

## 열가소성 폴리머 필름의 나노 응착 및 마찰 거동에 대한 온도의 영향

김광섭<sup>†</sup> · 安藤泰久\* · 김경웅<sup>‡</sup>

한국과학기술원 기계공학과  
\*産業技術綜合研究所 트라이볼로지 그룹

### The Effect of Temperature on the Nano-scale Adhesion and Friction Behaviors of Thermoplastic Polymer Films

Kwang-Seop Kim<sup>†</sup>, Yasuhisa Ando\*, and Kyung-Woong Kim<sup>‡</sup>

Dept. of Mechanical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Korea  
\*Tribology Group, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japan

**Abstract** – Adhesion and friction tests were carried out in order to investigate the effect of temperature on the tribological characteristics of poly (methylmethacrylate) (PMMA) film using AFM. The pull-off and friction forces on the PMMA film were measured under a high vacuum condition (below  $1 \times 10^{-4}$  Pa) as the temperature of the PMMA film was increased from 300 K to 420 K (heating) and decreased to 300K (cooling). Friction tests were also conducted in both high vacuum and air conditions at room temperature. When the temperature was 420 K, which is 25 K higher than the glass transition temperature ( $T_g$ ) of PMMA, the PMMA film surface became deformable. Subsequently, the pull-off force was proportional to the maximum applied load during the pull-off force measurement. In contrast, when the temperature was under 395 K, the pull-off force showed no correlation to the maximum applied load. The friction force began to increase when the temperature rose above 370 K, which is 25 K lower than the  $T_g$  of PMMA, and rapidly increased at 420 K. Decrease of the PMMA film stiffness and plastic deformation of the PMMA film were observed at 420 K in force-displacement curves. After the heating to 420 K, the friction coefficient was measured under the air condition at room temperature and was found to be lower than that measured before the heating. Additionally, the RMS roughness increased as a result of the heating.

**Key words** – Adhesion(응착), friction(마찰), poly(methylmethacrylate) film(PMMA 필름), atomic force microscope(원자간력 현미경).

### 1. 서 론

마이크로/나노 제조 기술의 발달로 많은 미소 디바이스(device) 및 구조물(structure)이 제작되고 있다. 과거에는 주로 반도체 공정에 기반을 둔 포토리소그래피(photolithography) 방법을 이용하여 MEMS(microelectro mechanical system)와 같은 마이크로미터 스케일의 디바이스를 제작하였다. 하지만 포토리소그래피는 광원

의 광학적 한계 때문에 100 nm 이하의 구조물을 제작하기가 어려우며 제작하기 위해서는 많은 비용이 소요된다. 따라서 나노미터 크기의 구조물을 제작하기 위해서 전자빔리소그래피(electron beam lithography) 나 탐침리소그래피(probe lithography) 등과 같은 다른 방법들이 이용되고 있다. 이들 방법은 전자빔이나 탐침을 이용하여 수 십~수 나노미터 크기의 패턴을 전사할 수 있지만, 각각의 패턴을 순차적으로 전사해야 하기 때문에 많은 시간이 소요되고 이로 인해 많은 비용이 소요된다. 구조물의 크기가 나노미터 크기로 작아지고 그

<sup>†</sup>주저자 : kimks@kaist.ac.kr

<sup>‡</sup>책임저자 : taeho@kaist.ac.kr

적용분야가 다양해짐에 따라 다양한 크기 및 형상의 패턴을 손쉽게 빠르게 경제적으로 제작할 수 있는 새로운 제조 방법이 등장하게 되었다[1].

나노임프린트 리소그래피(nanoimprint lithography, NIL)는 이러한 요구에 의해 새롭게 제안된 나노제조(nanofabrication) 방법 중 하나이다[2]. NIL의 기본적인 원리는 나노미터 스케일의 패턴이 표면에 각인된 단단한 몰드(mold)로 기판 위에 코팅된 폴리머 필름을 눌러서 변형시켜 필름 표면에 패턴을 전사하는 방법이다. Poly(methyl methacrylate) (PMMA)와 같은 열가소성 폴리머 필름이 주로 사용되며 폴리머가 몰드 패턴에 따라 쉽게 변형될 수 있도록 폴리머를 유리전이 온도(glass-transition temperature,  $T_g$ ) 이상으로 가열해 준 후, 5~13 MPa의 압력으로 몰드로 폴리머 필름을 눌러주고, 폴리머 필름을  $T_g$  이하로 냉각시킨 후에 몰드를 떼어내게 된다[3]. 이 방법을 이용하여 10 nm 이하의 패턴이 전사되었으며[4], 많은 전기적, 광학적 구조물들의 제작이 보고되고 있다[5-10]. NIL을 이용한 패턴닝은 공정이 단순하여 다른 공정에 비해 쉽고, 빠르게 경제적으로 나노 구조물을 제작할 수 있다는 장점이 있다.

하지만 NIL은 몰드를 폴리머 필름에 직접적으로 접촉시켜 패턴을 전사하는 방법이기 때문에 몰드와 폴리머 필름 사이에서 마찰 및 응착 현상이 반드시 발생하며, 이로 인해 여러 가지 문제점이 발생한다. 예를 들어, 가열된 폴리머 필름을 몰드로 누르는 임프린트 과정(imprint process)에서 몰드의 패턴과 폴리머 사이의 마찰 때문에 폴리머가 몰드 패턴에 따라 충분히 변형하지 못해 원하는 패턴이 제대로 전사되지 않는 문제가 발생한다[11]. 또한 몰드를 폴리머로부터 떼어내는 분리 과정(separation process)에서 몰드 패턴과 폴리머 필름 사이의 마찰력과 응착력에 의해 전사된 폴리머 필름이 변형되거나 파괴되는 현상이 발생하며[12] 심할 경우 몰드의 패턴도 손상될 수 있다[13]. 패턴의 세장비(aspect ratio)가 증가할수록 접촉면적이 증가하기 때문에, 마찰 및 응착으로 인한 결함은 증가할 수 있다[14].

분리 과정 중에 응착 및 마찰은 나노패턴과 폴리머 사이에 동시에 작용한다. 또한 폴리머 필름은 공정 과정에 따라 유리전이온도 이상으로 가열되었다가 냉각된다. 폴리머 필름의 물리적, 기계적 특성은 온도에 따라 크게 달라지므로[15] 몰드와 폴리머 필름 사이의 응착 및 마찰 특성도 온도 조건에 따라 크게 달라질

수 있다. 그러므로 NIL에서 성공적으로 패턴을 전사하기 위해서는 앞서 언급된 조건하에서의 몰드와 폴리머 필름 사이의 응착 및 마찰 특성을 조사하는 것이 필요하다.

