

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

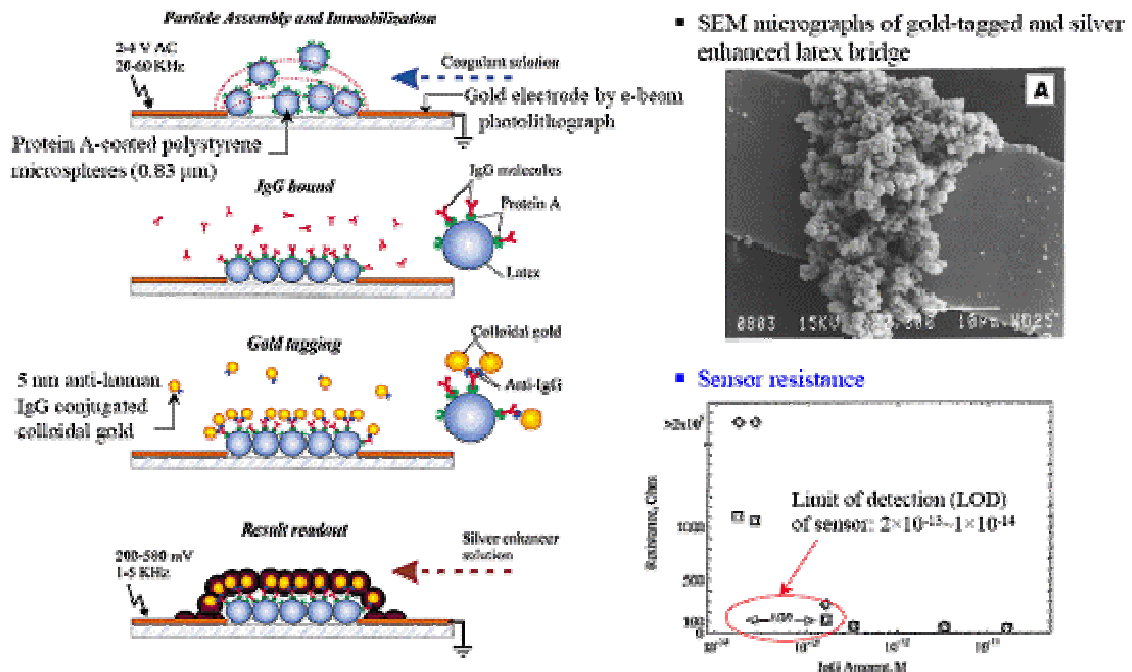
- Measuring tool로서의 AFM (1) -

광운대학교 화학공학과 김영훈 교수

들어가며

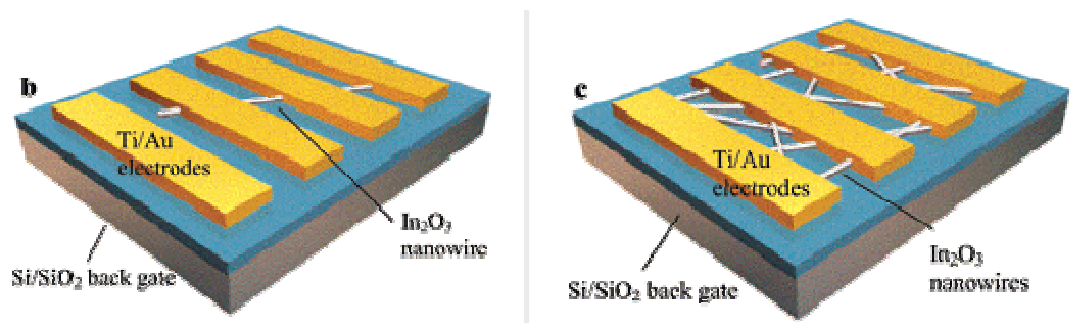
지금까지는 AFM을 이용한 reading, writing tool로서의 기능을 살펴 보았다. 본 강좌에서는 AFM의 마지막 활용 분야인 measuring tool로서의 기능을 살펴보고자 한다. 단순히 AFM이 원래 지니고 있는 전기저항의 측정이나, force-distance 커브의 측정 등이 아닌 AFM을 이용한 나노패터닝과 표면을 변형시켜 센싱 역할을 할 수 있도록 제어한 사례를 소개하고자 한다. 본론에 앞서 AFM measuring에서 필요한 기본적인 전기화학적 개념을 설명하고자 한다.

소형 센서의 필요성 및 표면 제어 기술 예



나노입자를 이용한 sensor의 경우, 앞의 그림과 같이 하나의 (+), (-) channel 사이에 sensing 기능을 지닌 입자를 고정화 시키는 방식을 취한다. 앞서 보인 예는 PS bead를 고정화 시켜

IgG라는 면역글로블린을 센싱하는 것으로, 대상물질의 농도에 따른 전극 끝단의 저항을 측정하여 limit of detection을 확인한 것이다. AFM을 이용할 경우, 우선 sensor를 photolithography로 제조할 때보다 작게 제작하여 다중채널 sensor를 제조할 수 있을 것으로 본다.



앞의 그림과 같이 In₂O₃ nanowire를 이용하여 single 또는 multiple 시스템에서의 NO₂ sensing 실험을 수행하였다. Single In₂O₃ nanowire sensor는 20 ppb 수준까지의 반응성을 보였으며, 기존의 어떠한 metal oxide nanowire sensor 보다 우수한 결과이며 실온에서 반응하는 특징이 있다. Multiwire device의 경우 single-wire device 보다 NO₂에 대한 센싱 효율이 우수한 것으로 나타났다. 이 경우, 5 ppb 수준까지의 검출이 가능하였다. 또한 NH₃에 대한 NO₂의 선택적 센싱도 가능하였으며, 이는 averaging mechanism에 따르는 것으로 보고하고 있다.

