

다양한 유기분자막의 마찰특성 비교

김두인* · 안효석* · 김충현* · V. Tsukruk**

*한국과학기술연구원 트라이볼로지연구센터

**Dept. Material Science and Eng., Iowa State University

Comparison of the tribological behaviors of various organic molecular films

Doo-In Kim* · Hyo-Sok Ahn* · Choong Hyun Kim* · V. Tsukruk**

*Tribology Research Center, KIST

**Dept. Material Science and Eng., Iowa State University

Abstract – Monolayers such as self-assembled monolayer (SAM) have received considerable attention to reduce stiction and friction in micro-devices and microelectromechanical systems (MEMS). Various organic molecular films were investigated to obtain better understanding of their tribological behaviors and adhesion property. The organic molecular films studied in this work are: epoxysilane SAMs, octadecyltricholasilane (OTS), multi-layers composed of epoxysilane SAMs, poly[styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene](SEBS) and compound of epoxy resin and poly (paraphenylene) (EP/PPP). The pull-off forces of these films were also obtained from force-distance curves measured in static mode of operation of atomic force microscope (AFM). Tribological tests were conducted with a ball-on-flat reciprocating friction tester. The OTS showed the lowest pull-off force, indicating its low adhesion property. It was revealed that, the OTS, EP/PPP and the multi-layer of epoxysilane SAMs, SEBS and EP/PPP exhibited good tribological properties at the lower load (0.3 N) whereas the OTS showed best performance at the higher load (1.8 N).

Key words: organic molecular films, Epoxysilane SAMs, SEBS, EP/PPP, pull-off force, tribological behavior

1. 서론

미세가공(micromachining)을 이용하여 마이크로 스케일의 센서, 구동기, 모터, 셔터, 기어 등과 같이 광범위한 분야의 장치들에 대한 공정 개발과 상용화에 대한 연구가 이루어지고 있다. 이러한 MEMS 구조

물들은 체적에 대한 표면의 비가 매우 큰 특징을 가지며 이로 인하여 기존의 시스템에서 고려되지 않았던 모세관력(capillary force), 반데르발스 힘(van der Waals force) 그리고 정전기력(electrostatic force)과 같은 표면력에 큰 영향을 받는다[1,2]. 이와 같은 표면력은 MEMS 구조물을 상용화하기 위해서

해결해야 할 과제중에 하나이다. 실리콘으로 제작된 MEMS 구조물의 표면 산화로 발생하는 실리콘산화막은 높은 표면 에너지를 가지며 친수성을 띄게 된다. 따라서 MEMS 구조물의 표면에서의 메니스커스(meniscus) 형성으로 인한 모세관력과 반데르발스힘에 의한 점착력(adhesive force)으로 인한 구조물의 오작동의 원인중의 하나인 스틱션(stiction) 현상이 발생한다[1-3]. 이러한 스틱션 현상과 함께 MEMS 구조물의 신뢰성과 운전 수명예측을 위한 시험 결과에 따르면 접촉과 미끄럼이 발생하는 부분에서의 마찰과 마멸이 오작동과 파손의 주 원인인 것으로 보고 된바 있다[4,5]. 이와 같은 스틱션 현상을 방지하고 마찰을 줄이기 위한 대안 중의 하나로 유기분자막(organic molecular film)에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며 유기분자막은 스틱션 방지와 마찰 감소에 효과적인 것으로 알려져 있다[1,2,6,7]. 그러나 이러한 유기분자막이 MEMS 구조물에 사용되기 위해서는 미끄럼으로 발생하는 전단에 대한 내마멸성 및 안정성 또한 중요한 변수이며 내마멸성과 안정성을 향상시키기 위한 연구의 필요성이 크게 대두 되고 있다 [8,9]. 대부분의 유기분자막에 대한 마찰마멸 실험은 원자력현미경(atomic force microscope)의 미세 탐침에 의해 이루어 졌으며[9-11] 이러한 경우 접촉 압력은 수십 GPa에 이르게 된다. 또한 이러한 높은 접촉압력 조건에서의 마멸 실험은 실제 MEMS 구조물에서의 마찰마멸 거동을 모사하기 어렵다. 본 연구에서는 타당한 접촉 압력하에서의 실험을 위하여 새로운 미소 마찰마멸 실험 장치를 개발하였으며 개발된 실험장치를 이용하여 다양한 유기분자막의 마찰거동과 내마멸성을 비교 관찰하였다.

