

원자힘 주사현미경에 의한 무기물 입자의 특성

박승빈[†]

한국과학기술원 화학공학과
(1998년 8월 24일 접수, 1999년 7월 26일 채택)

Characterization of Inorganic Particles by Atomic Force Microscopy

Seung Bin Park[†]

Dept. of Chem. Eng., KAIST, 373-1 Kusong-dong, Yuseong-gu, Taejeon 305-701, Korea
(Received 24 August 1998; accepted 26 July 1999)

요 약

AFM(Atomic Force Microscopy, 원자힘 주사 현미경)은 원자수준에서 표면의 형상을 관찰할 수 있는 장치이다. 그러나 무기물 입자의 특성연구에 AFM을 응용한 예는 아직 많이 발표되어 있지 않다. 그 이유는 무기물 입자를 관찰할 경우 시료 표면의 거칠기가 AFM의 주사 한계를 넘어서는 경우가 많고, 탐침의 하전 현상으로 인해 입자를 주사하는 도중 끌고 다니기 때문이다. 본 논문에서는 속이 빈 것과 속이 비지 않은 산화아연, 길이 매끈한 것과 매끈하지 않은 알루미늄 입자를 분무 열분해에 의해 제조하여 그 특성을 AFM으로 조사하였다. 이소부틸알코올 용액에 각 입자를 20 mg/mL 정도 분산시킨 후 150 °C 전기 오븐에서 한시간 정도 열처리하면 AFM 주사하는 도중 입자가 움직이는 현상이 없는 것을 확인하였다. 또한 주사하는 조건으로서 비접촉모드에서 탐침의 스프링 상수가 20-100 N/m인 것을 사용할 때, 입자의 3-D 이미지와 페이즈 이미지를 얻을 수 있었고, 산화 아연의 경우 속이 빈 입자와 속이 비지 않은 입자를 구분할 수 있었다. 알루미늄의 경우는 SEM에 의해서는 수백 나노미터 수준의 거칠기 차이를 확인하지 못했으나, AFM에 의해서는 수십 나노미터 수준에서의 거칠기 차이를 측정할 수 있었다. Force-distance curve로부터 속이 빈 산화 아연 입자와 속이 비지 않은 산화 아연 입자의 거동이 다른 것을 확인하였다.

Abstract – AFM(Atomic Force Microscopy) is a device to observe morphology in atomic scale. Applications of AFM for inorganic particle research, however, has not been visible because the roughness of particle sample exceeds the AFM scan limit. Static charging of the tip also makes it difficult to scan the sample without moving around the particles. In this report, zinc oxide particles of solid and hollow morphology and alumina particles of smooth and rough surfaces were prepared by spray pyrolysis and characterized by AFM. It was found that the particles were not moving when the particles were dispersed in isobutyl alcohol (20 mg/ml) and post-treated at 150 °C in an electrical oven for 1 hour. The AFM was operated under the non-contact mode and the tip spring constant was 20-100 N/m. Under these conditions, it was possible to obtain 3-D images from all the particle samples and to differentiate solid and hollow particles from the phase images. The several hundred nanometer roughness of alumina particles shown in SEM images was not observed by AFM, but the roughness of several tens of nanometer level was evident in AFM image analysis. It was also confirmed that the force-distance curve behaved differently for the hollow and solid zinc oxide particles.

Key words: AFM, Hollow Particle, Zinc Oxide, Spray Pyrolysis

1. 서 론

분체를 제조할 때 분쇄와 같은 전통적인 방법에 의해서는 크기, 조성, 형상을 조절하는 일이 용이하지 않다. 수십 마이크로 크기의 입자를 제조할 경우는 문제가 없으나 입자의 크기가 마이크로 혹은 서브마이크론이 되면 특별한 분쇄기술을 사용하던가 액상 혹은 기상법에 의해 입자를 제조해야 한다. 전자재료나 기능성 재료로 사용되는 대부분의 분체와, 앞으로 예상되는 특수한 용도의 분체는 조성, 크기,

형상에 대한 규격이 매우 엄격해져서 일반적인 제조법으로는 달성하기 어려운 경우가 많다[1].

분무 열분해법[2]은 서브마이크론 혹은 마이크로 크기의 초미립자를 다양한 형상과 조성으로 제조하는 방법이다. 각종 금속염의 전구체를 물 혹은 알코올과 같은 용매에 녹여서 미세한 액적으로 분무시킨 후, 고온의 반응기로 통과시키면서 증발, 분해시킨다. 액적을 만드는 방법은 노즐 분사법, 회전원판 분무법[3], 초음파법, 필터팬창법[4] 등이 있다. 액적발생기에서 나오는 액적의 크기와 크기 분포는 입자의 크기와 크기 분포에 직접적으로 영향을 준다. 분무 열분해법의 가장 큰 장점은 적절한 용매만 있다면 다양한 전구체로부터 입자를 제

[†]E-mail: sbpark@mail.kaist.ac.kr

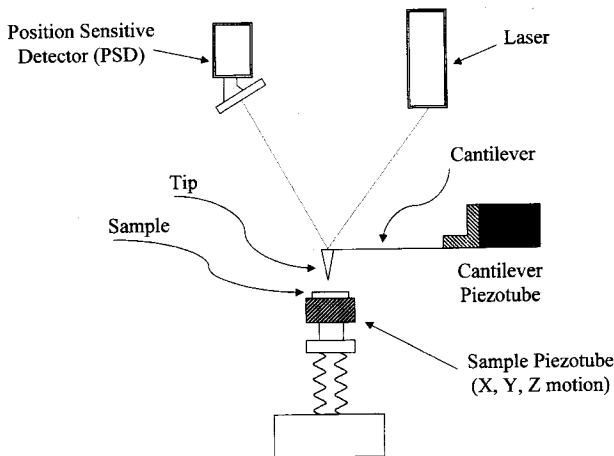


Fig. 1. Schematic of the Atomic Force Microscope (AFM).

