

SPM을 이용한 고분자 연구

권기영

1. 서론

Scanning probe microscope (SPM)란 뾰족한 탐침(tip)을 고체 시료 표면에 매우 근접하여 스캔할 때 시료와 탐침 사이에 상호작용하는 물리량(주로 전류 또는 힘)을 측정함으로써 표면 시료의 삼차원 구조나 물리적 특성을 측정하는 장치이다.^{1,2} 이러한 탐침현미경은 다른 형태의 광학이나 전자 현미경보다 분해능(resolution)이 우수하다고 알려져 있는데, 수평분해능(lateral resolution)은 ~0.1 nm 미만이고 수직 분해능(vertical resolution)은 수평분해능보다 10배 정도 더 정밀한 것으로 알려져 있다. 그러므로 탄소-탄소 단일결합의 길이가 0.153 nm 라는 것을 감안하면, 최적의 조건에서는 분자내의 각각의 원자의 위치의 확인이 가능하다. 예로서 **그림 1**의 pentacene 분자의 고분해능 분자 탐침 현미경 이미지로서, pentacene 분자내의 각각의 benzene 고리의 확인이 가능하다.³

또 탐침현미경은 단순한 작은 물체를 관찰하는 현미경 기능을 뛰어넘어, 시료의 전기적 자기적 특성이나, 기계적 특성 관찰이 가능하다는 장점 때문에 여러 학문분야에 두루 이용되고 있다. 더불어 다른 전자현미경과는 다르게, 상압이나 액체 속에서도 측정이 가능하고 측정 전후에 시료의 파괴가 일어나지 않는 장점이 있다.

탐침현미경은 크게 scanning tunneling microscope (STM)과 atomic force microscope (AFM)로 구분되는데, 이는 스캔할 때 탐

침과 시료 사이에 측정량이 전류와 힘에 각각 해당한다. 이들 기기들의 기본구조나 작동원리는 이미 많이 발표되었으므로, 이에 대한 내용은 생략하고, 본 강좌는 주로 SPM이 최근 고분자연구에 적용되었던 사례들을 중심으로 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 고배율 고분자 STM 이미지

서론에서 STM은 각각의 분자나 원자를 인식할 수 있는 높은 공간적 분해능(spatial resolution)을 가진다고 하였지만, 이는 일반적으로 낮은 온도, 고진공 조건에서 가능하며, 또한 시료가 원자 단위에서 평평한 경우에만 한정된다. 그러므로 상온 상압 조건에서는 고분자의 원자 수준의 분해능을 가지는 이미지를 얻기는 힘들고, 많은 경우 고분자 주사술을 확인하는 정도이다. 예로서 **그림 2**는 polydiacetylene의 STM 이미지로 직선인 형태의 주사술 형태(morphology)를 확인할 수 있다.⁴ 또 다른 예로, 2004년에 Brun 외 연구자들이 Advanced materials 잡지에 poly(dioctylbithiophene-*alt*-fluorenone)의 공중합체의 주사술의 형태를 관찰하였는데, 특히 개개의 고분자 주사술의 folding까지도 잘 이미징된 결과를 보여 주고 있다.⁵ 또한 최근에 Ciesielski 등이 1차원 수소 결합으로 이루어진 초분자를 STM으로 관찰하였으며, 고배율 STM 이미지에서는 각각의 분자 내 수소결합의 위치를 STM 이미지로부터 유추할 수 있다.⁶

2.2 고배율 고분자 AFM 이미지

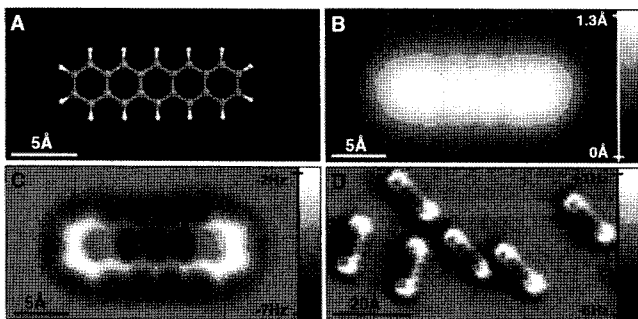


그림 1. (A) pentacene 분자 모형. (B) pentacene 분자의 STM image. (C, D) CO 분자로 흡착된 탐침을 이용하여 스캔한 pentacene 분자의 AFM image. 이 경우 pentacene 분자내의 다섯개의 benzene 링의 식별이 가능하다.



