

## SPM을 이용한 Si 표면위에 플라즈마 처리된 소수성 박막의 나노 트라이볼로지적 특성 연구

윤의성<sup>†</sup> · 양승호 · 공호성 · 고석근\*

한국과학기술연구원 트라이볼로지 연구센터, \*한국과학기술연구원 박막기술 연구센터

### Nanotribological Characteristics of Plasma Treated Hydrophobic Thin Films on Silicon Surfaces using SPM

Eui-Sung Yoon<sup>†</sup>, Seung Ho Yang, Hosung Kong and Seok-Keun Koh\*

Tribology Research Center, KIST, \*Thin Film Technology Research Center, KIST

**Abstract** – Nanotribological characteristics between a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> AFM tip and hydrophobic thin films were experimentally studied. Tests were performed to measure the nano adhesion and friction in both AFM (atomic force microscope) and LFM (lateral force microscope) modes in various ranges of normal load. Plasma-modified thin polymeric films were deposited on Si-wafer (100). Results showed that wetting angle of plasma-modified thin polymeric film increased with the treating time, which resulted in the hydrophobic surface and the decrease of adhesion and friction. Nanotribological characteristics of these surfaces were compared with those of other hydrophobic surfaces, such as DLC, OTS and IBAD-Ag coated surfaces. Those of OTS coated surface were superior to those of others, though wetting angle of plasma-modified thin polymeric film is higher.

**Key words** – nano-adhesion, nano-friction, hydrophobic film, tribology, SPM.

#### 1. 서 론

최근 MEMS 기술에 대한 연구가 활발히 진행됨에 따라 여러 MEMS 요소 부품들이 제작되고 있으며, 상대 운동을 하는 MEMS 요소들에서는 트라이볼로지적 문제점들이 많이 발생하고 있다. 즉, 마이크로드라이브(micro-drive), 마이크로 밸브(microvalve) 및 마이크로 엔진(micro-engine) 등에서 발생하는 stiction, 마찰, 마모 등이 대표적인 트라이볼로지적 문제점들로[1~4], 이들을 해결하기 위한 연구가 많이 행해지고 있다. 이러한 부품들에는 유체 윤활제의 적용이 불가능하므로 주로 표면처리에 의한 기술이 연구되어지고 있다.

트라이볼로지적 성능을 향상시키기 위한 기술들로 현재에는 크게 접촉 표면의 형상을 변화시키는 방법과 표면을 화학적으로 처리하는 방법의 두 분야로 연구되어지고 있다. 첫번째 방법에서는 접촉 표면의 형상을 변

화시킴으로써 실 접촉면적 (real contact area)을 변화시켜 해결하려는 방법으로, 표면미세가공(surface micro-machining)을 통하여 표면을 거칠게하거나(roughening) 표면의 형상을 변화시키는(texturing) 방법이 주로 연구되어지고 있다[5,6]. 현재 사용되고 있는 대부분의 표면미세가공 방법들이 표면층의 거칠기(roughness) 뿐만 아니라 표면 파형(waveness)의 성분까지도 변화시키므로 MEMS 부품의 공차에 영향을 줄 수도 있다. 두 번째 방법에서는 표면을 화학적으로 변화시킴으로써 이중의 박막을 표면에 형성시켜 나노 응착, 마찰 및 마멸을 줄이려는 방법으로, 현재 DLC(diamond-like carbon)[7], LB (Langmuir-Blodgett)[8], SAM (self-assembled monolayer) [9]등의 박막들이 연구되어지고 있다. DLC의 경우 증착 방법에 따라 표면 젖음 특성이 영향을 받을 수 있으며, LB 피막의 경우 그 특성상 모재와의 결합력이 낮기 때문에 마찰 및 마멸 저감을 위한 용도로는 그 사용이 불가능하다. 또한 최근 세계적으로 연구되고있는 SAM(self-assembled monolayer)의 경우에도 표면

