

FDTS 와 OTS SAM 의 어닐링 온도에 따른 트라이볼로지 특성

양지철*, 김대은**

Tribological Characteristics of FDTS & OTS SAM according to Annealing Temperature

Ji-Chul Yang *, Dae-Eun Kim **

ABSTRACT

The tribological characteristics of FDTS (1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilane) SAM (self-assembled monolayer) and OTS (octadecyltrichlorosilane) SAM treated by high temperature annealing have been investigated from the viewpoint of stiction, adhesion and friction in micro/nano scale. From the experimental results, it was found that OTS SAM gets destroyed at 200°C and stiction, adhesion and friction coefficient increased, but FDTS SAM was stable up to 400°C. Also, it was found that the friction coefficient of normal OTS SAM below 200°C is lower than that of FDTS SAM in micro/nano scale, but stiction and adhesion is vice versa. This work shows the importance of surface group of self-assembled monolayer in dictating the tribological characteristics and thermal stability.

Key Words : Annealing Temperature(어닐링 온도), Adhesion(응착), Friction(마찰), Self-assembled Monolayer(자기 분자 조립막), Stiction(스틱션)

1. 서론

미소 기계 요소들 간의 운동 환경에서 각 부품 사이의 신뢰성과 생산성에 관련되어 최근 부각되고 있는 주요 문제들 중의 하나가 상대면 간에 발생하는 응착력과 마찰력이다. 이러한 문제를 해결하기 위해 최근 연구 되어지고 있는 것이 운동면간을 self-assembled monolayer(SAM-자기 조립 단 분자막)로 코팅하는 것이다.⁽¹⁾

SAM 은 Fig. 1 과 같이 3 부분으로 나누어 질 수 있는데, 먼저 활성도를 가진 head group 은 고체

시료 표면에 화학적 흡착을 일으켜서 강한 결합을 일으키는 부분이며, 두번째 alkyl group 은 SAM 의 길이를 결정함과 동시에 상호간의 반데르발스 힘에 의해 구성되는 부분이다. 마지막으로 분자 끝에 달려있는 작용기로서 표면에 드러나는 부분인데 이러한 surface group 에 따라 전체적인 SAM 의 물리적 화학적 성질이 결정된다.

최근 SAM 의 트라이볼로지적 특성을 연구하기 위해 표면을 구성하는 surface group 에 대한 다양한 적용과 저마찰을 얻기 위해 낮은 표면 에너지를 가지는 surface group 간의 연구가 활발하게 진

* 2002년 2월 25일 접수
* 연세대학교 기계공학과 대학원
** 연세대학교 기계공학부

행되고 있는데, 특히 surface group 인 CF_3 와 CH_3 를 이용한 비교 연구가 최근 진행되고 있다.⁽²⁻⁶⁾ 이들은 주로 AFM(Atomic force microscopy)과 LFM(Lateral force microscopy)을 통한 나노 스케일에서의 surface group 의 변화에 대한 마찰 특성에 관한 메커니즘 규명을 연구하였다. 이러한 연구는 대부분 SPM(scanning probe microscopy)을 이용한 미시적인 연구에 치중되어 있으므로 surface group 변화에 따른 마이크로 스케일에서의 마찰 특성에 대한 연구는 미약한 실정이다. 한편, Srinivasan⁽⁷⁾ 등은 CH_3 와 CF_3 작용기를 갖는 SAM 을 마이크로 머신에 적용한 결과 표면을 소수성으로 개선하여 정마찰계수가 개선 되는 결과를 얻었으나, 동 마찰 계수나 마멸에 대해서는 고려하지 않았다. 또한, 본 실험의 선행 연구에서는 OTS (octadecyltrichlorosilane) SAM 의 마이크로 스케일에서의 코팅시간 및 습도에 관한 트라이볼로지적 특성에 관한 연구가 진행되어 보고된 바 있다.⁽⁸⁾

