전기화학적 에칭법을 이용한 AFM용 텅스텐 탐침 제작에 관한 연구

한규범 · 장현아 · 안효석[†]

서울과학기술대학교 기술경영융합대학 MSDE 전공

Fabrication of Tungsten Probe Tips for AFM using Electrochemical Etching

Gue-Bum Han, Hyuna Jang and Hyo-Sok Ahn[†]

Dept. of Manufacturing System and Design Engineering, Seoul National University of Science & Technology
(Received April 28, 2013 ; Revised May 31, 2013 ; Accepted June 1, 2013)

Abstract – As commercial atomic force microscopy (AFM) probes made of Si and Si₃N₄ have low stiffness, it is difficult to induce sufficient elastic deformation on the surface of a specimen in a tapping mode. Therefore, high-quality phase contrast images can not be obtained. On the other hand, a tungsten AFM probe has relatively higher stiffness than a commercial AFM probe. Accordingly, it is expected to provide an enhanced phase contrast image, which is an effective tool for achieving a better understanding of the micromechanical properties of worn surfaces and wear mechanisms. In this study, an electrochemical etching method was optimized to fabricate tungsten probe tips for an AFM. Electrochemical etching was performed by applying pulse waves with a 20% duty cycle at various voltages instead of only a DC voltage, which has been commonly used.

Keywords – pulse width modulation (펄스 폭 변조), atomic force microscopy (원자력현미경), duty cycle (듀티사이클), electrochemical etching (전기화학적 에칭), tungsten wire (텅스텐 와이어)

1. 서 론

원자력현미경(AFM)에서 사용되고 있는 상용 탐침(probe tip)은 강성(stiffness)이 낮은 Si나 Si₃N₄를 사용하고 있다. 이러한 탐침은 시편 표면을 높은 압력으로 탭핑(tapping)할 수 없으므로 시편 표면 층의 탄성변형을 충분히 유도 할 수 없어 좋은 위상차 영상(phase contrast image)을 얻기 힘들다. 반면에 텅스텐은 Si, Si₃N₄에 비하여 상대적으로 높은 탄성계수를 가지고 있어 더 우수한 강성을 보인다. 따라서 텅스텐으로 제작된 탐침은 상용 탐침보다 시편에 충분한 탄성변형을 유

도하므로 향상된 위상차 영상을 얻을 수 있다. 이러한 위상차 영상은 마모면의 특성과 마모 메커니즘을 이해하는데 많은 기여를 할 수 있다[1].

미세탐침을 제작하기 위한 대표적인 가공방법으로는 기계적인 가공법과 전기화학적 에칭법 등이 있다. 연삭, 전단 등이 이용되는 기계적인 가공법은 공정이 단순한 대신에 재현성이 떨어지고 미세탐침의 끝을 정밀하게 형성할 수 없는 단점을 가지고 있다[2]. 반면 Muller에 의하여 고안된 전기화학적 에칭법은 대량생산에 용이할 뿐 만 아니라 정밀도가 우수한 장점을 가지고 있다[3].

본 연구에서는 AFM용 텅스텐 탐침을 제작하기 위해 전기화학적 에칭을 하였다. DC 전원을 이용한 전기화학적 에칭법에 대한 연구는 많이 이루어 졌으나[4-6] 고정된 인가 전압에서 단지 펄스 폭만을 조절하여 전기화학적 에칭법을 시도한 연구[7]이외에 펄스 폭과 다

[†] Author : hsahn@seoultech.ac.kr

© 이 논문은 한국윤활학회 2013년도 춘계 학술대회 (2013.4.26 서울테크노파크) 발표논문임.

Fig. 1. Preparation of stepped wires for vertical placement of tungsten wires in electrolyte: (a) fabricated holders (b) stepped structure to bend tungsten wires (c) block to press wires.

른 인자의 변화에 따른 전기화학적 에칭법을 시도한 연구는 상대적으로 미흡하다. 본 연구에서는 AFM용 텅스텐 탐침을 제작하기 위해 사전 실험을 통해 결정된 20% duty cycle, 주파수 61 Hz에서 인가 전압을 조절하며 최적의 조건으로 더욱 미세한 탐침을 제작하고, 동시에 생산율을 향상시키고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. 계단 모양의 텅스텐와이어 제작

본 실험에서는 AFM용 상용 탐침과 유사한 형태의 탐침을 제작하기 위해 직경이 100 μm 인 텅스텐 와이어를 직각으로 구부린 후 구부러진 끝단부를 전기화학적으로 에칭하였다. 텅스텐 와이어의 끝단부를 정확하게 직각으로 구부린 후 용액에 수직으로 침지시키기 위하여 Fig. 1과 같이 Si 웨이퍼를 식각하여 깊이 50 μm , 피치 3 mm 인 패턴을 가진 구조물을 Fig. 1에 보인 바와 같이 제작하여 사용하였다.

