

## 실리콘 표면에 흡착된 수분층의 나노트라이볼로지 거동

김두인 · 안효석<sup>†</sup> · 최동훈\*

한국과학기술연구원 트라이볼로지연구센터, \*한양대 기계공학부

### Nanotribological Behavior of Adsorbed Water Layer on Silicon Surface

Doo-In Kim, Hyo-Sok Ahn<sup>†</sup> and Dong-Hoon Choi\*

Tribology Research Center, Korea Institute of Science and Technology

\*School of Mechanical Engineering, Hanyang University

**Abstract** – Water is known to play a crucial role on friction of moving parts in nanoscale contact. Little is, however, known about the tribological behavior of a solid surface that is covered with water adsorption layer. The objective of this study is to investigate the nanotribological behavior of the water layer in relation to water affinity of the surface and relative humidity. This paper presents an examination of the frictional behavior of water adsorption layer as 'confined liquid film'. It is shown that the friction is inversely proportional to the hydrophilicity of surface and relative humidity. On the other hand, friction of hydrophobic surface is not influenced by relative humidity. A model is proposed for the water-mediated contact in which it is shown that the water layer between two hydrophilic surfaces with high relative humidity behaves as a lubricant.

**Key words** – microsystem, humidity, adsorption layer, capillary force, confined liquid film, shear stress.

#### 1. 서 론

마이크로 및 나노시스템의 표면에서 발생하는 응착(stiction) 및 마찰마멸은 기계적 운동을 하는 시스템의 신뢰성과 수명을 좌우하는 중요한 문제로 인식되고 있다 [1]. 시스템의 크기가 마이크로 또는 나노 스케일로 작아짐에 따라 시스템에 작용하는 체적에 대한 표면의 비가 증가하게 되고 표면에서 작용하는 현상이 시스템의 동작에 지대한 영향을 미치게 된다. 따라서 마이크로시스템의 접촉부 또는 근접부에서 작용하는 표면력에 의해 거시적인 마찰과는 다른 접촉 조건에서 상대운동을 하게 된다. 미세 스케일에서 발생하는 트라이볼로지 문제를 해결하기 위해 DLC(diamond-like carbon)나 텅스텐과 같은 낮은 표면에너지를 가지는 고경도의 박막을 증착하는 방법과 저응착, 저마멸 특성의 유기 분자막(organic molecular film)을 경계윤활제(boundary lubricant)로 사용

하는 방법이 대안으로 제시되고 있다[2]. 그러나 고경도의 박막은 마이크로시스템의 제조공정과 구조물의 형태에 따라 적용이 어려우며 유기 분자막은 내구성이 문제점으로 대두되고 있다. 최근에는 새로운 구조의 복합 고분자막을 설계하여 비약적인 내마멸성의 향상을 이루었음이 보고된 바 있다[3]. 미세 스케일의 트라이볼로지 현상을 이해하기 위해 SPM(Scanning probe microscope)를 이용한 나노 스케일의 마찰에 대한 많은 연구가 진행되고 있으나[1,2,4] 마이크로 스케일에서의 연구는 상대적으로 부족한 편이며 특히 습도에 의해 고체 표면에 형성된 수분막의 마찰 거동에 관한 근본적인 연구가 부족하였다. 따라서 본 연구에서는 대기중에 노출된 마이크로 스케일의 접촉부에서 고체 표면의 친수도(hydrophilicity)와 대기중의 상대습도에 따른 수분막의 마찰에 대하여 실험적으로 관찰하고 모세관력과 수분막을 고려한 접촉모델을 이용하여 수분 흡착층의 전단강도의 변화를 해석하였다.