조할 수 있고, 다성분계의 입자 제조가 용이하며, 입자의 형상을 항상 구형으로 할 수 있고, 작은 액적 내에서만 반응이 일어나기 때문에 조성이 균일하다는 것이다. 또한 수 msec 내지 수 초 내에 반응 및 소결이 일어나기 때문에 반응조건을 정확하게 조절하면 우리가 원하는 결정만을 선택적으로 얻기가 용이하다. 그러나 경우에 따라서 제조된 입자의 내부가 비어 있거나 깨진 입자가 제조된다는 단점이 있다.

입자의 크기나 형상을 조사하는 방법으로 SEM, TEM이 주로 사용되어왔다. 이것은 전자빔이 반사 또는 투사되어 이미지를 형성하는 것으로 제조된 입자의 크기나 형상을 아는데 적합하다. 그러나 분무 열분해와 같이 내부가 비어 있는 입자가 제조되는 경우에는 SEM이나 TEM으로 확실하게 구분하지 못할 때가 있다. Binnig 등[5]에 의해 1986년에 처음 제안된 AFM(Fig. 1)은 곡률이 25 nm 되는 탐침을 입자 위로 주사하면서, 입자 표면과 탐침간에 작용하는 힘이 일정하게 되도록 피드백제어를 해서 탐침의 움직임으로부터 입자의 형상을 관찰하는 방법이다. AFM을 운전하는 방법에는 주사할 때 탐침을 자연진동수로 진동시키면서 진동수의 변화를 피드백시키는 비접촉모드와 탐침이 직접 표면에 닿게 운전하는 접촉모드 2가지 방법이 있다. 일반적으로 접촉모드는 이미지가 선명한 반면에 표면의 강도가 높아야 적용 가능하다. 반면 비접촉모드는 시료의 강도가 약하거나 tracking force가 작아야 할 경우에 사용한다. 이밖에 좋은 이미지를 얻기 위해서는 탐침의 종류, 탐침을 구동하는 탐침 holder의 종류, 탐침과 입자간에 작용하는 힘 등을 적절히 선택 조절해야 좋은 이미지를 얻을 수 있다[6, 7].

SEM, TEM과 같이 전자빔에 의해서 형성되는 이미지에 비해서 AFM은 입자 표면의 기계적, 화학적 성질의 차이를 보다 더 정확하게 관찰할 수 있는 방법이다. 이 AFM은 반도체, 고분자[8], 생물소재[9] 분야에 다양하게 응용되어 왔다. 그러나 제올라이트 입자[10] 이외에는 입자의 특성연구에 AFM을 응용한 예는 아직 많이 발표되어 있지 않다. 그 이유는 입자를 관찰할 경우 시료 표면의 거칠기가 AFM의 주사 한계를 넘어서는 경우가 많고, 탐침의 하전 현상으로 인해 입자를 주사하는 도중 끌고 다니는 현상 때문이다.

따라서 본 연구에서는 AFM을 입자의 형상을 연구하는데 응용하기 위하여 입자시료를 AFM 관찰에 적합하게 처리하는 방법을 제안한다. 또한 AFM에 의해 속이 빈 입자들을 어떻게 구분하는지, 3-D 이미지, 페이즈 이미지, force-distance curve를 통해 그 방법을 제시하고 입자의 특성 연구에 있어서 AFM의 한계를 검토한다.

2. 실험

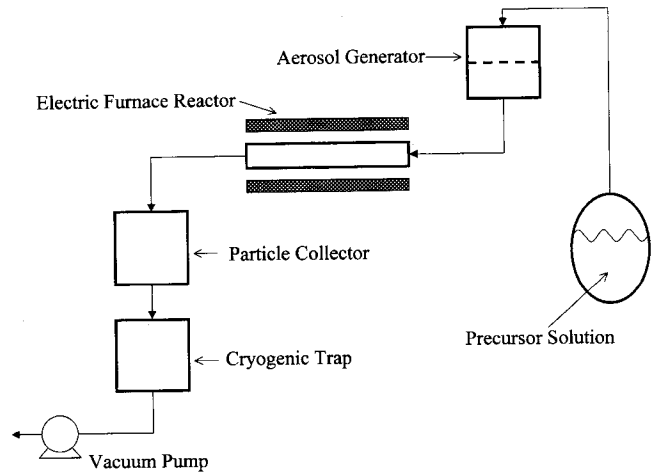


Fig. 2. Schematic of the particle preparation system.

