

## 미세입자의 트라이볼로지적 응용을 위한 마찰특성 고찰

성인하<sup>†</sup> · 한흥구\* · 공호성\*

한남대학교 기계공학과, \*한국과학기술연구원 에너지메카닉스 연구센터

### Study on the Frictional Characteristics of Micro-particles for Tribological Application

In-Ha Sung<sup>†</sup>, Hung-gu Han\* and Hosung Kong\*

Dept. of Mechanical Engineering, Hannam University;

\*Energy Mechanics Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(Received October 24, 2008; Revised January 15, 2009; Accepted January 20, 2009)

**Abstract** – Interests in micro/nano-particles have been greatly increasing due to their wide applications in various fields such as environmental and medical sciences as well as engineering. In order to obtain a fundamental understanding of the tribological characteristics at particle-surface contact interface, frictional behaviors according to load/pressure and materials were obtained by using atomic force microscope (AFM) cantilevers with different stiffnesses and tips. Lateral contact stiffnesses were observed in various tip-surface contact situations. Experimental results show that stick-slip friction behavior occurs even when the colloidal probes with a particle of a few micrometers in diameter, which have a relatively large contact area and lack a well-shaped apex, were used. This indicates that atomic stick-slip friction may be a more common phenomenon than it is currently thought to be. Also, experimental results were investigated by considering the competition between the stiffness of the interatomic potential across the interface and the elastic stiffnesses of the contacting materials and the force sensor itself.

**Keywords** – atomic-scale stick-slip friction, colloidal probe, lateral contact stiffness

### 1. 서 론

마이크로/나노 입자에 대한 관심은 그 초상자성(super-paramagnetism), 광전기적(optoelectric) 성질 등 여러 독특한 특성에서 비롯한 환경, 의·약학, 생물학 등 다양하고 광범위한 응용성 때문에 크게 증대되고 있다. 마이크로/나노입자에 관한 여러 관련기술 중에서 입자의 운동조작(manipulation)은 미세유동시스템(microfluidics), 반도체 제조공정에서의 화학기계적 연마(chemical mechanical polishing, CMP), 바이오센서 및 바이오물질 분리 등에 사용되는 미세입자를 이용한 마이크로/나노패터닝(micro/nano-patterning) 등 그 광범위한 응용을

고려해볼 때 매우 중요하게 확보되어야 할 기술로서, 이러한 중요성 때문에 최근 들어 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1-4]. 마이크로/나노 입자는 그 작은 크기로 인하여 원자나 분자가 입자내부보다 표면에 압도적으로 많이 분포하기 때문에 실리콘이나 금속모재 표면위에서 흡착력(adhesion/stiction), 정전기력 등의 표면력으로 인해 그 운동제어가 매우 어려우며 따라서 표면력을 제어하거나 극복하지 않으면 입자를 이동시키거나 위치를 제어하는 것은 불가능하다. 이러한 이유로 주로 유체내에서 전기장 또는 자기장 등을 이용하여 운동제어를 하며, 고체표면에서 입자를 이동시키고 제어하는 경우에는 입자나 모재표면을 자기조립 단분자막(self-assembled monolayer, SAM)을 코팅하여 소수성으로 만들어 표면 에너지(surface energy) 및 표면젖음성(wettability)을 저

<sup>†</sup>주저자 · 책임저자 : isung@hnu.kr

감시며 이동 및 운동제어를 용이하게 하고 있다[5-7]. 이러한 미세입자들의 운동제어 효율 및 그 시스템의 성능향상을 위해서, 특히 지금까지의 대부분의 연구에서 보여지는 미세 gripper나 탐침에 의한 개별입자의 이동 및 조작[8-10] 수준을 뛰어 넘어 다량의 입자들을 동시에 이동 및 정밀하게 위치를 제어하기 위해서는, 다양한 표면과 미세입자간의 표면 상호작용력 및 입자들의 운동시 발생하는 마찰에 대한 이해가 선행되어야 함은 필수적이다.

