

전기화학적 에칭에 의한 AFM용 텅스텐 탐침의 강성 제어

한규범^{1,2} · 이승제³ · 안효석^{3*}

¹로즈홀만공과대학교 물리광공학과 대학원, ²서울과학기술대학교 기계설계로봇공학과 대학원
³서울과학기술대학교 글로벌융합산업공학과 MSDE 전공

Effective Control of Stiffness of Tungsten Probe for AFM by Electrochemical Etching

Guebum Han^{1,2}, Seungje Lee³ and Hyo-Sok Ahn^{3*}

¹Graduate School, Dept. of Physics and Optical Engineering, Rose-Hulman Institute of Technology

²Graduate School, Dept. of Mechanical Design and Robot Engineering,
Seoul National University of Science & Technology

³Manufacturing System and Design Engineering Programme,
Seoul National University of Science & Technology

(Received May 11, 2014; Revised July 12, 2014; Accepted July 15, 2014)

Abstract – This paper presents a method of controlling the stiffness of a tungsten probe for an atomic force microscope (AFM) in order to provide high-quality phase contrast images in accordance with sample characteristics. While inducing sufficient deformation on sample surfaces with commercial Si or Si₃N₄ probes is difficult because of their low stiffness, a tungsten probe fabricated by electrochemical etching with appropriately high stiffness can generate relatively large elastic deformation without damaging sample surfaces. The fabrication of the tungsten probe involves two separate procedures. The first procedure involves immersing a tungsten wire with both ends bent parallel to the surface of an electrolyte and controlling the stiffness of the tungsten cantilever by decreasing its diameter using electrochemical etching in the direction of the central axis. The second procedure involves immersing the end of the etched tungsten cantilever in the direction perpendicular to the surface of the electrolyte and fabricating a tungsten tip with a tip radius of 20-50 nm via the necking phenomenon. The latter etching process applies pulse waves every 0.25 seconds to the manufactured tip to improve its yield. Finite element analysis (FEA) of the stiffness of the tungsten probe as a function of its diameter showed that the stiffness of the tungsten probes greatly varies from 56 N/m to 3501 N/m according to the cantilever diameters from 30 μm to 100 μm, respectively. Thus, the proposed etching method is effective for producing a tungsten probe having specific stiffness for optimal use with an AFM and certain samples.

Keywords – atomic force microscopy (원자력현미경), phase contrast image (위상차 영상), electrochemical etching (전기화학적 에칭), tungsten wire (텅스텐와이어), stiffness (강성)

1. 서 론

원자력현미경(AFM: atomic force microscope)은 탐침(probe)의 팁과 시료 표면 간의 원자간 작용력을 기

초하여 나노스케일의 해상도 이미지를 측정하거나 재료 및 표면의 특성을 분석하는데 효과적으로 이용되고 있다. 특히 원자력 현미경의 탭핑모드(tapping mode)에서는 스캔 중에 측정되는 위상차(phase contrast)정보로 구성된 위상차 영상(phase contrast image)을 제공한다. 위상차는 팁과 시료 표면 간의 작용력에 매우 민감하게 영향을 받기 때문에 위상차 이미지는 재료의 기계

*Corresponding author : hsahn@seoultech.ac.kr
Tel: +82-2-970-6307, Fax: +82-976-5173

적 성질(탄성계수, 점탄성을(댐핑(damping))) 및 팁과 시료 표면 사이에 작용하는 응착(모세관력, 표면에너지)과 관련된 정보를 제공한다[1-4]. 그러므로 위상차 영상은 국소적인 재료의 특성을 제공하는 유용한 표면 분석 도구이다[5].

