

자기 조립 분자막의 표면파손특성 및 미세 금속 구조물 제작에의 응용

성 인 하, 김 대 은*

연세대학교 대학원 기계공학과

*연세대학교 기계공학부

Surface Damage Characteristics of Self-Assembled Monolayer and Its Application in Metal Nano-Structure Fabrication

In-Ha Sung, Dae-Eun Kim*

Dept. of Mechanical Engineering, Graduate School of Yonsei University

*School of Mechanical Engineering, Yonsei University

Abstract - The motivation of this work is to use SAM(Self-Assembled Monolayer) for developing a rapid and flexible non-photolithographic nano-structure fabrication technique which can be utilized in micro-machining of metals as well as silicon-based materials. The fabrication technique implemented in this work consists of a two-step process, namely, mechanical scribing followed by chemical etching. From the experimental results, it was found that thiol on copper surface could be removed even under a few nN normal load. The nano-tribological characteristics of thiol-SAM on various metals were largely dependent on the native oxide layer of metals. Based on these findings, nano-patterns with sub-micrometer width and depth on metal surfaces such as Cu, Au and Ag could be obtained using a diamond-coated tip.

Key Words : Atomic Force Microscope, Lateral Force Microscope, Nano-structure fabrication, Thiol-SAM(Self-Assembled Monolayer)

1. 서 론

자기조립분자막(self-assembled monolayer, 이하 SAM)은 Chemical Force Microscopy[1], 리소그래피를 위한 리지스트[2], micro-molding/imprinting[3], 부식방지층[4], 나노유향[5] 등 다양한 분야로의 이용가능성 때문에 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히, 트라이볼로지 분야에서는 수 nm의 박막으로서 표면에너지가 낮고 소수성(hydrophobicity)을 갖는다는 장점이 있어서, MEMS(Micro-Electro-Mechanical Systems) 등의 미소기계요소에 마찰 및 stiction 저감을 위해 사용될

수 있는 것으로 보고되고 있다[5-7]. 본 연구에서는 이러한 자기조립분자막의 박막특성 및 리지스트 기능을 활용하여, 트라이볼로지적인 방법에 의해 빠르고 간단하면서도 저렴하게 금속표면에 나노스케일의 미세패턴 및 구조물을 제작하는 기술을 개발하는 것을 궁극적인 목적으로 한다.

금속표면에 미세패턴을 제작하는 방법은 E-beam[8], electrodeposition[9], X-ray[10], LIGA[11] 등의 방법이 사용되고 있는데, 패턴의 해상도는 우수하지만 리지스트에 대한 노출시간(exposure time)이 길거나 고가의 초기설비비, 프로세스의 복잡성 등 단점이 있

는 것이 사실이다. 이러한 배경으로부터 본 연구에서는 금속위에 유기박막인 thiol-SAM을 형성시켜 이를 리지스트로 사용하여 기계적 가공으로 SAM을 제거한후 에칭으로 금속을 원하는 깊이만큼 제거하여 패턴을 제작하는 방법을 시도하였다. thiol-SAM은 금속표면과 결합하는 thiol(-SH) group위에 alkyl(CH₂), biphenyl((C₆H₅)₂) 등의 탄화수소 사슬이 결합되고 표면 맨 위에는 terminal group으로서 -CH₃, -CF₃, -COOH, -NH₂ 등 각기 다른 특성을 갖는 여러 group이 존재할 수 있다[12]. 기계-화학적 가공방법은 이미 마이크로 패턴 및 형상을 제작하는데 있어서 매우 빠르고 패턴설계변경이 용이하며 경제적이고 효율적인 방법임은 기존의 연구를 통하여 입증된 바 있다[13,14]. 기계-화학적 가공방법을 나노패턴 및 형상제작에 이용하는데 있어서 좋은 표면품위를 얻기 위해서는 시료의 표면거칠기, 오염정도 등 시료표면의 물리/화학적 상태뿐만 아니라 유기박막을 효과적으로 제거할 수 있는 최소하중(critical load), 에칭시간등의 파악이 매우 중요하다.

따라서, 본 논문에서는 thiol-SAM의 표면과 손특성의 고찰결과와 이로부터 도출된 가공조건을 적용하여 다양한 금속표면에 제작된 나노패턴을 소개하고자 한다.

