

## UAFM을 이용한 폴리머 박막의 접합 특성 평가

### Evaluation of Adhesive Properties in Polymeric Thin Film by Ultrasonic Atomic Force Microscopy

곽동열\*, 박태성\*, 박익근\*<sup>†</sup>, Chiaki Miyasaka\*\*

Dong-Ryul Kwak\*, Tae-Sung Park\*, Ik-Keun Park\*<sup>†</sup> and Chiaki Miyasaka\*\*

**초 록** 본 연구에서는 초음파원자현미경 캔틸레버의 접촉 공진주파수를 이용하여 실리콘 웨이퍼와 나노 스케일의 폴리머 박막 패턴의 접합면 사이에서 나타나는 접합 특성을 UAFM 이미지를 통해 평가하였다. 이를 위해 실리콘 웨이퍼의 표면 처리 공정을 다르게 하였고 리소그래피 공정을 통해 300 nm의 폴리머 박막 패턴을 제작하였다. 제작된 시험편의 접합 상태를 광학현미경 이미지를 통해 서로 비교하였고 나노 스크래치 시험의 임계하중 값을 통하여 나노 패턴의 접합 상태를 검증하였다. 각각의 시험편에 대해 UAFM을 이용하여  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  크기의 표면 이미지와 표층부의 접합상태 이미지를 각각 얻었고 접촉 공진주파수의 진폭과 위상의 변화로 인한 접합부의 이미지 콘트라스트 차이로 접합 상태를 평가하였다.

**주요용어:** 초음파원자현미경, 표층부 이미지, 폴리머 박막, 접합 특성, 접촉 공진주파수

**Abstract** This study presents the assessment results of adhesive properties on the interface between a silicon wafer and nano-scale polymer thin film pattern through UAFM images by using the contact resonance frequency of the cantilever. For the experiment, we varied surface treatment processes for the silicon wafer and fabricated a 300nm polymer thin film pattern through lithography. Images from the optical microscope were used to compare the produced test specimens for adhesive condition and the critical load value from the nano scratch test was used to verify the adhesive condition of the nano pattern. Each test specimen resulted in a  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  surface image and subsurface adhesive image. Adhesive condition was evaluated by image contrast differences on the interface according to the changing amplitudes and phases of contact resonance frequency.

**Keywords:** Ultrasonic Atomic Force Microscopy(UAFM), Subsurface Image, Polymeric Thin Film, Adhesive Properties, Contact Resonance Frequency

#### 1. 서 론

나노 스케일의 폴리머 박막은 나노 기술 및 미세 가공 기술의 발달과 더불어 코팅재료, 복합재료, 광섬유, 바이오 및 패키징 등의 광범위한 분야에 이용되고 있고 최근에는 반도체, 디스플레이, 생체, 의학 등의 응용분야에서도 필수적인 구

조제 역할을 하고 있어 상당히 많은 잠재성을 가지고 있다. 이러한 폴리머 박막은 초소형 정밀 전자 전자 기계시스템(micro electro mechanical system, MEMS)의 일부분으로 사용되어 왔고 최근 경쟁력이 있는 MEMS 부품을 만들기 위해서는 신뢰성 문제가 반드시 해결되어야만 한다.

[접수일: 2012. 2. 3, 수정일: (1차: 2012. 3. 12, 2차: 2012. 4. 11), 게재확정일: 2012. 4. 13] \*서울과학기술대학교 기계공학과, \*\*Engineering Science and Mechanics Department, The Pennsylvania State University, <sup>†</sup>Corresponding Author: Department of Mechanical Engineering, Seoul National University of Science & Technology, Seoul 139-743, Korea (E-mail: ikpark@seoultech.ac.kr)

