다기능 NSOM (*mf*-NSOM) 을 이용한 나노 구조 재료 분석에 관한 원리와 응용

이우진 · 변수일^{*†} · W. H. Smyrl

미네소타대학교 부식연구센터

^{*}한국과학기술원 신소재공학과

(2004년 4월 20일 접수 : 2004년 4월 27일 채택)

Fundamentals and Applications of Multi-functional NSOM Technology to Characterization of Nano Structured Materials

Woo-Jin Lee, Su-Il Pyun^{*†}, and W. H. Smyrl

Corrosion Research Center, University of Minnesota, Minneapolis 55421, USA

^{*}Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science
and Technology, Daejeon 305-701, Republic of Korea

(Received April 20, 2004 : Accepted April 27, 2004)

초 록

최근 근접장 광학주사현미경 (NSOM)을 이용한 재료의 표면 및 구조 분석은 생물학에서 재료과학에까지 광범위하게 응용되고 있다. 본 총설에서는 기존의 NSOM을 여러가지 현미경법 (광학, 형광, 전자 및 전기화학 현미경 관찰법)과 접목하여 구성한 다기능 NSOM (multi-functional NSOM, *mf*-NSOM)을 이용, 나노 재료의 고분해능 이미징에 대한 원리와 응용을 고찰하였다. 본 *mf*-NSOM 기술을 이용하여 실제로 Al 합금 및 다결정 Ti 표면에서의 공식 (pitting)을 일으키는 취약 지역을 광학적으로 분석한 결과를 기술하였다. 또한, *mf*-NSOM과 레이저 기술을 통해 나노 Ag 입자를 형성하고 실시간 분석한 연구결과에 대해서도 소개하고자 한다.

Abstract : Imaging of surfaces and structures by near-field scanning optical microscopy (NSOM) has matured and is routinely used for studies ranging from biology to materials science. Of interest in this review paper is a versatility of modified or multi-functional NSOM (*mf*-NSOM) to enable high resolution imaging in several modes:

- (1) Concurrent Fluorescence and Topographical Imaging (gases) (2) Microspectroscopy (gases)
- (3) Concurrent Scanning Electrochemical and Topographical Imaging (SECM) (liquids)
- (4) Concurrent Photoelectrochemical and Topographical Imaging (PEM) (liquids)

The present study will summarize some of the recent advances in *mf*-NSOM work confirmed and supported by the results from several other imaging techniques of optical, fluorescence, electron and electrochemical microscopy. The studies are directed at providing local information on pitting precursor sites and vulnerable areas on metal and semiconductor surfaces, and at reactive sites on heterogeneous, catalytic substrates, especially on Al 2024 alloy and polycrystalline Ti. In addition, we will introduce some results related to the laser-induced nanometal (Ag) synthesis using *mf*-NSOM.

Key words : NSOM, Pitting, Imaging, Nanometal synthesis

1. 서 론

최근 마이크로 전자산업이나 자성재료 및 에너지 저장재료 내에서 구성요소 및 배선구조들의 선폭 (feature size)이 1 μm 단위 이하로 감소하는 추세에 따라 각 구성재료들에 대한 특성 평가에 있어 보다 정밀한 정확성, 분해능력, 안정성 및 신뢰성

등이 요구된다. 특히 현미경 기술은 실제적으로 반응성이 있는 불균일한 표면에서의 재료의 여러가지 특성을 평가하고 탐지하기 위하여, 선폭과 동일한 분해능을 가져야 한다. 1981년 이후, Binnig와 Rohrer 등에 의해 주사 터널링 현미경 (scanning tunneling microscope, STM)^{1,2)} 및 원자력간 현미경 (atomic force microscope, AFM)³⁾ 이 개발된 이래, 다양한 형태의 주사 탐침 현미경 (scanning probe microscope, SPM)이 발달되었다. 근접장 주사광학현미경 (near-field scanning optical

[†]E-mail: sipyun@webmail.kaist.ac.kr

microscopy, NSOM)도 SPM을 기반으로 회절 (diffraction) 한계 이하의 분해능 (resolution)을 가지고, 국부적인 광학 혹은 광전자특성을 측정하는 장비이다.

NSOM을 이용한 광학현미경법은 그 자체적으로도 주사 전자 현미경 (scanning electron microscope, SEM) 이나 투과 전자 현미경 (transmission electron microscope, TEM) 등의 전자현미경보다 월등한 장점을 가지고 있는데, 이는 비교적 간단한 샘플 제작, 기상 및 액상에서도 가능한 작동환경 및 타 현미경법과의 다양한 접목 등이다. 또한 AFM으로는 불가능한 불균일한 표면 및 이종재료구분이 가능하다. 즉, NSOM을 통해 표면 고저 이미지 (topography)와 동시에 여러가지 광학 콘트라스트법 (형광, 흡수, 반사, 편광, 복굴절 및 분광법)을 이용하여 얻게 되는 광학이미지를 비교하여 표면 구조를 특성화 할 수 있는 것이다. 이것이 NSOM이 오늘날 가장 일반적으로 응용되는 SPM들 중의 하나인 이유이다. 많은 총설들⁴⁻⁷⁾과 저서⁸⁻¹⁰⁾들이 발간되었으나, 대부분 유기물이나 생물학적 응용 및 소수의 반도체 산업에의 응용에 집중되어 있다.

따라서 본 총설에서는 NSOM을 부식과학 및 나노기술 연구에 응용하기 위하여 개조하고 (modified) 다기능화된 (multi-functional) 근접장 주사광학현미경 (modified or multi-functional near-field scanning optical microscopy, mf-NSOM)의 소개와 아울러, 본 장비를 이용하여 얻어진 알루미늄(Al) 2024 합금 및 다결정 티타늄(Ti)의 반응표면 특성평가에 대한 topography, 형광 분광법 (fluorescence spectroscopy), 광전기화학 현미경 관찰법 (photoelectrochemical microscopy, PEM) 및 주사전기화학 현미경 관찰법 (scanning electrochemical microscopy, SECM) 결과와 에너지 저장용 기능촉매층 형성에 응용되는, 레이저를 이용한 나노미터 단위의 귀금속재료 형성 및 실시간 특성 평가에 대한 결과를 소개하고자 한다.

2.1. NSOM의 역사 및 이론

NSOM은 빛의 회절한계를 극복하여 수십 나노미터의 고분해능을 가지는 첨단 광학현미경이다. 기존의 광학 혹은 "원점장 (far-field)" 범위의 분해능은 회절로 인해 상당히 제한적이라는 사실은 잘 알려져 있다. 회절한계의 분해능은 일반적으로 λ/NA 로 표현되고, 여기서 λ 는 빛의 파장 그리고 NA는 현미경 대물렌즈의 조리개수 (numerical aperture)이다.¹¹⁾ NA는 렌즈의 집광능력을 결정하고, 통상 수치가 클수록 많은 빛을 모을 수 있다. 또한 짧은 파장의 빛을 사용할수록 분해능은 증가하는데, 이는 일반적으로 실험상의 어려움에 의해 제한된다. 이 기본적인 제한은 회절이하의 크기를 가지는 조리개를 사용하여 빛을 집중시킴으로써 극복되었고, 곧 NSOM에 적용 가능한 50 nm 이하의 광학이미지를 얻을 수 있게 되었다.

