한국신·재생에너지학회 2005년도 춘계학술대회논문집 pp.538~541

폴리머 표면측정을 위한 AFM 팁의 접촉-진동 해석

홍 상혁[1], 이 수일[2]

Vibro-Contact Analysis of AFM Tip on Polymer Surface

Sanghyuk Hong, Sooil Lee, Jangmoo Lee

Key words : Atomic force microscopy (원자현미경), Tapping mode (탭핑 모드), Nonlinear dynamics (비선형동역학)

Abstract : In tapping mode atomic force microscopy(TM-AFM), the vibro-contact response of a resonating tip is used to measure the nanoscale topology and other properties of a sample surface. However, the nonlinear tip-surface interactions can affect the tip response and destabilize the tapping mode control. Especially it is difficult to obtain a good scanned image of high adhesion surfaces such as polymers and biomoleculars using conventional tapping mode control. In this study, theoretical and experimental investigations are made on the nonlinear dynamics and control of TM-AFM. To analyze the complex dynamics and control of the tapping tip, the classical contact models are adopted due to the surface adhesion. Also we report the surface adhesion is an additional important parameter to determine the control stability of TM-AFM. In addition, we prove that it is more adequate to use Johnson-Kendall-Roberts (JKR) contact model to obtain a reasonable tapping response in AFM for the soft and high adhesion samples.

Nomenclature

A : Hamaker constant, J
R : tip radius, nm
z : instantaneous tip-sample gap, nm
a_0 : intermolecular distance, nm
E* : effective elastic modulus, GPa
E : Young's modulus, GPa
v : Poisson's ratio
ρ : density, kg/m^3
I : area moment, m^4
A_c : cantilever cross section area, m^2
a : contact radius, nm
F_{int} : total tip-sample interaction forces, nN
W : adhesive energy, J

subscrip

c : microcantilever
tip : AFM microcantilever tip
INT : interaction
DMT : DMT contact model
JKR : JKR contact model

1. 서 론

원자현미경[1](AFM: Atomic Force Microscopy)은 매우 높은 분해능을 가지는 나노스케일의 측정 장비로서 나노 표면 형상을 측정하는 데 획기적인 진전을 가져왔다.[2-6] 특히 소프트한 시료의 손상을 줄일 수 있는 방법으로 탭핑모드(tapping mode)에 의한 측정이 널리 활용되고 있다. 이러한 탭핑모드에서는 표면 형상을 나타내거나 나노스케일에서 재료의 특성을 나타내기 위해 공진하는 AFM 팁의 진동-접촉 응답을 사용한다. 접촉(contact) 또는 비접촉(non-contact)식과 다르게 탭핑모드의 경우 팁의 접촉진동 응답(일반적으로 반사되는 레이저를 사용하여 포토다이오드 어레

1) 서울대학교 대학원 기계항공공학부
E-mail : hughie13@vib.snu.ac.kr
Tel : (02)880-7152 Fax : (02)876-9493
2) 서울시립대학교 기계정보공학과
E-mail : leesooil@uos.ac.kr
Tel : (02)2210-5667 Fax : (02)2248-5110

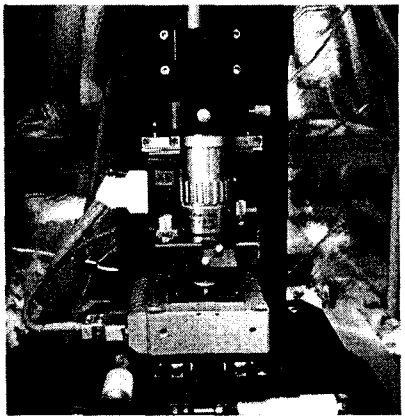

Fig.1 Scanner head and sample in measurement(PSIA XE-100™ AFM system)

이로부터 측정한다)과 Z 스캐너를 피드백 제어함으로써 마이크로캔틸레버의 기저가 XY 스캐닝 하는 동안 일정한 진폭으로 진동하게 한다. 그러나 본래의 팁-시료 상호작용(tip-sample interaction)과 시료 자체의 점착력(adhesive force) 등에 의한 내재적 비선형성이 팁의 응답에 영향을 끼치는 것은 물론, 탭핑모드 제어를 불안정하게 만들기도 한다.