2. 실험방법 및 시편

Thiol-SAM의 표면과손특성을 보기위하여, AFM(Atomic Force Microscope)을 이용하여 scratch test를 수행하였으며, LFM(Lateral Force Microscope)를 이용하여 마찰력을 측정하였다. AFM tip은 diamond tip (radius~150nm, normal stiffness~0.26N/m) 및 Si₃N₄ tip (radius~20nm, normal stiffness~0.05N/m)을 사용하였다.

시편은 99.99% 이상의 Ag, Au, Cu를 각각 Si(100)위에 E-beam evaporation 또는

RF-sputter로 증착하여 사용하였으며, 각 시편의 사양은 Table 1과 같다.

Table 1. Specifications of specimens

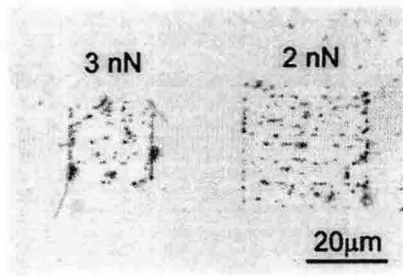
| Specimen | Metal thickness (nm) | Surface roughness (nm) |
|------------|----------------------|------------------------|
| Ag/Si(100) | ~ 200 | ~ 7 |
| Au/Si(100) | ~ 250 | ~ 3 |
| Cu/Si(100) | ~ 180 | ~ 0.8 |

Thiol-coated surface는 기존의 연구들을 통해 알려진 프로세스를 참조하여 대기중에서 thiol-ethanol solution에 dipping하는 방식에 의해 제작하였다[15,16]. 본 연구에 사용된 thiol은 n-alkanethiol (CH₃(CH₂)_nSH)중에서, n=6, 9, 15인 1-heptanethiol(이하 HT), 1-decanethiol(이하 DT), 1-hexadecanethiol(이하 HDT)을 사용하였다.

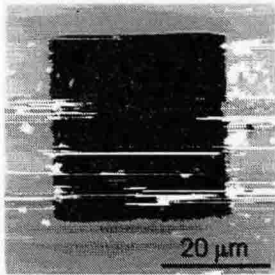
3. 실험결과 및 고찰

3.1 Thiol-coated surface의 nano-tribological 특성

Fig. 1(a)는 0.1 M HDT-ethanol solution내에서 30분 dipping에 의해 제작된 HDT/Cu surface를 diamond tip으로 각각 2, 3nN의 하중하에 1회 스크래치한 후 얻은 image 이다. 이미지에서 보이듯이 2nN의 하중에서도 thiol이 제거되어, Fig. 1(b)에서 보듯이 스크래치된 부분에서 iron chloride etchant에 의해 Cu 의 에칭이 일어나 실리콘이 드러남이 확인되었다.



(a)



(b)

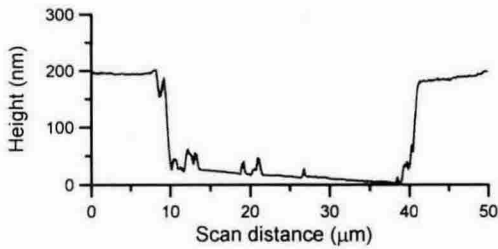


Fig. 1 Optical and AFM image of HDT-SAM coated Cu/Si(100) surface after (a) mechanical scribing (1 scan) and (b) chemical etching (region scratched under 2nN load)

반면, HDT/Au surface 의 경우는, HDT/Cu 와는 달리 수 nN의 저하중하에서는 수회의 반복스크래치에 의해서도 마멸입자나 스크래치 흔적 등의 표면파손이 거의 관찰되지 않았다. Fig. 2는 40 x 40 (μm) 영역을 diamond tip으로 1 μN의 하중하에서 3회 반복스크래치한 후의 이미지로서, HDT/Cu와 비교할 때 표면파손이 잘 일어나지 않음을 보여준다.

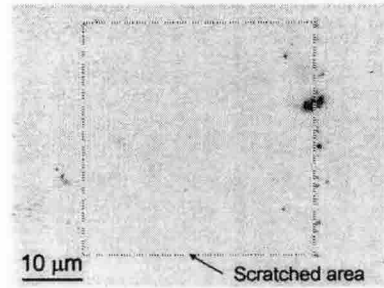


Fig. 2 Optical image of HDT-SAM coated Au/Si(100) surface after 3 scans under 1 μN using diamond tip

또한, 마찰특성에서도 Au, Cu에서 서로 차이를 보였다. Fig. 3은 Si₃N₄ tip으로 5 x 5 (μm)의 영역을 20 μm/s, 2 nN의 조건하에서 측정된 마찰력이다.