MEMS 신뢰성에 있어서 중요한 일 중의 하나가 MEMS 부품 재료의 기계적 물성을 파악하는 것이다. 나노 스케일 박막의 특성은 벌크 소재 (bulk material)와는 다른 기계적인 물성을 갖기 때문에 MEMS 제품의 설계를 위해서는, 그 재료의 기계적 물성을 평가할 수 있는 기술의 개발이 필수적이다. 현재까지 나노 스케일 박막의 기계적인 물성을 측정하기 위해서는 나노압입시험법 (nanoindentation), 벌지시험법(bulge test), 미소인장 시험법(micro tensile test), 띠굽힘시험법(strip bending) 등과 같은 기술을 이용하여 측정해 왔다[7-10]. 하지만 위와 같은 기법들은 대부분 표면 분석 기법이므로 계면에 영향을 미치는 화학 반응, 마찰 및 접합 특성을 평가하기에는 한계가 있다. 최근 접합 계면 특성에 대한 이해가 중요한 과제가 되고 있고 다양한 계면 분석 기법들이 연구되고 있다. Daohui Xiang[11] 등은 다이아몬드 박막의 접합 강도를 벌지시험과 블리스터 시험(blister test)으로 정량적으로 평가하고자 하였고 Kitey[12] 등은 레이저를 인가한 변형과를 이용하여 실리콘 기판위에 금을 코팅하여 접합 계면의 접합 강도를 평가하고자 하였다. 또한 Heavens[13] 등은 스크래치 시험(scratch test)을 통하여 임계 하중(critical load)을 측정하였고 Iwatsubo[16] 등은 스크래치 시험과 'pull test' 방법으로 접합강도를 평가하였다. 대부분의 계면은 일반적인 분석 기법으로 경계면의 특성을 평가하기는 어렵고 내부의 경계면에 대한 연구를 위해서는 재료를 자르거나 각각의 면에 대한 검사를 수행해야 한다. 하지만 계면을 절단하는 파괴적 기법은 접합된 경계면의 경계 구조를 파괴시키거나 변화시킬 수 있고 각각의 면을 검사하는 방법은 결과의 재현성이 떨어지고 재료에 손상을 주기 때문에 경계면의 특성이 달라지고 박막의 기능을 유지할 수 없다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 다양한 비파괴적 기법들이 개발되어 연구되고 있고 본 논문에서는 실리콘 기판과 폴리머 코팅층 사이의 접합 특성을 평가하기 위해 초음파 원자현미경(ultrasonic atomic force microscopy, UAFM)을 이용하였다. 실리콘 웨이퍼 기판 위에 표면 처리를 다르게 하여 폴리머 박막을 스핀 코팅한 시험편을 제작하였고 나노 스크래치 시험으로 확인하였다. 초음파원자현미경의 캔틸레버를 시험편에 접촉시켜 접촉 공진주파수의 변화를 이

용하여 폴리머와 실리콘 웨이퍼 경계면의 이미지를 통해 접합 특성을 평가하였다.

## 2. 이론적 고찰

### 2.1. 접촉 이론

Hertz 접촉 이론은 캔틸레버가 시험편에 접촉 하였을 때 팁과 시험편의 접촉 특성을 분석하기 위해 사용되는 대표적인 접촉 이론이다[17]. 탄성 접촉 변형의 이론 및 수치적인 특성 값을 얻기 위해서 Hertz는 팁과 시험편을 두 개의 구로 가정하였다. 팁에 하중 P가 작용하였을 때의 접촉 면적의 반지름을 a, 팁의 반경을 R이라 하면 재료의 탄성특성은 다음과 같다.

$$a^3 = \frac{3 PR}{4 E^*} \tag{1}$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1-\nu_t^2)}{E_t} + \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} \tag{2}$$

