

# AFM을 이용한 PMMA (Poly Methyl Methacrylate) 박막의 나노트라이볼로지 연구

김승현\*, 김용석\*

## Nanotribology of PMMA thin film using the AFM

S.H. Kim and Y.-S. Kim

### Abstract

Nano-scratch tests were performed on PMMA thin films spin-coated on a Si substrate using an atomic force microscopy (AFM) with loads ranging from 10nN to 100nN. At low applied loads, a ridge pattern was formed on the PMMA surface. No wear particles were observed during the pattern-forming mild wear. At high applied loads, severe wear occurred accompanied by wear particles. The film with the highest hardness showed the highest wear resistance. Friction force generated during the scratching was closely related with surface deformation of the film.

**Key Words :** nanotribology, nano-scratching, PMMA, thin film, AFM, friction force

### 1. 서론

폴리머는 낮은 비중과 화학적 안정성을 지니고 정밀 기계부품으로 쉽게 제조될 수 있으므로, 기어 또는 베어링과 같은 구동 부품뿐만 아니라, 박막형태로 chemical sensor, lithography, holography, data display and storage 장치 등으로 널리 응용되고 있다. 이와 같은 응용 분야로 인하여 폴리머 박막의 낮은 적용하중 하에서의 나노트라이볼로지 거동 연구의 필요성은 매우 높다.

AFM (Atomic Force Microscopy)은 표면형상을 매우 정밀하게 관찰하기 위하여 개발된 장비이다. AFM 탐침과 시편사이의 적용하중은 수 nN으로 제어될 수 있으므로, AFM은 박막의 나노트라이볼로지 연구에 널리 이용

된다 [1-3].

폴리머의 나노트라이볼로지 연구는 현재까지 많이 행하여 졌으나 [4-7], 아직도 낮은 하중 접촉 시 표면에 형성되는 ridge pattern의 생성기구는 명확히 밝혀져 있지 않다. Mayers는 탐침에 의해 폴리머 표면에 형성된 ridge pattern은 적용하중 및 폴리머의 분자량과 밀접한 관계가 있다고 보고하였다 [4]. 그러나 Leung 와 Goh는 분자량과는 무관하다는 상반된 연구결과를 발표하였다 [5]. 또한 Woodland와 Unertle은 분자량이 증가함에 따라 폴리머 내마멸성이 증가하고, 적용하중이 ridge들 간의 간격에 영향을 준다고 보고하였다 [6]. Jing은 비정질 폴리머와 결정질 폴리머의 ridge가 형성되는 현상을 비교하고, 결정질 폴리머에서는 더 높은 하중에서 ridge가

\* 국민대학교 신소재공학부

형성된다고 보고하였다 [7]. 전체적으로 현재까지 폴리머 박막의 나노트라이볼로지 연구는 매우 미흡하다. 특히, 두께변화에 따른 박막의 기계적 성질 및 나노트라이볼로지 연구는 매우 드물다.

본 연구에서는 PMMA 박막의 제조 조건을 변화시켜 박막의 두께를 제어하고, PMMA 박막의 두께에 따른 기계적 성질 및 그 나노트라이볼로지 거동을 나노인덴터와 AFM을 이용하여 분석하였다.

## 2. 실험 방법

PMMA 박막을 spin-coating법을 이용하여 제조하였다. 분자량이 120000g/mole인 PMMA 분말을 용매인 toluene에 넣고 50°C에서 24시간동안 저어, 1과 3 wt.% 농도 용액을 제조하였다. 10mm x 10mm 크기의 실리콘 웨이퍼 기지를 각각 3000, 7000 RPM의 회전속도로 회전시키며 PMMA 용액을 40초간 spin-coating한 후, PMMA 용액이 도포된 실리콘 웨이퍼를 진공오븐에 넣고 120°C에서 3시간동안 유지하여 잔류용매를 제거하여 PMMA 박막을 제조하였다. 제조된 박막의 두께와 깊이에 따른 경도를 ellipsometer와 nano-indentation를 이용하여 각각 측정하였다.

