



AFM을 이용한 박막의 물성평가

나중주, 이구현, 권식철 | 한국기계연구원

1. 서 론

AFM(Atomic Force Microscope)는 팁과 시료 표면에서의 상호작용을 이용하여 표면 topography를 비롯하여 표면에서의 기계적, 전기적, 자기적 및 전기화학적 특성을 평가하는데 사용하고 있다. 특히, 기계적 특성으로는 시료 표면의 거칠기, 경도, 마찰특성, 내마모성, 응착력 등을 평가할 수 있다. 이는 팁에 인가되는 하중을 조절할 수 있으며, 시료를 피에조 스캐너에 부착함으로써 nm의 정밀도로 구동할 수 있기 때문이다. 최근 새롭게 개발되거나 박막화됨으로써 벌크 재료와의 물성이 달라지는 재료의 기계적 물성을 AFM을 통하여 평가할 수 있다. 본 고에서는 마찰계수, 경도, 마모 및 스크래치 실험에 사용될 수 있는 AFM의 기법을 간단하게 살펴보기 위하여 원리 및 측정결과를 개관하고자 한다.

2. 마찰계수 평가^[1]

마찰계수는 MEMS device 중에서 접촉상태에서 운동이 일어나는 micro motors, micro engines, actuators 등에서 매우 중요하다. 이는 마찰계수가 높으면 이들 디바이스들이 동작할 수 없거나 효율이 떨어지고 높은 구동력을 필요로 하기 때문이다. 특히, 이들 시스템은 수백 μm 이하의 크기를 가지고 인가하중이 매우 낮기 때문에 일반적인 마찰계수 측정 장치로는 마찰력을 측정할 수 없다. AFM을 이용하여 접촉상태에서 팁을 움직이게 되면 시료와의 마찰에 의해 팁이 장착된 캔티레버에 변형이 발생하고 이를 정량화함으로써 마찰력을 얻을 수 있다. 물론, AFM에서는 팁의 반경이 100nm이하로 매우 예리하기 때문에 접촉 부위가 수~수십 nm의 single asperity 접촉이 일어나 실제 마이크로 디바이스에서 발생하는 접촉거동과는 차이가 있을 수 있으나 재료 자체의 마찰특성을 분석하는데는 유용하게 쓰일 수 있다.

마찰력 측정을 위한 분석방법은 캔티레버 빔과 스캔 방향에 따라 두 가지로 분류된다. 빔과 평행한 방향으로의 스캔과 수직인 방향으로의 스캔에 따라 캔티레버 빔의 변형 방향이 달라지고 이를 해석하는 방법이 달라지게 된다.

2.1 평행방향으로의 스캔

마찰력을 측정하기 위해 캔티레버 빔과 시편이 상호 스캔하는 방향에 대한 정의를 그림 1에서 나타내었다^[2]. 캔

티레버 빔과 평행한 방향을 y로, 수직한 방향을 x로 정의하였으며 y 방향으로의 스캔을 평행방향으로 정의하였다. 그리고 x 방향으로의 스캔은 수직방향으로 정의하였으며, 각 방향으로의 스캔에서 마찰력에 의한 캔티레버 빔의 변형을 레이저 빔의 반사각도를 검출함으로써 정량화할 수 있다. 즉, 평행방향으로의 스캔에서는 photo diode의 TB선상에서 변하게 되고, 수직방향으로의 스캔에서는 LR선상에서 변화가 있게 된다.

AFM의 contact mode에서 시편이 정지해 있을 때 팁과 시료사이의 인가하중을 W_0 라고 가정하고 시편이 팁에 대해 스캔할 때 마찰력이 W_f 만큼 작용한다고 가정하자. 시편의 스캔 방향이 y에서 -y로 바뀌게 되어도 W_f 의 크기는 변하지 않고 방향만 반대가 된다.

이는 식 (1)로 표현할 수 있다.

$$W_{f(y)} = -W_{f(-y)} \quad (1)$$

W_f : 마찰력

캔티레버 변형이 항상 일정한 상태로 유지되도록 내부회로가 짜여져 있기 때문에 피에조가 늘어나거나 줄어들어 그림 2의 우측방향과 같이 캔티레버 빔의 변형은 일정하게 유지되나 피에조의 높이가 변하게 된다. 이는 마찰력 W_f 에 의해 캔티레버 빔에 생긴 변형을 인가하중 W_0 가 ΔW_1 또는 ΔW_2 만큼 변화시켜 캔티레버 빔의 변형을 일정하게 유지하도록 하게 되는 것이다. 그림 2에서 캔티레버 빔이 부착된 지점인 P에 대해 모멘텀이 평형을 이루어야 하기 때문에 식 (2)를 유도할 수 있다. 캔티레버 빔의 길이(L)과 P지점과 팁 끝과의 높이(ℓ)은 그림 2와 같다. 따라서 마찰력 W_f 는 식 (3)으로 주어진다. 한편, 마찰계수는 정의에 의해 식 (4)로 나타낼 수 있다.