권기영

1996 경북대학교 화학과(학사)
 1998 고려대학교 화학과(석사)
 1998~2000 삼성전자 반도체 연구소, 엔지니어
 2005 University of California, Riverside, 화학과(박사)
 2006~2009 Physical Biosciences Division, Lawrence Berkeley National Lab, 박사후 연구원
 2009~경상대학교 화학과 조교수
 현재

Study of Polymers Using Scanning Probe Microscope

경상대학교 화학과(Ki-Young Kwon, Department of Chemistry, Gyeongsang National University, 900 Gajwa-dong, Jinju, Gyeongnam 660-701, Korea) e-mail: kykwon@gnu.ac.kr

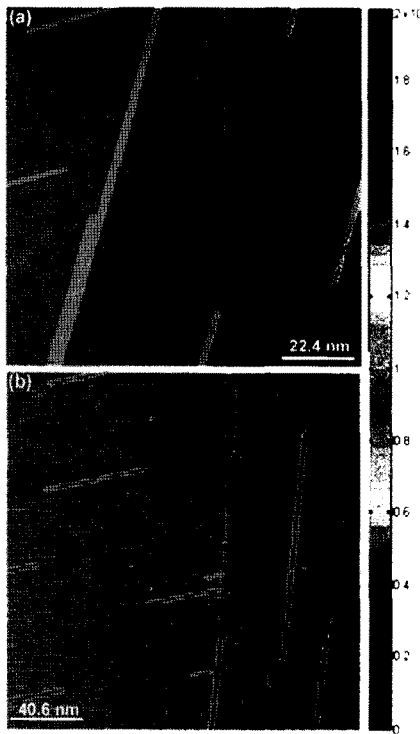


그림 2. polydiacetylene의 고분자 주사술 STM 이미지. 기판은 각각 (a) graphite and (b) MoS₂.

AFM을 이용하여 고분자의 주사술은 일반적으로 쉽게 상온 상압 상태에서 쉽게 이미징될 수 있다. 즉 가로, 세로 마이크로미터 크기의 AFM 이미징 조건 하에서도 나노미터 이하의 각각의 고분자 주사술의 높이의 정보를 얻을 수 있다. 하지만 이러한 AFM 이미지에서는 유의할 점이 있다. 즉 일반적으로 AFM의 수평분해능은 STM보다 나쁘기 때문에(특히 접촉모드 스캐닝의 경우), 이미징된 고분자의 두께는 실제와는 상당한 차이가 있다.

AFM은 용액상에서 쉽게 시료를 관찰할 수 있는 특성 때문에 수용액 상태에서 특히 생체 고분자 연구에 많이 응용되어 왔다. 더불어 공기 중에서보다 수용액 상태에서의 AFM 스캐닝에 장점이 있다. 그 이유는 AFM 탐침과 시료가 완전히 수용액 하에 있는 조건에서는 물분자에 의한 capillary 힘에 의한 이미지의 왜곡을 방지할 수 있기 때문이다. 예로서 그림 3은 Lambda DNA의 AFM image를 나타내는데, DNA 주사술에 관한 정보는 매우 선명하게 얻을 수 있다. AFM을 이용한 DNA 연구는 많은 영역에서 활발히 진행되고 있는데, 특히 DNA를 targeting 하는 약분자 또는 DNA 파괴분자와 DNA와의 상호결합에 관한 연구가 Oliveira 외 연구자에 의해서 발표되었다.⁷⁻⁹

