

# DDPO<sub>4</sub> 와 ODPO<sub>4</sub> SAM 코팅의 나노 응착 및 마찰 특성 연구

윤의성, 양승호, 공호성, Andrei Ya Grigoriev<sup>1</sup>

한국과학기술연구원 트라이볼로지연구센터

<sup>1</sup>Tribology Laboratory, Metal Polymer Research Institute

## Nano adhesion and Friction of DDPO<sub>4</sub> and ODPO<sub>4</sub> SAM coatings

Eui-Sung Yoon\*, Seung Ho Yang, Hosung Kong and Andrei Ya. Grigoriev<sup>1</sup>

Tribology Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

<sup>1</sup>Tribology Laboratory, Metal Polymer Research Institute

---

**Abstract** - Nano adhesion between SPM (scanning probe microscope) tips and DDPO<sub>4</sub> (dodecylphosphoric acid ester) and ODPO<sub>4</sub> (octadecylphosphoric acid ester) SAM (self-assembled monolayer) was experimentally studied. Tests were performed to measure the nano adhesion and friction in both AFM(atomic force microscope) and LFM(lateral force microscope) modes with the applied normal load. DDPO<sub>4</sub> and ODPO<sub>4</sub> SAM were formed on TiMe and TiOx surfaces. TiMe and TiOx were coated on the Si wafer by ion sputtering. Adhesion and friction of DDPO<sub>4</sub> and ODPO<sub>4</sub> SAM surfaces were compared with those of OTS (octadecyltrichlorosilane) SAM and DLC surfaces. DDPO<sub>4</sub> and ODPO<sub>4</sub> SAM converted the TiMe and TiOx surfaces to be hydrophobic. When the surface was hydrophobic, the adhesion and friction forces were found lower than those of bare surfaces. Work of adhesion was also discussed to explain how the surface was converted into hydrophobic. Results also showed that tribological characteristics of DDPO<sub>4</sub> and ODPO<sub>4</sub> SAM had good properties in the adhesion, friction, wetting angle and work of adhesion. DDPO<sub>4</sub> and ODPO<sub>4</sub> SAM could be one of the candidates for the bio-MEMS elements.

**Keywords** : Decadecylphosphoric, Octadecylphosphoric, Self-assembled monolayer, Nano, friction, Adhesion

### 1. 서론

최근 MEMS 기술이 발달함에 따라 MEMS 기계 요소 부품들이 많이 제작되고

있으며 상용화를 위해 많은 연구가 수행되고 있다. 특히 상대 운동을 하는

MEMS 부품에서 stiction, 마찰, 마모 등 트라이볼로지적 문제점들이 발생하고 있어 이의 해결을 위해 많은 연구가 행해지고 있으며[1~4], 주로 표면 처리에 의한 마찰 마모 저감에 관점을 두고 연구되어지고 있다. 표면 처리 방법으로는 표면 형상을 변화시키는 방법[5,6]과 표면을 화학적으로 처리하는 방법들이 연구되어지고 있다[7].

이러한 기술들은 표면을 소수성(hydrophobic)으로 변화시키며 또 낮은 표면에너지를 가지게 한다. 이 중 SAM(self-assembled monolayer) 코팅은 모재와의 결합이 화학적인 반응에 의해 형성되므로 모재와의 결합력이 우수하고 표면에너지가 낮으며, 그 표면이 소수성을 나타내므로 수분에 의한 모세관력이 매우 작다는 장점으로 인해 MEMS 부품의 응착 저감을 위한 해결책으로 제시되고 있으며 다양한 분야에서 응용이 확대 되고 있다.

