

혼합 자기 조립 단분자막의 마이크로/나노 응착 및 마찰 특성

오현진 · 윤의성[†] · 한흥구 · 공호성 · 장경영*

한국과학기술연구원 트라이볼로지연구소
*한양대학교 기계공학부

Micro/Nano Adhesion and Friction Properties of Mixed Self-assembled Monolayer

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

Tribology Research Center, KIST

*School of Mechanical Engineering, Hanyang University

Abstract – Micro/nano adhesion and friction properties of mixed self-assembled monolayer (SAM) with different chain length for MEMS application were experimentally studied. Many kinds of SAM having different spacer chains(C6, C10 and C18) and their mixtures (1:1) were deposited onto Si-wafer, 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 under micro scale applied load were measured using ball-on-flat type micro-tribotester. Surface roughness and water contact angles were measured with SPM (scanning probe microscope) and contact anglemeter. Results showed that water contact angles of mixed SAMs were similar to those of pure SAMs. The morphology of coating surface was roughened as mixing of SAM. Nano adhesion and nano friction decreased as increasing of the spacer chain length and mixing of SAM. Micro friction was decreased as increasing of the spacer chain length, but micro friction of mixed SAM showed the value between pure SAMs. Nano adhesion and friction mechanism of mixed SAM was proposed in a view of stiffness of spacer chain modified chemically and topographically.

Key words – self-assembled monolayer (SAM), micro, nano, adhesion, friction, tribology, SPM, AFM.

1. 서 론

MEMS 기술이 발달함에 따라 이러한 제작기술을 이용하여 미소 기계 시스템을 제작하려는 연구가 많이 수행되고 있다. MEMS 부품들은 구동력이 작으며 부피에 비해 높은 표면적을 가지고 있기 때문에, 마이크로 드라이브(micro-drive)에서의 고착(stiction)[1], 마이크로 엔진(micro-engine)의 고착 및 마모[2] 등과 같이 미세 기계부품에서 상대 운동시 응착 및 마찰 문제가 심각하게 발생하게 된다. 따라서 MEMS를 이용한 부품의 소형화, 고집적화를 위해서는 이러한 마찰, 마모 및 고착 문제를 해결해야만 한다. 일반적인 기계에서

는 유체 윤활제가 실용적이지만 미소기계에서는 일반적인 유체 윤활제의 적용이 불가능하기 때문에 이를 해결하기 위한 연구가 많이 요구되고 있다. 높은 표면 장력에 의해 두 표면이 고착되는 것을 방지하기 위해서는 표면 처리를 통하여 낮은 표면 에너지를 갖게 하여야 하며, 동시에 마찰력을 감소시켜 내구성을 증가시켜야한다. 나노 스케일에서의 트라이볼로지적 문제들을 여러 시각에서 연구하려는 시도들이 세계적으로 진행되고 있다.

나노 스케일에서의 트라이볼로지적 문제를 해결하기 위하여 현재 화학적으로 표면을 변화시키는 방법과 물리적으로 접촉 표면의 형상을 변화시키는 방법의 두 분야로 연구되어지고 있다. 첫 번째 방법으로는 표면을 화학적인 방법에 의해 변화시킴으로써 표면에너지를

[†]주저자 · 책임저자 : esyoon@kist.re.kr

를 감소시켜 나노 응착, 마찰 및 마모를 줄이려는 방법으로 자기 조립 단분자막 (self-assembled monolayer, SAM)[3-7], DLC(diamond-like carbon)[8] 및 폴리머 코팅(polymer coating)[9] 등의 박막이 연구되어지고 있다. 두 번째 방법으로는 접촉표면의 형상을 마이크로/나노 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.

