

OTS SAM의 미소 응착 특성에 관한 실험적 연구

윤의성, 박지현, 양승호, 한흥구, 공호성
한국과학기술연구원 트라이블로지연구센터

An Experimental Study on the Micro-adhesion of Octadecyltrichlorosilane SAM on the Si Surface

Eui-Sung Yoon*, Ji Hyun Park, Seung Ho Yang, Hung-Gu Han and Hosung Kong
Tribology Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

Abstract - The effect of OTS(octadecyltrichlorosilane) SAM(self-assembled monolayer) on the micro-adhesion has been studied. OTS SAM was formed on the Si(100) surface and SPM (scanning probe microscope) tips with different radius of curvature were fabricated by a series of masking and etching processes. Pull-off forces of different tips on Si and OTS SAM surfaces were measured by SPM in different relative humidities. The surface of OTS SAM was changed to hydrophobic surface and the micro-adhesion force of OTS SAM was lower than that of pure Si. As the tip radius of curvature and the relative humidity increased, the micro-adhesion force increased. Based on the test results, the main parameter affected to the micro-adhesion was absorbed humidity on the surface.

Keywords : OTS, Octadecyltrichlorosilane, SAM, self-assembled monolayer, SPM, adhesion

1. 서론

MEMS는 미소가공(micromachining) 기술을 이용한 마이크로/나노 스케일의 집적화된 시스템으로, 정보기록소자, 의료용, 생체소자, 유체소자, 관성항법시스템, 광학부품 및 디스플레이 등 그 적용분야가 다양한 초소형 정밀 기계기술이다. 이러한 MEMS 기계요소 부품 중 마이크로 모터나 마이크로 액츄에이터 등과 같이 상대 운동을 하는 요소들이 작동 할 때에는, 그 크기가 작기 때문에 부피 대

표면적의 비가 작아서 표면력이 시스템에 크게 영향을 미친다. 이러한 표면력에는 모세관력, 정전기력, 반데르발스력, solid bridging, 수소 결합 등이 있으며, 접촉면간의 응착 현상을 크게 발생시켜 MEMS 부품의 신뢰성과 수명에 크게 영향을 미친다. 특히 MEMS 부품에서는 미소가공 과정의 마지막 단계에서 이웃한 표면과 미소 구조물의 응착 현상이 나타나거나, 제품의 조립 후 정상 작동 중에 과도한 입력 신호 및 전기적 기계적 불안정성에 의해 발생되기도 한다.

이러한 응착 현상을 야기시키는 원인

을 규명하고 방지하기 위한 방법들이 많은 연구자들에 의해 연구되어지고 있다[1-4]. 응착력을 측정하기 위해서는 Cantilever beam, folded beam 및 SPM을 이용하고 있으며, 응착력을 감소시키기 위하여 화학적으로 표면을 변화시키거나, 접촉면적을 줄이기 위해 접촉 표면 구조를 바꾸는 연구가 진행되고 있다[5-6]. 화학적으로 표면을 변화시키는 방법으로는 수소 중단 처리, SAM(self assembled monolayer) 코팅, 불화탄소 (florocarbon) 코팅, DLC (diamond-like carbon) 등이 알려져 있다. 이러한 기술들은 얼마나 표면을 소수성(hydrophobic)으로 만들 것이며, 얼마나 낮은 표면 에너지를 가지게 하느냐가 큰 관심으로 되고 있다. 이러한 기술 중 SAM 코팅은 모재와의 결합이 화학적인 반응에 의해 형성되므로 모재와의 결합력이 우수하고 표면 에너지가 낮고 소수성을 나타내므로 수분에 의한 모세관력이 매우 작다는 장점으로 인해 MEMS 부품의 응착 저감을 위한 해결책으로 많이 제시되고 있으며 다양한 분야에서 응용이 확대 되고 있다. MEMS 적용을 위한 SAM 코팅에 관한 연구는 Maboudian에 의해 많이 연구되어졌다[7]. 이 외에도 Carraro 등[8]은 AFM을 이용하여 산화된 Si위에 형성되는 OTS(octadecyltrichlorosilane) SAM의 성장 패턴을 관찰하여, 성장 기구가 온도에 따라 3종류로 구별되어 나타난다고 하였다. 저온($T < 16$ °C)에서는 island식으로 성장하고, 고온($T > 40$ °C)에서는 균일하게 성장하며, 사이의 온도에서는 두 성장 방식이 혼합되어 나타남을 보여주었다. Si 위에 alkylsiloxane, octadecylsiloxane, Alkyl SAM 코팅[9-11], Au 위에 alkanethiol SAM 코팅[12] 및 Si_3N_4 위에 alkylsiloxane SAM 코팅[13] 등 각종 SAM 코팅이 가능한 용

액에 대하여 많은 연구들이 행하여졌다. 현재까지 SAM에 관한 연구는 형성과정 및 단순 적용에 관한 연구였으며, 상대운동을 하는 미소 기계요소에 적용하기 위한 트라이볼로지적 관점에서의 연구는 많이 행하여지지 못하였다.

