

AFM 을 이용한 PMMA (Poly Methyl Methacrylate) 박막의 나노트라이볼로지 연구

김승현* · 김용석*

(2003년 10월 9일 접수)

Nanotribology of PMMA Thin Films Using an 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 loads, a ridge pattern was formed on the PMMA thin film surface. No wear particles were observed during the pattern-forming mild wear. At high loads, severe wear by plowing occurred, accompanied by wear particles. The film with the highest hardness showed the highest wear resistance. Friction force generated during the scratching was measured, which was closely related with surface deformation of the film. A simple empirical equation to deduce scratch hardness of the film from a linear fixed-distance scratch test was proposed, and scratching-speed dependency of the scratch hardness was displayed.

Key Words : Nanotribology, Nano-Scratch, PMMA, Thin Film, AFM, Friction Force, Wear Mechanism

1. 서 론

폴리머는 낮은 비중과 화학적 안정성을 지니고 가공이 용이하여 기어 또는 베어링과 같은 벌크 구동 부품 및 박막 화학센서, 디스플레이, 박막 저장장치 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 장비이지만, AFM 탐침과 시편 사이의 적용하중이 수 nN 으로 제어될 수 있으므로, AFM 은 박막의 나노트라이볼

로지 연구에 널리 이용된다.⁽¹⁻³⁾

폴리머의 나노트라이볼로지 연구는 활발히 행해져 오고 있으나⁽⁴⁻¹⁰⁾, 많은 부분이 규명되지 않고 있다. 낮은 하중 접촉 시 폴리머 표면에 형성되는 ridge pattern 의 생성기구는 규명 안 된 것 중의 하나로, Mayes 는 폴리머 표면에 형성되는 ridge pattern 이 하중 및 폴리머 분자량과 밀접한 관계가 있다고 보고하였다.⁽⁴⁾ 그러나, Leng 과 Goh 는 분자량과는 무관하다는 상반된 연구결과를 발표하였고⁽⁵⁾, Woodland 와 Unertle 은 분자량이 증가함에 따라 폴리머 내마멸성이 증가하고, 적용하중이 ridge 들 간의 간격에 영향을 준다고 보고하였다.⁽⁶⁾ Jing 은 비정질 폴리머와 결정질 폴리머에서의 rid

* 국민대학교 신소재공학부

-ge 형성을 비교하고 결정질 폴리머 에서 ridge 형성에 더 높은 하중이 요구된다고 보고하였다.⁽⁷⁾ 이와 같이 폴리머 박막의 나노트라이볼로지 연구는 체계적이지 못하고, 특히 두께 변화에 따른 폴리머 박막의 기계적 성질 및 나노트라이볼로지 연구는 매우 드문 실정이다.

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

2. 실험방법

PMMA 박막은 spin-coating 법으로 제조되었다. 분자량이 120000g/mole인 PMMA 분말을 톨루엔 용매에 넣고 50°C에서 24 시간 동안 저어, 1과 3wt.% 농도 용액을 제조하였다. 10mmx10mm 크기의 실리콘 웨이퍼 기지를 3000과 7000RPM 속도로 회전시키며 PMMA 용액을 40 초간 spin-coating 한 후, PMMA 용액이 도포된 실리콘 기지를 120°C 진공 분위기에서 3시간 동안 열처리하여 잔류 용매를 제거하고 PMMA 박막을 제조하였다.

AFM을 이용한 PMMA 박막의 미소 스크래칭 시험은 상온 대기 중에서 행해졌다. 탐침으로 탄력정수 0.57N/m, 반경 27nm의 Si₃N₄ 팁을 사용하였고, 시험 면적은 1μm x 1μm로, 미끄럼 속도는 2μm/sec로 고정되었다. 적용하중은 10~100nN으로 변화되었다. 스크래칭 시험 전 후의 표면 형상을 AFM을 이용하여 관찰하였고, 스크래칭 시험 중 발생하는 마찰력을 LFM(Lateral Force Microscopy)을 통하여 측정하였다.