여기서 E\*는 팁과 시험편의 특성이 결합된 영률 이고 식(2)에서 E<sub>t</sub>와 ν<sub>t</sub>, E<sub>s</sub>와 ν<sub>s</sub>은 각각 팁과 시험편의 탄성계수와 푸아송 비를 나타낸 것이다. 하지만 폴리머 박막과 기판 사이의 접합 특성을 평가하기 위해서는 새로운 모델이 필요하며 폴리머 박막과 기판 사이에 접촉 경계면 층까지 3개의 층이 있다고 가정하였다. 헤르시안 모델에서 박막 재료의 경우 팁 반경과 가해진 힘에 따른 함수에 의한 탄성계수를 사용해야 한다. 이 값은 기존의 헤르시안 모델 방정식 (2)의 탄성계수 값 대신에 수정된 탄성계수의 값으로 대체되어야 한다. 폴리머 박막에 대한 이론적 접근은 Tsukruk [14]의 폴리머 나노 복합물에 관한 연구를 시작으로 다층 구조를 갖는 폴리머 박막에 대한 연구도 진행되고 있다[15]. 폴리머 박막과 경계면 층에 대한 복합적인 탄성계수를 나타낸 식은 다음과 같다.

$$E' = E_0 + \frac{\xi(E_i, h_i)}{1 + \exp[\alpha_2 \{ \xi(E_i, h_i) \} (h_1 - h_0)]} \tag{3}$$

$$\xi(E_i, h_i) = \left\{ E_1 + \frac{E_2 - E_1}{1 + \exp[\alpha_1 (E_2 - E_1)(h_2 - h_1)]} \right\} - E_0 \tag{4}$$

여기서  $E_0, E_1, E_2$ 는 폴리머 박막과 경계면 및 기판의 탄성계수이고  $h_0, h_1, h_2$ 는 각각의 층에서의 침투 깊이,  $\alpha$ 는 층 사이의 변이 영역을 나타내는 형태 계수이다[15]. 다층 구조의 복합 탄성 계수를 식(5)에 대입하면 접촉 강성을 구할 수 있다. 이 때  $R$ 은 접촉 면적,  $F_0$ 는 접촉 힘을 나타낸다.

$$k^* = \sqrt[3]{6 \cdot E' \cdot R \cdot F_0} \quad (5)$$

캔틸레버의 접촉 공진 주파수를 구하기 위해 스프링 모델의 경계조건을 적용하면 다음의 식(6)과 같은 특성 방정식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} & \sinh(k_n l) \cos(k_n l) - \sin(k_n l) \cosh(k_n l) \\ & = \frac{(k_n l)^3 k_c}{3k^*} \{1 + \cos(k_n l) \cosh(k_n l)\} \end{aligned} \quad (6)$$

여기서  $k_n l$ 은 특성 방정식의 해이고  $k_n$ 은 진동 모드의 파수,  $n$ 은 모드 수이다. 다음의 식(7)과 (8)을 통해 캔틸레버와 시험편의 접촉 공진주파수를 구할 수 있다.

$$f_n = \frac{(k_n l)^2}{c_c^2} \quad (7)$$

$$c_c = L \sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{\rho A}{EI}} \quad (8)$$

$c_c$ 는 캔틸레버의 형상을 나타내는 계수로  $L$ 은 전체 길이,  $\rho$ 는 재료 밀도,  $A$ 는 단면적,  $E$ 는 탄성계수,  $I$ 는 단면모멘트를 나타낸다.

### 3. 실험 장치 및 방법

#### 3.1. 초음파원자현미경

Fig. 1은 본 연구에서 사용된 UAFM 시스템의 개략도를 나타낸 것이다. UAFM 시스템은 기본적으로 캔틸레버를 가진시키는 헤드부와 스캐너, 컨트롤러 제어부 및 신호 처리를 위한 소프트웨어로 구성된다. 또한 헤드부는 캔틸레버 배면에 레이저를 발생시키는 레이저 다이오드(laser diode), 캔틸레버에 의해 반사된 레이저를 감지하는 PSPD(position sensitivity photo diode)와 캔틸레버 지지부로 이루어져 있다. 캔틸레버 지지부에 부착되어 있는 PZT 압전 소자에 전기 신호를 인가