특히, MEMS 적용을 위한 SAM 코팅에 관한 연구는 Maboudian[7~11]에 의하여 형성 과정 및 단순 적용에 관하여 많이 수행되어 졌다. 최근에는 단분자막(monolayer)이 내구 수명이 약하여 그 적용이 한계가 있어 다분자막(multilayer)으로의 연구가 수행되어지고 있으며, 마찰 저감을 위해 이중의 분자를 한 표면에 구조적으로 코팅하는 방법도 연구되어지고 있다[12]. 생체 재료 및 bio MEMS에 적용하기 위한 SAM 연구도 수행되어지고 있다[13].

본 연구에서는 bio-material 및 bio-MEMS 요소의 응착 및 마찰 저감용으로 SAM 코팅을 적용하기 위하여, 생체 재료로 현재 사용되고 있는 TiMe 와 TiOx를 Si-wafer 위에 코팅하고, 표면을 소수성화

시키기 위해 DDPO<sub>4</sub>와 ODPO<sub>4</sub> SAM을 표면 위에 코팅하였으며, DDPO<sub>4</sub>와 ODPO<sub>4</sub> SAM 코팅이 나노 스케일의 응착력 및 마찰력 변화에 미치는 영향에 대하여 트라이볼로지적 관점에서 고찰하였다. 또한 미소 분야에서 대표적으로 사용되고 있는 DLC 코팅층, OTS-SAM 코팅층과 나노 스케일의 응착 및 마찰 특성을 비교하였다. 코팅 시편들에 대해서 젖음각(wetting angle)과 응착일(work of adhesion)의 관점에서도 고찰하였다. 나노 스케일의 응착과 마찰 시험은 SPM(Scanning Probe Microscope)의 AFM(Atomic Force Microscope)과 LFM(Lateral Force Microscope) mode를 이용하였으며, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tip을 사용하였다.

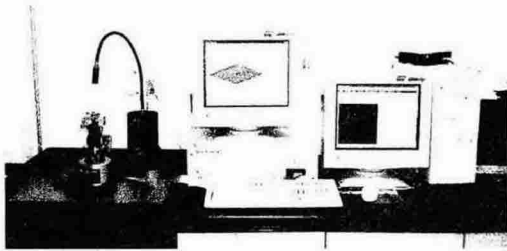
## 2. 실험

### 2.1 실험장치

본 연구에서는 나노 스케일의 응착 및 마찰을 측정하기 위해 DI (Digital Instrument)사의 Multimode SPM (Nanoscope IIIa)을 사용하였으며, Fig. 1에 그 모습을 보여주고 있다. 표면 형상은 탭핑 모드(tapping mode) AFM (atomic force microscope)을 이용하여 측정하였으며, 팁과 시편간의 힘-변위(force-displacement) 선도로부터 미소응착력을 측정하였고, LFM(lateral force microscope)를 이용하여 미소마찰력을 측정하였다(Fig. 2 참조)[14~16].

### 2.2 시 편

본 연구에서는 SAM 코팅을 bio-material 및 bio-MEMS 요소의 응착 및 마찰 저감용



(a) overall system



(b) scanning probe microscope

Fig. 1. A view of scanning probe microscope system.

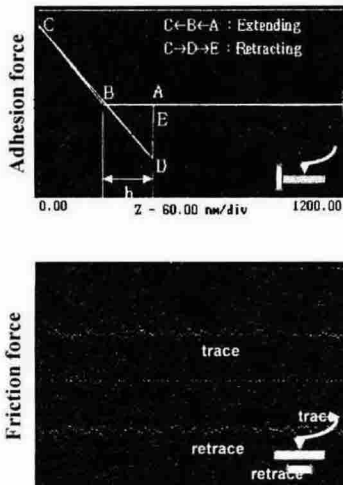


Fig. 2. Schematic illustration of the measurement of adhesion and friction force.