본 연구에서는 일정 면적의 미소 스크래칭 시험 외에, 선형 스크래칭(linear scratch) 시험을 일정 거리에 대하여 미끄럼속도를 변화시키며 실시하여, 박막의 두께 및 시험 조건에 따른 박막의 미끄럼경도(scratch hardness) 변화를 관찰하였다. Si₃N₄ 시험 탐침을 사용하여 스크래칭 거리는 1μm로 일정하게, 적용하중과 미끄럼 속도는 각각 30~70nN과 0.1~5μm/sec로 변화시켰다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 박막의 두께 및 경도변화

Table 1 PMMA films used in the present study

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

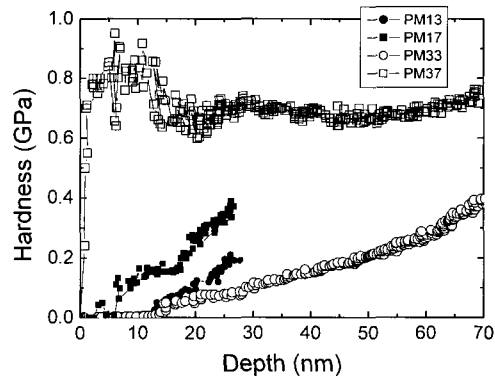


Fig. 1 Hardness of the PMMA thin films

Table 1에 본 연구에 사용된 박막의 제조조건과 그에 따른 박막의 두께를 나타내었다.

PMMA용액의 농도가 높을수록, 기판의 회전속도가 낮을수록 PMMA 박막의 두께는 증가하였다. 그러나, 회전속도 변화의 영향은 상대적으로 작았다.

Fig. 1은 나노인덴터로 측정된 시험 박막의 깊이 별 경도를 보인다. PM37 시편의 경도가 가장 높았고, PM17, PM13, PM33 시편 순으로 경도는 낮아졌다. Fig. 1은 용액 농도, 기판 회전 수와 연관된 박막의 치밀도가 박막의 경도에 영향을 미침을 보인다. PMMA 용액의 농도와 기판 회전수가 높을수록 PMMA 층이 치밀해지며 경도가 높아졌다.(PM37 시편) 그러나, 제조 용액의 농도가 높아도 회전수가 낮았던 PM33시편은, 그 두께가 두꺼웠고, 치밀하지 못하여 낮은 경도를 나타내었다.

3.2 나노트라이볼로지 거동

Fig. 2는 하중을 달리하며 미소 스크래칭 시험된 PM17과 PM33 박막의 스크래칭 시험된 표면과 표면 윤곽을 보인다. PM17 박막은 적용하중의 크기

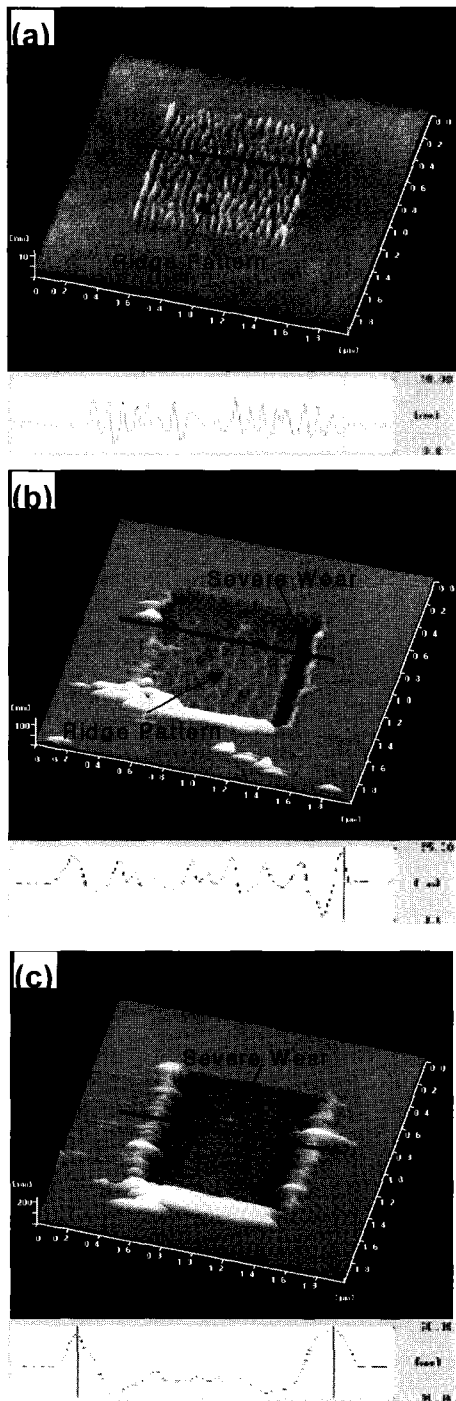


Fig. 2 Topographical images of the PM17 and PM33 PMMA thin film surfaces AFM scratch tested ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) with various loads: (a) 10nN (PM17), (b) 30nN (PM17), and (c) 100nN (PM33)

