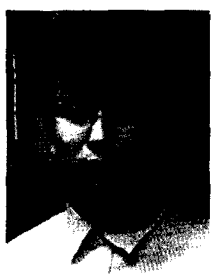
SPM 기술과 고분자 분석

윤완수

1. 서론

1980년대 초, IBM의 과학자들에 의해 양자역학 현상에 기초한 새로운 현미경이 발명되었다.[1-3] 뾰족한 금속 팁에 전압을 걸고 전도성 시료의 표면에 접근시키면, 팁이 표면에 접촉하기 직전에 터널링에 의한 전류가 흐르게 된다. 이 전류는 거리에 매우 민감해서 고체 표면에 배열된 원자들에 의해 형성되는 표면 굴곡 (surface corrugation)이 분간 가능하였다. 이 기계가 바로 STM (Scanning Tunneling Microscope)이다 (**그림 1**). 이 발명이 있기까지의 약 2세기 가량의 시간 동안 "누구에 의해서도 결코 감지된 적 없는" (H. J. Robinson, Physics Today, *March*, **24**, 1984.) 원자와 분자는 과학자들의 논리 속에 이론상으로 존재할 뿐이었다. STM의 발명으로 인해 인류는 바야흐로 개개의 원자와 분자를 직접적으로 감지할 수 있게 되었던 것이다. 처음으로 STM을 이용하여 원자해상도로 본 표면은 실리콘의 안정한 표면인 Si (111)-7×7 표면이었는데,[4] 이러한 실리콘 표면의 STM 사진의 예를 **그림 2**에 나타내었다.[5]

STM 관측을 위해서는 터널링 전류가 필요하므로 대상이 되는 시료는 전기 전도성을 띠고 있지 않으면 안된다. 따라서, 비전도성 시료의 고해상도 분석을 위한 새로운 장치의 개발이 필요하였는데 이에 따라 새로이 등장한 기술이 바로 AFM (Atomic Force Microscope)이었다.[6] AFM은 팁 끝의 원자와 시료표면의 원자 사이에 작용하는 원자 간의 인력과 척력에 근간하는 기술로서 시료가 전기를 통하지 않아도 측정이 가능하다. **그림 3**에 나타낸 것은 AFM의 동작 기작 (mechanism)을 이해하기 위한 개념도이며, 실제 측정에서는 다양한 측정방식 (mode)을 사용한다. 대표적인 방식은 팁과 시료간의 척력을 이용하는 접촉식 (contact mode)으로서, 조작이 간단하고 높은 해상도를 얻을 수 있어 널리 이용되고 있는 방법이다. 그러나, 시료가 팁과의 작용으로 화학적으로나 물리적으로 변형될 우려가 있는 경우 팁과 시료의 인력이 작용하는 영역에서 동작하는 비접촉 방식 (non-contact mode)의 측정방식을 이용한다. 비접촉 방식으로 이미지를 얻기 위해서는 캔틸레버 (cantilever, 여기에 팁이 붙어 있다.)를 고유진동수나 혹은 그 근처의 진동수로 진동시키게 된다. 팁과 시료와의 상호작용은 이 진동과 관련된 주파수와 진폭 등을 변화 시키게 되는데



윤완수

1992 서울대학교 화학교육학과 (학사)
1994 서울대학교 화학과 (석사)
2000 서울대학교 화학과 (이학박사)
2000~2001 Harvard University, Department of Chemistry and Chemical Biology (Post-Doc.)
2001~현재 한국표준과학연구원 전자소자그룹 (선임연구원)

Scanning Probe Microscopy and Polymer

한국표준과학연구원 전자소자그룹 (Wan Soo Yun, Electronic Device Group, Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-600, Korea) e-mail: wsyun@kriss.re.kr

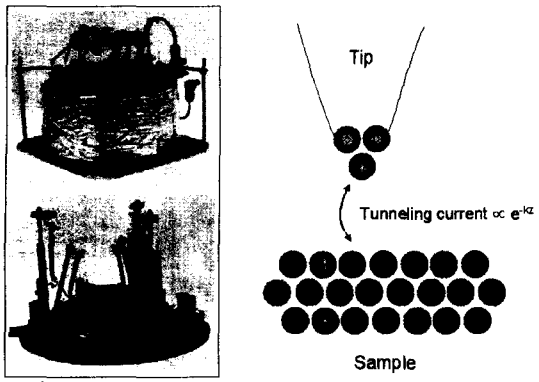


그림 1. (a) 초기 STM의 모습 : 과학계를 놀라게 한 초라한 장치. STM의 제작을 위해서는 터널링 전류를 안정적으로 유지하고 외부 잡음 (noise)을 제거하기 위한 진동 차폐 및 감쇄 (vibration isolation and damping) 시스템과 미세한 움직임을 제어하기 위한 압전 스캐너 (piezoelectric scanner) 기술 등이 뒷받침 되어야한다. (b) STM 측정 시 터널링 전류는 팁과 시료 사이의 거리, z가 증가하면 지수적으로 급격히 감소한다.

그림 2. Si(111)-7×7 재배열 (reconstruction) 표면에 형성된 원자 계단의 STM 사진.

이를 이용하여 측정을 수행하는 것이다. 비접촉식 측정은 해상도가 접촉식에 비해 다소 떨어지기 때문에 최근에는 두 가지 방식의 장점을 소유하는 간헐접촉식 (tapping mode) 방법이 널리 쓰이고 있다. 이 방식에서는 비접촉식의 경우와는 달리 캔틸레버 진동의 저점에서 시료와의 접촉이 일어나게 된다. 간헐접촉식 방법의 측정에서는 캔틸레버의 진폭과 상 (phase)을 이용하는 경우가 많은데, 특히 상 차이를 이용하는 경우 대비 (contrast)가 큰 깨끗한 이미지를 얻게 되는 경우가 많다.

비접촉식과 간헐접촉식 AFM 측정에서 가장 중요한 요소 (factor) 중의 하나는 캔틸레버의 Q 값 (Q factor, Quality factor)이다. Q 값은 진동하고 있는 계 (reonant system)에서 에너지 입력 (energy input)과 에너지 분산 (energy dissipation)의 비 (ratio)로서, 공진 피크의 진폭 (resonant peak amplitude)이 얼마나 좁고 높은가 (sharpness)를 나타내는 척도이다. 일반적으로, 큰 Q 값을 갖는 경우 높은 분해능의 측정이 가능해진다. 상용의 캔틸레버는 상온의 대기 중에서 수백 정도의 Q 값을 갖는데, 이 값은 캔틸레버의 구조와 재질 및 주변 환경에 의존하여 변화한다. Q 값은 액체 속에서는 1 정도로 기체상태에 비해 매우 작은 값을 보이기 때문에 대기 중에 비해 측정의 분해능이 크게 감소한다. 최근에는 캔틸레버에 진동기를 추가적으로 부여하여 Q 값을 인위적으로 조절하는 Q 조절 (active-Q) 방식이 개발되어 AFM 측정의 속도와 작업영역을 확대할 수 있게 되었다. Q 조절은 캔틸레버의 위치 정보를 전기적으로 (electronically) 증폭하여 이를 캔틸레버 구동회로 (drive transducer)에 피드백 함으로써 외부로부터의 감쇄 (damping)에 저항하게 하는 것을 말한다. Q 조절을 통해 높은 분해능의 깨끗한 사진을 얻은 예를 **그림 4**에 나타내었다.