**Si-wafer**

**Thin film deposition** — TiOx or TiMe by Ion Sputtering

**Cleaning and Drying** — 2 Propanol, N<sub>2</sub> Gas Blowing

**Activation** — UV light / Ozone

**SAM solution** —  
 ◊ ODPO<sub>4</sub> (octadecylphosphoric acid ester)  
 : C<sub>18</sub>H<sub>39</sub>O<sub>4</sub>P (or C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OPO(OH)<sub>2</sub>)  
 ◊ DDPO<sub>4</sub> (decadecylphosphoric acid ester)  
 : C<sub>18</sub>H<sub>39</sub>O<sub>4</sub>P(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

**Cleaning and Drying** — HPLC Water, N<sub>2</sub> Gas Blowing

Fig. 3. ODPO<sub>4</sub> and DDPO<sub>4</sub> SAM coating process.

으로 적용하기 위하여, bio 재료로 현재 사용되고 있는 TiMe 와 TiOx를 Si-wafer 위에 각각 100 nm와 20 nm 정도의 두께로 ion sputtering 코팅하여 substrate로 사용하였다. 소수성화된 표면을 얻기 위해 TiMe와 TiOx 표면 위에 DDPO<sub>4</sub>와 ODPO<sub>4</sub> SAM을 코팅하였다. DDPO<sub>4</sub>와 ODPO<sub>4</sub> SAM의 코팅은 Fig. 3에서와 같이 TiMe와 TiOx 시편을 2 propanol로 세척하고 질소가스를 이용하여 건조시켰으며, Ultraviolet을 이용하여 표면을 activation 시킨 후, 희석된 DDPO<sub>4</sub>와 ODPO<sub>4</sub> 용액을 이용하여 TiMe 와 TiOx 표면위에 DDPO<sub>4</sub>와 ODPO<sub>4</sub> SAM 코팅을 하였다. 이러한 코팅 과정을 통해 형성된 SAM 코팅층의 형성 기구는 Fig. 3에서 보는 바와 같다. 이때 각 표면의 수분 접촉각(water contact angle)은 Contact Anglemeter (ERMA, goniometer type)를 사용하여 측정하였다.

응착 및 마찰 실험에 사용된 SPM 용 팁은 재질이 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 이고, 접촉부 반경이 15 nm (NPS, DI)인 상용 제품의 팁을 사용하였다.

### 2.3 실험 방법

실험은 flat 시편인 TiMe, TiOx, DDPO<sub>4</sub>와 ODPO<sub>4</sub> SAM, OTS SAM 코팅층에 대하여 SPM 팁을 이용하여 수직하중을 0 nN에서 40 nN으로 증가시키며 응착력과 마찰력을 측정하였다. 표면형상은 임의로 선택된 5개 이상의 2.5 μm×2.5 μm 표면에서 측정하였고, 미소 응착력은 서로 다른 25개 이상의 지점에서 측정한 후 평균하였으며, 미소 마찰력은 서로 다른 5개 이상의 2.5 μm×2.5 μm 표면에서 측정하였다. 실험시 대기 온도는 20-24℃ 정도였으며, 상대습도는 20-30% 정도였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 젖음각과 응착일

Figure 4는 탭핑 모드 AFM으로 측정된 Ti, TiOx, DLC, ODPO<sub>4</sub>/TiMe, ODPO<sub>4</sub>/TiOx, DDPO<sub>4</sub>/TiOx, OTS SAM 코팅층 표면의 형상을 보여주고 있다. 그림에서 시편마다 그 표면 형상의 특성이 다르게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이들 시편들에 대해 소수성 특성을 알아보기 위해 젖음각을 측정한 결과는 Fig. 5와 같다. 코팅전 Ti 재질 표면의 젖음각은 65-70도 정도이었으며, ODPO<sub>4</sub> 와 DDPO<sub>4</sub> SAM 코팅후에는 젖음각이 모두 100도 이상이 됨을 보여주고 있다. 특히, TiOx 위에 형성된 SAM의 젖음각이 TiMe 위에 형성된 SAM의 젖음각보다 크게 나타났다. 따라서 TiOx 위에 형성된 SAM의 소수성 특성이 우수함을 알 수 있었다. SAM의 대표적 코팅층으로 알려져 있는 OTS SAM의 젖음각이 110°로 가장 크게

