

SAM 코팅층의 미소마찰거동에 관한 연구

Frictional Behavior of SAM Coated Silicon

차금환(연세대학교 대학원)· 김대은(연세대학교 기계공학과)

Kum-Hwan Cha(Graduate school of Yonsei Univ.), Dae-Eun Kim(Yonsei Univ.)

Abstract

Stiction is an undesirable phenomenon that can be encountered often in Micro-Electro Mechanical Systems (MEMS) applications. In order to minimize this effect, Self-Assembled Monolayers (SAM) are commonly used. In this work the frictional characteristics of SAM are investigated using both micro-tribotester and SPM. It was found that the performance of SAM is quite sensitive to coating condition. The experimental results show promise for SAM to be used in sliding applications of microsystems.

Key Words : contact angle, microtribology, octadecyltrichlorosilane, SAM, SPM

1 서 론

유기박막(Organic film)은 유기분자들이 원자/분자간의 상호작용에 의하여 조직적으로 배열된 구조로 이루어져 있으며 구성분자들의 기능적인 특성과 종류에 따라 다양한 기능을 갖는다[1-3]. 유기박막은 광 미세가공 기술과 SPM(Scanning Probe Microscope)을 이용하여 반도체 제조공정에서 현재 한계로 여겨지는 0.18 μm 의 선 폭보다 작은 초 미세패턴을 제작할 수 있으며 접촉하는 두 물체사이의 마찰마찰을 저감시킬 수 있는 윤활제로 사용되기도 하였다[4-6]. 이러한 유기박막은 사용되는 유기물의 종류 및 코팅방법에 따라 LB(Langmuir-blodget) 박막과 SAM(Self-Assembled Monolayer)으로 나눌 수 있다. LB

박막은 모재와의 결합이 물리적인 Van der Waals 힘에 의해 이루어지므로 응착력이 작고 코팅하려는 모재의 형상이 비교적 단순해야 한다는 제한이 있다. 한편 SAM은 모재와의 결합이 화학적인 반응에 의해서 형성되므로 모재와의 결합력이 우수하고 표면에너지가 낮으며 소수성(Hydrophobicity)을 나타내므로 수분에 의한 모세관력(Capillary force)이 매우 작은 장점을 가지고 있다[7]. 이러한 특징을 이용하여 부피에 비해 접촉면적이 크게 형성되는 MEMS(Micro-Electro Mechanical systems) 부품의 제작 및 작동 시에 발생하는 접촉면간의 stiction 문제해결을 위해 SAM이 적용되기도 하였다[8-9]. 미소부품에서 stiction에 영향을 미치는 많은 요소 중 응착력은 미소부품의 작동을 방해하여 제품을 파손시키게 된다

그러나 기존에는 나노 수준의 응착력을 단순히 측정하는 수준으로서 응착력이 거시적/미시적 마찰현상에 미치는 영향에 대한 기본적인 이해가 부족한 실정이다. 그리하여 본 연구에서는 대표적인 유기박막인 OTS (Octadecyltrichlorosilane) 에 대하여 코팅시간에 따라 응착력이 lateral force와 macro-friction에 미치는 영향을 분석하고 다양한 연금속 코팅된 실리콘웨이퍼와 비교를 통해 OTS 코팅의 전체적인 마찰특성을 파악하고자 한다.

2 실험방법

2.1 실험장치

본 실험에서는 SAM과 여러 연금속 코팅시편의 응착력을 구하기 위해 PSI의 SPM (Autoprobe M5)을 이용하였다. 나노수준의 응착력(Adhesion)은 일반 대기상태에서 SPM의 Force-Distance 곡선을 이용하여 측정하였다. 일반 대기에서 응착력과 lateral force는 온도와 습도에 민감하므로 동일한 팁과 동일한 환경에서 측정하였다. 또한 거시적인 마찰특성을 파악하기 위해 Fig. 1과 같은 왕복식 마찰시험기를 이용하였다.