Si나 Si₃N₄로 만들어진 탭핑모드용 상용 AFM탐침은 강성(stiffness: spring constant)이 10~80 N/m 사이이며, 이는 우수한 위상차 영상을 얻기 위한 충분한 탄성변형을 시료 표면에 유발할 수 없다. 이와 달리 텅스텐은 Si와 Si₃N₄에 비하여 높은 탄성계수를 가지므로 텅스텐으로 제작된 고강성 AFM용 탐침은 상용 탐침에 비해 충분한 탄성변형을 시편 표면에 유도할 수 있을 뿐만 아니라 팁과 시료 표면 사이에 작용하는 응착의 영향을 최소화하여 향상된 위상차 이미지를 얻을 수 있다[4]. 하지만 지나치게 강한 강성을 가진 텅스텐 탐침은 시료 표면에 과도한 접촉압력을 유발하여 소성변형을 일으켜 얻고자 하는 위상차 정보를 왜곡시키며, 탄성 변형만을 일으키는 적절한 댐핑 진폭영역을 제어하기 위해서는 AFM의 높은 분해능이 요구한다.

본 연구에서는 측정대상인 시료의 기계적 특성에 적합한 강성을 가진 AFM용 텅스텐 탐침을 2단계 공정을 거쳐 제작하고자 한다. 1단계에서는 100 μm직경의 텅스텐 와이어(wire)를 전해용액 표면에 평행하게 침지시켜 전 구간에서 와이어의 중심축 방향으로 일정하게 전기화학적 에칭(electrochemical etching)하여 캔틸레버(cantilever)의 강성을 조절하였으며, 2단계에서는 팁이 생성될 부분을 전해용액 표면에 수직으로 침지시켜 넥킹현상(necking phenomenon)에 의한 탐침을 제작하였다. 대부분의 전기화학적 에칭법을 이용한 텅스텐 탐침 제작에서는 에칭의 시작점부터 종료점까지 동일한 조건으로 에칭한다[6-8]. 하지만 본 연구에서는 후반부에 인가되는 펄스파(pulse wave)를 토크(toggle)하여 텅스텐 와이어의 직경이 작은 경우의 탐침 생산물을 향상시키고자 하였다. 탐침의 직경의 변화에 따른 강성의 변화는 유한요소해석(FEA: finite element analysis)을 통해 결정하였다.

2. 연구방법 및 내용

본 연구에는 텅스텐 탐침 제작을 위하여 Fig. 1에 제시된 전기화학적 에칭 시스템을 구성하였다. 마이크로프로세서(ATMEL 사, ATmega128)의 펄스 폭 변조(PWM: pulse width modulation)를 이용하여 생성된

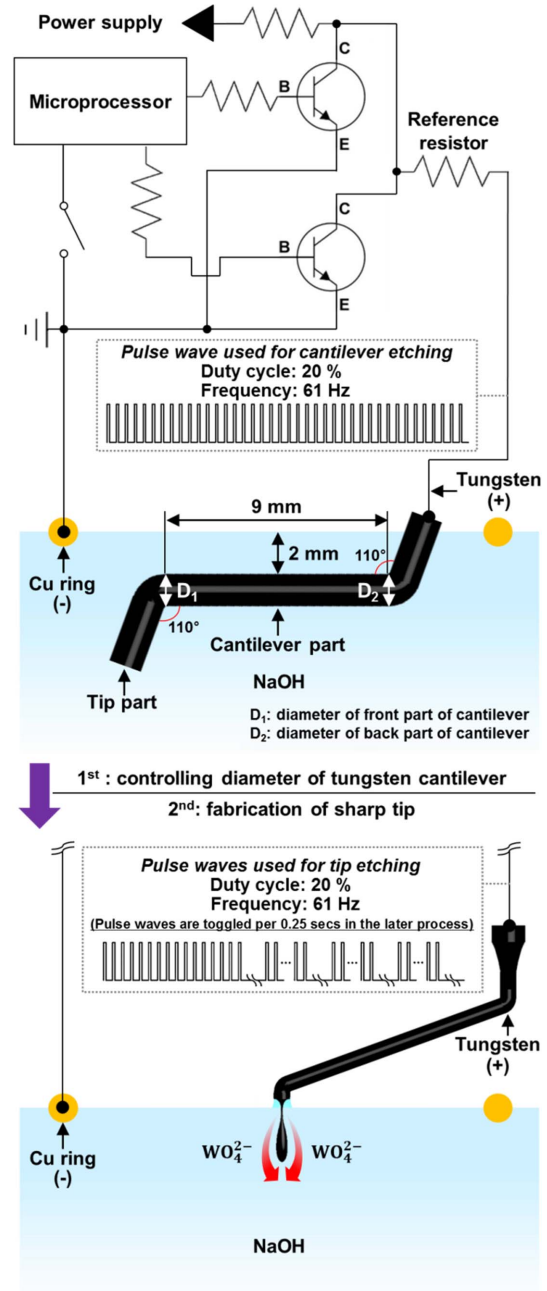
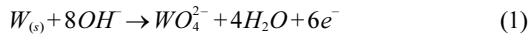


Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical etching system for fabrication of tungsten cantilevers with different diameters and tips.

펄스파가 전기화학적 에칭에 사용되었다. 전기화학적 에칭의 시작과 종료 시점은 기준 저항에서 일어나는 전압강하를 통해 모니터링 하였다. 음극전극으로 구리

를 사용하였고, 텅스텐은 양극전극으로 사용하였으며, 전해용액으로는 농도가 4 M인 NaOH를 사용하였다. 양극전극에서 일어나는 화학 반응은 아래 화학식 (1)과 같다.



위와 같은 조건으로 구성된 전기화학적 에칭 시스템에서 다양한 강성을 가지는 텅스텐 탐침이 2단계 공정을 거쳐 제작되었다. 1단계에서는 Fig. 1에서 제시된 바와 같이 100 μm 의 직경의 텅스텐 와이어의 양 끝단을 110°로 구부렸으며 텅스텐 캔틸레버가 될 부분 전체를 전해용액의 표면으로부터 2 mm침지 시킨 후 텅스텐 와이어를 에칭하여 직경을 제어하였다. 20% 듀티 사이클(duty cycle)을 가지며 61 Hz의 주파수를 가지는 펄스파가 양극전극에 인가되었으며, 8~28 V까지 4 V간격으로 인가전압에 변화를 주며 에칭을 실시하였다(Table 1).

인가전압과 전해용액의 농도는 참고문헌[6]에 제시한 사전 연구와 본 연구를 위한 스크리닝 시험을 통해 결정하였다. 인가전압에 따른 텅스텐 와이어 중심축 방향으로의 에칭 속도를 확인 하였으며 에칭된 와이어의 D₁와 D₂지점의 에칭 후 직경을 광학현미경(Motic 사, PSM 1000)을 이용하여 측정, 비교하였다. 2단계에서는 에칭하여 목표한 직경을 가지는 텅스텐 캔틸레버를 Fig. 1에 묘사된 것과 같이 전해용액 위로 옮긴 후 전해용액에 담겨있는 끝 부분을 추가 에칭하여 텅스텐 탐침의 선단부를 제작하였다. 이 경우엔 20% 듀티 사이클을 가지는 펄스파를 사용하였으며, 4~8 V까지 2 V간격으로 인가전압을 변화시켰다. 에칭 초반부에서는

Table 1. Conditions for electrochemical etching

Duty cycle		20%
NaOH concentration		4 M
For cantilever	Voltage	8~28 V with 4 V increment
	Frequency	61 Hz
	Immersion depth	2 mm from surface of electrolyte
For tip	Voltage	4~8 V with 2 V increment
	Frequency	61 Hz (In later process, pulse waves are toggled per 0.25 secs)
	Immersion depth	1.5 mm

61 Hz의 주파수를 가진 펄스파를 인가하다가 기준 저항에서 전압강하가 시작되는 에칭 후반부에서는 전압강하가 일어나지 않을 때까지 펄스파를 0.25초 마다 토글하며 인가함으로써 미세한 탐침을 제작하였다 (Table 1). 제작된 탐침은 전자현미경(SEM: scanning electron microscope)을 이용하여 확인하였다. 2단계를 걸쳐 제작된 9 mm의 캔틸레버 길이를 가지는 탐침은 추후에 상용 AFM에 적합하도록 1100 μm 의 캔틸레버 길이를 가지는 탐침으로 제작된다.