나타나 소수성 특성이 다른 시편들 보다 우수함을 알 수 있었으며, TiOx 위에

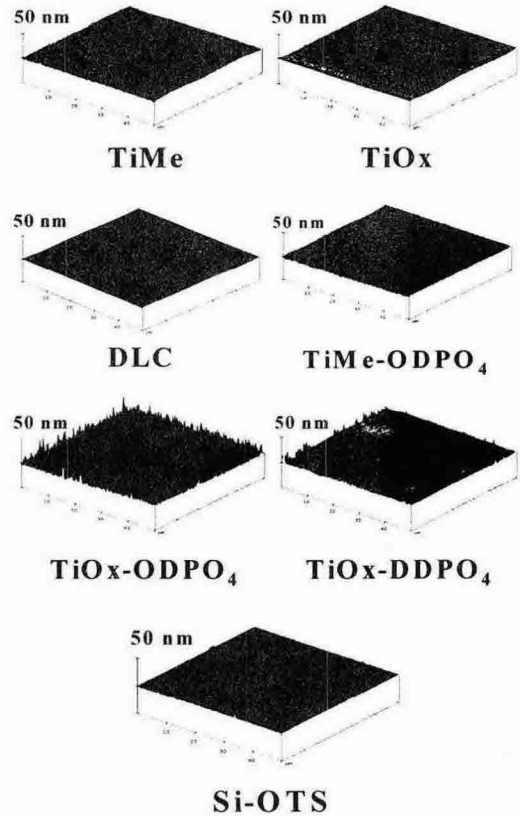


Fig. 4. 3-D surface images of the specimens measured by tapping mode AFM.

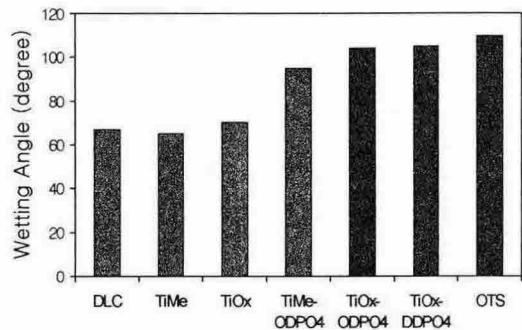


Fig. 5. Wetting angles of the specimens.

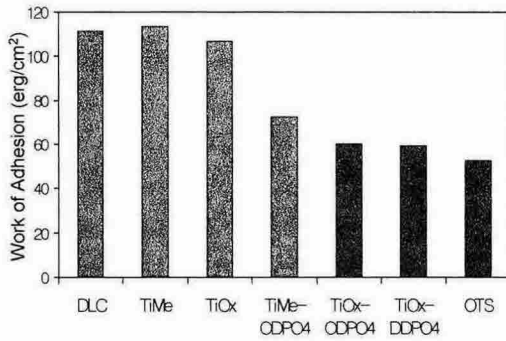


Fig. 6. Work of adhesion of the specimens.

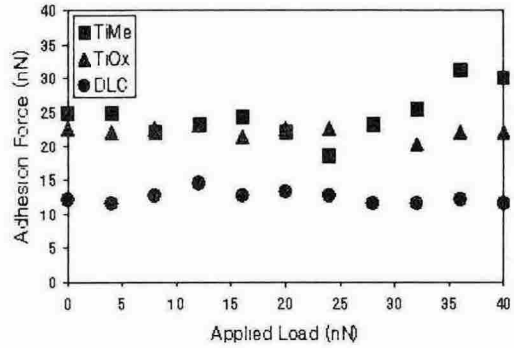
코팅된 ODPO<sub>4</sub> 와 DDPO<sub>4</sub> SAM의 젖음각도 105° 정도로 소수성 특성이 OTS SAM과 함께 우수함을 알 수 있었다. 이들 시편들에 대하여 응착일(work of adhesion)의 관점에서 고찰하여 보면 다음과 같다.

