

AFM 탐침의 곡률과 친수성이 탐침-표면 사이 메니스커스 형성에 미치는 영향에 대한 연구

장지혜, 김효정, 안윤호, 장준경

부산시 금정구 부산대학로 63 번길 2(장전동), 부산대학교 나노융합기술학과.

전화: (051) 510-7348, 이메일: jkjang@pusan.ac.kr

Chemworks (or Chemworks2) ID: cjehea

초록

원자 힘 현미경(Atomic Force Microscopy, AFM) 탐침과 표면 사이의 좁은 틈에서 형성되는 나노미터 크기의 물 메니스커스는 AFM 을 사용하여 측정하는 이미지에 영향을 주는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 격자 기체 기반의 몬테카를로 시뮬레이션을 이용하여 탐침의 곡률과 결합 에너지 특성이 메니스커스의 형상과 그로 인해 발생하는 모세관 힘에 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다. 일반적으로 탐침의 곡률이 커질수록, 친수성이 작아질수록 메니스커스 폭은 좁아지고 모세관 힘이 줄어드는 것을 확인하였다.

핵심어: 원자 힘 현미경, 물 메니스커스, 격자 기체, 몬테카를로 방법

서론

나노미터 크기의 AFM 탐침은 표면 과학 및 나노기술에서 이미징 및 패터닝에 널리 이용되고 있다. AFM을 사용한 실험에서 공기 중에 기체 상태로 존재하던 물 분자들이 AFM 탐침과 표면 사이에서 액체상으로 전이를 일으키면서 나노미터 크기의 물 메니스커스를 형성한다. 이는 두 고체 사이에 갇힌 좁은 계에서 기체가 자발적으로 응축되는 모세관 응축 현상 (Capillary condensation) 의 한 예다. 물 메니스커스에 의한 모세관 힘은 AFM 실험에서 측정되는 힘에 지배적으로 기여하며 Dip-pen nanolithography (DPN)에서 분자들을 AFM 탐침에서 표면으로 이동시키는 원동으로 알려져 있다.¹

이러한 과학적, 기술적 중요성으로 인해 나노미터 메니스커스의 응축 현상에 대한 연구는 수 십 년간 활발히 진행되어왔다. 하지만 나노미터 크기의 물 메니스커스를 실험적 방법을 사용하여 직접 연구하기에는 많은 어려움이 따르며 탐침 구조나 표면 요철(corrugation), 오염 등의 알려지지 않은 변수들로 인해 측정 결과를 정확히 해석하기 어렵다. 이런 관점에서 컴퓨터를 사용한 이론 연구는 실험에서 나타나는 불확실성을 없애고 AFM의 탐침-표면 사이에서 발생하는 모세관 힘에 관한 메커니즘을 분석하는 좋은 대안이 될 것이다. 일반적으로 많이 사용하는 이론으로는 거시적 Laplace-Kelvin 식이 있다.² 이 방법은 이미 알려진 수식을 사용하기 때문에 계산이 간단하고 쉽다는 장점이 있지만, 거시적 가정 및 접근법으로 인해 나노미터 크기의 물 메니스커스의 생성 메커니즘을 규명하기에는 한계가 있다. 최근, 분자동역학 방법이나 몬테카를로 방법을 이용한 이론

연구가 새로운 대안으로 제시되고 있다. Jang et al.은 대정규 몬테카를로 방법을 사용하여 모세관 응축현상이 AFM 탐침의 모양 및 탐침과 표면 사이의 거리, 상대 습도 등에 따라 달라진다는 결과를 얻었다.^{3, 4} Kim et al.은 분자동력학 방법을 통해 표면 에너지가 메니스커스의 접촉 각에 미치는 영향에 대한 연구 결과를 발표했다.⁵ 또한 Ko et al.은 분자동력학 방법을 통해 표면 거칠기에 따른 물 메니스커스 형상 변화를 보고했다.⁶

본 논문에서는 물 메니스커스의 형성 메커니즘을 설명하기 위하여 격자기체 기반의 몬테카를로 방법을 이용하였다. 특히, 탐침의 곡률과 결합 에너지가 AFM 탐침과 표면 사이의 메니스커스 형성에 미치는 영향과 그로 인해 발생하는 모세관 힘 특성을 알아보았다.