$$(W_0 - \Delta W_1)L + W_f \ell = (W_0 + \Delta W_2)L - W_f \ell \quad (2)$$

W_0 : 인가하중(10nN ~ 200nN)

$$W_f = (\Delta W_1 + \Delta W_2)L / (2\ell) \quad (3)$$

$$\mu = \frac{W_f}{W_0} = \left(\frac{\Delta W_1 + \Delta W_2}{W_0} \right) \left(\frac{L}{2\ell} \right) \quad (4)$$

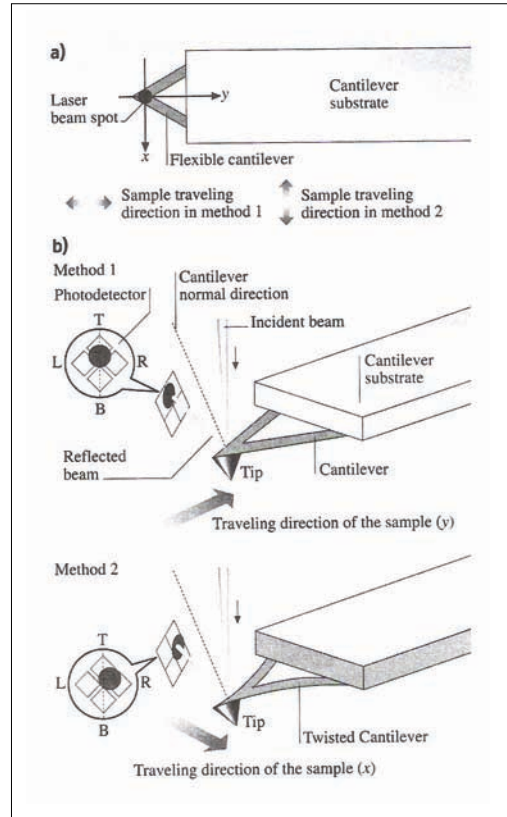


그림 1. 캔티레버 빔에 대해 시편에서 x, y 방향으로의 스캔 방향 도식도(a), 캔티레버 빔의 x방향으로의 스캔과 y 방향으로의 스캔시 빔의 변형에 의한 photo diode에서 레이저 빔의 검출 위치에 대한 도식도(b).

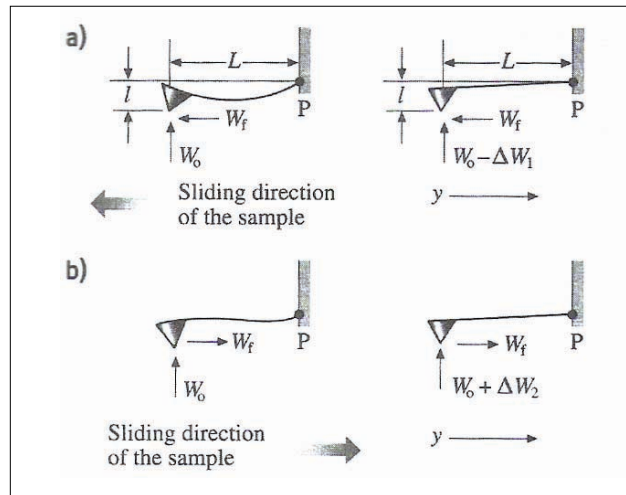


그림 2. 시편이 -y 방향(a)과 y방향(b)으로 스캔시 마찰력에 의해 추가적으로 캔틸레버빔에 발생하는 변형을 나타낸 모식도(좌측)이며, 이러한 효과는 피에조의 높이를 제어하는 내부회로에 의해 상쇄되는 것을 나타낸 모식도(우측).