2-1. 분무 열분해에 의한 산화아연 입자 제조

강과 박[11]은 분무 열분해에 의해 입자를 제조할 때 액적을 발생시키는 방법과 반응기의 압력과 온도를 조절함으로써 입자의 형상을 현저하게 바꿀 수 있음을 제안하였다. 또한 같은 방법으로 제조하더라도 전구체 염의 종류에 따라서 입자의 형상이 달라진다. 본 실험에서는 필터팽창 액적발생장치(FEAG; Filter Expansion Aerosol Generator)[4]를 이용하여 질산아연과 초산아연 염으로부터 나노미터 크기의 입자와 마이크로 크기의 입자를 각각 제조하였다.

입자의 제조 과정은 Fig. 2의 개념도와 같다. 질산아연과 초산아연 금속염 용액을 0.2 M 농도로 제조해서 5 mL/min 속도로 공기 운반 기체와 함께 액적 발생장치로 이송한다. 이 용액은 FEAG에서 기공의 크기가 수십 마이크로 되는 유리 필터를 통과하면서 상압에서 60 torr 압력으로 팽창되어 2-5 마이크로 크기의 액적으로 분산된다. 발생된 액적은 800 °C로 유지되는 반응기를 통과하면서 증발 분해과정을 거치게 되고 최종적으로 입자수집기에 모이게 된다. 초산아연으로부터 제조된 산화아연 입자는 제조 당시에 나노사이즈 입자로 존재하나, AFM 주사를 위해 산화 실리콘에 코팅하고 열처리하면 낮은 온도에서도 소결현상이 뚜렷하게 나타난다. 질산아연 용액으로부터 제조되는 산화아연 입자는 만들 때부터 거의 마이크로 크기로 존재한다.

2-2. 입자의 표면 형상이 다른 알루미늄 입자의 제조

알루미늄을 분무 열분해에 의해 제조할 경우에는 산화아연 입자의 경우와 달리 구형이면서 속이 비어 있지 않은 입자가 만들어진다. 단지 AIP(aluminum isopropoxide)를 원료로 사용하는 경우와 질산 알루미늄을 원료로 사용하는 경우에 표면의 형상이 다른 입자가 되는 것 뿐이다. 제조 과정과 운전 조건은 산화아연 입자를 제조하는 과정과 동일하게 FEAG를 이용해서 제조하였다. 단 AIP를 사용하는 경우에는 사전에 AIP와 물을 혼합한 후 수화 응축 반응에 의해 알루미늄 졸을 만든다. 이 졸에 질산을 넣어 펄퍼제이션을 시켜 맑은 용액을 만든 후 액적 발생기에 투입한다.

2-3. 제조된 입자로부터 AFM, SEM 시료제조

제조된 입자들은 이소부틸알코올에 20 mg/mL씩 분산시킨 후, 1시간 초음파 교반을 시킨 다음, 산화 실리콘 웨이퍼 위에 액적을 한 방울 떨어뜨려 코팅시킨 후 상온 건조시킨다. 이것을 다시 150 °C 전기 오븐에 넣고 약 1시간 정도 열처리를 하였다. 이렇게 함으로써 제조된 입자가 실리콘 표면에 잘 부착되어 AFM 주사 도중 하전 현상에 의해서 움직이는 것을 방지할 수 있었다. 실리콘 웨이퍼는 가로 8 mm, 세로 8 mm정도로 잘라서 AFM용 시료 홀더(직경 10 mm)내에 들어

갈 수 있도록 하였다. SEM 시료도 AFM 시료와 동시에 동일한 방법에 의해 제조하고 열처리하였다.

2-4. 분석에 사용된 기기

AFM은 Digital Instrument사에서 제조된 Nanoscope IIIa 모델을 사용하였으며 STM은 Philips사의 535M모델을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. AFM의 3-D 및 페이즈 이미지에 의한 산화아연 입자의 형상

분무 열분해에 의해 제조된 입자의 가장 두드러진 특징은 입자의 내부가 비어 있다는 점이다. 질산아연 염으로부터 분무 열분해에 의해 제조된 산화아연 입자의 형상은 SEM 관찰에 의하면 Fig. 3과 같다. 일부 입자의 표면은 주름져 있고 일부는 깨어진 것을 알 수 있다. 이 SEM 사진으로부터는 깨어지지 않은 입자의 속이 비어 있는지를 단정적으로 이야기 할 수가 없으나, Fig. 4(a), (b), (c)를 종합해서 보면 입자의 속이 비어 있음을 알 수 있다. 즉 Fig. 4(a)의 3차원 입자의 형상을 보면 입자의 가운데가 약간 들어간 것 이외에는 전혀 입자의 속이 비어 있어 보이지 않는다. Fig. 4(a)의 단면에 대한 높이의 변화인 Fig. 4(d)를 보아도 외견상으로는 입자의 속이 비어 있는지 알 수 없다. 그러나 Fig. 4(b)의 페이즈 이미지를 보면 입자의 속이

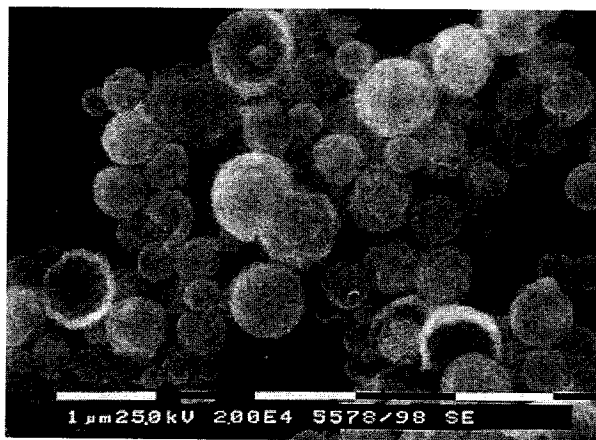


Fig. 3. SEM image of hollow zinc oxide particles prepared from zinc nitrate solution.

