

코팅 방법에 따른 이종 SAMs의 관능기별 마이크로/나노 응착 및 마찰 특성

오현진 · 윤의성[†] · 한홍구 · 공호성

한국과학기술연구원 트라이볼로지 연구센터

Micro/Nano Adhesion and Friction Properties of SAMs with Different Head and Functional Group according to the Coating Methods

Hyun-Jin Oh, Eui-Sung Yoon[†], Hung-Gu Han and Hosung Kong

Tribology Research Center, KIST

Abstract – Micro/nano adhesion and friction properties of self-assembled monolayers (SAMs) with different head- and end-group were experimentally studied according to the coating methods. Various kinds of SAM having different spacer chains (C10 and C18), head-group and end-group were deposited onto Si-wafer by dipping and chemical vapour deposition (CVD) methods under atmospheric pressure, where the deposited SAM resulted in the hydrophobic nature. The adhesion and friction properties between tip and SAM surfaces under nano scale applied load were measured using an atomic force microscope (AFM) and also those under micro scale applied load were measured using a ball-on-flat type micro-tribotester. Surface roughness and water contact angles were measured with SPM (scanning probe microscope) and contact anglemeter respectively. Results showed that water contact angles of SAMs with the end-group of fluorine show higher relatively than those of hydrogen. SAMs with the end-group of fluorine show lower nano-adhesion but higher micro/nanofriction than those with hydrogen. Water contact angles of SAMs coated by CVD method show high values compared to those by dipping method. SAMs coated by CVD method show the increase of nano-adhesion but the decrease of nano-friction. Nano-adhesion and friction mechanism of SAMs with different end-group was proposed in a view of size of fluorocarbon molecule.

Key words – micro, nano, adhesion, friction, tribology, SPM, AFM, SAM.

1. 서 론

기계 시스템의 초소형화 및 고집적화의 요구에 따라 태동한 MEMS 분야의 연구는 부품 가공 기술에 대하여는 많은 발전을 하였으나, 미소 기계 시스템의 제작 및 구동에 있어서는 부피에 비해 높은 표면적을 가지고 있는 MEMS 부품의 특성 때문에 상대 운동시 응착 및 마찰 문제가 심각하게 발생하게 되어 아직도 이 분야에 관하여 많은 연구가 수행되고 있다[1,2]. 미세

기계부품에서 많이 발생하는 마찰, 마모 및 고착 문제를 해결하기 위해서는 일반적인 유체 윤활제의 적용이 불가능하기 때문에, 표면 처리를 통하여 낮은 표면 에너지를 갖게 하여야 하며 동시에 마찰력을 감소시켜 내구성을 증가시켜야 한다.

나노 스케일에서 트라이볼로지적 문제를 해결하기 위해서 현재 화학적으로 표면을 변화시키는 방법과 물리적으로 접촉 표면의 형상을 변화시키는 방법의 두 분야로 연구되어지고 있다. 첫 번째 방법으로는 표면을 화학적인 방법에 의해 변화시킴으로써 표면에너지를 감소시켜 나노 응착, 마찰 및 마모를 줄이려는 방법으로

[†]주저자 · 책임 저자 : esyoon@kist.re.kr

SAM(self-assembled monolayer)[3-7], DLC(diamond-like carbon)[8] 및 폴리머 코팅(Polymer coating)[9] 등의 박막이 연구되어지고 있다. 두 번째 방법으로는 접촉표면 형상을 마이크로나노 크기로 변화시키는 방법으로 표면 텍스처링(texturing) 방법, 미소 돌기 형성(micro dimple formation) 방법[10,11]과 같은 방법들이 연구되어지고 있으며, 이러한 연구들은 표면 미세 가공을 통하여 실제 접촉 면적(real contact area)을 줄이므로 미소 접촉부의 표면 상호 작용력(surface interaction force)을 감소시킴으로써 나노 응착력과 마찰력을 감소시킨다는 원리에 그 기반을 두고 연구되어지고 있다.