2-2. 전기화학적 에칭

Fig. 2는 본 연구에 사용한 전기화학적 에칭 시스템의 구성도이다. ATmega128의 PWM(Pulse Width Modulation)을 이용하여 Fig. 3에서 묘사하고 있는 duty cycle(펄스 지속시간÷주기)에 변화를 주며 사전 실험을 진행한 결과로부터 20% duty cycle에서 탐침

Fig. 2. Schematic diagram of etching system.

Fig. 3. Schematic diagram of duty cycle.

의 생산율이 가장 높은 것으로 확인되어 duty cycle을 20%로 고정한 후 전압에 변화를 주며 실험을 진행하였다.

전기화학적 에칭의 시작과 종료 시점을 알기 위해 reference resistor에서 일어나는 전압 강하를 오실로스코프로 측정하였다. 반응에 참여하지 않고 전자를 공급해주는 음극전극으로 구리를 사용하였으며 전해액으로는 NaOH 수용액을 사용하였다. 사전 실험에서 NaOH 수용액 농도를 2 M에서 8 M까지 변화 시키면서 실험을 하였고 그 결과 4 M에서 에칭 시간과 탐침의 생산율을 고려했을 때 가장 좋은 결과를 보여주었으므로 4 M로 전해액 농도를 고정하여 실험을 진행하였다. 전기화학적 에칭에서 텅스텐 전극의 화학반응식은 다음 식 (1)과 같다.

또한 주파수를 61 Hz부터 78123 Hz까지 변화시켜본 결과 낮은 주파수에서 duty cycle의 영향을 가장 잘 볼 수 있었기 때문에 ATmega128의 내부 클럭을 사용하여 설정 가능한 가장 낮은 주파수인 61 Hz를 선택하였다. 그러므로 본 연구에서는 기본실험을 통해 결정된 조건(Table 1)들을 사용하였으며 특히 전압을 2 V~16 V 까지 2 V 간격으로 변화를 주며 에칭을 실시

Table 1. Experiment parameters

Immersion depth	2.5 mm
Duty cycle	20 %
Frequency	61 Hz
NaOH concentration	4 M
Applied voltage	2~16 V with 2 V step

Fig. 4. Taper length and radius of curvature of tip (R : radius of curvature, L : taper length).

하여 전압에 따른 텅스텐 탐침의 테이퍼 길이 변화와 탐침 반경의 변화 경향을 Fig. 4에 도식화된 방법으로 분석하였다. 광학 현미경(Motic 사, PSM 1000)을 사용하여 에칭이 완료된 탐침을 일차적으로 확인하였으며 확인된 탐침 중에 반경이 수 나노미터 이내가 될 것으로 예상되는 탐침을 선정한 후 전계방사형 전자현미경(FE-SEM)을 이용하여 탐침의 반경을 확인하였다.

3. 실험결과

전기화학적 에칭 진행 중 각각 다른 시간에 탐침의 에칭된 정도를 광학현미경을 이용하여 확인함으로써 전기화학적 에칭의 진행과정을 관찰하였다. Fig. 5는 광학현미경으로 확인된 탐침의 에칭 진행과정이다. NaOH 용액에 침지되는 텅스텐 와이어는 에칭 진행 중에 anode로 역할 하게 되고 텅스텐 와이어와 NaOH 수용액이 반응하게 됨으로써 NaWO_4 가 생기게 된다. NaWO_4 는 무게에 의하여 아래쪽으로 이동하게 되고 텅스텐 와이어의 표면에 코팅 면을 형성하게 되어 에칭의 진행을 저해한다[8]. 또한 메니스커스는 상단부로 갈수록 좁아지기 때문에 NaWO_4 의 농도가 상대적으로 높아져 에칭이 방해된다. 결과적으로 용액과 공기가 접촉하는 표면 근처에서의 반응속도가 침지된 부분과 메니스커스의 상단부의 반응속도보다 빠르게 되어 necking 현상이 발생하게 된다. Fig. 6은 necking

Fig. 5. Optical images of the tungsten wire at different times during the electrochemical etching. **Fig. 6. Schematic view of necking phenomena of tungsten wire during electrochemical etching.** **Fig. 7. Production rate and taper length of the tip at various voltages (20% duty cycle, 61 Hz, and 4 M NaOH).**

현상을 나타내는 개략도이다. 그러므로 necking 현상이 진행되는 지점의 지름은 지속적으로 감소하게 되고 결국 하단부가 자중에 의해 떨어져 나가게 된다. 하단부가 자중에 의해 떨어져 나간 순간이 전기화학적 에칭의 종료 시점을 의미하며 오실로스코프를 통해 종료 시점이 확인 되는 즉시 에칭을 중단하여 더 이상 팁의 끝단부에 에칭이 일어나지 않도록 해야 미세한 형상의 팁을 얻을 수 있었다.

Fig. 7은 NaOH 4 M에서 텅스텐 와이어를 2.5 mm 깊이로 침지시킨 후 전압을 2 V~16 V 까지 2 V 간

Fig. 8. Production time of tip at various voltages (20% duty cycle, 61 Hz, and 4 M NaOH).

Fig. 9. SEM images of tungsten tips: (a), (c), and (e) are low magnification images; and (b), (d), and (f) are higher magnification images (at 4 V, 8 V, and 12 V respectively).

