

자기 조립 분자막의 윤활 특성에 관한 연구

양지철*(연세대 기계공학과 대학원), 김대은(연세대 기계공학부)

Investigation of lubrication characteristics of self-assembled monolayer

Ji-Chul Yang (Graduate School, Yonsei Univ.), Dae-Eun Kim(Yonsei Univ.)

ABSTRACT

The lubrication characteristics of SAM(self-assembled monolayer) have been investigated according to the change of surface group and surface temperature treatment with FDTS(1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilane) SAM and OTS(octadecyltrichlorosilane) SAM in micro scale. From the experimental results, it was found that OTS SAM gets destroyed at 200°C and stiction and friction coefficient increased, but FDTS SAM was stable up to 400°C. Also, it was found that the friction coefficient of normal OTS SAM is lower than that of FDTS SAM, but stiction is vice versa. This work shows the importance of surface group of self-assembled monolayer to control the lubrication characteristics and thermal stability

Key Words : Friction(마찰), Self-assembled monolayer(자기 조립 분자막), Stiction(응착), Surface group (표면 분자), Surface temperature treatment(표면 온도 처리)

1. 서론

미소 기계 요소에 있어서 부품의 운동시에 내구성 및 효율성을 감소 시키는 주요한 원인 중의 하나로 응착력(stiction)과 마찰력(friction)같은 표면력을 들 수 있다. 원하는 기간 동안 안정적인 동작을 위해서는 접촉면간에 발생하는 응착력과 마찰력을 줄임으로 인해서 마멸(wear)을 없애는 것이 가장 중요하다. 따라서, 응착, 마찰 그리고 마멸 등의 문제들을 해결하기 위해 표면에 윤활제를 사용하는 방법이 연구 되고 있는데, 최근 부각 되어지고 있는 것이 운동면 간을 self-assembled monolayer (SAM-자기 조립 분자막)로 coating 하여 윤활막으로 사용하는 것이다.⁽¹⁾

자기 조립 분자막은 그 구조를 3 부분으로 나눌 수 있는데, 먼저 활성도를 가진 head group은 고체 시료 표면에 화학적 흡착을 일으켜서 강한 결합을 일으키는 부분이고, 두번째 alkyl group은 SAM의 길이를 결정함과 동시에 상호간의 van der Waals 힘에 의해 구성되는 부분이다. 마지막으로 분자 끝에 달려있는 작용기로서 표면에 드러나는 부분인데 이러한 surface group에 따라 전체적인 SAM의 물리적

화학적 성질이 결정된다.

최근 SAM의 tribological 특성을 개선하기 위해 낮은 표면 에너지를 가지는 surface group을 통해 저마찰을 얻으려는 노력이 이루어지고 있는데, 특히 surface group인 CF₃와 CH₃를 이용한 비교 연구가 활발하게 진행되고 있다.^(2,3) 이들은 주로 AFM과 LFM을 통한 nano scale에서 surface group의 변화에 대한 마찰 특성에 관한 mechanism 규명을 연구하였다. 그러나, AFM tip과의 coating된 표면간에 작용하는 힘은 Gpa 단위로서 이 정도의 하중은 실제 미소 기계 요소에는 적합한 실험 환경이 될 수 없음과 동시에 미소기계 부품에서의 전형적인 접촉 면적도 수 마이크로 범위에서 일어남으로, tip과의 단일 요철의 접촉 개념을 적용하기에는 현실성이 떨어지는 문제가 발생된다.

따라서, 본 연구에서는 마이크로 영역에서의 자기 조립 분자막의 마찰 현상을 관찰하기 위해서 surface group이 CF₃인 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilane(CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂SiCl₃, FDTS) 용액과 CH₃인 Octadecyltrichlorosilane(CH₃(CH₂)₁₇SiCl₃, OTS) 용액을 이용하여 표면 조성(surface group)의 차이가 온도 변화에 따라 열적 안

정성에 미치는 영향을 확인하고, 마찰 및 응착에 미치는 역할을 실험을 통하여 분석하였다.