가 증가하면서, 낮은 하중에서는 미소마멸 양상인 갈림(plowing)이 수반되지 않은 ridge pattern(Fig. 2(a))을, 중간하중 하에서는 PMMA 박막의 일부 갈림이 수반된 격렬마멸 양상과 ridge pattern이 혼합된 복합마멸 양상(Fig. 2(b))을 보였다. 고하중 하에서 시험된 PM33 박막은 ridge pattern이 없는 박막의 갈림에 의한 격렬마멸 양상 (Fig. 2(c))을 나타내었다.

경도가 제일 높은 PM37 박막은, 70nN의 적용하중까지 미소마멸 형태인 ridge pattern을 보였고, 본 연구에서 사용된 가장 높은 하중인 100nN의 하중 하에서 ridge pattern과 갈림에 의한 격렬마멸이 복합된 혼합된 복합마멸 거동을 나타내었다.(Fig. 3) 그러나, 100nN의 하중 하에서도 PM37 박막의 마멸면은 대부분의 영역에서 갈림이 아닌 ridge pattern 들만을 보인다.

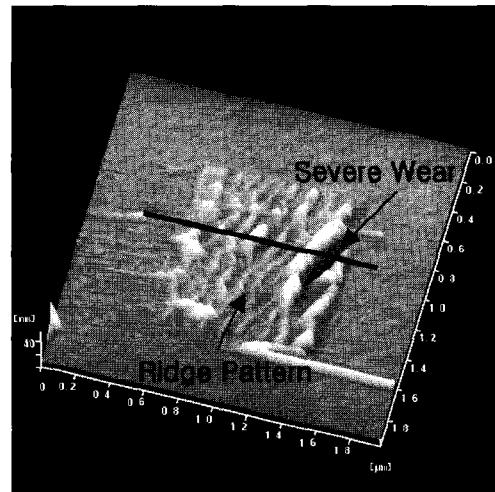


Fig. 3 A topographical image of the PM37 PMMA thin film surface AFM scratch tested ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) with the load of 100nN

PM33, PM13, PM17 시편들은, 비록 정도의 차이가 있었으나, 매우 유사한 마멸거동을 나타내었다. 이들 시편은 모두 10nN의 낮은 적용하중 하에서는 스크래칭 시험된 표면이 ridge pattern을, 30nN 이상의 하중에서는 복합 마멸양상을, 그리고 70nN 이상의 고 하중에서는 격렬마멸 양상을 나타내었다.

미소 스크래칭 시험된 박막의 마멸면에서 측정된 RMS 표면거칠기 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 내마멸성이 양호한 PM37 시편은 70nN의 적용하

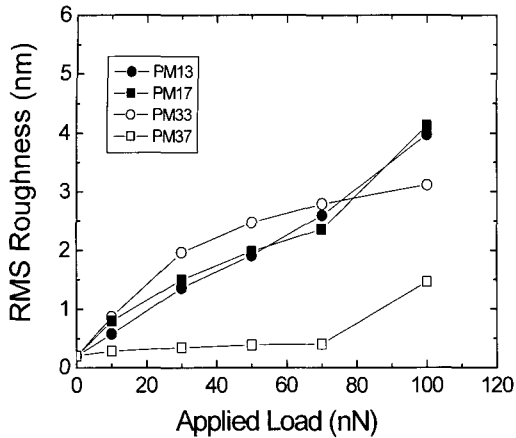


Fig. 4 Variation of RMS roughness of films tested

중까지 낮은 표면거칠기 값을 보이다가 100nN의 하중 하에서 그 값이 급격히 증가하였다. 이와 같은 표면거칠기의 급격한 증가는 100nN의 적용하중에서 발생한 PM37 시편의 격렬마멸과 밀접히 연관된다. PM17, PM13, 그리고 PM33 시편은, 하중에 따른 스크래칭 마멸면이 모두 유사한 양상을 보인 것과 같이, RMS 거칠기 변화 양상도 세 시편이 모두 유사하였다. 10nN의 적용하중 하에서는 세 시편 모두 1nm 이하의 낮은 표면거칠기를 보이다가, 하중이 증가하며 격렬마멸이 발생하면서 그 표면거칠기 값은 크게 증가하였다.