최근 SAM 코팅에 관한 연구는 Maboudian[12]에 의하여 많이 수행되어졌는데, 실리콘표면 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. 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 화학적, 물리적으로 동시에 변화시켜 마이크로/나노 응착 및 마찰 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 하였다. 첫째, 우수한 소수성 표면 특성을 나타내며 단일 분자층을 표면에 생성시키기 때문에 피막 형성 시 MEMS 요소의 부피를 크게 변화시키지 않고 원하는 표면 특성을 얻을 수 있다는 장점을 가진 SAM을 Si-wafer (100) 위에 코팅하여 표면을 화학적으로 변화시키고자 하였으며, 둘째, 동일한 화학적 특성을 가지며 체인 길이만 다른 코팅 용액을 일정한 비율로 혼합하여 Si-wafer 위에 코팅함으로써 표면의 형상을 물리적으로 변화시키고자 하였다. 즉, 표면을 화학적, 물리적으로 변화시켜 소수성화를 극대화 시키고자 하였으며, 나노/마이크로 스케일의 응착력 및 마찰력 시험을 통하여 고찰하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2-1. 실험 장치 및 방법

본 연구에서는 체인 길이가 다른 자기조립단분자막

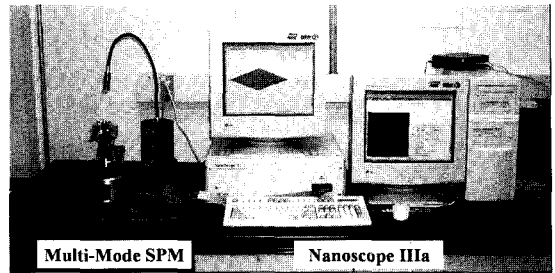
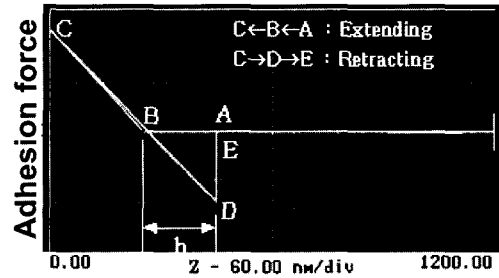
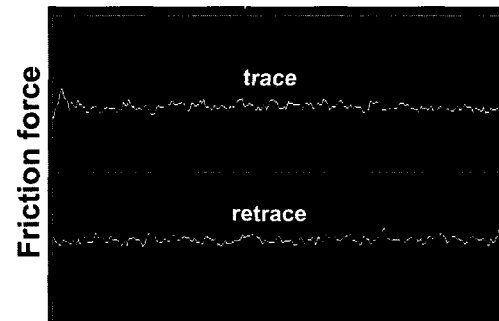


Fig. 1. A view of scanning probe microscope (nano tribotester).



(a)



(b)

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

의 나노트라이볼로지 특성을 조사하여 실험하고자, Digital Instrument사의 멀티모드 SPM(Multimode SPM, NanoScope IIIa)을 실험장치로 사용하였으며, Fig. 1에 보여주고 있다. 탭핑모드(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[13-14], 미소 마찰력은 Fig. 2(b)에서와 같이 접촉 모드 LFM(lateral force microscope)으로 scope mode의 trace-retrace를 이용하여 측정하였다[15]. 표면형상

측정에 사용된 팁은 300 kHz의 공진주파수를 갖는 팁 반경이 10 nm 미만인 Si Tip(Veeco, OTESPA)을 사용하였고, 응착력과 마찰력을 측정하기 위해 스프링 상수가 0.58 N/m이고 팁 반경이 평균 15 nm인 oxide sharpened Si₃N₄팁(Veeco, NPS)을 사용하였다.