AFM에서 측정되는 데이터는 높이 단위이므로 그림 3에서와 같이 스캔 방향에 대한 높이 데이터를 구하게 된다. 이 높이 데이터는 사용한 캔틸레버의 탄성상수를 곱하여 힘으로 환산할 수 있고 그 관계식은 식 (5)로 표현된다. 여기에서 H_0 는 시편이 정지한 상태에서 팁에 인가된 하중이 W_0 일 때 스캐너의 높이를 나타내며 ΔH_2 는 시편이 y 방향으로 스캔할 때 측정된 높이의 변화이며 ΔH_1 은 -y 방향으로 스캔할 때 측정된 높이 변화이다. 높이 변화에 영향을 미칠 수 있는 것은 시편의 표면 거칠기와 마찰력인데, 표면 거칠기 효과는 시편의 스캔 방향이 바뀌어도 변하지 않기 때문에 $(\Delta H_1 + \Delta H_2)$ 은 마찰력에 의해 발생한 변화이다. 이를 마찰계수로 변환시키면 식 (6)을 얻을 수 있다. 이 식을 통하여 L 과 l 의 높이를 알고 평행방향으로 시편을 스캔하면서 높이 데이터를 얻으면 마찰계수를 얻을 수 있게 되는 것이다.

$$(\Delta W_1 + \Delta W_2) = \kappa (\Delta H_1 + \Delta H_2) \tag{5}$$

$$\mu = \frac{W_f}{W_0} = \left(\frac{(\Delta H_1 + \Delta H_2)}{H_0} \right) \left(\frac{L}{2l} \right) \tag{6}$$

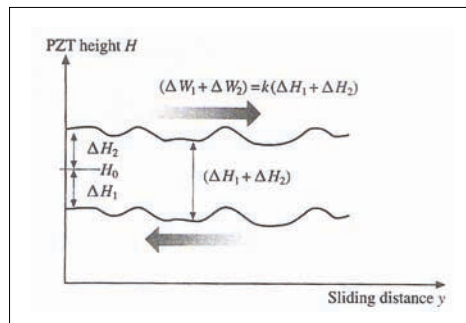


그림 3. 시편의 스캔 방향이 y 또는 -y로 바뀔 때 발생하는 높이 데이터를 나타내는 모식도.

이 방법을 사용하여 마찰계수를 측정할 때 팁과 시편과의 응착력이 클 경우 인가하중을 정확히 알 수 없기 때문에 여러 가지 인가하중에서 실험을 수행하여 인가하중에 따른 마찰력의 변화를 구하여 그 기울기로부터 마찰계수를 구하는 것이 바람직하다. 이 때 인가하중에 따른 캔티레버 빔의 변형이 스캐너의 높이로 변환될 때 스캐너가 인가된 전압에 대해 직선적으로 변화하는지를 확인하여야 하며, 비직선적인 변화가 관찰되면 이를 보정하여야 한다.

2.2 수직방향으로의 스캔³⁾

AFM의 contact mode에서 시편의 스캔 방향이 그림 1에서 정의된 x , $-x$ 방향인 것을 수직방향 스캔이라고 정의한다. 이때는 마찰력에 의해 생긴 변형이 캔티레버 빔의 뒤뜰림으로 나타나고 photo diode의 LR선상에 발생하는 전압 차이를 이용한다. 이 신호는 $(L-R)/(L+R)$ 로 검출된다. 수직방향의 스캔에서는 시편을 움직이기 전에 $(L-R)/(L+R)$ 의 신호가 0이 되도록 Photo diode의 위치를 조절해야 하고 인가하중을 변화시킬 때 $(L-R)/(L+R)$ 에서 신호의 변화가 없어야 한다. 이 상태에서 시편을 움직이게 되면 $(L-R)/(L+R)$ 의 신호는 오로지 팁과 시편 사이의 마찰력에 의해서만 발생한다. 하지만 실제 장비에서는 이같이 완전한 배열이 어렵기 때문에 인가하중에 따른 $(L-R)/(L+R)$ 신호에 대한 변화를 발견하게 된다. 이를 그림 4에 나타내었다. 이러한 배열의 불완전 때문에 발생하는 신호를 FFM_F 로 정의하고 시편이 팁에 대해 움직여서 마찰력에 의해 발생하는 신호를 FFM_T 로 정의한다. 이 FFM_F 신호는 수직방향으로의 스캔을 왕복함으로써 제거할 수 있다. 이는 x 방향으로 스캔할 때 마찰력에 의해 발생한 신호를 $FFM_T(x)$ 로 $-x$ 방향으로 스캔할 때 발생한 신호를 $FFM_T(-x)$ 로 정의한다면 이 두 신호는 같은 크기의 부호가 반대인 상태가 된다 ($FFM_T(x) = -FFM_T(-x)$). 따라서 스캔을 왕복하여 얻은 신호를 서로 더하면 식 (7)을 얻을 수 있다.