SAM 코팅에 관한 연구는 Maboudian[12]에 의하여 많이 수행되어졌는데, 실리콘 표면 위에 Alkylsiloxane, Octadecylsiloxane, Alkyl SAM 코팅, Au 표면 위에 Alkanethiol SAM 코팅 및 Si_3N_4 표면 위에 Alkylsiloxane SAM 코팅 등의 각종 SAM 코팅이 가능한 용액에 대하여 많은 연구들이 행하여졌다. 최근에는 대기압 하에서 간단히 코팅할 수 있는 기상증착(chemical vapour deposition)에 의한 SAM 코팅 기술이 개발되어 적용되기 시작하였다[13,14].

현재까지 SAM에 관한 연구는 형성 과정 및 기능성 부분의 적용에 관한 연구였으며, 마찰력과 응착력을 이상적으로 줄이기 위한 트라이볼로지적 관점에서의 연구는 많이 행하여지지 못하였다.

본 연구에서는 SAM을 이용하여 표면을 화학적으로 변화시켜 마이크로나노 응착 및 마찰 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 하였다. 첫째, head-group^o 다른 SAM들을 Si-wafer(100) 위에 코팅하여 단일 분자막의 결합력에 따른 영향에 대하여 고찰하였고, 둘째, 윤활 특성이 우수하다고 알려져 있는 탄화불소(CF_3) 성분이 end-group^o 되어 있는 SAM에 대하여 비교 고찰하였으며,셋째, dipping 방법에 의한 코팅 시편과 대기압 하에서의 기상증착법으로 코팅한 시편을 비교 고찰함으로써 코팅 방법에 의한 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2-1. 실험 장치 및 방법

본 연구에서는 이종의 관능기를 가진 자기조립단분자막(SAM)의 코팅방법에 따른 나노 트라이볼로지적 특성을 모사하여 실험하고자, Veeco Instrument사의 SPM(Multimode SPM, NanoScope IIIa)을 실험 장치

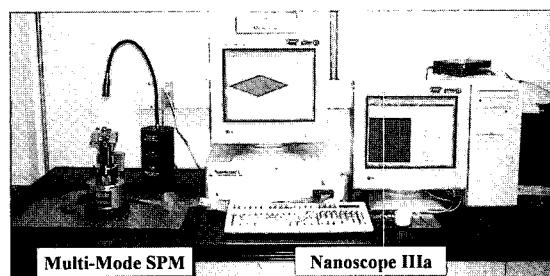


Fig. 1. A view of scanning probe microscope.

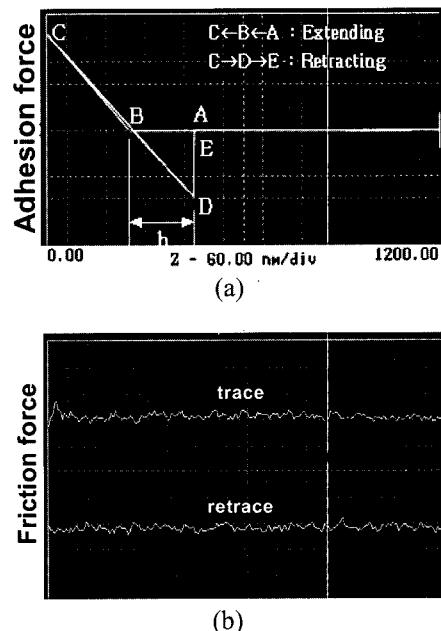


Fig. 2. Measurement method of (a) adhesion force and (b) friction force.

로 사용하였다. Fig. 1은 실험에 사용된 SPM과 컨트롤러 장치를 보여주고 있다. 텅핑모드(tapping mode) AFM(atomic force microscope)으로 측정 시편의 표면 형상을 측정하였고, Fig. 2(a)의 그림과 같이 접촉모드(contact mode) AFM으로 AFM 팁과 시편간의 힘-변위(force-displacement) 선도를 이용하여 미소응착력을 측정하였으며[15,16], 미소 마찰력은 Fig. 2(b)에서와 같이 접촉모드 LFM(lateral force microscope)으로 scope mode의 trace-retrace를 이용하여 측정하였다[17]. 표면 형상 측정에 사용된 팁은 300 kHz의 공진주파수를 갖는 팁 반경이 10 nm 미만인 Si Tip(Veeco, OTESPA)을 사용하였고, 응착력과 마찰력을 측정하기 위해 스

프링 상수가 0.58 N/m 이고 텁 반경이 평균 15 nm 인 oxide sharpened Si_3N_4 텁(Veeco, NPS)을 사용하였다.

