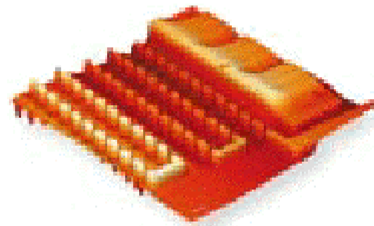
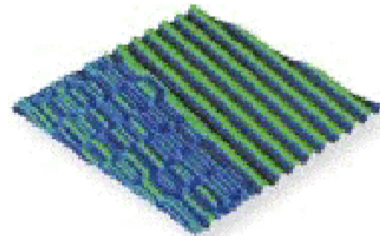
SPM

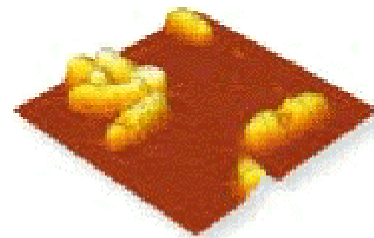
Scanning Probe Microscopy



Semiconductors



Data Storage



Life Sciences

Surface Sciences

By :

Sang-il Park

Jaewan Hong

and Younggil Nho

in **PSIA**

SPM[1]은 Scanning Probe Microscope 의 약자로서 물질의 표면특성을 원자 단위까지 측정할 수 있는 새로운 개념의 현미경을 총칭하는 말이다. 우리나라에서는 원자현미경이라고 불리워진다. 원자는 너무 작아서(0.1-0.5nm) 아무리 좋은 현미경로도 볼 수 없다는 기존의 통념을 깨뜨린 원자현미경은 제 1 세대인 광학현미경과 제 2 세대인 전자현미경 다음의 제 3 세대 현미경으로 자리 잡아가고 있다. 광학현미경의 배율이 최고 수천 배, 전자현미경(SEM)의 배율이 최고 수십 만 배인데 비해 원자현미경의 배율은 최고 수천만 배로서, 개개의 원자를 관찰할 수 있다. 투과식 전자 현미경인 TEM 도 수평방향의 분해능은 원자단위이나 수직 방향의 분해능은 훨씬 떨어져 개개의 원자를 관찰할 수는 없다. 원자현미경의 수직방향의 분해능은 수평 방향보다 더욱 좋아서 원자지름의 수십 분의 일(0.01nm)까지도 측정해낼 수 있다.

SPM 에는 원자현미경 계열 중 처음으로 등장한 STM[2](Scanning Tunneling Microscope), 부도체 시료의 측정을 가능케 한 AFM[3] (Atomic Force Microscope), 물질의 형상이외에 다른 특성들을 측정할 수 있는 MFM(Magnetic Force Microscope), LFM(lateral Force Microscope), FMM(Force Modulation Microscope), EFM(Electrostatic Force Microscope), SCM(Scanning Capacitance Microscope) 그리고 EC-SPM(Electrochemistry SPM) 등이 있다. 이러한 원자현미경 외에도 물질의 광학적 특성을 빛의 파장 보다 훨씬 작은 분해능(~50nm)으로 알아내는 NSOM(Near-field Scanning Optical Microscope)[4], 시료 표면의 온도분포를 재는 SThM(Scanning Thermal Microscope)[5] 등의 원자현미경이 있는데 아직은 널리 사용되고 있지 않으나 앞으로 발전, 응용 가능성이 많다.

현재 원자현미경은 주로 연구용과 산업용 분석, 측정기기로 쓰이고 있다. 연마된 광학 렌즈나 증착막의 두께 및 굴곡도 측정에서부터 천연 광석의 표면분석에 이르기까지 종래 보다 더 작은 단위로 측정하려는 모든 곳에 활용되고 있다. 산업용으로는 반도체의 표면 계측, defect 분석, 콤팩트 디스크, 자기 디스크나 광 자기 디스크 등에 쓰인 비트(bit)의 모양새 조사 등에 쓰이고 있으며 최근 큰 성장을 보이고 있는 FPD(Flat Panel Display)의 제조 공정 분석 장비로도 활용되고 있다. 특히 미국 SIA(Semiconductor Industry Association)에서 발행하는 National Technology Roadmap 에 발표되어 있듯이 반도체 산업에서는 원자현미경을 차세대 정밀 계측 장비로 인정하기에 이르렀다. 원자현미경은 진공 상태나 대기중 뿐 아니라 액체 내에서도 작동하므로 살아있는 세포내의 구조나 세포 분열 등을 관찰할 수 있다. 전자현미경이 진공 상태에서만 가능하다는 것을 감안하면 원자현미경의 응용범위가 대단히 넓다고 할 수 있다. 원자현미경은 관찰, 측정에 그치지 않고 초소형 로보트의 기능도 할 수 있어서 나노리쏘그라피(Nanolithography ; 사진묘사), 나노머시닝(Nanomachining ; 절삭), 나아가 분자의 합성 등의 연구에 사용되고 있다.

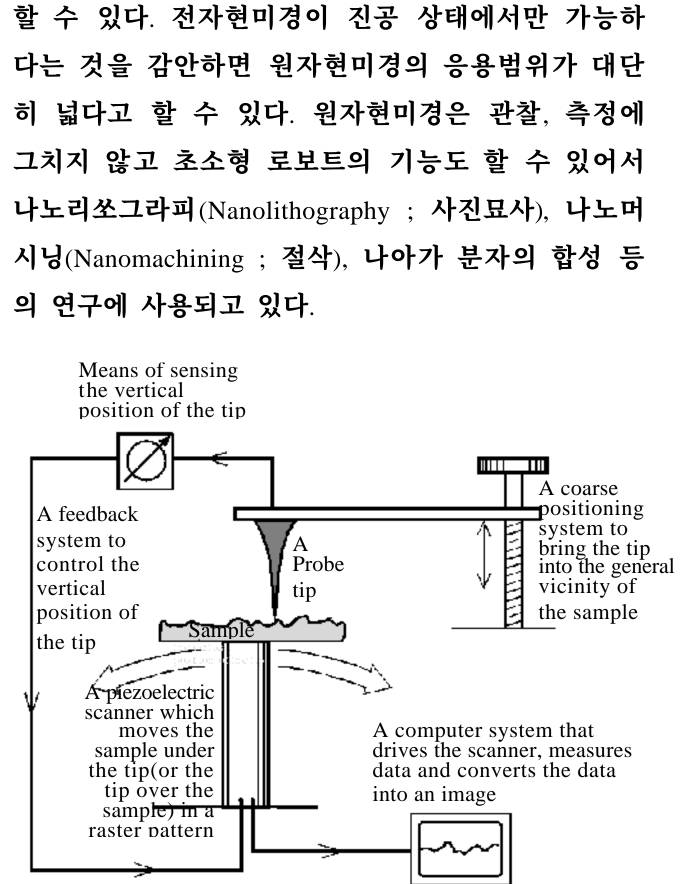


그림 1. SPM 의 일반적인 구조도

SPM 의 응용분야

- 표면 물리학
- 반도체의 표면계측
- 분자생물학
- 전기화학
- 재료공학
- 기타 표면 분석

STM(Scanning Tunneling Microscope): 최초의 원자현미경

원자현미경계열 현미경중 처음으로 등장한 STM 의 기본 원리는 아주 간단하다. 가느다란 텅스텐 선을 전기 화학적으로 식각 시키면 그 끝이 아주 뾰족하게 되어 맨 끝에는 원자 몇 개만이 있게 된다. 이처럼 예리한 바늘을 고온에서 강한 전기장으로 더욱 예민하게 하고 부식 중에 생긴 산화막을 없애면 훌륭한 STM 탐침(探針)이 된다. 이러한 탐침을 전도체인 시료 표면에 원자 한 두개 크기의 간격(~0.5nm)으로 가까이 접근시키면 비록 두개의 도체가 떨어져 있지만 그 간격이 아주 작아서 양단간에 적당한 전압을 걸어주면 전자가 에너지벽을 뚫고 지나가 전류가 흐르는 양자역학적 터널링(Tunneling) 현상이 일어난다.(그림 2 참조) 이는 마치 우리가 땅바닥의 작은 틈새를 뛰어넘을 수 있는 것과 비슷한 이치이다. 이 틈새가 점점 멀어지면 뛰어넘을 수 있는 확률이 급격히 낮아지는 것과 마찬가지로 STM 의 탐침과 시료 간격이 멀어지면 전자의 터널링 확률이 급격히 낮아져 전류가 급격히 줄어든다. STM 의 탐침은 피에조 세라믹으로 만들어진 구동기(scanner)에 의해 상하, 좌우, 전후로 움직여지며, 이 구동장치는 0.01nm 이상의 정밀도를 가지고 있다. 탐침을 통해 흐르는 전류가 일정한 값이 되도록 탐침의 높이를 조정하면서 좌우, 전후로 주사(走査)해 가면 탐침이 시료 위를 저공 비행하듯이 따라가게 된다. 이 때 각 지점에서 탐침을 상하로 움직여준 값을 기록하여 얻어진 수치를 컴퓨터 화면에 밝기로 나타내면 시료의 지형을 나타내는 사진이 된다. 일단 이 사진이 얻어지면 위에서 본 형상뿐 아니라 각 부분의 굴곡도는 물론 단면도, 입체도 및 각종 통계자료를 얻을 수 있다.