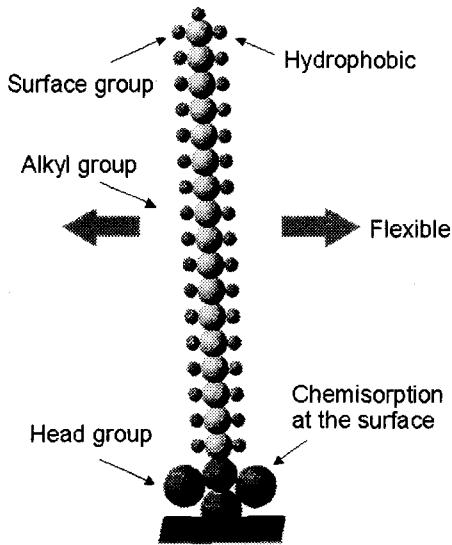


Fig. 1 Structure of self-assembled monolayer

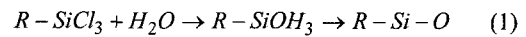
본 연구에서는 어닐링 온도 변화에 따른 마이크로 및 나노 스케일에서의 SAM 의 트라이볼로지적 특성을 조사하기 위해 surface group 이 CF_3 인 1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilane ($CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2SiCl_3$, FDTS)와 CH_3 인 Octadecyltrichlorosilane ($CH_3(CH_2)_{17}SiCl_3$, OTS)를 사용하였다. 어닐링된 시

편의 표면 변화 여부를 접촉각 측정과 SIMS 분석을 통하여 확인 하였고, 어닐링에 따른 각 표면의 응착계수, 스틱션계수 및 마찰계수를 조사하였다.

2. 실험

2.1 실험 시편

이번 연구에서 SAM 의 형성을 위해 사용된 유기 용매는 alkyltrichlorosilane($RSiCl_3$) 형태를 가지고 있는 FDTS 와 OTS 를 사용하였다. FDTS 및 OTS 분자와 표면간의 반응은 식(1)과 같다. 유기 용매를 용액에 희석한 후, 산화막이 형성된 실리콘 모재를 담그면, 용액내의 trichlorosilane head group 이 실리콘 표면의 수산기(hydroxyl group)와 화학 반응하여 물분자 하나가 제거 되면서 조밀한 단분자막을 형성하는 원리이다.



FDTS SAM 은 과산화수소에 의해 산화막이 형성된 실리콘 모재를 이소옥탄을 이용하여 희석된 FDTS 용액에 담그는 순서로 진행하였다. 대기 중 수분으로 인한 폴리머 중합 현상을 막기 위해서 질소 분위기의 글러브박스 내에서 진행 하였다.⁽⁹⁾ OTS SAM 은 실리콘 모재를 piranha 용액 ($H_2SO_4: H_2O_2=7:3$)에 담근 후 표면에 산화막을 형성한 후 hexadecane 에 희석된 SAM 용액에 담그는 방식을 사용하였다.⁽⁸⁾ 위와 같은 방식으로 제작된 SAM 코팅 실리콘은 각각 건조오븐을 이용하여 100, 200, 300, 400℃의 조건에서 10 분간 어닐링을 실시하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 마찰력 측정

마이크로 스케일에서의 마찰력 측정을 위해 실리콘 캔틸레버를 이용한 Micro-tribo tester 를 제작하였다. 종래의 알루미늄의 변형에 의한 마찰력의 측정은 그 해상도의 한계가 수 백 μN 이었다. 이에 비해 CMP(chemical mechanical polishing)를 통해 약 150 μm 로 두께를 줄인 실리콘 캔틸레버를 적용할 경우 미소 변위에서 알루미늄에 비해 실리콘의 강한 탄성 회복 특성과 더불어 변형량도 최대화 할 수 있는 장점을 가지고 있다. 이렇게 제

작된 캔틸레버는 반도체 스트레인 게이지를 부착하여 마찰력을 측정하였으며, 해상도는 10 μ N 으로서 마이크로 스케일에서의 마찰력 측정에 적당한 것으로 판단된다. 마찰력 측정을 위해 지름 3mm Si₃N₄ 볼을 사용하였으며, 적용 하중은 20mg (200 μ N)으로 하고, Pin-on-reciprocator 의 미끄럼 속도는 600 μ m/s 로 설정하였다. 또한, 나노 스케일에서의 마찰력의 비교를 위하여 LFM 을 이용하였다. 하중은 8nN, 측정 영역은 5 μ m \times 5 μ m, 측정 속도는 1Hz 로 설정하였다.