따라서 본 연구에서는 소프트한 시료를 측정할 때 탭핑모드 제어의 불안정성에 대해 AFM 마이크로캔틸레버의 실험과 이론적인 해석을 수행하였다. 실험에서는 실리콘(Si)팁을 사용하여 소프트한 폴리머 시료인 PDMS(polydimethysiloxane) 표면을 탭핑모드로 측정할 때 팁의 진폭과 위상을 측정하였다. 이론적 해석에서는 AFM 마이크로캔틸레버의 팁과 시료 사이의 상호력을 원거리에서는 반데르발스(van der Waals)힘으로, 근거리에서는 접촉력(contact force)으로 모델링하였다. 여기서 접촉력은 접촉이 일어나는 동안 시료의 변형뿐만 아니라 점착력에 의한 영향의 차이도 고려하여 DMT(Derjaguin-Muller-Toporov)접촉모델과 JKR(Johnson-Kendall-Roberts)접촉모델을 적용, 비교하였다. 이러한 모델을 사용한 수치계산에서 탭핑모드 AFM 마이크로캔틸레버는 복잡한 비선형 특성을 나타내었다.

2. 실 험

탭핑모드에서의 AFM 팁의 응답특성을 측정하기 위해서 PSIA 사의 AFM 시스템(XE-100™)을 사용하였고 여기에 비접촉식 또는 탭핑모드에 사용되도록 설계된 Nanosensors사의 마이크로캔틸레버(NCHR:resonance frequency = 259 kHz, spring constant = 20 N/m)를 장착하였다. 이번 실험에 사용된 XE-100™ AFM 시스템은 XY방

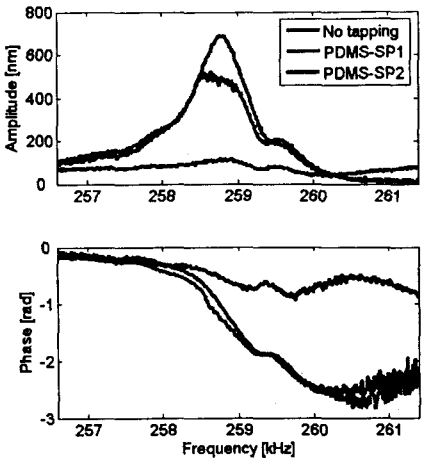

Fig.2 Frequency response of tapping tip on PDMS sample

향과 Z방향스캐너가 분리되어 있고, 시스템 내부 lock-in 증폭기(lock-in-amplifier)를 이용하여 탭핑 팁의 진폭과 위상 신호를 직접 측정할 수 있게 설계되어 있다. 그 외의 나머지 실험장비는 이전 논문[7]에서와 같이 구성하였다. 가진 주파수 구간을 공진 주파수를 지나도록 설정하고 주파수를 일정하게 증가시키면서 AFM 마이크로캔틸레버 팁의 주파수 응답을 측정하였다. 그리고 팁과 시료 표면 사이의 탭핑모드 제어설정값(setpoint)을 조금씩 변화시키면서 같은 가진 주파수 영역에서 주파수 응답을 측정하였다.

Fig.2 의 (a)와 (b)는 PDMS 시료를 탭핑 하는 AFM 마이크로캔틸레버 팁의 주파수 응답을 진폭과 위상을 각기 다른 제어설정값에서 측정했을 때의 결과를 보여준다. 각각 팁이 시료에 매우 떨어져 있을 때(No tapping), 탭핑 제어설정값이 480nm(PDMS-SP1)일 때와 250nm(PDMS_SP2)를 나타낸 것이다. 팁이 시료와 매우 떨어져 있는 경우 주파수 응답곡선이 선형적인 것을 볼 수 있고, 탭핑 제어설정값을 점점 줄여서 PDMS-SP1까지 줄였을 때 탭핑이 일어나면서 진동하는 진폭이 줄어들면서 일정한 주파수 범위에서는 포화되는(saturated) 것을 확인할 수 있다. 탭핑 제어설정값을 더 줄여서 PDMS-SP2까지 이르게 되면 모든 주파수 범위에서 진폭이 증가하지 않고 일정하게 유지된다. 제어설정값을 PDMS-SP1에서 PDMS-SP2로 줄여가면서 탭핑 팁을 PDMS 시료에 가까이 가져갔을 때 팁의 진폭이 예기치 않게 점프(jump)가 일어난 후에 측정한 주파수 전 구간에서 진폭의 변화가 거의 없이 일정하게 유지되는 현상이 나타나게 된다. 이것은 탭핑모드를 제어하는 데 불안정하게 만들거나, 탭핑모드를 이용하여 시료의 형상을 측정하는데 있어서 잘못된 이미지를 나타내게 하는 원인이 될 수 있다. 실험을 통해 측정한 여러 탭핑 제어설정값에 대한 주파수 응답에서 볼 수 있듯이 탭핑모드 제어의 불안정성은 시료 표면의 점착력이 원인이 될 수 있다는 것을 추론할 수 있다.

