

< 논문 >

## 표면에너지와 거칠기가 응착력에 미치는 영향

나중주<sup>†</sup> · 권식철\* · 정용수\*\*

(2005년 12월 14일 접수, 2006년 9월 6일 심사완료)

### The Effects of Surface Energy and Roughness on Adhesion Force

Jong Joo Rha, Sik Cheol Kwon and Yong Soo Jeong

**Key Words:** Contact Angle(접촉각), Surface Energy(표면에너지), Surface Roughness(표면거칠기), Adhesion Force(응착력), Tip Radius(팁반경)

#### Abstract

Surface energies calculated from measured contact angles between several solutions and test samples, such as Si wafer, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, PTFE(Polytetrafluoroethylene), and DLC(Diamond Like Carbon) films, based on geometric mean method and Lewis acid base method. In order to relate roughness to adhesion force, surface roughness of test samples were scanned large area and small by AFM(Atomic Force Microscopy). Roughness was representative of test samples in large scan area and comparable with AFM tip radius in small scan area. Adhesion forces between AFM tip and test samples were matched well with order of roughness rather than surface energy. When AFM tips having different radius were used to measure adhesion force on DLC1 film, sharper AFM tip was, smaller adhesion force was measured. Therefore contact area was more important factor to determine adhesion force.

$\gamma^{AB}$  : Lewis acid base 성분의 표면장력

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+\gamma^-}$$

$\gamma^+$  : acid 성분의 표면장력

$\gamma^-$  : base 성분의 표면장력

#### 기호설명

$\gamma_{SV}$  : solid-vapor 계면에서의 표면장력

$\gamma_{LV}$  : liquid-vapor 계면에서의 표면장력

$\gamma_{SL}$  : solid-liquid 계면에서의 표면장력

$\theta$  : contact angle

$\gamma^p$  : 극성성분의 표면장력

$\gamma^d$  : 비극성성분의 표면장력

$\gamma^{LW}$  : Lifshitz van der waals 성분의 표면장력

#### 1. 서론

MEMS소자나 초미세 부품 등에서는 체적 대비 표면적비가 높고 micro cantilever나 comb 구조 등과 같이 구조물이 기판과 분리되어 있어야 한다. 이러한 마이크로 시스템은 제조 공정 중 또는 동작 중 기판 또는 인접 구조물에 응착되어 오동작 또는 마이크로 시스템을 사용할 수 없게 된다. 이러한 문제를 응착문제라고 하고 있으며 이를

<sup>†</sup> 책임저자, 회원, 한국기계연구원 표면기술연구센터  
E-mail : jjrha@kmail.kimm.re.kr

TEL : (055)280-3554 FAX : (055)280-3570

\* 한국기계연구원 표면기술연구센터

\*\* 한국기계연구원 표면기술연구센터

해결하기 위한 여러 방안들이 제시되어 있다.<sup>(1-8)</sup> 응착문제를 해결하기 위한 방안으로는 표면에너지를 낮추는 방법<sup>(1-3)</sup>과 표면의 거칠기를 증가시켜 접촉면적을 낮추는 방법이 시도되고 있다.<sup>(4-8)</sup> 표면에너지를 측정하기 위하여 표면 장력을 알고 있는 여러 용액을 사용하여 동일한 시편에서 접촉각을 측정한 후 표면에너지를 산출하는 방법<sup>(9-11)</sup>이 사용되고 있으며, 응착력을 측정하기 위하여 AFM tip이나 형상을 정확히 알고 있는 tip을 사용하여 시편의 표면에 접촉시킨 후 천천히 시편으로부터 분리하면서 거리에 따른 인력을 측정하는 pull-off 방법 등을 사용하고 있다.<sup>(12-15)</sup>

표면에너지와 응착력과의 상호관계를 규명하기 위해서는 접촉하는 두 물질의 각각의 표면에너지와 접촉한 후 형성되는 계면에너지를 알아야 한다. 그러나 일반적으로 계면에너지를 측정하는 것이 용이하지 않으므로 응착력 측정시 얻을 수 있는 응착일을 통해서 그 값을 유추할 수 있으나 이때에는 정확한 접촉면적을 알기 어렵다. 이는 시편과 tip이 모두 이상적인 평활한 면을 가지는 것이 아니고 돌기를 가지기 때문이다. 시편과 tip이 이상적인 평활한 면을 가진다고 가정할 때 응착일에 대한 접촉면을 유도한 결과들이 있으며,<sup>(16,17)</sup> 돌기들의 영향을 고려하였으나 van der Waal force 만을 고려한 결과들도 최근에 발표되었다.<sup>(13-15)</sup> 그러나 아직까지 표면에너지의 polar term까지 고려된 돌기들의 영향을 정량화한 결과는 발표되고 있지 않다. 반면에 정성적으로 표면에너지가 낮으면 응착력도 낮아질 것으로 유추할 수 있어 응착문제를 해결하기 위해 표면에너지를 낮추는 방향과 표면거칠기를 증가시키는 방향은 모두 시도되고 있다.

본 연구에서는 여러 시편들의 표면에너지와 응착력을 측정하여 비교하였다. 특히, 표면거칠기가 표면에너지와 응착력에 미치는 영향을 살펴보았으며, 응착력 측정시 tip의 반경이 미치는 영향을 정량화할 때 중요하게 고려되어야 할 인자들을 제어하는 방법도 제시하고자 한다.

## 2. 표면에너지 측정의 이론적 배경

표면에너지를 구하기 위한 일반적인 방법은 sessile drop방식을 이용한 접촉각 측정이다. 접촉

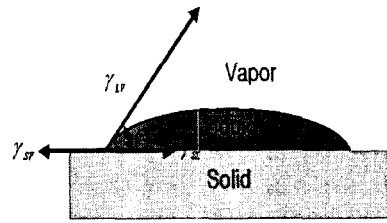


Fig. 1 Contact angle between sessile drop and solid substrate in the equilibrium state depending on the interfacial tensions of the three phases in the point of contact

각은 Fig. 1과 같이 정의되며 Young's equation인 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1)$$

고체-기체, 액체-기체 계면에서 흡착이 미약하다고 가정하면 식 (1)은 다음 식으로 주어진다.