Fig. 1은 NSOM을 이용하여 회절 한계 이상의 분해능을 가지는 원리를 보여주는 그림이다. 결과적으로, 조리개를 이용하여 파장이하의 크기를 갖는 광원을 이용하여 근접장 영역 (near-field zone, 파장이하의 거리)을 만들고, 광원을 이 영역 내에 위치시키면 빛의 회절이 일어나지 않는 조건하에서, 샘플과 광원을 서로 이동시켜 이미징이 가능하게 된다. 이는 1928년 E. H. Synge¹²⁾의 연구에 의해 처음으로 구상되었고, 이 연구에서 향후 60여 년간 가시광선을 이용한 NSOM을 구현하는데 가장 어려운 점이었던 두가지 문제점 즉, (1) 충분한 밝기를 가지는 파장이하 크기의 광원을 제작하는 것과 (2) 일반적인 재료의 표면 거칠기를 극복하여 광원과 샘플을 서로 근접장 영역

Fig. 1. A sketch showing the basic principles of sub-wavelength resolution in near-field optics. The two critical requirements are: (1) a sub-wavelength light source (aperture in the illustration), and (2) placing the sample in the near-field zone of the light source.

으로 위치시키는 것 등을 언급한 바 있다. 이러한 문제점들은 SPM 기술이 발명된 1980년대까지도 해결되지 않았다.

현대의 NSOM은 AFM 및 STM의 발전과 함께 시작되었다. 초기 NSOM의 많은 형태적 특성이 AFM과 STM으로부터 차용되었다. NSOM 장비가 점차 발전하면서, 파장이하의 광원을 만들기위해 주로 파이버나 광섬유 (glass fiber) tip을 인장하여 가늘게 한 후 금속을 코팅하는 방법을 도입하였고, 이에 1991년 single 모드의 광섬유를 사용하여 투과효율을 높혀 충분한 빛의 intensity를 부여하는 획기적인 제조방법이 발표되었다.¹³⁾ 현재 통상적인 방법으로 400 nm와 1.5 μ m의 파장을 가지는 빛에 대하여 조리개의 크기, 즉 코팅되는 금속의 두께를 100 nm 이하로 하고 있다.

또 하나의 문제점으로서, 근접장 영역내에서 광원과 샘플을 일정간격으로 유지시키기 위하여, 샘플과 수평한 방향으로 진동하는 NSOM tip 간의 전단력 (shear force)을 감지하는 안정된 feedback 법을 개발하였다.^{14,15)} 이 "전단력" 메커니즘은 다음 NSOM 장비소개에서 보다 상세하게 기술될 것이다. 이러한 간격유지를 통해 일반적인 AFM의 topography가 가능하게 되었고, 이로써 동일한 샘플위치에서의 구조적 특성과 물리적 특성을 연관시키는 방법이 등장하게 되었고, NSOM data를 보다 쉽게 해석하는데 큰 도움을 주었다.

2.2. NSOM의 장치구성

NSOM 장비의 핵심은 탐침 (probing) part로서, 변환기 (transducer)를 이용하여 샘플을 이동시키는 스캐너 (scanner)와 tip을 진동시키는 소리굽쇠형 (tuning fork) 변환기로 구성되어 있다. NSOM에서는 샘플과 tip 간의 간격을 나노미터 단위까지 일정하게 유지해 주기 위하여 전단력 feedback 방법을 이용한다.¹⁴⁾ 샘플과 평행한 방향으로 고유 진동수를 가지고 공진하는 (resonating) tip이 샘플 표면에 접근하게 되면, 진동의 진폭은 샘플과 tip 간의 상호 전단력에 의해 감폭 (damping)된다. 이 특성을 이용하여 일정한 진동진폭을 유지하도록 외부에서 전기적인 대응 feedback 신호를 주게 되면, 이 신호와 전단력간의 평형 (equilibrium)으로 인하여 10-30 nm의 샘플-tip 간 간격을 유지할 수 있다.

이러한 feedback을 부여하기 위한 방법으로 (1) 광감지 (optical detection)법과 (2) tuning fork 법이 있다. Optical

feedback 법은 또 하나의 광원을 통해 탐침에 반사시켜 나온 빛을 다이오드로 인식시켜 tip의 미세한 진동을 감지하도록 하는 것이다.¹⁵⁾ 경험적으로 이 방법은 기상 (gases)에서는 잘 작동하나, 액상 (liquid)에서는 수 분 정도만 안정하고, 장기적으로도 제한이 많다. 대부분의 전기화학반응은 액상에서 이루어지므로, 이런 목적에는 적용할 수 없는 실정이다. 그러나 Karrai와 Grober가 발명한 tuning fork 법은 전단력 감폭을 감지하기 위하여 변환기에 부착된 tuning fork를 이용하는 것으로,^{16,17)} 수 시간 동안 액상에서 안정한 방법이다.

본 장비는 tuning fork 법을 이용하였고, 다음과 같이 제작하였다. 우선 미세탐침 (microprobe)인 tip은 F-AS 광섬유 (Newport Co., 직경 $3.7\ \mu\text{m}$ 의 glass 상에 $125 \pm 2\ \mu\text{m}$ 의 금속 클래딩 (cladding) 및 $245 \pm 15\ \mu\text{m}$ 의 폴리머코팅)를 사용하였고, 여기에 Al 금속을 evaporation 코팅하여, 이를 50~150 nm의 직경을 가지는 조리개로 사용되도록 구성하였다. 그리고, tip이 접촉되는 tuning fork는 수정 (quartz crystal) 재료로 만들어져 있고, 약 0.01 nm 진폭과 33 kHz 진동수로 진동하는 압전 진동자 (driving piezo or dither)에 단단히 고정되어 있다. 이 탐침 part와 NSOM 시스템간에 feedback 신호를 송수신하기 위하여, 우선 샘플 표면을 tip 가까이 (약 몇 μm 정도) 수동으로 접근시키고 스캐너를 구동하는 네 개의 압전소자를 통해 주사 (scanning) 할 위치를 선정한다. 샘플이 tip에 가까이 감에 따라 tip의 진동진폭이 감폭되는 위치에 도달하면, fork에서의 압전신호가 감소되는데 이 때가 바로 40 nm 정도의 tip-샘플간의 거리가 되는 것이다. 이러한 전기적 feedback loop를 통해 시스템은 샘플이 더 이상 tip으로 접근하는 것을 막게 되고 이러한 feedback 신호변화를 표면의 수평위치의 함수로 도시하면 바로 topography를 얻을 수 있게 되는 것이다.

Fig. 2는 본 연구실이 보유하고 있는 mf-NSOM 장비 (Topometrix Aurora 사)의 개략도이다. 레이저광원이 광섬유 탐

침에 연결되어 있고, 이 탐침은 tuning fork에 부착되어 있다. Tuning fork와 탐침 부분은 진동을 주기 위한 압전체로 작동되고, 이를 통해 전단력감지와 간격조절이 이루어진다. 스캐너 상의 샘플 위치 이동을 위해서는 각각 x, y, z 방향의 압전소자가 작동을 하고, 모든 scanning, feedback 조절 그리고 이미지 저장은 컴퓨터로 제어된다. 샘플표면에서 반사 혹은 산란되는 빛은 현미경 대물렌즈 (objective lens)로 집광되며, 각종 목적을 위한 렌즈들과 필터가 사용되어 photo detector에 도달되기 전 목적에 맞게 조정된다. 또한 본 장비는 투명한 재료의 이미징 시 샘플을 통과하는 빛을 모으는 장치인 광전자증배관 (photomultiplier tube, PMT)과 형광 이미징과 같은 약한 빛을 감지하는데 사용되는 photon counting detector (Ocean Optics 사, spectrometer)가 부착되어 있다. 샘플과 tip, 그리고 detector를 일렬로 배열하기 위한 카메라가 구성되어 있고, SECM 및 PEM을 위해서는 전기화학신호 인가 및 측정을 위한 3-전극 시스템과 potentiostat을 부가적으로 연결하여 사용한다(2.3.2장 Fig. 14 참조).

