韓國精密工學會 2003 年度 春季學術大會論文集 pp.300-304

단층/다층 LB 분자막의 트라이볼로지 특성

안효석*(한국과학기술연구원), 김두인(한국과학기술연구원)
G.K. Zhavnerko(New Materials Chemistry Institute, Belarus)

Tribological properties of mono/multilayer LB molecular films

Hyo-Sok Ahn(KIST), Doo-In Kim(KIST), G. K. Zhavnerko(New Materials Chemistry Institute, Belarus)

ABSTRACT

The tribological properties of amphiphilic monolayers and composite multilayer on silicon surface were investigated using micro-tribometer and Auger Electron Spectroscopy. Langmuir-Blodgett (LB) monolayers from behenic acid, 2,4-heneicosanedione(HD) and its copper complex($(HD)_2Cu$) were fabricated on silicon surface and the composite multilayer of 5-bilayer of $(HD)_2Cu$ was fabricated on the surface of octadecyltrichlorsilane (OTS) self-assembled monolayer(SAM). We observed that LB monolayers and the composite multilayer exhibited a steady and excellent friction response when compared with the OTS SAM. These LB mono and multilayer also showed much higher wear-resistance than the OTS SAM.

Key Words : Microsystem (마이크로시스템), boundary lubricant (경계윤활제), Langmuir-Blodgett film(LB 필름), OTS/LB composite multilayer (OTS/LB 복합분자막)

1. 서론

유기분자막 (organic molecular films)은 미소시스템 (microsystem)의 표면에서 발생하는 스틱션 및 마찰 현상을 저감시키기 위한 방법으로 주목 받고 있다 [1]. 경계윤활제(boundary lubricant)로 사용되는 분자막에는 자기조립 분자막(self-assembled monolayer, SAM)과 양친매성(amphiphilic) 분자의 특성을 이용한 LB (Langmuir-Blodgett) 분자막 그리고 고분자 복합분자막 등으로 구분할 수 있다[1~3]. 특히 자기조립 분자막의 경우 스틱션/마찰 저감 효과가 뛰어나 많은 연구가 진행되고 있으나 내마멸성이 약한 것으로 보고되고 있다. 최근 자기조립 분자막에 비해 내마멸성이 크게 향상된 고분자 복합 분자에 대한 개발과 평가가 또한 보고된 바 있다[3]. 따라서 미소기계시스템에 적용하기 위한 경계윤활제의 스틱션/마찰 저감 기능은 물론 내마멸 특성은 시스템의 수명과 안정성에 중요한 요소이므로 반드시 고려되어야 한다. 경계윤활제의 내마멸성에 있어서 분자막과 표면사이의 접착 강도는 매우 중요하며 분자막의 화학적 구조는 분자막의 강도, 마찰특성 그리고 표면과의 부착강도에 크게 영향을 미친다[3~5]. 기존의 일반적인 LB 분자막은 양친매성의 분자와 고체의 표면 사이의 물리적 상호작용에 의해 분자막을 형성하게 되어 화학적 상호작용에 의한 SAM 분자막에 비해 고체 표면에 대한 낮은 부착 강도를 가지고 있어 적용의 한계를 가지고 있다. 그러나 기존 LB 분자막의 한계인 모재와의 물리적 결합으로 인한 낮은 결합력을 극복한 새로운 분자막이 설계될 경우 트라이볼로지적인 응용의 폭이 다양할 수가 있어 이에 대한 심층적인 연구가 필요하다.

본 연구에서는 미소시스템에서 발생하는 스틱션과 마찰 저감과 내마멸성 향상을 위한 경계윤활제용 단층 LB 분자막과 OTS (octadecyltrichlorsilane) 분자막에 다층 LB 분자막을 형성한 SAM-LB 복합 다층 분자막의 트라이볼로지 특성을 평가하였다.

