

## Reading-Writing-Measuring Tool로서의 Atomic Force Microscopy의 최신 연구 동향

### - Measuring tool로서의 AFM (2) -

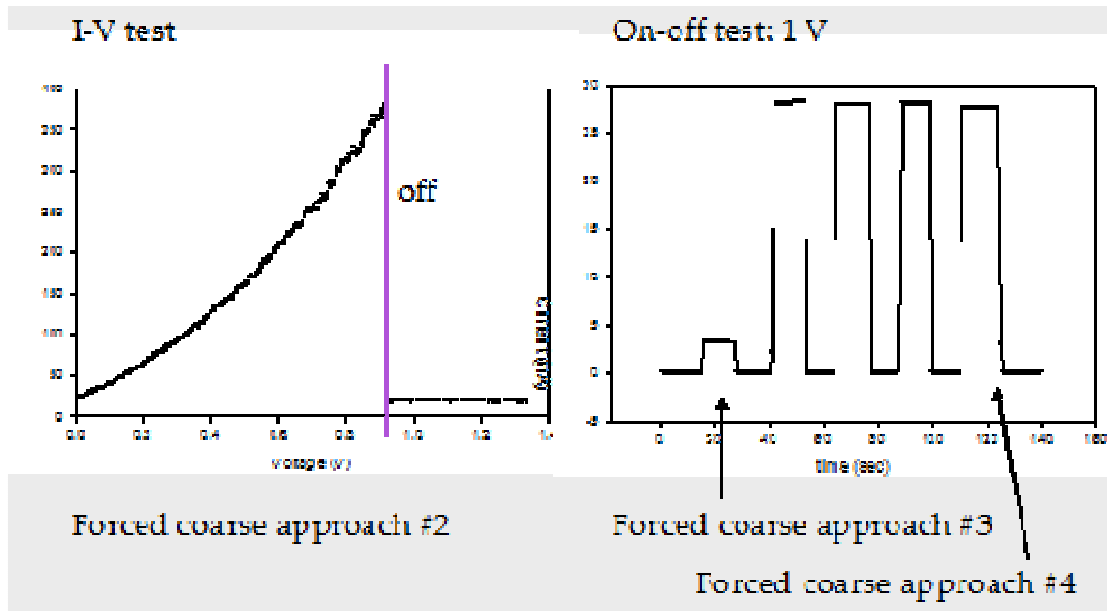
광운대학교 화학공학과 김영훈 교수

#### 들어가며

본 강좌의 마지막은 measuring tool로서 AFM을 활용한 사례인 액상내 중금속 농도 측정에 관한 내용이다. 기존에는 중금속 농도를 측정하기 위하여 ICP, AAS 등을 이용하고 있다. 본 사례에서는 AFM을 이용한 나노패턴의 구현과 표면의 개질을 통한 특정 금속의 선택적인 흡착을 이용하여 전기전도도의 변화를 분석하였다. 이를 통해 ppb 수준의 중금속 농도를 측정한 사례이다.

#### Pre-test

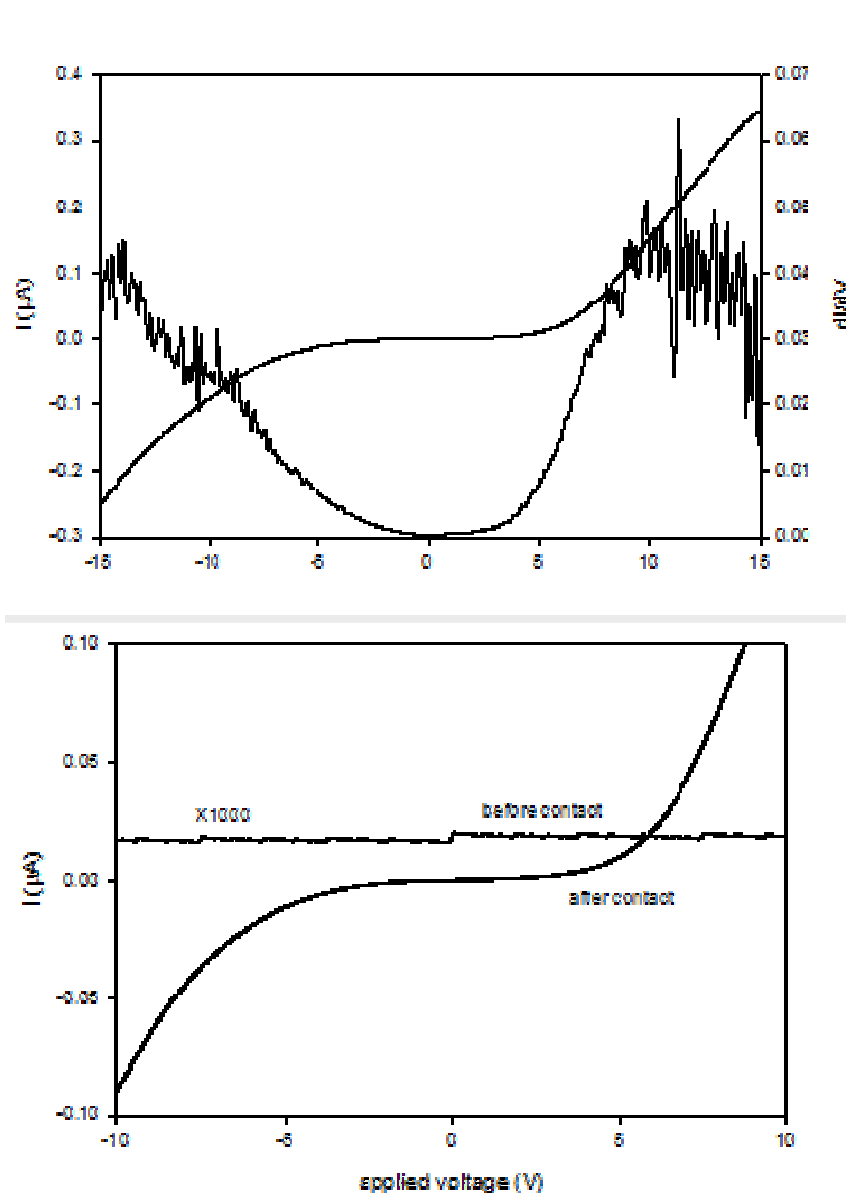
*Forced contact mode: on-off test*



Si(100) wafer에 전도성 팁을 mobile electrode 개념으로 저항이나 전도도를 측정하였을 때는 단순히 0 V에서 current jump 현상만 나타났다. 표면을 Au/MPTMS/Si(100)으로 처리한

시료에서는 강제 접촉의 강도에 따라서 나타나는 전류값이 선형적으로 나타나는 것을 확인하였다. 보통 8 nS의 전도도를 갖음을 확인하였고, 강제접촉을 2회 이상하면 그 값은 더욱 증가하며 보다 선형적인 값을 갖게 되었다. 다음 그림과 같이 on-off의 가능성을 확인하고자 강제접촉 4회 조건에서 실시하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 강제접촉법에 의한 전류값은 on-off가 가능한 I-V 측정 방법임을 확인하였다.