<sup>†</sup>주저자 · 책임저자 : hsahn@kist.re.kr

**Table 1. Surface treatments for silicon specimen with various hydrophilicity and measured contact angles**

Sample	Treatment	SiO <sub>2</sub> thickness	Contact angle
Bare Si(as received)	-	~1 nm	~30°
Hydrophilic Si	H <sub>2</sub> O:NH <sub>4</sub> OH:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (7:4:1 in volume) for 30 minutes at 50°C	~1 nm	<5°
Hydrophobic Si	40% HF for 15 minutes	<0.1 nm	85°

## 2. 실험 방법

다양한 친수도를 가지는 표면의 실리콘 시편을 준비하기 위해 상용 실리콘 웨이퍼<100>으로부터 10×10 mm<sup>2</sup> 크기로 자른 후 Table 1에 제시된 표면 처리 방법을 이용하였다. 중간 친수도의 실리콘(bare Si)의 경우 표면처리 없이 아세톤과 메탄올로 각각 15분씩 초음파 세척기로 세척하였다. 친수성 실리콘(hydrophilic Si)은 약 50°C의 H<sub>2</sub>O:NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(7:4:1, in volume)에 30분 동안 처리하여 표면에 OH 결합을 형성하였다. 소수성 실리콘(hydrophobic Si)의 경우 40%의 불산(HF)에 15분간 처리하여 친수성의 SiO<sub>2</sub> 자연 산화막을 제거하여 소수성 Si 표면으로 개질하였다. 각각의 시편들은 세척 및 표면처리 과정을 거친 후 표면의 잔류물을 제거하기 위해 이중증류수(double distilled water)를 이용하여 수 회 세척한 후 질소 가스를 이용하여 건조하였다. 처리된 시편들은 표면의 오염이나 산화막의 생성을 방지하기 위해 실리카겔과 함께 진공 데시케이터(desiccator)에 보관하였다. 표면 처리로 인한 표면의 화학적 변화를 관찰하기 위해 Physical Electronics(PHI) 5800을 이용하여 X선 광전자분광기(XPS) 분석을 실시하였으며 표면의 친수도의 변화 정도를 측정하기 위해 각각의 실리콘 표면에 대한 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정은 마이크로 피펫을 이용하여 10 μl의 이중 증류수 액적을 떨어뜨린 후 고배율 CCD 카메라를 이용하여 5회 반복 측정하여 평균하였다.

마찰 시험은 Ahn 등[5]에 의해 개발된 미세 마찰마찰 시험기를 이용하여 1.6 mm stroke, 333 μm/s의 미끄럼 조건에서 300 μN의 일정 수직하중 조건에서 실시하였다. 마찰시험의 상대재(counterpart)로는 직경 3 mm 유리구(glass sphere)를 사용하였으며 중간 친수도의 실리콘과 동일한 방법으로 세척하였다. Atomic force microscope(AFM)으로 유리구의 표면거칠기를 측정된 결과 1.9×1.9 μm<sup>2</sup>의 스캐닝 면적에 대해 8 Å의 거칠기를 가짐을 확인하였다. 약 1 nm 두께의 자연 산화막이 존재하는 실리콘 웨이퍼의 표면 거칠기는

1.0×1.0 μm<sup>2</sup>의 스캐닝 면적에 대해 0.1 nm (rms)로 측정되었다. 따라서 표면 처리로 인한 실리콘 웨이퍼의 표면 거칠기의 변화는 유리구에 비해 무시할 정도로 작은 것으로 판단하여 고려하지 않았다. 이와 같은 실험 조건에서 유리구와 실리콘 표면과의 헤르쯔 (Hertz) 접촉 압력은 약 39 MPa로 계산되었다. 유리(~6 GPa)와 실리콘(~9 GPa)의 경도에 비해 실험 조건에 의한 접촉 압력은 아주 작으므로 마찰시험의 결과의 해석에 있어서 마멸에 의한 영향은 고려하지 않았다.

습도가 제어되는 챔버(chamber) 내부에 설치되어 있는 마찰마찰 시험 장치를 이용하여 위와 같은 마찰 시험 조건에 대해 상대습도 10% 이내의 저습에서부터 습도를 약 10%씩 증가시켜 약 80%의 고습까지 마찰 시험을 실시하였다. 각각의 마찰 시험은 3회 이상 반복 하였으며 각각의 실험에서 안정상태의 마찰력을 평균하여 각 실험에서 측정된 마찰력으로 하고 이에 대한 평균값의 변화를 관찰하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 각 실리콘 시편의 XPS 스펙트라를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 표면에서는 실리콘, 탄소, 산소의 피크가 관찰되고 있다. 중간친수도의 실리콘과 친수성의 실리콘에서는 거의 유사한 형태의 피크 분포를 관찰할 수 있으나 소수성의 실리콘 표면에서는 산소 피크가 현저히 감소한 것을 확인할 수 있다. 따라서 표면처리 과정에 의해 친수성의 산화막이 제거되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 각 실리콘 시편의 Si 2p 피크를 나타낸 것이다. 중간 친수도의 실리콘(Fig. 2a)과 친수성의 실리콘(Fig. 2b)에서 Si-O(bare Si: 102.22 eV, hydrophilic Si: 102.44 eV)와 Si-OH(bare Si: 103.31 eV, hydrophilic Si: 103.19 eV)가 동시에 존재함을 확인할 수 있으며 특히 친수성의 실리콘에서는 Si-O에 대한 Si-OH의 비가 중간 친수도의 실리콘에 비해 증가하였음을 확인할 수 있다. 친수성의 실리콘에서는 100.37 eV에서 추가적인