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \quad (1a)$$

Dupre equation에 의한 Work of adhesion은 식 (2)와 같다.

$$W_{sl}^a = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (2)$$

Young-Dupre equation은 식 (2)를 식 (1a)에 대입하여 식 (3)과 같이 주어진다.

$$W_{sl}^a = \gamma_l (1 + \cos \theta) \quad (3)$$

### 2.1 Geometrical mean method

고체 표면에 작용하는 힘을 극성과 비극성 성분의 힘으로 나누면 식 (4)와 같이 주어진다.<sup>(10)</sup>

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad (4)$$

Geometrical mean method를 통하여 고체와 액체사이의 응착에너지는 식 (5)로 주어진다.

$$W_{sl}^a = 2\sqrt{\gamma_l^p \gamma_s^p} + 2\sqrt{\gamma_l^d \gamma_s^d} \quad (5)$$

식 (3)을 식 (5)에 대입하여 극성성분 및 비극성 성분과 접촉각과의 관계식은 식 (6)과 같다.

$$\frac{1}{2} \gamma_{L_i} (1 + \cos \theta_i) = \sqrt{\gamma_{L_i}^p \gamma_{S_j}^p} + \sqrt{\gamma_{L_i}^d \gamma_{S_j}^d} \quad (6)$$

$i$  : 용액의 종류,  $j$  : 고체시편의 종류

$\gamma_s^p, \gamma_s^d$ 를 구하기 위해 표면에너지 값을 알고 있는 두 종류의 액체를 이용하여 접촉각을 측정하고 식 (7),(8),(9)와 같이 연립방정식을 풀면 된다.( $D \neq 0$ )

$$D = \begin{vmatrix} (\gamma_L^d)_j^{1/2} & (\gamma_L^p)_j^{1/2} \\ (\gamma_L^d)_k^{1/2} & (\gamma_L^p)_k^{1/2} \end{vmatrix} \quad (7)$$

$$\gamma_s^d = \left[ \frac{(W_{sl}^d/2)_j \quad (\gamma_L^p)_j^{1/2}}{(W_{sl}^d/2)_k \quad (\gamma_L^p)_k^{1/2}} \right]^2 \quad (8)$$

$$\gamma_s^p = \left[ \frac{(\gamma_L^d)_j^{1/2} \quad (W_{sl}^d/2)_j}{(\gamma_L^d)_k^{1/2} \quad (W_{sl}^d/2)_k} \right]^2 \quad (9)$$

( $i, j, k$  : 용액의 종류)

### 2.2 Lewis acid base method

고체 표면에 작용하는 표면장력을 Lifshitz van der Walls 성분과 Lewis acid base 성분으로 나누면 식 (10)과 같다.<sup>(11)</sup>

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (10)$$

Work of adhesion은 식 (11)과 (12)로 표현된다.

$$W_{sl}^o = W_{sl}^{o,LW} + W_{sl}^{o,AB} = \gamma_{L_i} (1 + \cos \theta_i) \quad (11)$$

$$W_{sl}^o = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_{L_i}^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{L_i}^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{L_i}^+}) \quad (12)$$

( $i$  : 용액의 종류)

고체표면장력의  $\gamma_s^{LW}, \gamma_s^+, \gamma_s^-$  값을 구하기 위해 세 종류의 용액에 대한 접촉각  $\theta_i$ 를 각각 측정하여 식 (11), 식 (12)에 대입하여 식 (13), (14),

(15),(16)과 같이 연립방정식의 해를 구하면 된다.

$$D = \begin{vmatrix} (\gamma_L^{LW})_i^{1/2} & (\gamma_L^-)_i^{1/2} & (\gamma_L^+)_i^{1/2} \\ (\gamma_L^{LW})_j^{1/2} & (\gamma_L^-)_j^{1/2} & (\gamma_L^+)_j^{1/2} \\ (\gamma_L^{LW})_k^{1/2} & (\gamma_L^-)_k^{1/2} & (\gamma_L^+)_k^{1/2} \end{vmatrix} \quad (13)$$

$$\gamma_s^{LW} = \left[ \frac{(W_a/2)_i \quad (\gamma_L^-)_i^{1/2} \quad (\gamma_L^+)_i^{1/2}}{(W_a/2)_j \quad (\gamma_L^-)_j^{1/2} \quad (\gamma_L^+)_j^{1/2}} \right]^2 \quad (14)$$

$$\gamma_s^- = \left[ \frac{(\gamma_L^{LW})_i^{1/2} \quad (\gamma_L^-)_i^{1/2} \quad (W_a/2)_i}{(\gamma_L^{LW})_j^{1/2} \quad (\gamma_L^-)_j^{1/2} \quad (W_a/2)_j} \right]^2 \quad (15)$$

$$\gamma_s^+ = \left[ \frac{(\gamma_L^{LW})_i^{1/2} \quad (W_a/2)_i \quad (\gamma_L^+)_i^{1/2}}{(\gamma_L^{LW})_j^{1/2} \quad (W_a/2)_j \quad (\gamma_L^+)_j^{1/2}} \right]^2 \quad (16)$$

( $i, j, k$  : 용액의 종류)

## 3. 실험방법

### 3.1 접촉각 측정 실험

분석에 사용된 시편들은 Si wafer(100), DLC (Diamond Like Carbon) film, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, PTFE로써 접촉각을 측정하기 위하여 Surface Electro Optics사의 Pheonix 300을 사용하였다. 각 측정에서 용액은 10 $\mu$ l의 양만큼 떨어뜨린 후 접촉각을 측정하였다. 모든 접촉각 측정 실험은 3회 반복 측정하여 평균값과 편차를 구하였다. DLC 시편은 표면거칠기가 높은 시편을 DLC1, 거칠기가 낮은 시편은 DLC2로 명명하였다.

Table 1은 측정에 사용된 용액의 표면장력 값들이다.

**Table 1** Surface tensions of solutions used to measure contact angles on test samples (mN/m)

No.	Solution	Surface tension				
		$\gamma_L$	$\gamma_L^{LW}$	$\gamma_L^{AB}$	$\gamma_L^+$	$\gamma_L^-$
1	water	72.8	21.8	51	25.5	25.5
2	Glycerol	63.4	34	29.4	3.92	57.4
3	Bromnaphthalene	44.4	44.4	0	0	0
4	Ethylene glycol	48.3	29	19.3	1.92	47
5	Formamide	58.2	39	19.2	2.28	39.6

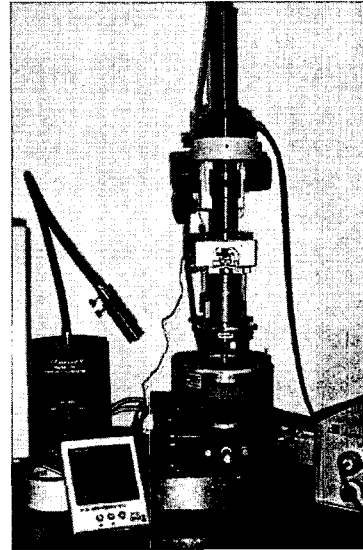
3.2 응착력 측정 실험

동일한 시편에서의 응착력을 측정하기 위해, Fig. 2에 나타낸 Multimode SPM, NanoScope IIIa (Digital Instrument Company)를 사용하였고, force calibration mode를 이용하였다. 이 mode에서는 AFM tip이 시편에 접근한 후 접촉하고 AFM tip의 캔틸레버 빔이 휘때까지 접촉시킨 후 다시 tip과 시편이 멀어지면서 반대의 과정을 겪게 된다. 이러한 과정을 일정한 주기로 반복하게 된다. 이때, 거리에 따른 힘의 곡선을 얻을 수 있다.