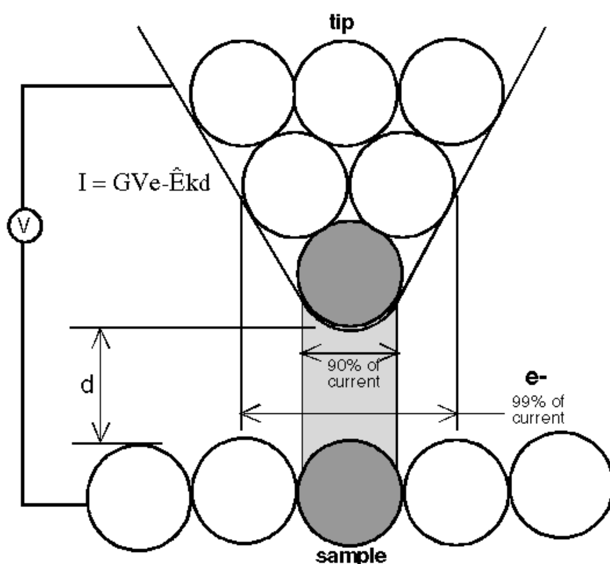


그림 2. STM 의 원리 구조도

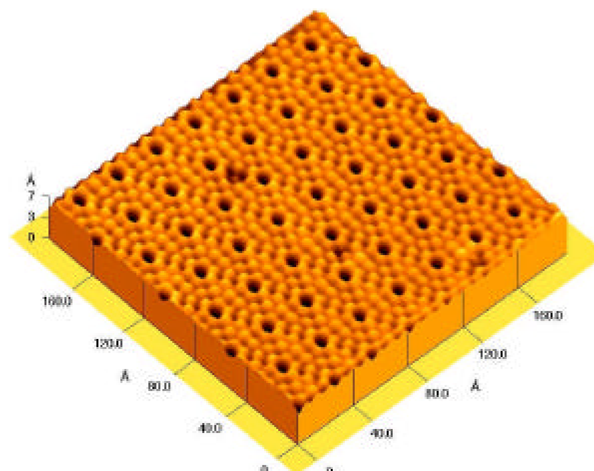


그림 3. 실리콘 (111) 표면을 STM 으로 찍은 사진. 규칙적으로 배열된 흰 공과 같이 보이는 것들이 실리콘 원자 하나 하나이다. 표면 에너지를 낮추기 위해 원자들이 스스로 7 x 7 형태로 재구성되어 있다. 왼쪽 가운데 부근에 원자하나가 없어진 것을 볼 수 있다. (15 x 15 nm)

AFM(Atomic Force Microscope): 가장 보편적인 원자현미경

STM 의 가장 큰 결점은 전기적으로 부도체인 시료는 볼 수 없다는 것인데, 이를 해결하여 원자현미경을 한층 유용하게 만든 것이 AFM 이다. AFM 에서는 텅스텐으로 만든 바늘 대신에 마이크로머시닝으로 제조된 캔틸레버(Cantilever)[6]라고 불리는 작은 막대를 쓴다. 캔틸레버는 길이가 100μm, 폭 10μm, 두께 1μm 로서 아주 작아 미세한 힘에 의해서도 아래위로 쉽게 휘어지도록 만들어졌다. 또한 캔틸레버 끝 부분에는 뾰족한 바늘이 달려 있으며, 이 바늘의 끝은 STM 의 탐침처럼 원자 몇 개 정도의 크기로 매우 첨예하다. 이 탐침을 시료 표면에 접근시키면 탐침 끝의 원자와 시료표면의 원자 사이에 서로의 간격에 따라 끌어당기거나(인력) 밀치는 힘(척력)이 작용한다.(그림 4 참조)

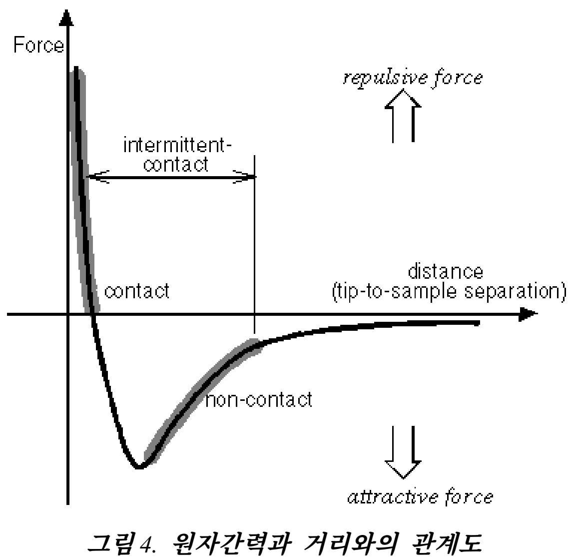


그림 4. 원자간력과 거리와의 관계도

Contact mode 의 AFM 에서는 척력을 사용하는데 그 힘의 크기는 1 –10 nN 정도로 아주 미세하지만 캔틸레버 역시 아주 민감하므로 그 힘에 의해 휘어지게 된다. 이 캔틸레버가 아래위로 휘는 것을 측정하기 위하여 레이저 광선을 캔틸레버에 비추고 캔틸레버 윗면에서 반사된 광선의 각도를 포토다이오드(Photodiode)를 사용하여 측정한다. 이렇게 하면 바늘 끝이 0.01nm 정도로 미세하게 움직이는 것까지 측정해낼 수 있다. 바늘 끝의 움직임을 구동기에 역되먹임(feedback)하여 AFM 의 캔틸레버가 일정하게 휘도록 유지시키면 탐침 끝과 시료사이의 간격도 일정해지므로 STM 의 경우에서와 같이 시료의 형상을 측정해낼 수 있다. Non-contact mode 의 AFM 에서는 원자사이의 인력을 사용하는데 그 힘의 크기는 0.1- 0.01 nN 정도로 시료에 인가하는 힘이 contact mode 에 비해 훨씬 작아 손상되기 쉬운 부드러운 시료를 측정하는데 적합하다. 원자간 인력의 크기가 너무 작아 캔틸레버가 휘는 각도를 직접 잴 수가 없기 때문에 non-contact mode 에서는 캔틸레버를 고유진동수 부근에서 기계적으로 진동 시킨다. 시료표면에 다가가면 원자간의 인력에 의해 고유진동수가 변하게 되어 진폭과 위상에 변화가 생기고 그 변화를 lock-in amp 로 측정한다. 원자간에 상호 작용하는 힘은 시료의 전기적 성질에 관계없이 항상 존재하므로 도체나 부도체 모두를 높은 분해능으로 관찰 할 수 있다.