표면형상 측정은 텁핑모드 텁을 사용하여 $2 \mu\text{m}/\text{s}$ 의 텁 속도로 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ 의 영역을 3번 이상 측정하여 표면 평균 거칠기(R_a) 값을 구하였다.

나노 스케일 응착력은 힘-변위 선도(force displacement curve)를 이용하여 SPM 텁과 시편간의 pull-off force를 측정하였으며, 위치를 바꾸며 20번 측정하여 결과를 평균하였다. 나노 스케일 마찰력은 LFM mode에서 수직 하중을 약 0.40 mN 까지 증가시키며 부가하고 캔틸레버의 길이 방향과 수직한 방향으로 스캔하면서 정방향과 역방향의 변화량(TMR, trace minus retrace)의 값을 20번 이상 측정하여 평균하였다. 또한 각 표면의 수분 접촉각은 contact anglemeter(ERMA, goniometer type)를 사용하여 측정하였다.

또한 마이크로스케일의 마찰력은 자체 제작한 왕복 동 형식의 마이크로 마찰 실험 장치를 사용하였으며, 실험 장치는 Fig. 3과 같다. 마찰 실험에 사용된 볼은 직경이 2 mm 인 Si_3N_4 볼로 SPM 텁과 같은 재질을 사용하였다. 본 실험 조건은 수직하중이 $4000 \mu\text{N}$, 왕복 행정이 3 mm , 속도가 3 mm/s 으로 하였으며, 3회 이상 실험하여 그 결과를 평균하였다.

모든 실험은 실내 온도 $24 \pm 1^\circ\text{C}$, 상대 습도 $45 \pm 5\%$ 인 항온 항습실에서 수행하였다.

2-2. 시편

본 실험에 사용된 SAM 코팅 용액으로는 관능기 변화를 위해 head-group^o chlorosilane인 용액과 alko-

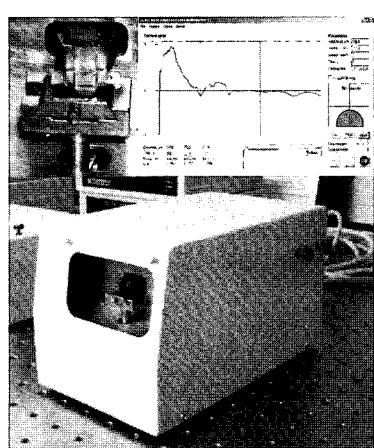


Fig. 3. A view of micro reciprocating friction tester.

xysilane인 용액을 사용하였다. 또한, 체인 길이가 10개, 18개인 용액을 사용하였으며 이종의 end-group 효과를 고찰하기 위해 윤활 특성이 우수하다고 알려져 있는 불소(F) 성분이 단지 end-group으로 되어 있는 용액을 사용하여 코팅하였다. 사용된 SAM들은 head-group^o chlorosilane인 SAM으로는 DTS(decyltrichlorosilane, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$), OTS(octadecyltrichlorosilane, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$), FOTS(Perfluorodecyltrichlorosilane, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{7}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$) 용액을 사용하였으며, head-group^o alkoxysilane인 SAM으로는 DTMS (Decyltrimethoxysilane, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), OTMS(Octadecyltrimethoxysilane, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), FDTMS(Perfluorodecyltrimethoxysilane, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{7}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)을 사용하였다.