2. 실험

LB 필름의 트라이볼로지 특성을 비교 평가하기 위해 일반적인 SAM 유기 분자막으로는 널리 사용되는 OTS SAM 을 이용하였고 LB 분자막으로는 behenic acid (BehA)와 2, 4-heneicosanedione (HD)을 이용하였으며 Fig. 1 에 보인 바와 같은 구조를 가지는

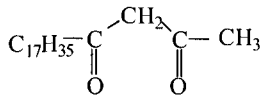
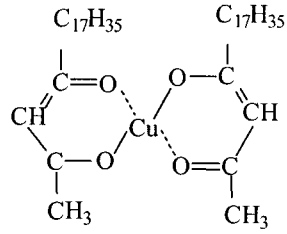
BehA	$C_{21}H_{43}COOH$
HD	
$(HD)_2Cu$	

Fig. 1 Chemical structures of surfactants

$(HD)_2Cu$ 화합물을 합성하여 사용하였다. 분자막을 코팅하기 위해 사용된 모재는 실리콘 웨이퍼 <100>를 10×10 mm^2 크기로 자른 후 $H_2O:NH_4OH:H_2O_2$ (7:4:1) 용액에서 320 K 로 약 15 분 동안 친수화 처리과정 (hydrophilic treatment)을 거친 후 이중 증류수 (double distilled water)를 이용하여 수회 세척하고 질소 가스로 건조한 후 사용하였다. OTS 분자 (Aldrich)를 클로로포름 (chloroform)에 용해하여 OTS 용액을 제조하였으며 친수화 처리된 실리콘 웨이퍼를 24 시간 동안 OTS 용액에서 보관하여 OTS SAM을 형성하였다. 막 형성 과정을 거친 후 OTS 분자막 표면에 부착되어 있는 분자들을 제거하기 위해 클로로포름을 이용하여 수 회 세척한 후 질소 가스로 건조하였다. BehA (Aldrich)는 더 이상의 정제 과정 없이 이용하였다. 2,4-heneicosanedione (HD) 분자는 Chaney 등 [4]에 의해 제안된 방법으로 합성하였으며 $(HD)_2Cu$ 분자는 HD 분자와 Cu^{2+}이온의 추출반응을 이용하거나 이온상태의 subphase 에서 HD 분자와 Cu^{2+} 이온의 화학반응으로 합성할 수 있다. 본 연구에서는 HD 분자와 Cu 염(salt)의 Cu^{2+} 이온을 이용하여 합성하였다.

각각의 양친매성 분자들은 클로로포름에 용해하여 0.5 mM 농도의 용액으로 만들고 LB 분자막을 형성하기 위해 개발된 PC 기반 Langmuir 트로프 (trough)를 이용하여 이중 증류수 (pH 5.3-5.5) 의 표면에 분자막을 형성하였다. 분자막을 형성하기 전에 LB 트로프를 이용하여 분자당면적에 대한 표면압력 등온선 (π-A isotherm)을 측정하였다. 이때 barrier 의 속도는 0.2-0.3 Å/(molecule×min)로 하였다. LB 분자막은 구조적 특성과 모재의 표면에 따라 Z-type 의 단분자막과 Y-type 의 bilayer 로 구분할 수 있으며 Y-type 의 bilayer 는 수직흡착법 (vertical precipitation)을 이용하고 Z-type 의 단분자막은 수평흡착법 (horizontal precipitation)을 이용하였다[6]. OTS-LB 다층막을 제조하기 위해 실리콘 표면에 존재하는 자연산화막(native oxide layer)에 OTS 를 코팅한 후 접촉각을 측정한 결과 100° 이상의 소수성 표면으로 코팅되었음을 확인할 수 있었으며 OTS 가 코팅된 시편에 수직흡착법을 5 회 반복하여 5 층의 $(HD)_2Cu$ bilayer 를 형성하였다. 제조된 분자막의 평가를 위해 5kV 가속 전압과 0.0211 μA 의 전류에서 PHI-670 을 이용하여 AES 분석을 실시하였다. 이 때의 SiO_2 에 대한 sputtering rate 는 5 Å/min 이다.

마찰마멸 실험은 미세 마찰마멸 실험장치[6]를 사용하였으며 습도와 외부의 진동의 영향을 배제하기 위해 일정한 습도를 유지할 수 있는 항습 챔버 내부에 설치하였으며 항습 챔버는 방진 테이블에 설치되었다. 마찰시험의 상대재로 사용된 직경 3 mm 의 베어링용 강구 (steel ball)는 수직하중 작용부에 장착되어 있으며 분자막이 코팅된 실리콘 플레이트 시편은 4.44 mm/s 의 속도로 볼 시편에 대해 왕복거리 3 mm 의 직선 운동을 한다. 강구의 표면은 atomic force microscope (AFM)으로 측정한 결과 2×2 $μm^2$ 의 스캐닝 면적에서 20 nm 이하의 거칠기를 가짐을 확인하였다. 강구는 실험 전 초음파 세척기를 이용하여 아세톤과 메탄올에 각각 15 분씩 세척한 뒤 증류수로 세척액을 제거한 후 질소 가스로 건조하여 실험을 실시하였다. 실험시 상대습도는 약 30 ±5 %로 유지하였으며 수직하중은 0.3 N 과 1.8 N 의 일정 조건에서 각 시편에 대해 3 회 이상 실험을 실시하였다. 각각의 실험조건에서 헤르쯔 (Hertz) 접촉이론에 의한 접촉압력은 660 MPa 과 1.2 GPa 로 계산되었다.