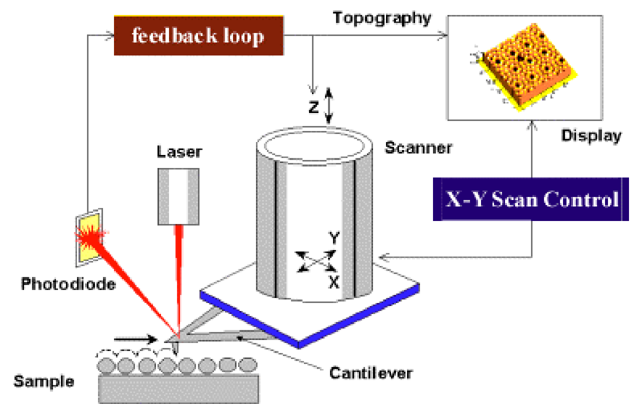


그림 5. AFM 의 구조도. 캔틸레버라고 불리는 작은 막대 끝부분에 달려있는 탐침과 시료표면의 원자 사이의 힘에 의해 캔틸레버가 아래위로 휘게 되는데, 이때 레이저 광선이 캔틸레버 윗면에서 반사되는 각도를 포토다이오드로 측정함으로써 표면의 굴곡을 알아낸다.

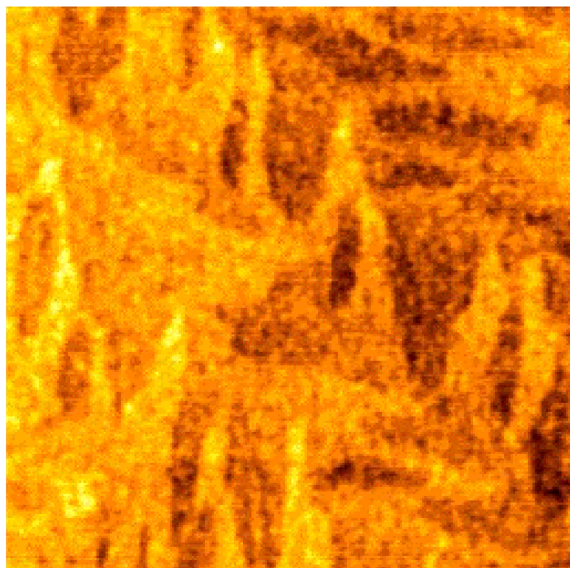


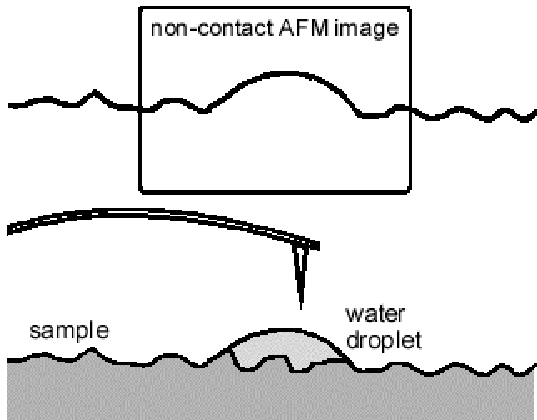
그림 6. Epitaxial 실리콘의 표면을 AFM 으로 찍은 사진. 개개의 원자 층이 들쭉날쭉한 모양을 이루며 쌓여있는데 각층의 높이는 0.14nm 이다. (0.75 x 0.75 ㎛)

Contact AFM

탐침이 시료의 표면과 접촉했을 때 캔틸레버가 받는 힘은 시료의 표면에 수직하게 반발력을 받는다. 이러한 반발력은 시료와 탐침 끝에 있는 원자 사이의 거리가 매우 가까울 때에만 작용하며, 거리에 따라 그 힘의 크기가 변하게된다. 따라서 AFM 을 Contact Mode 에서 작동 시에 탐침과 시료의 거리가 매우 작기 때문에 수평분해능(lateral resolution: 탐침과 시료 사이의 거리와 탐침의 유효 반경에 의해 결정) 이 매우 좋다. 하지만 contact mode 에서 탐침이 시료 표면에 positive force 를 인가한다. 만약 탐침이 시료 표면에 인가하는 힘이 시료표면의 원자 또는 분자들의 결합을 파괴할 수 있을 정도라면 측정하는 동안 시료가 손상될 수 있으며, 표면의 형상을 계속 변화 시키므로 원래 표면 형상을 측정하기는 어렵다. 따라서 캔틸레버의 spring constant (k)를 매우 작은 값을 선택한다면, 탐침이 시료 표면을 지나갈 때 탐침이 받는 힘의 대부분이 캔틸레버가 휘어짐으로 나타나며 시료의 변형을 상대적으로 줄일 수 있다. 그러면 캔틸레버의 휘어지는 정도의 변화는 전적으로 표면의 굴곡 변화에서 기인한다고 볼 수 있다.

또한 contact mode 에서 무시할 수 없는 힘은 탐침이 시료에 인가하는 lateral force 이다. 이러한 lateral force 는 탐침이 시료에 인가하는 vertical force 와 탐침이 scan 하는 속도에 관계된다. 즉, 캔틸레버에 인가한 힘 (set-point or set force)이 크면 클수록 lateral force 는 증가하며, scan 속도가 증가하면 커진다. 따라서 시료가 받는 수직 및 수평 힘은 contact AFM image 에 직접적인 영향을 준다고 할 수 있다. 따라서 가능한 시료가 받는 힘을 줄이기 위해 contact mode 에서는 cantilever spring constant 를 1 N/m 이하로 하는 것이 좋다. 물론 큰 구조를 갖고 딱딱한 시료인 경우에 1 N/m 이상의 캔틸레버를 선택하여도 큰 구조는 쉽게 형상화할 수 있다. 하지만 미세한 구조가 변형 없이 형상화 되었다고 말하기는 어렵다. 일반적으로 contact AFM 에서 원자단위의 미세한 구조를 형상화할 때는 Microlever (k=0.01 – 0.05 N/m)가 적당하다. 그리고 캔틸레버에 인가하는 힘을 낮추고 이미지를 형상화하기에는 기술적인 한계가 있기 때문에 부드러운 시료인 경우에 non-contact AFM 이 적합하다.

단단한 시료의 경우에는 contact 과 non-contact mode 의 image 가 비슷하지만, 응축된 물의 층이 단단한 표면위에 있을 경우에는 매우 다르다. Contact mode AFM 은 액체층을 뚫고 시료의 표면을 형상화하는 반면 non-contact mode 에서는 액체의 표면을 형상화하게 된다. (그림 7 참조)



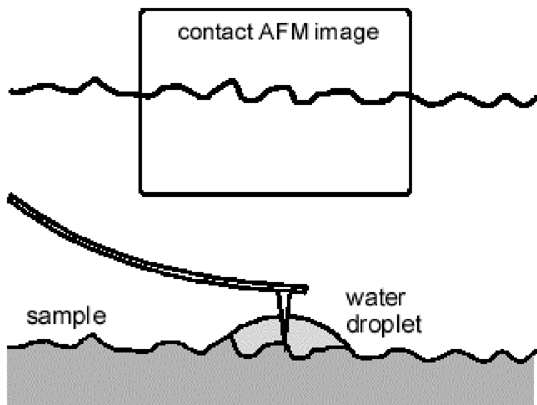


그림 7. 액체표면위에서의 contact mode 와 non-contact mode

Non-contact AFM

Non-contact mode 의 AFM 에서는 원자사이의 인력을 사용하는데 그 힘의 크기는 0.1- 0.01 nN 정도로 시료에 인가하는 힘이 contact mode 에 비해 훨씬 작아 손상되기 쉬운 부드러운 시료를 측정하는데 적합하고 탐침의 수명도 높일 수 있다. 원자간 인력의 크기가 너무 작아 캔틸레버가 휘는 각도를 직접 잴 수가 없기 때문에 non-contact mode 에서는 캔틸레버를 고유진동수 부근에서 기계적으로 진동시킨다. 시료표면에 다가가면 원자간의 인력에 의해 고유진동수가 변하게 되어 진폭과 위상에 변화가 생기고 그 변화를 lock-in amp 로 측정한다.

Non-contact mode 에서 시료표면의 형상의 측정은 엄밀하게 말해서 탐침과 시료 사이에 작용하는 힘(F)의 형상화라기 보다는 force gradient (dF/dz) 라고 말할 수 있다. 하지만 힘 (F)이 반 데르 발스의 힘과 같이 순수하게 거리에만 의존한다면 force gradient image 또한 표면 형상화에 대응된다고 말할 수 있다. 하지만 시료에 electrostatic force 이나 potential, ferroelectric domain, magnetic domain 이 있을 경우 시료에서 발생하는 전기장이나 자기장이 탐침에 정전기력이나 자기력을 발생시킬 수 있다. 전기력이나 자기력은 시료에 형상에 관계없이 발생하는 힘이므로, 전기력이나 자기력이 원자사이의 인력보다 강하면 순수하게 표면의 형상만을 구별해내기 어렵다. 여기서는 시료에 정전기력 이나 자기력을 발생시키는 다른 힘이 없다고 가정하고 순수한 인력에 의해 탐침과 시료의 상호 작용만을 고려한다면 non-contact AFM 은 force gradient 로 표면형상을 얻을 수 있다.