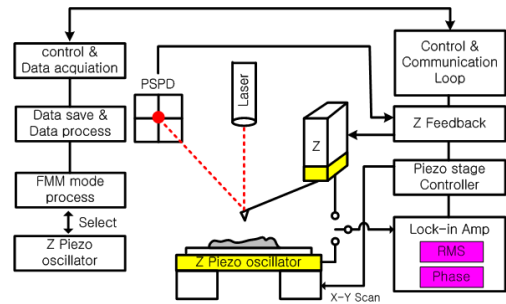


Fig. 1 Schematic diagram of UAFM

Table 1 Dimension and properties of cantilever

Technical date	Value	Error range
Thickness	3 $\mu\text{m}$	2.0-4.0 $\mu\text{m}$
Mean width	28 $\mu\text{m}$	20-35 $\mu\text{m}$
Length	225 $\mu\text{m}$	215-235 $\mu\text{m}$
Spring constant	2.8 N/m	2.0-3.6 N/m
Resonance Frequency	75 kHz	70-80 kHz

하면 캔틸레버는 고유한 공진주파수로 가진된다. 가진된 캔틸레버의 팁을 시험편에 접촉시키면 캔틸레버 접촉 공진주파수의 진폭 및 위상 변화가 광학 센서로부터 락-인 증폭기(lock-in-amplifier)를 통해 측정되고 이로 인해 진폭 및 위상 이미지가 나타난다. 이 때 UAFM 시스템의 위상 분해능은  $0.08^\circ$ 이고 주파수 분해능은 0.02 Hz이다. Table 1은 본 연구에 사용된 캔틸레버 팁의 형상 및 특성에 관한 것이다. 실험에 사용된 캔틸레버는 Nanosensors<sup>TM</sup>의 FM(force modulation)모드 캔틸레버로 질화규소( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )로 제작되었고 레이저가 반사되는 배면에 알루미늄으로 30 nm 코팅되어 있다. 팁 반경의 곡률은 10 nm이하이고 캔틸레버의 스프링 상수는 2.8 N/m이다.

#### 3.2. 시험편 제작

접합 상태가 다른 시험편을 제작하기 위해 표면 처리를 다르게 하여 폴리머 나노 패턴 시험편을 제작하였다. 기판으로는 실리콘 웨이퍼(100)을 사용하였고 시험편의 제작 과정은 Fig. 2와 같다. 우선, 첫 번째 시험편은 표면 처리를 하지 않았고 두 번째 시험편은 표면에  $\text{O}_2$  플라즈마 처리를 하였으며 세 번째 시험편은 HMDS(hexamethyldisilazane) 코팅 처리를 하였다. 일반적으로