표면형상 측정은 탭핑모드 팁을 사용하여 2 μm/s의 팁 속도로 1 μm × 1 μm의 영역을 3번 이상 측정하여 표면 평균 거칠기(R_a)값을 구하였다. 나노 스케일 응착력은 힘-변위 선도(force-displacement curve)를 이용하여 SPM팁과 시편간의 pull-off force를 측정하였으며, 위치를 바꾸며 20번 측정하여 결과를 평균하였다. 나노 스케일 마찰력은 LFM mode에서 수직 하중을 약 40 nN 부가하고 캔틸레버의 길이 방향과 수직인 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 마이크로 스케일의 마찰력은 자체 제작한 왕복동 형식의 마이크로 마찰 실험 장치를 사용하였다. 실험 장치는 Fig. 3에 그 모습을 보여주고 있다. 마찰 실험에 사용된 볼은 직경이 2 mm인 Si₃N₄ 볼로 SPM 팁과 같은 재질을 사용하였다. 본 실험조건은 수직하중이 4000 μN, 왕복 행정이 3 mm, 속도가 3 mm/s로 하였으며, 3회 이상 실험하여 그 결과를 평균하였다.

모든 실험은 실내 온도 25 ± 1°C, 상대 습도 45 ± 5%이며 class 1000인 항온 항습실에서 수행하였다.

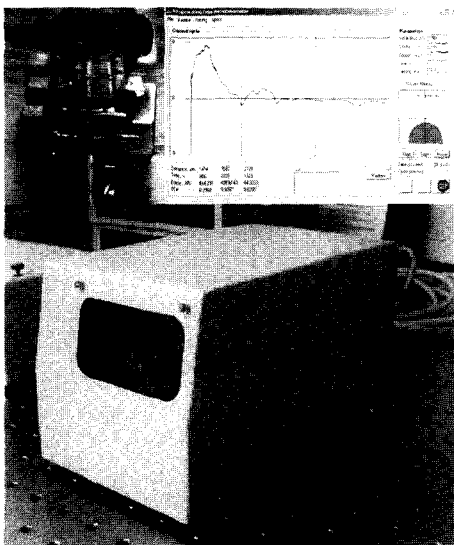


Fig. 3. A view of reciprocation type micro tribotester.

2-2. 시편

본 실험에 사용된 시편은 10 × 10(mm²) 크기의 Si-wafer(100) 위에 체인 길이가 다른 자기 조립 단분자층(SAM)을 코팅하였다. SAM의 코팅은 먼저 Si-wafer를 세척 후 피라나 용액(H₂SO₄:H₂O₂=7:3)에 넣어 80°C의 온도로 30분간 유지시켜 순수 산화층을 형성시켰다. 시편을 DI Water, 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol) 및 클로로포름(Chloroform)에 순차적으로 클리닝하여 웨이퍼 표면에 존재하는 피라나 용액을 깨끗이 제거한 후, 톨루엔(Toluene, Sigma-Aldrich) 용액에 2 mM로 희석한 SAM 용액으로 dipping 방법에 의해 SAM 코팅을 하였다. SAM 코팅시 수분에 의한 영향을 최소화하기 위해 수분이 제거된 글로브박스 내에서 SAM 코팅 및 코팅 후 클리닝 과정을 수행하였다. 체인길이가 다른 시편을 제작하기 위하여 Carbon 체인의 길이가 6개, 10개, 18개인 HTS(hexyltrichlorosilane, CH₃(CH₂)₅SiCl₃), DTS (decyltrichlorosilane, CH₃(CH₂)₉SiCl₃), OTS (octadecyltrichlorosilane, CH₃(CH₂)₁₇SiCl₃) 용액을 사용하여 코팅을 하였다. 또한 표면 형상 변화 효과를 얻기 위하여 각각의 용액을 일정 부피 비율로 서로 섞은 용액을 사용하여 코팅하였다.

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

3. 실험 결과

Fig. 4는 체인 길이가 각각 6, 10, 18개를 갖는 자기조립단분자막인 HTS, DTS와 OTS SAM의 표면 형상을 1 μm × 1 μm의 크기로 측정한 2D 이미지를 보여주고 있다. 또한 Fig. 4에서 시편에 대한 표면 거칠기(R_a)의 크기는 DTS SAM인 경우 0.09 nm, HTS SAM인 경우 0.15 nm로, Si-wafer의 표면 거칠기가 보다 약간 큼을 알 수 있었다.