<sup>†</sup>주저자 · 책임저자 : esyoon@kist.re.kr

소수성화 특성이 좋고 LB보다 모재와의 접착력이 좋지만 실제로 마찰에 장시간 노출 시 피막이 파손될 수 있다. 따라서 이러한 단점들을 보완하기 위하여 많은 연구들이 수행되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 Si-wafer(100)의 표면을 플라즈마 처리하여 소수성 박막(hydrophobic thin film)을 형성시켜, 형성 조건에 따른 나노 스케일에서의 응착 및 마찰 특성에 대하여 고찰하였다. 또한 소수성 특성을 가지는 DLC 코팅층[10], OTS 코팅층[11], IBAD (ion beam assisted deposition) Ag 코팅층[12]과 나노 스케일의 응착 및 마찰 특성을 비교하였다. 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 장치 및 방법

### 2-1. 시편

실험에 사용된 평판 시편으로는 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 가스분위기에서 플라즈마 표면개질 처리하여 소수성 박막이

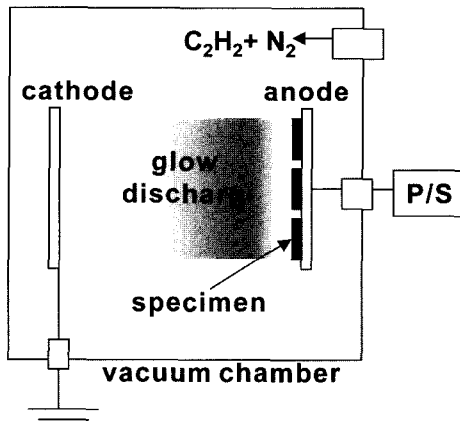


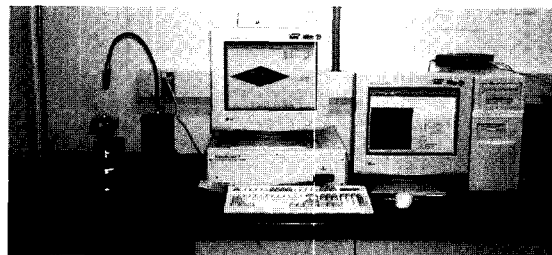
Fig. 1. A schematic view of plasma surface modification.

코팅된 Si-wafer (100)를 사용하였다. Fig. 1은 플라즈마 표면개질 처리 장치의 개요도를 보여주고 있으며, Table 1에 시편들의 플라즈마 표면개질 조건 및 젖음 특성(wetting characteristics)을 나타내었다. 플라즈마 처리 후 변화된 젖음 특성은 Contact Anglemeter (ERMA, Goniometer type)를 사용하여 측정하였다.

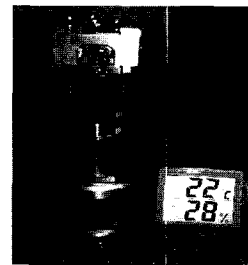
시편들 중 젖음각 (wetting angle)이 가장 높아 가장 큰 소수성 특성을 가지며 응착력이 가장 낮은 IV 시편에 대하여 표면 처리 시간을 5, 10, 20, 60초로 변화시키며 표면 두께 및 특성을 변화 시켰다. 특히 젖음각을 증가시키기 위해 전극간의 거리도 조절하였다.

### 2-2. 실험 장치 및 방법

본 연구에서는 MEMS 요소의 실제 접촉 시 나타나는 나노 스케일 표면 요철간의 응착 및 마찰 현상을 모사하여 실험하고자, DI(Digital Instrument)사의 multimode SPM(NanoScope IIIa)을 사용하였으며, Fig. 2



(a) NanoScope IIIa system



(b) Multimode SPM

Fig. 2. SPM (scanning probe microscope) system.

Table 1. Conditions for the plasma modification

	Sample I	Sample II	Sample III	Sample IV	Sample V	Sample VI
Current density (mA)	200	200	200	300	300	200
Vacuum (torr)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> : N <sub>2</sub> ratio	5 : 5	10 : 0	9 : 1	10 : 0	9 : 1	0 : 10
Treating time (sec)	30	30	30	30	30	20
Wetting angle (degree)	65	80	80	92	85	78

에 그 모습을 보여주고 있다. Surface image 및 응착력의 측정을 위하여서는 contact mode AFM을 사용하였으며, 마찰력 측정을 위하여서는 LFM을 사용하였다. 팁은 스프링 상수가 0.58 N/m이고 반경이 약 15 nm 정도인 oxide sharpened Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tip (DI, NPS 20)을 사용하였다.