*Conductive curve*



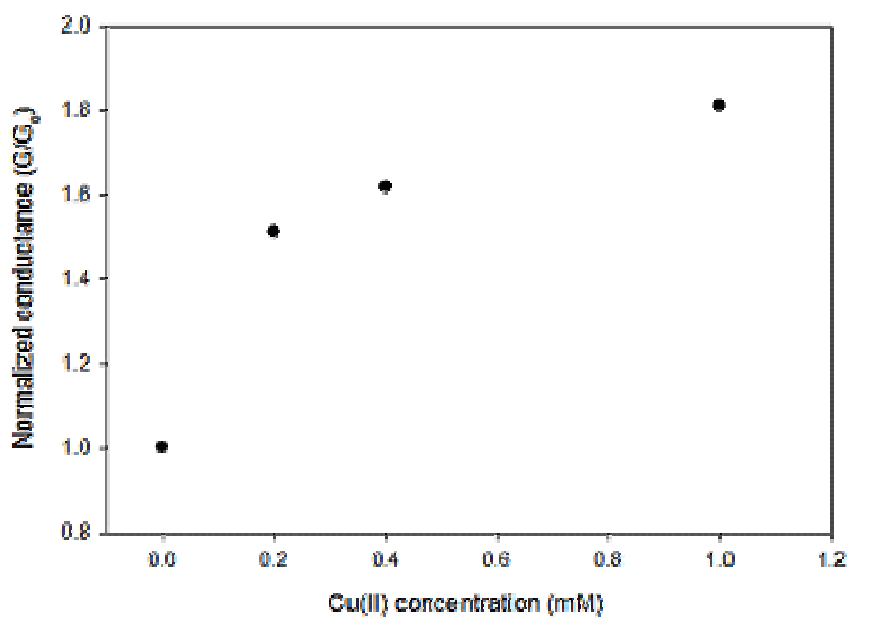
AuNPs/MPTMS만의 전도도를 파악하여 blank에서의 전도도 경향을 알아보려고 하였다. 대체로 MPTMS에 AuNPs의 접촉시간을 늘릴수록 전도도 향상되었다. Differential conductance

vs substrate voltage는 single molecule일 경우, -5~+5 V에서 다음 그림과 같은 결과를 갖게 된다. 본 연구는 원거리 spacer를 사용하며, 수직 및 수평으로의 electron transfer를 다루기 때문에 전자 전달 효율이 single molecule에 비하여 떨어진다. 따라서 보다 높은 external applied voltage를 요구하게 되며, -15~15 V내에서 이력곡선을 보인다. 평형 전류값은 유사한 값(-6~6 V)을 보여 문헌치(-4~4 V)에서 크게 벗어나지 않음을 알 수 있다.

강제접촉 전후의 전류값의 변화를 나타낸다. 강제접촉전에는 nA의 값을 보이지만, 강제접촉후에는 1000배 높은 전류값을 갖게 되며, 또한 linear voltage sweeping에 따른 전압 이력 곡선을 갖게 된다. 이를 통하여 강제접촉의 실효성을 확인할 수 있다.

### Cu(II) detection

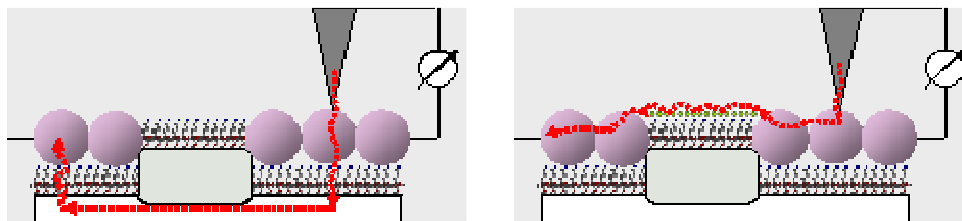
Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O를 pH 4 buffer 용액을 이용하여 이온상태로 만들었다. 20 mM의 stock solution을 제조한 다음, 이를 희석하여 제조한 metal ion detector의 흡착에 따른 conductance 변화를 확인하고자 하였다. 20 mM을 하였을 때는 아민기가 지닌 수용값을 웃도는 값으로서, 전도도 측정 가능성 파악에 이용하였다. 아래 그림과 같이 1 mM 이하의 농도에서도 주어진 구리이온의 농도에 따른 전도도가 변하고 있음을 알 수 있다. 이는 mesa pattern 사이의 current field가 달라지기 때문이다. 또한 그래프는 Langmuir isotherm처럼 나타나고 있는데 이는 주어진 표면의 최대 흡착량에 도달하기 때문이다. 0.2 mM은 12 ppm으로 이 이하에서도 검출이 가능할 것으로 사료되며, 재현성 실험을 수행하여야 한다.



## 액상내 중금속 이온 측정

### *Decay constant*

상온에서 한가지 온도 조건에서 실험것으로 conductance mechanism 설명을 위해서는 온도와 무관한 기작을 선택하여야 한다. 이에 coherent tunneling, diffusive tunneling, Fowler-Nordheim tunneling을 고려하여야 한다.