2.2.2 스틱션(stiction) 및 응착력 측정

마이크로 스케일의 스틱션 측정을 위한 조건으로 스틱션 측정기를 이용하였다. 하중 20mg 의 SAM 코팅 시편과 일반 실리콘 표면을 접촉상태로 둔 후 정지 시간(soaking time)을 10 분으로 설정하였다. 디스크 시편의 미끄럼 속도는 회전 속도로 인한 관성력을 배제하기 위하여 약 1mm/sec 의 저속으로 설정하였다. 이러한 스틱션은 반도체 스트레인 게이지가 부착된 빔에 의해서 수십 μ N 까지 측정 가능하다. 데이터 획득시의 샘플링비는 20,000Hz 로 사용하였다.

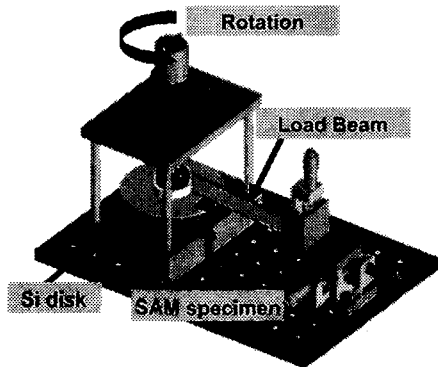


Fig. 2 Schematics for stiction measurement

또한, 응착력 측정을 위해 AFM(atomic force microscopy)의 F-D(force-distance) 곡선을 사용하여 비교하였다.⁽¹⁰⁾ Fig. 3 은 응착력 측정을 위한 개념도인데, C 구간에 가해진 힘에 대한 E 구간에서의 분리되기 위한 힘의 비를 응착계수로 나타낼 수 있다. LFM 측정 시와 동일한 실리콘 탐침을 사용하였으며, 하중은 8nN 을 적용하였다. 측정 영역은

시편의 3 부분에서 각 부분당 10 곳의 측정을 통하여 응착계수를 도출하였다.

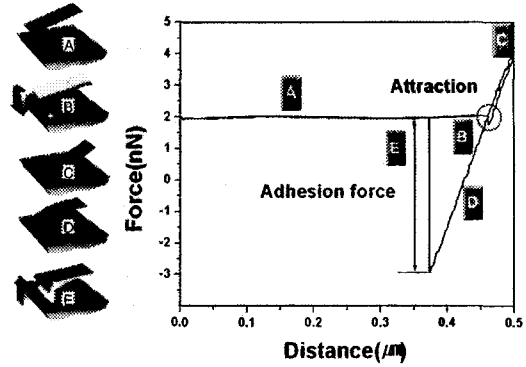


Fig. 3 Force-distance curve for adhesion measurement

2.2.3 SAM 의 형성 여부 파악

어닐링된 시편의 SAM 의 형성 및 존재 여부의 판단을 위해 접촉각을 측정하였다. 각각의 시편에 5 μ l 의 증류수를 SAM 코팅된 표면에 떨어뜨려 CCD 카메라로 측정하였다. 접촉각은 측정 시간과 온도가 큰 영향을 미치므로 25 $^{\circ}$ C, 20% 습도에서 액체 방울을 떨어 뜨린 후 10 초 이내에 측정을 진행하였다. 또한, 각 시편에서의 SAM 코팅 표면을 구성하고 있는 원소와 분자의 종류와 그 파괴 유무를 분석하기 위하여 SIMS(secondary ion mass spectrometer)를 이용하여 표면 분석하였다. 측정 장비는 PHI 7200 TOF SIMS 를 이용하였고 8kV 의 Cs⁺ 이온빔과 측정 크기는 50 μ m, 40 scan 의 조건으로 분석하였다.

3. 실험 결과

3.1 어닐링 온도에 따른 접촉각 변화

어닐링 처리에 따른 SAM 표면의 변화를 접촉각의 변화를 통해 확인하였다. 각 시편에서 3 곳의 측정값의 평균값을 이용하였다. 측정 결과 Fig. 4 의 결과와 같이 FDTs SAM 의 경우 온도 변화에 400 $^{\circ}$ C까지 온도 변화에 상관없이 접촉각의 변화가 발생하지 않는 것을 확인할 수 있으며, 이에 비해 OTS 의 경우 200 $^{\circ}$ C 에서 감소되기 시작하여, 300 $^{\circ}$ C와 400 $^{\circ}$ C에서는 접촉각이 40 도 이하로 떨어지는 것을 확인할 수 있다.