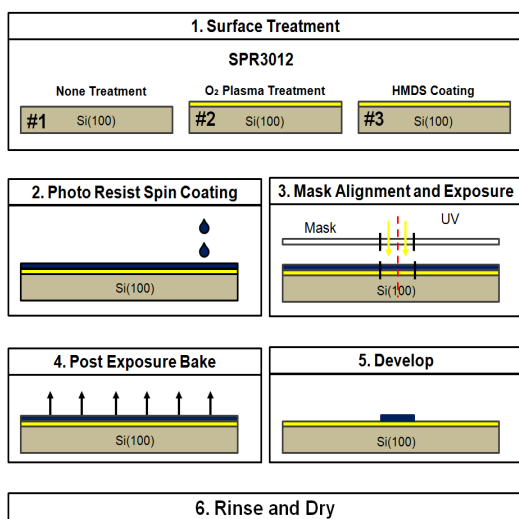


Fig. 2 Fabrication procedure of the specimens

반도체 공정에서는 감광액을 도포하기 전에 산소를 실리콘 웨이퍼 표면에 주입하여 표면과 화학 반응을 일으켜 균일한 실리콘 산화막을 형성시키는데 이러한 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리 공정은 실리콘 웨이퍼의 세척 효과뿐만 아니라 계면을 활성화시켜 감광액이 산화막 위에 고르게 형성되어 접합이 잘 이루어지도록 하는 장점을 가지고 있다. 또한 HMDS 스핀 코팅 공정은 친수성을 갖는 실리콘 웨이퍼를 소수성으로 바꾸어 접합 강도가 낮은 실리콘 웨이퍼를 감광액과 잘 부착되도록 하는 특성이 있다. 이렇게 표면 처리를 다르게 한 각각의 시험편 표면에 감광액(SPR 3012)를 4 rpm의 속도로 스핀코팅 하였고 이 때 감광액은 점성이 높아 두께가 300 nm의 얇은 코팅을 위해 ethyl-l-lactate 용액을 1:1로 희석하여 사용하였다.

일정한 패턴을 갖는 마스크를 올려 수 초간 노광하여 패턴을 형성한 후 60초 동안 CD-25 developer(TMAH)로 현상을 하면 접착력이 강한 패턴은 그대로 남아있지만 접착력이 낮은 패턴들은 현상 과정에서 함께 제거된다.

#### 4. 실험결과 및 고찰

##### 4.1. 시험편 제작 결과

Table 2는 SEM으로 측정된 패턴의 높이를 나타낸 것이고 제작된 시험편 표면의 광학이미지는

Fig. 3과 같다. #1번 시험편은 표면 처리를 하지 않은 시험편으로 제작 결과 기판과 패턴의 접합력이 매우 낮아 현상과정에서 패턴이 모두 떨어져 나갔음을 확인할 수 있었다. #2번 시험편은 표면에 O<sub>2</sub> 플라즈마 처리를 한 시험편으로 현상 과정에서 일부 패턴이 떨어져 나가고 접합이 잘된 부분만 패턴이 남아있음을 볼 수 있었다. 이에 비해 #3번 시험편은 접합 상태가 가장 좋아 뚜렷하고 명확한 형태의 패턴이 형성되었다.

##### 4.2. 나노 스크래치 실험

나노 스크래치 시험을 통해 제작된 시험편의 접합 상태를 검증하였다. 나노 스크래치 시험은 CSM Instrument의 NanoScribe Tester 장비를 이용하여 측정하였고 시험에 사용된 팁은 5 μm의 원뿔형 다이아몬드 압입자를 사용하였다. 스크래치의 길이는 120 μm로 하였고 하중은 0.3 mN에서 10 mN까지 가하여 코팅층이 떨어지는 순간의 한계 하중(critical load)을 측정하였다. Table 3은 제작된 시험편의 한계 하중의 결과를 표로 나타낸

Table 2 Pattern thickness measurement of SEM

No	# 1	# 2	# 3
1	0.329	0.347	0.295
2	0.328	0.337	0.295
3	0.337	0.338	0.295
Mean Value	0.331	0.340	0.295

Table 3 Table of critical load by nanoscratch test (mN)

No	#1	#2	#3
1	2.22	2.13	2.54
2	1.86	2.57	2.33
3	2.06	2.40	2.28
Mean Value	2.05	2.37	2.38