피크를 관찰할 수 있는데 보고된 연구결과에 따르면 이것은 Si-OH 피크로 판단된다[6-10]. 따라서 표면처리로 인해 표면에 Si-OH 결합이 충분히 형성되었음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Table 1에 제시된 각 실리콘 표면의 접촉각 측정 결과와도 일치하는 것으로 중간 친수도의 실리콘은 표면에 존재하는 흡착물과의 결합으로 인해 약 30°의 접촉각을 보이고 있으나 친수성 표면에서는 약 5° 정도의 친수성 표면으로 개질되었으며 자연 산화막을 제거한 실리콘 표면은 85°의 소수성 표면으로 개질되었다.

각각의 시편에 대해 습도에 따른 마찰력의 변화를 Fig. 3에 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 중간 친수도를 가지는 실리콘과 친수성 실리콘은 습도가 증가함에 따라 마찰력이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 결과는 McGuigan 등[11]의 연구결과 유사한 것이다. 이와 같은 거동은 습도가 증가함에 따라 표면에 수분이 충분한 흡착막을 형성하게 되고 수분 흡착막이 고체 표면간의 직접 접촉을 방지하여 윤활 기능을 함으로써 마찰이 감소한 것으로 보인다. 따라서 친수성의 표면에서는 중간 친수도의 표면에 비해 높은 친수도로 인해 낮은 습도에서도 충분한 수분 흡착막을 형성할 수 있으므로 상대적으로 낮은 마찰을 보이고 있음을 알 수 있다. 소수성의 표면에서는 마찰은 친수성의 표면에 비해 습도의 영향을 거의 받지 않는 것으로 관찰되었으나 고습의 영역에서 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 유리구 표면의 수분 흡착층 두께의 증가로 인한 것으로 보인다.

이와 같은 마찰 거동을 볼 때 대기 중에서 미세 수직 하중이 작용하는 미끄럼 조건에서는 수분이 표면에

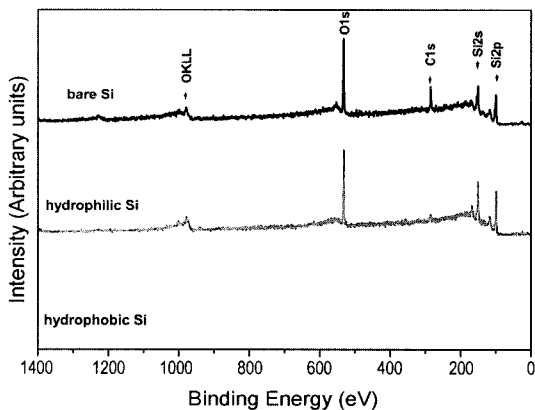


Fig. 1. X-ray photoelectron spectra of bare, hydrophilic and hydrophobic silicon surfaces.

흡착되어 막을 형성하며 수분 흡착층이 마찰에 중요한 역할을 함을 알 수 있다. 이러한 수분층이 두 표면 사이에 존재할 경우 'confined liquid film'으로 가정하여 두 표면 사이의 전단응력(shear stress)를 계산할 수 있다. 먼저 두 표면이 모두 친수성의 표면일 경우의 모델의 개략도는 Fig. 4의 (a)와 같다. 고체의 표면은 대기 중의 물 분자가 표면에 흡착되어 수분층을 형성하