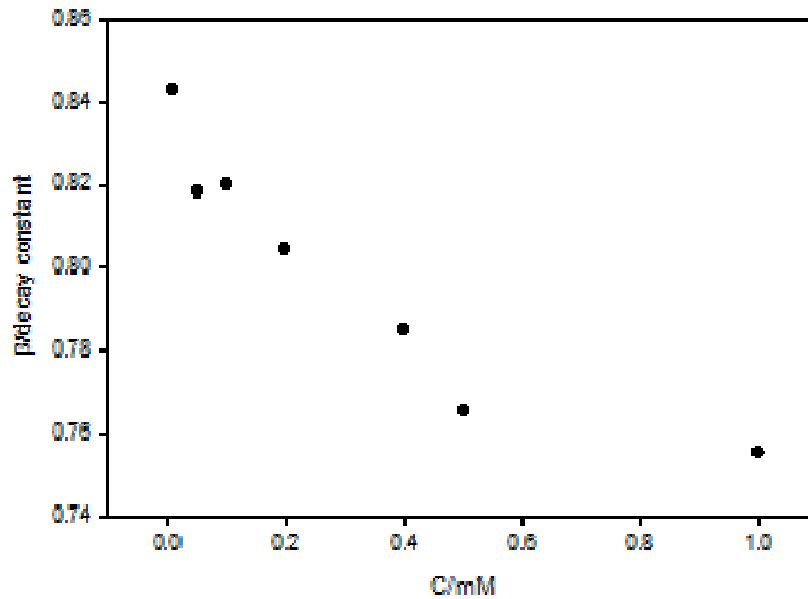


### *구리 흡착 전후의 electron transfer 경로*

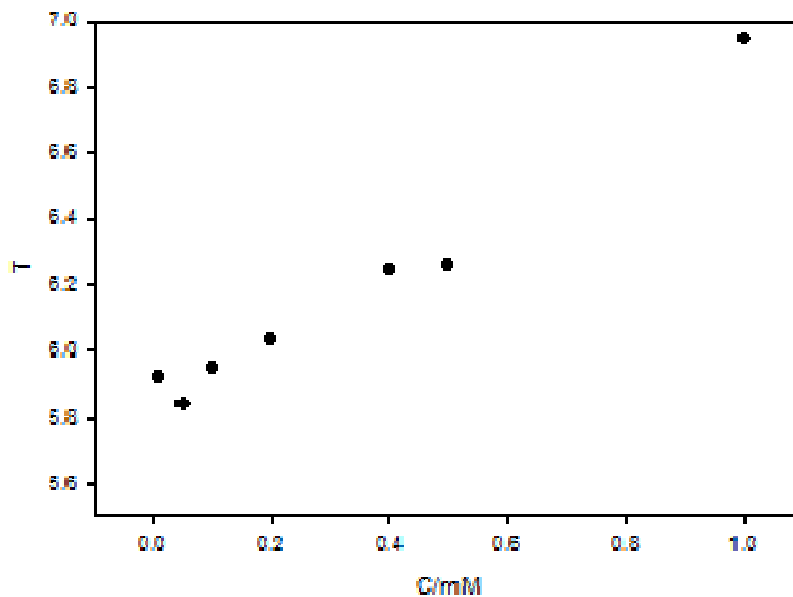
Conductance 변화의 기작은 구리 이온이 흡착 전후로 구분하여 생각하여야 한다. 흡착 전에는 Donor(AFM tip)와 Acceptor(AuNPs) 사이가 비전도체인 APTES로 채워져 있어서 먼거리의 electron transfer를 위한 driving force가 작다. 따라서 이때는 AFM tip에서 나온 전자는 AuNPs와 직접 접촉을 통하게 되며, MPTMS와는 molecular junction을 형성하여 coherent tunneling이 발생한다고 본다. 이 모델은 원래는 Au/molecule/Au에 주로 사용되지만, 본 연구의 설명을 위해 차용하였다. 구리 이온을 흡착하고 나서는 coherent tunneling 뿐만 아니라 spacer 사이의 APTES bridge가 활성화되기 시작한다. 즉 구리이온이 흡착된 아민기 위로 전자가 hopping 현상과 유사하게 원거리 transfer가 발생한다고 사료된다. Hopping은 thermal activation과 관련되므로 여기서는 제외되고, 대신 온도와 무관한 incoherent tunneling과 Fowler-Nordheim tunneling 기작으로 설명하여야 한다.

실험결과를 예측하기 위해서 앞서와 같이 여러 가지 conductance mechanism을 사용하고자 하였다면, 또 하나의 접근법은 실험결과를 정량적으로 해석하기 위한 이론적 접근이라 할 수 있다. 이에 구리 흡착전은 수직으로 전자 전달이 나타나므로 vertical viewpoint라 보고, 구리 흡착후에는 추가적으로 원거리에서의 수평적인 전자 전달이 나타나므로 horizontal viewpoint라고 한다.

Vertical viewpoint에서 구리흡착 전후의 MPTMS, APTES monolayer thickness 변화가 거의 없다고 고려하고, decay constant를 계산할 수 있다. 앞서 그림과 같이 농도가 증가할 수록  $\beta$  값은 점점 작아지고 있다. 원거리에서 효율적인 electron transfer의 정도는 decay constant에 의존하며, 이 값이 작을수록 전자전달 효율이 증가한다고 본다.



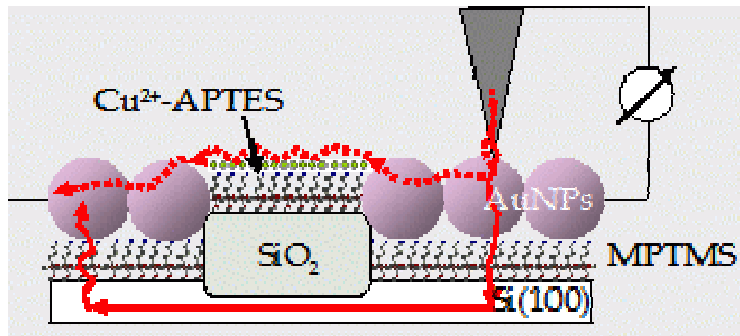
Horizontal viewpoint로서  $\beta$ 를 electron transmission efficient인  $T$ 로 간주하고, Donor-Acceptor 사이의 Bridge가 구리이온 흡착이 증가할수록 줄어든다고 가정할 수 있다. Bridge는 구리이온의 농도에 의존하므로,  $d$ 를  $\ln(C+e)$ 의 역수에 비례한다고 볼 수 있다.



관점에 따라서 농도에 따른 경향성이 상이함을 알 수 있다. Vertical viewpoint에서는 decay constant가 일정농도에 도달하면 더 이상 감소하지 않는다. 이는 decay constant의 최소값이 존재함을 나타낸다. 그러나 horizontal viewpoint에서는 농도에 따라서 선형적인  $T$  값 증가를 보인다.  $T$  값의 증가는 electron transfer 효율의 증가를 나타내며, 전도체가 아닌 이상 1

의 수치에 도달하기 위하여 증가하는 현상으로 보인다.

*Theoretical study*

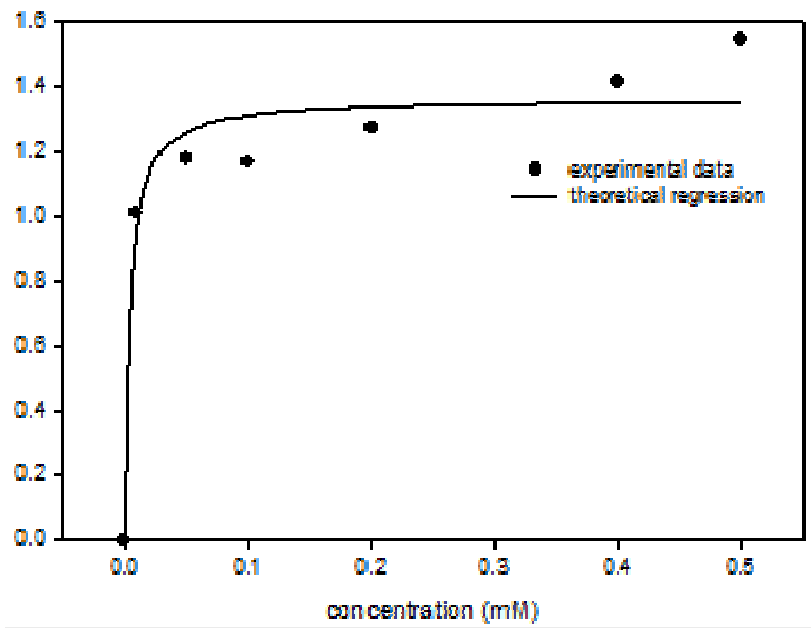


Overall electron transfer via coherent and incoherent tunneling.