Fig. 5는 체인 길이(HTS, DTS, OTS)에 따른 SAM 시편에 대한 수분 접촉각과 표면 거칠기(R_a)를 보여주고 있다. SAM 코팅을 하지 않은 순수한 Si-wafer(100)의 수분 접촉각이 최대 40° 정도 임에 반해 위의 세 종류 시편 모두 수분 접촉각이 102.9°~103.4°인 소수성화된 표면으로 변화하였음을 알 수 있었다.

Fig. 6(a)는 체인 길이가 다른 SAM 용액(HTS, DTS, OTS)으로 코팅한 시편의 나노스케일 응착력 및 마찰력을 보여주고 있다. 체인이 가장 긴 OTS SAM

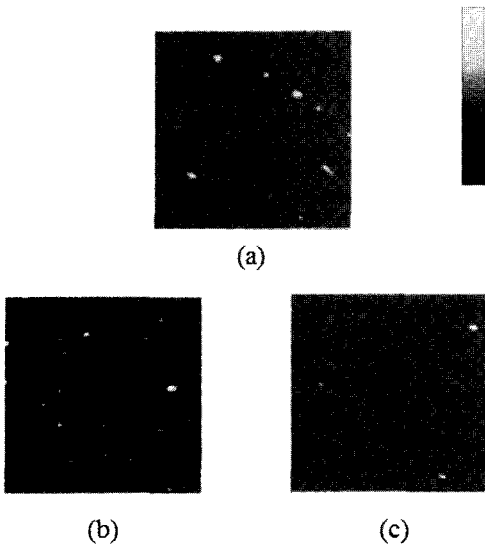


Fig. 4. 2D topography of the SAM samples of (a) HTS SAM, (b) DTS SAM and (c) OTS SAM.

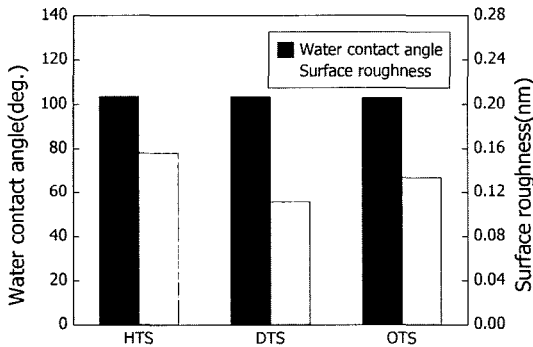


Fig. 5. Water contact angle and surface roughness of SAM specimens with the chain length.

시편이 상대적으로 체인길이가 짧은 2종류의 시편 (HTS, DTS)보다 낮은 나노 마찰력과 응착력을 나타내고 있다. 나노 응착력에서는 체인 길이 변화에 따른 영향이 확실하게 나타나지 않았으나, 나노 마찰력에서는 체인 길이 증가에 따라 감소함을 알 수 있었다. 이는 자기조립분자막의 체인이 응착 및 마찰시 stiffness로서 작용하여[16], 긴 체인에서는 stiffness가 작고 짧은 체인에서는 stiffness가 커서, 체인의 길이 증가에 따라 마찰력이 감소한 결과로 생각된다. Fig. 6(b)는 같은 시편을 왕복동 마이크로 마찰 시험기를 사용하여 시험한 마찰 특성을 보여주고 있다. 체인 길이가 증가함에 따라 마찰계수가 0.23(HTS)에서 0.09(OTS)로 감소함을 확인할 수가 있었다. 마찰계수에 있어서는 나

