doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2012.02.004

# 基于原子力显微镜的纳米抛光颗粒的摩擦力测量方法 \*

李静楠,郭 丹,王元元

(清华大学 摩擦学国家重点实验室,北京 100084)

**摘** 要:基于原子力显微镜接触模式,使用侧向力扫描测量单个纳米颗粒与基底表面的摩擦力,从而为颗 粒从基底表面去除提供最为直接的测试方法。对硅片表面进行羟基化增强其亲水性,将聚苯乙烯纳米颗粒 单层均匀地分散到硅片上。使用横向力模式和 NanoMan 两种方法侧向推动纳米颗粒,测得单个颗粒与硅片 表面之间的最大静摩擦力分别为(1.57±0.09) μN 和(1.51±0.13) μN,试验结果基本一致,表明这两种测 量方法可靠有效。此外,NanoMan 可控制针尖推动单个颗粒在基底表面做滑移运动,表明颗粒-基底的滑动 摩擦力与针尖施加载荷和扫描速度密切相关。

关键词:原子力显微镜,纳米颗粒,摩擦力,横向力模式,NanoMan 中图分类号:TH117.1 **文献标识码:A 文章编号:**1007-9289(2012)02-0021-05

#### Measurement of Interfacial Friction Force of Nanoparticles by Atomic Force Microscope

LI Jing-nan, GUO Dan, WANG Yuan-yuan

(State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract**: Measuring the friction force during the lateral manipulation of individual nanoparticle with the atomic force microscope technique is a straightforward approach to evaluate the removal of nanoparticles from the substrate. The silicon wafer was hydroxylated to enhance the hydrophilic property, and then diluted polystyrene latex was deposited on the wafer to form a dispersive single-layer. Both atomic force microscope / lateral force mode and atomic force microscope /NanoMan modes were used to push the individual particle laterally, and the maximum static friction forces were  $(1.57\pm0.09) \mu$ N and  $(1.51\pm0.13) \mu$ N, respectively. The results show that the two methods are reliable and effective. In addition, the NanoMan mode was used to push individual nanoparticle to slide along a given path. The results indicate that the sliding friction force between nanoparticles and substrate closely correlate with applied load and velocity of the tip.

**Key words:** atomic force microscope(AFM); nanoparticles; friction force; lateral force mode(LFM); Nano-Man mode

### 0 引 言

化学机械抛光技术<sup>[1]</sup>是目前进行集成电路 表面平坦化、获得超光滑无损伤表面最有效的方 法,然而抛光结束后大量的抛光液颗粒极易吸附 到被抛光材料表面从而带来严重污染,因此研究 颗粒与抛光材料表面之间的作用力对于确定粘 附现象和颗粒的去除非常重要,可以为化学机械 抛光清洗工艺<sup>[2]</sup>设计提供理论基础。 原子力显微镜(AFM)因对针尖-样品之间 极小的作用力有较强的分辨测试能力,样品选择 范围大而被研究者广泛应用于表面力测量。 Ducker等人<sup>[3-4]</sup>采用胶体探针技术将微米级的球 形颗粒粘在探针悬臂上,用 AFM 测得颗粒-基 底力曲线获取表面粘附力;Vakarelski<sup>[5]</sup>、Ong 等 人<sup>[6]</sup>改进了胶体探针技术,将纳米颗粒粘在探针 尖上测量了单个纳米颗粒与基底表面的粘附力。

收稿日期:2012-02-27;修回日期:2012-03-16;基金项目:\*国家自然科学基金(91023016);国家 973 计划(2009CB724201) 作者简介:李静楠(1986—),女(汉),河北邯郸人,硕士生;研究方向:超光滑表面加工中纳米颗粒与表面间的微观作用机制

网络出版日期: 2012-03-19 16:44; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120319.1644.002.html 引文格式: 李静楠, 郭丹, 王元元.基于原子力显微镜的纳米抛光颗粒的摩擦力测量方法 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(2): 21-25.

由于胶体探针材料及尺寸的限制,该方法不能获 得任意颗粒与基底表面的粘附力,且针尖上粘纳 米颗粒的工艺比较繁琐,耗时且成功率低。

文中基于原子力显微镜接触模式下的侧向 力扫描,采用 AFM/LFM 和 AFM/NanoMan 两 种操作方法推动分散在硅片表面的单个聚苯乙 烯纳米颗粒,直接测量了颗粒与硅片表面的最大 静摩擦力,并分析了颗粒去除过程中的摩擦力变 化,建立了颗粒从基底表面去除的理论基础,进 而为化学机械抛光清洗工艺设计提供重要参考。