그림 4는 Adam 연구팀이 2004년 Macromolecules지에 발표한 polystyrene-polyisoprene block copolymers AFM 이미지이다.¹⁰ 그들은 위의 블록 공중합 고분자가 벌레 모양의 마이셀(wormlike micelles)을 형성된다는 것을 발견했으며, 빛 산란(light scattering)과 AFM 실험을 통하여 단위길이 당 aggregation 수를 측정하였는데, 각각의 실험으로부터 얻은 결과가 잘 일치한다는 것을 발표하였다. 또한 서로 다른 온도에서 AFM 이미지를 비교함으로써 블록 공중합체의 morphology 변화를 보고하였다.

2.3 AFM을 이용한 고분자의 전기적 특성 연구

EMF란 비접촉(non-contact) AFM의 한 종류로, 전도성이 있는

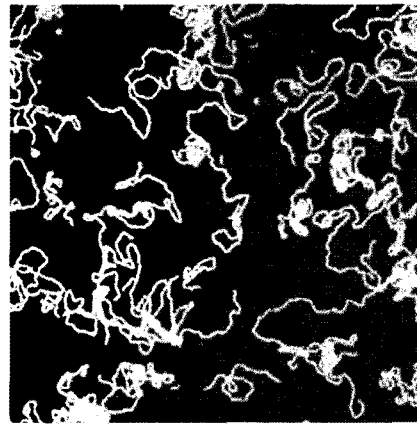


그림 3. BstE II에 의해서 잘려진 Lambda DNA의 AFM 이미지.

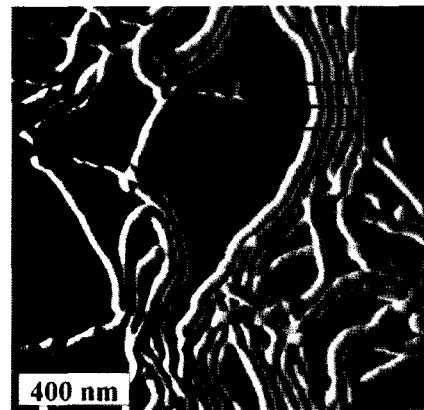


그림 4. Polystyrene-polyisoprene block 공중합체의 AFM 이미지.

탐침을 사용하여 시료와 탐침 사이에 전압을 가하면, 정전기력이 발생하고 이러한 정전기적 힘은 결과적으로 막대 스프링(cantilever)의 공명 주파수(resonance frequency)의 변화로 측정되어진다. EFM의 응용 범위는 상당히 다양하며, 초창기에는 반도체 표면의 전하, 불순물의 분포, 전기 용량 등의 측정에 이용되었다. AFM의 현미경적인(microscopic) 기능과 합쳐져 특히 국부적인(local) 표면의 코팅 재료나 필름의 전자기적 특성연구와 이러한 전자기적 특성과 다이오드의 성능과의 상관관계 연구에 응용되고 있다.

이 장에서는 전도성 탐침 또는 EFM을 태양전지 연구에 응용된 사례에 대하여 간략하게 다루고자 한다.¹¹⁻¹⁴ 고분자의 용액상태의 공정의 간편성과 롤링을 바탕으로 한 프린팅 공정이 가능하다는 장점 때문에 최근 태양전지 개발에 있어서 전도성 고분자를 기초한 유기 photovoltaics가 많이 연구되고 있다. 2009년 Ginger 그룹은 Account of Chemical Research에 유기태양전지 특성 연구에 AFM을 이용한 논문을 발표하였다.¹⁵ AFM이 특히 유용한 이유는 나노미터 단위에서 고분자의 형태(film morphology 또는 전자 donor와 acceptor 고분자를 블렌드 하였을 때 상분리(phase separation)에 기인한 미시적 형태)가 유기태양전지의 효율을 결정하는 중요한 인자이기 때문이다. 그림 5에서 나타난 것과 같이 고분자 필름의 전체가 아니라 국부적인 영역에서의 다이오드의 특성을 관찰하기 위하여, 전도성 AFM 팁과 고분자 필름의 빛을 특정장소에만 조사하는 광학적 장치를 고안하였다. 그리고 빛 조사 전후의 AFM 팁의 공명 주파수의 변화를 각각의 인가한 전압에 대하여 측정함으로써 국부적인 영역에서 전하의 분포를 측정하였다.