완성된 텅스텐 탐침의 강성은 FEA를 통해 결정하였다. 텅스텐 탐침 유한요소모델의 캔틸레버 길이는 1100 μm 로 일정하게 설정하였으며 캔틸레버의 직경은 20~100 μm 까지 20 μm 간격으로 모델링 하였다. 직경이 100 μm 인 탐침의 경우 Fig. 2에 보인 바와 같이 캔틸레버 부분은 35224(20 μm 직경일 때: 540개)의 hex요소로 팁 부분은 2017개(20 μm 직경일 때: 1276개)의 tetra 요소로 이루어져있다. 캔틸레버의 시작부는 고정조건을 적용하였으며 탐침의 선단부에는 z축 방향으로 0.5 μN 을 적용하였다. 탐침이 AFM에 장착 시 시료표면과 20°의 각도를 이루며 장착 되므로 Fig. 2에서 묘사한 바와 같이 캔틸레버와 xy평면이 이루는 각도를 20°로 설정한 상태에서 z방향으로의 변형량을 구하여 강성을 결정하는 데에 이용하였다. FEA에 사용된 텅스텐의 물성치는 Table 2에 제시되어 있다.

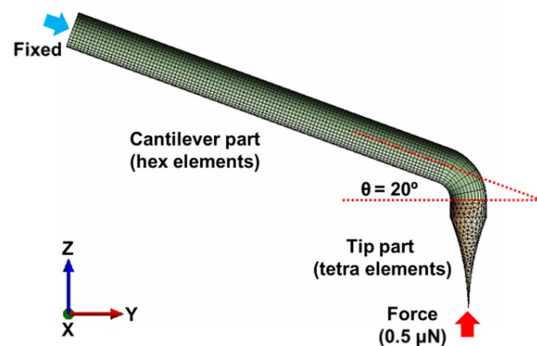


Fig. 2. Finite element model of tungsten probe with diameter of 100 μm .

Table 2. Material properties of tungsten used for FEA

Density	19300 kg/m ³
Young's modulus	400 GPa
Poisson's ratio	0.28

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 인가되는 전압과 에칭 소요시간에 따른 텅스텐 와이어의 직경 변화를 보여주고 있다. 인가 전압이 낮을 수록 텅스텐 와이어의 중심축 방향으로 진행되는 에칭 속도가 느려져 직경을 감소시키는데 걸리는 시간이 증가하였다. 각각의 인가전압에서는 에칭이 진행됨에 따라 직경의 감소 속도가 증가하였으며, 이는 텅스텐 와이어의 단위 면적당 화학반응 속도가 증가하기 때문이라고 생각된다.

인가전압이 낮고 에칭 시간이 길어질 수록 특정 시점에서 생성되는 캔틸레버의 평균 직경의 오차범위가 증가하였다. 가장 낮은 인가전압인 8 V가 가장 큰 오차 범위를 가졌으며, 가장 높은 인가전압인 28 V에서 가장 작은 오차범위를 가졌다. 하지만 인가전압과 에칭 시간과는 상관없이 두 지점D₁(앞 부분)과 D₂(뒷 부분)의 직경 측정값의 차이는 평균 2.5 μm이었으며, 두 지점의 거리가 9 mm인 것을 고려했을 때 매우 작은 차이므로 캔틸레버의 직경이 균일하게 에칭됨을 알 수 있다. 에칭 소요시간과 에칭한 캔틸레버의 평균 직경의 오차범위를 고려하였을 때, 가장 높은 전압인 28 V로 텅스텐 와이어를 에칭한 경우가 가장 효과적이었다. 하지만 28 V를 사용하여 38 μm이하 직경의 텅스텐 캔틸레버를 제작할 수는 있었으나, 에칭 속도가 빨라져 정확한 직경제어가 어려웠다. 그러므로 38 μm이하의 직경을 가지는 텅스텐 캔틸레버를 제작하고자 했을 때는 28 V에서 38 μm까지 에칭을 한 후 8 V로 인가전압을 낮추어 에칭하면 38 μm이하의 직경을 가