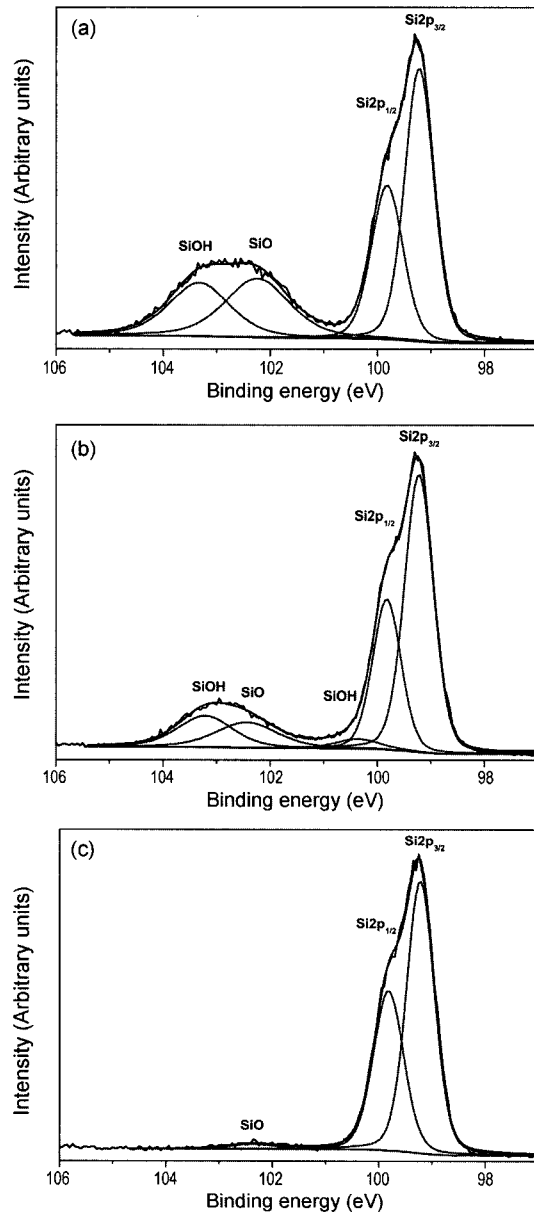


Fig. 2. Comparison of XPS Si 2p core level spectra of the bare, hydrophilic and hydrophobic silicon surfaces.

게 되고 이러한 두 표면이 접촉하게 되면 접촉부 주위에 모세관 응축(capillary condensation)에 의해 메니스커스(meniscus)를 형성하여 모세관력(capillary force)으로 인한 부가적인 수직력이 작용하게 된다. 고체 표면에 흡착되는 수분층의 두께,  $e$ 는 van der Waals 젖음 이론(wetting theory)에 의해 다음과 같은 식으로부터 계산 될 수 있다[12].

$$\frac{A_{SLV}}{6\pi e^3} = -\frac{\gamma}{r_k} = \frac{kT}{v_L} \ln(RH) \quad (1)$$

여기서  $A_{SLV}$ 는 고체/액체/기체의 Hamaker constant,  $r_k$ 는 메니스커스의 켈빈 반경,  $\gamma$ 는 액체의 표면 에너지,  $k$ 는 기체 상수,  $T$ 는 절대온도,  $v_L$ 은 분자 체적,  $RH$ 는 상대습도를 나타낸다.  $r_k$ 는 Kelvin 방정식으로부터 계산 될 수 있으므로 습도에 따른 표면의 수분 흡착층의 두께와 메니스커스의 반경을 계산할 수 있다[12]. 모세관 응축에 의해 형성된 메니스커스 내부에 작용하는 압력에 의해 모세관력이 작용하게 되고 따라서 친수성의 두 표면 사이에 작용하는 수직하중은 외력과 모세관력의 합

력이 되며 접촉부의 변형으로 메니스커스의 형성 면적이 수직하중에 따라 변하게 된다. Kim 등[13]은 모세관력을 고려한 접촉 해석 기법을 제안하였으며 제안된 모델이 실리콘의 미세 접촉해석에 적합하다고 알려져 있는 DMT 이론의 해석 결과가 유사함을 보고하였다. 본 연구에서는 Kim 등에 의해 제안된 해석기법을 이용하여 모세관력을 고려하여 접촉면적을 계산하였다.