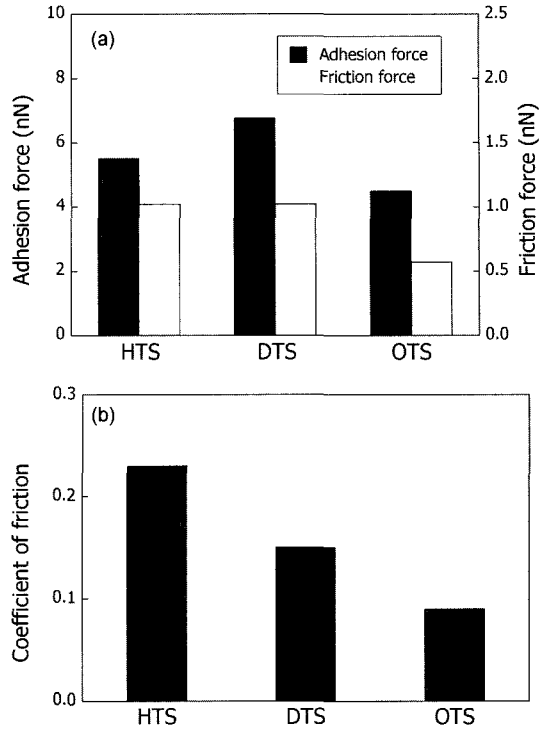


Fig. 6. (a) Nano adhesion forces and nano friction forces and (b) micro friction coefficient of SAM samples.

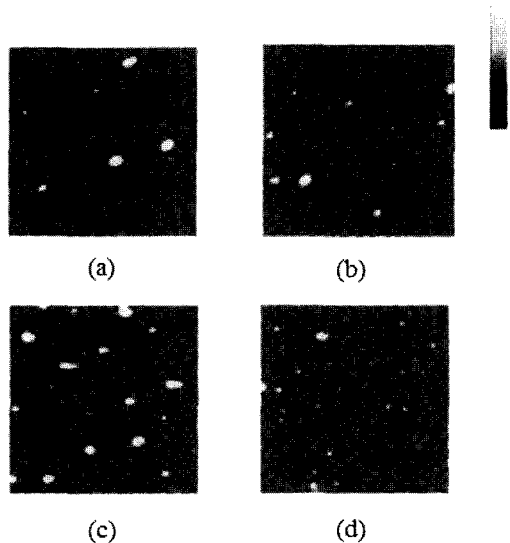


Fig. 7. 2D topography of the mixed SAM samples, (a) HTS+DTS, (b) HTS+OTS, (c) DTS+OTS and (d) HTS+DTS+OTS.

노 스케일에서의와 마이크로 스케일에서 모두 체인 길이가 길어짐에 따라 감소함을 알 수 있었다. 이는 나노

스케일의 경우에서와 같이 자기조립분자막의 체인이 마찰시 stiffness로서 작용하여 체인의 길이 증가에 따라 마찰력이 감소한 결과로 생각된다.

Fig. 7은 길이가 다른 실란계열 SAM 용액(HTS, DTS, OTS)을 동일한 부피비로 혼합한 후 Si-wafer (100) 위에 코팅한 표면의 형상을 보여주고 있다. 특히, 시편 (d)는 체인이 6개, 10개, 18개인 HTS, DTS, OTS 세 용액을 동일한 부피비로 혼합하여 코팅한 시편이다. 4개의 시편 모두 Si-wafer 표면에 SAM을 코팅하여 표면을 화학적으로 변화를 주는 동시에, 이들의 SAM 용액을 섞어서 코팅하여 줌으로서 체인 길이가 다른 분자들이 섞여서 코팅됨으로써 표면 거칠기 등 표면을 물리적으로 변화시키려고 하였다. Fig. 7의 2D 이미지에서는 그 변화를 확실히 구별하기 어려웠으나 Fig. 5와 Fig. 8의 결과를 비교하여 보면 표면 거칠기가 증가하였음을 알 수 있다. 즉, 체인 길이가 다른 SAM 용액을 섞어 코팅함으로써 표면의 형상을 거칠게 할 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 7 (a)~(d) 시편의 수분 접촉각은 Fig. 8에서와 같이 103.2°, 101.4°, 104.3°, 101.9°로 혼합에 의한 효과는 크게 볼 수 없었다. 체인 길이가 가장 긴 OTS와 DTS를 혼합한 시편 (c)의 표면 거칠기 및 수분접촉각이 시편 가운데서 가장 크게 나타났으며, OTS를 섞은 시편의 표면 거칠기가 모두 크게 나타났다.