캔틸레버의 spring constant 가 k_0 일 경우, 탐침이 시료표면 가까이 접근 했을 때 탐침에 반 데르 발스의 인력이 작용하기 때문에 캔틸레버의 spring constant 는 원래의 값(k_0)에서 새로운 spring constant $k_{eff}=k_0-dF/dz$ 로 변화하게 된다. 인력이 작용할 경우, $dF/dz > 0$ 이므로, k_{eff} 는 k_0 보다 작아 진다. 이처럼 탐침과 시료 사이에 상호 작용에 의한 spring constant 의 변화를 측정하여 non-contact AFM 의 이미지를 얻게 된다.

모든 물체는 고유한 공진주파수(resonance frequency :f_0)를 가지고 있다. 즉, 외부의 진동자 (여기서는 bimorph: ac 전압을 인가하여 인가된 전압의 주파수로 기계적으로 진동을 발생시키는 진동자 역할을 함)로 캔틸레버를 진동 시킬 때, 진동자의 흔드는 주파수가 특정한 진동주파수(f_0) 근처에서 캔틸레버에 전달 되는 진동이 상당히 커진다. 따라서 bimorph 에 인가하는 전압의 주파수를 낮은 값에서 높은 쪽으로 변화 시키면서 각각의 주파수에서 캔틸레버가 진동하는 진폭을(lock-in 으로 측정) 측정하고 이를 기록 한다면 캔틸레버의 공진 주파수와

주파수에 따른 특성을 알 수 있다.

캔틸레버의 공진주파수는

$$f_0 = 2p\sqrt{\frac{k_{eff}}{m}}$$

으로 주어지며, 여기서 m 은 캔틸레버의 질량이다. 따라서 탐침과 시료 사이의 거리가 가까워지면 dF/dz 가 증가하며, k_{eff}는 줄어들어 캔틸레버의 공진주파수는 f_0 는 감소한다. (그림 8 참조)

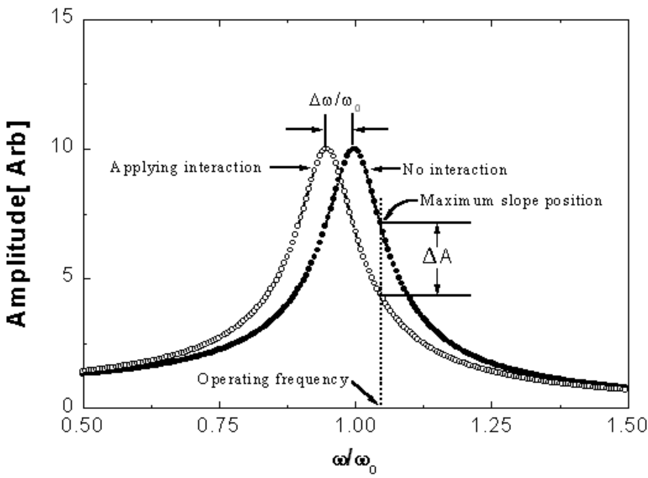


그림 8. 공진주파수의 변화

따라서 고정된 공진주파수에서 작동하는 amplitude modulation 방식(AM mode: 주로 non-contact mode 에 쓰인다)에서는 공진주파수가 변하였다는 것은 amplitude 변화로 변환된다.

Intermittent-contact AFM

Intermittent-contact AFM 은 NC-AFM 과 비슷하지만 IC-AFM 의 경우 진동하는 캔틸레버의 탐침이 시료 표면에 거의 닿을 수 있도록 시료에 접근한다. 그림 4 의 원자간력과 거리와의 관계도에서 IC-AFM 이 작용하는 Van der Waals 힘의 영역을 보여준다. IC-AFM 에 있어서도 NC-AFM 의 경우처럼 시료와 탐침의 거리에 따라서 캔틸레버의 진동하는 진폭이 변하는 것을 측정하여 시료의 형상을 얻는다. 일반적으로 IC-AFM 은 크게 영상화한다.

IC-AFM 의 경우는 NC-AFM 과는 달리 탐침이 시료에 닿으므로 시료의 표면에 손상을 줄 수 있기 때문에 손상되기 쉬운 시료를 측정하는데에는 NC-AFM 을 이용하는 것이 바람직하다.(그림 9 참조)

그림 9. IC-AFM 의 시료형상인 오른쪽 그림에서는 NC-AFM 으로 찍은 왼쪽사진에서는 볼 수 없었던 탐침이 시료를 긁은 자리를 볼 수 있다.

LFM(Lateral Force Microscope): 표면의 마찰력을 재는 원자현미경

Contact mode 의 AFM 에서 탐침이 시료 표면을 좌우로 주사할 때 캔틸레버는 표면의 높낮이에 따라 아래위로 휠뿐만 아니라 탐침과 시료 표면사이의 수평 마찰력에 의해 옆으로 비틀리게 된다. 그 비틀리는 정도는 캔틸레버에서 반사되어 나오는 레이저 광선의 수평성분 각도에 비례하므로 쉽게 측정될 수 있다.(그림 10 참조) 그림 8 에서 나타난 바와 같이 캔틸레버의 마찰력에 의한 힘의 변화는 표면 마찰력과 기울기의 변화에 기인한다. 이렇게 시료표면의 마찰력을 측정하는 장치가 LFM 이다.[7] LFM 은 AFM 의 경우와 마찬가지로 이러한 캔틸레버의 힘의 변화를 측정하기 위하여 포토다이오드를 이용한다. LFM 에 있어 다른점은 포토다이오드가 마찰력에 따른 캔틸레버의 비틀림을 측정하는 것이다. 두개의 물질의 성분에 따라 마찰력이 다르므로 LFM 을 사용하면 시료를 구성하는 여러 종류의 물질 분포 및 각 물질의 상대적 마찰력의 크기를 알 수 있다. 같은 물질인 경우에도 어떤 표면 처리가 마찰력을 크게, 혹은 작

게 할 수 있는가를 알 수 있으므로 마찰, 마모 등을 연구하는데 LFM 이 유용하게 쓰여진다.

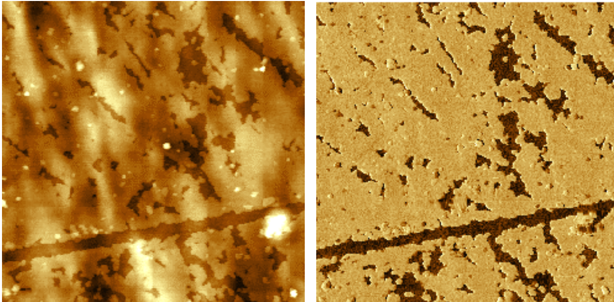


그림 10. 유리가 코팅된 나일론 화학용기의 표면을 원자현미경으로 찍은 사진. 왼쪽이 시료의 형상을 나타내는 AFM 사진이고 오른쪽이 표면의 마찰력을 나타내는 LFM 사진으로서 이두개의 사진을 동시에 얻을 수 있다. 유리가 입혀진 부분은 마찰력이 작고(어두운 부분) 유리가 잘 입혀지지 않은 부분은 마찰력이 큰 것(밝은 부분)을 볼 수 있다. (5 x 5 ㎛)

FMM(Force Modulation Microscope): 시료의 경도(硬度)를 재는 원자현미경

Contact mode 의 AFM 에서 탐침이 시료와 접촉하고 있는 범위 내에서 캔틸레버를 일정한 진폭으로 진동 시키면 시료와의 접촉에 의해 탐침의 진폭과 위상이 변화한다. 시료가 물렁물렁한 부분에서는 캔틸레버의 진폭이 크고 단단한 부분에서는 진폭이 감소된다. 이렇게 각 지점에서 접촉하는 힘의 크기를 변화 시켰을 때 그에 대한 시료의 반응에 의해 시료의 경도(硬度)를 재는 기능을 갖는 것이 FMM 이다.[8] 또 다른 방법으로 시료를 아래위로 진동 시키면 시료의 물리적 성질에 따라 표면까지 전파되는 진동의 진폭과 위상이 달라진다. 일반적으로 시료의 단단한 부분에서는 진동이 잘 전달되어 진폭이 크고, 부드러운 부분에서는 진동이 흡수되어 진폭이 작아진다.(그림 11 참조) 그러나 진동의 주파수가 변함에 따라 각 물질의 반응도 달라지며, 공진 현상도 일어날 수 있으므로, 한 지점에서 주파수를 변화 시켜가면서 그 스펙트럼을 보는 것도 유용하다. 또한 점도(粘度)가 있는 부분에서는 위상 지연이 생기므로 표면 각 부위에서 진동의 위상을 측정함으로써 시료를 구성하는 물질의 점도를 알 수 있게 된다.