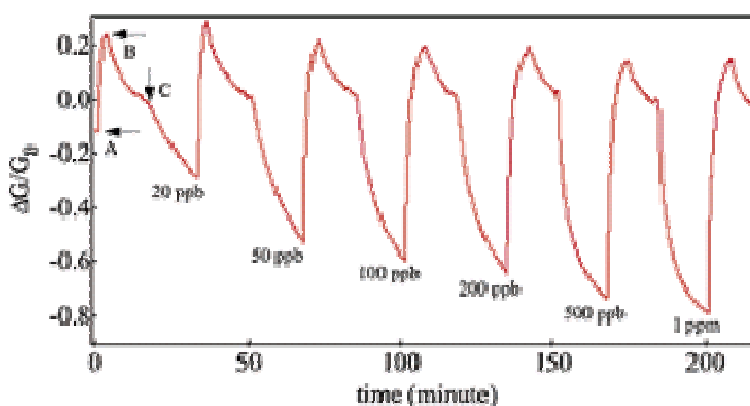


Figure 2. Sensing response of a single nanowire device to NO₂ diluted in air. The normalized conductance change ($\Delta G/G_0$) is plotted as a function of time with the nanowire sensor exposed to NO₂ of various concentrations. Recovery was made by UV light (254 nm) desorption of NO₂.

표면의 성질을 역동적으로 변화시키는 것은 외부 조건에 대한 반복적 반응성을 이용한 센서로서의 역할을 기대할 수 있다. 표면의 성질을 변화시키는 것은 controlled assembly, designed wettability alternation, programmed adsorption of proteins or cells 등과 같은 다양한 응용분야를 가질 수 있다. Switchable surface는 photon, charge, pH, temperature, chemical energy, electrochemical energy 등의 변화를 통하여 얻을 수 있다. 이러한 작업에서 중요한 요인중의 하나가 low density self-assembly monolayer (LD-SAM)이다. LD-SAM을 위하여 다음 그림과 같이 SAM의 head group을 변형시켜 SAM molecule 사이의 거리를 벌려 놓는 방법이 있다. 이는 2003년에 Science에 보고된 방법으로, (16-mercapto)hexadecanoic acid(MHA)의 말단을 (2-chlorophenyl)diphenylmethyl ester로 변형시켜 MHAE로 만든 다음, SAM 형성 후 수화조건에서 말단의 spacer를 제거하는 방법을 제안하였다.

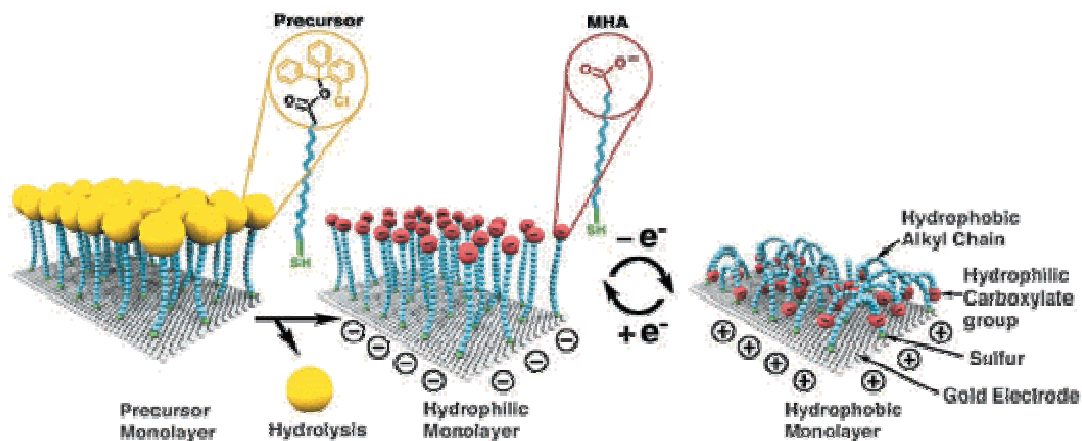
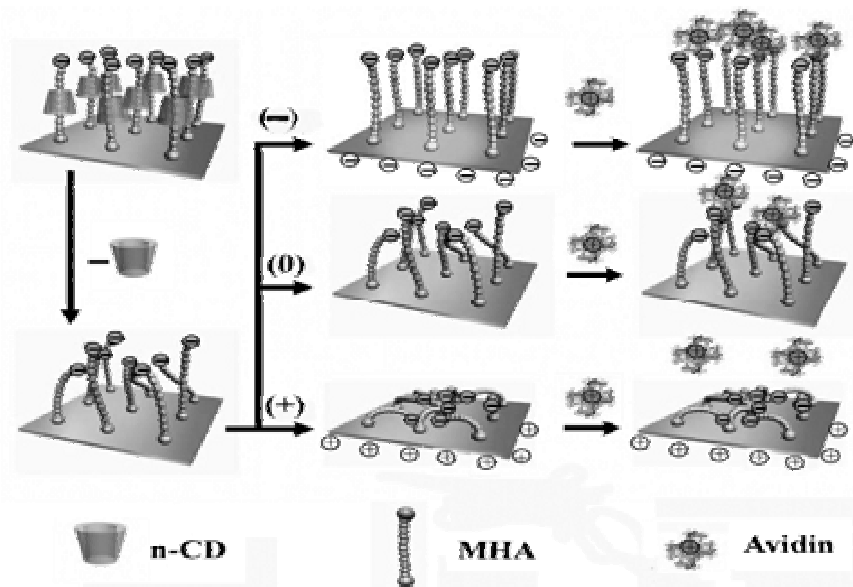


Fig. 1. Idealized representation of the transition between straight (hydrophilic) and bent (hydrophobic) molecular conformations (ions and solvent molecules are not shown). The precursor molecule MHAE, characterized by a bulky end group and a thiol head group, was synthesized from MHA by introducing the (2-chlorophenyl)diphenylmethyl ester group.