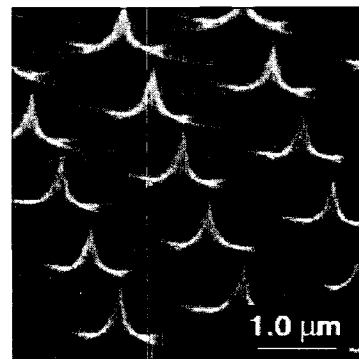
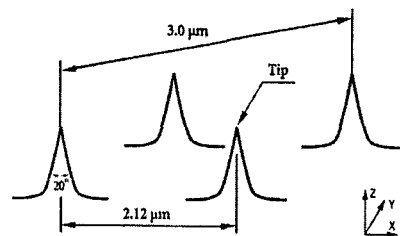
Fig. 3은 MikroMasch사의 Silcon calibration grating TGT01의 3차원 이미지로 tip이 배열된 구조를 보이고 있다. 이 grating을 사용하여 AFM 팁의 오염여부 확인 및 반경을 측정하였다. 이는 grating에 배열된 tip의 반경이 10 nm이하이고 사용한 AFM tip의 반경은 10nm이상이기 때문에 AFM tip으로 grating 표면을 scanning하여 얻어지는 topography는 AFM tip의 형상을 나타내게 된다.

각 시편에서 응착력을 측정하기 전과 후에 tip의 형상을 측정함으로써 AFM tip의 오염여부와 마모에 의한 tip 형상의 변화 여부를 확인하였다.

각 시편의 표면형상은 nominal tip의 반경이 10 nm인 Tap300 probe(Nanodevices)를 이용하여 Tapping mode로 측정하였다. 팁과 시편표면과의 응착이 일어나는 부분의 표면 형상을 측정하기 위해 300×300 nm의 영역을 주사하였으며, 표면의 전체적인 거칠기는 2×2 μm의 영역을 주사하여 측정하였다. 표면에 waviness가 있어서 위의 영역으



**Fig. 2** Appearance of AFM used in measurement of roughness and adhesion force



**Fig. 3** Dimensions and SEM image of silicone calibration grating TGT01 used in measurement of AFM tip radius

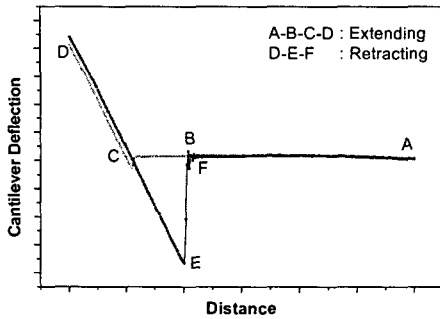


Fig. 4 Schematic diagram of deflection-distance curve obtained during measurement of adhesion force by AFM

로 시편의 대표적인 표면형상을 나타내기 어려운  $Al_2O_3$ , PTFE의 경우는 추가로 보다 큰 영역인  $60 \times 60 \mu m$ ,  $30 \times 30 \mu m$ 으로 각각 측정하였다.

각 시편의 응착력은 nominal tip의 반경이 100nm, 길이가 180  $\mu m$ , 두께가 1  $\mu m$ , 폭이 25  $\mu m$ , 스프링상수가 0.26 N/m인 V자 형태의 Diamond coated AFM tip(Veeco, ULCT-DCBO)을 이용하였다. 그리고 tip 반경에 따른 응착력의 변화를 살펴보기 위하여 비교적 마모가 쉽게 일어나는  $Si_3N_4$  tip을 마모시켜 반경을 변화시켜 응착력을 측정하였다. 이때 사용된  $Si_3N_4$  tip(Veeco, OTRB-35)은 nominal tip의 반경이 30nm, 길이가 200  $\mu m$ , 두께가 800 nm, 스프링상수가 0.15 N/m 인 V자 형태였다.

응착력은 Fig. 4의 Cantilever deflection-distance curve에서 C와 E간의 수평거리와 cantilever의 spring constant곱으로 정의된다.<sup>(18-21)</sup> 응착력 측정결과를 각 시편에 대해 10회 반복 측정하여 평균값과 편차를 구하였다.

모든 실험은 실내온도 21-23  $^{\circ}C$ , 상대습도 60-70 %에서 이루어졌다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1 Geometric mean method를 사용한 표면에너지 측정 결과

각 시편의 용액에 대한 접촉각 측정 결과를 Table 2에 요약하였다.

Table 2 Measured contact angles between various solutions and test samples

시편 용액	Si wafer	$Al_2O_3$	$SiO_2$	PTFE	DLC1	DLC2
Water	33.0° ±0.8	58.5° ±1.6	57.7° ±1.5	113.7° ±1.1	66.1° ±1.5	63.2° ±0.9
Glycerol	30.2° ±1.3	58.6° ±1.2	57.2° ±0.8	116.8° ±2.1	58.6° ±1.5	-
Bromnaphthalene	25.4° ±0.3	37.6° ±0.7	34.6° ±0.8	61.4° ±0.5	8.0° ±0.1	31.2° ±0.8
Ethylene glycol	3.5° ±0.1	59.2° ±1.9	44.7° ±1.6	69.4° ±0.1	35.5° ±0.1	43.0° ±1.2
Formamide	2.7° ±0.2	47.7° ±0.3	41.0° ±0.5	90° ±0.1	32.2° ±0.1	45.9° ±0.2

Table 3 Calculated surface energy of DLC1 film according to geometric mean method.

Combination	[D]	$\gamma^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma^r$ (mJ/m <sup>2</sup> )
1+2	15.50	27.59	30.87	58.46
1+3	47.69	44.17	7.95	52.12
1+4	18.30	24.11	15.64	39.75
1+5	24.69	43.31	8.19	51.5
2+3	15.14	226.93	11.80	238.73
2+4	1.30	132.98	18.22	151.20
2+5	5.99	127.53	15.89	143.42
3+4	29.11	38.82	3.23	42.05
3+5	28.88	44.17	7.66	51.83
4+5	3.99	126.06	15.14	141.20

1. Water 2. Glycerol 3. Bromnaphthalene  
4. Ethylene glycol 5. Formamide

Table 3은 DLC1 film에 대해 측정된 접촉각을 5 가지 용액 중 2 용액씩의 조합으로 계산한 표면에너지 값을 나타낸다. [D]<15.14보다 작은 용액으로 조합된 경우에는 표면에너지가 많은 편차를 보인다.