PMMA 박막의 미소 스크래칭 시험은 AFM (Seiko SPA400)을 이용하여 상온대기중에서 행하였다. 탄력정수가 0.57N/m이고 반경이 20nm인 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 팁을 사용하였고, scanning size는 1μm x 1μm, 미끄럼 속도는 2 μm/s로 일정하게 하였다. 적용하중은 10-100nN로 변화되었다. 시험 전 후의 표면형상을 AFM을 이용하여 관찰하였고, 스크래칭 시험 중 발생하는 마찰력을 LFM (Lateral Force Microscopy)을 통하여 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 박막의 두께 및 경도변화

Table 1에 본 연구에 사용된 박막의 제조조건과 그에 따른 박막의 두께를 나타내었다. PMMA 용액의 농도가 높거나, 기판의 RPM이 낮을수록 박막의 두께는 증가하였으나, 기판의 회전속도 변화의 영향은 작았다. Fig. 1

은 시험된 박막의 깊이 별 경도를 보인다. PM37 시편의 경도가 가장 높았고, PM17, PM13, PM33시편 순으로 경도는 낮아졌다.

Table 1. PMMA films used in the present study.

Film	solution (wt. %)	RPM	thickness (nm)
PM13	1	3000	28.8
PM17	1	7000	24.5
PM33	3	3000	86
PM37	3	7000	75.6

Fig. 1은 박막의 치밀도가 그 경도에 영향을 미침을 보인다. PMMA 용액의 농도와 스핀코팅 시의 회전수가 높을수록 PMMA 층이 기판 위에 조밀하게 적층되며 경도가 높아지지만 (PM37 시편), 제조 용액의 농도가 높아도 스핀코팅 회전수가 낮았던 PM33시편은 박막의 두께가 두껍고 치밀하지 못하여 낮은 경도를 나타내었다.

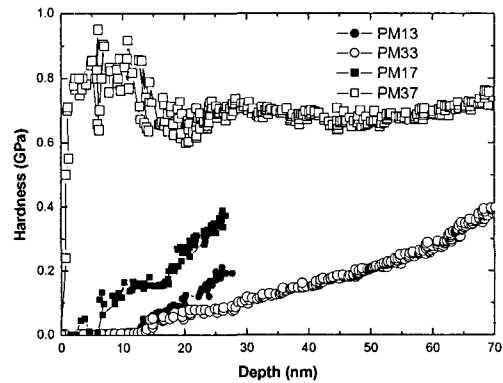
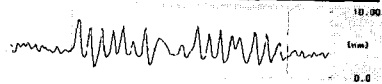
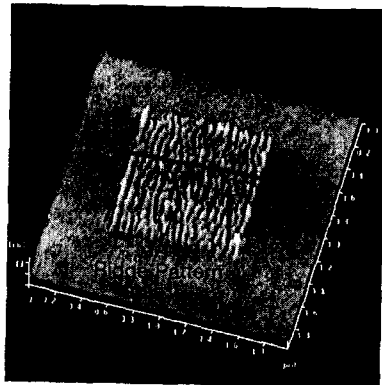


Fig. 1 Hardness of the PMMA thin films.

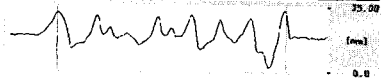
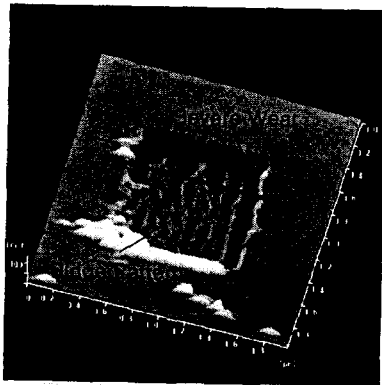
### 3.2 나노트라이볼로지 거동