이론 및 계산방법

이번 연구에서 사용된 시스템은 표면과 이로부터 일정한 거리 위에 위치하는 반구형의 AFM 탐침으로 이루어져 있다. 물 분자는 탐침과 표면 사이의 모든 격자에 들어갈 수 있으며 격자 간 거리 ℓ 은 물의 분자 직경 0.37 nm 로 정의하였다.⁷ 반구형의 AFM 탐침의 반경은 20ℓ (=7.4 nm)이다. 시스템의 1 사분면만 고려하여 격자 기체 기반의 몬테카를로 시뮬레이션을 수행하고 시스템의 나머지 부분은 1 사분면의 XZ, YZ 면과 Z 축의 거울 이미지를 이용해 그 결과를 나타냈다.[그림 1]

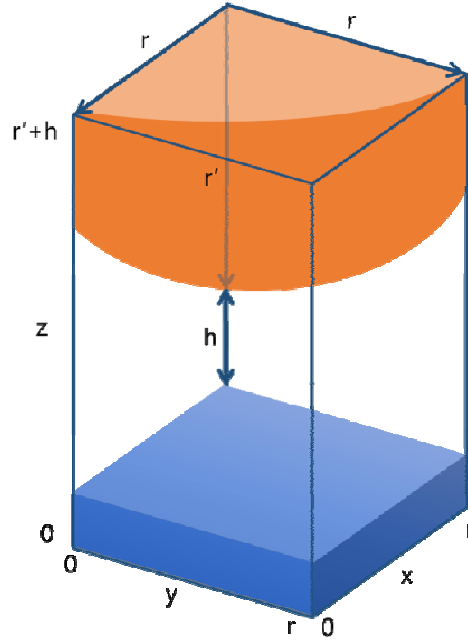


그림 1. 시뮬레이션에서 사용한 시스템의 모식도. r은 탐침의 가로 반경이고 세로 반경은 r'이다. 탐침의 형상비는 r'/r로 정의 된다. h는 탐침과 표면 간의 거리를 나타낸다.

물 분자는 가장 가까운 물 분자와 인력 ϵ 로 상호작용하고 화학 포텐셜 μ 를 가진다. 만약 물 분자와 가장 가까운 격자 자리에 탐침 (표면)이 존재하면 그 때의 물 분자는 탐침 (표면)으로부터 결합 에너지 b_T (b_s)를 느끼게 된다. 이에 따라 시스템 전체 헤밀토니안은 식 (1) 과 같이 나타낼 수 있다.

$$H = -\epsilon \sum_{i,j=n,n} c_i c_j - b_T \sum_{i=tip} c_i - b_s \sum_{i=surf} c_i - \mu N \tag{1}$$

위 식에서 c_i 는 i 번째 위치의 occupancy (1 또는 0)를, N 은 시스템의 전체 분자 수를 나타낸다. 식 (1)에서 첫 번째 전체 합은 가장 가까운 이웃 쌍에 대한 것이고 두 번째 전체 합은 탐침 경계선 바로 밑의 자리, 세 번째는 표면 경계선 바로 위에 있는 자리에 대한 것이다. 주어진 (1) 식을 사용하여 대정규 (μVT) 몬테카를로 시뮬레이션을 수행하였다.

입력 값으로 주어진 화학 포텐셜 μ , 부피 V , 온도 T 에서 모든 격자 자리는 40000 번의 몬테카를로 움직임을 수행했다.