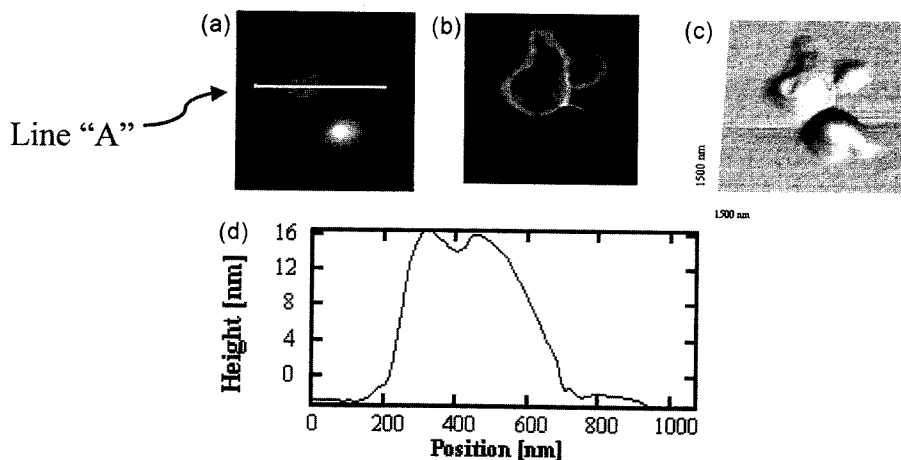


Fig. 4. (a) 3-D AFM image of hollow zinc oxide particles prepared from zinc nitrate solution. (b) Phase image of the hollow particle. (c) Enhanced 3-D image. (d) Height profile across line "A".

비어 있음을 알 수 있다. 표면의 높낮이가 같아도 표면의 조성이나 기계적 성질이 다를 경우에 페이즈 이미지가 다르게 나타나는데, Fig. 4(b)의 경우에는 입자의 내부가 비어 있기 때문에 AFM 탐침의 구동하는 쪽의 진동과 주사하는 쪽의 진동사이에 페이즈차이가 심하게 나게 된다. 그 결과 Fig. 4(b)와 같은 이미지가 형성되게 된다.

반면에 상업적으로 판매하는 산화아연 입자(Junsei Chemical Co. 99.0%)는 속이 비어 있지 않다. 따라서 페이즈 이미지도 3-D 이미지와 크게 차이가 나지 않는다. Fig. 5(a)를 보면 크기가 2.5 마이크로미터에 이르고 입자의 형상도 둥글지 않으며 표면이 거칠고 여러 개의 입자가 모여있는 것으로 보여진다. Fig. 5(d)는 Fig. 5(a)입자의 종단면의 높이 변화를 보여준다. 높이가 0.5 마이크로미터를 알 수 있다. 여기서 중요한 것은 Fig. 4(b)와 비교해 볼 때 Fig. 5(b)의 페이즈 이미지에서는 입자가 비어 있다는 증거를 볼 수 없다.

초산아연을 분무 열분해하는 경우에도 속이 비어 있지 않은 입자가 만들어지는 것으로 알려져 있다[11]. 그러나 기본 입자가 수십 나노미터인데도 AFM 시료 제조 조건인 150 °C로 가열하는 경우에는 SEM으로 관찰한 결과, Fig. 6과 같이 대부분의 입자가 소결이 일어나 거의 필름을 형성하게 된다. 소결이 된 입자들을 AFM으로 관찰해 보아도 Fig. 7(a), (b), (c)에서 보는 바와 같이 입자의 속이 비어 있다는 증거는 없다. 이상 3가지 다른 종류의 산화아연 입자를 AFM으로 관찰해 본 결과 속이 빈 입자의 경우 겉으로 보기에는 단단한 입자 같아 보이나 AFM의 페이즈 이미지를 보면 속이 빈 것을 알 수 있다. SEM이나 TEM을 이용하는 경우에는 깨진 입자에 대해서만 속이 비어 있는 것을 알 수 있는 반면에 AFM으로는 깨지지 않은 입자라도 속이 비어 있으면 다르게 나타난다는 것을 의미한다.

3-2. 알루미늄 입자의 거칠기 정도

알루미늄 입자의 형상을 관찰하기 위해 AIP(aluminum isopropoxide)와 질산알루미늄 염을 전구체로 하여 분무 열분해에 의해 입자를 제조한 결과 Fig. 8, 9와 같은 형상의 입자를 얻었다. 이 SEM사진에 의하면 AIP를 사용하는 경우(Fig. 8)에 표면의 형상이 좀 거칠다는 것을 알 수 있다. 이 거친 정도는 SEM 상으로 보아도 명확하나 AFM을 이용할 경우에는 정량적으로 거칠기를 표현할 수 있다. 이를 위해 상업용 알루미늄(Junsei Chemical Co.), AIP로 제조된 알루미늄, 그리고 알루미늄 나이트레이트로부터 제조된 알루미늄 입자 등 3가지를 AFM으로 주사한 후 화상 해석 소프트웨어 SPIP v3.0을 이용해서 거칠기를 계산한 결과 상업용 알루미늄은 12.7 nm, AIP로부터 제조된 알루미늄 입자는 6.19 nm 나이트레이트로부터 제조된 입자는