Fig. 2에 미소 스크래칭 시험 후의 PMMA 박막의 표면형상을 보였다. PMMA 박막의 마멸형태는 적용하중 및 박막의 종류에 따라 (1) 미소마멸 양상인 ridge pattern (Fig. 2(a)), (2) ridge pattern과 격렬마멸의 복합 형태 (Fig. 2(b)), 그리고 (3) 격렬마멸 형태 (Fig. 2(c))의 3가지 형태로 나누었다. 경도가 제일 높은 PM37 박

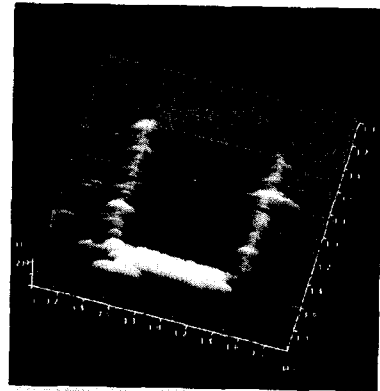
막은, 70nN의 적용하중까지 미소마멸 형태인 ridge pattern을 보였고, 100nN의 하중에서 ridge와 격렬마멸의 복합 양상을 보였다 (Fig. 2(d)). 그러나, 대부분의 영역에서 ridge들이 관찰된다. PM33, PM13, PM17 시편들은, 경도의 차이가 있으나, 매우 유사한 마멸거동을 나타내었다. 10nN의 낮은 적용하중 하에서는 ridge가 형성되었으나, 30nN 이상의 적용하중에서는 복합 마멸양상을 보이다가 (Fig. 2(b)), 70nN이상의 하중에서 격렬마멸이 발생하였다 (Fig. 2(c)).



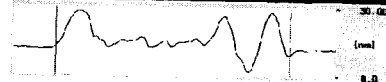
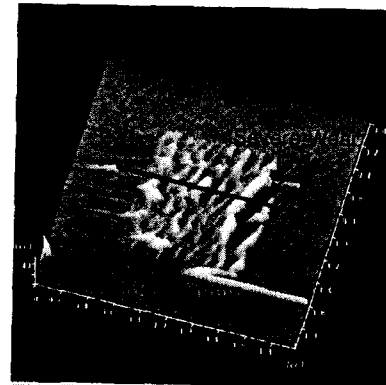
(a) PM17 (10nN): Ridge Pattern



(b) PM17 (30nN): Ridge and Severe Wear



(c) PM33 (100nN): Severe Wear



(d) PM37 (100nN): Ridge and Severe Wear

Fig. 2. Topographical images of the PMMA thin film surfaces AFM scratch tested ( $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ ) with various loads: (a) PM17 (10nN), (b) PM17 (30nN), (c) PM33 (100nN), and (d) PM37 (100nN).

Fig. 2에 보인 마멸면, 내부영역  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  면적에서의 RMS 표면거칠기 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 내마멸성이 좋은 PM37 시편은 70nN의 적용하중까지는 낮은 표면거칠기 값을 보이나, 100nN의 하중에서 급격히 증가하는 거칠기 값을 보인다. 표면거칠기의 증가는 100nN 적용하중에서 발생한 격렬마멸과 연관된다.

PM17, PM13, PM33 시편은 모두 유사한 RMS 거칠기 변화양상을 보인다. 10nN의 적용하중에서는 세 시편 모두 1nm 이하의 낮은 표면거칠기를 보이다가, 하중이 증가하며 격렬마멸이 발생하고, 표면거칠기 값이 크게 증가하였다.