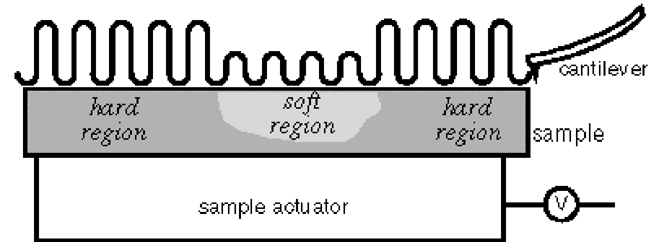


그림 11. 시료의 물리적 성질에 따라 변화되는 캔틸레버의 진폭의 변화.

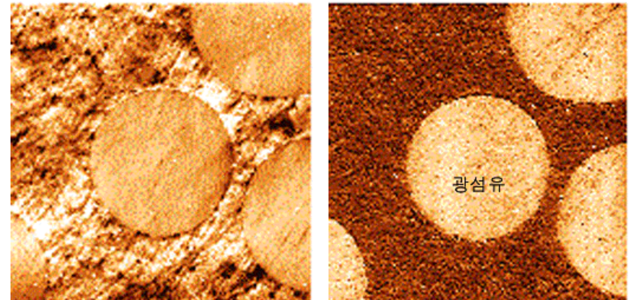


그림 12. 탄소 광섬유가 폴리머 접착제 사이에 들어있는 단면을 찍은 원자현미경 사진. 왼쪽이 표면의 형상을 나타내는 AFM 사진이고, 오른쪽이 물질의 단단한 정도를 나타내는 FMM 사진으로서, 이 사진은 AFM 으로 시료에 가해주는 힘의 크기를 각 지점에서 변화 시킴으로써 얻을 수 있다. 광섬유가 폴리머 접착제보다 단단한 것을 볼 수 있다.

PDM(Phase Detection Microscope): 시료의 탄성 및 점성등을 재는 원자현미경

PDM 은 phase imaging 이라고도 불리우며 시료의 점성, 탄성등을 측정하는 장치이다. PDM 은 NC-AFM, IC-AFM, MFM 등과 같이 캔틸레버를 진동시킴으로서 작동한다. PDM 은 캔틸레버를 진동시키면 시료의 물리적 특성에 따라 캔틸레버의 진동 주파수가 다르게 나타나는데 이러한 진동 주파수 신호의 위상차를 측정함으로서 시료의 탄성 및 점성 등을 재는 것이다. (그림 13 참조) 시료의 물리적 특성을 C-AFM 보다는 NC-AFM 을 이용하면 더 좋은 시료의 형상화를 얻을 수 있을 경우에 PDM 으로

측정한다.

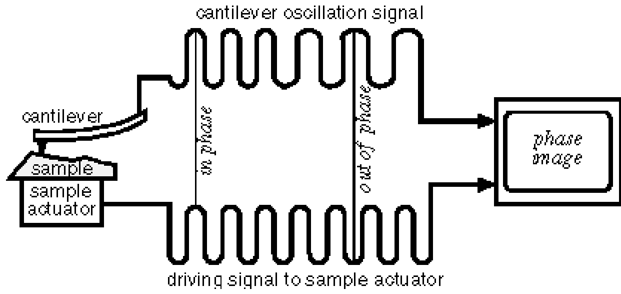


그림 13. 시료표면의 물리적 성질에 따라 달라지는 위상차.

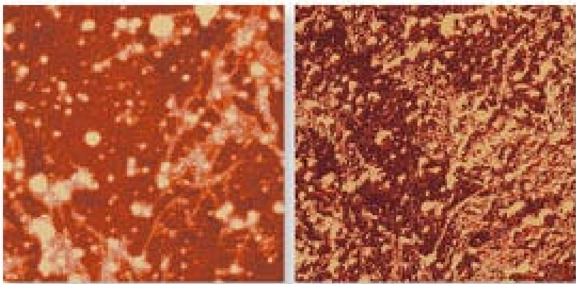


그림 14. 폴리머 코팅한 것을 원자현미경으로 찍은 사진. 오르쪽 사진은 단순한 시료의 표면을 형상화한 것이고 왼쪽 사진은 같은 시료의 표면을 PDM 을 이용하여 찍은 사진.

MFM(Magnetic Force Microscope): 자기력(磁氣力)을 재는 원자현미경

MFM 은 자성체를 입힌 탐침을 사용하여 시료의 자기적(磁氣的) 성질을 알아내는 장치이다.[9] MFM 은 non-contact mode 로 작동되며, 탐침을 코팅하는 자성체로는 코발트, 크롬, 니켈 등이 사용된다. 캔틸레버는 원자간력(原子間力)과 자기력(磁氣力)에 의해 동시에 영향을 받는데 이 두 가지 힘의 성질이 다르기 때문에 구별이 가능하다. 즉, 원자간력은 short-range force 이어서 시료 가까이에서만 크게 작용하며 force gradient 도 큰 반면, 자기력은 long-range force 이기 때문에 멀리까지 작용하지만 force gradient 가 아주 작다. 그러므로 시료 가까이에서 작용력의 크기를 측정하면 topography 영상이 얻어지고, 멀리 떨어져서 측정하면 자기분포도가 얻어진다.(그림 15 참조) 또 다른 방법으로는 lock-in amp 로 force gradient 를 측정한 값을 z 방향으로 feedback 하여 보통의 non-contact mode AFM 에서와 같이 시료의 topography 를 얻고, 캔틸레버의 dc deflection 으로부터 자기분포도를 얻는 것이다.

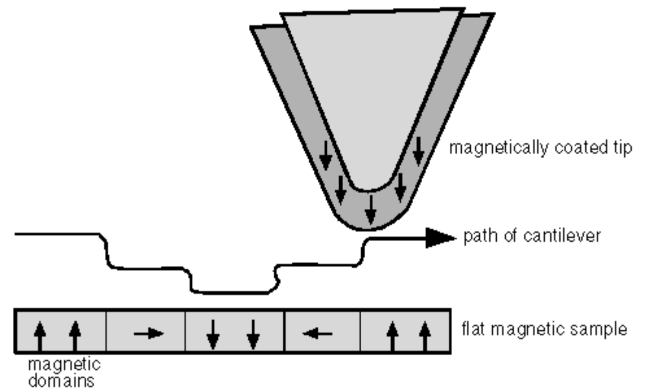


그림 15. 시료 표면의 자기적 성질에 따른 변화.

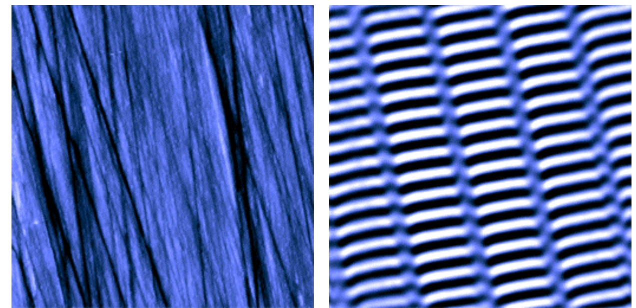


그림 16. 컴퓨터용 하드디스크를 원자현미경으로 찍은 사진. 왼쪽이 표면의 형상을 나타내는 AFM 사진이고 오른쪽이 자기(磁氣)분포를 나타낸 MFM 사진으로 이와 같은 두개의 사진을 동시에 얻을 수 있다. 자기 헤드에 의해 쓰여진 하나 하나의 데이터 비트(data bit) 모양이 잘 보이고 있다

EFM(Electrostatic Force Microscope): 시료의 전기적 특성을 재는 원자현미경

EFM 은 정전기력을 사용하여 표면전위[10], 표면전하[11], dielectric constant[12] 등 시료의 전기적

특성을 측정하는 장치이다. 이러한 전기적 특성을 재기 위하여 EFM 에서는 시료와 탐침간에 주파수 ω, 진폭 V_{ac} 의 정현파 교류전압과 V_{dc} 의 직류전압을 걸어준다(그림 17 참조).