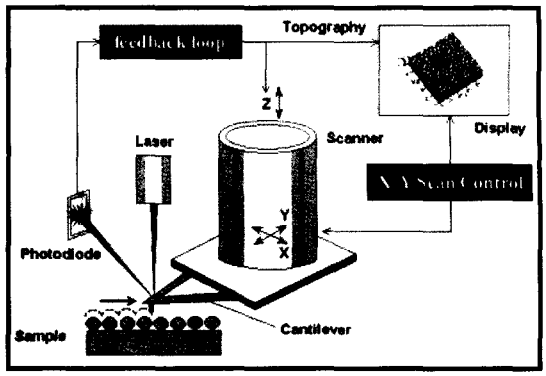


그림 3. AFM의 동작 원리를 보여 주는 그림. 캔틸레버에 부착된 뾰족한 팁이 시료와의 상호작용에 의해 밀리거나 끌리는 힘을 받게 되면 캔틸레버에 변위가 유도되고 이 변위를 캔틸레버 뒷면에서 반사된 레이저로 증폭하여 측정한다. 반사된 레이저 빔은 보통 4개의 광다이오드 (photodiode)로 이루어진 위치측정기 (position sensitive detector)에 의해 측정되고 이 신호가 되먹임 (feedback) 회로를 작동시키게 된다. 이때 팁의 위치에 따른 되먹임 전압을 그림으로 표시하여 시료 표면의 형상이미지 (topography)를 얻는다.

AFM의 개발 이후, 팁-시료 간의 다양한 상호작용을 측정할 수 있는 기술이 개발되었다. 마찰력을 측정하는 LFM (Lateral Force Microscopy) 혹은 FFM (Frictional Force Microscopy), 전기적 상호작용을 측정하는 SCM (Scanning Capacitance Microscopy)

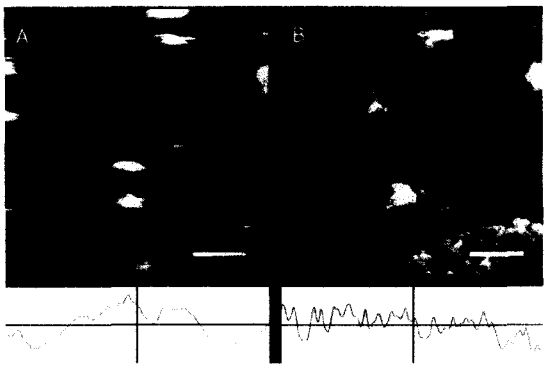


그림 4. (a) Q 조절 없을 때와 (b) Q 조절 있을 때, decalin (decahydronaphthalene) 속 30% isotactic polystyrene gel 의 AFM 사진. 단위 막대 (scale bar)의 길이는 1 μm이다.

과 EFM (Electrostatic Force Microscopy) 및 KPM (Kelvin Probe Microscopy), 자기력을 측정하는 MFM(Magnetic Force Microscopy), 광학적 특성을 측정하는 SNOM(Scanning Near-field Optical Microscopy), 탄성을 측정하는 FMM(Force Modulation Microscopy), 열적 특성을 측정하는 SThM (Scanning Thermal Microscopy) 등 그 종류는 나날이 증가하고 있다. 이와 같이 탐침 (tip, 혹은 probe)을 이용하여 이를 주사 (scan)하는 방식으로 형상과 물성을 측정하는 기술을 통칭하여 SPM(Scanning Probe Micropscopy)이라고 한다.

다른 재료의 분석에서와 마찬가지로, 고분자 분석에 있어서도 SPM 기술의 중요성은 점차로 증대되고 있다. 실제로 거의 모든 SPM 기술이 고분자의 분석에 적용되고 있는데, 이 글에서는 이러한 다양한 SPM 기술 중 몇 가지에 한정하여 이들의 원리를 간단히 살펴보고 고분자의 분석과의 관련을 살펴보고자 한다. 좀 더 자세한 정보를 원한다면, SPM을 이용한 Polymer 연구에 대한 다수의 평론 (review)을[7-11] 참고하기 바란다.

2. SPM 기술과 고분자 분석

서론에서 언급한 바와 같이 STM은 원자 분해능을 소유하고 있으나 전도성 시료가 아니면 측정이 어렵기 때문에, 직접적인 형상 관측은 전도성 고분자의 경우 정도로 국한되고 전기전도성이 거의 없는 고분자의 경우는 직접측정이 어렵기 때문에 금속 등의 전도성 물질을 얇게 증착한 후 측정을 해야 한다.[12] 최근에는 수-수십 pA 정도, 혹은 그 이하의 터널링 전류에서도 안정적으로 측정이 가능한 저전류 (High Impedance) STM이 개발되어 비교적 전기전도도가 작은 시료에 대해서도 금속증착 과정 없이 직접관측이 가능해졌다. Carroll 등은 이러한 저전류 STM을 이용하여 polypropylene chain의 특이한 주기구조를 관측하였으며,[13] Merz 등은 금 표면에 자기조립 (self-assemble)된 1-hexadecanethiol 층에 흡착한 단일 porphyrin dendrimer를 다양한 온도에서 관측하였다.[14] 이외에도, 흑연 표면에 잘 정렬된 chiral redox polymer의 미세구조 (domain) 관찰,[15] 고분자의 접힘 (fold) 관찰,[16] dendrimer 분자의 판모양 조립체 (disklike assembly)의 관찰,[17] 저온 구리 표면상의 polythiophene과 polydiacetylene 단일 분자 chain 관찰[18] 등을 포함하여 STM을 이용한 고분자 연구는 다방면에서 매우 다양하게 진행되고 있다.[13-22]

STM의 보조도구로 출발한 AFM은 현재 학술적으로나 산업적으로 가장 널리 쓰이고 있는 SPM 기술이 되었는데, 특히, 거대분자 (macromolecule)와 고분자의 분석 도구로서 그 중요성이 점차로 증대되고 있다. 전기전도성의 소유 여부와 관계없이 높은 해상도로 표면 형상을 관측 할 수 있다는 점은 AFM의 가장 중요하고 독특한 매력이라 할 수 있다. AFM은 광학적인 방법 (optical microscopy)에 비해 더 작은 구조의 관측이 가능할 뿐 아니라 시료에 대한 3차원적이고 정량적인 정보를 제공하여 개별 거대분자와 이들의 조립체 (assembly)가 갖는 주름구조 (lamella, 혹은 lamellar) 등의 미세한 형상 관측이 가능하며, 특히 온도를 변화시키며 측정하거나 다양한 기체 및 액체 내에서의 측정 등이 가능하다. 따라서, 고분자 재료의 열변환 (thermal transition)에 따른 구조변화를 in-situ로 측정하거나 부풀음 (swelling) 현상 등에 의한 구조 변형을 실공간 (real space)에서 관측하는 것이 가능해졌다.

실제로, STM의 출현 이후 거대분자 (macromolecule)를 관측하려는 노력이 많았는데, 측정의 성공은 주로 AFM을 통해 이루어졌다. 1996년에 Hashimoto 등은 합성한 단일 고분자를 AFM으로 관측하는 데 성공하였는데 (**그림 5**),[23] 그들은 AFM을 사용하여 poly(styrene)-*b*-poly(methylmethacrylate) 블록 공중합체 (block copolymer)의 단일 chain을 관측하고 습도에 따라 그 구조 (conforma-

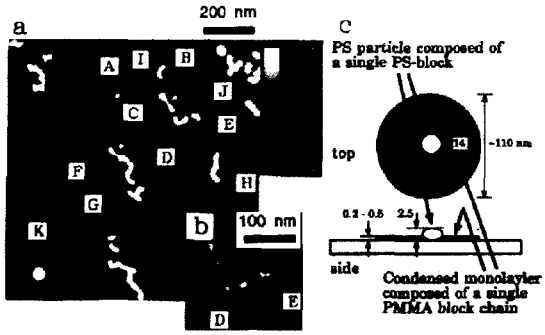


그림 5. (a) Mica 위에 올린 직후의 PS-b-PMMA 단일층 (monolayer)의 AFM 사진. (b) PS 단블록 (monoblock)으로 이루어져 있는 D와 E의 스프링 같은 구조의 확대 사진. (c) 그림 a의 A와 같은 단일 블록 공중합체 (single block copolymer)로 이루어진 영역을 나타내는 개략도.