마이크로/나노 미세 입자의 대표적인 산업적 응용예로서 반도체 웨이퍼(wafer) 평탄화를 위한 CMP (Chemical Mechanical Polishing) 공정은, 기존의 단일막 또는 동종의 막질만을 연마하여 막질을 평탄화하는 기술로부터 더 진보된 서로 다른 이종 패턴형상에 대한 요구에 따라 이종 막질제거 레이아웃이 일반화되고 있다. 그러나 웨이퍼상의 각 막질에 따라 동일 압력에서의 제거율 및 제거 속도가 틀리고, 물리적인 요인뿐만 아니라 tribo-chemistry 측면에서의 표면 박막과 입자간 재료, 온도에 따른 반응성의 변화 등 그 연마 메커니즘이 여러 변수들의 매우 복잡한 복합작용으로 달라지기 때문에, 공정제어를 통해 공정적으로 유용한 평탄화된 면을 얻어내기가 어려운 것이 현실이다. 실제 현업에서는 표면에너지 차이를 이용한 수용성 폴리머 첨가제(polymer additive)를 슬러리에 추가해서 마찰 및 마모와 같은 트라이볼로지(tribology)적 현상들을 제어하고 있는데, 아직까지 이에 대한 해결방안은 주로 경험 또는 시행착오에 의한 실험에 의존하고 있다. CMP공정에서는 일반적으로 상용되는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  또는  $\text{CeO}_2$ 의 100nm 정도 크기의 연마입자가 웨이퍼상의 박막과 3개체접촉(3-body contact)을 이루게 되는데, 위에 기술한 것처럼 현업에서는 여러 가지 다양한 공정 조건 하에서도 미세 슬러리 입자와 웨이퍼 각 박막 간의 접촉강성(contact stiffness)이나 마찰계수를 일정하게 하기 위한 관련 기술의 개발이 현재 최대 현안이다. 지금까지 CMP공정에 관한 연구동향을 보면 기구학적 메커니즘, pad condition에 따른 제거율(removal rate), 산화제 등 슬러리 첨가제 변화와 연마 입자의 물성치 변화가 연마율과 부식에 미치는 영향 등 다양한 관점에서 국내외적으로 연구가 활발히 이루어져 왔지만, 주로 마이크로스케일에서의 전체 시스템레벨의 측면에서 접근하여 연구가 수행되어 오고 있다[11-14].

본 연구에서는 이러한 미세입자의 기계-화학적연마 가공 등 다양한 트라이볼로지적 응용을 위하여 근원적

인 이해가 요구되는 미세입자-표면간의 접촉계면에서의 극미세스케일에서의 마찰현상에 초점을 두고 연구를 진행하였다.

## 2. 실험방법 및 시편

실험을 위한 시편으로는 CMP 슬러리에 사용되는 실리카( $\text{SiO}_2$ )입자와 HOPG(highly oriented pyrolytic graphite), Cu, Ni, poly-silicon 등이 실리콘웨이퍼에 코팅된 다양한 재료표면을 이용하였다.

미세입자-표면간 마찰현상 및 횡방향 접촉강성의 변화 등 나노역학적 특성을 고찰하기 위하여, 상용 AFM (Nanoscope III, Digital Instruments Co.)이 사용되었다. 마찰력은 AFM의 마찰신호(lateral signal)를 측정하였으며, 접촉재료변화에 따른 횡방향 접촉강성의 변화는 프로브 팁을 시편표면에 접촉시킨 상태에서 AFM 스캐너에 신호발생기를 이용하여 팁이 시편표면에서 슬립이 발생하지 않는 범위에서 횡방향으로 변위를 주면서 접촉하중을 증가시키면서 측정하였다. 모든 실험은 대기압, 상온, 35~50% RH하에서 행하였다.

AFM 캔틸레버 및 팁으로는, 코팅하지 않은 bare tip (uncoated tip), 팁 대신 구형의 실리카 콜로이드 입자를 부착한 콜로이드 프로브(colloidal probe) 등 2종류의 팁을 갖는 캔틸레버가 사용되었다. 콜로이드 프로브는 현미경과 마이크로스테이지(micro-stage)를 이용하여 자체 제작하였다. Fig. 1은 제작된 콜로이드 프로브의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 이미지이다.