격자 기체의 팽창 임계 온도 (bulk critical temperature) T_c 는 $k_B T_c / \epsilon = 1.128$ 의 관계식으로 정의된다. 주어진 ϵ 가 4.771 kJmol^{-1} 이므로 시뮬레이션에서 사용된 액체의 T_c 는 물의 팽창 임계온도인 647.3 K 와 같은 값을 갖는다. 본 연구에서 실행된 모든 시뮬레이션에서 온도와 상대습도는 각각 300 K 와 0.8 로 일정하게 유지하였다.

탐침 (표면) 특성은 탐침 (표면)의 결합 에너지와 물 분자의 ϵ 비로 비교하였으며 $Bt = b_T / \epsilon$ ($B = b_s / \epsilon$)라고 정의한다. 표면의 경우 물이 완전히 덮이는 친수성 표면을 모사하기 위해 모든 시뮬레이션 조건에서 $B=3$ 의 값을 유지했다. 이 때 표면의 결합 에너지는 $14.313 \text{ kJmol}^{-1}$ 이다. 탐침의 경우, $Bt=0.7, 1, 3$ (즉, 표면 에너지는 각각 $3.340, 4.771, 14.313 \text{ kJmol}^{-1}$)을 가지는 세가지 경우를 고려했다. $Bt=0.7$ 일 때는 탐침 표면에서 물 분자의 응축이 전혀 나타나지 않았고, $Bt=1$ 일 때는 탐침 표면에 물 분자가 부분적으로 존재하며, $Bt=3$ 일 때 물 분자가 탐침 표면 전체를 덮었다.[그림 2] 본 논문에서는 $Bt=0.7$ 일 때를 소수성 탐침, $Bt=3$ 일 때를 친수성 탐침이라 한다.

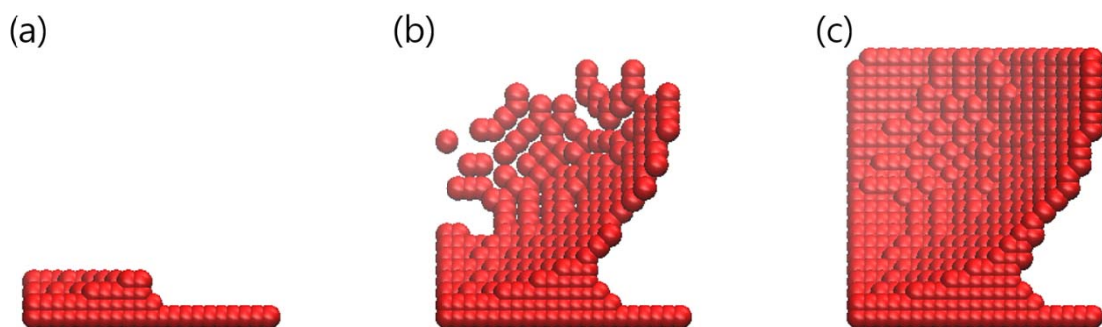


그림 2. 탐침의 표면 에너지 변화에 따른 configuration. (a), (b), (c)는 각각 $Bt=0.7, 1, 3$ 의 값을 가지며, 주어진 탐침의 형상비는 1, 탐침-표면 사이의 거리는 3 이다.

우리는 시뮬레이션의 밀도 분포 결과로부터 물 메니스커스의 폭을 계산할 수 있다. 주어진 격자 자리들의 평균 밀도가 1/2 보다 크면 액체 자리, 낮으면 기체 자리로 정의한다. 따라서 물 메니스커스는 밀도 분포가 1/2 보다 큰 액체 자리들의 연속적인 집합으로 정의할 수 있다. 표면에서 탐침의 가장자리까지 연속적으로 점유된 자리들을 합치면 z 축 (x=0, y=0)을 중심으로 하는 원의 집합이 되며 물 메니스커스의 폭은 이 원의 직경으로 정의한다. 메니스커스가 오목한 (볼록한) 모양이라면 폭은 가장 작은 (큰) 원의 직경으로 생각할 수 있다. 계산된 물 메니스커스 폭의 불안정성 (Degree of Instability)은 표준편차를 평균 물 메니스커스 폭으로 나눈 값으로 정의하며, 그 값이 20% 이상일 경우 메니스커스가 불안정하다고 하겠다.³

