여 이 시료 중 PS를 선택적으로 제거하는 cyclohexane으로 처리한 후 같은 표면영역을 동시에 측정한 AFM과 FMM의 그림을 각각 **그림 8c**와 **그림 8d**에 나타내었다. **그림 8c**는 **그림 8a**와 거의 같은 표면구조를 나타내지만 island의 높이가 약 50 nm로 증가되었다. 그리고 FMM 그림은 island와 더 낮은 표면 사이에 탄성의 차이가 없음을 나타내어 island주위의 PS가 선택적

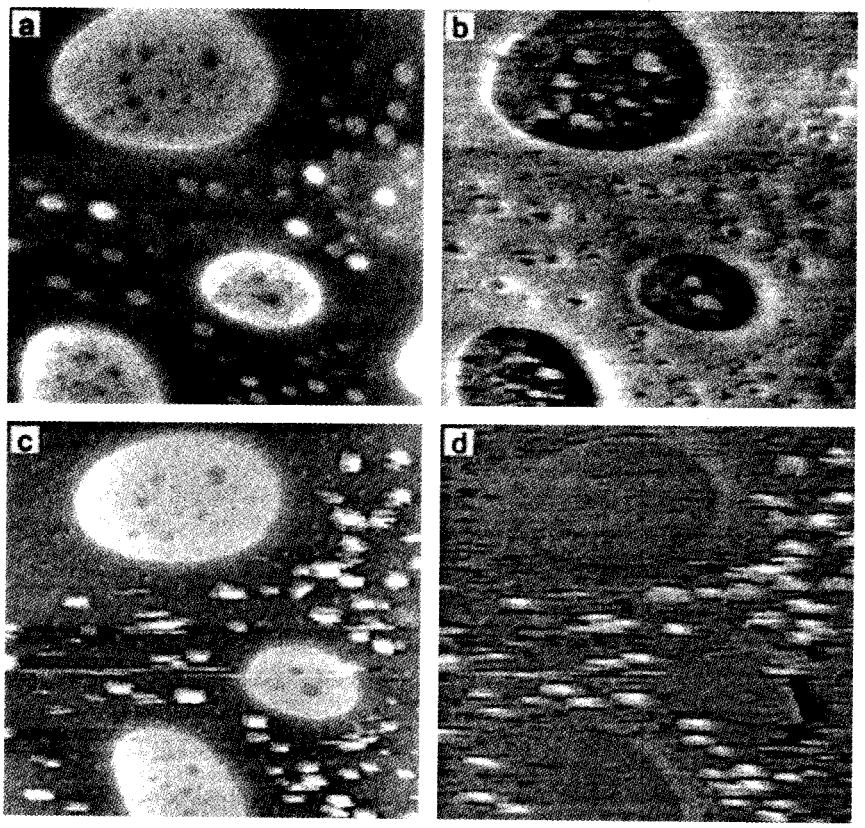
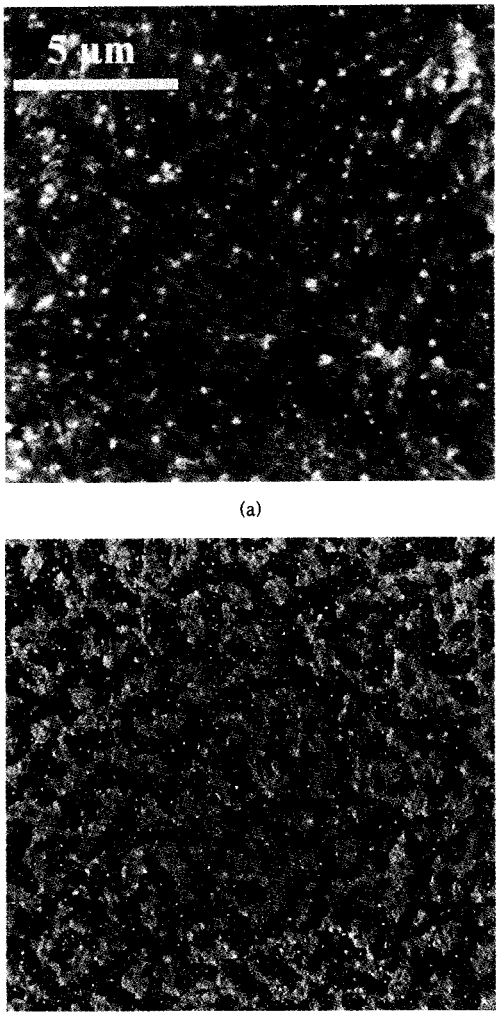


그림 8. AFM images (7.5×7.5 μm) of a 70 nm thick PS/PMMA film on a silicon oxide surface. The topographic image (a) and the elasticity mode image (b) were obtained in a single scan. The elasticity contrast in (b) reveals a difference in the composition makeup of the elevated islands, compared to the lower lying surface. In (c) and (d), the PS phase was removed with cyclohexane, and the topographic image (c) shows unchanged PMMA-rich islands on top of a continuous PMMA layer that covers the silicon oxide surface. The corresponding elasticity image (d) shows no contrast.