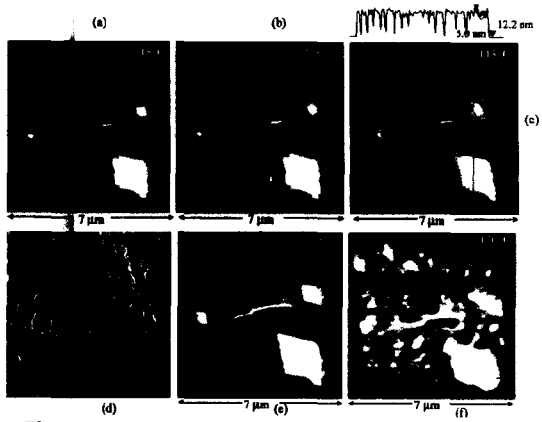


그림 6. 높은 온도에서 고분자 결정의 형상 변화를 보여주는 일련의 AFM 사진. (a-c) 115 ℃에서 실리콘 표면상의 polyethylene의 ATM 사진. 10분 간격으로 측정함. 그림 c 위의 단면도 (cross-section profile)는 하얀 점선 부분에서 얻은 것이다. (d) 그림 c의 사각형 표시 부분의 phase-방식 AFM 사진 (e, f) 120과 130 ℃에서 얻은 AFM 사진.

tion)가 변화하는 것을 관찰하였다. 이후, 단일 dendrimer 분자, 거대분자 브러시 (macromolecular brush), mini-dendric 그룹을 갖는 고분자의 AFM 측정 등 많은 수의 논문들이 나오게 되는데 이는 Sheiko와 Müller의 평론 (review)을 참고하기 바란다.[24] 단일 거대분자 (macromolecule)와 같은 나노미터 수준의 물체를 고체 기판 위에서 측정하는 경우, 팁에 의한 대상의 변형이나 팁 모양의 중첩 (convolution)을 피하는 것은 매우 어려운데 이것은 AFM으로 측정하는 거대분자의 모양과 길이에는 크게 영향을 주지 않으나 높이와 폭에 영향을 끼치는 경우가 많다. 따라서 높이와 폭의 측정값은 이러한 변형과 모양 중첩 효과가 고려되어야만 한다.[12]

단결정이나 준-결정성 고분자는 AFM으로 가장 먼저 측정한 고분자였다. 고분자는 여러 겹으로 chain이 접히면서 규칙적인 주름구조 (lamella)로 자기조립되거나 결정화되는데, 이러한 규칙적인 구조는 고분자 결정을 가열하여 접힌 구조를 펼치면 다양한 비정형 영역을 형성하게 된다. SPM으로 polyethylene과 아주 긴 alkane 등에서 일어나는 이 과정을 관찰하면, 기판의 성질이나 시료의 준비 과정 등에 따라 다른 양상을 보인는 것을 알 수 있는데, 어떤 경우 이러한 '펼쳐지는' 현상은 구멍을 형성하기도 하고 고분자의 지역적인 (local) 재결정을 일으키기도 한다.[25] 이와 같이 잘 정렬된 (well-ordered) 단결정 고분자에서도 구조 전이 (transition)의 과정에서는 조밀한 (dense) 대부분의 결정성 영역과 덜 정렬된 비정형 물질영역이 공존한다. 이러한 현상은 준결정성 (semi-crystalline) 물질의 경우에 좀더 복잡한 양상을 띠게 된다. 이러한 시료의 SPM 측정은 간단하지 않지만, 준결정성 고분자의 구조와 관련한 중요한 정보를 얻을 수 있다는 면에서 중요하다. SPM은 녹는 현상 (melting)과 결정화 및 재결정 과정의 연구에서 매우 유용하며 이러한 과정에 대한 정보는 온도를 변화시키며 SPM을 측정하여 얻을 수 있다.

SPM 측정은 어떠한 표면에서나 수행이 가능할 것으로 생각되나 현실적으로는 표면의 굴곡 (corrugation)이 100 nm 이하인 비교적 평평한 표면에서 측정해야 시료의 미세구조를 비롯한 고품질의 결과를 기대할 수 있다. SPM 측정시 시료가 심하게 곡면을 이루는 경우는 곡면의 최상부 일부분만이 측정 가능하게 된다. 따라서, 두께가 100 nm 이하의 얇은 막 구조를 갖는 고분자의 경우에는 기판에 간단히 도포 (spin casting)하거나 기판을 고분자 용액에 담갔다 꺼내는 방법으로 시료를 준비하여 측정할 수 있으나, 많은 경우 식각 (etching)이나 ultramicrotomy와 같은 방법을 이용하여 AFM 측정용 시료를 준비하는 과정을 필요로 하게 된다. 또한, 고분자 재료의 연구에 있어서 관심의 대상이 고분자의 표면보다는 벌크 (bulk) 내부인 경우가 많은 점(예로써, 고분자 혼합체 (blend)의 충격강도는 표면 구조가 아니라 벌크의 미세구조 (microstructure)에 의해서 결정된다.)을 감안하면 이러한 ultra-microtome로 얇게 만들거나 벌크를 잘라서 평평한 면을 갖는 시료를 준비 하는 과정의 필요성을 쉽게 이해

할 수 있다.

STM과 AFM을 필두로 하는 SPM의 다양한 기술들은 고분자 재료의 고분해능 형상측정에 널리 활용되고 있는데, 이러한 SPM 기술들에서는 표면의 높이 차이 외에도, 마찰력, 탄성, 전기전도성, 표면전위 분포, 열전도성, 형광특성 등을 비롯한 다양한 물리적 특성의 차이를 이용하여 고분자 재료의 이미징 및 다양한 분석을 수행한다. 이글에서는 이러한 다양한 SPM 기술 중에서 기계적 특성과 전기적 특성 등을 이용하는 SPM의 고분자 응용과 새로이 개발되고 있는 형상 측정용 SPM 기법 등으로 내용을 제한하여 이후의 글에서 각각을 간단히 이야기하고자 한다.

2.1 기계적 특성을 이용한 SPM과 고분자 분석

AFM 측정시 팁의 상하 방향 변위는 시료의 표면의 굴곡에 의해 유발되며 이것은 시료의 표면형상 사진을 얻는 신호로 사용된다. 팁이 시료 표면에서 이동하면 팁과 시료간의 마찰력에 의해 팁의 좌우 방향 변위가 생겨나게 되는데, 이러한 좌우 변위 신호를 팁의 위치에 대해 표시하면 시료표면의 마찰계수의 차이가 다른 영역을 분간할 수 있다. 이러한 방식의 SPM 기법을 LFM(Lateral Force Microscopy) 혹은 FFM(Frictional Force Microscopy)이라고 한다. 마찰력으로 형성한 이미지는 시료의 굴곡에 의해서도 영향을 받으나 형상이미지 (topography)로는 얻을 수 없는 정보를 갖고 있는데, 종종 형상이미지에서는 아무것도 관측되지 않으나 LFM 사진에는 마찰력이 다른 지역이 구분되곤 한다. LFM 측정에 대한 대략적인 개념도를 **그림 7**에 나타내었다.