주어진 시스템의 시뮬레이션 결과로부터 탐침-표면 거리 변화에 따른 모세관 힘을 계산하기 위해 식 (2)를 사용하였다. 본 논문에서 계산된 힘의 단위는 $\epsilon / \ell = 0.021$ nN 이다.

$$F(h) = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial h} \right)_{\mu, T} - p \left(\frac{\partial V}{\partial h} \right)_{\mu, T} . \tag{2}$$

식 (2)에서 V 는 주어진 시스템의 부피, p 는 벌크 시스템의 압력을 나타낸다. 시뮬레이션으로부터 Ω 와 p 를 얻기 위해 아래 식을 이용하여 열역학적 적분을 수행했다.

$$\beta \Omega = \beta_0 \Omega_0 + \int_{\beta_0}^{\beta} H(\beta) d\beta \tag{3}$$

여기에서 $\beta = 1/k_B T$ 를 나타내며, 첨자 0 은 그랜드 포텐셜, Ω , 을 정확히 알고 있는 기준상태를 의미한다.

탐침의 곡률은 형상비, 즉, $a=r'/r$ 로 정의되는 탐침의 세로반경/가로반경의 비 a 로 비교 하였으며 a 를 0~9 까지 변화 시키면서 탐침의 곡률이 메니스커스 형성에 미치는 영향을 알아보았다.

결과 및 토의

먼저, 탐침과 표면 간의 거리를 변화에 따른 물 메니스커스의 형상 변화를 알아보았다. 주어진 시스템에서 물 메니스커스의 불안정성이 20%보다 작은 경우에 한해서, 물 메니스커스가 처음으로 생기는 탐침-표면 사이의 거리를 임계거리 h_c , 이 때의 메니스커스 폭을 최소 메니스커스 폭이라고 한다. 그림 3 은 AFM 탐침의 형상비에 따른 최소 메니스커스 폭과 임계거리, h_c 의 변화를 그래프로 나타낸 것이다.

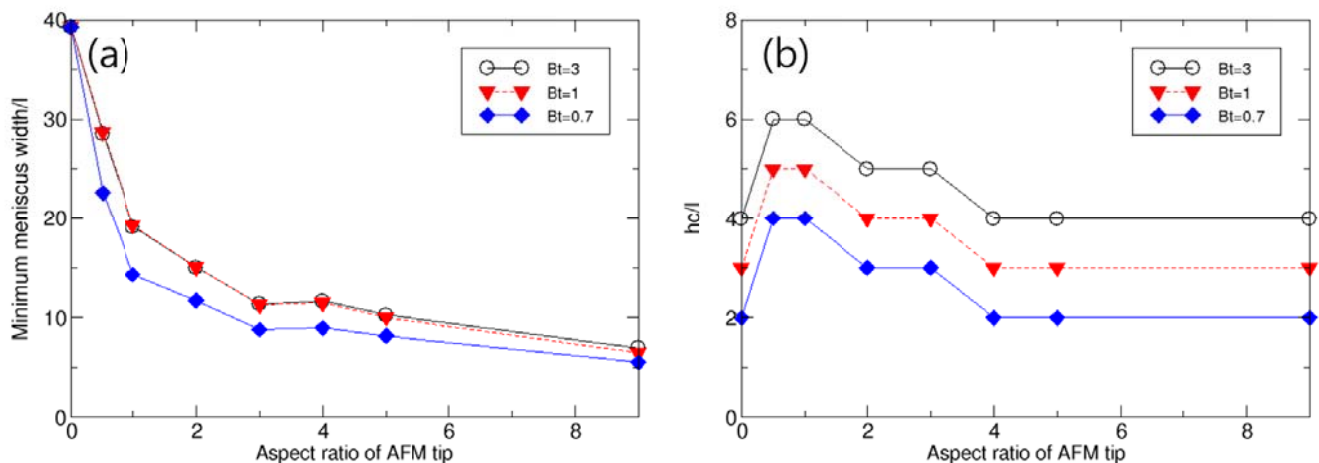


그림 3. AFM 탐침의 형상비에 따른 최소 메니스커스 폭과 임계거리의 변화.