$$\text{Work of adhesion} = \gamma_L(1 + \cos\theta) \quad (1)$$

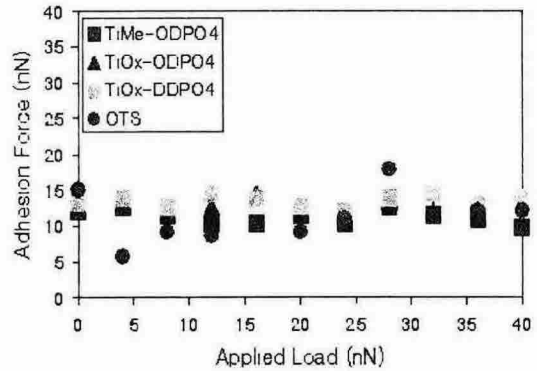
여기서,  $\gamma_L$ 은 액체와 공기 사이에서의 표면 장력이고,  $\theta$ 는 액체와 평면의 젖음각으로, 식(1)로부터 젖음각이 증가함에 따라 응착일이 감소함을 알 수 있다. 따라서, 시편들에 대하여 위식에 의해 응착일을 구하여 보면 Fig. 6과 같다. 즉 젖음각이 가장 작은 TiMe의 응착일이 가장 크며, 젖음각이 가장 큰 OTS SAM의 응착일이 가장 작음을 알 수 있었으며, ODPO<sub>4</sub> 와 DDPO<sub>4</sub> SAM의 응착일도 젖음각 특성에 따라 작게 나타남을 알 수 있었다.

### 3.2 응착력과 마찰력

Figure 7은 각 시편들에 대하여 가해진



(a) TiMe, TiOx and DLC



(b) TiMe-ODPO<sub>4</sub>, TiOx-ODPO<sub>4</sub>, TiOx-DDPO<sub>4</sub> and OTS

Fig. 7. Adhesion force of specimens with the applied normal load.

하중 변화에 따른 나노 스케일의 응착력 변화를 보여주고 있다. 모든 시편에서 하중 변화에 따라 응착력은 크게 변화하지 않음을 알 수 있었다. Fig. 7 (b)에서와 같이 ODPO<sub>4</sub> 와 DDPO<sub>4</sub> SAM 및 OTS SAM의 응착력이 다른 시편들에 비해서 보다 낮게 나타났으며, 앞절의 젖음각 및 응착일 결과에서와 마찬가지로 SAM 코팅층들이 우수한 나노 트라이볼로지적 응착 특성을 보여주고 있다. Fig. 8은 수직 하중 증가에 따른 시편들의 나노 스케일의

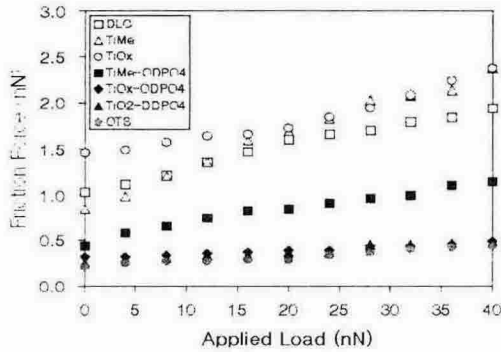


Fig. 8. Friction force of specimens with the applied normal load.

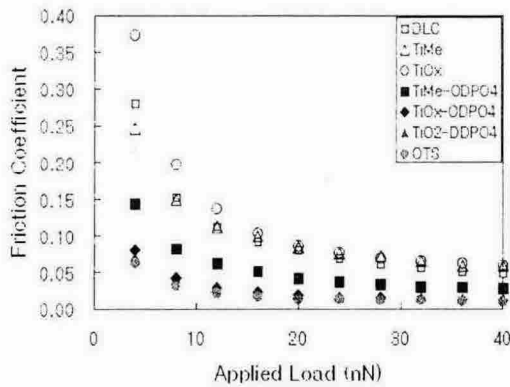


Fig. 9. Coefficient of friction of specimens with the applied normal load.