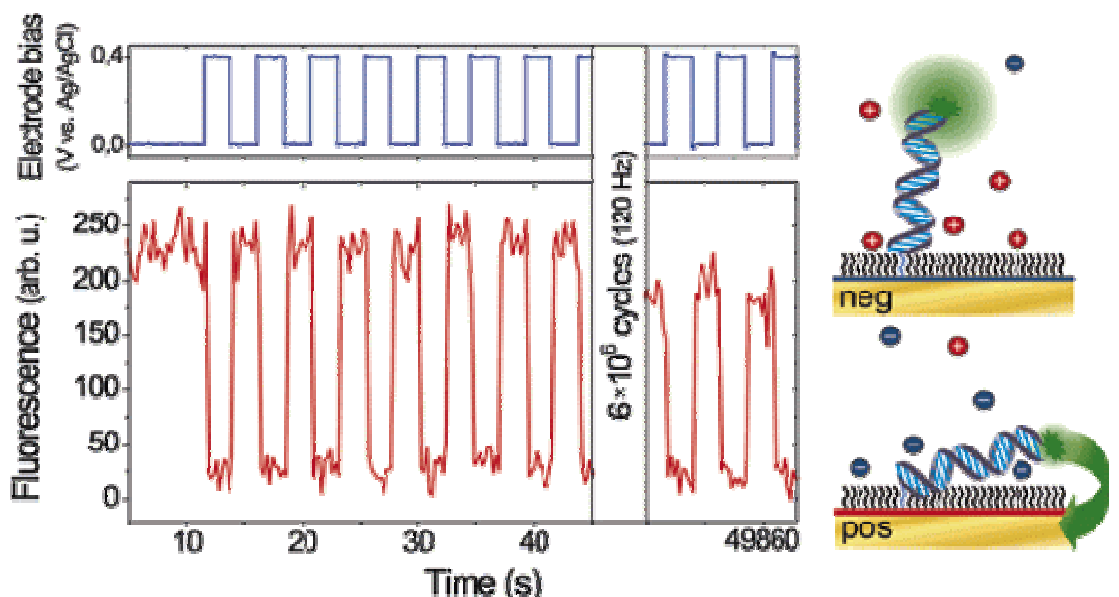
또다른 방법으로는 spacer를 SAM 물질의 head group이 아닌 몸통부분에 설치하는 방법이 있을 수 있다. 즉 cyclodextrin (CD)을 결합시킨 MHA를 SAM을 형성하여 LD-SAM을 형성하고, ethanol 처리를 통해 CD를 쉽게 제거할 수 있다. 이상의 두가지 방법으로 switchable surface를 고안할 수 있으며, 전기적 성질이나 액상의 pH 조건에 따른 성질 변화를 쉽게 관찰할 수 있다.

그러나 이상의 방법은 모두 액상에서의 반응성을 살피는 것으로 본 연구에서는 기상에서 반응성을 보이는 switchable surface와 system 개발에 중점을 두고자 한다.

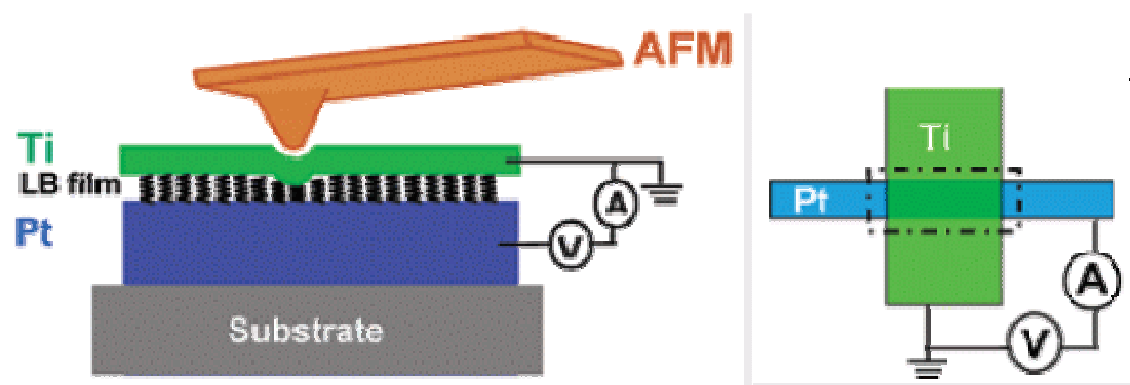


Scheme 1 The idealized illustration for the preparation of LD-MHA-SAM-*n*, the transition for anchored MHA at applied potentials and the subsequent protein assembly at $E_{\text{appl}} = -0.3 \text{ V} (-)$, $+0.3 \text{ V} (+)$ and the open circuit state (0). The cartoon was inspired by Lahann *et al.* [*Science*, 2003, **299**, 371–374].