각 캔틸레버는 서로 다른 치수를 가지므로 서로 다

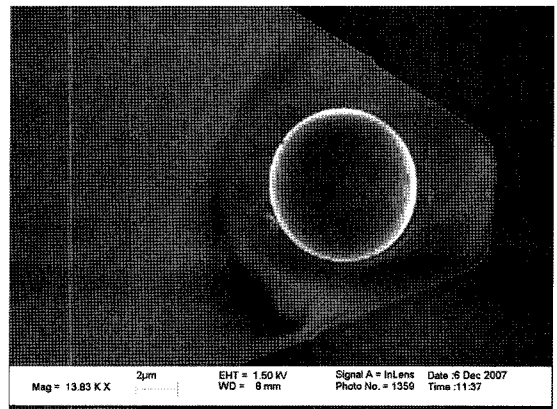
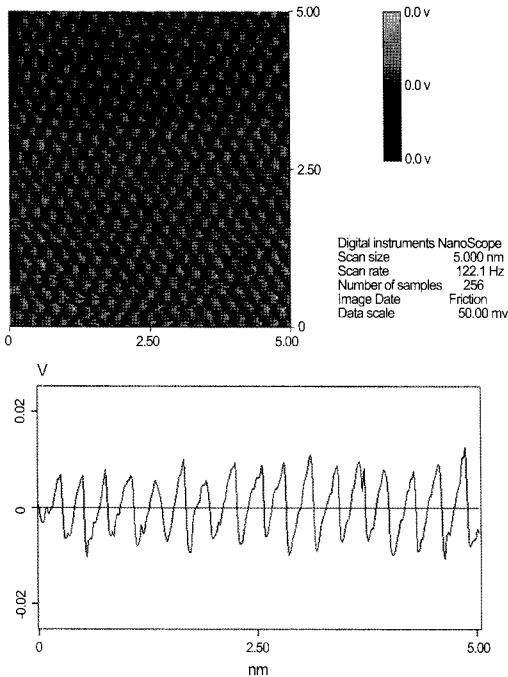


Fig. 1. SEM micrograph of a colloidal probe with a silica sphere of about 5  $\mu\text{m}$  diameter

**Table 1. Calibrated data of some colloidal probes**

Probe no.	Normal freq. (KHz)	Torsional freq. (KHz)	K normal (N/m)	K lateral (N/m)
1	21.68	454.5	0.096	18.31
2	21.09	438.1	0.091	16.29
3	21.58	403	0.095	19.64
4	18.5	214.1	0.070	37.09



**Fig. 2. AFM image and a line trace that show single stick-slip corresponding to the HOPG lattice (colloidal probe with a silica sphere of 7 μm in diameter, applied normal load : 32.4 nN)**

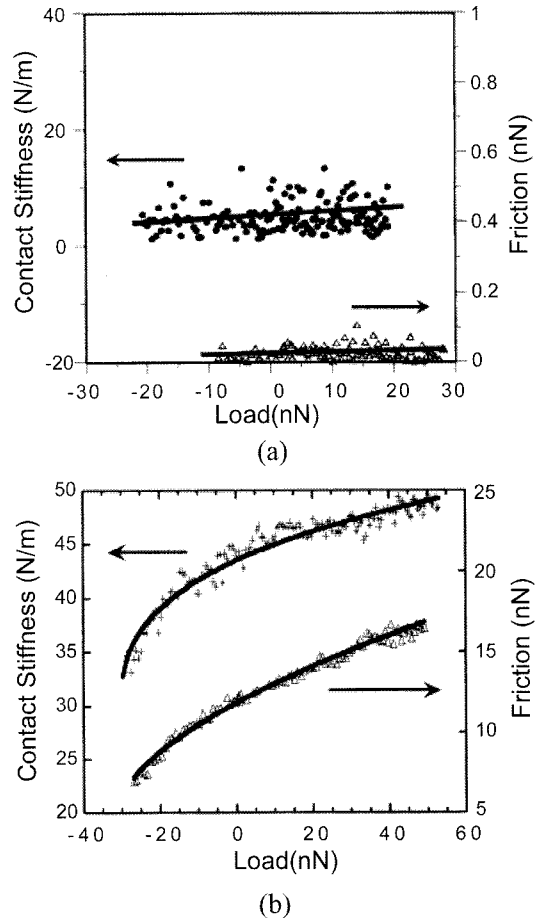
른 수직 및 횡방향 강성을 갖는다. 실험에 사용된 캔틸레버의 수직방향과 횡방향 강성의 측정 및 마찰력의 교정(calibration)은 기존의 방법들을 이용하여 수행되었다[15-17]. Table 1에 실험에 사용된 콜로이드 프로브의 측정을 통하여 얻은 수직 및 횡방향 강성데이터를 일부 제시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 HOPG 표면을 약 7 μm 직경의 실리카 입자를 팁으로 갖는 콜로이드 프로브(수직강성 측정값

~0.07 N/m)로 스캔할때의 캔틸레버의 비틀림 방향의 변형의 이미지 및 이미지에서 추출한 마찰신호를 보여주고 있다. 제시된 결과에서 HOPG의 격자간격과 잘 일치하는 명확한 원자스케일 스틱슬립(stick-slip)거동을 확인할 수 있다.