으로 제거되었음을 알 수 있다. 그러므로 **그림 8a**와 **그림 8c**를 비교함으로서 이 표면 형태 그림에서 밝게 나타난 island는 PMMA가 풍부하고 그 주위는 PS가 풍부함을 알 수 있다. 이와 같이 시료에 존재하는 일부분을 선택적으로 제거하는 실험을 통하여 미세구조의 조성을 알 수도 있지만 FMM의 원리를 이용하여 침계와 시료간의 국소 탄성율 차이를 이용하여 미세구조의 조성을 알 수도 있다. 즉 PS와 비교하여 PMMA가 더 단단하므로 탄성율의 차이를 이용하여 PS와 PMMA를 구별하는 것이다.

접촉 측정법을 이용하여 표면의 형태와 미세구조의 조성을 알 수 있었던 바와 같이 NC-AFM의 경우도 이와 유사한 정보를 제공하는데 그 예는 Chen[18] 등의 연구결과에 잘 나타나있다. Poly(sebacic anhydride) (PSA)와 poly(DL-lactic acid) (PLA)로 구성된 생분해성 고분자 블렌드는 의약 운반에 이용되며 고분자의 표면 부식 속도에 의하여 의약 방출의 속도가 결정된다.[19] 또한, PSA는 PLA보다 상대적으로 빨리 분해되며 PSA/PLA 블렌드에서 표면에는 PLA가 상대적으로 풍부하게 존재하여 PSA를 보호함으로 블렌드의 분해되는 속도를 감소시킨다. 그러므로, 이 고분자 블렌드를 기능성 재료에 활용하기 위해서는 PSA/PLA 블렌드의 분해되는 속도를 제어할 수 있어야 한다. 이를 위하여 AFM은 PSA/PLA 블렌드 표면의 형태와 조성 특성을 밝히는데 아주 유용하게 이용되고 있다. **그림 9**는 90% PSA/10% PLA 블렌드의 시료에서 동시에 측정된 NC-AFM의 형태 그림 (a)과 PDM 그림 (b)을 도시하였다. 형태 그림에서는 반결정성을 가진 PSA 성분이 주로 나타나 PLA의 micro-domain을 구별할 수 없지만 PDM 상 그림에서는 무결정성인 PLA 성분이 PSA 성분과 잘 분리되어 나타나 이 블렌드 표면의 약 50%는 PLA 성분이 차지함을 알 수 있다. AFM 그림에서 PSA 성분과 PLA 성분의 구별은 PSA/PLA 조성비에 따른 XPS 분석으로 확인되었다.

마지막 응용의 예는 표면 미세구조에 대한 원소 특이성이 부족한 AFM의 단점을 보완해주는 van der Vegte와 Hadziioannou의 연구내용을[20] 고찰해 보고자 한다. AFM에 원소 특이성을 부여하기 위하여 침계에 화학적 작용기를 갖는 화합물을 코팅하여 침계를 변형한다. 화학적 작용기를 갖는 침계는 시료 표면에 존재하는 작용기에 따라 van der Waals 힘보다 더 강한 힘(예를 들면, 수소결합, Coulomb



(a)

(b)

그림 9. Comparison of topography (a) and phase-detection imaging (b) of blends with bulk compositions of 10% PSA/90% PLA.

인력 등)이 형성되어 시료 표면에 다른 작용기를 갖는 미세구조가 존재하면 침계의 작용기와 시료 미세구조의 작용기 사이에 형성되는 힘의 세기를 유추하여 미세구조의 화학적 조성을 알 수 있다. 변형된 침계와 시료 표면에 존재하는 작용기 사이의 힘은 접착력에 관한 Johnson-Kendall-Roberts의 이론으로 비교적 쉽게 정량화 될 수 있다.[21,22] **그림 10**은 접촉 AFM과 LFM을 이용하여 20 μm 크기의 패턴을 갖는 시료에서 얻은 그림이다. **그림 10(a)**는 금의 기판위에 같은 탄소의 길이(12개의 탄소)를 갖지만 표면에는 COOH와 CH_2의 작용기를 가지는