이러한 편차를 줄이기 위하여 측정에 사용된

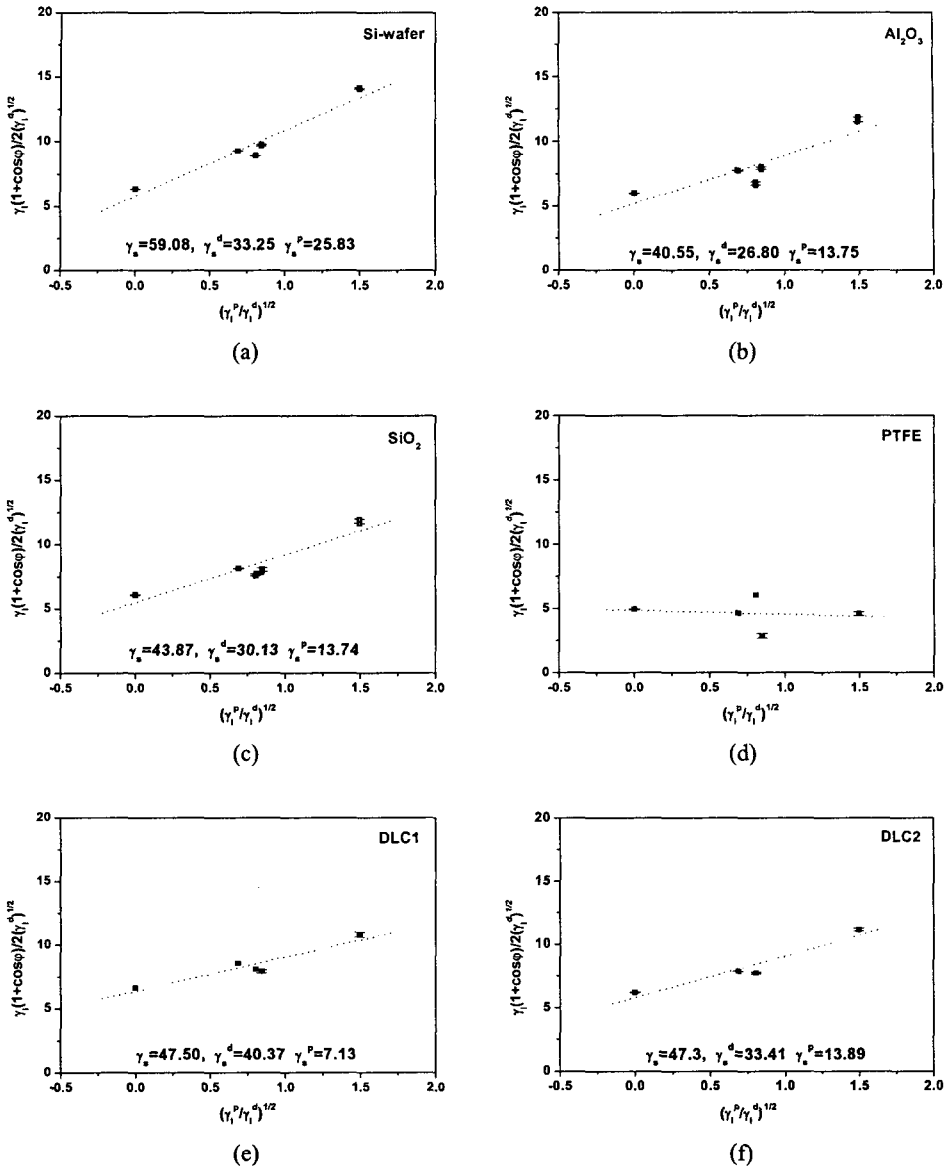


Fig. 5 Linear regression between solutions data and contact angles measured on (a) Si wafer, (b)  $Al_2O_3$ , (c)  $SiO_2$ , (d) PTFE, (e) DLC1 film, and (f) DLC2 film, representing the polar(slope) and the dispersive (intersection of vertical axis) components of the surface tension

모든 용액의 접촉각에 대해 fitting하기 위해 식 (4)의 양변을  $\sqrt{\gamma_l^d}$ 로 나누면 식 (17)과 같다.<sup>(10)</sup>

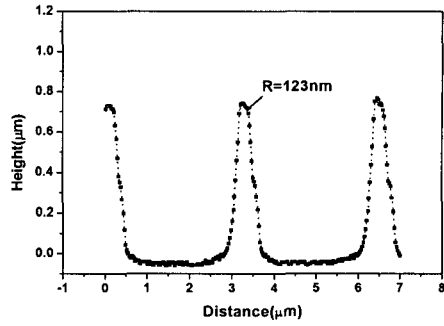
$$\frac{\gamma_{L_i}(1 + \cos \theta_i)}{2\sqrt{\gamma_{L_i}^d}} = \sqrt{\gamma_{S_i}^p} \frac{\sqrt{\gamma_{L_i}^p}}{\sqrt{\gamma_{L_i}^d}} + \sqrt{\gamma_{S_i}^d} \quad (17)$$

$i$  : 용액의 종류,  $j$  : 고체시편의 종류

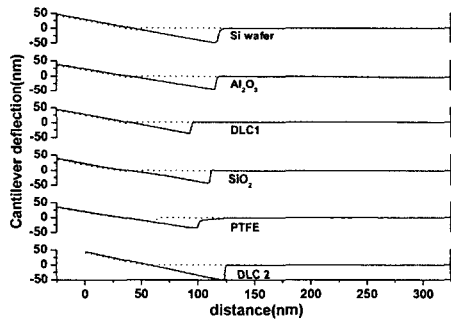
**Table 4** Calculated surface energy according to Lewis acid base method with combinations of three solutions (mJ/m<sup>2</sup>)

Kinds of film	$\gamma$	$\gamma_S^{LW}$	$\gamma_S^{AB}$	$\gamma_S^+$	$\gamma_S^-$
Combination 1	1. Water + 2. Glycerol + 3. Bromnaphthalene				
Si wafer	56.43	40.21	16.21	1.82	36.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.32	35.67	4.65	0.22	24.92
SiO <sub>2</sub>	41.65	36.87	4.76	0.23	24.67
PTFE	30.87	24.30	6.57	3.77	2.87
DLC1	46.12	43.97	2.15	0.08	13.77
DLC2	-	-	-	-	-
Combination 2	1. Water + 3. Bromnaphthalene + 5. Formamide				
Si wafer	58.29	40.21	18.08	2.43	33.58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.97	35.67	6.30	0.43	23.05
SiO <sub>2</sub>	45.94	36.89	9.06	1.04	19.56
PTFE	24.31	24.30	0.01	0.07	0.0007
DLC1	51.03	43.97	7.06	1.73	7.22
DLC2	44.22	38.21	6.01	0.57	15.89