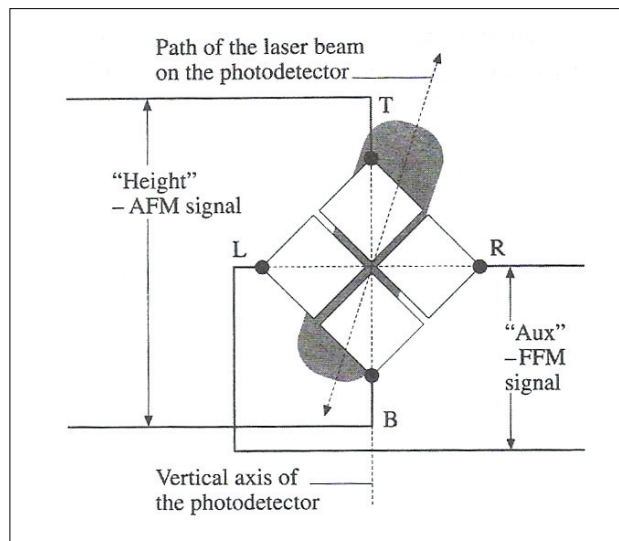


그림 4. 인가하중을 달리함에 따라 캔티레버빔에 의해 반사된 레이저 빔의 궤적

$$FFM(x) + FFM(-x) = 2FFM_F \quad (7)$$

이는 스캔을 왕복하여 얻은 두 신호의 차이는 마찰력에 의한 신호로 식 (8)과 같다.

$$FFM(x) - FF(-x) = FFM_T(x) - FFM_T(-x) = 2FFM_T(x) \quad (8)$$

3. Adhesion Measurement

Adhesion 측정은 force calibration mode를 사용한다. 이 mode에서 그림 5와 같은 force-distance curve를 얻을 수 있는데, 횡축은 piezo scanner의 이동거리를 나타내고 종축은 캔티레버 빔의 휨은 정도를 나타낸다. Piezo가 늘어남에 따라 시편은 tip에 접근하게 되고(AC구간) 시편이 tip에 붙기 전에는 캔티레버 빔의 휨이 없기 때문에 횡축은 일정한 값을 보인다. 시편과 tip의 거리가 수 나노미터 내로 좁혀지게 되면 시편과 tip 사이에 인력이 작용하여 tip이 시편 쪽으로 휘게 되어 접촉이 이루어지게 된다(C지점). Piezo가 더 늘어나면, 캔티레버 빔의 휨이 발생하게 되는데, 그림 6에서 기울기를 가지는 부분이(CD부분) 여기에 해당한다. Piezo가 수축하기 시작하면, 다시 캔티레버 빔의 휨이 줄어들게 되고(DE부분) 캔티레버 빔의 휨이 없는 flat line(FA부분)을 지나게 된다. 시편과 tip의 응착력 때문에 piezo가 계속 수축하여도 일정한 거리 동안 시편과 tip은 붙은 상태를 유지하나(CE부분), 캔티레버 빔의 휨에 의해 발생하는 복원력이 시편과 tip의 응착력과 평형을 이루는 지점(E지점) 이하로 piezo가 수축하게 되면 tip이 시편 표면에서 갑자기 떨어지게 된다(F지점). 따라서 B지점과 C지점 사이의 piezo가 이동한 거리에 캔티레버 빔의 탄성상수를 곱한 값이 응착력에 해당한다.

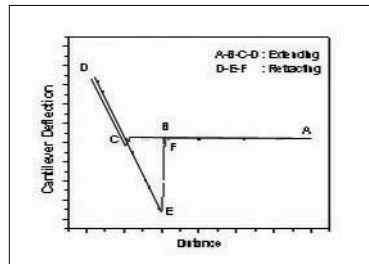


그림 5. Typical Force-distance Curve

그림 6은 Si₃N₄ tip을 이용해 측정된 Si 기판의 힘-거리 곡선을 나타낸다. 사용한 Si₃N₄ tip의 캔티레버 탄성상수가 0.6N/m이고 BC구간의 거리가 83nm 이므로 Si₃N₄ tip과 Si 기판과의 응착력은 50nN에 해당한다.