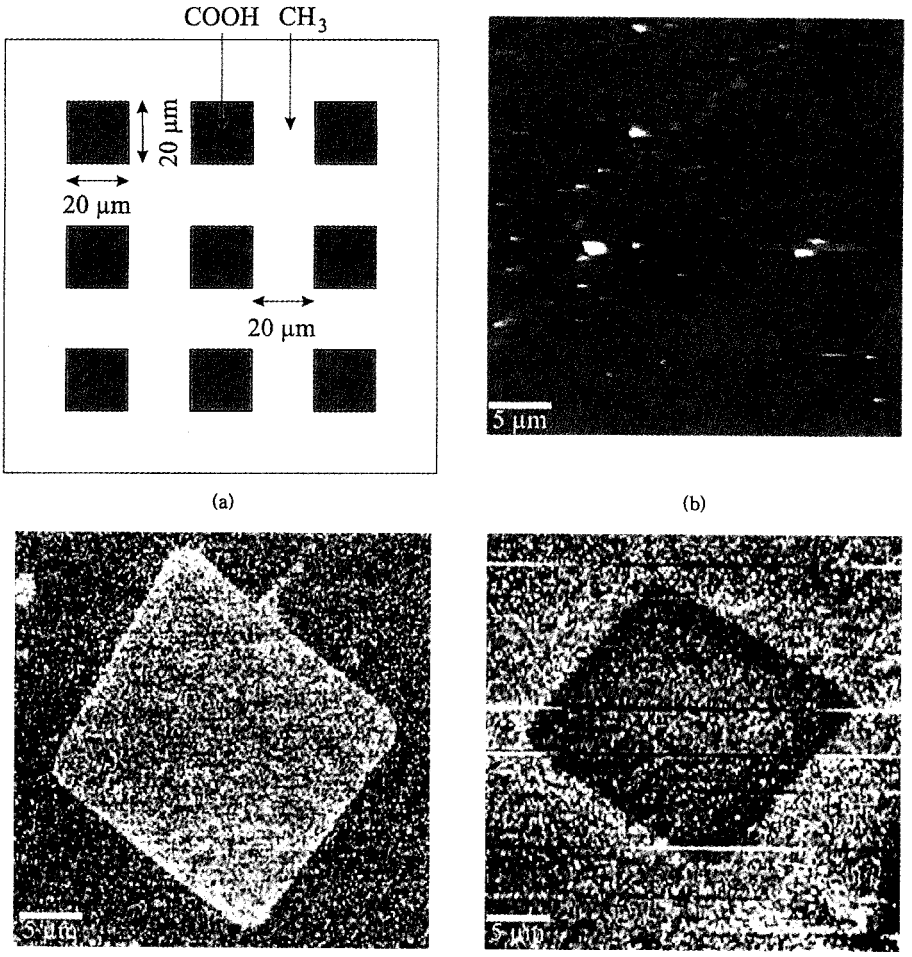


그림 10. (a) Schematic representation of the chemically patterned CH_3/COOH substrate. The 20×20 μm squares are COOH functionalized (gray), whereas the surrounding area is CH_3 functionalized (white), (b) topography AFM image (35×35 μm) of the COOH/CH_3 patterned gold substrate, the black-to-white height scale is 13 nm, (c) simultaneously recorded lateral force image with a $CONH_2$ functionalized tip, (d) lateral force image recorded with a CH_3 functionalized tip. Areas exhibiting high friction appear bright, low-friction areas appear dark.

alkanethiol 박막이 패턴으로 성장된 시료를 도시하였다. 시료 패턴에서 박막의 탄소 길이가 같으므로 두 미세구조간에 높이의 차이는 없는 경우이다. **그림 10(b)**는 화학적으로 변형되지 않은 침계를 사용하여 접촉 AFM으로 얻은 형태 그림이다. 이 그림에서 COOH와 CH_3 패턴의 높이 차이가 없으므로 두 패턴의 경계에서 높이 차이는 나타나지 않고 표면에 존재하는 먼지 입자에 의하여 밝게 나타난 부분만 보이므로 표면의 화학적 조성에 대한 정보는 얻을 수 없다. **그림 10(c)**는 $CONH_2$로 변형된 침계를 이용하여 얻은 LFM 그림을 나타내는데 화학적 작용기 차이에 의한 음영의 대비가 확연히 나타난다. $CONH_2$ 작용기를 가진 침계와 COOH 작용기를 갖는 패턴 사이에 van der Waals 힘보다 큰 수소결합이 형성되어 마찰력이 증가하게 되고 이는 cantilever의 뒤틀림을 증가시키므로 그림에서 밝은 부분이 된다. 반면에 CH_3 작용기를 갖는 패턴과 $CONH_2$ 작용기를 가진 침계 사이에는 van der Waals 힘만이 작용하므로 그림에서 어두운 부분이 된다. **그림 10(d)**는 CH_3로 변형된 침계를 이용하여 얻은 LFM 그림을 나타내는데 화학적 작용기 차이에 의한 음영의 대비가 **그림 10(c)**에 비하여 상대적