3. 모델링 및 수치해석

AFM 마이크로캔틸레버 팁의 비선형 응답을 해석하기 위해 탭핑 마이크로캔틸레버를 Bernoulli-Euler 보(beam)로 모델링하였다. AFM 마이크로캔틸레버 팁 끝을 구(sphere)로, 시료 표면을 평면으로 가정하고 팁-시료간의 상호력을 구와 평면 사이의 상호 작용력으로 모델링하였다. 팁과 시료가 멀리 떨어져 있을 경우에는 반데르발스 힘에 의한 인력(attractive force)이 작용하는 구간으로 설정하고, 팁이 시료와 접촉이 일어나면 DMT 접촉모델[8]과 JKR 접촉모델[9]을 적용하여 각각 다른 척력(repulsive force) 구간별 모델을 설정하였다.

팁과 시료가 접촉이 일어난 구간에 DMT 접촉모델을 적용하면 DMT 접촉력(F_{DMT})은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$F_{DMT}\ _{z=a_0} = -2\pi WR = -\frac{AR}{6a_0^2} \quad (1)$$

$$a_0 - z = \frac{a^2}{R} \quad (2)$$

$$a^3 = \frac{3R}{4E^*}[F_{DMT} + 2\pi RW] \quad (3)$$

$$F_{DMT}(z) = -\frac{AR}{6z^2} + \frac{4}{3}E^*\sqrt{R}(a_0 - z)^{3/2} \quad (4)$$

$$\text{where, } \frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_{tip}^2}{E_{tip}} + \frac{1-\nu_{sample}^2}{E_{sample}}$$

위의 DMT 접촉력이 작용하는 구간과 반데르발스 힘이 작용하는 구간을 분자간의 거리(a_0)에 해당하는 지점에서 나누어 고려해보면 팁-시료 상호력(F_{int})은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$F_{INT}(z) = \begin{cases} -\dfrac{AR}{6z^2} & (z > a_0) \\ F_{DMT}(z) & (z \le a_0) \end{cases} \quad (5)$$

Fig.3에서 볼 수 있듯이 반데르발스 힘에 의한 인력이 작용하다가 접촉이 일어나면 DMT 접촉력에 의한 척력이 작용하는 것을 확인할 수 있다.

JKR 접촉모델을 적용했을 경우에는 다음과 같이 JKR 접촉력(F_{JKR})이 나타난다.

$$F_{JKR}\ _{z=a_0} = -\frac{3}{2}\pi WR = -\frac{AR}{6a_0^2} \quad (6)$$

$$a_0 - z = \frac{a^2}{R} - \sqrt{\frac{2\pi Wa}{E^*}} \quad (7)$$

$$a^3 = \frac{3R}{4E^*}[F_{JKR} + 3\pi RW + \sqrt{6\pi RWF_{JKR} + (3\pi RW)^2}] \quad (8)$$

JKR 접촉모델에서의 팁-시료 상호력은 이력현상(hysteresis)을 고려하여 팁이 시료에 가까이 갈 때와 떨어질 때를 다르게 나타내었다. 팁이 시료에 다가가는 경우($z<0$)는 DMT 접촉모델과 같은 지점에서 반데르발스 힘과 JKR 접촉력의 경계로 설정하였다.