최근에 나노임프린트 공정뿐만 아니라 미소유체채널(microfluidic channel)을 이용한 Bio-MEMS 및 microfluidics 분야에서 폴리머 필름의 사용이 급증하고 있기 때문에 PMMA와 PDMS (polydimethylsiloxane)와 같은 폴리머 필름에 대해 다양한 환경조건에서의 마이크로/나노트라이볼로지 거동에 관한 연구가 활발히 진행되었다[16-19]. 또한 미소패턴이 형성되어 있는 폴리머 필름의 트라이볼로지 특성에 대한 연구도 수행되었다[20-21]. 이 연구들은 유용한 결과를 제시하였지만, 폴리머의  $T_g$  이하의 온도에서 수행되어  $T_g$  부근이나 그 이상의 고온 환경에서 발생하는 트라이볼로지 현상에 대해서는 조사되지 않았다. 몇몇 폴리머 필름에 대해 트라이볼로지 특성에 대한 온도의 영향이 조사되었으며[22-24], 이를 통해 폴리머 표면의  $T_g$  부근에서 응착력 및 마찰력이 증가한다고 보고되었다. NIL에서 몰드와 폴리머 필름 사이에서 발생하는 응착 및 마찰 현상을 이해하기 위해  $T_g$  부근에서의 열가소성 폴리머 필름의 트라이볼로지 특성을 조사하는 것이 필요하지만 아직까지 이에 대해 수행된 연구는 미미하다.

본 연구에서는 NIL에서 발생하는 몰드와 열가소성 폴리머 필름 사이의 트라이볼로지 현상을 이해하기 위해 AFM을 이용하여 열가소성 폴리머 필름의 나노 응착 및 마찰 거동에 대한 온도의 영향을 조사하였다. NIL공정에서 주로 사용되는 몰드와 열가소성 폴리머 필름 소재인 Si와 PMMA 필름 사이의 응착 및 마찰 특성을 조사하였다. 고진공( $1 \times 10^{-4}$  Pa) 분위기에서 PMMA 필름을 가열시켰다가 냉각시키면서 각각의 온도 조건에서 응착력과 마찰력을 측정하였다. 또한 상온의 고진공 분위기와 공기 분위기에서 하중에 따른 마찰력을 측정하였고, 이로부터 마찰계수를 구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 재료 및 시편의 준비

분자량이 540,000 g/mol이고,  $T_g$ 가 396 K인, PMMA (Cat#. 037D, Scientific Polymer Products) 분말 3 g을 27 g의 anisole(No. 123226, Sigma-Aldrich)에 녹여 10% PMMA 용액을 준비하였다. 이 용액을 piranha용액으로 클리닝한 Si 기판에 3000 rpm으로 30초

**Table 1. Physical properties of specimens**

Polymer sample	
Material	PMMA
Structure	$\left[ \text{CH}_2 - \underset{\text{O} \parallel \text{COCH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_3 \right]$
Molecular weight, $M_w$ (g/mol)	540,000
Glass-transition temperature, $T_g$ (K)	396
Young's modulus, $E$ (GPa)	5.0 <sup>a</sup>
Hardness, $H$ (GPa)	0.41 <sup>a</sup>
Poisson's ratio, $\nu$	0.34–0.40 <sup>a</sup>
Film thickness ( $\mu\text{m}$ )	1
Cantilever	
Material	Silicon
Spring constant (N/m)	1.02–1.23
Tip	
Material	Silicon
Radius of curvature of tip (nm)	<16

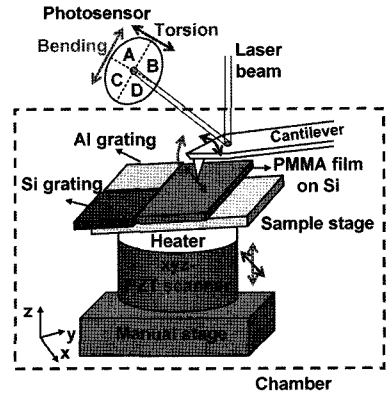
<sup>a</sup>ref. [25]

동안 스핀코팅 한 후, 용매를 제거하기 위해 140°C의 핫플레이트에서 2분간 베이킹(baking)하여 실험 시편인 PMMA 필름을 만들었다. PMMA가 코팅된 Si 기판을 잘라 단면을 SEM(scanning electron microscope)으로 관찰한 결과 PMMA 필름의 두께는 약 1  $\mu\text{m}$ 이었다. 마찰 및 응착 실험, 표면 형상 관찰을 위해 단순보 형태(single beam-type)의 Si AFM 팁(DF-3, SII)을 사용했으며, 팁끝의 반경은 약 16 nm였다. 사용한 시편들의 물리적인 특성은 Table 1과 같다.

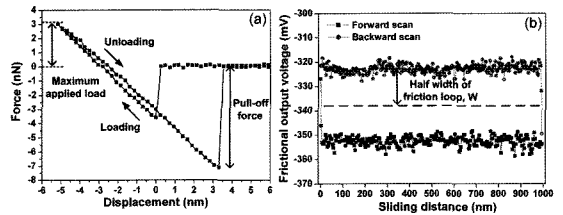
AFM의 시편 스테이지에 PMMA 필름과 함께 주기적인 삼각형 패턴이 있는 Si 기준시편(TGG01, Mikromasch)과 다공질 알루미늄 기준 시편(PA01, Mikromasch)을 함께 설치하였다[26]. 다공질 알루미늄 기준 시편은 돌기의 곡률반경이 3 nm 이하이다. 마찰 실험 전후에 이 기준시편의 표면형상을 스캔하여 팁 형상의 변화가 없음을 확인하였다. 삼각형 패턴이 있는 Si grating은 개선된 wedge 보정 방법[27]을 통해 마찰 실험으로 얻어진 출력 전압을 마찰력으로 환산하기 위한 보정상수(calibration factor)를 구하는데 사용되었다.