이러한 결과는 수 나노미터 크기의 극히 첨예한 AFM 팁과의 극미세 접촉이 아닌 경우에도 원자스케일의 스틱슬립이 발생할 수 있다는 것을 보여준다. 일반적으로, 원자스케일에서의 스틱슬립 마찰은 진공하에서 그리고 AFM팁과 같이 매우 첨예하고 접촉하는 끝단의 형상이 잘 형성 되어야만 발생하는 것으로 여겨져 왔다. 실제로, 지금까지 보고되어온 원자스케일에서의 stick-slip 및 표면격자구조의 이미징에 대한 거의 모든 연구들을 보면 진공하에서 나노미터 크기를 갖는 첨예



**Fig. 3. Changes in lateral contact stiffness and frictional force with respect to applied load: the contact between silica colloidal probe and (a)Cu-coated surface, (b)Ni-coated surface**

한 팁들을 이용해서 수행되어 왔다[18-22]. 따라서, Fig. 2의 콜로이드 프로브를 이용한 결과는 그러한 일반적인 생각이 바뀌어야 한다는 것을 보여준다. 이러한 결과로부터 원자스케일에서의 스틱슬립 마찰거동은 마이크로스케일에서도 보편적으로 나타날 수 있으며, 따라서 시스템에 주는 영향은 현재의 예측보다 더 크고 중요하게 고려되어야 할 것이라고 결론지을 수 있다.

한편, 다양한 재료표면에 대해 하중에 따른 마찰력과 횡방향 접촉강성을 측정하였다. Fig. 3은 콜로이드 프로브를 이용하여 Cu와Ni표면에서의 하중에 따른 마찰력과 접촉강성의 변화를 측정한 결과이다.

제시된 데이터는 Cu의 경우 하중의 폭넓은 변화에도 마찰력에 거의 변화가 없고 또한 접촉강성도 거의 변화하지 않음을 보여주는 반면, Ni의 경우는 하중에 따라 Cu의 경우와 상대적으로 비교해볼때 변화가 나타남을 보이고 있다.

이러한 결과로부터, 미세입자와 표면간의 횡방향 접촉강성이 하중에 따라 큰 폭으로 변화하는 경우에는 마찰력도 이에 따라 증가하게 됨을 알 수 있다. 반면, 하중의 변화에도 프로브와 표면간의 접촉강성이 큰 변화없이 작을 경우에는 접촉계면에서 슬립이 상대적으로 잘 발생하여 마찰력의 크기에 큰 변화가 발생하지 않게 된다. 그러나, 접촉강성이 작은 경우 시스템의 전체적인 횡방향 강성이 작아짐으로써 마찰신호에 원자스케일 스틱슬립이 상대적으로 크게 나타나게 됨을 확인할 수 있다.

따라서, 미세입자의 대표적 응용사례인 기계-화학적 연마공정에서 연마효율 및 연마표면 품질향상을 위해서는 미세입자와 접촉하는 재료 및 시스템의 강성에 따라 최적의 접촉강성을 유지할 수 있는 하중/압력범위를 찾아 적용하는 것이 중요한 요소가 될 것이다.

#### 4. 결 론

기계화학적 연마기공 등 미세입자의 다양한 트라이볼로지적 응용을 위해 필수적인 마찰특성 및 나노역학적 특성 고찰을 위하여 연마입자와 재료표면간 접촉강성 및 마찰거동의 변화를 원자현미경을 이용하여 실험적으로 살펴보았다. 실험결과로부터, 수 마이크로미터의 직경을 갖는 미세입자를 이용한 경우에도 원자스케일 스틱슬립 현상을 확인할 수 있었으며, 따라서 원자스케일 스틱슬립 마찰현상이 접촉하여 상대운동하는 미세시스템에 주는 영향이 현재의 예측보다 더 크고

중요하게 고려되어야 할 것으로 파악되었다.

또한 접촉하는 재료 및 시스템의 수직 및 횡방향 강성을 명확히 측정하고 이러한 접촉상황에서 마찰변화가 크지않은 최적의 접촉강성을 유지할수 있도록 적절한 압력범위를 찾아 적용하는 것이 연마효율 및 연마표면 품질향상에 중요한 요소가 될 것임을 알 수 있었다.