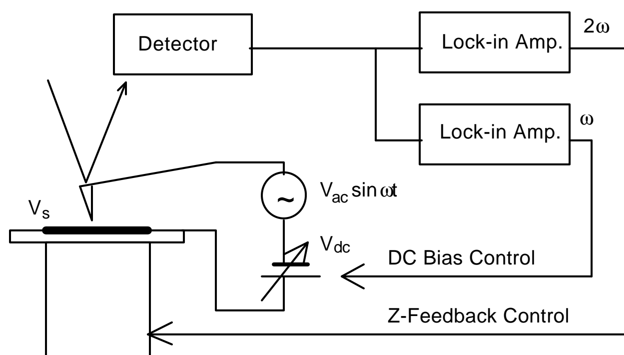


그림 17. EFM 의 원리도. 두개의 lock-in amp 를 써서 하나는 표면의 형상에 대한 신호를 알아내고 다른 하나는 표면 전압에 대한 신호를 알아낸다.

여기서 주파수 ω는 캔틸레버의 고유진동수보다 낮은 값으로 수십 KHz 정도이다. 이때 시료와 탐침을 평행한 두 개의 전극으로 간주하면, 탐침에 가해지는 정전기력 F 는 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$F = -\frac{dU}{dz}, \qquad U = \frac{1}{2}CV^2 .$$

z 는 탐침과 시료표면 사이의 거리이고, C 는 그 두 전극사이의 capacitance, 그리고 V 는 두 전극간의 전압으로서 시료의 표면전위를 V_s 라 하면 V는 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$V(t) = V_{dc} - V_s + V_{ac}\sin\omega t$$

여기서 탐침에 가해지는 정전기력 F 가 전위차 V 의 제곱에 비례한다는 것에 주목할 필요가 있으며, 이 때문에 외부에서 가해준 주파수 ω 외에도 그의 두 배가 되는 주파수 2ω성분의 힘이 캔틸레버에 작용하게 된다.

$$\begin{aligned} F(t) = &\frac{C}{2z}\left[2(V_{dc}-V_s)^2 + V_{ac}^2\right] \\ &+\frac{2C}{z}(V_{dc}-V_s)V_{ac}\sin\omega t \\ &+\frac{C}{2z}V_{ac}^2\cos 2\omega t \end{aligned}$$

이 식에서 볼 때 2ω 성분은 시료표면의 전위 V_s 와 무관하므로 lock-in amp 를 써서 2ω 성분을 취해 z 방향의 scanner 로 feedback 을 해주면 C 값이 일정할 경우 표면의 형상을 얻을 수 있다. 또한 외부에서 걸어준 직류 전압 V_{dc} 가 시료의 표면전위 V_s 와 같을 때 ω 성분의 힘이 0 이 되므로 또 하나의 lock-in amp 로 ω 성분을 취하여 V_{dc} 를 조정하여 ω 성분이 없어지도록 하면 이때의 V_{dc} 로부터 표면전위 V_s 의 분포도를 얻을 수 있다(그림 18 참조).

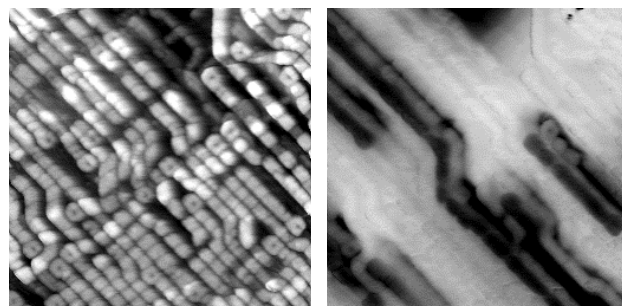


그림 18. ASIC 소자를 원자 현미경으로 찍은 사진. 왼쪽이 표면의 형상을 나타내는 AFM 사진이고 오른쪽이 표면의 전위 분포를 나타내는 EFM 사진이다. 정전기력은 dielectric 박막을 투과하므로 이와 같이 표면의 보호막을 제거하지 않고도 각 회로의 로직(logic)이 0 인지 1 인지를 쉽게 알 수 있다.

EFM 은 표면 전위뿐 아니라 capacitance 를 잼으로써 시료의 dielectric constant 나, 시료표면, 또는 표면 바로 밑부분의 carrier density 등을 알아낼 수 있다. 이를 위해서는 추가로 캔틸레버를 고유진동수 ω_0 부근에서 기계적으로 진동 시키고, non-contact mode AFM 에서와 마찬가지로 원자간력에 의

해서 변하는 ω_0 성분을 z 방향 구동기에 feedback 하여 탐침과 시료사이의 거리를 일정하게 유지한다. 그러면 정전기력에 의한 2ω 성분은 C 값의 변화를 나타내게 된다.

SCM(Scanning Capacitance Microscope): capacitance 를 재는 원자현미경

EFM 과 더불어 시료의 전기적 특성을 재는 유용한 장치로 SCM 이 있다. SCM 은 capacitance sensor 를 탐침에 연결하여 탐침과 시료사이의 capacitance 를 잰다. SCM 에서 사용되는 capacitance sensor 는 고주파(~1GHz) 발진기와 전기적 공진장치로 구성되어 있으며 외부에 연결된 capacitance 가 변하면 공진 주파수가 변하는 것에 의해 매우 작은 capacitance(10^{-19}F)까지도 측정할 수 있게 되어 있다. 그러나 나노미터 크기의 탐침과 시료사이의 capacitance(10^{-16}~10^{-18}F)는 주위의 stray capacitance(10^{-13}F)에 비해 훨씬 작아서 직접 C 값을 잴 수 없기 때문에, 낮은 주파수(~100KHz)로 측정신호를 변조시킨 후 lock-in amp 로 dC/dV, 즉 C 의 전압에 대한 미분치를 재게 된다. SCM 을 사용하면 carrier density 를 측정할 수 있으며 그림 19 와 같이 반도체 소자의 2 차원적 doping profile 을 알아내는데 유용하다.

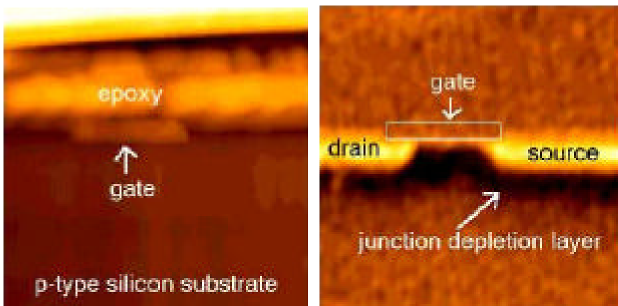


그림 19. MOSFET 의 단면을 원자현미경으로 찍은 사진. 왼쪽이 표면의 높낮이를 나타내는 AFM 사진이고 오른쪽이 전하 분포를 나타내는 SCM 사진이다. SCM 사진으로부터 effective gate channel width 나 junction depth 등 중요한 정보를 얻을 수 있다. (4 x 4 ㎛)

Nanolithography

일반적으로 SPM 은 시료의 손상 없이 시료의 표면을 형상화하는데 이용되어지나 시료의 표면이 손상되어지는 만큼의 힘을 가하여 탐침으로 시료 표면의 원자나 분자 배열을 조작하는 기술이다. (그림 20 참조) 이러한 기술을 이용하여 인위적인 나노 구조물을 제작함으로써, 전자밀도나 에너지준위가 같은 물리적인 양들을 나노 차원에서 제어할 수 있다. 10nm 이하의 영역은 e-beam lithography 와 같은 기존의 기술이 아직 쉽게 접근하지 못하는 곳으로, 이 영역에서는 SPM 만이 거의 독보적이다. SPM lithography 의 연구분야는 resist 물질을 이용하여 초미세 패턴을 형성시키는 방법, 수소 passivation Si-wafer 또는, poly-Si 등의 표면위에 AFM tip 의 전계에 의한 산화막 형성 패턴을 얻는 방법 등 다양한 방법들이 진행되고 있다.[13-15] 또한 EFM, SCM 과 결합되어 차세대 data storage 에 응용이 가능하다.