그림 3 에서 일반적으로 탐침의 소수성이 커짐에 따라 (Bt 가 작아질수록) 메니스커스의 최소 폭과 임계거리가 모두 줄어드는 것을 알 수 있다. 이는 소수성이 커질수록 물

분자와의 결합력이 줄어들기 때문이다. 그림 3 (a)에서 $Bt=1$ 일 때와 3 일 때, 최소 메니스커스 폭 값이 거의 일치함을 확인 할 수 있다. 추가 시뮬레이션을 통해 Bt 가 3 이상의 값들을 가질 때에도 메니스커스 폭의 변화는 $Bt=1$ 일 때와 유사함을 확인하였다. 즉, 탐침의 최소 메니스커스 폭은 탐침의 결합 에너지가 친수성인지 소수성인지에 따라 결정되는 것이지 그 정도에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 예상할 수 있다. 재미있는 점은 a 가 0 일 때와 9 이상의 매우 큰 값을 가질 때는 탐침의 결합 에너지 크기에 관계 없이 메니스커스 폭이 모두 같은 값으로 수렴한다는 것이다. 탐침이 평면이거나($a \sim 0$) 바늘 같이 매우 뾰족해지는($a \sim 100$) 극한의 경우에는 탐침의 결합 에너지보다 탐침의 곡률이 메니스커스 형성에 더 큰 영향을 주는 것으로 추측할 수 있다. 그림 3 (a)에서 탐침의 형상비가 9 인 경우, 탐침의 결합 에너지 값에 관계 없이 최소 메니스커스 폭이 5 ℓ 로 수렴하는 것을 확인할 수 있다. 이는 Jang et al.³이 보고한 물 메니스커스가 생성되는 최소 폭은 물 분자 5 개의 직경과 유사하다는 결과와 일치한다. 그림 3 (b)를 통해 결합 에너지 크기에 따라 형상비에 따른 임계거리 값이 ℓ 씩 변화함을 확인했다. 또한 탐침의 결합 에너지에 상관 없이 임계거리 변화 양상이 유사함을 알 수 있었다. a 가 0 일 때를 제외하고는 탐침의 형상비가 커질수록 임계거리가 줄어드는 경향을 보이며 이는 탐침의 형상비가 커질수록 탐침과 메니스커스가 접촉하는 면적이 줄어들어 물 분자와 탐침 간의 결합력이 줄어들기 때문이다. 탐침의 소수성이 커질수록 (Bt 가 낮아질수록) 임계거리가 감소하는 것도 같은 이유다. 마지막으로 탐침과 표면 간의 거리에 따른 모세관 힘을 계산하여 탐침의 곡률과 친수성이 어떠한 영향을 미치는지 알아보았다.

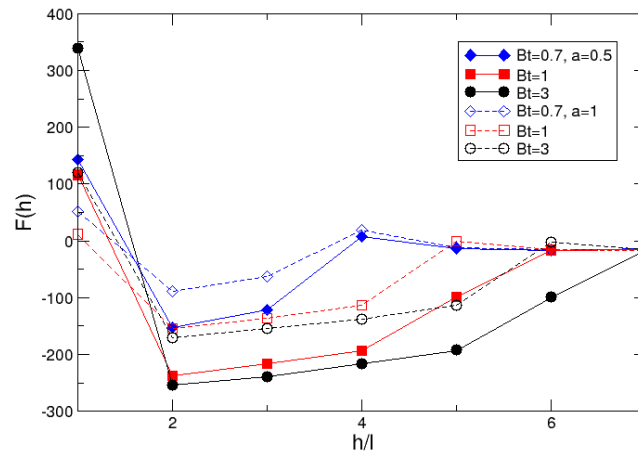


그림 4. 탐침-표면 간 거리에 따른 모세관 힘 변화.