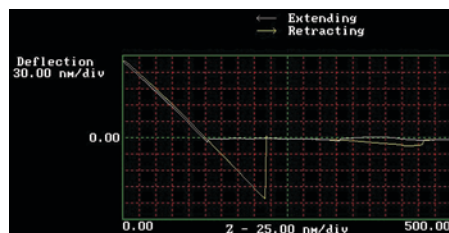


그림 6. Si₃N₄ tip을 이용해 측정된 Si 기판의 힘-거리 곡선

한편, 다이아몬드가 코팅된 팁을 이용해 Si 기판에 대해 측정한 힘-거리 곡선은 그림 7에 나타내었으며, 이때 사용한 캔틸레버 빔의 탄성상수는 0.26N/m이고 측정된 BC구간의 거리가 42nm 이므로 응착력은 11nN 이다^[4]. 그림 6과 7에서 볼 수 있는 바와 같이 같은 기판 재료에 대해 측정한 팁의 종류가 달라짐에 따라 측정된 응착력이 달라지는 것을 볼 수 있다. 이때 사용한 Si₃N₄ 팁의 반경은 약 20nm이고 다이아몬드가 코팅된 팁의 반경은 100nm이기 때문에 반경만을 고려하면 다이아몬드 팁을 사용하여 측정한 응착력이 커야 하나 다이아몬드 자체가 다른 재료와의 응착력이 매우 낮아 이같은 결과가 나왔다. 이같이 접촉하는 팁의 반경과 재료의 효과를 고려하여 JKR 이론이 제시 되었으며, 아래의 식을 통하여 접촉하는 두 재료의 work of adhesion을 구할 수 있다^[5].

$$F_a = \frac{3}{2} \pi R W_a \quad (9)$$

F_a : 측정된 adhesion force

R : 측정에 사용한 팁의 반경

W_a : Work of adhesion

따라서, 그림 6과 그림 7의 응착력에 의해 발생하는 work of adhesion은 각각 530mJ/m², 23mJ/m² 이다.

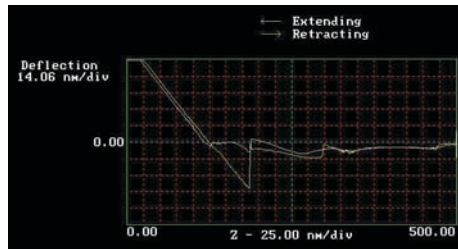


그림 7. Diamond coated tip을 이용해 측정한 Si기판과의 힘-거리 곡선

그림 8은 Si₃N₄ 팁을 사용하여 카본 박막에 대해 측정한 힘-거리 곡선이다. 측정된 응착력은 33nN에 해당한다. 이를 Work of adhesion을 환산하면, 350mJ/m²이다. 이상에서 살펴본 바와 같이 AFM을 이용하여 재료 표면에서의 응착력을 측정할 수 있으며, 팁의 재료와 형상이 변할 경우 식 (9)을 이용하여 Work of adhesion으로 환산하면 서로 비교할 수 있게 된다.

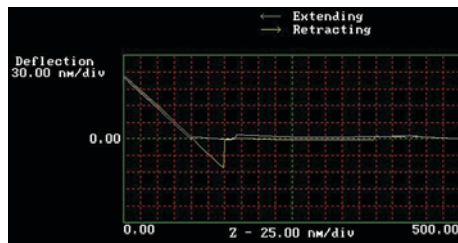


그림 8. Si₃N₄ tip을 이용해 측정한 카본 박막의 힘-거리 곡선

4. Nanoindentation Measurement

Microscale scratching, microscale wear, nanofabrication/nanomanufacturing, 그리고 nanoindentation hardness 측정 등에는 매우 단단한 tip이 필요하다. A three sided pyramidal 천연 단결정 다이아몬드 tip은 apex angle이 60° 이며, 팁 반경이 100nm이고 스테인레스 캔틸레버 빔에 부착이 되어 비교적 높은 인가하중($1 \sim 150 \mu\text{N}$)에 사용된다. 특히, AFM 캔틸레버에 장착된 다이아몬드 팁의 형상이 그림 9와 같은 Berkovich indenter와 일치한다면 다음 식과 같이 경도를 환산할 수 있다.