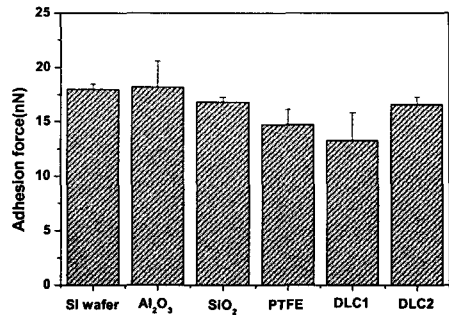
각 용액의 표면장력 값과 측정된 접촉각을 식 (17)에 대입하여, 좌변을 y축의 값으로 하고 용액의 극성성분에 대한 비극성성분의 비에 대한 계수값을 x값으로 하여 Linear regression fitting을 함으로써 기울기와 y 절편을 통해 각각  $\sqrt{\gamma_{s_j}^p}$ ,  $\sqrt{\gamma_{s_j}^d}$  를 구하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 두 가지의 용액을 조합한 방법으로 표면에너지를 계산할 때 용액의 조합에 따라 Table 3에서 보는 바와 같이 표면에너지가 많은 편차를 보이는 문제를 식 (17)을 이용하여 해결 할 수 있었다. 하지만 접촉각이 높은(90도 이상) PTFE의 경우는  $\sqrt{\gamma_{s_j}^d}$  값이 음수로 계산되어 표면에너지를 구할 수 없었다.<sup>(10)</sup>



**Fig. 6** Cross-sectional shape and measured radius of diamond coated AFM tip used in measuring adhesion force



(a)



(b)

**Fig. 7** (a) Representative deflection-distance curves, (b) measured adhesion force between diamond coated AFM tip and test samples

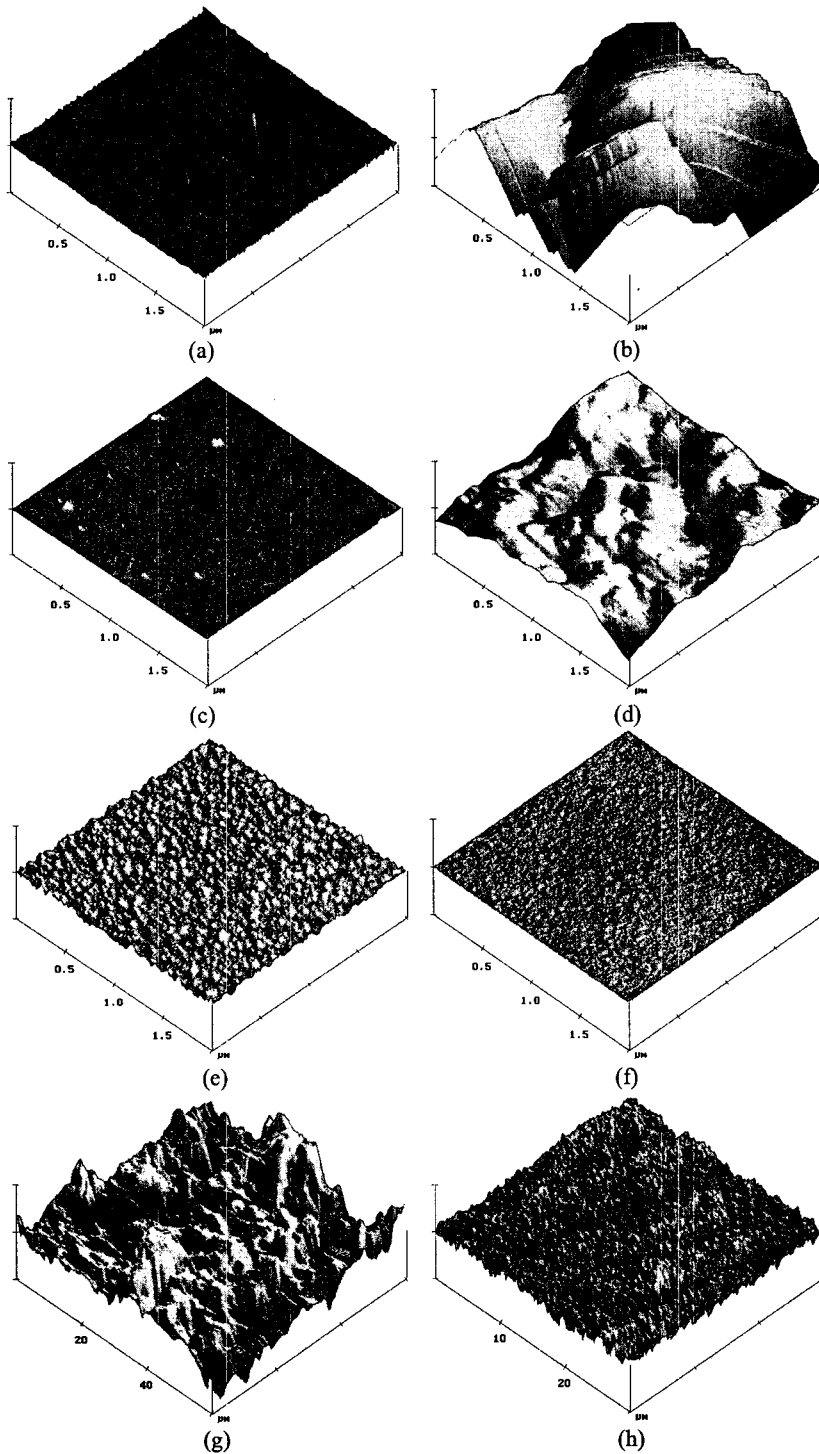


Fig. 8 When Si AFM tip having nominal tip radius of 10nm was used, tapping mode AFM images of (a) Si wafer, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) SiO<sub>2</sub>, (d) PTFE, (e) DLC1, (f) DLC2 (sacn area of 2 $\mu$ m $\times$ 2 $\mu$ m, vertical axis data scale of 100nm/division); (g) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (sacn area of 60 $\mu$ m $\times$ 60 $\mu$ m, vertical axis data scale of 3 $\mu$ m/division); (h) PTFE, (sacn area of 30 $\mu$ m $\times$ 30 $\mu$ m, vertical axis data scale of 3 $\mu$ m/division)



#### 4.2 Lewis acid base method를 통한 표면에너지 측정 결과

앞 절에서 설명한 방법으로는 접촉각이 90° 이상을 나타내는 시편에 대해 적용할 수 없었으므로 세 용액을 이용하여 표면에너지를 측정하는 Lewis acid base method를 사용하였다. 1+2+3, 1+3+5로 조합된 용액을 이용하여 각 시편들의 표면에너지를 Table 4와 같이 구할 수 있었다. 용액 조합시 두개는 극성용액을 다른 하나는 반드시 비극성 용액을 사용해야 한다.<sup>(11)</sup>

Table 4에서 볼 수 있는 바와 같이 이때에도 용액의 조합에 따라 표면에너지는 편차를 보인다. 앞 절에서 구한 Table 3의 결과와 PTFE의 표면에너지가 약 20 mJ/m<sup>2</sup>인 점을 고려하면 1+3+5 용액의 조합이 각 시편들의 표면에너지를 가장 잘 나타내고 있다. 따라서 여러 시편의 표면에너지를 구할 때 geometrical mean method와 Lewis acid base method를 병행하여 사용하는 것이 바람직하다.