Short oligonucleotide strand를 가지고 electrical switching 현상을 살펴 본 바 있다. 아래와 같이 전기적 특성 파악만으로도 비표지 식별을 이룰 수 있다. 그러나 이 연구도 액상 현상에 국한되어 있는 한계가 있다.



Metal ion sensor를 interdigitated type으로 제작할 경우, 주로 photolithography나 e-beam lithography를 이용하게 된다. 대상 substrate에 전극물질을 lithography로 패터닝시킨 다음 sensing 물질을 loading하는 작업을 수행한다. 이는 positive lithography라고 볼 수 있다. 이에 비해, AFM lithography는 양극으로 패터닝할 경우, 수 nm로 z-축 패터닝의 높이가 제한되게 된다. 이를 해결하기 위하여 negative pattern을 수행하게 되는데, 주로 선택적 에칭 방법을 사용하게 된다. 두가지 방법 모두 제작한 패터닝내에서의 전기장의 변화를 측정하거나 저항값을 측정하여 metal ion에 대한 선택도, 민감도 등을 분석하게 된다. 본 연구에서는 AFM lithography를 이용한 sensor design을 수행하고 있다. 이를 통하여 miniaturization이 가능하며, 하나의 채널이 성공한다면 다채널 sensor의 개발도 가능할 것으로 본다.



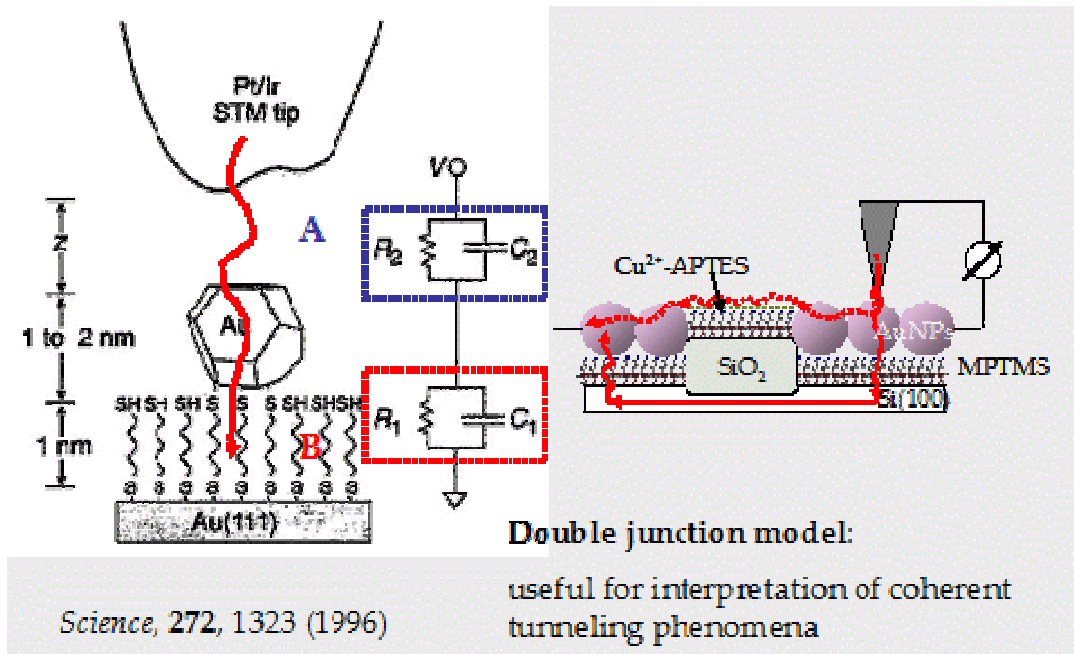
Molecule-based electronic switch는 nanoscale memory element, configurable logic gate에 이용할 수 있다. 기존에는 Pt/stearic acid/Pt crossbar molecular structure를 이용하였으나 가역적인 I-V curve를 얻지 못하였다. 본 논문에서는 Pt/stearic acid/Ti 구조를 이용하여 AFM 팁으로 구조적 교차점에 힘을 가하여 가역적 스위치 역할을 하도록 만들었다. 여기서도 AFM을 단순히 표면 해석을 위한 microscopy가 아닌 spectroscopy로 사용하였다.

터널링 및 전기화학적 개념

Double junction model: coherent tunneling

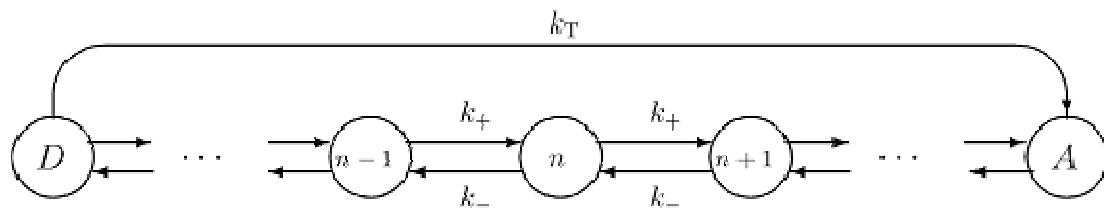
섬형태의 패터닝을 이용한 전도도 측정 실험에서는 중금속 흡착전후에 전류값의 손실이라고 할 수 있는 coherent tunneling이 계속 발생하고 있다. 상수값에 해당하는 이 현상은, gold cluster를 이용한 실험과 유사한 점이 있다. 즉 다음 그림과 같이, STM tip과 dithiol/Au(111)에 올려져 있는 Au cluster 사이에 흐르는 전류값을 측정하는데서 나타나는 "Coulomb Staircase"와 관련이 있다. 이는 correlated single-electron tunneling (SET) system의 일종으로 볼 수 있다. STM tip/Au cluster와 Au cluster/Au(111)은 각각 tunnel capacitor처럼 동작하게

된다. 따라서 I/V 곡선에서 전압값이 증가함에 따라 전하의 충전되는 현상이 발생하여 계단 형태의 I/V 곡선을 가지게 된다. 이러한 현상을 이해하면, 섬형태의 전극에서의 coherent tunneling 현상의 물리적 의미를 파악할 수 있을 것으로 본다.