시편은 $10 \times 10 (\text{mm}^2)$ 크기의 Si-wafer(100) 위에 SAM을 코팅하였다. SAM의 코팅은 먼저 Si-wafer를 세척 후 피라나 용액($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 7 : 3$)에 넣어 80°C 의 온도로 30분간 유지시켜 순수 산화층을 형성시켰다. 시편을 DI Water, 이소프로필알코올(isopropyl alcohol) 및 클로로포름(chloroform)에 순차적으로 클리닝하여 웨이퍼 표면에 존재하는 피라나 용액을 깨끗이 제거하였다. Head-group^o chlorosilane인 SAM은 톨루엔(toluene, Sigma-Aldrich) 용액에 2 mM로 회석한 SAM 용액으로 dipping 방법에 의해 SAM 코팅을 하였으며, head-group^o alkoxysilane인 SAM은 원액을 사용하여 dipping 방법에 의해 코팅하였다. SAM 코팅시 수분에 의한 영향을 최소화하기 위해 수분이 제거된 글로브박스 내에서 SAM 코팅 및 코팅 후 클리닝 과정을 수행하였다.

또한, head-group^o alkoxysilane인 용액은 코팅 방법이 용이하다고 알려져 있는 기상증착법을 이용하여 120°C 로 제어되는 오븐 내에서 코팅을 하였다.

각 시편 표면의 수분 접촉각(water contact angle)은 contact anglemeter(ERMA, goniometer type)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. End-group의 변화

Fig. 4는 Si-wafer와 DTS, OTS, FOTS SAM들의 표면 형상을 AFM으로 측정한 모습을 보여주고 있다. 표면 형상은 시편에 따라 큰 변화는 없었으며, 표면 거칠기 또한 Si-wafer 보다는 큰 값을 보여주었으나

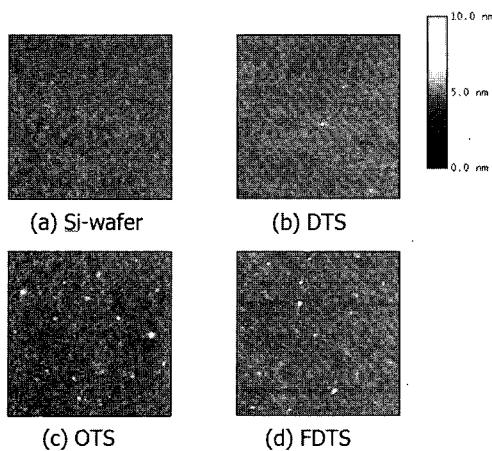


Fig. 4. 2D topography of the chlorosilane SAM samples, (a) Si-wafer; (b) DTS SAM; (c) OTS SAM; (d) FDTs SAM.

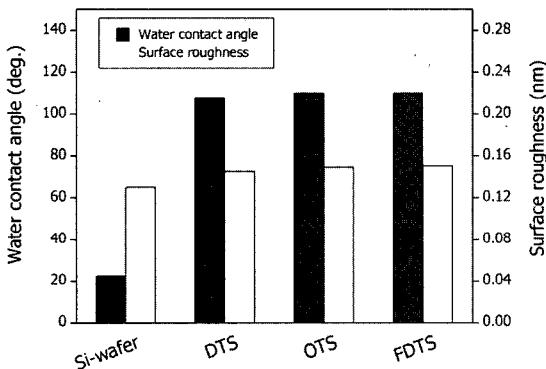
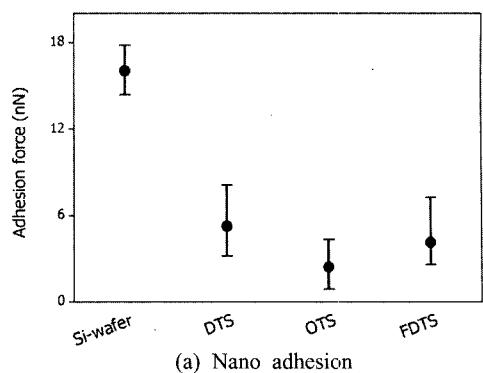


Fig. 5. Water contact angle and surface roughness of chlorosilane SAM specimens.