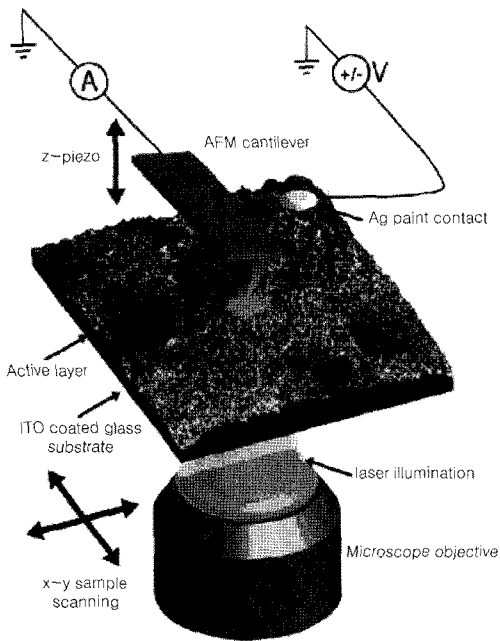


그림 5. EFM을 태양전지에 응용한 장치의 도안.

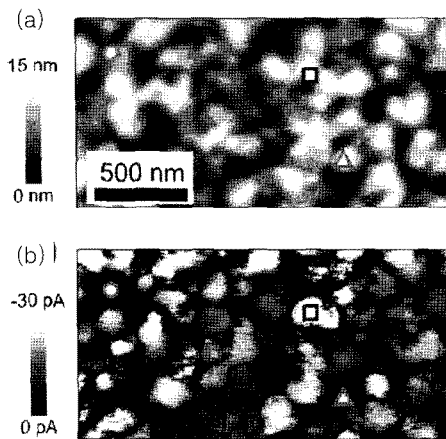


그림 6. P3MPV-PPV/PCBM(20:80 ratio) 필름의 AFM height image (a)와 광전류 이미지 (b). 광전류 측정에서 파장은 532 nm, 세기는 104 W m^{-2} .

또한 필름의 topography와 광전류(photo-current)를 동시에 측정함으로써 고분자의 모폴로지 및 광전기적 특성의 상관관계를 연구하는데 응용될 수 있다. 그림 6은 poly(2-methoxy-5-(3,7'-dimethyl-octyl-oxy)-1,4-phenylenevinylene) (MDMO-PPV)와 [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester(PCBM) 블렌드한 고분자를 xylene을 용매로 스핀 코팅한 필름의 AFM 높이 이미지(height image)와 광전류 이미지(photo-current map)를 각각 나타낸다. 국부적인 필름의 형태와 따른 상이한 광전류의 흐름을 직접 동시에 관찰 가능하다.

2.4 고분자 형태변화의 *In Situ* 연구

또한 최근 상용화된 AFM의 시간분해능(time resolution)의 증대에 기인하여 단순히 한 장의 이미지를 얻는 것이 아니라, 일정한 시간간격으로 여러 장의 이미지를 얻은 후 이를 서로 비교하여 동역학(dynamics) 연구에도 널리 응용된다. 그 예로서 그림 7은 poly(methyl methacrylate)/poly(styrene-*ran*-acrylonitrile) (PMMA/SAN) 블렌드 고분자의 형태변화를 175 °C에서 관찰한 AFM 이미지이다.¹⁶ 이러한 실험을 서로 다른 필름 두께에서 진행함으로써 저자는 필름의 두께가 얇아짐에