표면 거칠기는 측정속도 4 μm/s로 1 μm×1 μm 영역을 5번 이상 측정한 후 그 평균값을 사용하였다. 응착력은 SPM tip과 평판간의 pull-off force를 force-displacement curve를 이용하여 측정하였으며[10~12], 100 nm 간격으로 25 points를 측정한 결과를 평균하여 사용하였다. 마찰력은 LFM mode에서 수직 하중을 0 nN에서 약 40 nN으로 변화시키며 cantilever 와 수직 한 방향으로의 scan 하면서 trace와 retrace 변화량을 이용하여 측정하였으며[12], 10 point를 측정한 결과를 평균하여 사용하였다.

플라즈마 표면 처리 조건에 따른 시편 및 처리 시간 변화에 따른 시편들에 대하여 응착 및 마찰 실험을 행하였다. 실험시 대기 온도는 23-25°C 정도였으며, 상대 습도는 40-45% 정도였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

#### 3-1. 플라즈마에 의해 표면 개질된 소수성 박막

Fig. 3은 Table 1에서 보여준 바와 같이 플라즈마 표면 처리 조건이 다른 6종류의 시편들에 대하여 응착

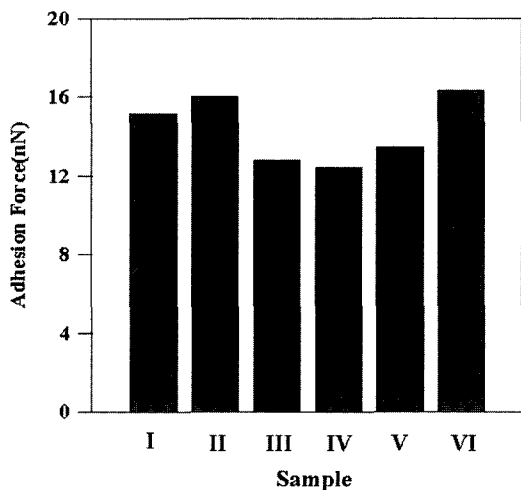


Fig. 3. Adhesion forces with the plasma treating condition.

시험을 한 결과를 보여주고 있다. Table 1에서의 젖음 각 결과와 비교하여 보면 젖음각이 가장 큰 시편의 응착력이 가장 작게 나타났으며, 일반적으로 젖음각이 클수록 응착력이 작게 나타남을 알 수 있었으나 표면 처리 조건에 따라 약간씩 다르게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 젖음각이 가장 큰 시편, 즉, 응착력이 가장 작은 시편 IV의 표면처리 조건으로, 플라즈마 표면 처리 시간을 변화시키며 소수성 박막 시편을 제작하였다. 이러한 조건에 의해 표면 개질된 4종류의 소수성