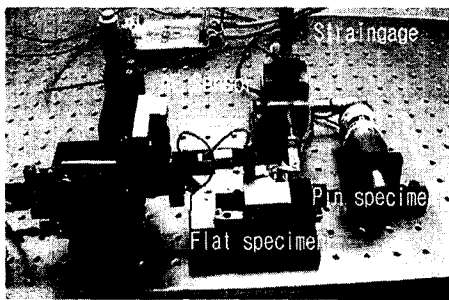


Fig. 1 Experimental setup

수직하중은 loadbeam의 변위를 일정하게 유지하는 방식으로 부가하였으며 하드디스크의

슬라이더에 핀을 고정하는 방식으로 디스크 부분의 수평오차에 의한 하중변동을 최소화하였다. 핀 시편과 디스크 시편간의 접촉운동은 양방향으로 진행되며 핀의 1회 왕복 미끄럼거리는 8mm이다. 접촉부에서 발생하는 마찰력은 앰프를 통해 증폭되고 A/D board를 통하여 컴퓨터로 저장된다.

2.2 실험시편 및 조건

본 실험에서는 OTS의 tribological 특성을 파악하기 위해 OTS 코팅시편과 gold, Al, Sn이 코팅된 실리콘웨이퍼를 이용하였다. OTS 코팅은 실리콘웨이퍼를 헥산, 이소프로필 알코올과 증류수, piranha 용액(황산:과산화수소=7:3), 이소프로필 알코올, 증류수의 순서로 유기물질이 제거되도록 초음파 세척한 후 OTS 용액(95%)을 1/1000로 희석한 용액에 담그는 방법을 이용하였다. OTS 코팅층이 형성되는 과정을 파악하기 위해 코팅시간을 10초에서 50시간까지 변화시켰다. OTS는 하나의 분자층만이 표면과 화학결합을 통해 형성되므로 코팅두께는 약 2-3nm로 알려져 왔다[10]. 또한 OTS 코팅은 표면에너지가 낮고 표면이 소수성을 나타내므로 코팅된 정도를 확인하기 위해 물방울을 표면에 떨어뜨려 표면과의 접촉각(contact angle)을 측정하는 방법을 이용하였다. 이외의 Sn, Al, gold 등의 연금속은 순도 99.9%의 재료를 Si 위에 두께가 100nm 이상 되도록 진공 증착하여 실험하였다.

나노수준의 미소 응착력은 Fig. 2와 같이 SPM의 Force Distance 곡선에서 최대 값으로 선정하였으며 SAM과 여러 가지 연금속 재료가 코팅된 실리콘웨이퍼에 대하여 동일환경에서 측정이 이루어지도록 하였다. 또한 OTS 및 연금속 코팅층의 거시적인 마찰특성을 파악하기 위해 왕복식 마찰실험을 수행하였다. 디스크

크 시편의 미끄럼 속도는 1mm/sec 였으며 미끄럼 거리는 2.4m이고 작용하중은 5gf로 설정하였다. 상대시편은 1/16 inch 베어링용 볼(STB2)을 사용하였으며 전체적인 실험은 상온(20±2℃), 상습(30±5%)상태에서 수행되었다.

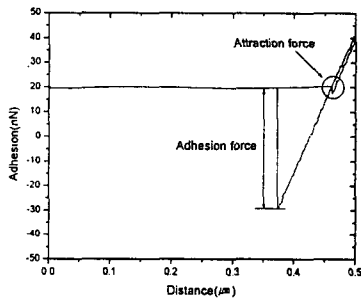


Fig. 2 Adhesion force measurement using SPM

3 결과 및 고찰

3.1 OTS와 코팅된 연금속의 응착력 비교

본 실험에서는 응착력이 lateral force 및 거시적 마찰력에 미치는 영향을 파악하기 위해 24시간 코팅된 OTS 와 진공증착된 Sn, Al, Au 에 대하여 응착력과 Macro-friction을 측정하였다. 측정은 평균 5번씩 수행하여 평균 및 표준편차를 Fig. 3에 나타내었다.

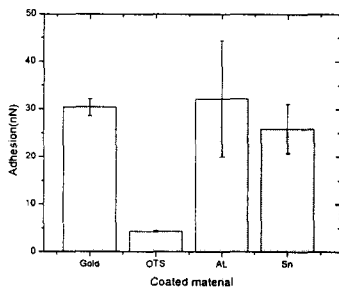


Fig. 3 Adhesion force of various coated material

OTS 코팅은 다른 연금속 코팅에 비해 응착력이 매우 낮게 나타났으며 이러한 나노수준의 응착력이 lateral force 및 거시적 마찰계수에 미치는 영향을 파악하였다. Fig. 4에서 코팅재료에 따른 lateral force와 macro friction을 나타내었다. 전체적으로 응착력이 작은 OTS 코팅의 경우 lateral force 및 마찰계수가 작은 것으로 보아 나노수준의 응착력과 미시적/거시적 마찰특성이 밀접한 관계가 있음을 확인하였다.