그림 4 는 탐침과 표면 사이 거리 변화에 따른 모세관 힘 $F(h)$ 를 그래프로 나타낸 것이다. $F(h)$ 가 음수 값을 가지는 이유는 탐침과 표면 사이에 존재하는 물 분자들로 인해 탐침이 주변으로부터 끌어당기는 힘, 즉 인력을 느끼기 때문이다 (여기에서 부호는 방향을 의미한다.). 일반적으로 탐침의 친수성이 커질수록 모세관 힘이 작용하는 탐침-표면 간의 거리가 증가하였고 힘의 절대값 또한 커지는 경향을 보였다. 이는 소수성 물질을 AFM 탐침에 코팅할 경우, 탐침과 표면 간의 접촉력이 감소하고 이로 인해 AFM 이미지 측정에 물 메니스커스에 의한 영향을 줄어든다는 실험 결과와 일치한다.^{8, 9, 10} 반대로 탐침의 형상비가 커질수록 모세관 힘의 절대값이 줄어드는 것을 확인했다. 이는 AFM 탐침의 곡률반경이 줄어들수록 당김힘 (pull-off force)이 감소한다는 실험 결과와 일치한다.¹¹

결론

본 연구에서 우리는 격자 기체 기반의 몬테카를로 방법을 사용하여 탐침의 곡률과 결합 에너지 변화가 물 메니스커스의 모양과 모세관 힘에 미치는 영향을 알아보았다. 탐침의

형상비가 커질수록 메니스커스의 폭은 좁아지고, 메니스커스가 생성되는 탐침-표면 간의 최소 임계 거리 또한 줄어드는 것을 확인하였다. 물 메니스커스가 생성되는 최소 폭은 탐침의 표면 에너지 값에 관계없이 5 ℓ (1.85nm)로 수렴하는 것을 확인했으며 이는 다른 시뮬레이션 결과와 일치한다.³

탐침의 결합 에너지가 커질수록 모세관 힘이 작용하는 탐침-표면 사이의 거리는 증가했으며, 힘의 크기도 커졌다. 반면 탐침의 형상비가 커질수록(뽀족해질수록) 모세관 힘은 일정한 경향성으로 감소하다가 0으로 수렴했다.

이 결과로부터 우리는 형상비가 크고 소수성을 갖는 AFM 탐침을 사용하면 물 메니스커스 생성으로 인한 AFM 이미지의 변화를 최소화 할 수 있을 것이라 예상할 수 있다.

이 연구는 EDISON 중앙센터와 계산화학 전문센터의 지원을 받아 수행 되었습니다.

참고문헌

- ¹ Ginger, D. S.; Zhang, H.; Mirkin, C. A. *Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 30.
- ² Fisher, L. R.; Israelachvili, J. N. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *80*, 528.
- ³ Jang, J.; Schatz, G. C.; Ratner, M. A. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 085504
- ⁴ Jang, J.; Yang, M.; Schatz, G. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 174705
- ⁵ 김정운, 최호진, 홍승도, 장준경, 하만영, *대한기계학회 2007도 추계학술대회 강연 및 논문 초록집*, **2007.10**, 220
- ⁶ Ko, J.; Choi, H.; Ha, M.; Hong, S.; Yoon, H. *Langmuir* **2010**, *26*, 9728
- ⁷ Maibaum, L.; Chandler, D. A. *J. Phys. Chem. B* **2003** *107*, 1189
- ⁸ Choi, S. S.; Anh, V. V.; Joo, M. S.; Kim, D. W. *J. Kor. Phy. Soc.* **2006** *48*, 589