2.3. mf-NSOM을 이용한 실제 금속표면에 대한 각종 이미징 기법

2.3.1. 기상에서의 이미징

부동태 피막을 형성하는 금속 중, 특히 Al, Ti 및 Al₂O₃ 합금은 경량성과 내부식성으로 공업적으로 상당히 많이 이용되고 있다. 그러나, 실제로 염화이온 (Cl⁻)에 의한 국부부식, 즉 공식 (pitting)에 대한 취약성이 잘 알려져 있으므로, 이에 대한 학문적 연구는 계속되어 왔다.^{18,19)} 이러한 전기화학적인 Al 및 Ti에 대한 연구는 주로 정전위 (potentiostatic) 실험을 이용한 것이 대부분이었다. 이 방법을 통한 연구는 임계 공식 전위 (pitting potential, E_{pit})와 다른 전극/전해질계의 전위나 전류등의 특정치를 얻어낼 수 있는 반면, 실제 부식이 일어나는 환경

Fig. 2. Optical imaging with topography set-up by using the mf-NSOM with the tuning fork.

인 개회로 (open-circuit) 조건하에서의 kinetic 에 대한 정보는 알 수 없는 단점이 있다. Al이나 Ti 및 합금의 공식발생은 금속 정련시 개입된 이종원소나 합금제조시 기계적 특성을 위한 합금원소와의 금속간 화합물, 혹은 다른 내재 (inherent) 된 결함들이 우선적으로 공격을 받아서 일어난다고 알려져 있다.²⁰⁾ 외부에서 평형상태를 변화시키는 조건하에서는 이러한 특정 site 상에서 일어나는 반응 거동과 분포가 시간에 따라 계속 변화하므로, 실제적인 부식발생거동을 알 수가 없다. 전면적인 발생거동을 관찰하기 위해서는 평형상태를 유지하면서 측정하는 개회로 연구가 필요하다. 과거에는 주로 개회로 전위 (open-circuit potential, E_{ocp}) 자체를 측정하기 위함이었으나 현재에는 공식이 발생하기 이전에 특정 site 를 관찰하기 위하여 전기화학적 외부력 (전류나 전압)이 존재하지 않는 개회로 하에서 여러 가지 표면분석장비를 함께 병행하여 연구하고 있는 추세이다. 여기에 주로 사용되어 온 장비로는 표면의 실시간 topography 변화를 관찰하기 위한 AFM과 SECM 장비가 있다.^{21,22)} 그러나 이 장비들은 tip 표면이 부식반응에 영향을 주어 금속의 용해를 조장시키는 단점이 있다고 보고되고 있다.²¹⁾

Smyrl 그룹은 이에 대해, 수용액내에 형광염료 (fluorescent dye) 를 첨가, 특정부식 site 와 반응하게 하고, 이를 공초점 주사 레이저 현미경 (confocal scanning laser microscope, CSLM)을 이용하여 모니터링하는 연구를 행하여 왔다.^{23,24)} 광학 기술의 이용은 부식반응에 영향을 주지 않는 가장 확실한 방법이며, 이는 개회로 조건하에서 부식거동을 실시간으로 연구할 수 있는 최적의 접근방법임을 알 수 있었다. 형광염료이용은 전극/전해질계에 아무런 외부적 방해를 주지 않고 특정부식발생 site를 쉽게 발견할 수 있게 하여, Al이나 Al 합금 공식발생의 초기단계에 대한 연구를 가능할 수 있게 한다. 가장 최근에는 *mf*-NSOM을 이용하여 아노딕 site 에 침전된 형광염료 pattern을 scanning 을 통해 얻는 동시에 이에 대한 부식침전물의 topography 를 일치시킴으로써 나노미터 단위의 미소국부부식에 대한 큰 연구성과를 얻은 바 있다.²⁵⁾

(1) 형광이미지와 topography 의 동시측정 (Concurrent Fluorescence and Topographical Imaging in Gases)

불균일한 표면에서 일어나는 전기화학반응을 감지하기 위하여 형광염료를 이용하는 형광분광법 (fluorescence microscopy) 은 1990년대 생물학연구에 응용되면서 각광받은 현미경법인 CSLM가 주로 사용되었다.²⁶⁾ 입사되는 레이저의 파장은 형광물질의 흡수 spectrum의 영역내에서 선택되고, 샘플에서 나오는 빛은 reflectivity 모드로 집광된다. 입사광과 반사광은 적절한 long pass filter와 beam splitter를 통해 구분되고 결과적으로 형광이미지와 반사광이미지가 동시에 얻어지게 된다.

본 연구에서는 Al 2024 금속표면에서 공식의 생성반응을 연구하기 위한 목적으로, 형광염료가 함유된 용액에서 변하는 표면의 화학적 상태를 측정하는데 CSLM과 *mf*-NSOM을 이용하였다. 형광염료인 fluorescein은 0.1 M KCl 용액에 함유되어 OCP 상태에서 샘플내 국부 활성지역으로 침투하게 된다. 샘플을 용액에 노출시킨 후 10분 뒤에 CSLM을 통해 얻어진 반사광 및 형광 이미지는 Fig. 3과 같다. Fig. 3(a)의 반사광 이미지에서 검은 원형이 바로 개재물 (inclusion)이 존재하는 부분이다. Fig. 3(b)의 형광 이미지로부터 강한 형광 signal이 개재물 주위의 ring 형태로 나오고 있음을 알 수 있고, 이 형광 ring의 직경은 시간에 따라 증가하였다. 그러나 각 개재물에서

(a)

(b)

Fig. 3. (a) The CSLM reflectance image of the Al 2024 after 10 min of exposure to 0.1 M KCl + 0.1 mM fluorescein (pH 4). (b) The corresponding fluorescence image.

의 형광 intensity는 개재물에 따라 달랐다.

Fig. 4(a)와 (b)는 Fig. 3(b)에서의 밝게 보이는 부분이 disk 형태인지 아니면, 실제로 작은 ring 형태인지를 구분하기 위하여, *mf*-NSOM을 통해 scan하여 동시에 얻은 각각 topography와 형광 이미지이다. Fig. 4(b)에서의 형광이미지로 부터 개재물 주위에 어떤 생성물이 ring 형태로 형성된 것을 알 수 있었다. Topography 상에서 확인되듯이 약 100 nm ~ 1 μm의 높이분포를 가진 이러한 ring은 부식생성물이 침적되어 형성된 물질이라고 추측할 수 있으며, 여기에 형광염료가 침투된 것으로 사료된다. 이 부식생성물의 정체는 보다 noble 개재물과 Al기지 (matrix) 사이의 전위차로 인하여, 계면에서 녹아난 Al 이온이 bulk 전해질로 이동함에 따라, 보다 높은 pH의 환경을 만나면서 개재물 주위에 침적된, 투명한 gel 형태의 박막 알루미늄산화물 (Al(OH)₃)이라 잠정적으로 추측하였다.²⁵⁾ 또한 Fig. 5에서의 EDS 분석을 통해 개재물은 Al 2024 합금

Fig. 4. *mf*-NSOM image of a fluorescent site on the Al 2024 exposed to 0.1 M KCl + 0.1 mM fluorescein for 20 min. (a) Topography, (b) fluorescence image.