3. 결과 및 토론

LB 트로프를 이용하여 BehA, HD, $(HD)_2Cu$ 의 분자막을 subphase 로 사용한 증류수 표면에 형성하여 분자당 면적에 대한 표면 압력 등온선을 측정한 결과를 Fig. 2 에 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 등온선의 응축상(condensed pahse)의 기울기로부터 BehA 가 가장 탄성적인 거동을 보이며 $(HD)_2Cu$ 가 가장 비탄성적임을 확인할 수 있다. 세가지 분자막의 응축상을 고려하여 막형성시 표면압력은 30 mN/m 로 일정하게 하였다. Fig. 2 에서 보는 바와 같이 막형성시 표면압력에서 각각의 단위 분자당 면적은 BehA 가 가장 작고 $(HD)_2Cu$ 가 가장 큰 것을 확인할 수 있다. 따라서 단위면적당 BehA 가 가장 많은 분자들에 의해 막이 형성되어 조밀한 구조를 가지는 것으로 판단된다.

Fig. 3 은 실리콘 모재에 양친매성 분자로

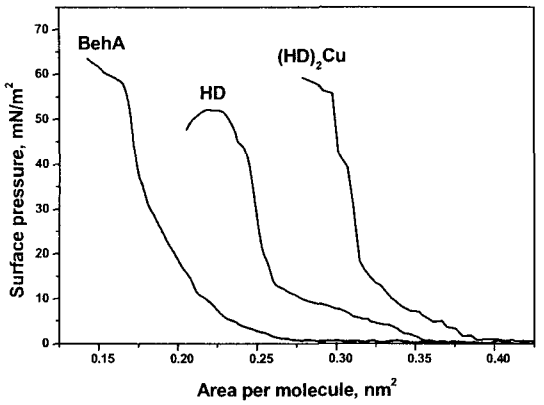


Fig. 2 π-A isotherm for BehA, HD and $(HD)_2Cu$ recorded on aqueous interface.

단분자막을 코팅한 후 측정한 AES depth profile 을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 거의 동일한 두께로 막이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. BehA 의 경우 다른 분자막에 비해 표면에 존재하는 탄소의 양이 상대적으로 많은 것을 확인할 수 있는데 이것은 Fig. 2 의 표면압력 등온선에서 언급한 바와 같이 막형성시 표면압력에서 단위분자당 면적이 가장 작기 때문에 단위면적당 분자가 가장 많기 때문인 것을 확인할 수 있다. Fig. 4 은 OTS 에 5 층의 $(HD)_2Cu$ bilayer 를 형성한 OTS-LB 복합 분자막의 AES depth profile 을 나타낸 것으로 단분자막에 비해 카본층이 두껍게 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 5 는 분자막이 코팅되지 않은 실리콘 모재의 표면과 일반적인 SAM 인 OTS 분자막 그리고 수평흡착법으로 제작된 BehA, HD, $(HD)_2Cu$ 단분자막의 마찰 거동을 나타낸 것이다. 660 MPa (0.3 N)의 조건에서 실시한 실리콘 표면에 대한 실험 결과에서 보는 바와 같이 강구와의 직접 접촉으로 인해 실험 초기에 마찰 계수가 급격히 증가하였다. 따라서 분자막의 실험에서 0.5 이상의 급격한 마찰계수 증가는 분자막의 파손으로 인한 모재와 강구의 직접 접촉으로 인한 것으로 판단하고 실험을 중지하였다. OTS 분자막은 660 MPa 의 접촉 압력에서 약 400 사이클에서 파손이 발생하였으나 LB 분자막들은 660 GPa 의 조건에서는 파손이 발생하지 않았으며 마찰계수 0.1 이하의 안정적인 상태를 유지하고 있다. 1.2 GPa (1.8 N)의 접촉압력에서는 모든 LB 단분자막에서 파손이 발생하였으며 BehA 가 약 4000 사이클에서 파손되어 가장 좋은 내마멸성을 보이고 있으나 다른 필름에 비해 약간 높은 마찰계수를 보임을 관찰할 수 있다. Fig. 2 의 단위 분자당 면적에 대한 표면압력의 등온선에서 필름을 형성한 30 mN/m 의 표면압