# 1 样品制备

聚苯乙烯纳米颗粒比常规的二氧化硅颗粒 软,具有减少抛光晶片表面划痕的优势,是目前 极具发展潜力的抛光液磨粒<sup>[7-8]</sup>。试验使用的聚 苯乙烯纳米颗粒购自深圳纳微科技有限公司,制 备方法为乳液聚合法。

首先采用文献[9]的制样方法,对硅片表面 进行羟基化处理增加其亲水性,将纳米颗粒单层 均匀分散到硅片上,图1为铺展了纳米颗粒的硅 片表面 AFM 形貌图,可以看出颗粒分布均匀,粒 径大小为(456.4±4) nm。

### 2 探针横向灵敏度标定

采用 AFM 测得的摩擦力通常只是电压信号,要得到摩擦力的真实大小,需要对 AFM 横向 灵敏度进行标定。试验中使用表面镀有金刚石 薄膜的探针,其耐磨性较好。首先在标准光栅上 测得力-位移曲线,标定探针悬臂梁法向偏转灵 敏度(Deflection Sensitivity)K=43.39 nm/V,悬臂 梁法向力常数(Force Constant) c=8.0293 N/m, 再使用改进的楔形标定法<sup>[10-11]</sup>最终测得探针横向 扭转特性常数 a=5.80 nN/mV。

# 3 颗粒与表面摩擦力测试及结果分析

# 3.1 AFM/LFM 测试过程及结果分析

采用原子力显微镜的横向力模式(LFM)推动 纳米颗粒,操作时要注意以下几点:(1)横向力模 式的扫描方向设定为与悬臂梁方向垂直;(2)整个 扫描过程连续进行,设定扫描速率为 0.05  $\mu$ m/s。 (3)针尖施加载荷的大小要适中。初设电压偏转 值(Deflection Setpoint)为0.1 V,针尖施与样品表 面的法向载荷 L=34.8 nN。





聚苯乙烯纳米颗粒较软,与硅片表面通过物 理吸附结合。为避免样品破坏和针尖污染,先采 用 Tapping 模式获取样品形貌,如图 2(a)所示。 之后切换为 Contact 接触模式测摩擦力。由于聚 苯乙烯纳米颗粒和硅片表面间的粘附作用,在针 尖与纳米颗粒接触的瞬间相应的静摩擦力信号将 达到最大,反应在摩擦力图中也最亮,因此图 2(b) 中最亮点即为纳米颗粒在硅片表面的初始位置所 对应的电压信号,而暗处则表示针尖划过硅片表 面产生的较低的电压信号,中间相对暗黄色区域 表示针尖推动纳米颗粒运动时产生的动摩擦力。 图 2(c)中所示 3 条曲线分别对应图 2(b)中三个颗 粒的摩擦力电压值分布,相对于硅片表面的电压 差值反应了颗粒所受摩擦力大小。其中颗粒1和 颗粒2电压分布变化比较明显,电压差值△max= (270±15) mV。由横向扭转特性常数 a=5.80 nN/mV进行转换,可知针尖推动分散在硅片表面 的粒径为 456.4 nm 的聚苯乙烯纳米颗粒需要的 最大静摩擦力  $F_{\text{max}} = (1.57 \pm 0.09) \mu \text{N}_{\circ}$ 



(a) AFM image of tapping mode



(b) Friction image after LFM scanning



Fig. 2 Lateral force scanning images

AFM/LFM 通过电压明暗分布可以较为准确的测得颗粒与表面的最大静摩擦力,且一次扫描可以获取多个颗粒摩擦力信息。通过电压亮度分布可以监测颗粒被推动后运动轨迹,从摩擦力电压信号分布趋势(图 2(b))中可以看出 3 号颗粒经过 LFM 扫描后从起始位置运动至右下方。这是由于颗粒在扫描过程中不停地受到针尖任意位置的碰触作用导致运动方向不确定,该方法无法精确控制颗粒运动轨迹。