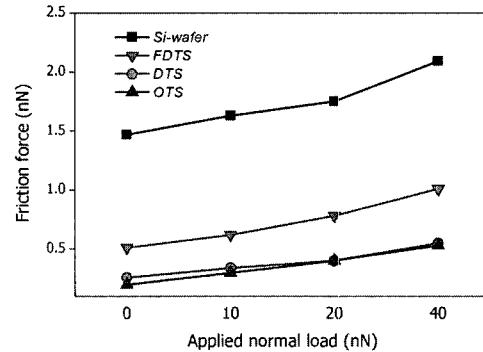
커다란 변화는 없었다.

Fig. 5는 Si-wafer와 DTS, OTS, FDTs SAM들의 시편에 대한 수분 접촉각과 표면 거칠기(R_a)의 측정 결과를 보여주고 있다. SAM 코팅을 하지 않은 순수한 Si-wafer(100)의 수분 접촉각이 약 22° 정도임에 반해서 세 종류 시편의 수분 접촉각은 107°~109°로 소수성화 된 표면으로 변화하였음을 알 수 있었다.

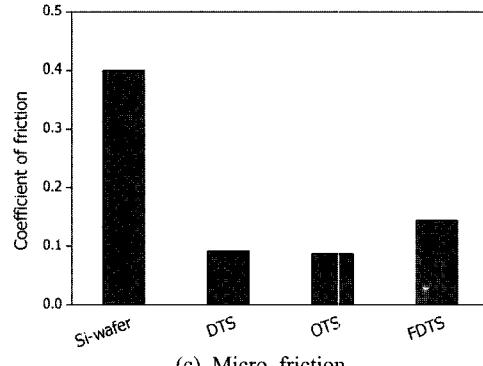
Fig. 6(a)는 Si-wafer와 DTS, OTS, FDTs로 코팅한 시편의 나노스케일 응착력을 보여주고 있다. 나노 응착력에서는 DTS(10)와 OTS(18)에서와 같이 체인 길이 증가에 따라 감소하였으며, end-group이 불소(F)인 경우에는 DTS와 FDTs의 결과에서와 같이 나노 응착력이 감소하였다. 그러나 체인 길이가 긴 OTS의 경우가 가장 작은값을 보여주었다. Fig. 6(b)는 각 시



(a) Nano adhesion



(b) Nano friction



(c) Micro friction

Fig. 6. (a) Nano adhesion forces, (b) nano friction forces and (c) micro friction coefficient of chlorosilane SAM specimens.

편에 대한 나노 마찰력을 보여주고 있다. 나노 마찰력에서는 응착력에서와 같이 체인 길이 증가에 따라 감소하였으나, end-group이 불소(F)인 경우에는 마찰력이 가장 크게 나타났다. Fig. 6(c)는 각 시편에 대한 마이크로 마찰 특성을 보여주고 있다. 마이크로 스케일의 마찰 계수는 나노 마찰력의 경향과 같은 결과를 보여주었다. 윤활 특성이 우수하다고 알려져 있는 불소(F) 성분이 end-group으로 되어있는 FDTs의 시편이 마이

크로/나노 마찰력이 크게 나타난 것은 end-group의 탄화불소(CF_3) 분자의 크기가 탄화수소(CH_3) 분자의 크기보다 크기 때문에 van der Waals력 등에 의한 상호 작용력이 크게 나타나기 때문인 것으로 사료된다[18,19]. 마찰력은 크게 나타나나 코팅층의 내구 수명 특성이 좋기 때문에 윤활제로 사용하고 있음을 알 수 있었다.