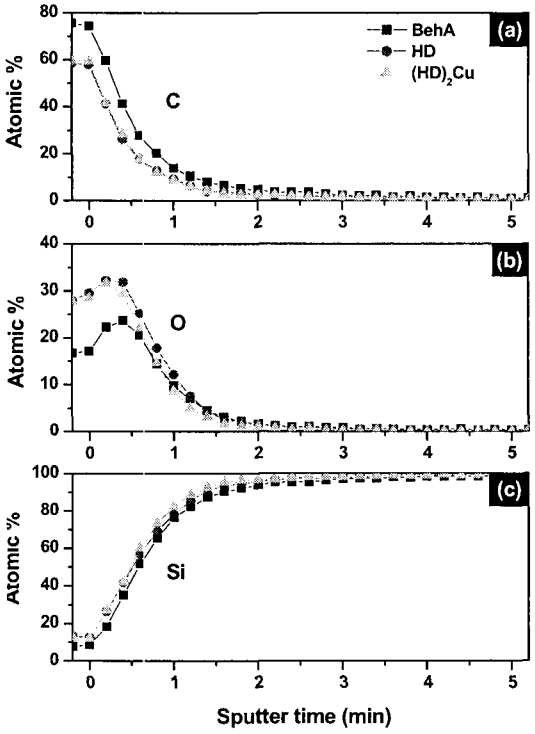


Fig. 3 AES depth profile of carbon(a), oxygen(b) and silicon(c) for BehA, HD and $(HD)_2Cu$ LB monolayers.

력에서 단위 분자당 면적과 Fig. 5 의 1.2 GPa 에서의 파손 사이클을 비교해 볼 때 단위분자당 면적과 내마멸성에는 개연성이 있는 것으로 보인다. 코팅을 실시한 표면압력에서 분자당 면적이 가장 작다는 것은 분자간의 간격이 작으며 조밀하게 분자가 막을

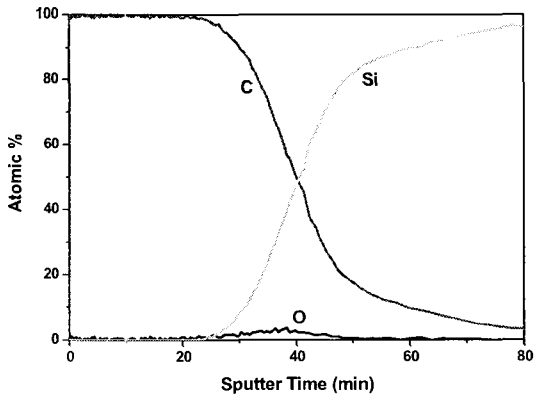


Fig. 4 AES depth profile of chemical elements for OTS/ $(HD)_2Cu$ 5-bilayer.

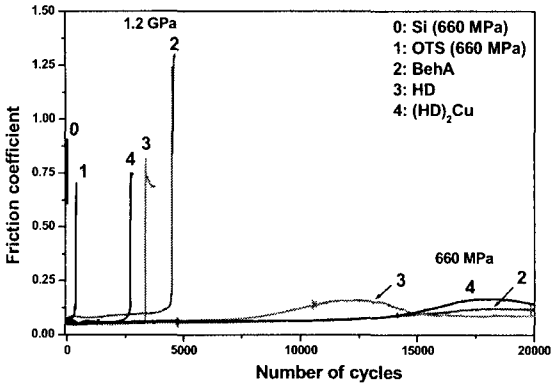


Fig. 5 Frictional behaviors of BehA, HD and $(HD)_2Cu$ monolayer on Si substrate at 660 MPa (0.3 N) and 1.2 GPa (1.8 N) of Hertzian contact pressure.