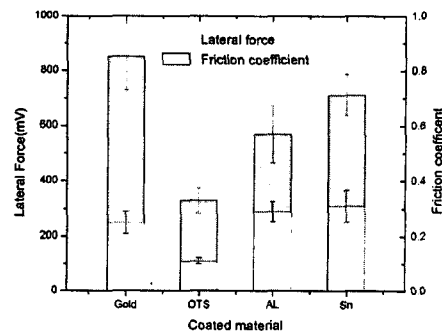


Fig. 4 Macro-friction coefficient and lateral force of various materials

3.2 코팅시간에 따른 OTS 코팅의 특성

본 연구에서는 실리콘웨이퍼를 모재로 하여 코팅시간을 10초에서 50 시간으로 변화시키면서 시간에 따른 응착력, 접촉각, 미시적/거시적 마찰특성을 파악하였다. Fig. 5에 코팅시간에 따른 접촉각 및 응착력을 나타내었다. 코팅하지 않은 실리콘웨이퍼 표면은 친수성을 보여 접촉각이 약 20°정도로 매우 작지만 코팅시간에 증가함에 따라 OTS 분자층이 표면에 형성되어 소수성을 띄게 됨으로 접촉각이 증가한다. 또한 표면과 SPM 탐침간의 adhesion을 측정해 보면 코팅시간에 따라 표면에 OTS 분자층이 형성되어 점차 감소하는 것을 알 수

있다. 이처럼 접촉각 및 adhesion을 기준으로 판단하면 이 값들이 안정화 되는 약 10시간이 지난 후에 OTS 분자층이 표면에 완전히 형성된다고 판단된다.

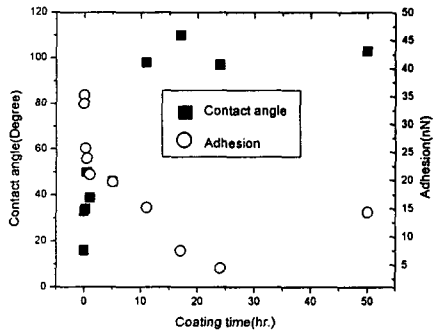


Fig. 5 Contact angle and adhesion with respect to coating time

표면에 OTS 분자층이 형성됨에 따라 나노 수준의 lateral force와 macro-friction의 변화를 살펴보면 Fig. 6과 같다. Lateral force는 코팅시간이 증가함에 따라 adhesion의 경우와 유사하게 서서히 감소하여 약 10시간 이후에는 안정적인 값을 갖는다. 시편간에 작용하는 수직하중이 8.8 nN으로 매우 작고 마멸입자의 영향도 거의 없으므로 나노수준에서 마찰에 가장 큰 영향을 주는 요인은 adhesion이 되며 이로 인해 lateral force와 adhesion은 유사한 경향을 나타내는 것이라고 판단된다. 한편 macro-friction의 경우 코팅초기부터 급격한 마찰계수의 감소를 보여 1시간 이후에는 매우 작고 안정적인 마찰계수를 갖는 것을 알 수 있다. 이는 macro-friction 실험시에 Fig. 7과 같이 접촉부위를 비교하면 확실하게 알 수 있다.

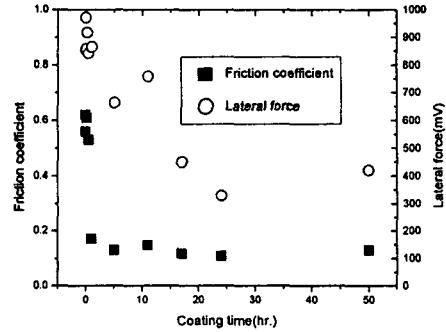
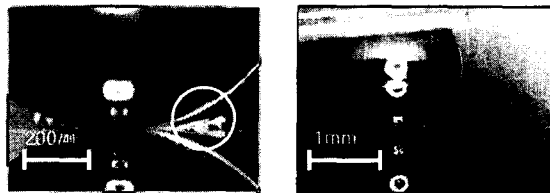