#### 4.3 응착력(Adhesion force) 측정 결과

응착력 실험에 사용된 다이아몬드가 코팅된 AFM tip의 단면 형상을 Fig. 6에 나타내었다. 측정결과는 겉보기 반경인 100nm보다 큰 123nm였다.

AFM을 이용한 응착력 측정결과는 Fig. 7과 같다. Fig. 7(a)는 각 시편에 대해 대표적인 cantilever-distance curve를 보여주고 있으며, (b)는 측정결과를 요약하여 도시한 것이다. DLC1 film의 응착력이 가장 낮았고 그 다음이 PTFE, DLC2 film, SiO<sub>2</sub>, Si wafer, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 순이었다.

응착력과 표면에너지와의 관계를 비교하기 위해 앞 절에서 구한 표면에너지 항을 살펴보면 (Fig. 5와 Table 4) PTFE의 표면에너지가 가장 낮았고 Si wafer의 표면에너지가 가장 높았다. 반면에 DLC1 film, DLC2 film, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 비슷한 분포를 보였다. 표면에너지와 응착력이 비례관계에 있다면 표면에너지가 낮은 PTFE가 응착력이 가장 작아야 한다. 그러나 표면에너지가 다소 높은 DLC1 film이 가장 응착력이 낮게 나타났다. 표면에너지가 작은 PTFE에서 응착력이 크게 나온 것은 PTFE의 탄성계수가 0.4 GPa이고 경도가 0.05 GPa<sup>(22)</sup>로 매우 낮아 AFM tip이 접촉할 때 많은 탄성변형이 발생하여 Fig. 7(a)에서 보는 바

와 같이 attractive force에 대한 변위가 크고, AFM tip이 떨어질 때 다른 시편과는 달리 tip의 deflection이 천천히 회복되는 것을 보이고 있다. 이 같은 회복은 PTFE의 탄성에 의해 시간이 경과하면서 변형되었던 부분이 천천히 복원하게 되어 tip과의 인력이 지속되기 때문이다.<sup>(21)</sup> 그리고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 시편과 함께 PTFE 시편은 매우 거친 표면을 가지고 있어 AFM tip이 이들 시편과 수직인 상태에서 접촉하지 못하고 기울어진 면에서 접촉이 되어 측정된 응착력이 높게 나타난 것으로 판단된다. 한편, DLC1 film과 DLC2 film은 유사한 표면에너지 값을 가지거나 (Fig. 7 참조), DLC 1 film의 표면에너지 값이 높게(Table 4 참조) 측정되었으나 응착력은 오히려 DLC1 film이 더 낮게 측정되었다. 이러한 실험결과는 응착력이 표면의 거칠기와 상관관계가 있다는 Rabinovich model을 통해 설명이 가능하다.<sup>(13-15)</sup>

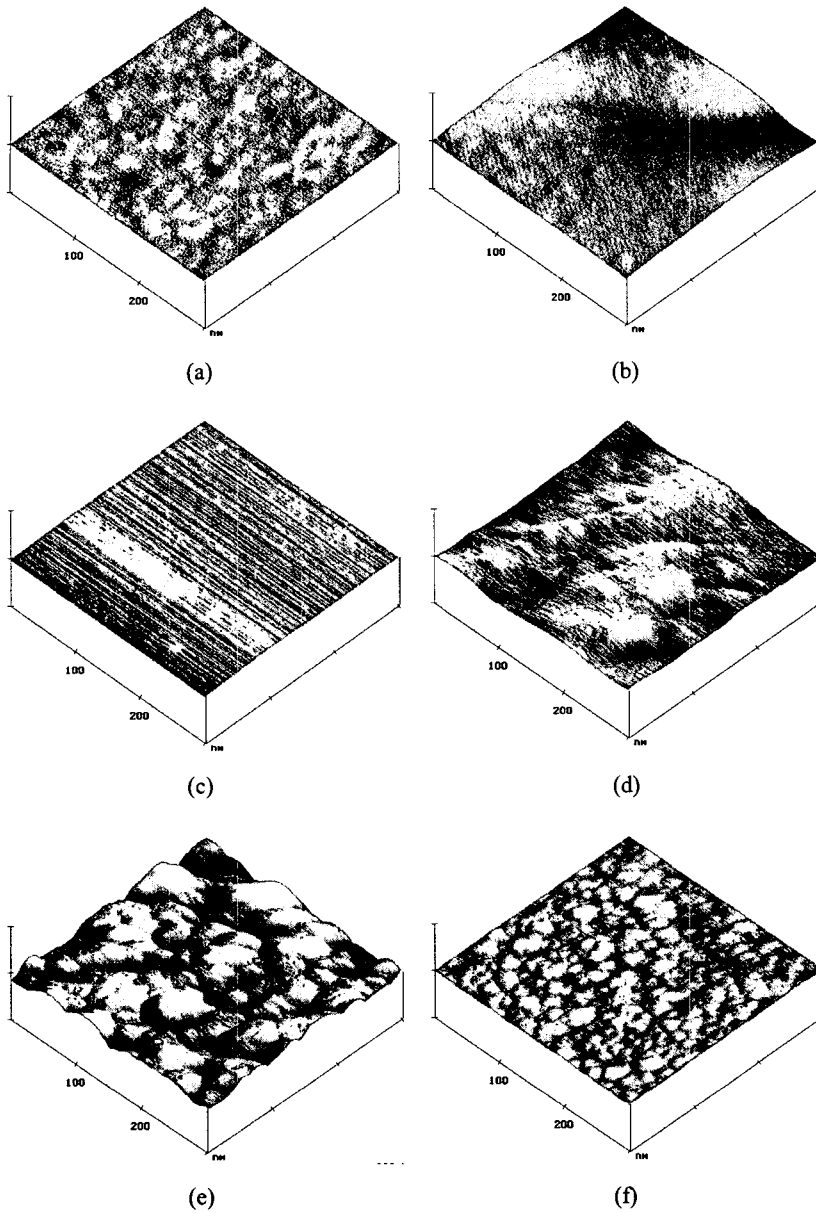
Rabinovich 등은 표면의 돌기들 높이와 골과 골 사이의 거리들을 고려하여 거칠기와 응착력과의 관계를 식 (18)과 같이 나타내었다.<sup>(13,14)</sup>

$$F_{ad} = \frac{AR}{6h_0^2} \left[ \frac{1}{1 + \frac{58R \times RMS_1}{\lambda_1^2}} + \frac{1}{\left(1 + \frac{58R \times RMS_1}{\lambda_1^2}\right) \left(1 + \frac{1.82 \times RMS_2}{h_0}\right)^2} \right]^2 \quad (18)$$