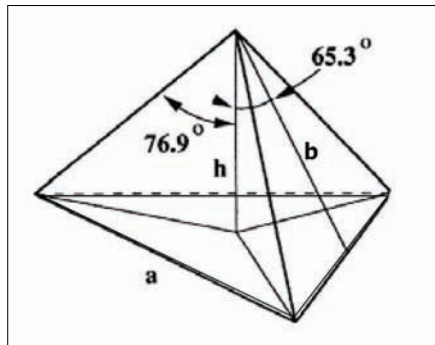


그림 9. Berkovich indenter의 기하학적 형상

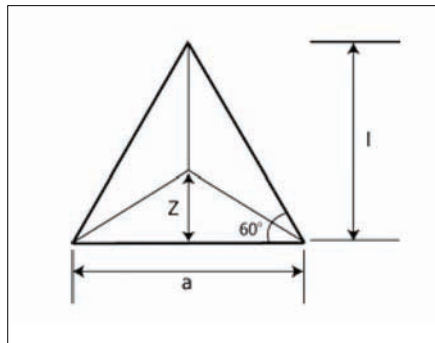


그림 10. Berkovich indenter의 투영된 면

경도는 정의에 의해 식 (10)으로 나타낼 수 있다.

$$H = \frac{P}{A_{proj}} \quad (10)$$

P : 인가하중

A_{proj} : 압자에 의해 생긴 압흔의 투영면적

압자의 투영면은 그림 10과 같으며 삼각 압흔의 변(a)와 높이(ℓ)은 식 (11)과 같은 관계식을 가지므로 투영면적은 식 (12)와 같다.

$$\tan 60^\circ = \frac{\ell}{a/2} \quad (11a)$$

$$\ell = \frac{\sqrt{3}}{2} a \quad (11b)$$

$$A_{proj} = \frac{a\ell}{2} = \frac{\sqrt{3}}{4} a^2 \quad \text{or} \quad A_{proj} = \frac{\ell^2}{\sqrt{3}} \quad (12)$$

한편, 나노인덴터 등은 압흔의 깊이를 측정하기 때문에 압흔의 깊이와 투영면적을 관련시키기 위하여 그림 9의 기하학적 조건(식 13a, 13b, 13c)을 적용하면 식 (14)를 얻을 수 있다. 따라서 경도는 압흔의 높이를 측정할 수 있을 경우에 식 (15)를 사용하고, AFM에서와 같이 압흔의 높이나 변의 길이를 바로 측정할 수 있을 경우에는 식 (16)을 사용하면 된다.

$$\cos 65.27^\circ = \frac{h}{b} \quad (13a)$$

$$h = \frac{a \cos 65.3^\circ}{2\sqrt{3} \sin 65.3^\circ} = \frac{a}{2\sqrt{3} \tan 65.3^\circ} \quad (13b)$$

$$a = 2\sqrt{3} h \tan 65.3^\circ \quad (13c)$$

$$A_{proj} = 3\sqrt{3} h^2 \tan 65.3^\circ = 24.56 h^2 \quad (14)$$

$$H = \frac{P}{24.56 h_p^2} \quad (15)$$

$$H = \frac{4P}{\sqrt{3} a^2} \quad \text{or} \quad \frac{\sqrt{3} P}{\ell^2} \quad (16)$$

그림 11은 AFM에서 다이아몬드 팁을 사용하여 압흔을 만들고 이 압흔을 동일한 팁을 이용하여 측정한 결과이다. DI사의 Multimode IIIa는 다이아몬드 팁을 사용하여 Indentation mode에서 압흔을 형성시키고 동일한 팁을 사용하여 tapping mode에서 압흔을 측정할 수 있다. 사용한 다이아몬드 팁의 탄성상수는 340N/m였으며, 인가하중은 23 μ N이었다. 이 결과를 식 (15)와 (16)에 대입하여 경도값으로 환산하기 어려운 것은 사용한 AFM 팁의 형상이 Berkovich indenter와 다르기 때문이다. AFM에서 사용되는 팁은 apex angle이 60°로 매우 날카로운 형상을 사용하는데, 이는 indentation 후 압흔의 측정 해상도를 높이기 위함이다. 그리고 AFM에서와 같이 압입량이 적을 때는 탄성회복에 의해 압흔이 작게 형성되므로 일반적으로 경도가 실제보다 높게 나온다. 따라서 AFM을 이용하여 경도를 측정할 경우에는 상대비교하는 것에만 의미가 있다.