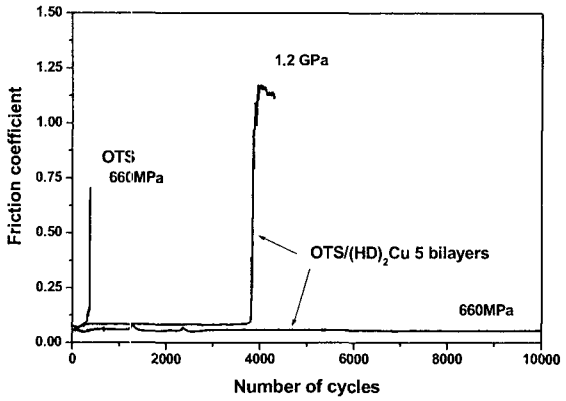


Fig. 6 Frictional behaviors of OTS/$(HD)_2Cu$ 5-bilayer at 660 MPa (0.3 N) and 1.2 GPa (1.8 N) of Hertzian contact pressure

형성하고 있다는 것을 의미하며 분자들의 cross packing 에 의해 분자간에 작용하는 상호작용이 증가하여 내마멸성이 증가한 것으로 판단된다.

Fig. 6 은 자기조립분자막인 OTS 와 OTS/ $(HD)_2Cu$ 5-bilayers 의 OTS-LB 복합분자막의 마찰거동을 나타낸 것이다. 앞에서 언급한 바와 같이 OST SAM 의 경우 660 MPa 의 접촉압력에서 약 400 사이클에서 파손이 발생하였으나 OTS/$(HD)_2Cu$ 5-bilayers 복합분자막은 실험을 중단한 10,000 사이클까지 파손이 발생하지 않았으며 약 0.06 의 우수한 마찰 특성을 보이고 있다. 또한 1.2 GPa 의 조건에서도 0.08 의 마찰계수를 보이며 약 3,800 사이클에서 파손이 발생하였다. 이러한 마찰마멸 특성으로 볼 때 $(HD)_2Cu$ bilayer 층은 OTS 의 표면에 성공적으로 부착되어 있으며 OTS/ $(HD)_2Cu$ 5-bilayers 복합분자막은 OTS 단분자막의 내마멸성에 비해 월등히 우수한 내마멸성을 가짐을 확인할 수 있다.

4. 결론

LB 분자막 형성시 단위 분자당 면적은 내구성과 밀접한 관련이 있으며 단위 분자당 면적일 작을수록 내마멸성이 향상됨을 확인하였다. 본 연구에서 개발한 LB 분자막들은 재래의 LB 분자막이 가진 낮은 접합력의 한계를 극복하여, 널리 활용되고 있는 자기조립분자막인 OTS 보다도 우수한 내구성을 가지며 마찰성능 또한 매우 우수함을 보였다. 또한 OTS 분자막위에 형성된 $(HD)_2Cu$ bilayer 의 복합 분자막에서 $(HD)_2Cu$ 가 성공적으로 OTS 의 표면에 부착되었으며 이 복합 분자막 시스템은 OTS 단분자막에 비해 우수한 내마멸 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.

후 기

본 논문은 과학기술부가 지원하는 특정연구개발사업 중 국가지정연구실사업으로 지원되어 수행되었습니다.

참고문헌

1. Bhushan, B. and Gupta, B.K., "Handbook of Tribology: Materials, Coatings and Surface Treatments," McGraw-Hill, New York, 1991.
2. Ulman, A., "Ultrathin Organic Films," Academic Press, San Diego, 1991.
3. Sidorenko, A., Ahn, H.-S., Kim, D.-I., Yang, H. and Tsukruk, V.V., "Wear stability of polymer nanocomposite coatings with trilayer architecture," Wear, Vol. 52, pp. 946-955, 2002.
4. Chaney, A. and Astle, M.J., "The Reaction of Certain Unsymmetrical β-Diketones with Ethylmagnesium Bromide," J. of Organic Chemistry, Vol. 16, pp. 57-63, 1951.
5. Ahn H.-S., Pham D. C., Park S. and Kim Y.-W., "Effect of molecular structure of self-assembled monolayers on their tribological behaviors in nano- and microscales," Wear, In press.
6. Agabekov, V.E., Zhavnerko, G.K., Staroverov, V.S., Bar, B. and Cantow, H.-J., "Simulation of Langmuir-Blodgett Film Surface STM Images," Acta Physica Polonica A, Vol. 93, pp. 383-386, 1998.
7. Ahn, H.-S., Kim, C.-H., Chizhik, S.A., Komkov, O.Y. and Dubravin, A.M., "Fine Friction and Testing Apparatus," USA Patent pending (09/853,763) 2001.