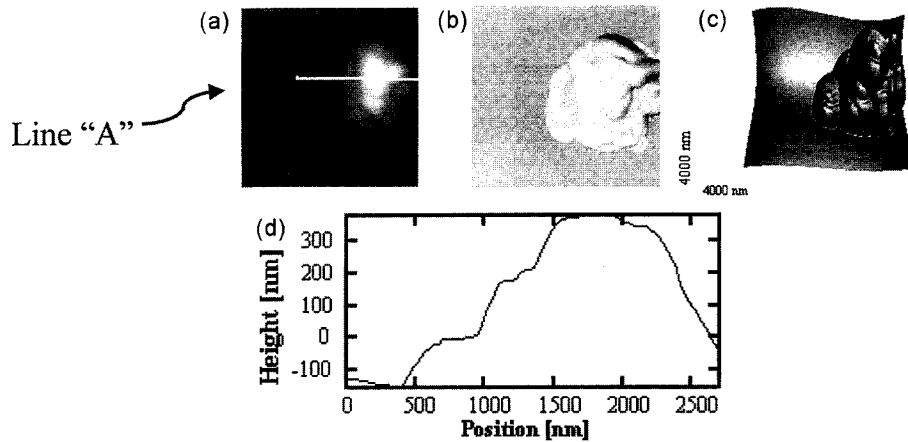


Fig. 5. (a) 3-D AFM image of commercial zinc oxide particles. (b) Phase image of the commercial particles. (c) Enhanced 3-D image. (d) Height profile across line "A".

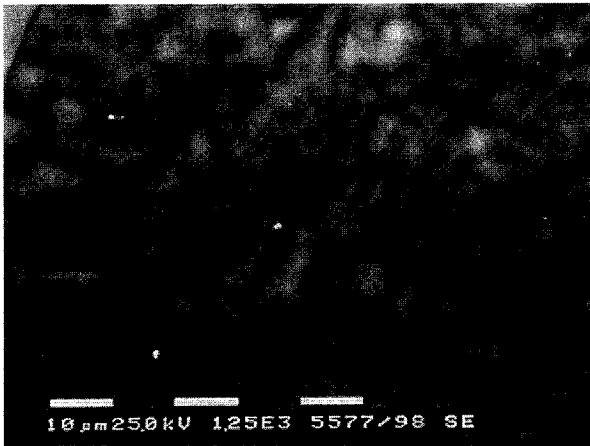


Fig. 6. SEM image of solid zinc oxide particles prepared from zinc acetate solution.

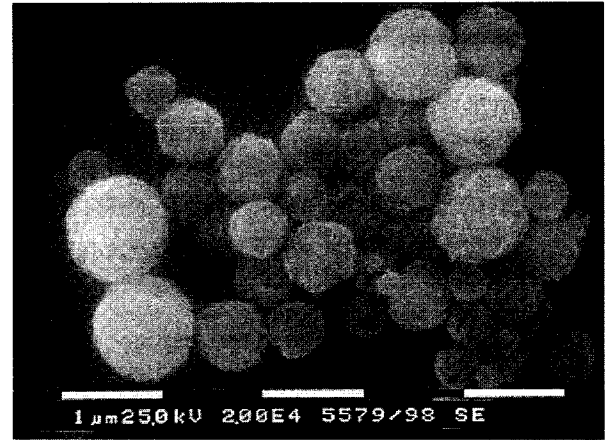


Fig. 8. SEM image of alumina particles prepared from aluminum isopropoxide (AIP).

3.29 nm이다. 여기서 거칠기는 다음과 같이 정의된다.

$$S_a = \frac{1}{M \cdot N} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} |z(x_k, y_l)|$$

여기서 M, N은 각각 가로 세로 픽셀의 개수이고 $z(x_k, y_l)$ 은 x_k 와 y_l 지점에서의 높이이다. Fig. 8, 9에서 보기에는 거친 정도가 최소한 수십

내지 수백 나노미터 정도 될 것으로 예상되나 AFM으로 관찰할 경우에는 이보다 더 낮은 수준의 거칠기를 정량적으로 알 수 있다. 특히 입자의 거칠기를 측정할 때는 주사하는 영역의 크기에 크게 좌우된다. SEM에서 보는 거칠기와 AFM에서 보는 거칠기가 다른 이유가 바로 이 때문이다. 본 실험에서는 한 개의 입자에서 약 100 nm × 100 nm 부분만을 취해서 얻은 값이다. 이밖에 거칠기는 탐침의 종류, 주

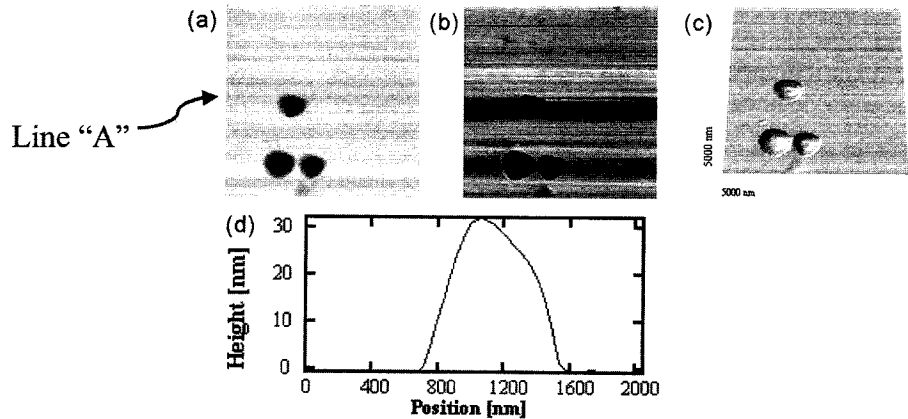


Fig. 7. (a) 3-D AFM image of solid zinc oxide particles prepared from zinc acetate solution. (b) Phase image of the solid particle. (c) Enhanced 3-D image. (d) Height profile across line "A".