**2.2. 실험 장치 및 방법**

응착 및 마찰 실험을 위해 상용 AFM (SPA300HV,



**Fig. 1. Schematics of the AFM system.**



**Fig. 2. Measurement methods of the pull-off and friction forces: (a) force-displacement curve, (b) friction loop curve.**

SII) 시스템을 사용하였다. Fig. 1은 AFM 시스템의 개략도를 보여준다. AFM 시스템은 환경조건을 변화시킬 수 있는 챔버 내에 구성되어 있고, 챔버는 진공 펌프와 연결되어 있다. 실험 시편을 가열하기 위한 히터(heater)가 원통형의 압전 스캐너(cylinder-type piezoelectricity (PZT) scanner) 위에 설치되어 있다. 챔버 내에 AFM 팁이 고정되어 있고 PZT 스캐너 위에 히팅 스테이지와 실험 시편들이 차례로 설치된다. PZT 스캐너를 이동시켜 스캐닝을 수행하면 시편과 AFM 팁 사이에 발생한 상호작용력에 의해 캔틸레버에 굽힘 및 비틀림 변형이 발생한다. 이 변형 정도를 캔틸레버 뒷면에서 반사된 레이저 빔(laser beam)의 위치 변화를 광센서(photosensor)로 감지하여 표면 형상 및 상호작용력을 측정하게 된다.

응착력(pull-off force)은 PZT 스캐너를 시편 표면에 수직인 z 방향으로 움직여 시편을 팁에 접촉시켰다 때 어낼 때 얻어지는 Fig. 2(a)와 같은 힘-변위 선도(force-displacement curve)로부터 측정되었다. 팁에 의해 시편에 가해진 최대 하중은 사용자가 지정해 준 PZT 스캐너의 최대 변위에 의해서 결정된다. 즉 사용자는 PZT 스캐너의 최대 변위를 바꿔줌으로써 시편에

**Table 2. Experimental conditions to measure the pull-off and friction forces**

	Room-temperature experiment	High-temperature experiment
Friction tests		
Applied load (nN)	-2 -20	2.5
Sliding speed ( $\mu\text{m/s}$ )	1	
Scanning area ( $\mu\text{m}^2$ )	1 $\times$ 1	
Number of scan line	128	32
Substrate temperature (K)	297	299, 320, 345, 370, 395, 420
Ambient atmosphere	HV ( $1.0 \times 10^{-4}$ Pa), air (24% RH)	HV ( $1.0 \times 10^{-4}$ Pa)
Adhesion tests		
Speed of z-stage (nm/s)	40	
Maximum applied load (nN)	-1 -10	
Rest time (s.)	0	

가해지는 최대 인가 하중(maximum applied load)을 변화시킬 수 있다. 하지만 측정 위치에 따라서는 동일한 최대 변위를 사용하여도 표면형상에 따라 가해지는 최대 인가 하중은 조금씩 달라질 수 있다.

마찰력은 PZT 스캐너를 이용하여 고정된 캔틸레버에 대해 시편을 캔틸레버의 길이방향에 수직인 방향으로 왕복 이동을 시키는 동안 팁 끝에 작용하여 캔틸레버의 비틀림을 발생시키며 이 비틀림 정도를 감지하여 측정된다. 시편 표면 위의 동일선상을 1회 왕복 스캔을 하면 마찰력에 의한 캔틸레버의 비틀림에 의해 Fig. 2(b)와 같이 마찰 루프 선도(friction loop curve)를 얻을 수 있다. 동일선상을 스캔하여 얻어진 결과 이므로 마찰력 크기는 일정하다고 가정하면, 마찰력은 마찰 루프의 폭의 절반값(half width of friction loop, W)에 비례하게 된다. 마찰 루프 선도에서 상대운동이 일어나기 전의 데이터인 루프 가장자리의 데이터는 마찰력 계산에서 제외하였다.

실험은 크게 PMMA 필름의 마찰 및 응착 특성에 대한 온도의 영향을 알아보기 위한 고온 실험과 상온에서 PMMA 필름의 마찰 특성을 알아보기 위한 상온

실험으로 나뉜다. 고온 실험을 위해 히터를 이용하여 PMMA가 코팅된 Si 기판의 온도를 조절하였으며, Si 기판의 온도는 열전대로 측정하였다. Si 기판의 온도가 300 K부터 420 K까지 약 25 K씩 증가시키면서 (heating) 응착력과 마찰력을 차례로 측정하였다. Si 기판의 온도가 설정한 온도로 일정하게 5분 이상 유지되는 것을 확인한 후, 최대 인가 하중을 달리해가며 응착 실험을 수행하였고, 곧이어 시편상의 다른 위치에서 마찰 실험을 수행하였다. 420 K까지 실험을 수행한 후, 다시 25 K씩 온도를 감소시켜가며 (cooling) 동일한 방법으로 응착 및 마찰 실험을 수행하였다. 모든 실험은  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa 이하의 고진공 상태에서 수행되었다. 응착력 측정을 위해 PZT 스캐너의 최대 이동 변위를 달리하여 -1 -10 nN의 범위 내의 여러 가지 최대 하중에 대해 힘-변위선도를 측정하였다. 이때 PZT 스캐너의 z 방향 이동속도는 40 nm/s로 일정하게 하였으며, 최대 인가 하중이 가해진 상태에서 팁과 PMMA 필름이 접촉하고 있는 시간(rest time)은 0초로 하였다. 마찰 실험에서는 인가 하중(applied load)을 2.5 nN으로 일정하게 하였고, 1  $\mu\text{m/s}$ 의 미끄럼 속도로 1  $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 의 영역 상의 32 개의 선상을 왕복 스캔하였다. 이로부터 얻어진 32개의 마찰 루프에 대해 W를 계산하여 이 값들을 평균화하였다.

상온 실험은 진공과 공기 중에서 각각 수행되었으며, 인가 하중을 -2 -20 nN 로 달리하여 마찰력을 측정하였다. 마찰 실험을 위해 PMMA 필름을 1  $\mu\text{m/s}$ 의 미끄럼 속도로 1  $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 의 영역 내의 128개의 선상을 왕복 스캔하였다. 실험으로부터 얻어진 하중에 대한 마찰력의 변화율로부터 마찰계수를 계산하였다. 응착 및 마찰 실험의 실험 조건은 Table 2에 정리되어 있다.