2. 실험

2.1 실험 시편

이번 실험에 사용된 FDTS SAM 과 OTS SAM의 Precursor 분자와 표면간의 반응에 의한 구조는 fig.1과 같다. Precursor 분자를 용액에 희석한 후, 산화막이 형성된 silicon 표면에 담그면, 용액내의 trichlorosilane head group이 silicon 표면의 hydroxyl group과 화학 반응하여 물분자 하나가 제거 되면서 조밀한 단분자막을 형성하는 원리이다.

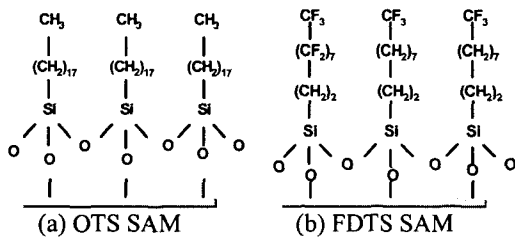


Fig. 1 Schematics of OTS and FDTS SAM structure

FDTS SAM은 silicon 모재를 H₂O₂에 담구어 표면에 산화막을 형성시킨 후 iso-octane에 희석된 FDTS 용액에 담그는 순서로 진행 하였다. FDTS는 대기중 수분에 민감하여 반응에 의한 bulk polymerization 현상을 막기 위해서 N₂ glove box내에서 진행 하였다.⁽⁴⁾ OTS SAM은 Hexadecane을 이용하여 희석한 후, Silicon substrate를 piranha용액 (H₂SO₄: H₂O₂=7:3)에 담근 후 표면에 산화막을 형성하여 SAM 용액에 담그는 방식을 사용하였다.⁽⁵⁾ 위와 같은 방식으로 제작된 SAM coated silicon은 열적 안정성을 확인하기 위해 각각 dry oven을 이용하여 100, 200, 300, 400℃의 조건에서 각각 10분간 표면 온도 처리를 실시하였다.

2.2 Characterization of SAM

표면 온도 처리된 시편의 SAM의 형성 여부의 판단을 위해 접촉각을 측정하였다. 각각의 시편에 5 μl의 증류수를 SAM coating 된 표면에 떨어뜨려 CCD camera로 측정하였다. 또한, 각 시편에서의 SAM coating 표면을 구성하고 있는 원소와 분자의 종류와 그 파피 유무를 분석하기 위하여 SIMS(secondary ion mass spectrometer)를 이용하여 표면 분석하였다. 측정 장비는 PHI 7200 TOF SIMS를 이용하였고 8kV의 Cs+ ion beam과 측정 size는 50 μm, 40 scan의 조건으로 분석하였다.

2.3 실험 장치

Micro scale에서의 마찰력의 측정을 위해 silicon cantilever와 반도체 스트레인 게이지를 이용한 micro-friction tester를 제작하였다. 종래의 aluminum cantilever의 변형에 의한 마찰력의 측정은 그 resolution의 한계가 수 백μN이었다. 이에 비해 약 150μm로 두께를 줄인 silicon cantilever를 적용할 경우 미소 변위에서 aluminum에 비해 silicon의 강한 탄성 회복 특성과 더불어 변형량도 최대화 할 수 있는 장점을 가지고 있다. 이렇게 제작된 cantilever의 friction resolution은 50μN으로서 micro scale에서의 마찰력 측정에 적당한 것으로 판단된다. 마찰력 측정을 위해 지름 3mm Si₃N₄ ball 을 사용하였으며, 적용 하중은 20mg (200μN)으로 하고, pin-on-reciprocator의 미끄럼 속도는 600μm/s로 설정하였다. 응착력 측정을 위한 조건으로 micro-friction tester를 이용하여 하중을 20mg으로 정하고 접촉상태에서의 정지 시간(soaking time)을 10분으로 설정하였다. Data acquisition시 sampling rate은 20,000Hz로 사용하였다.