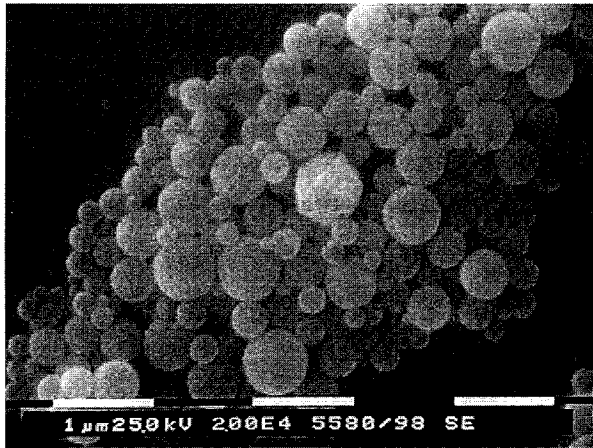


Fig. 9. SEM image of alumina particles prepared from aluminum nitrate solution.

사하는 조건에 따라 조금씩 달라 질 수 있으므로 절대적인 비교에는 표준 샘플이 필요하나 주사 조건이 같을 경우에 상대적인 차이는 알 수 있다. 표면의 거칠기는 입자의 생성 메커니즘과 관련이 깊다. 따라서 좀더 정량적인 해석방법을 개발하고 주사하는 조건 등을 표준화하면 입자 생성 메커니즘을 알아내는데 AFM이 중요한 역할을 할 것으로 예상된다. 또한 입자의 열처리 온도를 올려가면서 거칠기를 측정하면 입자의 용융 현상이나 새로운 페이즈의 형성 등을 나노미터 크기 수준에서 규명할 수 있을 것이다.

3.3. Force-distance Curve에 의한 입자의 형상 차이 구분

3-3-1. Force-distance Curve

Force-distance Curve란 AFM탐침이 시료 표면으로 이동하다가 탐침이 시료에 닿는 순간부터 탐침이 시료에 가하는 힘을 나타내는 커브이다. Fig. 1에서 보듯이 탐침 끝이 굽어지는 정도는 반사된 레이저를 PSD(Position Sensitive Detector)에 의해 전압으로 환산되고 이것은 다시 calibration 과정을 거쳐 탐침의 이동거리로 환산된다. 이 이동거리에 탐침의 스프링 상수를 곱하면 탐침이 시료에 가해주는 힘을 알 수 있다. 결과적으로 Fig. 10과 같이 x-축에는 탐침과 시료간의 거리, y-축에는 힘을 나타내는 커브를 그리게 되기 때문에 이를 간단히 force curve라고 한다. 만일에 탐침의 실제 이동 거리와 탐침 끝이 굽어지는 정도로부터 환산한 이동거리에 차이가 생기면, 이것을 침투거리(penetration distance)라고 한다.

가장 이상적인 force-distance curve라도 그 모양이 간단하지 않다. Fig. 10에서 보면 그림의 오른쪽에서부터 탐침이 시료 표면에 근접하면(실제로는 샘플이 접근하는 것이지만 편의상 탐침이 접근하는 것으로 생각한다) 인력에 의해 순간적으로 탐침이 표면에 접촉한다. 이 상태에서 계속 탐침이 시료 쪽으로 움직이면 탐침은 다시 반대편으로 계속 굽어진다. 이 지점부터는 이상적인 경우에 탐침의 이동거리와

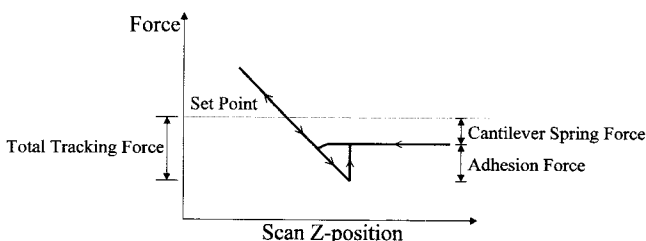


Fig. 10. Typical force-distance curve.

Table 1. Relative slopes of the AFM force-distance curve for various types of particles

Types of particles	Relative slopes
Fresh-cleaved mica	1
ZnO particle prepared from zincacetate	1.05 ± 0.08
ZnO particle prepared from zincnitrate*	0.88 ± 0.08
Commercial alumina particle	1.13 ± 0.08
Alumina particle prepared from AIP	1.00 ± 0.08
Alumina particle prepared from aluminumnitrate	1.00 ± 0.08
Titania particle prepared from TTIP by sol-gel method	1.05 ± 0.08
Degussa P25 titania	1.04 ± 0.08

* Initial slope is 0.5 but eventually approached to 0.88 ± 0.08 .