격으로 증가시키며 각 전압에서 에칭한 텅스텐 와이어의 테이퍼 길이와 생산율의 변화를 보여주고 있다. 4 V로 에칭 한 경우 테이퍼의 길이가 가장 긴 형상을 얻었으며, 전압을 증가시킬수록 테이퍼의 길이가 짧아지는 경향을 보였다. 생산율은 전압이 상승함에 따라 낮아졌으며 4 V~12 V 범위에서 70% 이상으로 비교적 높게 나타났다. Fig. 8은 각 전압에서 텅스텐 와이

어를 전기화학적 에칭을 완료하는데 걸리는 소요시간을 나타낸다. 6 V~16 V에서는 10분 이내에 탐침을 제작할 수 있었지만, 4 V에서는 소요시간이 급격하게 증가하여 18분까지 소요되었다. 특히 2 V의 경우 25분 정도 에칭을 했음에도 불구하고 거의 에칭이 진행되지 않았으므로 본 실험에서 사용한 에칭 시스템에서 4 V가 에칭을 진행할 수 있는 최소의 전압인 것으로 결론지을 수 있었다. 또한 전압이 낮아 질수록 에칭을 완료하는데 걸리는 소요시간이 증가하였다.

Fig. 9은 FE-SEM을 이용하여 에칭을 완료한 탐침을 촬영한 사진이다. (a), (c), (e)는 각각 4 V, 8 V 그리고 12 V에서 에칭한 팁을 저배율에서 촬영한 사진이며 (b), (d), (f)는 각각을 고배율로 확대하여 촬영한 사진이다. 인가하는 전압이 낮아질수록 테이퍼의 길이가 길어지는 것을 관찰 할 수 있었다. 또한 사용한 전체 전압 범위 내에서 에칭된 팁의 반경은 10~50 nm 로 측정되었으며 AFM용 탐침으로 사용하기에 적절하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 AFM용 탐침으로 활용 할 수 있는 탐침을 제조하기 위해 전기화학적 에칭법을 이용하여 텅스텐 와이어를 에칭하였다. duty cycle을 20%로 고정 한 후 전압에 변화를 주며 시행한 전기화학적 에칭이 텅스텐 탐침의 테이퍼 길이 및 상단부분 반경에 미치는 영향을 분석하였다.

긴 테이퍼 형태의 팁을 제작할 경우에는 8 V가 가장 적합하였고, 반면 짧은 테이퍼 형태의 팁을 제작할 경우에는 생산율과 편차범위를 고려하여 12 V가 가장 적합하다는 결과를 얻었다. 4 V로 전기화학적 에칭을 했을 경우, 가장 높은 생산율을 보였으나 6 V~16 V를 인가 했을 때보다 에칭 소요시간이 현저히 증가하여 효율적인 팁 제작방법으로는 부적합하였다. 또한, 인가 전압이 높을 수록 생산시간의 진폭 범위가 작아지는 경향을 보였다. Duty cycle을 20%로 설정함으로써 향상된 생산율과 전압변화에 따른 테이퍼 길이의 제어는 AFM용 텅스텐 탐침 제작에 있어서 본 연구결과가 효과적으로 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 서울과학기술대학교 교내 학술연구 지원비로 수행되었습니다.

References

1. H. S. Ahn, S. A. Chizhik, A.M. Dubravin, V. P. Kazachenko, and V. V. Popov, "Application of Phase Contrast Imaging Atomic Force Microscopy to Tribofilms on DLC Coatings," *Wear*, Vol. 249, pp. 617-625, 2002.
2. G. Binnig and H. Rohrer, "Scanning Tunneling Microscopy," *Helv. Phys. Acta*, Vol. 55, pp. 726-735, 1982.
3. E. W. Muller and T. T. Tsong, *Field Ion Microscopy*, Elsevier, New York, 1968.
4. D. I. Kim and H. S. Ahn, "Etching voltage control technique for electrochemical fabrication of scanning probe microscope tips," *Rev. Sci. Instrum.* Vol. 73, pp. 1337-1339, 2002.
5. C. S. Kim, D. H. Kim, M. J. Park, D. Y. Jang, S. H. Ahn, D. C. Han, "Fabrication and Evaluation of Electron Beam Tip for Field Emission," *Proceedings of the KSME Spring conference*, pp. 224-228, 2007.
6. Y. Ge, W. Zhang, Y. L. Chen, C. Jin and B. F. Ju, "A Reproducible Electropolishing Technique to Customize Tungsten SPM Probe: From Mathematical Modeling to Realization," *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 213, pp. 11-19, 2013.
7. B. F. Ju, Y. L. Chen, M. Fu, Y. Chen and Y. Yang, "Systematic Study of Electropolishing Technique for Improving the Quality and Production Reproducibility of Tungsten STM Probe," *Sensors and Actuators A*, Vol. 155, pp. 136-144, 2009.
8. H. J. Oh, D. Y. Chang, S. O. Kang, "Fabrication of Ultra-sharp Tungsten Tip using Electrochemical Etching System," *proceedings of the KSMTE spring conference*, pp. 449-452, 2001.