마찰 특성 변화를 보여주고 있다. 수직하중 증가에 따라 마찰력이 증가함을 알 수 있으며, 응착력에 의해 가해진 수직하중이 없는 경우에도 나노 스케일의 마찰력이 존재함을 알 수 있었다. 마찰력의 경우에서도 ODPO<sub>4</sub> 와 DDPO<sub>4</sub> SAM 및 OTS SAM 시편이 다른 시편에 비해 낮게 나타났다. Fig. 9는 Fig. 8의 마찰력과 가해진 수직하중으로부터 구해진 수직 하중 증가에 따른 시편들의 나노 스케일의 마찰 계수 변화를 보여주고 있다.

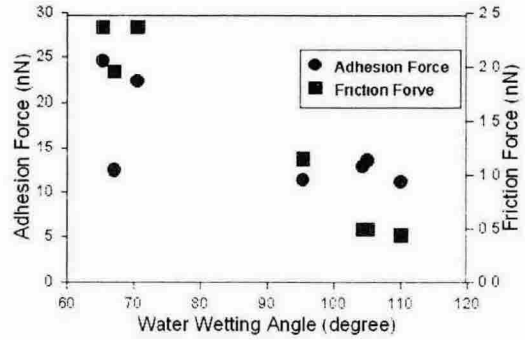


Fig. 10. Adhesion and friction force vs. the wetting angle.

수직하중이 증가함에 따라 마찰계수가 감소하여 일정값에 수렴함을 알 수 있었다. 따라서 시편들의 마찰계수를 비교할 때에는 부과된 수직하중이 같은 상태에서의 데이터로 비교하여야 할 것으로 사료된다. 마찰계수에 있어서도 ODPO<sub>4</sub> 와 DDPO<sub>4</sub> SAM 및 OTS SAM 시편이 다른 시편에 비해 낮게 나타났다. 이들의 결과들로부터 생체 재료 및 bio-MEMS에 적용하기 위하여 TiMe와 TiOx 표면위에 코팅된 ODPO<sub>4</sub> 와 DDPO<sub>4</sub> SAM의 나노 스케일의 응착 및 마찰 특성이 우수함을 알 수 있었다.

### 3.3 젖음각과 응착일에 따른 응착 및 마찰

Figure 10은 시편들의 젖음각 특성에 따른 응착력 및 마찰력 변화를 보여주고 있다. 젖음각이 증가함에 따라 응착력과 마찰력이 감소함을 알 수 있었다. Fig. 11은 시편들의 응착일 변화에 따른 응착력 및 마찰력 변화를 보여주고 있다. 응착일이 증가함에 따라 응착력 및 마찰력이 감소함을 알 수 있었다.

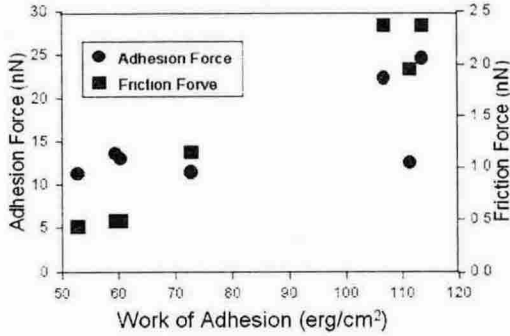


Fig. 11. Adhesion and friction force vs. the work of adhesion.