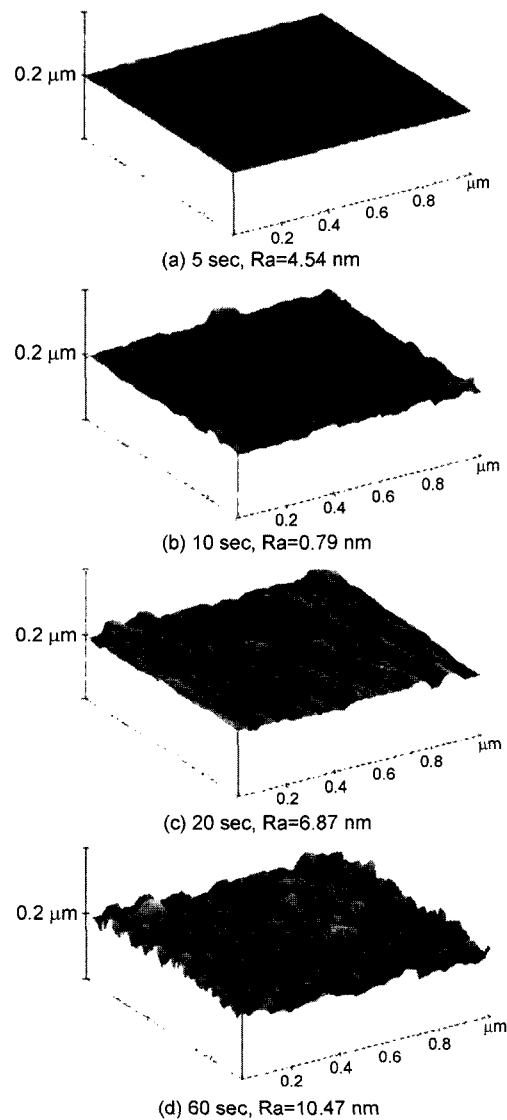


Fig. 4. Surface images of hydrophobic thin films with the plasma treating time.

박막 시편에 대하여 표면 형상을 측정된 결과는 Fig. 4와 같다. 그림으로부터 플라즈마 표면 처리 시간이 증가할수록 코팅층의 두께가 증가하며 표면 거칠기(Ra)도 0.788, 4.537, 5.566, 10.470 nm로 증가함을 알 수 있었다. 젖음각 또한 플라즈마 표면 처리 시간이 길수록 증가함을 알 수 있었으며, 일정시간 후부터는 크게 증가하지 않고 일정한 값으로 수렴함을 알 수 있었다 (Fig. 5참조). Fig. 6은 이들 4종류의 플라즈마 표면 개질된 소수성 박막 시편에 대하여 응착력을 측정된 결과로 Fig. 5의 젖음각 측정 결과와 비교하여 보면, 젖음각이 증가할수록 응착력이 감소함을 알 수 있었으며 그 경향 또한 비슷함을 알 수 있었다. 따라서, 플라즈마 표면 처리 시간이 증가함에 따라 표면이 거칠

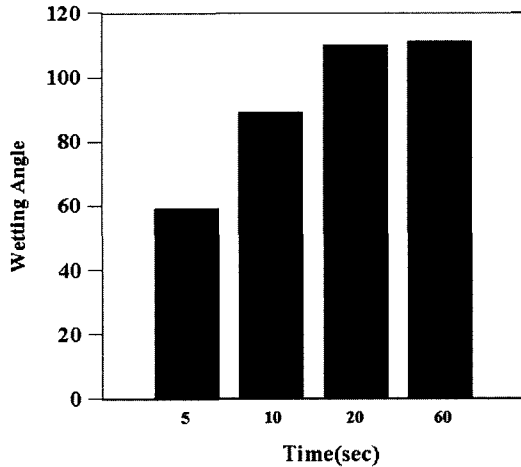


Fig. 5. Wetting angle with the plasma treating time.

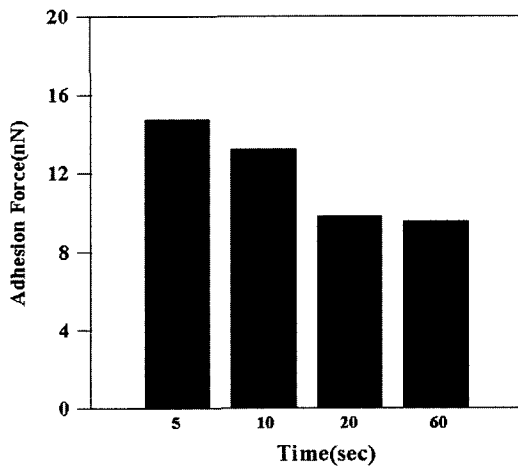


Fig. 6. Adhesion forces with the plasma treating time.