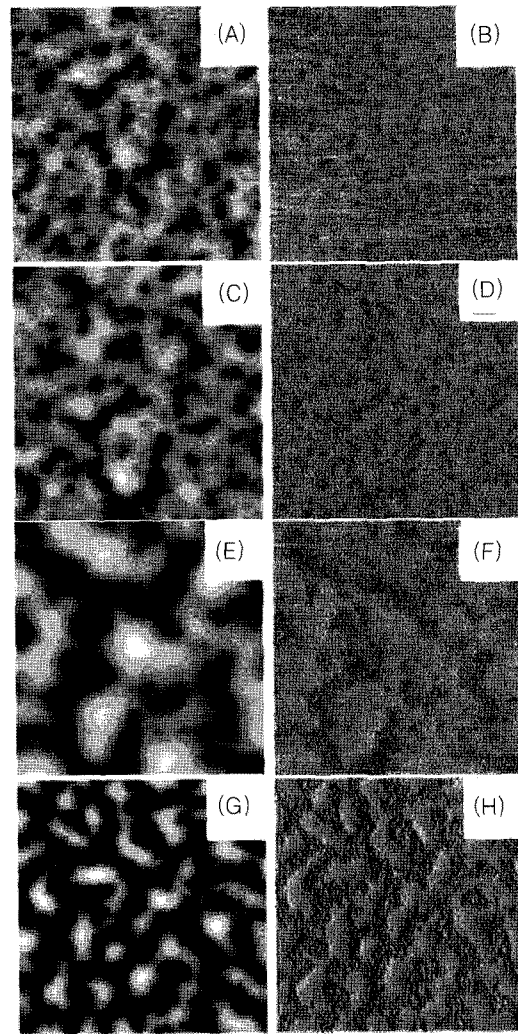


그림 7. PMMA/SAN 블렌드 고분자의 형태변화 AFM 이미지(왼쪽: topography, 오른쪽: phage image, 온도: 175 °C).

따라서 블렌딩 효과가 크고, 상분리가 일어나는데 있어서 고분자 주사슬의 반경(radius of gyration)과 필름 두께의 상관관계를 규명하였다.

서론에서 언급한 바와 같이 AFM의 장점 중에 하나는 수용액상에서도 시료의 손상이 없이 이미지가 가능하다. 2005년 Minko와 Roiter는 JACS 저널에 mica 표면에 흡착된 poly(2-vinylpyridine) 분자의 주사슬의 형태가 어떻게 pH에 따라 달라지는 것을 연구하였다(그림 8).¹⁷ 산성인 조건에서 poly(2-vinylpyridine)은 양성자 첨가(protonation)가 되어 있으므로, protonation이 증가함에 따라 물에 대한 용해도는 좋을 것이라 예상된다. 그러므로 높은 산성상태에서 랜덤 코일 형태의 주사슬 모폴로지가 protonation이 감소함에 따라서 사슬의 뭉침이 일어나서 3차원 구형대로의 변화가 관찰되는데, 특히 주사슬의 평균 반경과 주사슬의 양 끝단의 거리를 고분자 각각의 분자에 대하여 AFM으로 측정함으로써 정량적으로 분석하였다.

수용액 상에서 *in situ* 측정의 다른 예로, Schimmel과 공동 연구자들이 다전해질 브러쉬(polyelectrolyte brushes)의 흡착이 이온의 세기에 의해서 쉽게 조절된다는 연구를 2006년 Langmuir에 보고하였다.¹⁸ 그림 9는 수용액에서 양이온으로 활동할 수 있는 poly((2-acryloxyethyl)-trimethylammonium chloride)로 코팅된 polystyrene bead가 흡착된 mica 표면의 AFM 이미지로서, NaCl 첨가 전 후에 시간에 따