Fig. 9(a)는 mixed SAM 코팅 시편에 대한 나노 응착력과 마찰력을 나타내고 있다. Fig. 6(a)의 혼합하지 않은 SAM 시편과 비교하여 보면 mixed SAM 시편의 경우가 혼합되지 않은 SAM보다 나노 스케일의 응착력과 마찰력이 감소하였으며 DTS와 OTS를 혼합한 경우가 가장 낮은 응착력과 마찰력을 나타내었다. 즉, 상대적으로 긴 체인을 가지는 용액을 혼합하였을

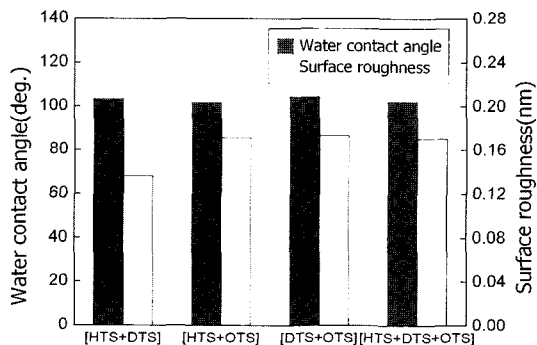


Fig. 8. Water contact angle and surface roughness of mixed SAM specimens

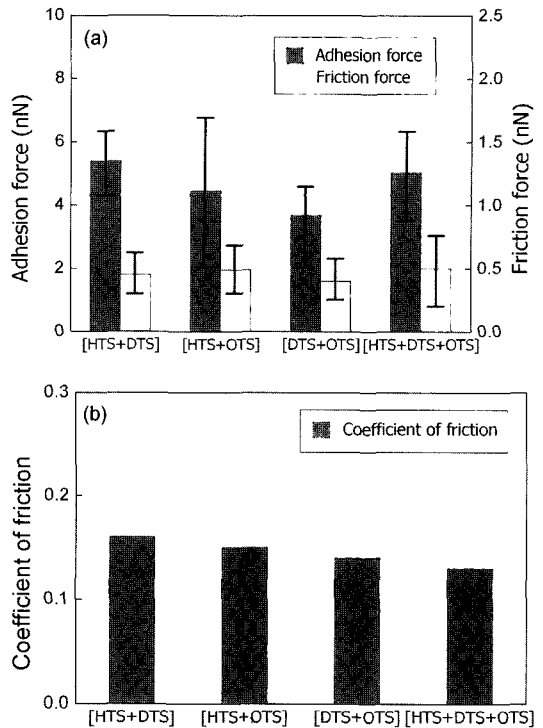


Fig. 9. (a) Nano adhesion forces and nano friction forces and (b) micro friction coefficient of mixed SAM samples.