PMMA의 표면 형상 및 다공질 알루미늄 기준시편의 표면 형상은 4 nN의 인가 하중 하에서 접촉모드로 측정되었다. 이때의 scan rate은 0.5 Hz로 일정하게 하였다. 일련의 마찰 실험 전, 후에 팁 형상의 변화를 측정하기 위해 다공질 알루미늄의 표면 형상을 측정하였다. 마찰력에 대한 보정 상수(calibration factor)를 얻기 위해 일련의 마찰 실험 후에 삼각형 패턴의 Si 기준 시편을 스캔하였다. 모든 실험은 온도 및 습도가  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $24 \pm 2\%$ 인 실험실에서 수행되었다.

측정 결과로부터 정량적인 응착력과 마찰력을 얻기 위해 캔틸레버에 작용하는 수직력과 수평력에 대한 보정을 수행하였다. 수직력의 보정을 위해 캔틸레버의 굽

힘 강성은 Normal Sader 방법[28]을 이용하여 계산되었다. 팁의 손상 및 오염 방지를 위해 모든 실험을 끝마친 후, AFM의 DFM(dynamic force microscope)모드를 이용하여 얻어진 캔틸레버의 공진 주파수 및 Q 상수를 이용하였다. 캔틸레버의 굽힘에 대한 민감도(normal sensitivity)는 응착 및 마찰 실험 전에 Si 기준시편의 평평한 부분에 대해 얻어진 힘-변위 선도의 기울기로부터 계산되었다. 수평력의 보정은 개선된 wedge 보정 방법[27]을 사용하였다. 이 방법은 삼각형 패턴의 Si 기준시편과 같이 기울기가 잘 정의된 두 표면에 대해 마찰 루프 선도를 얻고 이를 해석하여 마찰 실험으로부터 얻어진 전압단위의 마찰 데이터를 마찰력으로 변환시켜주는 보정상수를 구하는 방법이다. 수평력 보정을 위해 일련의 마찰 실험 후에 캔틸레버 뒷면에 대한 레이저 빔의 위치를 바꾸지 않고 곧바로 Si 기준시편의 평평한 면과 기울어진 면에 대해 마찰 실험을 수행하여 마찰 루프를 얻었다.

보고된 바에 따르면, 420 K 이하의 온도에서 온도 변화에 따른 Si강성의 변화량은 매우 작으므로[16], 고온 실험에서 발생하는 Si 캔틸레버의 강성 변화는 무시하였다. 따라서 상온에서 측정된 캔틸레버의 굽힘 강성 및 민감도, 보정 상수를 사용하여 고온 실험에서 얻어진 결과를 보정하였다.

### 3. 결 과

Fig. 3은 마찰력에 대한 온도의 영향을 보여준다. Fig. 3(a)는 PMMA필름을 가열해가며 300, 370, 420 K의 온도 조건에서 측정된 각 스캔선(scan line)에 대한 마찰력을 보여준다. 각 스캔선에 따라 마찰력은 변동하며 폴리머의 온도가 증가함에 따라 마찰력의 평균값은 증가하였다. 특히 420 K에서는 마찰력이 증가했을 뿐 아니라 마찰력의 변동폭이 급격히 커졌다. Fig. 3(a)와 같이 각각의 온도 조건에서 측정된 마찰력으로부터 각 온도에서의 평균 마찰력과 표준 편차를 온도에 따라 나타내면 Fig. 3(b)와 같다. 온도를 증가시키면서 실험한 경우(heating), 마찰력은 320 K에서 약간 증가했다가 감소하였다. PMMA의  $T_g$ 보다 약 25 K 낮은 370 K부터 마찰력은 증가하기 시작하여  $T_g$ 보다 25 K 높은 420 K에서 급격히 증가하였다. 하지만 온도를 감소시키면서 실험한 경우(cooling)에 마찰력은 크게 감소하여 PMMA의  $T_g$ 부근의 온도인 395 K에서 조차 작게 나타났으며, 상온까지 약간의 증가 감소를 되풀

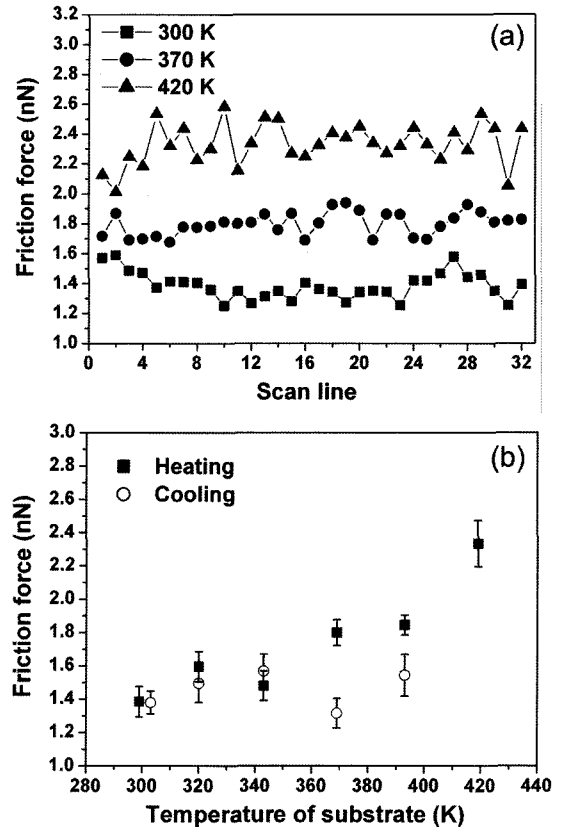


Fig. 3. Friction force on the PMMA film according to temperature of the substrate: (a) friction force versus the scan line, (b) friction force versus the temperature of the substrate. (Scanning area =  $1 \mu\text{m}^2$ , number of scan line = 32, applied load = 2.5 nN, sliding speed =  $1 \mu\text{m/s}$ ).

이 하지만 큰 변화 없이 대체적으로 일정하게 유지되었다.