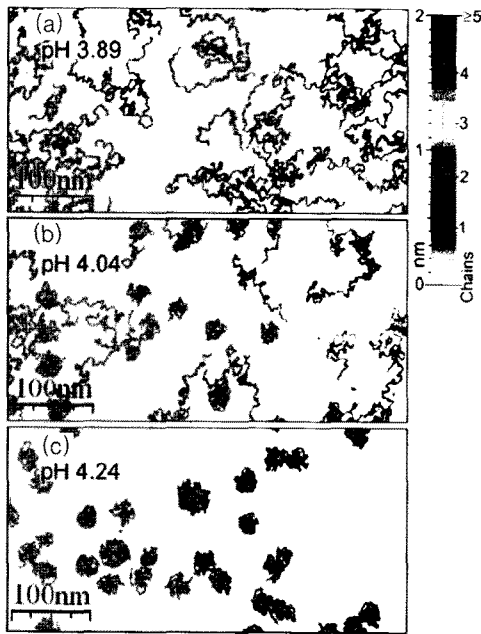


그림 8. 세가지 서로 다른 pH 영역에서의 poly(2-vinylpyridine) 고분자 형태 변화, pH가 증가함에 따라서 랜덤 코일 형태에서 compact coil 형태로 전이가 일어남.

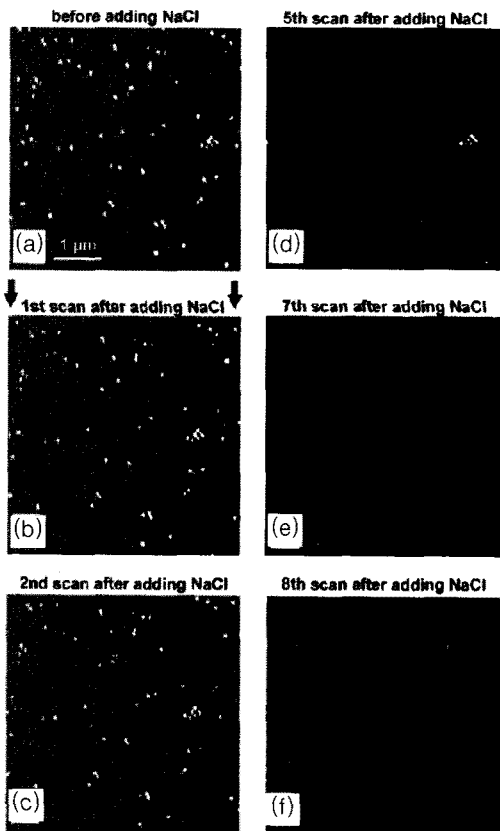


그림 9. 용액상에서의 AFM amplitude 이미지. (a) NaCl 첨가 전, (b) NaCl (이온세기: 10^{-2} mol/L) 첨가 바로 후. (c-f), 각각의 서로 다른 수의 스캔링 후의 AFM 이미지.

른 변화를 보여 준다. 염을 첨가 후 시간에 지남에 따라 양이온 bead의 탈착이 진행되는 것을 관찰할 수 있다. 일반적으로 mica 표면은 수용액에서 음전하를 가진다고 알려져 있으므로 양이온을 띠는 bead와 강한

정전기적 인력으로 수용액 상에서 흡착되어 있지만, NaCl를 첨가 후에는 이러한 효과가 감소하여 탈착이 일어난다고 보고 하였다.

3. 결론

저자가 본문에서 언급한 내용은 고분해능 고분자 이미지와 관련한 내용이 주를 이룬다. 하지만, 최근에는 SPM를 이용한 다양한 고분자 물성 측정에도 많이 이용되고 있다는 것을 강조하고자 한다. Lateral force microscopy를 이용한 고분자 필름의 마찰(friction)과 관련한 연구가 한가지 예이다.¹⁹⁻²¹ 그리고 AFM 탐침에 다양한 생체 고분자를 흡착시켜 force-distance 그래프를 기초로 한 연구도 본문에서 생략되었음을 알려둔다.²²⁻²⁴