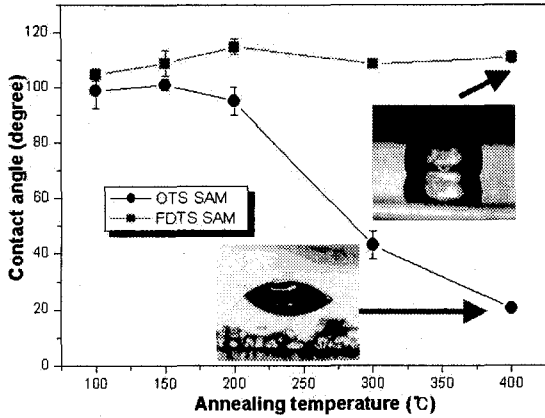


Fig. 4 Contact angle for OTS and FDTS according to annealing temperature

따라서, FDTS SAM의 열적 안정성이 OTS SAM에 비해 우수한 것으로 판단할 수 있다. 이러한 현상은 OTS SAM의 탄화수소(C-H) 사슬의 결합 에너지와 FDTS SAM의 플루오르화탄소(C-F)의 결합 에너지의 차이로 인한 결과로 분석할 수 있다. 탄화수소간의 결합 에너지는 414 KJ/mol, 플루오르화탄소간의 결합 에너지는 473 KJ/mol 이라고 할 때⁽¹¹⁾, 고온 대기중의 탄화수소는 수분과의 반응으로 인하여 수소가 이탈되는 현상으로 파괴되며, 플루오르화탄소의 경우 원자간의 높은 결합 에너지로 인해 탄소 줄기에서 수소 원자가 떨어지기 어려워 고온의 열에서 안정성을 확보할 수 있는 것으로 설명될 수 있다.

3.2 마찰 계수 측정 결과

어닐링된 각각의 시편을 이용하여 2.2.1 절에서 제시된 실험 조건으로 Micro-tribo tester를 이용하여 마찰계수를 측정하였다. 마찰에 의한 파손 현상이 발생하지 않은 상태에서의 마찰력을 고려하기 위해 마이크로 스케일에서의 미끄럼 시간을 500 초로 진행하였다.

Fig. 5는 Micro-tribo tester를 이용한 FDTS SAM과 OTS SAM 각각의 어닐링 시편에 대한 마찰 계수의 측정 결과이다.

접촉각의 측정 결과 SAM이 파괴되지 않고 정상적으로 형성되어 있을 것으로 판단되는 200°C 미만의 온도에서는 OTS SAM의 경우 마찰계수가 약 0.07 이내인 것으로 확인되었으며, 이에 비해

FDTS SAM은 0.1 이상으로 나타남으로써, OTS SAM의 경우가 FDTS SAM에 비해 마찰계수가 더 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 200°C 이상의 고온에서는 FDTS SAM은 안정적인 마찰계수를 가지는 데 비해 OTS SAM은 200°C 이하의 마찰 계수에 비해 증가하는 현상이 확인되었다.