Fig. 4는 응착력에 대한 온도의 영향을 보여준다. Fig. 4(a)는 Si 기판의 온도를 감소시키면서 기판의 온도가 300, 370, 395, 420 K일 때 측정된 최대 인가하중에 따른 응착력을 보여준다. 395 K 이하의 온도에서 응착력은 최대 인가하중 및 온도 변화에 상관없이 거의 일정하였다. 하지만 420 K에서는 인가하중에 비례하여 응착력이 증가하였다. 이때 최대 인가하중은 PZT의 최대 이동 변위를 동일하게 설정하였는데도 불구하고 PMMA 필름상의 측정위치에 따라 크게 달라졌다. 이 현상에 대해서는 다음 장에서 논의하겠다. Fig. 4(b)는 Fig. 4(a)와 같은 응착력 데이터를 토대로 각각의 온도 조건에서 측정된 응착력의 평균값 및 표준 편차를 보여준다. 온도가 증가함에 따라(heating)

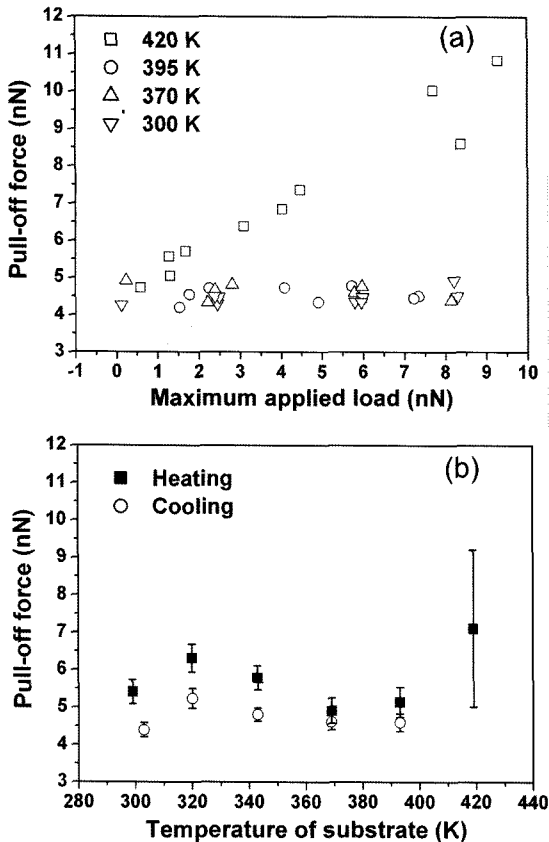


Fig. 4. Pull-off force on the PMMA film according to the temperature of the substrate: (a) pull-off force versus the maximum applied load, (b) pull-off force versus the temperature of the substrate. (Maximum applied load=0–10 nN, speed of z-stage=40 nm/s, rest time = 0 s.).

320 K에서 응착력이 약간 증가했다 감소하고, 그 이후부터는 점차적으로 감소하다가 온도가 420 K일 때 급격히 증가하였다. 420 K에서는 Fig. 4(a)에서 보여지는 것과 같이 최대 인가하중에 비례하여 응착력이 증가하여 평균 응착력 및 표준 편차가 증가한 것이다. 온도를 감소시키면서 측정된 경우(cooling)에는 증가시킬 때 측정된 경우(heating)보다 대체로 응착력이 작게 측정되었지만 온도에 따른 변화 양상은 유사하게 나타났다.

Fig. 5는 각 온도조건에서 측정된 힘-변위 선도를 보여준다. 345 K보다 낮은 온도에서는 345 K에서 측정된 결과와 유사하게 팁이 PMMA 필름과 떨어질 때, 순간적으로 분리되었다. 하지만 PMMA의  $T_g$ 보다 25 K 낮은 370 K부터는 온도가 증가함에 따라 분리 과정에서 팁과 PMMA 필름의 상호작용 거리가 증가

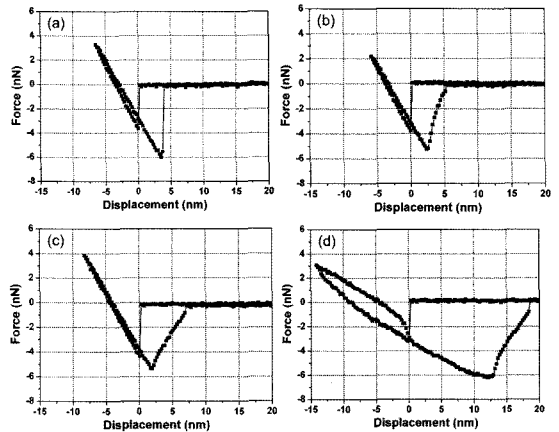


Fig. 5. Force-displacement curves depending on the temperature of the substrate at (a) 345 K, (b) 370 K, (c) 395 K, and (d) 420 K. (Speed of z-stage=40 nm/s, rest time=0 s.).

하며 420 K에서는 급격히 증가하였다. 응착력은 온도에 따라 크게 변하지 않았으므로 370 K부터 나타난 상호작용 거리의 증가는 팁을 PMMA로부터 떼어내는 데 필요한 응착일(work of adhesion)의 증가를 의미한다. 또한 힘-변위 선도를 보면 395 K 이하의 온도에서는 부하 및 제하 시에 하중이 선형적으로 증가했다가 감소하며, 하중 곡선이 거의 일치하였다. 즉 395 K까지는 PMMA 필름의 강성이 크게 변하지 않았으며, 접촉으로 인한 PMMA 필름의 소성변형이 거의 발생하지 않았음을 알 수 있다. 하지만 420 K의 경우에는 부하 및 제하 시에 하중의 변화율이 감소했고, 제하 시와 부하 시에 힘이 0인 z-stage의 변위가 달랐다. 이것은 PMMA 필름의 강성이 감소하였고 팁과의 접촉에 의해 PMMA 필름 표면에 소성변형이 발생했음을 의미한다. 온도를 감소시키면서 측정된 결과도 위의 결과와 유사하게 나타났다.

Fig. 6은 상온 실험으로 얻어진 하중(load)에 따른 마찰력의 변화를 보여준다. 여기서 하중은 인가 하중과 응착력의 합을 의미한다. 고온 실험을 수행하기 전에 공기 및 진공 분위기에서 마찰 실험을 수행하였고, 고온 실험을 수행한 후에 공기 분위기에서 다시 마찰 실험을 수행하였다. 마찰 실험을 위해 하중을 증가시켰다가 감소시키면서 각 하중 조건에서 마찰력을 측정하였고, 이의 평균값과 표준 편차를 Fig. 6에 나타내었다. 고온 실험 전에 공기 분위기에서 측정된 마찰력은 진공 중에서 측정된 마찰력보다 컸으며, 마찰계수 또한 0.5로 진공 중에서 측정된 0.25보다 컸다. 하지만 고온

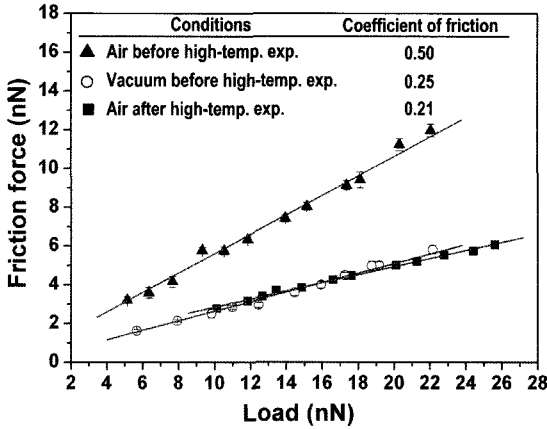


Fig. 6. Friction force and coefficient of friction on the PMMA film. (Scan area=1  $\mu\text{m}^2$ , number of scan line=128, applied load=-2-20 nN, sliding speed=1  $\mu\text{m/s}$ ).