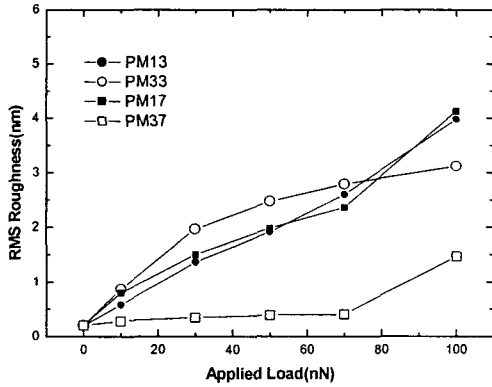


Fig. 3 Variation of RMS roughness of films tested.

박막의 마멸기구와 표면에서 발생된 마찰력간의 관계를 살펴보기 위해 LFM을 이용하여 측정된 마찰력을 하중의 함수로 Fig. 4에 나타내었다.

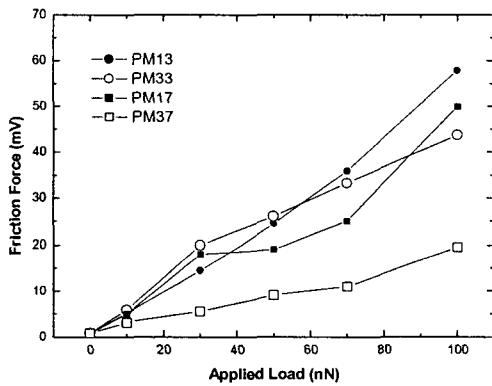


Fig. 4 Variation of friction force of films.

스크래칭 시 마찰력은 시편과 상대재 간의 응착 (adhesion), 갈림(plowing), 변형에 의해 발생된다. Fig. 4

에 나타난 하중에 따른 마찰력 변화는 Fig. 3에 보인 표면거칠기 변화 양상과 매우 유사하다. 이는 PMMA 박막 표면에서 발생하는 마찰력이 주로 표면의 변형에 의해 유발된다는 것을 보여준다. 변형이 낮은 깊이에서 적게 일어나면, 거칠기의 변화도 작고 마찰력도 낮았다. 그러나, 변형이 시편 표면으로부터 깊은 곳까지 발생하면 표면거칠기의 변화가 크고, 높은 마찰력이 유발된 것으로 해석된다. 격렬마멸이 발생하기 시작한, PM13, PM17, PM33 시편의 30nN 적용하중에서의 표면거칠기와 마찰력이, PM37 시편에서 격렬마멸이 발생하기 시작하는, 100nN 적용하중에서의 거칠기와 마찰력과 거의 유사하다. 이같은 결과는 박막의 경도에 따라, 탐침이 박막을 변형시키는 정도가 다른 때문으로 해석될 수 있다.

#### 4. 결론

Si 기판 위에 두께가 24~86nm인 PMMA박막을 제조하고, AFM을 이용하여 10~100nN의 하중을 가하며 미소 스크래칭 시험을 행하였다. PMMA 박막의 두께 및 기계적 성질은 그 제조 조건에 따라 크게 변화하였다. PMMA 박막은 낮은 하중 하에서는 ridge pattern 형성을 수반하는 미소마멸 양상을, 높은 하중에서는 격렬마멸 양상을 보였다. 경도가 가장 높은 박막이 가장 높은 내마멸성을 보였고, 박막의 두께가 내마멸성에 미치는 영향은 크지 않았다. 스크래칭 시 발생하는 표면 변형이 PMMA 박막의 마찰력을 결정하는 것으로 관찰되었다.

#### 참고 문헌

- (1) H. Hage, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) 3860
- (2) V. N. Koinkar, B. Bhushan, J. Appl. Phys. **79** (1996) 8071
- (3) C. Putman, R. Kaneko, Thin Solid Films **273** (1996) 317
- (4) Meyers GF, et al., Langmuir **8** (1992) 2330
- (5) Leung OM, Goh MC, Science **255** (1992) 64
- (6) Woodland DD, Unertl WN, Wear **685** (1997) 203
- (7) Jing R, Henriksen PN, Wang H, Marteny PJ, Mater. Sci. **30** (1995) 5700