경우 표면 거칠기와 수분 접촉각이 커지는 경향을 나타내며, 나노 응착력과 마찰력이 감소함을 알 수 있었다. 이는 mixed SAM이 체인 길이가 다른 종류의 분자들이 섞여서 코팅되어 동일 분자들간의 간격이 커져서 표면이 거칠어지며, 체인 길이가 다른 종류의 분자들의 섞임으로 인해 동일 분자들간의 간격의 증가하여 체인의 stiffness가 감소되어 나노 응착력과 마찰력이 감소되었다고 생각된다. Fig. 9(b)는 마이크로 왕복동 마찰 실험기를 사용하여 마찰 시험을 한 결과이다. 혼합한 SAM 시편의 마찰계수는 Fig. 9(a)의 시편인 경우 0.16, Fig. 9(b)~(d)의 경우 0.15, 0.14, 0.13으로, Fig. 6(b)의 혼합하지 않은 SAM 시편의 마찰 계수 (0.23, 0.15, 0.09) 사이에 존재함을 알 수 있었다. 이는 마이크로 스케일의 경우 텅과 mixed SAM 시편 표면의 접촉시 나노 스케일보다 하중이 커서, 체인 길이가 다른 종류의 분자들이 섞여 동일 분자들간의 간격의 증가로 인한 체인의 stiffness 감소 효과 보다, 짧은 체인 끝단에 텅이 접촉되어 긴 체인과 짧은 체인 자체의 응착 및 마찰 특성에 의해 나타난 결과로 생각된다.

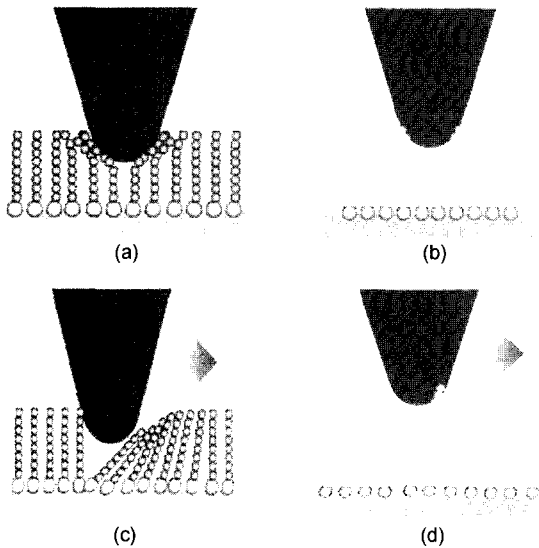


Fig. 10. Micro/nano adhesion and friction mechanism of SAM with different chain length; (a) adhesion of short chain, (b) adhesion of long chain, (c) friction of short chain and (d) friction of long chain.

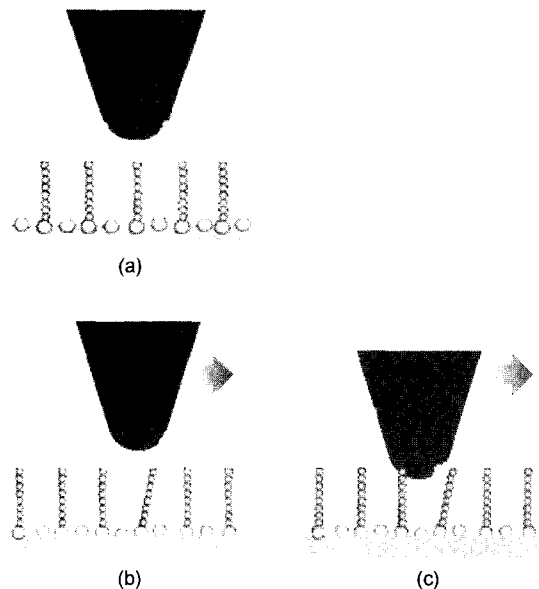


Fig. 11. Micro/nano adhesion and friction mechanism of mixed SAM; (a) nano adhesion, (b) nano friction and (c) micro friction.

이상의 결과들로부터 체인 길이 변화에 따른 나노 응착 및 마찰 메커니즘을 도식화하여 설명하면 Fig. 10과 같다. 그림에서와 같이 팁과 SAM 표면이 접촉 시 SAM의 체인들이 표면의 stiffness로 작용하며, 길

이가 짧은 체인이 긴 체인보다 쉽게 변형되지 않으므로 길이가 짧은 체인의 stiffness가 크게 되어 응착력 및 마찰력이 크게 되며, 따라서 긴 체인의 응착력 및 마찰력은 작아지게 된다. Mixed SAM의 경우는 Fig. 11(a), (b)에서와 같이 동일 종류의 분자들 간의 간격이 커져서 코팅층의 stiffness가 혼합되지 않은 SAM의 stiffness보다 작아지게 되며, 이로 인하여 응착력 및 마찰력이 감소되어 진다.