그림 20. 나노리쏘그라피를 이용하여 수정된 photoresistive 표면의 형상

EC-SPM (Electrochemistry Scanning Probe Microscope): 시료의 전기화학적 성질을 측정하는 원자현미경

EC-SPM 은 원자 수준까지 전기화학반응을 하기 전, 후 동안에 실제 공간, 실제 시간으로 전극 표면의 변화를 형상화할 수 있다. EC-SPM 을 하기 위해서는 cell, potentiostat 그리고 EC-SPM 에 적용되는 소프트웨어가 필요하며, 시료의 준비도 또한 상당히 중요하다. EC-SPM 의 응용분야로는 전해질 용액안의 유기적 또는 생물학적 분자들의 deposition, adsorption, corrosion, phase formation, 화학적, 전기화학적인 변화의 측정 등이다.

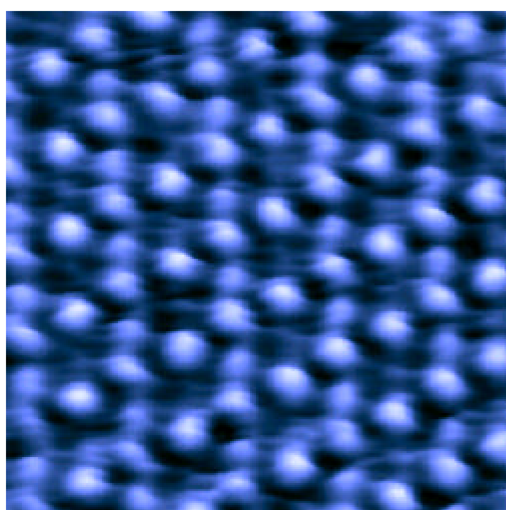


그림 21. Pt/I(111) 3x3 in 0.05M H_2SO_4

NSOM(Near-Field Scanning Optical Microscopes)

광학현미경의 한계는 광회절 현상(The effects of far-field diffraction)에 의해 제한되는 배율과 해상력에 있다. 이러한 한계는 이론적으로 200nm(ë=500nm)이며 현실적으로는 500nm(0.5um) 이상이다. 그러므로 반도체 device 의 선폭이 마이크론 단위 이하로 작아지고 있고, 분자 생물학이나 세포학에 있어서도 마이크론 단위 이하이므로 이러한 경우의 관찰은 광학현미경으로는 한계가 있다.

1928 년 E.H.Synge 는 빛의 파장보다도 작은 optical aperture 를 만듬으로서 conventional far-field diffraction 이라는 한계를 극복할 수 있다는 이론을 제안했다. 광원으로서 aperture 를 이용함으로서 이미지 해상력은 빛의 파장에 의해 제한되는 것이 아니라 aperture 의 크기에 의해 제한되어진다. 이러한 이론은 1982 년 로러와 비닝에게 노벨 물리학상을 안겨준 STM(Scanning Tunneling Microscopes)의 원리가 발견되어진 이후에야 비로소 기술적으로 실현가능하게 되었다.

Apertures 는 NSOM 에서 중요한 요소로서 끝부분의 크기가 200-300nm 가 되어야 하며 제조 방법은 광학적 섬유의 열적 늘림에 의해 만들어진다. 이러한 뾰족한 섬유는 광자를 방출시키는데 효과적이다. NSOM 에 있어 sample 과 aperture 의 간격이 15nm 정도가 되도록 feedback system 을 이용하여 유지되며, 이때 빛의 방출 속도는 aperture 의 크기가 작을수록 빨라진다. Collection 렌즈는 sample 아래로 투과되는 이미지와 시료위로 반사되는 빛을 수집한다. NSOM 은 aperture 를 통해 투과할 수 있는 빛의 세기가 제한되므로 시료에 제한을 받을 수 있으나 수용액 상태로의 작동이 가능하다.

아직까지 NSOM 의 응용이 초기 단계에 있으나, 생물학, 유전학, 반도체 분야, 정보저장 물질등의 연구 분야에서 응용이 활발하다. 유전학 분야에 있어서 NSOM 을 이용하여 Polytene Chromosome 의 이미지를 얻어낼 수 있었다(그림 23 참조). 이 이미지는 아르곤 이온 레이저로부터 488-nm 빛을 이용함으로서 AFM 으로는 얻을 수 없었던 chromosome 내부 구조의 이미지를 얻어낼 수 있었다.

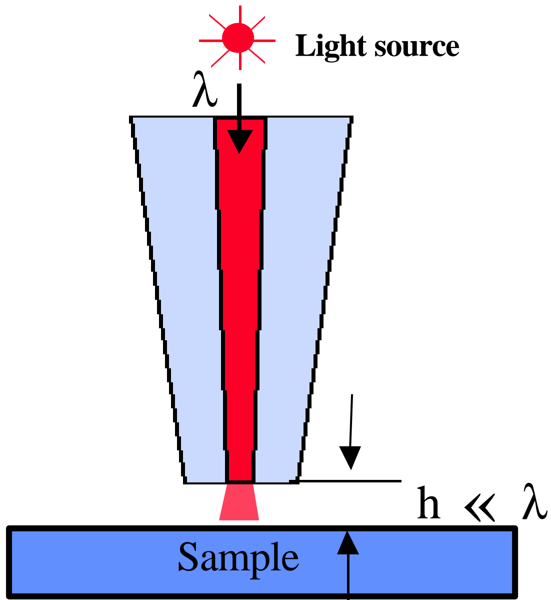
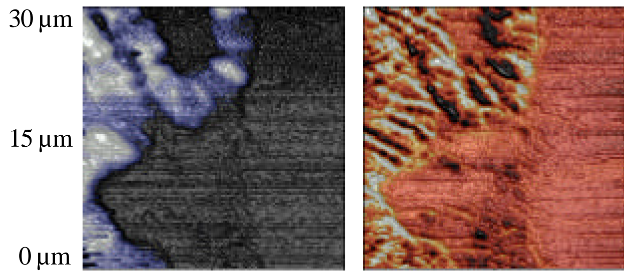


그림 22. Nearfield Imaging



Topographic Image *NSOM Image*

그림 23. NSOM 에 의하여 얻어진 Polytene Chromosome 을 찍은 이미지(오른쪽)와 AFM 으로 찍은 Topographic 이미지(왼쪽).

AFM 의 생물학적 응용

AFM 은 nanometer 3차원 해상도로서 도체뿐만이 아니라 부도체도 측정이 가능하며, 물속과 같은 생리학적 환경에서도 시료의 다른 준비 없이 이미지를 얻을 수 있어서 SPM 중 가장 성공적인 생물학적 도구로 여겨지고 있다. 생물학에서의 대표적인 AFM 의 응용사례로는 메신저 RNA 전사과정을 포착한 AFM 영상화를 들 수 있다. 생명체의 유전자 정보는 DNA 에 들어있으며 모든 종류의 단백질을 만들어내는 첫번째 단계가 DNA 원형(template)으로부터 메신저 RNA 를 만들어내는 전사(transcription)이다. 이 전사를 수행하는 효소(enzyme)인 RNA 중합 효소(RNA polymerase)를 운모(mica)위에 고정시킨 후 DNA 원형이 이를 거쳐가는 것을 AFM 으로 연속적인 이미지를 포착할 수 있다. (그림 24 참조) 특기할만한 사항은 겉보기 부피와 모양으로부터 길고 짧은 DNA 와 크고 작은 효소들을 어느 정도는 구별할 수 있어서 추가의 꼬리표가 필요 없다는 것이다.