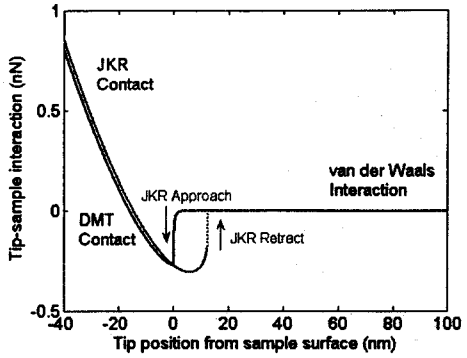

Fig. 3 Tip-surface interaction incorporating DMT(blue) and JKR(red) contact models

Table 1 Properties of the microcantilever and sample used in numerical computation

Description	Value
Tip radius	R=10 nm
Effective elastic modulus	E^*=1.0 MPa
Cantilever bending stiffness	k=2.0 N/m
Resonance frequency	f_0=259 kHz
Hamaker constant (Si-PDMS)	A=2.37*10^{-20} J

$$F_{INT}(z) = \begin{cases} -\dfrac{AR}{6z^2} & (z > a_0) \\ F_{JKR}(z) & (z \le a_0) \end{cases} \quad (9)$$

팁이 시료에서 멀어지는 경우($\dot{z}>0$)는 시료와 팁간의 점착력에 의해 다가갈 때와는 다른 지점(b_0)에서 반데르발스 힘과 JKR 접촉력의 경계를 형성하게 된다. 일반적으로 접근할 때의 경계지점인 분자간의 거리(a_0)보다 큰 값을 갖게 된다.

$$F_{INT}(z) = \begin{cases} -\dfrac{AR}{6z^2} & (z > b_0) \\ F_{JKR}(z) & (z \le b_0) \end{cases} \quad (10)$$

위 식에서 볼 수 있듯이 JKR 접촉력은 음함수 형태로 나타나기 때문에 5차 다항식을 이용한 보간법을 이용하여 JKR 접촉력에 대한 근사곡선(Fig.3)을 구했다.

근사화된 JKR 접촉력에 의한 팁-시료 상호력과 DMT 모델을 사용한 경우의 상호력을 비교해보면(Fig.3) 팁이 시료에서 떨어질 때 확연히 다른 형태를 띠고 있다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 JKR 접촉모델의 DMT 접촉모델과 다른 주요한 특성은 팁-시료간 상호력이 작용할 때 팁-시료간의 점착력을 고려했기 때문에 나타나는 이력현상을 나타낸 것이다. 따라서 팁-시료간 매우 큰 점착력이 작용하는 경우 팁 거동의 이력현상을 모델링하기 위해서는 DMT 모델보다는 JKR 모델이 더 적합하다고 할 수 있다.

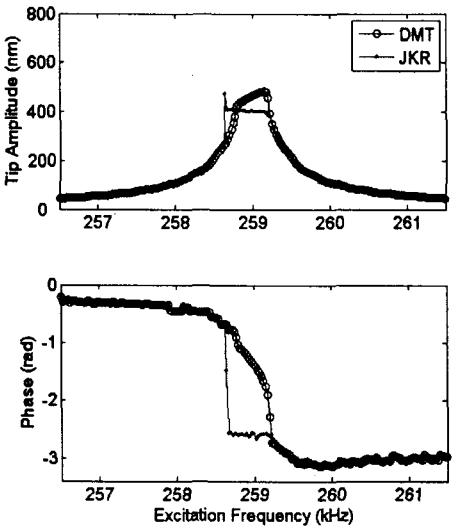

Fig. 4 Numerical simulation of tapping response on PDMS sample with DMT(blue) and JKR(red) contact model

DMT 접촉모델과 JKR 접촉모델의 팁-시료간의 상호력을 고려하여 공진하는 팁의 동적 방정식을 MATLAB 시뮬레이션을 수행하였다. 압전가진기로부터 마이크로캔틸레버의 기저 가진 운동에 대한 팁의 처짐의 운동방정식은 연속 모델의 단일 모드 이산화를 통하여 유도하였다. 팁 끝단에 등가의 상호력이 작용하고 비선형 강성 요소를 갖는 마이크로캔틸레버의 선형 모드와 고유주파수를 계산하였다. 이 때 첫 번째 굽힘 모드만을 적용하여 이산화하는 갤러킨(Galerkin)방법[10]을 사용하여 팁의 변위를 변수 분리하였다. 동적 방정식의 자세한 유도과정은 이전 논문[7]에서 자세히 설명하였다. 이러한 수치 계산에 사용된 파라미터를 Table.1에 나타내었다.