Fig. 5. EDS spectra of the inclusion inside the fluorescence ring formed on the Al 2024 after open-circuit exposure for 20 min in 0.1 M KCl + 0.1 mM fluorescein.

의 주요 개재물인 Al-Cu-Mg 상입을 알 수 있었다.

(2) 형광 현미분광법 (fluorescence microspectroscopy)

이 연구는 금속의 국부 부식에 대한 발생 전조 지역 (precursor site)으로 작용하는, 합금원소에 의한 개재물에 대한 특성 규명을 위하여 광학현미경 (Leica 사) 및 *mf*-NSOM에 UV/VIS 섬유광학분광계 (fiber optic microspectrometer)를 연결하여 부식생성물 내에 trap 된 형광염료의 spectra를 분석한 내용이다. Fig. 6은 광학현미경을 이용한 마이크로 분광 실험장치도이다. 광학현미경에 100 W Hg(Xe) arc 램프를 연결하여 출력되는 385 nm 파장의 UV가 345 nm와 400 nm의 band pass 필터를 거쳐 입사되고, stage상의 샘플에서 발생된 형광은 450 nm의 형광필터를 통해 집광된다. 본 연구에 사용된 형광염료인 fluorescein은 480 nm 근처에서 최대흡수 peak를 나타내므로, 본 연구에 사용한 분광기는 200 nm에서 850 nm의 파장

Fig. 6. Optical set-up for fluorescence microspectroscopy with a Leica optical microscope.

Fig. 7. Fluorescence spectrum of a ring feature (insert) and background taken with a 450 nm long-pass filter. The fluorescence peak is located at 513.5 nm. The small peak at 727 nm in the background is due to a leakage of the UG11 UV filter. Immersion in 0.1 M KCl solution of pH 4 for 3 min. Acquisition time of 30 s.

영역을 가진 Ocean Optics사의 USB2000이다. 이외 100 μm 의 slit과 OFLV-200-850 필터, 그리고 Sony사의 CCD로 구성되어있다. 그 외의 상세한 연결 및 원리는 다음 문헌에 잘 나타나 있다.²⁷⁾

Fig. 7은 Al 2024 샘플을 개회로 상태에서 약 5분간 0.1 M KCl + 0.1 mM fluorescein 용액에 침지한 후 형광 ring이 형성된 (즉 부식이 일어난) 합금내 개재물에 대한 전형적인 형광 spectrum 이다. 개재물 부근에 육안으로는 검은색으로 보이는 지역에서 background spectrum을 얻어 비교하였고, 여러 번의 실험결과 506.8에서 529.5 nm 파장영역에서 형광방출 peak이 관찰되었다. 형광 intensity는 개재물의 종류 및 샘플 상태에 따라 최대 100배의 차이를 보였다.

광학현미경을 이용한 기본적인 실험결과를 바탕으로, mf-NSOM 장비에 분광기를 장착하으로써 형광현미분광법 (fluorescence microspectroscopy)을 수행할 수 있었다. 특히 Al 2024 합금에서 공식반응 초기의 미소국부특성을 규명하고자 합금내 개재물 주위에 형성된 부식생성물, 특히 s 상에 대한 물리적, 화학적 분석을 하였다. 우선 샘플을 다이아몬드입자 0.25 μm 까지 연마하고, 연마는 전기화학반응을 배제하기 위하여 오일분위기에서 실시하였다.²⁴⁾ 이후, 샘플은 개회로 상태에서 약 20분간 0.1 mM의 fluorescein을 함유한 0.1 M KCl 용액에 침지하여 반응이 일어나도록 하였고, 용액의 pH는 HCl을 이용하여 4.0로 유지하였다. Fig. 8(a)와 (b)는 각각 0.1 M KCl + 0.1 mM fluorescein (pH 4) 용액내 노출된 Al 2024 합금의 광학 및 SEM 이미지이다. Fig. 8(a)에서 Al 기지 내 두 지역을 볼 수 있는데, 중간에 위치한 흑색의 원형 Al-Cu-Mg (s-phase) 개재물과 오른쪽의 회색의 각형 $\text{Al}_6(\text{Cu, Fe, Mn})$, $\text{Al}_7\text{Fe}_2\text{Cu}$ 및 $(\text{Al, Cu})_6\text{Mn}$ 으로 구성되어 있다.²⁸⁾ Al-Cu-Mg 각 개재물을 Fig. 8(b)의 SEM 사진과 같이, ring A, B, C 및 D로 구분하여 표시하였다.

Fig. 9(a)와 (b)는 동일용액에 노출된 시편내 s 상에 대한 mf-NSOM topography와 형광이미지이다. NSOM topography로부터 각 개재물주위의 작은 입자들은 약 100~1000 nm 정도의 높이범위를 가진 부식생성물임을 알 수 있다. 이전 결과로부

(a)

(b)

Fig. 8. (a) Optical and (b) SEM micrographs of the inclusions within the Al 2024 alloy sample after open-circuit exposure for 20 min in 0.1 M KCl + 0.1 mM fluorescein.

터,²⁵⁾ 이 부식생성물은 얇고 투명한 비정질의 oxy-hydroxide 형태의 알루미늄 산화물이고, 형광이미지로부터 fluorescein이 이 산화물층에 함유되어 밝기가 다른 ring 형태로 보여짐을 알 수 있다 (Fig. 9(b)). 또한, ring 내의 fluorescein이 포함된 표면층의 본질을 파악하기 위해 1부터 11까지 표시된 지역의 형광 spectrum의 intensity를 분석하였다.

부식지역주위의 여러곳에서 측정된 형광 spectrum을 Fig. 10에 도시하였다. 특정지역에서 얻어진 spectrum은 각각 intensity가 다르나 peak의 위치는 일정함을 알 수 있다. 각 ring에 대한 spectrum의 형광 intensity는 C, D, B 그리고 A의 순으로 증가하였다. 각 spectrum의 peak의 위치는 524.3 nm로 용액내에서 fluorescein에 대한 peak 파장 위치 (518~530 nm)에 해당함을 알 수 있었다. 또 모든 spectrum이 같은 형태를 보인 것은 염료가 포함된 oxy-hydroxide 기지의 조성이나 구조가 위치에 상관없이 균일하다는 것을 의미한다.²⁹⁾

Ring 모양의 부식생성물 중심의 개재물에 대한 에너지분산 X선 분광법 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS) 결

(a)

(b)

Fig. 9. (a) Topography and (b) fluorescence images of the inclusions within the Al 2024 alloy sample after open-circuit exposure for 20 min in 0.1 M KCl + 0.1 mM fluorescein. Fluorescence spectroscopy was measured at the sites indicated from 1 to 11.

Fig. 10. Fluorescence intensity spectra at site locations marked in Fig. 9(b). The normalized spectra at all locations have the same shape and show no indications of peak shift.