따라서, SAM 코팅에 의해 표면의 젖음각이 증가하여 표면이 소수성화되고, 응착율이 감소하며, 이에 의해 응착 및 마찰이 감소됨을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

생체 재료 및 bio-MEMS에 적용하기 위하여 TiMe와 TiOx 표면위에 코팅된 ODPO<sub>4</sub> 와 DDPO<sub>4</sub> SAM의 나노 스케일의 마찰 및 마모 특성에 대하여 SPM을 이용하여 이상과 같은 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ODPO<sub>4</sub> 와 DDPO<sub>4</sub> SAM을 TiMe와 TiOx 표면위에 코팅한 결과 표면 특성을 소수성화 할 수 있었다.
2. ODPO<sub>4</sub> 와 DDPO<sub>4</sub> SAM 코팅면은 TiMe와 TiOx보다 낮은 나노 응착과 마찰 특성을 나타내었다.
3. ODPO<sub>4</sub> 와 DDPO<sub>4</sub> SAM 코팅은 우수한 트라이볼로지적 특성을 나타내고 있으므로 생체 재료 및 bio-MEMS에 적용시 우수한 응착 및 마찰 특성을

보여줄 것으로 사료된다.

#### 후기

본 논문은 과학기술부가 지원하는 21세기 프론티어연구개발사업 중 지능형마이크로시스템 개발 사업의 지원을 받아 수행하였습니다.

#### 참고문헌

1. Bhushan, B., Handbook of Micro/ Nano Tribology, 2nd edition, CRC press, 1999.
2. Maboudian, R. and Roger, T. Howe, "Critical Review: Adhesion in surface micromechanical structures", J. Vac. Sci. Technol. B 15 (1), pp.1-20, 1997.
3. Komvopoulos, K., "Surface engineering and microtribology for microelectromechanical systems", Wear, Vol. 200, pp.305-327, 1996.
4. Bhushan, B., "Nanoscale tribophysics and tribomechanics", Wear, Vol.225-229, pp.465-492, 1999.
5. Ando, Y. and Ino, J., "Friction and pull-off force on silicon surface modified by FIB", Sensors and Actuators, A, Vol 57, pp83-89, 1996.
6. Ando, Y. and Ino, J., "Friction and pull-off forces on submicron-size asperities", Wear, Vol.216, pp.115-122, 1998.
7. Maboudian, R., Ashurst, W.R. and Carraro, C., "Self-assembled monolayers as anti-stiction coatings for MEMS," Sensors and Actuators A: Physical, 82,

- 219-223, 2000.
8. Maboudian, R., "Surface processes in MEMS technology", Surface science reports, Vol.30, pp207-269, 1998.
  9. Carraro, C., Yauw, O.W., Sung, M.M., and Maboudian, R., "Observation of Three Growth Mechanisms in Self-Assembled Monolayers", The Journal of Physical Chemistry B, Vol.102, No.23, 1998.
  10. Kluth, G.J., Sander, M., Sung, M.M. and Maboudian, R., "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.
  11. 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, pp. 6491-6496, 1997.
  12. Teiji Kato, Morito Asanuma, Takayuki Nakakawaji and Mina Amo, "Molecular Lubrication and Structures of Lubricants", 2nd International Workshop on Microtribology IWM 2002, Ishigaki Island, Japan, April 16-19, 2002.
  13. R.Hofer, M.Textor and N.D.Spencer, "Alkyl Phosphate Monolayers, Self-Assembled from Aqueous Solution onto Metal Oxide Surfaces", Langmuir, Vol 17, pp.4014-4020, 2001.
  14. 윤의성, 박지현, 양승호, 공호성, "SPM을 이용한 접촉조건 변화에 따른 미소응착 특성 연구", 한국윤활학회지, 제17권, 제3호, pp.191-197, 2001.
  15. 윤의성, 박지현, 양승호, 한홍구, 공호성, "OTS SAM의 미소응착 특성에 관한 실험적 연구", 한국윤활학회지, 제17권, 제4호, pp.276-282, 2001.
  16. 윤의성, 박지현, 양승호, 공호성, 장경영 "IBAD로 표면개질된 실리콘 표면의 나노 트라이볼로지적 특성", 한국윤활학회지, 제18권, 1호, pp. 1-8, 2002.