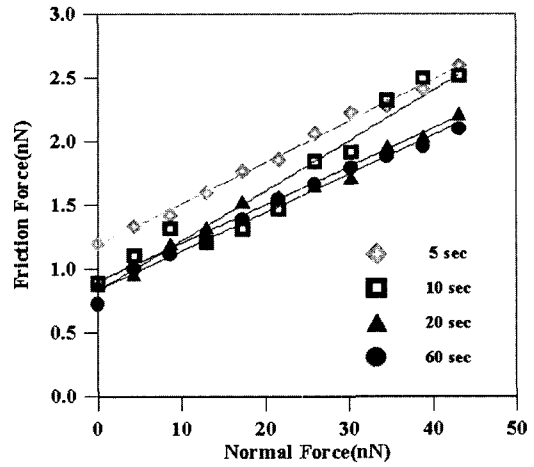


Fig. 7. Friction forces of different plasma treating time specimens with the normal load.

어지며, 젖음각이 증가하고, 응착력이 감소함을 알 수 있었다. 즉, 표면이 소수성화 됨을 알 수 있었다.

Fig. 7은 이들 4종류의 플라즈마 표면 개질된 소수성 박막 시편들에 대하여 수직하중 변화에 따른 마찰력의 측정 결과를 보여주고 있다. 수직하중이 증가함에 따라 마찰력이 증가함을 알 수 있었으며, 표면 처리 시간이 긴 시편의 마찰력이 작게 나타나는 경향을 나타내었다. 이는 표면이 소수성화 되면 응착력 뿐만 아니라 마찰력 또한 감소한다는 것을 알 수 있었다. 또한 가해진 수직하중이 0인 상태에서도 틱과 표면간의 응착력에 의해 발생된 마찰력이 존재함을 알 수 있었으며[12], 소수성의 정도에 따라 크기의 순위가 결정됨을 알 수 있었다. 그러나 직선의 기울기는 표면 처리 시간이 다른 시편 모두에서 비슷하게 나타났는데, 이는 동일 재료의 소수성 박막이 코팅되어 있기 때문에 나타난 결과로 사료되며, 플라즈마에 의해 표면 개질된 박막 자체의 순수 마찰 특성을 보여주고 있음을 알 수 있었다.

3-2. 소수성 박막들과 비교

플라즈마에 의해 표면 개질된 소수성 박막의 나노 트라이볼로지적 특성들을 고찰하기 위해 기존에 연구 [12,13]된 소수성 표면들의 결과들과 비교하여 보면 다음과 같다. Fig. 8은 Si-wafer, DLC 코팅, OTS SAM 코팅, IBAD-Ag 코팅 및 플라즈마에 의해 표면 개질된 소수성 박막의 젖음각 특성을 보여주고 있다. 플라즈마에 의해 표면 개질된 소수성 박막의 젖음각이 약

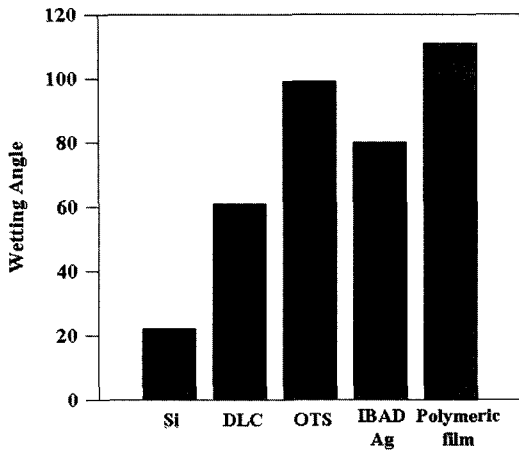


Fig. 8. Wetting angles of different hydrophobic surfaces.

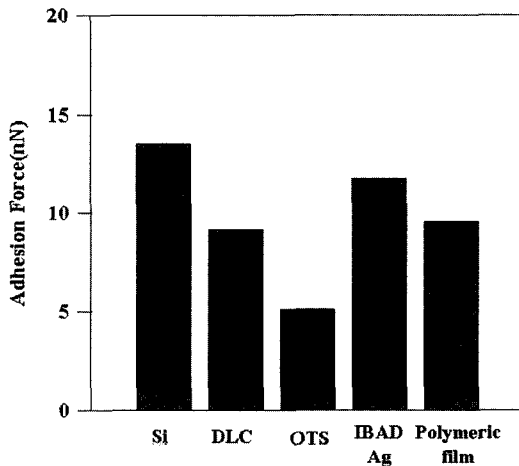


Fig. 9. Adhesion forces of different hydrophobic surfaces.