3. 실험 결과

3.1 표면 온도 처리에 따른 접촉각 변화

접촉각을 통해 표면 온도 처리에 따른 SAM의 변화를 확인하였다. 각 시편에서 3곳의 측정값의 평균값을 이용하였다. 측정 결과 fig.2의 결과와 같이 FDTS SAM의 경우 400℃까지 온도 변화에 상관없이 접촉각의 변화가 거의 발생하지 않는 것을 확인할 수 있으며, 이에 비해 OTS SAM의 경우 200℃에서 감소되기 시작하여, 더 높은 온도에서는 40도 이하로 접촉각이 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

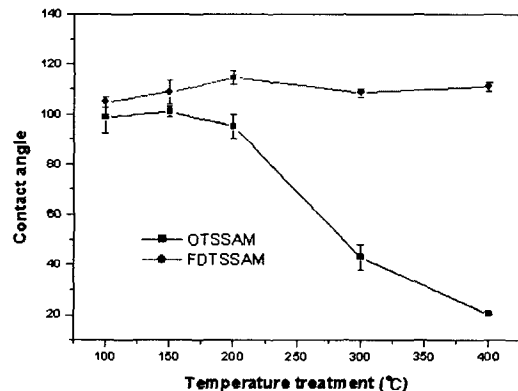


Fig. 2 Contact angle for OTS and FDTS according to surface temperature treatment

이러한 현상은 OTS의 hydrocarbon과 FDTS의 fluorocarbon의 원소간 결합력의 차이로 인한 이유로 판단된다. C-F간의 energy는 473 KJ/mol, C-H간의 energy는 414 KJ/mol로 알려져 있는데⁽⁶⁾, 고온의 대기중의 hydrocarbon은 수분과의 반응으로 인하여 dehydrogenation 현상으로 파괴되며, fluorocarbon의 경우 C-F간의 높은 결합 에너지로 인해 고온의 열에서도 안정성을 확보할 수 있는 것으로 사료된다. 따라서, FDTS SAM의 CF₃의 열적 안정성이 OTS SAM의 CH₃에 비해 우수한 것으로 판단할 수 있다.

3.2 SIMS(secondary ion mass spectroscopy) 분석 결과

SAM coating 표면 변화 여부를 확인하기 위하여 SIMS 분석을 실시하였다. OTS SAM의 분석 결과, 200 이상의 온도 처리 시편에서 mass가 100이상의 fragment일 경우 특정한 유기 silicon peak들이 두드러지게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이런 결과로 볼 때 OTS SAM의 사슬이 변형된 것으로 판단할 수 있다. 이에 비해 FDTS의 경우 400도까지 mass peak의 변화가 거의 없는 것으로 나타나며, 이러한 결과는 FDTS SAM의 경우 온도에 따른 SAM film의 변화가 크지 않은 것으로 판단된다.