과, 다량의 Mg이 함유된 Al-Cu-Mg 개재물의 높이와 peak intensity가, 소량의 Mg가 함유된 개재물에 비해 우세했고, 이

Fig. 11. Plot of fluorescence intensity vs. height of the corrosion products at the sites indicated from 1 to 11 in Fig. 9(b).

는 개재물에서 Mg가 빠져나오는 반응으로 인한 부식생성물에서의 Cu 함량이 초기 Mg 함량에 비례하여 증가되기 때문으로 사료된다.

Fig. 11은 Fig. 9(a)의 topography로부터 얻어진, 부식생성물의 높이에 대한 형광신호의 peak intensity 변화이다. 부식생성물에서 측정된 형광 intensity가 각 높이에 비례함이 분명히 확인된다. 이는 각 생성물의 높이가 높을수록, 각 생성물의 결합지역내에 흡수되는 fluorescein의 함량이 증가함을 나타내고, 곧 intensity가 증가하여 밝게 보임을 의미한다. 따라서, fluorescein이 이런 결합지역내에 균일하게 분포되어 결합되어 있으며 결합지역의 정량적인 갯수는 생성물의 두께에 비례하여 증가한다고 말할 수 있다.

Fig. 12(a)와 (b)는 각각 ring의 내부 개재물과 부식생성물에서 얻어진 EDS spectra를 나타낸다. 개재물과 생성물 각각의 EDS 결과는 O K_{α} , Cu $L_{\alpha 1}$, Mg K_{α} , Al K_{α} 및 Cu $K_{\alpha 1}$ 에 대한 peak가 0.52, 0.94, 1.26, 1.49 and 8.03 eV의 에너지 위치에서 발견됨을 보여준다. Fig. 12(a)와 (b)를 비교시, 부식생성물의 Al K_{α} peak의 intensity가 개재물에서 보다 훨씬 높고, Cu와 Mg peak는 반대로 낮음으로부터 Al 기지의 용해로부터 Al oxy-hydroxide이 형성 됨을 알 수 있었다. 참고문헌¹⁹⁾에서 TEM 결과에 의하여 추론되듯이, 낮은 아노딕분극하에서 s상입자 주위의 Al 기지는 Cu 결핍분산상 ($Al_{20}Mn_3Cu_2$)이 없는 영역/Al 기지, 그리고 Cu 결핍분산상이 없는 영역/s 상입자 간의 galvanic couple 들의 존재로 우선적으로 용해되는 것으로 알려져 있다. 이로부터 Al^{3+} 이온은 Al_2CuMg 입자주위에 존재하는 Al 기지의 용해로 생성됨을 재확인 할 수 있다.

또한, Al^{3+} 은 pH 4 근처의 벌크용액에서 용해된 Al이 국부적인 산성용액에서 침전되어 형성되는 $Al_3(OH)_4^{7+}$ 의 상태로 아래반응으로 형성되어 존재한다고 생각할 수 있다.^{30,31)}

각각 다른 ring A, B, C 에 해당하는 개재물 및 부식생성물 내 각 구성원소들의 원자분율을 EDS 로 분석하여 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13(a)에서의 각 ring 내 존재하는 개재물의 Mg 함량으로부터, ring A와 B 주위의 개재물은 주로 Mg 잉여 s상이고, ring C는 Mg 결핍 s 상임을 알 수 있었다.

또한, Fig. 13(b)에서 볼 수 있듯이, ring A와 B, 즉 Mg

Fig. 12. EDS spectra of the (a) inclusion and (b) corrosion product formed on the Al 2024 after open-circuit exposure for 20 min in 0.1 M KCl + 0.1 mM fluorescein.

잉여 s 상 주위에 형성된 부식생성물내의 Cu 함량이 ring C의 Mg 결핍 s 상 주위보다 3배 이상 높음을 알 수 있었다. 이는 개재물에서 부식생성물의 Cu 재배치에 의한 것으로 이는 Mg의 선택용해에 기인했다고 말할 수 있다. 일반적으로, Al 2024의 s 상 개재물의 용해는 Al 기지에 비해 0.3~0.4 V 낮은 OCP를 가지는 Mg의 우선용해 (dealloying) 때문이라 알려져 있다.²⁸⁾ 여기서, 개재물의 OCP는 Mg 함량에 좌우되므로, Mg 함량이 높을수록 OCP가 더 anodic하다고 예상할 수 있다. 따라서, ring A와 B를 가진 개재물이 ring C에 비해 훨씬 빠른 속도로 용해된다고 생각할 수 있고, 이 때문에 개재물 바로 아래 Al 표면으로부터 전기적으로 절연된 Cu의 생성도 조장된다고 추측할 수 있다.²⁸⁾

곧, S 상 개재물에서 전기적 및 물리적으로 분리된 Cu 입자는 결국 Cl^- 이온에 의하여 아래와 같이 녹아나고,³²⁾

여기서 용해상인 CuCl_2^- 이온은 용액전체로 이동하게 되는데, 이 이온이 부식생성물인, 양전하를 가지는 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ 이온

Fig. 13. Change in atomic percent from EDS results within (a) inclusion and (b) corrosion product formed on the Al 2024 after open-circuit exposure for 20 min in 0.1 M KCl + 0.1 mM fluorescein with locations.

과 만나게 되면 정전기적인력에 의해 결합하게 된다. 또한, 높은 Mg 용해가 더 많은 Cu의 분리를 조장한다는 사실로부터, ring A와 B의 부식생성물이 ring C보다 더 많은 Cu를 함유한다고 말할 수 있다. 따라서, 개재물에서의 Mg 용해로 인한 Al 산화막내부의 Cu 투입이 바로 부식생성물의 높이와 형광 intensity를 증가시킨다고 말할 수 있는 것이다.

결과적으로, 공식 발생 초기에 Al 2024 표면에서 일어나는 다양한 높이의 부식생성물 형성 이유를 다음과 같이 제시할 수 있다: 우선, 양전하를 가진 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ 가 Al와 s 상 개재물 간의 galvanic coupling에 의해 형성되고, 이후 개재물내의 Mg 함량에 비례하여 OCP가 anodic한 Mg의 우선적인 용해가 발생한다. 이 현상은 개재물로부터 Cu를 전기적 및 물리적으로

스크는 대부분 보호막으로서 20~40 nm 두께의 다이아몬드상 카본필름으로 코팅되어 있다. 최근에는 디스크면 뿐만 아니라 자기 기록 head 및 slider에의 코팅도 활발히 연구되고 있는데, 이 경우에는 디스크면과는 달리 1 μm 이상의 두께를 가진 필름을 코팅한다. 미국 IBM에서는 MO (magneto-optical) disk에 다이아몬드상 카본 필름을 코팅한 보고도 있다.³⁵⁾ 또한 WORM (write-once, read-many) 디스크의 정보저장층으로 다이아몬드상 카본 필름을 응용하고자 하는 시도도 있었다.

다이아몬드 상 카본필름은 주로, 탄화수소 화합물을 합성개스로 이용하는 플라즈마 CVD, 전자사이클로트론공명 (electron cyclotron resonance, ECR) plasma 및 일부 sputtering 등의 방법으로 합성되는데, 이때 필름내에 20~50%에 이르는 높은 함량의 수소를 함유하게 된다. 따라서, 이러한 수소함량은 필름의 기계적, 광학적, 전기적 특성에 영향을 주는데, 특히 결합되지 않은 수소의 경우 분자형태로 존재하며, 내부나 표면근처의 기공과 같은 defect로 작용할 수 있다. 본 연구는 향후 이러한 defect의 위치와 형태를 분석하기 위하여 SECM을 이용한 초기 단계의 연구이다.