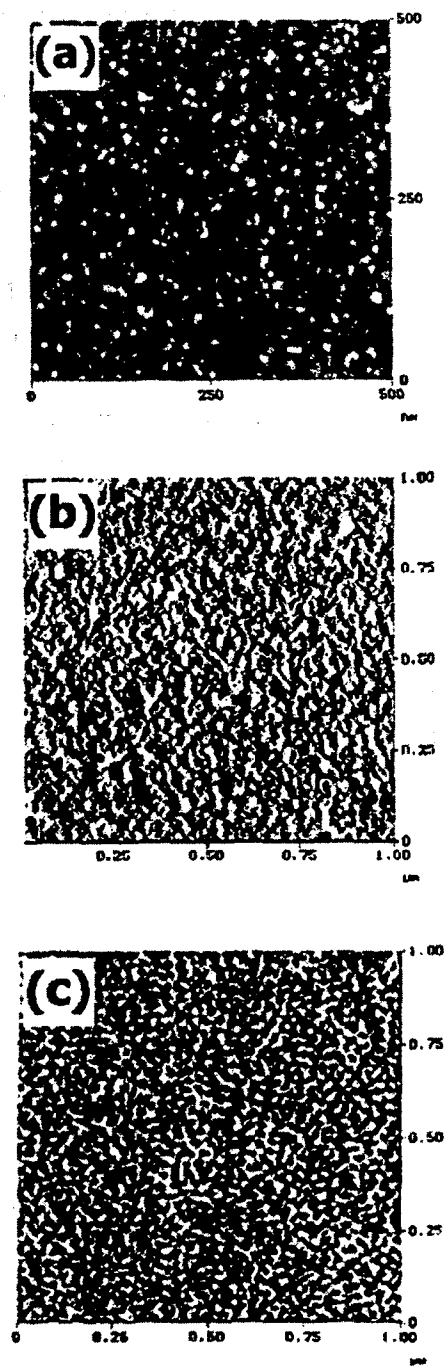


Fig. 1. SPM topographical images of (a) epoxysilane SAMs[13], (b) SEBS[14] and (c) epoxy+PPP[15]. The vertical scales are 4.0 nm, 7.0 nm and 7.0 nm respectively.

2. 유기분자막

Fig. 1은 실험에 사용된 유기분자막의 원자력현미경 표면 영상(topography image)이다. 실리콘(100)은 피라냐 용액(piranha solution)으로 표면의 불순물을 제거하고 다시 세척한 후 사용하였다. 각 시편에 코팅된 유기분자막은 협동 연구중인 Iowa 주립대의 Tsukruk교수팀에서 제조한 것으로 표 1에 표시된 바와 같다. 실리콘 표면의 산화막과 유기분자막의 두께는 증류수 미세액적을 떨어뜨린 후 CCD 카메라를 이용하여 측정하였다. 시편 1은 분자막이 코팅되지 않은 모재로서 자연적으로 생성된 실리콘산화막(SiO₂)이 약 1.3 nm 두께로 존재하는 시편이다. 시편 2는 반응성이 좋은 에폭시(epoxy)기를 가지는 자기집합분자막(self-assembled monolayer) [12,13] 으로 코팅된 시편으로 복합 유기분자막을 형성하기 위해 접착용으로 사용되는 분자막이다. 시편 3은 octadecyltricholasilane(OTS)을 코팅한

Table 1. The tested organic molecular films on Si(100) wafer.

No.	Layer	Films	Thickness	Contact Angle
1	1	SiO ₂	1.3 nm	<5~10°
2	1	SiO ₂	1.3 nm	~50°
	2	Epoxy-silane SAMs	0.54 nm	
3	1	SiO ₂	1.55 nm	~110°
	2	OTS	2.5 nm	
4	1	SiO ₂	1.3 nm	100°
	2	Epoxy-silane SAMs	0.6 nm	
	3	SEBS	8.0 nm	
5	1	SiO ₂	1.3 nm	100°
	2	Epoxy+PPP	15 nm	
6	1	SiO ₂	0.9 nm	100°
	2	Epoxy-silane SAMs	0.5 nm	
	3	SEBS	7.34 nm	
	4	Epoxy+PPP	16.0 nm	

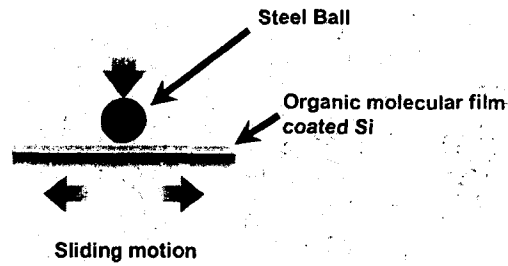


Fig. 2. The contact configuration of the sliding pair.