팁과 시료를 접촉시킨 후 팁에 가하는 힘에 변조(modulation)을 주게 되면 시료 표면에 대한 나노수준의 기계적 정보를 얻을 수 있는데, 이러한 방식의 SPM 기술을 FMM(Force Modulation Microscopy)이라고 한다.[26,27] FMM 측정 시 가하는 힘의 변화에 의해 캔틸레버가 진동하게 되는데 이때의 진폭은 충분히 작게 조절하여 항상 팁과 시료의 접촉을 유지하도록 한다. 시료의 표면을 스캔 (scan)하면서 진폭의 변화와 상 변위 (phase shift)를 측정함으로써 탄성 (elasticity)과 점탄성 (viscoelasticity)을 측정하거나 이들 값의 차이에 근간하여 이미징을 수행할 수 있다. FMM 측정은, 시료나 팁을 상하로 움직이는 진동을 부가하여 팁과 시료간의 힘의 변화를 유도할 수 있으며, 팁에 자성물질을 코팅하고 외부의 자기장을 변조 (modulation)하여 팁에 인가하는 힘의 변화를 줄 수도 있다.[28]

고분자 재료의 SPM 분석에는 위에서 설명한 SPM 방식과 같거나 유사한 방식으로 기계적 특성이 다른 영역을 관측하는 일을 종종 볼 수 있는데,[29-31] 이 중에서 점탄성을 이용한 SPM 측정[31] 예를 **그림 8**에 나타내었다. 이러한 기계적 성질의 차이에 근간하는 SPM 기법을 이용하면 이종 고분자 (heterogeneous polymer) 내의 다양한 성분 (component)을 한 이미지 상에서 분간하는 것이 가능하다. 이러한 SPM 방법은 전자빔 (e-beam)에 민감하여 주사전자현미경 (SEM)이나 투과전자현미경 (TEM)으로 측정할 수 없는 고분자의 경우에도 사용할 수 있다는 장점을 갖는다. 고분자 재료의 성분연구를 투과전자현미

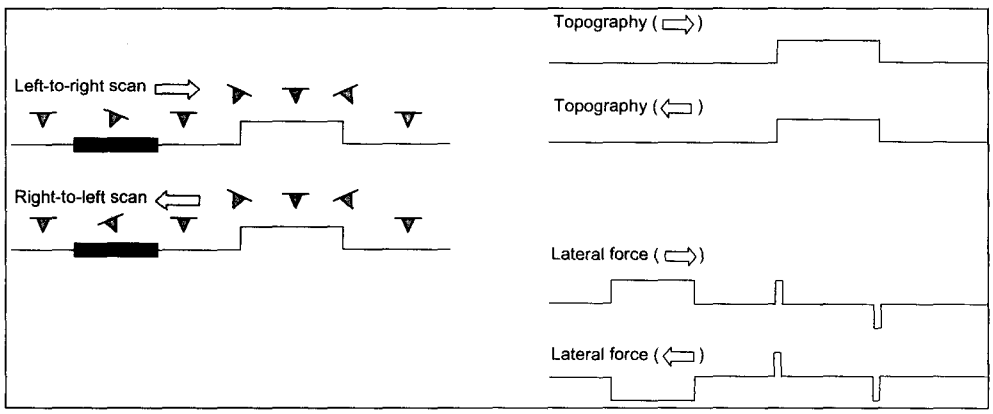


그림 7. LFM의 측정 원리와 형상이미지 (topography)와의 관계를 보여주는 그림. LFM 사진은 표면에 굴곡에 의한 효과와 마찰력의 차이에서 오는 효과가 겹쳐져서 나타나게 된다.

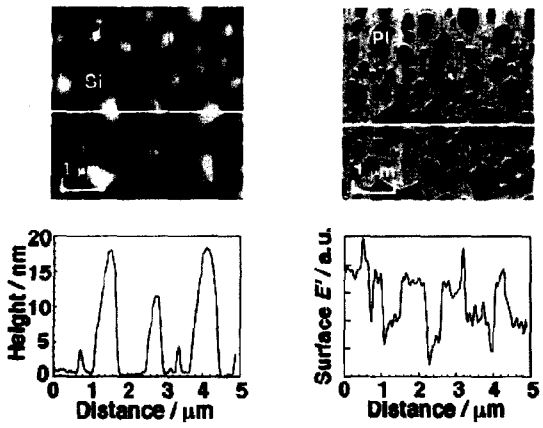


그림 8. 실리콘 기판에서 dewetting되는 polyisoprene의 (a) 형상이미지 (topography)와 (b) SVM (Scanning viscoelasticity microscopy) 사진. 단면도 (line profile)은 각 그림의 흰 선을 따라 얻은 것이다.

경으로 하려면 각각의 성분을 착색 (staining)해야 하는데 이러한 과정은 어렵거나 불가능한 경우가 많다. 기계적 성질의 차이를 이용하는 SPM에서는 이런 착색 과정이 불필요하다. 또한 투과전자현미경 측정으로 얻은 성분정보는 어느 정도의 두께를 갖는 시료에서 측정된 것이므로, 정량적 해석에 있어서 정확한 2D 정보만을 부여하는 AFM에 비해 다소 부정확할 가능성이 높다.

고분자의 주름구조 (lamellar)는 다른 현미경법이나 회절 기술 (diffraction technique)로는 관찰이 어렵기 때문에 SPM이 매우 유용한 도구이다. 주름구조의 관측은 주름구조와 그 주변 비정질거대분자 배열의 밀도나 기계적 성질의 차이로부터 형상정보를 얻는 경우가 많은데, 일례로, Polyolefine과 같은 고분자들에서는 비정질 물질이 상온에서 훨씬 미끄러운 표면을 형성한다는 점에 착안해서 높은 고해상도의 이미지를 얻을 수 있다. 이러한 마찰력 차이는 일반적인 현상은 아니며 이러한 LFM 측정시에도 온도를 변화시키며 측정하는 것이 유리한 경우가 종종 있다. 높은 chain 이동도 (mobility)와 낮은 표면에너지를 갖는 비정질 거대분자는 시료의 표면에 분포할 확률이 높아지게 되는데, 이때에는 주름구조 (lamellar)가 표면 아래층으로 숨을 수 있다. 이러한 경우 팁에 가하는 힘을 변화시킴로써, 팁이 표층을 뚫고 침투하여 들어가 주름구조를 깨끗이 이미징하도록 할 수 있다. 침투깊이는 팁에 가한 힘에 따라 다르게 되나, 경우에 따라 수백 nm에 이를 수도 있다. 따라서, 이러한 방식의 측정의 경우에는 몇 개의 다른 침투깊이에 대한 이미지를 기록하는 것이 결정화나 녹는 현상에 대한 좀 더 정확한 정보를 얻는 데에 도움이 된다.