탐침이 굽어지는 정도가 같아야 한다. 즉 탐침 10 nm 시료 쪽으로 움직이면 탐침 끝도 10 nm에 해당하는 만큼 굽어져야 한다. 만일 시료가 플라스틱 변형을 일으키거나 비탄성 변형을 일으킬 경우에는 탐침의 이동거리보다 탐침의 굽어지는 정도가 덜 하다.

탐침이 어느 정도 굽어지다 다시 탐침을 시료로부터 멀리 함에 따라서 굽어진 탐침 끝은 원형으로 펴지게 된다. 그러나 탐침이 표면에 떨어지는 순간에는 탐침과 시료 사이에 작용하는 점착력으로 인해서 탐침과 시료간의 거리가 평형상태의 거리보다 멀어져야 비로소 탐침과 시료의 분리가 일어난다. 대체로 AFM의 curve로부터 측정되는 물성(Young's modulus)은 문헌에 보고된 값과 일치하는 것으로 알려져 있으나 입자의 크기가 현저하게 작아지는 경우에는 이러한 기계적 물성이 변하는 것이 보고된 바 있다[12].

3-3-2. 입자에 대한 Force-distance Curve의 slope

분부 열분해에 의해 제조되는 입자들은 기계적 성질이 문헌값과 같을 수 없다. 왜냐하면 일부 입자들은 속이 비어 있거나 기공이 많은 입자로 존재하기 때문이다. 따라서 입자의 경우에는 이 force-distance curve를 해석하는데 주의가 요구된다. 본 연구에서는 제조 공정이 달라서 입자의 형상에 차이가 나는 산화 아연, 알루미늄 입자, 티타니아 실리카 입자들에 대해서 force curve의 상대적인 기울기의 변화를 측정하였다. 그 결과는 Table 1과 같다. 기준이 되는 기울기는 마이카를 사용하였다. 그 이유는 사용된 탐침의 스프링 상수가 20-100 N/m임은 알지만 정확한 값은 알지 못하고 탐침의 이동에 따른 전압의 변화도 calibration하지 않았으므로 기울기의 상대적인 값만을 택하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 입자의 종류나 입자의 제조 공정에 관계없이 탐침과 시료간의 거리에 따른 탐침이 굽어지는 기울기가 거의 마이카와 동일하다는 것을 알 수 있다. 이것이 의미하는 바는 현재 본 실험에서 탐침을 통해서 시료에 가하고 있는 1 GPa정도의 압력으로는 여기서 제조된 입자들이 탄성 변형을 하고 있음을 의미한다. 벌크상의 금 입자의 경우 0.5 GPa의 압력에서 변형이 일어나며 접촉 면적이 작아질수록 그 값이 조금씩 증가하는 것으로 알려져 있다[6, 13]. 산화아연, 알루미늄, 티타니아 등의 세라믹 입자들은 금보다 강도가 높기 때문에 본 실험의 결과는 크게 틀리지 않은 것으로 생각된다.

3-3-3. 속이 빈 입자의 Force-distance Curve

산화아연 입자를 질산아연 전구체로부터 제조하는 경우에는 Fig. 3에서와 같이 속이 비게 되고 AFM의 페이즈이미지를 보더라도 Fig. 4(c)와 같이 속이 비어 있는 것을 알 수 있다. 속이 비어 입자의 기계적 성질이 변하는 경우에는 force-distance curve도 Fig. 11과 같이 탐침이 입자의 표면에 닿은 후 75 nm 만큼 이동할 때까지는 굽어지는 정도의 slope가 정상적인 경우보다 1/2 정도로 느리게 올라간다. 그러나 그 이후부터는 초산화 전구체로부터 제조된 입자의 force-distance curve인 Fig. 12와 마찬가지로 기울기가 정상적으로 올라가게

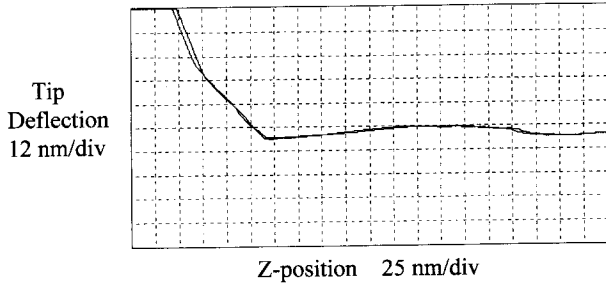


Fig. 11. The force-distance curve for hollow zinc oxide particle.

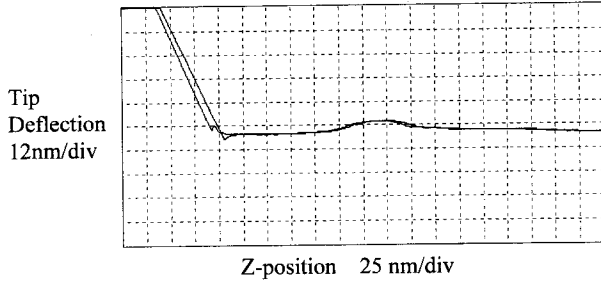


Fig. 12. The force-distance curve for solid zinc oxide particle.