시편이다. 시편 4는 접착용 에폭시실렌 자기집합분자막 SEBS(poly[styrene-b-(ethylene-co-butylene)-b-styrene])[14]이 코팅된 시편이다. 시편 5는 실리콘 산화막에 에폭시 레진(epoxy resin)과 폴리파라페닐렌(poly(paraphenylene))(PPP)의 복합 분자막 (EP/PPP) [15]이 코팅된 시편이다. 시편 6은 시편 4의 SEBS에 EP/PPP의 분자막[15]이 코팅된 시편이다.

3. 실험방법

유기분자막이 코팅된 시편의 응착력(adhesion force)을 예측하기 위해 힘-변위 곡선(force-distance curve)을 측정하여 점착력(pull-off force)을 계산하였다. 힘-변위 곡선은 Digital Instruments사의 Nanoscope E 원자력현미경을 이용하였다. 점착력은 약 20 nm의 곡률반경과 0.58 N/m의 스프링상수를 가지는 상용 미세탐침을 사용하여 27.90 Hz의 주사주파수에서 측정하였다. 유기분자막의 마찰 거동과 내마멸성을 관찰하기 위하여 특별히 고안된 미소 마찰마멸 실험장치를 이용하였다. 실험 장치는 시험 시편의 자중에 의한 수직 하중이 작용하지 않도록 고안되었으며 미끄럼 속도, 미끄럼 거리, 하중과 분위기를 조절할 수 있다. 유기분자막이 코

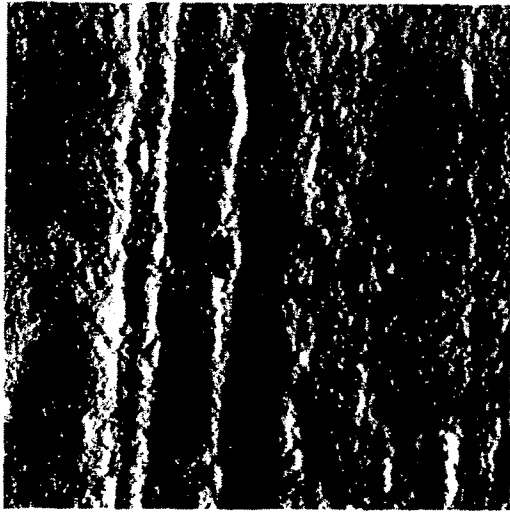


Fig. 3. SPM topographical image of the steel ball (scan area, $4.9 \times 4.9 \mu\text{m}^2$). Surfaces roughness is 8.2 nm Ra and 11.3 nm Rq.

팅된 실리콘에 대하여 지름 3mm의 베어링용 강구를 사용하여 마찰마멸 실험을 실시하였으며 미끄럼 접촉상태는 Fig. 2에 도시한 바와 같다. 강구의 표면 형상은 원자력현미경을 이용하여 측정한 결과 강구의 표면 거칠기는 8.2 nm Ra와 11.3 nm Rq로 측정되었다. Fig. 3은 원자력현미경에 의해 측정된 강구의 표면 형상을 나타낸 것이다. 베어링용 강구는 아세톤(acetone)으로 5분간 초음파 세척을 실시하고 완전히 건조시킨 후 실험을 실시하였다. 각각의 유기박막에 대하여 먼저 저하중의 0.3N(644.1 MPa)에 대하여 실험을 실시하고 일정 반복횟수까지 박막이 파손되지 않은 시편에 대해 상대적으로 고하중의 1.8 N (1170.5 MPa)의 수직하중에 대하여 실험을 실시하였다. 모든 마찰마멸 실험은 4.44 mm/sec의 미끄럼 속도와 3 mm의 미끄럼 구간의 동일한 조건에서 실험하였으며 상온($22 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$), 상습($25 \pm 5 \text{ \%RH}$)의 분위기에서 실험하였다.