박막의 마멸기구와 표면에서 발생한 마찰력간의 관계를 고찰하기 위하여 LFM을 이용하여 스크래칭 시험 중에 측정된 마찰력을 적용하중의 함수로 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5는 적용하중이 증가함에 따라 측정된 마찰력 값이 함께 증가하는 것을 잘 보여준다. PM37 시편은 70nN의 하중까지 스크래칭 시험 중 낮은 마찰력이 측정되었고, 이후 100nN의 적용하중으로 스크래칭 시험될 때에 높은 마찰력이 측정되었다. 즉, 박막 표면에서 격렬마멸이 발생하기 시작하며 표면 거칠기의 증가와 함께 마찰력 또한 증가하였음을 알 수 있다. 이 같은 현상은 다른 시편에서도 동일하게 관찰되었는데, PM33 시편은 30nN 이상의 하중조건에서 격렬마멸이 발생하였고, 마찰력 증가의 기울기가 그 하중에서 더 급격해지고 있음을 Fig. 5는 보인다. PM13과 PM17 시편은 PM33과 유사한 마멸거동을 보였음에도 더 높은 마찰력이 측정되었다. 이는 PM13, PM17 박막 시편의 두께가 얇아서

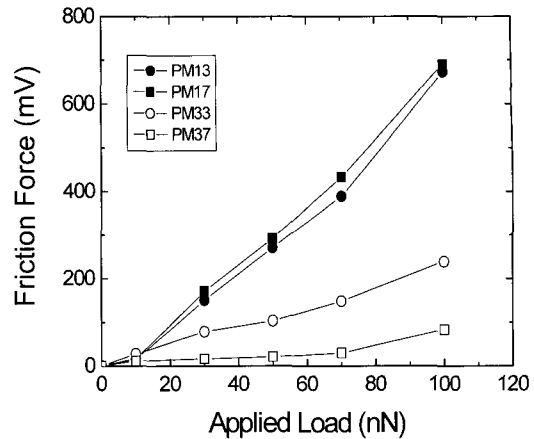


Fig. 5 Variation of friction force of films

스크래칭 시험 중 실리콘 기지가 마찰력에 영향을 준 때문으로 생각된다. 실제로 PM13과 PM17 시편은 100nN의 적용하중 하에서 스크래칭 시험될 때 기지 실리콘이 드러날 정도의 격렬마멸이 발생하였다.

스크래칭 시 마찰력은 시편과 상대재 간의 응착(adhesion), 갈림(plowing), 변형의 기구에 의해 발생된다. Fig. 5에 나타난 하중에 따른 마찰력의 변화 거동은 Fig. 4에 보인 적용하중에 따른 표면 거칠기 증가의 거동과 매우 유사하다. 이 같은 현상은 PMMA 박막 표면에서 스크래칭 시험 중 측정된 마찰력이 주로 박막 표면층의 변형에 의해 유발되었음을 간접적으로 보여준다. 스크래칭 동안에 발생하는 표면층의 변형이 낮은 깊이에서 적게 일어나면, 표면거칠기의 변화도 작고 마찰력도 낮게 측정된다. 그러나, 스크래칭 과정 중의 변형이 시편 표면으로부터 깊은 곳에 걸쳐 발생하면 표면거칠기의 증가와 함께 마찰력 또한 높게 발생, 측정된 것으로 해석된다.

3.3 미끄럼속도와 미끄럼경도

박막의 미끄럼경도를 측정하기 위해서, 선형 스크래칭(linear scratch) 시험을 일정거리에 대해 미끄럼속도를 변화시키며 PM33과 PM37 두 시편에 대하여 실시하였다. 스크래칭 시험 후 Fig. 6에 나타난 것과 같이 시편 표면의 스크래칭 자국의 깊이 d를 측정하여 스크래칭 동안의 투사면적(projection area)을 계산하였다. 즉, 적용하중을 이 같이 계산된 투사면적으로 나누면 미끄럼경도를 산출할 수 있고, 이 관계를 식 (1)에 나타내었다.