### 3.2 AFM/NanoMan 测试过程及结果分析

NanoMan<sup>[12]</sup>是设定运动轨迹执行单向纳米 操纵的技术,可实现一次对一个纳米颗粒操纵, 并可获得单个颗粒与基底表面的摩擦力信息。

使用 Tapping 模式获取样品形貌,并对单个目 标颗粒设定其运动轨迹,如图 3(a)所示,线圈内为 执行操纵的单个颗粒,线段为颗粒设定的运动路 径,箭头表示针尖推动颗粒运动的方向。采用与 上节相同的载荷 L = 34.8 nN,扫描速率为 0.05 μm/s执行纳米颗粒操纵。结束后重新对目标 颗粒所在区域进行 Tapping 形貌扫描,如图 3(b) 所示。与图 3(a)相比,图像清晰说明针尖并没有 粘附,目标颗粒没有被污染,且其他参考颗粒位 置不变表明针尖和样品在纳米操纵过程中均未 发生漂移。同时发现目标颗粒确实已经移动到 特定轨迹末端, 且没有旋转或偏移。图 3(c)记录 了该操纵过程中高度和摩擦力信号变化情况,可 以看出高度信号几乎没有变化,说明针尖始终在 硅片表面运动摩擦。同时从摩擦力信号中可以 看到摩擦力在 0.58 μm 处突然增大,这是由于针 尖碰触到颗粒时需要克服颗粒最大静摩擦力引 起的横向扭转,针尖推动聚苯乙烯纳米颗粒需要 的最大静摩擦力 F<sub>max</sub>=(1.51±0.13) μN。之后 摩擦力略微降低并进入稳定状态,一直持续到操 纵结束,结合高度变化图说明针尖推动颗粒后一 直做滑动摩擦运动,对应的滑动摩擦力 F<sub>L</sub>  $=(0.65\pm0.19) \mu N_{\circ}$ 

该方法可对单个纳米颗粒进行操控,且可准 确测得单个颗粒的最大静摩擦力。为实现这一 精确测量及过程控制,针尖推动颗粒施加载荷和 扫描速度设定十分关键,以下进行深入分析。 3.2.1 速度对摩擦力测试的影响

执行操纵前,设置载荷 L=34.8 nN,扫描速 率  $v_1 = 0.5 \mu m/s, v_2 = 0.05 \mu m/s, 推动过程中$ 摩擦力情况如图 4 所示。

通过图 4 可以发现当速度为 0.05 μm/s 时, 针尖初始接触颗粒时有较为明显的扭转,即可以 获得最大静摩擦力值。短时间后就进入颗粒推 动平稳状态,摩擦力信息连续稳定。载荷不变, 扫描速度加快为 0.5 μm/s 对单个颗粒进行操 纵,可以看到整个操作过程中摩擦力只有轻微的 增大,之后便恢复到起始摩擦力值。这是因为针 尖快速碰触颗粒导致颗粒发生偏转离开针尖,之



(a) Tapping mode



(b) Tapping mode topography



图 3 NanoMan 操纵结果图 Fig. 3 Image of the NanoMan manipulation

后所测摩擦力依旧为针尖与硅片表面滑动摩擦 力值。因此选择合适的推动速度对于获取最大 静摩擦力值及有效控制颗粒运动轨迹极为重要。 3.2.2 载荷对摩擦力测试的影响

设定载荷  $L_1$  = 34.8 nN,  $L_2$  = 174 nN, 扫描 速率 v = 0.05  $\mu$ m/s, 推动颗粒过程中摩擦力结果 如图 5 所示。由图 5 可知, 载荷为 174 nN 滑动摩 擦力  $F_L$  = (1.02±0.21)  $\mu$ N,比载荷为 34.8 nN 时 滑动摩擦力  $F_L$  = (0.65±0.19)  $\mu$ N 要大,这与颗 粒在滑动过程中受力有关。

图 6 为颗粒在滑动中的具体受力分析。法



图 4 颗粒在不同速率下摩擦力测试结果

Fig. 4 Frictional force in different manipulation speed



图 5 不同载荷作用下的滑动摩擦力 Fig. 5 Friction under different loads

向方向上有粘附力( $F_{ad}$ )、针尖-颗粒作用力的法 向分力  $N_{y(t-p)}$ 以及基底对颗粒的支持力  $N_{s-p}$ ,切 向方向上有针尖-颗粒作用力的切向分力  $N_{x(t-p)}$ 和滑动摩擦力( $F_L$ )。其中下标"-s""-t"和"-p" 分别表示基底(substrate)、针尖(tip)和颗粒 (particle)。 $\theta$  为针尖-颗粒作用力与法向的夹 角, $\phi$  为针尖锥角。试验中所用探针比较尖锐 ( $2\phi=22^{\circ}$ ),且长度为 10~20  $\mu$ m,远远大于颗粒 直径,因此近似认为  $\phi+\theta=90^{\circ}$ 。

依图 6 所示,针尖 - 颗粒之间的作用力 N<sub>t-p</sub> 可以分为两部分:水平推动作用力 N<sub>x(t-p)</sub>和法向 压力 N<sub>y(t-p)</sub>,具体表示为:

$$\begin{cases} N_{x(rp)} = N_{rp} sin\theta \\ N_{y(rp)} = N_{rp} cos\theta \end{cases}$$
(1)

颗粒在滑动中法向力平衡方程为:

$$N_{y(rp)} + F_{ad} = N_{sp}$$
 (2)