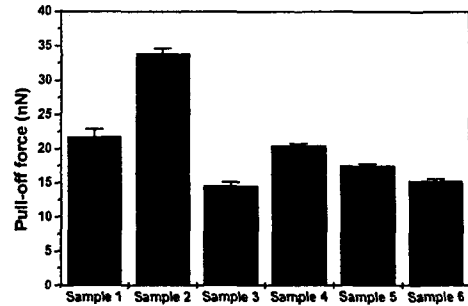


Fig. 4. Variations of the pull-off force of organic molecular films coated Si.

4. 실험결과 및 고찰

원자력 현미경을 이용하여 각 시편에서의 측정된 힘-변위 곡선을 측정하고 이를 이용하여 미세탐침과 시편간에 작용하는 점착력을 계산하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 에폭시 자기집합분자막으로 코팅된 시편 2를 제외한 나머지 유기분자막이 코팅된 시편들은 실리콘산화막이 존재하는 시편 1에 비하여 점착력이 작은 것으로 측정되었다. 시편 2의 경우 반응성이 좋은 에폭시와 미세탐침과의 반응으로 인해 점착력이 증가한 것으로 보인다. 유기분자막 중에서는 OTS가 코팅된 시편 3의 점착력이 가장 작은 것으로 측정되었으며 이는 접촉각의 값과 비교하여 볼 때 시편 3의 접촉각이 가장 큰 것과 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 0.3 N의 수직하중에서의 각 시편의 마찰 계수의 거동을 나타낸 그림이다. 그림에서 유기분자막의 파손으로 인한 급격한 마찰계수의 상승을 관찰할 수 있다. 시편 1과 시편 2는 실험 초기에 마찰계수가 급격히 증가하였으며 시편 4의 SEBS 유기분자막은 약 2300사이클 이내에서 반복 후 파손되었다.

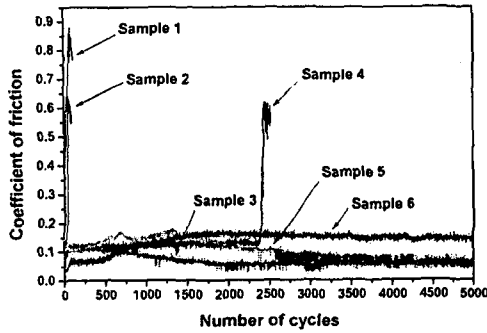


Fig. 5. Variations of the coefficient of friction of organic molecular films with normal load of 0.3 N.

시편 2의 유기박막은 접착용 유기분자막이므로 마찰저감효과나 내마멸성은 없음을 알 수 있다. 시편 3, 5, 6의 경우 그림에서 보는 바와 같이 마찰계수의 변화가 거의 없이 일정한 것을 관찰할 수 있었으며 실험을 종료시킨 20,000 사이클에 이르기까지 마찰계수가 일정한 정상상태를 유지하였으며 전자주사현미경(scanning electron microscope)으로 마멸면을 관찰한 결과 유기분자막이 파손되지 않은 것이 확인되었다. 0.3 N의 하중 조건에서 파손되지 않은 시편들에 대하여 1.8 N의 고하중에서 실험을 실시하였다. Fig. 6은 1.8 N의 하중에서 시편 3, 5, 6의 마찰계수 거동을 나타낸 것으로 마찰계수가 급격히 증가하는 것을 관찰할 수 있으며 전자주사

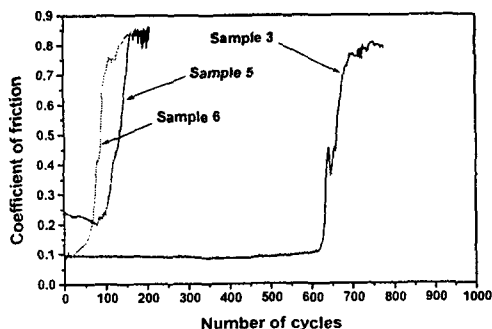


Fig. 6. Variations of the coefficient of friction of organic molecular films with normal load of 1.8 N.

현미경으로 마멸면을 관찰한 결과 유기분자막의 파손을 관찰할 수 있었다. OTS의 내마멸성이 가장 우수한 것으로 관찰되었다.