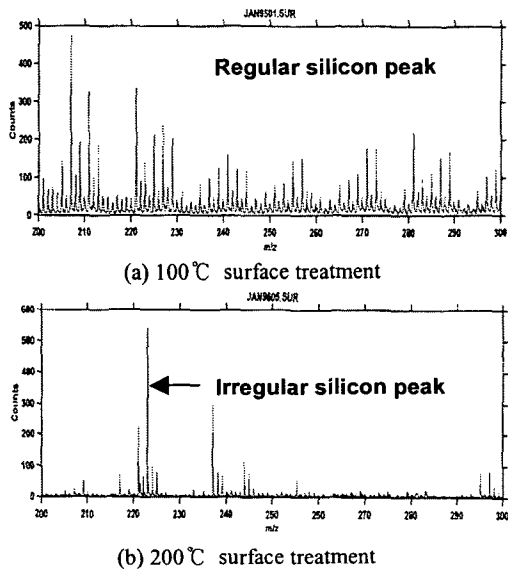


Fig. 3 SIMS data before after OTS SAM fracture

3.3 마찰력 및 응착력의 측정 결과

온도 변화에 의해 표면 처리된 각각의 시편을

이용하여 앞서 제시된 실험 조건으로 마찰력을 측정하였다. 파손 현상이 아닌 정상 상태에서의 마찰 계수만 고려하도록 하기 위해 미끄럼 시간을 500초로 진행하였다. Fig.4는 micro-tribo tester를 이용한 OTS 와 FDTS SAM 각각의 온도 처리 시편에 대한 마찰 계수의 측정 결과이다.

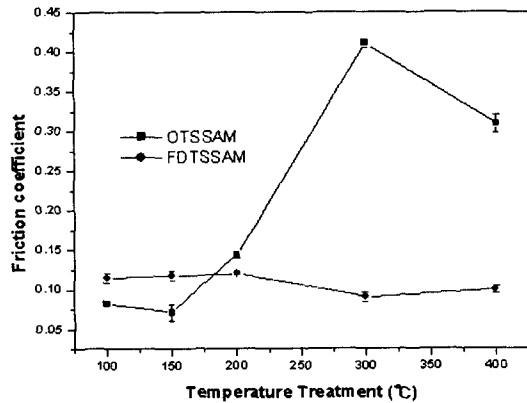


Fig. 4 Friction coefficient of FDTS & OTS SAM obtained using micro-tribo tester

OTS SAM film이 정상이라고 판단되는 경우 마찰계수가 약 0.07 내외 인 것으로 확인되었으며, 이에 비해 FDTS SAM은 0.11 내외로 나타남으로써, CH₃의 경우가 CF₃의 surface group에 비해 마찰계수가 더 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 200°C 이상의 고온에서는 OTS SAM의 마찰 계수 증가 현상이 확인되며 온도 상승에 의한 SAM의 파손을 마찰 계수를 통해 확인 할 수 있다.

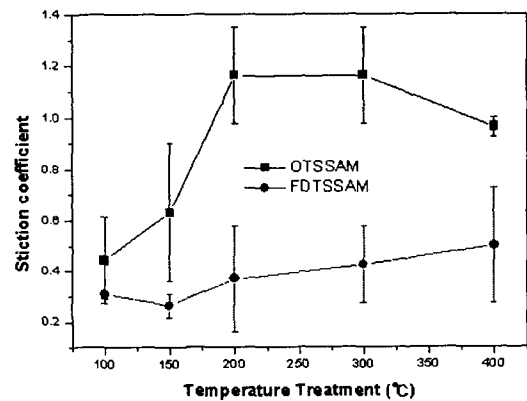


Fig. 5 Stiction data obtained using micro-tribo tester

응착력(stiction) 측정은 운동을 시작한 후 최초의 최대 마찰 계수로 정하여 측정하였다. 마찰력 측정에서와 유사한 형태로 OTS SAM의

경우 표면 온도 증가에 따른 응착 계수의 증가 현상을 확인할 수 있으며, FDTS SAM에서는 안정적인 응착력 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 표면 에너지가 낮고 소수성인 표면에서는 응착력 값이 작게 나타나는데, FDTS의 CF₃의 표면 에너지는 대략 6mJ/m²이며, OTS의 CH₃의 표면 에너지는 20mJ/m²으로 계산할 수 있는데, FDTS의 경우가 응착력 측정 시 더 작은 값을 가지는 것은 타당한 결과로 판단된다.

4. 고찰

실험을 통하여 마찰력이 응착력과 비례하는 형태와는 다른 형태의 결과를 얻을 수 있었다. 이에 대한 이론적 배경은 아래와 같이 설명될 수 있다.