3-2. Head-group 및 코팅 방법의 변화

Fig. 7은 head-group^{c)} 다른 DTMS, OTMS, FDTMS를 기상증착법으로 코팅한 SAM들의 표면 형상을 AFM으로 측정한 모습을 보여주고 있다. 표면 형상은 Fig. 4의 결과와 같이 큰 변화는 없었으며, 표면 거칠기 또한 Si-wafer 보다는 큰 값을 보여주었으나 커다란 변화는 없었다. 또한 head-group의 변화에 따라서

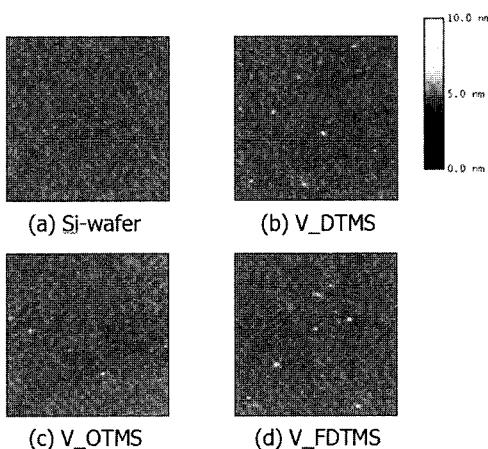


Fig. 7. 2D topography of alkoxy silane SAM specimens, (a) Si-wafer; (b) DTMS; (c) OTMS; (d) FDTMS.

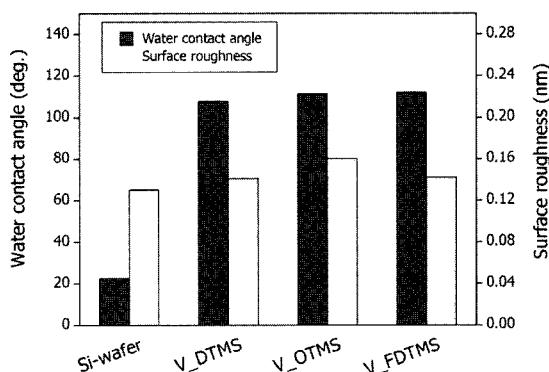
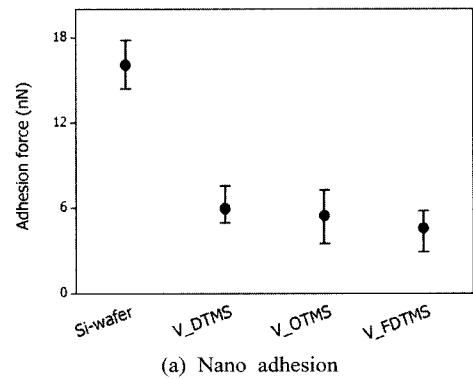


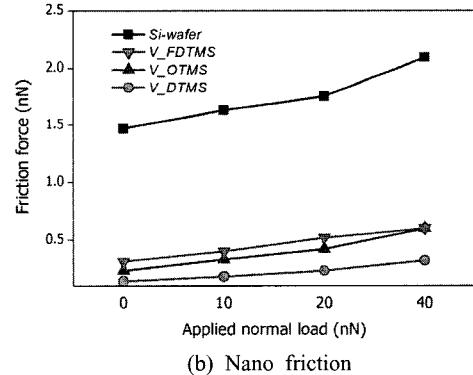
Fig. 8. Water contact angle and surface roughness of alkoxy silane SAM specimens.

도 큰 변화는 볼 수 없었다.

Fig. 8은 Si-wafer와 DTMS, OTMS, FDTMS를 기상증착법으로 코팅한 SAM들의 시편에 대한 수분 접촉각과 표면 거칠기(R_a)의 측정 결과를 보여주고 있다. 세 종류의 시편의 수분 접촉각은 $107^{\circ}\sim112^{\circ}$ 로 모두 소수성화된 표면으로 변화하였음을 알 수 있었으며, Fig. 5의 결과와 비교하여 보면 head-group과 코팅방법의 변화에 따라 수분접촉각이 약간 증가함을 알 수



(a) Nano adhesion



(b) Nano friction

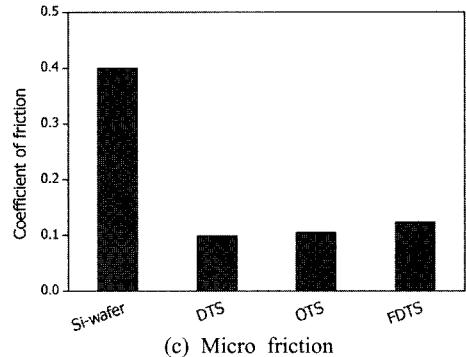


Fig. 9. (a) Nano adhesion forces, (b) nano friction forces and (c) micro friction coefficient of alkoxy silane SAM specimens.