5. 결론

본 연구에서는 다양한 유기분자막에 대한 점착력과 마찰 거동 및 내마멸성을 관찰하였다. 원자력현미경을 이용하여 점착력(pull-off force)을 측정한 결과 유기분자막이 코팅된 경우 실리콘산화막이 존재하는 경우에 비하여 점착력이 감소하였으며 접촉각이 가장 큰 OTS가 점착력이 가장 작은 것으로 관찰되었다. 실험에 사용된 유기분자막들은 마찰계수를 0.1정도의 마찰 계수를 보였으며 0.3 N에서 SEBS의 파손을 관찰할 수 있었다. 0.3 N에서 파손되지 않은 OTS, EP/PPP와 SEBS와 EP/PPP복합 유기막에 대하여 1.8 N의 하중에 대하여 마찰마멸 실험을 실시한 결과 OTS가 마찰에 대한 내구성이 가장 좋은 것으로 관찰되었다.

후기

본 논문은 과학기술부가 지원하는 특정연구개발사업중 국가지정연구실사업으로 지원되어 수행하였습니다.

참고문헌

1. K. Komvopoulos, "Surface engineering and microtribology for microelectro mechanical systems", *Wear*, Vol. 200, pp. 305-327, 1996.
2. R. Maboudian, R.T. Howe, "Critical review: Adhesion in surface micromechanical structure", *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 15, pp.

- 1-20, 1997.
3. S.L. Miller, M.S. Rodgers, G. La Vigne, J.J. Sniegowski, P. Clews, D.M. Tanner, K.A. Peterson, "Failure modes in surface micromachined microelectro mechanical actuation systems", *Microelectronics Reliability*, Vol. 39, pp. 1229-1237, 1999.
 4. S.L. Miller, G. La Vigne, M.S. Rodgers, J.J. Sniegowski, J.P. Waters, and P.J. McWhorter, "Routes to failure in rotating MEMS devices experiencing sliding friction", *Proc. SPIE Micromachined Devices and Components III*, Vol. 3224, pp. 24-30; 1997.
 5. D.M. Tanner, K.A. Peterson, L.W. Irwin, P. Tangyunyong, W.M. Miller, W.P. Eaton, N.F. Smith, and M.S. Rodgers, "Linkage design effect on the reliability of surface micromachined microengines driving a load", *Micromachining and Microfabrication Symp., Proc. of SPIE*, Vol. 3512, pp. 215-226, 1998.
 6. S.A. Henck, "Lubrication of digital micromirror devicesTM", *Tribology Letters*, Vol. 3, pp.239-247, 1997.
 7. D.M. Tanner, "Reliability of surface micromachined microelectro mechanical actuators", *22nd Int. Conf. in Microelectronics*, pp. 97-104, 2000.
 8. C. Coupeau, J.F. Naud, F. Cleymand, P.Goudeau, J. Grilhe, "Atomic force microscopy of in-situ deformed nickel thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 353, pp.194-200, 1999
 9. V.V. Tsukruk, V.N. Bliznyuk, J. Hazel, and D. Visser, "Organic molecular films under shear forces: Fluid and solid lammuir monolayers", *Langmuir*, Vol. 12, pp. 4840-4849, 1996.
 10. V.N. Bliznyuk, M.P. Everson, V.V. Tsukruk, "Nanotribological properties of organic boundary lubricants: Langmuir films versus self-assembled monolayers", *ASME J. of Tribology*, Vol. 120, pp.489-495, 1998.
 11. H.I. Kim, T. Koini, T.R. Lee, S.S. Perry, "Systematic stuies of the firctional properties of fluorinated monolayers with atomic force microscopy: Comparison of CF₃ and CH₃ terminated films", *Langmuir*, Vol. 13, pp. 7192-7196, 1997.
 12. V.V. Tsukruk, I. Luzinov, and D. Julthongpiput, "Sticky molecular surfaces: Epoxysilane self-assembled monolayers", *Langmuir*, Vol. 15, pp.3029-3032, 1999.
 13. I. Luzinov, D. Julthongpiput, A. Liebmann-Vinson, T. Cregger, M.D. Foster, and V.V. Tsukruk, "Epoxy-terminated self-assembled monolayers: Molecular glues for polymer layers", *Langmuir*, Vol. 16, pp. 504-516, 2000.
 14. I. Luzinov, D. Julthongpiput, V. Gorbunov, V.V. Tsukruk, "Nanotribological behavior of tethered reinforced polymer nanolayer coatings", *Tribology International*, Vol. 34, pp. 327-333, 2001.
 15. I. Luzinov, D. Julthongpiput, P.D. Bloom, V.V. Sheares, V.V. Tsukruk, "Bilayer nanocomposite molecular coatings from elastomeric/rigid polymers: Fabrication, morphology, and micromechanical properties" *Macromol. Symp.* 2001, Accepted.