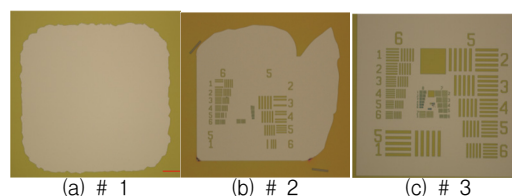


Fig. 3 Optical images of fabricated specimens

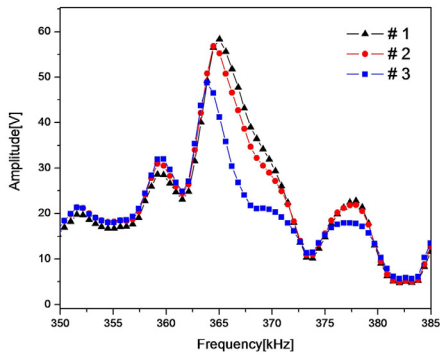


Fig. 4 Variation of contact resonance frequency with adhesive properties

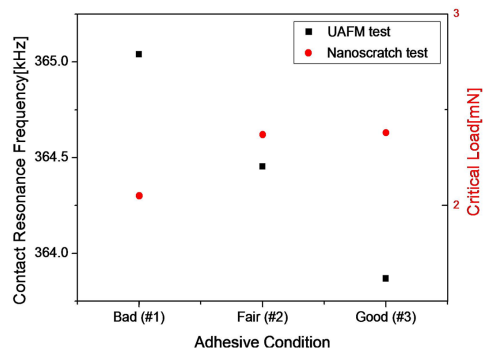


Fig. 5 Comparison between contact resonance frequency of UAFM and critical load of nanoscratch test