샘플은 Si wafer상에 도체인 Cu를 100 nm 두께로 증착하고, 여기에 부도체인 다이아몬드상 카본필름을 10 nm 정도 CVD로 증착하였다. 여기에 인위적인 defect로 작용하도록 Fig. 15의 단면도와 같이 2 μm 정도의 폭을 가진 scratch를 다이아몬드 커터를 이용하여 형성하였다. Tip은 레이저로 인장한 광섬유표면에 Pt를 sputter 하여 Fig. 16의 SEM 사진과 같이 tip end가 약 500 nm 정도 되는 탐침을 형성한 후, 용액내에서 수십 nm의 제한된 전기신호만을 sensing하기 위해서 conformal polymer (3M 사)를 이용하여 대부분의 Pt는 coating 하고 수십 nm 정도만 노출하였다.

SECM 실험용 용액은 0.2 M KCl 용액에 산화환원 매개체로서 메틸 바이올로진 (methyl viologen)을 2 mM 첨가한 용액을 사용하였다. 이 용액내에서 cyclic voltammogram을 통하여 알려진 $\text{MV}^{2+}/\text{MV}^+$ 의 반응 ($E^\circ = -0.67 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$)을 기준으로, tip에는 약 $-0.68 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 의 cathodic 전위를 인가하여 MV^{2+} 이 환원되도록 하고, 샘플은 $-0.20 \text{ V}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ 의 anodic 전위를 인가하여 MV^+ 이 산화되도록 하였다. 최종적으로 tip과 샘플간은

Fig. 16. SEM micrograph of Pt sputtered fiber tip for SECM.

near field를 유지한 상태에서, $6 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ 영역의 샘플표면의 전류 image와 topography가 동시에 얻어졌다 (Fig. 17).

Fig. 17(a)에서 볼 수 있듯이, 다이아몬드상 카본 필름 표면에 형성된 두께 약 2 μm , 깊이 200 nm인 scratch의 형상이 topography에 나타나고 있다. 이와 동시에 측정된 SECM 이미지 (Fig. 17(b))로부터 부도체인 카본 필름과 Si 필름부분 중간에 위치하고, defect에 의해 노출된 Cu층을 통한 cathodic 전류가 tip을 통해 측정됨을 알 수 있다.

Fig. 18는 측정 결과를 분석하기 위하여, Fig. 17(a)를 line scan 하여 거리에 따른 높이를 나타내고, 이 위치에 해당하는 SECM으로 측정된 전류를 중첩하여 나타낸 그림이다. 이 그림으로부터 mf-NSOM을 통해 얻어진 topography와 SECM의 분해능은 50 nm 이하로 향후 다이아몬드상 카본 내부에 존재하는 나노크기의 기공으로 인한 defect 위치 및 크기 감지가 가능함을 보여주고 있다.

(a)

(b)

Fig. 17. (a) Topography and (b) SECM image of the scratched DLC/Cu/Si wafer sample.

Fig. 18. Line scan image of height and SECM current concurrently obtained from the scratched DLC/Cu/Si wafer sample.

(2) 광전기화학전류이미지와 topography의 동시측정 (Concurrent Photoelectrochemical and Topographical Imaging)

PEM은 탐침을 용액내 샘플 표면에 scan 함으로써, 전기화학 전류를 측정한다는 면에서 SECM과 동일하나 탐침으로 light spot을 사용하는 것이 차이점이다. 또한 PEM은 측정되는 전체 전류중에서 광전류 부분만을 측정하는 것이므로 반도체 샘플에 국한된다. 샘플은 광원이 없는 경우엔 전기화학반응이 일어나지 않는 조건의 약한 bias만 인가되고, 반도체 샘플의 bandgap 보다 큰 photon 에너지를 가지는 레이저 광이 표면을 scan 한다. 빛은 전기적으로 반응을 촉진시켜 광전류를 생성하고, background인 전기화학전류로부터 광전류만을 구분하기 위하여 lock-in amplifier를 통해 특정 진동수에 고정된다. 즉 이 광전류가 light spot의 위치 함수로 도시되면, 반도체 샘플의 전기특성 map이 구성되는 것이다.

본 연구는 PEM 장비를 이용하여, Ti 금속의 주요 공식 precursor 를 이미징한 결과이다. 본 연구에 사용된 tip은 이전 문헌에 보고된 대로, 1 μm의 직경을 가진 광섬유를 etch하여 사용하였다.³⁶⁾ 샘플은 다결정 Ti이고, 0.05 M 황산 용액내 -0.25 ~ +1.5 V_{SCE} 영역에서 0.1 mVs⁻¹의 scan rate로 anodizing하여 약 50 Å 두께의 균일한 산화피막을 형성하였다. PEM은 0.05 M 황산 용액에 매개체로서 0.1 M K₄Fe(CN)₆ 용액을 첨가한 용액에서 수행되었다. 외부전위는 샘플과 탐침을 각각 working 전극으로 하는 두 종류의 3 전극시스템을 구성하여 각각 따로 인가하였다.

실험 순서는 다음의 과정으로 구성되었다.

1. 샘플을 우선 mf-NSOM 스캐너에 고정시키고, 다른 두 전극 (기준 및 대전극) 을 표면에 근접시킨 후 전기적으로 연결한다.
2. 우선 기상에서의 scanning 을 통해 원하는 지역의 topography 를 얻은 후, 스캐너를 tip으로부터 약 6 μm 거리에 위치시킨다.
3. 0.05 M의 황산용액을 cell에 첨가하고, 감소된 tuning fork의 고유진동수는 연결된 lock-in amplifier를 통해 조절한다.
4. TiO₂ 산화막이 형성되어있는 Ti 샘플에 +1.5 V_{SCE} 이상의 아노딕전위를 인가하고, 샘플에서 측정되는 전류가 안정해질 때까지 기다린다. 그동안 tip과 샘플 간의 최소간격유지를 위한 feedback을 얻는다.
5. Potentiostat를 통해 측정되는 전류 (passive 전류 + 광전류)는 differential amplifier로 전달되고, 동시에 lock-in amplifier로도 전달되어 feedback 신호의 역할을 한다. 본 신호는 또한 NSOM 시스템을 통한 topography 동시측정에의 입력신호가 된

다.

6. 대상영역에서 scan을 시작하면 PEM과 topography를 동시에 얻게 된다.

다결정 Ti의 경우, pit이 형성되는 precursor 지역은 Al 이나 Si 등의 불순물이 함유된 지역 혹은 결정립계 지역등 불완전한 산화피막이 형성된 지역으로 알려져 있다.³⁷⁾ 이러한 지역은 통전지역으로서, 매개체인 ferrocyanide 및 bromide의 산화반응과 같은 전기화학반응을 일으키는 지역으로 알려져 있다.

Fig. 19는 precursor 지역을 찾기위하여 광학현미경과 AFM 장비를 이용하여 다결정 Ti 표면의 개재물을 이미징 한 것이다. 광학현미경상에서 결정입계와 검은색의 입자들을 볼 수 있고, 그 중 한 입자에 대한 AFM image를 얻어 도시하였다. 이 지역에 대한 NSOM data를 Fig. 20에 나타내었다.