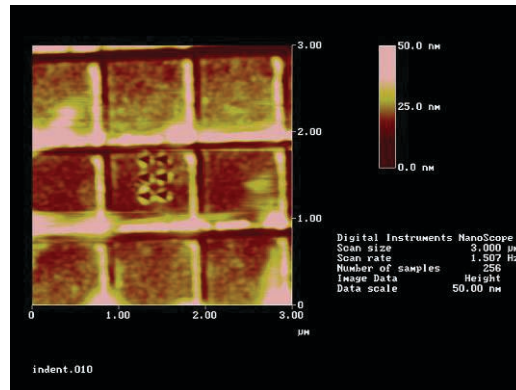


그림 11. 다이아몬드 팁을 사용하여 indentation한 후 형성된 압흔을 측정된 결과

5. Scratching or Wear Measurement

AFM의 접촉모드에서 하중을 인가한 상태에서 스캔을 하게 되면 마모를 발생시킬 수 있다^[6-7]. 그림 12는 마모를 형성시킨 후 탭핑모드에서 마모 부위를 측정한 것을 보여주고 있다. 이때 사용한 팁은 다이아몬드 코팅된 팁이며, 탄성상수는 4.1N/m이고 팁의 반경은 100nm였다. 하중을 인가한 상태에서 $0.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ 를 스캔한 후 하중을 최소화한 상태에서 $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ 를 스캔하여 마모부위를 측정하는 것이다. 마모시험 시 인가한 하중은 760nN였으며 마모깊이는 약 1.2nm였으며 이를 마모율로 환산하면 $1.5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 였다.

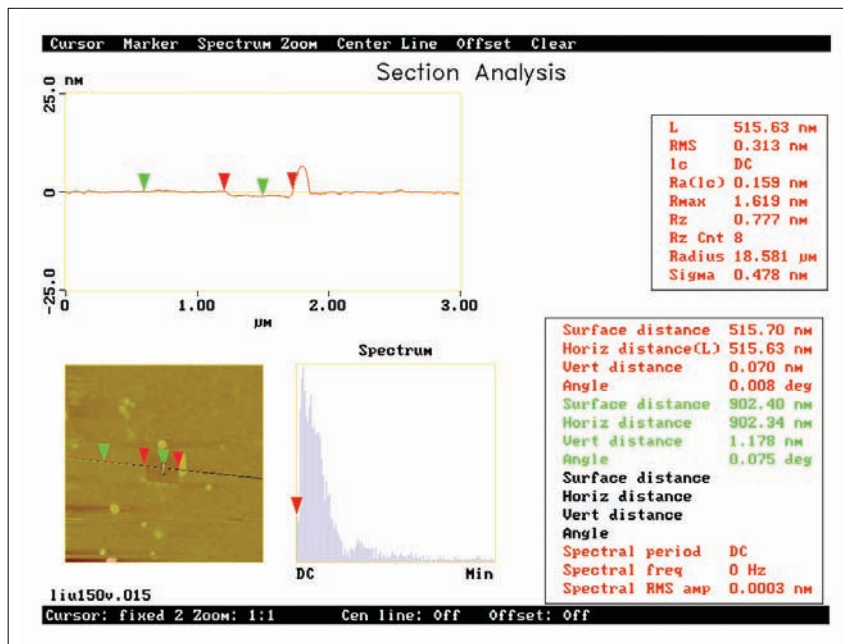


그림 12. 마모시험 후 마모흔의 측정 결과

6. 팁의 형상 및 오염 여부 측정

앞에서 살펴본 바와 같이 AFM을 통하여 재료의 기계적 물성을 측정할 수 있었다. 특히, indentation이나 마모 실험 시에는 재료의 소성변형 또는 마모입자들이 발생하게 되는데 이들이 팁에 붙게 되면 측정시 오차를 발생시킨다. 따라서 이러한 실험을 하기 전·후에 팁의 형상과 오염 여부를 확인하는 스탠더드 그레이팅을 사용해야 한다. 이를 그림 13에 나타내었다. 사용할 팁을 장착한 후 이 그레이팅 표면을 탭핑모드에서 스캔하게 되면 팁의 형상이 나타나게 되며 그림 14에서와 같다. 또한 Indentation이나 마모 실험에서 분석할 재료가 단단할 경우 팁의 마모가 발생할 수 있고 이는 마모율과 경도의 오차 발생 원인이 된다. 그리고, 응착력을 측정할 경우 팁이 무너지면 응착력이 크게 측정되고, 표면의 topography 측정시 해상도가 떨어지게 된다. 그러나, 무더진 팁의 반경을 정확히 알면 이에 대한 영향을 해석할 수 있다. 이 경우 스탠더드 그레이팅을 스캔하여 측정된 팁의 형상에서 apex angle을 fitting하여 정확한 반경을 구할 수 있다. 팁의 반경을 구해야 할 경우 스캔시 높은 해상도를 사용해야 한다.