있었다.

Fig. 9(a)는 Si-wafer와 DTMS, OTMS, FDTMS를 기상증착법으로 코팅한 SAM들 시편의 나노스케일 응착력을 보여주고 있다. 나노 응착력에서는 DTMS(10)와 OTMS(18)에서의 결과에서와 같이 체인 길이 증가에 따라 감소하였으며, end-group이 불소(F)인 경우에서도 DTMS와 FDTMS의 결과에서와 같이 나노 응착력이 감소하였다. 또한 end-group이 불소(F)인 경우가 가장 작은 값을 보여주었다. Fig. 6(a)와 비교하여 보면 head-group 및 코팅 방법을 변화함에 따라 나노 응착력이 약간 증가함을 알 수 있었다. Fig. 9(b)는 각 시편에 대한 나노 마찰력을 보여주고 있다. 나노 마찰력에서는 응착력과는 다르게 체인 길이 증가에 따라 증가하였으며, end-group이 불소(F)인 경우에는 마찰력이 가장 크게 나타났다. Fig. 6(b)와 비교하여 보면 head-group 및 코팅 방법을 변화함에 따라 시편에 따른 변화 경향은 다른나 나노 마찰력이 감소함을 알 수 있었다. Fig. 6(c)는 각 시편에 대한 마이크로 마찰 특성을 보여주고 있다. 마이크로 스케일의 마찰계수는 나노 마찰력의 경향과 같은 결과를 보여주었다. Alkoxy계에서도 Alkyl계에서의 마찬가지로 윤활 특성이 우수하다고 알려져 있는 불소(F) 성분이 end-group으로 되어있는 FDTMS의 시편이 마이크로/나노 마찰력이 크게 나타났다. 즉, end-group의 분자의 크기에 따라서도 마찰 특성이 변함을 알 수 있었다.

Head-group 변화 및 코팅 방법에 따라 응착과 마찰의 경향이 다르게 나타난 현상은 추후 계속적으로 연구해야 할 것으로 사료된다. 또한 내구 수명의 관점에서도 계속적으로 연구하여야 될 것으로 사료된다.

4. 결 론

코팅 방법에 따른 이종 SAM들의 관능기별 마이크로/나노 응착 및 마찰 특성에 대하여 이상의 시험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) SAM 코팅을 통하여 표면을 소수성화 할 수 있었으며, 탄화불소(CF_3)가 end-group인 SAM 표면이 가장 큰 수분접촉각을 보여주었다.

(2) 불소 성분이 end-group인 SAM 코팅을 통하여 표면의 나노 응착력이 감소하였으나, 나노 마찰력과 마이크로 마찰력은 증가함을 알 수 있었다.

(3) Head-group 변화 및 기상증착법에 의한 코팅은 코팅과정이 용이하면서 깨끗한 표면을 얻을 수 있었다.

또한 수분접촉각이 증가하였으며, 나노 응착력은 증가하였고, 나노 마찰력은 감소하였다.

후 기

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 나노메카트로닉스기술개발사업(<http://www.nanomecca.re.kr>)의 연구비 지원을 받아 수행되었습니다.