블록 공중합체 (block copolymer), 고분자 혼합체 (polymer blend), 다성분 고분자 등의 재료가 갖는 구조적 특징과 재료의 특성의 관계를 분석하고 이해하는 것은 새로운 고분자 재료의 개발에 매우 중요한 요소이다. 이러한 분야에서 SPM의 주된 역할은 벌크 형상의 측정과 개별 성분의 분포를 관찰하는 것이다. 개별 성분의 분포를 관찰은 주로 성분 간의 기계적 성질의 차이에 의존하는데, 힘 변조 (force modulation) 방식과 phase-방식의 이미징 기법이 가장 흔히 사용되는 방법이다. 가장 깨끗한 사진을 얻을 수 있는 조건은 한 성분은 유리상태 (glassy state)에 있고 다른 성분은 고무상태 (rubbery-like state)에 있을 때인데, 몇몇 블록 공중합체 (block copolymer)와 고분자 혼합체 (polymer blend)는 상온에서 이런 요건을 만족하나 다른 시료의 경우 온도를 변화시키며 측정하는 것이 깨끗한 이미지를 얻는데 유리하다.[32]

SPM을 이용한 고분자 연구는 고분자 재료의 지역적인 (local) 기계적 성질과 접착 (adhesive) 성질의 측정을 포함한다. 이러한 특성 연구에는 힘-변위 곡선 (force-distance curve이)나 힘 이미징 (force volume imaging), 나노인덴테이션 (nanoindentation), 마찰력 (lateral or frictional force) 측정 등의 방법이 사용된다. 팁과 시료간의 거리를 변화 시키며 캔틸레버의 변위를 관찰 하는 힘-변위 곡선은 팁과 시료간의 작용력의 결정에 이용할 수 있을 뿐 아니라 광범위 힘 (long-range foce)이나 모세관력 (capillary force)의 유무를 확인할 수 있으며 시료의 기계적 성질이나 접착 성질 등을 측정하는 데에 매우 유용하다. 상온의 대기 중에서 얻은 힘-변위 곡선의 전형적인 모습을 **그림 9**에 나타내었다. 전술한 바와 같이, 팁에 큰 힘을 가하면 시료의 표면을 뚫고 들어가는데 이러한 팁의 침투의 정도를 판단하는 데에도 힘-변위 곡선은 유용하다. 이는 실제로 AFM이 어떤 깊이의 곳을 측정하고 있느냐를 검증하는 데에 쓰임으로서 SPM 결과의 엄밀한 이해에도 도움을 주게 된다.

고분자 재료의 기계적 성질 측정에 종종 이용되곤 하는 나노인덴테이션 (nanoindentation)은 다이아몬드 팁과 같은 경도가 높은 팁을 사용하여, 시료의 특정 부분를 일정한 힘으로 누른 (indent) 후에 다시

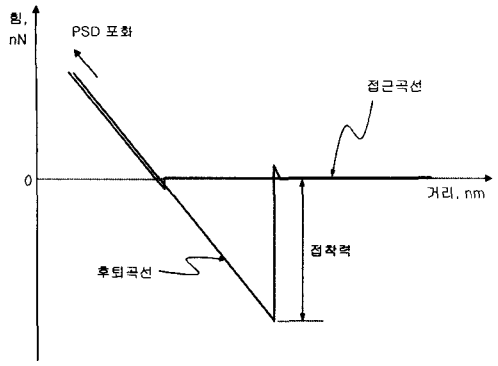


그림 9. 힘-거리 관계 곡선. 팁과 시료표면 사이의 거리와 캔틸레버의 변위로부터 얻어지는 힘 값의 상호 관계를 보여준다. 접근곡선과 후퇴곡선으로 이루어지며 후퇴곡선의 모양으로부터 시료와 팁 사이의 접착력에 대한 정보를 알 수 있다. 대기 중에서 이러한 접착력은 수분에 의한 모세관력 (capillary force)의 기여가 큰 부분을 차지한다.

그 곳을 관찰하여 찍힌 부분 (indent)의 모양과 크기를 관측하는 방법이다. 긁는 (scratch) 방법을 사용해서도 표면 및 박막의 기계적 성질을 조사할 수 있는데, 이때에도 나노인덴테이션의 경우와 마찬가지로 다이아몬드 팁 등을 사용하여 선택된 영역을 긁어낸 후 형성된 홈 (groove)의 양상을 관측하는 방법을 사용한다. 이러한 나노인덴테이션이나 긁기 (scratch) 이후에 재료가 밀려 쌓인 부분 (pile-up)의 형성 여부와 양상은 시료의 소성 (plasticity)에 대한 정보를 제공한다.

이러한 힘-변위 곡선, 나노인덴테이션, 긁기 (scratch) 등의 방법을 통해 고분자 재료의 경도 (stiffness)나, 기계적 계수 (modulus), 점탄성 (viscoelasticity)과 같은 값들을 정량적으로 측정하는 것은 어느 정도의 한계를 갖는다. 최근까지도 이러한 정량적 값의 측정은 실제 실험에서 발생할 수 있는 팁과 시료간의 복잡한 상호작용을 상당히 단순화한 가설 (model)을 사용해서만 어느 정도 가능할 뿐이다. 따라서, 좀 더 엄밀한 측정을 위해서는 AFM 탐침의 동력학 (dynamics)에 대한 정확한 이해와 팁과 시료 사이의 기계적 상호 작용에 대한 엄밀한 이론적 설명이 필요하다. 하지만, 정량적 측정은 어렵다하더라도 이러한 기술들은 다른 시료간의 기계적 성질의 비교에 이용할 수 있으므로, 고분자 재료의 분석에 있어 매우 중요한 위치를 차지하고 있다.

2.2 전기적 특성을 이용한 SPM

STM은 고해상도로 고체표면의 형상을 관측하는데 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 팁과 시료 사이의 전압을 변화시키며 전류의 값을 측정함으로써 시료의 전기적 성질 및 에너지 상태에 대한 정보를 얻을 수 있다. 곧, 전류-전압 곡선를 얻은 후 이를 미분하거나 이의 미분 곡선을 직접적으로 측정하여 시료의 지역적인 상태 밀도 (local density of state)의 정보를 얻을 수 있다. 이러한 방법을 STS(Scanning Tunneling Spectroscopy)라 일컫는다. STS의 에너지 해상도는 원자수준의 공간 분해능을 얻고자하면 불확정성 원리에 따라 약 0.1~0.2 eV 정도가 되는데, 상온에서의 열적인 에너지 분산을 고려하면 0.2~0.3 eV 수준이 된다.[33] 따라서, meV의 에너지 분해능을 얻기 위해서는 저온에서 공간 분해능을 약간 희생하여 측정하는 것이 유리하다.

STM이나 STS를 이용한 연구에 비해[34,35] AFM에서 파생된 SPM 방법들이 고분자의 전기적 특성과 관련한 측정에 더욱 폭 넓게 쓰이고 있다. AFM 팁에 금속을 코팅하는 등의 방법을 통하여 전도성을 부여하면 AFM을 이용해서 전기적 특성을 측정하는 것이 가능하다.[36-39] 이러한 SPM 방식을 이용한 전기적 특성 측정은, 앞 절에서 설명한 것과 같은 SPM의 기계적 성질 측정 및 다른 특성 측정방법들과 병행하여 연구를 수행할 수 있다는 점이 STM을 이용한 방법에 비해 훨씬 유리하고 할 수 있다. 전기적 특성과 관련한 SPM 기법도 매우 다양하나 이 글에서는 고분자 재료의 연구에 주로 사용되는 방법인 KPFM(Kelvin Probe Force Microscopy), EFM(Electrostatic Force Microscopy), SCM(Scanning Capacitance Microscopy) 등 의 몇 가지에 대해서 간단히 알아보고자 한다.