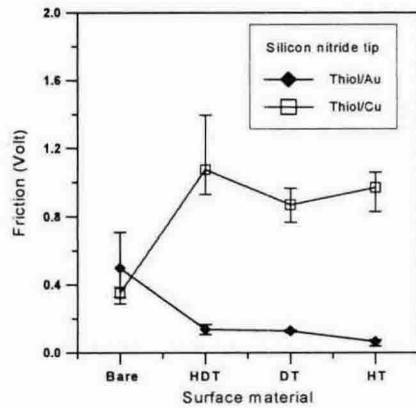
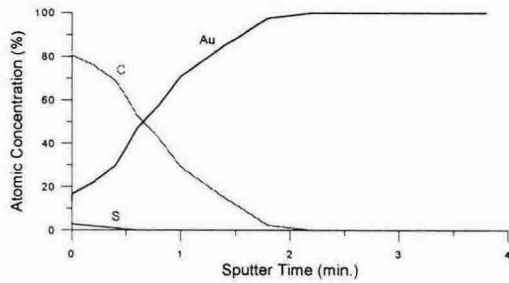


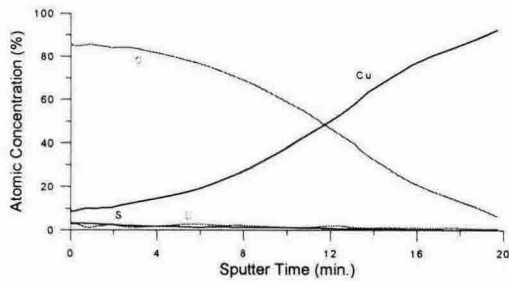
Fig. 3 Friction with respect to various thiols obtained for Au and Cu substrates

Fig. 3으로부터 대체적으로 alkyl chain의 길이가 길어질수록 마찰력이 증가하며, Au에서는 bare surface에서보다 thiol-coated surface에서 마찰력이 더 낮게 나타나지만, Cu에서는 bare surface에서 오히려 더 마찰력이 크게 나타남을 알 수 있다. Fig. 4의 HDT/Au, HDT/Cu에 대한 AES(Auger Electron Spectroscopy) depth profile은 이에

대한 이유를 제시해준다.



(a) HDT/Au



(b) HDT/Cu

Fig. 4 AES depth profiles of HDT-coated Au and Cu surface (sputtering rate - $8 \text{ \AA}/\text{min.}$ in SiO_2)

Fig. 4의 AES depth profile로부터, Cu에서는 Au와는 달리 thiol layer가 매우 두껍게 multilayer로 형성되어 있음을 알 수 있다. Cu는 화학적으로 Au에 비해 oxygen에 훨씬 큰 반응성을 보이므로 대기중에서 생성되어 있던 Cu 산화막이 thiol과 반응하면서 thiol layer로 변화되어[17], 이에 따라 Cu가 thiol layer내에 혼재되어 있는 것으로 보인다. 따라서 이러한 영향으로 인해 thiol-coated Cu surface에서는 thiol layer의 균질성이 감소하여 높은 마찰력을 보이는 것으로 판단된다.

3.2 Nano-structure fabrication

이와같은 thiol의 표면파손특성 고찰을 바탕으로 기계-화학적 프로세스에 의해 금속표면위에 마이크로 및 나노스케일 구조를 제

작할 수 있다.

Fig. 5는 500nm 간격으로 HDT/Ag surface 위에 제작된 폭 350~400nm, 깊이 약 120nm의 nano패턴의 AFM image이다. 또한, Fig. 6은 HDT/Cu surface 위에 750nm 간격으로 형성된 nano-grating의 이미지이다.