실험 이후에는 공기 중에서의 마찰계수가 0.21로 크게 감소하였다. 측정된 마찰계수는 여러 문헌의 값과 유사하였다[16, 18, 19, 30-33].

#### 4. 고찰

고온 실험 결과, PMMA 필름의 응착 및 마찰 특성은 온도에 따라 크게 달라짐을 알 수 있었다. Fig. 3(b)에서 보여지듯이 온도를 증가시키는 경우에 마찰력은 345 K 이하의 온도에서는 크게 변하지 않지만 PMMA의  $T_g$  보다 약 25 K 낮은 370 K부터는 증가하기 시작하며 420K에서 크게 증가하였다. 370 K부터 마찰력이 증가한 이유는 팁과 PMMA 필름 사이의 상호작용이 증가했기 때문으로 생각된다. Fig. 5의 힘-변위 선도에서 보여지듯이 370 K 이상부터 분리과정 시에 팁과 PMMA 필름 사이의 상호작용 거리가 증가하였고 그 결과 팁을 PMMA 표면으로부터 떼어내는데 필요한 응착 일도 증가했다. 이와 마찬가지로 팁과 PMMA 사이의 상호작용이 팁의 PMMA 표면에 대한 미끄러짐을 방해하여, 그 결과 마찰력이 증가한 것으로 추정된다. 420 K에서는 마찰력이 갑작스럽게 증가했는데, 그 이유는 370 K와 395 K에서 마찰력이 증가한 이유와는 다소 차이가 있는 것으로 생각된다. Fig. 4(a)에서 보여지듯이 395 K 이하에서는 최대 인가하중에 상관없이 응착력이 일정하게 유지되는데 이는 최대 인가하중이 증가하여도 접촉면적은 크게 증가하지 않았음을 의미한다. 하지만 420 K에서 응착력은 최대 인

가하중에 비례하여 증가한다. 또한 Fig. 5에서 보여지듯이 420 K에서는 PMMA 필름의 강성이 감소하며 접촉으로 인해 필름 표면에 어느 정도의 변형이 발생할 수 있다. 이러한 사실들은 420 K에서 PMMA 필름이 충분히 연해졌다는 것을 의미하며, 이로 인해 최대 인가하중이 증가함에 따라 접촉 면적이 증가하고 그에 비례하여 응착력이 증가한 것으로 생각된다. 따라서 420 K에서 마찰력의 갑작스런 증가는 팁과 PMMA 필름 사이의 상호작용의 증가뿐만 아니라 접촉 면적의 증가로 인한 것으로 추정된다. 또한 Fig. 3(b)와 4(b)에서 보여지듯이 320 K에서 응착력과 마찰력이 약간 증가하였다. 이 증가는 PMMA 필름의  $\beta$ -이완 ( $\beta$ -relaxation)과 관련이 있는 것으로 판단된다. PMMA 필름의  $\beta$ -이완은 주 폴리머 체인에 대한  $-\text{COOCH}_3$  그룹의 회전과 관련된 현상으로 PMMA 필름의  $\beta$ -이완이 발생하는 온도는 300 K에서 320 K으로 보고되고 있으며[22, 34-36], 이때 마찰력이 증가한다고 보고된 바가 있다[22].

고온 실험 중에 420 K의 온도 조건에서 응착력을 측정할 때 흥미로운 현상이 관찰되었다. 앞 장에서 언급했듯이 각 온도 조건에서 응착력은 여러 최대 인가하중에 대해 측정되었다. 최대 인가 하중은 PZT 스캐너의 z 방향 최대 변위에 의해 조절된다. 즉, 최대 변위가 일정하다면 거의 일정한 최대 인가 하중이 필름 표면에 가해지게 된다. 395 K 이하에서는 최대 인가하중을 증가시키기 위해 PZT 스캐너의 최대 변위를 증가시켜야만 했다. 하지만 420 K에서는 최대 인가하중을 적절히 조절할 수 없었다. 즉 PZT 스캐너의 최대 변위를 일정하게 설정했는데도 불구하고 PMMA 필름 상의 측정 위치에 따라 최대 인가 하중이 크게 달라졌다. 결과적으로 원하지 않는 큰 하중이 가해졌

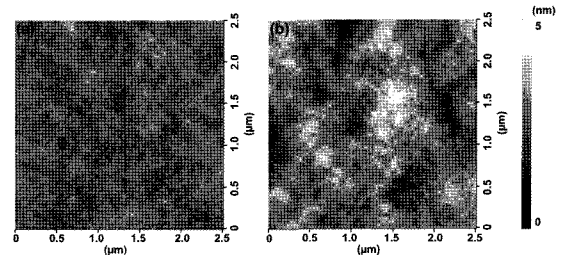


Fig. 7. Topography images of the PMMA surface: (a) before (RMS roughness=0.35 nm) and (b) after (RMS roughness=0.65 nm) the high-temperature experiment. (Scan area=2.5  $\mu\text{m}^2$ , applied load=4 nN, scanning speed=1  $\mu\text{m/s}$ ).