본 시스템에서의 전자전달현상은 거리에 따른 ET 현상을 따르고 있다. 즉 2.5 nm 이내의 두 전극사이에서 발생하는 coherent tunneling과 원거리에서 발생하는 incoherent tunneling이 작용한다. 거리에 따른 conductance는 exponential 의존도를 보인다. 이온 흡착전에는 coherent tunneling으로 그림의 solid-arrow와 같이 tip-AuNPs-MPTMS를 거쳐 semiconductor surface로 전류가 흐르게 된다. 이온 흡착후에는 incoherent tunneling이 발생하게 되는데, APTES에 고정된 구리이온이 donor AuNPs와 acceptor AuNPs 사이의 연결점 역할을 하게 된다. 그림에서는 점선으로 된 화살표로 나타내었다. 아래식에서  $y$ 는 MPTMS의 길이에 해당하고,  $x$ 는 구리이온 흡착으로 발생하는 site 간의 거리로 보았다.  $x$ 값은 흡착이 진행되면서 점차적으로 감소한다고 가정하였다. Coherent tunneling은 반응초기에 일어나며 상수값을 유지한다고 가정할 때, 전체 conductance 변화는  $\exp(f(x))$ 에 의존한다고 볼 수 있다.  $f(x)$ 는 흡착에 따라서 변화하는 값이므로, Langmuir식에 의존한다고 볼 수 있다. 이 가정하에 실험치를 근사하였다. 여러 가정이 들어가서 실험치에 완벽하게 모사하지 못하고 있다.

$$G_{ET} = G_{coherent} + G_{incoherent} = A \exp(-\beta y) + B \exp[f(x)] = C + B \exp[f(x)] \propto \exp[f(x)]$$

실험치에 가장 잘 맞는 의존식을 찾기 위해, 일반적으로 알려진 수식으로 nonlinear regression을 시도하였다. Correlation coefficient를 비교해 보았을 때, a 수식이 가장 잘 모사하고 있으며, 세가지 수식중 Freundlich 식이 가장 낮은 R값을 나타내었다. a 수식에 대한 물리적 의미 해석이 남은 문제이며, 가정을 줄여가야 한다.



Conductance data with metal ion concentration.

$$f(x) = \frac{1+ax}{b+cx} \text{ for a, } R^2=0.898, \quad f(x) = \frac{cx}{1+bx} \text{ for b, } R^2=0.759, \quad f(x) = ax^b \text{ for c, } R^2=0.737$$

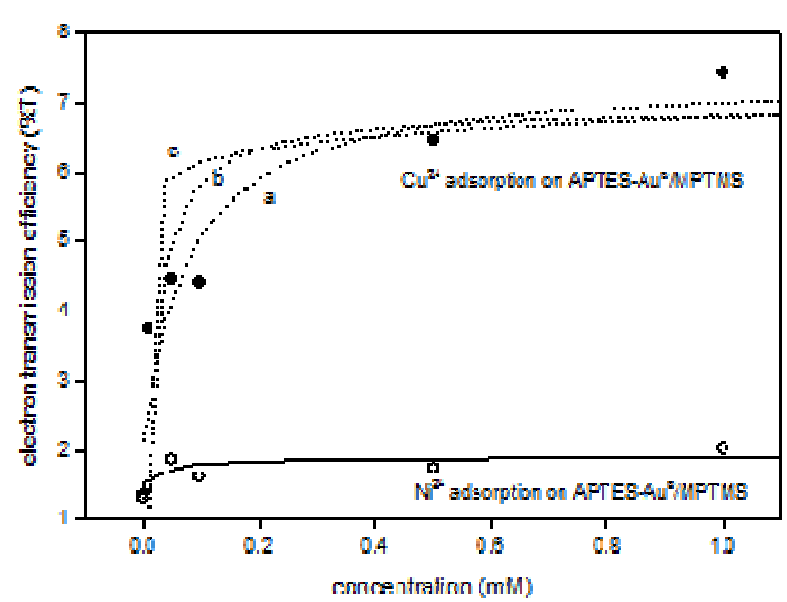
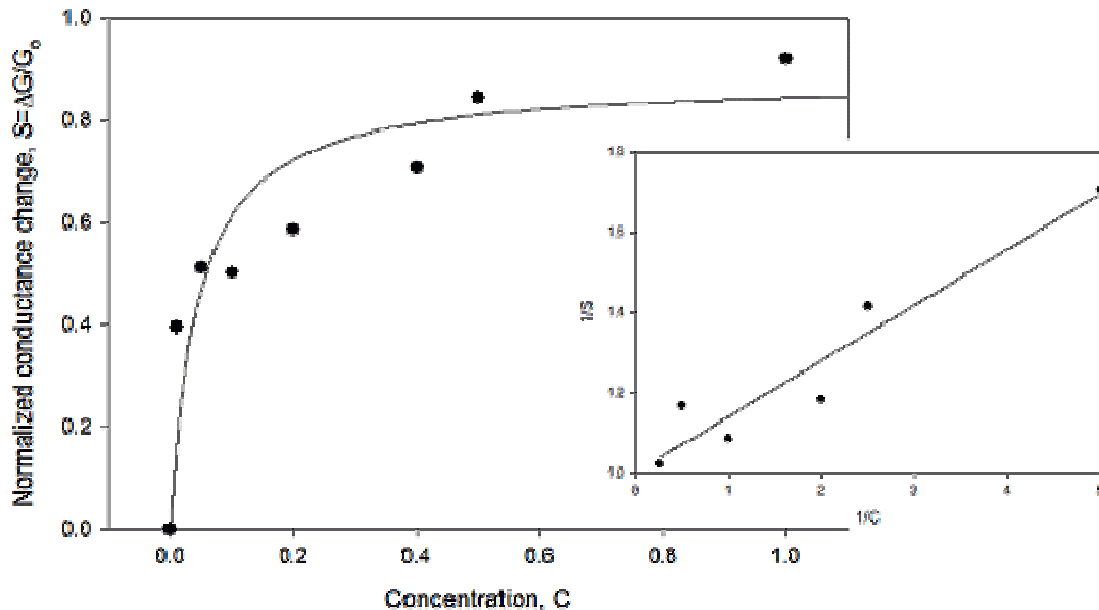


Figure. Nonlinear regression of conductance data.

### Adsorption modeling

농도에 따른 측정된 전도도를 하나의 함수로 나타내고자, normalized conductance change(S)를 도입하였다. 여기서 S는  $\Delta G/G_0$ 이다. 저농도에서  $S=(A/B)C$ 로 나타낼 수 있다. S와 C의 역수로 도식했을 때, 선형적인 관계식을 가져야 한다. 그러나 다음 그림과 같이 실제 데이터에서 많은 오차를 보이고 있음을 알 수 있다.