개재물에 대한 가로방향의 분해능은 100 nm 정도까지 가능했고, 개재물은 가운데 부분이 분리된 두 입자로 구성되어 있음을 알 수 있다. Fig. 20(b)의 PEM 이미지를 통해서, 오른쪽에 위치한 입자가 왼쪽 보다 더 낮은 광전류를 방출한다는 것을 알 수 있고, 이를 통해 왼쪽 입자가 더 광학적으로 active 함을 알

Fig. 19. (a) Optical image of an inclusion on polycrystalline Ti sample and (b) contact AFM imaging of the same particle. The bar next to the AFM image corresponds to the height profile in the image. The particle was approximately 30 μm in width.

Fig. 20. PEM and topography (using the shear-force method) of an inclusion particle on polycrystalline Ti obtained with an etched optical fiber. The images ($21 \times 21 \mu\text{m}$) were obtained in 0.05 M H_2SO_4 .

수 있었다. 따라서, 동시에 측정된 topography와 PEM 이미지 비교를 통해 개재물 내의 불균일성을 구분할 수 있었다. 향후 이 연구를 적용하여 반도체나 마이크로 전자산업등에 사용되는 기능성 재료들내에 존재하는 100 nm 이하 크기의 precursor 지역을 찾는 응용이 가능하리라 사료된다.

2.4. mf-NSOM을 이용한 나노 Ag 입자 형성 및 in-situ 평가

최근 촉매, 저장매체, 센서, 반도체 재료 및 다른 에너지 재료 등에 널리 사용되는 귀금속 나노입자 재료들은 그 특성이 bulk와 달라서 이들에 대한 형성 및 특성 평가는 최근 재료화학 분야에 주목을 받고 있다.^{38,39)} 나노입자를 형성하는 가장 보편

Fig. 21. Schematic of the laser-induced Ag deposition using mf-NSOM.

적인 방법으로 금속 이온의 환원을 이용하는 연구가 있는데^{40,41)} 보통 유기물 및 실리카나 Ti 산화물 표면과 같은 활성재료상에 서만 수행되어 왔다. 여기에, 나노 입자 재료는 이후 레이저를 도입하여 광활성 입자 형성 연구로 발전되었다. 최근 Erik 등⁴²⁾은 레이저를 이용하여 용액내 이온으로 존재하는 Au와 Ag 나노 입자를 비활성재료인 glass 표면에 형성시킴으로써 라만 강도를 증가시킨 표면증강라만분광법 (surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)에 이용가능한 연구를 발표하였다. 일반적으로 형성된 나노입자 재료는 그 크기의 한계 때문에 전계방출 주사전자현미경 (field emission scanning electron microscopy, FESEM), 투과전자현미경 (TEM) 및 주사 탐침 현미경 등으로 ex-situ 로만 분석이 되어 왔다.

따라서, 본 연구는 레이저를 이용하여 용액내 존재하는 금속 이온을 환원시켜 나노 입자를 형성하고 분석하는데, mf-NSOM을 도입하였다. 즉, 용액내에서의 수시간 이상 안정된 feedback을 바탕으로, 본 장비를 이용하여 나노 Ag 금속을 형성하고, 이를 in-situ 로 분석하기 위한 초기결과를 소개하고자 한다.

Fig. 21은 mf-NSOM 장비의 주요 part를 이용, glass 기저상에 Ag를 형성하기 위한 장비의 개략도이다. 실험 용액은 0.5 mM AgNO_3 용액에 환원제로 0.5 mM의 citrate 이온을 함유한 용액이고 glass는 Ag 흡착, 환원시 접합성에 대한 효과를 규명하기 위하여 piranha 용액 ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{SO}_4 = 3:7$) 내에서의 etching 처리하였다.

Fig. 22는 piranha 용액 내 침지한 후 direct 레이저에 노출시킨 glass 표면에서 얻어진 SEM 사진이다. Piranha 용액에 처리하지 않은 경우 (Fig. 22(a))에 비해서 처리한 glass (Fig. 22(b)) 상에 약 100~200 nm의 입자크기 분포를 가진 Ag 입자가 덩어리형태로 다량 형성되었으며, 레이저 노출시간을 두배 증가시켰을 경우 (Fig. 22(c)) 각 Ag 입자 자체의 성장보다는 생성 site가 증가하였음을 알 수 있다.

레이저의 노출 intensity 효과를 알아보기 위하여 direct 레이

저의 intensity를 달리하여 Ag를 형성한 결과 (Fig. 23)로부터, intensity가 증가할수록 입자 형태에서, 2차원 선의 형태 그리고 3차원 network 형태로 발전한 것을 알 수 있었다. Fig. 23(d)의 Ag에 대한 EDS 분포곡선으로부터, 순수한 Ag가 형성되었음을 증명하였다.

Fig. 24는 광섬유 *mf*-NSOM tip을 통과한 레이저에 의하여 형성된 Ag 입자를 보여준다. 전체적으로 $3\ \mu\text{m}$ 정도의 영역에 Ag 나노 입자의 ring 형태가 형성되었고, 내부지역이 형성되지 않은 것은 bad feedback으로 인한 glass 표면으로의 tip

touching에 기인한다.

용액내에서 형성된 Ag에 대한 실시간 분석을 위해 역시 *mf*-NSOM topography를 이용하였다. Fig. 25는 Ag 형성전 $755.63\ \text{nm} \times 755.63\ \text{nm}$ 일정 영역의 glass 표면을 scan 한 NSOM 이미지를 보여주고 있다. 용액내에서 얻어진 NSOM 이미지는 $100\ \text{nm}$ 이하의 glass 자체의 roughness를 반영함을 볼 수 있다. 이에 비해, Fig. 26(a)는 *mf*-NSOM tip을 통해 레이저를 30분간 조사하여 Ag를 형성한 직후에 일정 영역을 scan 한 경우이다. NSOM topography로부터 *mf*-NSOM을 이용하여

Fig. 22. SEM micrographs of the glass surface after the direct laser exposure in $0.5\ \text{mM}\ \text{AgNO}_3$ solution containing citrate for 1 hr (a) without and (b) with piranha pretreatment of 1 hr. (c) shows 2 hr exposure of piranha treated glass to laser.

Fig. 23. SEM micrographs of the Ag deposits formed in $0.5\ \text{mM}\ \text{AgNO}_3$ solution containing citrate for 1 hr with different intensity of laser: (a) 50 mW; (b) 100 mW; (c) 200 mW. (d) EDS spectra obtained from the Ag deposited region.

(a)

(b)

Fig. 24. (a) SEM image of Ag deposit using laser through *mf*-NSOM glass fiber tip. (b) Zoomed region A.

Fig. 25. *mf*-NSOM topography for the glass before laser exposure.

Ag 나노입자 형성 및 용액내에서의 실시간 측정이 가능함을 보여주고 있다. Fig. 26(b)와 (c)의 더 확장된 영역에 대한 scan 으로부터 30분의 레이저 노출을 통해 용액내에서 높이가 약 1 μm 정도의 큰 Ag 입자가 형성되었음을 볼 수 있다.