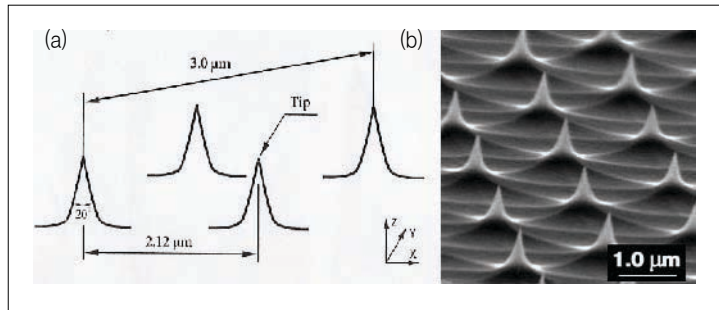


그림 13. 스탠더스 그레이팅의 팁 배열 모식도(a)와 SEM 사진(b).

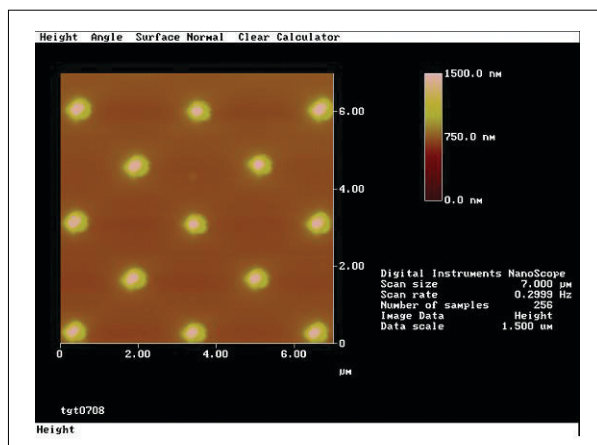


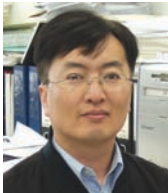
그림 14. 스탠더드 그레이팅을 스캔한 후 얻어진 팁의 형상

7. 결 론

AFM을 이용하여 표면의 topography뿐만아니라 마찰력, 응착력, 마모율, 경도 등을 평가할 수 있으나 정확한 정량분석을 위해서는 매우 정교하고 어려운 일이 수반된다. 반면에 정성적인 비교 평가는 비교적 쉽게 할 수 있으며, 실험 전 후에 팁의 형상 변화를 점검함으로써 일관성 있는 평가를 할 수 있다.

❁ 참고 문헌

- [1] B. Bhushan, "Nanotribology and Nanomechanics", Springer (2005)
- [2] J. Ruan and B. Bhushan, "Atomic-scale friction measurements using friction force microscopy: Part I – general principles and new measurement technique.", ASME J Tribol., Vol. 116 pp. 378–388 (1994)
- [3] G. Meyer and N. M. Amer, "Simultaneous measurement of lateral and normal forces with an optical-beam-deflection atomic force microscope.", Appl. Phys. Lett., Vol. 57, pp. 2089–2091 (1990)
- [4] J. J. Rha, S. C. Kwon, J. R. Cho, S. Yim, and N. Saka, "Creation of ultra-low friction and wear surfaces for micro-devices using carbon films", Wear, Vol. 259, pp. 765–770 (2005)
- [5] K. L. Johnson, K. Kendall, and A. D. Roberts, "Surface energy and the contact of elastic solids", Proc. R. Soc. Lond. A, Vol. 324, pp. 301–313 (1971)
- [6] J. J. Rha, S. C. Kwon, E. S. Byon, Y. C. Hwang, C. Liu, and G. Li, "Nano-wear behavior of DLC films synthesized by arc ion plating with various bias", Proc. 5th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, Sep. 15, China, 160 (2005)
- [7] 장영준, 채영훈, 나종주, 김석삼, "표면처칠기의 변화에 따른 a-C 박막의 나노마멸 거동", 한국윤활학회지, Vol. 20, pp. 125–131 (2004)



나 종 주

· 한국기계연구원 표면기술연구센터 책임연구원
· 관심분야 : 마이크로 트라이볼로지, 나노박막합성
· E-mail : jjha@kmail.kimm.re.kr



이 구 현

· 한국기계연구원 표면기술연구센터 책임연구원
· 관심분야 : 열처리기술, 플라즈마 용사코팅기술
· E-mail : lgh1162@kmail.kimm.re.kr



권 식 철

· 한국기계연구원 표면기술연구센터 책임연구원
· 관심분야 : 습식·건식 복합 공정
· E-mail : kwon@kmail.kimm.re.kr