### Assumption

- 1D line hopping transfer
- Localized coherent tunneling under 25 Å
- Closed packed SAM substrate



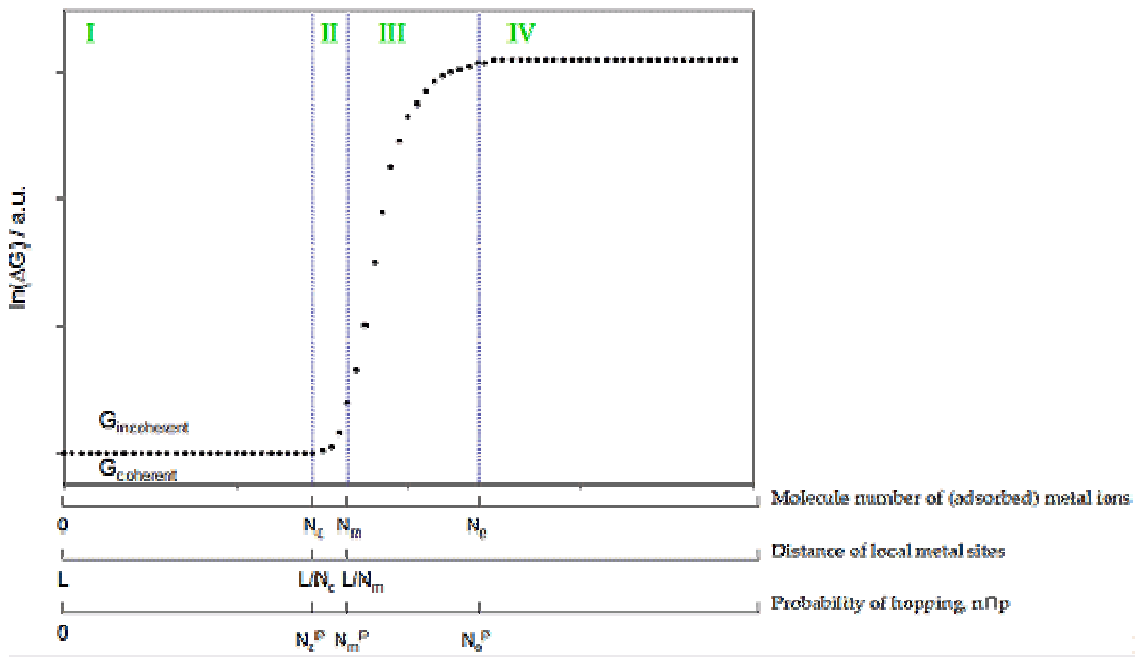
### Separated model equations

- Part I. No incoherent tunneling ( $0 < N < N_c$ )
- Part II. Localized coherent tunneling ( $N_c < N < N_m$ )
- Part III. Increasing of hopping probability ( $N_m < N < N_e$ )
- Part IV. Equilibrium ( $N > N_e$ )

시스템 모사를 위하여, acceptor electrode에서 donor electrode로 전자가 선형적인 hopping



을 한다고 가정하였다. Hopping의 개념은 열에너지에 의한 전자전달의 개념이기 하지만 전자가 이동한다는 의미에서 그 용어를 차용하였다. 또한 incoherent tunneling이 발생하기 위한 최소거리를 25 Å으로 보았다. 이는 DNA와 같은 긴 molecule에서 전자가 이동하는 기작 해석에서 알 수 있듯이 원거리 전자 이동은 localized coherent tunneling을 통한 incoherent tunneling이 발생한다 할 수 있다. 또한 APTES SAM은 close-packing 되었다고 보았다. 이를 통하여 active site 사이의 최소 거리는 3.3 Å 정도인 것으로 계산되었다.

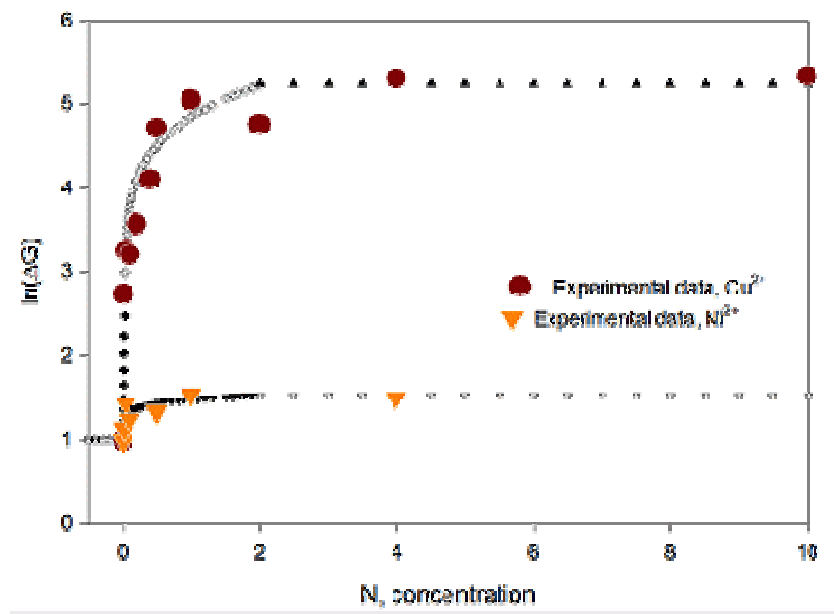


$$\ln(\Delta G) = \exp(aN) + N^{1/b} + G_e$$

$L/N_c = 25 \text{ \AA}$ ,  $L/N_m = 3.3 \text{ \AA}$ ,  $L = 3.55 \text{ \mu m}$ ,  $G_e$  by experimental data  
 $\ln G_e = \exp(aN_c)$

따라서 전도도의 경향은 크게 4개의 영역으로 구분할 수 있다. Incoherent tunneling이 발생하기 전까지는 coherent tunneling만이 발생한다고 가정한 I 영역, incoherent tunneling이 발생하기 위한 최소거리인 25 Å부터 흡착사이트 간의 최소 거리인 3.3 Å까지의 거리영역에서의 localized coherent tunneling을 통한 incoherent tunneling 발생 영역인 II, 본 시스템의 첫 번째 가정에서 전자가 더 이상 1차원 hopping에 그치지 않고 흡착된 metal site의 증가로 인하여 전자의 전 방향 hopping 확률이 증가하여 전체계에서 electron tunneling 효율이 활성화되어 전도도가 증가하는 영역 III, 전체 시스템이 평형에 도달하고 II와 III 영역의 효율증대가 평형에 도달하는 IV 영역으로 구분하였다. 대상 metal ion이 흡착됨에 따라서 metal site간의 거리는 점점 가까워지며, 그들 사이는 서로 역관계에 있다고 보았다. Hopping의 확

를 증가는 중복조합으로 확률적인 값을 갖는다고 보았다. 이에 아래와 같은 상관식을 갖음을 확인할 수 있다.