#### 후 기

이 논문은 2007년도 한남대학교 학술연구조성비 지원에 의하여 연구되었음.(2007A112)

#### 참고 문헌

- Whitesides, G. M. and Grzybowski, B., "Self-assembly at all scales," *Science*, Vol. 295, pp. 2418-2121, 2002.
- Terray, A., Oakey, J., and Marr, D. W. M., "Microfluidic Control Using Colloidal Devices," *Science*, Vol. 296, pp. 1841-1844, 2002.
- Cook, L. M., "Chemical processes in glass polishing," *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 120, pp. 152-171, 1990.
- Mizes, H., Ott, M., Eklund, E., and Hays, D., "Small particle adhesion: Measurement and control," *Colloids Surf. A*, Vol. 165, pp. 11-23, 2000.
- Daniel, S., Chaudhury, M. K., and De Gennes, P.-G., "Vibration-actuated drop motion on surfaces for batch microfluidic processes," *Langmuir*, Vol. 21, pp. 4240-4248, 2005.
- Love J. C. et al., "Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology," *Chem. Rev.*, Vol. 105, pp. 1103-1170, 2005.
- Resch, R. et al., "Manipulation of nanoparticles using dynamic force microscopy: simulation and experiments," *Appl. Phys. A*, Vol. 67, pp. 265-271, 1998.
- Junno, T., Deppert, K., Montelius, L., and Samuelson, L., "Controlled manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66, pp. 3627-3629, 1995.
- Baur, C. et al., "Nanoparticle manipulation by mechanical pushing: underlying phenomena and real-time monitoring," *Nanotechnology*, Vol. 9, pp. 360-364, 1998.
- Resch, R. et al., "Manipulation of gold nanoparticles in liquid environments using scanning force microscopy," *Ultramicroscopy*, Vol. 82, pp. 135-139, 2000.
- Jairath, R. et al., "Consumables for the chemical mechanical polishing (CMP) of dielectrics and con-

- ductors,” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. 337, pp. 121-131, 1994.
12. Oliver, M. (Ed.), *Chemical-Mechanical Planarization of Semiconductor Materials*, Chap. Springer-Verlag, Berlin, pp. 6-7, 2004.
  13. Stein, D. J., Hetherington, D. L., and Cecchi, J. L., “Investigation of the Kinetics of Tungsten Chemical Mechanical Polishing in Potassium Iodate-Based Slurries: II. Roles of Colloid Species and Slurry Chemistry,” *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 146, pp. 1934-1938, 1999.
  14. Laursen, T, and Grief, M., “Characterization and optimization of copper chemical mechanical planarization,” *J. Electron. Mater.*, Vol. 31, pp. 1059-1065, 2002.
  15. Sader, J. E., Chon, J. W. M., Mulvaney, P. , “Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers”, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 70, pp. 3967-3969, 1999.
  16. Green, C. P. et al., “Normal and torsional spring constants of atomic force microscope cantilevers”, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 75, pp. 1988-1996, 1995.
  17. Ogletree, D. F., Carpick, R. W., Salmeron, M., “Calibration of frictional forces in atomic force microscopy”, *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 67, pp. 3298-3306, 1996.
  18. Morita, S., Fujisawa, S., Sugawara, Y., “Spatially quantized friction with a lattice periodicity”, *Surf. Sci. Rep.*, Vol. 23, pp. 1-41, 1996.
  19. Fujisawa, S., Kishi, E., Sugawara, Y., Morita, S., “Two-dimensionally discrete friction on the NaF(100) surface with the lattice periodicity”, *Nanotechnol.*, Vol. 5, pp. 8-11, 1994.
  20. Germann, G. J. et al., “Atomic scale friction of a diamond tip on diamond (100) and (111) surfaces” *J. Appl. Phys.*, Vol. 73, pp. 163-167, 1993.
  21. Hölscher, H., Schwarz, U. D., Wiesendanger, R., “Modeling of the scan process in lateral force microscopy”, *Surf. Sci.*, Vol. 375, pp. 395-402, 1997.
  22. Socoliuc, A., Bennowitz, R., Gnecco, E., Meyer E., “Transition from stick-slip to continuous sliding in atomic friction: entering a new regime of ultralow friction”, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 92, Art. No.134301, 2004.