Kelvin probe는 높은 분해능을 소유하는 일 함수 (work function)와 표면 전하 (surface charge)의 측정 수단이다. 일 함수는 전도체 표면에서 전자 하나를 떼어 내는데 필요한 최소 에너지로 정의 되며, 흡착 층의 유무와 종류, 표면 구조, 표면 전하, 결함의 존재 유무와 종류 등 다양한 요인의 표면상태에 따라 민감하게 변화한다. Kelvin probe는 일 함수의 차이를 측정하거나, 비금속 물질의 경우 표면 전위 (surface potential)를 측정하는 데에 사용하는 비접촉식, 비파괴 방식의 진동 축전기 (vibrating capacitor) 형태의 소자이다. KPFM(Kelvin Probe Force Microscopy, 혹은 SPM의 Kelvin probe mode)은 접촉전위 (contact potential)의 차이를 측정하기위해 처음 발명되었다 (**그림 10**).[40] 최근에 사용하는 가장 흔한 측정 방식은 부양방식 (lift-mode)을 사

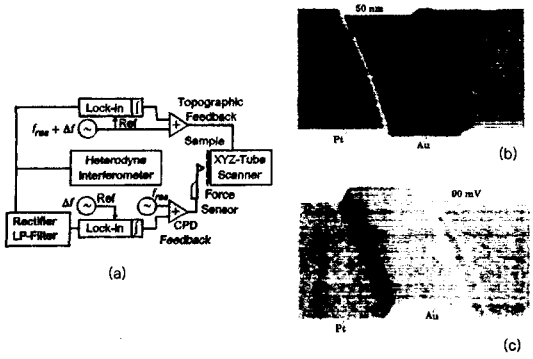


그림 10. (a) 형상이미지와 접촉전위차 측정을 동시에 수행하는 장치의 개략도. (b) 금 위의 백금 시료에 대한 형상이미지와 (c) 접촉전위차 사진. 사진의 면적은 8 μm×6 μm이다.

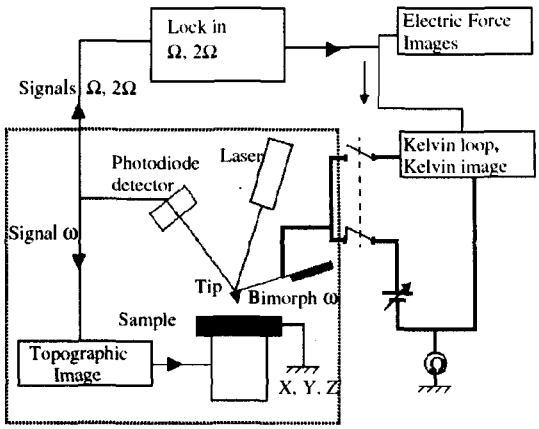


그림 11. EFM 측정의 개략도.

용하는 것인데, 이 부양방식이란 먼저 시료 표면의 형상을 간헐접촉식 (tapping-mode) 등으로 측정한 후 다음 스캔에서는 팁을 일정한 높이만큼 들어 올려서 형상이미지 스캔에서 얻은 표면 모양 (profile)을 따라가며 전기적인 정보 등을 얻는 방식을 말한다. Kelvin probe 측정은, 일반적으로 부양방식을 따라서, 팁을 진동시키지 않고 팁에 교류전압을 인가하는 방식으로 이루어진다. 이때 표면 전위 (potential)가 존재하면 팁의 진동이 유발되는데 이를 되먹임 (feedback) 회로에서 팁에 가하는 직류 전압으로 상쇄하여 진동이 사라지도록 한다. 이때 팁의 진동 주파수는 교류전압 주파수와 동일한 성분을 측정하며 이를 되먹임 회로의 신호로 사용한다. 팁에 가하는 직류 전압을 팁의 위치에 따라 표시 하면 표면 전위의 분포양상을 알 수 있는 KPFM 사진을 얻을 수 있게 된다.

SCM(Scanning Capacitance Microscopy)은 KPFM과 유사하게 팁과 시료 간의 축전기력 (capacitive force)의 측정에 근간한다. Kelvin probe의 경우와 다른 것은 인가한 교류전압 주파수의 2배에 해당하는 진동성분을 측정하여 표면 축전용량 (capacitance)의 분포양상을 관측한다는 것이다. KPFM과 SCM[41-43] 이외에도 고분자분석 연구에 종종 사용되는 SPM 기술로 EFM(Electrostatic Force Microscopy)이 있다. EFM 측정 방식은 시료의 종류나 얻고자하는 정보에 따라 다를 수 있으나 비접촉식 (non-contact) EFM 측정이 가장 유용하게 쓰이고 있다. 고유진동수에서 진동하는 캔틸레버에 (곧, 팁에) 직류 전압을 인가하고 시료에서 일정 거리만큼 떨어져서 시료의 표면을 스캔한다. 이때 표면에 전하가 존재하면 팁과의 인력이나 척력을 발생시키며 이는 캔틸레버의 진동수 및 진폭, 상 (phase) 등을 변화시킨다. 이 변화는 정전기적 상호작용력에 의해 유발된 것이며 부양방식 (lift-mode) 등과 함께 이용하면 표면의 정전기력 분포의 사진을 얻을 수 있다. EFM의 측정은 팁과 시료 간의 축전기력 (capacitive force)의 미분량에 의존하기 때문에 Kelvin probe 법에 비해 해상도가 높게 된다.[44] EFM을 이용하면 고분자 및 비전도성 재료의 전하 분포를 관측할 수 있으며, 강유전성 폴리머에서 나노수준의 영역 (domain) 형성 등을[45] 관찰 할 수 있다.

2.3 새로운 형상측정 기법

SPM의 기본적이면서도 가장 중요한 기능은 시료의 형상을 관측하는 것이다. 거의 모든 종류의 시료에 대해 높은 분해능으로 형상 이미지를 얻는 것은 분명 커다란 매력이 아닐 수 없다. 그런데, 최근 들어 이러한 SPM의 기본적인 기능을 획기적으로 향상 시키려는 노력이 경주되고 있는데, 이 절에서는 이러한 노력의 몇 가지 예로서 나노단층촬영 (Nanotomography) 기술과 초고속 (ultrafast) SPM 기술, PFM(Photonic Force Microscopy) 기술에 대해 간단히 살펴 보고자한다.

앞에서도 언급한 바와 같이 고분자를 비롯한 재료의 기계적 특성은 표면 양상보다는 벌크 내부의 구조에 의해 결정되는 경우가 많다. 따라서 SPM 기술을 이용하여 3차원적인 벌크 내부구조의 실공간 부피분석 (real-space volume imaging)을 수행하고자 하는 연구에 주목할 필요가 있는데, 이것이 바로 나노단층촬영 (Nanotomography) 기술이다. 이

방법은 스퍼터 (sputter)를 이용한 깊이 분석 (dept profiling)과 유사한 방법으로서, 플라즈마 식각 (plasma etching) 등의 방법을 동원하여 시료를 단계적으로 식각하며 매 단계마다 AFM으로 형상을 측정한 후, 일련의 이미지를 컴퓨터로 조합하여 3차원 이미지를 형성하는 기술이다.[46,47] 이 기술은 간단하면서도 활용성이 매우 높은 기술이다. 이 기술을 이용하면, 마이크로미터에서부터 나노미터 혹은 원자 수준의 해상도로 3차원적 구조 및 물성 분석 가능하여 블록 공중합체 (block copolymer)의 미세영역 (micro-domain) 및 고분자 박막, 고분자 복합체 (composite) 등의 구조나 금속, 세라믹, 반도체 소자 등의 다양한 시료에 적용이 가능하다.