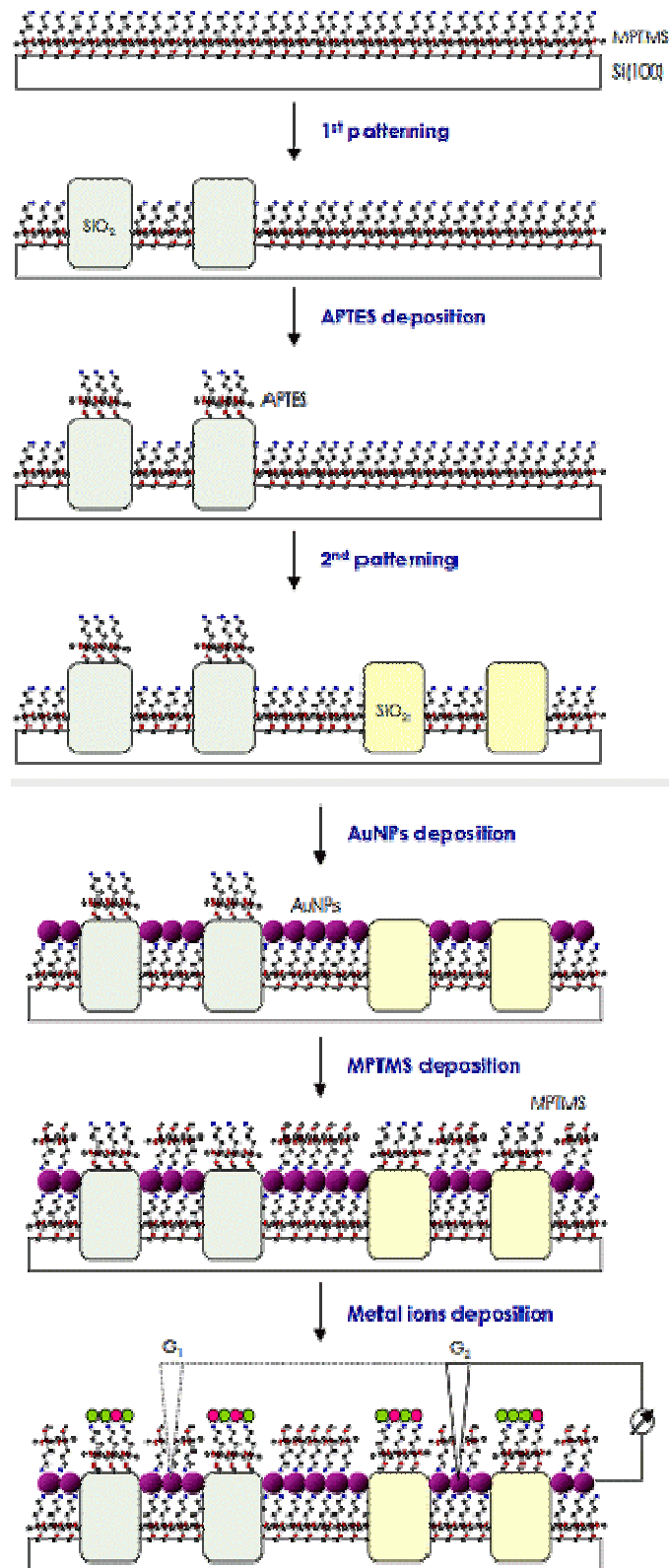


실제 측정 데이터와 비교해 보았을 때, 위와 같이 simple model 보다 좋은 모사 결과를 보이고 있다.

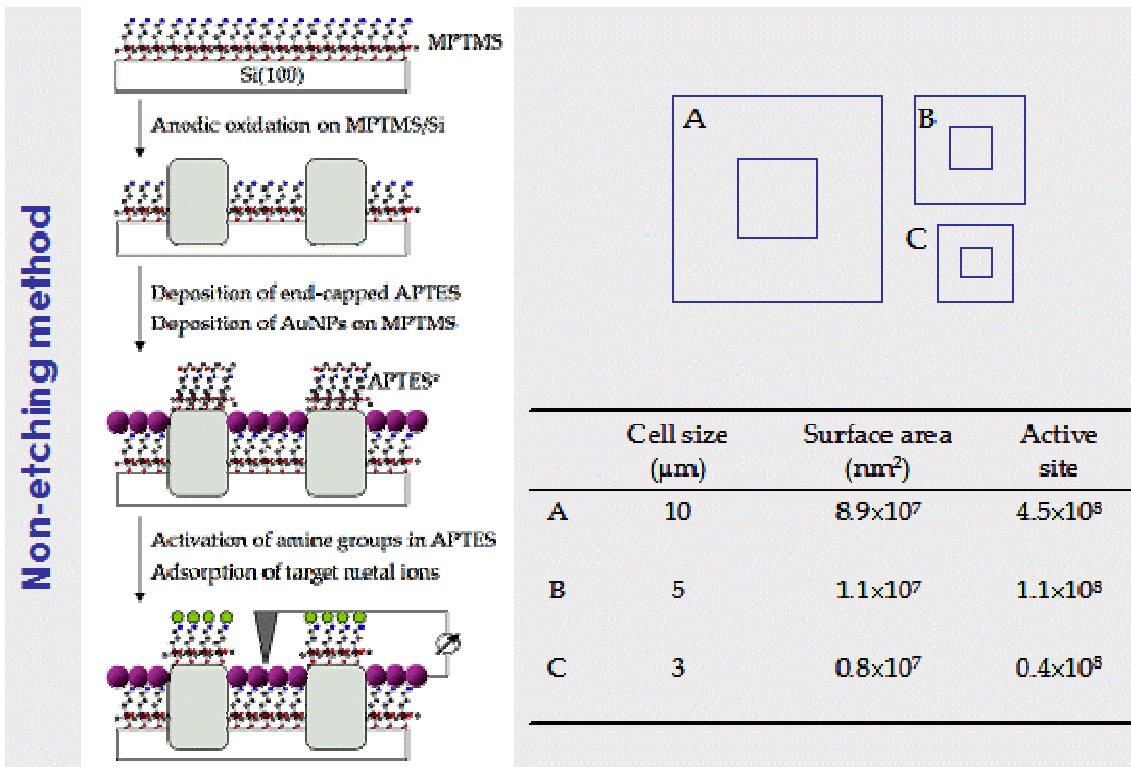
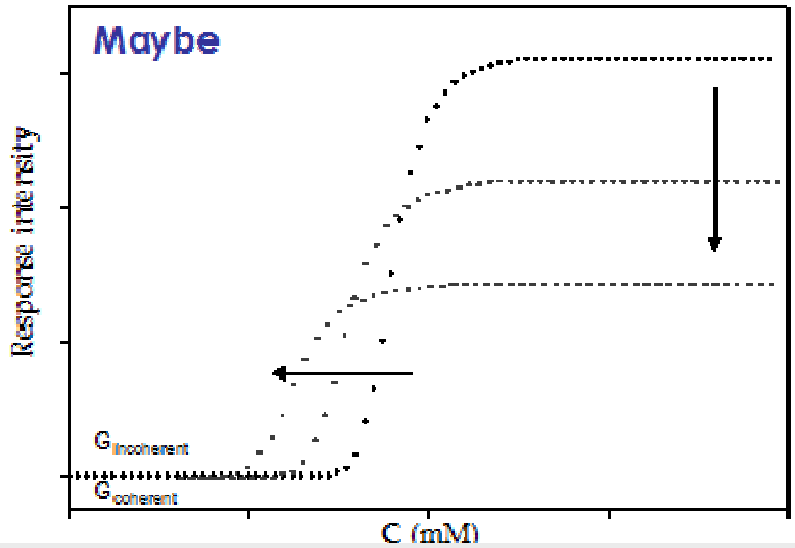
#### Multi-functionalization

기존의 단일 cell을 이용한 중금속 흡착 실험에서는 다양한 금속이온이 공존할 경우 선택적인 구분을 하기가 불가능하였다. 이에 본 연구에서는 두개 이상의 electrode cell을 제조하여 다기능기를 지닌 전극을 제조하고자 하였다.