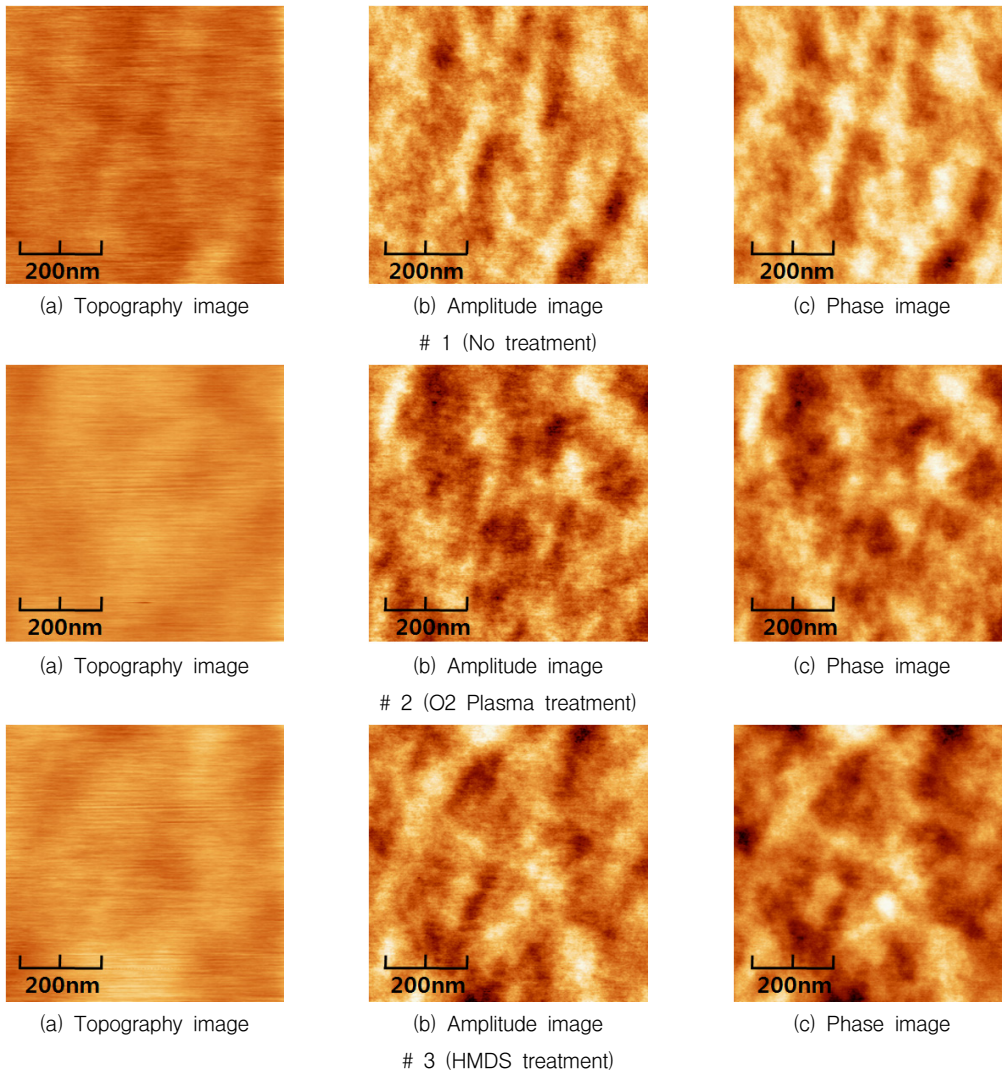


Fig. 6 Images of UAFM with adhesive properties; (a) topography image(surface image), (b) amplitude image(Subsurface image), (c) phase image(subsurface image)

것이다. 실험 결과 #2번 시험편과 #3번 시험편의 측정 평균값은 각각 2.37 mN과 2.38 mN으로 비슷하였지만 #1번 시험편의 2.05 mN로 상대적으로 낮았다. 이는 표면 처리를 다르게 하여 제작된 시험편의 기관과 폴리머 패턴 사이의 접합 상태가 #1번 시험편에 비해 #2번, #3번 시험편의 접합 상태가 좋다는 결과를 나타낸다.

#### 4.3. UAFM 접촉 공진주파수 특성 분석

Fig. 4는 초음파원자현미경의 캔틸레버 팁이 각각의 시험편에 접촉하였을 때의 접촉 공진주파수를 나타낸 것이고 Fig. 5는 시험편의 접합상태에 따른 나노 스크래치 시험과 UAFM 시험 결과를 비교한 것이다. 캔틸레버 팁과 시험편 사이의 접촉 공진주파수와 진폭의 차이를 확인할 수 있었고 접합 상태가 우수할수록 접촉 공진 주파수의 값과 진폭은 낮아졌다.

#### 4.4. UAFM 접합 특성 이미지

Fig. 6은 캔틸레버의 휨 정도를 감지하여 얻은 표면 이미지(topography)와 표층부 접합 이미지(amplitude, phase image)를 나타낸 것이다. Fig. 5의 표면이미지(a)에서는 나타나지 않았던 형상들이 진폭 및 위상이미지(b), (c)에서 나타났고 이는 UAFM을 통해 얻을 수 있는 표층부 접합 이미지이다. 또한 #1번 시험편의 진폭 및 위상 이미지보다 #2, #3번 시험편의 진폭 및 위상 이미지에서 상대적으로 넓은 영역에 대하여 이미지 콘트라스트 차이가 있음을 확인할 수 있다.

### 5. 결론

본 연구에서는 실리콘 웨이퍼와 폴리머 박막 패턴의 접합 상태가 다른 시험편을 제작하여 초음파원자현미경 캔틸레버의 접촉 공진주파수를 이용한 특성 이미지를 얻었다. 제작된 시험편은 광학 이미지를 이용하여 비교하였고 나노 스크래치 시험의 검증 통하여 나노 패턴의 접합 상태를 확인하였다. UAFM을 이용하여 접합 상태가 다른 시험편의 표면 및 표층부 접합 이미지를 얻었고 UAFM의 특성 이미지를 통하여 표면에서 나타나지 않았던 표층부 이미지를 얻을 수 있었다.

본 연구를 통해 UAFM의 표면 및 표층부 이미지 기법을 이용하여 재료 내부 결함을 비파괴적으로 평가할 수 있는 가능성을 제시하고자 한다.

### 후 기

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2011-0019195, No. 2011-0017970, No. 2011-220-D00002).