참고 문헌

- Tai, Y. C., Fan, L. S. and Muller, R.S., "IC-Processed Micro-Motors: Design, Technology and Testing," *Proc. IEEE Micro Electro Mechanical Systems*, pp. 1-6, 1989.
- Deng, K., Collins, R. J., Mehregany, M. and Sukenik, C.N., "Performance Impact of Monolayer Coatings of Polysilicon Micromotors," *Proc. MEMS 95*, Amsterdam, Netherlands, Jan-Feb.
- Maboudian, R., Ashurst, W. R. and Carraro, C, "Self-assembled monolayers as anti-stiction coatings for MEMS," *Sensors and Actuators A: Physical*, 82, 219-223, 2000.
- Maboudian, R., "Surface processes in MEMS technology," *Surface Science Reports*, Vol. 30, pp. 207-269, 1998.
- Carraro, C., Yauw, O. W., Sung, M. M. and Maboudian, R., "Observation of Three Growth Mechanism in Self-Assembled Monolayers," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 102, No. 23, 1998.
- Kluth, G. J., Sander, M., Sung, M. M. and Maboudian, R., "Study of the desorption mechanism of alkylsiloxane self-assembled monolayers through isotopic labeling and high resolution electron energy-loss spectroscopy experiments," *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 16, No. 3, pp. 932-936, 1998.
- Kluth, G. J., Sung, M. M. and Maboudian, R., "Interaction of H(D) Atoms with Octadecylsiloxane Self-Assembled Monolayers on the Si(100) Surface," *Langmuir*, Vol. 13, pp. 6491-6496, 1997.
- Kato, K., Koide, H. and Umehara, N., "Micro-Wear Properties of Carbon Nitride Coatings," *Wear*, Vol. 238, pp. 40-44, 2000.
- 오현진, 윤의성, 한홍구, 공호성, 장경영, "IBAD 방법으로 코팅된 PTFE 박막의 마이크로/나노 응착 및 마찰 특성," 제 36회 한국윤활학회 춘계학술대회 논문집, pp. 55-62, 2003.
- Ando, Y. and Ino, J., "Friction and pull-off force on silicon surface modified by FIB," *Sensors and Actuators A*, Vol. 57, pp. 83-89, 1996.
- Ando, Y. and Ino, J., "Friction and pull-off forces on

- submicron-size asperities,” *Wear*, Vol. 216, pp. 115-122, 1998.
12. Maboudian, R. and Roger, T. Howe, “Critical Review: Adhesion in surface micromechanical structures,” *J. Vac. Sci. Technol. B*, 15 (1), pp. 1-20, 1997.
 13. Hozumi, Atsushi, Ushiyama, Kazuya, Sugimura, Hiroyuki and Takai, Osamu, “Fluoroalkylsilane Monolayers Formed by Chemical Vapor Surface Modification on Hydroxylated Oxide Surfaces,” *Langmuir*, Vol. 15, pp. 7600-7604, 1999.
 14. Ashurst, W. Robert, Carraro, C. and Maboudian, “Vapor Phase Anti-Stiction Coatings for MEMS,” *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, Vol. 3, No. 4, pp. 173-178, 2004.
 15. 윤의성, 박지현, 양승호, 공호성, “SPM을 이용한 접촉조건 변화에 따른 미소응착 특성 연구,” *한국윤활학회지*, 제17권, 제3호, pp. 191-197, 2001.
 16. 윤의성, 박지현, 양승호, 한홍구, 공호성, “OTS SAM의 미소응착 특성에 관한 실험적 연구,” *한국윤활학회지*, 제17권, 제4호, pp. 276-282, 2001.
 17. 윤의성, 박지현, 양승호, 공호성, 장경영 東IBAD로 표면개질된 실리콘 표면의 나노 트라이볼로지적 특성,” *한국윤활학회지*, 제18권, 1호, pp. 1-8, 2002.
 18. Overney, R. M., Meyer, E., Frommer, J., Brodbeck, D., Luthi, R., Howald, L., Guntherodt, H.-J., Fujihira, M., Takano, H. and Gotoh, Y., “Friction measurements on phase-separated thin films with a modified atomic force microscope,” *Nature*, Vol. 359, pp. 133-135, 1992.
 19. Kim, Hyun I., Koini, Thomas, Lee, T. Randall, Perry and Scott S., “Systematic Studies of the Frictional Properties of Fluorinated Monolayers with Atomic Force Microscopy: Comparison of CF_3^- and CH_3 Terminated Films,” *Langmuir*, Vol. 13, pp. 7192-7196, 1997.