Long-range electron transfer: incoherent tunneling

섬형태의 패턴에서 서로 멀리 떨어진 전극사이에서 증금속 흡착에 따른 전도도가 증가하는 현상은 DNA의 전류 흐름 현상과 관련이 있다. 보통 2.5 nm 이상에서는 직접 전류 흐름이라 할 수 있는 coherent tunneling이 발생하기 힘든것이 정설이다. 즉 단 하나의 긴 탄소결합으로는 새로운 donor-acceptor 역할을 할 수 없다. DNA에서 전류가 흐르는 것은, 각 개별 사이트 별로 coherent tunneling 현상이 발생함을 의미하며, 이를 incoherent tunneling 또는 series coherent tunneling으로 볼 수 있다. 아래와 같이 양말단 전극 접지점은 donor와 acceptor 역할을 하게 되고, 중간에 여러 사이트가 새로운 개별 donor-acceptor로서 bridge가 된다. 모사된 시스템에서의 ET는 아래식과 같이 정리 할 수 있다.



ET by only coherent tunneling:

$$\frac{dS_T}{dt} = -k_T S_T \implies S_T(t) = e^{-k_T t}; \quad k_T = \kappa_0 e^{-\beta N a}$$

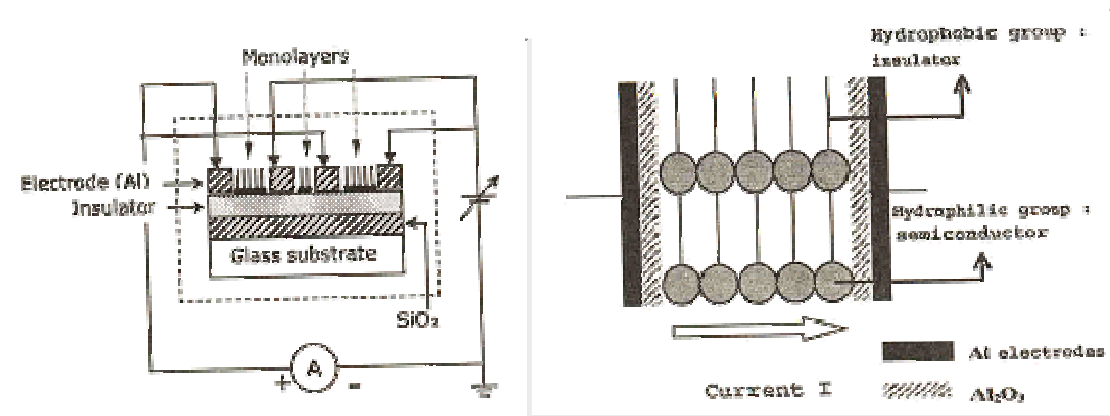
ET by only incoherent tunneling:

$$\frac{\partial S_0(t|n)}{\partial t} = k_+ S_0(t|n+1) + k_- S_0(t|n-1) - [k_+ + k_-] S_0(t|n)$$

Overall ET:

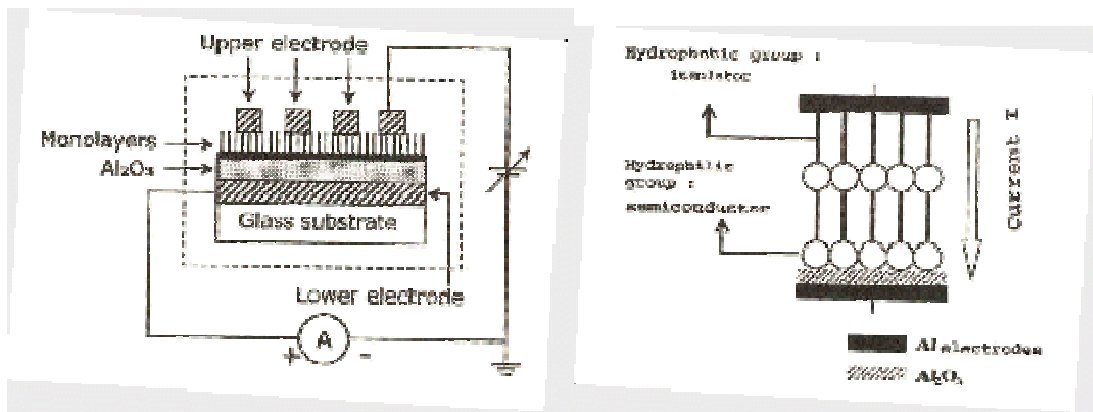
$$\frac{\partial S(t|n)}{\partial t} = k_+ S(t|n+1) + k_- S(t|n-1) - [k_+ + k_-] S(t|n) - k_T S(t|n)$$