본 연구에서는 OTS를 이용하여 Si-wafer (100) 위에 SAM 코팅을 하였으며, OTS SAM 코팅이 응착력 변화에 미치는 영향에 대하여 트라이볼로지적 관점에서 고찰하였다. 응착력 시험은 상용 SPM을 이용하였으며, SPM tip의 반경 변화와 습도 변화에 따른 응착력 특성 변화가 미소 표면간의 응착력에 미치는 영향에 대하여 실험적으로 고찰하였다.

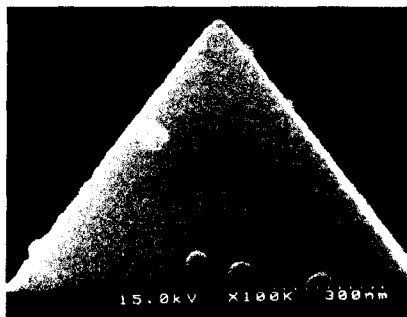
2. 실험장치 및 시편

실험장치는 DI(Digital Instrument)사의 Multimode SPM을 사용하였으며, 실험에 사용된 SPM을 Fig. 1에 나타내었다. 실험은 일정습도(RH 27-33 %) 및 온도(20-24 °C)조건에서 실시하였다. 실험시 사용된 SPM 용 tip은 접촉부 반경 15 nm(NPS, DI) 및 22 nm(NP, DI)인 상용 제품을 사용하였다. 본 실험에 사용된 tip의 SEM(scanning electron microscope) 사진을 Fig. 2에 나타내었다.

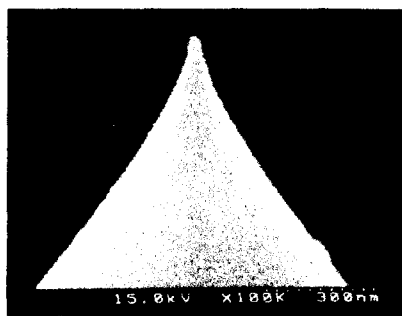
실험에 사용된 plate는 Si wafer (100) 및 OTS SAM을 코팅한 한 것을 사용하였으며, Fig. 3에 OTS-SAM의 코팅방법을 도시하였다. 이때 각각의 젖음각(water contact angle)은 Contact Anglemeter (ERMA, goniometer type)을 사용하여 측정하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.



Fig. 1. Scanning probe microscope.



(a) unsharpened tip



(b) sharpened tip

Fig. 2. SPM tips.

실험용 tip 및 plate는 실험전 에탄올로 세척 후 질소가스로 잔여 입자를 제거한 후 실험하였다. 미소 응착력 실험은 수직 하중 50-100 nm을 가하여 실험하였으며 응착력은 Fig. 5와 같이 수직방향의 cantilever변위인 h 값을 수직력으로 환산한 pull-off force를 사용하였다.

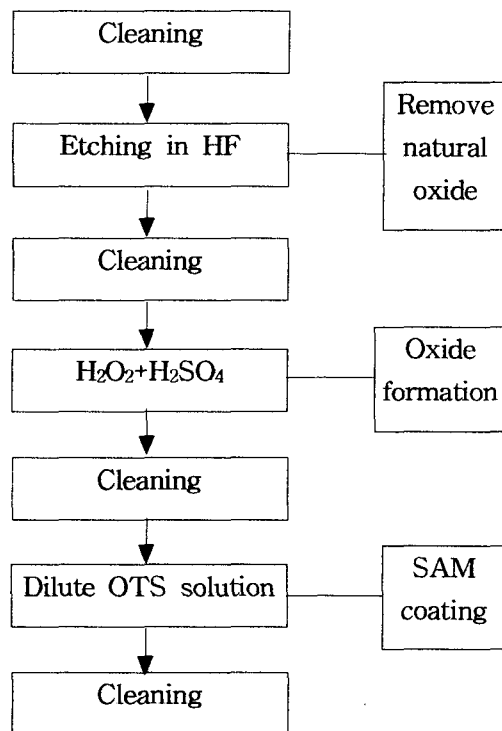


Fig. 3. A diagram showing the OTS coating process.



Si: 22°

OTS: 100°

Fig. 4. Photographs showing water contact angles of Si-wafer and OTS-coated Si-wafer.