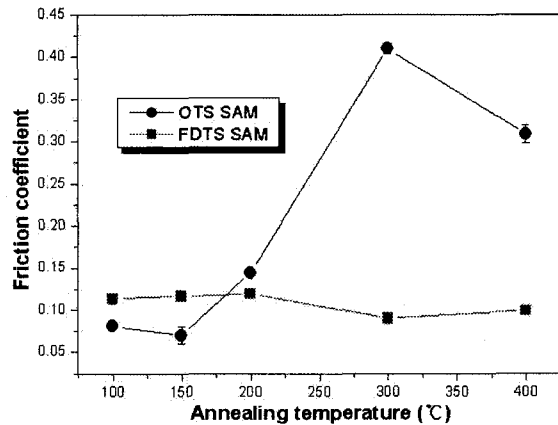


Fig. 5 Friction coefficient of FDTS & OTS SAM obtained using Micro-Tribo tester

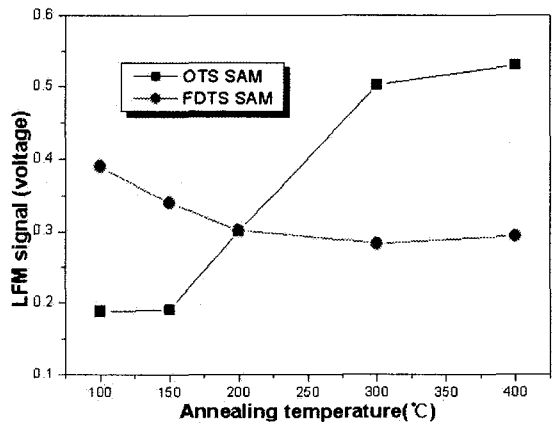


Fig. 6 LFM signal of FDTS & OTS SAM

동일한 시편에서의 LFM 측정 결과는 fig.6에 나타나 있다. 나노 스케일에서의 LFM 측정 결과, 마이크로 스케일에서의 경향과 유사한 형태를 가지고 있는 것으로 확인되었다. 200°C를 기준으로 그 이하의 온도에서는 OTS SAM의 LFM 신호가

낮게 나오는 것을 확인할 수 있었으며, 이상의 온도에서는 FDTS SAM 의 LFM 신호가 안정적으로 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 스틱션(stiction)계수와 응착(adhesion) 계수의 측정결과

마찰계수의 측정과 더불어 마이크로 스케일에서의 스틱션계수를 측정하였다.

스틱션 계수의 측정은 Fig. 7 에서와 같이 운동을 시작한 후 최초의 최대 마찰 계수로 정하여 측정하였다.⁽¹²⁾

낮은 표면에너지를 가지는 접촉면에서의 스틱션에 영향을 미치는 중요한 인자 중의 하나는 접촉면 사이의 응착(adhesion) 현상임에 따라 나노 스케일에서의 F-D 곡선을 통한 응착 계수 측정을 이용하여 비교하였다.^(13,9) 응착계수는 상대면에 수직방향으로 가압한 하중에 대한 분리시에 필요한 하중의 비로 나타낸다.

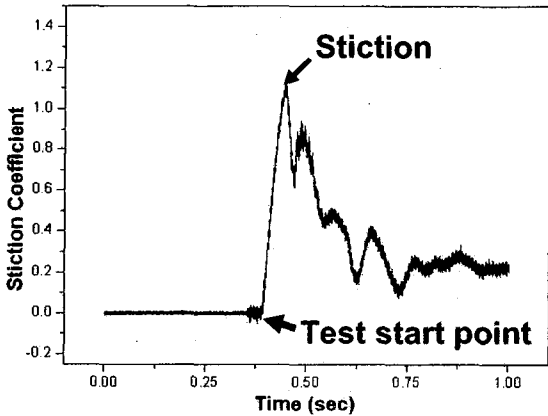


Fig. 7 Typical raw stiction data

마찰력 측정에서의 유사한 형태로 OTS SAM 의 경우 어닐링 온도 증가에 따른 스틱션계수의 증가 현상을 Fig. 8 을 통해 확인할 수 있다. 특히 200°C 이상의 시편에서는 스틱션계수가 급격히 증가하는데, SAM 의 정상적인 구조의 파손에 의한 현상으로 판단된다. 이에 비해 FDTS SAM 에서는 어닐링 온도 영역 내에서 안정적인 값을 가지는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 9 의 F-D 곡선 측정 결과에서도 FDTS SAM 의 경우가 응착계수가 낮게 나오는 결과를

얻을 수 있다. OTS SAM 의 응착계수곡선에서 100°C의 산포와 작는데 비해 중간 온도에서의 산포가 큰 것으로 볼 때, 표면의 변화가 국부적으로 일어나고 있음을 판단할 수 있다.