두 접촉하는 고체 표면 사이에 존재하는 수분 흡착층을 고체 사이에 존재하는 유체의 전단으로 가정한다면 마찰력은 다음과 같다[14].

$$F = \eta_{eff} A \dot{\gamma} = \eta_{eff} A \left( \frac{V}{h_c} \right) \quad (2)$$

여기서  $\eta_{eff}$ 는 액체층의 유효점성(effective viscosity)이며,  $A$ 는 액체층의 전단 면적,  $V$ 는 미끄럼 속도,  $h_c$ 는 접촉부에 존재하는 액체층의 두께이다. 수분 흡착층의 마찰력은 접촉부의 전단응력과 전단면적, 즉 접촉면적의 곱으로 표현될 수 있다. 액체층의 유효점성

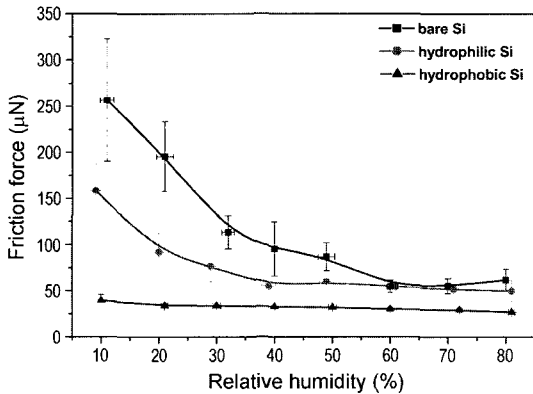


Fig. 3. Friction behavior as a function of relative humidity

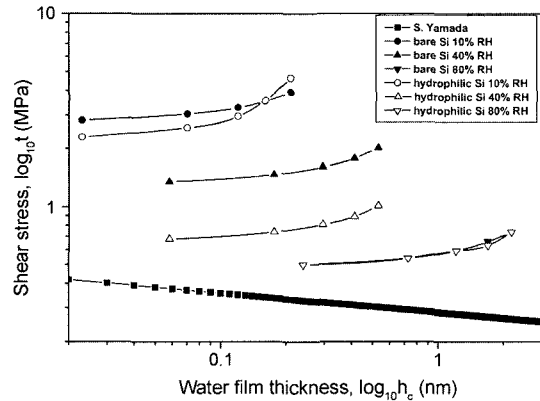


Fig. 5. Shear stress of contact at 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0×(2e) confined water film thickness for bare Si and hydrophilic Si.

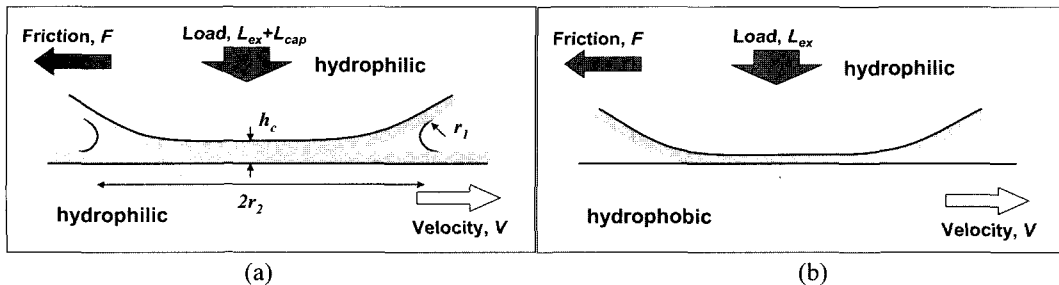


Fig. 4. Schematic diagram of the contact region for two surfaces separated by the thin water film. (a) contact between hydrophilic surfaces, (b) contact between hydrophilic and hydrophobic surfaces.

은 두 표면간의 거리와 상대운동을 제어하여 측정이 가능하며 액체층의 두께가 감소할수록 급격히 증가하는 것으로 알려져 있다[14]. 액체의 전단응력은 측정된 마찰력,  $F$ 와 계산된 접촉면적,  $A$ 로부터 다음과 같이 계산된다.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (3)$$

제한된 모델을 타당성을 검토하기 위해 수분 흡착층의 전단응력에 대하여 Yamada[15]가 제시한 ‘confined liquid film’에 대한 유효점성의 일반식의 결과와 비교하였다. Yamada는 고체사이에 존재하는 유체의 유효 점성에 대하여 다음과 같은 일반식을 제시하였다.

$$\log_{10}\eta_{eff} = 4.9 - 0.9\log_{10}\dot{\gamma} \quad (4)$$

위의 식 (2)와 (4)로부터 실험조건에 대한 일반식의 전단응력을 계산할 수 있다.