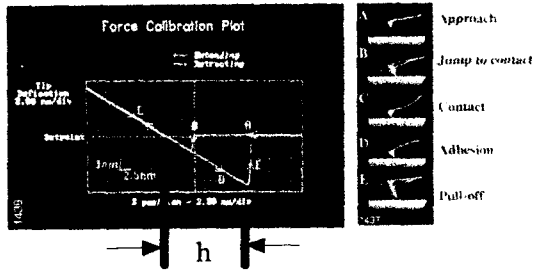


Fig. 5. Schematic diagram of measuring pull-off force by using SPM.

3. 실험결과 및 고찰

접촉부 반경이 각각 15 nm인 질화 실리콘(silicon nitride) tip과 Si-wafer(100) 및 OTS SAM을 코팅한 Si-wafer간의 응착력을 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이로부터 표면의 특성이 소수성(hydrophobic characteristic)을 나타낸 OTS SAM 표면의 응착력이 작게 나타났음을 알 수 있었다.

이를 좀더 정량적으로 알아보기 위하여 tip접촉부 반경이 15 nm, 22 nm인 두 가지 tip을 사용하여 응착력을 측정하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

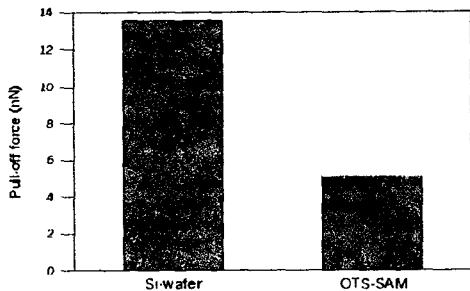


Fig. 6. Pull-off forces of Si-wafer and OTS SAM measured by a tip of 15 nm in radius.

이로부터 알 수 있듯이 tip의 선단 반경이 증가하면 Si-wafer와 OTS-SAM과 tip의 응착력이 증가함을 알 수 있었으며 이로부터 본 실험에서 측정된 응착력의 주된 인자는 미소 접촉표면에 흡착층을 형성한 수분층에 의한 모세관력임을 알 수 있다. 따라서 대기중의 상대습도는 미소표면간의 응착력에 상당히 중요하며 이를 정성적으로 연구하기 위하여 30%, 50% 및 70%의 상대습도 조건에서 응착력 측정실험을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

이로부터 알 수 있듯이 상대습도를 증가시킴에 따라서 응착력도 증가하는 경향을 관찰할 수 있었다. 따라서 상대습도가 미소표면간의 응착력에 영향을 미치는 결정적 인자라는 사실을 정량적으로 증명하였다.

이상의 실험결과로부터, 기존의 JKR 모델 식(1)[14]을 사용할 경우 Van der Waals force와 같은 단범위력 만이 고려되며 따라서 흡착 수분의 모세관력의 영향을 해석할 수 없었다.

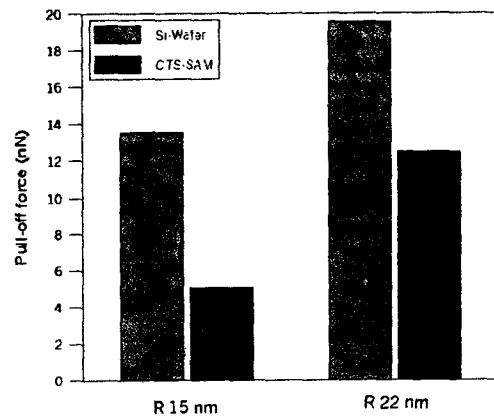


Fig. 7. Pull-off force vs. SPM tip radius for Si-wafer and OTS SAM.

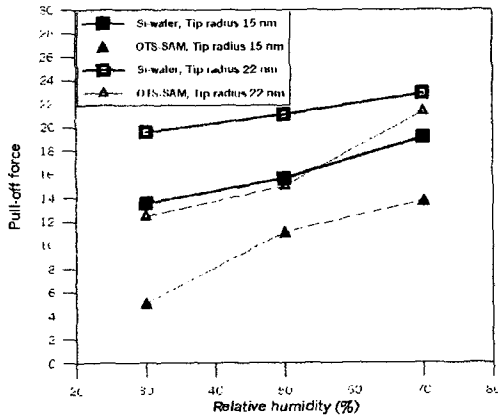


Fig. 8. Pull-off force vs. relative humidity of Si-wafer and OTS-SAM.

$$P_{pull-off} = -\frac{3}{2} \gamma \pi R \quad (1)$$

여기서, $P_{pull-off}$ 는 pull-off force, γ 는 응착력, R 은 tip의 선단 반경이다.