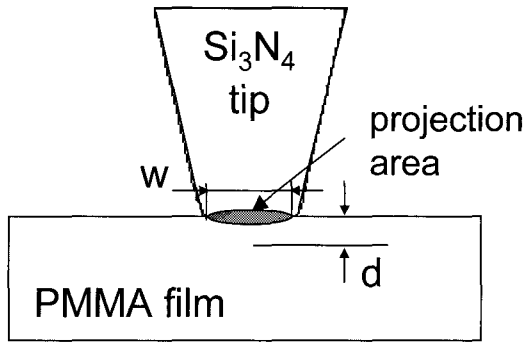


Fig. 6 Linear scratching of PMMA thin film

$$H_s = \frac{2P}{\pi[r^2 - (r-d)^2]} \quad (1)$$

식에서 H_s , P , r , 그리고 d 는 미끄럼경도, 적용하중, 탐침 반경, 그리고 스크래칭 자국의 깊이를 각각 나타낸다. 이와 같은 방식으로 30nN, 50nN, 그리고 70nN의 세 하중 조건에서 미끄럼 속도를 변수로 박막의 미끄럼경도를 측정하였고, 계산된 미끄럼경도를 미끄럼속도의 함수로 Fig. 7에 나타내었다. PMMA 박막의 미끄럼경도는 적용하중의 변화에 따라 크게 변화하지 않았다. 그러나, 미끄럼 속도가 증가할수록 미끄럼경도는 증가하였다. 박막의 미끄럼경도는 미끄럼 조건 하에서의 박막 강도로 생각할 수 있고, 이 같은 결과는 박막이 미끄럼 속도가 높은 조건 하에서는 미끄럼속도가 낮은 때에 비하여 더 높은 부가하중을 지탱할 수 있다는 점을 시사한다. Fig. 1에 나타낸 나노인텐터로 측정된 수직경도(normal hardness) 결과와 동일하게, PM37시편의 미끄럼경도는 PM33 시편의 그것보다 더 높게 측정되었다.

Fig. 7의 결과를 log-log 그래프에 도시하면, Fig. 8과 같이 PMMA 박막의 미끄럼 경도는 미끄럼속도에 대해 거의 직선적인 관계를 보임을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 PMMA 박막의 미끄럼 경도와 미끄럼속도 간에는 식 (2)와 같은 멱급수 관계가 있음을 나타내고, 스크래칭 시험 중에 시간에 의존하는 변형이 PMMA 박막 내에서 발생하고 있음을 시사한다.

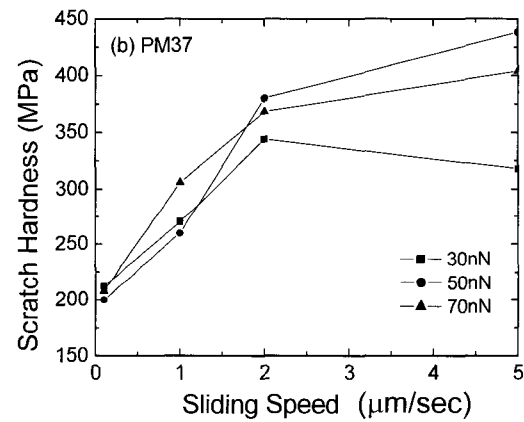
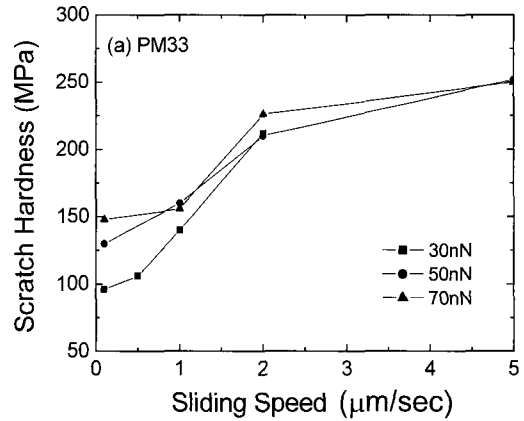


Fig. 7 Variation of scratch hardness as a function of scratching speeds at various applied loads

$$H_s = H_0 V^m \quad (2)$$

식에서 H_s , H_0 , V , 그리고 m 은 미끄럼경도, 상수, 미끄럼속도 그리고 미끄럼속도지수를 각각 나타낸다. Fig. 8은 본 연구의 실험조건 하에서 측정된 PM33 박막과 PM37 박막의 미끄럼속도지수가 각각 0.287과 0.206임을 보인다. 식 (1)과 (2)를 혼합하면, 동일한 PMMA 박막에 대하여, 외부에서 가해지는 조건인 수직 하중과 미끄럼속도가 정해지면 스크래칭 자국의 깊이 d 가 수식적으로 산출될 수 있다. 이는 간단한 선형 스크래칭 실험을 통하여 PMMA 박막의 마멸거동 또는 마멸기구를 예측할 수 있음을 나타낸다.