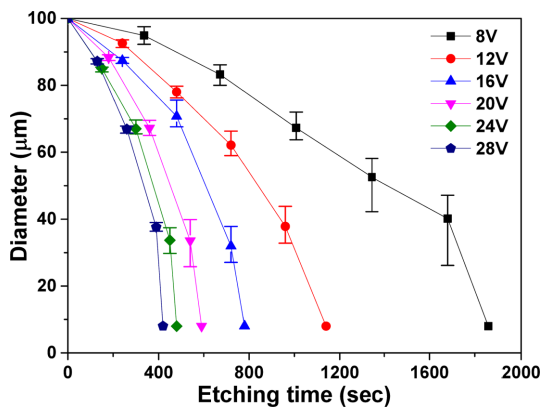
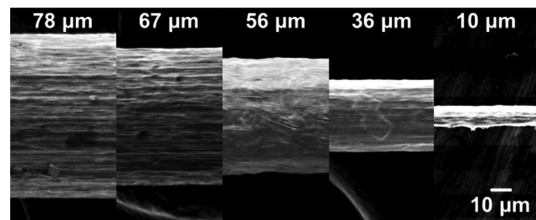


Fig. 3. Diameters of tungsten cantilevers as a function of time at different applied voltages plotted with average value of 10 test results at each point.

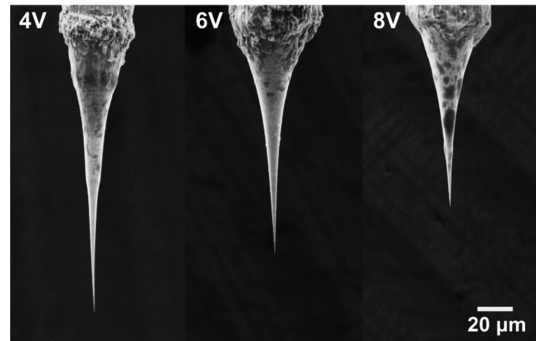
지는 텅스텐 캔틸레버를 효율적으로 제작할 수 있다.

본 연구에서 사용한 에칭 시스템과 에칭 조건에서 제작할 수 있는 최소의 캔틸레버 직경은 대략 8 μm 이었으며, 이보다 작은 직경에서는 캔틸레버의 앞 부분(D₁근처)이 먼저 떨어져 나가 탐침을 제작 할 수 없었다. Fig. 4(a)는 인가전압 28 V에서 전기화학적 에칭을 통하여 제작된 다양한 캔틸레버의 지름을 보여준다.

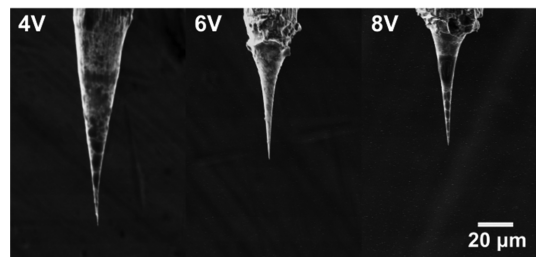
팁을 에칭하는 경우, 텅스텐 와이어와 전해용액의 표면장력에 의해 만들어진 메니스커스가 상단부로 갈수록 좁아지기 때문에 화학반응으로 생긴 WO₄²⁻의 농도가 상대적으로 높아져 화학 반응이 방해받게 된다. 또한 침지된 부분은 WO₄²⁻가 와이어의 표면을 따라 내려오면서 화학반응을 방해한다. 그 결과 Fig. 1에서



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. SEM images of (a) tungsten cantilevers fabricated at 28 V and tips fabricated with (b) 50-μm and (c) 30-μm diameter cantilevers at different voltages.