무한평판과 접촉한 반구면사이에 형성된 수분층에 의한 모세관력(F)[15]은 Eq. 2와 같이 나타낼 수 있다.

$$P_{pull-off} = 2 \pi R \gamma_L (\cos \theta_1 + \cos \theta_2) \quad (2)$$

여기서, γ_L 은 흡착습기층의 표면에너지이며 θ_1 과 θ_2 는 각각 습기층과 무한평판, 습기층과 반구면과의 접촉각이다. 식(2)로부터 만일 흡착습기의 영향이 전체 응착력중에서 지배적이라면, tip반경이 작을수록, 또한, 평판과 습기층의 접촉각이 증가할수록 응착력은 감소해야 함을 알 수 있다. 따라서, Fig. 6, Fig. 7 및 Fig. 8로부터 이를 실험적으로 확인할 수 있었다.

4. 결론

이상과 같은 연구로부터 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. OTS SAM을 Si-wafer에 코팅한 결과 그 표면 특성을 소수성화할 수 있었다.
2. OTS SAM 코팅면은 Si-wafer보다 낮은 응착력을 나타냄을 알 수 있었다.
3. Tip반경이 작을수록, 또한, 평판과 습기층의 접촉각이 증가할수록 응착력은 감소함을 알 수 있었다.
4. SPM tip반경 및 상대습도 조건변화에 따라 실험한 결과 응착력에 지배적 영향을 미치는 인자는 흡착 습기인 것을 알 수 있었다.

후기

본 논문은 과학기술부가 지원하는 21세기 프론티어연구개발사업 중 지능형마이크로시스템 개발 사업의 지원을 받아 수행하였습니다. 본 연구를 위해 DLC와 W-DLC 코팅에 도움을 주신 KIST 박막기술연구센터의 이광렬 박사님과, SPM tip 가공에 도움을 주신 KIST 마이크로시스템센터의 문성욱 박사님께 감사드립니다.

참고문헌

1. Roya Maboudian and Roger T. Howe, "Critical Review: Adhesion in surface micromechanical structures", J. Vac. Sci. Technol. B 15 (1), pp.1-20, 1997.
2. K. Komvopoulos, "Surface engineering and microtribology for

- microelectromechanical systems", *Wear*, Vol. 200, pp.305-327, 1996.
3. Bharat Bhushan, "Nanoscale tribophysics and tribomechanics", *Wear*, Vol.225-229, pp.465-492, 1999.
 4. K.L.Johnson, "Mechanics of adhesion", *Tribology International*, Vol.31, No.8, pp.413-418, 1998.
 5. Yasuhisa Ando and Jiro Ino, "Friction and pull-off force on silicon surface modified by FIB", *Sensors and Actuators, A*, Vol 57, pp83-89, 1996.
 6. Yasuhisa Ando and Jiro Ino, "Friction and pull-off forces on submicron-size asperities", *Wear*, Vol.216, pp.115-122, 1998.
 7. R.Maboudian, "Surface processes in MEMS technology", *Surface science reports*, Vol.30, pp207-269, 1998.
 8. C. Carraro, O.W.Yauw. M.M.Sung and R. Maboudian, "Observation of Three Growth Mechanisms in Self-Assembled Monolayers", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol.102, No.23, 1998.
 9. G.J.Kluth, M.Sander, M.M.Sung and R.Maboudian, "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.
 10. G. J. Kluth, M.M.Sung and R. Maboudian, "Interaction of H(D) Atoms with Octadecylsiloxane Self-Assembled Monolayers on the Si(100) Surface", *Langmuir*, Vol.13, pp.6491-6496, 1997.
 11. M.M.Sung, G.J.Kluth, O.W.Yauw and R.Maboudian, "Thermal Behavior of Alkyl Monolayers on Silicon Surfaces", *Langmuir*, Vol.13, pp.6164-6168, 1997.
 12. G.J.Kluth, C.Carraro and R.Maboudian, "Direct observation of sulfur dimers in alkanethiol self-assembled monolayers on Au(111)", *Physical Review B*, Vol.59, No.16, pp.10449-10452, 1999.
 13. M.M.Sung, G.J.Kluth and R. Maboudian, " Formation of alkylsiloxane self-assembled monolayers on Si₃N₄", *J.Vac.Sci.Technol. A* Vol.17, No.2, pp.4540-544, 1999.
 14. K.L.Johnson, K.Kendall and A.D.Roberts, "Surface energy and contact of elastic solids", *Proc. R. Soc. Lond. A*, Vol 324, pp.301-313, 1971.
 15. B.Bhushan, *Handbook of Micro/Nano Tribology*, 2nd edition, CRC press, 1999.