- Step 1. 1st electrode patterning on MPTMS SAM
- Step 2. End-capped APTES deposition
- Step 3. 2nd electrode patterning
- Step 4. AuNPs deposition
- Step 5. Regeneration of active site
- Step 6. MPTMS deposition
- Step 7. Metal ion detection

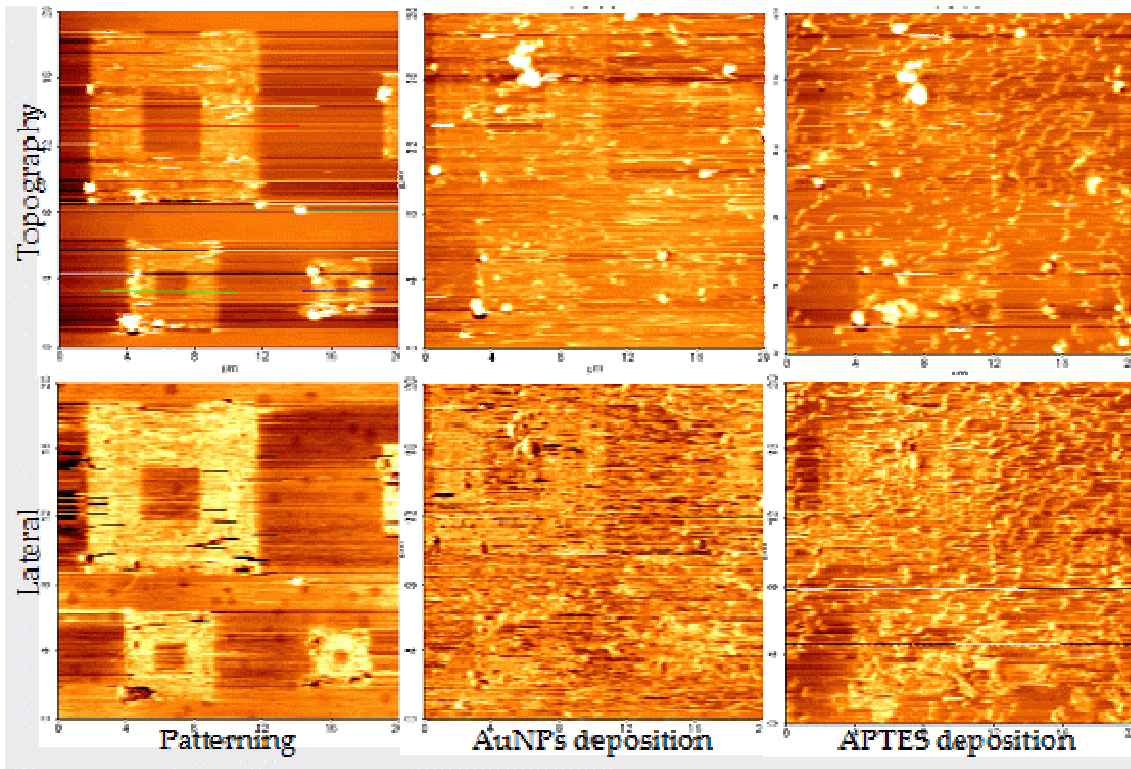


Cell-size effect



전극의 크기에 따른 최소 흡착가능 농도가 달라질 것이라고 예상할 수 있다. 또한 크기에 따른 response intensity가 감소할 것으로 본다. 전극의 크기가 감소하므로 maximum capacity는 작아질 것이다. 이러한 과정은 최적의 반응성을 보이는 전극을 제조하기 위하여

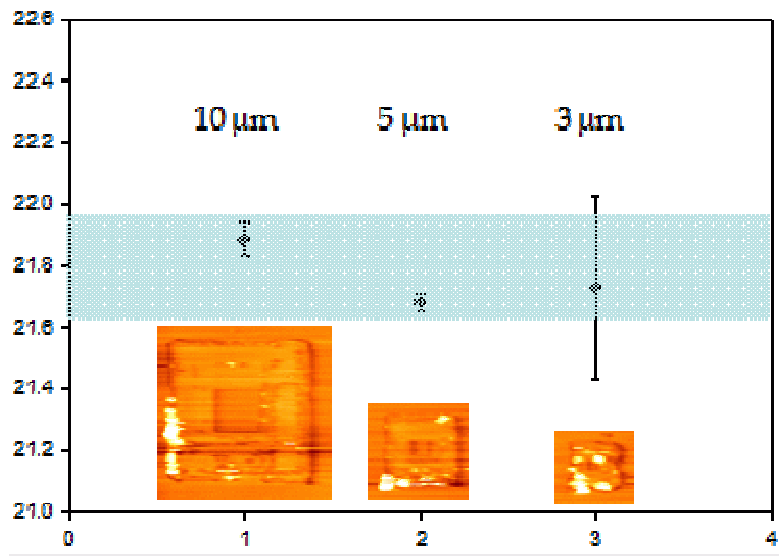
필수적인 테스트로, 아래와 같이 10, 5, 3  $\mu\text{m}$  크기의 전극에 대하여 실험을 수행하였다. 단일 전극을 제조하는 과정과 동일하게 MPTMS SAM 위에 3개의 패턴을 동시에 제조한 다음, APTES, AuNPs를 고정시켜 전극을 제조하였다. 중간 중간 세척과정에서 아세톤의 사용은 배제하였다. 이는 초기 wafer 세척시에는 유기물을 제거하여 효과적이지만, SAM 등 유기물을 주로 사용하는 과정이 많은 관계로 유기물 표면을 파괴할 수 있는 단점이 있었다.