묘사한 것과 같이 전해용액의 표면 근처에서의 화학반응속도가 메니스커스의 상단부와 침지된 부분에서 일어나는 반응속도보다 빠르게 되어 넥킹현상이 발생하게 되며 하단부가 자중에 의해 떨어져 나가게 되면서 탐침이 형성 된다[6-8]. 반면 텅스텐 와이어의 중심축 방향으로 에칭하여 직경을 제어 할 때는 WO_4^{2-} 의 농도가 와이어 표면에 비교적 고르게 분포되어 직경이 균일하게 감소하였다. 캔틸레버의 직경이 50~100 μm 사이일 때는 에칭 후반부에 펄스파의 토글이 없이도 미세한 탐침을 비교적 수월하게 제작할 수 있었으나, 30 ~50 μm 사이의 직경에서는 펄스파의 토글을 사용했을 때 생산율이 현저히 상승하였다. 이는 하단부가 자중에 의해 떨어져 나가는 시점을 정확히 모니터링하여 에칭이 종료되고 동시에 탐침의 끝 단이 순간적으로 추가 에칭되어 선단부 반경이 커지는 것을 방지해 주었기 때문이다. Fig. 4(b)와 (c)은 100 μm 의 직경을 가지는 텅스텐 와이어를 에칭하여 각각 50 μm 와 30 μm 의 직경을 가지는 텅스텐 캔틸레버를 제작한 후(1

단계) 4~8 V까지 2 V간격으로 증가시키며 각 전압에서 제작된 텅스텐 탐침을 보여준다(2단계). 두 직경 모두 4 V로 에칭한 경우 테이퍼의 길이(50 μm 경우: 160.7 μm , 30 μm 경우: 113.2 μm)가 가장 긴 형상을 얻었으며, 가장 높은 전압인 8 V로 갈수록 테이퍼의 길이(50 μm 경우: 101.8 μm , 30 μm 경우: 68.9 μm)가 짧아지는 경향을 보였다. 직경이 30 μm 이하인 캔틸레버에 탐침을 제작 시에는 에칭이 매우 급격하게 일어나 제작이 어려웠으므로 본 연구에서 사용한 에칭 시스템과 조건에서는 30 μm 가 탐침을 제작 할 수 있는 최소의 직경인 것으로 결론지었다.

FEA를 통해 결정한 캔틸레버의 직경에 따른 강성의 변화를 Fig. 5에 제시하였다. 100 μm 의 캔틸레버 직경을 가지는 탐침의 강성은 3501 N/m로 가장 높았으며, 탐침 제작이 가능한 최소 직경인 30 μm 일 때의 강성은 56 N/m이었다. 캔틸레버의 직경이 감소할 수록 단면 2차 모멘트도 감소하기 때문에 강성이 감소하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 2단계에 걸친 전기화학적 에칭 가공 방법을 통해 AFM용 텅스텐 탐침의 캔틸레버의 강성을 제어하고 팁부분을 미세하게 제작하였다. 1단계에는 텅스텐 와이어를 전해용액 표면에 평행하도록 침지시켜 직경을 제어하는 공정으로 100 μm 직경의 텅스텐 캔틸레버를 전기화학적 에칭을 통해 8 μm 직경까지 제어할 수 있었다. 2단계에는 텅스텐 와이어를 전해용액 표면에 수직하도록 침지시켜 팁의 선단부 반경을 나노미터 수준으로 제작하는 공정으로 반경이 20~50 nm 사이인 팁을 제작하였다. 직경이 30~50 μm 인 텅스텐 캔틸레버에 미세한 팁을 제작할 때는 에칭 후반부에 0.25 초마다 펄스파를 토글시키는 것이 효과적이었다.

본 연구에서 제시한 2단계 공정을 통해 제작 될 길이가 1100 μm 인 텅스텐 탐침의 강성은 기존 Si나 Si_3N_4 상용탐침의 강성 범위(10~80 N/m)에 비해 현저히 큰 강성 범위(56~3501 N/m)를 가지므로 다양한 시료에 대해 탭핑모드로 측정을 하여 향상된 위상차 영상을 획득하는 데에 기여 할 것이다.