일반적으로 SPM을 이용해서 하나의 사진을 얻기 위해서는 수 내지 수십 분이 소요된다. 따라서, 빠르게 변화하는 시스템에 대한 동력학적인 연구가 어려운 것으로 알려져 있는데, 최근에는 수 ms 정도의 빠른 시간에 형상측정을 마칠 수 있는 초고속 SPM 기술이 개발되어 SPM 기술의 적용 범위를 더 한층 확장하였다. Humphris 등은 이러한 초고속 SPM을 이용해서 고분자의 형상을 ms 영역에서 측정하는데 성공하였다.[48] 이 연구에서 채용한 SPM 기법은 광학적 특성을 이용하는 SNOM(Scanning Near-field Optical Microscopy) 기술이었으며, 이러한 초고속 이미징 기술은 특별히 고안한 마이크로스캐너 (microscanner)를 사용하여 가능하였다. **그림 12**에 보인 것과 같이 측정 시간이 8.3 ms인 경우에도 비교적 해상도가 높은 사진을 얻을 수 있었는데, 이것은 거대분자의 이완시간 (macromolecular relaxation time) 정도의 시간대에서 SPM 측정이 가능하게 된 것을 의미한다.

SPM에서 탐침 (tip)은 외부와 기계적으로 연결이 되어있기 때문에 세포의 내부나 고분자 재료의 벌크 내부를 직접적으로 측정하는 것이 불가능하다. 그런데, 최근에는, 외부와의 기계적인 연결이 없이 높은 해상도를 보유하면서도 3차원적인 형상과 물성 정보를 얻을 수 있는 기술이 개발되고 있다. PFM (Photonic Force Microscopy) 기술에는 기존의 SPM 기술에서와는 달리 탐침 (probe)과 외부와의 기계적인 연결이 없다. PFM 기술에서는 레이저 포획법 (Laser trapping technique)을 이용하는데, 이때 레이저에 의해 형성된 포획 에너지 우물 (Harmonic trapping potential well)은 용수철 상수 (spring constant)를 이용하여 표현할 수 있다. 일반적으로, 이러한 레이저 포획 에너지 우물의 용수철 상수 값은 상용 AFM 캔틸레버에 비해 100~1000배 정도로 작은 값을 갖는다. 금속의 경우 굴절율이 커서 10 nm 정도 크기를 갖는 입자의 포획이 가능한데, 이러한 포획된 나노입자 (nanoparticle 혹은 bead)를 팁으로 이용할 수 있다. 곧 포획된 나노입자가 SPM의 팁에 해당하는 것이다. 이제 이 포획에너지 우물에 대한 나노입자 (bead)의 위치를 3차원적으로 측정할 수 있는 시스템을 구성하면 나노입자에 작용하는 힘의 크기와 방향을 결정할 수 있게 되는데, 이것이 바로 새로운 방법의 3차원 형상 및 물성 측정 시스템이다. 이러한 PFM 시스템은 pN 이하의 힘 분해능과 ms 정도의 시간 분해능을 소유하게 되며, 나노입자로 latex나 유리를 쓰게 되면 다양한 화학적 표면 처리가 가능해지므로 다양한 측정에 활용할 수 있게 된다. Tischer 등은 이러한 PFM 기술을 이용하여 3차원 고분자 그물구조 (network)를 이미징하는 데에 성공하였다 (**그**

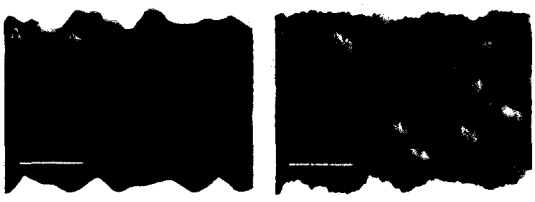


그림 12. PHB/V [poly(hydroxybutyrate-*co*-hydroxyvalerate)] 구형체 (spherulite)의 광학적 주름 (optical banding)에 대한 SNOM 사진. (a) 일반적인 방법을 사용하여 20분에 걸쳐 얻은 사진. (b) 고속 공명 스캔 방식을 사용하여 8.3 ms 만에 얻은 사진. 크기막대 (Scale bars)는 1 μm를 나타낸다.

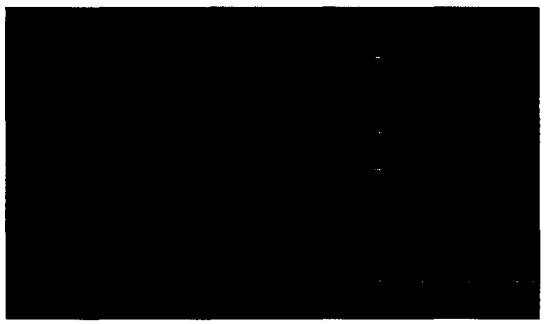


그림 13. (왼쪽) Agar 그물구조 (network)의 열잡음 (thermal noise) 사진. (오른쪽) 광 에너지 우물에 포획된 입자의 이동경로 (trajectory). 점탄성 (viscoelasticity)에 관한 정보를 얻을 수 있으며, 경로의 시작점은 붉은 점으로 끝점은 붉은 화살표로 나타내었다.

림 13).[49,50]

3. 결론

이상과 같이 이글에서는 고분자의 측정에 있어 유용한 SPM 기술에 대한 간단한 원리 설명과 더불어 고분자분석에 응용한 예를 살펴보았다. SPM 측정과 관련하여 고려해야 할 중요한 사항은 SPM으로 측정된 정보는 지역적인 (local) 정보라는 것이다. 곧, SPM의 측정 결과 하나가 전체의 평균적인 형상과 물성을 그대로 나타낸다고 보는 것은 해석에 비약이 따르게 된다. 따라서, 평균적인 특성을 측정하는 다른 도구와 보완적으로 사용하여야 측정 대상에 대한 올바른 이해가 가능하다. 이 글에서 살펴본 기술은 SPM 기술의 극히 일부분에 지나지 않는다는 점도 지적하고 싶다. 매우 중요한 고분자 분석기술로 대두되고 있는 SNOM 등[51-56] 여타의 SPM 분석기술에 대한 설명과 SPM을 이용한 리소그라피 (lithography)와[57-60] 같은 물질조작 및 제어기술에 대한 설명 등을 다루지 못하였다는 것을 밝혀둔다.

대부분의 SPM 장치는 여러 가지 측정방식으로 작동할 수 있으며, 한번의 측정에서 다양한 정보를 동시에 얻을 수 있는 경우가 많다. 이는 높은 공간분해능과 다양한 기능 외에 SPM이 갖는 커다란 장점으로서, SPM을 이용한 물질조작 기능까지 적용한다면 분석도구로서 SPM의 활용가능성은 실로 막대하다 할 수 있다. 최근에는 미세공정 (microfabrication)을 이용하여 다기능 팁을 구현하기도 하였는데,[61] 이는 SPM이 고분자 재료 연구를 포함하는 보다 넓은 과학기술 영역에 걸쳐 점점 더 유용한 도구로서 자리매김 하고 있음을 의미한다. 특히, SPM 기술의 발전은 나노기술 (nanotechnology)과 생명과학기술 (biotechnology) 등 새로운 과학기술 분야에 적절하고도 유용한 도구를 제공함으로써 이러한 분야의 개척과 발전에 크게 기여하고 있다.