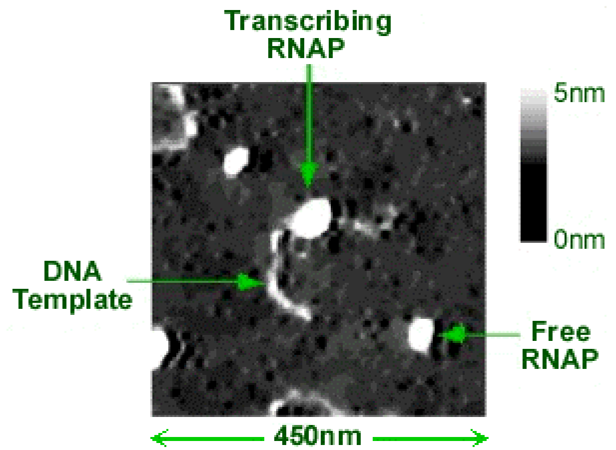


그림 24. RNA 중합 효소(RNA polymerase)

AFM 은 3 차원 이미지를 형성할 수 있을 뿐 아니라 시료에서 얻을 수 있는 다른 요소들을 형상화하는 도구로서도 많이 쓰이고 있다. 대표적인 경우가 힘 곡선을 통해서 개개의 생분자들간의 상호작용하는 힘을 연구하는 것이다. 예를 들어 바이오틴(biotin, 작은 비타민의 일종)을 표면에 고정시킨 후 그와 잘 달라붙는 아비딘(Avidin, 단백질의 일종으로 네 개의 바이오틴 결합 주머니를 가진다.)을 시침에 달고 바이오틴-아비딘 결합력을 측정할 수 있다. (그림 25 참조)

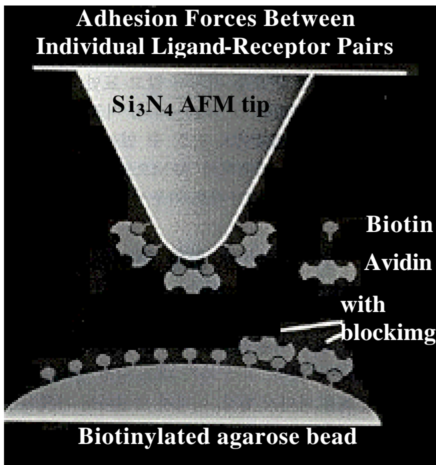


그림 25. 바이오틴-아비딘 결합

캔틸레버(Cantilevers)

캔틸레버와 탐침은 시료표면에 적용되는 힘이나 궁극적인 AFM 의 lateral resolution 을 결정하기 때문에 AFM 에 있어 가장 중요한 요소 중의 하나이다. 아래의 그림은 캔틸레버의 형상을 전자현미경(SEM)으로 찍은 사진이다.

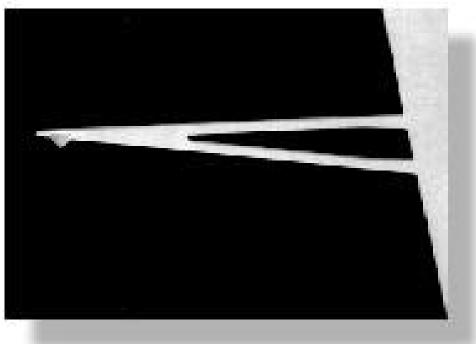


그림 26. 캔틸레버의 전자현미경 사진

결합된 탐침과 캔틸레버는 Photolithography 기술을 이용하여 silicon 이나 silicon nitride 로 만들어진다. 실리콘 웨이퍼 한장당 1000 개 이상의 탐침과 캔틸레버를 만들 수 있다. V 모양의 캔틸레버가 수직방향의 변화에 대해서 물리적 저항을 적게 받으므로 가장 널리 이용된다. 캔틸레버의 크기는 길이 100-200μm, 넓이 40μm, 두께 0.3-2μm 이다. (그림 27)

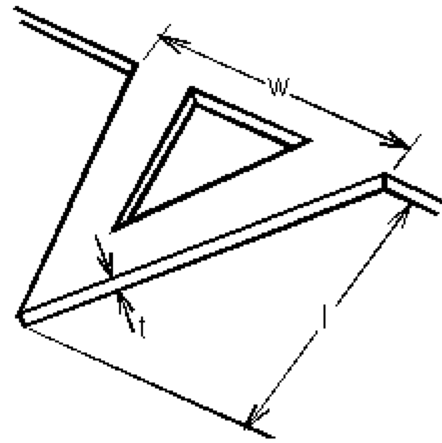


그림 27. V 모양의 캔틸레버. 길이(l), 넓이(w), 두께(t).

캔틸레버의 특성

AFM 은 뾰족한 탐침과 최적의 spring constant (<10N/m)를 갖는 캔틸레버가 필요하다. 캔틸레버의 spring constant 는 캔틸레버의 모양, 크기, 만들어진 물질에 따라 다르다. 일반적으로 두껍고 짧은 캔틸레버는 더 뾰족하고 더 큰 진동 주파수를 갖는다. 상업적으로 쓰이는 캔틸레버의 spring constant 는 수천에서 수십 N/m 이다. 빠른 속도의 반응과 non-contact AFM 을 작동하기 위해서는 진동 주파수의 범위가 수 kHz 에서 수백 kHz 이어야 한다.

캔틸레버를 선택하는 방법

최적의 캔틸레버를 선택하는 방법은 imaging mode 와 시료에 따라 결정된다. 일반적으로 Contact AFM 에서는 소프트한 캔틸레버를, non-contact AFM 을 이용할 때는 큰 진동 주파수를 갖는 뾰족한 캔틸레버를 선택한다.

References

[1] For comprehensive reference see "Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy" by R. Wiesendanger, *Cambridge University Press*, 1994.

[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] E. Betzig, M. Isaacson, and A. Lewis, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 2088 (1987).

[5] C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1587 (1986).

[6] T. R. Albrecht, S. Akamine, T. E. Carver, and C. F. Quate, *J. Vac. Sci. Technol,* A **8**, 3386 (1990).

[7] G. Meyer and N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2089 (1990)

[8] P. Maivald, H. J. Butt, S. A. C. Gould, C. B. Prater, B. Drake, J. A. Gurley, V. B. Elings, P. K. Hansma, *Nanotechnology* **2**, 103 (1991).

[9] D. Rugar, H. J. Mamin, P. Guethner, S. E. Lambert, J. E. Stern, I. McFadyen, and T. Yogi, *J. Appl. Phys.* **68**, 1169 (1990).

[10] J. M. R. Weaver and D. W. Abraham, *J. Vac. Sci. Technol.* **B 9**, 1559 (1991).

[11] J. E. Stern, B. D. Terris, H. J. Mamin, and D. Rugar, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 2717 (1988).

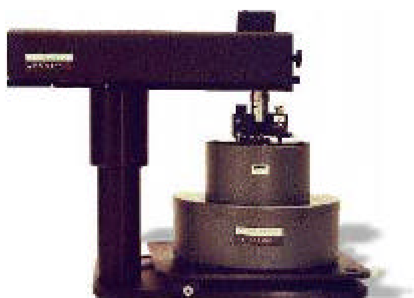
[12] Y. Martin, D. W. Abraham, and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 1103 (1988).

[13] K. Matsumoto, Y. Gotoh, J. Shirakash, T. Maeda, J. S. Harris, Inter. Confer. On Solid State Device Material, Hamamtsu, 494 (1997)

[14] A. Majumdar, P. I. Oden, J. P. Carrejo, L. A. Nagahara, J. J. Garaham and J. Alexander, Appl. Phys. Lett. **61**(19), 2293 (1992)

[15] S. C. Minne, Ph. Flueckiger, H. T. Soh, and C. F. Quate, J. Vac. Sci. Technol. B **13**(3), 1380(1995)

AutoProbe CP



Full-Featured, Research Scanning Probe Microscope

Aurora NSOM

The Worlds Leading NSOM System

AutoProbe M5

Complete Scanning Probe Microscope System

Explorer

The Most Versatile AFM In The World

PSIA Advanced Scanning Probe Microscopes

서울특별시 서초구 양재동 5-6
옥토빌딩 1 층 (137-130)
TEL : 02-586-2900
FAX : 02-586-2990
http://www.psia.co.kr
e-mail : info@psia.co.kr