으로 적으며 역전되어 나타남을 알 수 있다. CH_3 작용기로 변형된 침계와 COOH와 CH_3 패턴 모두에는 van der Waals 힘만 작용하고 있다. 침계와 표면간에 van der Waals 힘만 작용할 때, 접착성 van der Waals 힘은 같은 작용기(CH_3-CH_3)를 갖을 때가 서로 다른 작용기(CH_3-COOH)를 가진 경우보다 크므로 마찰력은 같은 작용기를 가질때 더 크게 된다.[23] 따라서 CH_3 패턴은 밝게 COOH 패턴은 어둡게 나타난다. 그러나, 이러한 마찰력의 차이는 수소결합과 van der Waals 힘 사이의 차이보다 적으므로 음영의 대비는 상대적으로 적게 나타난다.

4. 결 론

AFM은 시료표면에 존재하는 표면의 형태 특성을 적어도 nm의 공간 분해능으로 나타낼 수 있으며 형태 측정법이 아닌 다른 AFM 측정법과 동시 측정을 통하여 시료표면의 물리적 특성을 측정할 수 있다. 시료 표면의 위치에 의존하는 물리적 특성의 측정은 상 분리가 일어나는 2성분계에서 미세구조의 조성에 대한 정보를 얻을 수 있다. 또한 침계에 화학적 작용기를 갖는 화합물을 코팅하여 침계를 변형함으로서 표면 미세구조에 대한 원소 특이성이 부족한 AFM의 단점을 보완해 줄 수 있다. 그러나, 복잡한 구조와 조성을 가진 표면시료에 대해서는 AFM 측정만으로 얻을 수 있는 정보는 매우 제한되어 있다. 그러므로, AFM의 단점을 보완해 주는 원소 특이성이 있는 표면분석법과 병행하여 AFM을 이용하면 고분자 표면 연구영역의 확장과 발전이 기대된다.

참 고 문 헌

1. J. M. G. Cowie, "Polymer: Chemistry and Physics of Modern Materials", Chapman and Hill, New York, 1991.
2. W. J. Feast and H. S. Munro, "Polymer Surfaces and Interfaces", John Wiley & Sons Ltd., 1987.
3. C. S. Fadley, "Electron Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications", C. R. Brundle and A. D. Baker, Eds., Vol. II, Academic Press, London, 1978.
4. H. Ibach, "Electron Energy Loss Spectrometers", Vol. 63 of Springer Series in Optical Sciences, Springer, Berlin, 1991.
5. A. Benniinghoven, F. G. Rudenauer, and H. W. Werner, "Secondary Ion Mass Spectrometry", Wiley, New York, 1987.
6. D. A. King, *Surf. Sci.*, **47**, 384 (1975).
7. G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
8. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982).
9. J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", Ch. 10, Academic Press, New York, 1985.
10. R. Erlandsson, G. M. McClelland, and S. Chiang, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A6**, 266 (1988).
11. J. L. Wilbar, H. A. Bicbuyek, J. C. MacDonald, and G. M. Whitesides, *Langmuir*, **11**, 825 (1995).
12. R. Overney and E. Meter, *MRS Bulletin*, May 26 (1993).
13. R. Nisman, P. F. Smith, and G. J. Vaneso, *Langmuir*, **10**, 1667 (1994).
14. P. F. Smith, R. Nisman, C. Ng, and G. J. Vaneso, *Polymer Bulletin*, **33**, 459 (1994).
15. J. S. G. Ling and G. J. Leggett, *Polymer*, **38**, 2617 (1997).
16. For general review: C. F. Quate, *Surf. Sci.*, **299/300**, 980 (1994).
17. S. Walheim, M. Boltau, J. Mlynek, G. Krausch, and U. Steiner, *Macromolecules*, **30**, 4995 (1997).
18. X. Chen, S. L. McGurk, M. C. Davies, C. J. Roberts, K. M. Shakesheff, S. J. B. Tendler, P. M. Williams, J. Davies, A. C. Dawkes, and A. Domb, *Macromolecules*, **31**, 2278 (1998).
19. K. M. Shakesheff, X. Chen, M. C. Davies, A. Domb, C. J. Roberts, S. J. B. Tendler, and P. M. Williams, *Langmuir*, **11**, 3921 (1995).
20. E. W. van der Vegte and G. Hadziioannou, *Langmuir*, **13**, 4357 (1997).
21. C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, A. Noy, M. S. Wrighton, and C. M. Lieber, *Science*, **265**, 2071 (1994).
22. A. Noy, C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, M. S. Wrighton, and C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7943 (1995).
23. J. N. Israelachvili, "Intermolecular & Surface Forces,", Academic Press, New York, 1992.