여기에서 A는 Hamaker 상수, R는 Tip의 반경, h<sub>0</sub>는 Tip과 시편과의 최인접 거리, RMS<sub>1</sub>은 시편의 표면거칠기, RMS<sub>2</sub>는 Tip이 접촉하는 부위에서의 거칠기, λ<sub>1</sub>는 시편에서 반복적으로 나타나는 가장 큰 돌기들 간의 거리, λ<sub>2</sub>는 Tip과의 접촉부위에서 반복되는 가장 큰 돌기들 간의 거리를 나타내며 상세한 정의는 Rabinovich의 결과를 따른다.

표면의 거칠기를 조사하기 위해 AFM의 tapping mode를 이용하여 측정한 시편들의 표면 형상을 Fig. 8에 나타내었다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PTFE 시편은 표면에서 waveness를 보여 주사영역이 2 μm × 2 μm일 때 대표성을 가지기 어려워 주사영역을 60 μm × 60 μm, 30 μm × 30 μm로 각각 크게 하여 표면형상을 측정하였으며 Fig. 8(g)와 (h)에 함께 도시하였다.

팁과 표면과의 응착력은 아주 작은 영역인 300 nm 이하에서 발생하므로 Fig. 9에는 주사영역을 300 nm × 300 nm로 하여 표면의 형상을 측정하



**Fig. 9** When Si AFM tip having nominal tip radius of 10nm was used, enlarged tapping mode AFM images of (a) Si wafer, (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) SiO<sub>2</sub>, (d) PTFE, (e) DLC1, (f) DLC2 (sacn area of 300nm×300nm, vertical axis data scale of 100nm/division)

였다.

DLC1 film의 경우는 거칠기가 높았고 DLC2 film의 경우는 평활한 표면을 보였다. Fig. 8에서

표면의 거칠기가 높았던 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PTFE는 팁과 접촉이 이루어지는 좁은 영역에서는 다소 평활한 면을 보였고 Si wafer, SiO<sub>2</sub> 또한 평활한 표면을

**Table 5** Surface roughness analysis, calculated adhesion force, and measured between diamond coated AFM tip and test samples

시 편	Rms <sub>1</sub> (nm)	Rms <sub>2</sub> (nm)	λ <sub>1</sub> (nm)	λ <sub>2</sub> (nm)	Adhesion force (nN)	
					Calculated	Measured
					Si	0.204 ±0.03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	706.87 ±56.99	5.413 ±3.77	35675 ±8903	262.50 ±70.86	7.50 <sup>†</sup>	18.18
SiO <sub>2</sub>	0.48 ±0.10	0.533 ±0.29	∞	175.19 ±46.30	11.44 <sup>†</sup>	16.81
PTFE	386.13 ±4.89	3.208 ±0.83	12422 ±4127	271.17 ±88.43	6.10 <sup>†</sup>	14.71
DLC1	3.80 ±0.08	4.044 ±0.35	∞	123.18 ±45.47	4.99 <sup>†</sup>	13.27
DLC2	0.556 ±0.005	0.6923 ±0.077	∞	107.26 ±41.27	9.23 <sup>†</sup>	16.58

<sup>†</sup> : Calculated adhesion force according to eq. (18).

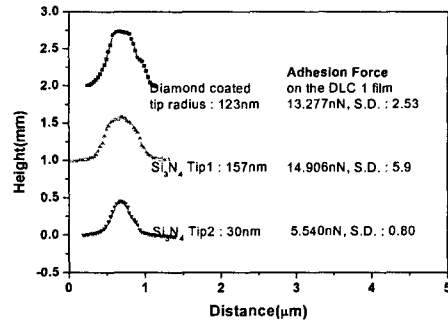
$A = 1.44 \times 10^{-18} \gamma_s^{LW}$  : Hamaker constant<sup>(14)</sup>

$\gamma_s^{LW}$  : Values of combination 2 in Table 4 were used.

R : Radius of AFM tip(= 123 nm)

$h_0$  : The nearest distance between surface of AFM tip and surface of samples(= 0.3 nm).<sup>(14)</sup>

보였다. Fig. 8, 9을 분석하여 Table 5에 값 들을 나타내었고 이 값 들을 식 (18)에 대입하여 계산된 응착력을 Table 5에 계산값으로 나타내었다. AFM을 이용하여 측정된 응착력의 값과 식 (18)을 이용하여 계산된 값들과는 많은 차이를 보이고 있으며 사용한 식은 팁과 시편 사이에 작용하는 힘을 van der Waals force(비극성성분)만을 고려하였으며, 접촉시 발생하는 탄성변형량은 고려하지 않았기 때문에 측정치보다 낮게 계산된다. 팁과 접촉이 일어나는 부분의 RMS<sub>2</sub>, λ<sub>2</sub>와 측정된 응착력과의 관계를 비교해 보면 RMS<sub>2</sub>가 낮으면 응착력은 높게 나타났고 RMS<sub>2</sub>가 높고 λ<sub>2</sub>가 작으면 응착력은 낮게 나타났다. RMS<sub>2</sub>가 높고 λ<sub>2</sub>가 큰 경우에는 응착력이 높게 나타나 RMS<sub>2</sub>,



**Fig. 10** Cross-sectional images of three AFM tips having different radii and measured values of adhesion force between each AFM tip and DLC1 film

λ<sub>2</sub>가 응착력에 중요한 변수임을 알 수 있었다.

표면에너지가 비교적 높은 DLC1 film의 응착력이 가장 낮게 나타난 것은 다른 시편에 비해 RMS<sub>2</sub>가 상대적으로 크고 λ<sub>2</sub>가 작아 응착력이 낮게 나타난 것으로 판단된다.

DLC1 film의 표면에너지가 51.03 mJ/m<sup>2</sup>로, DLC2 film의 표면에너지인 44.22 mJ/m<sup>2</sup>보다 크에도 불구하고(Fig. 7 참조) 측정된 응착력은 DLC1 film의 경우 13.3 nN로, DLC2 film의 16.6 nN보다 낮았다. 이는 거칠기에 따라 응착력이 다르게 된다는 것을 잘 보여주고 있다.