110°로 가장 크게 나타났으며, OTS 코팅, IBAD-AG 코팅, DLC 코팅, Si-wafer의 순으로 나타났다. 그러나, Fig. 9에서 보는 바와 같이, 응착력에서는 OTS 코팅이 가장 작게 나타났으며, 플라즈마 의해 표면 개질된 소수성 박막, DLC 코팅, IBAD-Ag 코팅, Si-wafer의 순으로 나타났다. 즉, 플라즈마에 의해 표면 개질된 소수성 박막의 젖음각이 OTS 코팅의 젖음각 보다 크다 할지라도 응착력이 크게 나타났음을 알 수 있다. 이는 코팅층의 두께가 두꺼워 bulk 재료로 작용을 하였거나, 표면 거칠기의 영향에 의해 플라즈마에 의해 표면 개질된 소수성 박막의 젖음각이 Fig. 10에서와 같이 과대하게 측정되어 나타난 결과로 사료된다. Fig. 10은

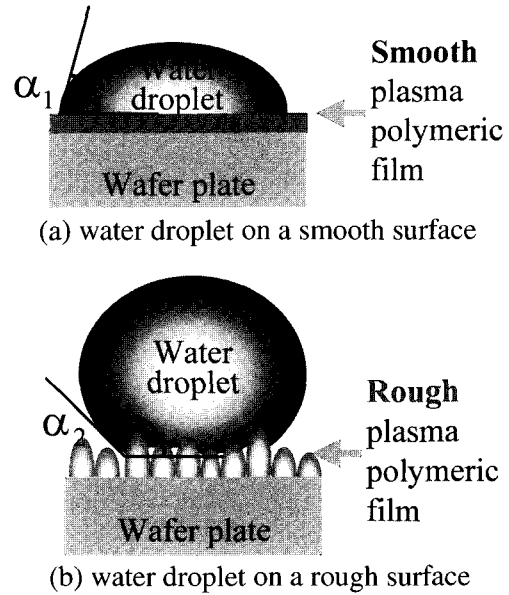


Fig. 10. Effect of surface roughness on the wetting characteristic of plasma-deposited polymeric films.

젖음각 측정을 위해 표면 위에 부착된 물방울의 모습으로, (a)는 매끄러운 코팅 표면 위에, (b)는 같은 코팅 재질이나 표면거칠기가 거친 표면 위에 물방울이 부착되어 있는 모습을 보여주고 있다. 그림에서와 같이 같은 재질의 코팅 표면이라 할지라도, 표면거칠기가 클 경우에는 거시적으로 측정되는 젖음각이 실제 표면에너지와 관련되어 나타나는 코팅 재질의 젖음각보다 과대하게 증가되어 나타날 수 있음을 알 수 있다. 이에 대하여는 Koh 등에 의해 발표된 연구 결과에서도 찾아볼 수 있다[13]. 응착력이 흡착 수분의 모세관력과 JKR 모델에 의한 탄성 변형 에너지력 및 단범위 상호작용력 모두에 의해 영향을 받는다[12]로 결과로부터 응착력은 식(1)과 같이 표현된다.

$$P_{pull-off} = 2\pi R\gamma_L(\cos\theta_1 + \cos\theta_2) + \frac{3}{2}\gamma\pi R \quad (1)$$

여기서,  $P_{pull-off}$ 는 pull-off force, R은 팁의 선단 반경,  $\gamma_L$ 는 흡착 습기층의 표면에너지,  $\theta$ 은 평판 시편과 흡착습기층간의 접촉각,  $\theta_2$ 는 Tip의 재료인  $Si_3N_4$ 의 수분 접촉각,  $\gamma$ 는 두 표면간의 응착 에너지이다. 따라서, 젖음각 측정시 표면거칠기에 의해 나타나는 걸보기 젖음각의 성분을 고려하여 실제 응착력을 표현하면 식(2)와 같다.