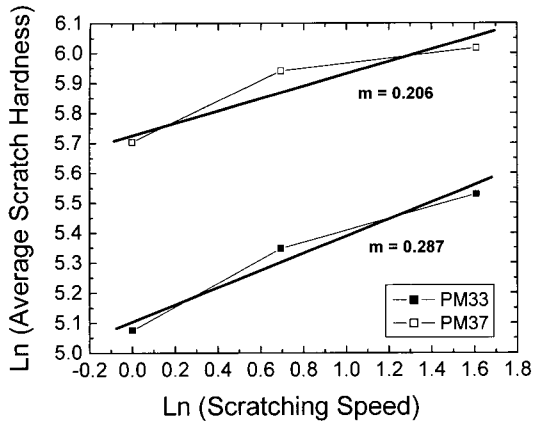


Fig. 8 Ln (scratching hardness) vs. Ln (scratching speed) plots of PM33 and PM37 specimens

4. 결론

Si 기판 위에 두께가 24 - 86nm인 PMMA박막을 도포하고, AFM을 이용하여 10 - 100nN의 하중을 가하며 미소 스크래칭 시험을 행하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) PMMA 박막의 두께 및 기계적 성질은 그 제조 조건에 따라 크게 변화하였다. PMMA용액의 농도가 높을수록, 기판의 회전속도가 낮을수록 PMMA 박막의 두께는 증가하였고, PMMA 박막의 경도는 박막의 치밀도에 비례하였다.

(2) PMMA 박막은 낮은 하중 하에서는 ridge pattern 형성을 수반하는 미소마멸 양상을, 높은 하중에서는 격렬마멸 양상을 보였다.

(3) 박막의 내마멸성은 경도에 비례하였고, 상대적으로 박막의 두께가 내마멸성에 미치는 영향은 크지 않았다. 스크래칭 시 발생하는 표면 변형이 PMMA 박막의 마찰력을 결정하는 것으로 관찰되었다.

(4) 일정 미끄럼거리의 선형 스크래칭 시험을 통하여 미끄럼속도에 따른 박막의 미끄럼경도를 측정하였고, 미끄럼경도와 미끄럼속도 간에 역급수 관계가 성립함을 보였다.

참고 문헌

- (1) H. Haga, S. Sasaki, M. Morimoto, K. Kawabata, E. Ito, K. Abe, and T. Sambongi, 1998, "Imaging elastic properties of soft materials immersed in water using force modulation mode in atomic force microscopy", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 37, pp. 3860~3863.
- (2) V. N. Koinkar and B. Bhushan, 1996, "Micro/ nano scale studies of boundary layers of liquid lubricants for magnetic disks", J. Appl. Phys., Vol. 79, pp. 8071~8075.
- (3) C. Putman and R. Kaneko, 1996, "Experimental observation of single-asperity friction at the atomic scale", Thin Solid Films, Vol. 273, pp. 317~321.
- (4) G. F. Meyers, B. M. DeKoven, and J. T. Seitz, 1992, "Is the molecular surface of polystyrene really glassy?", Langmuir, Vol. 8, pp. 2330~2335.
- (5) O. M. Leung and M. C. Goh, 1992, "Orientational ordering of polymers by atomic force microscope tip-surface interaction, Science, Vol. 255, pp. 64~66.
- (6) D. D. Woodland and W. N. Unertl, 1997, "Initial wear in nanometer-scale contacts on polystyrene", Wear, Vol. 203-204, pp. 685~691.
- (7) J. Jing, P. N. Henriksen, and H. Wang, 1995, "An atomic force microscopy study of polyester surfaces", J. Mater. Sci., Vol. 30, pp. 5700~5704.
- (8) J. S. G. Ling, G. J. Leggett and A. J. Murray, 1998, "Scanning force microscopy of polyester films: contact versus non-contact imaging and tip-induced wear experiments", Polymer, Vol. 39, pp. 5913~5921.
- (9) A. Khurshudov and K. Kato, 1997, "Wear mechanism in reciprocal scratching of polycarbonate studied by atomic force microscopy", Wear, Vol. 205, pp. 1~10.
- (10) T. A. Jung, A. Moser, H. J. Hug, D. Brodbeck, R. Hofer, H. R. Hidber, U.D. Schwarz, 1992, "The atomic force microscope used as a powerful tool for machining surfaces", Ultramicroscopy, Vol. 42/44, pp. 1446~1451.