Fig. 5는 측정된 마찰력으로부터 계산된 전단응력과 Yamada가 제안한 식에 의한 전단응력을 제시한 것이다. 각각의 실리콘 표면에 대한 전단응력은 수분층의 두께를 0.2, 0.4, 0.6, 0.8,  $1 \times (2e)$ 에 대하여 고려하였다.  $e$ 는 표면에 흡착된 수분층의 두께이므로  $1 \times (2e)$ 의 경우 양쪽 표면의 수분층이 접촉부에 그대로 존재하는 경우이나 실제로는 외력과 모세관력에 의해 두 표면의 접촉부 사이에 존재하는 수분층의 두께는 감소할 것으로 생각된다. 각각의 전단응력은 그림에서 보는 바와 같이 습도가 증가함에 따라 전단응력은 감소하고 있으며 Yamada의 방정식에 근접하고 있음을 알 수 있다. Carpick 등[16]에 의하면 고진공 조건에서 마찰면의 전단응력은 고체의 전단강도와 유사함을 보고하였다. 이와 같은 순수한 고체간의 미끄럼 접촉에서의 전단응력을 고려할 때 그림에서 보여지는 전단응력은 아주 작은 값이나 Yamada가 제안한 식에 의한 전단응력보다는 높은 것을 관찰할 수 있다. 따라서 수분 흡착층은 완전한 액체보다는 높은 전단응력을 보이고 있으나 고체간의 전단응력에 비해 상당히 낮은 전단응력을 가지고 있으며 이는 얇은 수분 흡착층의 두께로 인해 부분적으로 표면 돌기의 직접 접촉이 발생한 것에 의한 것으로 보인다. 습도가 증가하여 고습의 조건하의 친수성의 표면에서는 수분 흡착층의 두께가 충분히 두껍게 형성되어 일반식의 전단응력에 더욱 근접함을 확인할 수 있다.

Fig. 4(b)의 소수성 표면과 친수성 표면간의 접촉에

서는, 이론적으로 표면이 90° 이상일 경우 메니스커스가 형성되지 않으므로 모세관력에 의한 수직하중이 무시할 정도로 작아 작용하지 않는 것으로 가정하였다. 이와 같은 조건에서는 친수성의 표면에만 표면과 강한 결합을 하는 수분 흡착층이 존재하여 두 고체간의 직접 접촉을 방지함으로써 마찰 계수를 감소시키는 것으로 판단된다. 이 때의 마찰 거동은 Fig. 5에서 보인 전단응력과는 다른 거동을 보일 것으로 보이며 실제로 Zhang 등[17]의 보고에 의하면 친수성과 소수성의 표면 사이에 존재하는 액체는 친수성 표면 사이에 존재하는 액체와는 다른 특징적인 거동을 보임이 보고된 바 있다. 따라서 친수성과 소수성의 표면 사이에 존재하는 수분 흡착층의 전단 거동에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

### 5. 결 론

본 연구에서는 표면의 다양한 젖음 특성을 가지는 실리콘 표면에 대하여 상대습도에 따른 마이크로 스케일에서의 마찰 거동을 관찰하였다. 화학적 표면처리를 이용하여 중간 친수도의 실리콘 표면과 친수성, 소수성의 실리콘으로 개질할 수 있었으며 다양한 습도조건에서 마찰거동을 관찰한 결과 소수성의 표면에서는 습도의 변화에 따른 마찰력의 변화가 거의 없었으나 친수성의 표면에서는 표면의 친수도가 증가하거나 습도가 증가함에 따라 마찰이 감소함을 확인할 수 있었다. 이와 같은 거동은 모세관력과 수분 흡착층을 고려한 모델에 의하면 고체 표면에 흡착된 수분 흡착층이 접촉부에 존재하여 고체 표면간의 직접 접촉을 방지하고 수분 흡착층에서의 전단으로 인한 것으로 보인다. 수분 흡착층의 전단 응력은 고체간의 전단응력에 비해서는 아주 작으나 두 고체사이에 존재하는 액체의 전단에 비해 높은 전단 응력을 가짐을 확인하였다. 또한 고습도의 높은 친수성의 표면에서는 두 고체 사이에 수분 흡착층이 충분히 형성되어 가장 낮은 전단응력을 보임을 확인하였다.