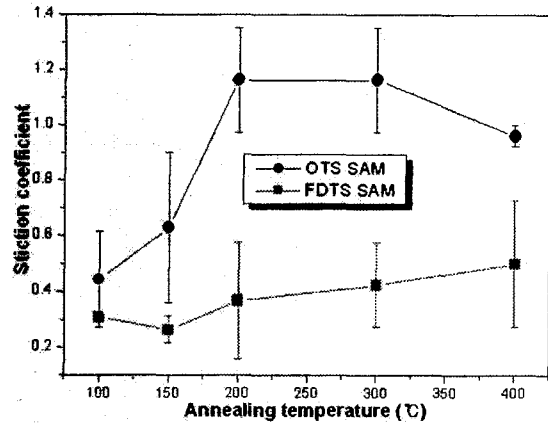


Fig. 8 Stiction coefficient obtained using Micro-Tribo tester

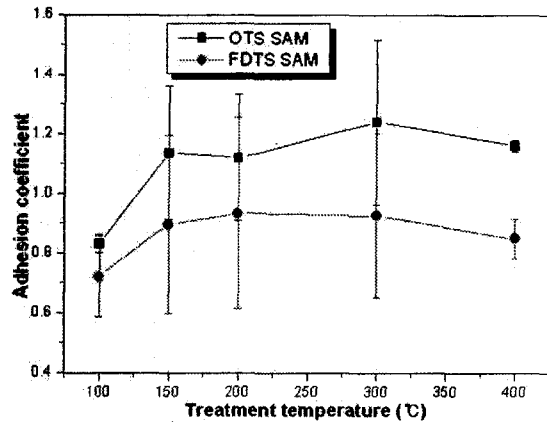


Fig. 9 F-D curve data at AFM

일반적으로 표면 에너지가 낮고 소수성인 표면에서는 스틱션 및 응착력이 작게 나타나는데, FDTS SAM 의 surface group 인 CF_3 의 표면 에너지는 약 $6mJ/m^2$ 이며, OTS SAM 의 surface group 인 CH_3 의 표면 에너지는 $20mJ/m^2$ 이다. 따라서, 표면 에너지가 낮은 FDTS SAM 의 경우가 스틱션 및 응착력 측정 시 더 작은 값을 가지는 것은 합리적인 결과로 사료된다.

3.4 SIMS(secondary ion mass spectroscopy) 분석결과

SAM 코팅 표면의 유기물 형태의 변화 여부를 확인하기 위하여 TOF-SIMS(time of flight secondary ion mass spectroscopy)분석을 실시하였다. TOF-SIMS는 가속된 이온빔을 측정하고자 하는 표면으로 입사시켜 표면에서 나오는 2 차 이온이 질량 분광계로 들어가 가속되어 측정부에 들어갈 때까지의 시간을 측정하여 질량을 분석하게 된다.

Fig. 10 은 100℃와 200℃의 온도 처리된 OTS SAM의 SIMS 분석 결과 이다. 200℃의 어닐링 시점에서 확인 되는 것은 작은 분자 질량의 피크들이며, 질량이 100 이상의 피크에서는 특정한 유기물 피크들이 두드러지게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이런 결과로 볼 때 OTS SAM의 사슬이 변형된 것으로 판단할 수 있다.

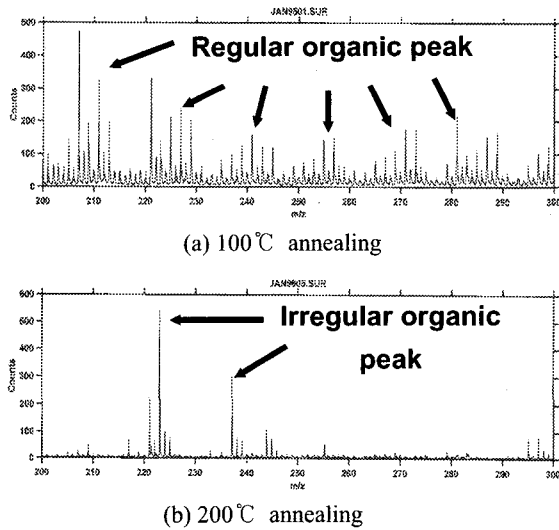
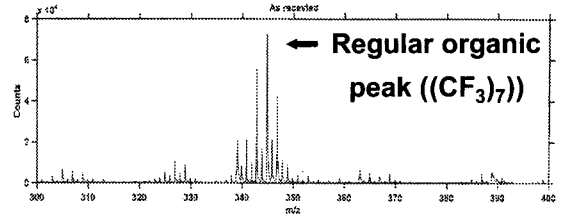