마이크로 스케일의 마찰력은 체인 길이 변화에 따라서는 하중이 증가하여도 나노 응착 및 마찰 메커니즘과 같으나(Fig. 10 참조), mixed SAM의 경우는 Fig. 11(c)에서와 같이 하중이 나노 스케일보다 커서 팁이 체인의 길이가 긴 분자막 보다도 체인의 길이가 짧은 분자막 위에서 작용하므로 두 종류의 분자막 특성 모두에 의해 마찰력이 지배를 받게 된다.

4. 결 론

혼합 자기조립 단분자막의 마이크로/나노 응착 및 마찰 특성에 대하여 이상의 시험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 체인 길이 변화에 따라서는 체인 길이가 가장 긴 OTS SAM 시편에서 가장 높은 수분접촉각과 가장 낮은 마이크로/나노 마찰력과 응착력을 나타내었다.

(2) SAM를 혼합함으로써 표면 거칠기가 증가하였으며, 나노 응착력 및 마찰력이 감소하였다. 마이크로 마찰력은 혼합하지 않은 시편 사이의 값을 보여주었다.

(3) 제안된 마이크로/나노 응착 및 마찰 메커니즘으로부터 SAM의 분자층이 박막의 stiffness로 작용하며, 체인 길이가 길어짐에 따라 stiffness가 감소하고 SAM의 혼합에 의해 stiffness가 감소하여 마이크로/나노 응착 및 마찰 특성에 영향을 미침을 알 수 있었다.

후 기

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

참고 문헌

1. 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.
2. 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.
 3. Maboudian, R., Ashurst, W.R. and Carraro, C., "Self-assembled monolayers as anti-stiction coatings for MEMS," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 82, pp. 219-223, 2000.
 4. Maboudian, R., "Surface processes in MEMS technology," *Surface Science Reports*, Vol. 30, pp. 207-269, 1998.
 5. 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.
 6. Kluth, G.J., Sander, M., Sung, M.M. and Maboudian, R., "Study of the desorption mechanism of alkylsiloxane self-assembled monolayers through iso-topic labeling and high resolution electron energy-loss spectroscopy experiments," *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 16, No. 3, pp. 932-936, 1998.
 7. 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, on the Si(100) Surface," *Langmuir*, Vol. 13, pp. 6491-6496, 1997.
 8. Kato, K., Koide, H. and Umehara, N., "Micro-Wear Properties of Carbon Nitride Coatings," *Wear*, Vol. 238, pp. 40-44, 2000.
 9. 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.
 10. 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.
 11. 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*, vol. 15 (1), pp. 1-20, 1997.
 13. 윤의성, 박지현, 양승호, 공호성, "SPM을 이용한 접촉조건 변화에 따른 미소응착 특성 연구," 한국윤활학회지, 제17권, 제3호, pp. 191-197, 2001.
 14. 윤의성, 박지현, 양승호, 한홍구, 공호성, "OTS SAM의 미소응착 특성에 관한 실험적 연구," 한국윤활학회지, 제17권, 제4호, pp. 276-282, 2001.
 15. 윤의성, 박지현, 양승호, 공호성, 장경영, "IBAD로 표면개질된 실리콘 표면의 나노 트라이볼로지적 특성," 한국윤활학회지, 제18권, 1호, pp. 1-8, 2002.
 16. Liu, H. and Bhushan, B., "Investigation of nanotribological properties of self-assembled monolayers with alkyl and biphenyl spacer chains," *Ultramicroscopy*, Vol. 91, Issues 1-4, May, pp. 185-202, 2002.