### 후 기

본 논문은 과학기술부가 지원하는 국가지정연구실 사업 및 21세기 프론티어연구개발사업인 나노메카트로닉스기술개발사업단의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

## 참고 문헌

- Persson, B.N.J., "Sliding Friction: Physical Principles and Applications," Springer, Heidelberg, 2000.
- Bhushan, B. and Gupta, B.K., "Handbook of Tribology: Materials, Coatings and Surface Treatment," McGraw-Hill, New York, 1991.
- Tsukruk, V.V., Ahn, H.-S., Kim, D.-I. and Sidorenko, A., Triplex molecular layers with nonlinear nanomechanical response, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.80, No.25, pp.4825-4827, 2002.
- Li, L., Chen, S., and Jiang, S., "Nanoscale Frictional Properties of Mixed Alkanethiol Self-Assembled Monolayers on Au(111) by Scanning Force Microscopy: Humidity Effect," *Langmuir*, Vol.19, pp.666-671, 2003.
- Ahn, H.-S., Kim, C.-H., Myshkin, N.K., Komkov, O.Y. and Dubravin, A.M., "Fine Friction and Wear Testing Apparatus for Plate Specimen," USA Patent pending (10/054,738) 2002.
- Koshizaki, N., Umehara, H. and Oyama, T., "XPS characterization and optical properties of Si/SiO<sub>2</sub>, Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Si/MgO co-sputtered films," *Thin Solid Films*, Vol.325, pp.130-136, 1998.
- Paparazzo, E., Fanfoni, M., Serverini, E. and Priori, S., "Evidence of Si-OH species at the surface of aged silica," *J. of Vacuum Science and Technology A*, Vol.10, No.4, pp.2892-2896, 1992.
- Larsson, C.U.S. and Flodstrom, A.S., "Dissociative H<sub>2</sub>O adsorption on the Si(100)2×1 and Ge(100×2×1 surfaces," *Vacuum*, Vol.42, No.4, pp.297-300, 1991.
- Jungblut, H., Wille, D. and Lewerenz, H.J., "Nano-oxidation of H-terminated p-Si(100): Influence of the humidity on growth and surface properties of oxide islands," *Applied Physics Letters*, Vol.78, No.2, pp.168-170, 2001.
- Niwano, M., Takakuwa, Y., Katakura, H. and Miyamoto, N., "Photon-stimulated desorption study of a SiO<sub>2</sub> film surface," *J. of Vacuum Science and Technology A*, Vol.9, No.2, pp.212-216.
- McGuiggan, P.M., Hsu, S.M., Fong, W., Bogy, D. and Bhatia, C.S., "Friction Measurement of Ultra-Thin Carbon Overcoats in Air," *ASME J. of Tribology*, Vol. 124, pp. 239-244, 2002.
- Israelachvili, J.N., "Intermolecular and Surface Forces," Academic Press, New York, 1992.
- Kim, D.-I., Ahn, H.-S. and Choi, D.-H., "Estimation of surface force in micro rough surface contact," *Second Asia Int. Conf. on Tribology*, pp.63-64, Oct. 2002, Jeju, Korea.
- Zhu, Y. and Granick, S., "Viscosity of Interfacial Water," *Physical Review Letters*, Vol.87, No.9, pp.096104-1-096104-4, 2001.
- Yamada, Y., "General shear-thinning dynamics of confined fluids," *Tribology Letters*, Vol.13, No.3, pp.167-171, 2002.
- Carpick, R.W., Agrait, N., Ogletree, D.F. and Salmeron, M., "Measurement of interfacial shear (friction) with an ultrahigh vacuum atomic force microscope," *J. of Vacuum Science and Technology B*, Vol.14, No.2, pp. 1289-1295, 1996.
- Zhang, X., Zhu, Y. and Granick, S., "Hydrophobicity at a Janus Interface," *Science*, Vol.295, pp.663-666, 2002.