고, 이로 인해 큰 응착력이 측정되었다. 이 현상은 420 K의 온도 조건에서만 관찰되었다. 이는 420 K에서 PMMA 필름 표면이 연해질 뿐만 아니라 매우 불균일하게 변한다는 것을 의미한다. PMMA 필름을 420 K 까지 가열하여 실험한 이후에 다시 온도를 낮춰가며 측정된 응착력은 온도를 높여가며 실험한 경우에 비해 감소하였다(Fig. 4(b)). 온도를 낮춰가며 측정된 마찰력 또한 370 K과 395 K에서조차 크게 감소하였다(Fig. 3(b)). 뿐만 아니라 고온 실험 이후에 PMMA 필름의 마찰 특성 및 표면 거칠기의 변화가 관찰되었다. Fig. 6에서 보여지듯이 고온 실험 이후에 마찰 계수는 0.21로 감소하였다. Fig. 7은 고온 실험 전후에 AFM으로 측정된 PMMA 필름의 표면 형상을 보여준다. 고온 실험 이후에 필름 표면이 거칠어졌으며, RMS 거칠기가 0.35 nm에서 0.65 nm로 증가함을 알 수 있다. 위 사실들로 미루어 보아 PMMA 필름을  $T_g$  보다 25 K 높은 420 K까지 가열함으로써 인해 PMMA 필름의 표면 특성이 바뀌며, 이러한 변화는 필름의 트라이볼로지 거동에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 AFM을 이용하여 PMMA 필름의 나노 응착 및 마찰 거동에 대한 온도의 영향을 조사하였다. 고진공 분위기의 여러 가지 온도 조건에서 응착력 및 마찰력을 측정하였고, 상온의 고진공 분위기 및 공기 분위기에서 마찰 실험을 수행하였다.

실험 결과, 온도는 PMMA 필름의 트라이볼로지 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 특히 PMMA 필름은 PMMA의  $T_g$  보다 약 25 K 높은 420 K에서 충분히 연해지며, 그 결과 395 K 이하의 온도에서 응착력은 최대 인가 하중에 상관없이 거의 일정하였지만, 420 K에서는 최대 인가 하중에 비례하여 증가하였다. 마찰력의 경우, PMMA의  $T_g$  보다 약 25 K 낮은 370 K부터 증가하기 시작하여 420 K에서 급격히 증가하였다. 또한 420 K에서는 PMMA 필름 강성의 감소 및 접촉으로 인한 필름 표면의 변형이 관찰되었으며, 팁과 필름 사이의 상호작용의 증가로 인한 응착일의 증가는 370 K부터 나타났다.

PMMA 필름 표면은 420 K에서 매우 불균일해짐을 관찰하였으며, 이처럼 420 K까지 PMMA 필름을 가열함으로써 인해 PMMA 필름의 표면 특성이 변할 수 있음을 확인하였다. 즉, 420 K까지 온도를 높이면서 측

정한 응착력 및 마찰력에 비해 온도를 낮추면서 측정된 결과가 대체적으로 작았다. 또한 고온실험 이후에 측정된 공기 분위기에서의 마찰 계수는 고온실험 이전 보다 크게 감소하였으며, 표면 거칠기는 증가하였다.

따라서 온도는 PMMA 필름의 나노 응착 및 마찰 거동에 큰 영향을 미치며, 특히 PMMA 필름이 충분히 연해지는 온도에서 그 영향이 더욱 크게 나타남을 알 수 있었다. 또한 PMMA 필름을 가열함으로써 인해 필름의 표면 특성이 변할 수 있으며 이러한 변화는 PMMA 필름의 트라이볼로지 거동에 큰 영향을 미칠 수 있음을 확인하였다.

## 후 기

본 연구는 21세기 프론티어연구개발 사업인 나노메카트로닉스기술개발사업단 (07K1401-00911) 및 Brain Korea 21 프로젝트의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

## 참고 문헌

- Gates, B. D., Xu, Q., Love, J. C., Wolfe, D. B. and Whitesides, G. M., "Unconventional Nanofabrication," *Annual Review of Materials Research*, Vol. 34, pp. 339-372, 2004.
- Chou, S.Y., Krauss, P.R. and Renstrom, P.J., "Imprint of Sub-25 nm Vias and Trenches in Polymers," *Applied Physics Letters*, Vol. 67, No. 21, pp. 3114-3116, 1995.
- Chou, S.Y., Krauss, P.R. and Renstrom, P.J., "Nanoimprint Lithography," *J. Vacuum Science and Technology B*, Vol. 14, No. 6, pp. 4129-4133, 1996.
- Austin, M.D., Ge, H., Wu, W., Li, M., Yu, Z., Wasserman, D., Lyon, S.A. and Chou, S.Y., "Fabrication of 5 nm Linewidth and 14 nm Pitch Features by Nanoimprint Lithography," *Applied Physics Letters*, Vol. 84, No. 26, pp. 5299-5301, 2004.
- Zhang, W. and Chou, S.Y., "Fabrication of 60-nm Transistors on 4-in. Wafer Using Nanoimprint at All Lithography Levels," *Applied Physics Letters*, Vol. 83, No. 8, pp. 1632-1634, 2003.
- Chao, C. and Guo, L.J., "Polymer Microring Resonators Fabricated by Nanoimprint Technique," *J. Vacuum Science and Technology B*, Vol. 20, No. 6, pp. 2862-2866, 2002.
- Arakcheeva, E.M., Tanklevskaya, E.M., Nesterov, S.I., Maksimov, M.V., Gurevich, S.A., Seekamp, J. and Torres, C.M.S., "Fabrication of Semiconductor-