참고문헌

1. G. Binnig and H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta.*, **55**, 726 (1982).
2. G. Binnig and H. Rohrer, *Surf. Sci.*, **126**, 236 (1983).
3. G. Binnig and H. Rohrer, *Scientific American, August*, 3 (1985).
4. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 120 (1983).
5. R. Weisendanger, H. J. Güntherodt, G. Güntherodt, R. J. Gambino, and R. Ruf, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 247 (1990).
6. G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
7. M. Munz, B. Cappella, H. Sturm, M. Geuss, and E. Schulz, *Advances in Polymer Science*, **164**, 87 (2003).
8. R. Magerle, M. Konrad, A. Knoll, N. Rehse, and G. Krausch, *Polymeric Materials Science and Engineering*, **84**, 461 (2001).
9. B. B. Akhremitchev, J. E. Bemis, S. Al-Maawali, Y. Sun, L. Stebounova, and G. C. Walker, *Biofouling*, **19**, 99(2003).
10. J. K. Hobbs, A. D. L. Humphris, H. Haschke, N. Sanz, and M. J. Miles, *Polymeric Materials Science and Engineering*, **88**, 184(2003).
11. P. Samori and J. P. Rabe, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, 9955 (2002).
12. 인교진, *고분자과학과 기술*, **7**, 332 (1996).
13. D. L. Carroll, R. Czerw, D. Tekleab, and D. W. Smith, *Langmuir*, **16**, 3574 (2000).
14. L. Merz, J. Hitz, U.H ubler, P. Weyermann, F. Diederich, P. Murer, D. Seebach, I. Widmer, M. Stohr, H.-J. Guntherodt, and B. A. Hermann, *Single Molecules*, **3**, 295 (2002).
15. S. Bernhard, K. Takada, D. J. Diaz, H. D. Abruna, and H. Muerner, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 10265 (2001).
16. E. Mena-Osteritz, A. Meyer, B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, and P. Bauerle, *Angewandte Chemie*, **39**, 2680 (2000).
17. P. Wu, Q. Fan, G. Deng, Q. Zeng, C Wang, and C. Bai, *Langmuir*, **18**, 4342 (2002).
18. H. Kasai, H. Tanaka, S. Okada, H. Oikawa, T. Kawai, and H. Nakanishi, *Chem. Lett.*, **7**, 696 (2002).
19. A. Miura, S. De Feyter, M. M. S. Abdel-Mottaleb, A. Gesquiere, P. C. M. Grim, G. Moessner, M. Sieffert, M. Klapper, K. Muellen, and F. C. De Schryver, *Langmuir*, **19**, 6474 (2003).
20. S. Y. Vassiliev, K. Jackowska, A. Frydrychevicz, G. A. Tsirlina, and O. A. Petrii, *Electrochimica Acta*, **46**, 4043 (2001).

21. S. Irie, S. Isoda, T. Kobayashi, H. Ozaki, and Y. Mazaki, *Probe Microscopy*, **2**, 1 (2000).
22. A. Vlcek, *Chemtracts*, **13**, 820 (2000).
23. J. Kumaki, Y. Nishikawa, and T. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3321 (1996).
24. S. S. Sheiko and M. Müller, *Chem. Revs.*, **101**, 4099 (2001).
25. S. N. Magonov, N. A. Yerina, G. Ungar, D. H. Reneker, and D. A. Ivanov, *Macromolecules*, **36**, 5637 (2003).
26. M. Radmacher, R. W. Tillmann, M. Fritz, and H. E. Gaub, *Science*, **257**, 1900 (1992).
27. S. N. Magonov and M.-H Whangbo, "Surface analysis with STM and AFM", VCH, Weinheim, p. 39, 1996.
28. S. J. O'shea, M. E. Welland, and J. B. Pethica, *Chem. Phys. Lett.*, **223**, 336 (1994).
29. A. Fujimori, Y. Shibasaki, T. Araki, and H. Nakahara, *Macromolecular Chemistry and Physics.*, **205**, 843 (2004)
30. S. Moon and M. D. Foster, *Langmuir.*, **18**, 8108 (2002).
31. N. Satomi, K. Tanaka, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Macromolecules*, **34**, 6420 (2001).
32. M. S. Fasolka, A. M. Mayes, and S. Magonov, *Ultramicroscopy*, **90**, 21 (2001).
33. C. J. Chen, "Introduction to Scanning Tunneling Microscopy", Oxford University Press, New York, p. 296-301, 1993.
34. K.-H. Jung, H.-K. Shin, C. Kim, and Y.-S. Kwon, *Materials Science & Engineering*, **C24**, 177 (2004).
35. H. He, Y. Zhao, B. Xu, and N. Tao, Proceedings - Electrochemical Society, Quantum Confinement VI: Nanostructured Materials and Devices, 20 (2001).
36. T. Ono, S. Yoshida, and M. Esashi, *Nanotechnology*, **14**, 1051 (2003).
37. A. Layson, S. Gadad, and D. Teeters, *Electrochimica Acta*, **48**, 2207 (2003).
38. A. R. Layson and D. Teeters, *Polymeric Materials Science and Engineering*, **88**, 615 (2003).
39. J. G. Park, S. H. Lee, B. Kim, and Y. W. Park, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4625 (2002).
40. M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **58**, 2921 (1991).
41. A. P. Nazarov, and D. Thierry, *Protection of Metals*, **39**, 55 (2003).
42. A. P. Nazarov and D. Thierry, *Electrochimica Acta*, **49**, 2955 (2004).
43. M. Rohwerder, E. Hornung, and X.-W. Yu, *MRS Symposium Proceedings*, **734**, 61 (2002).
44. P. Girard, *Nanotechnology*, **12**, 485 (2001).
45. X. Chen, H. Yamada, M. Hara, T. Horiuchi, and K. Matsushige, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **370**, 293 (2001).
46. R. Magerle, M. Konrad, A. Knoll, N. Rehse, and G. Krausch, *Polymeric Materials Science and Engineering*, **84**, 461 (2001).
47. R. Magerle, *Lecture Notes in Physics*, **600**, 93 (2002).
48. A. D. L. Humphris, J. K. Hobbs, M. J. Miles, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 6 (2003).
49. C. Tischer, S. Altmann, S. Fiüinger, J. K. H. Hörber, E. H. K. Stelzer, and E.-L. Florin, *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3878 (2001).
50. J. K. H. Hürber and M. J. Miles, *Science*, **302**, 1002 (2003).
51. R. G. Milner, A. C. Arias, R. Stevenson, J. D. MacKenzie, D. Richards, R. H. Friend, D.-J. Kang, and M. Blamire, *Materials Science and Technology*, **18**, 759 (2002).
52. P. Camorani, M. Labardi, and M. Allegrini, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **372**, 365 (2002).
53. G. T. Shubeita, S. K. Sekatskii, G. Dietler, and V. S. Letokhov, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2625 (2002).
54. S. Sasaki, Y. Sakaki, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Polymer*, **43**, 3441 (2002).
55. A. Miura, Y. Yanagawa, and N. Tamai, *Journal of Microscopy*, **202**, 425 (2001).
56. P. K. Wei and W. S. Fann, *Journal of Microscopy*, **202**, 148 (2001).
57. Y. Okawa, and M. Aono, *Surf. Sci.*, **514**, 41 (2002).
58. M. Kaholek, W.-K. Lee, B. LaMattina, K. C. Caster, and S. Zauscher, *Nano Letters*, **4**, 373 (2004).
59. J. H. Bae, T. Ono, and M. Esashi, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 814 (2003).
60. K. Ohtsuka and K. Yonei, Jap. *J. Appl. Phys.*, **41**, L667 (2002).
61. A. Lugstein, E. Bertagnolli, C. Kranz, A. Kueng, B. Mizaikoff, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 349 (2002).