된다. 현재로서는 속이 빈 입자를 선택적으로 찾아가는 방법이 없으므로 시행착오에 의해서 속이 빈 입자를 찾을 수밖에 없다. 그러나 만일 입자를 선택적으로 찾아 갈 수 있거나 특정한 입자를 반복해서 찾을 수 있다면 이 force-distance curve를 이용하여 입자의 기계적 성질을 정량적으로 알 수 있을 것이다.

3-3-4. Force-distance curve에서 측정되는 adhesion

AFM탐침이 입자 표면에 닿은 후 다시 탐침을 입자 표면으로부터 분리시키면 탐침과 입자간의 접착력 때문에 탐침이 굽어지면 표면에서 떨어지지 않으려고 하다가 갑자기 분리가 일어나게 된다. 이때 force-distance curve로부터 탐침과 입자표면 사이에 작용하는 접착력을 계산할 수 있다. 이렇게 측정한 접착력은 산화아연의 경우는 거의 무시할 만하고 질산알루미늄으로부터 제조한 입자와 상업용 Degussa P25만 그 접착력이 약 100 nN 정도이다. 이상적으로는 입자의 종류에 따라서 그 접착력이 다르게 되어야 하겠지만 실제적으로는 입자의 표면에 존재하는 수분같은 각종 이물질로 인해서 접착력 측정을 재현성있게 할 수 없다. 이를 위해서는 UHV 진공장치를 사용하는 등 새로운 장비가 필요하다.

4. 결 론

AFM(Atomic Force Microscopy, 원자힘 현미경)을 이용하여 입자의 특성을 관찰하는 방법을 연구하였다. AFM에 의해 생성되는 3차원 이미지, 페이즈 이미지, 표면의 거칠기 측정, force-distance curve의 이용 가능성 등을 검토하였다. 이를 위해 입자의 속이 빈 것과 비지 않은 산화아연 입자와 입자의 표면이 거친 것과 매끈한 알루미늄 입자를 제조하였다. 또한 입자가 AFM 탐침에 의해 관찰도중 움직이지 않도록 실리콘 표면에 부착시키는 조건을 확인하였다.

AFM 관찰을 위한 입자 시료 제조 방법으로 이소부틸알코올 용액에 20 mg/ml정도 분산시킨 후 150 °C 전기 오븐에서 한시간 정도 열처리하면 AFM을 주사하는 도중 입자가 움직이는 현상이 없었다. 주사하는 조건으로서 비접촉모드에서 스프링 상수가 20-100 N/m인 탐침을 사용하였다. STM(Scanning Tunneling Microscopy)과 TEM(Transmission Electron Microscopy)의 결과와 비교해 볼 때, 단순히 이미지를 보는 수준에서는 AFM이 결코 유리하지 않았다. 그러나 속이 빈 산화아연 입자의 경우와 같이, 입자 내의 물성변화가 있을 때 발생하는 위상의 변화를 이용해서 입자의 불균일한 기계적 특성 변화를 관찰하는 경우에는 AFM이 더 유용한 것을 확인하였다. 또한 입자의 속이 비어 있는 경우에 force-distance curve에서는 탐침이 입자에 접근함에 따라 초기 기울기가 최종 기울기보다 1/2밖에 되지 않았다. AFM은 주사하는 지점에서의 높이에 관한 정보를 주기 때문에 표면의 거칠기를 계산할 수 있었다.

감 사

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 대학교수 해외파견 연구 지원에 의하여 연구되었습니다. 그리고 AFM의 입자 응용에 대해 많은 제안을 해준 퍼듀 대학의 M. Buss 박사, K. Moloni 박사, R.P. Andres 교수, R. Reifenger 교수에게 감사합니다.

참고문헌

1. Lee, B. and Pope, E. J. A.: "Chemical Processing of Ceramics," Marcel Dekker, N.Y.(1994).
2. Gurav, A., Kodas, T., Pluym, T. and Xiong, Y.: *Aerosol. Sci. and Tech.*, **19**, 411(1993).
3. Lee, S. Y.: "Atomization of Liquid," Dae Woo Hak Sool Chong Seo Natural Science 107, Min Eum Sa, Seoul(1996).
4. Kang, Y. C. and Park, S. B.: *J. Aerosol Sci.*, **26**, 1131(1995).
5. Binnig, G., Quate, C. F. and Gerber, C.: *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
6. Schafer, D. M.: PhD Thesis, Purdue University, West Lafayette, U.S.A.(1993).
7. Hartmann, U.: "Scanning Tunneling Microscopy III," ed. by R. Wiesendanger and H.-J. Guntherodt, Springer-Verlag, Berlin(1993).
8. Aime, J. P., Elkaakour, Z., Odin, C., Bouhacina, T., Michel, D., Curely, J. and Dautant, A.: *J. Appl. Phys.*, **76**, 754(1994).
9. Friedbacher, G., Hansma, P. K., Ramli, E. and Stucky, G. D.: *Science*, **253**, 1261(1991).
10. Scandella, L., Kruse, N. and Prins, R.: *Surf. Sci. Lett.*, **281**, L331 (1993).
11. Kang, Y. C. and Park, S. B.: *J. Mat. Sci.*, **31**, 2409(1996).
12. Schafer, D. M., Patil, A., Andres, R. P. and Reifenger, R.: *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 1492(1993).
13. Handbook of Tables for Applied Engineering Science, The Chemical Rubber Company, Cleveland(1970).