Fig. 10은 DLC1 film에 대해 반경이 다른 AFM 팁과 응착력의 관계를 보여준다. 다이아몬드가 코팅된 팁과는 달리 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 팁은 비교적 쉽게 마모가 일어나며 팁을 마모시켜 반경이 157nm가 되도록 한 팁과 마모가 되지 않은 새 tip 및 다이아몬드가 코팅된 팁을 사용하여 응착력을 측정한 결과이다. 팁의 반경이 작아서 접촉면적이 가장 작은 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 팁의 응착력이 가장 낮게 나타났으며 팁의 반경이 증가함에 따라 응착력도 증가함을 보여주고 있다.

## 5. 결 론

여러 용액을 이용한 접촉각 측정을 통해 시편의 표면에너지를 알 수 있었고 표면에너지를 구하기 위해 geometrical mean method를 이용하는

경우 식 (17)을 이용하여 용액의 조합에 따른 표면에너지 편차를 줄일 수 있었다. 접촉각이 90도 이상 되는 시편의 표면에너지를 구하는 경우에는 Lewis acid base method를 이용하여 표면에너지를 구할 수 있었다. Lewis acid base method를 사용할 때도 용액의 조합에 따라 계산된 표면에너지에 편차를 보이므로 geometrical mean method와 Lewis acid base method를 병행하여 사용하는 것이 바람직하다.

AFM을 이용한 응착력 측정에서는 표면에너지가 높으면 응착력도 또한 높게 나타났다. 하지만 표면에너지가 낮은 PTFE에서는 응착력이 아주 낮을 것으로 예상하였으나 높게 나타났다. 이는 PTFE의 탄성계수와 경도가 매우 낮아서 팁의 선단이 표면과 접촉할 시 PTFE의 변형에 의해 접촉 면적이 커져 응착력이 크게 나타나는 것으로 판단된다. 또한 표면에너지가 다소 높은 DLC 1 film의 경우 응착력이 낮게 나타난 것은 팁과 모재간의 접촉부위의 거칠기가 커서 접촉 면적이 줄어들어 응착력이 낮게 나타난 것으로 판단된다. 그리고 팁의 반경이 작아져 접촉면적이 작아져도 응착력이 낮게 나타나는 것을 확인하였다.

표면에너지와 응착력과의 상관관계를 정량화하기 위해서는 팁과 시편과의 접촉면적을 알아야 하며 접촉면 주위에서 작용하는 팁과 시편과의 거리에 따른 여러 힘들이 고려되어야 한다. 본 실험에서 살펴본 바와 같이 응착력 측정시 PTFE와 같이 쉽게 변형이 일어나는 재료에서는 탄성 변형에 의한 접촉면적의 변화가 고려되어야 하고 사용된 팁의 실질적인 반경을 측정해야 한다. 그리고 응착력 측정시 사용한 팁보다 반경이 작은 팁을 사용하여 시편의 거칠기를 측정하여 표면의 돌기들에 의한 접촉면의 변화를 고려해야 한다.

## 후 기

본 연구는 2004년도 과학기술부의 기술료 사업으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- (1) Roya Maboudian, 1998, *Surface Science Reports*, Vol. 30, pp. 207~269.
- (2) Roya Maboudian, and Roger Howe, T. 1997, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 15, No. 1, pp. 1~20.
- (3) Bradley K. Smith, Jeffrey J. Sniegowski, Glenn LaVigne, and Craig Brown, 1998, *Sensors and Actuators A*, Vol. 70, pp. 159~163.
- (4) Fuller, K. N. G. and Tabor, D., 1975, *Proc. Roy. Soc. London A*, Vol. 345, pp. 327~342.
- (5) Yufeng, L. and Menon, A. K., 1995, *Trans. ASME. J. Tribology*, Vol. 117, pp. 279~284.
- (6) Alley, R. L., Mai, P., Komvopoulos, K. and Howe, R. T., 1993, *Proc. Transducer '93*, Yokohama, Japan, 7-10 June, pp. 288~291.
- (7) Yee, Y., Chun, K., Lee, J. D. and Kim, C. J., 1996, *Sensors and Actuators A*, Vol. 52, pp. 145~150.
- (8) Ando, Y. and Ino, J., 1996, *Sensors and Actuators A*, Vol. 57, pp. 83~89.
- (9) Zizman, W. A., 1963, *Advances in Chemical Series*, Vol. 28, pp. 1~50.
- (10) Trojan, K., Grischke, M. and Dimigen, H., 1994, *Phys. stat. sol. (a)*, Vol. 145, pp. 575~585.
- (11) Balkenende, A. R., A.P., H. J., van de Boogaard, Scholten, M. and Willard, N.P., 1998, *Langmuir*, Vol. 14, pp. 5907~5912.
- (12) Israelachvili, J. N. and Tabor, D., 1972, *Proc. Roy. Soc. London A*, Vol. 331, pp. 19~38.
- (13) Rabinovich, Y. I., Adler, J. J., Ata, A., Sing, R. K. and Moudgil, B. M., 2000, *J. Collo. and Inter. Sci.*, Vol. 232, pp. 10~16.
- (14) Rabinovich, Y. I., Adler, J. J., Ata, A., Sing, R. K. and Moudgil, B. M., 2000, *J. Collo. and Inter. Sci.*, Vol. 232, pp. 17~24.
- (15) Beach, E. R., Tormoen, G. W., Drelich, J. and Han, R., 2002, *J. Collo. and Inter. Sci.*, Vol. 247, pp. 84~99.
- (16) Johnson, K. L., Kendall, K. and Roberts, A. D., 1971, *Proc. Roy. Soc. London A*, Vol. 324, pp. 301~313.
- (17) Derjagui, B. V., Muller, V. M. and Toporov, Y. P., 1975, *J. Collo. and Inter. Sci.*, Vol. 53, pp. 314~326.
- (18) Bharat Bhushan. 1999, *Wear* Vol. 225-229, pp. 465~492.
- (19) Robert W. Carpick, and Miquel Salmeron.

- 1997, *Chem. Rev.* Vol. 97, pp. 1163~1194.
- (20) Liu, E., Blanpain, B. and Ceils, J. P., 1996, *Wear*, Vol. 192, pp. 141~150.
- (21) Garcia-Parajo, M., Longo, C., Servat, J., Gorostiza, P. and Sanz, F., 1997, *Langmuir*, Vol. 13, pp. 2333~2339.
- (22) Suh, Nam P., 1986, *Tribophysics*, Prentice-Hall Press.