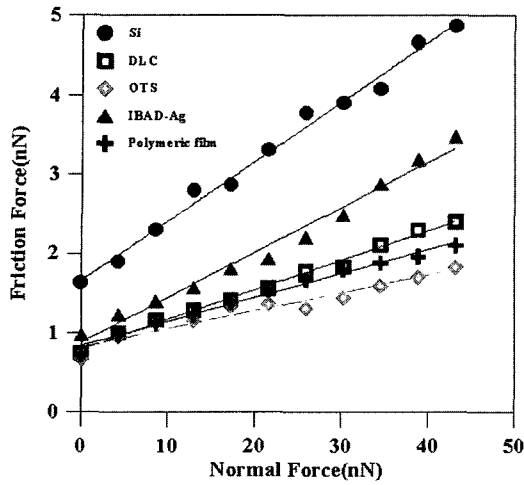


Fig. 11. Friction forces of different hydrophobic surfaces with the normal load.

$$P_{pull-off} = 2\pi R\gamma_i[\cos(\theta_i - \alpha) + \cos\theta_i] + \frac{3}{2}\gamma\pi R \quad (2)$$

여기서  $\alpha$ 는 측정된 젖음각 중 표면거칠기에 의해 과장되어 나타난 성분으로 Fig. 11에서 ( $\alpha_2 - \alpha_1$ )를 나타낸다. 즉, 실제 응착력은 젖음각이  $\theta_i$ 에서  $\alpha$  만큼 감소하므로, 응착력이 그만큼 증가되어 나타남을 알 수 있다. 따라서, 응착력이 플라즈마에 의해 표면 개질된 소수성 박막에서의 경우에서와 마찬가지로 측정된 거시적 젖음각에 의해 판단된 경우보다 크게 나타날 수 있음을 알 수 있었다.

Fig. 11은 이들 5 종류의 시편에 대하여 수직하중 변화에 따른 마찰 특성 변화를 보여주고 있다. 마찰 특성에서도 마찬가지로 소수성화 특성에 따라 그 순위가 결정되었으며 OTS 코팅 시편이 가장 작은 마찰력을 보여주었다. 응착 특성에 의해 크게 영향을 받는 적용된 수직하중이 0 일 때의 마찰력에서는 OTS 코팅 시편에서와 비슷한 값을 나타내었으나, 표면의 재질에 따라 영향을 받는 기울기에 있어서는 OTS 코팅층보다 크게 나타난 결과로부터, 플라즈마 표면 개질된 소수성 박막에서의 응착일이 크게 나타남을 또한 알 수 있었다. Fig. 12는 이들 시편들에 대한 마찰계수를 보여주고 있다. 이 모든 결과들로부터 OTS 코팅이 나노 트라이볼로지적 특성이 가장 좋은 것으로 나타났다. 다음으로 DLC 코팅과 폴리머 코팅이 비슷하였으며, 다음으로 IBAD-Ag 코팅순으로 나타났다. 따라서, 나노 트라이볼로지적 특성 평가에 젖음각 뿐만 아니라 응착일도 고려하여야 할 것으로 사료된다. 응착과 마찰 특

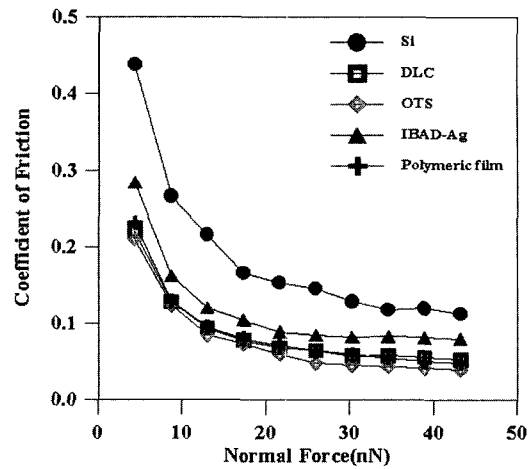


Fig. 12. Coefficient of friction of different hydrophobic surfaces with the normal load.