### 참고문헌

- [1] K. Yamanaka, A. Noguchi, T. Tsuji, T. Koike and T. Goto, "Quantitative material characterization by ultrasonic AFM," *Surface Interface Analysis*, Vol. 27, pp. 600-603 (1999)
- [2] S. Hu, C. Su and W. Arnold, "Imaging of subsurface structures using atomic force acoustic microscopy at GHz frequencies," *Applied Physics*, Vol. 109, No. 8, pp. 084324 (2011)
- [3] U. Rabe, K. Janser and W. Arnold, "Vibrations of free and surface-coupled atomic force microscope cantilevers: Theory and experiment," *Review of Science Instruments*, Vol. 67, No. 9, pp. 3281-3293 (1996)
- [4] K. Yamanaka and H. Ogiso, "Ultrasonic force microscopy for nanometer resolution subsurface imaging," *Applied Physics Letters*, Vol. 65 No. 2, pp. 178-180 (1994)
- [5] T. S. Park, D. R. Kwak, I. K. Park, C. S. Kim and K. Y. Jhang, "Evaluation of elastic properties and analysis of contact resonance frequency of cantilever for ultrasonic AFM," *Korean Society for Nondestructive Testing*, Vol. 31, No. 2, pp. 174-180 (2011)
- [6] T. S. Park, D. R. Kwak, I. K. Park and C. S. Kim, "Vibro-contact analysis of ultrasonic atomic force microscopy tip and it's application to nano surface," *Korean Society for Nondestructive Testing*, Vol. 30, No. 2, pp. 132-138 (2011)
- [7] Z. Shan and S. K. Sitaraman, "Elastic-plastic

- characterization of thin films using nanoindentation technique," *Thin Solid Films*, Vol. 437, pp. 176-181 (2003)
- [8] C. K. Huang, W. M. Lou, C. J. Tsai, T. C. Wu and H. Y. Lin, "Mechanical properties of polymer thin film measured by the bulge test," *Thin Solid Films*, Vol. 515, pp. 7222-7226 (2007)
- [9] J. Li, H. Li, X. Yun and A. S. L. Fok, "A comparison of bond strengths measured using cantilever bending and micro-tensile methods," *Dental Materials*, Vol. 27, pp. 1246-1251 (2011)
- [10] C. N. Kouyumdjiev, I. V. Ivanov and R. R. Tanov, "Determination of stress in coatings by the bending strip method in the case of large displacements," *Surface and Coating Technology*, Vol. 113, pp. 113-119 (1999).
- [11] D. Xiang, M. Chen, Y. Ma and F. Sun, "Adhesive strength of CVD diamond thin films quantitatively measured by means of the bulge and blister test," *Journal of University of Science and Technology Beijing*, Vol. 15, No. 4, pp. 474-479 (2008)
- [12] R. Kitey, P. H. Geubelle and N. R. Sottos, "Mixed-mode interfacial adhesive strength of a thin film on an anisotropic substrate," *Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 57, pp. 51-66 (2009)
- [13] O. S. Heavens, "Some factors influencing the adhesion of films produced by vacuum evaporation," *Journal of Physics Radium*, Vol. 11, pp. 355-359 (1950)
- [14] V. V. Tsukruk, A. Sidorenko, V. V. Gorbunov and S. A. Chizhik, "Surface nanomechanical properties of polymer nanocomposite layers," *Langmuir*, Vol. 17, pp. 6715-6719 (2001)
- [15] A. Kovalev, H. Shulha, M. Lemieux, N. Myshkin and V. V. Tsukruk, "Nanomechanical probing of layered nanoscale polymer films with atomic force microscopy," *Journal of Materials Research*, Vol. 19, pp. 716-728 (2003)
- [16] I. Iwatsubo, T. Takahashi and M. Naoe, "Adhesive characteristics of Fe films deposited by ion beam sputtering with Ar ion bombardment," *Thin Solid Films*, Vol. 343-344, pp. 261-264 (1999)
- [17] K. L. Johnson, "Contact Mechanics," 9th Edition, Cambridge University Press, United Kingdom, 84-106 (1985)