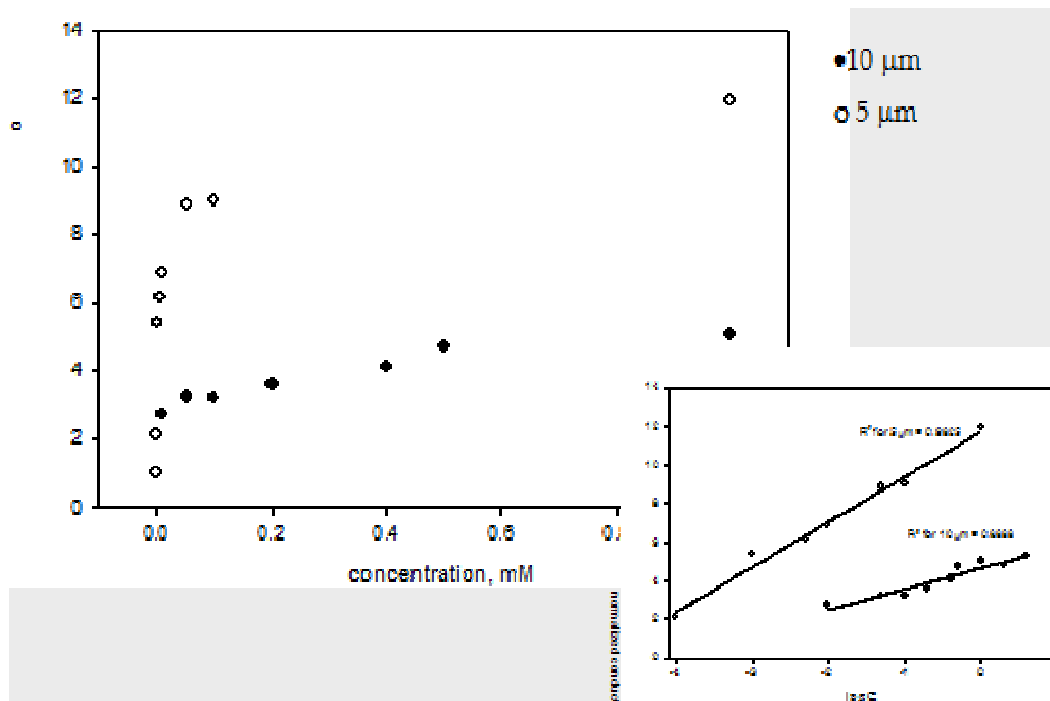
위와 같이 초기 패턴을 수행한 결과보다 과정이 복잡해 짐에 따라 topography의 이미지가 많이 왜곡되고 있음을 알 수 있다. 패턴의 위치를 파악하지 못하면 추후 mobile electrode인 AFM tip을 고정시킬 위치를 파악하지 못하게 된다. 이를 배제하기 위하여 lateral image 분석을 동시에 수행하여 패턴의 위치를 추적하였다. 다양한 스텝을 진행하면서 표면이 오염되며, 표면의 roughness가 증가하여 좋은 이미지는 얻지 못하였다. 이는 추후 재실험을 통하여 논문 게재 가능 이미지를 구현하여야 할 것이다.

Cell의 크기에 따른 초기 blank test 결과, cell의 크기에 따른 초기 전도도의 크기 차이는 크지 않았다. 그러나 cell의 크기가 작아질수록 중심전극의 크기가 작아지고, 이로 인하여 전도도의 오차의 범위가 넓어지고 있음을 확인할 수 있다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로 하여 5  $\mu\text{m}$ 의 전극이 본 실험에 적합 할 것으로 예상할 수 있었다. 해당 전극인 5  $\mu\text{m}$  패턴에 대해서 개별적인 패턴을 수행하여 0.0001, 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1, 0.5, 1 mM의 구리 이온에 대한 흡착에 따른 전도도의 변화를 파악하였다. 대조를 위하여 기존에 11  $\mu\text{m}$  전극에서 수행

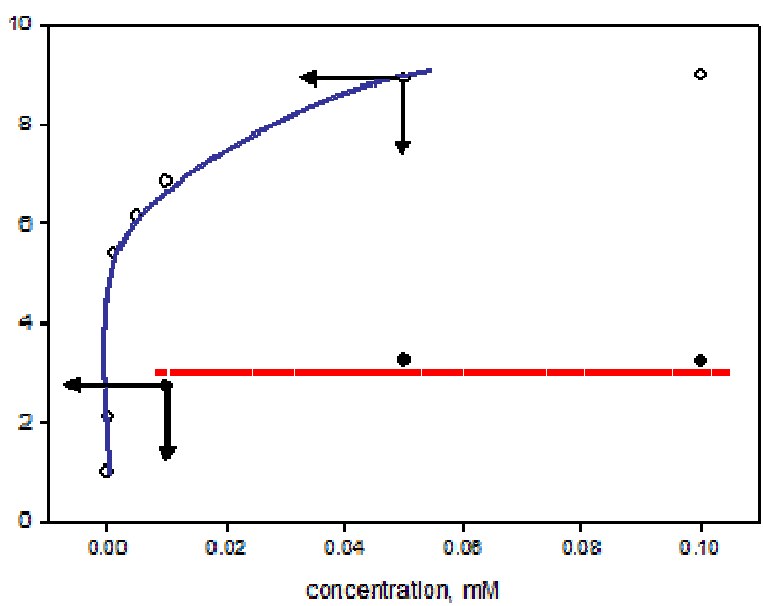
한 결과는 비슷한 전극 크기인 10  $\mu\text{m}$ 라고 간주하였다.



전극의 크기가 작아짐에 따라서 response intensity가 감소하는 경향이 있었다. 그러나 normalized conductance( $G/G_0$ )로 변화하여 표현했을 때, 농도에 따른 전도도의 경향을 보다 쉽게 파악할 수 있었다.  $\log C$  vs.  $G/G_0$ 에 대한 경향성에서도 5  $\mu\text{m}$  전극이 보다 우수한 R2 값을 보이고 있다.



최대 농도에 도달하는 정도는 5  $\mu\text{m}$  전극이 5배정도 빠른 것으로 나타났다. 이는 전극의 크기의 차이로 인하여 나타나는 현상이라 할 수 있다. 저농도에서의 경향만을 따로 확대해 보면, 아래와 같이 10  $\mu\text{m}$ 의 전극에서는 전도도의 경향차이가 별로 나지 않았던 0.05 mM 이하에서도 5  $\mu\text{m}$  전극은 농도에 따른 경향을 분석해 낼 수 있었다. 이는 중심 전극과 주변 전극의 거리가 좁아짐에 따라서 localized coherent tunneling 현상이 분산되지 않고 효과적으로 전달이 잘 되었음을 추론할 수 있다. 따라서 본 실험을 통해 알 수 있듯이 5  $\mu\text{m}$  전극에서는 0.001 mM까지의 구리 이온을 구분해 낼 수 있었다. 이는 63 ppb까지 분석할 수 있는 것으로 계산되었다. 단 동일 전극에 대한 반복적인 실험이 수반되어야 할 것이다.



## 나가며

이상으로 본 IP 사업을 통해 AFM의 기본 원리와 reading, writing, measuring tool로서의 활용에 관해 간략히 살펴 보았다. AFM의 살펴보았듯이 상당히 유연한 장비로서 사용자의 관심만 있다면 다양한 분야로의 개조 활용이 가능한 장비라고 사료된다.

## 참고문헌

- Y. Kim, I. Choi, S. K. Kang, J. Lee and J. Yi, Applied Physics Letters, 86(7), 073113 (2005)
- Y. Kim, I. Choi, S. K. Kang, J. Lee and J. Yi, Applied Physics Letters, 88(1), 013113 (2006)
- Y. Kim and J. Yi, Langmuir, 22(24), 9805-9808 (2006)
- Y. Kim and J. Yi, Journal of Physical Chemistry B, 110(41), 20526-20532 (2006)