응착력의 경우, 상대면 간의 운동을 시작하는 critical shear stress는 식(1)과 같이 표현될 수 있다.

$$S_c = \text{friction force/area} = F/A \approx \epsilon(2\gamma/d) \quad (1)$$

γ = typical surface energy,
 d = some lattice dimension

또한, 최종적인 응착력은 외력(L)으로 발생하는 힘과 더불어 결정된다[식(2)].

$$S = F/A = S_c + CL/A = S_c + CP \quad (2)$$

따라서, surface group이 CF₃와 CH₃를 가진 SAM에서 외부의 하중 및 환경 조건이 같다고 하면 응착력은 결국 표면 에너지로 결정이 되며, 실험의 결과와 비교하여 볼 때, 낮은 표면 에너지를 가지는 FDTS SAM의 경우가 응착력이 낮게 나오는 것은 타당한 결과일 것이다.

이와는 달리 상이한 surface group간의 마찰력의 차이는 접촉면 사이에 존재하는 분자 구조에 의한 현상으로 설명될 수 있다. Surface group의 CF₃는 그 분자의 단위 면적이 CH₃에 비해 약 40% 큰 것으로 알려져 있는데⁽⁸⁾, surface group이 CF₃인 경우가 밀집되어 있는 형태로 인하여 표면에서 자유롭게 움직이지 못하는 현상이 발생할 것이다. 따라서, 상대면의 운동시에 사슬의 변형 및 움직임으로 인한 energy의 발산이 원활 하지 못하게 되는데, 이런 현상으로 CF₃의 마찰력 증가 현상을 설명할 수 있다.

5. 결론

FDTS와 OTS SAM coating layer의 표면 온도 처리 결과 OTS SAM은 200 내외에서 파괴되는 것

을 접촉각과 SIMS data를 통해 확인 하였고, 그때의 마찰계수 및 응착 계수의 값이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 열적 안정성 측면에서는 FDTS SAM이 OTS SAM에 비해 유리하다는 것을 판단할 수 있다.

정상적인 SAM에서는 OTS SAM의 경우 마찰 계수가 약 0.07을 가지는 반면 FDTS SAM의 경우 0.11의 값으로 나타나, OTS SAM이 더 낮은 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 응착력 측면에서는 미소한 차이지만 FDTS SAM의 경우가 좀더 낮게 나오는 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 응착력은 FDTS SAM의 경우가 마찰력은 OTS SAM의 경우가 낮은 것으로 본 연구를 통해 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 지정 연세대학교 정보 저장기기 연구 센터(과제번호:2001-G0201)와 한국과학기술연구원(과제번호: 01HN-208)의 지원을 받아 수행한 연구 결과이며, 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Ulman, An introduction to ultrathin organic films, Academic Press, 1991
2. H. I. Kim, "Molecularly specific studies of the frictional properties of monolayer films: a systematic comparison of CF₃-, (CH₃)₂CH-, and CH₃-terminated films", Langmuir, 15, pp.3179-2185, 1999
3. Y. F. Miura, "Wettability of self-assembled monolayers generated from CF₃-terminated alkanethiols on gold", Langmuir, 14, pp.5821-5825, 1998
4. U. Srinivasan, "Self-assembled fluorocarbon films for enhanced stiction reduction", IEEE, pp.1399-1402, 1997
5. D. E. Kim, "Investigation of the tribological behavior of octadecyltrichlorosilane deposited on silicon", Wear, 251, pp.1169-1176, 2001
6. Z. Zhao, "Tribological performance of PFPE and X-1P lubricants at head-disk interface", Tribology letters, Vol.6, pp.129-139, 1999
7. M. L. Gee, "Liquid to solidlike transitions of molecularly thin films under shear", J. of chemical physics, Vol.93, pp.1895-1906, 1990
8. H. I. Kim, "Systematic studies of the frictional properties of fluorinated monolayers with atomic force microscopy: Comparison of CF₃- and CH₃-Terminated Films", Langmuir, 13, pp.7192-7196, 1997