Fig.4 는 PDMS 시료에 대한 공진하는 팁의 진폭과 위상을 보여준다. DMT 와 JKR 접촉모델 모두 실험 결과(Fig.2)에서 나타난 것과 같이 정성적으로 비슷한 비선형 특성을 보인다. 그러나 자세히 살펴보면 JKR 접촉모델을 사용한 경우 탭핑하는 팁의 진폭 응답이 실험에서 구한 진폭응답과 상당히 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있다. Fig.4 에서와 같이 PDMS 시료의 경우 접촉 모델의 선택에 따른 응답 차이가 확연하기 때문에, JKR 접촉모델이 PDMS 와 같이 매우 큰 점착력을 가지는 폴리머의 탭핑 응답을 시뮬레이션 하기에 적당하다고 예측할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 소프트한 대표적 폴리머 시료인 PDMS 에 대하여 탭핑 하는 AFM 팁의 동적 특성과 안정성을 실험적으로 구한 다음 이론적 해석과 비교하였다. 실험으로부터 탭핑 하는 팁의 주파수 응답에서 탭핑 구간의 진폭이 포화되는 (saturated) 현상이 나타나고, 제어설정값을 조금만 변화시켜도 갑자기 진폭이 불안정하게 되는 현상(jump)을 볼 수 있었다. 이것은 팁과 시료 사이의 비선형 작용력 등에 의한 탭핑모드의 근본적인 특성으로 일반적으로는 큰 문제가 되지 않으나, 점착력이 큰 시료의 경우는 심각한 측정 신뢰성 문제를 발생할 수도 있다. 따라서 매우 큰 점착력을 가진 시료표면을 탭핑모드로 측정할 경우에는 최적의 제어설정값으로 조정해 주는 것이 필요하다. 또한 탭핑모드 과정을 이론적으로 모델링하기 위해서 시료의 특성에 따라 팁-시료 간의 상호력에 대한 적당한 접촉모델을 정해주는 것이 필요하며, 본 연구에서는 MATLAB 시뮬레이션을 통하여 소프트하고 큰 점착력을 가지는 시료의 경우에 JKR 접촉모델을 사용하는 것이 좀 더 정확한 탭핑모드의 응답을 구할 수 있다는 것을 확인하였다.

References

[1] Binnig G, Gerber C, Quate C, Atomic Force Microscope, Physical Review Letters 1986;56:930-933

[2] Haugstad G, Jones R R, Mechanisms of dynamic force microscopy on polyvinyl alcohol: region-specific non-contact and intermittent contact regimes, ultramicroscopy 1999;76:77-86

[3] de Pablo P J, Colehero J, Luna M, Gomez-Herrero J, Tip-sample interaction in tapping-mode scanning force microscopy, Physical Review B 2000;61:14179

[4] Lantz M, Liu Y Z, Cui X D, Tokumoto H, Linsay S M, Dynamic force microscopy in fluid surface and Interface Analysis Surface Interface Anal 1999;27:354-360

[5] San Paulo A, Garcia R, High-Resolution Imaging of Antibodies by Tapping-Mode Atomic Force Microscopy: Attractive and Repulsive Tip-Sample Interaction Regimes, Biophysics Journal 2000;78:1599-1605

[6] Garcia R, San Paulo A, Dynamics of a vibrating tip wear of in intermittent contact with a surface, Physical Review B 2000;61:13381

[7] 이수일, 홍상혁, 이장무, Raman A, Howell S W, Reifenberger R, AFM 마이크로캔틸레버의 나노 비선형 동역학, 대한기계학회 추계학술대회 논문집 2003;1560-1565

[8] Derjaguin B V, Muller V M, Toporov Y P, Effect of Contact Deformation on the Adhesion of Particles, Journal of Colloid and Interface Science 1975;53:314-326

[9] Johnson K L, Kendall K, Roberts A D, Surface Energy and the Contact of Elastic Solids, Proceeding of the Royal Society of London Series A 1971;324:1588:301-313

[10] Meirovitch L, Principles and Techniques of Vibration, Prentice-Hall, Englewood Cilffs, New Jersey, 1997