Fig. 6 Macro-friction coefficient and lateral force with respect to coating time



(a) 10sec. OTS coating (b) 1hr. OTS coating
Fig. 7 Interface between ball and OTS coated Si

10초간 코팅된 시편의 경우 볼과의 접촉으로 인해 마멸입자가 매우 많이 발생하고 마멸 트랙도 가시적으로 분명하게 관찰되어 마찰계수도 약 0.6 정도를 갖지만 1시간 이상 코팅된 시편의 경우 마멸입자 및 마멸트랙도 가시적으로 관찰되지 않고 0.1-0.2 정도의 매우 낮은 마찰계수를 갖는 것을 알 수 있다. OTS 분자층은 코팅초기에 Fig. 8과 같이 표면에 부분적으로 형성되다가, 접촉각과 adhesion을 참고로 했을 때 완전히 표면을 덮는 것은 약 10시간 이후지만 OTS가 표면에 상당부분 형성되기 시작하는 것은 macro-friction은 감소하기 시작하는 1시간 이후부터라고 판단된다.

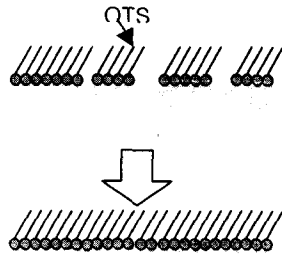


Fig. 8 Formation mechanism of OTS film

4. 결론

1. OTS는 연금속 코팅에 비해 매우 작은 응착력을 보이며 lateral force와 macro-friction는 응착력에 비례한다.
2. OTS 코팅은 코팅시간이 증가함에 따라 접촉각은 증가하고 lateral force, 응착력 및 macro-friction 은 감소한다. 표면에 OTS가 형성되기 시작하는 1시간 후에는 0.1-0.2 정도의 매우 낮은 마찰계수를 갖으며 10시간 이후에는 완전히 형성되어 접촉각, lateral force 및 응착력이 감소한다.

후기

본 연구는 한국과학기술연구원(과제번호 : 99HN-092)의 지원을 받아 이루어 졌으며 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

- [1] A. Ulman, *Introduction to Organic Films*, 1998.
- [2] E. Delamarche and B. Michel, "Structure and Stability of SAMs", *Thin Solid Films*, Vol. 273, pp. 54-60, 1996.
- [3] Y. Liu, D. F. Evans, Q. Song and D. W. Grainger, "Structure and Frictional Properties of Self-Assembled Surfactant Monolayers", *Langmuir*, Vol. 12, pp. 1235-1244, 1996.
- [4] J. K. Sehoer and R. M. Crooks, "Characterization of STM induced Pattern in n-Alkanethiol SAM" *Langmuir*, Vol. 12, pp. 2323-2332, 1997.
- [5] S. C. Clear and P. F. Nealey, "Chemical Force Microscopy Study of Adhesion and Friction between Surfaces Functionalized with SAM and Immersed Solvents", *J. of Colloid and Interface Science*, Vol. 213, pp. 238-250, 1999.
- [6] V. N. Bliznyuk, M. P. Everson and V. V. Tsukruk, "Nanotribological Properties of Organic Boundary Lubricants", *J. of Tribology*, Vol. 120, pp. 489-495, 1998.
- [7] U. Srinivasan, M. R. Houston and R. T. Howe, "Alkyltrichlorosilane based SAM Films for Stiction Reduction in Micromachines", *J. of Micro-electro-mechanical Systems*, Vol. 7, No. 2, pp. 252-260, 1998.
- [8] U. Srinivasan, M. R. Houston, R. T. Howe and R. Maboudian, "Self-Assembled fluorocarbon Films for Enhanced Stiction Reduction", *International Conference on Solid-State Sensors and Actuators*, pp. 1399-1402, 1997.
- [9] K. Deng, R. J. Collins, M. Mehregany and C. N. Sukenik, "Performance Impact of Monolayer Coating of Polysilicon Micromotors", *J. of Electrochemical Society*, Vol. 142, No. 4, 1995.
- [10] B. L. Kropman, D. H. Blank, H. Rogalla, "Atomic Force Microscopic Studies on the Growth of Self-Assembled Monolayers on SrTiO₃", *Thin Solid Films*, Vol. 327, pp. 185-190, 1998.