- and Polymer-based Photonic Crystals using Nanoimprint Lithography," *Technical Physics*, Vol. 50, no. 8, pp. 1043-1047, 2005.
8. Cheng, X., Hong, Y.T., Kanicki, J. and Guo, L.J., "High-resolution Organic Polymer Light-emitting Pixels Fabricated by Imprinting Technique," *J. Vacuum Science and Technology B*, Vol. 20, No. 6, pp. 2877-2880, 2002.
  9. Kao, P.C., Chu, S.Y., Chen, T.Y., Zhan, C.Y., Hong, F.C., Chang, C.Y., Hsu, L.C., Liao, W.C. and Hon, M.H., "Fabrication of Large-scaled Organic Light Emitting Devices on the Flexible Substrates using Low-pressure Imprinting Lithography," *IEEE Transactions on Electrical Devices*, Vol. 52, No. 8, pp. 1722-1726, 2005.
  10. Ahn S W, Lee K D, Kim J S, Kim S H, Park J D, Lee S H and Yoon P W, "Fabrication of a 50 nm Half-pitch Wire Grid Polarizer using Nanoimprint Lithography," *Nanotechnology*, Vol. 16, No. 9, pp. 1874-1877, 2005.
  11. Heyderman, L.J., Schitf, H., David, C., Gobrecht, J. and Schweizer, T., "Flow Behaviour of thin Polymer Films Used for Hot Embossing Lithography," *Microelectronic Engineering*, Vol. 54, pp. 229-245, 2000.
  12. Hirai, Y., Yoshida, S. and Takagi, N., "Defect Analysis in Thermal Nanoimprint Lithography," *J. Vacuum Science and Technology B*, Vol. 21, No. 6, pp. 2765-2770, 2003.
  13. Hirai, Y., Yoshida, S., Takagi, N., Tanaka, Y., Yabe, H., Sasaki, K., Sumitani, H. and Yamamoto, K., "High Aspect Pattern Fabrication by Nano Imprint Lithography Using Fine Diamond Mold," *Japanese J. Applied Physics Part 1*, Vol. 42, pp. 3863-3866, 2003.
  14. Kang, J.H., Kim, K.S. and Kim, K.W., "Molecular Dynamics Study of Pattern Transfer in Nanoimprint Lithography," *Tribology Letters*, Vol. 25, No. 2, pp. 93-102, 2007.
  15. Pocius, A.V.: Adhesion and Adhesives Technology: An Introduction, Hanser/Cardner Publications, Inc., New York (1997).
  16. Tambe, N.S. and Bhushan, B., "Scale Dependence of Micro/nano-friction and Adhesion of MEMS/NEMS Materials, Coatings and Lubricants," *Nanotechnology*, Vol. 15, pp. 1561-1570, 2004.
  17. Tambe, N.S. and Bhushan, B., "Durability Studies of Micro/nanoelectromechanical Systems Materials, Coatings and Lubricants at High Sliding Velocities (up to 10 mm/s) using a Modified Atomic Force Microscope," *J. Vacuum Science and Technology B*, Vol. 23, No. 4, pp. 830-835, 2005.
  18. Tambe, N. S. and Bhushan, B., "Micro/nanotribological Characterization of PDMS and PMMA used for BioMEMS/NEMS Applications," *Ultramicroscopy*, Vol. 105, pp. 238-247, 2005.
  19. Bhushan, B. and Burton, Z., "Adhesion and Friction Properties of Polymers in Microfluidic Devices," *Nanotechnology*, Vol. 16, pp. 467-478, 2005.
  20. Burton, Z. and Bhushan, B., "Hydrophobicity, Adhesion, and Friction Properties of Nanopatterned Polymers and Scale Dependence for Micro- and Nanoelectromechanical Systems," *Nano Letters*, Vol. 5, No. 8, pp. 1607-1613, 2005.
  21. Yoon, E.S., Singh, R.A., Kong, H., Kim, B., Kim, D.H., Jeong, H.E. and Suh, K.Y., "Tribological Properties of Bio-mimetic Nano-patterned Polymeric Surfaces on Silicon Wafer," *Tribology Letters*, Vol. 21, No. 1, pp. 31-37, 2006.
  22. Hammerschmidt, J.A., Gladfelter, W.L. and Haugstad, G., "Probing Polymer Viscoelastic Relaxations with Temperature-controlled Friction Force Microscopy," *Macromolecules*, Vol. 32, No. 10, pp. 3360-3367, 1999.
  23. Wang, X.P., Tsui, O.K.C. and Xiao, X., "Dynamic Study of Polymer Films by Friction Force Microscopy with Continuously Varying Load," *Langmuir*, Vol. 18, pp. 7066-7072, 2002.
  24. Tsui, O.K.C., Wang, X.P., Ho, J.Y.L., Ng, T.K. and Xiao, X., "Studying Surface Glass-to-rubber Transition using Atomic Force Microscopic Adhesion Measurements," *Macromolecules*, Vol. 33, pp. 4198-4204, 2000.
  25. Wei, G., Bhushan, B., Ferrell, N. and Hansford, D., "Microfabrication and Nanomechanical Characterization of Polymer Microelectromechanical System for Biological Applications," *J. Vacuum Science and Technology A*, Vol. 23, No. 4, pp. 811-819, 2005.
  26. Mikromasch homepage, <http://www.spmtips.com>
  27. Varenberg, M., Etsion, I. and Halperin, G., "An improved Wedge Calibration Method for Lateral Force in Atomic Force Microscopy," *Review of Scientific Instruments*, Vol. 74, No. 7, pp. 3362-3367, 2003.
  28. Sader, J. E., Chon, J.W.M. and Mulvaney, P., "Calibration of Rectangular Atomic Force Microscope Cantilevers," *Review of Scientific Instruments*, Vol. 70, No. 10, pp. 3967-3969, 1999.
  29. Ono, N., Kitamura, K., Nakajima, K. and Shimanuki, Y., "Measurement of Young's Modulus of Silicon Single Crystal at High Temperature and Its Dependency on Boron Concentration using the Flexural Vibration Method," *Japanese J. Applied Physics*, Vol. 39, pp. 368-371, 2000.
  30. Breakspear S, Smith J R, Nevell T G and Tsibouklis J, "Friction Coefficient Mapping using the Atomic Force Microscope," *Surface and Interface Analysis*,

- Vol. 36, pp. 1330-1334, 2004.
31. Tocha, E., Schönherr, H. and Vancso, G.J., "Quantitative Nanotribology by AFM: A Novel Universal Calibration Platform," *Langmuir*, Vol. 22, pp. 2340-2350, 2006.
  32. Bouissou, S., Petit, J.P. and Barquins, M., "Stress drop and Contact Stiffness Measured from Stick-slip Experiments on PMMA-PMMA Friction," *Tribology Letters*, Vol. 7, pp. 61-65, 1999.
  33. Yang, Z., Dong, B., Huang, Y., Liu, L., Yan, F.Y. and Li, H.L., "A Study on Carbon Nanotubes Reinforced Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites," *Materials Letters*, Vol. 59, pp. 2128-2132, 2005.
  34. McCrum N G, Read B E and Williams G 1967 *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids* (London: John Wiley & Sons) pp. 242.
  35. Bistac, S. and Schultz, J., "Study of Solution-cast Film of PMMA by Dielectric Spectroscopy: Influence of the Nature of the Solvent on  $\alpha$  and  $\beta$  relaxations," *International J. Adhesion and Adhesives*, Vol. 17, No. 3, pp. 197-201, 1997.
  36. Fukao, K., Uno, S., Miyamoto, Y., Hoshino, A. and Miyaji, H., "Dynamics of  $\alpha$  and  $\beta$  Processes in thin Polymer Films: Poly(vinyl acetate) and Poly(methyl methacrylate)," *Physical Review E*, Vol. 64, 051807, 2001.