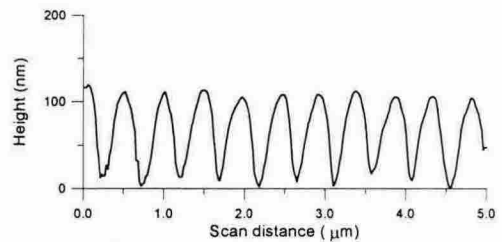
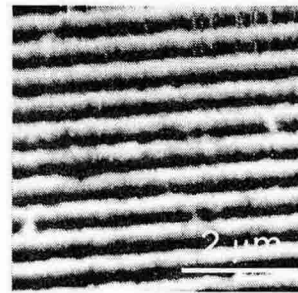


Fig. 5 Topography image and cross-sectional profile of nano-patterns fabricated on HDT/Ag surface

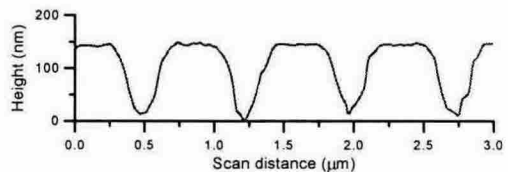
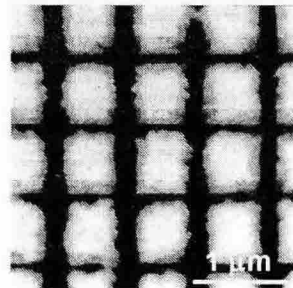


Fig. 6 Nano-gratings fabricated on HDT/Cu surface (grating spacing : $\sim 750\text{nm}$)

4. 결 론

본 연구에서는 thiol-SAM의 나노트라이볼로지적 특성을 고찰하고 thiol-SAM의 표면과손특성을 이용하여 기계-화학적 방법에 의해서 금속표면에 나노스케일의 미세구조를 제작하는데 응용할 수 있음을 보였다.

실험결과로부터, thiol-SAM의 표면과손특성 및 마찰특성은 금속산화막의 유무에 따라 크게 좌우됨을 알 수 있었으며, 기계-화학적 가공프로세스는 다양한 형태의 나노스케일 미세구조를 매우 빠르고 간단하게 금속표면에 제작할 수 있는 방법으로도 사용가능함을 확인할 수 있었다.

후 기

본 내용은 과학기술부 21세기 프론티어 개발사업 중 “지능형 마이크로시스템 개발사업단”의 연구비 지원을 받아 수행한 연구결과이며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. M. Fujihira, Y. Tani, M. Furugori, U. Akiba, Y. Okabe, *Ultramicroscopy*, 86 (2001) 63-73.
2. H.A. Biebuyck, N.B. Larsen, E. Delamarche, B. Michel, *IBM J. Res. Develop.*, 41 (1997) 159-170.
3. T. Weimann, W. Geyer, P. Hinze, V. Stadler, W. Eck, A. Golzhauser, *Microelectron. Eng.*, 57-58 (2001) 903-907.
4. G.K. Jennings, P.E. Laibinis, *Coll. Surf. A*, 116 (1996) 105-114.
5. R. Maboudian, W.R. Ashurst, C. Carraro, *Sens. Actuat. A*, 82 (2000) 219-223.
6. U. Srinivasan, M.R. Houston and R.T. Howe and R. Maboudian, *IEEE J. MEMS*, 7 (1998) 252.
7. M.N. Gardos, *Surf. Coat. Tech.*, 113 (1999) 183.
8. T.R. Bedson, R.E. Palmer, J.P. Wilcoxon, *Microelectron. Eng.*, 5758 (2001) 837.
9. W. Schwarzacher, O.I. Kasyutich, P.R. Evans, M.G. Darbyshire, G. Yi, V.M. Fedosyuk, F. Rousseaux, E. Cambri, D. Decanini, *J. Magn. Magn. Mater.*, 198-199 (1999) 185.
10. W. Ehrfeld, H. Lehr, *Radia. Phys. Chem.*, 45 (1995) 349.
11. W. Menz, *Sens. Actuat. A*, 54 (1996) 785.
12. A. Ulman, *An Introduction to Ultra-thin Molecular Films*, Wiley, NewYork, 1989.
13. J.M. Lee, W.H. Jin, D.E. Kim, *Wear*, 251 (2001) 1133.
14. J.M. Lee, I.H. Sung, D.E. Kim, *Microsyst. Technol.*, 2002, In press.
15. Y. Xia, X.-M. Zhao, G.M. Whitesides, *Microelectron. Eng.*, 32 (1996) 255.
16. J.L. Wilbur, A. Kumar, E. Kim and G. Whitesides, *Adv. Mater.*, 6 (1994) 600.
17. H. Keller, P. Simak, W. Schrepp, *Thin Solid Films*, 244 (1994) 799.