성 외에 마모 특성을 고려한다면 소수성 박막들의 나노 트라이볼로지적 특성 연구에 더 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

이상과 같은 실험 및 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 플라즈마에 의해 표면 개질된 소수성 박막의 처리 시간이 증가함에 따라 두께 및 표면 거칠기가 증가하였으며, 젖음각이 증가하여 소수성화 되었고, 응착력 및 마찰력이 감소하였다.

(2) 플라즈마에 의해 표면 개질된 소수성 박막의 젖음각이 DLC 코팅, OTS 코팅 및 IBAD-Ag 코팅된 다른 시편들보다 크게 나타났으나, 나노 트라이볼로지적 특성은 OTS 코팅 시편이 가장 우수하게 나타났다.

(3) 플라즈마 처리 소수성 박막의 경우에는 표면 거칠기의 증가에 의하여 재료의 젖음각이 실제의 표면 특성 값보다 과대하게 증가하여 나타날 수 있음을 알 수 있었으며, 이러한 현상으로 인하여 표면 거칠기가 큰 경우 나노 스케일에서의 응착이 거시적 젖음각에 의해 판단한 경우보다 크게 나타날 수 있음을 알 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부가 21세기 프론티어 연구개발

사업인 지능형마이크로시스템개발 사업(<http://www.microsystem.re.kr>)과 기초기술이사회 정책연구사업의 연구비 지원을 받아 수행되었음.

### 참고문헌

1. Tai, Y.C., Fan, L.S. and Muller, R.S., "IC-Processed Micro-Motors: Design, Technology and Testing," Proc. IEEE Micro Electro Mechanical Systems, pp. 1-6, 1989.
2. Bhushan, B., Tribology and Mechanics of Magnetic Storage Devices, 2nd ed., Springer-Verlag, New York, 1996.
3. Bhushan, B., "Contact Mechanics of Rough Surfaces in Tribology : Multiple Asperity Contact," Tribology Letters, Vol.4, pp.1-35, 1998.
4. Deng, K., Collins, R.J., Mehregany, M. and Sukenik, C.N., "Performance Impact of Monolayer Coatings of Polysilicon Micromotors," Proc. MEMS 95, Amsterdam, Netherlands, Jan-Feb.
5. Ando, Y. and Ino, J., "Friction and Pull-off Force on Silicon Surface Modified by FIB," Sensors and Actuators A, 57, pp.83-89, 1996.
6. Ando, Y. and Ino, J., "The Effect of Asperity Array Geometry on Friction and Pull-off Force," Journal of Tribology, Vol.119, pp.781-787, 1997.5.
7. Kato, K., Koide, H. and Umehara, N., "Micro-Wear Properties of Carbon Nitride Coatings," Wear, Vol. 238, pp.40-44, 2000.
8. Girard, K.P., Quinn, J.A. and Vanderlick, T.K., "The Mechanical Stability of Langmuir-Blodgett Multilayers," Thin Solid Films, Vol.371, pp.242-248, 2000.
9. Maboudian, R., Ashurst, W. and Carraro, C., "Self-assembled Monolayers as Anti-stiction Coatings for MEMS : Characteristics and Recent Developments," Sensors and Actuators A : Physical, Vol.82, pp.219-223, 2000.
10. 윤의성, 박지현, 양승호, 공호성, "SPM을 이용한 접촉조건 변화에 따른 미소용착 특성 연구," 한국윤활학회지, 제17권, 제3호, pp.191-197, 2001.
11. 윤의성, 박지현, 양승호, 한홍구, 공호성, "OTS SAM의 미소용착 특성에 관한 실험적 연구," 한국윤활학회지, 제17권, 제4호, pp.276-282, 2001.
12. 윤의성, 박지현, 양승호, 공호성, 장경영 "IBAD로 표면개질된 실리콘 표면의 나노 트라이볼로지적 특성," 한국윤활학회지, 제18권, 1호, pp.1-8, 2002.
13. Koh, S.K., Cho, J.S., Han, S., Kim, K.H., Cho, J., Han, Y.G. and Baeg, Y.H., "Metallization of polymers modified by ion-assisted reaction(IAR)," Metallized Plastics 7: Fundamental and Applied Aspects, pp.85-95, 2001.