(a)

(b)

(c)

Fig. 26. *mf*-NSOM topography for the glass after laser exposure for 30 min in 0.5 mM AgNO_3 solution containing citrate with the regions of: (a) 756 nm $\times$ 756 nm; (b) 2653 nm $\times$ 2653 nm; (c) 5.83 μm $\times$ 5.83 μm .

상기 2.1 장에서도 언급했듯이, NSOM의 고분해능을 위해서는 빛의 size를 감소시켜야 하고, 이를 위해 금속을 코팅하여 조리개 역할을 하도록 한다. 일반적으로 가시광선에 대하여 매우 우수한 반사능을 가지는 Al을 약 100 nm 정도의 두께로 증

Fig. 27. SEM micrograph of the tip coated by Al evaporation.

Fig. 28. SEM micrograph of the Ag deposit formed during laser exposure of 30 min using Al coated tip.

착한다. 이에 Fig. 27은 Al이 evaporation된 tip의 SEM 사진을 보여준다. Evaporation 시 증착속도, 기상내 산소, 수증기 성분 및 진공도에 따라 다른 grain 크기의 Al 증착층을 보이지만, 대부분 Fig. 27과 같은 결정립형태의 박막이 형성된다.

이 Al이 증착된 tip을 이용하여 형성한 Ag 입자의 SEM 사진을 Fig. 28에 도시하였다. Al 증착을 통해 약 1~2 μm 정도의 감소된 직경을 가진 원형의 Ag 입자가 형성되었음을 알 수 있다. 결과적으로, 본 연구로부터 mf-NSOM을 이용하여 레이저 광원을 통해, 부도체인 glass 표면에 금속 환원이 가능하였고, 향후 tip의 직경감소와 scanning을 이용한다면, 나노 리소그래피에의 응용도 가능함을 알 수 있었다.

3. 결 론

지금까지 재료의 반응 표면 나노 분석 및 나노 재료 형성을 위하여 mf-NSOM을 응용한 여러가지 연구를 살펴보았다. 본 연구를 통하여 특히 순수한 Al, Ti 및 합금의 공식에 대한 근본적인 발생 site를 정량적으로 분석하고, 나아가 모든 부동태 금속의 국부부식에 대한 근본적인 방식법 (corrosion protection)

구현이 가능할 것으로 기대된다. 이러한 성과들은 직접적으로는 부동태금속의 부식방지를 위한 실제적인 재료손실 감소효과를 실현하기 위한 기초 기술이 될 것이며, 나노 재료 형성 및 측정 방법은 유사 학문 분야에의 적용 및 나아가 국내 나노 공학의 발전에도 크게 기여할 수 있을 것으로 사료된다. 본 총설에서 언급되지 않는 내용이나 자세한 지식은 다른 총설이나 책을 참고하기 바란다.^{4-10,43)}

감사의 글

본 연구의 일부는 한국과학재단 해외 Post-doc. 연수 지원에 의해 수행된 연구결과이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.*, **40**, 178 (1982).
2. G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57 (1982).
3. G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986).
4. R. C. Dunn, *Chem. Rev.*, **99**, 2891 (1999).
5. S. Kirstein, *Current Opinion in Colloid Interface Sci.*, **4**, 256 (1999).
6. J. D. McNeill, D. B. O'Connor and P. F. Barbara, *J. Chem. Phys.*, **112**, 781 (2000).
7. Ch. Lienau, T. Elsaesser, "Ultrafast Physical Processes in Semiconductors", Semimetals, Vol. 67, Academic Press, Boston, p. 39 (2001).
8. D. W. Pohl (Ed.), "Near Field Optics", Daniel Courjon, NATO ASI Series E: Applied Sciences, in: *Proceedings of NATO Advance Research Workshop on NFO*, 26-28 October 1992, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1993).
9. J. P. Fillard, "Near field optics and nanoscopy", World Scientific, River Edge, NJ, (1996).
10. M. A. Paesler and P. J. Moyer, "Near-Field Optics Theory, Instrumentation, and Applications", John Wiley & Sons, New York, (1996).
11. E. Abbe, *J. Roy. Microsc. Soc.*, **2**, 300 (1882).
12. E. H. Synge, *Philos. Mag.*, **6**, 356 (1928).
13. E. Betzig, J. K. Trautman, T. D. Harris, J. S. Weiner and R. L. Kostelak, *Science*, **251**, 1468 (1991).
14. E. Betzig, P. L. Finn and J. S. Weiner, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2484 (1992).
15. R. Toledo-Crow, P. C. Yang, Y. Chen and M. Vaez-Iravani, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2957 (1992).
16. K. Karrai and R. D. Grober, *J. Electrochem. Soc.*, **66**, 1842 (1994).
17. K. Karrai and R. D. Grober, *Ultramicroscopy*, **61**, 197 (1995).
18. C. Blanc, B. Lavelle and G. Mankowski, *Corros. Sci.*, **39**, 495 (1997).
19. V. Guillaumin and G. Mankowski, *Corros. Sci.*, **41**, 421 (1999).
20. T. J. Warner, M. P. Schmidt, F. Sommer and D. Bellot, *Z. Metallkd.*, **86**, 494 (1995).
21. P. Schmutz and G. S. Frankel, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2295 (1998).
22. A. J. Bard, F.-R. F. Fan, J. Kwak and O. Lev, *Anal. Chem.*, **61**, 132 (1989).
23. M. A. Alodan and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L282 (1997).
24. M. A. Alodan and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1571 (1998).
25. M. Buechler, J. Kerimo, F. Guillaume and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3691 (2000).

26. T. Wilson, "Confocal Microscopy", Academic Press, London (1990).
27. F. Guillaume, J. Evju, T. L. Knutson and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, B262 (2003).
28. R. G. Buchheit, R. P. Grant, P. F. Hlava, B. McKenzie and G. L. Zender, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2621 (1997).
29. T. Knutson, F. Guillaume, W.-J. Lee, M. Alhosan and W. H. Smyrl, *Electrochim. Acta*, **48**, 3229 (2003).
30. D. K. Nordstrom and H. M. May, "The Environmental Chemistry of Aluminum", G. Sposito (Ed), CRC Press, Boca Raton, Florida, (1996).
31. G. Furrer, B. L. Phillips, K.-U. Ulrich, R. Poethig and W. H. Casey, *Science*, **297**, 2245 (2002).
32. E. Barcia, O. R. Mattos, N. Pebere and B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2825 (1993).
33. P. James, N. Casillas and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3853 (1996).
34. L. F. Garfias-Mesias and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2495 (1999).
35. C. J. Robinson, R. H. Payne and A. E. Bell, *J. Appl. Phys.*, **64**, 4646 (1988).
36. G. Shi, L. F. Garfias-Mesias and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2011 (1998).
37. F. Garfias-Mesias, M. Alodan, P. I. James and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **14**, 2005 (1998).
38. S.-Y. Chang, L. Liu and S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6739 (1994).
39. M. Kondo, K. Shinozaki, L. Bergstrom and N. Mizutani, *Langmuir*, **11**, 394 (1995).
40. J. Turkevich, P. C. Stevenson and J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.*, **11**, 55 (1951).
41. A. N. Shipway, E. Katz and I. Willner, *ChemPhysChem*, **1**, 18 (2000).
42. E. J. Bjerneld, F. Svedberg and M. Kaell, *Nano lett.*, **3**, 593 (2003).
43. J. W. P. Hsu, *Mat. Sci. & Eng. R*, **33**, 1 (2001).