Fig. 10 SIMS data before and after OTS SAM Fracture

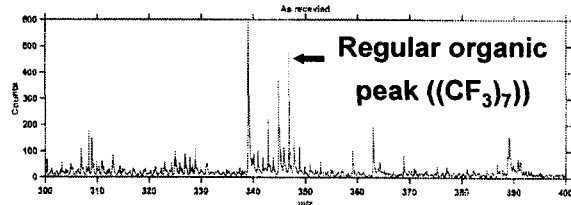
이에 비해 Fig. 11의 FDTS의 경우 400도까지 피크의 변화가 거의 없는 것으로 나타나며, 이러한 결과는 FDTS SAM의 경우 온도에 따른 SAM 코팅층의 변화가 크지 않음을 확인할 수 있다.

4. 고찰

실험을 통하여 어닐링에 의한 SAM 구조의 파손 여부에 의하여 FDTS SAM과 OTS SAM의 트



(a) 100°C annealing



(b) 400°C annealing

Fig. 11 SIMS data before and after FDTS SAM Fracture

라이블로지적인 특성이 결정되는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 200℃ 이내의 어닐링시의 FDTS SAM과 OTS SAM의 마찰계수, 스틱션계수, 응착계수의 측정 결과, 마찰계수의 경우는 surface group이 CH₃인 OTS SAM에서 낮게 나오는 경향을 확인할 수 있으며, 스틱션계수와 응착계수는 surface group이 CF₃인 FDTS SAM에서 낮게 나오는 것을 실험을 통해 확인할 수 있었다.

이러한 현상에 대한 이론적 배경은 아래와 같이 설명될 수 있다.

먼저 스틱션(stiction)의 경우를 고찰할 때, 표면에서의 상대면 간의 운동을 시작하는 임계전단응력은 식(3)과 같이 표현될 수 있다.⁽¹³⁾

$$S_c = \text{friction force} / \text{area} = F / A \approx \epsilon(2\gamma / d) \quad (3)$$

γ = typical surface energy,

d = some lattice dimension

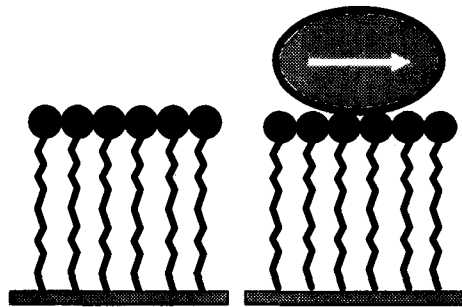
또한, 최종적인 스틱션은 외력(L)으로 발생하는 힘과 더불어 나타낼 수 있다[식(4)].

$$S = F / A = S_c + CL / A = S_c + CP \quad (4)$$

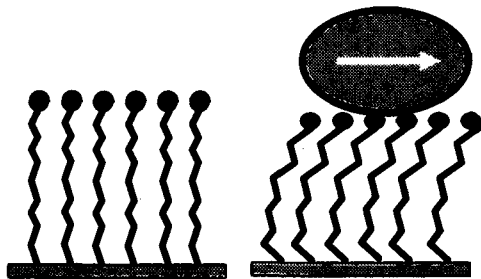
따라서, surface group이 다른 SAM의 스틱션의 비교에서 외부의 하중 및 환경 조건이 같다고 하면 스틱션 및 스틱션계수는 결국 표면에너지로 결

정이 되며, 실험의 결과와 비교하여 볼 때, 낮은 표면 에너지를 가지는 FDTS SAM의 경우가 스틱션 계수가 낮게 나오는 것은 올바른 결과일 것이다. 응착력 또한 표면 에너지에 비례하므로⁽¹⁴⁾, 본문의 실험 결과는 타당한 것으로 사료된다.

이와는 달리 상이한 surface group 간의 마찰력의 차이는 접촉면 사이에 존재하는 분자 구조에 의한 현상으로 설명될 수 있다. Surface group의 CF₃는 그 분자의 단위 면적이 CH₃에 비해 약 40% 큰 것으로 알려져 있는데⁽¹⁵⁾, 이러한 형태는 fig.12(a)에서 처럼 surface group이 CF₃인 경우가 밀집되어 있는 형태로 인하여 표면에서 자유롭게 움직이지 못하는 현상이 발생할 것이다. 따라서, 상대면의 운동시에 사슬의 변형 및 움직임으로 인한 energy의 발산이 원활하지 못하게 되는데, 이런 현상으로 CF₃의 마찰력 증가 현상을 설명할 수 있다.