Metal-insulator-metal 구조에서의 전기적 특성 분석방법



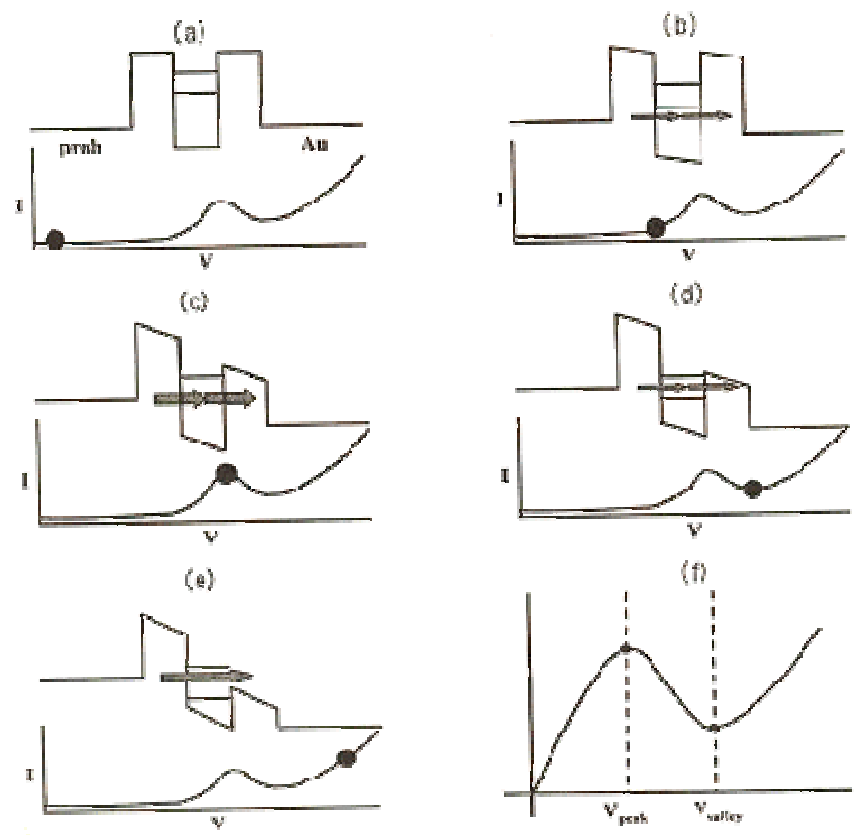
MIM (Metal-Insulator-Metal) 구조를 지닌 소자에서 insulator를 단분자막으로 만들었을 때, 수평과 수직방향의 전기적 특성이 달라지게 된다. 수평방향의 경우는 위 그림과 같이 SAM monolayer 사이에 전극이 자리하게 된다. 적층되는 SAM layer의 증가에 따라 capacitance는 선형적으로 증가한다. 일반적으로 SAM 물질은 소수성과 친수성으로 구분되는 부분을 지니고 있다. Head group은 친수성을 지녀서 반도체성 특성을 지니며, tail group은 소수성으로 절연체의 특성을 지닌다. 따라서 전류는 친수기쪽으로 흐르게 되어 수평방향 전류흐름은 반도체성이 지배적이다.

수직방향의 전극적 특성을 살피기 위해서는 위 그림과 같이 SAM monolayer 위에 전극을 구성할 수 있다. 단분자막의 적층수에 따라 reciprocal capacitance는 비례한다. 또한 수직방향에 대해서는 중간중간에 절연층을 만나게 되므로, 전류는 절연체성인 소수기 부분으로 흐르게 되어 절연체성이 지배적이다.



따라서 island-type electrode는 위 두가지 모두의 특성을 지니고 있다. Coherent tunneling에 해당하는 tip-AuNPs-MPTMS-Si(100)으로 흐르는 수직방향 전류 특성은 미세전류가 흐르는 절연체성을 지닌다. Incoherent tunneling에 해당하는 tip-AuNPs-Cu-APTES-AuNPs로 흐르는 수평방향 전류특성은 반도체성을 지니게 되어 sigmoidal I-V curve를 지니게 된다.

NDR (Negative Differential Resistance)



SAM 물질의 고유한 NDR 특성을 정리하면 다음과 같다. 외부전압이 없는 경우는 (a)와 같이 평형상태이며, 상대편의 에너지 준위가 폐쇄되어 있으므로 전자의 이동은 없으며 전류는 0이 된다. HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)와 LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)이 탐침과 전극의 페르미 레벨보다 위에 존재한다. 이 때 금전극에 플러스가 인가되고, 분자의 에너지 상태가 금전극의 상태처럼 아래쪽으로 내려간다 (b). 탐침과 분자사이의 공명상태에서 터널링에 의해 전류는 최고치(V_{peak})에 이른다 (c). 이때 공명상태는 탐침의 국소상태밀도 (local density of state)와 분자의 에너지 상태가 겹치는 것을 의미한다. 그러나 공명이 끝나고 나면 외부 전계에 의해 potential이 thermionic emission이 일어날 정도로 충분히 커질때까지 전류는 감소한다 (d). 또한 열전자 방출에 의한 전도 전류의 흐름이 발생한다 (e). 이러한 종합적인 전류흐름은 (f)처럼 V_{peak} -to- V_{valley} 부분이 NDR 영역으로 나타난다.

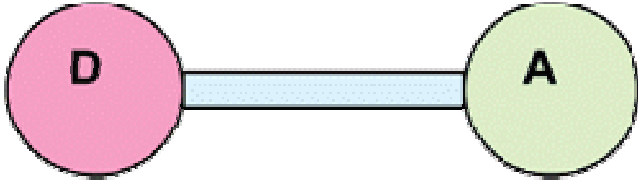
Electron transfer

Molecular electronic junction에서의 electron이나 charge transfer에서 고려해야 할 사항은 다음 두가지 이다. 이들의 개념은 최근 20세기 후반에서야 거론되기 시작했으며, 아직까지도 용어나 개념 정립이 확실하게 되어있지 않은 분야이다.