Acknowledgement

본 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구 지원 비로 수행되었습니다.

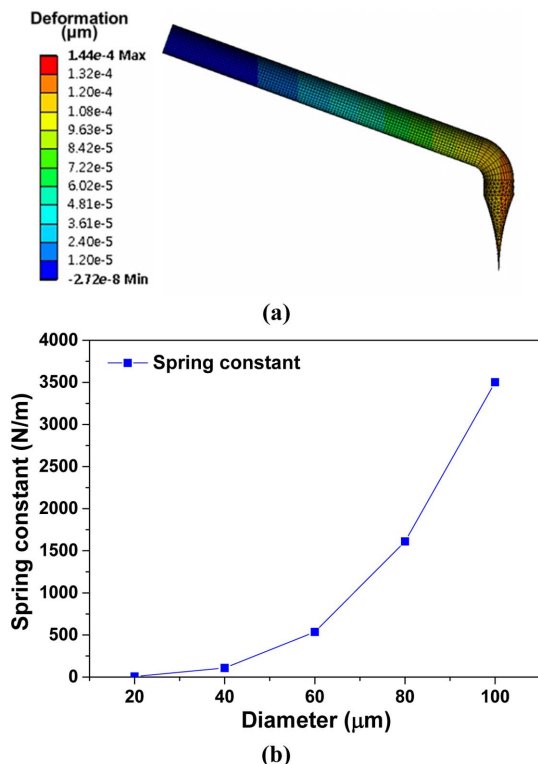


Fig. 5. (a) Deformation of tungsten probe with diameter of 100 μm in direction of z axis and (b) spring constants of tungsten probes as a function of diameters by FEA.

References

- [1] Anczukowski, B., Krüger, D., Fuchs, H., "Cantilever dynamics in quasinoncontact force microscopy: Spectroscopic aspects", *Phys. Rev. B.*, Vol. 53, No. 23, 1996. (15485-15488)
- [2] Winkler, R. G., Spatz, J. P., Sheiko, S., Moller, M., Reineker, P., Marti, O., "Imaging material properties by resonant tapping-force microscopy: A model investigation", *Phys. Rev. B.*, Vol. 54, No. 12, 1996. (8908-8912)
- [3] Magonov, S. N., Elings, V., Whangbo, M. -H., "Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy", *Surf. Sci. Lett.*, Vol. 375, No. 2, 1997. (L385-L391).
- [4] Ahn, H.-S., Chizhik, S. A., Dubravin, A. M., Kazachenko, V. P., Popov, V. V., "Application of phase contrast imaging atomic force microscopy to tribofilms on DLC coatings", *Wear*, Vol. 249, No. 7, 2001. (617-625)
- [5] Bar, G., Brandsch, R., Bruch, M., Delineau, L., Whangbo, M.-H., "Examination of the relationship between phase shift and energy dissipation in tapping mode atomic force microscopy by frequency-sweep and force-probe measurements", *Surf. Sci. Lett.*, Vol. 444, No. 1, 2000. (L11-L16)
- [6] Han, G.-B., Jang, H., Ahn, H.-S., "Fabrication of Tungsten Probe Tips for AFM using Electrochemical Etching", *J.Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng.*, Vol. 29, No.4, 2013. (213-217)
- [7] Ju, B.-F., Chen, Y.-L., Fu, M., Chen, Y., Yang, Y., "Systematic study of electropolishing technique for improving the quality and production reproducibility of tungsten STM probe", *Sens. Actuators, A.*, Vol. 155, No. 1, 2009. (136-144)
- [8] Kulakov, M., Luzinov, I., Kornev, K. G., "Capillary and Surface Effects in the Formation of Nanosharp Tungsten Tips", *Langmuir*, Vol. 25, No. 8, 2009. (4462-4468)