(a) FDTS SAM friction mechanism



(b) OTS SAM friction mechanism

Fig. 12 Friction mechanism of FDTS and OTS SAM

5. 결론

FDTS SAM과 OTS SAM 코팅층의 어닐링 온도 변화에 따른 표면 처리 결과 OTS SAM은 200°C 내

외에서 파괴되는 것을 접촉각과 SIMS 측정 결과를 통해 확인하였고, 그때의 마찰계수, 스틱션 계수 및 응착계수의 값이 증가하는 것을 마이크로/나노 스케일 모두에서 확인할 수 있었다. 이에 비해 FDTS SAM의 경우 400°C까지 안정적으로 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

따라서, 열적 안정성이 우수한 FDTS SAM은 OTS SAM에 비해 고온 환경의 트라이블로지적인 특성에서 유리하다는 것을 실험을 통해 확인할 수 있었다.

그러나, 파괴되지 않은 상태의 마찰계수, 스틱션 계수 및 응착계수의 비교 결과, OTS SAM의 경우 마찰 계수가 약 0.07이하의 값을 가지는 반면 FDTS SAM의 경우 0.1 이상의 값으로 나타나 OTS SAM이 더 낮은 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 스틱션 계수 및 응착 계수 측면에서는 표면에너지가 낮은 FDTS SAM의 경우가 좀더 낮게 나오는 것을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 지정 연세대학교 정보저장기기 연구 센터(과제번호:2001-G0201)와 한국과학기술연구원(과제번호: 01HN-208)의 지원을 받아 수행한 연구 결과이며, 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Ulman, An introduction to ultrathin organic films, Academic Press, 1991.
2. H. I. Kim, "Molecularly specific studies of the frictional properties of monolayer films: a systematic comparison of CF₃-, (CH₃)₂CH-, and CH₃-terminated films," Langmuir, 15, pp. 3179-2185, 1999.
3. Y. F. Miura, "Wettability of self-assembled monolayers generated from CF₃-terminated alkanethiols on gold," Langmuir, 14, pp. 5821-5825, 1998.
4. M. Graupe, "Self-assembled monolayers of CF₃-terminated alkanethiols on gold," Colloids and Surfaces, 154, pp. 239-244, 1999.
5. M. Graupe, "Wettability and friction of CF₃-terminated monolayer films on gold," Material

- Research Bulletin, Vol. 34, pp. 447-453, 1999.
6. K. Hayashi, "Force microscopy contrasts due to adhesion force difference between organosilane self-assembled monolayers," *Applied Surface Science*, 7708, pp. 1-6, 2002.
 7. U. Srinivasan, "Alkyltrichlorosilane-based self-assembled monolayer films for stiction reduction in silicon micromachines," *J. of microelectromechanical systems*, Vol. 7, pp. 252-260, 1998.
 8. D. E. Kim, "Investigation of the tribological behavior of octadecyltrichlorosilane deposited on silicon," *Wear*, 251, pp. 1169-1176, 2001.
 9. U. Srinivasan, "Self-assembled fluoro-carbon films for enhanced stiction reduction," *IEEE*, pp. 1399-1402, 1997.
 10. B. Cappella, "Force-distance curves by atomic force microscopy," *Surface science reports*, Vol. 34, pp. 1-104, 1999.
 11. Z. Zhao, "Tribological performance of PFPE and X-1P lubricants at head-disk interface," *Tribology letters*, Vol. 6, pp. 129-139, 1999.
 12. 배럿 뷰션, 마이크로/나노 트라이블로지, 한국경제신문, pp. 302, 1996.
 13. M. L. Gee, "Liquid to solidlike transitions of molecularly thin films under shear," *J. of chemical physics*, Vol.93, pp. 1895-1906, 1990.
 14. J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic press, pp. 312-337, 1992.
 15. H. I. Kim, "Systematic studies of the frictional properties of fluorinated monolayers with atomic force microscopy: Comparison of CF₃- and CH₃-Terminated Films," *Langmuir*, 13, pp. 7192-7196, 1997.