How to connect on material to another.

What the nature of the contact between the materials is.

TABLE 1: Donor–Bridge–Acceptor Systems^{5,6}



	donor	acceptor	measurement
1	molecule ^a	molecule ^a	kinetics
2	molecule	electrode	kinetics SMS ^b
3	electrode	electrode	resistance
4	nanoparticle	molecule	kinetics
5	nanoparticle	electrode	kinetics SMS ^a
6	SPM tip ^c	electrode	current

^a "Molecule" can include complex enzyme system. ^b Single molecule spectroscopy; see section 3.2. ^c Scanning probe microscopy.

Nanoscale에서의 charge transfer는 Table 1과 같이 Donor-Bridge-Acceptor 시스템을 갖추게 된다. Bridge는 spacer나 wire 역할을 하며, 분자나 나노입자로 구성되기도 한다. 반면 Donor와 Acceptor는 분자나 전극에 해당한다. 본 연구에서는 Table 1의 6번 시스템에 해당한다 할 수 있다. 엄밀히 말하면, 이들 분류는 수직배향 DBA 시스템으로, 본 연구와 같이 전류의 수평흐름에서는 시스템 적용시 변형이 필요하다.

일반적인 homogeneous, interfacial electron transfer에서의 rate constant를 실험적으로 구하는데 반하여, 본 연구와 가장 유사한 시스템인 metal/STM-tip-molecule-metal electrode는 저항이나 전도도를 실험적으로 구하게 된다. Figure 2.5는 Au-[S-(CH₂)_N-S]-(AuNP-Au tip)와 같이 A-B-D를 지닌다. 이 시스템에서는 탄소의 길이에 따라서 전도도의 변화정도를 파악할 수 있다. 반면 본 연구에서 사용하는 시스템은 AuNPs-(Cu²⁺-APTES)-(AuNPs-Pt/Ti)로서 구리 이온의 흡착량 증가에 따른 electron transmission 효율의 증가로 인한 전도도 향상 정도를 파악하게 된다.

Conductance는 Landauer formula로 주로 나타낸다. 이는 contact-(molecular bridge)-contact 시스템에서의 선형적인 전도도를 나타낸다. 여기서 EF는 zero voltage bias에서의 Fermi level이며, T는 electron transmission coefficient로서 전도 효율성을 나타낸다. 즉 T가 1일 경우, 단위 분자당 최대 전도도인 $g=2e^2/h=(12.9 \text{ k}\Omega)^{-1}=77 \text{ kS}$ 를 갖는다.

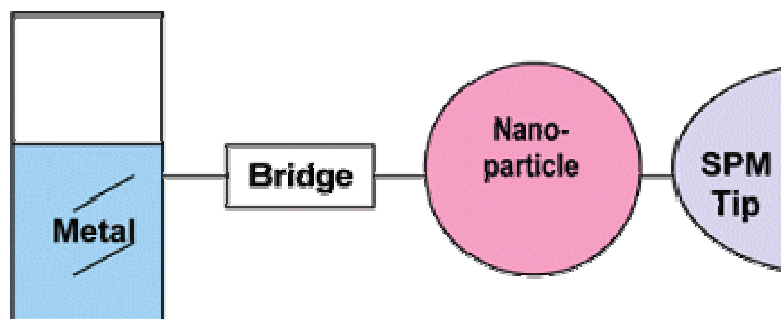


Figure 2.5. Configuration used for multiple conductance measurements. (Au-S-(CH₂)_N-S-Au-Np-Au) where Au-NP is a ligand-capped, gold nanoparticle.

위의 시스템은 conductance의 분자길이에 대한 의존성을 보이는 것으로, tunneling과 hopping에 의한 electron transfer가 나타난다. Tunneling은 Donor-Acceptor 사이의 거리에 의존하고, hopping은 Donor-Bridge사이의 반복적인 CH₂의 개수(N)에 의존한다. 아래의 속도 상수식은 conductance 식으로도 그대로 나타낼 수 있다. 즉 k 대신 g를 사용하여, 그 상관식을 유지할 수 있다. 그러나 본 연구의 시스템에서는 tunneling으로 인한 현상은 모사가

능 하지만, hopping은 작용하지 않는다고 사료된다. Hopping은 thermal activation에 의한 electron transfer로서, 본 연구의 mesa pattern electrode에서는 적용되지 못하여 다른 conduction mechanism을 살펴보아야 한다.

Conduction mechanism in metal/molecule/metal

앞에서는 D-B-A 시스템의 기본적인 내용을 살펴보았다. Electron transfer의 기작은 분자크기, 구조, 온도 뿐만 아니라 donor와 acceptor 사이의 free energy 차이에도 영향을 받는다. 다음 Table 1과 같이 조건에 따른 6가지 conduction mechanism을 나눌 수 있다. Landauer 식에 의해 conductance는 electron transmission 효율에 비례하며, 이는 exponential 함수를 갖는다. 따라서 6가지 기작 모두에서는 exponential 의존성을 지닌 것은 당연한 것이다.