而由于正压力 N<sub>sp</sub>的存在,颗粒与硅片表面



图 6 颗粒滑动过程中受力分析示意图 Fig. 6 Particle force analysis scheme during sliding

之间的滑动摩擦力 FL 可以表示为:

$$F_L = \mu N_{sp} \tag{3}$$

式中 µ 为颗粒-表面二者之间的摩擦系数。

当针尖施加载荷 L 增大时,针尖与硅片的摩 擦力增大,导致针尖偏转角增大,针尖对颗粒的 作用力  $N_{tp}$ 随之增大。根据公式(1)(2)可知颗粒 在滑动过程中法向压力  $N_{sp}$ 随之增大,结合公式 (3)可知滑动摩擦力将随着载荷增加而增大。但 从图 6 中可以看出摩擦力增幅不是很明显,试验 中所用针尖比较尖锐(即  $\phi$  较小),导致针尖-颗 粒作用力与法向的夹角  $\theta$  较大,即 cos $\theta$  较小。结 合公式(1)可知,所施加的外部载荷从 34.8 nN 增加到 174 nN 时,针尖-颗粒法向分力  $N_{y(tp)}$  变 化较小,而粘附力保持不变始终对法向作用力贡 献突出,削弱了外部载荷对摩擦力的直接影响。 因此当外部载荷增大时,滑动摩擦力增加并不十 分明显,这也说明颗粒去除的关键在于克服颗粒 与硅片表面的粘附作用力。

### 4 结 论

(1)AFM/LFM 通过电压明暗分布直接反应 颗粒与硅片表面的摩擦力大小,试验测得在载荷 为 34.8 nN 作用下单个颗粒的最大静摩擦力值 为(1.57±0.09) μN;而 AFM/NanoMan 可以操 控单个颗粒,单个颗粒与硅片表面最大静摩擦力 值为(1.51±0.13) μN,与 LFM 试验结果基本一 致,表明这两种方法测量的结果是可靠的。

(2)AFM/NanoMan 操作中选择合理的速度 和载荷,不仅可以测得颗粒去除所需的最大静摩 擦力,还可控制颗粒按照特定轨迹实现滑移去 除,可以直接获得颗粒从硅片表面去除过程中的 摩擦力信息。

(3)采用 AFM 针尖推动单个颗粒滑动去除 过程中,外部载荷对于颗粒滑动摩擦力的影响不 明显。说明在推动单个纳米颗粒的过程中,摩擦 力信息反映的主要是颗粒与硅片表面的粘附作 用,这进一步说明这种方法可以为单个纳米颗粒 与表面之间的粘附力测量提供较好的手段。

## 参考文献

- Hooper B J, Byrne G, Galligan S J. Pad conditioning in chemical mechanical polishing [J]. Materials Processing Technology, 2002, 123(1): 107-113.
- [2] Zhang G, Burdick G, Dai F. Assessment of post-CMP cleaning mechanisms using statisticallydesigned experiments [J]. Thin Solid Films, 1998, 332(1-2): 379-384.
- [3] Ducker W A, Senden T J, Pashley R M. Direct measurement of colloidal forces using an atomicforce microscope
  [J]. Nature, 1991, 353(6341): 239-241.
- [4] Ducker W A, Senden T J, Pashley R M. Measurement of forces in liquids using a force microscope [J]. Langmuir, 1992, 8(7): 1831-1836.
- [5] Vakarelski I U, Higashitani K. Single nanoparticle terminated tips for scanning probe microscopy [J]. Langmuir, 2006, 22 (7): 2931-2934.
- [6] Ong Q K, Sokojov I. Attachment of nanoparticles to the AFM tips for direct measurements of interaction between a single nanoparticle and surfaces [J]. J Colloid Interf Sci, 2007, 310(2): 385-390.
- [7] Basmi G B, Adler J J, Maha jan U, et al. Effect of particle size, chemical mechanical poishing slurries for enhanced polishing with minmial defects [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147 (9): 3523-3528.
- [8] 龚剑锋,潘国顺,戴媛静,等.聚苯乙烯(PS)颗粒抛光液 特性对铜表面化学机械抛光的影响[J]. 润滑与密封, 2010,35(7):1-4.
- [9] 王元元, 郭丹. 聚苯乙烯纳米微球单层膜的制备、表征及其 力学性能的研究 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(2): 86-94.
- [10] Varenberg M, Etsion I, Halperin G. An improved wedge calibration method for lateral force in atomic force microscopy [J]. Rev. Sci. Instrum, 2003, 74(7): 3362-3367.
- [11] 陈天星, 张向军, 孟永钢. 原子力显微镜摩擦力标定的改进楔形法 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(4): 70-75.
- [12] Veeco Instruction Instruction Manual [M]. 2006.

100084

作者地址:北京市海淀区双清路 30 号 清华大学 摩擦学国家重点实验室 Tel:(010)62788309 E-mail:lijingnan0909@163.com