최근의 비약적인 발전에도 불구하고 여전히 시간분해능이 타 현미경보다 현저히 뒤처지는 것이 SPM의 단점이라 할 수 있다. 그러므로 빠른 스캔링이 가능한 기술의 개발이 더 많은 영역에의 응용에 급선무라 하겠다. 또한 단순한 현미경의 기능을 뛰어넘어 특정 물성의 측정에 용이한 탐침과 부속장비의 개발이 요구된다. 이를 통해서 미시적 세계의 관찰 뿐만 아니라 제어가 SPM을 통하여 구현될 것이라 예상된다.

참고문헌

1. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 120 (1983).
2. G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
3. L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, and G. Meyer, *Science*, **325**, 1110 (2009).
4. R. Giridharagopal and K. F. Kelly, *ACS Nano*, **2**, 1571 (2008).
5. M. Srun, R. Demadrille, P. Rannou, A. Pron, and J. P. Travers, *Adv. Mater.*, **16**, 2087 (2004).
6. A. Ciesielski, G. Schaeffer, A. Petitjean, J. M. Lehn, and P. Samor, *Angew. Chem.*, **48**, 2039 (2009).
7. A. D. R. Pontinha, S. M. A. Jorge, A. M. Chiorcea Paquim, V. C. Diculescu, and A. M. Oliveira-Brett, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 5227 (2011).
8. S. C. B. Oliveira, A. M. Chiorcea-Paquim, S. M. Ribeiro, A. T. P. Melo, M. Vivan, and A. M. Oliveira-Brett, *Bioelectrochemistry*, **76**, 201 (2009).
9. A. M. Chiorcea-Paquim, O. Corduneanu, S. C. B. Oliveira, V. C. Diculescu, and A. M. Oliveira-Brett, *Electrochimica Acta*, **54**, 1978 (2009).
10. LaRue, I. Adam, M. Da Silva, M. Sheiko, and S. S. Rubinstein, *Macromolecules*, **37**, 5002 (2004).
11. X. D. Dang, A. Mikhailovsky, and T. Q. Nguyen, *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 113303 (2010).
12. D. C. Coffey, O. G. Reid, D. B. Rodovsky, G. P. Bartholomew, and D. S. Ginger, *Nano Lett.*, **7**, 738 (2007).
13. M. S. Su, H. C. Su, C. Y. Kuo, Y. R. Zhou, and K. H. Wei, *J. Mater. Chem.*, **21**, 6217 (2011).
14. E. Wang, L. Hou, Z. Wang, Z. Ma, W. Zhuang, F. Zhang, O.

- Inganäs, and M. R. Andersson, *Macromolecules*, **44**, 2067 (2011).
15. C. Groves, O. G. Reid, and D. S. Ginger, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 612 (2010).
16. Y. Liao, J. You, T. Shi, L. An, and P. K. Dutta, *Langmuir*, **23**, 11107 (2007).
17. Y. Roiter and S. Minko, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15688 (2005).
18. H. Gliemann, Y. Mei, M. Ballauff, and T. Schimmel, *Langmuir*, **22**, 7254 (2006).
19. J. Abbou, A. Anne, and C. Demaille, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 22664 (2006).
20. M. A. Brady, F. T. Limpoco, and S. S. Perry, *Langmuir*, **25**, 7443 (2009).
21. K. Kimura, K. Kobayashi, H. Yamada, and K. Matsushige, *Langmuir*, **23**, 4740 (2007).
22. T. M. Dugdale, R. Dagastine, A. Chiovitti, and R. Wetherbee, *Biophys. J.*, **90**, 2987 (2006).
23. J. W. Chu and G. A. Voth, *Biophys. J.*, **90**, 1572 (2006).
24. A. L. Weisenhorn, P. Maivald, H. J. Butt, and P. K. Hansma, *Phys. Rev. B*, **45**, 1226 (1992).