Table 1. Conduction Mechanisms in Metal/Molecule/Metal Thin Film Junctions^a

	temperature (T) dependence	voltage (V) dependence	monolayer thickness (d) dependence
coherent tunneling "superexchange"	none	linear (low V)	$\exp(-\beta d)$
Incoherent, diffusive tunneling "tight binding model"	none (see the text)	linear (low V)	$\exp(-\alpha d)$
"hopping" (i.e., "ohmic")	$\exp(-a/T)$	linear (low V)	σ^{-1}
Poole-Frenkel effect ("traps")	$\exp(-a/T)$	$\exp(bV^{1/2})$	$\exp(-\alpha d^{1/2})$
thermionic (Schottky) emission	$\exp(-a/T)$	$\exp(bV^{1/2})$	$\exp(-\alpha d^{1/2})$
field emission (high E field, "Fowler-Nordheim")	none	$V^2 \exp(-b/V)$	$\exp(-\alpha d)$

Coherent tunneling은 양자역학에 기인하며, energy barrier에서의 electron transversing 가능성을 고려한다. 아래 그림과 같이 HOMO-LUMO gap에 exponential 의존성을 지닌다.

최근에는 superexchange model에 기인한 coherent tunneling을 설명하고 있다. 이는 분자의 electronic structure와 오비탈 사이의 작용력에 기인한 tunneling rate의 증가를 보이며, through space tunneling 보다는 through bond tunneling을 나타낸다. 따라서 25 Å 이내의 거리에 있는 bond에서만 기작이 유효하다. 보다 먼거리, 또는 큰 분자에서는 diffusive tunneling이나 hopping 기작에 준한다고 보아야 한다.

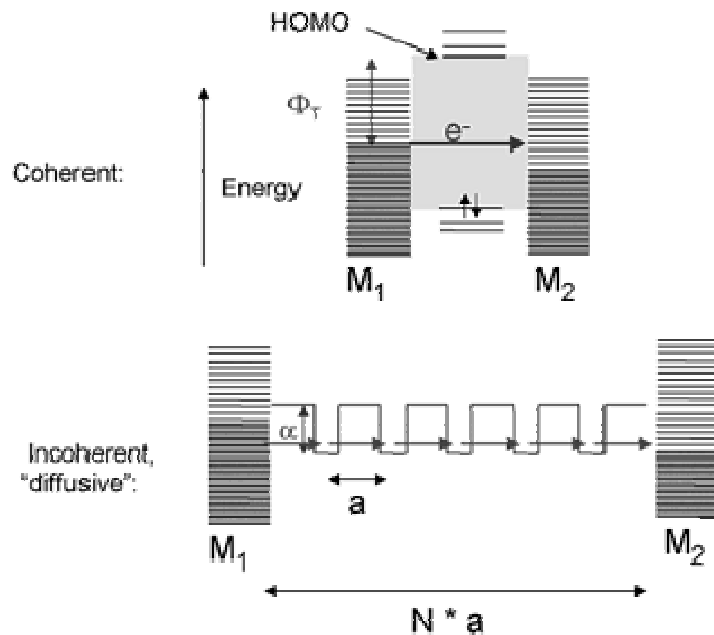


Figure 3. Schematic energy level diagrams for coherent and diffusive tunneling. Φ_T is the barrier for coherent tunneling, α is the potential well depth of N sites spaced apart by a distance a . M_1 and M_2 are the metallic contacts. See ref 77 for

Incoherent 또는 diffusive tunneling은 1990년대에 비전도체로 생각되었던 4 nm의 DNA helix에 대한 전도도 실험 결과를 설명하기 위해 제안되었다. 이는 tight binding model로서 25 Å이상의 molecular junction의 설명에 유용하며, 여러개의 소단위의 coherent tunneling의 연속으로 보고 있다. Potential well에서 전자의 residence time은 다음 단위로의 coherent tunneling 되기에 충분하다고 가정한다. 이때 전자는 여러단위소로 random walk를 한다.

Hopping은 incoherent tunneling과 같이 25 Å 이상의 junction에서의 electron transfer 설명에 사용되지만, nuclear motion을 동반한다는 점에서 incoherent tunneling과 차이점을 갖는다. 즉 nuclear motion을 위해서는 thermal energy에 의한 activation이 발생하여야 하며, Arrhenius 관계식과 유사한 상관식을 갖는다. Hopping은 상대적으로 stable site 사이의 연속적인 electron transfer로서 다른 기작과는 다르게 거리 의존성이 작다. 따라서 $1/d$ 에 의존하며, 주로 온도 의존성이 강하다.

Poole-Frankel conduction은 반도체에서의 electron trap effect과 관련되며, molecule/contact interface가 아닌 molecule 내에서의 작용에 기인한다.

Fowler-Nordheim tunneling은 field emission이라고도 하며, high electric field 즉 applied voltage가 barrier height 보다 큰 경우에 해당한다.

Schottky emission은 thermionic emission에 해당하며, interface of semiconductor with metal or other semiconductor의 electron transfer 설명에 사용된다.

나가며

본 강좌에서는 measuring 기법에서 필요한 개념에 대해서 살펴보았다. 다음 강좌에서는 실제 AFM을 이용한 measuring 사례를 들어서 그 기능을 해석하고자 한다.

참고문헌

- R. L. McCreery, Molecular electronic junctions, *Chem. Mater.*, (2004).
- D. M. Adams et al., Charge transfer on the nanoscale: current status, *J. Phys. Chem. B.*, 107, 6668 (2003).
- D. J. Wold and C. D. Frisbie, Formation of metal-molecule-metal tunnel junctions: microcontacts to alkanethiol monolayers with a conducting AFM tip, *JACS*, 122, 2970 (2000).
- X. D. Cui et al., Reproducible measurement of single-molecule conductivity, *Science*, 294, 571 (2001).
- V. Balzani, *Electron Transfer in Chemistry Volume 1: Principle, Theories, Methods, and Techniques*, Wiley-VCH, 2001.